



## 2020 年度 助成 研究 経過 ・ 終了 報告書

※ゴシック文字で記入下さい。

研究テーマ	電極界面の平衡性制御に基づく長寿命亜鉛蓄電池の研究開発
研究の結果	<p>大容量電気エネルギー貯蔵システムとして亜鉛蓄電池は有力な候補であるが、寿命が短いという問題がある。この理由は 充電時に亜鉛負極で亜鉛が不均一に析出し、充放電を繰り返すと最終的には正極に達する(内部ショート)ためである。そこで本研究では、この不均一析出の原因を明らかにするとともに、均一な析出をさせる条件を見出すことを目的とする。特に不均一析出の原因が濃度場にあると考え、申請者の開発した Background Oriented Schlieren 法により、充電時における析出形状と濃度場の同時計測を行う。</p> <p>電極として金属亜鉛を、電解液として濃度が 10mol/L の水酸化カリウム水溶液を用意し、あらかじめ酸化亜鉛を 0.98mol/L で混合した。充電には電気化学測定システム(北斗電工 HZ7000)を用いた。負荷するオーバーポテンシャルを 120, 240, 360mV と設定した。これは、これ以上大きな電圧をかけると気泡が発生したためである。その結果、電極表面近傍では亜鉛濃度が低下するという想定される結果が得られたのに対して、電極遠方では濃度場がやや上昇する傾向がみられた。後者は現象を考えるとかなり考えにくい現象である。そこで原因の特定と問題の解決を目指していくつかのアプローチを試みた。その結果、データの改善は見られたものの、根本的な問題は解決されなかった。しかし電極近傍でのデータは既往研究や理論と一致するデータが得られていたため、電極近傍での濃度場はフィックの法則にしたがう拡散方程式で表されると考え、実験から得られた電極近傍の濃度勾配を元に濃度場を推定した。定電流実験を行ったところ、電流密度と濃度勾配が比例する関係が得られるなど理論的に妥当な結果が出たため、この手法で定電圧実験を継続した。その結果、充電初期には、充電量が等しい場合には、付加電圧が大きいほど境界層厚さの平均値および rms 値は小さくなることを明らかにした。また、電極表面濃度の平均値は同じ充電量のとき付加電圧に関わらずほぼ等しいことから、すなわち、本実験条件下において同じ充電量を充電するならば、付加電圧(平衡性)が析出形態に及ぼす影響は小さいことが明らかになった。</p> <p>一方充電量を増加させると、最初は比較的平坦な析出が行われるのに対して、より析出の不均一性が増す。そこで、そのような場にも対応できるよう、濃度計算プログラムを改良した。なお、改良したプログラムにおいても、析出な場合の結果がほぼ変わらないことを確認した。そこで、充電時間や充電速度を大きくすることで充電量を増やし、それにとまうデンドライト形状の析出が起きた場合の濃度場の解明を試みた。しかしこの場合には、非常に信頼性が低い(安定しない)濃度場が得られる結果となった。これは、不均一性が大きくなると局所的な非平衡性が高まり、副反応である微小な気泡(水素)の発生が起きるなどが原因である。理屈上は気泡が発生しても本手法は利用可能であるが、気泡表面からの反射により画像がうまくとらえられず、結果として濃度場の算出が非常に困難となった。顕微鏡やレンズの構成を変えるなどを試みたものの、満足のいく結果は得られなかった。</p> <p>以上のことから、現状では、本提案手法は析出が平坦な場合には適用できるものの、不均一な析出となった場合の解析には、適用が困難な結果となった。本研究の目的は不均一析出の原因特定と濃度場の関係の解明およびその電析制御であり、目的の達成までは到達できなかったと言わざるを得ないが、初期の不均一析出を引き起こす事象が濃度場に起因するものではないことは明らかにできた。</p>
研究発表 (実績)	<ul style="list-style-type: none"> <li>● Y. Ito, X. Liang, Y. Sakai, K. Iwano, Semi in-Situ Measurement of Zincate Ion Concentration Near Zinc Anode Using Background-Oriented Schlieren Technique, PRiME 2020 (ECS, ECSJ, &amp; KECS Joint Meeting), online (2020)</li> <li>● 道家大悟, 伊藤靖仁, 定電圧充電化における亜鉛電極近傍での亜鉛イオン濃度場の解明, 第 52 回日本機械学会東海支部・卒業研究発表会 (2021)</li> </ul>

提出期限：研究期間終了後、すみやかに助成金の「必要経費使途明細書」「領収書」と合わせて提出下さい。  
年度をまたぐ場合は毎年3月末日までに、途中経過をご記入の上、報告願います。