

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 7 月 6 日現在

機関番号：13601

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2019

課題番号：18K14317

研究課題名(和文)高性能金属空気電池の実現に向けたZnの析出形態制御

研究課題名(英文)Leveling of Zinc Deposition Toward Realization of High Performance Rechargeable Zn-Air Batteries

研究代表者

清水 雅裕 (Shimizu, Masahiro)

信州大学・学術研究院工学系・助教

研究者番号：90780601

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、Znの析出形態制御に挑戦するとともに、その作用機構を明らかにすることで、Zn空気電池の長寿命化の設計指針の構築を目指した。四級アンモニウムカチオン存在下において、極めて平滑なZnの析出形態を得た。ゼータ電位測定による擬似的なイオン性の評価から、形状変化の原因となる突起状析出物上にカチオンが吸着し、過度な電析反応を抑制することで沿面成長が促されることが分かった。最終的に、0.25 M ZnO/4 M KOH水溶液にカチオン系界面活性剤をわずか1 mM添加したのみで、初回サイクルのみならず、少なくとも300回の充放電サイクルにおいてZnの析出・溶解を極めて高い可逆率で達成した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

5-40 mA cm⁻²の低電流密度～高電流密度の幅広い条件でZnの析出形態を平滑に制御できたことは、Zn空気電池の長寿命化への設計指針の構築に大きく貢献するものである。本研究で得られた、界面活性剤の吸着現象を活かした結晶成長制御の技術を確認することができれば、熱処理や特別な加工を行うことなく、常温常圧かつワンステップでZn単結晶を電気化学的に創製できるかもしれない。また、析出(充電)反応のみに目を向けると、いわゆる“めっき反応”であり、高い密着性と形態制御を可能とするめっき浴を創製できたことと同意であり、産業的にも高い意義があるものと考えている。

研究成果の概要(英文)：Zn undergoes remarkable shape change during charge-discharge, causing poor cycle performance. At a low current density, electrochemical deposition of zinc results in a mossy structure. At a high current density in diffusion-limited conditions, dendritic growth is dominant. In this study, we searched surfactants as an inhibitor of the formation of mossy and dendrite Zn structures, and studied electrochemical Zn growth from the perspective of electric charge of the surfactant. It was found that a cationic surfactant, trimethyloctadecylammonium chloride (STAC) suppressed the shape change and resulted in smooth and dense morphology. Zeta potential measurements, kinetic current densities observed from Tafel plots, and constant potential electrolysis indicate that quaternary ammonium cations (STAC) with bulky size adsorb to protrusions which are cause of shape change and suppress Zn deposition in the region to promote lateral growth.

研究分野：電気化学，表面処理

キーワード：析出形態制御 交換電流密度 水晶振動子 アルカリ電解質 活量 キンク・ステップ・テラス 亜鉛空気電池

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

Zn 金属空気電池は、正極活物質に相当する酸素を電池内に予めもたず、電池内部の大半を負極活物質で占有することができるため、従来の LIB の 5 倍に相当するエネルギー密度 (1300 Wh kg^{-1}) を示す。また、電解質が水溶液系であり不燃性であるため、安全性の高い蓄電池を構成できることは極めて重要な点である。しかしながら、負極の充電反応において、電流分布の不均一性が原因となり、図 1 に示すように Zn は低電流密度下ではスポンジ状に、高電流密度下ではデンドライト状に成長してしまう。この望ましくない成長が一度起きると電極内の電流分布がさらに偏るため、充放電サイクルにともないその形状は一層発達し、最終的には原型をとどめないまでに形状変化が進行する。この場合、一様に Zn の溶解(放電)が進行せず、デッド Zn の生成、すなわち Zn が電気的に孤立し、容量劣化を招くこととなる。最悪の場合、針状に成長した Zn がセパレータを突き破ることで内部短絡が起き、電池の熱暴走を引き起こしかねない。従って、第 1 回目の Zn の析出形態の制御が極めて重要となる。そこで本研究課題では、これまで産業界で培われてきた「めっき技術」を活用し、界面活性剤や添加剤の併用による Zn の平滑化析出の実現とその作用機構の解明に取り組み、Zn 空気電池の高性能化に挑戦することとした。

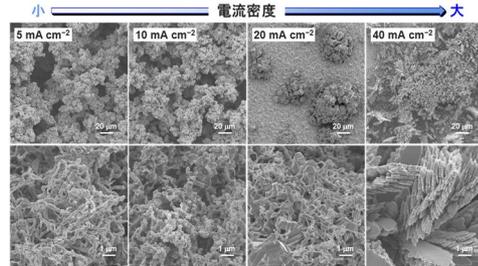


図 1 0.25 M ZnO/4 M KOH 水溶液において、種々の電流密度で 1 回目に析出させた Zn の電子顕微鏡像。倍率/上段: $\times 100$ 倍, 下段: $\times 10000$ 倍。

2. 研究の目的

Zn めっきは産業界において代表的な防錆技術の 1 つとして活用されている。その電着均一性を高めるために界面活性剤や有機添加剤がしばしば使用されているが、平滑化に関する学術的研究例は極めて少ない。これは、“めっき処理技術(めっき浴構成成分/処理条件)”がとりわけ産業界を中心に“ブラックボックス化”されていることに起因する。膨大なデータベースから種々添加剤を検討した予備的な研究において、カチオン系界面活性剤であるトリメチルステアリルアンモニウムクロリド(STAC)を 1 mM 以上添加した電解質において、Zn 析出の劇的な平滑化を達成した。電解質への界面活性剤の添加が Zn の析出形態制御において極めて有効であるが、その作用機構は大きな謎であり、これを明らかにすることは Zn 空気電池の高性能化への指針につながる。そこで本研究では、イオン性、分子サイズ、各結晶面への吸着特性の観点から、Zn の平滑化における界面活性剤の作用機構の解明を試みた。

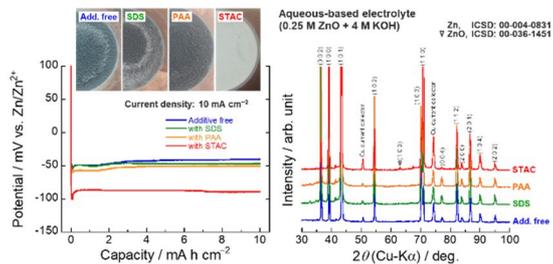


図 2 種々の添加剤を含むアルカリ電解質溶液(0.25 M ZnO/4 M KOH) から Zn を定電流条件下で析出させた際の電位プロファイルと析出物の XRD パターン。

3. 研究の方法

はじめに、アルカリ電解質溶液(0.25 M ZnO/4 M KOH)をベースとし、カチオン・ノニオン・アニオン系界面活性剤を加えた。これを用いて定電流析出させた Zn の形状を電子顕微鏡により観察した。次いで、極めて高い平滑性をもたらした電解質溶液において、Zn の結晶成長と電流密度との関係解明を試みた。界面活性剤の吸着現象が析出形態制御に有効であることを明らかにした後、それらの電離したカチオン・アニオンの擬似的なイオン性をゼータ電位測定により測定した。最も高い平滑性をもたらした電解質溶液を用いて、ハーフセル試験において Zn の析出-溶解のサイクル試験および Zn/Zn²⁺ 対称セルを用いた電解質の安定性を評価した。

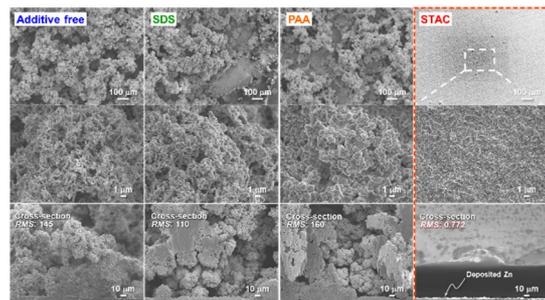


図 3 種々の添加剤を含むアルカリ電解質溶液(0.25 M ZnO/4 M KOH) から析出させた Zn の電子顕微鏡像。

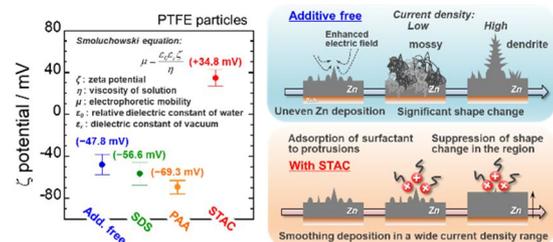


図 4 ゼータ電位測定結果: 添加剤を含む種々の電解質溶液に PTFE 粒子を加え、ゼータ電位測定を行った。

4. 研究成果

電流密度: 10 mA cm^{-2} の条件で 10 mA h cm^{-2} の電流容量分だけ Zn を析出させた際の電位プロファイルを図 2 に示す。添加を一切含まないものでは、約 $-50 \text{ mV vs. Zn/Zn}^{2+}$ において Zn が析出

し、 2 mA h cm^{-2} に至るまで一定の電位を示した後、わずかに電位が上昇した。これは、反応場の増大（表面積の増大）すなわち、Zn が苔状成長したことを示唆するものである。SDS, PAA を含む電解質では、添加剤フリーと同様の挙動となった。これに対し、四級アンモニウムを含むものでは、 -90 mV において電析反応が進行しており、これが Zn の成長を抑制する方に作用していることが分かった。析出物の電子顕微鏡像を観ると、SDS 添加の電解質では添加剤フリー電解質と同様に苔状析出となり、添加の効果は認められなかった。PAA を加えたものでは、粒子が連なった形状をとったものの最終的に苔状成長となった。他方、STAC（カチオン系界面活性剤）を添加したものでは、他と比較して極めて高い平滑性を有する析出形態が得られた。それらの断面像を比較すると、STAC 以外の3つの系では、理論厚 $17 \mu\text{m}$ に対して $100 \mu\text{m}$ 以上もの嵩高い析出物が形成されたものの、STAC を用いたものでは極めて高い平滑性が得られた（図3）。

ゼータ電位測定および速度論的解析から、STAC の電離カチオンが Zn 表面に吸着し、過度な電析反応を抑制することで沿面成長を促していることを確認した（図4）。このカチオン性界面活性剤がもたらす平滑化効果についてより詳しく調査するために、その鎖長が異なる種々の四級アンモニウム塩を 1 mM 添加した電解質を調製し、同様の実験を実施した。四級アンモニウムカチオンの析出形態に対するアルキル鎖長依存性を調査した。C1 および C8 においては、添加剤フリー電解質と同様に苔状形態を示した。鎖長が10以上のものでは、平滑化析出が達成された（図5）。また、交流インピーダンス測定の結果、鎖長にともない電荷移動抵抗が増大していることを確認した（図6）。これは、表面に吸着した四級アンモニウムが Zn の電析反応を抑制

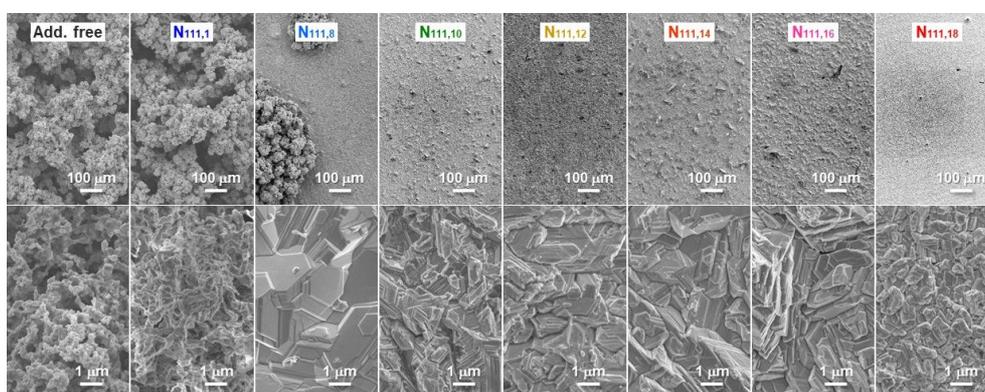


図5 0.25 M ZnO/4 M KOH with 1 mM additive 水溶液において、電流密度： 10 mA cm^{-2} 、電流量： 10 mA h cm^{-2} の条件下で電析した Zn の電子顕微鏡像。倍率/上段： $\times 100$ 倍、下段： $\times 10000$ 倍。

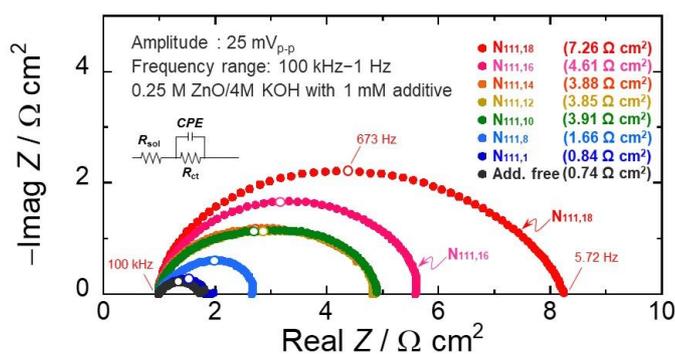


図6 Zn/Zn 対称セルの交流インピーダンス測定結果。電解質溶液：0.25 M ZnO/4 M KOH with 1 mM additive

していることを意味するものである。また、アルキル鎖長が増大すなわち、カチオンの高さが増すごとにその電析反応速度が小さくなることが分かった。以上のことから、静電吸着に基づくカチオンの吸着とその立体障害性により Zn の析出形態を制御可能であることが分かった。上記のなかで最も高い平滑性を示した STAC を用いて長期サイクル試験を実施した結果、300 サイクルまでの間で一切の容量低下なく安定した性能を得ることができた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計9件（うち査読付論文 9件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 M. Shimizu, K. Yamaguchi, H. Usui, N. Ieji, T. Yamashita, T. Komura, Y. Domi, T. Nokami, T. Itoh, H. Sakaguchi	4. 巻 167
2. 論文標題 Piperidinium-Based Ionic Liquids as an Electrolyte Solvent for Li-Ion Batteries: Effect of Number and Position of Oxygen Atom in Cation Side Chain on Electrolyte Property	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of The Electrochemical Society	6. 最初と最後の頁 070516 ~ 070516
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1149/1945-7111/ab6a89	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 M. Shimizu, T. Ogasawara, T. Ohnuki, S. Arai	4. 巻 261
2. 論文標題 Multi-layered copper foil reinforced by co-deposition of single-walled carbon nanotube based on electroplating technique	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Materials Letters	6. 最初と最後の頁 126993 ~ 126993
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.matlet.2019.126993	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Z. Zhang, A. Kitada, T. Chen, K. Fukami, M. Shimizu, S. Arai, Z. Yao, K. Murase	4. 巻 816
2. 論文標題 Dispersion of multiwalled carbon nanotubes into a diglyme solution, electrodeposition of aluminum-based composite, and improvement of hardness	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Alloys and Compounds	6. 最初と最後の頁 152585 ~ 152585
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jallcom.2019.152585	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 S. Arai, R. Sugawara, M. Shimizu, J. Inoue, M. Horita, T. Nagaoka, M. Itabashi	4. 巻 263
2. 論文標題 Excellent bonding strength between steel and thermoplastic resin using roughened electrodeposited Ni/CNT composite layer without adhesives	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Materials Letters	6. 最初と最後の頁 127241 ~ 127241
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.matlet.2019.127241	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 M. Shimizu, T. Ohnuki, T. Ogasawara, T. Banno, S. Arai	4. 巻 9
2. 論文標題 Electrodeposited Cu/MWCNT composite-film: a potential current collector of silicon-based negative-electrodes for Li-Ion batteries	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 21939 ~ 21945
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9RA03000J	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 M. Shimizu, K. Hirahara, Y. Ishida, S. Arai	4. 巻 166
2. 論文標題 Communication-Alkyl-Chain-Length Dependence of Quaternary Ammonium Cation on Zn Deposition Morphology in Alkaline-Based Electrolytes	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of The Electrochemical Society	6. 最初と最後の頁 A2242 ~ A2244
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1149/2.1491910jes	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 M. Shimizu, K. Hirahara, S. Arai	4. 巻 21
2. 論文標題 Morphology control of zinc electrodeposition by surfactant addition for alkaline-based rechargeable batteries	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 7045 ~ 7052
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9CP00223E	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 M. Shimizu, R. Yatsuzuka, T. Koya, T. Yamakami, S. Arai	4. 巻 1
2. 論文標題 Tin Oxides as a Negative Electrode Material for Potassium-Ion Batteries	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 ACS Applied Energy Materials	6. 最初と最後の頁 6865 ~ 6870
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsaem.8b01209	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 M. Shimizu, T. Koya, M. Umeki, S. Arai	4. 巻 165
2. 論文標題 Communication-Intercalation/De-Intercalation Behavior of Li-Ion Encapsulated by 12-Crown-4-Ether into Graphite Electrode	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of The Electrochemical Society	6. 最初と最後の頁 A3212 ~ A3214
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1149/2.0021814jes	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

[学会発表] 計14件(うち招待講演 1件/うち国際学会 2件)

1. 発表者名 田頭和貴, 清水雅裕, 新井 進
2. 発表標題 包摂型Mgイオン含有電解液を用いたLiの析出形態と電気化学的挙動
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 清水雅裕, 神谷太郎, 新井 進
2. 発表標題 SnO負極の電気化学的K吸蔵 - 放出特性
3. 学会等名 第60回電池討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 喜本航平, 清水雅裕, 新井 進
2. 発表標題 Czochralski法により作製したPおよびBドーパシの電気化学的Li吸蔵 - 放出特性
3. 学会等名 第60回電池討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 神谷太郎, 清水雅裕, 新井 進
2. 発表標題 黒鉛層間への電気化学的カリウムイオン挿入 - 脱離挙動と結晶性変化
3. 学会等名 第60回電池討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大貫友也, 清水雅裕, 新井 進
2. 発表標題 Cu/多層カーボンナノチューブ複合集電体の創製およびリチウムイオン電池用Si負極への適用
3. 学会等名 第50回中部化学関係学協会支部連合秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 清水雅裕, 大貫友也, 伴野高敏, 新井 進
2. 発表標題 Cu/MWCNT複合集電体の創製とリチウムイオン電池用Si負極への適用
3. 学会等名 2019年電気化学秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 石田有希, 清水雅裕, 平原弘一, 新井 進
2. 発表標題 アルカリ電解液中への四級アンモニウム塩添加がZnの析出形態にあたる影響
3. 学会等名 2019年電気化学秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 菊原大志, 清水雅裕, 新井 進
2. 発表標題 ヨウ化カリウム浴からのAg/CNT複合めっき - 各種条件の影響 -
3. 学会等名 第140回表面技術協会講演大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 神谷太郎, 清水雅裕, 新井 進
2. 発表標題 カリウムイオンの黒鉛層間への電気化学的挿入 - 脱離挙動と結晶性変化
3. 学会等名 2018年電気化学会秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 大貫友也, 清水雅裕, 新井 進
2. 発表標題 Cu/MWCNT複合基板の電気化学的創製とリチウムイオン電池用高容量Si負極への応用
3. 学会等名 第138回表面技術協会講演大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 平原弘一, 清水雅裕, 新井 進
2. 発表標題 金属空気電池を指向した亜鉛の析出形態制御
3. 学会等名 日本化学会秋季事業第8回CSJ化学フェスタ2018
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 M. Shimizu, K. Hirahara, S. Arai
2. 発表標題 Morphology Control of Zinc Electrodeposition By Surfactant Addition for Alkaline-Based Rechargeable Batteries
3. 学会等名 The Electrochemical Conference on Energy and the Environment (ECEE 2019) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 M. Shimizu, K. Hirahara, Y. Ishida, S. Arai
2. 発表標題 Influence of Alkyl-Chain-Length of Quaternary Ammonium Cation on Zn Deposition Morphology in Alkaline-Based Electrolyte,
3. 学会等名 The Electrochemical Conference on Energy and the Environment (ECEE 2019) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 清水雅裕
2. 発表標題 (依頼講演)粗面化集電体の電気化学的創製およびナトリウムイオン電池用Sn負極への適用
3. 学会等名 電気化学会東海支部・北陸支部合同シンポジウム(招待講演)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計3件

1. 著者名 清水雅裕, 新井 進	4. 発行年 2019年
2. 出版社 技術情報協会	5. 総ページ数 456
3. 書名 カーボンナノチューブの表面処理・分散技術と複合化事例	

1. 著者名 清水雅裕, 新井 進	4. 発行年 2019年
2. 出版社 CMC出版	5. 総ページ数 251
3. 書名 リチウムイオン二次電池用シリコン系負極材の開発動向	

1. 著者名 清水雅裕, 新井 進	4. 発行年 2019年
2. 出版社 CMC出版	5. 総ページ数 234
3. 書名 リチウムイオン二次電池用炭素系負極材の開発動向	

〔産業財産権〕

〔その他〕

清水雅裕 https://masahiros0310.wixsite.com/masahiro-shimizu 清水雅裕 http://soar-rd.shinshu-u.ac.jp/profile/ja.gCkVbUkh.html
--

6. 研究組織		
氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考