



亜鉛電解液の局所構造解析

西村 真一, Seonjae Ko, 竹中 規雄, 山田 淳夫
 東京大学

キーワード：電池, 電解液, 亜鉛電池, EXAFS

1. 背景と研究目的

亜鉛単体の電気化学反応は、ガルバニ電池をはじめとしてマンガン乾電池電極などの実用電池にまで応用されており、化学電池と関わりが深い。一次電池としてよく知られるマンガン乾電池の二次電池としての利用を阻む主要因の一つとして、亜鉛電極の可逆性の乏しさが挙げられる。亜鉛の電析反応には亜鉛塩を含むあらゆる電解液が用いられてきたが、実用的な高水準で可逆性を担保できる電解液はなく、近年の電池用電解液の研究の進展にともなって、研究開発が活発化している。

本実験では、この亜鉛電解液を対象として、現在開発している水系電解液の亜鉛周りの局所構造を解析することを目的としている。当グループでこれまで行ってきたリチウムやナトリウムを含む電解液設計に関する知見の拡張と応用の一環として、水系亜鉛電解液を新たに設計し、亜鉛電析反応の高効率化が達成されている。この新規電解液の溶液構造を調べることで、電解液設計に用いた仮説を検証するとともに、構造情報のフィードバックを得ることを併せて目的とする。

2. 実験内容

亜鉛塩を純水あるいは有機添加剤水溶液に所定の濃度で溶解させた液体を調製し、測定試料として用いた。試料ホルダーにはビームライン提供の厚み可変式セルを使用した。測定は試料前後の X 線強度を電離箱で測定する透過型光学系にておこなった。なお、ステップスキャン法による長時間測定において気泡の発生がみとめられたため、エネルギー走査は連続式とし、1分もしくは10分で測定が完了するようにした。

3. 結果および考察

亜鉛塩水溶液の亜鉛 K 吸収端付近のスペクトル構造は既知の $Zn(II)$ 塩水溶液と同様のスペクトル構造を示し、広域微細構造についても同様であった。このスペクトルを分子動力学シミュレーションによる平均局所構造と比較したところ、第一近接の配位数や距離はシミュレーション結果とよく一致していた。(Fig.) 濃度を変え、添加剤を加えた結果についても同様に解析を行っている。

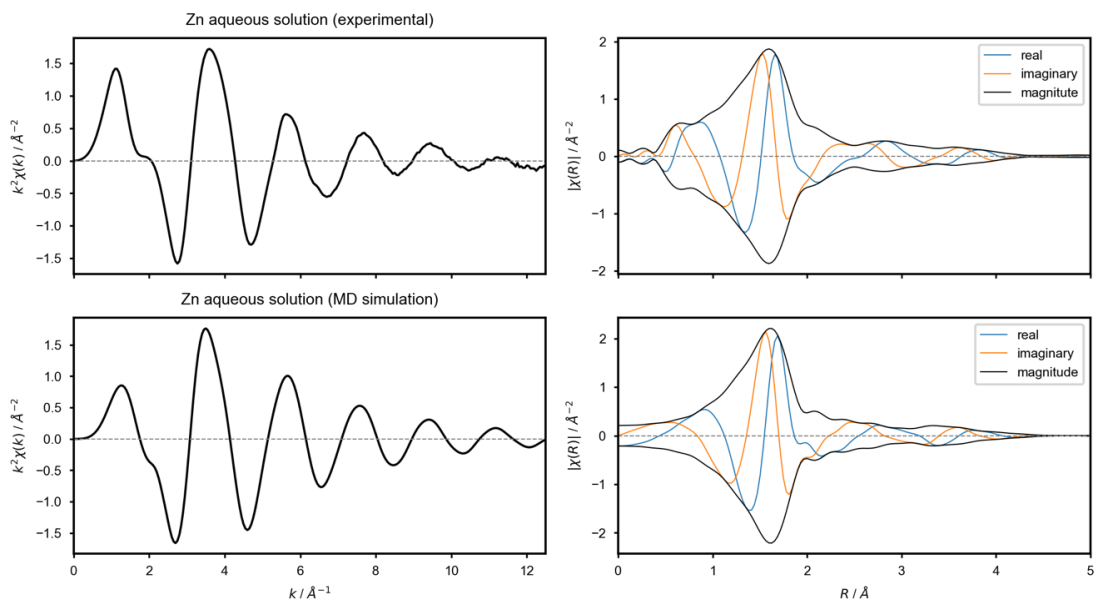


Fig. Zn 水溶液の EXAFS データ。(上段: 実験データ, 下段: MD シミュレーション結果)