

課題番号 : F-18-YA-0027  
利用形態 : 機器利用  
利用課題名(日本語) : 水性亜鉛イオン二次電池のためのフレキシブル層状 MnO<sub>2</sub> 正極の開発  
Program Title (English) : Development of a Flexible Positive Electrode Composed of Layered MnO<sub>2</sub> for Aqueous Zinc Ion Batteries  
利用者名(日本語) : 中山雅晴  
Username (English) : M. Nakayama  
所属名(日本語) : 山口大学大学院創成科学研究科  
Affiliation (English) : Graduate School of Sciences and Technology for Innovation, Yamaguchi University  
キーワード/Keyword : Zinc ion battery, Manganese dioxide, Carbon cloth, 形状・形態観察

### 1. 概要(Summary)

リチウムイオン電池(LIB)に代わるエネルギー貯蔵システムとして水系で動作する亜鉛イオン二次電池(ZIB)が注目を集めている。ZIB は正極での反応がエネルギー貯蔵性能を決定するため、可逆で安定な Zn イオンの輸送を可能にする安価な正極材料の開発が望まれている。本研究では、層間に Zn<sup>2+</sup>イオンをインターカレートした層状 MnO<sub>2</sub> を活性化処理したカーボクロス(CC)上で薄膜形成させ、これを正極として組み込んだ亜鉛イオン二次電池を製作した。

### 2. 実験(Experimental)

【利用した主な装置】 走査型電子顕微鏡

【実験方法】

CC をテフロンホルダーにセットし、ZnSO<sub>4</sub>, CoSO<sub>4</sub>, MnSO<sub>4</sub> を含む水溶液に浸漬し、浴温を 70 °C に保ちながら +1.0 V で電解することで骨格に Co を、層間に Zn を有する層状 MnO<sub>2</sub> 薄膜 (Zn/Co-MnO<sub>2</sub>) を CC 基板上に作製した。得られた Zn/Co-MnO<sub>2</sub>/CC 薄膜を正極、金属 Zn 箔を負極、電解液に ZnSO<sub>4</sub> と MnSO<sub>4</sub> を含む水溶液を用いてコインセルを組み、電池特性を調べた。

### 3. 結果と考察(Results and Discussion)

サイクリックボルタンメトリーにおいて、1.6 V 付近にアノードピークが、1.4 V 付近にカソードピークが現れた。カソードピークは Mn(IV)→Mn(III)の還元とその電荷補償のために Zn<sup>2+</sup>イオンおよび/または H<sup>+</sup>が膜内に導入された結果と考えられる(Fig. 1)。H<sup>+</sup>の MnO<sub>2</sub> への導入(MnO<sub>2</sub> + H<sup>+</sup> + e<sup>-</sup> → MnOOH)は近傍 OH<sup>-</sup>濃度を増加させ、Zn 水酸化物(ZnSO<sub>4</sub>[Zn(OH)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>)の析出をもたらすと報告されている。一方、アノードピークは Mn(III)→Mn(IV)

の酸化と MnO<sub>2</sub> 薄膜からの Zn<sup>2+</sup>/H<sup>+</sup>の放出による。充放電試験の結果、各レートで放電プラトーが 1.4 V 付近、充電プラトーが 1.6 V 付近で観察された。1~10 C レートでの放電容量は 272~105 mA h g<sup>-1</sup>と見積もられ、フレキシブルな Zn/Co-MnO<sub>2</sub>/CC 正極が良好な速度性能を有することが明らかになった。

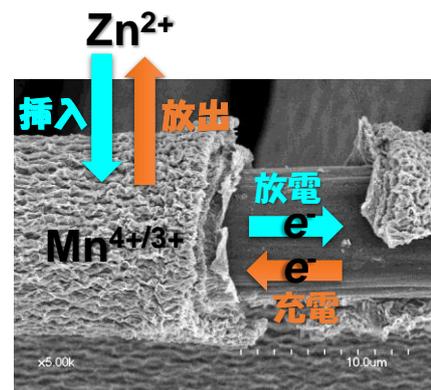


Fig. 1 SEM image of Zn/Co-MnO<sub>2</sub> thin film coated on a CC substrate.

### 4. その他・特記事項(Others)

なし

### 5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)

(1)片岡風凱, 名木田賢治, 山吹一大, 中山雅晴, 「層状二酸化マンガン薄膜を正極に用いた水系亜鉛イオン二次電池の開発」, 2018 年日本化学会中国四国支部大会(愛媛大学), 2C-01, 平成 30 年 11 月 18 日.

### 6. 関連特許(Patent)

なし