超音波場内における亜鉛の電析反応

山下 嗣人*, 千葉 淳**

Electrode Reaction of Zinc Deposition in an Ultrasonic Field

Tsugito YAMASHITA* and Atsushi CHIBA**

Key Words : Ultrasonic Wave, Electrode Reaction, Zinc Deposition

1. 緒 言

電力貯蔵用亜鉛-臭素電池の開発が通商産業省のムーンライト計画の下で現在実施されている¹⁾。この電池には支持電解質をはじめ、種々の添加剤を含む濃厚な臭化亜鉛水溶液 (約 $3 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) ²⁾ が用いられ、夜間の余剰電力を8時間充電 ($\text{Zn}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Zn}$) して蓄電し、昼間放電 ($\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}$) して電力を取り出すいわゆるロードレベリング機能を有した電池システムである。充放電に伴い亜鉛イオンは $3 \sim 0.6 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の範囲で変化するので、添加剤の作用のみでは亜鉛の平滑電析を達成することは困難である。この問題に対して、すでに磁場効果³⁾を明らかにしたが、本報においては超音波照射の効果を検討した。

超音波効果としては強力な衝撃波を生じさせるキャビテーションにあると考えられており、拡散層の厚さや濃度分極の減少に伴う析出速度ならびに電流効率の増大⁴⁾、さらには諸物性の改善など報告⁵⁾されているが、電極/溶液界面物性については不明な点が多い。そこで、主として界面インピーダンス法により、亜鉛の電気化学反応におよぼす超音波照射の影響を検討した。

2. 実験方法

電解液は $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NH}_4\text{Cl}$ を含む $0.5 \sim 3 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ ZnBr}_2$ 水溶液で、 25°C で使用した。作用極は界面インピーダンス法において、作用面積が $0.2 \times 0.2 \text{ cm}^2$ となるように切り出した99.999%電析亜鉛板を、電位走査法の場合は作用面積 $1 \times 1 \text{ cm}^2$ の99.99%圧延亜鉛板をそれぞれ用いた。界面インピーダンス法はNF社製のFre-

quence Response Analyzer (S-5720B) を用い、まず5分間の定電位電解を行い、電析反応速度がほぼ定常となったのちに $10 \text{ mV}_{\text{p-p}}$ の正弦波交流電圧を 5 kHz から $1 \times 10^{-4} \text{ kHz}$ まで重畳し、得られたインピーダンス値を複素平面表示として自動的に記録して律速過程を解析した。照合電極には塩化カリウム飽和の銀塩化銀電極を用いた。また超音波は櫛井内製の超音波発振器VS-150型 (最大出力 150 W , 最大出力密度 $0.37 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$, 共振周波数 50 kHz , フェライト磁歪振動子) を用い、音圧の高い部分にカソード電極を配置して与えた。

以上の条件より、亜鉛の電析反応および電極特性におよぼす超音波照射の影響を調べた。

3. 実験結果および考察

3. 1 分極特性

まずカソード分極曲線を調べた。超音波なしの場合は過電圧約 40 mV で限界電流密度 (約 $100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$) に達したが、超音波照射の場合は $200 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 以上でも限界電流に達せず、活性化支配域における分極曲線の傾き ($di/d\eta$) は大きく、析出反応速度の増大が示された。

サイクリックボルタンメトリーにおいても、同様に分極は超音波の照射により低下の傾向が認められた。図1は $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ ZnBr}_2 + 2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NH}_4\text{Cl}$ 水溶液でのサイクリックボルタモグラムの電流密度 $\pm 80 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ における過電圧とサイクル数の関係をカソード析出側について示した。超音波の照射により過電圧は減少、かつ一定となり、サイクル特性の向上が示される。他の臭化亜鉛濃度およびアノード溶出側についても同様で、亜鉛の析出・溶出の可逆性に対して超音波の効果が認められた。これらは一般に報告されているキャビテーション効果⁴⁾によるものと考えられる。

3. 2 インピーダンス特性

亜鉛電析のインピーダンス軌跡は超音波照射の有無にかかわらず、高周波側に一つの容量性半円ならびに低周波側に一つの誘導性半円を示した。容量性半円の直径よ

* 関東学院大学工学部 (〒236 神奈川県横浜市金沢区六浦町4834)

Fac. of Eng., Kanto Gakuin Univ. (4834, Mutsuura-cho, Kanazawa-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 236)

** 横浜国立大学工学部 (〒240 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常磐台156)

Fac. of Eng., Yokohama National Univ. (156, Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 236)

Fig. 1 Effect of ultrasonic wave on the relation between cathodic overpotential and cycle. ($0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ ZnBr}_2$)

○ : None
● : Ultrasonic wave

Fig. 2 Effect of ultrasonic wave on the relation between charge-transfer resistance and cathodic overpotential. ($0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ ZnBr}_2$)

○ : None
● : Ultrasonic wave

り電荷移動抵抗 (R_c) を求め、過電圧 (η) に対してプロットしたものを図2に示した。超音波の有無によらず、電荷移動抵抗は過電圧の増加と共に減少する電位依存性を示し、どちらも電荷移動律速パターンであった。超音波は電荷移動抵抗を低下させ、したがって亜鉛イオンの放電速度を高めるものの、律速過程には影響を与えていないことがわかった。

なお吸着過程 (インピーダンス軌跡の誘導性半円部分の解析) については本報では明らかにしていないが、超音波の電極/溶液界面に与える影響は大きいと考えられるので、再現性の問題を含めて今後解析したい。

3. 3 表面の電子顕微鏡観察

電析、溶出あるいは電析・溶出を繰り返した表面形態

Fig. 3 Effect of ultrasonic wave on the surface morphology of zinc. ($0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ ZnBr}_2$, $\pm 20 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, $20 \text{ coul.} \cdot \text{cm}^{-2}$)

(1) None } ← 1 cycle
(2) Ultrasonic wave }
(3) None } ← 10 cycle
(4) Ultrasonic wave }

を図3に示した。電析表面は超音波の照射によって均一微細結晶となった。特に電析・溶出の繰り返しにおいても効果が認められた。

電極特性を考慮すると、超音波の照射は電池の充放電時に析出・溶出現象を伴う亜鉛の二次電池システムに有効であると考えられる。

4. 結 論

超音波は亜鉛の電気化学反応速度を高め、電析結晶を微細としたが、電析反応の律速過程には影響を与えない。亜鉛を負極活性物質とする二次電池において最大の問題であるデンドライトの抑制に対し、超音波の利用が期待される。

(1989-1-25 受理)

文 献

- 1) 通産省工業技術院; 新型電池電力貯蔵システムの研究開発, p.12 (1980)
- 2) 陣内健一郎, 広田明彦, 橋本敬史, 藤井利宣, 山下嗣人; 第26回電池討論会要旨, p.205 (1985)
- 3) 山下嗣人, 羽賀 昇; 金属表面技術, 39, 94 (1988)
- 4) R. Walker and N. S. Holt; *Plating and Surface Finishing*, 67, 92 (1980)
R. Walker and N. S. Holt; *Plating and Surface Finishing*, 68, 44 (1981)
- 5) C. T. Walker and R. Walker; *J. Electrochem. Soc.*, 124, 661 (1977)