
電力貯蔵用新型二次電池の開発

Study on new type batteries for power storage

代表研究者	東京大学工学部教授 Prof., Faculty of Eng., Univ. of Tokyo Kazuo FUEKI	笛 木 和 雄
協同研究者	東京大学工学部助教授 Assoc. Prof., Faculty of Eng., Univ. of Tokyo Shigeru YAMAUCHI	山 内 繁
	東京大学工学部助手 Res. Assoc., Faculty of Eng., Univ. of Tokyo Junichiro MIZUSAKI	水 崎 純一郎
	東京大学工学部助手 Res. Assoc., Faculty of Eng., Univ. of Tokyo Kohji KISHIO	岸 尾 光 二

The control of zinc electrode morphology is one of the most essential factors for the breakthrough in the development of the zinc-halogen type batteries as practical secondary power sources. Experimental studies have been made on the selection of appropriate electrolyte compositions to control the morphology of zinc deposits at the negative electrode.

Various organic additives were selected on the basis of their molecular structure and size, and added into the electrolyte as inhibitors of dendritic electrodeposition. Through the short and long term screening tests as well as cyclic deposition-dissolution experiments, some organic surfactants (surface active agents) have been found to be effective in producing compact zinc deposits. Tetra-*n*-butyl ammonium bromide (TBAB) has been, up to this point, the most effective additive under a long period of charging-discharging operation. Non-ionic surfactants such as polyethylene glycol (PEG) and polyethylene imine (PEI) showed some promise.

Polarization measurements and detailed morphological studies of the electrode surface at the initial stage of deposition were made using both polycrystalline and single crystal zinc. The mechanisms of the crystal growth are discussed.

緒 言

近年、我が国では電力需要の季節間、昼夜間の格差がますます著しくなり、発電設備の負荷率は50% 台に留まっている。原子力発電を初めとして将来、主力となると期待される大型発電プラントにとっては一定負荷での運転が望ましく、需要オフピーク時の余剰電力を貯蔵しピーク時に供給するロードレベリング技術の開発は、エネルギー有効利用の立場から今後の大きな課題となってい

る。また、太陽光などいわゆる自然エネルギーによる発電は間欠的であり安定な電力供給設備としての実用化においては、電力貯蔵技術との組合せが必要であることはいうまでもない。

電力貯蔵を目的とし、これまでに実用化された技術では揚水発電が挙げられるが、発電所サイトの立地、遠距離送電に伴う問題などより、今後大きな期待を寄せることはむづかしい。電力貯蔵技術としてその他にブライホイール、超伝導リング

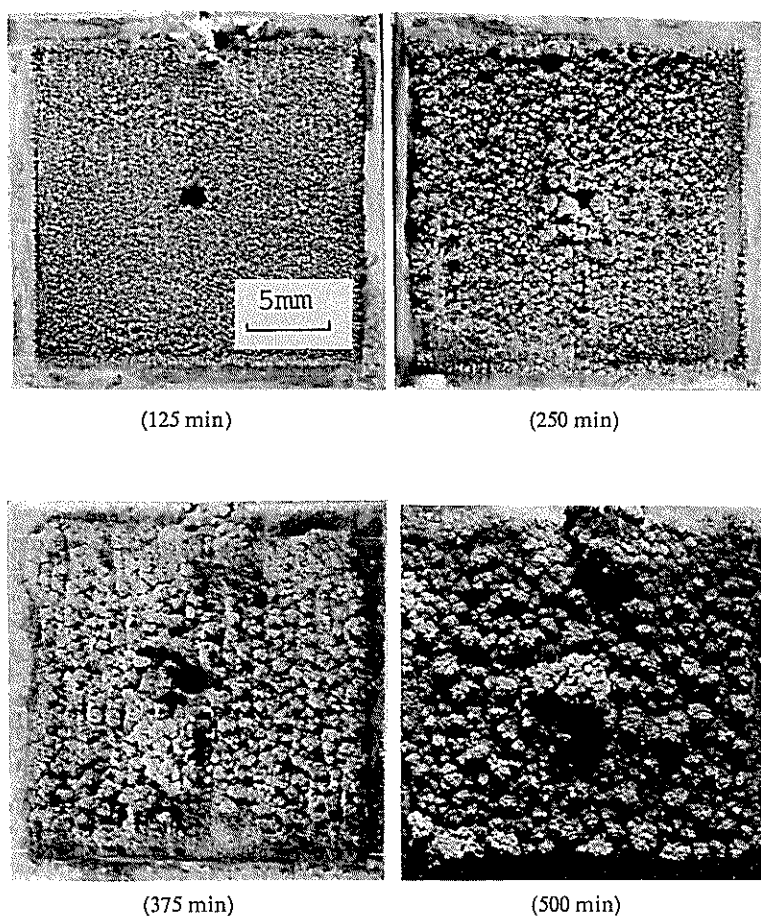


Photo 1. Morphology change of zinc electrode with deposition time (50 mA/cm², 2 M ZnCl₂ + 4 M NH₄Cl).

min)において亜鉛極はすでに海綿状の細かな電析物に覆われ、時間とともに海綿状の塊の大きさを増す。250 min を過ぎるあたりからカリフラワー状の密着性の悪い析出物が現れ、電極より脱落するものが出てくる。また、電極上わずかに突出した部分ができるそこからデンドライトが発生することがしばしば観測された。その他、デンドライトは電極のエッジなど電流の集中しやすい場所に発生することが判明した。電流密度を増加するとデンドライト発生までの時間は急速に減少し、200 mA/cm² では約 20 min であった。逆に電流密度を減少させるとデンドライトは発生しにくくなり 2 mA/cm² では 48 hr 経っても発生しな

かった。以上、電流密度とデンドライト発生までの時間はほぼ逆比例の関係にあった。すなわち、デンドライトは同じクーロン数の電析が起こった段階で発生すると示唆されるが、この時点での電析物の形態は似かよっており、海綿状の電析状態は基本的には変化がなかった。以上の挙動は、ZnCl₂ 系、ZnBr₂ 系ともに同じように見られ、また支持電解質の種類を変えても差異は認められなかった。

次に、電解液流動の効果を検討するために電解液流動型の小型セルを作製して実験を行なった。5 mm の間隔で平行に置いた極板間に電解液 (ZnBr₂ + NH₄Br) を外部ポンプにより循環供給し

Table 1. Additives investigated for deposition morphology control of zinc electrode.

Name	Formula
[Surfactants]	
Anionic:	
Sodium laurate	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COONa}$
Sodium lauryl sulfate	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{Na}$
Cationic:	
Tetraalkyl ammonium salts (X=Br or Cl)	$(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_4\text{NX}$ ($n=1-5, 7$)
Trialkyl methyl ammonium salts	$(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_3\text{N}(\text{CH}_3)\text{X}$ ($n=8, 14, 16$)
Trialkyl aryl ammonium salts	$\text{Ar}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_3\text{NX}$ ($n=1, 2$ Ar=benzyl, Phenyl)
Trimethyl alkyl ammonium salts	$\text{R}(\text{CH}_3)_3\text{NBr}$
Amphoteric:	
Betaine	$(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{COO}$
Non-ionic:	
Polyethylene glycol #100	$\text{HO}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$
#2000	
#20000	
Polyethylene imine	$-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N})_n-$
Polyvinylpyrrolidone #10000	$-(\text{CH}_2\text{CHNCOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_n-$
#40000	
#360000	
Sorbitan monolaurate (Span 20; Kao-Atlas)	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COO}-\text{C}-\text{CHOH}-\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_4\text{O} \end{array}$
Fluorocarbon:	
Ammonium ω -H-perfluorocarbonate (Zonyl; Du Pont)	$\text{HC}_n\text{F}_{2n}\text{COONH}_4$ $n=5-13$ $n=9-23$
[Others]	
Phthalic acid	$\text{HOOC}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{COOH}$
Glutaric acid	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$
Ethylene glycol	$\text{HOC}_2\text{H}_4\text{OH}$
Alkyl pyridine	$\text{C}_5\text{H}_4\text{N}(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})$ ($n=1, 2$)
<i>N,N</i> -diethyl aniline	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{HCl}$
Dodecylamine	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_2\text{HCl}$
Triethanolamine	$\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3$
Hexamethylenetetramine	$(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$
Acetylthiourea	$\text{CH}_3\text{CONHCSNI}_2$
Cyclodextrin	$(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ ($n=6, 7$)
Sodium polyphosphate	$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$

た。流速を 0~40 cm/s の線速度で変えて、50 mA/cm² の条件で電析実験を行なった。その結果、電解液が 4 cm/s 程度の適当な速度で流動することにより、海綿状析出物のサイズは小さくなり静止時に比してはるかに平滑な電析物が得られ

た。しかしながらこの状態においても電流の集中しやすい電極エッジ付近に発生するデンドライトを抑制するのは困難であった。また流速を 40 cm/s に上げて逆にも逆に流線にそっての凹凸が認められるようになり、約 160 min でデンドライトが対極

に達しセルの短絡を起こした。

以上の結果からデンドライトの析出防止には、

(1) 電極上の電流分布が均一となる電解槽の設計、(2) 適度な速度での電解液の流動が必要であること、が明らかとなったが、デンドライト発生のきっかけとなる非平滑な海綿状の電析を避けるためにはさらに他の方策が必要であると結論づけ、添加剤使用の検討を行なった。

3. デンドライト防止用添加剤の探索

本研究者らによるアルカリ水溶液からの亜鉛電析の経験に基づき、水に可溶性有機試薬を選び電解液に添加することによって、電析状態を改善することを試みた。実験の方法としては、電流密度 50 mA/cm^2 、 84 min ($=250 \text{ クーロン/cm}^2$) という比較的初期の電析によるスクリーニング作業と、ここで効果の見られたものについてはさらに 500 min の長時間電析実験とを行ない、肉眼と顕微鏡観察により添加の有効性を判定した。添加剤の添加量は 0.5 あるいは 1 g/l を標準としたが化合物によっては飽和溶解量に達するため、溶液中の実際の濃度はこれ以下のこともあった。探索を行なった添加剤は界面活性剤を中心に総計約 50 種である。Table 1 に代表的なものを系統別に示した。

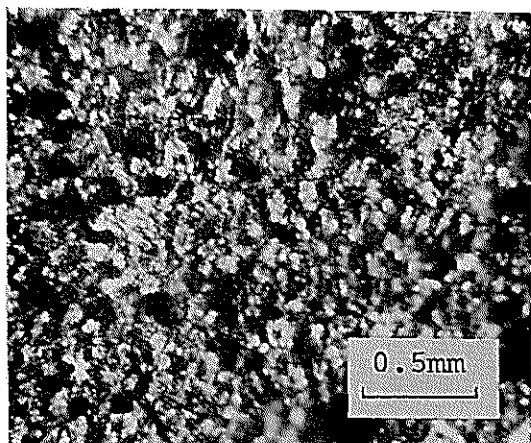
これらのうち、まず陰イオン系界面活性剤については添加効果が認められなかった。炭素鎖の長さを変えた他の陰イオン系化合物たとえばグルタル酸、フタル酸などについても同様であった。一方、陽イオン系界面活性剤である四級アルキルアンモニウム塩では顕著な添加効果が見いだされた。とくに臭化テトラ-*n*-ブチルアンモニウム (TBAB) の添加により密着性の大きい微細な電析物が得られることが明らかとなった。また、臭化テトラプロピルアンモニウム (TPrAB) にも添加量を 5 g/l まで増加した場合に若干の効果が見られた。そこでアルキル基の長さを変えたものをとくに検討した。TBAB における四つのブチル基 (C_n : $n=4$) をすべてメチル基 ($n=1$)、エチル基 ($n=2$) に置換したものでは添加量を増しても効果が見られなかった。逆にアルキル基をすべて長炭素鎖 ($n=5, 7$) にしたものでは電解液への溶解が非常に困難であり、得られた電析物も無添加時と

変らなかった。 $n=5$ のものについては溶解限度は 0.01 g/l 以下であり、さらに長鎖のものはほぼ不溶であると考えられた。アルキル基の一部のみの炭素数を変えたものも数種試験したが、長鎖のものはやはり溶解度がきわめて小さいこと、また短鎖のものは添加効果が認められず、TBAB 以上の効果を持つアンモニウム塩は見いだせなかった。

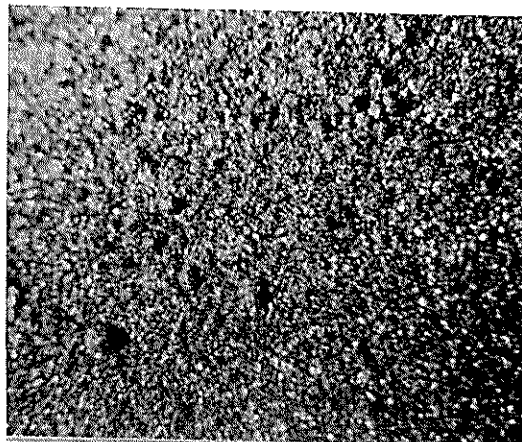
非イオン系界面活性剤には比較的良好な電析を生ずるものがあった。とくにポリエチレングリコール (PEG; # は平均分子量を示す) は高分子量のものほど好成績を示し、TBAB 添加時と同様な微細な電析物を生じた。ここで Photo 2 に、TBAB, PEG #20000 を添加した時の電析の状態を無添加の場合と比較して示す。写真に示した 84 min の電析では添加剤のない場合、電析物は隙間の多い大きさ数十 μm の柱状結晶となっており海綿状晶になる前段階と思われる。一方、添加剤を加えると丸い粒状の結晶が密につまった密着性の良い電析物となっている。この粒状の電析物は走査電子顕微鏡で観察すると $1 \mu\text{m}$ 程度の非常に細かな微結晶で成りたっていることが明らかとなった。非イオン系活性剤ではまたポリエチレンジイミン (PEI) も良好な添加効果を示した。ポリビニルピロリドンは高分子量のものについて若干の効果があつたが、電析物の結晶サイズは比較的大きく密着性は悪かった。

フッ素系界面活性剤では分子量の大きなものについてやはり効果が認められた。フッ素系はその化学的安定性からも注目に値するが、組成の異なるものの入手が困難であり、本研究で用いたものの範囲内では満足な結果は得られなかった。その他の試薬では、ピリジンとその誘導体により電析物の密着性に若干の改善が見られたがデンドライトの発生を抑制するには至らなかった。アミン系、ポリりん酸系試薬に効果は認められなかった。

以上、 500 min までの電析において効果があると判断されたものは、TBAB, PEG, PEI の3種であった。これらの添加剤についてはさらに充放電の繰返し試験を行なった。ここでは 50 mA/cm^2



(No Additive)



(PEG #1000: 0.5 g/l)



(PEG #20000: 0.5 g/l)



TBAB: 0.5 g/l)

Photo 2. Zinc electrode morphology in the presence of additives (50 mA/cm², 84 min deposition, 2 M ZnCl₂+4 M NH₄Cl).

PEG: polyethylene glycol

TBAB: tetra-*n*-butyl ammonium bromide

の電流密度にて充電放電それぞれ2あるいは3時間のサイクルを10回以上繰返した。この試験においては溶液を流動させるためにスターラーによるかくはんを行なった。この結果、繰返し充放電においてもデンドライト抑制効果を示した添加剤はTBABのみであった。PEG、PEIでは初期の電析状態は良好であったものの、サイクルを重ねるごとに電析亜鉛の放電時の脱落が激しくなり、また電析状態も悪化していった。TBABについて

は添加濃度依存性も調べたが、溶解度(約1.0 g/l)を限度として濃度が大なものほど良好な電析結果を得た。

繰返し試験を行なったあとの亜鉛極の様子をPhoto 3に示す。TBABを添加したものでは、電極の中央部に析出した亜鉛はサイクルを重ねても相変わらず微細な結晶が密につまった平滑な電析をしていることがわかる。一方、電極のエッジ付近に観察される非平滑な粒状の電析物は、サイクル

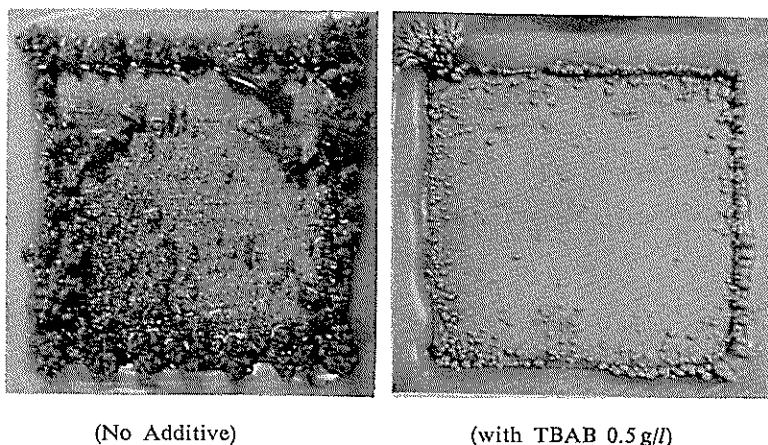


Photo 3. Zinc electrode morphology after cyclic deposition-dissolution experiments (15 cycles at 4 hr cycling rate, 50 mA/cm²).

数とともに少しずつその大きさを増してゆくことが明らかとなった。ただしこの電析物も、顕微鏡により観察を行なうとやはり非常に微細な結晶の集合体により成り立っており、粒状の電析形態自身は電極の配置、液の流動条件などの因子により影響を受けているものと考えられる。

4. 界面活性剤添加による亜鉛電析平滑化の電気化学的機構

電析形態制御用添加剤の探索と平行して、その制御機構を明らかにするために、電析時における分極の測定を行なった。また、亜鉛の電析においてとくにデンドライトが発生しやすいのは亜鉛が六方晶金属であり、結晶の異方性が著しいことと密接に関連していると考え、単結晶電極を用いた分極測定および電析物と下地結晶との配向の走査電子顕微鏡による観察を行なった。

まず、多結晶を用いた実験について述べる。

Fig. 3 には亜鉛多結晶板上に ZnCl₂ 溶液から亜鉛を析出させた場合の亜鉛極過電圧の初期経時変化を、TBAB の添加量を変えた場合について示した。ここでは定常分極法を用いたために、溶液の抵抗分に基づく過電圧を含むが、TBAB の濃度とともに増加している過電圧は明らかに添加剤の存在が電極反応の過電圧を増加させていることを意味する。抵抗過電圧の影響を除くために、次にカレントインタラプタ法による分極測定を行なっ

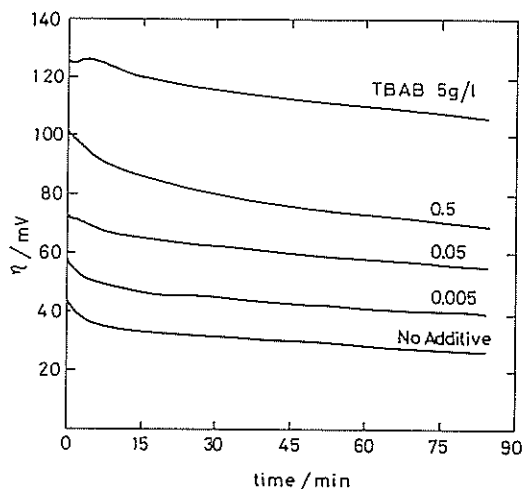


Fig. 3. Time change of zinc electrode polarization during deposition at current density of 50 mA/cm² (electrolyte 2M ZnCl₂+4M NH₄Cl).

た。結果を Fig. 4 に示す。添加剤無添加時の亜鉛極の分極は銅、銀などの電析に比べて非常に小さく、また単純な Tafel 挙動を示さないなどの特徴を有する。さて、電解液に添加剤を加えると分極曲線は高過電圧側にシフトする。ただし、このシフトが起こるのはその添加が電析制御に有効である添加剤を用いた時のみであり、Fig. 4 (a) に示すように添加効果のない低分子量の PEG # 200

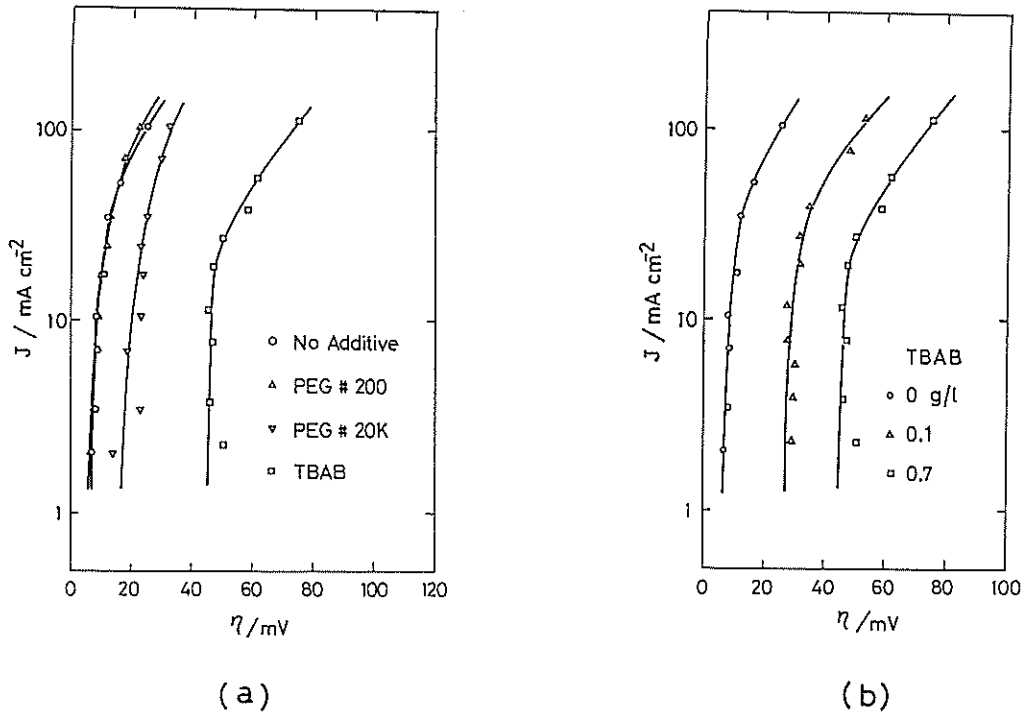


Fig. 4. IR-free cathodic polarization of zinc electrode as a function of additive concentration (electrolyte 2M ZnBr₂+4 M NH₄Br).

では無添加時と全く同じ分極を示す。一方、添加が有効である TBAB については Fig. 4 (b) に明らかなように、分極の増加は添加量と完全な相関を示した。

カレントインタラプタ法による分極測定はさらに単結晶電極についても行なった。実験には、ブリッジマン法により作製した高純度亜鉛単結晶を(0001)面でへき開し電解研磨したものを電極として使用した。ここでは添加剤として四級アルキルアンモニウム塩(アルキル鎖長 $n=2\sim5$ のもの)を用いた。結果を Fig. 5 に示す。図中●で示したように添加剤を含まない電解液では、多結晶電極と同様の分極曲線を示す。また、添加剤を加えた場合はいずれにおいても過電圧が増加するが、とくに TBAB につきこのことが最も顕著であることが明らかである。過電圧は TPeAB においてもはっきりと増加しているが、その溶解度は約 0.01 g/l とわずかであるため TBAB よりも添加効果は小さい。また分極曲線自身も S 字状を示し

その挙動は明らかでない。次に添加量依存性を調べた結果を Fig. 6 に示す。電流密度を 50 mA/cm² に固定した時の過電圧の TBAB 濃度依存性を示した。分極の大きさは TBAB 濃度に従って単調に増大し、溶解限度と考えられる 1 g/l 付近で飽和する。以上のように単結晶電極における電析時の分極は、多結晶板におけるそれと全く同一の挙動を示す。また、多結晶を用いた繰返し充放電試験の結果との明らかな相関も認められる。

初期電析を行なわせた亜鉛単結晶電極表面を走査電子顕微鏡により観察した結果を Photo 4 に示す。ここに示したのはすべて電流密度を 20 mA/cm² として 30 sec の電析を行なったものである。Photo 4 (a) に見られるように添加剤を用いない時には、平滑な亜鉛上の電析は下地面である(0001)面にエピタキシャルに進行する。またこの面に平行な結晶成長速度は垂直な方向に比して極めて大である。次に TBAB を 0.05 g/l 添加した (b) では、面方向の成長が阻害されるとともに面上に新

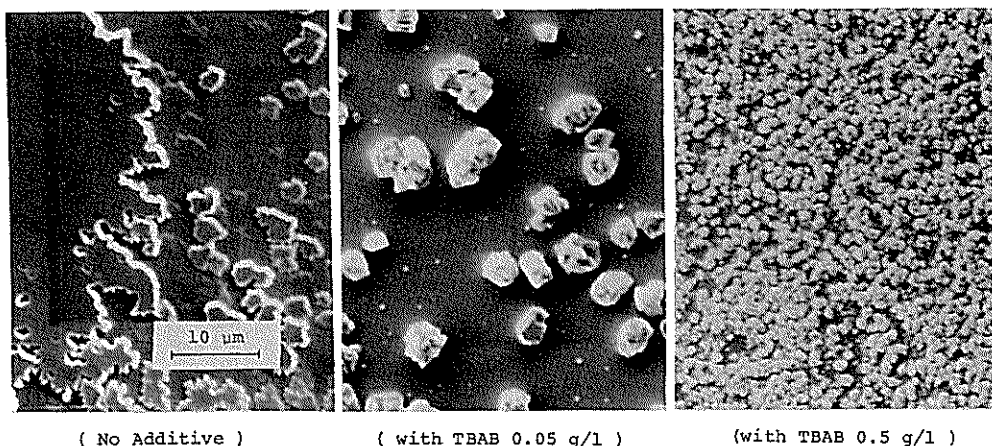


Photo 4. Morphology of zinc deposit on single crystal electrode at initial stage (20 mA/cm², 30 sec deposition).

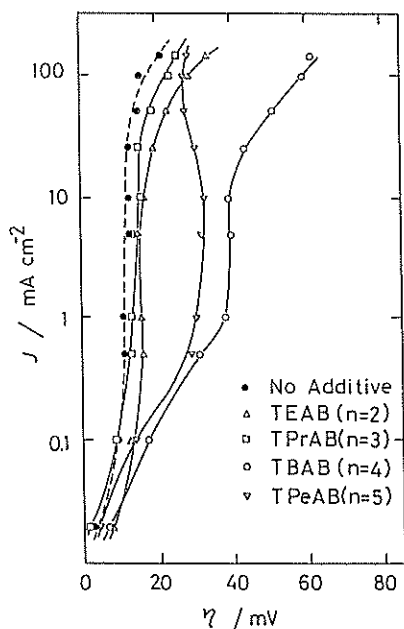


Fig. 5. IR-free cathodic polarization on single crystal zinc electrode with tetra-alkylammonium salts (additive concentration = 1.55 mM).

たな結晶核生成が起こり新しい面がむしろ積み重なる傾向が明らかである。とくに 0.5 g/l 添加した (c) では、多数の核発生が起こるが核から結晶粒への成長が十分に起こりにくいため、電析物は微細で下地面から大きく突き出ることなく表面を

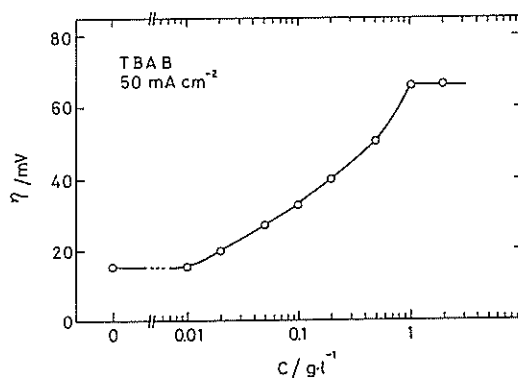


Fig. 6. Cathodic overpotential on single crystal zinc electrode as a function of TBAB concentration at a current density of 50 mA/cm².

均一に覆っている。

これらの挙動は前述した分極測定結果と併わせて次のように解釈される。亜鉛における電析はその結晶構造から推察できるように強い異方性を示す。(0001)面方向の成長は電極面に吸着した亜鉛イオンが電子を受け取ったのち表面を拡散し、ステップに沿って格子に組み入れられることにより比較的容易に起こり、それに伴う分極(反応抵抗)は極めて小さい。一方、添加剤を加えることによりこのようなステップに沿った析出は阻害され、電極面の別の場所に核発生を促して電極過電圧は

増加する。発生した結晶核はしばらくの間成長を続けるものの、ある程度の大きさでその成長は止まり、さらに新たな核発生を引き起こす。また、これにより電析面は平滑に保たれ均一な電流分布の結果、デンドライトの発生を予防するものと思われる。

結論と今後の展望

本研究では、電力貯蔵用亜鉛-ハロゲン電池の高性能化に向けての大きな障害となっている亜鉛極デンドライト発生を防止を目的として、電析制御用添加剤の探索を中心に研究を行ってきた。その結果、現時点において最も効果があると判断されたのは臭化テトラ-*n*-ブチルアンモニウム (TBAB) である。同じく陽イオン系界面活性剤であるその他の長鎖テトラアルキルアンモニウム塩に良好な効果を示すと思われるものがあつたが、イオン濃度の高い電解液中での溶解度の制限より十分な添加効果は得られなかった。また、ポリエチレングリコールなどの非イオン系界面活性剤にも平滑効果は認められたが、析出溶解反応を繰り返すととも

に電析状態の悪化が観測されアルキルアンモニウム塩に匹敵する結果は得られなかった。

有効な添加剤を用いた電析反応においては、添加剤は電極表面に吸着することにより結晶成長を阻害し、新たな結晶核の発生を促す結果、それぞれが非常に微細な多数の結晶で成り立った平滑な電析物を生じてデンドライトの発生を予防することが明らかとなった。しかしながら、このような状況においても析出溶解反応を繰り返された場合には、とくに高電流密度下では電極エッジ付近に粒状の電析物がゆっくりと成長するのが認められ、長時間の繰返し充放電においても亜鉛極を完全に平滑に保つことは容易ではなかった。さらに有効な添加剤を探索することにより、このような粒状の電析物を最小限に制御することは十分期待し得るが、電流分布、電解液流動条件などをも最適に制御した電池でのみ、完全なデンドライト析出防止が可能であると思われる。