

亜鉛空気電池 (Z-HAB[®] : Hitz-Zinc Air Battery) の電池素子 (セル) の開発

Development of Hitz - Zinc Air Battery (Z-HAB[®]) Element



清水 岳 弘	Takehiro Shimizu	①
相澤 正 信	Masanobu Aizawa	②
亀山 和 也	Kazuya Kameyama	①
西浦 崇 介	Sousuke Nishiura	①
府金 慶 介	Keisuke Fugane	①

あ ら ま し

当社では、MW級の大型電力貯蔵（二次電池）システムの構築を目的として、新規亜鉛空気電池（Z-HAB[®] : Hitz-Zinc Air Battery）のコア部である電池素子（セル）の開発を進めている。開発の特徴は、従来の亜鉛空気電池（一次電池）の空気極に用いられていたカーボン原料の代わりに導電性酸化セラミックスのみを用いることとし、電池の大型化に適した円筒型デザインを採用し、製造法としては量産性・大型化に優れた湿式法を採用したことにある。導電性酸化セラミックスには、La系ペロブスカイト型酸化物を用いた。(La, Sr) (Mn, Fe) O_{3-x}を押し出成形法にて空気極支持管を作製し、その外表面に (La, Sr) (Co, Fe) O_{3-x}をスラリーコート法にて触媒層を成膜することで円筒型空気極を作製した。次に、銅ロッドを基盤とし亜鉛を電析コーティングすることで作製した負極を円筒型空気極の内側に設置した。電解液としてKOH濃度が4.5Mから7.0Mの範囲の水溶液を用いることで作製したHitz式の亜鉛空気電池は、運転温度90℃の条件下にて0.7Vで放電電流80mA/cm²、出力密度0.055W/cm²と高い放電特性を示した。また、500回の充放電サイクル試験を行い、劣化率は5%以下であることを確認した。

Abstract

Hitachi Zosen Corporation has invented a new Zn-air cell with the aim of constructing a MW scale electricity storage system (secondary batteries). Development characteristics are an air electrode consisting solely of conductive oxide ceramic to substitute the carbon material used in conventional Zn-air cells (primary batteries), a tubular design suitable for larger cells, and use of the wet cell manufacturing process ideal for mass production and large sizes. The conductive oxide ceramic employs La-based perovskite oxides. The tubular air electrode is designed with a (La,Sr) (Mn,Fe) O_{3-x} support tube constructed by the extrusion process covered with a (La,Sr) (Co,Fe) O_{3-x} catalyst layer formed by the slurry-coating process. A negative electrode using a Zn coated Cu rod is then inserted in the air electrode tube. The electrolyte uses a KOH solution with a concentration of 4.5 M to 7.0 M. The resulting Hitz - Zinc Air Battery showed a high discharge performance of 0.7 V-80 mA/cm² and ca.0.055 W/cm² at an operating temperature of 90°C. A cyclic charge-discharge test conducted 500 times confirmed that the degradation rate was less than 5%.

1. 緒 言

近年、二次電池は火力発電所やゴミ焼却発電所などの各種発電設備で発生した余剰電力を蓄電し、電力消費の多い時間帯に放電する負荷平準化や、ビルや病院など

の非常用電源、住宅におけるオール電化、電気自動車等、様々な用途での需要が高まっている。また、太陽光発電や風力発電といった、出力変動が大きい再生可能エネルギーの導入量が急増したことで、電力システムの安定化が急務となっており、二次電池の必要性が見直されている¹⁾。

二次電池の中でも金属空気電池^{2), 3)}は次世代の高容量二次電池として注目を集めている。通常の二次電池では、正負両極の活物質を電池内に蓄える必要があるが、金属空気電池では正極活物質に酸化力の強い酸素を利用し、

① Hitachi日立造船(株) 技術開発本部 技術研究所

② Hitachi日立造船(株) 技術開発本部 開発企画部

酸素が常に空気中から供給されるため、電池容器内の多くを負極活物質で占有でき、高いエネルギー密度を実現することができる。金属空気電池の中でも、亜鉛空気電池は理論エネルギー密度が1.0Wh/gと高く⁴⁾、電解液が水溶液であるため、不燃性で安全性が高いという特徴がある。また、金属亜鉛は取扱いが安全で、資源豊富であり安価であるため負極材料として有望である。

亜鉛空気電池の歴史は非常に長く、多くの研究例が報告されており、一次電池として補聴器等の用途に実用化されている。しかし、二次電池化については、次に列挙する3つの課題により未だ実現に至っていない。

①空気極の課題

従来の亜鉛空気電池の空気極材料にはカーボンブラックなどの導電助剤を複合化したものが用いられているが、充電時に発生する酸素により酸化劣化するため、耐久性が低い⁵⁾。

②負極とセパレータの課題

放電反応で負極から溶出した亜鉛イオンが充電時に金属亜鉛として負極に析出する際に、デンドライト(樹枝状結晶)として析出し、樹脂製のセパレータを貫通し、空気極と負極が短絡する。

③電解液の課題

電解液であるKOH水溶液が空気中のCO₂を吸収し、生成した炭酸塩が電極の細孔を閉塞し、電池性能が低下する。

本開発では、①の課題に対しては、カーボン材料の代わりに導電性セラミックスであるペロブスカイト型酸化物⁶⁻⁸⁾を用い、②の課題に対しては、セパレータにセラミックス材料を適用し、③の課題については、当社で既に開発を進めているゼオライト製CO₂分離膜を用いてCO₂除去した空気を電池に供給する等、エンジニアリング的に対策することとした。ペロブスカイト型酸化物は、Pt等の高価な貴金属触媒に代わる安価で高活性な触媒として注目されており、Ptを超える活性を示すことが報告される等⁷⁾、多くの検討がなされている⁹⁻¹¹⁾。

また、本開発で用いる空気極の円筒型構造は、セラミックスの強度等の物理的な特徴を考慮して考案したデザインであり、大型化が比較的容易であり、電解液循環にも適した電池構造である。

当社では、円筒型セラミックス支持管の外表面にゼオライトを成膜した上記CO₂分離膜やエタノール分離膜等のHDS[®](Hitz型脱水システム: Hitz Dehydration System) 製造技術を有しており、本電池にもその製造技術が応用可能なため、設備投資の抑制、且つ早期製品化が実現可能である。以上のコンセプトを基に作製した新規亜鉛空気電池(Z-HAB[®]: Hitz-Zinc Air Battery) について性能評価を実施した。

本報では、本開発で得られた知見の一部を紹介する。

2. 亜鉛空気電池の作製および評価方法

2.1 亜鉛空気電池の作製方法 AサイトにSr

を、BサイトのCoまたはMnにFeをドーピングしたLa系ペロブスカイト型酸化物(La, Sr)(Mn, Fe)O_{3-x}(以降、LSMFと示す)、(La, Sr)(Co, Fe)O_{3-x}(以降、LSCFと示す)の粉末を固相法により合成した。合成したそれぞれの酸化物粉末を用い、押出成形・焼成法によりLSMF製の円筒状多孔質管(外径φ16mm-内径φ12mm-長さ70mm; 以降、空気極支持管と示す)を作製した。空気極支持管の外表面にスラリーコート・焼成法により、20~50μmの厚みで、LSMFまたはLSCF製の多孔質層(以降、空気極触媒層と示す)を成膜することで空気極を作製した。また、内面にはセパレータとして多孔質のアルミナ層を同様に成膜した。必要に応じて、空気極触媒層の外表面に硝酸マンガン分解法によりMnO₂を担持した。空気極の外表面には、フッ素製の原料を用いてスラリーコート・焼成法により、電解液漏液防止のための撥水膜を形成した。最後に、空気極触媒からの集電用としてCu製の集電板をメタライズ法にて接合した。一方、負極については、Cuロッドに所要の厚みで亜鉛をコーティングすることで作製し、空気極管の内部に設置した。電解液には、4.5Mから7.0Mの範囲のKOH水溶液を用い、空気極の内側に循環させる方式とした。作製した空気極の有効面積は、約14cm²である。

2.2 電池性能評価方法 作製した電池の充放電性能評価は、電池を図1に示す電池評価用治具にセットし、空気極の内側に電解液を循環させ、外側には空気を供給することで実施した。



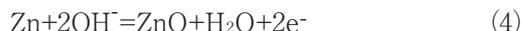
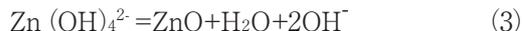
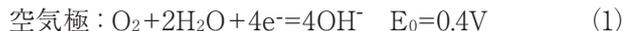
図1 試作電池画像(左)および電池評価治具模式図(右)

運転条件は、電池温度を30~90℃、放電時の供給空気の差圧(電池の1次側と2次側の空気圧の差)を0~25kPa、充電時の供給空気の差圧は0kPa(大気圧)または15kPaとした。放電試験は、開回路電圧(OCV: Open Circuit Voltage)を測定後、ステップ状に電流を増加させて実施し、カットオフ電圧は0.7Vとした。また、充電試験も同様に、OCV測定後、ステップ状に電流を増加させて行い、カットオフ電圧は3.0Vとした。

3. 電池性能評価

3.1 電池の原理と構造 亜鉛空気電池では、以下に示す反応が起こっていると考えられている。放電

反応式を(1)～(5)に示す。



式(4)は負極全体の電極反応を示す。充電反応はこれらの逆反応になる。空気極の反応場は三相界面(気相(空気) - 液相(電解液) - 固相(電極触媒))であり、電極触媒上には空気中の酸素と電解液のOH⁻イオンが供給される必要がある。そのため、空気極は空気と電解液が移動できる多孔質構造でなければならない。また、空気極の外表面には空気透過性・電解液不透過性である撥水膜の形成が必要不可欠となるが、触媒層と集電部材との接触抵抗を考慮すると、撥水膜が抵抗成分とならないように、触媒層外表面の導電性は維持されることが重要となる。従って、撥水膜が触媒層表面を覆い尽くさないように、撥水層の成膜に留意する必要がある。本開発では、高いガス透過性、耐水圧性及び触媒層外表面の導電性を維持しうる撥水膜についても開発した。

図2に作製した円筒型亜鉛空気電池の空気極の断面図を示す。上記の三相界面は、撥水膜内側の触媒層との境界付近である。

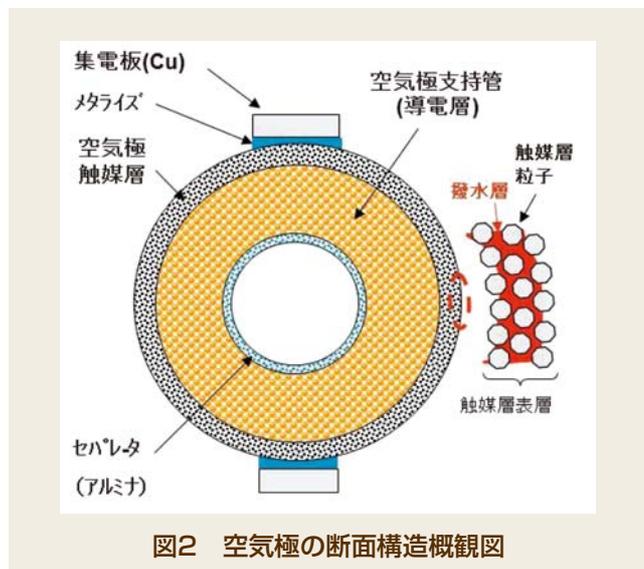


図2 空気極の断面構造概観図

また、アルミナセパレータの有効性を検証するために、空気極内側亜鉛を過充電し、断面を顕微鏡で観察した。図3に示すように、亜鉛デンドライトをアルミナ層が物理的にブロックし、セパレータとして機能していることを確認した。

以上のようにして作製した電池について、性能評価を実施した。検討項目は、温度依存性、供給空気圧力依存性、空気極触媒層原料種である。以下に結果を示す。

3.2 電池出力の温度依存性

電解液に7.0 MのKOH水溶液を用い、空気極支持管にLSMF、空気極触媒層にLSCFを用いた電池について、電池性能に及ぼ



図3 デンドライト自由成長(左図)とアルミナ層によるブロックの様子(右図)

す電池温度の効果を検討した。結果を図4に示す。

OCVは、約1.4Vであった。放電特性、充電特性ともに電池温度の増大に従い性能が向上した。別途測定した電解液の導電性の温度依存性は小さいことから、電池温度の増大に従い電極上での電荷移動を伴う電気化学反応が促進されたものと考えられる。

調べた範囲では、電池温度が90℃、供給空気の差圧が15 kPaで充放電特性が最も良好であり、例えば電池電圧0.7Vで1100mA (80mA/cm²)の高い放電電流が得られ、出力密度は約0.055W/cm²であった¹²⁾。電池出力と電池コストは密接な関係にあり、本結果からZ-HAB[®]は電池素子ベースで数万円/kWhのオーダーで製造可能である見通しを得た。

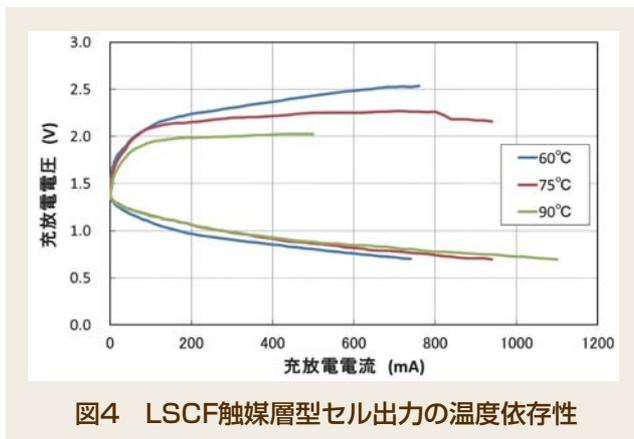


図4 LSCF触媒層型セル出力の温度依存性

3.3 電池出力の供給空気圧力依存性

3.2で用いたものと同じ仕様の電池を用い、電池性能に及ぼす供給空気の差圧の効果について検討した。結果を図5に示す。

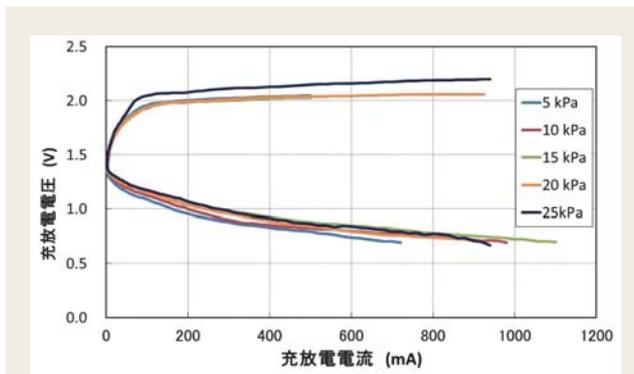


図5 LSCF触媒層型セル出力への供給空気圧力の効果

OCVは、約1.4Vであった。測定した範囲では、空気差圧が15kPaの条件で最も高い放電性能が得られた。

これらの放電特性の空気差圧依存性は、空気電極のガス拡散特性および三相界面などを形成する空気電極の微構造に依存しているものと考えられ、差圧が15kPaの条件で電池反応の適正化が図られたものと推察される¹²⁾。

3.4 触媒原料の検討 電解液に7.0MのKOH水溶液を用い、空気極支持管にLSMF、空気極触媒層にLSCFおよびLSMFを用いた電池について、各々充放電試験を実施した。作動条件は、電池温度90℃、放電時供給空気の差圧15kPa、充電時供給空気の差圧0kPaとした。結果を図6に示す。

LSCF触媒層およびLSMF触媒層型セルの性能を比較すると、放電・充電共にLSCF触媒層型セルの方がLSMF触媒層型セルより高い性能を示し、LSCFは電池触媒として優れていることが明らかとなった。LSMF触媒の放電特性は、電池電圧0.7Vで放電電流900mA (64 mA/cm²) となり、出力密度は約0.044W/cm²であった (図7)。

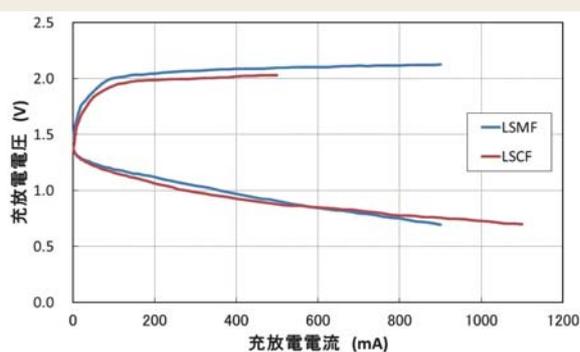


図6 LSCF触媒層型セルとLSMF触媒層型セルの出力比較

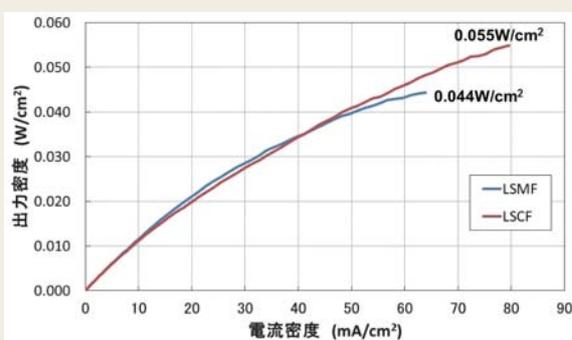


図7 LSCF触媒層型セルとLSMF触媒層型セルの出力密度比較

4. 充放電サイクル評価

各運転条件における各種電池触媒の耐久性を評価するために、充放電サイクル評価を実施した。評価した電

池触媒はLSCFおよびLSMFで、LSMF触媒層表面に硝酸マンガ分解法によりMnO₂を担持させた電池についても実施した。電池の運転条件は、温度30～90℃、供給空気の差圧は放電・充電共に15kPaである。電解液は、LSCF触媒層型セルには4.5MのKOH水溶液、LSMF触媒層型セルには7.0MのKOH水溶液を用いた。電流は放電・充電共に100mAとした。

4.1 充放電サイクル特性評価

4.1.1 90℃での充放電サイクル特性評価

LSCF触媒層型セルとLSMF触媒層型セルの温度90℃における充放電サイクル特性を評価した。100mAにおける放電電圧の結果を図8に示す。

両触媒層セル共に、サイクル初期には急激な性能低下が見られたが、サイクルを重ねるに従って性能低下の傾きは緩やかとなり、一定の性能に漸近する傾向が観察された。LSCF触媒層型セルについて140回の充放電を実施したところ、放電電圧は充放電回数の増加と共に低下し、最後の100回での出力維持率は87%となった。一方、LSMF触媒層型セルについては、345回の充放電を実施し、出力維持率は最後の100回で93.1%となった。また、電解液を途中で交換したところ、電池性能の回復が見られた。このことより、電池性能低下の原因は、触媒の劣化ではなく電解液の劣化の影響が大きいことが推察される。

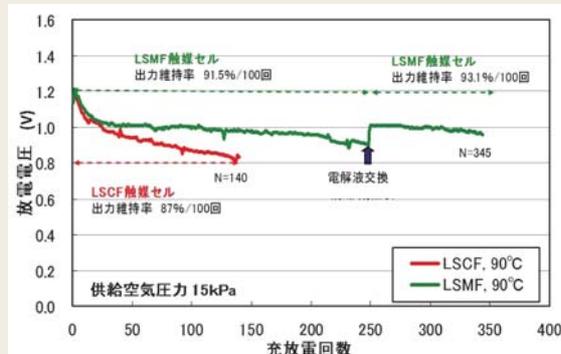


図8 温度90℃におけるLSMFおよびLSCF触媒層型セルのサイクル特性比較

以上の結果より、初期の充放電性能は3.4で示した通りLSCF触媒層セルの方が高い性能を示したが、充放電サイクル特性はLSMF触媒層セルの方が高い安定性を示すことが判明した。

4.1.2 75℃での充放電サイクル特性評価 LSCF触媒層型セルとLSMF触媒層型セルの温度75℃における充放電サイクル特性を評価した。100mAにおける放電電圧の結果を図9に示す。

90℃での試験結果と同様に、両触媒層セル共にサイクル初期には性能低下が見られたが、サイクル試験の進行に伴い、出力低下の傾きは緩やかとなる現象は4.1.1に述べた現象(90℃)と同様である。LSCF触媒セルについては479回の充放電を行い、途中328回後に電解液を交換し、最後の100回の出力維持率が86.2%から94.1%に回

復した。一方、LSMF触媒セルは423回の充放電を行い、途中261回後に電解液を交換し、出力密度は90.7%から94.1%に回復した。75℃の結果からもLSMF触媒セルはLSCF触媒セルよりも高い放電電圧と出力維持率を示し、耐久性に優れていることが判明した。

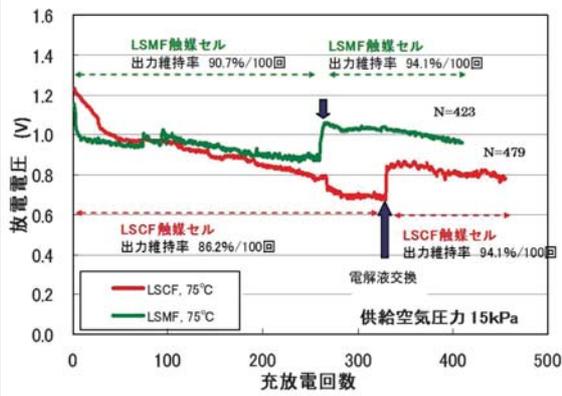


図9 温度75℃におけるLSMFおよびLSCF触媒層型セルのサイクル特性比較

また、電解液の耐久性については、運転条件の見直し、電解液の管理方法等も含め、今後の課題である。

4.1.3 30℃での充放電サイクル特性評価

これまでの試験結果から運転温度が高い程、電解液の劣化が顕著であることが判明した。そのため、運転温度に低下について検討し、30℃での充放電サイクル特性について評価した。電池には、LSMF触媒層型セルを用いた。供給空気圧力は充放電共に0kPa(大気圧)で、電解液には7.0MのKOH水溶液を用いた。100mAにおける放電電圧の結果をLSMF触媒層セル90℃・15kPaの結果と合わせて図10に示す。

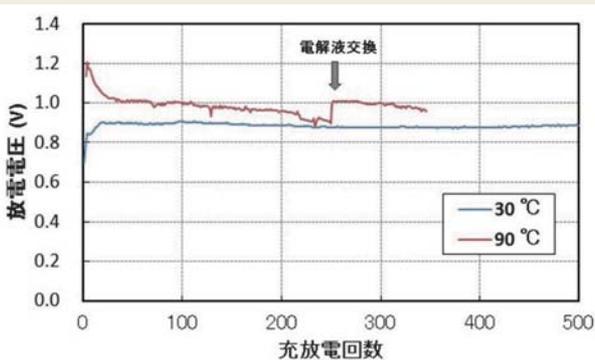


図10 LSMF触媒型セルの電池温度30℃、90℃での性能比較

30℃での充放電サイクル特性評価の結果、放電出力はサイクル回数を重ねるに連れて向上し、90℃条件での放電出力の約90%にまで向上することがわかった。また、電解液を交換することなく500回の充放電サイクル試験を行うことが可能となり、500回のサイクル試験後にもセル性能に劣化が見られず、安定性が大幅に向上した。これは、電池温度を低下させたことで、電解液の耐久性が向上し、良好な電気化学反応が維持されたものと推察さ

れる。

本耐久性能は、既報で報告されている亜鉛空気電池のサイクル性能と比べ極めて高いものである。

今後、運転温度の最適化について更に検討する必要がある。

4.2 MnO₂触媒の担持効果

電池触媒として一般に使われるMnO₂の担持効果について検討した。LSMF触媒層の外表面に、硝酸マンガン分解法にてMnO₂触媒を担持した。MnO₂触媒担持後のLSMF触媒層型セルの断面をSEM観察したところ、MnO₂微粒子がLSMF粒子表面に均一に担持されていることを確認した。図11にLSMF粒子表面に担持したMnO₂触媒のSEM画像を示す。

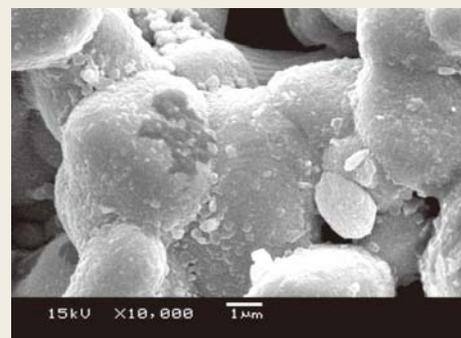


図11 LSMF粒子表面に担持したMnO₂触媒SEM画像

上記のように作製した電池について充放電サイクル特性を評価した。運転条件は、155回までは75℃、それ以降は90℃で実施し、供給空気の差圧は放電・充電共に15kPaで実施した。100mAにおける放電電圧の結果をLSMF触媒層セルの90℃の結果と合わせて図12に示す。

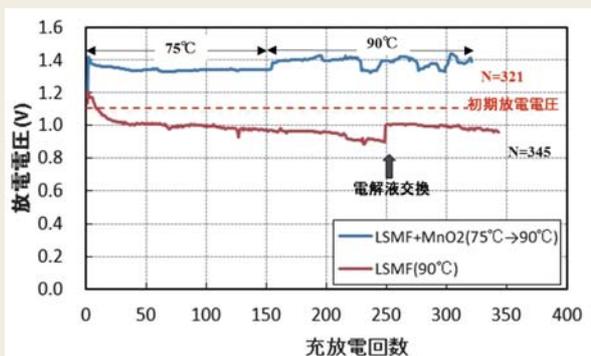


図12 LSMF触媒型セルの充放電性能に及ぼすMnO₂担持効果

LSMF触媒層型セルは、充放電初期に急激な放電電圧の低下が見られたのに対し、MnO₂担持LSMF触媒層型セルはほとんど低下が見られず、75℃でも90℃でのLSMF触媒層型電池セルより高い放電電圧を維持した。75℃から90℃に温度を上げると、更に放電電圧の向上が見られた。合計321回のサイクル試験を行い劣化率は2%以下であった。このMnO₂担持効果の要因として、MnO₂

自身が有する良好な電気化学特性に加えて、担持されたMnO₂は微細なため、電極の比表面積が増大したことも電池性能に影響したと推察される。

以上のことから、MnO₂触媒は亜鉛空気電池の空気極にも有効であることが判明した。

5. 結 言

空気極に炭素材を用いない酸化セラムックスをベースとした円筒型の亜鉛空気電池(面積14cm²)の試作と評価を実施した。空気極触媒にLSCFを用いたセルの出力密度は、90℃で0.055W/cm²、LSMFでは0.044W/cm²を達成した。また、100mAの条件下で最大500回の充放電サイクル試験を実施した。LSMF触媒層にMnO₂を担持した空気極のセルは、240回のサイクル試験後も充放電性能に劣化は観察されず、本亜鉛空気電池に有効な触媒であることが判明した。LSMF触媒層型セルの30℃での充放電サイクル試験では、500回のサイクル試験後も性能低下は観察されず、これらの性能はこれまでの亜鉛空気電池に関する研究成果と比べても十分高い性能を発現していることが分かった。以上の結果より、本開発にて考案した円筒型亜鉛空気電池(Z-HAB®: Hitz-Zinc Air Battery)は、実用化の可能性を十分に有していることを確認した。

参考文献

- 1) 日経エレクトロニクス, **2015**, 5月号, 32-45.
- 2) 小久見善八, 西尾晃治 監修: 図解革新型蓄電池のすべて, 工業調査会, **2010**.
- 3) 林政彦ら: 特集 革新型蓄電池の実現に向けて 金属-空気二次電池, *Electrochemistry*, **2010**, 78, No.6, 529-548.
- 4) 資源と素材, 2001, 117, No.3, 177-182.
- 5) Y. Shimizu, et al.: *J. Electrochem. Soc.*, **1990**, 137, 3430.
- 6) L. Jörissen: *J. Power Sources*, **2006**, 155, 23.
- 7) T. Hyodo, et al.: *Electrochemistry*, **1994**, 62, 158.
- 8) D.B.Meadowcroft: *Nature*, **1970**, 226, 847.
- 9) 清水陽一: 博士論文“ペロブスカイト型酸化セラムックスを用いたガス拡散型酸素電極に関する研究”, 九州大学, **1992**.

- 10) 林政彦: 博士論文“Mn系ペロブスカイト型酸化セラムックスを用いた金属-空気電池用ガス拡散型酸素電極に関する研究”, 九州大学, **2000**.
- 11) 湯浅雅賀: 博士論文“ランタン-遷移金属系ペロブスカイト型酸化セラムックスを用いたガス拡散型酸素電極の酸素還元発生特性に関する研究”, 九州大学, **2010**.
- 12) 相澤正信: 円筒型亜鉛空気電池の開発 -試作と性能評価-, 第55回電池討論会要旨集, **2014**, 2F23.

【文責者連絡先】

Hitz日立造船(株) 技術開発本部
開発企画部
相澤正信
Tel: 06-6551-9592 Fax: 06-6551-9111
e-mail: aizawa@hitachizosen.co.jp

Hitachi Zosen Corporation
Technology Development Headquarters
Product Development Planning Division
Masanobu Aizawa
Tel: +81-6-6551-9592 Fax: +81-6-6551-9111
e-mail: aizawa@hitachizosen.co.jp



清水 岳 弘



相 澤 正 信



亀 山 和 也



西 浦 崇 介



府 金 慶 介