

EV用亜鉛空気電池—海外の状況—

Research & Development of Zinc-Air Battery for Electric Vehicle in USA & Europe

金村 聖志*

Kiyoshi Kanamura

1. 二次電池としての亜鉛空気電池

リチウム二次電池、ニッケル水素電池などの新型二次電池、そして旧来からの鉛蓄電池が実用レベルで使用されている状況の中で、耳慣れない亜鉛空気電池について海外での開発状況を中心に紹介する。

この電池は、補聴器の電源として一般的に用いられているが、大型化を目指した研究も行われてきた電池である。亜鉛空気電池の負極活物質は金属亜鉛であり、正極活物質は酸素である。このため、この電池には負極の亜鉛だけが組み込まれ、酸素は空気中から取り込んで使用する。このことがこの電池の大きな特徴となっている。これに加えて、この電池に用いられる材料は、他の二次電池に比較し安価なものが多く、低コストの電池を作ることができる。そして、最も強調すべき点として、電池の安全性が挙げられる。この電池に用いられている材料が燃焼し爆発を起こす危険性は非常に小さく、リチウム二次電池やニッケル水素電池に比較して安全である。このような特徴を有する電池が、実用レベルでは補聴器用電源としてのみ使用されているのはなんとも残念なことである。国内では、このような現状であるが、海外に目を向けるとその研究開発は着実に進行しており、ノート型パソコン用電源や電気自動車用の大型電池としての実用化が進んできている¹⁾。

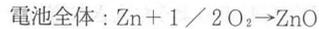
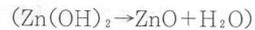
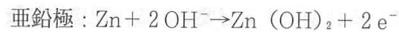
大型の亜鉛空気電池では、亜鉛極を再生し交換することにより二次電池として機能している。すなわち、亜鉛極の放電生成物を外部に取り出し交換することで電池を簡単に再生することができる。このような電池の再生方法をメカニカル充電と呼ぶ。

ここでは、メカニカル充電式の亜鉛空気電池の基本的な構成と反応について簡単に紹介した後、亜鉛空気

電池を電気自動車に適用するために行われてきた研究開発について紹介する。

2. 亜鉛空気電池の動作原理および構造

亜鉛空気電池は空気極と亜鉛極およびアルカリ性の電解液 (KOH) により構成される。最も単純な構造を有する電池構成を図-1に示す。電池が使用される時、すなわち放電時には空気極では酸素の還元反応が亜鉛極で亜鉛の溶解現象が生じる。反応式で表現すると



となる。電池全体としての反応は酸素と亜鉛から酸化亜鉛が生成する反応である。動作原理は非常に簡単であるが、酸素を上手に還元することはそう簡単ではないし、生成した酸化亜鉛をうまく回収し再び亜鉛に戻すには、それなりの工夫が必要である。以下に、各電

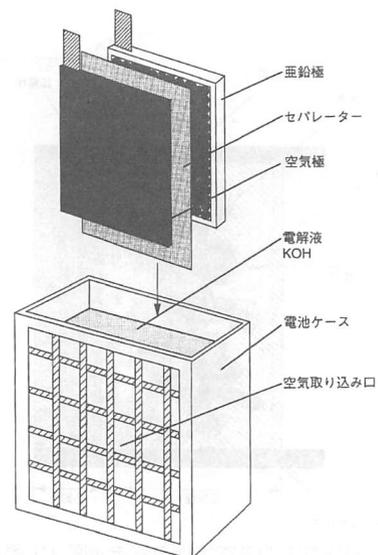


図-1 亜鉛空気電池の構成

* 京都大学大学院工学研究科物質エネルギー化学専攻助教授
〒606-8501 京都市左京区吉田本町

極の詳細な構造を概観しながらその工夫について述べる。

2.1 酸素極

酸素を電気化学的に還元する場合、一般的に電極触媒が必要とされる。多くの場合、白金などの貴金属が用いられる。また、活物質は空気中の酸素であり、気体として存在している。生成物は水酸化物イオンであり、これは電解液中に溶解していく事になる。したがって酸素電極反応では、気体、固体、液体の三相の界面が必要となる。このような界面を作製するためには緻密な電極設計が必要とされる。実際の電極は、炭素（電子伝導性付与剤）、数種類のポリマー（粘結剤、イオン伝導性付与剤）、触媒、集電体金属から構成される。炭素表面には触媒が担持され、この炭素粉をポリマーと混合しシート状に整形し、それを集電体に圧着することにより電極が作製される。この時に用いられるポリマーの親水性や疎水性といった特性をうまく調節することで、触媒表面が電解液に完全に濡れることもなく、また乾くこともなく、十分に酸素および電解液と接触している状態にする必要がある。理想的な酸素極の様子を図-2に示す。以前までの酸素極では十分な性能が得られず、電気自動車のような大きな電流を必要とする用途には不向きとされてきたが、電極作製法の改良により大電流を必要とする用途にも酸素電極が用いられるようになってきた。その結果、亜鉛空気電池が電気自動車用の電源としてより現実的のものとなりつつある。また、亜鉛空気電池の大きな特徴の一つである低コストを維持するために、白金などの貴金

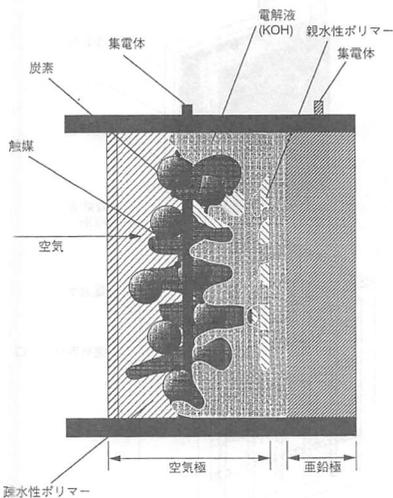


図-2 亜鉛空気電池の空気極のモデル図（実際電池では酸素極は亜鉛極の1/10程度の厚み）

属触媒ではなく、ポルフィリンなどのマクロサイクル系有機触媒が開発され、実際に亜鉛空気電池において用いられている。さらに、新規イオン伝導性ポリマーやフッ素系ポリマーの開発により、電極の疎水性・親水性を緻密に制御する試みがなされ、優れた電極の開発が行われている。

2.2 亜鉛極

亜鉛空気電池の酸素極は、燃料電池の酸素極と同じであり、多分にその開発で得た知識が応用されている。一方、亜鉛極はこの電池に特有のものである。既に述べたように亜鉛極の電極反応はアルカリ電解液中における亜鉛の溶解反応である。仮に亜鉛板を用いると、大きな電流を流した時に大きな分極を生じ、実用的でない。そこで、実際には亜鉛粒子やペレットを固めた多孔質電極が用いられる。もし仮に、この放電後の亜鉛電極を充電できれば二次電池として容易に用いることができるが、実際にはデンドライト状（樹枝状）の亜鉛が充電時に析出し、電極から脱落したり、酸素極と接触するなどして電池の性能を劣化させるため、二次電池として用いることは不可能である。そこで、上述のメカニカル充電方式が取られる。すなわち、使用済みの亜鉛電極を電池の外部に取り出し、別途充電する方法である。このような操作を伴う電池は他になく、二次電池と一次電池の中間的な存在として位置付けられる。いずれにしても、放電により生成した酸化亜鉛を制御された環境下で再生することにより、直接充電によって発生する問題を回避できる。その具体的方法として電解液・亜鉛粒子循環方式と亜鉛極板交換方式がある。これらの方法では、亜鉛を機械的に交換するだけで電池の再生が完了するため、ガソリンに類似した使用形態であり、電気自動車に適した方法と言える。

2.3 電解液とその他

電解液には高濃度のアルカリ電解液が用いられる。一般的にはKOHであるが、長期に渡りこの電解液を使用すると空気中の炭酸ガスを吸収して炭酸塩が生成する。この結果、電解液のイオン伝導性が低下し問題となる。したがって、電解液の交換が必要となる。この点についても現在の亜鉛空気電池においては工夫がなされ、初期における炭酸塩生成は若干見られるものの、電池の性能劣化に繋がることはほとんどなくなっている。電解液と共に電池の重要な要素としてセパレーターが挙げられる。セパレーターはリチウムイオン電池などにおいては電池性能に大きく影響するため重要であるが、亜鉛空気電池の場合そのようなことはなく

主により安価なものが要求される。

3. 実際の亜鉛空気電池

電気自動車用に開発されてきた亜鉛空気電池の外観を眺めてみると、いくつかの特徴的なタイプに分けることができる。空気極に関しては、その電極に用いられる材質は多少異なるものの外観としては上述した様な形であり大差はない。しかし、亜鉛極側は非常に変化に富んでおり、この点について以下に紹介する。

3.1 電解液・亜鉛粒子循環式

亜鉛ペレットを放電させ酸化亜鉛あるいは水酸化亜鉛とし、これを回収及び再生した後、再充填して用いる方法がある。亜鉛ペレットを用いることで、電解液と共に循環し、電池内から外部に亜鉛極を容易に取り出すことができる仕組みになっている。このタイプの電池は、アメリカ合衆国のローレンスリバモア国立研究所のCooperらにより開発されてきたものである^{2, 3)}。彼らが開発した電池の概要を図-3に示す。この電池では亜鉛ペレットが電池の上部から導入され、電解液は下部から流し込まれる。ホッパーに沿って亜鉛ペレットが落下し電池に充填される仕組みである。使用された亜鉛ペレットは酸化亜鉛や水酸化亜鉛とな

り、電解液の循環と共に電池外部のタンクに運搬・貯蔵される。また、ホッパーを用いることにより亜鉛ペレットが小さくなくても、常に電気的な接触を有し、亜鉛ペレットすべてが使用されるように工夫されている。再生用の装置は、たばこの自動販売機程度の大きさで、金属亜鉛とフレッシュな電解液が再生される。ガソリンを車に給油するのと同じように、電解液と亜鉛を流体として車のタンクに流し入れることで電池の充電が行われることになる。

同じような亜鉛極の構成がこれまでにカリフォルニア大学のグループによっても開発されてきた^{4, 5, 6)}。0.6mm程度の粒径を有する亜鉛パーティクルが用いられ、電解液と共にセルに充填する仕組みになっている。放電後、セル内には酸化亜鉛などが蓄積される。電池の下方から電解液を流すことにより電池外に酸化亜鉛が運搬される。そして、この酸化亜鉛は電解精錬装置により亜鉛パーティクルに再生される。電池の概要と電解用セルを図-4に示す。Cooperらが開発した電池より単純な構造を有しているが、亜鉛極の集電などセル抵抗が大きいことが予想される。

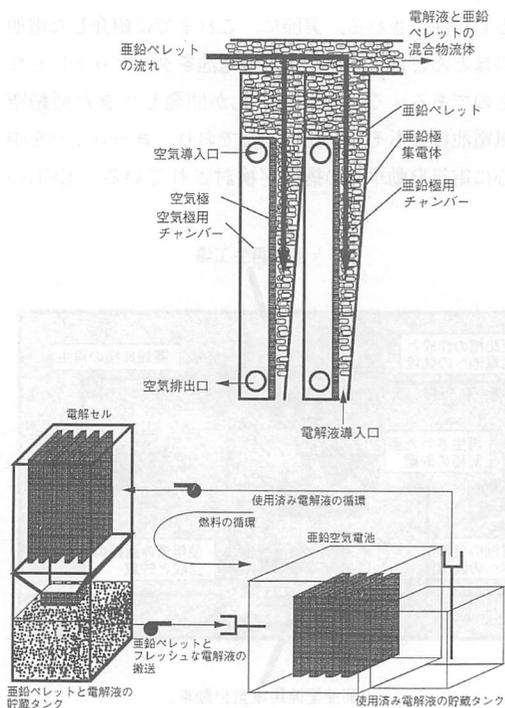


図-3 Cooperらが開発した亜鉛空気電池の構成（上図）と亜鉛再生処理の流れ

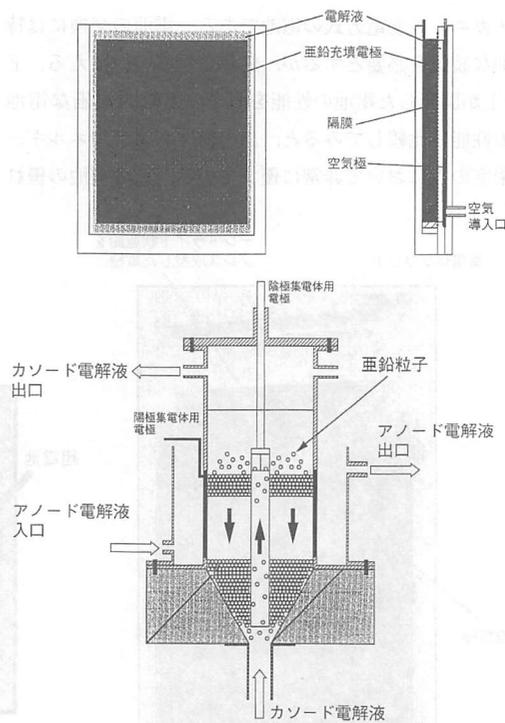


図-4 Evansらにより開発された空気亜鉛電池の構成と亜鉛電解精錬用の特別なセル（中心の棒が上下しながら電解が行われ0.6mm程度の亜鉛パーティクルが生成）

3.2 直接充電方式

ジンクエアー・パワー社（アメリカ合衆国）では直接充電方式の亜鉛空気二次電池を開発している⁷⁾。もちろん亜鉛のデンドライト生成や空気極での充電時の問題はありますが、それらを解決するいろいろな技術の開発を行ってきている。この電池の最大の特徴は大きなエネルギー密度である。実際、ノート型パソコンに搭載された経緯もある。

3.3 亜鉛極板交換方式

クメロー社（アメリカ合衆国）においても、充電式の亜鉛空気電池の開発が行われている⁸⁾。この電池では約10回程度の充放電サイクルを繰り返した後、電極を交換する方式が取られている。直接充電方式とメカニカル充電の両方を取り入れたような電池となっている。メカニカル充電により毎回毎回電極を取り替える方式に比較して経済的な電池と言える。

現在、最も開発が進んでいる亜鉛空気電池として、エレクトリック・フエル（EFL）社の電池が挙げられる⁹⁾。この電池は単純な構造を有する空気極と亜鉛極からなる。亜鉛極を電池から引き抜き電解精錬により金属亜鉛を再生する方式を取っており、最も単純なメカニカル充電方式の電池である。電池の交換には特別な装置を必要とするが、約10分程度で行なえる。EFLが開発した電池の性能を旧来の比較的安価な電池の性能と比較してみると、出力密度およびエネルギー密度の点において非常に優れている。この電池の優れ

た特徴は、亜鉛極の製法と酸素極の製法にあると考えられる。実際に開発された電池の写真を図-5に示す¹⁰⁾。亜鉛極は櫛状の集電体とプラスチック製の枠により構成され、この中に亜鉛粒子がプレス成型により押し込まれている。亜鉛の粒子自体は亜鉛の樹枝状の結晶である。このようにして作製された電極は表面積が非常に大きく電池の電極として優れた特徴を持っている。また、電解精錬により樹枝状亜鉛を再生することは容易であり亜鉛を安定供給することができる。この優れた亜鉛極に対して、十分な性能を有する空気極が必要となる。現在、電気自動車用電源として注目を集めている固体高分子電解質を用いた燃料電池の空気極の開発が非常に進んでおり、その技術を亜鉛空気電池に応用し、高性能な空気極が作製されている。

4. 亜鉛空気電池の実システム

これまでに述べたように、いろいろなタイプの亜鉛空気電池が開発されてきた。そして、補聴器用の一次電池として、ノートパソコン用の二次電池として開発が行われ、一部実用化に至っている。しかし、亜鉛極の再生利用の観点からは大型電池として使用する方がより合理的であると思われる。したがって、電気自動車用の電源として用いることが最も実用的な使用方法として注目される。実際に、これまでに紹介した電池のほとんどは電気自動車用の電池をターゲットにしたものである。その中でもEFLが開発してきた亜鉛空気電池は最もその開発が進んでおり、ヨーロッパを中心に電気自動車への搭載が検討されている。EFLの

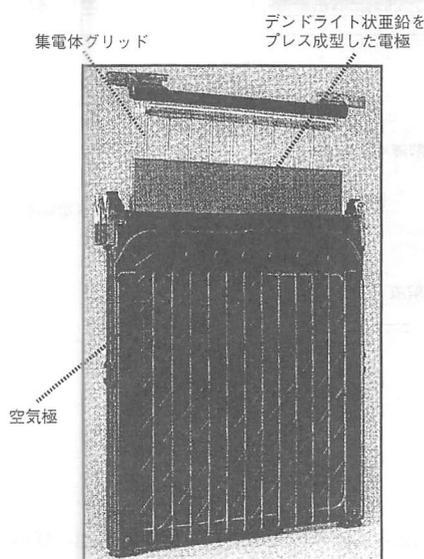


図-5 EFL社が開発した亜鉛空気電池の写真

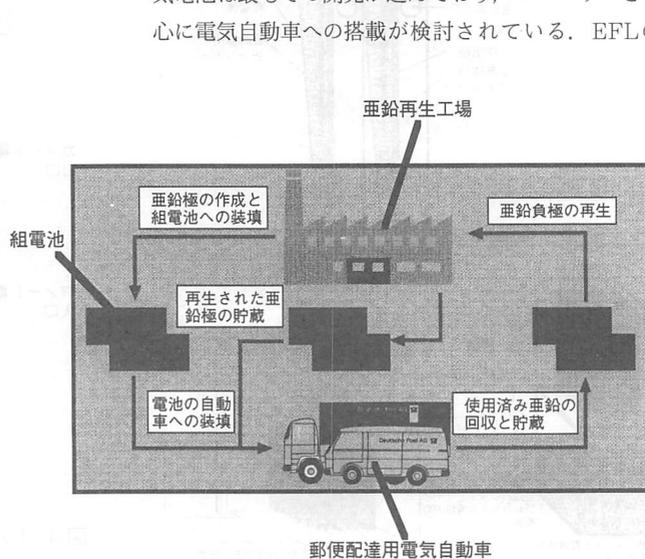


図-6 ドイツポストにおいて試験されているEFL社の電池の使用および再生の流れ（使用済み亜鉛極および再生亜鉛極の流れ）

亜鉛空気電池の実際の使用形態を図-6に示す¹⁰⁾。EFLの亜鉛空気電池搭載電気自動車システムが電気自動車、亜鉛空気電池、亜鉛再生工場の三つの要素からなることが分かる。

ここで、このシステムの特徴である亜鉛の流れを見てみる。まず電池内に金属亜鉛が保持され電気自動車に搭載されて使用される。使用済みの電池は、電池交換所において交換される。使用済みの亜鉛極は、ほとんど酸化亜鉛および水酸化亜鉛に変化しており、電極内に固体状態で残存する。この放電生成物を振動粉砕器により集電体から取り外し、KOHに溶解し濃厚な亜鉛イオンを含む電解液を作製する。また、この電解液中には放電しなかった金属Zn粒子が若干含まれるため、これを分離採集した後、電解精錬用セルにこの溶液が入れられ、亜鉛の電解採取が行われる。再生された亜鉛は電極より樹枝状の亜鉛粉末として脱落する。これを回収し、電解液のKOHと共に電極作製用のプレス機に充填しプレス成型により亜鉛極を再生される。この電極は、機械的強度が高く、かつ多孔性に富む。この電極をセパレーターの袋で包み込み、電池にセットすることで電池自体が再生される。

空気極は電池に固定されているので、取り外すことはできない。約3年程度の寿命がある。電極触媒としては、Co金属を含む有機マクロサイクル系化合物が用いられている。実際の触媒では、化学構造を修飾することにより安定性を向上させている。白金などの貴金属触媒に比較して安価であり、この亜鉛空気電池の重要なポイントとなっている。この触媒を使用し、電極構造を上手に設計することで、優れた電気化学的な特性を導き出している。

その他にも、いろいろな工夫がなされている。例えば、電解液であるKOHに空気が接触すると炭酸イオンが増加し電解液の性能が低下するが、これを防ぐためのフィルターが電池に取り付けてあったり、電池の温度を制御するための循環水、空気をいくつかのセル全体に均一に送るためのブロー等が実際の電池では必要となる。また、実際に開発されている電気自動車の電池は、どの亜鉛空気電池でもそうであるが、単セルをいくつか寄せ集めた組電池となっており、これらの電池が均一に作動するよう電気回路の設計も行われている。

5. 亜鉛空気電池の用途とインフラ構造

メカニカル充電方式の亜鉛空気電池の場合には、必

ず電池を充電するための装置あるいは工場が必要であり、その大きさに依存して、民生用あるいはフリート用（ゴミ収集車や配達用車）と区別される。EFLのシステムでは比較的大きな充電システムを必要とするため、フリート用の目的に使用される。Cooperらの提案している電池の場合には乗用車にも使用できる。また、ガソリンスタンドの代わりに亜鉛スタンドができれば、どの亜鉛空気電池もいろいろな用途に使用できる。インフラ構造との兼ね合いでこの電池の用途は大きく変化するものと考えられる。

6. 実際のプロジェクト

EFLが開発した電池は、ドイツポスト（ドイツの郵便局）の郵便配達用の車に適用するための試験が行われている。新しい電池を搭載した車両では約400 km程度の走行距離を有し、高速道路での走行も問題なく、また、坂道の多い場所での使用にも十分耐えることがこの試験を通して明らかになりつつある。言い換えれば、亜鉛空気電池が電気自動車用電池として十分なエネルギー密度と出力密度を有しているということである。電池自体のコストはリチウム電池やニッケル水素電池に比較すると圧倒的に低く、非常に実用的であるが、亜鉛を採取するためのシステムにかかる費用が問題である。ヨーロッパやアメリカでは、環境に対する考え方がしっかりしているため、社会に受け入れられる可能性が高いが、環境問題と共に電池再生工場の建設費の問題を抱える日本において、どのような形でこの電池が受け入れられるのか疑問が残る。また、以前にこの開発研究に取り組んだ時には解決されなかった問題が、現在では十分に解決されつつあるという認識も日本では少ない。ここ20年間、この電池に関する研究がストップした状態にあるからであろう。

7. まとめ

亜鉛空気電池はリチウム二次電池やニッケル水素電池とは違い、メカニカル充電方式を取っているため、開発の視点が異なる。電池に関する技術そのものは他の電池以上に完成度が高い印象を持つが、社会のインフラ構造と強く関連しており、電池そのものの開発だけでなく、社会がそれを受けいる体制を地域として持たなければならぬ。環境に関する昨今の問題を考えるに、電池の開発とそれを受け入れるためのインフラ構造が充実し、亜鉛空気電池を搭載した安価で安全な電気自動車が市街を走行する日が待たれる。

参考文献

- 1) "Zn/Air電池に関する開発動向調査及びシステムの社会適合性評価", 三菱総合研究所 (1997).
- 2) J. F. Cooper ; SAE Technical Paper Series 951948, November 6 (1996).
- 3) J. F. Cooper, D. Fleming, R. Koopman, D. Hargrove, A. Maimoni, and K. Peterman, Proc. of the Electrochemical Society, May 21 (1995).
- 4) J. C. Salas-Morales, J. W. Evans, J. Appl. Electrochem., Vol. 24 (1994) 858-862.
- 5) J. C. Salas-Morales, J. W. Evans, O. M. G. Newman, and P. A. Adcock ; Metallurgical and Materials Transactions B, 27B, 96-44B-D, Month 1996-1 (1996) Sandia Workshop.
- 6) A. Verma, J. C. Salas-Morales, and J. W. Evans ; Metallurgical and Materials Transactions B, 27B, 96-45B-D, Month 1996-1 (1996) Sandia Workshop.
- 7) "Zincair powercorporation", presented to USABC October 31 (1996).
- 8) "Summary of Performance Characteristics", Kummerow Zinc Air Batteries.
- 9) B. Koretz, J. Goldstein, Y. Horats and M. Korall, paper presented to the 25th symposium on Automotive technology and automation, Florence, Italy, 2-5 June (1992).
- 10) Electric Fuel社資料

