

京都大学	博士（工学）	氏名	李 柔信
論文題目	Studies on Suppression of Dendrite Formation for Rechargeable Zinc Electrodes in Alkaline Solutions（アルカリ溶液を用いた二次電池用亜鉛負極のデンドライト成長抑制に関する研究）		
（論文内容の要旨） 本論文は、アルカリ水溶液中での二次電池用亜鉛負極の充電過程における亜鉛のデンドライト成長を抑制するための基礎研究結果をまとめたもので、序論および5章から構成されている。 序論では、亜鉛を負極として用いる二次電池の利点について述べた後、これを達成するための課題を次の3点に整理している。すなわち、 1）充放電反応に伴う電極形状変化 2）充電時の水素発生と自己放電 3）充電時の亜鉛の樹枝状（デンドライト）成長 である。このうち、本論文では、特に抑制することが難しく、容量低下と内部短絡の要因となる、3）のデンドライト成長に焦点を当て、これまでのデンドライト成長を抑制する方法を記述し、さらに本研究の目的と意義を述べている。 第1章では、デンドライト成長を抑制するために、電極表面にイオン選択的な機能膜を導入することに着目している。酸化亜鉛電極をアニオン伝導性イオノマー（水酸化物イオン伝導性）で被覆し、定電流充放電試験を行った結果、イオノマー被覆により、充放電効率の大幅な向上が認められている。また、充電後の電極を走査型電子顕微鏡を用いて観察した結果、イオノマー被覆を行っていない電極ではデンドライト成長が認められたが、イオノマー被覆により粒子状の析出が進行し、デンドライト成長が抑制できることを明確にしている。さらに銅集電体をイオノマーで被覆し、亜鉛酸イオンが溶解しているアルカリ水溶液中で、亜鉛の析出反応を調べた結果、亜鉛の析出が認められなかった。この結果を考慮し、イオノマーによる亜鉛酸イオンの電極から電解液への拡散阻害の効果により、酸化亜鉛電極の電気化学特性が向上したと結論づけている。 第2章では、濃厚アルカリ水溶液中では安定性に課題があるアニオン伝導性イオノマーの代わりに、アニオン伝導性（水酸化物イオン伝導性）を有する層状複水酸化物(LDH)に着目し、これを用いて酸化亜鉛電極を被覆し、その電気化学特性を検討している。マグネシウムおよびアルミニウムのカチオンで構成される Mg-Al LDH を水熱合成法を用いて作製し、酸化亜鉛を被覆した電極を構築した。その結果、充放電効率の向上が認められ、また、亜鉛粒子形態が充放電後も変化せず保持されることを明らかにしている。X線回折測定により、充放電後にも LDH が電極上に残っていることから、これらの効果はアニオン伝導性イオノマーと同様に LDH による亜鉛酸イオンの拡散阻害の効果であることを明確にしている。 第3章では、LDH のイオン伝導性と酸化亜鉛電極の電気化学特性の相関を明らかにするために、様々な LDH を合成し、LDH 被覆酸化亜鉛電極の電気化学特性を検証している。二価および三価カチオンの組み合わせに着目し、Mg-Al、Mg-Ga、Ni-Al からなる LDH について検討した結果、イオン伝導性については、Mg-Al > Ni-Al > Mg-Ga の順に小さくなることが分かった。一方、イオン伝導度の低い Mg-Ga LDH を被覆したときに良好な電気化学特性が認められた。これらの結果より、電気化学特性の向上をイオン伝導性で説明することはできないことを示し、LDH のモルフォロジーやその他の要因を調べる必要があることを明らかにしている。			

京都大学	博士（工学）	氏名	李 柔信
第2、第3章ではLDHを水熱合成法を用いて作製し、その懸濁液をスピンコーティングすることにより、LDHで被覆された酸化亜鉛電極を作製している。そのため、被覆が十分ではないところも存在し、反応の不均一性の問題が生じた。そこで、第4章では、LDHを直接亜鉛電極に成長させることにより、緻密なLDHの被覆を試みている。アルミニウムイオンを含む水溶液に亜鉛金属を浸漬させ、水熱反応を施すことにより、亜鉛電極にLDHを直接成長させることに成功した。走査型電子顕微鏡観察により、厚みが約1 μmで亜鉛表面に垂直に成長したLDHの形成が認められている。このLDH被覆亜鉛電極について、電気化学特性を調べた結果、良好な電気化学特性を示し、デンドライト成長も抑制できることを明確にしている。 第5章では、亜鉛析出時に生じる電位振動現象に着目し、様々な界面活性剤を電解液に添加したときの電位振動現象について調べている。用いた界面活性剤は、カチオン性、アニオン性、ノニオン性の3種類であり、それぞれ、臭化ヘキサデシルトリメチルアンモニウム（CTAB）、ドデシル硫酸ナトリウム（SDS）、ポリ（オキシエチレン）オクチルフェニルエーテル（Triton X）である。カチオン性CTABがデンドライト成長抑制に効果的であることを示し、そのとき、電位振動の振幅が小さく、振動時間が長いことを明らかにしている。これらの結果から、電位振動現象の解析によりデンドライト成長の抑制の可否を予測することが可能であることを見出し、さらにデンドライト成長抑制には、亜鉛析出の核生成が高頻度で生じる条件が必要であることを明確にしている。			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は二次電池用亜鉛負極の充電反応時におけるデンドライト成長を抑制する研究成果についてまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. 酸化亜鉛電極にアニオン伝導性イオノマーを被覆し、その電気化学特性を調べた。その結果、イオノマーを被覆することにより充放電反応の効率が大幅に向上し、また、充電後の析出形態は粒子状となり、デンドライト成長を抑制できることを明らかにした。これはイオノマー被覆による亜鉛酸イオンの電極から電解液への拡散阻害の効果であることを明確にした。

2. 濃厚アルカリ水溶液中で安定なアニオン伝導性層状複水酸化物 (LDH) のなかで、イオン伝導性の比較的高い Mg-Al LDH を酸化亜鉛電極に被覆し、その電気化学特性を調べた。その結果、充放電反応の効率が向上し、アニオン伝導性イオノマーと同様にデンドライト成長も抑制できることを明確にした。

3. イオン伝導性の異なる様々な LDH を合成し、これを酸化亜鉛に被覆した電極の電気化学特性を調べた。その結果、イオン伝導性の序列と電気化学特性には明確な相関が見られず、LDH のモルフォロジーなどの要因も重要であることを示した。

4. 亜鉛電極上に直接 LDH を水熱合成により被覆し、緻密な LDH 亜鉛電極複合体を作製し、その電気化学特性を調べた。その結果、充放電効率の向上が認められ、デンドライト成長も抑制できることを明らかにした。

5. 亜鉛電極のデンドライト成長と電位振動現象の相関性について検討した。その結果、カチオン性の界面活性剤を添加したときに、電位振動の振幅が小さく、振動時間が長くなることがわかり、そのときにデンドライト成長が抑制されることを明確にした。

以上、本論文は、二次電池用亜鉛負極のデンドライト成長をアニオン伝導性固体電解質および界面活性剤により抑制できることを基礎的に明らかにし、亜鉛負極を用いる二次電池の性能向上に資する設計指針を示したもので、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成27年8月21日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。