

課題番号 : F-20-WS-0194
 利用形態 : 機器利用
 利用課題名(日本語) : Zn 負極における電析初期形成過程に対する金属添加剤の影響の解析
 Program Title (English) : Effect of lead and tin additives on initial electrodeposition behavior at Zn negative electrode
 利用者名(日本語) : 工藤亮介¹⁾, 福中康博²⁾
 Username (English) : R. Kudo¹⁾, Y. Fukunaka²⁾
 所属名(日本語) : 1) 早稲田大学先進理工学研究科先進理工学専攻,
 2) 早稲田大学ナノ・ライフ創新研究機構
 Affiliation (English) : 1) School of Advanced Science and Engineering, Waseda Univ.,
 2) Research Organization for Nano and Life Innovation, Waseda Univ.
 キーワード/Keyword : 形状・形態観察, 成膜・膜堆積, Zn 電析, デンドライト析出, 金属添加剤, 電析初期過程

1. 概要(Summary)

今日, Zn 二次電池は高いエネルギー容量を誇ることから, 次世代の負極材料として実用化が期待されている. 一方で充電時には不均一な形態が析出することから, 可逆性が低いことが指摘されている. 可逆性向上のため Pb や Sn といった金属種の電解液への添加や, 下地形態の制御が有効とされている^[1]. しかし Zn の析出挙動は電析電位や時間, 溶液中のジンケートイオンの濃度によって変化することが知られており, 系統的な析出挙動は理解されていない. そこで本研究では初期の表面形態および電析条件に着目し, Zn 電析挙動の詳細な解析を試みた.

2. 実験(Experimental)

【利用した主な装置】

・FE-SEM(S-4800)
 ・インラインモニター用 超高分解能電界放出型 走査電子顕微鏡 (SU8240)

【実験方法】

添加種無し, Pb または Sn 添加させた三種類のアルカリジンケート浴(Table 1)を用いて Zn を電析した. 作用極には CMP 研磨させた Cu 板, 対極には Zn ワイヤ, 参照極には Hg/HgO を用いた. 析出条件としては Zn の析出が起き始める-1450 mV に加え, さらに過電圧が大きくなる-1475, 1500 mV において電析を行い, 表面形態の比較を試みた. 充電後の電極表面形態は SEM を用いて解析した.

Table 1 Zn electrodeposition bath composition

| Composition / mol dm ⁻³ | |
|----------------------------------------------------|-----------------------------|
| KOH | 6 |
| ZnO | 0.1 |
| PbO | 0 or 1.0 × 10 ⁻³ |
| K ₂ SnO ₃ ·3H ₂ O | 0 or 0.050 |

3. 結果と考察(Results and Discussion)

まず CV 測定を行なったところ, 添加種無しの条件では確認されなかったピークが, 金属種添加時においてはより貴な電位において確認され, 添加種の析出が Zn 析出よりも先に起こっている可能性が示された. そこで添加種のみを含む溶液で電析したところ, Pb 添加時では粒子がまばらに析出した一方, Sn 添加時ではドメインごとに区切られた均一な形態が確認された. 続いてこれらの電析膜を用いて, ジンケートイオンのみを含んだ溶液において電析を行ったところ, 隙間を含む柱状の構造が確認された Pb 添加時と比較して, Sn 添加時では電析時に初期膜として用いたドメインを含んでいる比較的均一な構造が得られた. また各条件において Zn 析出量を比較したところ, Pb 添加時においてのみ顕著な Zn 析出量の減少が確認された. これらの結果から Pb 添加時においては初期に粒子状の Pb が析出し, それらが Zn の析出サイトを阻害することで部分的な析出が促進されるため, 柱状の構造が析出すると考えられた. 一方 Sn 添加時では Pb 添加時と比較して, 下地の形態を引き継いで析出することが明らかになった.

4. その他・特記事項 (Others)

・参考文献

[1] T. Otani *et al*, *Electrochim. Acta*, **242**, 364-372, (2017).

・関連文献

(1) 工藤亮介, 大谷智博, 福中康博, 本間敬之, 電気化学会第 86 回大会, 1K10.

(2) 工藤亮介, 福中康博, 本間敬之, 表面技術協会第 142 回公演大会, E01-05.

5. 論文・学会発表 (Publication/Presentation)

なし.

6. 関連特許 (Patent)

なし.