

ニッケル亜鉛電池の 充放電特性と劣化抑制技術

Charge-discharge characteristics and technology for deterioration control of nickel-zinc battery

西村 拓也 *Takuya Nishimura* 櫛部 有広 *Kunihiro Kushibe*

柴原 敏夫 *Toshio Shibahara* 田村 宜之 *Noriyuki Tamura*

事業戦略統括部 先端技術研究開発センター

1. 概要

ニッケル亜鉛(Ni-Zn)電池は、水系アルカリ電解液を用いた安全性の高い二次電池でありながら、理論エネルギー密度が 347 Wh/kg と高い。また安価で豊富な資源である亜鉛を主原料としており、且つ原理的にリサイクルが可能で環境負荷も小さいことから、当社では鉛蓄電池代替の次世代蓄電池として、自動車および産業用途に向けた開発を進めてきた。

Ni-Zn 電池は、亜鉛極のデンドライト成長による内部短絡の発生や形態変化による劣化が課題として知られている。我々は、新たなセパレータ技術や電解液添加剤、負極バインダを検討することで、これら劣化を抑制し、寿命性能を改善した。開発した Ni-Zn 電池は、産業用途の評価条件で性能を評価した結果、鉛蓄電池を上回る優れた充放電特性と、鉛蓄電池と同等の寿命性能を示した。

Nickel-zinc (Ni-Zn) batteries are secondary batteries using water-based alkaline electrolyte with high safety and have theoretical energy density of 347 Wh/kg. They use zinc as anode material, which is a cheap and abundant metal. Also, they are able to be recycled in principle and have a low impact on the environment. Accordingly, we have been developing them for automobile and industrial use.

Ni-Zn batteries have issues with cyclability resulting from internal short circuits caused by dendritic zinc and/or anode degradation caused by morphological change. We improved them in cyclability by adapting our new technologies such as separators, electrolyte additives, and binder for zinc anode. The performance of the developed Ni-Zn battery was evaluated under the test conditions for industrial use, and the results showed charge-discharge characteristics were superior to lead-acid batteries and cycle life performance equivalent to that of lead-acid batteries.

2. 技術の特長

- ・ニッケル亜鉛(Ni-Zn)電池は水系アルカリ電解液を用いており、安全性が高い
- ・亜鉛極に対する新たな劣化抑制技術により、鉛蓄電池と同等の寿命性能を実現
- ・鉛蓄電池を上回る充電・放電性能を有し、高入出力用途への適用が可能

3. 開発の経緯

鉛蓄電池は、自動車のエンジン始動や補機用、無人搬送車等の電源、UPS 等のバックアップ電源として広く用いられてきた。近年、小型・軽量でエネルギー密度の高いリチウムイオン電池が様々な市場で普及拡大しているが、可燃性の有機電解液を使用するため、安全性には課題がある。そこで当社は、新たな蓄電池として、水系アルカリ電解液を用い、理論エネルギー密度が 347 Wh/kg と高いニッケル亜鉛(Ni-Zn)電池に着目し、自動車および産業用途に向けて開発を進めてきた。

Ni-Zn 電池は、オキシ水酸化ニッケルを主とする正極と、安価で豊富な資源である亜鉛を用いた負極(亜鉛

極)から構成される。このためニッケル水素電池と同様の工程で原理的にリサイクルが可能で、環境負荷も小さい。一方で充放電に伴い、亜鉛極ではアルカリ電解液への亜鉛酸イオンの溶解と亜鉛析出反応が進行し、デンドライト成長による内部短絡の発生や形態変化による劣化が課題である¹⁻³⁾。これに対し、我々は新たなセパレータ技術や電解液添加剤、負極バインダを検討することで、劣化を抑制し、寿命性能を改善した。

本報告では、開発した Ni-Zn 電池の充放電特性を産業用途で使用される制御弁式鉛蓄電池と比較して評価した結果、および同電池の寿命性能について評価した結果について報告する。

4. 技術内容

評価した電池の仕様を表 1 に示す。開発した Ni-Zn 電池は、負極(亜鉛極)と電解液に、それぞれ新たに検討したバインダ材料と添加剤を適用した。またセパレータには、不織布と微多孔膜を重ねた二重構造を採用した。評価した Ni-Zn 電池の 20 時間率容量は 8.6 Ah である。比較に用いた蓄電池は当社製の制御弁式鉛蓄電池であり、無人搬送車などの移動体電源として、充放電を繰り返すサイクルユース向け市場に展開しているものである。

表 1 評価電池の仕様

項目		Ni-Zn電池	制御弁式鉛蓄電池
構成材料	正極	オキシ水酸化ニッケル	二酸化鉛
	負極	亜鉛	鉛
	電解液	水酸化カリウム水溶液	希硫酸水溶液
	セパレータ	不織布+微多孔膜	不織布
電池仕様	20時間率容量	8.6 Ah	38 Ah
	公称電圧	1.65 V	12 V
	寸法(幅×長さ×高さ)	77×20×90 mm	165×197×170 mm
	重量	0.2 kg	15 kg

放電性能は、表 2 に記載の条件で、環境温度 25 °Cにて評価した。Ni-Zn 電池の放電性能は、20 時間率(0.05CA)容量に対して放電電流を 0.2 CA と 1 CA に変化させたときの容量維持率で評価した。ここで「CA」とは電流の大きさを表し、20 時間率放電容量を 1 時間で放電する電流を 1CA とする。例えば、20 時間率放電容量が 8.6 Ah の場合、1 CA は 8.6 A を示す。各放電電流における鉛蓄電池の容量維持率を 1 としたときの、Ni-Zn 電池の放電性能を図 1 に示す。Ni-Zn 電池は、鉛蓄電池に対して 0.2 CA 放電時は 1.1 倍、1 CA 放電時では 1.7 倍以上の放電性能を示した。以上のことから、Ni-Zn 電池は大電流放電性能に優れることが確認された。

表 2 放電性能の評価条件

項目		Ni-Zn電池	制御弁式鉛蓄電池
充電	方式	定電流定電圧	
	電流	0.3 CA	0.3 CA
	設定電圧	1.9 V	14.7 V
	終止条件	充電電流が0.05CAまで減衰	総充電時間が8時間
放電	方式	定電流	
	電流	0.05, 0.2, 1 CA	
	終止電圧	1.1 V	10.5 V (0.05 CA) 10.2 V (0.2 CA) 9.6 V (1 CA)

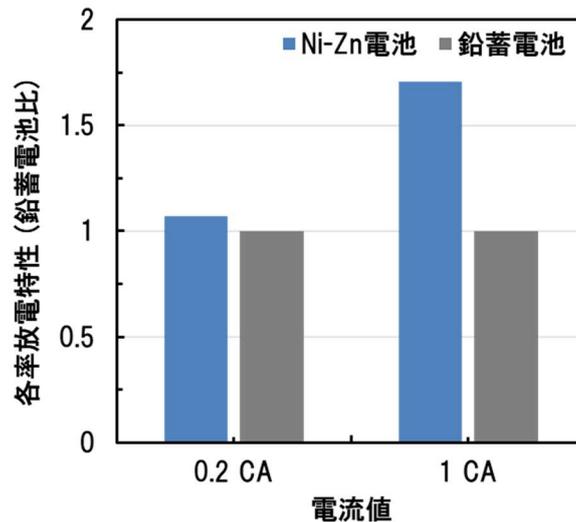


図1 開発したNi-Zn電池と鉛蓄電池の放電性能

0.2 CA または 1 CA 放電時における鉛蓄電池の容量維持率をそれぞれ1とする。

充電性能は、所定の条件で充電した際の充電時間と、充放電効率(%)で評価した。ここで充放電効率とは、充電容量に対する放電容量の比を百分率で表す。充電時間はより短いほど、充電電気量の損失が小さく充放電効率はより100%に近いほど、充電性能に優れることを示している。評価条件および充電性能を表3に示す。定電流0.3 CAで充電後、定電圧で充電電流が0.05 CAに減衰する(20時間率容量に対する充電電気量が100%)まで充電した場合、充電時間はNi-Zn電池、鉛蓄電池ともに3.8時間であるが、放電容量は20時間率容量に対してNi-Zn電池が100%、鉛蓄電池は96%であり、この時の充放電効率は、Ni-Zn電池が100%、鉛蓄電池が96%であった。また、鉛蓄電池を20時間率容量に対して110%まで充電した場合は、充電時間に8時間を要し、放電容量は99%、充放電効率は90%であった。以上の結果から、Ni-Zn電池は鉛蓄電池に対して充放電効率が良く、短時間で充電できることから、充電性能に優れることが確認された。

表3 評価条件およびNi-Zn電池と鉛蓄電池の充電性能

項目		Ni-Zn電池	鉛蓄電池		
評価条件	充電	方式	定電流定電圧		
		電流	0.3 CA		
		設定電圧	1.9 V	14.7 V	14.7 V
		終止条件	充電電気量100%	充電電気量100%	充電電気量110%
	放電	方式	定電流		
		電流	0.05 CA		
		終止電圧	1.1 V	10.5 V	10.5 V
充電性能 評価結果	充電時間(h)	3.8 h	3.8 h	8.0 h	
	放電容量(/20時間率容量)	100%	96%	99%	
	充放電効率	100%	96%	90%	

Ni-Zn電池の寿命性能は、環境温度25℃の充放電サイクル試験で評価した。充電は表2記載の同じ条件、放電は定電流0.3 CAで1.1 Vまで放電する定電流方式で、初回放電容量を100%として容量維持率が60%に達するまでサイクルした。Ni-Zn電池のサイクル寿命特性を図2に示す。図2の横軸はサイクル数、第1縦軸は初回放電容量に対する容量維持率、第二軸は充放電効率を示す。また当社製鉛蓄電池の寿命性能の一例として、定電流0.2 CAで14.7 Vまで充電後、14.7 V定電圧充電を含む総充電時間が8時間となるまで充電し、定電流0.3 CA

で 10.2V まで放電した場合のサイクル寿命特性⁴⁾を図 2 に併せて示す。開発した Ni-Zn 電池は、亜鉛極に適用した亜鉛に対する相互作用力の強いバインダ材料や、電解液に適用した亜鉛酸イオンの溶出抑制効果をもつ有機添加剤、また不織布と微多孔膜を重ねた二重のセパレータ構造を適用した効果により、充放電効率が 470 サイクルまで平均して 99.9 % であり、従来課題とされていた亜鉛極のデンドライト成長による内部短絡の発生¹⁻³⁾を抑制した。寿命性能は、本技術を用いない Ni-Zn 電池に比べて約 1.4 倍の 485 サイクルで容量維持率 60 % となり、鉛蓄電池と同等を示すことが確認された。

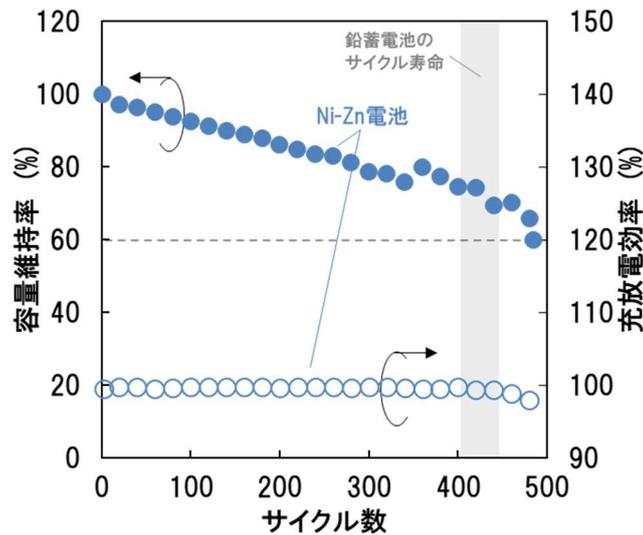


図 2 Ni-Zn 電池のサイクル寿命特性

鉛蓄電池のサイクル寿命性能は容量維持率が 60 % に達するサイクル数を示す。

5. 今後の展開

- ・ 量産化に向けた技術検証
- ・ 電池リサイクルを前提とした再生材料の適用検討

【参考文献】

- 1) Jiri Jindra :“Progress in sealed Ni-Zn cells, 1991-1995”, Journal of Power Sources, Vol.66, pp.15-25 (1997)
- 2) Jiri Jindra :“Sealed nickel-zinc cells”, Journal of Power Sources, Vol.37, pp.297-313 (1992)
- 3) R. Jain, et al. :“Development of long-lived high-performance zinc-calcium/nickel oxide cells”, Journal of Applied Electrochemistry, Vol.22, pp.1039-1048 (1992)
- 4) エナジーウィズ株式会社, 小型制御弁式鉛蓄電池製品カタログ, p.11

【関連特許】

- 特許第 7025097 号
特許第 7105525 号