

無隔膜型亜鉛-臭素二次電池に関する研究

—電池性能へ及ぼすスルファミン酸塩およびデンプン添加の影響—

蓮覚寺聖一, 小川 範雅, 中村 優子,
井上 正美, 西部 慶一

結 言

電力需要は年々増加しているが、深夜における電力需要は昼間のピーク時に比べ少なく、発電出力の調整が比較的困難な原子力発電所や大型火力発電所などでは、深夜の余剰電力を水力発電所に送り返し、揚水発電により貯蔵して昼間のピーク時にそなえている。しかし、この方法では送電ロスを含めてエネルギー損失が大きく、また、ダムの立地場所も限られ、自然環境保護の面からも増設は困難である。そこで、これに代わるロードレベリング機能を持つ消費地近郊立地型、大型・大容量の二次電池システムが要求されている。このシステムの開発によって原子力、火力および水力発電所などでは発電出力を調整することなく効率のよい運転ができる。また、消費地に近い場所での電力貯蔵は揚水発電による貯蔵と比べて送電ロスを伴わないなど、省エネルギー技術開発の一環として積極的に研究開発が行われてきた。

近年、このような機能を持つ二次電池システムとして、電解液循環型の亜鉛-臭素二次電池が研究開発されている¹⁾。しかし、この型の電池は隔膜を使用するため内部抵抗が高くなるうえ電解液を循環させるポンプを必要とし電力損失を招く。また、大型電池では保守管理が難しくなるほど不利な点が多い。そこで、これらの欠点をともなわない無隔膜の亜鉛-臭素二次電池の可能性について検討してきた²⁾。その結果、エネルギー効率が75%と高く得られることが判明したが³⁾充-放電サイクル回数(電池寿命)が短いという欠点があり、その主要原因の一つは充電時に生成する亜鉛デンドライトが電極から脱落したり、対極と短絡することにある。本研究では亜鉛デンドライト析出の抑制にスルファミン酸ナトリウムとデンプンを電解液に添加し、その効果について検討した。また、工業的観点から白金以外の正極材料についても検討した。

1. 実験方法

1.1 電池

円筒状ガラスセル(直径5.2cm, 高さ6.5cm)の下方に円形状の正極を配置し、その上方に正極と平行になるようにし、しんちゅう製の円柱形負極を配置して電池を組み立てた(Fig. 1)。正極には直径5.0cm、(見かけ表面積58.6cm²)の穴あきPt板を使用し、負極には直径0.7~3.0cmのしんちゅう製電極を使用した。負極は下部断面(有効電深面)を残して上部および側面をエポキシ樹脂(Ciba-Geigy, アラルダイトスタンダード)で絶縁し、電極面を600番エメリーで研磨後、アルカリ煮沸洗浄、酸洗浄した後、蒸留水で洗って直ちに使用した。電極間距離は2.0cm(正極とセルボトムとの距離1.0~2.5cm)とし充電特性へ及ぼす影響を求めた。

電解液は特級試薬の臭化亜鉛を2回蒸留水に溶解し、臭化亜鉛濃度1.0M(moldm⁻³)とした。電池

の電解液量は 0.1dm^3 とし、 25°C 恒温槽中で充電特性を求めた。亜鉛析出電流効率 ($C.E_c$) は、充電前後の負極重量の差から、臭素生成電流効率 ($C.E_b$) は、生成した臭素にヨウ化カリウムを作用させて、チオ硫酸ナトリウムで滴定して求めた。

1.2 充電実験

充電は直流電流電源 (Y.E.W., Type 2854; HEWLETT. P., 6113A) を用いて行い、電圧、電流はそれぞれ精密級直流電圧記録計 (Y.E.W., Type 3047), 精密級直流電流計 (HEWLETT. P., 3466A) により測定した。充電特性は臭素生成電流効率 ($C.E_b$)、亜鉛析出電流効率 ($C.E_c$)、平均充電電圧 ($\overline{V_c}$)、単位電力析出量 (EWh) により評価した。

1.3 酸素過電圧, 隔極分極測定実験

充電時の各種正極材料の正極電位 (E^+) を精密級ポテンシオスタット (NIKKO K., NPOT-2501), 精密級直流電圧記録計 (Y.E.W., Type 3047), 精密級直流電流計 (HEWLETT. P., 3466A) を使用して、飽和カロメル電極基準で定常状態法により測定した。

1.4 負極表面の観察

亜鉛の折出状態およびデンドライト成長状態を走査型電子顕微鏡 (ABT 社製55型) により観察し、充電電流密度や電解液組成による影響を調べた。

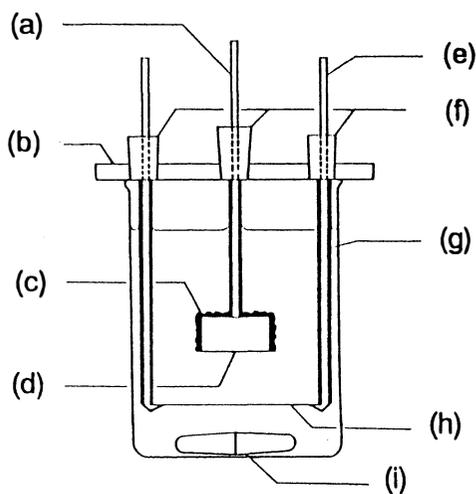
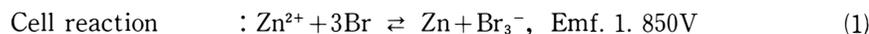
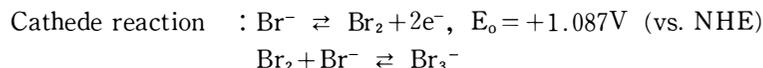


Fig. 1 Schematic diagram of test cell : (a) Cu lead, (b) acrylic resin plate, (c) epoxy resin coating, (d) negative electrode (brass rod), (e) Pt lead, (f) silicone stopper, (g) tetrafluoro carbon tube, (h) positive electrode (circular Pt plate), (i) magnetic stirrer.

2. 実験結果

2.1 充電電気量の充電効率へ及ぼす影響

電池の充-放電時の反応を以下に示す。
充電時, (1)式の反応以外に(2)式の副反応が起こり、充電効率を低下させる。



一定負極電流密度 3Adm^{-2} で充電電気量を $1 \sim 20\text{Ahdm}^{-3}$ と変化させ、充電電気量が電流効率に及ぼす影響を求めた (Fig. 2)。正極、負極効率ともに充電電気量が 5Ahdm^{-3} を越えると低下し始める。

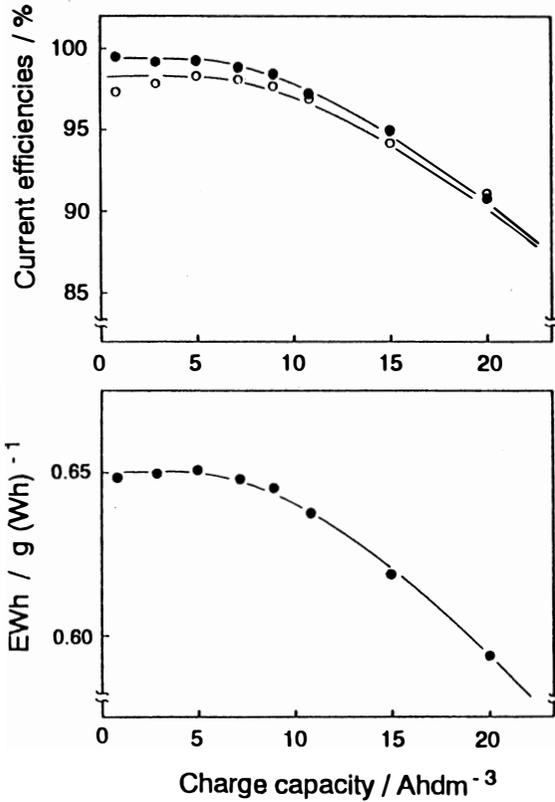


Fig. 2 Current efficiencies for production of bromine, CEc^+ , or zinc, CEc^- , and zinc produced per Wh, $EWh/g(Wh)^{-1}$, as a function of charge capacity/ $Ahdm^{-3}$.
 ● : nefative electrode, ○ : positive electrode

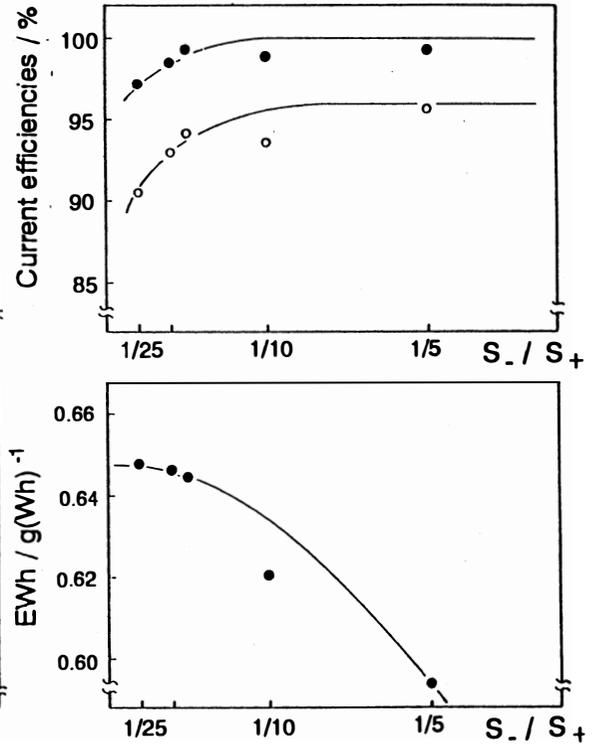


Fig. 3 Current efficiencies for production of bromine, CEc^+ , or zinc, CHc^- , and zinc produced per Wh, EWh , as a function of ratio of the surface area of both electrodes, S_-/S_+ , at constant charge capacity of $0.5 Ahdm^{-3}$ and $3.0 Adm^{-2}$.
 ● : nefative electrode, ○ : positive electrode

このような傾向は充電電気量を増加させると充電時間が長くなるため、臭素の電解液中から空気中への逸散量の増加およびデンドライト成長の増長による負極表面積増加を引き起こし副反応量を増大させたものと考えられる。

充電電圧を加味した単位電力当たりの亜鉛析出量 (g/wh) に及ぼす充電電気量の影響を Fig. 2 に示す。充電電気量の増加につれて電解液中の電解質濃度は減少し、液抵抗は増加する。また、デンドライト生成量も充電電気量の増加につれて増加し、副反応量も増加するため、 $5Ahdm^{-3}$ 以上の充電電気量で単位電力当たりの亜鉛析出量は急激に減少傾向を示した。従って、以後の実験充電電気量を $5Ahdm^{-3}$ とした。

2.2 正、負極効率に及ぼす負極面積の影響

負極面積(負極直径 0.7~3.0cm の各種電極)を変化させて、一定電流密度 $3.0Adm^{-2}$ で一定電気量 $5Ahdm^{-3}$ まで充電し、負極面積の電流効率へ及ぼす影響を Fig. 3 に示す。正、負極効率ともに負極面積が増大するにつれて電流効率は増加傾向を示した。これは電極面積が大きいほど、一定電気量を充電する場合、充電時間が短くなり副反応量が減少したためと思われる。充電電流効率は負極面積が大

きいほど良い結果を与えるが充電電圧も考慮した単位電力あたりの析出量は負極面積が大きくなるにつれて充電電圧が増大するため、負極直径 2.0cm で単位電力析出量は最大値を示す。従って、電極間距離を小さくし、充電電圧を低下させれば、負極面積を大きくすることが可能でさらに単位電力析出量の最大値はより大きな値を示すと思われるが、電極間距離の減少は電流線分布の不均一を招くためか亜鉛デンドライト成長が著しく、よい結果は得られなかった。

2.3 デンドライト抑制実験

亜鉛は安価な低公害物質で電気化学当量が小さいので、高エネルギー密度電極として最適である。しかし、亜鉛は充電時、デンドライトとして成長するので、二次電池への応用は実現していない。本研究での無隔膜水平電極型電池についても負極でのデンドライト成長抑制が実用化に際し最も重要な問題である。

2.3.1 スルファミン酸ナトリウム添加による亜鉛析出状態の改善

スルファミン酸浴からの亜鉛の電析状態は歪が少ないことが報告⁴⁾されており、また、メッキの平滑剤としてデンプンの効果が報告⁵⁾されていることから、電解液にデンドライト成長抑制剤としてスルファミン酸ナトリウムおよびデンプンを添加し、無添加の場合と亜鉛の析出状態を比較し、充-放電特性について検討した。この際、亜鉛の析出状態は電流密度や電解液の pH によって大きく影響されるので、充電中の pH 変化を小さくするため電解液に pH 緩衝作用のあるホウ酸を飽和量添加した電解液を用いた。

スルファミン酸ナトリウム添加濃度を 1.0, 2.0, 4.0 mol dm⁻³ と変化させて、充電電気量 5 Ah dm⁻³、負極電流密度 0.5~12.0 Adm⁻² で、正、負極効率へ及ぼすスルファミン酸ナトリウム添加濃度の影響を Fig. 4

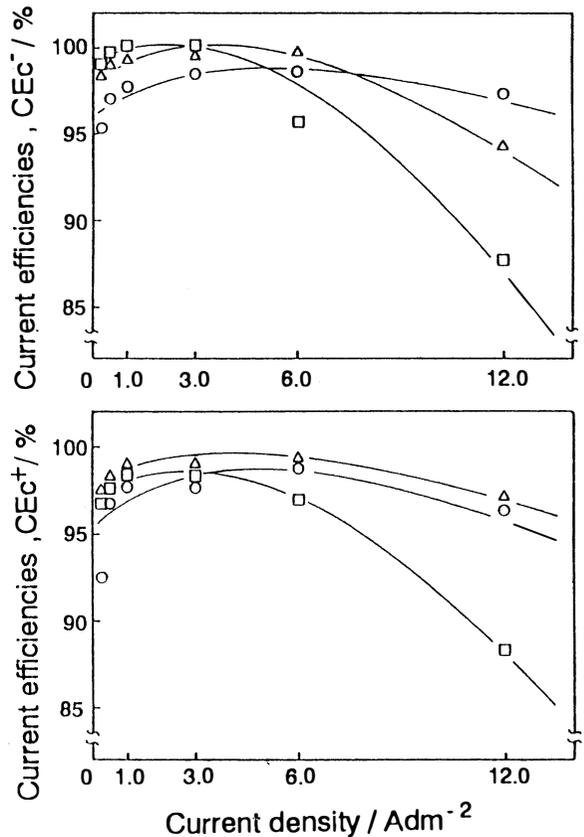


Fig. 4 Effect of sodium sulfamate on negative or positive current efficiencies.

○ : 1.0M, △ : 2.0M, □ : 4.0M NH₂SO₃Na

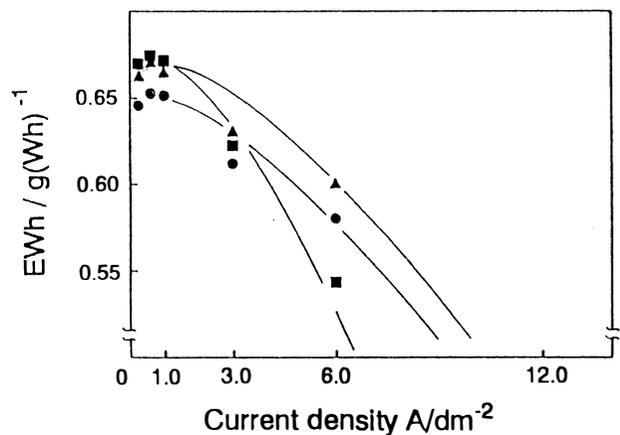


Fig. 5 Effect of sodium sulfamate concentration on amount of zinc produced per Wh, EWh, as a function of current density.

● : 1.0M, ▲ : 2.0M, ■ : 4.0M NH₂SO₃Na

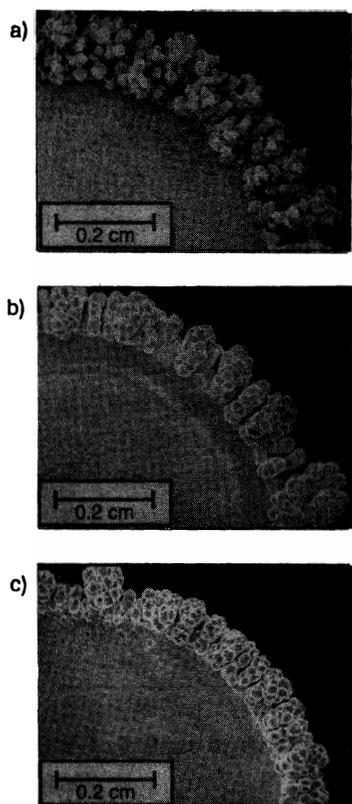


Fig. 6 Appearance of zinc negative electrode charged with 8.0 Adm^{-2} (5.0 Ahdm^{-3} of quantity of electricity) in 1 M ZuBr_2 electrolyte, a) : no additives, b) : 1% starch-sat. H_3BO_3 . c) : 4% starch-sat. H_3BO_3 .

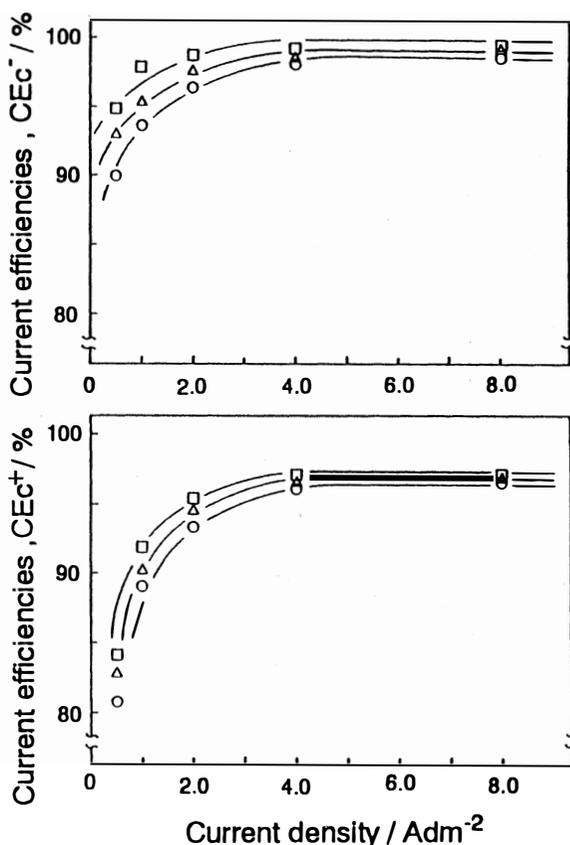


Fig. 7 Effect of starch concentration on negative, CEc^- , or positive current efficiencies, CEc^+ , and mean charged voltage as a function of current density.
 ○ : 0.1, △ : 1.0, □ : 4.0wt% starch concentration

に示す。正、負極効率の比較的良好な $1.0 \sim 6.0 \text{ Adm}^2$ で、スルファミン酸ナトリウム添加量は亜鉛 1 mol に対して 2 mol が良いことが分かる。それ以上でも以下でも効率は減少した。正、負極効率とも無添加の場合とほぼ同じで、スルファミン酸ナトリウム添加は電流効率の向上に効果は見られないが、デンドライト発生率は無添加の場合の 8 割程度に減少させることができた (Fig. 5)。

2.3.2 デンプン添加による亜鉛析出状態の改善

電解液にデンプンを $0.1 \sim 4 \text{ wt.}\%$ 添加し、充電電流密度 8.0 Adm^{-2} で 5 Ahdm^{-3} 充電し、デンプン添加が亜鉛析出状態へ及ぼす影響を SEM 写真 (Fig. 6) で示す。

$0.1 \text{ wt.}\%$ のデンプン添加でデンドライト抑制効果が顕著に現われるが、添加濃度を $0.1 \text{ wt.}\%$ 以上に高くしても亜鉛析出状態はそれ以上改善されなかった。デンプン添加によってデンドライト成長を抑制した結果、電極間距離を 0.5 cm にまで短縮でき、充電電圧を低下させることが可能となった。さらに充電効率を高くするため充電時間を短くし副反応量を小さくするため負極直径を 3.0 cm とし、正、負極効率を求めた (Fig. 7)。正、負極側ともにデンプン添加濃度が高いほど電流効率は良くなる。高電流密度領域のデンドライト生成に伴う効率の低下は見られない。また、比較的充電時間が長くなる

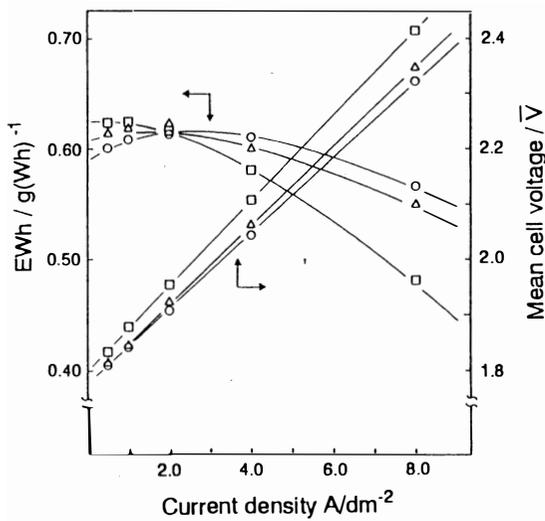


Fig. 8 Effect of starch concentration on amount of zinc produced per Wh, EWh, and mean cell voltage as a function of current density.
 ○: 0.1, △: 1.0, □: 4.0wt% starch concentration

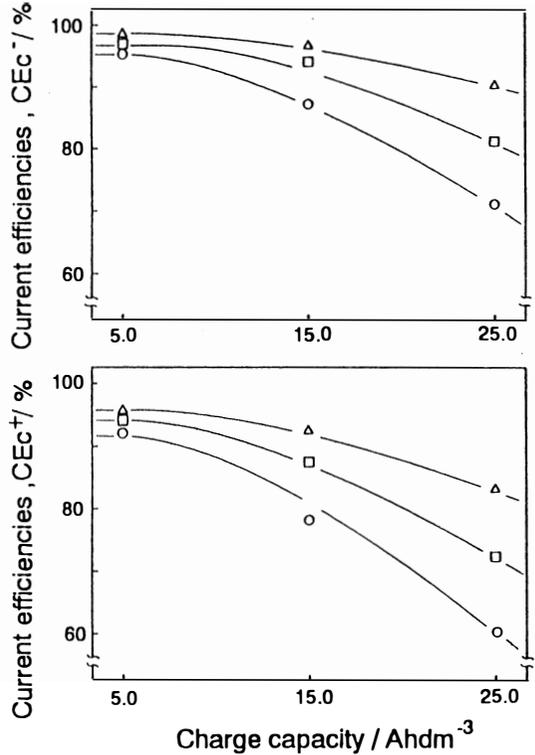


Fig. 9 Current efficiencies for production of bromine, CEC⁺, or zinc, CEC⁻, as a function of charge capacity / Ahdm⁻³.
 ○: 1M ZnBr₂ △: 1M ZnBr₂-1wt% starch-sat. H₃BO₃,
 □: 1M ZnBr₂-1wt% starch-4M KCl

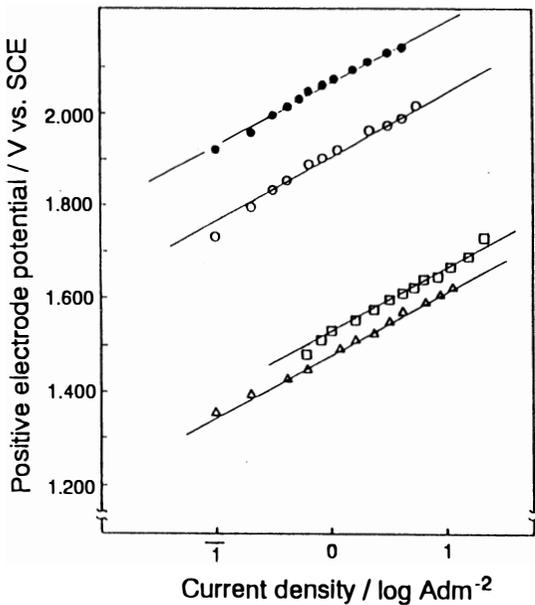


Fig. 10 Tafel plots of oxygen over-potential for various cathode materials in 2M sodium sulfamate.
 ●: Pt, ○: Pt/Ti, △: IrO₂/Ti, □: graphite

低電流密度領域においても、電解液の粘性が増加することにより負極への臭素の拡散量が減少し、無添加の場合より副反応量が減少するため電流効率が良くなる。一方、電解液の粘性はデンプン添加濃度が高くなるほど液抵抗も増大させ、充電電流密度が高くなるにつれ充電電圧の上昇を招くという欠点を伴う。デンプン添加量が単位電力あたりの亜鉛析出量に及ぼす影響をもとめると最適デンプン添加量は1wt.%であることが判明した (Fig. 8)。この条件のもとで、無添加の場合と同程度の正、負極効率で、充電容量は3倍に増加し (Fig. 9)、電池性能は飛躍的に向上した。しかし、充-放電を繰り返すとデンプンは充電時生成する臭素によって加水分解を受け、デンドライト抑

制効果を失い電池性能は急激に悪化した。

2.4 正 極

正極材料に白金を使用することはこの型の大型電池の実用化を考慮すれば、コストの面から不適當である。そこで、より安価で高効率、高耐久性の電極を求めて、 IrO_2/Ti , Pt/Ti , Graphite 電極についてこれら材料の性能と Pt 電極の性能を陽分極曲線を比較することによって評価した。

各種の電極の酸素過電圧 (Fig. 10) と陽極分極曲線 (Fig. 11) を示す。酸素発生と臭素発生の平衡電位が接近しているため、酸素過電圧の高い電極材料が望ましい。 Ti 板に Pt を熱分解法により付着させた Pt/Ti 電極が Pt 電極に次いで酸素過電圧が高いことがわかる。また、陽極分極曲線から、低電流密度領域では Pt , Pt/Ti , IrO_2/Ti の順序で電位が低く、高電流密度領域では酸素発生による電位上昇が見られるものの、 3.0Adm^2 以下の電流密度領域を考慮すれば、 Pt/Ti 電極が使用できると思われる。

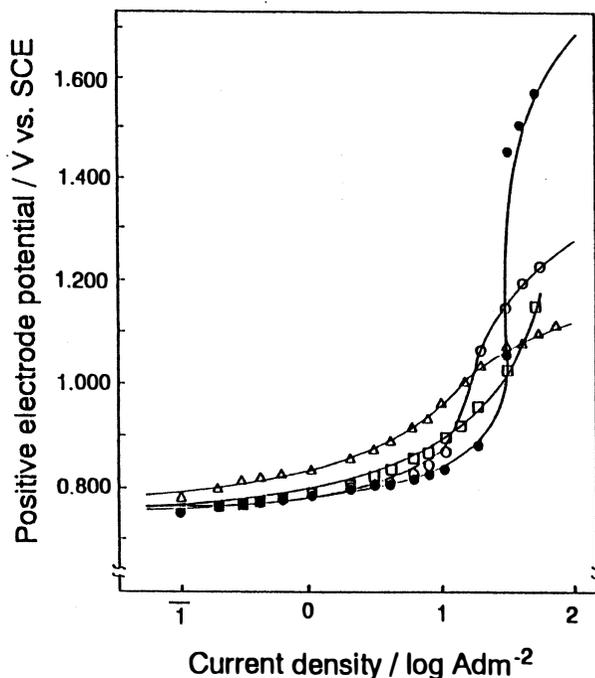


Fig. 11 Anodic polarization curves on the various electrodes in 2M sodium sulfamate.

●: Pt, ○: Pt/Ti, △: IrO_2/Ti , □: graphite

3. 結 論

1. 充電容量は、 1MZnBr_2 電解液を用いた場合、 5Ahdm^{-3} が適当でそれ以上充電すると単位電力析出量は急激に低下する。
2. 正極に対して負極面積を小さくして自己放電を抑制した結果、正極に対する面積比で $1/6$ 程度で単位電力析出量は極大を示した。
3. 正、負極効率は 1MZnBr_2 電解液へのスルファミン酸塩添加量が 2M 程度で最大を示し、デンドライトは無添加の場合と比べて 2 割減少した。
4. デンドライト抑制にデンプン添加は著しい効果を示し、充電電気量は無添加の場合の 3 倍 (15Ahbm^{-2}) に増加できるが、繰り返し充-放電するとその効果が失われる。
5. 工業的見地から白金板に代わりうる正極材料としてチタン板に白金を熱分解によって賦与したものは正極効率が良い。しかし、白金層が一部でも脱落すると基体チタンは臭素と反応し、耐久性が悪い。

参 考 文 献

- 1) 新村明, 電気化学雑誌, 103, 757(1983).
- 2) 蓮覚寺聖一, 鈴木勝, 高橋光信, 小村照寿, 今永広人, 電気化学, 58, 1039(1990).
- 3) 蓮覚寺聖一, 鈴木勝, 高橋光信, 小村照寿, 今永広人, 電気化学, 59, 412(1991).
- 4) 田島栄, “電気化学通論”, 共立出版(株), p212(1968).

- 5) 金属表面技術協会編，“電気メッキ技術”，金属表面技術講座6,朝倉書店，p149(1969).

Diaphragmless Zinc-Bromine Secondary Cell with Horizontal Electrodes -Effect of Sulfamic Acid and starch on the Cell Performance-

Seichi Rengakuji, Norimasa Ogawa, Yuuko Nakamura,
Masami Inoue and Keiichi Nishibe

Department of Material Science, Faculty of Engineering, Toyama University

To develop low cost energy storage battery, diaphragmless zinc-bromine secondary cell which had horizontal electrodes in zinc negative-over-Pt positive position was investigated. The performance characteristics of the cell were examined by changing the charge capacity or current density of the negative in the electrolyte containing sulfamic acid or starch. By addition of sulfamic acid or starch to electrolyte, zinc dendritic growth was depressed to some or great extent respectively. Several anode material such as Pt, graphaite, IrO₂ or Pt coated on Ti plate was examined on charge-discharge process. Pt on Ti plate was found to be suitable to anode material due to high over-potential of oxygen.

[英文和訳]

無隔膜型亜鉛-臭素二次電池に関する研究 —電池性能へ及ぼすスルファミン酸塩およびデンプン添加の影響—

蓮覚寺聖一，小川範雅，中村優子，井上正美，西部慶一

低コスト電力貯蔵を目的として、白金正極上に水平に負極を配置した水平電極型無隔膜亜鉛-臭素二次電池について検討した。電解液にスルファミン酸塩やデンプンを添加して負極電流密度をかえて電池性能を試験した。亜鉛デンドライト抑制にスルファミン酸塩の添加は幾分効果がある。特にデンプンは著しい効果を示した。正極として白金板，黒鉛，二酸化イリジウム付チタン板および白金付チタン板を試験した結果，酸素過電圧の高い白金付チタン板が中でも良い結果を与えた。