

車載用途向けニッケル亜鉛電池の サイクル寿命特性

Cycle life characteristics of nickel-zinc battery for automotive applications

櫛部 有広 *Kunihiro Kushibe* 大沼 孟光 *Takamitsu Onuma*

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、欧州 ELV 指令等の環境規制に対するリスクもない。またニッケル水素電池で確立されたスキームを活用したりサイクルが原理的に可能なこと、亜鉛が安価で豊富な資源であることから、当社では自動車用途において、鉛蓄電池に代わる新たな始動・補機用電池として開発を進めてきた。

Ni-Zn 電池の課題の1つは寿命性能であるが、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し、寿命性能を改善した。開発した Ni-Zn 電池の始動・補機用途としての性能を評価した結果、CCA や 回生充電受入れ性能は鉛蓄電池と同等の特性を示した。また寿命性能は 75 °C 軽負荷寿命試験において鉛蓄電池の約 4 倍の性能を示した。

Nickel-zinc (Ni-Zn) batteries are secondary batteries using water-based alkaline electrolyte with high safety and no environmental risk in relation to the EU ELV Directive. They are able to be recycled in principle in the same manner as Ni-MH batteries. They use zinc as anode material, which is a cheap and abundant metal. Accordingly, we have been developing them for cars, especially used as starter and auxiliary batteries alternative to lead-acid batteries.

Cyclability is one of the issues of Ni-Zn batteries. We improved them in cyclability by adapting our new technologies such as separators, electrolyte additives, and binder for zinc anode. Our developed Ni-Zn battery offered no less CCA and charge acceptance performance than lead-acid batteries and approximately four times cyclability in light-load life test at 75 °C under evaluation for starter and auxiliary uses.

2. 技術の特長

- ・ニッケル亜鉛(Ni-Zn)電池は鉛や水銀を用いず、欧州 ELV 指令の環境規制のリスクがない
- ・独自の劣化抑制技術により高温耐久性が改善され、エンジンルームへの搭載が可能
- ・車載用途を模擬したサイクル寿命試験において、鉛蓄電池の約 4 倍の寿命を示す

3. 開発の経緯

車載用鉛蓄電池は、低コストながら、高温環境における耐久性や低温始動性能に優れている。しかし近年、無線経由通信に代表される車両通信技術の発展から、停車中や駐車中の電力負荷が増加する傾向にあり、より多くの電力を供給するための深度の大きな充放電に鉛蓄電池が対応できないケースが生じつつある。また環境への配慮から、欧州 ELV (End of Life Vehicle) 指令によって将来的に自動車への鉛使用が禁止される可能性がある。そこで当社では、鉛蓄電池に替わる新たな始動・補機用電池としてニッケル亜鉛(Ni-Zn)電池に着目し、開発を進めてきた¹⁾。

Ni-Zn 電池は、負極(亜鉛極)の性能劣化が課題として知られているが²⁻⁴⁾、始動・補機用としてエンジンル

ーム内への設置を想定した場合、環境温度は外気温やエンジンの輻射熱によって 70 °C 以上にもなり、高温下において性能劣化がさらに加速される懸念がある。

本報告では、開発した Ni-Zn 電池の、始動・補機用途としての性能水準を検証するため、車載向け規格に準拠した初期性能と寿命特性を評価し、当社製始動・補機用鉛蓄電池と比較した。

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 電池の構成材料は既報(1)の通りで、今回サイズの異なる 2 種類のセルを評価した。開発品 1 は鉛蓄電池 LN1 サイズを想定した単セル、開発品 2 は寿命性能試験後の電極観察の容易さから、開発品 1 よりも小さいサイズの単セルにて評価した。また、比較に用いた鉛蓄電池 LN1 は、始動・補機用として当社が販売しているものである。

表 1 評価電池の仕様

項目		Ni-Zn電池		鉛蓄電池
型式		開発品1	開発品2	LN1
電池	20時間率容量	45 Ah	8.6 Ah	50 Ah
	公称電圧	1.65 V	1.65 V	12 V
	寸法 (幅×長さ×高さ)	157×23×153 mm	77×20×90 mm	175×207×190 mm
	重量	1 kg	0.2 kg	13 kg

放電性能は JIS D 5301 に準拠したコールドクランキングアンペア (CCA) で評価した。これはエンジン始動を模擬した試験であり、性能差を明確化するため -18 °C の低温で評価する、始動用途で重要な指標である。また補機用途でも、高度化する電装品負荷に対応するため、低温出力性能として CCA が重視される。開発した Ni-Zn 電池の CCA 値を当社製始動・補機用の鉛蓄電池 LN1 のそれと比較した結果を図 1 に示す。評価には開発品 1 を用いた。開発した Ni-Zn 電池は、鉛蓄電池と同程度の CCA 値を示し、低温始動性能において鉛蓄電池を代替できることが確認された。

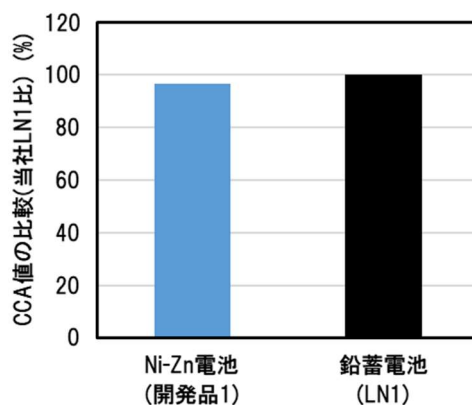


図 1 開発した Ni-Zn 電池(開発品 1)と、当社製始動・補機用鉛蓄電池 LN1 の CCA 値の比較
試験は JIS D 5301 に準拠。

充電性能は JIS D 5301 の充電受入性試験 2 に準拠した回生充電受け入れ性能で評価した。これは自動車の減速により生じる回生エネルギーをどれだけ電池に充電可能かを評価する試験である。Ni-Zn 電池の評価には開発品 1 を用いた。また、充電電圧を除き鉛蓄電池と同条件で試験し、充電電圧は電圧による影響を確認する

ため 1.85 V、1.88 V、1.90 V の 3 条件で試験した。開発した Ni-Zn 電池、および当社製鉛蓄電池 LN1 の回生充電受け入れ性能を図 2 に示す。縦軸は各電圧で充電した際の充電開始 10 分後の充電容量を示す。なお、図 2 における Ni-Zn 電池の充電電圧は鉛蓄電池と比較するため、単セル 8 直列換算値を記載した。開発した Ni-Zn 電池は、充電電圧が 15 V を超えると鉛蓄電池と同等以上の充電容量を示し、回生充電受け入れ性能においても鉛蓄電池を代替できることが確認された。

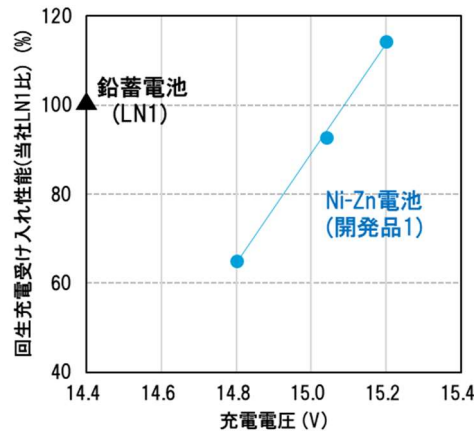


図 2 開発した Ni-Zn 電池(開発品 1)と当社製鉛蓄電池 LN1 の回生充電受け入れ性能
試験は JIS D 5301 充電受入性試験 2 に準拠。充電電圧は Ni-Zn 電池が 14.8 V、15.0 V、15.2 V
(単セル電圧 1.85 V、1.88 V、1.90 V を 8 直列に換算)、鉛蓄電池が 14.4 V とした。

寿命性能は軽負荷寿命試験で評価した。これは主に乗用車や軽商用車両の使われ方を模擬したサイクル寿命試験方法で、JIS D 5301 の軽負荷寿命試験に準拠し、定格コールドクランキング電流 I_{cc} で 30 秒間連続放電する際の、30 秒後の電圧が 7.2 V に到達するまでのサイクル数で評価した。環境温度は同規格で定める 40 °C に加え、エンジンルーム内の高温環境を想定した 75 °C でも評価した。Ni-Zn 電池の評価には開発品 2 を用いた。開発した Ni-Zn 電池、および当社製鉛蓄電池 LN1 の、軽負荷寿命試験における 30 秒後の電圧の推移を図 3 に示す。なお、図中の Ni-Zn 電池の充電電圧は鉛蓄電池と比較するため、単セル 8 直列を想定して計算し、記載した。40 °C における鉛蓄電池の軽負荷寿命性能を基準にすると、開発した Ni-Zn 電池は 40 °C で基準の 4 倍のサイクル寿命に達し、また 75 °C における鉛蓄電池の軽負荷寿命性能を基準にした場合においても、開発した Ni-Zn 電池は 75 °C で基準の 4 倍に達しており、鉛蓄電池を大幅に上回る軽負荷寿命性能が確認された。また、寿命性能試験後の電極観察により、開発した Ni-Zn 電池では従来の Ni-Zn 電池で見られる亜鉛極の形態変化やデンドライト析出が抑制されていることを確認した。

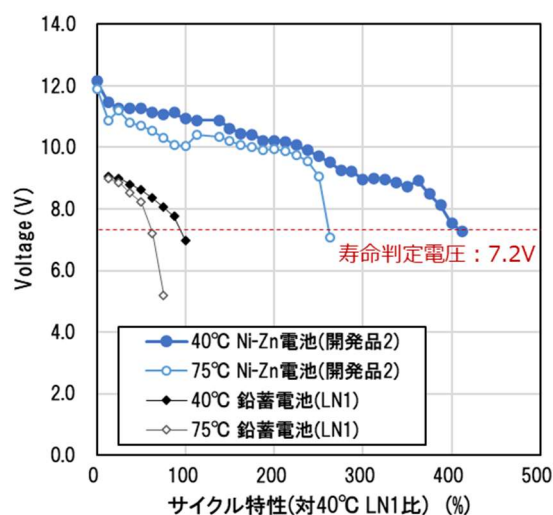


図3 開発したNi-Zn電池(開発品2)と当社製鉛蓄電池LN1の軽負荷寿命試験結果

JIS D 5301 軽負荷寿命試験に準拠し、定格コールドクランキング電流 I_{cc} で30秒間連続放電した際の、30秒後の電圧の推移をプロット。環境温度は40℃、75℃で評価。

5. 今後の展開

- ・量産化に向けた技術検証
- ・リサイクルを前提に再生材を適用した電池の開発

【参考文献】

- 1) 西村拓也 他：ニッケル亜鉛電池の充放電特性と劣化抑制技術，当社テクニカルレポート(2023)
- 2) Jiri Jindra：“Progress in sealed Ni-Zn cells, 1991-1995”，Journal of Power Sources, Vol.66, pp.15-25 (1997)
- 3) Jiri Jindra：“Sealed nickel-zinc cells”，Journal of Power Sources, Vol.37, pp.297-313 (1992)
- 4) 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)

【関連特許】

- 特許第 7025097 号
特許第 7105525 号