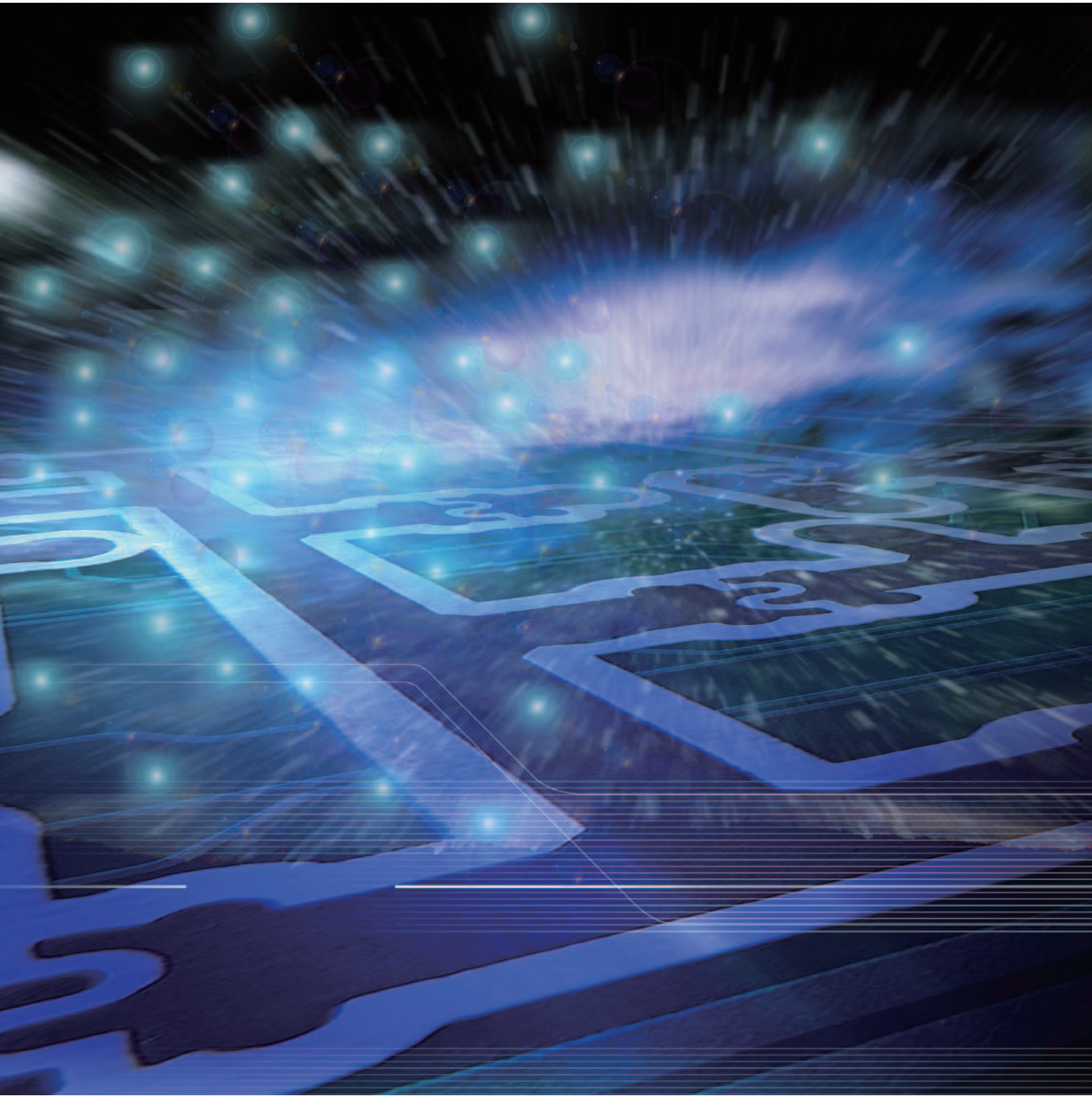
ISSN 1345-8426

FB テクニカルニュース

2011.12
No. 67



古河電池株式会社

FBテクニカルニュース　No.67号

2011年（平成23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　尾崎 正則、加納 哲也、坂井 幹之、井奈福 浩之、
水野 隆司、柴野 具文、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。

FB テクニカルニュース No.67 2011.12

目　次

総説

「はやぶさ」探査におけるリチウムイオン二次電池の果たした役割　曽根 理嗣 1

報文

マイクロハイブリッド車用ウルトラバッテリーの開発
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 祐太朗、古川 淳、L. T. Lam 10

正極格子用Ba添加Pb-Ca-Sn合金の時効硬化挙動（第2報）
川口 祐太朗、古川 淳、安野 拓也、吉田 大祐 16

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 ―2―
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 23

金星探査機「あかつき」搭載バッテリセルの開発と運用
大登 裕樹、大平 賢治、山本 真裕、井奈福 浩之 29

技術解説

シンフォニアテクノロジーにてウルトラバッテリーを用いた
小規模スマートグリッドの実証試験を開始　手塚 渉 34

始動用鉛蓄電池を使用する機器 ― 設計に関する技術指針（SBA G 0102）　水野 隆司 35

小形電動車用制御弁式鉛蓄電池 ― 保守・取扱いの技術指針（SBA G 0808）　水野 隆司 37

トピックス

円筒密閉形ニッケル・カドミウム蓄電池（コラム電池）の取組み 39

新商品紹介

補修市場向け自動車用バッテリーのリニューアル 40

自動車バッテリー用ポータブルテスターFBT–6000P　V2の紹介 41

FB
Technical News No.67 2011. 12

Contents

Introduction

Lithium-Ion Secondary Cells for the HAYABUSA Mission Yoshitsugu Sone.....1

Technical Papers

Development of the UltraBattery for Micro-HEV application
Tsutomu Yokoyama, Tokunori Honma, Hirohumi Shimizu, Toshimichi Takada, Yuichi Akasaka, Satoshi Shibata, Kawaguchi Yutaro, Jun Furukawa, L. T. Lam 10

Age Hardening Behavior of Ba-Added Pb-Ca-Sn Alloy (C21) for Positive Grids -2nd Report-
Yutaro Kawaguchi, Jun Furukawa, Takuya Yasuno, Daisuke Yoshida 16

Development of Silicide-Nano-Hybrid (SNH) as Anode Material for High Energy Li-ion Batteries – 2 –
Masaaki Kubota, Hidetoshi Abe, Takeshi Nishimura, Hideo Nishikubo, Toshio Tani, Koji Hataya, Toshiya Hikami 23

Development and Operation of Battery for the Venus Climate Orbiter "AKATSUKI"
Hiroki Ooto, Kenji Ohira, Masahiro Yamamoto, Hiroyuki Inahuku 29

Technological Analysis

Introduction of the UltraBattery to the Small-scale Smart Grid Energy Management Demonstration
Wataru Tezuka.....34

Machinery Used with Lead Acid Starter Batteries–Technical Guidance for Design Takashi Mizuno 35

Valve Regulated Lead Acid Batteries for Small Traction–Technical Guidance for Maintenance and Handling
Takashi Mizuno 37

Topics

Approach of Sealed Nickel-Cadmium Cylindrical Rechargeable Battery (COLUMN BATTERY) 39

New Products

Renewed Batteries for Aftermarket.....40

Introduction of Portable Battery Tester FBT-6000P V2 for Automotive Batteries 41

「はやぶさ」探査におけるリチウムイオン二次電池の果たした役割

Lithium-Ion Secondary Cells for the HAYABUSA Mission

宇宙航空研究開発機構 准教授
曽根 理嗣
Yoshitsugu Sone

Abstract
In spacecraft, batteries are used for the electrical power subsystem. In the case of a satellite, solar cells generate energy during the sun-shine period and can charge the batteries to supply electricity during the eclipse time. Ni-Cd batteries were most often used for space applications. In order to enhance the energy density, Ni-MH and Ni-H_2 batteries have been developed, and have applied these to satellites and interplanetary spacecraft.
Recently, lithium-ion secondary cells/batteries are receiving significant attention because of their higher energy densities compared to Ni-Cd, Ni-MH and Ni-H_2 batteries. The interplanetary spacecraft “HAYABUSA” is one of the first spacecraft which used the lithium-ion secondary battery for the energy storage device. After the seven years operation in space, the spacecraft came back in June, 2010. During the operation in space, the battery was over-discharged due to the malfunction of the attitude control. The recovery mission of the battery clarified the operability of the lithium-ion secondary cells under the micro gravitational conditions. HAYABUSA successfully brought the asteroid sample back to the Earth.

1. はじめに

2010年6月13日深夜、小惑星探査機「はやぶさ」は、地球帰還を果たした。直線距離で3億キロメートル離れた小惑星「イトカワ」へのタッチダウンを行い、途中、故障したイオンエンジンを直し、太陽光圧を利用した姿勢制御や軌道制御を行い地球に戻った様子は、様々なメディアを通して伝えられた。

「はやぶさ」のトラブルは、帰路に多く発生した。特に、小惑星を離脱する際に発生した姿勢制御用スラスタの故障による燃料の漏洩は、探査機運用の一つの岐路であったと認識する。探査機は姿勢の制御が困難な状態となり、太陽電池を太陽に指向することができなくなり、バッテリ電力を枯渇させ、結果的にバッテリは過放電に見舞われた。搭載されてい

著者略歴

曽根 理嗣

1996年3月（平成8）東京大学大学院工学系研究科博士課程（応用化学専攻）修了、1996年4月（平成8）宇宙開発事業団に入社。2003年10月（平成15）宇宙3機関統合時に宇宙航空研究開発機構（JAXA）宇宙科学研究本部准教授に就任、現在に至る。専門分野は、宇宙用電池・電源技術、電気化学。
《受賞歴》2008年3月（平成20）社団法人 電気化学会論文賞。
受賞論文：The Performance of the Lithium-ion Secondary Cells under Micro-Gravity Conditions -In-Orbit Operation of the Interplanetary Spacecraft ‘HAYABUSA’
《社会活動》NEDO（独立行政法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構）第一回「産業技術研究助成事業」における「宇宙及び民生展開を目指した無加湿／閉鎖環境用固体高分子形燃料電池の開発」、「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）」における「電池反応速度パラメータ熱制御技術の研究開発」、など。

たバッテリはリチウムイオン二次電池により構成されており、過放電は致命的な不具合であると考えられたが、その後の運用により必要な作業を実施可能な状態まで機能を回復させ、イトカワサンプルを地球に届けることに大きく貢献した。

ここでは特に、「はやぶさ」におけるリチウムイオン二次電池の運用事例を紹介しつつ、宇宙探査において今後期待される電池開発の方向性について述べる。

2. リチウムイオン二次電池適用への背景

1960年代、各国が宇宙開発に着手した当初から、電力の確保は常に課題であった。当初は国威発揚と技術力を内外に誇示するための競争の中でスタートした宇宙開発は有人宇宙活動を中心に進められた。この電力を確保するため、NASAは当時、宇宙用燃料電池を開発した。また、ボイジャーに代表される深宇宙探査では原子力電池が使用され、電力を確保してきた。

その後、太陽電池が普及する中で、太陽電池と二次電池を組み合わせることにより、昼夜を問わず、また数年にわたり探査機を軌道上に留めることが可能になった。

当初、使用された電池はニッケルカドミウム（Ni-Cd）電池であり、宇宙用に密閉化された構造をもつ電池が使用されてきた。その後、水素ガスを負極に使用する高圧型ニッケル水素（Ni-H2）電池や、水素吸蔵合金を使用するニッケル水素（Ni-MH）電池が使用されてきた。

宇宙における日本の科学探査においては、特にNi-Cd電池とNi-MH電池が使用されてきた。**図1**には、同一メーカにより製造された同じ容量の科学衛星用Ni-Cd電池とNi-MH電池を示した。

近年の適用事例としてはX線天文衛星「すざく（ASTRO-EII）」においてNi-Cd電池が、火星探査機「のぞみ（PLANET-B）」や赤外天文衛星「あかり（ASTRO-F）」においてNi-MHが使用されている。

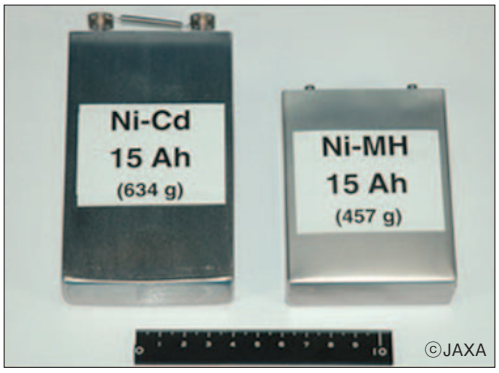


図1　科学探査衛星用Ni-Cd電池とNi-MH電池
Fig.1　Ni-Cd and Ni-MH cells for space exploration missions

3. リチウムイオン二次電池の「はやぶさ」への適用と軌道上運用 [1)～8)]

1990年代に民生市場で広がりをみせたリチウムイオン二次電池は、従来のNi-Cd電池等に比べてエネルギー密度が二倍以上に向上するため、宇宙開発においても適用が望まれた[1)～4)]。当時、日本の宇宙探査においては、「はやぶさ」プロジェクトが立ち上がっており、探査機の設計が進む中で、リチウムイオン二次電池の採用が決められている。限られた打ち上げ能力の中で、探査機の質量を可能な限り減らすことは宇宙探査においては必須事項である。惑星間フライトを達成するために、軽量なバッテリが必要であり、世界に先駆けた適用となった。

2003年5月9日に小惑星探査機「はやぶさ」は鹿児島県内之浦町（現在の肝付町）にある鹿児島宇宙空間観測所からM-Vロケットにより打ち上げられた。

図2には「はやぶさ」の外観を、**図3**には使用されたリチウムイオン二次電池セルと、このセルを11セル直列に接続して構成されたバッテリを示した。正極にコバルト酸リチウムを、負極にグラファイトを使用したリチウムイオン二次電池を使用しており、長期間にわたり宇宙空間での保管を経験しつつ運用に供されることとなった。

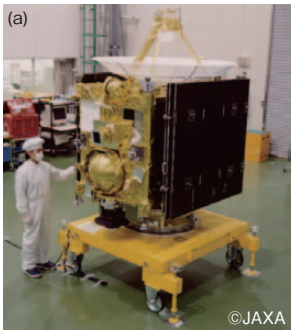
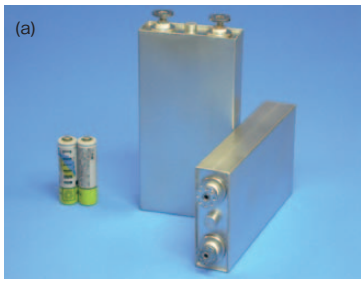


図２　小惑星探査機「はやぶさ」
開発中の探査機外観（a）と、小惑星イトカワにタッチダウンするフライト想定図（b）
Fig.2　Interplanetary spacecraft HAYABUSA
The spacecraft under development (a), and artist’s image of the spacecraft touching down to the asteroid (b)



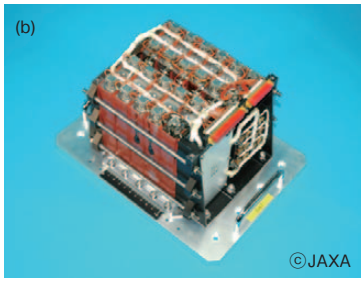


図３　「はやぶさ」に搭載されたリチウムイオン二次電池セル（a）とバッテリ（b）
リチウムイオン二次電池セル（a）は単三電池と比較
Fig.3　Photographs of the lithium-ion secondary cells (a), and battery (b)
The lithium-ion secondary cells (a) are compared to AA-size cells

図４には、「はやぶさ」電源系のブロック図を示した。太陽電池で発電された電力は、レギュレータを介して50 V 級のバス電圧として負荷側に供給された。この際、更にバッテリチャージレギュレータを介して500 mA の充電電流でバッテリを充電することが可能であった。充電は定電流／定電圧充電とし、充電可能な定電圧レベルは256 通りをもち、非常に細かな充電条件の設定が可能であった。

バッテリを構成する各セルには種々の回路が設置されていた。特に、各セルの電圧をモニターするためにセル電圧モニター回路が設置されており、また過充電からセルを保護するための過充電防止回路が取り付けられていた。

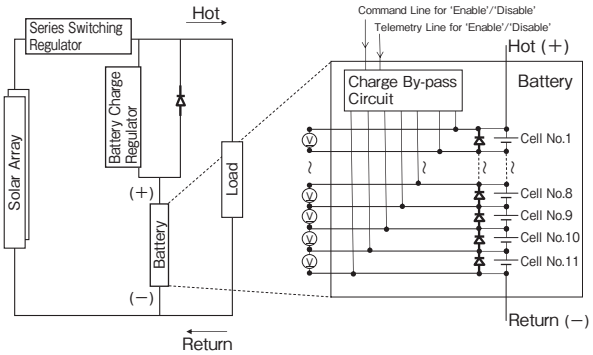


図４　「はやぶさ」の電源系ブロック図
Fig.4　The block diagrams of the electrical power subsystem for HAYABUSA

各セル電圧がモニターできることは電池の性能を軌道上で把握する上で、必要な多くの情報を得ることができ有効である。ただし、モニター回路からは常時放電方向にリーク電流が流れる。このため、リセットオペレーションと呼ばれる運用が採用されていた。リセットオペレーションにおいては、過充電防止回路を動作状態（Enable）とし、充電をしつつ電池電圧が高くなったところで電流を過充電防止回路に迂回させることにより、電池の充電状態を揃えることができた。このような運用を、数ヶ月毎に実施し、電池の状態をメンテナンスしつつ、フライトを行うことになっていた。

また、万一バッテリを構築するセルが故障した場合でもバッテリとしての放電が可能なように放電電

流を迂回させる放電バイパスダイオードが設置されており、バッテリとしては一セル故障までは許容する冗長設計となっていた。

「はやぶさ」が地球を離れてから一年程度が経過した頃、地球スウィングバイが行われた。地球重力を助けとして探査機の速度ベクトルを変更する作業であるが、この際に20分ほど「はやぶさ」は地球の陰に入りバッテリを放電させた。ただし、この際の放電深度は浅く、電池の状態を把握するには充分ではなかった。

当時、我々の探査機電源関係者の間では、軌道上でのバッテリ容量確認を行うことへの期待が強かった。リチウムイオン二次電池を使用した探査機としては「はやぶさ」が世界的にも先行しており、軌道上の微少重力環境下での電池の性能については、実運用の中で評価し、運用性を確認したいと考えていた。

バッテリは、フライト中には太陽電池のバックアップ機能と見なされる。万一、探査機が姿勢制御に支障をきたし、太陽電池が太陽を指向しなくなった場合には、姿勢を立て直すための電力はバッテリに委ねられる。バッテリの容量確認を行っている最中に姿勢系にトラブルが出た場合には致命的な事象を探査機に及ぼすことが危惧され、慎重な議論の中でこの容量確認作業が進められた。

図5には容量確認を行った際の電池の放電カーブを示した[5)]。このデータから、微小重力環境となる宇宙空間で、リチウムイオン二次電池がセル間の性能にバラツキなく容量を維持していることが確認されている。また、この際に得られた容量を地上試験結果と比較し、保管中の容量推移が地上試験により類推可能であることが示唆された。

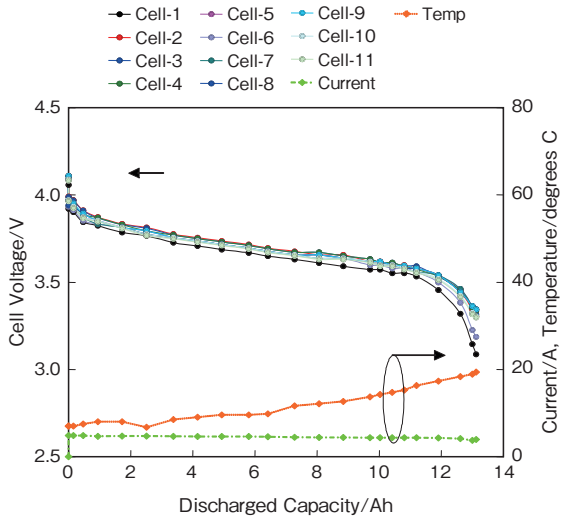


図5　往路における搭載バッテリの容量測定
Fig.5　Capacity measurement of the flight battery in sapce

図6は、打ち上げから、目的地である小惑星「イトカワ」に到達するまでのバッテリ電圧の推移を示した[6)]。途中、セル間の容量バランスをとるためのリセットオペレーションや、容量測定を行い、保管中の容量は充電状態を65％に保持しつつ宇宙フライトを続けた。電源系全体としては、打ち上げ後に太陽フレアにより太陽電池に若干のダメージを受けた可能性があったものの、電力確保の観点からは大きな問題はなく、順調なフライトであった。

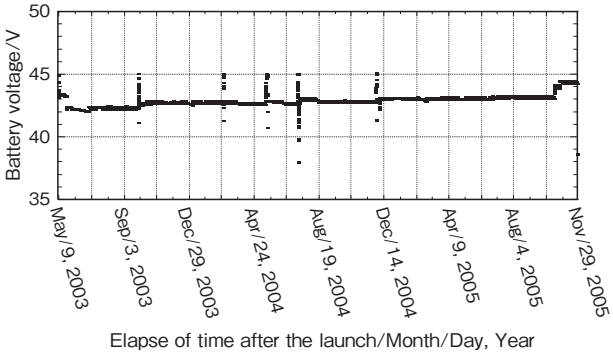


図6　往路におけるバッテリ電圧の推移
Fig.6　Trend of the battery voltage in flight

「はやぶさ」は二年半をかけて目的地である小惑星イトカワに到達した。イトカワ到達時に地球と探査機の距離は3億キロメートル離れており、コミュ

ニケーションには40分程度を要した。この遅延時間を往復伝搬遅延時間と呼ぶ。バッテリを100％の充電状態にするには、過充電防止回路をEnableとして充電することが望ましかった。ただし、充電時に過充電防止回路をEnableとして充電を行いこの回路に迂回電流が流れると、回路からの発熱によりバッテリ温度は上昇をする。遠隔での運用の中では、万一にも回路からの発熱によりバッテリに熱負荷をかけることが懸念された。最終的には、過充電防止回路は非動作（Disable）としたまま、往復伝搬遅延に見合う電力を、通常の定電流／定電圧充電制御で充電することとし、探査機の運用をバッテリ電力のみで40分程度維持できる容量を充電し、小惑星近傍での探査機運用を進めた。

図７には、「はやぶさ」が撮像した小惑星イトカワの写真を示した。2005年11月には、２度にわたり着陸を試みており、この際に小惑星サンプルの取得に成功したことが期待されていた。

図７　「はやぶさ」が撮像した小惑星イトカワ
Fig.7　The photograph of the asteroid ITOKAWA

その後、「はやぶさ」は小惑星離脱時に不具合に見舞われ、姿勢制御が困難な状態となった。地球との通信ができず、また太陽電池は太陽を指向することができなくなり、バッテリから電力が共有された。

図８には、通信途絶中のバッテリセルの放電カーブを示した[6)]。不具合に見舞われた「はやぶさ」は一時的に通信を回復しており、その際に再生されたデータである。徐々に電力を失いながら、セルによっては１Ｖ台まで電圧が降下した様子が見られていた。

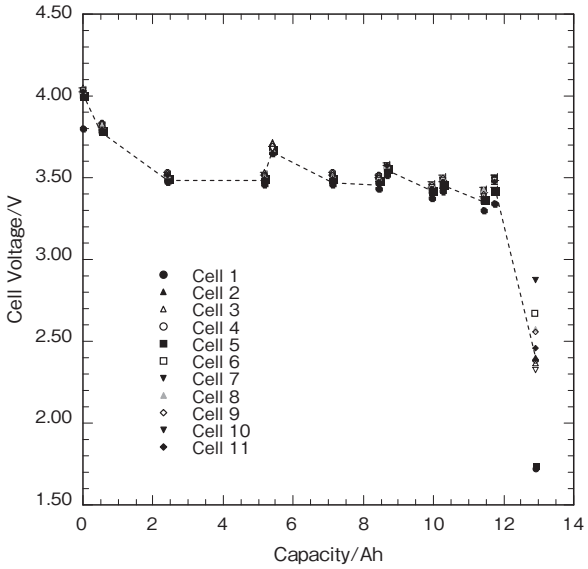


図８　姿勢制御異常時のバッテリを構成する各セルの放電挙動
Fig.8　Discharge curves of the lithium-ion cells during the attitude control malfunction

その後、更に深刻な通信途絶に見舞われた探査機は、約７週間後に発見される。そのときに再生されたデータにおけるセル電圧は表１に示した通りであった[6)]。

表１　「はやぶさ」再捕捉時のバッテリを構成していた各セル電圧
Table 1　Cell condition after the malfunction of the spacecraft HAYABUSA

Cell No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Voltage/V	0.58	1.74	3.69	1.28	4.11	4.05	4.09	4.09	4.09	4.09	4.06

事前の図８の結果とあわせて考えた場合、セル１、２、４番は過放電に見舞われ、使用できないことが明確であると考えた。また、セル３番については、セルの平均放電電圧程度が見られているが、使用に耐えるかどうかは不明であると判断した。その他、セル５番から11番については、健全である可能性が残されていた。

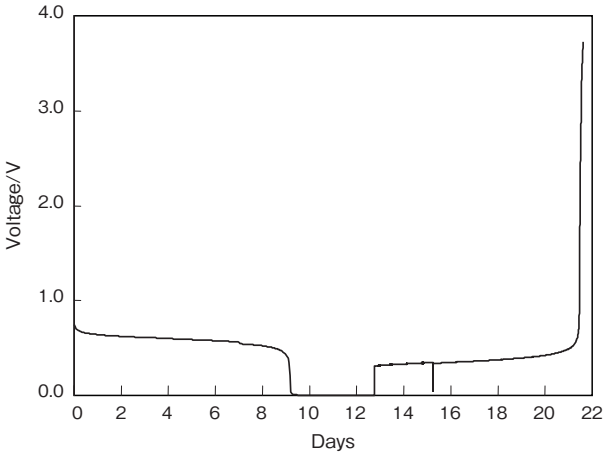


図９　過放電後のセルに対する充電試験。
セルは 300mΩの抵抗により 0V まで放電された後に、500mA にて充電された。
Fig.9　The simulation test for discharging and charging of a test cell.
First, the cell was discharged to 0V using a 300mΩ resistor, and then charged at 500mA.

その後、これらの電池は、セル電圧をモニターする回路を通じて放電を続けた。特に、セル１番から４番については、まもなく０Ｖに到達し、過放電状態にあったことが後に明らかになる。その一方で、セル５番から11番のセルの放電は緩やかに進行し、健全性が裏付けられた。

そのようなバッテリの状況把握が進んだ後、バッテリを再充電することが求められた。「はやぶさ」が小惑星のサンプルを地球に持ち帰るための大気圏再突入カプセルは、この時点で蓋を閉められていなかった。この蓋を閉めるための回路は、バッテリから直接電力を受けるように設計されており、過放電後のバッテリの再充電手法が検討された。必要とされた電力は２Ａ/28Ｖ以上であり、最低30秒パルスで４回の放電が求められた。

まず、本来の充電回路を使用した500ｍＡで充電が可能であるか、地上検証試験をすすめた。図９には、意図的に０Ｖまで過放電させたセルを使用した充電試験の様子を示した[6)]。充電を開始してから２日後に、一旦充電を停止している。この際、電圧は速やかに０Ｖに低下しており、セル内部にセミショート状態が形成されていることが期待された。更に充電を再開すると、９日目に急激な電圧の上昇が見られた。電源系に不具合を抱えた状態で、このような急激な電圧上昇が予期せず起こることは、運用上、許容することが難しく、通常の充電制御器を介しての充電を軌道上で行うことは見送られた。

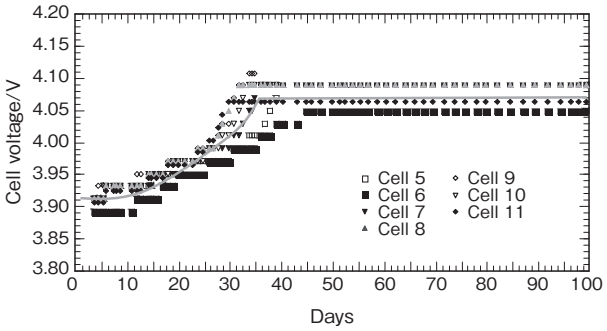


図 10　日々の運用における充電到達電圧。
セル No. ５～ 11 については徐々に電圧が上昇し、最終的に 4.05V ～ 4.10V 程度で一定の電圧を示した。
Fig.10　The day-to-day trend of the end-of-charge voltage (EoCV).
The voltage of cells 5-11 increased gradually and reached 4.05 - 4.10V, after which the bypass circuit shunted the charging current.

その一方で、電池周辺回路の詳細な解析から、過充電防止回路を動作状態にした際に、数ｍＡの微弱な充電電流をセル毎に供給できることがわかり、この回路のon／offを断続的に行い、電池の安全を確保した上で、徐々にバッテリの再充電が試みられた。図10には、過放電を起こしていなかった７個のセルが充電される様子を示した[6)]。約40日を経てセル電圧が全て4.05Ｖ以上に達している。過充電防止回路は、テレメトリ誤差を含めた場合、セル電圧が4.15Ｖ±60ｍＶに達すると充電電流をシャントするように設計されていたことから、この状態は可能な上限まで電池の充電が完了したことを意味していた。

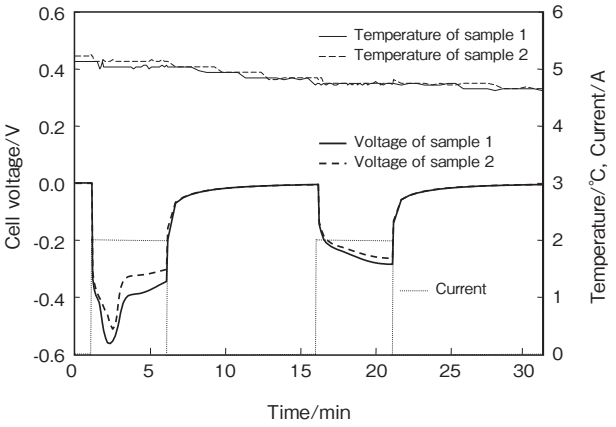


図 11　0V までの放電を行った後に更に放電を行った際の電圧。電流は 2 度にわたり引かれている。
Fig.11　Discharge performance of the lithium-ion secondary cells. Two cells were discharged to 0V. Current was drawn from the cells twice

図 11 には、過放電セルを更に転極させつつ放電させる試験の結果を示した[6)]。11 セルが直列に接続されているバッテリにおいて、充電に成功したセルを放電させる際には、過放電を起こしているセルに対しても放電電流を流すことになる。各セルにはオープン故障に備えた放電バイパスダイオードが設置されていた。この回路に電流が流れるとダイオードにおける電力損失に相当する発熱が起こる。ダメージを受けているバッテリにおいて、このダイオードに通電することは可能であれば避けたい運用であった。図 11 に示した結果は、探査機の負荷が過放電セルにかかったとしても、このダイオードに通電される電圧まで電圧が降下することなくバッテリを放電させることが可能であることを示唆しており、安全に放電できることが認識された。

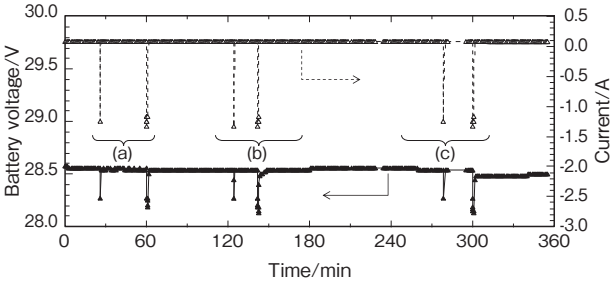


図 12　「はやぶさ」カプセルへのサンプルコンテナの格納作業
Fig.12　Telemetry data during HAYABUSA' s lid-closure operation

図 12 には、バッテリを放電させ、カプセルの蓋を閉めた際の運用データを示した[6)]。バッテリ電圧は、放電中、常に 28 V 以上を保持しており、無事にカプセルの蓋を閉めることに成功した。

2011 年 6 月 13 日に、「はやぶさ」は地球への帰還を果たした。

深夜 11 時過ぎには、「はやぶさ」から切り離されたカプセルからのビーコンが捕捉され、着地点解析が行われた。カプセルは速やかに目視確認され、翌日には回収に成功した。

図 13 は、「はやぶさ」が大気圏に突入した際の様子である。台湾国立中央大学の阿部らは、このときの「はやぶさ」が放った光のスペクトルを解析しており、高度 56.4 km にて観測された輝線スペクトルにはリチウム由来と考えられるスペクトルが現れていると報告している[7)]。セル内部にあるリチウムがスペクトルとして観測されていることから、バッテリは完全に溶解し、燃え尽きたものと推察される。

図 14 には、カプセルから採取されたイトカワ由来と考えられる小惑星のサンプルの一つを示した。これらのサンプルは、日本各地の研究機関により、現在、分析が進められている。

図 13　大気圏再突入時の「はやぶさ」
Fig.13　The Spectrum of the HAYABUSA re-entry

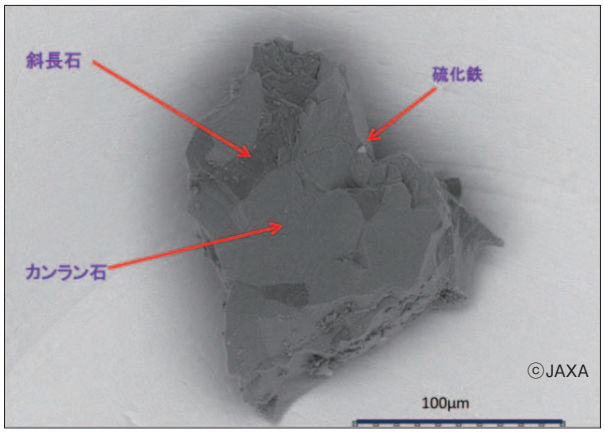


図14　「はやぶさ」カプセルから採取された小惑星サンプル
Fig.14　Asteroid sample from the HAYABUSA Earth re-entry capsule

図15には、「はやぶさ」用リチウムイオン二次電池の軌道上での保管性能を示した[8]。一連の運用の中で再充電されたセルは、電圧をモニターする回路からの放電方向のリーク電流により容量を失った。この際の放電データから軌道上で残存していたセルの能力が把握できている。軌道上で事前に行っていた容量確認試験結果や、地上で実施していた電池の保管性能評価の結果と比較することにより、バッテリセルの長期間の保管性能は、地上試験により正確に検証が可能であることがわかっており、今後の惑星探査に向けた貴重な知見が蓄積されている。

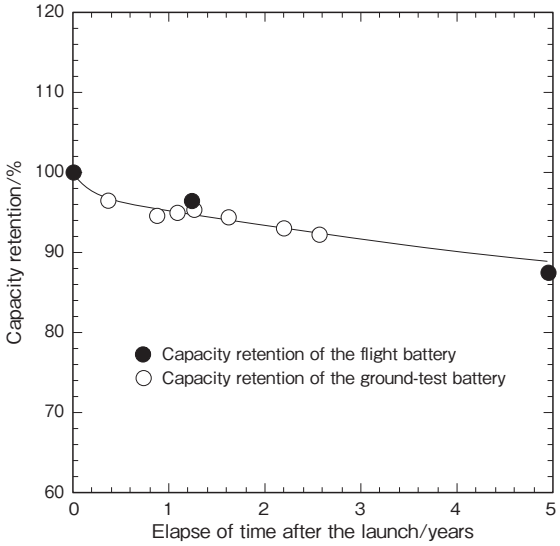


図15　軌道上での電池容量の劣化傾向と、地上試験における劣化傾向の比較
Fig.15 Capacity retention since the launch of the spacecraft

4. おわりに

今日、リチウムイオン二次電池は、宇宙探査のみならず人工衛星の開発や有人宇宙プログラムを遂行するために不可欠な蓄電デバイスとなりつつある。

日本での適用事例としては、「はやぶさ」に続き、2004年夏には地球低軌道へ打ち上げられた小型工学実証衛星「れいめい（INDEX）」、国際宇宙ステーションへの補給機として開発された「こうのとり（HTV）」、金星探査機「あかつき（PLANET-C）」等が挙げられる。また、今後は水星探査ミッションであるベッピ・コロンボ・プロジェクトや、「はやぶさ」の後継機である「はやぶさ－2」への適用も決まっている。

従来のニッケルカドミウム電池やニッケル水素電池から、リチウムイオン二次電池に搭載電池を変更するにあたり、最も懸念された事項は、実は経験値であったと考えている。不具合時にどのようなことが起こりえるか、またその際にどのように対応しうるか、想定を超える事象が発生した場合であっても対応を可能にする深い知見が、宇宙探査では求められる。

本稿で中心的に紹介させて頂いた「はやぶさ」運用を始め、「れいめい」では、軌道上6年に及ぶ充放電データが蓄積されている。これらのデータの詳細解析を進め、リチウムイオンバッテリによる宇宙探査の自在性を確保することが大切であると考えている。

電池製造メーカ、電源製造メーカ、システムメーカとの連携をもった探査機の開発／運用を行い、宇宙の科学探査を実現していきたいと考える。

謝辞

小惑星探査機「はやぶさ」において、宇宙用リチウムイオン二次電池セルの開発頂き、プロジェクトに提供下さいましたことを、古河電池（株）の関係者の皆様に御礼申し上げます。また、同関係者の皆様には、不具合に見舞われたバッテリ性能を回復させるために、地上検証試験を実施頂くなど、多大のご支援を頂きました。プロジェクト関係者として、

心から感謝申し上げます。

参考文献

1) JP. Planchat, and Y. Borthomieu：“VES 100 S Li-Ion BOL Qualification,” Proc. 6th Euro. Space Power Conf., pp. 483-487 (2002).
2) R. Spurrett, C. Thwaite, M. Slimm, and D. Lizius：“Lihium-Ion Batteries for Space,” Proc. 6th Euro. Space Power Conf., pp. 477-482 (2002).
3) Y. Sone, X. Liu, T. Inoue, X. Wang, S. Kuwajima：“Cycle-Life Evaluation of the 30 Ah Prismatic Li-Ion Secondary Cells for Low Earth Orbit Satellite,” Electrochem. 71, pp. 542-548 (2003).
4) X. Wang, Y. Sone, and S. Kuwajima,：“Effect of operation conditions on simulated low-earth orbit cycle-life testing of commercial lithium-ion polymer cells,” J. Power Sources, 142, pp. 313-322 (2005).
5) Y. Sone, H. Ooto, T. Eguro, T. Yoshida, M. Kubota, H. Yoshida, M. Yamamoto, S. Sakai, K. Ogawa, Y. Takeda, M. Uno, K. Hirose, M. Tajima and J. Kawaguchi：“The Performance of the Lithium-ion Secondary Cells under Micro-Gravity Conditions-In-Orbit Operation of the Interplanetary Spacecraft 'HAYABUSA',” Electrochemistry, Vol. 75, No. 7, pp. 518-522 (2007).
6) Y. Sone, H. Ooto, M. Yamamoto, T. Eguro, S. Sakai, T. Yoshida, M. Uno, K. Hirose, M. Tajima and J. Kawaguchi：“Charge and Discharge Performance of Over-Discharged Lithium-ion Secondary Battery-Lessons Learned from the Operation of the Interplanetary Spacecraft HAYABUSA,” Electrochemistry, Vol. 75, No. 12, pp. 518-522 (2007).
7) S. Abe, K. Fujita, Y. Kakinami, O. Iiyama, H. Kurosaki, M. A. Shoemaker, Y. Shiba, M. Ueda, and M. Suzuki：” Near-Ultraviolet and Visible Spectroscopy of HAYABUSA Spacecraft Re-entry,” http://arxiv.org/abs 1108.5982.
8) 曽根理嗣、大登裕樹、江黒高志、吉田禎仁、久保田昌明、吉田宏之、山本真裕、川口淳一郎：“微小重力環境下におけるリチウムイオン二次電池の長期保管性能－小惑星探査機「はやぶさ」運用からの知見－”、電気化学会第76回大会、3022 (2009).

マイクロハイブリッド車用ウルトラバッテリーの開発

Development of the UltraBattery for Micro-HEV application

横山 努 [*1] Tsutomu Yokoyama　本間 徳則 [*1] Tokunori Honma　清水 博文 [*1] Hirohumi Shimizu　高田 利通 [*1] Toshimichi Takada
赤阪 有一 [*1] Yuichi Akasaka　柴田 智史 [*1] Satoshi Shibata　川口 祐太朗 [*1] Kawaguchi Yutaro　古川 淳 [*1] Jun Furukawa
L. T. Lam [*2]

Abstract

The flooded-type UltraBattery, which combine an asymmetric capacitor and a lead-acid battery in one unit cell, showed 2.8 times longer cycle life than conventional lead-acid battery and 1.8 times longer than improved flooded battery in DCA (Dynamic Charge Acceptance) test. The result indicates the flooded-type UltraBattery have a good charge acceptance and durability under the HR-PSOC duty. The flooded-type UltraBatteries showed good performance in field trial on the idling start/stop taxi. The flooded-type UltraBattery is expected to be the most suitable electrical power source for the micro-HEVs because of excellent dynamic charge acceptability compared with the improved lead acid counterpart.

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SLI用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の使用が可能である[2)～5)]。更に、その構成上特別な電子制御を必要としないため、コストアップは最低限に抑えられる。

一方で、地球温暖化対策の一つとして、CO_2の排出抑制は世界的規模での重要課題である。自動車メーカーは燃費規制の動きとして、国内で2015年までに16.8km/L、欧州で2015年までにCO_2排出量を130g/km以下にする検討が行われている[6)7)]。このような背景から、CO_2排出量抑制、燃費改善を目的とし、自動車メーカーはハイブリッド車を、次々と市場に投入している。マイクロハイブリッド車はフルハイブリッドや、プラグインハイブリッドと呼ばれる自動車と比較するとCO_2排出量の削減や燃費改善効果は小さいが、システムコストが安価なため、近年、急激に普及してきている。マイクロハイブリッド車とは、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。マイクロハイブリッド車には、ニッケル水素やリチウムイオン電池に比べ低コストである鉛蓄電池を使用するが、マイクロハイブリッド車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、マイクロハイブリッド車では、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。また、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ため、SOCを80％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、マイクロハイブリッド車用鉛蓄電池には、充電受け入れ性とPSOC状態での耐久性が求められる。

この要求に対し、液式ウルトラバッテリーは、PSOC耐久性や充電受け入れ性能が従来電池より優

*1 技術開発本部 開発第一部
*2 CSIRO (Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization), Division of Energy Technology Melbourne, Australia

れ、ニッケル水素電池に比べ、数分の1のコストに抑えられるため、アイドリングストップ（ISS）車やマイクロハイブリッド車に適用できると考えられる。本報ではマイクロハイブリッド車用液式ウルトラバッテリーの開発状況について報告する。尚、現在までに、JIS-B 19、B 20、B 24、D 23、D 26 の液式ウルトラバッテリーの開発を行なっており、マイクロハイブリッド用液式ウルトラバッテリーの外観写真を図２に示す。

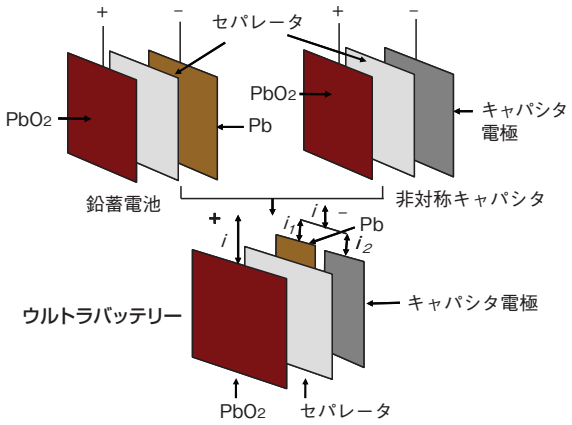


図１　ウルトラバッテリーの構成
Fig. 1 Construction of UltraBattery

2. マイクロハイブリッド車用液式ウルトラバッテリーの開発と性能

2.1 D 23 液式ウルトラバッテリーによる DCA 試験

欧州においてマイクロハイブリッド車用試験として規格化されつつある DCA 試験を JIS-D 23 サイズの 2 V セルを用いて実施した。試験には、ウルトラバッテリーの比較用として、当社従来の SLI 用鉛蓄電池（Std.）と ISS 車用高性能液式鉛蓄電池（IFB）を使用した。初期性能試験の主な結果を表１に示す。いずれも、ほぼ同等の性能の電池である事がわかる。

次に試験プロファイル概要を図３に示す。この試験は電池工業会が制定した ISS 車用鉛蓄電池用の SBA S 0101 寿命試験を基に作られた耐久試験である。この試験は、7 A と 48 A の放電と、始動を模擬した 300 A の放電、および、最大 100 A の制限電圧 14 V の CC/CV 充電からなるパターンである。今回は、2 V セルにより試験を行った。各サイクルの 300 A 放電から 10 秒休止後の端子電圧を UP 1 とし、この UP 1 をモニタリングしながら、SOC を推定し、SOC が増加していれば、充電量を減少させ、SOC が減少していれば、充電量を増加させる。

図２　液式ウルトラバッテリーの概観
（B19, B20, B24, D23, D26）
Fig.2 Appearance of flooded-UltraBattery
(B19, B20, B24, D23, D26)

表１　初期性能試験結果一覧
Table1 Result of initial performance test of Conventional SLI, IFB and UltraBattery

Test Items	D 23 -UB	D 23 -IFB	D 23 -Std.
Weight/kg	15.8 kg	16.0 kg	15.5 kg
5 HR Capacity/Ah	50.2 Ah	48.4 Ah	51.4 Ah
20 HR Capacity/Ah	62.7 Ah	60.0 Ah	63.9 Ah
RC	103 min	96 min	110 min
CCA	490 A	495 A	515 A

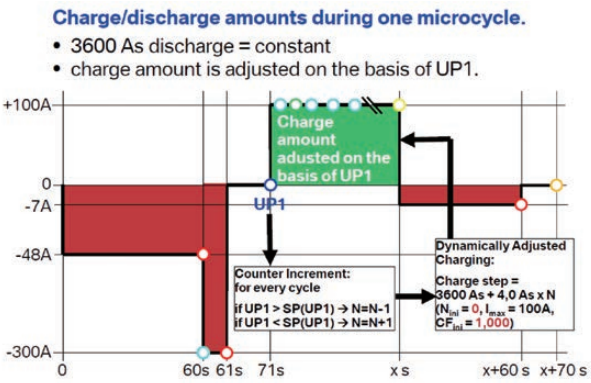


図３　DCA 試験プロファイル[8)]
Fig.3 DCA test profile

本来の試験は1サイクル目のUP1をセットポイントとし、サイクルを繰り返す際に、このセットポイントのUP1と比較して、充電量の増減を行う試験であるが、本試験では、UP1を1回前のサイクルのUP1と比較して充電量の増減を行なったため、本来の試験条件と比べて、電池の充電受け入れ性の影響がより顕著に現れた。

以下にDCA試験の結果を示す。図4は充電末期電流の挙動である。従来のSLI鉛蓄電池は充電末期電流が小さく、アイドルストップ車用鉛蓄電池はこれが大きく、ウルトラバッテリーはこれらの中間の値で推移した。

図5は横軸にサイクル数、縦軸にUP1の端子電圧をプロットしたグラフである。UP1の端子電圧の低下はSOCの低下を意味する。従来のSLI鉛蓄電池のUP1は急速に低下し、ISS車用鉛蓄電池も比較的早く低下した。一方、ウルトラバッテリーのUP1の低下は非常に遅く、SOCの低下が少ないと考えられる。

図6は、300A放電時の放電末期電圧の推移を示す。従来のSLI用鉛蓄電池は約5000サイクル、ISS車用鉛蓄電池は約8000サイクルで放電電圧が大きく低下して寿命になったが、ウルトラバッテリーの寿命は従来のSLI用鉛蓄電池の2.8倍、ISS車用鉛蓄電池の1.8倍の14000サイクルであった。

このように、ISS車用鉛蓄電池は、一般的に充電受け入れ性を反映する指標である充電末期電流では良い値を示したが、SOCの低下は早く、比較的短寿命であった。一方で、ウルトラバッテリーは他の電池と比較して、充電効率が高く、寿命が長くなった。

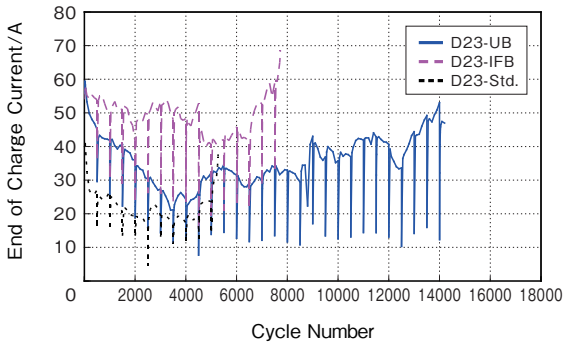


図4　DCA試験における充電末期電流
Fig.4　End of Charge Current of Conventional SLI, IFB and UltraBattery under DCA test

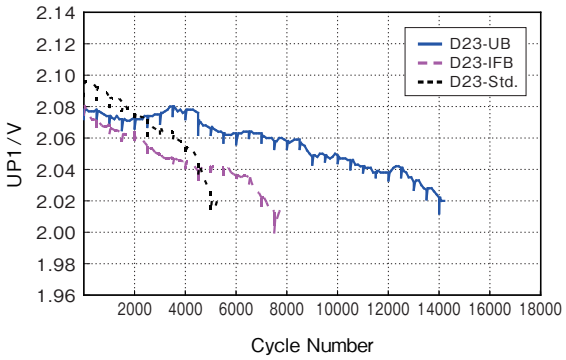


図5　DCA試験における休止中OCV挙動
Fig.5　The OCV curves at the rest time of Conventional SLI, IFB and UltraBattery under DCA test

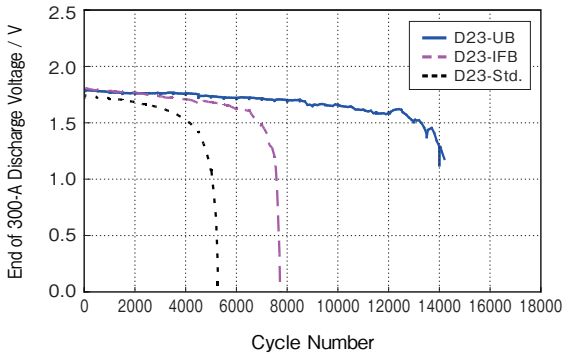


図6　DCA試験における放電末期電圧
Fig.6　End of discharge voltage of Conventional SLI, IFB and UltraBattery under DCA test

2.2 スズキ・スイフトによる実車試験

次に、実車試験による充電受け入れ性の比較を行なった。試験用に改造したスズキ・スイフトの写真を図７に示す。この車には、古河電気工業（株）が開発したバッテリーセンサーとオルタネータコントローラに加え、走行データの記録計も装着しており、走行中のデータが取得できるように改造してある。試験にはJIS-B 24サイズのウルトラバッテリーと従来のSLI用鉛蓄電池を使用した。図８に試験ルートの地図を示す。当社いわき工場を出発して常磐高速道に乗り、片道43.5 kmを走行するルートとした。

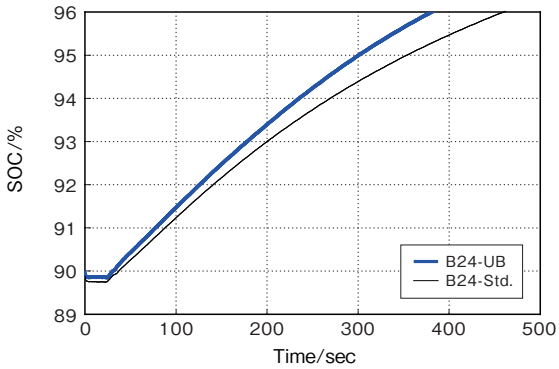
試験手順は、初めに試験電池のSOCを100％に調整する。次に、高速道路のパーキングエリアでアイドリングストップし、前照灯の点灯などの負荷を利用して、SOCを95％に下げる。その後エンジンを再始動し、バッテリーが再充電されてSOCが100％になるまで高速道路を走行する。再び、パーキングエリアでアイドリングストップし、今度はSOCを90％に下げる。その後エンジンを再始動してSOCが100％になるまで高速道路を走行した。本実験では、往路でウルトラバッテリーを、復路で標準鉛蓄電池を用いて、同一日の連続した時間帯に測定を行なった。また、試験の前後には電解液の比重を測定し、SOCをチェックした。

図９に、SOCを95％又は90％に下げた後、エンジンの再始動と走行中の再充電によるSOCの挙動を示す。SOC 95％からの再充電では、従来のSLI用鉛蓄電池のSOC 98％に到達するのに400秒以上を要したのに対し、ウルトラバッテリーは約300秒と、100秒以上早くSOCが3％上昇した。SOC 90％からの再充電では、開始したSOCが低いためSOC 95％で開始した場合ほど顕著な差は見られなかったが、ウルトラバッテリーの方が従来のSLI用鉛蓄電池よりも50秒早くSOCが5％上昇した。このように、SOCが短時間で上昇させる事ができれば、運転中に、オルタネータの起動している時間を短くする事ができる。つまり、ウルトラバッテリーは耐久性で優れるだけでなく、搭載する事で燃費改善できる事が示唆される。

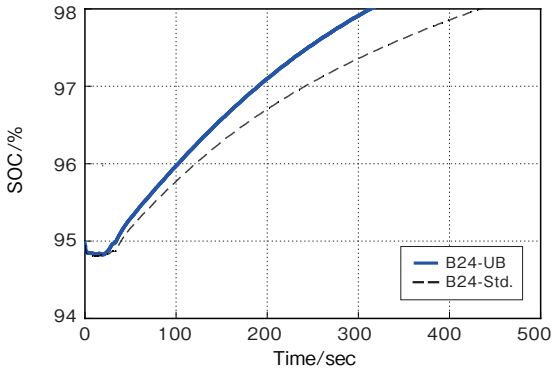
以上のように、試験車両によるフィールド試験でもウルトラバッテリーは優れた充電受け入れ性を示した。

図７　試験用に改造したスズキ・スイフト外観
Fig.7　Appearance of SUZUKI “SWIFT” with Battery Sensor and Alternator Control

図８　テスト走行ルート
Fig.8　Driving Route for the Field Trial and the Test Procedure



(a)開始SOC90%の場合
(a)Re-chargeability when the start SOC is 90%



(b)開始SOC95%の場合
(b)Re-chargeability when the start SOC is 95%

図９　スイフト実車試験におけるＳＯＣの推移
Fig.9　Re-chargeability under the Alternator Charging Condition

2.3 タクシー実車試験

次に、アイドリングストップ機能を備えたタクシーによる実車試験の結果を示す。実車試験に先立ち約一週間、標準型タクシーとアイドリングストップタクシーに搭載した鉛蓄電池の電圧、電流、温度、エンジン始動回数などのデータを採取した。図10の横軸は時間、左の縦軸は累積充放電電気量、右の縦軸は累積エンジン再始動回数を示す。標準型タクシーは累積充放電電気量が直線的に増加した。

これはエンジンの再始動回数が一週間で100回以下であり、鉛蓄電池はほとんど放電する機会がないためと考えられる。

一方、アイドリングストップタクシーは、累積充放電電気量がすぐに頭打ちとなった。また、エンジンの再始動回数は直線的に増加し、約700回と標準型タクシーの7倍に達した。このように、アイドリングストップタクシーでは、鉛蓄電池は再始動回数の増加による放電電気量の増加に加え、アイドリングストップ中は電気装備に電力を供給するため、累積充放電電気量は増加しなかった。このことは、電池が充電不足状態、すなわちPSOC状態で使用されていることを示唆する。アイドリングストップタクシーにJIS-D 26サイズのISS車用鉛蓄電池とウルトラバッテリーを搭載し、実車試験を行なった。図11は、搭載した電池が寿命に達するまでの走行期間と走行距離の関係を示す。標準型タクシーISS車用鉛蓄電池を搭載した場合の寿命は24ヶ月以上であるが、アイドリングストップタクシーに搭載した場合は搭載して6～11ヶ月で寿命になった。それに対し、ウルトラバッテリーは16～18ヶ月と、ISS車用鉛蓄電池の1.5倍以上の寿命を示した。

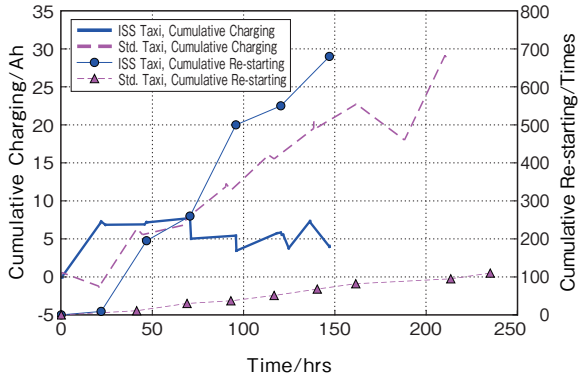


図10　東京都内におけるISSシステム搭載タクシーと従来タクシーのエンジン再始動回数の比較
Fig.10　Comparison of Cumulative Charge and Number of Engine Re-start between an ISS and a standard taxi During Driving in Tokyo

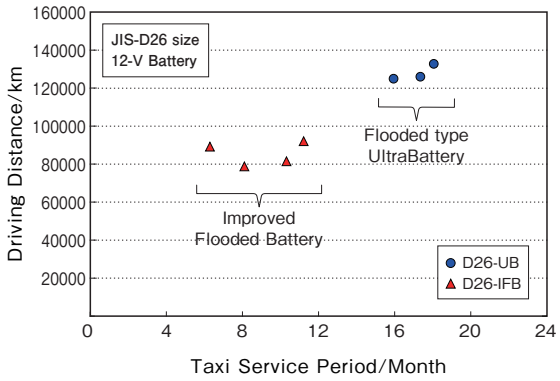


図11　搭載年数と走行距離
Fig.11　Taxi service period and driving distance of IFB and UltraBattery

3. International Conference on Lead-Acid Batteries LABAT ”Gaston Planté medal”-CSIROのラム博士の受賞

鉛蓄電池の国際会議、The 8th International Conference on Lead-Acid Batteries LABATが2011年6月にブルガリアで開催された。その中で、ウルトラバッテリーの第1発明者であり、当社と共同開発を行なっているCSIROのラム博士がGaston Planté medalを受賞した。Gaston Planté medalは鉛蓄電池科学技術に重要な貢献した科学者に授与される。ラム博士のGaston Planté medalの受賞により、ウルトラバッテリーの世界的な認知度は更に高まった。

4. まとめ

開発したマイクロ・ハイブリッド車用ウルトラバッテリーの性能試験結果を以下にまとめる。

1）DCA試験の結果、ウルトラバッテリーはSOCの低下が遅く、良好な充電受け入れ性を示した。

2）スズキ・スイフトを用いた実車試験の結果ウルトラバッテリーはオルタネータによる充電に対し良好な充電受け入れ性を示した。

図12　LABATにてGaston Planté medalを受賞するCSIROのラム博士
Fig12　Dr. Lam who belongs to CSIRO receieved the Gaston Planté medal

3）アイドリングストップ機能を搭載したタクシーによる非常に厳しい実車試験条件の結果、ウルトラバッテリーは1.5倍以上の寿命を達成した。

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、手塚、吉田、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）電気学会技術報告, 第1121号, 67 (2008).

7）C. Diegelmann, J. Stauber, M. Hafkemeyer, S. Wolff, AABC (2007), Long Beach.

8）A. O. Stoermer, S. Schaeck, M. Gelbke, E. Karden, 12th ELBC, Istanbul. Presentation slide, Section 4.3, page 11 (2010).

正極格子用 Ba 添加 Pb-Ca-Sn 合金の時効硬化挙動（第 2 報）

Age Hardening Behavior of Ba-Added Pb-Ca-Sn Alloy (C21) for Positive Grids -2nd Report-

川口 祐太朗 [*1] Yutaro Kawaguchi　古川 淳 [*1] Jun Furukawa　安野 拓也 [*2] Takuya Yasuno　吉田 大祐 [*3] Daisuke Yoshida

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 aging treatment was performed on this alloy has not become clear sufficiently. In this paper, age hardening behavior by various aging treatment such as natural aging and two-step aging was investigated. As the result of the investigations, the maximum hardness of the sample increased with holding time in natural aging treatment. Further more, formation of fine precipitates was confirmed by TEM observation of natural aging treated sample, and particle size of precipitate was about 6 nm.

1. はじめに

従来、自動車用鉛電池はSLI（Starting, Lighting, Ignition）バッテリと呼ばれており、その役割はエンジン始動、ライトなどの電装機器、点火とされてきた[1)]。しかし、現在では車両の高度な電子制御化や快適装備の増加などによりSLI以外の電気負荷が増えてきている。さらに、エンジンコンパートメントの高密度搭載化によって、エンジンルーム内の温度は上昇する傾向にあり、搭載される鉛電池は厳しい環境で使用されるようになってきている。そのため、従来のPb-Ca-Sn合金を用いた正極格子では、腐食が進み易く、腐食生成物の引張応力に起因するクリープ現象であるグロースが発生し電池寿命を短くすることが問題となってきた[2)]。

そこで、正極格子の機械的特性と耐食性の改善のため、合金組成の最適化や様々な合金元素の添加が試みられている。例えば、従来のPb-Ca-Sn合金ではCaとSnの添加量の最適化は広く行われており[3)]、海外ではAg添加Pb-Ca-Sn 合金が実用化されている[4) 5)]。しかし、これらの合金にはリサイクル面での問題が残されており、これらの問題を解決するため、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も得られている[6)~9)]。

これまでの研究により、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いる。人工時効処理のみよりも、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[10)11)]。しかしながら、各種の時効処理の詳細な時効硬化挙動は明らかにされていないのが現状である。

そこで本報では、C21合金に各種の時効処理の時効硬化挙動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
*3 いわき明星大学　科学技術学部　システムデザイン工学科（現・アルカリ電池部）

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るつぼを用いて大気中773Kで溶解後、423Kに加熱した鉄製鋳型を用いてL：200mm×W：15mm×T：1.5mmの短冊状に鋳造した。

2.2 溶体化処理

最適な溶体化処理温度の選定をするため、これらの試料に対し、オイルバスおよびソルトバスを用いて加熱温度を473、493、513、533、553K、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後、冷凍保存した。

次に、これらの試料に対しエメリー紙による手研磨、バフ研磨、混合液による化学研磨、エッチングを施し、光学顕微鏡により微細組織を観察した。

2.3 時効処理

時効硬化挙動を調査するため、これらの試料に対し、時効処理を行った。時効処理は自然時効のみと、自然時効の後、人工時効を施す二段時効とした。自然時効は297Kに設定されたデシケータ内で行い、人工時効は373Kのオイルバス中で15分から50時間保持し、特定時間ごとに硬さ測定を行った。

2.4 硬さ測定

試料の硬さ測定は、マイクロビッカース硬さ試験機を用いて特定時間ごとに行った。測定条件は、荷重50mN、保持時間30秒とした。

2.5 透過型電子顕微鏡観察

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透過型電子顕微鏡（TEM）で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0.05mm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。PHILIPS社TECNAI30sの電子顕微鏡を用い、加速電圧は300kVで観察を行った。

2.6 ダイナミック超微小硬度試験

析出物の析出サイトを調査するため、ダイナミック超微小硬度計を用いて微小領域の硬さ測定を行った。この試験には鋳造ままま材、自然時効処理材、二段時効処理材を用い、それらの結晶粒内、結晶粒界、デンドライト境界の3ヶ所の硬さ測定を行った。測定条件は荷重1mN、負荷保持時間は5秒とした。

3. 結果及び考察

3.1 溶体化処理温度の適正化

最適な溶体化処理温度を選定するために、各種の温度で溶体化処理を施した試料に対して光学顕微鏡を用いて鋳造組織の有無の調査を行った。なお、C21合金の溶体化処理温度の選定については過去にも検討を行っており、示差走査熱量測定により550K付近に偏析物と析出物の固溶のピークが確認されている[11)]。

温度を見極めるため、473～553Kで溶体化処理をしたC21合金の組織観察を行った。その結果を図1に示す。473K、493Kの試料では結晶粒内に鋳造時に生成されたと思われるデンドライト組織が観察できる。一方、513K以上で溶体化処理された試料では結晶粒内からはデンドライト組織は観察できなかった。このことから、513K以上で溶体化処理を施すことで添加元素が固溶し、組織の均一化が図れると考えられる。なお、最大温度553Kの試料では結晶粒が粗大化していることが確認された。

また、従来合金に対しても同様の温度条件で溶体化処理を施し、組織観察を行った。その結果を図2に示す。従来合金は473K、493Kに加え、513Kの一部の視野からもデンドライト組織が観察された。533K、553Kの試料についてはC21合金と同様に

組織の均一化がなされていた。

これらの結果から、両合金共に組織の均一化がなされており、結晶粒の粗大化も見られなかった533Kを最適な溶体化処理温度と決定した。

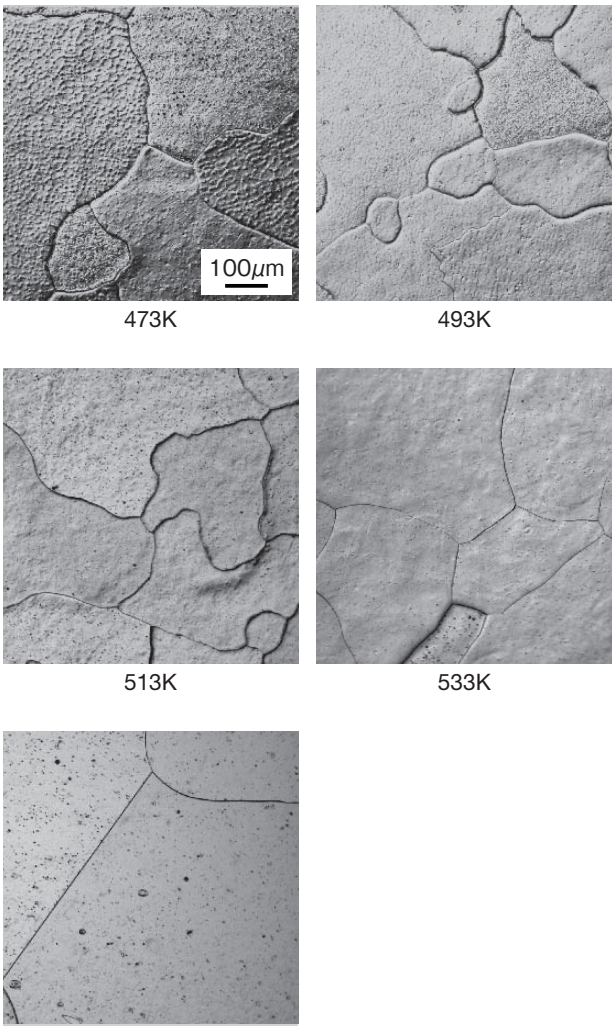


図１　C21 合金の溶体化処理後の微細組織
Fig.1　Microstructure after solution heat treatment of C21 alloy

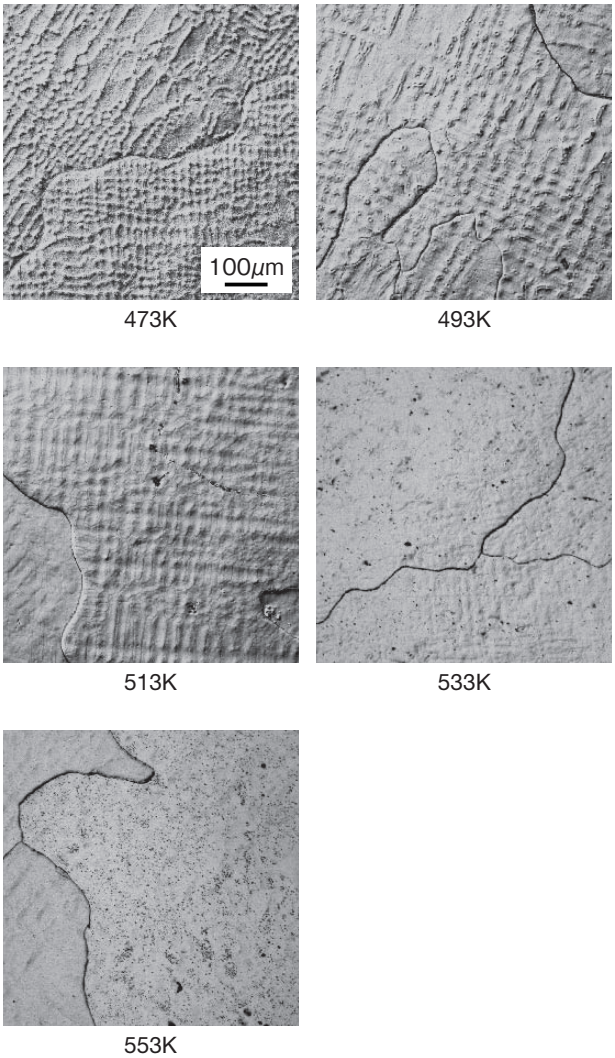
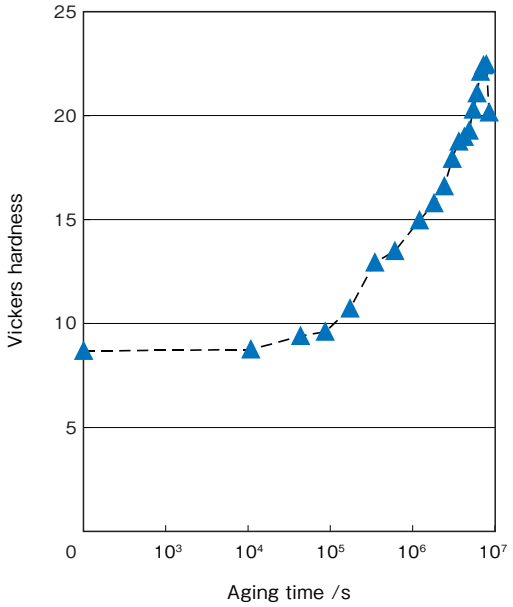


図２　従来合金の溶体化処理後の微細組織
Fig.2　Microstructure after solution heat treatment of conventional alloy

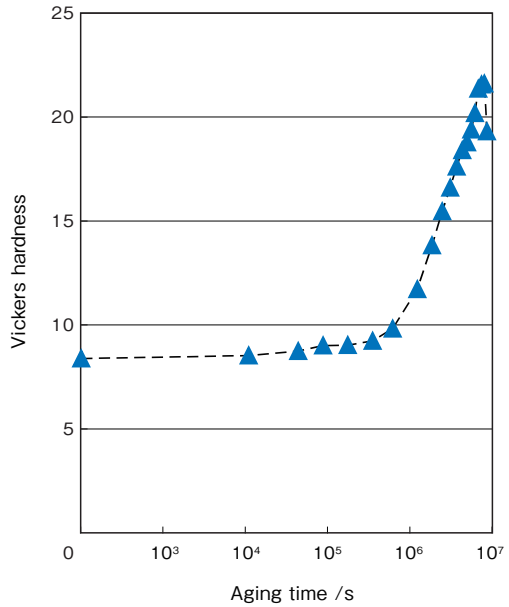
３.２ 時効硬化挙動に及ぼす時効条件の影響

３.２.１ 自然時効処理による時効硬化挙動

上記温度条件で溶体化処理した試料の自然時効処理後の時効硬化挙動を調査するため、ビッカース硬さ試験により時効硬化曲線を作成した。図３にC21合金及び従来合金に自然時効処理を施した試料の時効硬化曲線を示す。C21合金は2184時間でHV=22.4を示し、従来合金は2184時間でHV=21.8を示した。その結果、C21合金は従来合金よりも硬化の立ち上がりが早く、最大硬さも高いことが明らかとなった。これはBaの添加により析出物の生成が促進され自然時効処理により析出物が均一に分散したためであると考えられる。

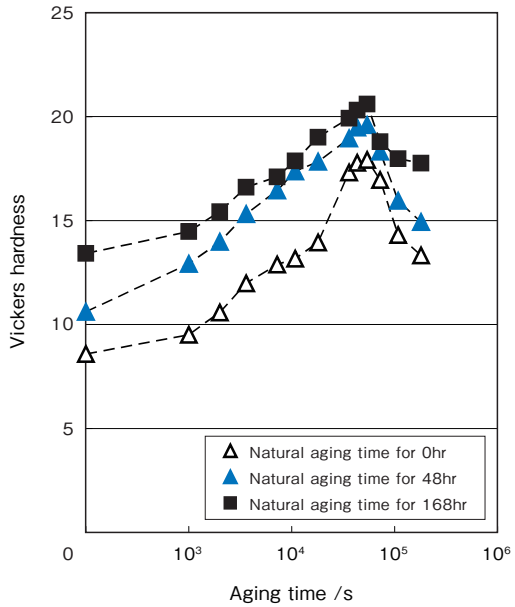


(a) C 21 alloy

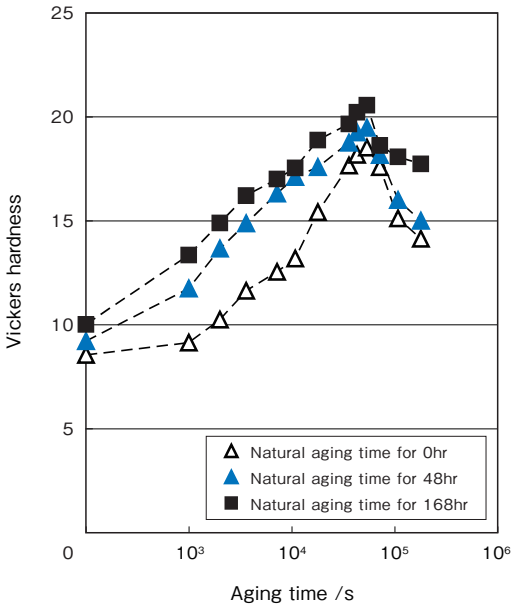


(b) conventional alloy

図３　自然時効処理後のＣ21 合金及び従来合金の時効硬化曲線
Fig.3　Age hardening curves of C21 alloy and conventional alloy subjected natural aging treatment



(a) C 21 alloy



(b) conventional alloy

図４　二段時効処理後のＣ21 合金及び従来合金の時効硬化曲線
Fig.4　Age hardening curves of C21 alloy and conventional alloy subjected two-steps aging treatment

3.2.2 二段時効処理による時効硬化挙動

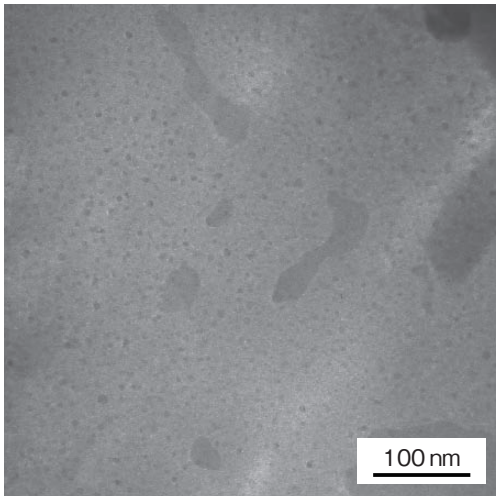
次に、自然時効時間を 0、48、168 時間と変化させた後人工時効した二段時効処理材の時効硬化曲線を作成した。**図４**にＣ21 合金及び従来合金を二段時効処理した試料の時効硬化曲線を示す。

両合金とも、時効時間に伴い硬さが上昇し最大に達した後、過時効により硬さが低下した。(a) Ｃ21 合金は 15 時間で HV＝20.7 を示し、(b) 従来合金は 15 時間で HV＝20.4 を示した。Ｃ21 合金は自然時効処理の保持時間が長いほど高い硬さを示すことが判

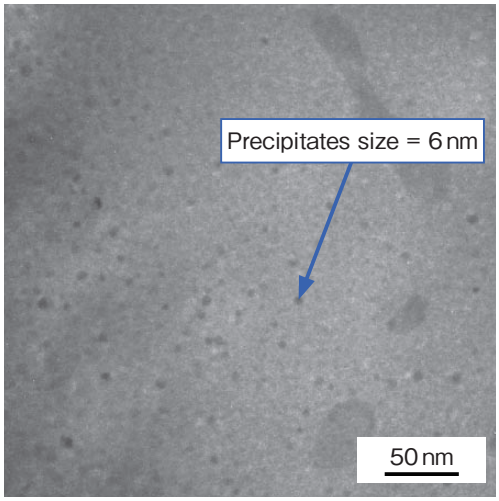
明した。これは二段時効処理の一段目の自然時効処理で析出物が均一に分散し、二段目の人工時効処理でこれらを核として析出物が成長し、高い硬さが得られたと考えられる。これに対し、従来合金は自然時効処理の保持時間が変化しても硬化せず、最大硬さもＣ21 合金より低いことが確認できた。

３.３ 微細組織観察結果

次に、Ｃ21 合金の時効析出形態を調査するため TEM を用いて微細組織観察を行った。図５にＣ21 合金の溶体化処理温度 533 K、自然時効処理 168 時間の TEM 像を示す。(a) 低倍の TEM 像から、結晶粒内に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 (b) 高倍の TEM 像から、析出物の粒径は約 6 nm のサイズであることが明らかとなった。



(a) Low magnification



(b) High magnification

図５　自然時効処理後のＣ21 合金の TEM 像
Fig.5　TEM images of C21 alloy subjected natural aging treatment

３.４　析出サイトの硬さ分析

TEM 観察によって、粒径約 6 nm の微細な析出物の形成が確認できたが、この析出物の析出サイトを調査するためダイナミック超微小硬度計を使用して硬さ測定を行った。図６にＣ21 合金及び従来合金の鋳造まま材における結晶粒内、結晶粒界、デンドライト境界の硬さを示す。図６より、鋳造まま材はデンドライト境界が最も高い硬さを示した。これは、鋳造工程時に生成された偏析物による影響であると考えられる。

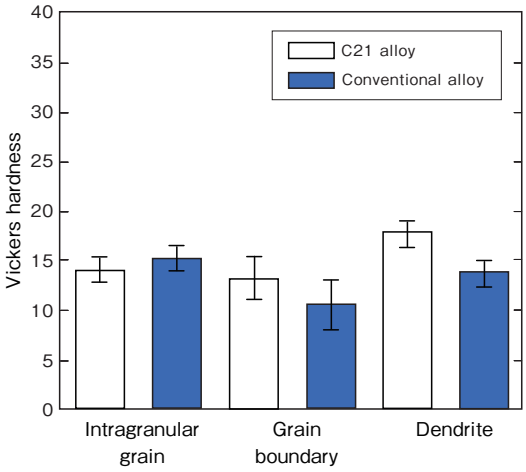


図6　C21合金及び従来合金の鋳造まま材の硬さ測定結果
Fig. 6　Relationship of hardness on cast material in C21 alloy and conventional alloy

次に、自然時効処理材の析出サイトの硬さ分布を測定した。なお、自然時効時間は最も高い硬さを示した 2184 時間を採用した。Ｃ21 合金及び従来合金の自然時効処理材における結晶粒内、粒界の硬さを図７に示す。Ｃ21 合金の硬さは従来合金よりも著しく高いことが確認できる。これは Ba の添加により

析出物の生成が促進され、自然時効処理により析出物が均一に分散したためによるものと考えられる。

また、二段時効処理材の硬さ分布を測定した。なお、二段時効処理条件は最も硬さが高かった自然時効時間 168 時間、人工時効時間 15 時間を採用した。図８にＣ21 合金及び従来合金の二段時効処理材における結晶粒内、粒界の硬さを示す。Ｃ21 合金の硬さは従来合金よりも著しく高いことが確認できる。これはBaの添加により自然時効処理で生成された析出物が二段時効処理の二段目である人工時効処理で、析出物が成長し均一に分散したためであると考えられる。以上の結果から、Ｃ21 合金および従来合金ともに、すべての条件において結晶粒界の硬さは結晶粒内、デンドライト境界よりも低いことが確認できた。つまり析出物は結晶粒界よりも結晶粒内に優先的に生成されると考えられる。

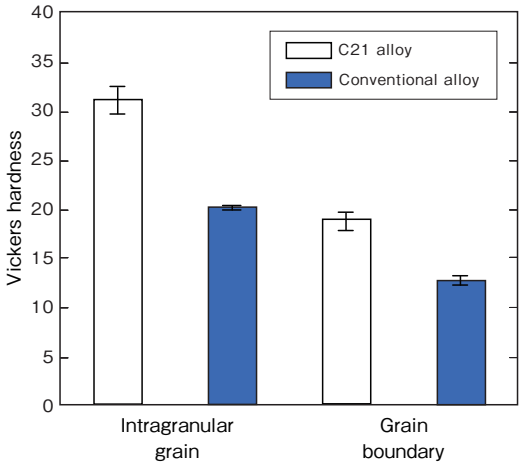


図7　C21合金及び従来合金の自然時効材の硬さ測定結果
Fig. 7 Relationship of hardness on natural aging material in C21 alloy and conventional alloy

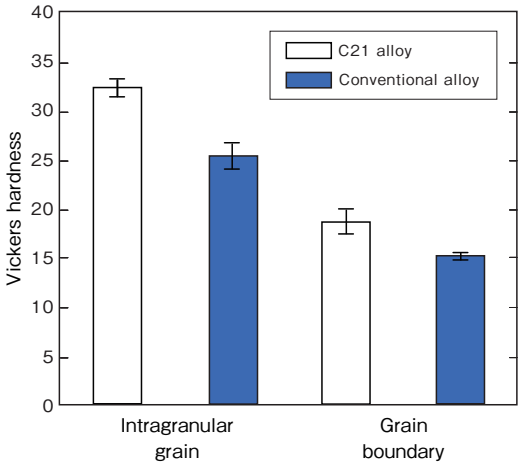


図8　C21合金及び従来合金の二段時効材の硬さ測定結果
Fig. 8 Relationship of hardness on two-steps aging in C21 alloy and conventional alloy

4. まとめ

Ｃ21 合金に各種の時効処理をした場合の時効硬化挙動に及ぼすBa添加の影響について詳細に調査を行い、以下の知見を得た。

(1) 自然時効処理を行うことでＣ21 合金は従来合金よりも硬化の立ち上がりが早く、最大硬さも高いことが明らかとなった。

(2) Ｃ21 合金の二段時効処理では、自然時効処理の保持時間が長いほど最大硬さが高くなることがわかった。

(3) TEM 観察の結果、結晶粒内全面に微細な析出物が均一に分散し粒径は約 6 nm であった。

(4) 超微小硬度測定により、結晶粒内の硬さは結晶粒界、デンドライト境界よりも高いことが明らかとなった。このことから、析出物は結晶粒界よりも結晶粒内に優先的に生成されると考えられる。

参考文献

1）電池便覧編集委員会編，電池便覧（丸善），203，(1990)
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）長谷川幹人，久間義文，榑松道男，米津和吉，松下テクニカルジャーナル，vol. 52，71，(2006)
4）R. David Prengaman, J. Power Sources, 95, 224, (2001)
5）S. Fouache, A. Chabrol, G. Fossati, M.Bassini, M. J.Sainz, L. Atkins, J. Power Sources, 78, 12 (1999)
6）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)
7）Jun Furukawa, Yasuyuki Nehyo, Shoji Shiga, J. Power Sources, 133, 25 (2004)
8）Jun Furukawa, Shuhei Takeshima, Masanori Ozaki, Shoji Shiga, 4th Advanced Automotive Battery Conf., June 3, 2004, San Francisco
9）Jun Furukawa, Yasuyuki Nehyo, Masanori Ozaki, Shuhei Takeshima, Shoji Shiga, 4th Int. Lead Battery Fair, June 11, 2004, Beijing
10）古川淳，安野拓也，FBテクニカルニュース，No. 60，3 (2004)
11）古川淳，安野拓也，FBテクニカルニュース，No. 63，14 (2007)

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 ― 2 ―

Development of Silicide-Nano-Hybrid (SNH) as Anode Material for High Energy Li-ion Batteries – 2 –

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
Silicon and Si compounds are expected to become as anode materials for the next generation lithium ion batteries because of the large lithium storage capacity of silicon. However, Si anode shows very poor charge-discharge cycle performance due to its large volume change during the lithium insertion / extraction reactions. We have developed the silicide-nano-hybrid (SNH) compounds and the SNH electrodes produced by the slurry coating method. The cycle performance of the SNH electrode has been largely improved by the suitable electrode binder and by the electrolyte additive. The capacity of the SNH electrode retains more than 1000 $mAhg^{-1}$ even after 300 cycles.

1. はじめに

近年、リチウムイオン二次電池は使用機器の多機能化、及び自動車への搭載によって、より高エネルギー密度化が要求されている。その中で、自動車用の電池開発を目的として、(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)」プロジェクトがある。このプロジェクトは図 1 に示すような高性能かつ低コストの二次電池、及びその周辺機器の開発を行うことを目的として実施されている。

当社は、古河電気工業 (株) と共に平成 21 年度より Li-EAD プロジェクトに参画し、高エネルギー密度の負極の開発に取組んでいる。

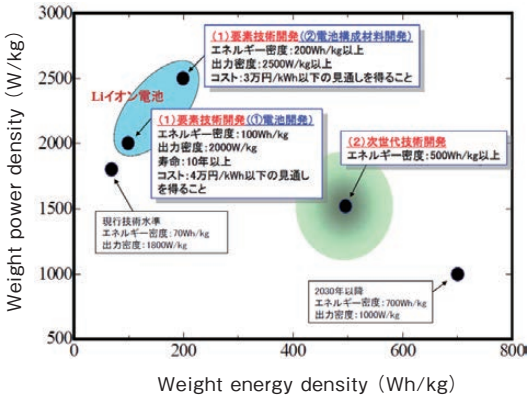


図1　「次世代自動車用高性能蓄電システム技術開発」の開発目標値
Fig. 1 The development targets of "Li-EAD" Project
出典：NEDO 次世代自動車用蓄電池技術開発ロードマップ2008

2. シリサイド・ナノ・ハイブリッド

高エネルギー密度の負極活物質の候補としては、金属リチウムや、ケイ素 (Si)、スズ (Sn) などのリチウムを吸蔵可能な金属、及びその合金や酸化物などが挙げられる。なかでも、ケイ素は、従来の負極活物質であるグラファイト (理論容量：約 372 mAh/g)

*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

の10倍以上の理論容量（約4200 mAh/g）を有し、金属リチウムよりも安全性の確保が容易であるため、次世代リチウムイオン二次電池の負極活物質として非常に期待されている[1)～5)]。

しかしながら、負極活物質としてSiを使用する場合、充放電時のSiの体積変化によるサイクル寿命の劣化が大きな問題となる。Siはリチウムを吸蔵（充電）すると最大4倍まで膨張し、放出（放電）すると収縮するという特性を持つため、充放電を繰り返すことによって、活物質粒子の割れや微粉化が生じ、電極の崩壊や導電パスの切断を導く。

当社と古河電気工業（株）では、シリサイド･ナノ･ハイブリッド（以下SNHとする）粒子をリチウムイオン二次電池の負極活物質として、充放電特性評価、電極化技術の検討、及び電極組成の検討などを行ってきた。SNHとは、リチウムを吸蔵放出するSiと、リチウムと反応し難いシリサイド（Si-M：Mは金属）がナノレベルで結合した粒子であり、平均一次粒子径が約100 nmの複合ナノ粒子である。ここでシリサイドは、Siの体積変化を緩和する役割を担う。また、シリサイドはSNH粒子に導電性を付与する役割もある。Si、SNHのモデル図を図2に示す。

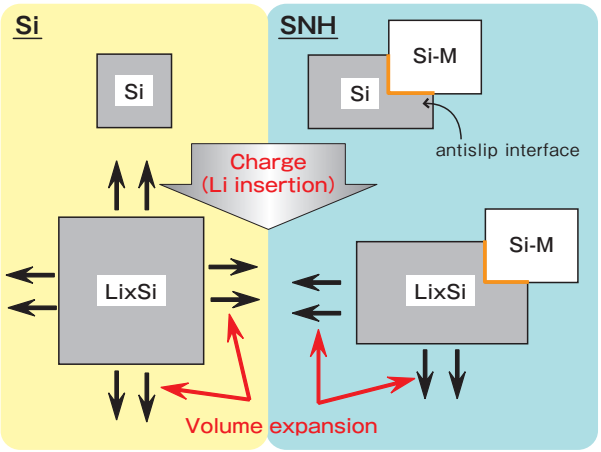


図2　Si、SNHのモデル図
Fig. 2 Model of Si and SNH

これまでの評価でSNHは、①従来リチウムイオン二次電池で使用されている導電剤やバインダーが使用可能であること、②従来リチウムイオン電池の電極作製法であるスラリー塗布法による電極の作製が可能であること、③①の材料と②の製法で得られた電極が充放電サイクル初期に2000 mAh/g～3000 mAh/gの容量を有し、純Siよりも充放電サイクル特性に優れることを見出してきた[6)～8)]。しかしながら、充放電サイクルを繰り返すと、僅か50サイクル程度で1000 mAh/g以下の容量まで低下してしまうという問題も確認できた。

本報では、SNHの粒子組成、電解液添加剤、及びバインダーの評価による充放電サイクル特性の改善検討について、更にSNH負極とCo系正極によるラミネートセル評価について報告する。

3. 充放電サイクル特性改善検討

3.1 SNH組成の検討

二元系SNH（Si-M1）、三元系SNH（Si-M1-M2）（M1、M2は金属）、及び純Siで充放電特性の違いを比較することにより、SNH組成によるサイクル特性への影響を調査した。

3.1.1 実験

二元系SNH、三元系SNH、純Siをそれぞれ活物質としたスラリー塗布電極は、導電剤にアセチレンブラック、バインダーに水系バインダーを使用して作製した。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。充放電試験の条件は以下の通りである。

1 st cycle
　充電…0.1 C　0.02 V　CC-CV　cut off 0.05 C
　放電…0.1 C　1.5 V　CC
2 nd cycle～
　充電…0.1 C　0.02 V　CC-CV　cut off 0.05 C
　放電…0.1 C　1.5 V　CC

3.1.2 結果

図３に充放電サイクルによる放電容量の変化を示す。二元系 SNH と比べて、三元系 SNH は初期 20 サイクル程度の容量劣化が小さいことが示された。しかしながら、いずれの SNH 電極とも、50 サイクル経過時に殆ど同等の容量まで劣化が進むことも示された。また、純 Si と比較すると、いずれの SNH 電極とも、優れたサイクル特性を示すことが確認された。

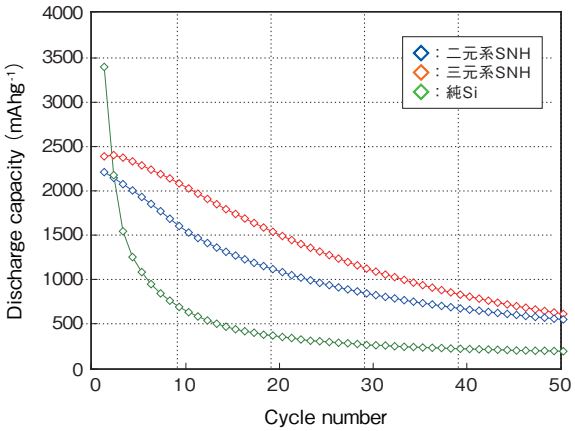


図3　SNH電極、Si電極のサイクル特性
Fig. 3 Cycle performances of SNH and Si electrodes

3.2 電解液添加剤の検討

リチウムイオン二次電池の電解液添加剤として、一般的なグラファイト負極のリチウムイオン二次電池に使用されているビニレンカーボネート（VC）を SNH 負極の添加剤として検討した。通常 VC は初回の充電時に還元分解して、負極の表面に固体電解質界面（SEI）被膜を形成することが知られている。この VC 由来の SEI は質、緻密さに優れており、グラファイト負極の場合、充放電サイクル寿命が延びることが知られている。

3.2.1 実験

上記３.１に記載の電解液（$LiPF_6$/EC 混合溶媒）に VC を 1 wt.%添加した電解液を使用して、二元系 SNH（Si-M 1）、三元系 SNH（Si-M 1-M 2）、純 Si をそれぞれ活物質とする電極を３極式セルにより評価した。また、得られた結果を VC 無しの上記３.１の試験結果と比較することにより、VC による充放電特性への影響を調査した。３極式セルの評価条件は上記３.１と同じである。

3.2.2 結果

図４に初回充放電特性の結果を示す。VC を添加したことによる充放電挙動の大きな変化は観られないが、表１に示すように、僅かに充放電効率の低下が観察された。この効率低下は VC の還元分解に電流が消費されたことを示唆している。

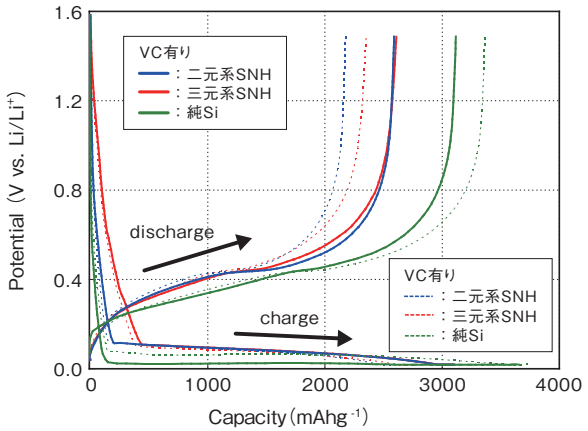


図4　SNH電極、Si電極の初回充放電特性
Fig. 4 First charge-discharge properties of SNH and Si electrodes

表１　SNH 電極、Si 電極の初回充放電効率
Table 1 First charge-discharge efficiency of SNH and Si electrodes

	VC 有り	VC 無し
二元系 SNH	83.8 %	85.0 %
三元系 SNH	84.1 %	84.7 %
純 Si	85.4 %	89.6 %

図５に充放電サイクルによる放電容量の変化を示す。電解液に VC を添加した場合、二元系 SNH 電極、及び三元系 SNH 電極は VC 無しの結果よりも、サイクル特性が改善することが示唆された。この結果より、VC は SNH 負極に対しても非常に有効な添加剤であることが示された。一方で、純 Si 電極では、VC 添加電解液においてもサイクル特性の改善はないことが確認できたことから、SNH と純 Si では SEI 被膜による劣化抑制効果に差があることが確認できた。

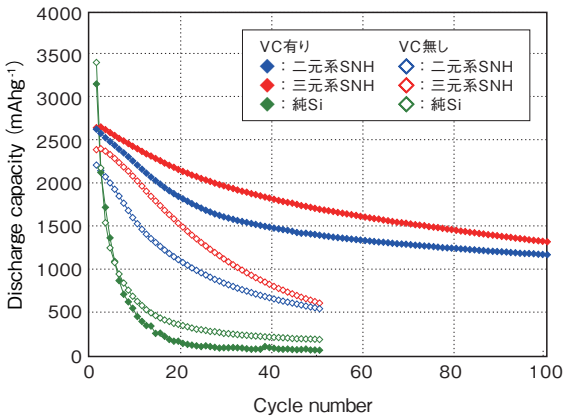


図5　SNH電極、Si電極のサイクル特性
Fig. 5 Cycle performances of SNH and Si electrodes

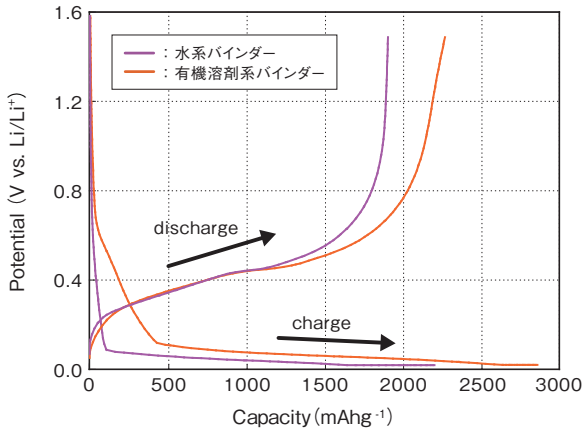


図6　異種のバインダーからなる二元系SNH電極の初回充放電特性
Fig. 6 First charge-discharge properties of SNH electrodes with different binder

3.3 バインダーの検討

Si系負極の劣化の主要因は、前述した通りSiの大きい体積変化による導電パスの切断や活物質の脱落である。これらの劣化を抑制するために、Siが体積変化しても活物質層の維持が可能であり、充放電特性の劣化抑制が期待できるバインダーの探索を行った。

3.3.1 実験

活物質として二元系SNH（Si-M1）、バインダーとして水系バインダー、または有機溶剤系バインダーを使用した電極を使用して、3極式セルにて充放電サイクル特性の比較を行った。

3.3.2 結果

図6に初回充放電特性の結果を示す。有機溶剤系バインダーを使用することにより、充電の約0.6Vに、水系バインダーでは観られないプラトーが生じた。更に、表2に示すように、初回充放電効率が約7％低いことも確認された。この結果は有機溶剤系バインダーとリチウムの副反応の可能性を示唆している。

表2　異種のバインダーからなる二元系SNH電極の初回充放電効率
Table 2 First charge-discharge efficiency of SNH electrodes with different binder

水系バインダー	86.5 %
有機溶剤系バインダー	79.4 %

図7に充放電サイクルによる放電容量の変化を示す。有機溶剤系バインダーを使用することにより、サイクル特性の劣化が抑制され、300サイクル経過しても1300mAh/gの容量を維持できることが示された。この結果から、本評価に使用した有機溶剤系バインダーはSiの体積変化による導電パスの切断や電極の崩壊を抑制することができ、充放電サイクルを繰り返しても活物質層を維持できることが示唆された。

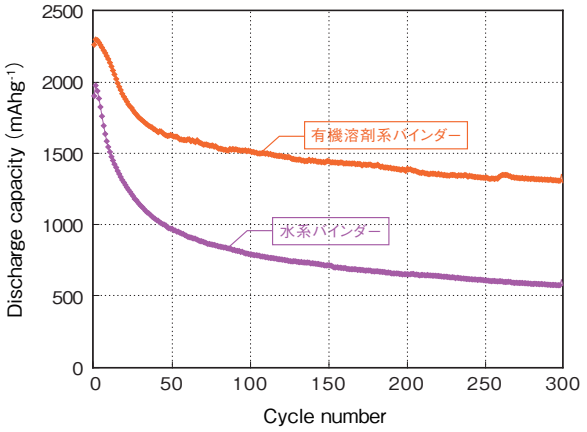


図7　異種のバインダーからなる二元系SNH電極のサイクル特性
Fig. 7　Cycle performances of SNH electrodes with different binder

以上の結果、充放電サイクル特性の劣化抑制は有機溶剤系バインダーにより大きな効果が得られたが、一方で、初回充放電効率の低下が新たな問題として浮上した。今後はサイクル特性と初回効率の両立が課題である。

4. ラミネートセルの評価

SNH負極と、一般的なリチウムイオン二次電池の正極である$LiCoO_2$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$LiCoO_2$正極と二元系SNH（Si-M 1）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8のような簡易ラミネートセルである。

なお、二元系SNH負極は、導電剤にアセチレンブラック、バインダーに水系バインダーを使用して作製した。

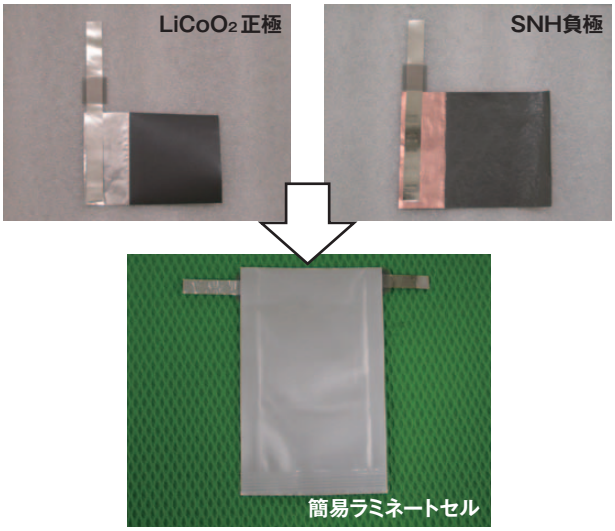


図8　電極とラミネートセル写真
Fig.8　Photographs of electrodes and laminated cell

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、率別放電試験、充放電サイクル試験を行った。

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9に示す。なお、充電はすべて0.5Cにて実施した。各放電レートにおいて、負極活物質質量あたりの容量で、1500 mAh/g以上の高い容量を示した。しかしながら、負極抵抗に由来すると考えられる放電電圧の低下も観察された。

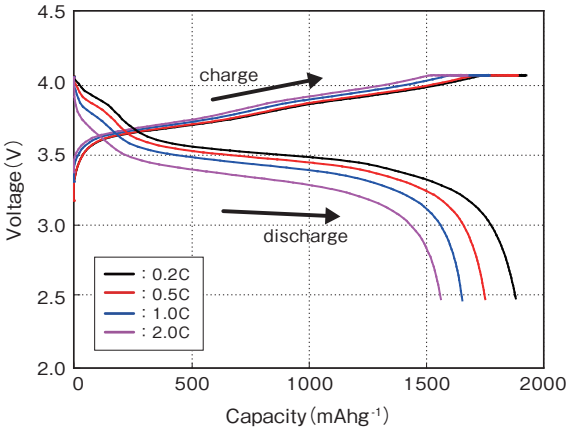


図9　ラミネートセルの率別放電曲線
Fig. 9　Charge-discharge curves of the laminated cell discharged by the different C rate

上記の率別放電試験の後に、0.5C充放電レート

でサイクル試験行った結果、100サイクル後においても、負極活物質質量あたりの容量として、1000 mAh/g以上の容量を維持できることが確認できた。

以上の結果、次世代高エネルギー密度リチウムイオン二次電池の負極材料としてSNHが有望であることが示された。

5. まとめ

- 二元系SNHと比較して、三元系SNHでは初期20サイクル程度の容量劣化を抑制できることを見出した。
- 電解液添加剤のVCはSNH電極の充放電サイクル特性の改善に大変有効であることを見出した。
- 有機溶剤系バインダーにて作製したSNH電極は水系バインダーよりも充放電サイクル特性に優れることを見出し、300サイクル後でも1000 mAh/g以上の容量を維持できた。
- SNH負極と$LiCoO_2$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、負極活物質質量あたり1500 mAh/g以上の容量を得ることができ、更に100サイクルにわたって、1000 mAh/g以上の容量を維持できることを見出した。

以上の結果、SNHが次世代高エネルギー密度リチウムイオン二次電池の負極活物質として、有望であることが示された。

今後、充放電サイクル特性の更なる改善、及び初回充放電効率の改善を目指して、活物質や電極の構成材料などの検討を進めていく。

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, Electrochemical and Solid-States Letters, 7（5）A 93-A 96（2004）
2）Hiroyuki Uono, Bong-Chull Kim, Tooru Fuse, Makoto Ue, Jun-ichi Yamaki, Journal of The Electrochemical Society, 153（9）A 1708-A 1713（2006）
3）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）
4）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）
5）Ning Ding, Jing Xu, Yaxuan Yao, Gerhard Wegner, Ingo Lieberwirth, Chunhua Chen, Journal of Power Sources, 192（2009）644-651
6）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）
7）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）
8）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）

金星探査機「あかつき」搭載バッテリセルの開発と運用

Development and Operation of Battery for the Venus Climate Orbiter "AKATSUKI"

大登　裕樹 *1　大平　賢治 *2　山本　真裕 *2　井奈福　浩之 *1
Hiroki Ooto　Kenji Ohira　Masahiro Yamamoto　Hiroyuki Inahuku

Abstract
We developed 23.5-Ah Li-ion batteries for the Venus probe "PLANET-C", energy density and life performance of which were improved according to the mission requirement. The spacecraft was successfully launched in May, 2010 and named "AKATSUKI". The battery has functioned as expected in the launch operation, eclipse periods, and the Venus orbit insertion operation so far. The degradation trend of the onboard battery agreed well with that of the monitor battery on the ground and the prediction by a test using prototype model batteries. After the Venus orbit insertion failed last year, the spacecraft entered a new trajectory to reach at Venus six years later. Because the operational period will be much longer than originally planned, we are considering a new operational plan for the batteries to sustain as much capacity as possible.

1. はじめに

当社は宇宙研究用及び人工衛星用Ni-Cd電池、Ni-MH電池の研究開発と製造実績を基に、宇宙用リチウムイオン電池を開発した[1)~3)]。この電池は宇宙航空研究開発機構宇宙科学研究所殿の小惑星探査用工学実験探査機「はやぶさ」に搭載され、2003年5月の打上げ以降軌道上での実証評価を進め、宇宙用として優れた性能と品質を満足することを確認した[4)~6)]。

この「はやぶさ」用セル技術をベースに、新たに金星探査機「あかつき」搭載用リチウムイオン電池の開発を開始した。ミッションの要求条件から質量メリット、寿命特性の更なる改善が求められたため、大型化、高エネルギー密度化、長寿命化検討を行い、23.5Ah級角形リチウムイオン電池を開発した[7)~10)]。

2010年5月、「あかつき」は打上げられ、搭載されたバッテリも軌道上で運用を開始した。本報では、容量劣化シミュレーションに基づき設計した運用パターンにおけるバッテリの特性劣化の推移について検証するとともに、打上げから金星軌道投入（Venus Orbit Insertion、以下「VOI」と記す）までの充放電挙動について報告する。

*1 アルカリ電池部
*2 技術開発本部

2.「あかつき」用バッテリの運用計画

「あかつき」搭載用バッテリの運用計画を**表1**に示す。

表1　「あかつき」搭載バッテリの運用計画
Table 1　Operation plan of battery for "AKATSUKI"

	Time (year)	Temperature (℃)	State
PHASE 1 Delivery – launch	1.5	25	Storage at off load
PHASE 2 Launch - arriving at Venus (nominal)	0.5	10	Standby use
〃 (backup)	2.5		
PHASE 3 Venus orbit	2.0	10	Cycle use

バッテリは打上げまで（PHASE 1）の期間は地上での総合試験等で使用する以外は、特性劣化と過放電を防ぐため、僅かな容量を充電した状態で開回路にて保管される。

続いて探査機を打上げてから金星に到着するまでのトランスファー（PHASE 2）期間に移行する。この期間は探査機の突発的な姿勢喪失からの復帰（セーフホールドモード）に備えたスタンバイユースで

の運用が前提条件となる。最長2.5年のクルージング運用に耐えられる電池寿命を設計した。

金星に到着した後、バッテリは探査機の日陰に応じて電源として使用される（PHASE 3）。この2年間の運用で、バッテリは探査機の日陰に応じて電力を供給するサイクルユースで運用される他、探査機がセーフホールドモードに移行する際に備えたスタンバイユースの運用も前提条件となる。

この要求条件を満たす「あかつき」用のバッテリは、定格容量23.5 Ah、質量当りのエネルギー密度が107 Wh/kg以上の角形リチウムイオン電池（以下「セル」と記す）として設計された。探査機には11個の23.5 Ahセルを直列接続してなるバッテリを2系統搭載している。

3. バッテリの運用

軌道上におけるバッテリの運用経過について図1に示す。

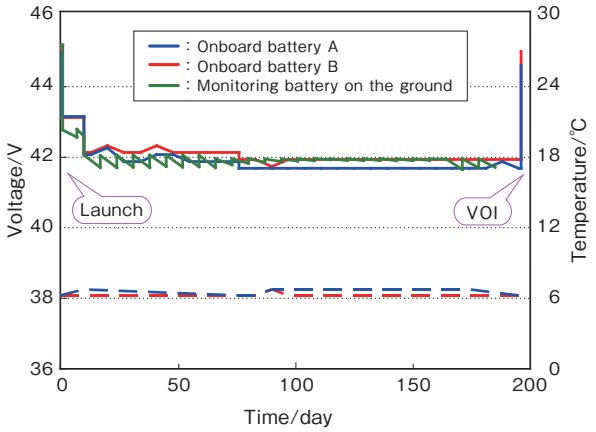


図1　「あかつき」用バッテリの運用経過
Fig. 1　Operation of Battery Onboard “AKATSUKI” in Orbit

リチウムイオン電池は満充電に近い高い電圧で保管すると経年劣化が進み易くなるため、「あかつき」に搭載したバッテリは、打上げや金星軌道投入などの電力が要求される期間を除き、探査機のセーフホールドモードを保証する最低限の容量のみ充電した低い電圧で管理している。一方で、バッテリの自己放電等による容量損失を補うため、一週間毎に補充電を行って所定の充電状態（充電状態：State Of Charge = SOC、以下「SOC」と記す）を保持した。

搭載したバッテリと同ロットのリチウムイオン電池を用いて地上モニター用バッテリを製造し、搭載バッテリの運用と平行して、軌道上と同じ条件で運用させ、特性劣化の推移を追跡している。搭載バッテリ、及び地上モニター用バッテリを用いて容量確認試験を行った結果を図2に示す。

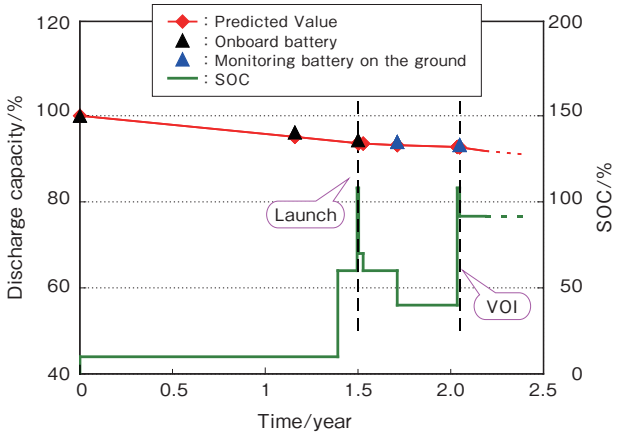


図2　「あかつき」用バッテリの容量の推移
Fig. 2　Transition of Capacity of Battery for “AKATSUKI”

地上での総合試験において搭載バッテリを充放電して調査した特性劣化の推移とシミュレーションによる予測は良く合致している。探査機の打上げ後は地上モニター用バッテリにより容量確認試験を行い、軌道上のバッテリの予測を行っている。これらの結果もシミュレーションによる予測と良く合致している。

4. 打上げ時のバッテリの挙動

4.1 打上げ時のバッテリの放電挙動

探査機の打上げの際、バッテリは僅かな時間だけ放電モードへ移行したが、打上げ時の振動・衝撃によるバッテリ特性への影響はなく、直ぐに再充電へ移行した。

その後の第1可視、第2可視の日陰において、バ

ッテリはそれぞれ数時間放電モードへ移行した。その際のバッテリの放電挙動を図３に示す。

第１可視では1.6Hrで約2.6Ah、第２可視では2.5Hrで約5.4Ah、併せて８Ahの容量を放電し、その間バッテリの電圧、温度に異常はなく、またバッテリＡ、バッテリＢの間で有意な特性差はなかった。

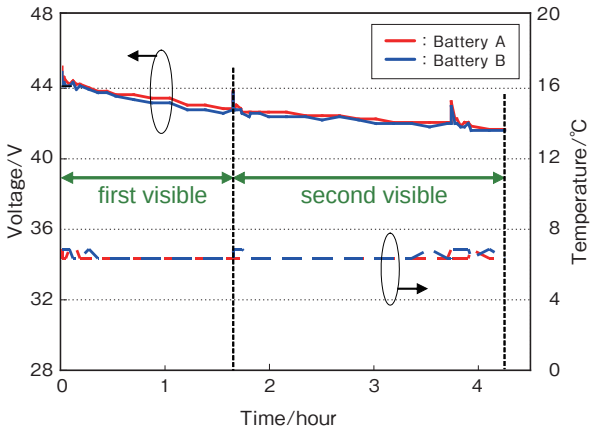


図3　打上げ後のバッテリの挙動
Fig. 3　Discharge Behavior of Battery at Launch

4.2 打上げ時の直列接続セルの放電挙動

直列に接続した11個のリチウムイオン電池の特性バラツキについて調査した結果を図４に示す。

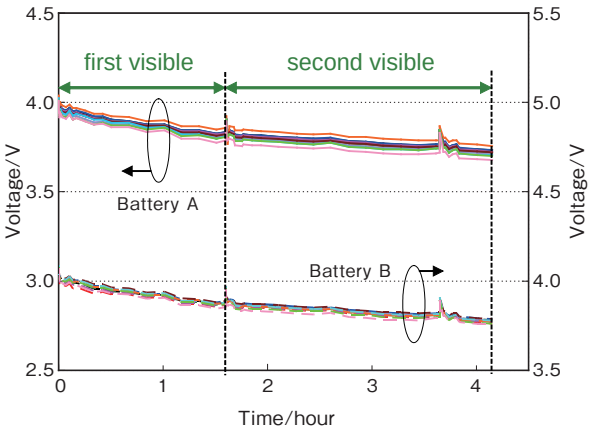


図4　打上げ後の11直列接続内のセルの挙動
Fig. 4　Discharge Behavior of Series Connected Cells at Launch

打上げ前の充電の際、直列接続内の電圧バラツキを解消するリセットオペレーションを実施している効果で、打上げ直後の放電では11個のセル特性のバラツキが小さいことが確認できる。

5. 金星軌道投入（VOI）におけるバッテリの挙動

5.1 VOIにおける放電挙動

打上げから半年後、「あかつき」は金星に到達し、軌道投入を試みた。金星軌道投入におけるバッテリの放電挙動を図５に示す。

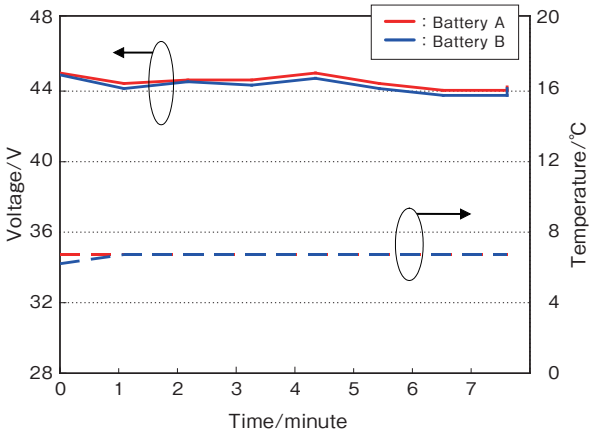


図5　VOIにおけるバッテリの挙動
Fig. 5　Discharge Behavior of Battery at VOI

探査機が軌道制御エンジンを噴射した際、バッテリは放電モードに移行した。７分間で約0.2Ahの容量を放電したが、２系統のバッテリとも異常は観られなかった。

金星軌道投入時の各セルの放電挙動を図６に示す。バッテリＡ、バッテリＢとも、特性のバラツキがなく放電したことが確認できた。

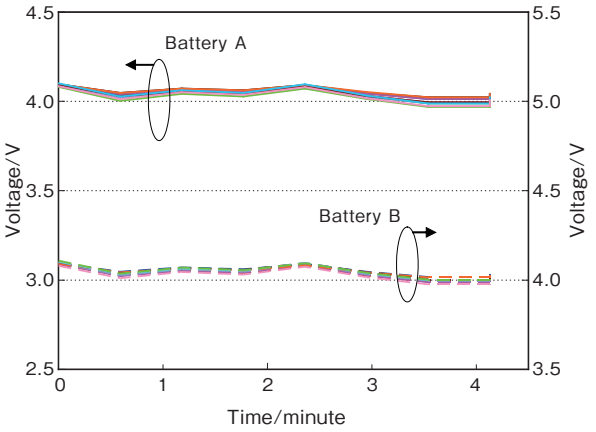


図6　VOIにおける11直列接続内のセルの挙動
Fig. 6　Discharge Behavior of Series Connected Cells at VOI

5.2 VOI後の日陰における放電挙動

軌道制御エンジンの噴射終了後、バッテリは一旦再充電したが、探査機が日陰帯に入った際に電力供給源はバッテリに切り替わり、バッテリは再び放電モードに移行した。この日陰における放電挙動を図7に示す。

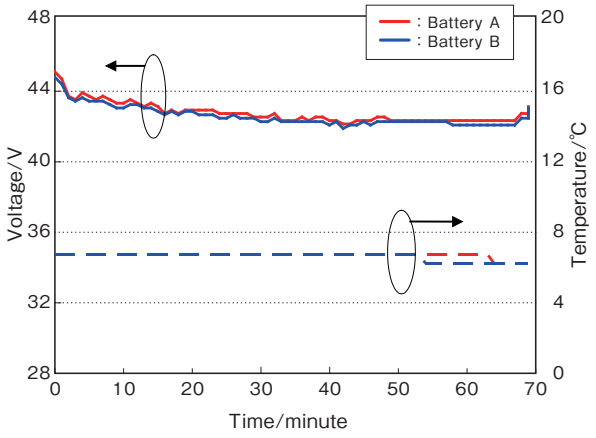


図7　VOI後の日陰におけるバッテリの挙動
Fig. 7　Discharge Behavior of Battery During Eclipse after VOI

およそ1時間10分の放電でバッテリA、バッテリBとも3.5Ahの容量を放電したが、電圧特性、温度とも異常はなく、また系統間の特性差も認められなかった。

日陰時の各セルの放電挙動を図8に示す。打上げから半年が経過しても11直列接続間で特性のバラツキがなく、搭載したバッテリの特性が安定に維持されていることが推測された。

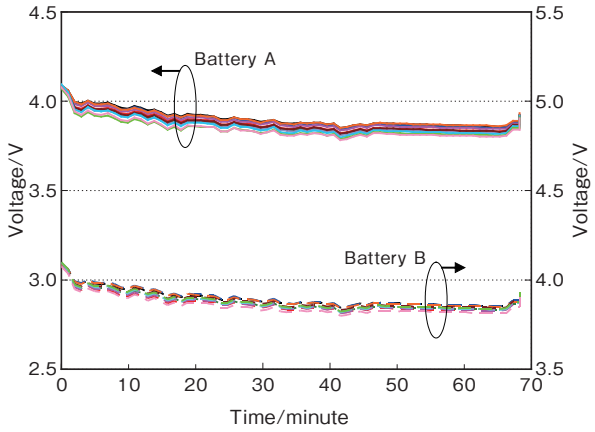


図8　VOI後の日陰における11直列接続内のセルの挙動
Fig. 8　Discharge Behavior of Series Connected Cells During Eclipse after VOI

6. 地上モニター評価による放電挙動の予測

「あかつき」の金星軌道投入に先立ち、地上モニター用バッテリを用いて検証試験を行った結果を図9に示す。

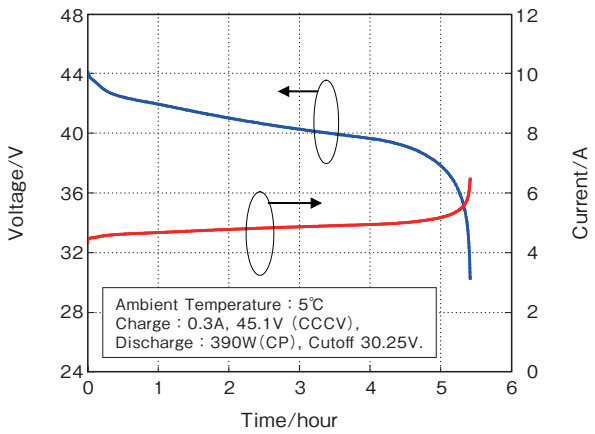


図9　地上モニターバッテリによるVOI想定試験
Fig. 9　Prediction of Discharge Behaviors at VOI by Monitoring Battery on the Ground

実際のVOIにおける負荷電力は、事前検証で用いた予測値より小さかったが、この事前調査の結果において、予想された負荷で約5時間は電力を供給可能であると見積もられた。

7. ミッション延長に伴う新運用計画の検討

「あかつき」は約6年後に金星軌道へ再投入が計画されている。従来の運用条件におけるバッテリの寿命を超える運用となるため、今後は経年劣化を抑制する要因について検討し、ミッション達成の目処付けを図る。

8. まとめ

金星探査機「あかつき」用リチウムイオン電池を開発し、2010年5月、「あかつき」探査機は打上げられた。

打上げ時、ならびに2010年12月のVOI（金星軌道投入）の充放電においてバッテリが問題なく作動することを確認した。

地上試験における搭載バッテリセルの容量試験、及び地上モニター評価による容量試験の結果から、打上げから金星に到着するまでのバッテリの特性劣化は容量劣化シミュレーションによる予測と良く合致して推移している。

9. 謝辞

本研究開発は独立行政法人宇宙航空研究開発機構宇宙科学研究所殿、NEC東芝スペースシステム株式会社殿の御指導の下で実施している。ここに、御指導、御協力を賜った関係各位に感謝を申し上げます。

参考文献

1）山本，大登，高椋，酒井，高橋，廣瀬，田島：第18回宇宙エネルギーシンポジウム要旨集、pp. 47 - 50（Feb 1999）
2）大登，高椋，山本，酒井，高橋，廣瀬，田島：第19回宇宙エネルギーシンポジウム要旨集、pp. 1 - 5（Feb 2000）
3）山本，高椋，大登，酒井，FBテクニカルニュース，No. 56，p 64（2000）
4）山本，大登，江黒，高橋，廣瀬，田島：第21回宇宙エネルギーシンポジウム要旨集、pp. 1 - 5（Mar 2002）
5）大登，山本，江黒，曽根，廣瀬，田島：第25回宇宙エネルギーシンポジウム要旨集、pp. 6 - 10（Mar 2006）
6）曽根，鵜野，川口，廣瀬，田島，大登，山本，江黒，吉田，小川：第26回宇宙エネルギーシンポジウム要旨集、pp. 6 - 10（Mar 2007）
7）大登，大平，山本，江黒，豊田，鵜野，廣瀬，田島：第27回宇宙エネルギーシンポジウム要旨集、pp. 11 - 15（Mar 2008）
8）H.Ooto, K.Ohira, H.Toyota et al, Proc. of the '8th European Space Power Conference', (Sep 2008)
9）大平，大登，山本，江黒，豊田，鵜野，廣瀬，田島：第28回宇宙エネルギーシンポジウム要旨集、pp. 1 - 5（Mar 2009）
10）大登，大平，山本，江黒，豊田，鵜野，廣瀬，田島：第29回宇宙エネルギーシンポジウム要旨集、（Mar 2010）

シンフォニアテクノロジーにてウルトラバッテリーを用いた小規模スマートグリッドの実証試験を開始

Introduction of the UltraBattery to the Small-scale Smart Grid Energy Management Demonstration

手塚　渉 *
Wataru Tezuka

2011年3月11日の東北地方太平洋沖地震によって、大規模発電所が被害を受け、企業・国民の節電が重要性を増し、再生可能エネルギーを中心とした電力源の必要性が高まっています。また、その再生可能エネルギーを分散させて設置することが可能で、電力の需要と供給のバランスを制御する、スマートグリッドの有効性が大きく注目されています。

シンフォニアテクノロジー株式会社殿の豊橋製作所には、小形風力発電「そよ風くん」、マイクロ水力発電、太陽光発電などの再生可能エネルギーを用いて電力を供給する、小規模スマートグリッド「ナチュエネシステム」が構築されています。そのシステムにウルトラバッテリーを導入し、負荷変動および変動の激しい再生可能エネルギーの平準化、夜間電力の蓄電、非常時のバックアップなど、電力の有効利用を目的とした運用を開始しました。また、ウルトラバッテリーはPSOC(Partial State of Charge)運用においても、鉛蓄電池の劣化要因である負極のサルフェーションが抑制されることから、蓄電池およびシステム全体の長寿命化が期待できます。

今後、ナチュエネシステムでの実証評価を進め、スマートグリッドでのウルトラバッテリーのデータを集積し、日本の電力問題の改善に貢献していきたいと考えています。

ナチュエネは、シンフォニアテクノロジー㈱の登録商標です。

そよ風くんは、神鋼電機㈱の登録商標です。

UB 500 電池諸元

型式	UB 500
定格容量	500 Ah
公称電圧	2.0 V
質量	35.5 kg
寸法	502 × 167 × 160 mm

ナチュエネシステムの概要

蓄電池	UB 500 × 24 直列 (48 V、500 Ah/ 10 HR)
PCS	10.0 kW
太陽光発電	8.6 kW
風力発電	5.2 kW
水力発電	1.0 kW

ナチュエネシステム外観

UB 500 × 24 直列外観

* 技術開発本部　開発第一部

始動用鉛蓄電池を使用する機器―設計に関する技術指針（SBA G 0102）

Machinery Used with Lead Acid Starter Batteries – Technical Guidance for Design

水野　隆司 *
Takashi Mizuno

2011年2月21日付けでSBA G 0102:2011（始動用鉛蓄電池を使用する機器－設計に関する技術指針）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、改正されてから5年が経過し、JIS Z 8051:2004、JIS Z 8301:2008、SBA G 0401:2009に従うと共に、関連する規格であるJIS D 5301:2006、SBA G 0101:2006との整合を図った。また、市場での不具合及び事故防止に向けた啓発のため、今回の改正を行い、不適切な表現、分かりにくい表現を改め、内容の充実を図った。

2. 改正概要

2.1　機器設計に関する制限及び禁止事項

従来は“安全指針”と記載していた項目を“機器設計に関する制限及び禁止事項”に変更した。蓄電池の爆発が人身事故、物的損害につながる点、電解液によって機器焼損の原因となる点を追記した。蓄電池が劣化する点、適正な使用期間の後に新品と交換する必要がある点を追加した。小項目による分類を見直し、従来の“使用条件の制限”と“条件を超える使用禁止”をまとめて“使用条件に関する制限・禁止”とした。また、“設置方法に関する制限・禁止”は、蓄電池の固定、接続などの方法についての記載とし、蓄電池が設置される場所に関する内容は“使用環境に関する制限・禁止”に記載した。従来の項目“その他”に記述していた清掃時の禁止事項は機器設計の事項ではないため、削除した。

2.2　用途の制限

項目として、“用途の制限”を追加した。従来の序文に記載されていた用途に関する記述を見直し、この項目に記載した。

2.3　使用環境に関する制限・禁止

従来は“機器使用環境の制限”と記載していた項目を“使用環境の制限・禁止”に変更した。“換気”という表現を“通気”に変更した。“電解液面”を“電解液量”に、“最低液面線”を“規定量”に変更した。“火災”という表現を“機器焼損”に変更した。

2.4　使用条件に関する制限・禁止

従来は“使用条件の制限”と記載していた項目を“使用条件に関する制限・禁止”に変更した。“充電回路”、“制御回路”という用語を“充電装置”に変更した。2個以上の蓄電池を直列または並列で使用する場合の事項を追加した。

2.5　設置方法に関する制限・禁止

蓄電池を固定する取付台として“平面でない取付台”、“変形のおそれがある取付台”の禁止を追加した。端子への過大な力をかけることの禁止を追加した。接続ケーブルの許容電流に関する事項を追加した。

2.6　取扱い上の注意事項の機器への記載要請

従来は“「安全上のお願い」の記載要請”と記載していた項目を“取扱い上の注意事項の機器への記載要請”に変更した。注意事項を記載する対象を明確

* 自動車生産統括部　技術部

にするため、“機器本体及び機器の取扱説明書に”を追記した。

3. 審議中に特に問題となった事項

JIS Z 8051:2004（安全側面－規格への導入指針）に従って、指針の名称及び本文中の用語“安全”の使い方を見直し、適切な表現に改めた。

小形電動車用制御弁式鉛蓄電池―保守・取扱いの技術指針（SBA G 0808）

Valve Regulated Lead Acid Batteries for Small Traction–
Technical Guidance for Maintenance and Handling

水野　隆司 *
Takashi Mizuno

2010年11月16日付けでSBA G 0808:2010（小形電動車用制御弁式鉛蓄電池－保守・取扱いの技術指針）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、2005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、見直しを行った。

2. 改正概要

2.1 書式

書式はJIS Z 8301:2008（規格票の様式及び作成方法）に規定する様式に合わせた。

2.2 タイトル

序文の内容に合わせ、タイトルに“保守・取扱い”を追加した。

2.3 用語及び定義

使用する用語の見直しを行い、SBA S 0405:2007（二次電池用語）に合わせた。

2.4 20hRの追加

SBA G 0804:2009（小形電動車用制御弁式鉛蓄電池）に合わせ、20hRの表記を4.1、4.2、4.3項にそれぞれ追加した。

2.5 取替時期

2005年版には、表4として取替時期の目安が記載されていたが、誤解を招くおそれがあるため、削除した。

2.6 文章表現

文中の文章表現をSBA G 0806:2009に整合させた。

3. 審議中に特に問題となった事項

総放電電気量について、語句の意味が分かりにくく、SBA S 0405:2007（二次電池用語）にも定義されていないため、3.12へ語句の定義を追加することを検討した。

4. 懸案事項

4.1 小形電動車用制御弁式鉛蓄電池

名称である“小形”が“小形の電動車に適用の蓄電池”なのか“電動車用の小形の蓄電池”なのか分かりにくく、名称を変更すべきではないかと検討を行った。しかし、規格であるSBA S 0804:2009が改正を行ったばかりで、そのままの名称であるため、SBA S 0804:2009の次回改正時に合わせ、再度検討を行うこととなった。

4.2 放置と保管

放置と保管の語句について、問題となった。保管は“管理がされている”ことを指し、放置は“管理がされていない”ことを指しているのではないかと議論されたが、明確な区分がないため語句はそのまま使用することとなった。

* 自動車生産統括部　技術部

5. その他解説事項

放電深度が30％以下の浅い放電の使用を繰り返すと、サイクル寿命が著しく低下する場合がある。これは、正極活物質と正極格子との間に不動態が形成されるためである。

不動態の形成は、放電深度、蓄電池温度、充電電気量などに深く影響し、サイクル寿命はこれらの要因によって変わることがある。浅い放電量を繰り返す使用については、注意が必要である。

円筒密閉形ニッケル・カドミウム蓄電池（コラム電池）の取組み

Approach of Sealed Nickel-Cadmium Cylindrical Rechargeable Battery
(COLUMN BATTERY)

弊社の円筒密閉形ニッケル･カドミウム蓄電池は、昭和40年代から主に火災報知設備用予備電源「鑑定品」として、停電などの非常時に電力を供給するバックアップ用途に多く用いられ、現在この分野では高い信頼性とシェアを維持しています。

【主な特長】

- ●優れた高率放電特性
- ●幅広い使用温度範囲
- ●堅牢で安全
- ●扱いや保守が用意
- ●高い信頼性
- ●長寿命で経済的
- ●リサイクルが可能

この特長から、現在バックアップ用途に最も適している二次電池の一つになっています。

鑑定品の主なラインアップ

種　別	形　式	電圧(V)	容量(Ah)	種　別	形　式	電圧(V)	容量(Ah)
受信機用	20-AA100A	24	0.1	受信機用	22-S104A	26.4	1.65
	20-S201A	24	0.225		10-S103A	12	3.5
	20-S101A	24	0.45		10-AA600A	12	0.6
	20-AA600A	24	0.6	中継器用	20-S101AT	24	0.45
	20-S113A	24	1.2		20-AA600AT	24	0.6
	20-S104A	24	1.65		20-S113A	24	1.2
	20-C2.0A	24	2		20-S104A	24	1.65
	20-S103A	24	3.5		20-S103A	24	3.5
	20-D4.0A	24	4		20-S108A	24	6
	20-S108A	24	6		20-S127A	24	10
	20-S128A	24	8		10-S127A	12	10
	20-S127A	24	10	許容放電電流　受信機：3C、中継器：2C			

現在、円筒密閉形ニッケル・カドミウム蓄電池を製造する電池メーカーが減少している中、弊社ではこの蓄電池の持つ特長を十分に生かし、今後も防災市場などバックアップ用途のニーズに合わせた商品開発を行い、且つ継続した安定供給を図り、安全・安心な社会の建設に貢献し、お客様の御要望に応えて参ります。

鑑定品の外観

（産業機器事業本部　産業機器生産統括部　アルカリ電池部）

補修市場向け自動車用バッテリーのリニューアル

Renewed Batteries for Aftermarket

この度、補修市場向け自動車用バッテリーの主力シリーズのパッケージをリニューアルしました。

パッケージには販売店・ユーザーに対しバッテリーの機能が一目で分かるよう、各シリーズの特徴をアイコンで分かりやすく表示し、古河電工グループの環境調和製品に認定された際に付与されるイメージマーク「eFriendlyマーク」を大きく表示しました。

また、近年の充電制御車の増加に対応する為、FB 7000 シリーズに当社従来品と比較し充電受入性を約 15 % UP させた主力サイズの充電制御車対応「40 B 19 R／L」を追加しました。

FB 9000

FB 7000

FB 5000

FBSP

1．リニューアル製品

FB 9000（5 機種 10 タイプ）
FB 7000（7 機種 14 タイプ）
※ 40 B 19 R／L を追加
FB 5000（6 機種 12 タイプ）
FBSP（15 機種 20 タイプ）

2．発売日

2011 年 1 月

3．希望小売価格

オープン価格

4．販売ルート

専業店、電装店、修理工場、SS 等

5．外観写真

eFriendly マーク

（自動車営業統括部　市販営業部）

自動車バッテリー用ポータブルテスター FBT-6000P　V2の紹介

Introduction of Portable Battery Tester
FBT-6000P V2 for Automotive Batteries

2011年6月に自動車バッテリー用ポータブルテスター「FBT-6000P　V2」を発売致しましたので、ご紹介致します。

【特長】

■簡単な操作方法、便利な機能

●コンダクタンス技術で簡単操作、瞬時で診断します。
●単純放電品の判定が可能です。
●連続測定が可能です。
●プリンター内蔵で診断結果を即プリントアウトできます。
●温度補正機能により、正確な診断が可能です。
●スタータ及びチャージングシステムテスト機能を搭載しております。

■幅広い自動車用バッテリーに対応

●JIS以外にDIN、DIC（SAE）規格電池にも対応しています。
●AGM（VRLA）も測定可能です。
●CCA入力でも判定が可能です。

【外観写真】

【主な仕様】

外寸	幅102×長さ230×高さ65(mm)
質量	約0.77kg
使用温度範囲	0℃～50℃
測定対象電池	JIS形式　26A17～245H52
	SAE(BCI)：100～2000CCA
	IEC：100～1200A
	DIN：100～1200A
	EN：100～2000A
電圧計	1VDC～30VDC
判定表示	「バッテリー良好」「良好＋要充電」「充電後再テスト」
	「バッテリー要交換」「セル不良＋要交換」

（自動車営業統括部　市販営業部）

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（テレピアビル）	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	〒730-0812	広島市中区加古町1-6（広島エフビービル）	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

FURUKAWA BATTERY

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

本冊子に記載されている会社名および商品名は各社の登録商標または商標です。

FTR-1112-1A-02