研究ノート

アルカリ溶液中亜鉛の不働態化に及ぼす Na^+ および K^+ の影響

山下 嗣人*

Influence of Na^+ and K^+ on the Anodic Passivation of Zinc in Alkaline Solution

Tsugito YAMASHITA

1. 緒 言

亜鉛をアノード活物質とするアルカリ蓄電池は、エネルギー密度の大きい特徴をもち注目されているが、亜鉛の溶出機構が複雑であることや、不働態化現象ならびに樹枝状電析など改善すべき問題を残している。著者らは上記の問題のうち、亜鉛の不働態化を抑制する一手段として広範囲の液温(20~70°C)について検討を行なった。これらの結果から、不働態化時間は50~56°Cで大きなピークを示し、アノード溶出機構ならびに不働態皮膜の性質などが、この付近の温度で異なるものと推定した¹⁾。しかしながらこれらに関しては報告されていない。そこで回転電極法による亜鉛のアノード溶出機構²⁾ およびアノード皮膜の性質³⁾ に及ぼす温度の影響を調べて知見を得てきた。

ところで、アルカリ溶液を利用する場合は伝導度などの電気化学的性質⁴⁾ を考慮する結果、一般にKOH溶液が多く用いられる。したがって、KOH-ZnO-H₂O系における亜鉛のアノード挙動に関する報告は数多く見られるが、NaOH系における報告は比較的少ない。本研究は特に高温における亜鉛のアノード反応に対する Na^+ および K^+ の相連について調べるものであるが、本報はこれら両イオンの不働態化現象に及ぼす影響について報告する。

2. 実験方法

電解液は0.05~0.65 mol/l ZnOを含む2~8 mol/l NaOH またはKOH溶液300ml用い、液温は20~70°Cに保持し、溶液はかきまぜなしとした。電極は両極ともに99.998%亜鉛板を用い、アノード面積は5 cm²、対極は50 cm²とし、不用部分はエポキシ系樹脂で被覆した。測定に際しアノードは常に新しい電極に取り換えたのち、エメリー研磨、エタノール脱脂、濃硝酸に瞬時浸せ

ぎしたのち、水洗いして使用した。カソードは時々エメリー研磨して用いた。電極間隔は4 cmとした。直流電源は幸和電子製作所製直流安定化電源DR-1525、電位の記録は理研電子製記録計SP-Jを用いた。照合電極は8 mol/l KOH・HgO電極を室温で使用した。

各組成の溶液中、0.16~0.36 A/cm²の電流密度で定電流電解を行ない、亜鉛アノードの電位が急激に貴の方向へ移行してO Vの点を通過するまでの時間を不働態化時間として求め、不働態化特性に及ぼす Na^+ および K^+ の影響について検討した。なお測定誤差は通常1~2%であったが、高温(45°C以上)の場合は10%を越えるときもあった。したがって、高温側における結果の再現性については問題であると思われるが、実験回数を多く(5~20回)し、その平均値を示した。

3. 実験結果と考察

各組成の溶液中(20~70°C)0.20~0.36 A/cm²の電流密度でアノード溶解させ、不働態化時間を求めた。図1は0.28 mol/l ZnO含む4 mol/l NaOHおよびKOH溶液の結果を不働態化時間と電流密度の関係として示した。不働態化時間は電流密度の増加とともに減少し、短時間で不働態化するが、NaOHよりKOH溶液において不働態化しにくい。不働態化時間は Na^+ 、 K^+ および液温によって影響をうけるが、高電流密度になるほどこれらの影響は小さくなる傾向を示した。

不働態化時間 t (sec)を $t^{-1/2}$ にプロットすると電流密度に対して直線となり、 $I - I_L = Kt^{-1/2}$ なる関係が満足された。ただし I は実際に用いる電流密度、 I_L は限界電流密度を表わし、これらはその系の定数である。この直線の傾きより K 、切片より I_L が求められるが、これらの値の大きいほど^{注)} 亜鉛の溶出反応が安定、すなわち不働態化しにくいと考えてよい。なお、これらについては後で述べることにする。

* 横浜国立大学工学部(横浜市南区大岡2-31-1)

Faculty of Engineering, Yokohama National Univ.
2-31-1, Ohka, Minami-ku, Yokohama

注) K は $t^{-1/2}$ を横軸、電流密度を縦軸にとり、得られた直線の傾きから求める。したがって、Fig. 1においては逆に傾きの小さいほど K は大きいと解釈する。

Fig. 1 Effect of current density and temperature on the passivation time.

図2は0.65 mol/l ZnOを含む8 mol/l NaOHおよびKOH溶液における不働態化時間と温度の関係を示した。電流密度0.20 A/cm²の場合、不働態化時間はKOH 40°C, NaOH 55°Cで急激に長くなり、NaOHの場合は65°Cに大きなピークを認めた。電流密度が0.20~0.28 A/cm²の場合、45~65°Cで不働態化時間に極大値を生ずることもあったが、0.30 A/cm²以上の高い電流密度の場合は認められず、不働態化時間は液温の上昇とともに少しずつ長くなる。なおピークはKOHの場合、NaOH溶液よりも約10°C低温側に見られた。不働態化時間に極大を生ずるのは液温の上昇とともにアノード生成物の沖合への拡散促進、粘度の低下、アルカリ活量の減少および皮膜の溶解度などが電流密度とともに複雑に作用するためであろうと考えている²⁾。

図3は定数 K の温度依存性を示した。 K は液温の上昇によって大きな値を示し、45~55°C付近に極大を示す。アルカリ濃度の増加にしたがい K の急激に増加する液温は低温側へ移り、 K は大きくなる。また一般に、KOH溶液の方がNaOHよりも大きな値を示した。これらの挙動は不働態化時間の温度依存性の傾向に一致した。なお I_L については特に規則性を認めなかった。

以上、比較的高温度の亜鉛酸アルカリ溶液における亜鉛の不働態化に及ぼすNa⁺およびK⁺の影響について調べた。亜鉛はNaOHよりもKOH溶液中で不働態化しにくいといえる。これは単純に考えれば両者の伝導度の違い⁴⁾で説明できると思われるが、50°C以上の比較的高温における不働態化現象の報告は見当たらないので、現在アノード溶出反応の速度論的パラメーターを求めて比較検討している。

本研究を行なうにあたり、ご懇切なるご指導を賜わっ

Fig. 2 Effect of current density and temperature on the passivation time.

Fig. 3 Bath temperature dependence on K value.

た当電気化学科教授 鶴岡 武先生、ならびに実験の一部に協力いただいた野々田 守氏に感謝の意を表する。また試料を提供していただいた松下電器産業株式会社中央研究所に謝意を表する。(1975-7-11 受理)

文 献

- 1) 山下嗣人, 野中誠一; アルカリ溶液中亜鉛の不働態化におよぼす温度の影響, 日本化学会誌, 2287(1974)
- 2) 山下嗣人; 回転円板電極法による亜鉛溶出機構の検討, 日本化学会第33秋季年会講演要旨, P. 231(1975)
- 3) 山下嗣人; 亜鉛アノード皮膜におよぼす温度の影響, 日本化学会第33秋季年会講演要旨, P. 232(1975)
- 4) S. Uno, Falk, Alvin J. Salkind; Alkaline Storage Batteries, p. 577(1969, John Wiley & Sons, Inc.)