HOKKAIDO UNIVERSITY

| | |
|---|---|
| Title | Suppressing Dendrites Growth of Zinc Metal Anodes by Modulating Electrode-Electrolyte Interfaces for the Development of High-Performance Zinc-ion Batteries [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review] |
| Author(s) | 朱, 瑞傑 |
| Degree Grantor | 北海道大学 |
| Degree Name | 博士(総合化学) |
| Dissertation Number | 甲第15632号 |
| Issue Date | 2023-09-25 |
| Doc URL | https://hdl.handle.net/2115/90779 |
| Rights(URL) | https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/ |
| Type | doctoral thesis |
| File Information | ZHU_Ruijie_review.pdf, 審査の要旨 |

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

# 学 位 論 文 審 査 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士（総合化学） 氏名 朱 瑞傑

審査担当者
主査 教授 忠永 清治
副査 教授 村越 敬
副査 教授 松井 雅樹
副査 教授 菊地 隆司
副査 教授 青木 芳尚
副査 教授 幅﨑 浩樹
副査 教授 朱 春宇 （中国鉱業大学）

## 学 位 論 文 題 名

Suppressing Dendrites Growth of Zinc Metal Anodes by Modulating Electrode-Electrolyte Interfaces for the Development of High-Performance Zinc-ion Batteries

（高性能亜鉛イオン電池開発のための電極-電解質界面制御による亜鉛金属負極の デンドライト成長の抑制）

水系亜鉛イオン二次電池（RAZIB）は、その高いエネルギー密度、低い環境負荷、安全性、コスト面から、有望なエネルギー貯蔵デバイスとして注目されている。しかし、RAZIB における亜鉛（Zn）金属アノードの利用は、Zn デンドライトの成長、電解液による腐食、望ましくない副反応などの大きな課題に直面しており、RAZIB の実用化を妨げている。本研究は、RAZIB の実用化に貢献することを目的として、Zn デンドライトの生成機構の解明とその抑制策を検討したものである。本論文は 6 章から構成されている。第 1 章では、RAZIB の意義と研究状況について概説し、第 2 章では、弱酸性電解液中で Zn デンドライトが成長する理由と、Zn アノードの電気化学的可逆性に影響する主な要因を明らかにしている。第 3 章から第 5 章では、この理解を基に、Zn デンドライトの成長を抑制し、Zn アノードのサイクル安定性を向上させるために、電極-電解質界面を調節することにより、Zn 金属アノードを最適化する新しいアプローチを提案している。

$ZnSO_4$ 水溶液などの弱酸性電解液中での Zn デンドライトの成長は、高い局所電流密度と電極表面上の Zn イオンフラックスの不均一な分布に由来すると考えられてきた。さらに、電極表面での水素発生反応（HER）とそれに伴う副生成物である硫酸水酸化亜鉛（ZHS）は、Zn デンドライト

成長の直接的な原因ではなく、不均一な電場分布を悪化させるだけであると考えられてきた。しかし、第 2 章では、Zn 金属と ZHS の共成長パターンが示され、両者の共成長により、弱酸性電解質中で Zn デンドライトが生成することが示された。さらに、Zn 金属アノードの電気化学的可逆性は、HER 触媒活性の低い基板を使うなどして HER の割合を減らすか、Zn 析出の電流密度を上げるなどして ZHS の生成を減らすことで向上させることができる。この知見は、Zn アノード表面で起こる基本的なプロセスを理解し、デンドライト抑制のための潜在的な戦略を示唆するものである。

次に、Zn デンドライトの成長を抑制し、Zn アノードのサイクル安定性を向上させるために、電極-電解質界面を制御することによって Zn 金属アノードを最適化するためのいくつかの新しいアプローチを提案した。第 3 章では、Zn 金属アノードの集電体として、アルミニウム（Al）箔の上にニオブ（Nb）層をマグネトロンスパッタリングして Al-Nb 箔を作製した。Nb 金属の優れた耐食性と抗 HER 特性のおかげで、Zn はほとんど ZHS を形成することなく Al-Nb 箔上に析出することができ、99%以上のめっき/剥離クーロン効率を示した。電流密度 25 mA $cm^{-2}$、析出容量 6.25 mAh $cm^{-2}$ の条件下で、300 サイクルを安定的に繰り返すことができた。さらに、Nb コーティングを施した Al 箔は、$MnO_2$ 正極の集電体として直接使用することができ、90％の容量保持率で 120 サイクルの安定したサイクルを実現した。

第 4 章では、陽極表面への Zn の析出挙動をさらに調整するため、Zn 金属電極の表面を電解研磨する電解液として、無毒で腐食性のないジエチレングリコール（DEG）溶液を採用した。電解研磨処理によって陽極表面が効果的に微細化されるため、Zn の均一な析出が促進され、デンドライトの形成が抑制される。さらに、電解研磨された Zn 金属は、弱酸性電解液中でその均質な表面性質を維持することができ、それにより、電流密度 40 mA $cm^{-2}$、面容量 2 mAh $cm^{-2}$ で 6000 回以上の安定した Zn めっき／剥離サイクルを維持することができる。研磨された Zn 金属は、面容量 20 mAh $cm^{-2}$ 以上の Zn-$MnO_2$ セルを充放電する際にも、より優れたサイクル性能を示す。さらに、Zn 金属の電解研磨は、現在最も報告されている負極保護戦略と組み合わせて複合戦略を形成できる処理である。

第 5 章では、長時間の Zn めっき／剥離サイクル中に Zn の表面形態が急激に変化することによって生じる Zn デンドライトの成長を除去するために、ポリ（2-アクリルアミド-2-メチル-プロパンスルホン酸）-ポリアクリルアミド（PAMPS-PAM）をベースとする半固体ハイドロゲル電解質を調製した。このハイドロゲル電解質は、その優れた機械的特性により、Zn 金属が正極側に成長することを抑制することができ、Zn 析出を均一かつ平坦にすることができる。ハイドロゲル電解質の保護下での Zn 電析は、わずかなオーバーポテンシャルの上昇を示すが、安定した Zn めっき／剥離サイクルは、5 mA $cm^{-2}$ の電流と 2.5 mAh $cm^{-2}$ の容量で 1000 回以上維持できる。ハイドロゲル電解質を用いた Zn-$MnO_2$ セルは、4.5 mAh $cm^{-2}$ の容量で 500 回以上安定に充放電でき、容量保持率は 50%に近い。

第 6 章は一般的な結論であり、RAZIBs の将来の展望について簡単に述べている。

これを要するに、著者は Zn デンドライトの成長を抑制し、RAZIBs の全体的な性能を向上させる有望な道を示すことに成功した。金属負極を用いる蓄電池における課題克服に向けて重要な知見を与える成果であり、蓄電デバイス分野、界面工学分野への貢献が大である。よって、著者は北海道大学博士（総合化学）の学位を授与する資格があるものと認める。