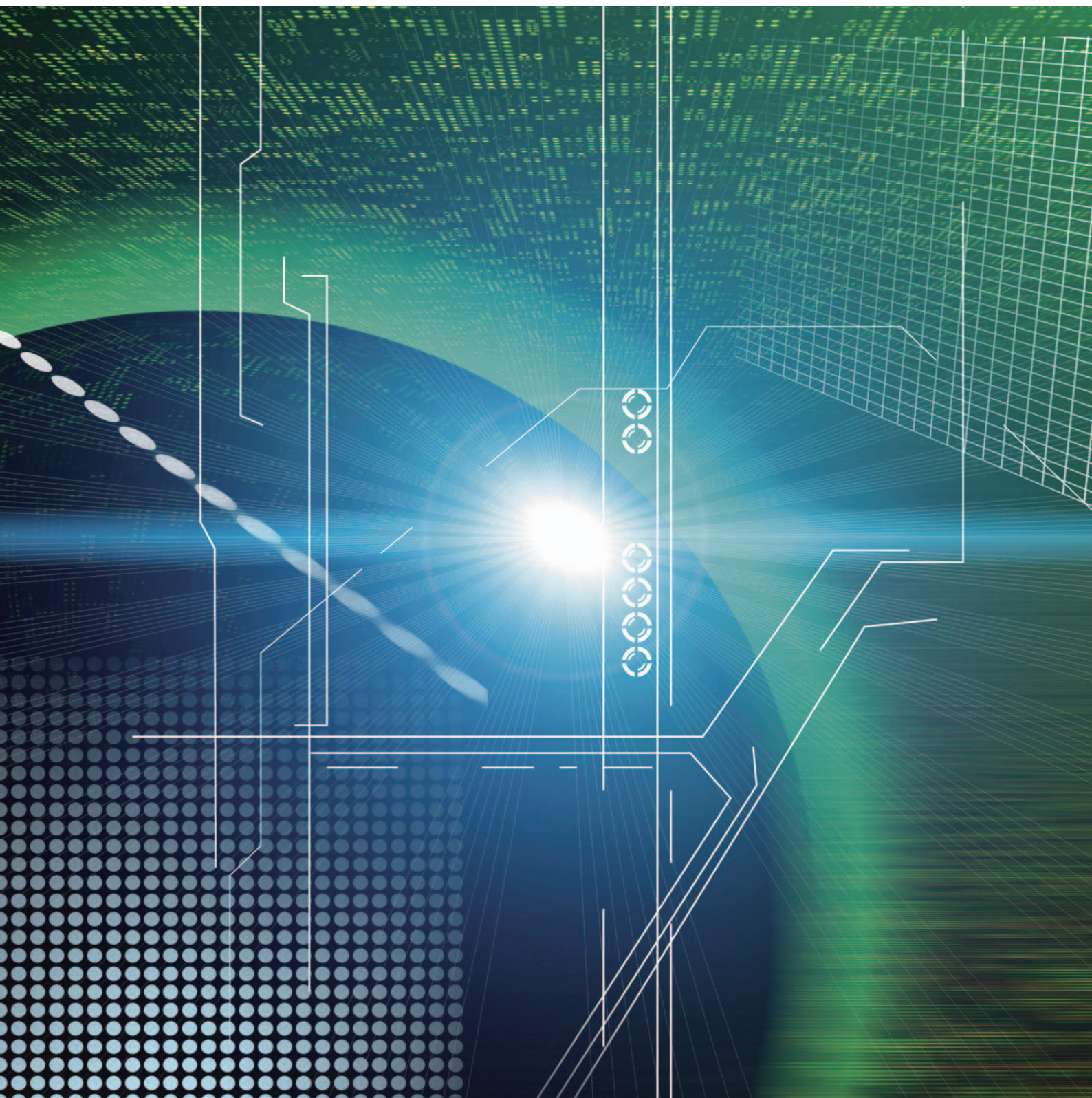


FB

2012.12

No. 68

テクニカルニュース



FBテクニカルニュース No.68号

2012年(平成24年)12月発行

発 行 所 古河電池株式会社
横浜市保土ヶ谷区星川2-4-1

編 集 FBテクニカルニュース編集委員会
編集委員長 小野 眞一
編 集 委 員 飯塚 博幸、井奈福 浩之、加納 哲也、坂井 幹之、
柴野 具文、水野 隆司、岩田 正範

非売品(無断転載を禁じます)

*お問い合わせは、企画部(☎045-336-5078)までお願い致します。

目 次

巻頭言

挑戦者としての研究開発を目指して	徳山 勝敏 1
------------------	---------------

報文

据置用ウルトラバッテリーの開発と北九州スマートコミュニティ創造事業参画 吉田 英明、橋本 健介、荻野 由涼、手塚 渉、三浦 優、古川 淳、L. T. Lam 3
産業用リチウムイオン電池の開発と北九州スマートコミュニティ創造事業への参画 山本 真裕、箱崎 安洋、平 芳延、大平 賢治、阿部 勲、阿部 英俊 9
制御弁式マイクロHEV用ウルトラバッテリーの開発 中島 秀仁、本間 徳則、緑川 淳、赤阪 有一、柴田 智史、古川 淳、L. T. Lam 16
正極格子用Ba添加Pb-Ca-Sn合金の時効硬化挙動 (第3報) 川口 祐太郎、古川 淳、安野 拓也、神山 諒 21
高エネルギーリチウムイオン二次電池用 シリサイド・ナノ・ハイブリッド (SNH) 負極の開発 -3- 久保田 昌明、阿部 英俊、西村 健、西久保 英郎、谷 俊夫、幡谷 耕二、樋上 俊哉 25

技術解説

電気車用鉛蓄電池・小形電動車用鉛蓄電池 一図記号を用いた正しい保守・取扱いの指針 (SBA G 0807)	水野 隆司 32
--	----------------

トピックス

米国ニューメキシコ州における日米スマートグリッド実証プロジェクト参画.....	33
FCPシリーズに新機種追加 (FCP-500).....	34
据置用UBを用いた蓄電システムの構築.....	35

新商品紹介

アフターマーケット向けハイブリッド車用補機・アイドリングストップ車用バッテリーの紹介.....	36
小型リチウムイオン蓄電システム「CUBOX」シリーズ販売開始.....	38

Contents

Opening Remarks

Katsutoshi Tokuyama.....1

Technical Papers

- Development of the Stationary UltraBattery and Participation in Kitakyushu Smart Community Project
Hideaki Yoshida, Kensuke Hashimoto, Yuusuke Ogino, Wataru Tezuka,
Masaru Miura, Jun Furukawa, L. T. Lam.....3
- Development of the Stationary Lithium-Ion Battery and Participation in Kitakyushu Smart Community Project
Masahiro Yamamoto, Yasuhiro Hakozaiki, Yoshinobu Taira, Kenji Ohira, Isao Abe, Hidetoshi Abe.....9
- Development of the Valve Regulated UltraBattery for Micro-HEV Applications
Hidehito Nakajima, Tokunori Honma, Kiyoshi Midorikawa,
Yuich Akasaka, Satoshi Shibata, Jun Furukawa, L. T. Lam..... 16
- Age Hardening Behavior of Ba-Added Pb-Ca-Sn Alloy (C21) for Positive Grids -3rd Report-
Yutaro Kawaguchi, Jun Furukawa, Takuya Yasuno, Ryo Kamiyama.....21
- Development of Silicide-Nano-Hybrid (SNH) as Anode Material for High Energy Li-ion Batteries -3-
Masaaki Kubota, Hidetoshi Abe, Takeshi Nishimura, Hideo Nishikubo,
Toshio Tani, Koji Hataya, Toshiya Hikami.....25

Technological Analysis

- Lead acid traction batteries & lead acid batteries
for small traction-Guidance for proper maintenance and handling with symbols Takashi Mizuno.....32

Topics

- Participation in Japan-U.S. New Mexico Smart Grid Demonstration Project.....33
- The New Additional Model of FCP Series (FCP-500)34
- Construction of Battery Energy Storage System using Stationary UltraBattery35

New Products

- Introduction of Sub Battery for Hybrid Car and Battery for Idle Reduction Car for Aftermarket36
- Started to Sell a Small Lithium-Ion Battery Energy Storage System of “CUBOX” Series38

挑戦者としての研究開発を目指して

代表取締役社長 徳山 勝敏

Katsutoshi Tokuyama



2012年6月に内海前社長よりバトンを引き継ぎ、代表取締役社長に就任致しました徳山勝敏です。この度、FB テクニカルニュース 2012 年号を刊行するにあたり、平素より弊社及び弊社製品をご愛顧頂いている皆さまにご挨拶並びに所信を述べさせていただきます。

2011 年 3 月 11 日に発生した東日本大震災とそれに伴う福島第一原子力発電所の爆発事故により、これまでの原子力発電を中心としたエネルギー構想は、大きな転換を余儀なくされ、風力発電や太陽光発電などの自然エネルギーの導入促進が必要不可欠となってきています。これら自然エネルギーは、ご承知のとおり不随意な発電が特徴であり、有効に活用するために蓄電池が重要なデバイスとして期待されています。また、災害や電力不足による停電対応としての蓄電池の重要性も広く認知されつつあります。弊社は、これら産業用蓄電池メーカーとして、より安全で安価な蓄電池を供給する責任を果たして行かなければなりません。

一方、自動車分野においても、地球温暖化防止のため CO₂ 削減目標が掲げられ、厳しい燃費基準を達成するために、ハイブリッド車やアイドリングストップ車の比率が年々大きくなってきています。これらの車種は、燃費向上のため蓄電池に貯められた電力を最大限に活用するため、蓄電池にとっては極

めて厳しい使用条件となり、従来に増して蓄電池の性能及び信頼性の向上が求められています。

このような環境下において、私たち古河電池は、昨年度、サイクルユース専用長寿命形制御弁式据置鉛蓄電池「FCP-1000 形」¹⁾ や環境配慮型自動車対応バッテリー「ECHNO【エクノ】シリーズ」²⁾ を上市致しました。そして今年度は、長年研究を続けてきた次世代鉛蓄電池であるキャパシタハイブリッド型鉛蓄電池「ウルトラバッテリー」を産業用途、自動車用途に上市すべく、準備を進めております。また、産業用途として、安全性の高いリチウムイオン電池も開発中で、経済産業省プロジェクトである「北九州」と「けいはんな」におけるスマートグリッド実証プロジェクトに参画し、上記ウルトラバッテリーとともに実証を進めています。

私は就任に際し、社員に対し次のようなメッセージを発信しました。それは、「私たちは世の人々をエネルギーの不安から解放するために、新しい用途を開拓する「挑戦者」。優れた技術を世界中へと広げる「挑戦者」。そして既成概念にとらわれず、業界に新しい風をもたらす「挑戦者」である。」ということです。そして「挑戦者」としての行動の具現として、「初動力」、「変換力」、「失敗力」という3つのキーワードを提示しました。これを研究開発分野に当てはめてみれば、「初動力」とは他社に先駆けて新しい研究

テーマに着手することであり、「変換力」とは、それらの研究成果及び蓄積された技術をお客様の欲する形（製品）に具現化すること。そして「失敗力」とはチャンスを素通りさせることなく、失敗を恐れず積極的にトライし続けることになるかと思います。内海前社長は常々「研究開発は会社の礎である。」と申しておりましたが、建てるべき城（製品）に見合った無駄のない石垣（研究開発）であってこそ「会社の礎」たるものと信じて、今後も研究開発に注力して行く所存です。

エネルギーの常識をも変えんとする「挑戦者」としてのマインドを胸に、「世の中のニーズを感度良く察知し、失敗を恐れず、素早く商品化できる。」存在感のある会社を目指して、業界の発展と社会に貢献して参りたいと思いますので、引き続きご指導、ご鞭撻を賜りますよう、宜しくお願い申し上げます。

- 1) 産業機器生産統括部 産業電池技術部, FB テクニカルニュース, No. 66, 59 (2011)
- 2) 市販営業部, FB テクニカルニュース, No. 68, 36 (2012)

据置用ウルトラバッテリーの開発と 北九州スマートコミュニティ創造事業参画

Development of the Stationary UltraBattery and Participation in Kitakyushu Smart Community Project

吉田 英明 ^{*1}
Hideaki Yoshida

橋本 健介 ^{*1}
Kensuke Hashimoto

荻野 由涼 ^{*1}
Yuusuke Ogino

手塚 渉 ^{*1}
Wataru Tezuka

三浦 優 ^{*1}
Masaru Miura

古川 淳 ^{*1}
Jun Furukawa

L. T. Lam ^{*2}

Abstract

The UltraBattery is a capacitor hybrid battery, which combines an asymmetric capacitor and a lead-acid battery in one unit cell. The stationary UltraBattery for smart grid applications has high energy efficiency, long cycle life and a superior recovery charge characteristic under the PSOC condition. We have participated in Kitakyushu Smart Community Project and launched field demonstrations by using the stationary UltraBatteries.

1. はじめに

現在、CO₂排出量増加による地球温暖化等の環境問題や昨今の電力事情による電力逼迫問題からスマートグリッドやスマートコミュニティへの関心が高まってきている。スマートコミュニティは電力の有効利用や再生可能エネルギーを活用するスマートグリッドに加え、熱エネルギーの有効利用や交通システムなどを複合的に組み合わせた街全体の社会システムである¹⁾。その中で蓄電池システムの役割としては電力品質の安定化や電力需給の調整が挙げられる。電力品質の安定化には再生可能エネルギーの平準化がその一例として挙げられる。再生可能エネルギーの固定価格買取制度が2012年7月から始まり、今後は太陽光発電、風力発電の導入が積極的に進むと考えられる。しかし、その発電量は不安定であるため、逆潮流による周波数変動などを引き起こす問題がある。蓄電池は出力平準化のデバイスとし

て期待されており、大電流充放電、PSOC (Partial State of Charge : 部分充電) 条件下での長寿命性能が求められている。今回、このような用途に適した据置用ウルトラバッテリーを開発した。さらに、経済産業省補助事業「次世代エネルギー・社会システム実証」の1つである「北九州スマートコミュニティ創造事業」に参画し、据置用ウルトラバッテリーとBMSを組合せた蓄電システムを構築、実証試験を開始したので併せて報告する。

2. エネルギー効率の評価

据置用ウルトラバッテリーのPSOC状態での特性を報告する。据置用途で使用される場合、10年以上の寿命が期待される。そのため、エネルギー効率は重要な焦点となる。今回、ウルトラバッテリーのWh効率を算出すべくUB1000(2V-1000Ah/10HR)を用いて表1に示す試験条件で評価を行った。10%毎の設定SOC(State of Charge: 充電状態)になるようにSOCを調整し、0.1C₁₀A~0.6C₁₀Aのレートで30サイクルの充放電を行い、その後回復充電を行う。1サイクルの充放電電気量は定格容量の10%に相当する。運用時1日に放電する総電気量を

^{*1} 戦略企画室 UB事業化部 産業チーム

^{*2} CSIRO (Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization), Division of Energy Technology Melbourne, Australia

定格容量の50%と仮定すると、5サイクルが1日分の充放電電気量となる。よって30サイクルは6日間の運用に相当する。1週間のうち1～6日まで実運用を行い、7日目に回復充電を行うことを想定した試験条件である。図1にサイクル試験中のWh効率を示す。図1から分かるように0.1C₁₀Aの充放電の場合、SOCによって差はあるが91%～94.5%という高いWh効率を示した。放電0.6C₁₀A-充電0.45C₁₀Aでサイクルを実施した場合、電圧の分極が大きくなるためWh効率が低下する傾向となったが、それでもなお83%～87%と高いWh効率を示した。図2にSOC調整放電とサイクル試験と回復充電の全てを合算したWh効率試験全体のWh効率を示す。SOC調整放電と回復充電を加えることで図1と比較するとWh効率が低下していることが分かる。0.1C₁₀Aと0.2C₁₀Aで1%～2%の低下、0.4C₁₀Aと0.6C₁₀Aではほとんど低下は見られなかった。一般的な鉛蓄電池はPSOC運用をした場合、週一回の均等充電いわゆる回復充電を実施する。これは負極活物質中の硫酸鉛蓄積を解消することが主目的であるが、据置用ウルトラバッテリーの場合、回復充電中の充電受け入れ性が従来の鉛蓄電池と比べて優れているため、均等充電の間隔を2週間以上に延長できることが期待されている²⁾。そのため、実運用時には図2のWh効率よりも良好な結果が期待できる。

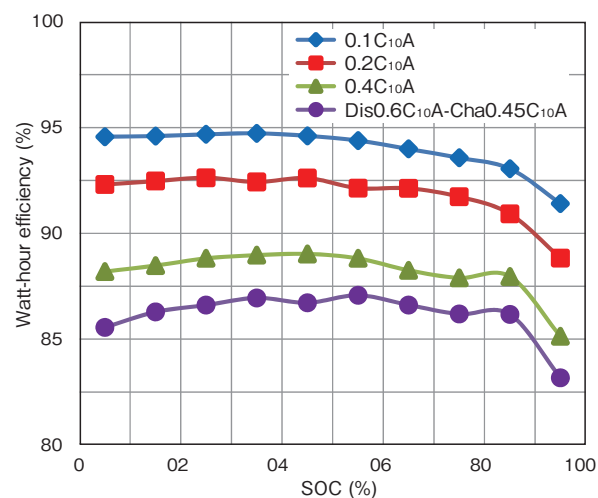


図1 Wh効率試験結果（サイクル試験のみ）
Fig.1 Results of watt-hour efficiency test (cycle test only)

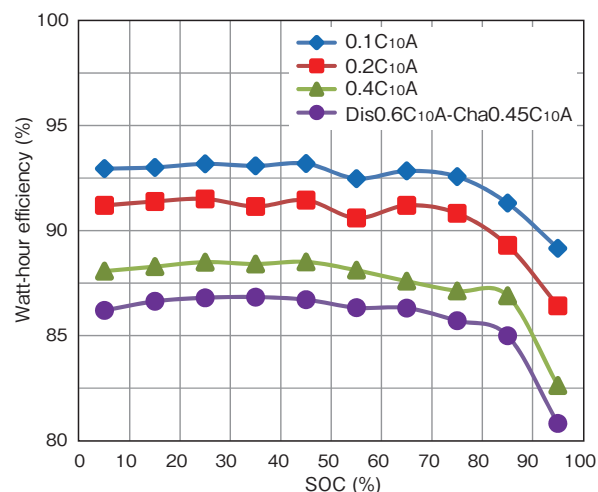


図2 Wh効率試験結果（試験全体）
Fig.2 Results of watt-hour efficiency test (whole test)

表1 Wh効率試験条件
Table 1 Condition of watt-hour efficiency test

	充放電率 (C ₁₀ A)				SOC (%)	備考
① 放電	0.1				10～100%(10%毎)	SOC調整
② 休止	—				—	10min
③ 放電	0.10	0.20	0.40	0.60	—10%	③④の充放電を 30回繰り返す
④ 充電	0.10	0.20	0.40	0.45	10%	
⑤ 休止	—				—	10min
⑥ 充電	0.2				100%	回復充電

3. サイクル特性

3.1 PSOC サイクル寿命試験

UB1000 (2V-1000Ah/10HR) を用いて長期間PSOC状態で運用した際のサイクル特性を評価した。試験条件を(1)～(3)に示す。

(1) サイクル条件 (温度: 25℃)

- ・SOC 60%からスタート
- ・放電: 0.1C₁₀A × 3hr
- ・休止: 1hr
- ・充電: 0.1C₁₀A × 3hr

- ・ 休止：1hr
- (2) 回復充電条件（温度：25℃）
 - ・ 90 サイクル（1 ヶ月）毎に実施
 - ・ 充電：0.1C₁₀ A、充電電圧 2.45 V × 20 hr
- (3) 回復充電後に10時間率容量試験（温度：25℃）
 - ・ 放電：0.1C₁₀ A、終止 1.8 V

この試験はSOC 60%⇔SOC 30%を1日3サイクル繰り返し、90サイクルごとに回復充電を実施してSOCを100%まで回復させ、その後0.1C₁₀A放電容量推移を確認するものである。通常、鉛蓄電池はこのようなPSOC運用でサイクルを繰り返す場合1週間毎に回復充電（満充電）を行い、一旦、極板に蓄積した硫酸鉛を正極で酸化、負極で還元させないと、硫酸鉛の結晶が成長し、放電容量が減少して劣化が進行してしまう。この試験は1ヶ月間回復充電を実施しないためPSOC評価としては厳しい試験条件と言える。試験電池は従来セルとウルトラバッテリーを用いた。従来セルは長寿命サイクル鉛蓄電池である。容量維持率を図3に示す。従来セルは270サイクル経過後の容量維持率が約93%と緩やかな低下傾向を示している。一方、ウルトラバッテリーは270サイクル経過後も103%以上を維持し、PSOC条件でのサイクル特性に優れていることが分かる。これは優れた回復充電特性であるとも言える。図4にサイクル試験180サイクル後の回復充電中の正負極電位推移を、図5に180サイクル後の回復充電中の充電電流と充電容量の推移を示す。図4の従来セル負極電位だが回復充電開始と共に卑側へ分極しているのが分かる。これはPSOCサイクル試験中、負極活物質中に硫酸鉛の結晶が成長蓄積し抵抗となった為である。ウルトラバッテリーの負極電位には大きな分極が見られなかったことからウルトラバッテリーはPSOCサイクル試験中における硫酸鉛蓄積を抑制していると考えられる。また負極電位の分極が小さいため図5から分かるように充電電流の垂下も遅く、それに伴い従来セルよりも充電容量が大きくなる。ウルトラバッテリーは従来セルに対し、優れた充電受け入れ性を有していることが分か

る。ウルトラバッテリーは従来の鉛蓄電池と比べて大幅に回復充電実施間隔を延長できる可能性を有する。回復充電実施間隔の延長により回復充電電氣量削減や運用効率向上、Wh 効率向上が期待できる。

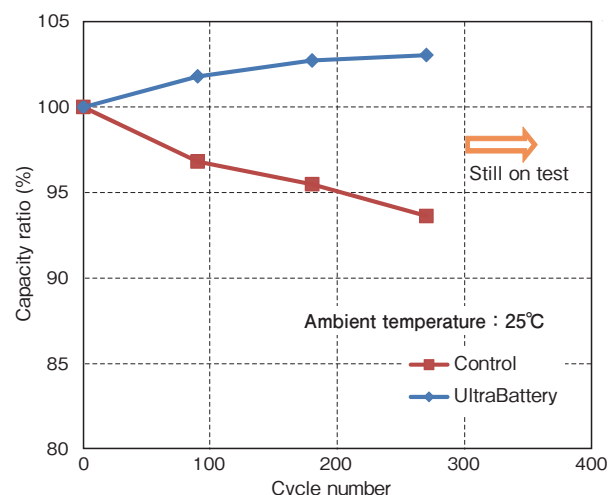


図3 PSOC サイクル試験における容量維持率推移
Fig.3 Change of capacity ratio of the PSOC cycle test

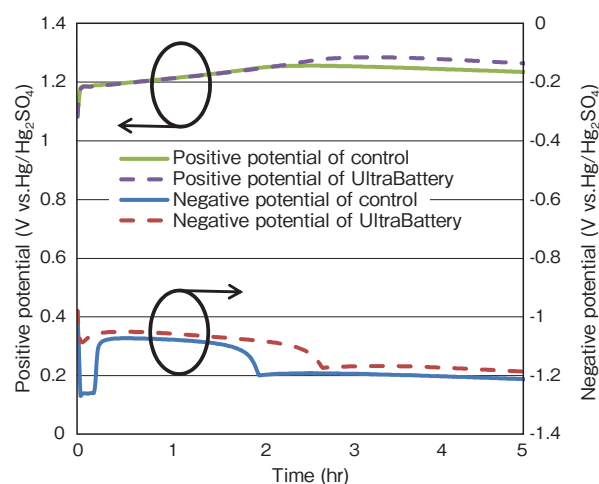


図4 180サイクル後の回復充電中の正負極電位推移
Fig.4 Change of positive and negative potential during recovery charge after 180 cycle test

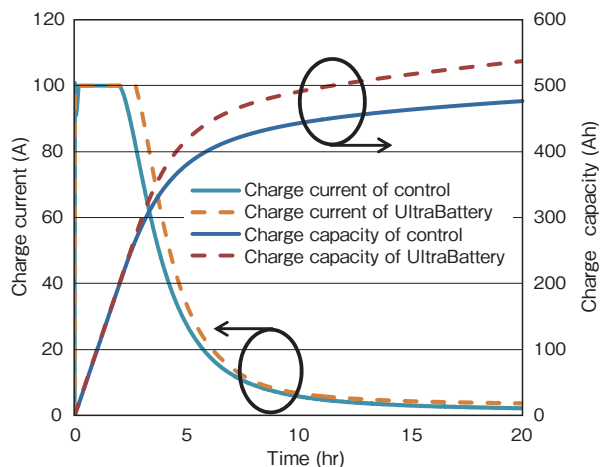


図5 180 サイクル後の回復充電中の充電電流と充電容量の推移
Fig.5 Change of charge current and capacity during recovery charge after 180 cycle test

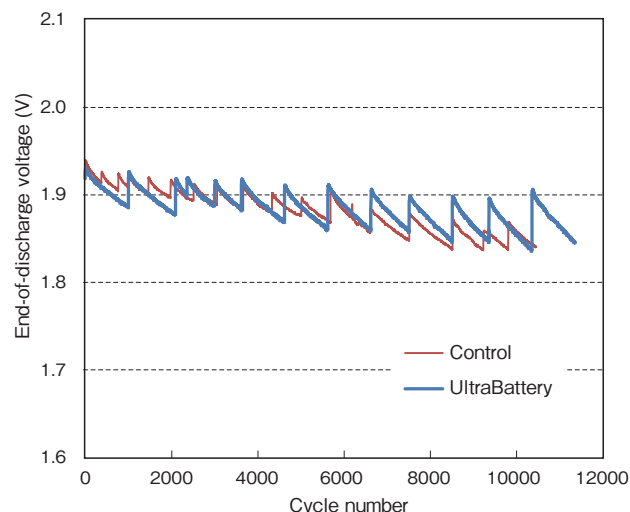


図6 HR-PSOC サイクル中の放電末期電圧推移
Fig.6 Change of end-of-discharge voltage under the HR-PSOC cycle test

3.2 HR-PSOC サイクル寿命試験

次に、PSOC 条件下において、高レートでの充放電電流でサイクル試験を繰り返す HR-PSOC (High Rate Partial State of Charge) サイクル試験を行った³⁾。評価電池として据置用ウルトラバッテリー UB500 (2V-500Ah/10HR) を用い、比較の従来セルには同容量の長寿命サイクル鉛蓄電池を用いた。周囲温度は 25℃ とし、放電電流 $1C_1A$ で SOC を 50% に調整した後、放電 $1C_1A \times 6$ 分、休止 5 分、充電 $1C_1A \times 6$ 分、休止 5 分のサイクルを 1000 サイクル繰り返した後、 $1C_1A$ 容量試験を行った。また、サイクル中に充電終止電圧 2.45V、放電終止電圧 1.75V に到達した場合、 $1C_1A$ 容量試験を行って、再度、サイクル試験を継続した。図 6 にサイクル試験中の放電末期電圧推移、図 7 に充電末期電圧推移、図 8 に $1C_1A$ 容量維持率を示す。サイクル試験中の放電末期電圧推移には大きな差はないが、充電末期電圧は従来セルの電圧が頻繁に充電終止電圧に達するのに対し、ウルトラバッテリーの充電電圧は安定しており、充電受け入れ性が良好であることが示唆される。 $1C_1A$ の容量維持率が 80% に低下したところで比較すると、ウルトラバッテリーは長寿命サイクル鉛蓄電池の約 2 倍の寿命となった。ウルトラバッテリーは PSOC 条件下、高レートでの充放電電流においても良好なサイクル寿命特性を示した。

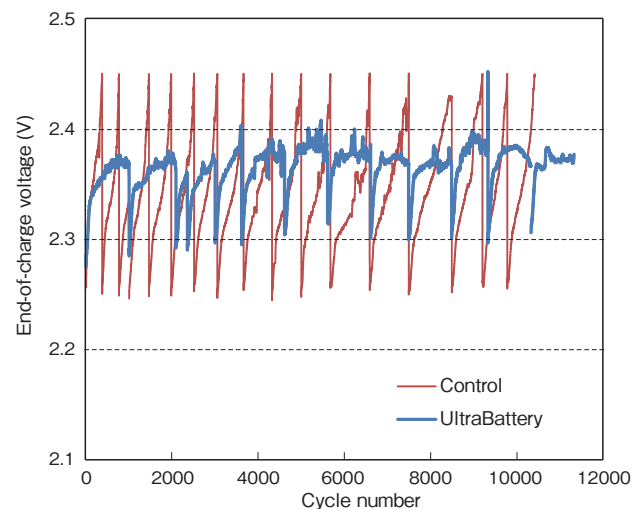


図7 HR-PSOC サイクル中の充電末期電圧推移
Fig.7 Change of end-of-charge voltage under the HR-PSOC cycle test

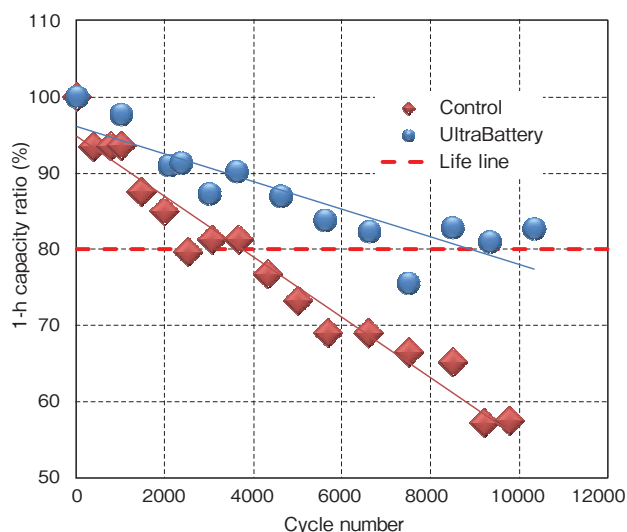


図8 HR-PSOC サイクルにおける容量維持率推移
Fig.8 Change of capacity ratio under the HR-PSOC cycle test

4. 北九州スマートコミュニティ創造事業参画

経済産業省の「次世代エネルギー・社会システム実証」を行う4地域の一つに北九州市八幡東田地区が選定され、CO₂の50%削減や、新エネルギー導入時の電力品質維持を目的としたスマートコミュニティ創造事業が行われている。この事業の中で弊社は地域エネルギーマネジメントシステム (CEMS) と連携しエネルギーの需給調整や災害時や大規模停電時の電力供給を目的として、九州ヒューマンメディア創造センターにUB 100-6 (6V-100Ah/10HR) × 32個 (図9)、前田地区にUB 1000 × 336個 (168直列 × 2並列) (図10)、いのちのたび博物館にUB 500 × 192個 (図11)、UB 100-6 × 32個の設置を完了し、2012年度より実証試験を開始した。今回、この蓄電システムに蓄電池管理システム-BMS (Battery Management System) を設置し、古河電気工業株式会社殿が性能検証を行う。BMSを設置したことにより蓄電池状態のデータを逐次受信し、運用中の蓄電池挙動、問題点、改善点の発見ができ、その対策と改善によって運用システムの最適化が可能となる。

今後、エネルギー効率や均等充電間隔、蓄電池長寿命化の観点からウルトラバッテリーの優位性をより明確にする。

なお、本事業は、NEDO 共同研究「蓄電複合システム化技術開発」の成果並びに経済産業省補助事業「次世代エネルギー・社会システム実証」により実施している。



図9 UB 100-6 × 32個
九州ヒューマンメディア創造センターにて
Fig.9 UB100-6×32 cells at Human Media Creation Center



図10 UB 1000 × 336個 前田地区にて
Fig.10 UB1000×336 cells at Maeda Area



図 11 UB 500 × 192 セル いのちのたび博物館にて
Fig.11 UB500×192 cells at KITAKYUSHU MUSEUM OF NATURAL HISTORY & HUMAN HISTORY

5. まとめ

据置用ウルトラバッテリーの開発を行い、以下の成果を得た。

- (1) 据置用ウルトラバッテリーは $0.1C_{10}A$ 充放電でのWh効率が91%～94.5%、放電 $0.6C_{10}A$ -充電 $0.45C_{10}A$ でのWh効率が83%～87%と低率だけでなく高率の充放電電流においても高いWh効率を示した。
- (2) PSOCサイクル試験では90サイクルに1度の回復充電にもかかわらず100%以上という良

好な容量維持率を示した。また優れた回復充電特性を確認した。

- (3) HR-PSOCサイクル試験では据置用ウルトラバッテリーは長寿命サイクル鉛蓄電池の約2倍の寿命性能を示した。

以上の結果より、据置用ウルトラバッテリーはPSOC条件下で高いエネルギー効率や優れたサイクル寿命特性および回復充電特性を有していることが分かった。

実証試験としては、北九州スマートコミュニティ創造事業に参画し、開発した据置用ウルトラバッテリーを設置、2012年度より実証試験を開始した。今後はエネルギー効率や均等充電間隔、蓄電池長寿命化の観点からウルトラバッテリーの優位性をより明確にする。またBMSによる蓄電システム運用最適化を検討する。

参考文献

- 1) 北九州市HP
- 2) 三浦優, 手塚渉, 吉田英明, 柴田智史, 古川淳, L. T. Lam, FBテクニカルニュース, No.66, 11 (2011)
- 3) Tom Hund, Nancy Clark, Wes Baca, "Ultrabattery Test Result for Utility Cycling Applications," the 18th International Seminar on Double Layer Capacitors and Hybrid Energy Storage Devices December (2008)

産業用リチウムイオン電池の開発と 北九州スマートコミュニティ創造事業への参画

Development of the Stationary Lithium-Ion Battery and Participation in Kitakyushu Smart Community Project

山本 真裕 ^{*1}
Masahiro Yamamoto

箱崎 安洋 ^{*1}
Yasuhiro Hakozaiki

平 芳延 ^{*1}
Yoshinobu Taira

大平 賢治 ^{*1}
Kenji Ohira

阿部 勲 ^{*1}
Isao Abe

阿部 英俊 ^{*1}
Hidetoshi Abe

Abstract

We have participated in Kitakyushu Smart Community Project and developed 50Ah lithium ion cell using LiFePO_4 cathode active material. The cell developed indicate suitable Wh efficiency, high rate charge/discharge characteristics, and cycle life. And we have developed 25kWh battery system for energy storage using these cells, set up the system in KITAKYUSHU MUSEUM OF NATURAL HISTORY & HUMAN HISTORY.

1. はじめに

CO_2 排出抑制や、昨今の電力不足の問題から、電力の有効利用や再生可能エネルギーを活用するスマートグリッド、更には熱エネルギーの有効利用や交通システムなどを複合的に組み合わせた社会システムであるスマートコミュニティに大きな関心が寄せられている¹⁾。スマートグリッドやスマートコミュニティでは、系統電力と、太陽光発電、風力発電、燃料電池、ガスタービン等の種々の発電電力と、住宅、大小各種の店舗、公共機関、工場等の様々な負荷が複合的に接続することとなる。そのため、電力は非常に不規則に変動し、その安定化には高性能な蓄電池システムが求められている。エネルギー密度が大きいリチウムイオン電池はその候補として大きな期待を集めている。

スマートグリッドやスマートコミュニティの用途に適合するリチウムイオン電池は、大電流充放電に強く、かつエネルギー損失が小さくなるようインピーダンスが低いことが重要である。更には、小電力でも効率良く充電できるように Wh (ワットアワー) 効率が高く、様々な部分充電状態 (以下、

「PSOC : Partial State of Charge」という) で運用しても長寿命性能を有し、安全で大容量の電池であることも必要となる。

我々は経済産業省補助事業「次世代エネルギー・社会システム実証」の1つである「北九州スマートコミュニティ創造事業」に参画し、スマートグリッドやスマートコミュニティに適合するリチウムイオン電池の開発を開始した。

本事業用には、これまで研究してきたオリビン型リン酸鉄リチウム (以下、「リン酸鉄リチウム」または「 LiFePO_4 」と記す) を活物質とした水性ペースト式電極を正極²⁾に、改質黒鉛材料を活物質とした水性ペースト式電極を負極に選択し、50 Ah のリチウムイオン電池 (以下、「セル」という) を開発した。

さらに、開発したセル 160 個と、新規に開発した電池管理装置を組み合わせた 25 kWh 蓄電システムを開発し、指定サイトへの設置を完了した。

本報告では、今回開発したセルの主な特性と、25 kWh 蓄電システムの設置状況を報告する。

2. 50 Ah セルの開発

2.1 開発仕様

開発したセルの仕様を表 1 に示す。

要求を満たすセルを開発するにあたり、我々は安

^{*1} 技術開発本部 開発部

表1 セルの仕様
Table 1 Specification of the cell

項 目		仕 様
定格容量		50 Ah
公称電圧		3.2 V
寸 法	W	171 mm
	T	32 mm
	H1 ^{*1}	242 mm
	H2 ^{*2}	260 mm
質 量		3.00 kg

*1: 端子を含まない電槽高さ *2: 端子を含む電槽高さ

全性を最優先に考慮し、正極活物質にリン酸鉄リチウムを選択した。一般的にセルの正極活物質には、リン酸鉄リチウム以外にも層状化合物であるコバルト酸リチウムやニッケル、マンガン、およびコバルトの三種の遷移元素を有するリチウム含有三元系層状酸化物、或いはスピネル型のマンガン系リチウム含有酸化物等の種々の選択肢はある。しかしながら、上述したような酸化物系の材料は何れも熱的な安定性が低く、中大形のセルを構成する上で発火のリスクが大きい。一方、リン酸鉄リチウムは他の材料に比べて熱安定性が高く、発火のリスクが小さい上、酸化還元電位が卑なため、電解液の酸化分解が起こり難く、電池の長寿命化にも有利な材料である。ただし酸化物系に比べ電池電圧が低くなるが、電池の直列数を増やすことで補うことは可能である。

更に今回、正極を作製するにあたり、水性ペースト式の電極作製方法を選択した。水性ペースト式の電極作製方法とは、活物質を主成分とする水性ペーストを作製し、これを集電体に塗布/乾燥させ、密度調整をした後、サイジングすることで電極を得る方法である。この水性ペースト式の電極作製方法では、例えば、202℃の高い沸点を有するN-メチル-2-ピロリドン等の高沸点有機溶媒を用いたペーストによる電極作製方法に比べ、低い温度でペーストを乾燥させることができる。更に、電極乾燥時に排出される有機溶剤の回収や処理（燃焼やリサイクル精製）を行う必要がない。そのため電極作製時の消費エネルギーやCO₂排出量等の環境負荷を低減できることから、その選択は高い意義を有する。

一方、負極には電解液との反応性を低減させ、熱

的安定性を高めた改質黒鉛系材料を活物質として、同じく水性ペースト法で作製した電極を用いた。

電解液には有機電解液を用いるが、長い電池寿命を得る目的で、電解液中の酸分と水分を限界まで低減させた。また、負極活物質の改質機能を補助的に高める添加剤を添加した。

セパレータには、ポリエチレン成分を有するポリオレフィン系材料を用い、熱的安定性、高温時のシャットダウン機能、電解液中のリチウムイオンの泳動機能をバランスさせることに注力した。

電槽（電池容器）にはステンレス鋼を用い、耐酸性、溶接性、耐磁性化のバランスに注力した。また、電槽には、当社が宇宙用のセルで用いてきた放圧弁を装備し、更には、電池内圧上昇時に信号を出す圧力スイッチを開発し、装備した。開発したセルの外観を図1に示す。



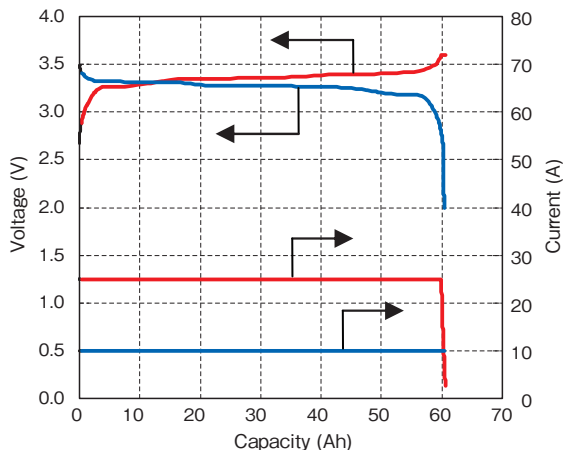
図1 セルの外観
Fig.1 Appearance of the cell

2.2 開発セルの定格特性

50 Ahセルを、環境温度25℃の下、0.5 CA (25 A) の定電流（以下「CC」という）で電池電圧が3.6 Vに達するまで充電し、その後に電池電圧を3.6 Vに規制した状態で電流が0.05 CA (2.5 A) に垂下するまで定電圧（以下「CV」という）で充電（以下「CC-CV充電」という）を行い、その後、30分間休止させた後、0.2 CAのCCで電池電圧が2 Vに達するまで放

電して、セルの充放電定格特性を評価した。評価結果の充放電曲線を図2に、充放電容量とWh効率を表2に示す。

評価の結果、開発セルの充放電曲線は、良好な電圧平坦性を有する充放電曲線を示した。また放電容量は定格容量を十分に満足する容量が得られた。また、Wh効率は96.3%の高い値を示した。



Charge: 0.5 CA CC-CV 3.6 V cut-off current until 0.05 CA
Discharge: 0.2 CA CC 2.0 V cut-off

図2 セルの定格充放電特性
Fig.2 Nominal characteristic of the cell

表2 セルの定格充放電特性
Table 2 Nominal characteristic of the cell

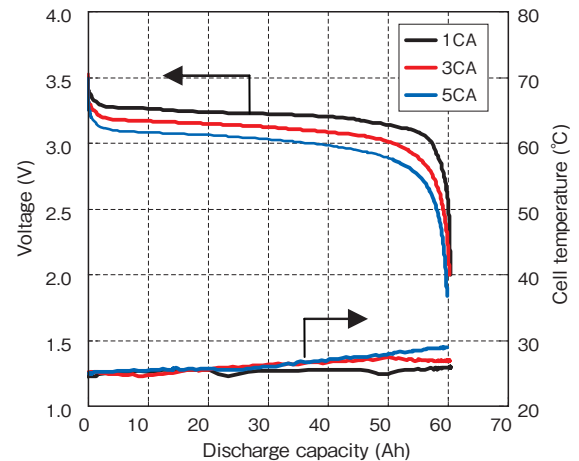
項 目	特 性	
	充 電	放 電
容 量	60.2 Ah	60.1 Ah
平均電圧	3.351 V	3.233 V
Ah 効率	99.8 %	
Wh 効率	96.3 %	

2.3 開発セルの高率放電特性

セルを、環境温度25℃の下、CC-CV充電を行なった後、30分間の休止をはさんで、1CA、3CA、5CAのCCで電池電圧が2Vに達するまで放電し、開発セルの高率放電特性を評価した。評価結果を図3に記す。

放電電流を1CA、3CA、5CAと増大させた結果、電流増大による電圧ドロップは観られるものの、5CA放電でも3Vを超える放電平均電圧を示し、

また、放電容量は電流を増大させても大きく減少することは無く、セルは高い高率放電特性を示した。

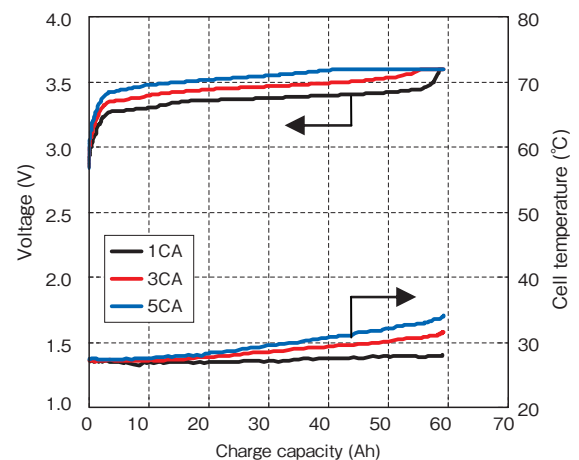


Charge: 0.5 CA CC-CV 3.6 V cut-off current until 0.05 CA
Discharge: 1, 3, 5 CA CC 2.0 V cut-off

図3 セルの高率放電特性
Fig.3 High rate discharge characteristic of the cell

2.4 開発セルの高率充電特性

セルを、環境温度25℃の下、CC-CV充電を行なった後、30分間の休止をはさんで、1CAの電流で電池電圧が2.5Vに達するまで放電し、その後、1CA、3CA、5CAにてCC充電を行い、試作電池の高率充電特性を評価した。評価結果を図4に示す。



Charge: 1, 3, 5 CA CC-CV 3.6 V cut-off current until 0.05 CA
Discharge: 1 CA CC 2.0 V cut-off

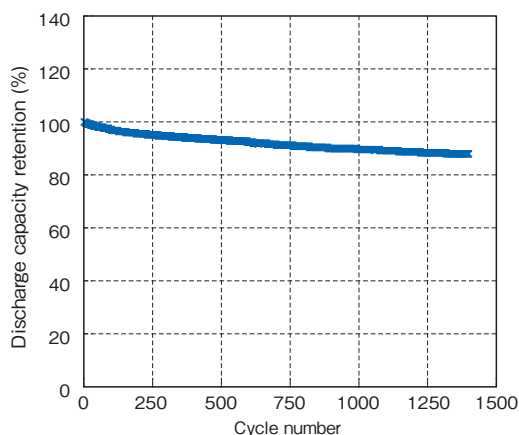
図4 セルの高率充電特性
Fig.4 High rate charge characteristic of the cell

充電電流を1CA、3CA、5CAと増大させた結果、電流増大による電圧上昇は観られるものの、5CA充電に於いても定格容量の80%である40Ahを超えるCC充電領域があり、セルは高い高率充電特性を示した。

2.5 開発セルの充放電サイクル特性

セルを、環境温度25℃の下、1CAのCC-CV充電を行なった後、30分間の休止をはさんで、1CAで電池電圧が2Vに達するまで放電し、その後30分間休止させるサイクルを繰り返し、セルの充放電サイクル特性を評価し、図5に示す。

評価は、本稿の執筆時点で1400サイクルを経過し、順調に進行中である。1400サイクル目の容量は初期容量の88%で、良好な寿命特性を示している。



Charge: 1 CA CC-CV 3.6V cut-off current until 0.05 CA
Discharge: 1 CA CC 2.0V cut-off

図5 セルの充放電サイクル特性
Fig.5 Cycle performance of the cell

3. 25kW 級リチウムイオン蓄電池システムの開発

3.1 開発仕様

前項で開発した50Ahセルを用いて蓄電システムを開発した。開発システムの仕様を表3に示す。

表3 25kWh 蓄電システムの仕様
Table 3 Specification of 25kWh-battery system (ESS)

項 目	仕 様
電池種	リチウムイオン電池
セル数	160 セル
定格容量	50 Ah
公称電圧	512 V
運用電圧 (最高/最低)	552 V / 400 V
入出力電流 (常時/瞬時)	25 A/ 250 A
寸 法	750 mmW/ 1100 mmD/ 1850 mmH

上記の25kWh級システムを構築するに当たり、我々は、セル（定格電圧3.2V）160個を直列に接続した512V系の高電圧系システムを選択した。これは、高電圧系の方が低電圧系に比べ、同じ電力では電流値が小さくなり、エネルギーロスを小さくできるためである。また、近年のパワーコンディショナーが、高電圧化の方向にあることも理由の一つである。

3.2 システム開発

リチウムイオン電池を直列で用いる場合、安全性の確保と高い性能を維持するために、種々の項目を管理する必要がある。そのためには、電池特性や負荷の種類に適した管理装置を備えることが重要である。また、蓄電システムを構築する場合、その上位システムは、外部のシステムや付帯設備とのインターフェース（以下、「I/F」という）としても必要であり、その役割は多岐にわたる。我々は当該システム開発するにあたり、前記セルと組み合わる、4段階の管理装置を開発した。

ここで今回の160セル直列-512V系システムを構築するに当たり、システムの信頼性、多用途への汎用性、設計の容易性、メンテナンス性、組立作業の安全性や簡便性等を考慮し、比較的小規模の組電池を作製し、これを直列に接続することを選択した。開発システムの構成イメージを図6に示す。

まず、最小単位としてセルを8個直列接続したものに、各セルを管理する下位管理装置（以下、「MMS: Module Management System」という）と、各セルの充電状態の均等化を図るバランス回路を設

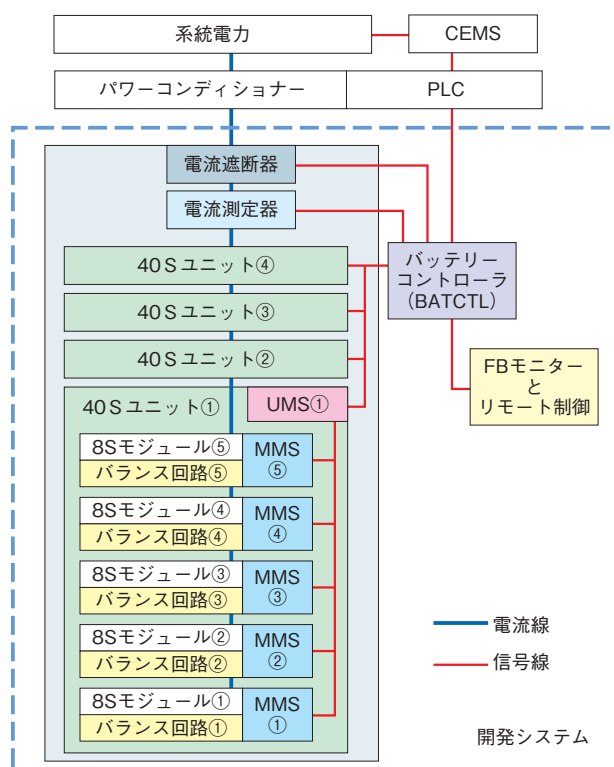


図6 25kWh蓄電システムの構成イメージ
Fig.6 Image of 25kWh-energy storage system

置し、25.6V系の組電池（以下、「モジュール」という）を構成した。

次に、このモジュールを5個直列接続したものに、各モジュールを管理する中位管理装置（以下「UMS: Unit Management System」という）とモーターブレーカ（以下、「MB」という）とヒューズを設置し、128V系の組電池（以下、「ユニット」という）を構成した。

更に、このユニットを4個直列接続したものに、各ユニットを管理する上位管理装置（以下「BCTL: Battery Controller」という）と、電流測定センサおよびMBを設置し512Vの組電池（以下「パック」という）を構成した。

このように異なる種類の複数の管理装置を設けたことでシステム管理に関する作業が分担され、かつ冗長化も図れるため、高い信頼性を得ることができた。また、最少単位を8セル-25.6Vとしたことで、高耐電圧を必要としない汎用部品を使用することができ、設計が容易になった。更にメンテナンスはモジュール単位で行うことができ、比較的容易に行な

うことができる。また、セル情報はMMSで、ユニット情報はUMSでそれぞれA/D変換することで複雑なアナログ配線が不要となり組立が簡便となった。

システム全体は非常に高電圧ではあるが、設置等の組立作業は128Vの単位で行うことができ、高い作業安全性を得た。また、ブレーカにMBを用いることで、ブレーカのON/OFFを遠隔で行うことができ、作業安全性はさらに高まった。更に外部にBCTLをもう1台設け、これを現地のBCTLとインターネットで接続することで、遠隔監視、遠隔運転が可能となった。

今回開発したUMSは1個のモジュールから管理することができ、同様にBCTLは1個のユニットから制御することができるため、他の電圧のシステムにおいても、本システムの適用が可能であり、その汎用性は極めて高い。今回新規に開発した電池管理装置（MMS、UMS、BCTL、バランス回路）の主な機能を表4に示す。

表4 25kWh蓄電システムの管理装置の機能
Table 4 Function of battery management system for 25kWh-battery system

装置	分類	管理項目
MMS	情報取得	セル電圧、モジュール温度、セル内圧上昇信号
	保護機能	セル過大/過小電圧、モジュール過大/過小温度、セル過大内圧
	その他	バランス回路作動命令、内圧スイッチ電源供給、UMS健全性確認
UMS	情報取得	モジュール電圧、モジュール電流、電流方向
	保護機能	モジュール過大/過小電圧、ユニット過大電流
	その他	FANのON/OFF制御、バックブレーカON/OFF、MMSおよびBCTL健全性確認 etc
BCTL	情報取得	ユニット電圧、バック電圧、バック電流、周囲温度
	保護機能	ユニット過大/過小電圧、バック過大/過小電圧、バック過大電流、周囲温度過大/過小、SOC過大/過小
	その他	SOC計算と表示および記録、全データの記録、UMS健全性確認、上位システムとのI/F、外部BCTLとのI/F etc
バランス回路		SOCのバランスング

4. 北九州スマートコミュニティ創造事業参画

4.1 25kWh蓄電システムの設置

北九州市八幡東田地区で実施されている経済産業

省次世代エネルギー・社会システム実証／北九州スマートコミュニティ創造事業で用いる蓄電池の一つとして前項で開発した蓄電システムを設置した。設置状況を図7および図8に示す。



図7 25kWh 蓄電システムの外観
Fig.7 Appearance of 25kWh-energy storage system (ESS)



図8 25kWh 蓄電システムを内包したキュービクル「いのちのたび博物館」にて
Fig.8 Cubicle with a built-in 25kWh-ESS at “KITAKYUSHU MUSEUM OF NATURAL HISTORY & HUMAN HISTORY”

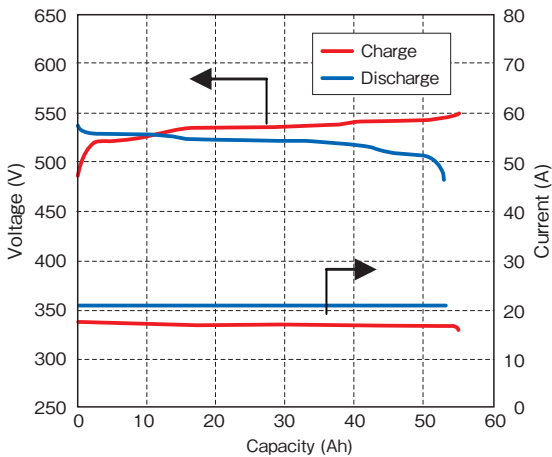
4.2 25kWh 蓄電システムの充放電特性

「いのちのたび博物館」に設置した25kWh 蓄電システムの充放電特性を、パワーコンディショナー（以下、「PCS」という）を用いて評価した。

25kWh 蓄電システムを、18 A の擬似的な定電流

でパック電圧が552 V (3.45 V/cell) に達するまで充電後、パック電圧を552 V に規制した状態で1時間の定電圧充電を行い、10分間休止させた後、21 A の擬似定電流で電池電圧が480 (3 V/cell) に達するまで放電した。充放電中のパック電圧の変化と電流変化を図9に示し、集計データを表5に示す。

評価の結果、「いのちのたび博物館」に設置した25kWh 蓄電システムの初期における充放電特性は、セル特性を反映した良好な平坦性を有する電圧曲線を示した。またその容量は定格の50 Ahを超え、エネルギー効率 (Wh) は93.7%の高い値を示した。



Charge: 18 A CC-CV 552 V cut-off CV charge time until 1 hr
Discharge: 21 A CC 480 V cut-off

図9 25kWh 蓄電システムの初期充放電特性
Fig.9 Initial characteristic of 25kWh-ESS

表5 25kWh 蓄電システムの初期特性
Table 5 Initial nominal characteristic of 25kWh-ESS

	充 電	放 電	効 率
容 量	55.145	53.042	96.2 %
電力量	29.451 Wh	27.596 Wh	93.7 %

5. まとめ

- (1) 経済産業省次世代エネルギー・社会システム実証／北九州スマートコミュニティ創造事業に参画して、正極にLiFePO₄を用いた50 Ahセルを開発した。

- (2) 開発した 50 Ah セルは優れた高率充放電特性とエネルギー効率を示し、かつ長寿命が期待できる。
- (3) 50 Ah セル 160 個と新規に開発した電池管理装置を組み合わせ、25 kWh 蓄電システムを開発し、北九州市の「いのちのたび博物館」に設置した。

6. 今後の予定

設置した蓄電システムを電力安定化用途中心に実証運用し、フィールドデータを収集し、当該システムの課題を見極める。

7. 謝辞

本研究は、NEDO 共同研究「蓄電複合システム化技術開発」の成果並びに経済産業省補助事業「次世代エネルギー・社会システム実証」の補助の下に実施しているもので、関係各位に深く感謝いたします。

参考文献

- 1) 北九州市 HP
- 2) 鈴木智統, 阿部英俊, 江黒高志, 金村聖志, 斉藤光正, FB テクニカルニュース, No.66, p 31-35 (2011)

制御弁式マイクロHEV用ウルトラバッテリーの開発

Development of the Valve Regulated UltraBattery for Micro-HEV Applications

中島 秀仁^{*1}
Hidehito Nakajima

本間 徳則^{*1}
Tokunori Honma

緑川 淳^{*1}
Kiyoshi Midorikawa

赤坂 有一^{*1}
Yuich Akasaka

柴田 智史^{*1}
Satoshi Shibata

古川 淳^{*1}
Jun Furukawa

L. T. Lam^{*2}

Abstract

In the each DOD (Depth of Discharge) 5% and 10% test simulated Micro-HEV applications, the Valve Regulated UltraBattery, which combine an asymmetric capacitor and lead-acid battery in one cell, showed about 2 times longer cycle life than conventional VRLA Battery for ISS. Especially, in the test simulated Micro-HEV applications reduced frequency of refresh charge, the Valve Regulated UltraBattery showed good cycle life.

1. はじめに

ウルトラバッテリー (UB) とは、同一セル内に鉛蓄電池と非対称キャパシタを組み込んだハイブリッドバッテリーであり (図1)¹⁾、従来の鉛蓄電池では、難しいとされた PSOC (Partial State of Charge: 部分充電状態) と大電流パルス充放電が組み合わされた過酷な条件で使用が可能である^{2)~5)}。

近年、地球温暖化対策の一環として、自動車による CO₂ 排出低減は、早急に解決すべき問題である。国内をはじめ、米国や欧州においても、自動車の燃費規制或いは CO₂ 排出規制が年々厳しくなっている。

このような背景から、世界の各自動車メーカーは、燃費改善効果があるアイドリングストップ (ISS) 車、マイクロ HEV、フル HEV を次々と市場投入してきている。ISS 車とは、アイドリングストップ機能を備えた車であり、マイクロ HEV とは、アイドリングストップ機能に加え、制動エネルギー回生による充電機能を備えた車をいう。フル HEV と

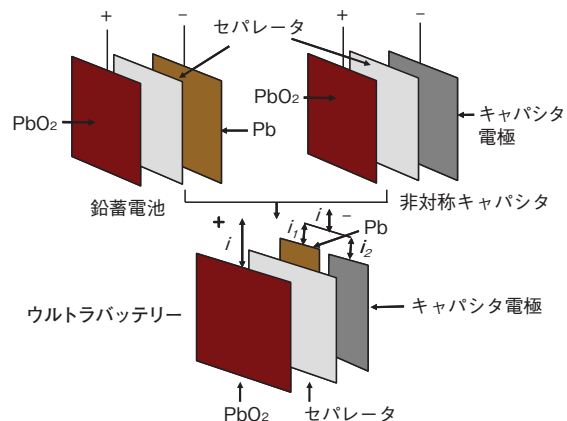


図1 ウルトラバッテリーの構成
Fig.1 Construction of Ultrabattery

は、モータと発電機を備えた HEV であり⁶⁾、発進・低速走行時は電気のみで走ることが可能である⁷⁾。

欧州における自動車・電池事情について述べる。2012年におけるマイクロ HEV の販売台数は、EU 27ヶ国全体の自動車販売台数の約40%を占め、2015年には、60%以上に達すると予想されており⁸⁾、マイクロ HEV 用の電池市場は、今後大きく伸びると考えられる。欧州でのマイクロ HEV 用の電池としては、制御弁式鉛蓄電池がその大半を占めているが、2012年の欧州において、マイクロ HEV の生産量に対して、制御弁式鉛蓄電池の供給が追いついていない現状がある。2015年に至っては、マイクロ

^{*1} 戦略企画室 UB事業化部

^{*2} CSIRO (Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation), Division of Energy Technology Melbourne, Australia

HEV の生産量が2012年比で1.6倍増に対して、制御弁式鉛蓄電池の生産能力は、2012年比で1.5倍増にとどまり、その差は解消されず、一層開くものと予想されている⁸⁾。

これらのことから、制御弁式マイクロ HEV 用 UB の開発を行った。

マイクロ HEV と従来の自動車との間では、搭載されている鉛蓄電池の負荷が大きく異なる。例えば、マイクロ HEV では、アイドリングストップ中は、オルタネータによる発電が行われないため、ライトやオーディオなどの電動装備への電力は全て電池から供給され、従来より深い放電が行われる。従来のシステムに比べて、アイドリングストップの度にエンジンを再始動するため、大電流での放電回数も増加する。更に、回生ブレーキによる充電を効率よく受け入れる必要があるので、電池の SOC を 90% 前後に下げた PSOC 状態で運用されるといわれている。このため、マイクロ HEV 用鉛蓄電池には、充電受け入れ性と PSOC 状態での耐久性が求められる⁹⁾。

本報では、PSOC の耐久性や充電受け入れ性能が従来電池よりも優れた、制御弁式マイクロ HEV 用 UB の開発状況について報告する。

2. 制御弁式マイクロ HEV 用 UB の開発

制御弁式マイクロ HEV 用 UB の外観を図 2 に示す。



図 2 制御弁式マイクロ HEV 用 UB の概観
Fig.2 Appearance of the Valve Regulated Ultrabattery for Micro-HEV applications

今回、マイクロ HEV に適した電池を開発するために、マイルド HEV 用に開発した 36 V-VRLA の高性能技術を一部取り入れた。その項目を以下に示す¹⁰⁾。

(1) 正極板

正・負極活物質は充放電時に溶解析出を繰り返す。正極活物質は、この溶解析出により、徐々に元の強固な骨格構造が失われ、軟化を引き起こす。そこで、正極活物質の耐久性（軟化抑制）を向上させるため、従来のものより高密度の活物質を採用した。また、正極格子合金には、高温環境下での高耐食性、機械的特性の長期安定性を確保するため、弊社が開発した「C21 合金」を採用した¹¹⁾。

(2) 正負極格子

出力特性の向上手段として、極板構成枚数、格子形状、格子寸法の最適化が挙げられる¹²⁾。出力特性の向上を目的に開発された制御弁式 ISS 用鉛蓄電池用の格子をベースに、コンピュータシミュレーションにより、格子形状の最適化（補強格子の追加、ファインメッシュ化）を行った。その結果を図 3 に示す。改善前・後で、電位分布が改善されていることが確認できる。

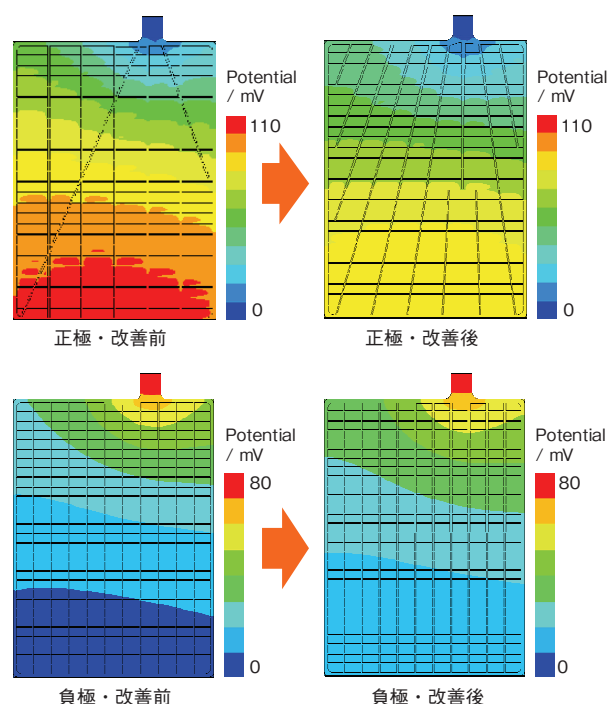


図 3 正・負極格子の電位分布解析
Fig.3 Distribution of potential analysis

3. 制御弁式マイクロ HEV 用 UB の評価

UB の諸元を表 1 に示す。比較として、制御弁式 ISS 電池（以後 ISS 電池と呼ぶ）も示す。UB は ISS 電池よりも正極活物質密度を 10 % 上げており、正極耐久性を向上させている。

表 1 制御弁式マイクロ HEV 用 UB 及び ISS 電池の諸元表の諸元表
Table 1 Specification of the Valve Regulated Ultrabattery for Micro-HEV applications and ISS battery

項目		ISS	UB
電圧		12	←
外形寸法	長さ (mm)	196	←
	幅 (mm)	128	←
	高さ (mm)	227	←
正極密度	比率 (%)	100	110
質量	(kg)	12.2	11.7
セパレータ	リテーナマット	←	←
定格 5 時間率容量	(Ah)	33.0	31.0
充電受け入れ性	(As)	396	442

3.1 初期性能と充電受け入れ性

電池の初期性能を確認するため、JIS D 5301 に基づき、5 時間率容量試験を行った。UB の 5 時間率容量は、ISS 電池と比べて、ほぼ同等であった。充電受け入れ性は、ISS 電池と比べて UB が約 12 % 良い結果であり、UB の充電受け入れ性が良いことがわかる。

3.2 マイクロ HEV 用の試験条件

マイクロ HEV 用の試験プロファイルについては、マイルド HEV 用のパルス充放電試験である RHOLAB 試験プロファイルを一部変更した条件で試験を行うことにした。試験条件を表 2 に示す。

表 2 試験条件
Table 2 Test condition

試験条件	試験 SOC %	最大放電レート CA	1 サイクルあたりの DOD %	試験温度 °C	リフレッシュ充電頻度
①	70	4	5	40	1 回 / 200 cyc
②	80	↑	↑	↑	↑
③	90	↑	↑	↑	↑
④	70	↑	10	↑	↑
⑤	70	↑	↑	↑	1 回 / 1000 cyc

SOC の設定について述べる。マイクロ HEV では、回生ブレーキによる充電を効率よく受け入れるため、電池の SOC は 90 % 前後に下げた PSOC 状態で運用されるといわれている。今回は UB の優位性をみるために、より厳しい SOC 70 % で試験を行うとともに、SOC による電池寿命への影響を調査するために、SOC 80 %、90 % についてもそれぞれ試験を行った（試験条件①～③）。試験プロファイルは最大放電電流 4 CA のパルス充放電パターンとした。リフレッシュ充電について述べる。通常、PSOC 条件下で鉛蓄電池を使用すると、負極活物質内に充電しても元に戻らない粗大化した硫酸鉛の結晶が生成してしまい、電池容量が取り出せなくなってしまう。リフレッシュ充電はこの硫酸鉛の粗大化を防ぎ、容量低下を防ぐ目的で行う。今回、リフレッシュ充電頻度による電池寿命への影響を調査するために、試験条件④ではその頻度を 1 回 / 200 cyc、試験条件⑤では 1 回 / 1000 cyc にして試験を行った。なお、試験条件④、⑤は、試験条件①～③と比較して、1 サイクルあたりの DOD (Depth of Discharge) が 2 倍深く、より厳しい試験となっている。

3.3 寿命試験結果

図 4 に、SOC と容量回転率の関係を示す。試験条件は①～③であり、DOD が 5 % の試験である。比較として、ISS 電池の結果 (SOC 70 %) も示す。容量回転率とは、電池が寿命になるまでに可能な放電電気量の総和を、電池の定格容量で割ったものである。容量回転率を比較することで、寿命サイクルの比較が可能である。

まず、SOC 70 % において、UB は ISS 電池の 1.8 倍の寿命性能であった。これら寿命になった電池を解体した結果、ISS 電池の寿命モードは、負極活物質の顕著なサルフェーションであった。一方、UB では、正極活物質の軟化は確認されたが、目立った負極活物質のサルフェーションはなかった。このことから、UB と ISS 電池の充電受け入れ性の差がサイクル寿命に大きく影響したのと考えられる。

次に、SOC と容量回転率の関係であるが、SOC が 70 %、80 %、90 % と高くなるにつれて容量回転

率も上がる結果となった。

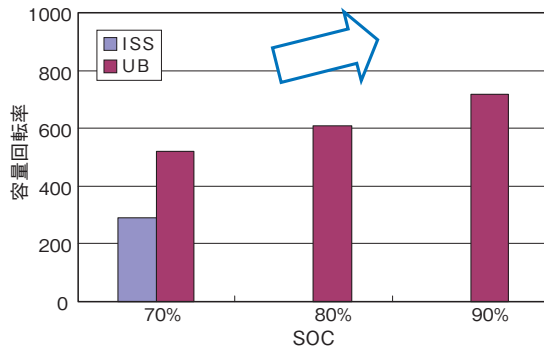


図4 SOCと容量回転率の関係
Fig.4 Relation between SOC and capacity turnover

図5に、リフレッシュ充電頻度と容量回転率の関係を示す。試験条件は④、⑤であり、DODが10%の試験である。まず、リフレッシュ充電頻度1回/200cycの試験では、UBはISS電池の2倍以上の寿命性能を示し、より厳しい試験において、UBの優位性が出る結果となった。

リフレッシュ充電頻度1回/1000cycに減らした試験では、ISS電池の容量回転率は、222回から338回まで寿命が延びた。一方、UBは、ISS電池に対して更に寿命が良く、504回から1002回まで延びる結果となった。寿命電池を解体した結果、ISS電池の寿命モードは、正極活物質の軟化と負極活物質の顕著なサルフェーションであった。一方、UBは、正極活物質の軟化は確認されたものの、負極活物質のサルフェーションはほとんどなかった。この理由として、UBはISS電池よりも充電受け入れ性が良いため、リフレッシュ充電頻度が少なくても、サルフェーションが起きなかったものと考えられる。また、UBとISS電池の寿命特性の差は、リフレッシュ充電頻度1回/200cycにおける寿命差2.3倍に比べて、リフレッシュ充電頻度を1回/1000cycに減らした方が、寿命差が3倍まで大きくなった。その理由は、リフレッシュ充電頻度が少ない条件ほど、UBとISS電池の充電受け入れ性の差が寿命特性に影響を与えたためと考えられる。なお、今回、リフレッシュ充電頻度を減らすことで、UB及びISS電

池の寿命特性が全体的に延びる結果となったが、これは、リフレッシュ充電頻度1回/200cycのように頻繁に行うと、極板にダメージを与えてしまい、かえって寿命特性を悪くしてしまうので、リフレッシュ充電頻度を減らした1回/1000cycの方が、寿命が延びたと考えられる。

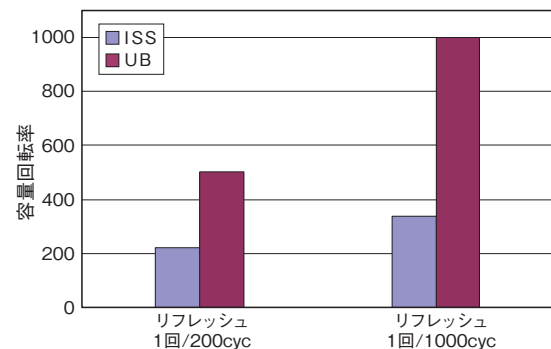


図5 リフレッシュ充電頻度と容量回転率の関係
Fig.5 Relation between frequency of refresh charge and capacity turnover

4. まとめ

開発したマイクロHEV用UBの性能試験結果を以下にまとめる。

- (1) マイクロHEV用途を想定したDOD5%の試験において、今回開発したUBは、ISS電池よりも1.8倍も優れた寿命特性を示し、更に厳しいDOD10%の試験では、ISS電池よりも2.3倍も優れた寿命特性であった。
- (2) リフレッシュ充電頻度を1回/1000cycに減らした試験においては、UB及びISS電池の寿命特性は、リフレッシュ充電頻度1回/200cycと比べて、延びる結果となった。しかし、UBはISS電池に比べて3倍も寿命特性が良く、リフレッシュ充電頻度を減らすことで、UBとISS電池の寿命特性に差が出る結果となった。リフレッシュ充電頻度が少ない条件においては、UBはISS電池と比べて更に優れた寿命特性を示すことがわかった。

参考文献

- 1) L. T. Lam, R. Louey, J. Power Sources, 158, 1140(2006)
- 2) 古川淳, 高田利通, 加納哲也, 門馬大輔, L. T. Lam, N. P. Haigh, O. V. Lim, R. Louey, C. G. Phyland, D. G. Vella, L. H. Vu, FBテクニカルニュース, No.62, 10 (2006)
- 3) 古川淳, 高田利通, 門馬大輔, L. T. Lam, N. P. Haigh, O. V. Lim, R. Louey, C. G. Phyland, D. G. Vella, L. H. Vu, FBテクニカルニュース, No.63, 7 (2007)
- 4) 赤阪有一, 坂本光, 高田利通, 門馬大輔, 土橋朗, 横山努, 増田洋輔, 中島秀仁, 柴田智史, 古川淳, L. T. Lam, N. P. Haigh, O. V. Lim, R. Louey, C. G. Phyland, D. G. Vella, L. H. Vu, FBテクニカルニュース, No.64, 38 (2008)
- 5) 三浦優, 手塚渉, 吉田英明, 柴田智史, 古川淳, L. T. Lam, FBテクニカルニュース, No.66, 11 (2011)
- 6) TECHNICAL REVIEW, 自動車技術, No.79, 9 (2011)
- 7) エコカー市場 2020 年の展望と電気自動車普及への道すじ, OPPORTUNITIES FOR ACTION, Vol.13, (2009)
- 8) European Lead Battery Conference, Istanbul, 9 (2010)
- 9) 横山努, 本間徳則, 清水博文, 高田利通, 赤阪有一, 柴田智史, 川口祐太郎, 古川淳, L. T. Lam, FBテクニカルニュース, No.67, 12 (2011)
- 10) 古川淳, 坂本光, 飯塚博幸, FBテクニカルニュース, No.58, 3 (2002)
- 11) 根兵靖之, 尾崎正則, 本間徳則, 古川淳, 新妻滋, FBテクニカルニュース, No.59, 8 (2003)
- 12) 坂本光, 小鍛冶真一, 古川淳, 緑川淳, 中島秀仁, 大内久士, 瀬尾秋夫, 外崎直人, FBテクニカルニュース, No.66, 1 (2011)

正極格子用 Ba 添加 Pb-Ca-Sn 合金の時効硬化挙動 (第 3 報)

Age Hardening Behavior of Ba-Added Pb-Ca-Sn Alloy (C21) for Positive Grids -3rd Report-

川口 祐太郎 ^{*1}
Yutaro Kawaguchi

古川 淳 ^{*1}
Jun Furukawa

安野 拓也 ^{*2}
Takuya Yasuno

神山 諒 ^{*2}
Ryo Kamiyama

Abstract

Ba added Pb-Ca-Sn alloy (C21 alloy) for positive grids have excellent mechanical properties and superior durability for corrosion and growth. In our previous studies, it was clarified that C21 alloy had excellent mechanical properties by two-step aging treatment. However, age hardening behavior when natural aging treatment was performed on this alloy has not become clear sufficiently. In this paper, influence of natural aging treatment on the microstructure of the C21 alloy was investigated by transmission electron microscopy observation. As the result of the investigations, the fine precipitates uniformly distributed inside of the crystal grains were observed. Further more, the presence of metastable phases formed by the natural aging treatment were revealed.

1. はじめに

現在、鉛蓄電池の正極格子体にはメンテナンスフリーの観点から自己放電・減水量の少ない Pb-Ca-Sn 系合金が広く採用されており、補水の必要がほとんどなくなった¹⁾。しかし、Pb-Ca 系合金は結晶粒の界面で腐食が優先的に進行する粒界腐食が起こるうえ、従来の正極基板に使用されていた Pb-Sb 合金に比べて機械的強度が低いため、高温環境下での充電中にグロスが発生し、電池寿命が低下する傾向にある²⁾。

一方で現在の自動車業界は温室効果ガスの低減や燃費改善を目的として、充電制御車やアイドリングストップ車等の高度な制御システムを持つ環境対応車が次々に市場に投入されており、搭載される鉛蓄電池には更なる長寿命化が求められている。

鉛蓄電池の長寿命化には正極格子の機械的特性と

耐食性の向上が必要不可欠であるため、当社は添加元素として Ba を用いた“C21 合金”(Ba 添加 Pb-Ca-Sn 合金)を開発・実用化した。この合金は優れた機械的特性を示し、耐食性、耐クリープ特性およびリサイクル性の良好な結果が得られている^{3)~6)}。

これまでの研究より、C21 合金の機械的特性には、時効処理によって生成される析出物の形態が大きく寄与すると考えられており、人工時効処理のみを施すよりも、自然時効処理後に人工時効処理を施す二段時効処理を施した方が優れた機械的特性を示すことが明らかとなっている⁷⁾⁸⁾。また、前回の報告⁹⁾で、自然時効処理を施した C21 合金の透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察及び超微小硬度計による硬さ測定により、結晶粒内に非常に微細な析出物が生成していることが確認されている。この微細な析出物の生成が C21 合金の高い機械的特性に寄与していると考えられるため、自然時効処理による析出物の生成過程を調査することは非常に重要である。

本報では、TEM を用いて C21 合金の微細組織観察を行い、微細組織に及ぼす自然時効処理の影響について詳細に調査を行ったので報告する。

^{*1} 技術開発本部

^{*2} いわき明星大学 科学技術学部 システムデザイン工学科

2. 実験

2.1 試料作製

本検討では C21 合金 (Ba 添加 Pb-Ca-Sn 合金) と比較材として従来合金 (Pb-Ca-Sn 合金) を使用した。試料はステンレス製のつばを用いて大気中 773 K で溶解後、423 K に加熱した鉄製鋳型を用いて L : 200 mm × W : 15 mm × T : 1.5 mm の短冊状に鋳造した。

2.2 溶体化処理

鋳造で得た合金試料は偏析及び析出物の生成が考えられるため、これらの試料に対しソルトバスを用いて加熱温度 533 K、553 K、保持時間 30 分という条件で溶体化処理を施した。なお、溶体化処理を施した試料は氷水中で急冷し、冷凍保存した。

2.3 時効処理

自然時効処理による微細組織への影響を調査するため、これらの試料に対し、自然時効処理を行った。自然時効は 297 K に設定されたデシケータ内で行い、保持時間は 168 時間とした。

2.4 硬さ測定

自然時効処理を施した際の時効効果挙動を調査するため、試料の硬さ測定を行った。硬さ測定はマイクロビッカース硬さ試験機を用い、測定条件は、荷重 50 gf、保持時間 30 秒とした。

2.5 透過型電子顕微鏡観察

自然時効処理によって生成する析出物の形態を調査するために TEM を用いて微細組織の観察を行った。

また、TEM 観察には薄膜試料を用意した。試料作製方法として、エメリー紙による手研磨とバフ研磨により試料の厚さを 0.05 mm 以下とした後、イオンミリング法により薄膜にしたものを観察用試料とした。なお、イオン化に用いるガスは Ar とし、銅製の試料ホルダーを液体窒素で冷却しながら薄膜加工を行った。使用した電子顕微鏡は、PHILIPS 社

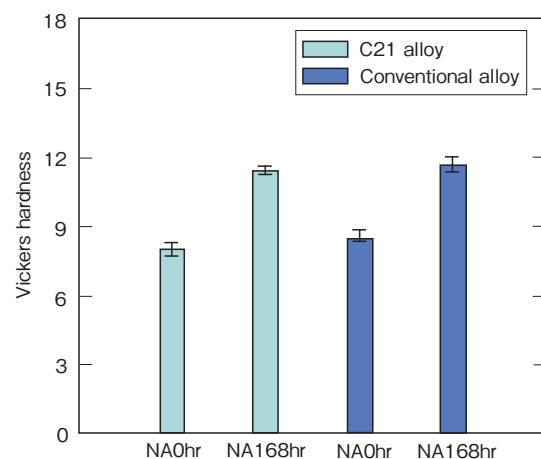
TECNAI30s であり、加速電圧は 300 kV で観察を行った。

3. 結果及び考察

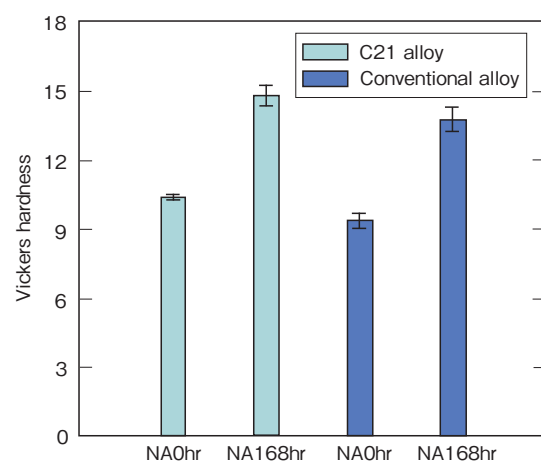
3.1 自然時効処理による時効効果挙動

533 K 及び 553 K の温度で溶体化処理を施した C21 合金、従来合金の溶体化処理まま材 (NA*0 時間) と 168 時間の自然時効処理を施した試料 (NA 168 時間) のビッカース硬さ測定結果を図 1 に示す。

※ NA は Natural Aging



(a) solution treatment at 533K



(b) solution treatment at 553K

図 1 C21 合金及び従来合金の自然時効材の硬さ測定結果
Fig.1 Relationship of hardness on natural aging material in C21 alloy and conventional alloy

図1 (a) に示す533Kで溶体化処理を施した試料の硬さ測定結果より、C21合金及び従来合金の溶体化処理まま材はそれぞれHV=8.01、HV=8.60と低い硬さを示した。それに対し、168時間の自然時効処理を施したC21合金及び従来合金はHV=11.45、HV=11.78と高い硬さを示すことが分かった。

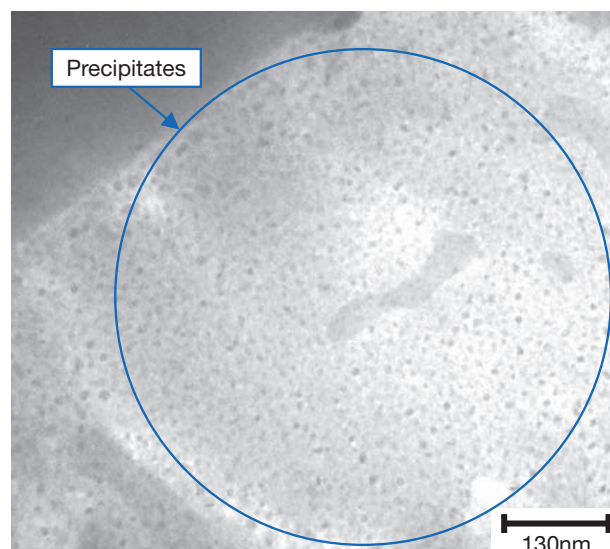
また、図1 (b) に示す553Kで溶体化処理を施した試料の硬さ測定結果より、C21合金及び従来合金の溶体化処理まま材はそれぞれHV=10.35、HV=9.34となり、溶体化処理温度が上昇したことで硬さが増加していることが分かった。なお、この傾向は168時間の自然時効処理を施した試料からも見られ、C21合金及び従来合金はHV=14.75、HV=13.73と高い硬さを示す結果となった。

以上のように、C21合金、従来合金ともに溶体化処理まま材より168時間の自然時効処理材の方が高い硬さを示しており、また、溶体化処理温度に注目すると、533K溶体化処理材より553K溶体化処理材の方が高い硬さを示すことが明らかとなった。これは溶体化処理温度が高い方が完全なあるいは完全に近い固溶体になったためだと考えられる。なお、最も高い硬さを示したC21合金の553K溶体化処理材に168時間の自然時効処理を施した試料は、Baの添加により析出物の生成が促進されたことで自然時効処理中に析出が起こり、その結果高い硬度を得たものと推測される。

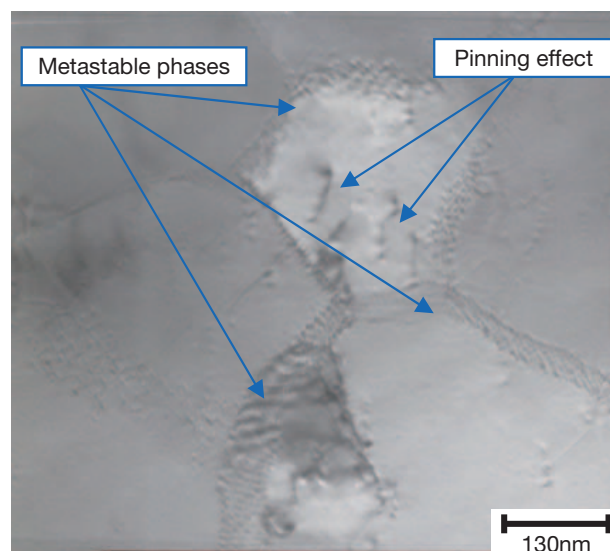
3.2 微細組織に及ぼす自然時効処理の影響

次に微細組織に及ぼす自然時効処理の影響を調査するため、TEMを用いてC21合金の微細組織観察を行った。その結果を図2に示す。図2 (a) は533K溶体化処理材に168時間の自然時効処理を施した試料のTEM観察像であり、図2 (b) は553K溶体化処理材に168時間の自然時効処理を施した試料のTEM観察像である。図2 (a) より、結晶粒内の広い範囲から微細な析出物が均一に分散していることが確認できた。また、図2 (b) からは析出物に転位がトラップされている様子が観察された。これは析出物による転位のピン止め効果が有効に作用している

ことを示している。更に、結晶粒界上に沿って針状の準安定な析出物が存在していることが確認された。この準安定相は自然時効処理により形成したものと考えられる。



(a) solution treatment at 533K

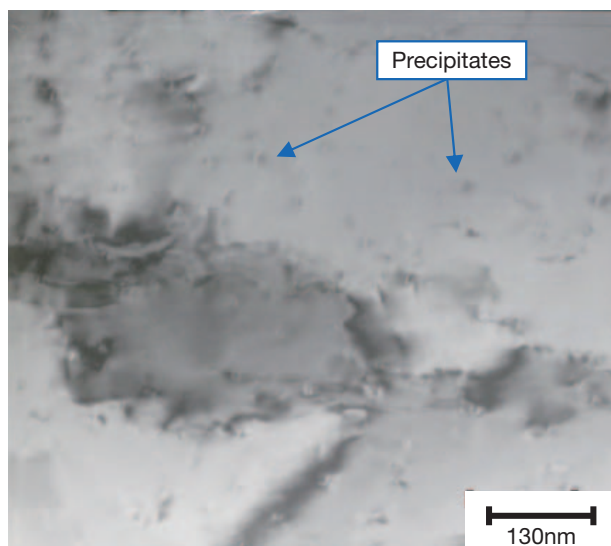


(b) solution treatment at 553K

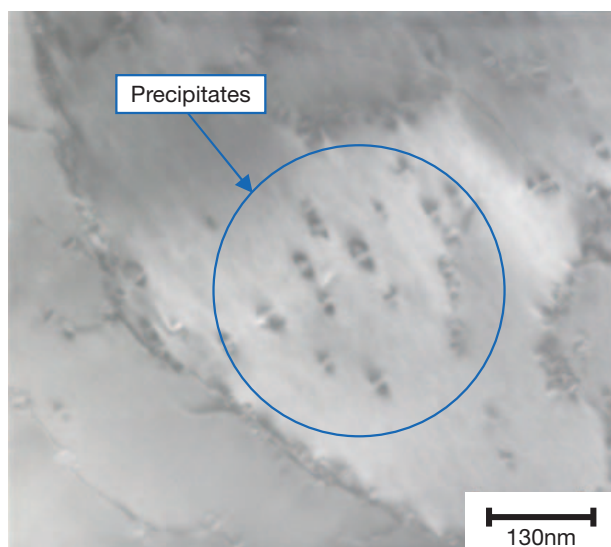
図2 自然時効処理後のC21合金のTEM像
Fig.2 TEM images of C21 alloy subjected natural aging treatment

次に従来合金の微細組織観察結果を図3に示す。図3 (a) は533K溶体化処理まま材、図3 (b) は553K溶体化処理まま材のTEM観察像である。図3

(a) より、結晶粒界、結晶粒内に微細な析出物が観察された。それに対し、図3 (b) からは533 K 溶体化処理まま材に比べ、粗大な析出物が確認できた。これは、従来合金はC21 合金に対して、Sn の添加量が多いことが原因であると考えられる。(Sn 添加量 C21 合金：1.00 %、従来合金：1.38 %) これにより鑄造時に生成された Pb-Sn 系の析出物が溶体化処理を施しても固溶せずに残存しているため、粗大化した析出物が観察されたと推察される。



(a) solution treatment at 533K



(b) solution treatment at 533K

図3 溶体化処理後の従来合金のTEM像
Fig.3 TEM images of conventional alloy subjected solution heat treatment

4. まとめ

C21 合金の微細組織に及ぼす自然時効処理による影響について詳細に調査を行い、以下の知見を得た。

- (1) ビッカース硬さ測定の結果、C21 合金の553 K 溶体化処理材に168時間の自然時効処理を施した試料が最も高い硬さを示すことが明らかとなった。
- (2) C21 合金の533 K 溶体化処理材に168時間の自然時効処理を施した試料のTEM観察結果から、結晶粒内に微細な析出物が均一に分散して存在していることが判明した。
- (3) 最も高い硬さを示したC21 合金の553 K 溶体化処理材に168時間の自然時効処理を施した試料からは、析出物による転位のピン止め効果や自然時効処理により析出したと考えられる準安定相の形成が観察された。

参考文献

- 1) 金村聖志, 坪田正温, 高橋克仁, 大角重治: 鉛蓄電池, 電池便覧, 第3版, 松田好晴, 竹原善一郎編集代表, (丸善), 151, (2001)
- 2) 中野憲二, 竹島修平, 古川淳, 自動車用鉛蓄電池の技術動向, 古河電工時報, 第120号, 56, (2007)
- 3) 根兵靖之, 尾崎正則, 本間徳則, 古川淳, 新妻滋, FB テクニカルニュース, No.59, 8 (2003)
- 4) Jun Furukawa, Yasuyuki Nehyo, Shoji Shiga, J. Power Sources, 133, 25 (2004)
- 5) Jun Furukawa, Shuhei Takeshima, Masanori Ozaki, Shoji Shiga, 4th Advanced Automotive Battery Conf., June 3, 2004, San Francisco
- 6) Jun Furukawa, Yasuyuki Nehyo, Masanori Ozaki, Shuhei Takeshima, Shoji Shiga, 4th Int. Lead Battery Fair, June 11, 2004, Beijing
- 7) 古川淳, 安野拓也, FB テクニカルニュース, No.60, 3 (2004)
- 8) 古川淳, 安野拓也, FB テクニカルニュース, No.63, 14 (2007)
- 9) 川口祐太郎, 古川淳, 安野拓也, 吉田大祐, FB テクニカルニュース, No.67, 21 (2011)

高エネルギーリチウムイオン二次電池用 シリサイド・ナノ・ハイブリッド (SNH) 負極の開発 -3-

Development of Silicide-Nano-Hybrid (SNH) as Anode Material for High Energy Li-ion Batteries -3-

久保田 昌明 ^{*1}
Masaaki Kubota

阿部 英俊 ^{*1}
Hidetoshi Abe

西村 健 ^{*2}
Takeshi Nishimura

西久保 英郎 ^{*2}
Hideo Nishikubo

谷 俊夫 ^{*2}
Toshio Tani

幡谷 耕二 ^{*2}
Koji Hataya

樋上 俊哉 ^{*2}
Toshiya Hikami

Abstract

We have been developing the silicide-nano-hybrid (SNH) anode material and its electrode. The SNH anode produced by the conventional slurry coating method shows the first discharge capacity of over 2000mAh/g, and keeps it of over 1000mAh/g even after 500 cycles. And we tried to assemble the laminate type battery cell using the SNH anode with the LiFePO_4 cathode. The battery cell showed the large initial capacity and the good rate performance; however, the discharge capacity decreased faster for the cycle test. It can be thought that the early capacity fade is mainly caused by the unsatisfied efficiency of the SNH anode.

1. はじめに

近年、電気自動車 (EV)、スマートグリッド、家庭用蓄電システムなどにリチウム二次電池が使用され始め、電池の更なる高性能化が要求されている。特に EV 用途では、現行の電池を使用した場合、十分な航続距離が得られないため、電池の高エネルギー密度化が期待されている。そこで、自動車用の高性能電池や周辺機器の開発を目的として (独) 新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の「次世代自動車用高性能蓄電システム技術開発 (Li-EAD)」プロジェクト (2007 年度～2011 年度) が実施された。

当社は、古河電気工業 (株) と共に 2009 年度より Li-EAD プロジェクトに参画し、リチウム二次電池用高エネルギー密度負極の開発を実施した。

2. 高容量負極活物質

EV 用のリチウム二次電池は、高いエネルギー密度が期待されるため、正極と負極のそれぞれに従来よりも、質量および体積当りの容量が大きな活物質を使用する必要がある。高容量の負極活物質の候補としては、従来の負極活物質であるグラファイト (理論容量 372 mAh/g) の数倍～10 倍の容量を有するケイ素 (Si) やスズ (Sn) などの金属系材料が挙げられる (表 1)。しかし、これらの材料は充放電反応にともなう体積変化が大きく、活物質の微粉化や集電体からの脱落などが生じることにより、充放電サイクル寿命が極めて短いことが知られている。この弱点を克服するために、カーボンとの複合化や異種金属元素との合金化、電極の薄膜化など、様々な検討が行われている^{1)～8)}。

^{*1} 技術開発本部

^{*2} 古河電気工業株式会社

横浜研究所次世代電池研究開発センター

表1 リチウムイオン二次電池負極材料の比較
Table1 Characteristics of the various anode materials for lithium-ion batteries

	理論容量 mAh/g	電圧 V (vs.Li)	サイクル 寿命
Si 系	4198	0.2 ~ 0.4	×
Sn 系	994	0.2 ~ 0.4	×
黒鉛	372	0.1	○

3. シリサイド・ナノ・ハイブリッド

当社と古河電気工業(株)は、ケイ素とシリサイドのそれぞれの相を同一粒子中に持ち、平均粒径が約100nm程度の『シリサイド・ナノ・ハイブリッド(以下SNHとする)』粒子を活物質としたリチウム二次電池用負極の開発をLi-EADプロジェクトにて実施した^{9)~13)}。充放電により大きく体積変化するケイ素に対して、リチウムと反応し難いシリサイドは殆ど体積変化をしない。そのため、充放電によるケイ素の体積変化をシリサイドで緩和することが期待できる。さらに、シリサイドは導電性が高いため、活物質にナノレベルで導電性を付与する役割もある。

Si-M系(M:遷移金属)SNH粒子のSTEM、EDSの結果を図1に、XRDの結果を図2に示す。これらの解析の結果、SNH粒子は、Si相にシリサイド相が接合したダルマ形状であること、Si相とシリサイド相はいずれも結晶質であることが確認できた。また、Mはすべて MSi_2 として存在することがわかった。

評価に使用するSNH負極の作製は、従来リチウム二次電池の電極作製と同様に、原材料(活物質、導電助剤、バインダー、溶剤など)をスラリー化し、集電体に塗布することにより作製した(スラリー塗布型電極)。これは、既存の電極量産化技術の活用、従来設備の有効利用などのメリットがある。

これまでの評価でSNHは、図3に示すように、グラファイト負極の数倍の容量を示し、純Si負極よりもサイクル特性に優れることが分かっている。さらに図4のXRDから、SNH粒子のSi相は充放電後にアモルファス化し、シリサイド相の結晶性は保たれることが確認されており、シリサイド相が

SNH粒子の形状保持や導電性維持に有効であると示唆された。ケイ素系電極の課題である充放電サイクル特性の改善検討では、電解液添加剤としてビニレンカーボネート(VC)、電極のバインダーとして有機溶剤系のポリイミド(PI)が有効であることが明らかとなり、500サイクルにわたって1000mAh/g以上の放電容量を有するSNH負極を得ることができた(図5)。しかし一方で、ケイ素系電極のもう一つの課題である初回充放電効率、水系バインダーを用いた電極に比べて低下することが明らかとなった¹³⁾。

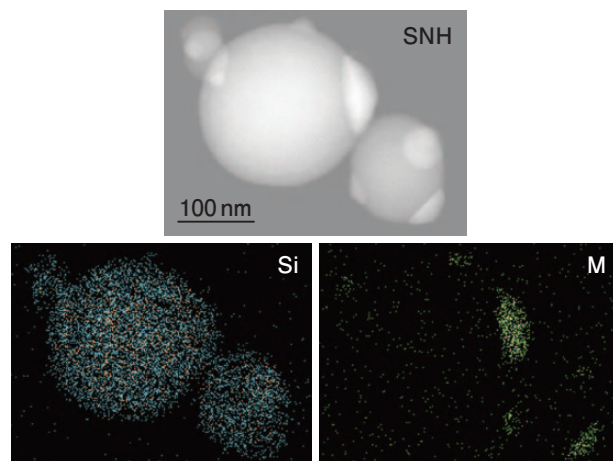


図1 SNH粒子のSTEM画像、EDS解析像
Fig.1 STEM and EDS images of SNH particles

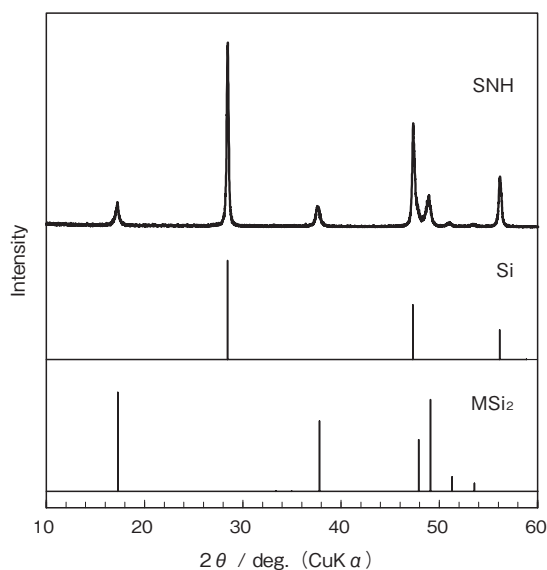


図2 SNH粒子のXRDパターン
Fig.2 XRD pattern of SNH particles

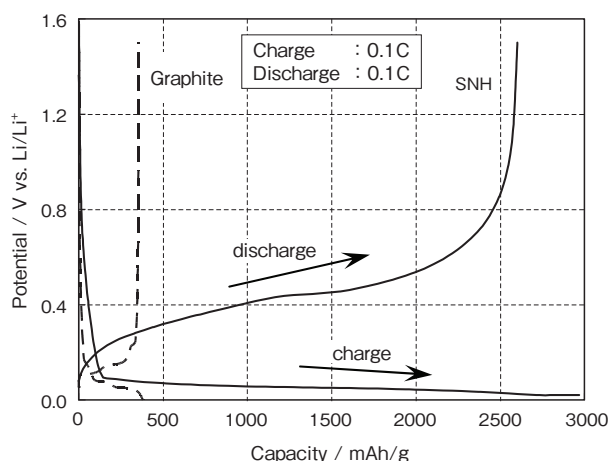


図3 SNH 負極とグラファイト電極の初回充放電特性
Fig.3 First charge-discharge properties of SNH and graphite anodes

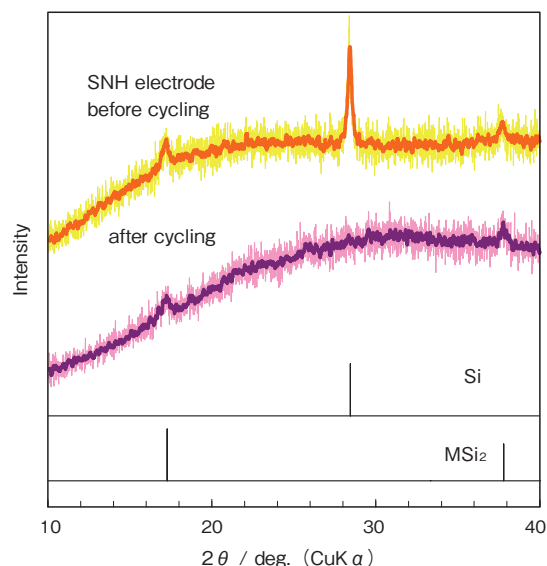


図4 充放電による SNH 負極の XRD パターンの変化
Fig.4 Change in XRD pattern of SNH anodes by charge-discharge reaction

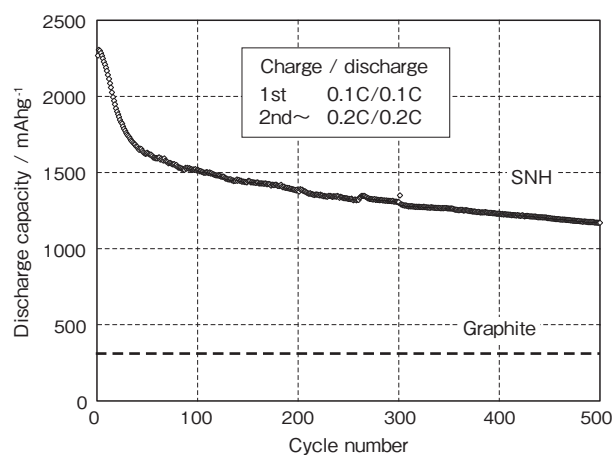


図5 SNH 負極のサイクル特性①
Fig.5 Cycle performances of SNH anode

本報では、初回充放電効率の改善を目的とした検討について、さらに、SNH 負極とリン酸鉄リチウム正極により構成したラミネートセル評価について報告する。

3. 初回充放電効率の改善検討

3.1 バインダーの検討

上述したように、SNH 負極の充放電サイクル寿命を改善するために、電解液への VC 添加や、PI バインダーへの変更を行った。VC 添加による初回充放電効率の低下は僅かであったが、バインダーの変更は、充放電サイクル寿命の大きな改善と引き換えに、初回充放電効率の大きな低下をもたらした。PI は高い機械強度を有するため、充放電による体積変化の大きいケイ素などの金属系負極活物質に使用すると、高い接着性が維持されて、充放電サイクル寿命が改善することが知られている。しかし一方で、PI とリチウムの不可逆な反応によって、充放電効率が低下する問題がある。そこで新規バインダーとして PI と同様に高接着性が期待できる高分子変性体バインダー (VB) を使用し、初回充放電効率の検討を実施した。

3.1.1 実験

活物質として Si-M 系 SNH、導電助剤としてアセチレンブラック、バインダーとして VB を使用したスラリー塗布型電極を作製した。作製した電極を試験極として、対極と参照極に Li 箔、電解液に LiPF_6 /エチレンカーボネート (EC) 混合溶媒を使用した 3 極式セルを用いて評価を行った。なお、比較のために、バインダーとして PI を使用した電極も同様に作製し、評価した。

3.1.2 結果

図 6 にそれぞれの電極の初回充放電曲線を示す。各々の電極の充電挙動から、PI よりも VB をバインダーに使用した電極の方が、約 0.1 V のプラトー電位に到達するまでの電圧降下が急であることが示された。これは、バインダーとリチウムの不可逆な反

応が、VBバインダーではPIバインダーよりも抑制されていることを示唆している。その結果、VBバインダーを使用した電極では2%～3%高い初回充放電効率を得た。

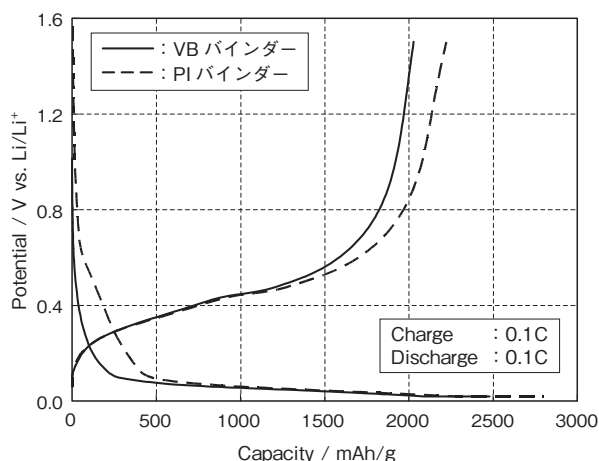


図6 VBバインダー-SNH負極の初回充放電特性 (PIバインダーとの比較)

Fig.6 First charge-discharge properties of SNH anodes with VB or PI binder

3.2 導電助剤の検討

次に、活物質層内の導電性向上によるSNH電極の特性改善を検討した。活物質層内の導電性を向上させるために、導電助剤として、これまでのアセチレンブラックよりも高い導電性を期待できる改良型カーボン (C1) を検討した。

3.2.1 実験

活物質としてSi-M系SNH、導電助剤としてC1、バインダーとしてVBを使用したスラリー塗布型電極を作製した。作製した電極を試験極として、前記3.1.1と同様の3極試験を実施した。なお、比較のために、導電助剤としてアセチレンブラック (AB) を使用した電極も同様に作製し、評価した。初回充放電効率の検討の後、放電レート特性、充放電サイクル特性についても検討を行った。

3.2.2 結果

図7にそれぞれの電極の初回充放電曲線を示す。充放電挙動には導電助剤の違いによる影響を殆ど観

ることができないが、放電容量は導電助剤としてC1を使用した電極の方が高く、初回充放電効率も1%～2%高いことが示された。この要因として、①C1添加により活物質層内の導電性が改善し、リチウムの挿入脱離が円滑化したこと、②C1を活物質層内に含むことにより、充放電によって生じる活物質層の膨張収縮に対する耐性が向上し、導電性ネットワークが維持できたこと、などが考えられる。

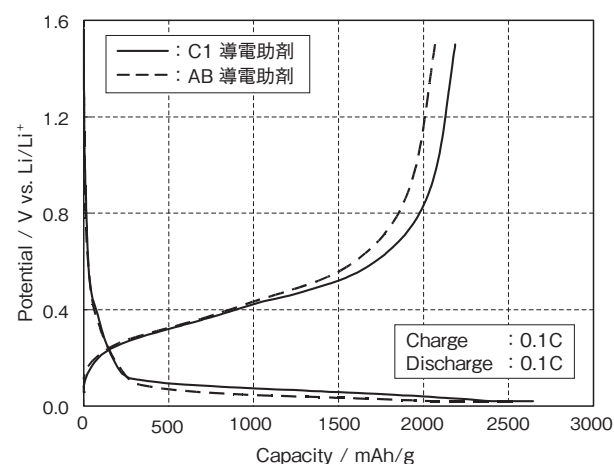


図7 C1導電助剤SNH負極の初回充放電特性

Fig.7 First charge-discharge properties of SNH anodes with C1 additive

放電レート特性を図8に示す。放電電流レートを5.0Cまで上げてても分極の増大は比較的小さく、挙動にも大きな変化が無いことが示された。また、0.2C放電容量を100%としたときの5.0C放電容量は約88%であり、高い容量維持率を有することも示された。この優れた放電レート特性は、導電助剤として添加した高導電性C1だけではなく、SNH粒子が導電性の高いシリサイドを含んでいることも要因の一つとして考えられる。

充放電サイクル特性の結果を図9に示す。バインダーにVB、導電助剤にC1を使用したSNH負極においても、500サイクルにわたって1000mAh/g以上の容量を維持することが可能であり、初回充放電効率特性、放電レート特性、充放電サイクル特性にすぐれたSNH負極を開発することができた。なお、31～34サイクル目の容量低下は、上記の放電レー

ト試験による。

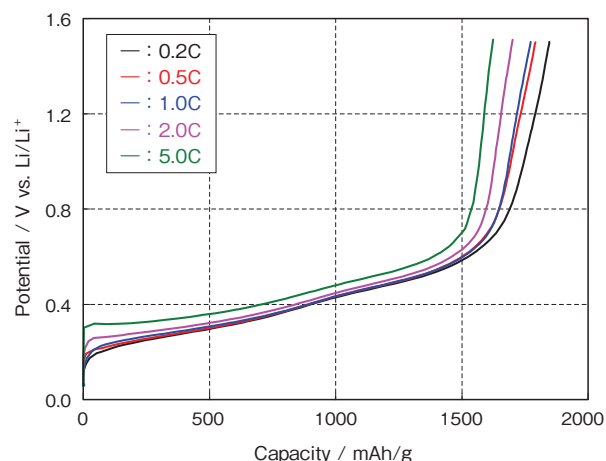


図8 C1 導電助剤 SNH 負極の放電レート特性
Fig.8 Discharge curves of the SNH anode with C1 additive discharged by the different C rate

4. ラミネートセル評価

SNH負極と、リン酸鉄リチウム正極からなるラミネート式電池を構築し、フルセル評価を行った。

4.1 ラミネートセルの構成

セルは、リン酸鉄リチウム正極と Si-M 系 SNH 負極が各1枚、ポリオレフィン系セパレーター、及び、 LiPF_6 /EC 混合溶媒 + VC 添加剤の電解液から構成される図10のような簡易ラミネートセルである。

なお、本評価に使用した Si-M 系 SNH 負極は、導電剤にアセチレンブラック、バインダーに VB を使用して作製したものである。また、正極と負極の比率は、負極の活物質質量あたり 1000mAh/g の容量を利用するように調整した。つまり、Si-M 系 SNH の理論容量は約 2500mAh/g であるので、利用率は約 40 % である。

4.2 試験・評価

作製した簡易ラミネートセルは、エージングや活性化等の処理をした後に、放電レート試験、充放電サイクル試験を行った。

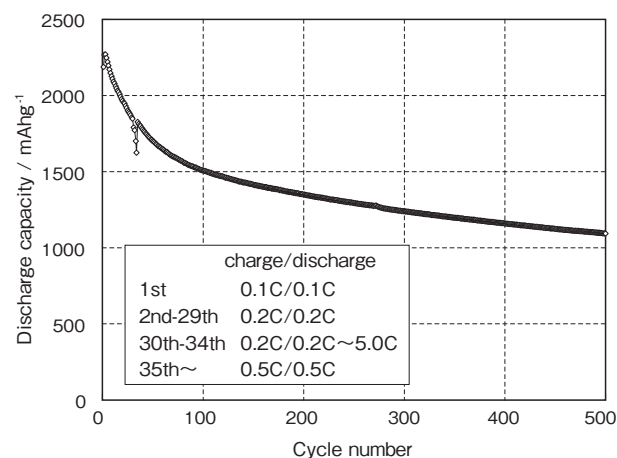


図9 SNH 負極のサイクル特性②
Fig.9 Cycle performances of SNH anode

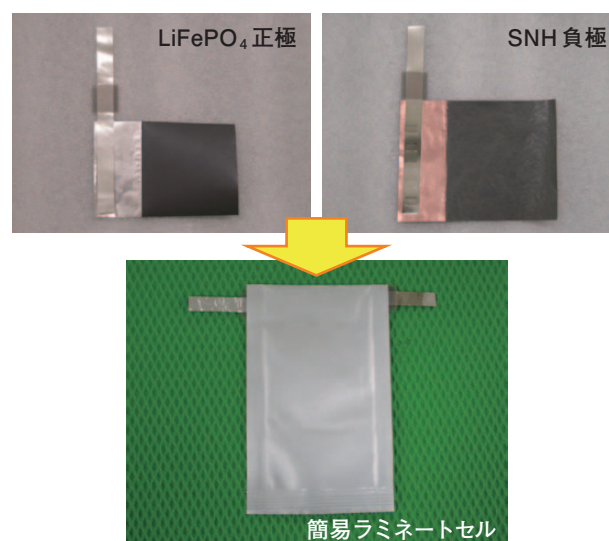


図10 電極とラミネートセルの写真
Fig.10 Photographs of electrodes and laminated cell

0.2C～2.0Cの放電レートで評価した率別放電試験の結果を図11に示す。なお、充電はいずれも0.2Cである。放電レートの増大に従って、僅かな分極の増大と、容量の減少が観られた。しかし、2.0C放電時の容量は0.2C放電時の約88%であり、SNH負極とリン酸鉄リチウム正極からなるリチウムイオン二次電池は良好な放電レート特性を維持できることが示された。

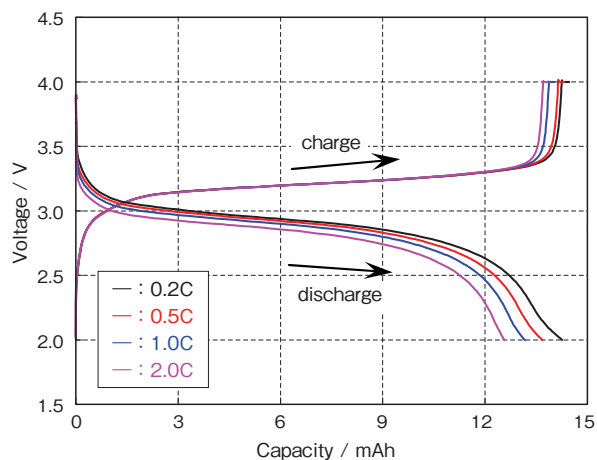


図 11 ラミネートセルの率別放電曲線
Fig.11 Charge-discharge curves of the laminated cell discharged by the different C rate

上記の率別放電試験の後に、0.5C 充放電レートでサイクル試験を行った結果を図 12 に示すが、容量低下が著しく進み、100 サイクルでサイクル初期の 40 % 以下、300 サイクルで 20 % 以下まで低下した。

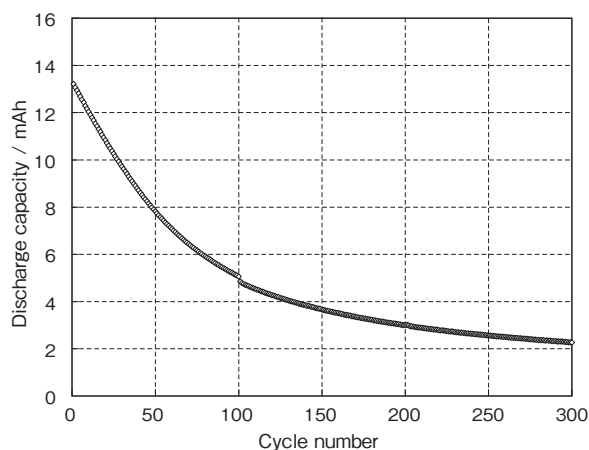


図 12 ラミネートセルのサイクル特性
Fig.12 Cycle performances of the laminated cell

サイクル試験後のラミネートセルから採取した各正負極の調査を行った結果、放電状態にもかかわらず、リン酸鉄リチウム正極のリチウムが SNH 負極内に取り込まれている様子が確認された。SNH 負極は、図 9 に示すように、500 サイクルにわたり 1000 mAh/g 以上の容量を維持することが確認できたが、初期の 2000 mAh/g 以上の容量が 100 サイクル

で 1500 mAh/g 程度まで低下するなど、容量の低下が大きい。ラミネートセルのサイクル特性を改善するには、正極からの過剰なリチウムイオンの消費を抑制する必要があり、負極の容量維持率を向上させる必要がある。

このように、単極評価では良好なサイクル特性を示していた SNH 負極であったが、フルセル評価を行うことで、新たな課題を明確にすることができた。また、本評価では SNH 活物質の利用率が約 40 % となるようにセル設計をしたが、次世代自動車用の電池を実現するためには、負極の利用率を向上させて、より高容量の電池を設計する必要がある。そのためには、負極だけでなく、高エネルギー密度の正極活物質の実用化が不可欠である。

5. まとめ

- ・ SNH 負極は 2000 mAh/g の初期容量を示し、500 サイクルで 1000 mAh/g 以上の容量を維持できることを確認した。
- ・ バインダーと導電助剤の適正化検討により、SNH 負極の初回充放電効率が改善した。
- ・ SNH 負極と LiFePO₄ 正極からなるラミネートセルを作製し、評価した結果、2.0C の放電レートにおいても、0.2C 放電容量の約 88 % の容量を有し、良好な放電レート特性を示した。一方で、充放電サイクル特性の劣化が大きく、今後実用化に向けて、負極の容量維持率を改善する必要がある。

以上の結果、SNH は容量とレート特性の点で大変有望であることが示された。また、実用化に向けた課題も明確であり、課題解決のための検討を進める必要がある。

6. 謝辞

本研究は (独) 新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の次世代自動車用高性能蓄電システム技術開発 (Li-EAD) より委託を受け実施されたも

のであり、関係各位に深く感謝いたします。

(参考文献)

- 1) M. N. Obrovac, Leif Christensen, Dinh Ba Le, J. R. Dahn, Journal of The Electrochemical Society, 154 (9) A 849-A 855 (2007)
- 2) M. N. Obrovac, Leif Christensen, Electrochemical and Solid-States Letters, 7 (5) A 93-A 96 (2004)
- 3) Bong-Chull Kim, Hiroyuki Uono, Tomohiro Satou, Tooru Fuse, Tadashi Ishihara, Makoto Ue, Mamoru Senna, Journal of The Electrochemical Society, 152 (3) A 523-A 526 (2005)
- 4) Hiroyuki Uono, Bong-Chull Kim, Tooru Fuse, Makoto Ue, Jun-ichi Yamaki, Journal of The Electrochemical Society, 153 (9) A 1708-A 1713 (2006)
- 5) Z. P. Guo, E. Milin, J. Z. Wang, J. Chen, H. K. Liu, Journal of The Electrochemical Society, 152 (11) A 2211-A 2216 (2005)
- 6) Wei-Ren Liu, Mo-Hua Yang, Hung-Chun Wu, S. M. Chiao, Nae-Lih Wu, Electrochemical and Solid-States Letters, 8 (2) A 100-A 103 (2005)
- 7) N. S. Hochgatterer, M. R. Schweiger, S. Koller, P. R. Raimann, T. Wöhrle, C. Wurm, M. Winter, Electrochemical and Solid-States Letters, 11 (5) A 76-A 80 (2008)
- 8) Ning Ding, Jing Xu, Yaxuan Yao, Gerhard Wegner, Ingo Lieberwirth, Chunhua Chen, Journal of Power Sources, 192 (2009) 644-651
- 9) 西村健, 谷俊夫, 島田道宏, 久保田昌明, 阿部英俊, 江黒高志, 電気化学会第77回大会要旨集, p 71, (2010)
- 10) 西村健, 久保田昌明, 西久保英郎, 谷俊夫, 幡谷耕二, 島田道宏, 阿部英俊, 江黒高志, 第51回電池討論会要旨集, p 31, (2010)
- 11) 西村健, 久保田昌明, 西久保英郎, 谷俊夫, 幡谷耕二, 樋上俊哉, 阿部英俊, 江黒高志, 第52回電池討論会要旨集, p 23, (2011)
- 12) 久保田昌明, 阿部英俊, 江黒高志, 西村健, 谷俊夫, 西久保英郎, 幡谷耕二, 島田道宏, FB テクニカルニュース, No.66, p 24-29, (2011.1)
- 13) 久保田昌明, 阿部英俊, 西村健, 西久保英郎, 谷俊夫, 幡谷耕二, 樋上俊哉, FB テクニカルニュース, No.67, p 23-28, (2011.12)

電気車用鉛蓄電池・小形電動車用鉛蓄電池 —図記号を用いた正しい保守・取扱いの指針 (SBA G 0807)

Lead acid traction batteries & lead acid batteries for small traction-Guidance for proper maintenance and handling with symbols

水野 隆司 *
Takashi Mizuno

2011年12月2日付けでSBA G 0807:2011(電気車用鉛蓄電池・小形電動車用鉛蓄電池—図記号を用いた正しい保守・取扱いの指針)が改正されたので、その改正の趣旨と概要について以下に解説する。

1. 今回改正の趣旨

この指針は、2006年に改正されてから5年が経過し、見直しが必要になった。今回の改正では、書式をJIS Z 8301:2008(規格票の様式及び作成方法)に規定する様式に従い、次の内容について見直しを行った。

2. 改正概要

2.1 タイトル

(財)家電製品協会発行の“家電製品の安全確保のための表示に関するガイドライン”に従い、“安全取扱い指針”を“図記号を用いた正しい保守・取扱いの指針”に変更した。

2.2 本文

“安全上”を“取扱い上”に、“安全取扱い”を“正しい取扱い”にそれぞれ変更した。顧客にとって分かりにくい表現のため、“シグナル用語”を“危害・損害の程度”に変更した。

2.3 静電気

市場での取扱いを考慮し、静電気の図記号と意味を追加した。

2.4 危害・損害の程度の区分

危険、警告、注意の文書表現は、蓄電池の安全確保のための表示ガイドライン(4版)に整合させた。

2.5 修理、加工、改造、分解及び組替え

文書表現を見直し、電気車用鉛蓄電池には、修理、改造及び組替えに加工と分解を追加した。同じく、小形電動車用鉛蓄電池には、分解及び修理に加工、改造及び分解を追加した。

3. 審議中に特に問題となった事項

今回のSBA G 0807の改正審議で問題となった主な事項を次に示す。

3.1 蓄電池の清掃

蓄電池を水洗した後の水に関する記載がなかったため、水洗水の中には鉛、硫酸が含まれることを明記し、注意を啓発する文面を検討した。

3.2 静電気

市場での取扱いを考慮し、(財)日本電子部品信頼性センター発行の“静電気現状からの電子デバイスの保護—一般要求事項”から図記号と意味を規定し、注意を啓発する文面を検討した。

3.3 本文

本指針が車両の取扱説明書等に記載する一例であることを考慮し、尊敬語である“ください”を引用した。

4. その他解説事項

静電気の図記号については、(財)日本電子部品信頼性センター発行の“静電気現状からの電子デバイスの保護—一般要求事項”に規定する、警告ラベル例を引用した。

* 自動車生産統括部 技術部

米国ニューメキシコ州における 日米スマートグリッド実証プロジェクト参画

Participation in Japan-U.S. New Mexico Smart Grid Demonstration Project

弊社は独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）から受託した「米国ニューメキシコ州における日米スマートグリッド実証」の一環である「アルバカーキ市における商業地域スマートグリッド実証プロジェクト」に参画し、2010年8月から2011年9月までの間に実証研究に採用するサイクル用制御弁式鉛蓄電池の設計、製作を行い、2011年10月から2012年4月までの間に搬送、据え付け、調整運転などを実施しました。そして、2012年5月17日には現地で実証施設の開所式が執り行われ、実証研究がスタートしました。

本プロジェクトの概要は、既存の商業ビル（3階建て、延床面積7,000m²、電力負荷約400kW）に、太陽光発電50kW、ガスエンジン発電機240kW、燃料電池80kW、鉛蓄電池90kWを電源とするマイクログリッド（需要者側の電力供給網）を構築し、各設備を制御することで、①商用電力の供給者からの要請に基づいた商業ビル内の需給調整（デマンドレスポンス）、②商業ビルにおける安定的で高信頼な連系点潮流制御と自立運転技術の実証、③地域の電力会社が敷設している太陽光発電の出力変動補完、を行うというものです。実証において全体システムの運用および検証は 清水建設株式会社殿が行い、弊社は鉛蓄電池の性能検証を行っていきます。また、鉛蓄電池の管理システムの性能検証は古河電気工業株式会社殿が担当します。実証において、鉛蓄電池は急峻な負荷変動吸収、ガスエンジンの出力変動補完などの役割を担います。

サイクル用制御弁式鉛蓄電池諸元

単電池	公称セル電圧		2 V
	10 時間率定格容量 (25℃)		500 Ah
	寸法	高さ	502 mm
		幅	160 mm
		長さ	167 mm
	質量		36 kg
組電池	直列数		163 cells
	公称総電圧		326 V
	エネルギー容量		163 kWh



サイクル用制御弁式鉛蓄電池の外観写真

FCP シリーズに新機種追加 (FCP-500)

The New Additional Model of FCP Series (FCP-500)

はじめに

サイクルユース専用 長寿命形制御弁式据置鉛蓄電池「FCP-1000」形に、「FCP-500」を追加し、シリーズ化しましたので、その概要について紹介します。

主な用途

太陽光システム、ピークカット・ピークシフト対応蓄電システム、風力併設システムなど幅広いサイクル用途での使用が可能です。

主な特長

●優れたサイクル特性 (3000 cycles 以上※)

正極格子への高耐食性合金の使用、正極活物質の活物質組成、密度の適正化及び極板群の高圧迫化等により、従来電池 (弊社 SLM 形) に比べ約 4 倍にサイクル特性を向上させました。

更に、500 Ah 形では、極板群の高圧迫化が可能のように、電槽の形状解析を行い、専用電槽を使用しております。

※弊社推奨条件による

●優れた充電受入特性

負極活物質に新添加剤を加えることで、導電性を飛躍的に高めることができ、部分充電状態 (PSOC) での使用が可能です。

●優れた設置・メンテナンス性

端子部分にナットインサート端子を採用し、設置工数の低減が可能です。

また、専用ユニット、接続部品を使用し、多段

積みをするにより、設置スペース削減及び前面設置のため定期点検等の保守工数の削減が可能です。



単電池外観



組電池外観

FCP シリーズ要項表

形式	公称電圧 (V)	定格容量 (Ah/10HR)	外形寸法 (mm)			質量 (約kg)
			総高	幅	長さ	
FCP-500	2	500	508 (max)	172	166	41
FCP-1000	2	1000	508 (max)	172	303	75

<端子形状>ナットインサート端子 (M10)

(産業機器生産統括部 産業機器技術部 佐藤 亮太)

据置用 UB を用いた蓄電システムの構築

Construction of Battery Energy Storage System using Stationary UltraBattery

東日本大震災以降の電力不足により、非常用電源の重要性が増すと共に、昼間のピーク電力抑制が大きな課題となっています。ピーク電力抑制対策の1つとして、蓄電池を用いたピークシフトが挙げられます。夜間電力で蓄電池を充電し、電力負荷の大きな昼間に放電を行うことで、最大需要電力を抑制して契約電力の低減や深夜電力利用による電気料金の削減効果が期待できます。

また、系統からの電力供給を低減するために、風力発電や太陽光発電などの再生可能エネルギーの利用が積極的に進められています。しかし再生可能エネルギーの発電は出力が不安定なことから、蓄電池による電力品質の安定化が必要です。

当社は、このピークシフトや再生可能エネルギー利用などに適用する蓄電池として、据置用のキャパシタハイブリッド型鉛蓄電池（据置用ウルトラバッテリー）を開発しています。ウルトラバッテリー（以降 UB と略します）は、従来の鉛蓄電池に比較して寿命性能の大幅な向上を実現した次世代型鉛蓄電池です。また、古河電気工業㈱と共に据置用 UB の BMS（バッテリーマネジメントシステム）を開発しています。

この度、当社いわき事業所において、一部エリアの電力需給バランス（負荷平準化、ピークシフト）を図る蓄電システムを構築します。今年7月にはこ

の中核となる据置用 UB を用いた蓄電システム（図1）を設置し稼動を開始しました。

この蓄電システムは、出力容量 100kW の PCS（Power Conditioning System）と据置用 UB（UB 1000：図2）を直列接続した組電池（192 個）から構成されています。（表1）

今後は、新たに太陽光発電パネルを設置し、BMS およびコントローラーから、再生可能エネルギーを変動吸収する機能を加えます。これにより、据置用 UB の実証と運用ノウハウの蓄積、及び BMS の実証により、実用性と経済性を検証し、早期の製品化を図ります。



図2 据置用ウルトラバッテリー
左：UB 1000、右：UB 500、手前：UB 100-6



図1 蓄電システム
（左：電池収納盤 右：充放電装置）

表1 蓄電システム仕様

PCS 出力容量	100kW
蓄電池形式	UB1000
公称電圧	2V/セル
公称エネルギー容量	2kWh/セル
10時間率容量	1000Ah
セル数	192個
組み電池電圧	384V

（戦略企画室 UB 事業化部 土橋 朗）

アフターマーケット向けハイブリッド車用補機・ アイドリングストップ車用バッテリーの紹介

Introduction of Sub Battery for Hybrid Car and Battery for Idle Reduction Car for Aftermarket

2012年6月に、ハイブリッド車用補機・アイドリングストップ車用バッテリー（ECHNO [エクノ] HV・IS）をアフターマーケット向けに発売致しました。

近年、地球温暖化対策の一つとして、CO₂の排出抑制は世界的規模での重要課題です。

燃費規制の動きとして、国内では2015年燃費基準により2004年度の実績（乗用車）と比較して平均23.5%燃費改善するよう義務づけられています。このような背景から、自動車メーカーはアイドリングストップ車、ハイブリッド車などCO₂排出量を抑制し、燃費を改善する環境対応車を次々に市場投入しています。当社は、このようなニーズに応えるため、新たな電池を開発しました。

1. 商品名

ハイブリッド車用補機バッテリー

ECHNO [エクノ] HV

2機種3タイプ

S34B20L、S34B20R、S46B24R

アイドリングストップ車用バッテリー

ECHNO [エクノ] IS

2機種2タイプ

N-55、Q-85

2. 商品特長

ハイブリッド車用補機バッテリー

ECHNO [エクノ] HV

①専用排気構造の採用

充電中に発生したガスを車外に排出できるよう専用の排気構造を採用しました。

②防爆フィルターの採用

防爆フィルター付きの蓋を採用したことで、外部からのスパーク（火花）による引火を防ぐことができます。

③シール形バッテリーの採用

充電中に発生する酸素ガスを負極で反応吸収する機能を有しています。

原理的に使用中の電解液減少がなく液量の点検や補水が不要です。

④容量UP

正極活物質質量及び液量の適正化により容量をアップしました。容量アップにより車両使用頻度が少ない場合や停車中の暗電流による放電状態で放置されても、高い残存容量を維持しています。

アイドリングストップ車用バッテリー

ECHNO [エクノ] IS

①高密度ペースト採用

充放電の繰り返しにより発生する活物質粒子間の結合力低下による劣化を抑制し、寿命性能向上を目的に高密度ペーストを採用しました。

②充電受入性UP

負極活物質添加剤の最適化により、充電受入性従来品比約50%アップを実現しました。

③C21特殊合金採用

高耐食性C21合金採用により、高温の環境下における耐久性の向上を図りました。

④寿命性能UP

添加剤及び高密度ペースト、C21特殊合金の採用により、極板の劣化を抑制し、寿命性能を向上させました。



ECHNO

エコノHV



ECHNO

エコノIS



3. ブランドコンセプト

ECO × TECHNOLOGY → ECHNO [エコノ]
 ～「エコロジー」と「テクノロジー」が
 軽やかに融合した世界～

環境に配慮した自動車の普及が進み、カーバッテリーは新たな時代へと突入しようとしています。古河電池の環境配慮型自動車対応バッテリーECHNO [エコノ] は、最先端の高度な技術を集結させ、社会のニーズと共に進化し続けます。

4. デザインコンセプト

コーポレートカラーであるブルーを基調に、「三角矢印」をシンボルとし、矢印の連なりで、新たな時代へと突き進む「推進力」表現しています。新時代の幕開けを予感させる夜空に輝く星は、ECHNO [エコノ] に集結された、技術の数々を表しています。

5. 補償期間

18 ヶ月または3万 km

6. 販売ルート

専門店、電装店、修理工場、SS、量販店、CS等

(自動車営業統括部 市販営業部)

小型リチウムイオン蓄電システム
「CUBOX」シリーズ販売開始

Started to Sell a Small Lithium-Ion Battery Energy Storage System
of “CUBOX” Series

近年、電力会社の電力供給不足が懸念されるなか、非常時、または停電時にいかにして電力を安定確保できるかが問われています。小型リチウムイオン電池を搭載したCUBOXは蓄電容量を1.1kWhから3.3kWhまでラインアップし、負荷容量に応じたサイズを選択する事ができる蓄電システムです。

主な特長

●高容量電池搭載

信頼性の高い国内最高水準のリチウムイオン電池を搭載。鉛、ニカド、ニッケル水素電池をしのぐ高エネルギー密度を実現しています。

●高充放電効率

充放電効率が高く、自己放電も少なく高性能で省エネに貢献します。

●バックアップ機能

商用電源を繋いで使用すれば、突然の停電でも接続器に瞬時に電力を供給し、バックアップ電源としての機能も備えています。



	CUBOX I	CUBOX II	CUBOX III
蓄電容量	1.1 kWh	2.2 kWh	3.3 kWh
出力	AC 100 V		
定格出力電力	1,000 VA		
入力	AC 100 V		
充電時間（満充電）	6 時間	12 時間	18 時間
使用環境	屋内専用：0℃～+40℃ 湿度：20％～80％（結露なきこと。）		
切替時間	20ms 以内（AC スルー→インバータ出力切替時間）		
外形寸法	W 260 × D 725 × H 442 mm		W 260 × D 725 × H 512 mm
質量	39 Kg	53 Kg	68 Kg

（産業機器事業本部アルカリ電池部）

古河電池株式会社

<http://www.furukawadenchi.co.jp/>

本社・支店

本 社	〒240-0006	横浜市保土ヶ谷区星川2-4-1（星川SFビル）	TEL.045-336-5034
東 京 事 務 所	〒141-0021	東京都品川区上大崎4-5-37（本多電機ビル3F）	TEL.03-3492-2971
北 海 道 支 店	〒003-0808	札幌市白石区菊水8条4-2-27	TEL.011-842-2931
東 北 支 店	〒980-0803	仙台市青葉区国分町3-6-1（仙台パークビル8F）	TEL.022-224-1231
北 陸 支 店	〒921-8171	金沢市富樫2-2-12（STビル2F）	TEL.076-281-6651
中 部 支 店	〒461-0005	名古屋市東区東桜1-14-25（テレビアビル）	TEL.052-973-0791
関 西 支 店	〒530-0004	大阪市北区堂島浜2-1-29（古河大阪ビル）	TEL.06-6344-0017
中 国 支 店	〒730-0051	広島市中区大手町2-11-2（グランドビル大手町8階）	TEL.082-240-8001
四 国 支 店	〒760-0023	高松市寿町1丁目1-12（パシフィックシティ高松5F）	TEL.087-811-5980
九 州 支 店	〒810-0004	福岡市中央区渡辺通1-1-1（サンセルコビル7F）	TEL.092-762-8050

事業所・工場

今 市 事 業 所	〒321-2336	栃木県日光市荊沢字上原597	TEL.0288-22-3111
いわき事業所	〒972-8312	福島県いわき市常磐下船尾町杭出作23-6	TEL.0246-43-0080
エフビー工場	〒321-2331	栃木県日光市針貝字茅場1066-22	TEL.0288-26-8061
技術開発本部(いわき)	〒972-8312	福島県いわき市常磐下船尾町杭出作23-6	TEL.0246-44-6881
技術開発本部(今市)	〒321-2336	栃木県日光市荊沢字上原597	TEL.0288-21-3179



<http://www.furukawadenchi.co.jp/>