

博士論文概要

論文題目

Analysis and Control of Interfacial
Processes of Zn Negative Electrodes for
Large-Scale Battery
大規模蓄電池への応用に向けた亜鉛負極の
界面反応プロセスの解析と制御

申請者

Tomohiro	OTANI
大谷	智博

先進理工学専攻 応用化学研究 A

2018 年 10 月

今日、再生可能エネルギーを電力系統へ導入する際の出力の安定化や負荷平準化に大規模蓄電池を利用することが注目されており、そのような蓄電池には高い安全性(発火リスクの低減)や低コストの材料で構成することが求められている。こうした観点から資源として豊富かつ安価であり、水溶液系で動作可能な Zn 負極の大規模蓄電池への適用が期待されている。特に充放電反応として Zn イオンを含んだ電解液の流動下で直接集電体上に Zn 電析・溶出を行う Zn フローアシストバッテリーは大規模化に適した系として期待されている。しかし、Zn 負極は一次電池では広く用いられているが、二次電池への実用化は未だ十分に成功していない。その原因は充放電に伴う電極形態の変化にある。Zn 負極の充放電反応は金属 Zn の電析とアノード溶解に相当し、充電時には不規則な形状の Zn 結晶が析出し、放電では溶解で形成する亜鉛酸イオンが過飽和とって ZnO として電極上に堆積する。前者は正極への伸長による電池の短絡や充電効率の低下といった問題を引き起こし、後者は電極を不動態化するなど、続く充放電挙動に影響を及ぼして反応の可逆性が低下する。したがって、Zn 負極の二次電池への応用には、充放電時の Zn 電析および ZnO 形成過程を理解し、制御することが不可欠である。

このような背景から、本学位論文では Zn 電析過程および ZnO 形成過程を解析し、Zn 負極の二次電池への応用に向けた制御指針を明らかにしている。特に電極反応プロセスの解析に注力すると共に、反応制御に利用される添加種の効果やフローアシストバッテリーの制御についてまとめている。

本学位論文研究は 6 章より構成されている。以下にその概要を示す。

第 1 章では、種々の二次電池における Zn 電池の位置づけや研究開発事例を紹介している。特にフローアシストバッテリーを中心に負極に求められる要件をまとめ、負極反応の解析・制御に向けて注目すべき反応過程を示している。

第 2 章では、Zn 負極の充電 (Zn 電析) 反応に注目し、フローアシストバッテリーで課題となる不規則な形状の析出物の形成過程を解析している。一般に電析では、低電流密度や電解液流動下では平滑な形態が形成しやすいにも関わらず、Zn 電析では電解液の流動下でも、幅広い充電電流密度でフィラメント状の不規則な構造が形成する特異性がある。そこで、光学顕微鏡による Zn 成長過程の *in situ* 観察や析出初期過程の形態の解析を行い、フィラメント状構造の形成過程をまとめた。*in situ* 観察では分光セル内の微小領域で電気化学反応を行い、不規則な構造 (デンドライトと呼ばれる樹状の構造およびフィラメント状構造) の成長挙動を観察した。高電流密度で形成するデンドライトは電析初期に速く成長し、電極表面積が増大した後は実効的な電流密度の低下によって成長速度が低下したのに対し、低電流密度におけるフィラメント状構造の形成では、電析が進行し、表面積が増大した後も成長速度は低下しなかった。すなわち、フィラメント状の析出物の大部分は電析反応に寄与しておらず、Zn 表面上に局所的な電流密度の分布が

生じていた。さらに、構造形成の初期の形態を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察すると、層状の形態(マイクロステップ)が形成し、その面内方向への成長が抑制され層表面への連続的な析出によりフィラメントが形成していた。これらから低過電圧におけるマイクロステップ表面の反応の不均一性がフィラメント状構造形成に関与していると考えられ、電析時の電流効率の低下から副反応 (水素吸着、酸化物形成) がそのような不均一性の原因と示唆された。

第3章では、2章で議論した不規則な Zn 析出挙動を抑制するために、従来形態制御に有効であるとされる異種金属種の電解液への添加効果を解析し、フローアシストバッテリーでの利用に適した添加種を検討した。添加種として、Zn よりも貴な析出電位を持つこと、副反応である水素発生を促進しないこと、アルカリ溶液に可溶いう条件を満たす、Pb、Sn、In に着目し検討した。その結果、各添加種でフィラメント状構造の形成が抑制されたが、Pb では Zn 電析時の過電圧が増大したのに対し、Sn および In では過電圧変化は見られなかった。したがって Sn と In は充放電時に電圧効率が低下しない利点があり、Pb とは異なるメカニズムで不規則な Zn 析出形態が抑制されていた。そこで SEM による解析を行ったところ、添加種により不均一なマイクロステップ成長挙動が抑制されており、その過程を明らかにするためグロー放電発光分析 (GDS) により電析膜の深さ方向の In の組成分布を解析した。その結果、膜内部に比較して膜表面において Zn に対する相対組成が大きくなっていった。In や Sn は Zn に対して表面自由エネルギーが小さい金属であることから表面に凝集しやすく、表面反応の不均一性を低減したと考えられた。また Zn-Ni フローアシストバッテリーにおいて Sn および In 添加効果を解析し、幅広い充電速度範囲や長い充電時間、充放電サイクル時にも In 添加が反応制御に有効であることを示した。この際、充電時に添加種が Zn と共析すること、放電時には可逆的に溶解することがサイクルに伴う形態変化の抑制に重要であることを示した。

第4章では Zn 負極を高容量化した際や高速での放電で重要になる放電時の ZnO 形成過程を体系化すると共に、その制御に向けた着眼点を明らかにした。従来、電解液組成等により ZnO 核形成を促進または抑制した際の電極反応への影響が解析され、例えば ZnO が形成しない放電条件で反応の可逆性が向上することが知られている。しかし、こうした制御では、放電容量 (放電時間) や放電速度が制約を受けることから、ZnO が形成した際にもその形態や結晶構造制御を通じて反応の可逆性を維持する必要がある。このような制御指針を明らかにするため、本章では種々の条件で Zn アノード溶解を行い、ZnO 形成過程を体系的に解析した。まず電解液の組成に着目し、異なる KOH 濃度で多結晶 Zn 基板の放電を行ったところ、高 KOH 濃度において、電極表面に形成される ZnO クラスターの数 (核発

生密度)は減少するが、個々のクラスター内で針状に ZnO が成長することで電極を覆い不動態化した。従来、水熱合成等の無機合成手法においても ZnO 形成過程が解析されており、上記のような形態は ZnO 表面で亜鉛酸イオンが分解されて核成長する際に見られている。したがって、放電時にも同様の過程で ZnO が成長することが放電挙動に大きく影響すると考えられた。次に ZnO の下地となる Zn の表面形態の影響を検討するため、Cu 板上に電析した Zn 膜を放電したところ、Zn 基板で認められた針状の形態に加え、粒子状の凝集体の形成が確認され、ZnO の X 線回折強度が弱くなった。このことから電析 Zn では明瞭な facet を有することにより、その上での ZnO 核の凝集が進行しやすく、上記の核成長が相対的に抑制されていると考えられた。以上のように溶液中での亜鉛酸イオンの過飽和により ZnO 核が形成する一方、ZnO 核表面での亜鉛酸イオンの分解および Zn 表面での凝集挙動が放電時の ZnO 形成に大きな役割を果たすことが示された。

第 5 章では 4 章の検討で明らかにした ZnO 形成過程に基づき、その形成挙動の制御手法を検討し、電池反応における ZnO 形成の制御指針をまとめている。特に ZnO 核表面での反応に注目し、電解液への Li^+ の添加効果を検討した。水熱合成において Li^+ は ZnO 結晶成長を抑制するカチオン種として知られており、その放電時の ZnO 形成への効果および続く充電挙動に及ぼす影響を解析した。まずラマン分光法により放電時の ZnO 形成過程を *in situ* 解析することで、ZnO 核発生・成長への Li^+ の影響を詳細に解析した。放電進行中の Zn 電極のラマンスペクトルにおいて、 Li^+ の添加により ZnO 結晶に通常見られる E2 モードの散乱が弱くなり、格子中の結晶欠陥(格子間位置の Zn)に由来する E1 (LO)モードの散乱が強くなった。上記のスペクトルの変化は Li の結晶格子への取り込みによる Zn 原子の格子間位置への移動と、表面電荷の変化による亜鉛酸イオンの取り込み(核成長)の抑制に由来すると考えられた。このような結晶成長抑制の結果、針状の ZnO 形態が粒子状へと変化し、X 線回折強度も減少した。ZnO 形成挙動の変化が続く充電挙動に及ぼす影響を解析するため、放電→充電時の形態変化を光学顕微鏡により比較した。その結果、 Li^+ 無添加条件では、充電に際して放電時に残存した Zn 膜が数 100 μm に渡って隆起し、充電後でも ZnO の X 線回折が認められた。一方、 Li^+ 添加時には溶解後の表面から直接 Zn 電析物が成長した。このことから放電時の ZnO の成長が Li^+ により抑制されることで、続く充電時に可逆的に Zn に還元されやすく、Zn 膜の隆起・剥離を抑制したと考えられた。このように放電時の ZnO 結晶成長挙動の制御が、電極形態変化の抑制にも有効であった。

第 6 章では、第 2 章から第 5 章で得られた成果を、Zn 負極充放電反応の解析結果とその制御を中心に総括してまとめている。電極反応プロセスの解析に基づく Zn 負極の制御指針を示すことで、本学位論文の有用性を示した。

早稲田大学 博士（工学） 学位申請 研究業績書

氏名 大谷 智博 印

(2019年2月現在)

種 類 別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む）
○論文	“Effect of lead and tin additives on surface morphology evolution of electrodeposited zinc”, <i>Electrochimica Acta</i> , 242, 364-372 (2017), <u>T. Otani</u> , Y. Fukunaka, T. Homma
○論文	“Morphological evolution of mossy structures during the electrodeposition of zinc from an alkaline zincate solution”, <i>Electrochimica Acta</i> , 206, 366-373 (2016), <u>T. Otani</u> , M. Nagata, Y. Fukunaka, T. Homma
講演	“Analysis of ZnO Growth Process and Effect of Li ⁺ Additive on Zn Negative Electrode”, <i>14th International Fischer Symposium</i> , Seon, Germany, 2018 May, <u>T. Otani</u> , M. Nagata, Y. Fukunaka, T. Homma
講演	“Influences of ZnO Formation on Morphological Evolution of Zn Negative Electrode”, <i>22nd Topical Meeting of the International Society of Electrochemistry</i> , Tokyo, Japan, 2018 April, <u>T. Otani</u> , M. Nagata, Y. Fukunaka, T. Homma
講演	“Effect of electrolyte flow on the evolution of microsteps during zinc electrodeposition”, <i>22nd Topical Meeting of the International Society of Electrochemistry</i> , Tokyo, Japan, 2018 April, Y. Masuda, <u>T. Otani</u> , Y. Fukunaka, T. Homma
講演	“Effect of metal additives on morphological evolution of zinc electrodeposition”, <i>5th DGIST-Waseda Workshop on Electrochemistry 2017</i> , Tokyo, Japan, 2017 December, <u>T. Otani</u> , Y. Fukunaka, T. Homma
講演	“Analysis on Growth Process of Irregular Shaped Zn Electrodeposits and Roles of Metal Additives”, <i>68th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry</i> , Providence, U.S.A., 2017 August, <u>T. Otani</u> , Y. Fukunaka, T. Homma
講演	“Growth Behavior of ZnO during Discharge of Zinc Negative Electrode”, <i>PRiME 2016</i> , Honolulu, U.S.A., 2016 October, <u>T. Otani</u> , M. Nagata, Y. Fukunaka, T. Homma
講演	“Effects of Metal Additives on Morphological Evolution of Zinc Electrodeposition”, <i>Nucleation & Growth Research Conference</i> , Kyoto, Japan, 2016 September, <u>T. Otani</u> , Y. Fukunaka, T. Homma

早稲田大学 博士（工学） 学位申請 研究業績書

種 類 別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む）
講演	“Analysis on electrodeposition process of mossy shaped zinc”, 11th International Symposium on Electrochemical Micro & Nanosystem Technologies (EMNT2016), Brussels, Belgium, 2016 August, <u>T. Otani</u> , M. Nagata, Y. Fukunaka, T. Homma
講演	“電極表面形態に着目した Zn 負極アノード溶解と ZnO 形成過程の解析”、2018 年電気化学秋季大会、2018 年 9 月、石川、 <u>大谷智博</u> 、工藤亮介、福中康博、本間敬之
講演	“Zn アノード反応における ZnO 析出過程の in situ ラマン分光法による解析”、表面技術協会第 138 回講演大会、2018 年 9 月、北海道、安田哲也、 <u>大谷智博</u> 、國本雅宏、柳沢雅広、本間敬之
講演	“Zn アノード反応における ZnO 形成と充放電挙動の解析”、第 7 回 CSJ 化学フェスタ 2017、2017 年 10 月、東京、永田雅人、 <u>大谷智博</u> 、福中康博、本間敬之
講演	“金属種添加効果に注目した Zn mossy 構造の電析過程の解析”、電気化学会第 84 回大会、2017 年 3 月、東京、増田雄太、 <u>大谷智博</u> 、福中康博、本間敬之
講演	“電析亜鉛のスポンジ構造形成に着目した電極反応過程の解析”、電気化学会第 83 回大会、2016 年 3 月、大阪、 <u>大谷智博</u> 、永田雅人、福中康博、本間敬之
講演	“ZnO 形成過程に着目した Zn アノード反応の解析”、表面技術協会第 133 回講演大会、2016 年 3 月、東京、永田雅人、 <u>大谷智博</u> 、福中康博、本間敬之
講演	“初期析出過程に着目した亜鉛電析挙動の解析”、表面技術協会第 131 回講演大会、2015 年 3 月、神奈川、 <u>大谷智博</u> 、福中康博、本間敬之
その他 (論文)	“Thickness Control of 3-Dimensional Mesoporous Silica Ultrathin Films by Wet-Etching”, <i>Nanoscale</i> , 9, 8321-8329 (2017), M. Kobayashi, K. Susuki, <u>T. Otani</u> , S. Enomoto, H. Otsuji, Y. Kuroda, H. Wada, A. Shimojima, T. Homma, K. Kuroda
その他 (論文)	“Characterization of Electrodeposited Co-Pt Nanodot Array at Initial Deposition Stage”, <i>Electrochem. Soc. Trans.</i> , 64(45), 99-105 (2015), S. Wodarz, <u>T. Otani</u> , H. Hagiwara, T. Homma
その他 (論文)	“Fabrication of FePt and CoPt Magnetic Nanodot Arrays by Electrodeposition Process”, <i>Electrochem. Soc. Trans.</i> , 64(31), 1-9 (2015), T. Homma, S. Wodarz, D. Nishiie, <u>T. Otani</u> , S. Ge, G. Zangari

早稲田大学 博士（工学） 学位申請 研究業績書

種 類 別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む）
その他 (論文)	“電析初期過程の解析に基づく超高記録密度ナノドットアレイの形成及び高保磁力化”、 信学技報、114(140)、7-10 (2014)、萩原弘規、ヴォダルトツジギー、 <u>大谷智博</u> 、西家大貴、 Giovanni Zangari、本間敬之
その他 (講演)	“Surface Reactivity of a Tin Electrode in Organic Carbonate Electrolytes”, <i>232nd ECS Meeting</i> , National Harbor, U.S.A., 2017 October, I. Hassa, <u>T. Otani</u> , T. Homma, P. N. Ross, R. Kostecki
その他 (講演)	“Connecting Anodic Gas Evolution in Aqueous and High Temperature Molten Electrolyte Systems Via the Current Interrupt Technique”, <i>68th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry</i> , Providence, U.S.A., 2017 August, B. Chmielowiec, T. Fujimura, <u>T. Otani</u> , K. Aoyama, T. Nohira, T. Homma, A. Allanore
その他 (講演)	“Analysis of the Initial Stage of Co-Pt Electrodeposition Process at Nanopatterned Substrate”, 10th International Symposium on Electrochemical Micro & Nanosystem Technology (EMNT2014), Okinawa, Japan, 2014 November, S. Wodarz, <u>T. Otani</u> , H. Hagiwara, T. Homma
その他 (講演)	“Characterization of Electrodeposited Co-Pt Nano-Dot Array at Initial Deposition Stage”, <i>2014 ECS & SMEQ Joint International Meeting</i> , Cancun, Mexico, 2014 October, S. Wodarz, <u>T. Otani</u> , H. Hagiwara, T. Homma
その他 (講演)	“Fabrication of FePt and CoPt Magnetic Nanodot Arrays by Electrodeposition Process”, <i>2014 ECS & SMEQ Joint International Meeting</i> , Cancun, Mexico, 2014 October, T. Homma, S. Wodarz, D. Nishiie, <u>T. Otani</u> , S. Ge, G. Zangari
その他 (講演)	“電析初期過程の解析に基づく超高記録密度ナノドットアレイの形成及び高保磁力化”、 <i>磁気記録・情報ストレージ研究会 (IEICE-MR)</i> 、2014年7月、東京、萩原弘規、ヴォダ ルトツジギー、 <u>大谷智博</u> 、西家大貴、Giovanni Zangari、本間敬之