

論文 / 著書情報
Article / Book Information

論題(和文)	フロー型亜鉛空気電池の負極オペランドX線イメージング
Title(English)	Operando x-ray imaging of zinc-air flow battery anode
著者(和文)	久保田 峻平, KANG Wooseok, 兒玉 学, 池澤 篤憲, 荒井 創, 平井 秀一郎
Authors(English)	Shumpei Kubota, Wooseok Kang, Manabu Kodama, Atsunori Ikezawa, Hajime Arai, Shuichiro hirai
出典(和文)	日本機械学会論文集, Vol. 90, Page 24-00098
Citation(English)	Transactions of the JSME, Vol. 90, Page 24-00098
発行日 / Pub. date	2024, 7
DOI	https://doi.org/10.1299/transjsme.24-00098
Creative Commons	The information is in the article.

フロー型亜鉛空気電池の負極オペランド X 線イメージング

久保田 峻平^{*1}, KANG Wooseok^{*2}, 兒玉 学^{*3}, 池澤 篤憲^{*4}, 荒井 創^{*4}, 平井 秀一郎^{*5}

Operando x-ray imaging of zinc-air flow battery anode

Shumpei KUBOTA^{*1}, Wooseok KANG^{*2}, Manabu KODAMA^{*3}, Atsunori IKEZAWA^{*4},
Hajime ARAI^{*4} and Shuichiro HIRAI^{*5}^{*1,*2,*3,*5} School of Engineering, Tokyo Institute of Technology
2-12-1 Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8550, Japan^{*4} School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology
4259 Nagatsutacho, Midori-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 226-8501, Japan

Received: 10 April 2024; Revised: 24 May 2024; Accepted: 3 July 2024

Abstract

Zinc-air batteries are widely considered as the next-generation rechargeable batteries due to their high energy density, low cost, and high safety. However, internal short circuits caused by zinc dendrite growth and bubble generation by side reaction during high-speed charging can deteriorate battery performance. To address this issue, a zinc-air flow battery with an electrolyte flow has been proposed for high-speed charging, and previous studies have shown improved cycle performance. Optimization of operating conditions for practical use requires elucidation of the behavior of the zinc electrode and bubble with electrolyte flow during battery operation, but this remains unclear. This study utilized operando X-ray imaging to investigate the zinc electrode and bubble behavior of a zinc-air flow battery during charging. The results revealed that when charging without electrolyte flow, zinc was deposited in a dendrite structure, and the dendrite growth rate increased with the charging speed. In contrast, it was observed that dendrite growth was suppressed, and dense zinc deposition was achieved even under high current density conditions when charged with a flowing electrolyte. Furthermore, the voltage fluctuation due to a decrease in the reaction area caused by the bubbles generated by water reduction was successfully suppressed when the flow was present. This was achieved by removing the bubbles through convection, which prevented the increase in overvoltage. Overall, it can be said that the flow of electrolytes has a positive effect on battery performance, as it helps to achieve a more uniform deposition of zinc and to prevent voltage fluctuation.

Keywords : Zinc-air battery, Flow battery, Operando X-ray imaging, Zinc deposition, Voltage fluctuation

1. 緒 言

カーボンニュートラルの実現に向けて再生可能エネルギーの導入が進められており、その出力変動を吸収・抑制する大容量かつ高入出力の蓄電技術が求められている(福島, 2017)。蓄電装置は、フライホイール、キャパシタ、揚水蓄電などの物理的な方法や、電池を利用した化学的な方法(蓄電池)などがある。この中で蓄電池は他の蓄電方式と比較して、単位体積あたりの蓄電量が多く、再生可能エネルギーの普及により適した技術である。現在、定置用大型蓄電池としてナトリウム-硫黄電池やバナジウムレドックスフロー電池が実用化されているが(西田他, 2020)、高反応性材料を高温で利用するナトリウム-硫黄電池は発火リスクがあり、高価なイオン交換膜や電解液を使用するバナジウムレドックスフロー電池は製作・運用コストに課題がある(石井, 川崎, 2016)。既存の定置用蓄電池の課題を克服する蓄電池として亜鉛空気電池が注目されている。亜鉛空気電池は負極に金

No.24-00098 [DOI:10.1299/transjsme.24-00098], J-STAGE Advance Publication date : 11 July, 2024

^{*1} 東京工業大学 工学院 機械系 (〒152-8550 東京都目黒区大岡山 2-12-1)^{*2} 学生員, 東京工業大学 工学院 機械系^{*3} 正員, 東京工業大学 工学院 機械系^{*4} 東京工業大学 物質理工学院 応用化学系 (〒226-8501 神奈川県横浜市緑区長津田町 4259)^{*5} 正員, フェロー, 東京工業大学 工学院 機械系

E-mail of corresponding author: tanaka.m.ay@m.titech.ac.jp

属亜鉛, 正極に空気極, 電解液に水酸化カリウム水溶液を用いる二次電池である. 正極活物質に空気中の酸素を用いることから, 電池容器の大半を負極活物質で占有でき, 理論体積エネルギー密度は, 従来の定置用蓄電池であるナトリウム-硫黄電池の 1005 Wh/L を大きく上回る 6000 Wh/L を有する (原田, 2011) (電気化学会 電池技術委員会, 2010). また, 水系電解質は発火リスクが低く, 安全性が高いことに加え, 有機電解質と比較して 2 桁程度高いイオン伝導率を有することから, 他の空気電池と比較して高電流密度での充放電が可能である (Liu et al., 2015). さらに, 亜鉛はリチウムイオン電池に用いられるリチウムやコバルトなどのレアメタルと比較して豊富で安価であることから低コストである点も, 大容量が求められる次世代定置用二次電池として魅力がある (荒井, 2001). しかし, 充電時に亜鉛が樹枝状結晶 (デンドライト) で成長することで, 容量低下や正負極の電池内部での短絡を起こし, 電池機能を著しく低下または喪失することが知られている (Mitha et al., 2018). デンドライトは亜鉛析出時に生じる濃度勾配により拡散律速となった溶液内において, ジンケートイオン ($\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$) が析出先端で急速に還元され, 亜鉛が蓄積することで成長すると考えられている (Lu et al., 2018) (Yi et al., 2018). また, 充電時に副反応として水の電気分解が起こり, 水素が発生することで電池性能が低下することが知られている (He et al., 2022).

亜鉛空気電池の充電時にデンドライトを抑制する手法として, 亜鉛極の表面改質, 電解液への添加剤の使用, イオン交換膜の使用, 電解液流動などが検討されている (Xu and Wu, 2022). このうち, 電解液流動によるデンドライト抑制は, 電解液中のジンケートイオンの濃度分布を均一化することで, デンドライトの析出を抑制すると同時に, 副生成物の発生や空気極からの電解液の蒸発などの課題も同時に解決できる手法であり, これを採用する電池として, 電池外部に設置したポンプにより電解液を流動させるフロー型亜鉛空気電池が考案されている (荒井, 2001) (Yu et al., 2020).

フロー型亜鉛空気電池を対象とした研究が進められており, Yu らは一定電流密度 (10 mA/cm^2) で充放電を繰り返した際の電池寿命が, 電解液流動なしで 900 サイクル (60 h), 電解液流量 7.5 mL/min において 4725 サイクル (315 h) となり, 電解液を流動させることでサイクル性能が向上することを実証している (Yu et al., 2020). また, フロー型亜鉛空気電池の実用化に向けては, 高速充電化や流動ポンプの低電力化が必須であることから, 各種動作条件の最適化も進められている. Khezri らは, 縦型のフロー型亜鉛空気電池における充電後の亜鉛極に対して, Ex-situ の SEM や EDX 分析を行い, 電流密度や電解液流速の最適条件を提案している (Khezri et al., 2023).

以上のように, フロー型亜鉛空気電池に関する既存研究は電池性能評価や亜鉛極の Ex-situ 分析が取り組まれている. 一方で, 高性能な電池動作に向けた動作条件の最適化には, オペランド観察による電解液流動条件での亜鉛極挙動の解明が必要となる. オペランド観察の 1 つとして, セル内部を非破壊かつ動作条件下で観察可能なオペランド X 線イメージングがある. オペランド X 線イメージングは, 電気化学測定と同時にセルの X 線透過像を撮影する手法であり, 充放電中の電池内部現象を分析することが可能である (雨宮, 石井, 2021). また, Yufit らは従来の電解液が静止した亜鉛空気電池に対しオペランド X 線イメージングを実施し, 電極表面形状が不均一な部分からデンドライトが成長し始めること, 充電時の電流密度が高いほどデンドライトの形成時間は短く, 長くデンドライトが析出することを明らかにした (Yufit et al., 2019). 一方で, フロー型亜鉛空気電池に対するオペランド X 線イメージングは行われておらず, 電解液流動条件下における亜鉛極挙動は解明されていない. また, 電解液流動は気泡の除去により電池性能に影響を与えると予想される.

そこで本研究では, フロー型亜鉛空気電池の充電時における亜鉛極挙動ならびに電池内部の気泡挙動の解明を目的として, 亜鉛極のオペランド X 線イメージングを実施した. また, 充電時の電解液流動条件ならびに充電速度を変えることで, 電解液流動が亜鉛極挙動ならびに気泡挙動に与える影響を検討した.

2. 実験手法

本研究では, 前述の通り, フロー型亜鉛空気電池における充電時の亜鉛極挙動ならびに電池内部の気泡挙動の解明を目的として, 亜鉛極のオペランド X 線イメージングを実施した. 本章では本研究に用いた亜鉛空気電池の構成・作製方法及びオペランド X 線イメージングの手法について述べる.

2・1 電解液調製

電解液には、水酸化カリウム水溶液 (KOH aq.) を使用し、濃度は室温導電率が最大となる 6 mol/L とした (Gilliam et al., 2007). 電解液の調製は、超純水に KOH ペレット (東京化成工業, 純度 85 %) を加え、マグネチックスターラー (アズワン, RSH-1DN) により攪拌し溶解させることで行った. また、充電試験を実施するにあたり、電解液中に亜鉛イオンが必要である. そこで、酸化亜鉛を電解液中に飽和溶解させた. 前述の KOH aq. に酸化亜鉛粉末 (林純薬工業) を飽和量の 1.5 倍量加え、マグネチックスターラーにより 1 週間攪拌を行った後、遠心分離機 (Eppendorf, 5424R) による沈殿物の分離を行い、上澄み液をフィルター付きピストンによりろ過することで酸化亜鉛が飽和溶解した KOH aq. を調製した.

2・2 空気極作製

本研究では、カーボンペーパー (Toray, TGP-H-090) でできたガス拡散層 (Gas Diffusion Layer, GDL) の上に $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ (LCCO) 触媒層を付着させた空気極を使用した (林, 正代, 2010).

触媒層の作製では、出発原料である $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (富士フィルム和光, 純度 98.5 %), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (富士フィルム和光, 純度 98.0 %), $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (富士フィルム和光, 純度 99.9 %), 無水クエン酸 (林純薬工業) を秤量後、100 mL 程度の超純水と混合し、クエン酸硝酸塩水溶液を調製した. 調製した水溶液を、ロータリーエバポレーター (EYELA, N-1300) を用いて蒸留し、80 °C にて 4 時間かけてゾル化した. 調製したゾルを 12 時間真空引きすることで余分な水分を蒸発させ、クエン酸前駆体を得た. 得られたクエン酸前駆体をドラフトチャンバー内で電気炉 (日陶科学, MINI-BS1) にて 700 °C で 2 時間焼成することで、LCCO 触媒を得た. その後、LCCO 触媒をマグネティックめのう乳鉢で 2 時間破碎することで、LCCO 触媒粉末を得た. $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ は XRD (Rigaku, miniflex) により、所定の結晶相であることを確認した.

LCCO 触媒粉末に、導電助剤としてカーボンブラック (Vulcan XC 72), バインダーとして PTFE (Fluon AD911E, 固形分 61 %), 溶媒としてエタノール (富士フィルム和光, 含量 99.5 %) を加え攪拌した. 得られた混合スラリーを、アルミ板を底に置いた金属シャーレに流し込み、60 °C に加熱することでアルミ板上にスラリーの固形分を均一に堆積させた. 触媒層が乗ったアルミ板の上に GDL を乗せ、ホットプレス装置 (NPa システム, PCH-100-DAH) により 4.6 MPa, 340 °C で 20 分間加熱加圧することで触媒層を GDL 上に転写させ、空気極を作製した.

2・3 オペランド X 線イメージング

図 1 にオペランド X 線イメージングの模式図を示す. 高分解能 X 線顕微鏡 (Rigaku, nano3DX) 内に電解液流動系を組み込み、充電試験機を接続することにより、亜鉛極のオペランド X 線イメージングを実施した. 表 1 に X 線撮影条件を示す. X 線源には高強度 X 線を発生できる回転陰極型装置を使用し、ターゲット金属には透過力の強い短波長の X 線を発生可能なモリブデンを使用した. 電解液流動系はセルにチューブを接続し、ポンプによ

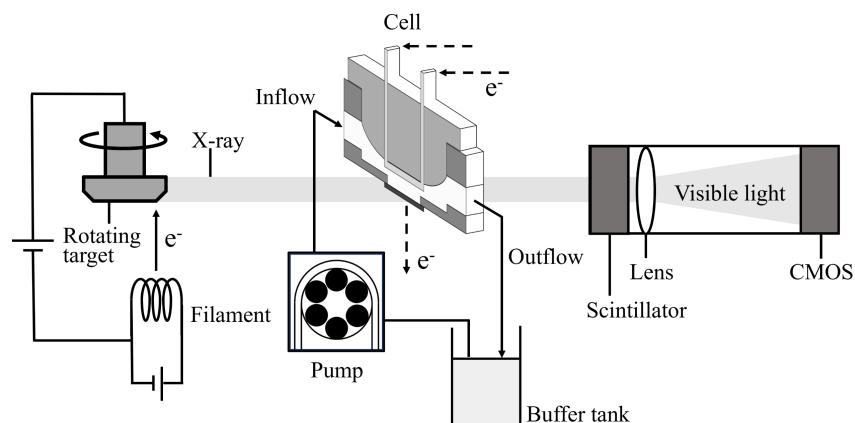


Fig.1 Schematic diagram of X-ray imaging. X-rays generated by an X-ray source are irradiated to the cell, and the intensity of the X-rays transmitted through the cell is detected.

Table 1 X-ray imaging conditions.

X-ray generator target metal	Molybdenum
Acceleration voltage / Applied current	50 kV / 24 mA
Frame rate	7.5 frame/min
Pixel size	2.16 μm
Exposure	6 sec

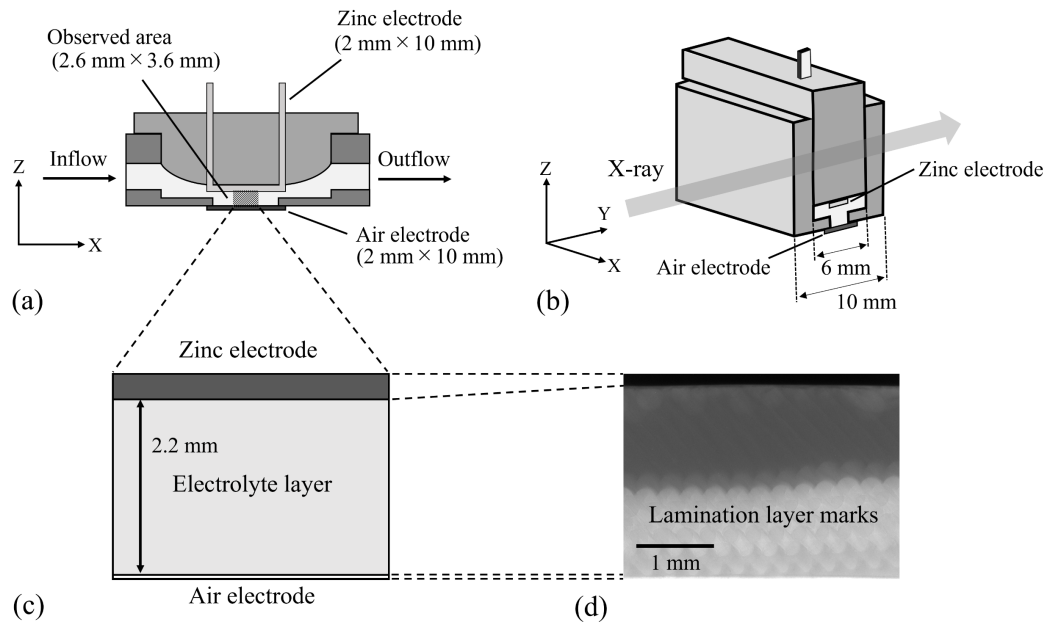


Fig.2 Schematic diagram of cell (a) front (b) diagonal direction for zinc-air flow battery, (c) the observation area for X-ray imaging. (d) X-ray imaging of zinc electrode after aging. Cell is consisted by a zinc electrode and an air electrode.

りバッファータンク内の電解液を循環させることにより構築した。ポンプはペリスタポンプ (ATTO, AC-2110II-2) を使用し、チューブは水酸化カリウムに対する耐性の高いポリ塩化ビニル製チューブを使用した。

図 2 (a) に作製したセルの正面方向、図 2 (b) に斜め方向の模式図を示す。セル容器は 3D プリンター (FLASHFORGE, Adventurer4, Creator3 Pro) により作製し、セル容器作製時のフィラメントには耐薬品性の高い ABS 樹脂を使用した。正極に空気極、負極に亜鉛板 (ニラコ, 純度 99.2%) を使用し、電極面積は空気極・亜鉛極ともに 2 mm x 10 mm とした。電極部の流路は、X 線透過方向の幅が 6 mm、エージング前の電極間距離が 2.2 mm となるよう設計を行った。また、セルの X 線透過方向の壁厚は 2 mm、セル底面の壁厚は 4 mm である。図 2 (c) にセル観察領域の模式図を示す。観察領域は図 2 (a) の斜線部であり、亜鉛極と電解液層を撮像領域とした。

充電試験はポテンショガルバナスタット (Admiral Instruments, Squidstat Plus) を用いて行った。空気極には集電体としてステンレス箔を接触させ、亜鉛板とステンレス箔にポテンショガルバナスタットを接続することで通電した。充電試験を行う前に、空気極のエージングを目的として電解液流速 30 mm/s、電流密度 50 mA/cm² 一定のもとで 1 時間放電を行った。図 2 (d) にエージング後の亜鉛極の X 線イメージを示す。上部の濃い黒色の部分が亜鉛極、大半を占める灰色の部分が電解液層、最下部のわずかに見える白く明るい部分が空気極である。各充電試験前に行ったエージング後の亜鉛極の観察結果に差は無く、充電試験前の亜鉛極は全て図 2 (d) と同様であった。また、電解液層の下部に丸い模様が観察されているが、これは差分画像による除去が困難な、セルを 3D プリンターで作製したことによるフィラメントの積層痕であり、充放電試験結果とは無関係なものである。エージング後、電解液流動条件 (流動なし, 20 mm/s) を変更し、一定電流密度 (50 mA/cm², 100 mA/cm²) において 50

mAh/cm²に達するまで充電試験を行った。ここで電解液流速 20 mm/s, 代表長さを流路方向の電極長さ 10 mm, 密度, 粘性係数を 1288.3 kg/m³, 1.65 mPa s としたとき (Kuznetsov et al., 2020), Re 数は 156 である。一般に乱流遷移の指標となる Re=2300 を大きく下回ることから, 電解液流動条件下において流路内は層流である。また, 流路入口部や電極端部などに 1.5mm 以下の微小な段差構造を有するが, その段差構造を代表長さとするときの Re 数は 25 未満であることから, 流路の段差構造が流れ場を乱す影響は極めて軽微である。

3. 実験結果と考察

電解液流動条件と充電速度を変更した条件において亜鉛極のオペランド X 線イメージングを実施し, 電解液流動が充電時の亜鉛極挙動ならびに気泡挙動に与える影響を検討した。

3・1 電解液流動が亜鉛極挙動ならびに気泡挙動に与える影響

電解液流動が亜鉛極挙動ならびに気泡挙動に与える影響を明らかにすることを目的とし, 電流密度 50 mA/cm² 一定で電解液流動条件 (流動なし, 20 mm/s) を変化させた充電試験を行った。

図 3 に, 電解液流動なし, 電流密度 50 mA/cm² で充電した際の, セル電圧の経時変化 (図 3 (a)) とオペラン

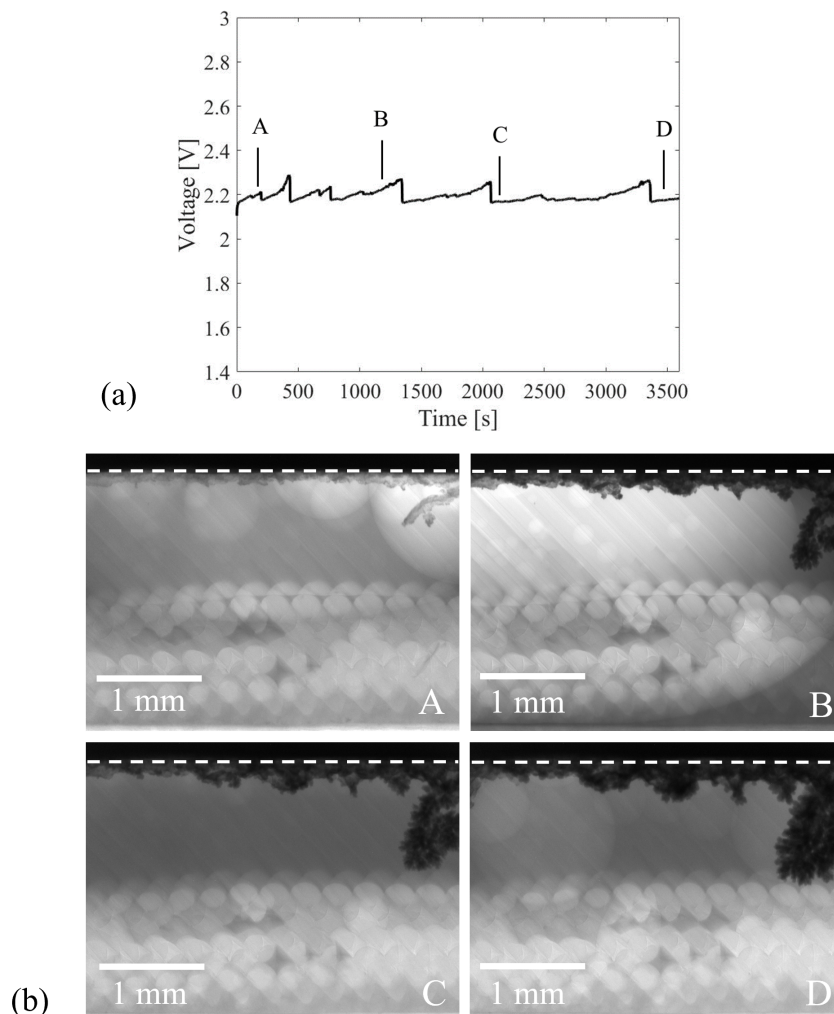


Fig.3 Operando X-ray imaging of zinc electrode at a current density of 50 mA/cm² and no flow. (a) V-T graph during X-ray imaging. (b) Zinc deposition after (A) 208 s, (B) 1200 s, (C) 2080 s, (D) 3480 s. Zinc was deposited in a dendrite structure, and overvoltage increased due to bubbles.

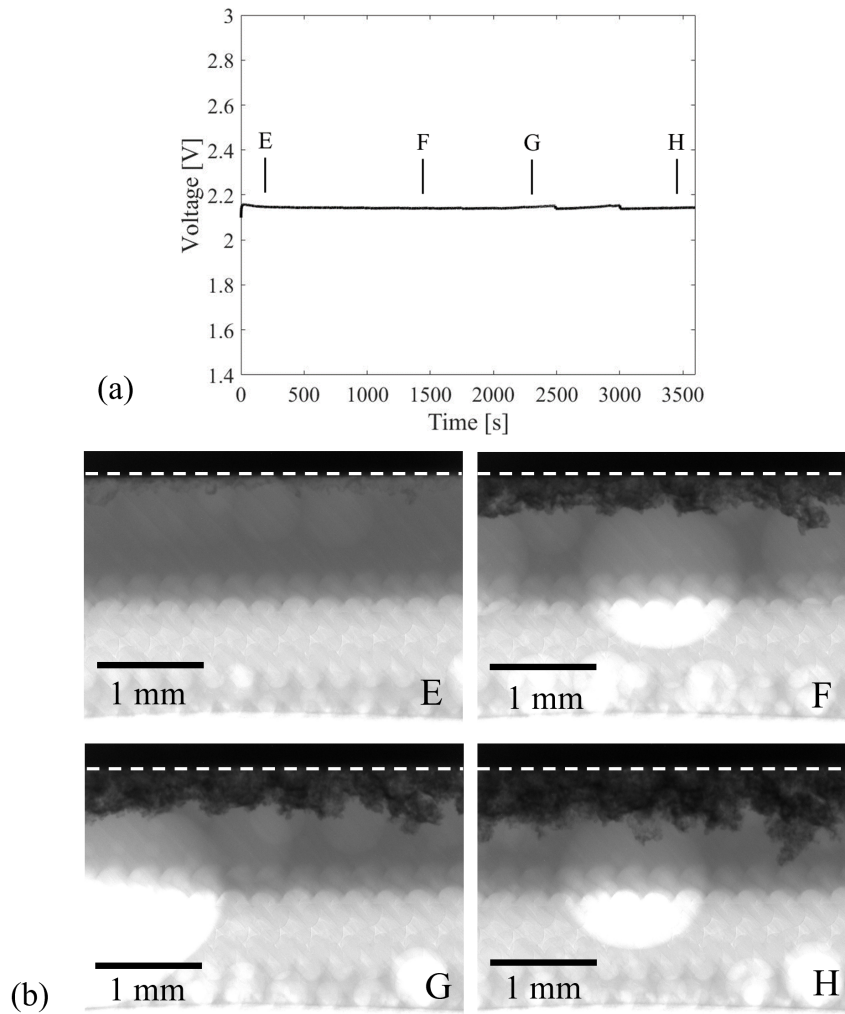


Fig.4 Operando X-ray imaging of zinc electrode at a current density of 50 mA/cm^2 and a flow velocity of 20 mm/s . (a) V-T graph during X-ray imaging. (b) Zinc deposition after (E) 208 s, (F) 1472 s, (G) 2280 s, (H) 3480 s. Uniform zinc deposition was achieved and overvoltage fluctuations were suppressed.

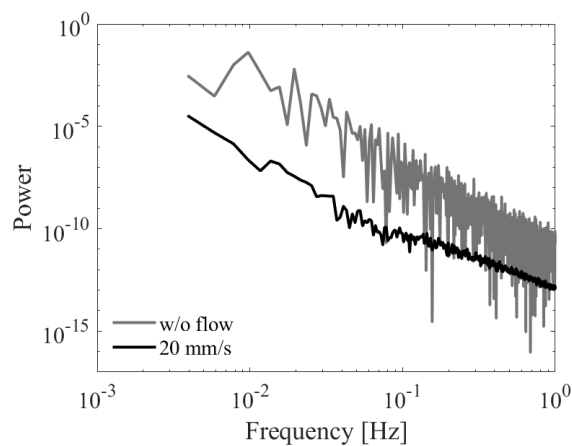


Fig.5 Power spectrum at a current density of 50 mA/cm^2 charge. Spectrum smaller at 20 mm/s flow velocity than w/o flow over entire frequency range.

ド X 線イメージ (図 3 (b)) を示す. 図 3 (b) 内の白色点線はエージング後, 充電試験前の亜鉛極の位置を示す. 亜鉛析出について, 図 3 (b) 右上部に示すとおり, 突出部が優先的にデンドライト構造で成長する様子が観察された. これは, 亜鉛析出時に亜鉛極表面付近のジンケートイオンが消費され, 濃度勾配が生じたことが原因であると考えられる. また, 充電初期 (A 点) から気泡が発生し, B 点では気泡の滞留とともに過電圧が 0.2 V 程度増加した. ここで発生した気泡は, 副反応である水の電気分解により発生した水素であると考えられる. 一方で, C 点では気泡がセルのわずかな傾斜により電極部の外に排出された際, 過電圧が低下する様子が観察された. このことから, 電圧変動の原因は気泡の滞留であり, 有効な反応表面積が減少し, 見かけの電流密度が上昇することにより過電圧が増加すると考えられる. 図 4 に, 電解液流速 20 mm/s, 電流密度 50 mA/cm² で充電した際の, セル電圧の経時変化 (図 4 (a)) とオペランド X 線イメージ (図 4 (b)) を示す. 亜鉛析出は流動なしでの充電時と比較して局所的な突出部が無く, 均一になった. これは, イオン濃度分布が電解液流動により均一化されたからであると考えられる. また, 電圧の時間変化が抑制された. これは, 電解液流動により気泡の排出が行われることで, 気泡の滞留および肥大化が抑制され, 反応表面積の減少による過電圧の増加が抑制されたからであると考えられる.

ここで, 電解液流動の有無による電圧変動の大きさを明確にすることを目的として, 各条件において得られた電圧の時間変化データに対し FFT を行い, 周波数分析を行った. 図 5 に電流密度 50 mA/cm² で充電した際に得られた電圧の時間変化データに対し, FFT を適用することで得られたパワースペクトルを示す. サンプル周波数

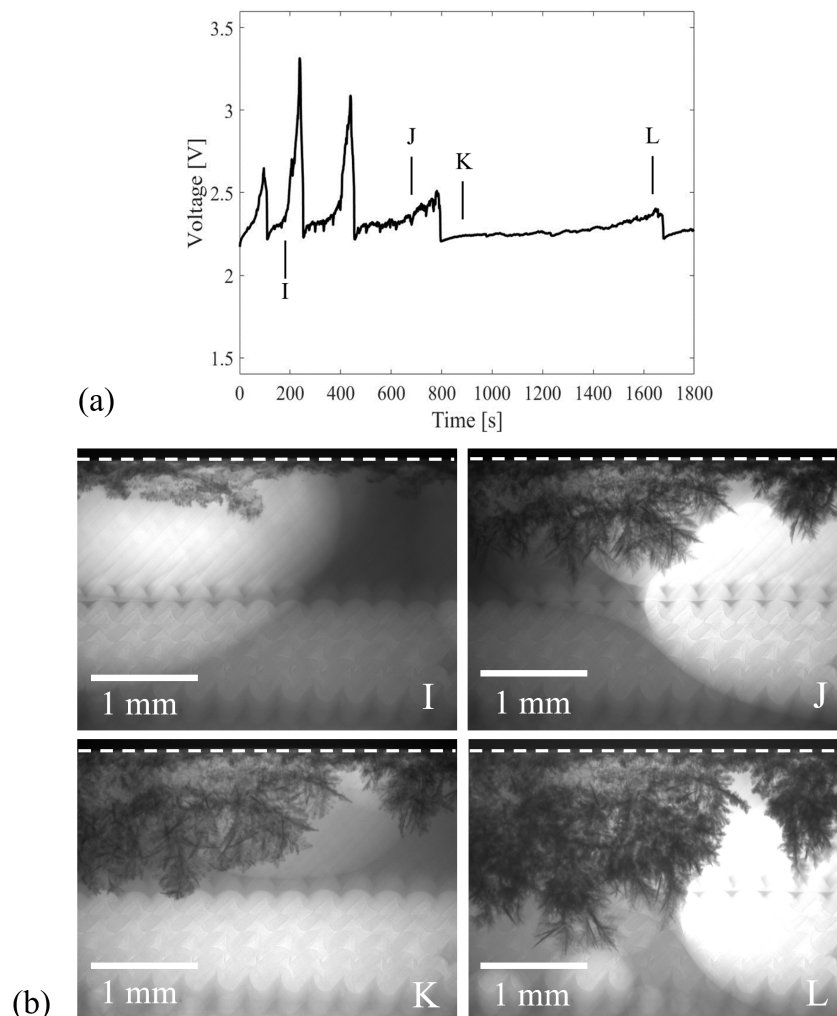


Fig.6 Operando X-ray imaging of zinc electrode at a current density of 100 mA/cm² and no flow. (a) V-T graph during X-ray imaging. (b) Zinc deposition after (I) 192 s, (J) 688 s, (K) 888 s, (L) 1640 s. Zinc was deposited in a dendrite structure, and overvoltage increased due to bubbles.

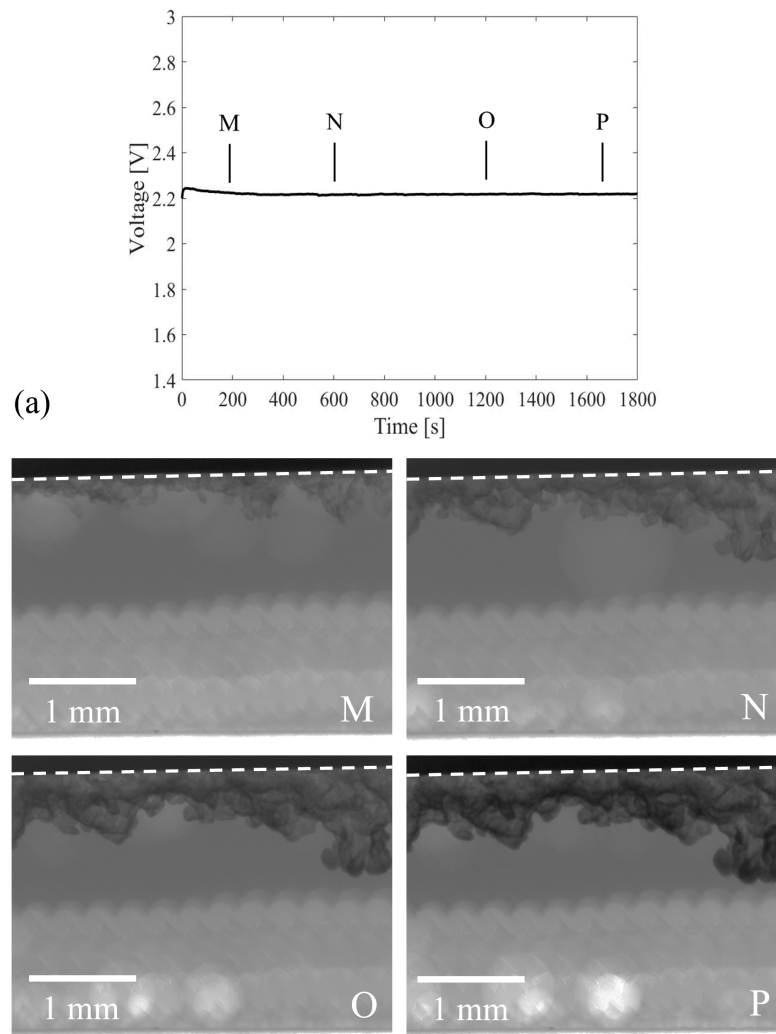


Fig.7 Operando X-ray imaging of zinc electrode at a current density of 100 mA/cm^2 and a flow velocity of 20 mm/s . (a) V-T graph during X-ray imaging. (b) Zinc deposition after (M) 192 s, (N) 600 s, (O) 1200 s, (P) 1640 s. Uniform and dense zinc deposition was achieved and overvoltage fluctuations were suppressed.

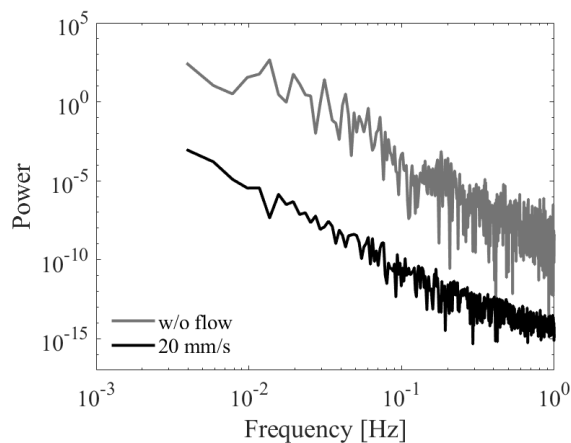


Fig.8 Power spectrum at a current density of 100 mA/cm^2 charge. Spectrum smaller at 20 mm/s flow velocity than w/o flow over entire frequency range.

は 1 Hz, サンプリング点数は 1024 点とした. 図 5 より, 周波数全域にわたって流速 20 mm/s におけるスペクトルが小さく, 電解液流動により電圧変動が抑制されていることが分かる. また, パワースペクトルは特定の周波数にピークを持たず, 高周波に向けて線形に減衰することから, 流動の有無にかかわらず電圧変動はピンクノイズであることが分かる. ピンクノイズは高周波数に向けてパワースペクトルが線形減衰するノイズのことであり, 充電電源や周辺機器への負荷特性であることから, 電圧変動がピンクノイズであることは電池充電回路に対して重要な設計指針となる.

3・2 高速充電時に電解液流動が亜鉛極挙動ならびに気泡挙動に与える影響

3.1 節の実験より, さらに高速充電を行った場合に電解液流動が亜鉛極挙動ならびに気泡挙動に与える影響の検討として, 電流密度 100 mA/cm² 一定で電解液流動条件 (流動なし, 20 mm/s) を変化させた充電試験を行った.

図 6 に, 電解液流動なし, 電流密度 100 mA/cm² で充電した際の, セル電圧の経時変化 (図 6 (a)) とオペランド X 線イメージ (図 6 (b)) を示す. 亜鉛析出について, デンドライトの成長速度が上がり, 充電後期 (L 点) での最大亜鉛析出高さが電流密度 50 mA/cm² での充電試験結果 (図 3 (b)) と比較して 0.8 mm 程度大きくなった. これは, 亜鉛イオンの消費速度が上がり, 濃度勾配が大きくなることが原因として考えられる. また, 電圧変動が電流密度 50 mA/cm² での充電試験結果 (図 3 (a)) と比較して大きくなり, 最大で 1 V 程度過電圧が増加した. これは, 気泡の成長速度が上昇し, 充電初期 (I 点) から気泡が活発に発生することにより, 直径 2 mm を超える気泡が多量に滞留したからと考えられる.

図 7 に, 電解液流速 20 mm/s, 電流密度 100 mA/cm² で充電した際の, セル電圧の経時変化 (図 7 (a)) とオペランド X 線イメージ (図 7 (b)) を示す. 亜鉛析出は流動なしでの充電時に析出したデンドライトが大幅に抑制され均一になり, 充電後期 (P 点) での最大亜鉛析出高さが図 6 (b) L 点と比較して 0.9 mm 程度小さくなった. さらに, 電流密度 50 mA/cm² での充電試験結果 (図 4 (b)) と比較して, 充電中期 (N 点) から析出の形態変化が小さくなり, 亜鉛析出部の X 線吸収量が増加したことから, 充電後期 (O, P 点) において亜鉛析出がより緻密になったと考えられる. また, 電圧の時間変化が大幅に抑制された.

ここで前節と同様に, 各条件において得られた電圧の時間変化データに対し FFT を行い, 周波数分析を行った. 図 8 に電流密度 100 mA/cm² で充電した際に得られた電圧の時間変化データに対し, FFT を適用することで得られたパワースペクトルを示す. サンプリング周波数は 1 Hz, サンプリング点数は 1024 点とした. 図 8 より, 電流密度 50 mA/cm² 時と同様, 周波数全域にわたって流速 20 mm/s におけるスペクトルが小さく, 電解液流動により, 前述の低電流密度条件と同様に, 電圧変動が抑制されていることが分かる. また, パワースペクトルについても低電流密度条件と同様にピンクノイズである.

充電試験を総じて, 電解液流動の有無によって, 亜鉛極挙動ならびに気泡挙動が大きく変化した. 電解液流動がない場合, 亜鉛はデンドライト構造で析出し, 高電流密度条件においてはデンドライトの成長速度が増加した. 一方で, 電解液流動がある場合, 亜鉛は緻密で均一な析出になった. これは, ジンケートイオンの濃度分布が電解液流動により均一化され, デンドライトの析出が抑制されたことが理由として推測される. また, 電解液流動がある場合, 電圧変動が抑制された. これは, 気泡の滞留による過電圧増加が電解液流動により抑制されたからだと考えられる.

4. 結 言

亜鉛空気電池は大容量と高入出力に対応する次世代定置用二次電池として実用化が期待されているが, 実用化に向けた課題として, 充電時の亜鉛の不均一な析出とそれによる電池の不可逆動作ならびに副反応による気泡発生が挙げられる. 不均一な亜鉛析出を抑制する方法として, 電池内部の電解液を流動させるフロー型亜鉛空気電池が提案されているが, その溶解析出挙動は明らかにされておらず, 電池動作中の亜鉛極の溶解析出挙動の観察を通じた特性解明が必須である.

そこで本研究では, フロー型亜鉛空気電池の充電時における亜鉛極の析出挙動ならびに電池内部の気泡挙動の解明を目的として, 電解液流動条件ならびに充電速度を変えた, オペランド X 線イメージングを実施した.

その結果、電解液流動なしで充電を行うと、亜鉛はデンドライト構造で析出し、高電流密度条件ではデンドライトの成長速度が増加するが、電解液を流動させて充電を行うと、デンドライト成長が抑制され、電流密度に関わらず緻密な亜鉛析出になることが示された。また、電解液流動がない場合、発生した気泡が電極表面に付着／滞留し、反応表面積の減少により過電圧が増加するのに対し、電解液流動がある場合、気泡の付着／滞留が抑制されることで過電圧の増加が抑制され、安定した電気負荷の下で充電が可能となることが明らかになった。

謝 辞

本研究は JSPS 科研費 22H01412 の助成を受けたものです。

文 献

- 雨宮慶幸, 石井順太郎, *Operando* 計測の展開, 計測と制御, Vol.60, No.3 (2021), pp.173-175.
- 荒井創, 亜鉛-空気電池の開発動向, 資源と素材, Vol.117, No.3 (2001), pp.177-182.
- 電気化学会 電池技術委員会編, 電池ハンドブック (2010), p.205.
- 福島敏, 電力系統における蓄電池利用・制御技術の最新動向, 電気学会論文誌 B (電力・エネルギー部門誌), Vol.137, No.10 (2017), pp.644-647.
- Gilliam, R. J., Graydon, J. W., Kirk, D. W. and Thorpe, S. J., A review of specific conductivities of potassium hydroxide solutions for various concentrations and temperatures, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 32, Issue.3 (2007), pp.359-364.
- 原田良夫, 電力貯蔵用ナトリウム・硫黄電池への溶射電極皮膜の適用とその評価, *高温学会誌*, Vol.37, No.5 (2011), pp.257-263.
- 林政彦, 正代尊久, 金属-空気二次電池の現状と展望, *Electrochemistry*, Vol.78, No.6 (2010), pp. 529-539.
- He, Y., Cui, Y., Shang, W., Zhao, Z. and Tan, P., Insight into potential oscillation behaviors during Zn electrodeposition: Mechanism and inspiration for rechargeable Zn batteries, *Chemical Engineering Journal*, Vol.438 (2022), DOI: 10.1016/j.cej.2022.135541.
- 石井陽祐, 川崎晋司, 自然エネルギー利用拡大のための大型蓄電池開発, *日本 AEM 学会誌*, Vol.24, No.4 (2016), pp.281-286.
- Khezri, R., Motlagh, S. R., Etesami, M., Mohamad, A. A., Pornprasertsuk, R., Oлару, S. and Kheawhom, S., High current density charging of zinc-air flow batteries: Investigating the impact of flow rate and current density on zinc electrodeposition, *Applied Energy*, Vol.348 (2023), DOI: 10.1016/j.apenergy.2023.121564.
- Kuznetsov, K. I., Skorodumov, S. V. and Granchenko, P. P., Measurements of the Dynamic Viscosity and Density of KOH Solutions at Atmospheric Pressure, *High Temperature*, Vol.58, No.6 (2020), pp.806-811.
- Liu, J., Hu, J., Deng, Q., Mo, J., Xie, H., Liu, Z., Xiong, Y., Wu, X. and Wu, Y., Aqueous Rechargeable Batteries for Large-scale Energy Storage, *Israel Journal of Chemistry*, Vol.55, Issue.5 (2015), pp.521-536.
- Lu, W., Xie, C., Zhang, H. and Li, X., Inhibition of Zinc Dendrite Growth in Zinc-Based Batteries, *ChemSusChem*, Vol.11, Issue.23 (2018), pp.3996-4006.
- Mitha, A., Yazdi, A. Z., Ahmed, M. and Chen, P., Surface Adsorption of Polyethylene Glycol to Suppress Dendrite Formation on Zinc Anodes in Rechargeable Aqueous Batteries, *ChemElectroChem*, Vol.5, Issue.17 (2018), pp.2409-2418.
- 西田尚功, 田部豊, 善当哲也, 日原颯也, 近久武美, レドックスフロー電池における構造・運転条件影響の集約主要因子を用いた性能評価, *日本機械学会論文集*, Vol.86, No.888 (2020), DOI: 10.1299/transjsme.20-00108.
- Xu, Z. and Wu, M., Toward Dendrite-Free Deposition in Zinc-Based Flow Batteries: Status and Prospects, *Batteries*, Vol. 8 (2022), DOI: 10.3390/batteries8090117.
- Yi, J., Liang, P., Liu, X., Wu, K., Liu, Y., Wang, Y., Xia, Y. and Zhang, J., Challenges, mitigation strategies and perspectives in development of zinc-electrode materials and fabrication for rechargeable zinc-air batteries, *Energy & Environmental Science*, Issue.11 (2018), pp.3075-3095.
- Yu, W., Shang, W., Xiao, X., Tan, P., Chen, B., Wu, Z., Xu, H. and Ni, M., Achieving a stable zinc electrode with ultralong cycle life by implementing a flowing electrolyte, *Journal of Power Sources*, Vol.453 (2020), DOI: 10.1016/j.jpowsour.2020.227856.
- Yufit, V., Tariq, F., Eastwood, D. S., Biton, M., Wu, B., Lee, P. D. and Brandon, N. P., *Operando* Visualization and Multi-scale

References

- Amemiya, Y. and Ishii, J., Operando keisoku no tenkai, Journal of the Society of Instrument and Control Engineers, Vol.60, No.3 (2021), pp.173-175 (in Japanese).
- Arai, H., Recent Progress on Zinc-Air Batteries, Shigen-to-Sozai, Vol.117, No.3 (2001), pp.177-182 (in Japanese).
- Fukushima, S., Trends of Application and Control Technology of Battery Energy Storage for Power Systems, IEEJ Transactions on Power and Energy, Vol.137, No.10 (2017), pp.644-647 (in Japanese).
- Gilliam, R. J., Graydon, J. W., Kirk, D. W. and Thorpe, S. J., A review of specific conductivities of potassium hydroxide solutions for various concentrations and temperatures, International Journal of Hydrogen Energy, Volume 32, Issue.3 (2007), pp.359-364.
- Harada, Y., An Application of Thermally Sprayed Electrode Coatings Applied to Sodium-Sulfur Battery Cell Containers for Storing Electrical Power and Their Evaluation, JOURNAL OF HIGH TEMPERATURE SOCIETY, Vol.37, No.5 (2011), pp.257-263 (in Japanese).
- Hayashi, M. and Shodai, T., kinzoku-kuuki nizidenchi no genzyou to tenbou, Electrochemistry, Vol.78, No.6 (2010), pp. 529-539 (in Japanese).
- He, Y., Cui, Y., Shang, W., Zhao, Z. and Tan, P., Insight into potential oscillation behaviors during Zn electrodeposition: Mechanism and inspiration for rechargeable Zn batteries, Chemical Engineering Journal, Vol.438 (2022), DOI: 10.1016/j.cej.2022.135541.
- Ishii, Y. and Kawasaki, S., Development of Large Scale Batteries for Renewable Energy Storage Systems, Journal of the JSAEM, Vol.24, No.4 (2016), pp.281-286 (in Japanese).
- Khezri, R., Motlagh, S. R., Etesami, M., Mohamad, A. A., Pornprasertsuk, R., Olaru, S. and Kheawhom, S., High current density charging of zinc-air flow batteries: Investigating the impact of flow rate and current density on zinc electrodeposition, Applied Energy, Vol.348 (2023), DOI: 10.1016/j.apenergy.2023.121564.
- Kuznetsov, K. I., Skorodumov, S. V. and Granchenko, P. P., Measurements of the Dynamic Viscosity and Density of KOH Solutions at Atmospheric Pressure, High Temperature, Vol.58, No.6 (2020), pp.806-811.
- Liu, J., Hu, J., Deng, Q., Mo, J., Xie, H., Liu, Z., Xiong, Y., Wu, X. and Wu, Y., Aqueous Rechargeable Batteries for Large-scale Energy Storage, Israel Journal of Chemistry, Vol.55, Issue.5 (2015), pp.521-536.
- Lu, W., Xie, C., Zhang, H. and Li, X., Inhibition of Zinc Dendrite Growth in Zinc-Based Batteries, ChemSusChem, Vol.11, Issue.23 (2018), pp.3996-4006.
- Mitha, A., Yazdi, A. Z., Ahmed, M. and Chen, P., Surface Adsorption of Polyethylene Glycol to Suppress Dendrite Formation on Zinc Anodes in Rechargeable Aqueous Batteries, ChemElectroChem, Vol.5, Issue.17 (2018), pp.2409-2418.
- Nishida, T., Tabe, Y., Zento, T., Hihara, S. and Chikahisa, T., Performance evaluation of redox flow batteries using major parameters summarizing effects of structure and operation conditions, Transactions of the JSME (in Japanese), Vol.86, No.888 (2020), DOI: 10.1299/transjsme.20-00108.
- The Committee of Battery Technology ed., Denchi Handbook (2010), p.205 (in Japanese).
- Xu, Z. and Wu, M., Toward Dendrite-Free Deposition in Zinc-Based Flow Batteries: Status and Prospects, Batteries, Vol. 8 (2022), DOI: 10.3390/batteries8090117.
- Yi, J., Liang, P., Liu, X., Wu, K., Liu, Y., Wang, Y., Xia, Y. and Zhang, J., Challenges, mitigation strategies and perspectives in development of zinc-electrode materials and fabrication for rechargeable zinc-air batteries, Energy & Environmental Science, Issue.11 (2018), pp.3075-3095.
- Yu, W., Shang, W., Xiao, X., Tan, P., Chen, B., Wu, Z., Xu, H. and Ni, M., Achieving a stable zinc electrode with ultralong cycle life by implementing a flowing electrolyte, Journal of Power Sources, Vol.453 (2020), DOI: 10.1016/j.jpowsour.2020.227856.
- Yufit, V., Tariq, F., Eastwood, D. S., Biton, M., Wu, B., Lee, P. D. and Brandon, N. P., Operando Visualization and Multi-scale Tomography Studies of Dendrite Formation and Dissolution in Zinc Batteries, Joule, Vol.3, Issue.2 (2019), pp.485-502.