60周年記念号 10.66 11.1 No.66



FBテクニカルニュース No.66号

2011年 (平成23年)1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、栃窪 和弘、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

社長挨拶			
創立60周年記念号発刊にあたって			内海 勝彦1
総説			
リチウムイオン電池の高性能化: 固溶	序体正極材料について		佐藤 祐一3
報文			
	浦優、手塚渉、吉田英	明、柴田 智史、古川 淳、	、L. T. Lam11
アイドリングストップ車用制御弁式鉛 坂本 光、小鍜治 真一、古川		. 大内 久士、瀬尾 秋夫、	. 外崎 直人17
高エネルギーリチウムイオン二次電池 久保田 昌明、阿部 英俊、江黒 高 水性ペースト式リン酸鉄系リチウムイ	志、西村健、谷俊夫、西	西久保 英郎、幡谷 耕二、	
小住い一人下式リン酸鉄ポリナリムイ		· 紅黒 高志、金村 聖志、	斉藤 光正 30
金星探査機PLANET-C用リチウムイン) 大平 賢治、山本 真裕、扌	‡奈福 浩之 36
充填板用含水率計オンライン化の基礎	楚検討	雨宮 功、上村 智信、	. 丑田 公則 42
フルデジタル制御形インバータの開発	Ê	高橋 清、	. 柳田 佳廣 47
技術解説			
SBAG 0303の改正 (ベント形据置鉛 電池工業会リーフレットの紹介		** *** ** ** **	
トピックス			
清水建設技術研究所にてウルトラバ			
マルカル電池が日・中国が中で			
アルカリ電池部品:中国輸出の小名》 「はやぶさ」地球帰還成功! 「あかつ			
地域の学校教育支援活動への参画			
新商品紹介			
LYDENシリーズ(配送車・トラック県	享用バッテリー) のリニュ	ューアル	58
サイクルユース専用長寿命形制御弁法			
製品紹介			
小型100V系スイッチング電源ユニッ	トの紹介		60



Technical News

No.66 2011.1

Contents

Message of the President	
On publishing the issue commemorating our 60th anniversary	Katsuhiko Utsumi1
Introduction	
R&D of Solid Solution Cathode Materials for Lithium Ion Batteries	Yuichi Sato3
Technical Papers	
Development of the UltraBattery for Smart Grid Applications Masaru Miura, Wataru Tezuka, Hideaki Yoshida, Satoshi S	hibata, Jun Furukawa, L. T. Lam11
	, Jun Furukawa, Kiyosi Midorikawa, , Akio Seo, Naoto Tonosaki17
Development of Silicide-Nano-Hybrid (SNH) as Negative Material for Hi Masaaki Kubota, Hidetoshi Abe, Takashi Eguro, Takeshi Nishimura, Toshio Tani, Hideo Nishikubo	-
Study of Lithium Iron Phosphate Positive Electrode Prepared by Aqueous for Lithium-ion Battery –4–	
Tomonori Suzuki, Hidetoshi Abe, Takashi Eguro, Kiyo	oshi Kanamura, Mitsumasa Saito30
Development of Satellite for Scientific Purposes PLANET-C Lithium-ior Hiroki Ooto, Kenji Ohira, Masahi	n Battery –Third Report– ro Yamamoto, Hiroyuki Inahuku36
Study of Online Moisture Gauge for Plates of Lead Acid Battery	
Isao Amemiya, Tomono	bbu Kamimura, Kiminori Ushida42
Development of Full Digital Control Type Inverter Kiyosl	ni Takahashi, Yoshihiro Yanagita47
Technological Analysis	
The Revision of SBA G 0303	
Vented Type Stationary Lead Acid Batteries – Technical Guidance for M	•
Leaflet of Battery Association of Japan	53
Topics	
Introduction of the UltraBattery to the Smart Grid Energy Management I	
Alkaline Storage Battery Components: Using Onahama Port for Exports	to China55
Asteroid Explorer "HAYABUSA" Returned to the Earth.	
"AKATSUKI" and "IKAROS" were Launched	
Engineering Support Activity for the Technical College in Our City	57
New Products	
Renewal of LYDEN Series Battery for Trucks and Delivery Vans	
Long Life VRLA FCP-1000 Type for Cycle Service	59
Products	
The Miniaturization 100V Switching Power Unit	60

創立60周年記念号発刊にあたって



社長 内海 勝彦

弊社は、昨年9月1日をもって創立60周年を迎えることができました。昭和25年に古河電工の電池部門が独立し、古河電池として創立以来、幾多の困難を乗り越えて今日を迎えることができましたことは、関係各位の長きに渡るご支援と従業員の努力の賜物と、この場を借りて厚く御礼申し上げます。

私は、5年前に社長に就任した際、「会社の継続的発展」と「株主、従業員をはじめとするステークホルダーに対する利益の還元」が使命であると宣言し、「小さくてもきらりと光る企業」を目指して、この5年間専心努力して参りました。この間、お蔭様で業績も向上し、リーマンショックによる経済危機に直面しつつも、一昨年より復配に転じることができました。これは偏に皆様方のご支援の賜物であるとともに、従業員が一丸となって「変化」に対応できたことも大きな要因であったと考えております。「生き残るものは、最も変化に対応できるものである。」というダーウィンの言葉は、企業の存続にも当てはまるものと思います。今後も、如何なる環境の変化に対しても、柔軟に対応できる企業体質を維持し、厳しい経営環境を乗り切って行く所存です。

さて今年度は、60周年を祝うが如く、惑星探査 衛星「はやぶさ」が宇宙での7年間に及ぶ任務を終 え、奇跡的な地球帰還を果たしました。この「はや ぶさ」には、弊社が開発した世界初の衛星用リチウムイオン電池が搭載されており、内外に広くアピールできたことは、弊社にとって大きな喜びであるとともに、誇りでもあります。技術開発には長い期間を要し、大きな苦しみが伴いますが、このような成果の果実を味わえる醍醐味があり、その喜びを全社で共有できる楽しみがあります。今後もこのような成果を出し続けられるよう、技術開発の推進に努めて参りたいと考えております。

10年前、本誌創立50周年記念号で当時の今井社 長が奇しくも次のように述べております。まず自動 車については省エネに向けた様々な努力が重要とな り、また電力・エネルギー技術では太陽光や風力エ ネルギーの有効利用とそれによる電源の分散化が進 むため、弊社としては電池を使ったエネルギーの「パ ワーアシスト」、「回生」、「貯蔵」に向けた技術開発 に最優先で取り組んでいくと。当時蒔かれた種が、 10年の時を経て、今まさに大きく成長しようとし ております。自動車に関しては、ISS用電池やウル トラバッテリーの開発が進み、産業用に関しては、 今年、NEDO(独立行政法人 新エネルギー・産業 技術総合開発機構)のプロジェクトである「蓄電複 合システム化技術開発」に採択が決まり、北九州市 と京都市「けいはんな」の2地域で、弊社ウルトラ バッテリーとリチウムイオン電池を使用した日本版

創立60周年記念号発刊にあたって

スマートグリッド実証試験が開始されることになりました。技術開発にはこのように遠い将来を見据えた戦略が重要であると考えます。その意味でも、創立60周年を前にして「2020年長期ビジョン」を発表することができたことは、技術開発にとっても、大きな意義があったものと考えております。

永く栄えている企業の多くは、「オンリー1」若 しくは「ナンバー1」の製品を持っております。 そして、絶えずイノベーション続け、高い新製品化 率を維持してこそ末永い企業の存続が約束されるも のと確信しております。そのためには、技術開発が 重要であるということは言うまでもありません。弊社もウルトラバッテリーやリチウムイオン電池の開発など、現在の最先端の開発を継続するばかりではなく、さらにその先の技術、10年後、20年後の世界に必要とされるであろう「見えないテーマ」の発掘に努め、「オンリー1」、「ナンバー1」の製品を開発して参る所存です。

これからも、環境に配慮した企業活動を継続しつつ、積極的な技術開発に努め、社会に貢献できる存在感のある会社を目指して参りますので、引き続きご指導、ご鞭撻の程、宜しくお願い申し上げます。

リチウムイオン電池の高性能化:固溶体正極材料について

R&D of Solid Solution Cathode Materials for Lithium Ion Batteries

神奈川大学工学研究所 客員教授 蘇州大学 客座教授

> 佐藤 祐一 Yuichi Sato



Abstract

In order to meet the requirement for the electric vehicles or hybrid electric vehicles in near future, it is necessary to develop higher energy density batteries. For this purpose, many materials for cathode materials are studied. Recently, much attention has been focused on the Li-rich solid-solution layered cathode materials,i.e. $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiMO}_2$ (M = Co, Ni etc.), which exhibit a discharge capacity more than 200mAh/g when operated above 4.6V. This kind of large capacity cathode material, however, appears to still have a problem such as a rapid capacity fading in its initial several cycles when it was operated above 4.5V, which could be significantly improved through a electro-chemical stepwise pre-cycling treatment. Its reversible capacity in the range of 2.0-4.8V could be 250mAh/g after 50 cycle thorough a stepwise pre-cycling treatment.

1. はじめに

現在、我が国で実用化されている二次電池は、鉛二次電池、ニッケルーカドミウム二次電池、ニッケルー水素二次電池、ナトリウムー硫黄二次電池、リチウムイオン二次電池の5種類と言っていいかと思う。鉛二次電池はもっとも古く100年以上も前から存在しているが、自動車用途、無停電電源その他用途に安価で信頼性の高い電池として現在も活躍中である。鉛汚染の問題も使用済み電池の回収が徹底しつつある。ニッケルーカドミウム二次電池は安価で、タフ、大電流放電、低温特性に優れた電池であるが、カドミウムの毒性が災いし、市場から消えつつある

のは残念である。ニッケル-水素二次電池は1990年、ニッケル-カドミウム電池の代替として、我が国で初めて実用化された。この電池はニッケル-カドミウム二次電池と起電力が同じでエネルギー密度は約30%高く、かつ、はるかに環境への負荷が小さいことから大いに期待された。当初は携帯電話、ノートパソコン等に搭載されたが、よりエネルギー密度の高い、後発のリチウムイオン二次電池に置き換わってしまい、現在、この電池の最も大きな用途はハイブリッド自動車である。これらニッケル極を使用するアルカリ系二次電池には、浅い放電と充電を続けていると放電電圧が低下し、有効作動時間が

著者略歴

佐藤 祐一

1964年4月(昭和39)東北大学大学院理学研究科修士課程(化学専攻)修了、東北大学理学部化学科助手、東京芝浦電気(現(株)東芝)、東芝電池(株)転籍を経て1993年4月(平成5)神奈川大学工学部応用化学科教授、2006年4月(平成18)神奈川大学工学部長(2010年3月まで)、2010年4月(平成22)同学名誉教授、2010年5月(平成22)蘇州大学客座教授、現在に至る。専門分野は、電気化学、無機材料(電池材料、めっき、表面処理)。

《受賞歴》社団法人 日本化学会 進歩賞、社団法人 電気化学協会 ((現)電気化学会)技術賞・棚橋賞、など。

《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)「次世代自動車用高性能蓄電システム技術開発事業・次世代開発」次世代技術委員会委員長 (2008年〜現在)、同「系統連係円滑化蓄電システム技術開発」プロジェクトリーダー (2009年〜現在)、など。

リチウムイオン電池の高性能化: 固溶体正極材料について

短くなるメモリー効果という奇妙な現象が存在するが、その原因はほぼ解明されている $^{1)}$ 。ナトリウム - 硫黄二次電池は固体電解質 β - アルミナを使用し、300 - 350 $^{\circ}$ の高温で作動する二次電池で、我が国で実用化された。エネルギー密度が高く(760 Wh/kg)コンパクトに設置できるため、主に大規模な電力貯蔵用途として、モジュール電池を集合し、交直変換装置と変圧器を介して交流の電力系統と連系され、電力負荷平準、非常時のバックアップ電源および風力、太陽光発電設備併設に使用されている。

さて、現在最も注目されているのはリチウムイオン二次電池である。1987年、カナダの Moli Energy 社から正極に MoS₂、負極に金属 Li を用いる円筒形二次電池が発売されたが、Li デンドライトのため、内部短絡による発火事故が多発し、ただちに発売中止となった。その後 1989 年、東芝より正極に非晶質 V_2O_5 、負極にソフトカーボンを用いたコイン形リチウムイオン二次電池が発売されたが $^{2.3}$ 、当時は用途も少なく間もなく撤退した。

1991年ソニーより正極にLiCoO₂、負極にグラファイトを使用する円筒形二次電池が発売され、現在にいたっている。この間多くの努力によりその容量は当初の2倍にも増大し、多くの電子機器の電源に利用され、情報化社会を支えているといっても過言ではない。この電池を大型化しハイブリッド自動車、電気自動車用電源にしようという世界的な潮流があるが、そのためにはさらに大幅に高性能化する必要がある。NEDOの次世代自動車用高性能蓄電システム技術開発の目標は現行水準の7倍、500 Wh/kgというとてつもない高い値である。これを達成すべく、企業、大学、国立研究機関その他で活発に研究が展開中である。本稿ではこのリチウムイオン二次電池の高性能化にかかわり、我々の行ってきた正極材料の研究内容について紹介したい。

2. 正極活物質の高容量化

現在、流布しているリチウムイオン二次電池の正極活物質には主としてコバルト酸リチウム(LiCoO₂)が使用されている。この物質は水島、

Goodenough⁴⁾等によって合成され、その優れた性能を有するため20年近く使用されている。ただし、この化合物は高価なコバルトを含むため、車搭載用等大型電池には使用困難である。また、その理論容量は284mAh/gであるが、充電時あまり多くのLi⁺をその結晶構造から脱離させると構造破壊が起こり、サイクル寿命の維持ができなくなるため、150mAh/g程度しか利用されていない。そこで、安価で大容量の正極活物質の登場が強く望まれているが、いまだその要求を満たすような活物質は実現していない。

2.1 Li₂ MnO₃-LiMO₂系(M=Co、Niなど) 固溶体

最近、Li₂MnO₃-LiMO₂系 (M=Co、Niなど) 固 溶体が注目されている 5,6)。Li2 MnO3 の理論容量は 344 mAh/gもの高容量であるが、不活性である。他 方、LiMO2は活性であるが、その理論容量は 280 mAh/g 程度 (実際の容量は 150 mAh/g 程度) で 小さい。そこで両者を固溶体化してその組成をより Li₂MnO₃側に近づけ高容量を引き出しつつ、後者 の高活性な性質を利用できないかというまことに虫 のよい考えが提案された。Li₂MnO₃の基本構造は LiCoO2同様の最密充填層状岩塩型構造であり、Li [Li_{1/3}Mn_{2/3}]O₂と書きかえることができ、Li が遷移 金属層内3倍周期に規則配列した超格子構造を有す ること以外はLiCoO2と同様の層状構造と見なせる (図1)。Li₂MnO₃の結晶系は、空間群C2/mの単 斜晶であるが、ともに岩塩型層状構造有するため固 溶化が可能である。そして、実際Dahn等により、 Li電極に対して4.5V以上充電すると高容量が得ら れることが報告された⁶⁾。

われわれもこの固溶体に注目して、Li過剰層状 正極活物質の検討を行った結果、高容量が得られ、 かつ段階的充放電前処理という新しい充放電法を見 出すことによって、長寿命化に成功した⁷⁾。

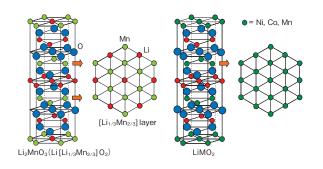


図1 Li₂MnO₃とLiMO₂の結晶構造 Fig. 1 The relationship between the crystal struc

Fig. 1 The relationship between the crystal structures of Li_2MnO_3 and LiMO_2 .

2.2 合成法と結晶構造、および電子状態 7)~9)

一例として、図2のようなLi₂MnO₃-Li [Ni_{1/2}Mn_{1/2}] O₂-Li [Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}] O₂系三相ダイアグム上のLi [Ni_{0.17}Li_{0.2}Co_{0.07}Mn_{0.56}] O₂を複合炭酸塩法を用いて合成を行った。まず、Ni、Co、Mnの硫酸塩を所定のモル比で混合した水溶液に炭酸ナトリウム水溶液を滴下し前躯体を得た。この際NH₄OH水溶液を用い、pH7に保持して行った。この前駆体を500℃で熱処理して複合酸化物とした。これをLiOH·H₂Oと所定のモル比で粉砕混合し、ペレット成形後、大気中900℃、12h本焼成した後液体窒素でクエンチし、目的の試料を得た。この物質を正極に、Li 箔を負極とするコイン形電池を作製し、充放電挙動を検討した。

なお、このような固溶体はスプレイドライ法でも合成し、好結果を得ている。すなわち、空気中で安定な各酢酸塩(($(CH_3COO)_2Ni\cdot 4H_2O$ 、($CH_3COO)_2Mn\cdot 4H_2O$ 、($CH_3COO)_2Co\cdot 4H_2O$ 、($CH_3COO_2Li\cdot 4H_2O$)を所定のモル比で秤量し、酢酸塩と等モルのクエン酸とともに超純水に溶解させ、クエン酸錯体溶液を調整し、スプレイドライ装置にて混合前駆体を得る。この前駆体を400°で仮焼成後粉砕し、さらにペレット成型する。これを大気中900°で本焼成し目的物を得た。

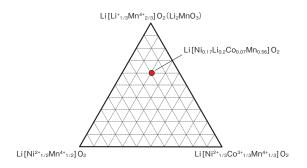


図2 Li₂MnO₃ - Li[Ni_{1/2}Mn_{1/2}]O₂ - Li[Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}]O₂ 系三相ダイヤグラム

Fig. 2 Triangle phase diagram of Li_2MnO_3 – $Li[Ni_{1/2}Mn_{1/2}]O_2$ – $Li[Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}]O_2$ system.

図3にLi [Nio.17 Lio.2 Coo.07 Mno.56] O2とLi2 MnO3 の XRD 測定結果を示す。Li [Ni_{0.17} Li_{0.2} Co_{0.07} Mn_{0.56}] O_2 の回折プロファイルは空間群 C2/m で表現でき、 22°付近の回折線を除けば空間群R-3mで表すこ とが可能である。C2/m における a、b、c軸、 β 角 は そ れ ぞ れ amon. = 4.954 Å、bmon. = 8.543 Å、 $c_{mon.} = 5.036$ 、 $\beta = 109$ °であり、空間群 R-3 m にお けるa軸、c軸のの各格子定数は ahex.=2.853 Å、 Chex. = 14.22 Åであった。22°付近のブロードな回折 線はLi₂MnO₃の20-25°に見られる回折線とよく 一致している。これらの回折線はLiが遷移金属層内 で規則配列することによって現れる。また、前者の 回折線のこの部分のブロード化は積層欠陥を生じる ことにより起こることが構造シミュレーションの結 果から提案されている100。したがってXRDの解析 結果から 1) Li が遷移金属層内で規則配列している こと、2) 積層欠陥を生じていることが推定される。

リチウムイオン電池の高性能化: 固溶体正極材料について

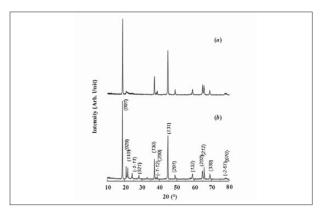
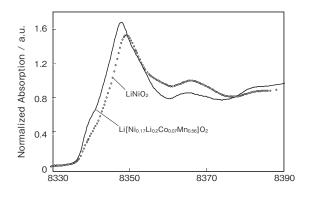


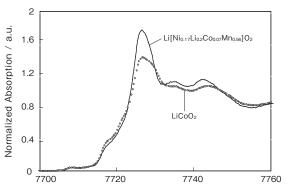
図3 Li [Ni_{0.17}Li_{0.2}Co_{0.07}Mn_{0.56}] O₂(a)とLi₂MnO₃(b)のXRD プロファイル

Fig. 3 XRD profiles of (a) Li [Ni_{0.17}Li_{0.2}Co_{0.07}Mn_{0.56}] O₂ and (b) Li₂MnO₃.

図4はLi [Ni_{0.17}Li_{0.2}Co_{0.07}Mn_{0.56}] O₂についてのNi、Co、MnのK吸収端のXANESスペクトルである。比較のため、それぞれのスペクトルと同時にLiNiO₂、LiCoO₂、Li₂MnO₃のスペクトルも示す⁹⁾。Li [Ni_{0.17}Li_{0.2}Co_{0.07}Mn_{0.56}] O₂のCo K-edge スペクトル、Mn K-edge スペクトルはそれぞれ、LiCoO₂ (Co (\blacksquare)、Li₂MnO₃ (Mn (\blacksquare)) のそれらと類似していた。一方、NiのK-edge スペクトルはLiNiO₂ (Ni (\blacksquare)) のスペクトルより低エネルギー側にシフトしていた。これらの結果より、Li [Ni_{0.17}Li_{0.2}Co_{0.07}Mn_{0.56}] O₂における各遷移金属の原子価はNiが2価、Coが3価、Mnが4価と推定される。

Li [Ni_{0.17}Li_{0.2}Co_{0.07}Mn_{0.56}] O₂のEXAFSデータから、金属 - 酸素間結合距離が求められた⁹⁾。それらはNi-O:0.203 nm、Co-O:0.1918 nm、Mn-O:0.1913 nmであった。一方、Shannonのイオン半径¹¹⁾ (Ni²⁺:0.069 nm (CN=6)、Co³⁺:0.0545 nm (CN=6)、Mn⁴⁺:0.0535 nm (CN=6)、O²⁻:0.14 nm (CN=6))を用いて計算した各距離は、Ni-O:0.209 nm、Co-O:0.195 nm、Mn-O:0.194 nmで上記値と非常に近似していた。これらの結果もLi [Ni_{0.17}Li_{0.2}Co_{0.07}Mn_{0.56}] O₂における上記、各遷移金属の原子価を支持している。





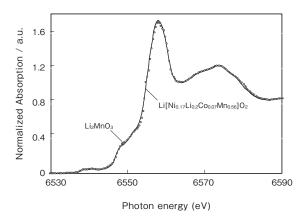


図4 Li [Ni_{0.17}Li_{0.2}Co_{0.07}Mn_{0.56}] O₂と参照化合物の Ni、Co、MnのK吸収端のXANESスペクトル

Fig. 4 The XANES spectra of Ni, Co, and Mn K-edge of Li [Ni_{0.17}Li_{0.2}Co_{0.07}Mn_{0.56}] O₂ and reference materials.

2.3 Li[Ni_{0.17} Li_{0.2} Co_{0.07} Mn_{0.56}]O₂ の充放電特性

この物質の2.0V-4.8V間の充放電曲線を図5に示す。1サイクル目の充電曲線では4.5V-4.7V付近に平たん部が認められる。このような充電曲線は Li_2MnO_3 を充電した場合も認められ、下記のような反応により結晶表面から Li^+ と O^{2-} の酸化による O_2 の脱離が起こり、粒子表面、結晶構造の破壊が進行するといわれている 120 。

 $\text{Li}_2 \text{MnO}_3 \rightarrow \text{MnO}_2 + 2 \text{Li}^+ + 1/2 \text{O}_2 + 2 \text{e}$

Li [Ni_{0.17}Li_{0.2}Co_{0.07}Mn_{0.56}] O₂の場合も同様の反応が進行しているものと推測される。1サイクル目の放電容量は約290mAh/gと高容量を示したが、2サイクル目以降、みるみる容量が低下したが、これは上記反応が進行し、表面の構造破壊が起こっているためと推定される。このように固溶体系物質の放電容量は2サイクル以降大幅に低下すること、1サイクル目の非可逆容量が大きいことが欠点とされ、その向上を目指す多くの検討が行われている。例えば、Al₂O₃やRuO₂で表面被覆する方法¹³⁾、表面をスピネル層で修飾する方法¹⁴⁾などが提案されている。

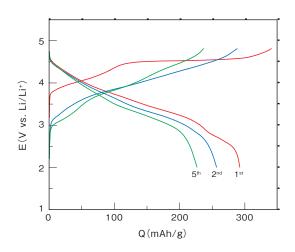


図5 Li_{1.2}Ni_{0.17}Li_{0.2}Co_{0.07}Mn_{0.56}O₂ の充放電特性 電圧範囲: 2.0-4.8V、電流密度: 0.2mA/cm²、室温 Fig. 5 Charge-discharge curves of Li [Ni_{0.17}Li_{0.2}Co_{0.07}Mn_{0.56}] O₂ between 2.0V and 4.8V at 0.2mA/cm² and room temp.

我々は下記に述べるような段階的充放電前処理法 を見出し、2サイクル以降の容量を低下させること なくサイクル特性を維持することに成功した^{7,8)}。

2.4 段階的充放電前処理法によるサイクル特性の 改善

段階的充放電前処理法とは1 サイクル目の充電時、一気に4.8Vまで充電後放電するのではなく、まず4.5Vまで充電後、2.0Vまで放電することを2 サイクル行い、次に充電上限電圧を0.1V上昇させ、4.6Vまで充電後放電することを2 サイクル行い、次々 0.1Vづつ上昇させ、4.8V到達後は4.8Vと2.0Vの間で充放電を行う方法である。充

電電圧を徐々に上昇させることにより、容量も当然ながら上昇する。この前処理を行った後の充放電サイクル特性を図6に示す。初期放電容量は273 mAh/gで、その後の充放電効率はほぼ100%、50 サイクル後も250 mAh/gを保持しており、優れたサイクル特性を示した。

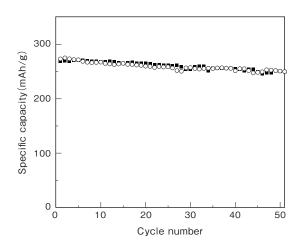


図6 段階的充放電前処理を行ったLi[Nio.17Lio.2Coo.07Mno.56]O2の充放電サイクル特性電圧範囲: 2.0 – 4.8V、電流密度0.2mA/cm²、室温Fig. 6 Cyclic performance of a stepwise pre-cycling treated of Li[Nio.17Lio.2Coo.07Mno.56]O2 operated at 0.2mA/cm²

between 2.0 and 4.8V at room tempearture.

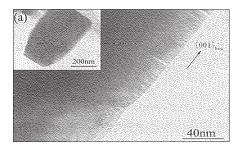
2.5 通常充放電時の劣化機構

このように段階的充放電前処理を行うことにより、2サイクル目以降の容量劣化が抑制される理由は完全に解明されたわけではないが、徐々に充電電圧を上昇させることにより、一気に4.8 V のような高電圧まで上昇させた場合に見られる、Li⁺や酸素の離脱による表面構造の破壊が緩和されるのは確かであろう。

4.8 V と 2.0 V の間で充放電を行った試料(以下 未処理試料)と段階的充放電前処理を行った試料に ついて種々比較した。図7、図8はおのおの1サイ クル充放電後のHR-TEM像である。図7(a)では c 軸に対して垂直な亀裂が発生している。充電時の Li+や酸素の離脱による構造変化のため応力が発生 したためかもしれない。また同図(b)の挿入図に見 られるように層構造に歪みが生じ、結晶周期の不規 則部分が発生していた。他方、段階的充放電前処理 試料では亀裂の発生は認められず(図8(a))、また

リチウムイオン電池の高性能化: 固溶体正極材料について

同図(b)の格子像からも4.7Åのきれいな層構造を 保持しており、結晶構造の乱れは観察されなかっ た。次に50サイクル充放電後の両試料のHR-TEM 像を図9に示す。未処理試料はアモルファス化して いたのに対し(a)、段階的充放電前処理試料は50 サイクル後も表面層に顕著な変化は認められなかっ た(b)。図10に両試料の制限視野電子線回折 (SAED, selected area electron diffraction) パター ンを示す。未処理試料のパターン(a)からは初期に は見られない回折斑点 (矢印A、B) が観察された。 矢印で示される斑点Aは1/2倍周期で観察される ことから遷移金属イオンの2倍周期の規則配列が生 じていると推定される。また、矢印 Bの斑点は劣化 によって生じた別の結晶相によるものと考えられ る。他方、段階的充放電前処理試料(b)ではLiMO2 の斑点と未処理試料でも現れたAのみが観察され、 斑点Bは認められなかった。充放電前の試料には見 られない(ここには示していない)強度の弱い斑点 A、Bの原因は未解明であるが、新しい相の存在を 示唆している。以上未処理試料では充放電の結果、 1) 亀裂の発生、2) 結晶周期の乱れ、3) 粒子表面の アモルファス化、4) 別結晶相の形成の兆候認めら れ、これらが容量劣化の原因の原因であり、段階的 充放電前処理がこれらの現象を緩和することは確か である。



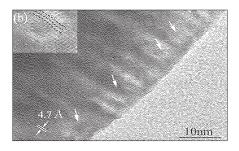
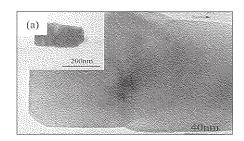


図7 未処理Li [Ni_{0.17}Li_{0.2}Co_{0.07}Mn_{0.56}] O₂の1サイクル後の 明視野像(a)と高分解TEM像(b) 2.0V - 4.8V、0.2mA/cm²

Fig. 7 BF(a) and HR-TEM(b) images of the non-treated Li [Ni_{0.17}Li_{0.2}Co_{0.07}Mn_{0.56}] O₂ after one charge-discharge cycle between 2.0V and 4.8V at 0.2mA/cm².



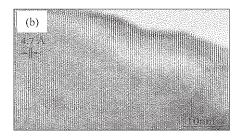
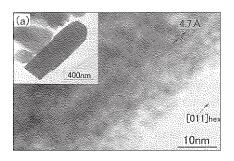


図8 段階的処理Li[Ni_{0.17}Li_{0.2}Co_{0.07}Mn_{0.56}] O₂の1サイクル後の 明視野像(a)と高分解TEM像(b) 2.0V – 4.8V、0.2mA/cm²

Fig. 8 BF(a) and HR-TEM(b) images of the stepwise pre-cycling treated Li [Ni_{0.17}Li_{0.2}Co_{0.07}Mn_{0.56}] O₂ after one charge-discharge cycle between 2.0V and 4.8V at 0.2 mA/cm².



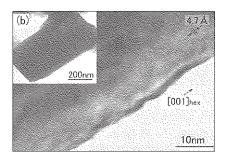
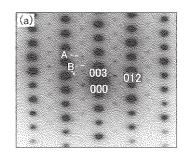


図9 50 サイクル後の(a) 未処理および(b) 段階的充放電前処理 Li [Ni_{0.17}Li_{0.2}Co_{0.07}Mn_{0.56}] O₂の高分解TEM像 2.0V - 4.8V、0.2mA/cm²

Fig. 9 HR-TEM images of (a) non-treated and (b) stepwise pre-cycling treated Li[Ni_{0.17}Li_{0.2}Co_{0.07}Mn_{0.56}]O₂ after 50 charge- discharge cycles between 2.0V and 4.8V at 0.2mA/cm².



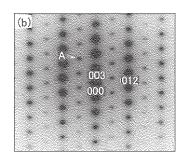


図10 50サイクル後の(a) 未処理、および(b) 段階的充放電前処理 Li [Ni_{0.17}Li_{0.2}CO_{0.07}Mn_{0.56}] O₂の制限視野 電子線回折パターン 2.0V - 4.8V、0.2mA/cm²

Fig. 10 SAED patterns of (a) non-treated and (b) stepwise pre-cycling treated Li [Ni_{0.17}Li_{0.2}Co_{0.07}Mn_{0.56}] O₂ after 50 charge-discharge cycles between 2.0V and 4.8V at 0.2mA/cm².

2.6 Li₂ MnO₃ -LiMO₂ 系固溶体の今後の課題

われわれは本固溶体系について、多くの組成を検討中である。その一部を図11に示した。300 mAh/gを超えている物質もある¹⁵⁾。これら物質がなぜ高容量を示すのか、充放電過程での電荷補償はどうなっているのかについて、in situ XAS により検討中であり、遷移金属の価数変化のみではその大きな容量を説明しきれず、酸素の充放電への関与が示唆されている¹⁶⁾。本固溶体の大電流特性、低温特性の把握、本固溶体をグラファイト等の負極と組み合わせ、実際の電池を構成したとき、電気化学的前処理充放電処理は有効か等検討すべきことは多い。

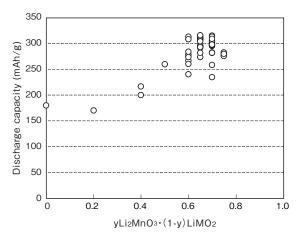


図11 yLi₂MnO₃・(1-y)LiMO₂ の初期放電容量と組成の関係電圧範囲:2.0V- 4.8V、電流:1/12C、室温

Fig.11 The relationship between the initial discharge capacity and the composition for yLi₂MnO₃·(1-y)LiMO₂Cell was operated at a constant current rate of 1/12C between 2.0V and 4.8V at room temperature.

謝辞

本講の作成にかかわり、共同研究者の伊藤淳史氏(日産自動車(株))、大澤康彦氏(日産自動車(株)) に感謝いたします。また、本研究はNEDOの「次世代自動車用高性能蓄電システム技術開発」からの委託を受け実施したもので、関係各位に感謝いたします。

リチウムイオン電池の高性能化: 固溶体正極材料について

参考文献

- Y. Sato, Encyclopedia of Electrochemical Power Sources, Vol. 4, p.534, J. Garche, C. Dyer, P Moseley, Z. Ogumi ed., Elsevier (2009)
- K. Inada, K. Ikeda, Y. Sato, A. Itsubo, M. Miyabayashi,
 H. Yui, Proc. Symp. on Primary and Secondary
 Batteries, Ed. J. P. Gabano, Z. Takehara, Vol. 88-6,
 p. 530 (1988), The Electrochem. Soc. Inc.
- 3) 電池便覧、付録、松田、竹原編、丸善(1955)
- 4) K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman, J. P. Goodenough, Mat. Res. Bull., 15, 783 (1980)
- 5) K. Numata, C. Sakai, S. Yamanaka, Chem. Lett., 725 (1997)
- 6) Z. Lue, J. R. Dahn, J. Electrochem. Soc., 149, A 815 (2002)
- A. Ito, D. Li, Y. Ohsawa, Y. Sato, J. Power Sources, 183, 344 (2008)
- 8) A. Ito, D. Li, Y. Sato, M. Arao, M. Watanabe, M. Hatano, H. Horie, Y. Ohsawa, J. Power Sources, 195, 567 (2010)
- 9) A. Ito, Y. Sato, T. Sanada, . Ohwaki, M. Hatano, H. Horie, Y. Ohsawa, Electrochemistry, 78, 380 (2010)
- J. Breger, M. Jiang, N. Dupre, Y. S. Meng, Y. Shao-Horn, G. Ceder, C. P. Grey, J. Solid State Chem., 178, 2575 (2005)
- 11) R. D. Shanon, C. T. Prewitt, Acta Cryst., B 25, 925 (1969)
- A.R. Armstrong, M. Holzapfel, P. Novak, C.S. Johnson, S.-H. Kang, M.M. Thackeray, and P.G. Bruce, J. Am. Chem. Soc., 128, 8694 (2008)
- 13) A. Manthiram, J. Liu, 15 Th International Meeting on Lithium Batteries Abstract, #314, Montreal, Canada (2910)
- 14) D. Y. W. Yu, K. Yanagida, H. Nakamura, S. Fujitani, 15 Th International Meeting on Lithium Batteries Abstract, #315, Montreal, Canada (2910)
- 15) 伊藤, S. Dong, 渡邉, 宮本, 秦野, 堀江, 佐藤, 電気化学 会第77 回大会予稿集, p. 35 (2010)
- 16) 大澤, 伊藤, 佐藤, 真田, 秦野, 堀江, 第50回電池討論 会要旨集, A.16 (2009)

スマートグリッド用ウルトラバッテリーの開発

Development of the UltraBattery for Smart Grid Applications

三浦優^{*1} 手塚 渉^{*1} 吉田 英明^{*1} 柴田 智史^{*1}
Masaru Miura Wataru Tezuka Hideaki Yoshida Satoshi Shibata

古川 淳 *1 L. T. Lam*2
Jun Furukawa

Abstract

The UltraBattery is a hybrid energy storage device which combines a super capacitor and a lead-acid battery in single unit cell. The Furukawa Battery and CSIRO successfully developed the UltraBattery for smart grid applications. The UltraBattery have a four times longer cycle life than a long life VRLA battery under the wind power test profile. Furthermore, the UltraBattery maintain more than 100% of the initial capacity under the PSOC cycle life test for a long period. The Furukawa Battery and CSIRO have launched field demonstrations of smart grid applications by using the UltraBatteries.

1. はじめに

近年、CO2排出による地球温暖化の問題などに対応するため、世界各国で太陽光発電、風力発電などの自然エネルギーの導入が積極的に進められている。日本においても、太陽光発電を2020年度頃までに現状の約20倍、2030年頃までに現状の約40倍の導入目標が示されている。しかし、そのような新エネルギーは発電量が日射量や風速などの気象条件に左右されるため、出力を安定的に取り出すことができない問題があり、太陽光発電、風力発電が目標値のとおり大量導入された場合には、逆潮流による商用系統での電圧上昇、余剰電力の発生、周波数変動に対する対策が必要と考えられている。これらの問題を解決するために、IT技術を利用して、系統側の電力と需要側の電力を効率的に制御するスマートグリッドが非常に注目を集めている。

2. スマートグリッドにおける蓄電池の役割

太陽光発電の出力は日射量に依存するため、晴天で出力が高く安定していても、雲がかかると急激に出力が減少するため、出力は不安定である。一方、風力発電も出力は風速に依存するため、図1に示すように波形は急峻となり、不安定となる。このような出力は商用系統において周波数変動をもたらすため、蓄電池を併設することによって、出力が減少したときは蓄電池から放電し、出力が増加したときは蓄電池に充電するといったように蓄電池を充放電することで平準化が可能となる。鉛蓄電池を使った風力併設蓄電システムについてはこれまで開発を進め、結果を報告している1)。

また、蓄電池は一般的に知られた負荷平準化用途としても使用される。電力需要の少ない夜間電力を使い蓄電池を充電し、需要の多い昼間の電力を蓄電池からの放電で補うことにより、デマンドピークを解消することが可能となる。また、契約電力を低減することが可能となり、電気料金のコストダウンにつながる。

その他、メガワット級の太陽光発電、風力発電より小さい規模で太陽光発電や燃料電池、ガスエンジン、蓄電池などの機器を設置し、エネルギーマネジメントを行うマイクログリッドと呼ばれる概念もあ

^{*1} 技術開発本部 開発第一部

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

スマートグリッド用ウルトラバッテリーの開発

る。その中で蓄電池は急峻な出力変動吸収、燃料電 池やガスエンジンなどの負荷追従までの需給補完用 としても期待される。

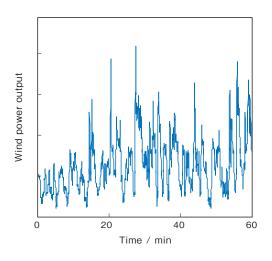


図1 風力発電出力の一例 Fig. 1 Illustration of Wind power output

以上のように、スマートグリッドにおいて蓄電池 の役割は非常に重要となり、必須な技術といえる。

3. スマートグリッドへのウルトラバッテリー適用

ウルトラバッテリーとは、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型鉛蓄電池である(図2)。その構成上、特別な電子制御回路を必要としないので、コストアップは最小限に抑えられる²⁾。特徴は、優れた充電受け入れ性を持つこと、さらに、PSOC (Partial State of Charge:部分充電)条件におけるサイクル寿命が大幅に改善されることである。

これまでウルトラバッテリーはアイドリングストップ車用、HEV用として開発を進め、結果を報告してきた $^{3(4)5)}$ 。ホンダインサイトHEVのNiMH電池パック(144 V)を 12 V、 $^{8.5}$ Ahのウルトラバッテリー 12 個に置き換え、英国ミルブロックのテストコースで実車走行試験を行ったところ、鉛蓄電池では必須とされる回復充電をまったく行わずに 10 万マイル(約 16 万km)の走行を達成し、それでもなお、電池の健全性は維持されており、NiMH電池並みの耐久性を示した。

スマートグリッド用のウルトラバッテリーを考えた場合、HEV 走行プロファイルは太陽光発電や風力発電のような急峻なプロファイルと似ているため、HEV 走行プロファイルで長寿命であるウルトラバッテリーはスマートグリッド用としても長寿命が期待できる。また、PSOCでの運用が想定されるため、スマートグリッドに好適な電池としてウルトラバッテリーは期待できる。

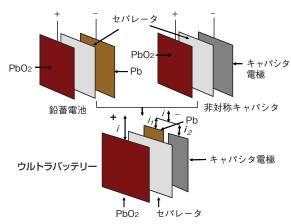


図2 ウルトラバッテリーの構成 Fig. 2 Construction of UltraBattery

4. スマートグリッド用ウルトラバッテリーの開発

4.1 ウルトラバッテリーの風力サイクル寿命特性

自動車用ウルトラバッテリーの技術をベースにスマートグリッド用ウルトラバッテリーの開発を行った。まず、2V、35 Ah (10時間率容量)のテストセルを作製し、標準セルとウルトラバッテリーを用いて風力発電プロファイル(図3)によるサイクル特性を評価した。SOC (State of Chage: 充電状態)100%から30秒のマイクロ放電プロファイルを360回繰り返した後、30秒のマイクロ充電プロファイルを360回繰り返した後、30秒のマイクロ充電プロファイルを360回繰り返して1サイクルとした。1サイクルのSOC変化は100%⇒43%⇒100%となっている。途中に回復充電を行わず、終止電圧が0Vになるまで試験を行い、標準セルは同容量のサイクル用鉛蓄電池とした。サイクル試験結果を図4に示す。ウルトラバッテリーのサイクル寿命は標準セルの約20倍となった。

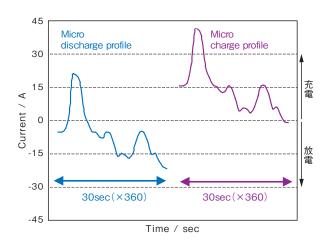


図3 風力発電充放電プロファイル Fig. 3 Wind power profile

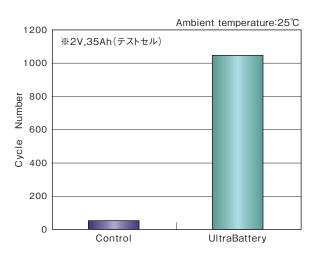


図4 風力プロファイルにおけるサイクル特性 Fig. 4 Cycle performance of Control and UltraBattery under Wind power profile

標準セルとウルトラバッテリーの劣化状態を確認するため、電池を解体し、負極の硫酸鉛量を調査した。結果を図5に示す。標準セルとウルトラバッテリーのサイクル数に大きな差があるため、1サイクル当たりの硫酸鉛蓄積量で評価を行った。

ウルトラバッテリーの硫酸鉛蓄積量は標準セルに対して約1/15まで低減することができた。スマートグリッドはPSOC運用が想定されるが、通常、鉛蓄電池はPSOCで運用すると負極に硫酸鉛が蓄積し、短寿命になってしまう欠点があった。しかし、ウルトラバッテリーを適用することで、この問題は解決し、PSOC運用でも長寿命が期待できる。

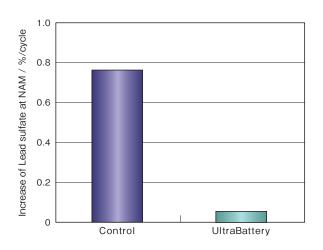


図5 風力サイクル試験における負極硫酸鉛蓄積量 Fig. 5 Increase of Lead sulfate at NAM under Wind power profile

次に、ウルトラバッテリーのテストセルの要素技 術を適用した2V、1000 Ah (10 時間率容量) の電池 を製作し、風力発電プロファイル(図6)によるサ イクル特性を評価した。比較用の標準セルは長寿命 サイクル用鉛蓄電池とした。今回の試験では風力発 電の実運用を想定し、PSOCで風力サイクル寿命試 験を行った。試験方法としては、最初に0.1C10A× 1hrの放電を行いSOCを90%に調整し、その後、 30秒のマイクロ放電プロファイルを240回繰り返し た後、30秒のマイクロ充電プロファイルを240回繰 り返して1サイクルとした。1サイクルのSOC変化 は90%⇒50%⇒90%となっている。途中に回復充 電を行わず、終止電圧が0Vになるまで試験を行っ た。PSOCで回復充電を行わない試験のため、鉛蓄 電池としては非常に厳しい加速的なサイクル試験で ある。1サイクルあたりのマイクロ充放電プロファ イルを360回から240回に少なくしたのは、放電を 始めるSOCを90%と低くしたため、同じように 360回繰り返すと1サイクル当たりに下がるDOD (Depth of Discharge:放電深度) が深くなり過ぎる ためである。試験結果を図7に示す。ウルトラバッ テリーのサイクル寿命は標準セルの約4倍となっ た。この結果より、ウルトラバッテリーは風力併設 蓄電池として長寿命が期待できる。

スマートグリッド用ウルトラバッテリーの開発

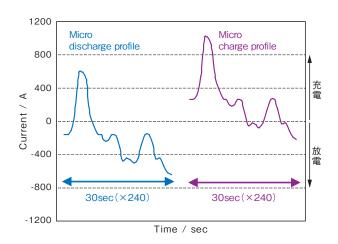


図6 風力発電充放電プロファイル(PSOC) Fig. 6 Wind power profile under PSOC

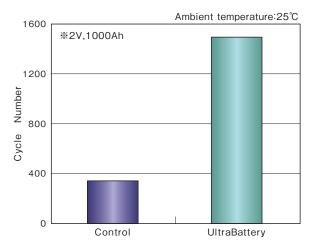


図7 風力プロファイルにおけるサイクル特性(PSOC) Fig. 7 Cycle performance of Control and UltraBattery under Wind power profile

4.2 ウルトラバッテリーの PSOC サイクル寿命試験

ウルトラバッテリーを用いて長期間 PSOC サイクルで使用したときの回復充電特性を評価した 6 。試験条件を $(1) \sim (3)$ に示す。

- (1) サイクル条件 (温度:25℃)
 - ·SOC 60%からスタート
 - ·放電:0.0375 C₁₀ A × 8 hr
 - ·休止:1hr
 - ·充電:0.025 C₁₀ A, 充電電圧 2.45 V × 12 hr
 - ·休止:3hr
- (2) 回復充電条件 (温度:25℃)

- ・90 サイクル (3ヶ月) 毎に実施
- ·充電:0.1C₁₀A、充電電圧2.45V×20hr
- (3) 回復充電後に容量試験(温度:25℃)
 - ·放電:0.1C₁₀A、終止1.8V

この試験はSOC 60% \Leftrightarrow SOC 30% を1 サイクルとして、1 日 1 サイクル行い、90 サイクル毎に満充電状態に戻し、0.1 C_{10} A 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と $1\sim2$ 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、負極で還元しないと、硫酸鉛の結晶が成長し、放電容量が減少して劣化が進む。この試験は 90 サイクル毎 $(3 \, r$ 月毎)にしか回復充電を行わないので PSOC 評価としては厳しい試験といえる。試験電池は標準セルとウルトラバッテリーを用いた。標準セルは長寿命サイクル用鉛蓄電池である。

試験結果を図8に示す。縦軸の $0.1C_{10}$ A容量は初期容量維持率(%)を示す。標準セルは90サイクル目で若干 $0.1C_{10}$ A容量が減少したが、180サイクル経過後も約97%を維持した。これに対し、ウルトラバッテリーは100%以上を維持し、PSOC条件でのサイクル特性が良好であるとともに、回復充電特性に優れていることが分かった。

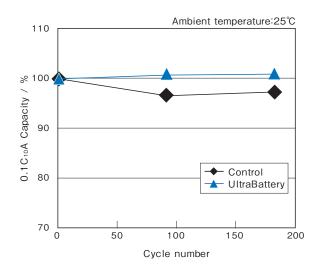


図8 PSOCサイクル試験 Fig. 8 Cycle performance of Control and, UltraBattery under PSOC

図9に180サイクル経過後の回復充電特性を示 す。標準セルの充電特性は初期から電圧上限値の 2.45 V まで上昇し、充電電流も徐々に上昇し定電 流値0.1C₁₀Aまで到達しないで下降していく。通 常SOC60%から充電を行うと最初は一定電流が流 れ、徐々に電圧が上昇し、電圧上限値に到達した後、 電流は垂下していく。電流が定電流値まで達しない ため、充電されにくい状態であることが分かる。こ のような特性を示したのは PSOC 状態で回復充電を 行わないで3ヶ月間サイクル試験を行ったため、負 極にできた硫酸鉛の結晶が成長し、充電受け入れ性 が低下したためと考えられる。一方、ウルトラバッ テリーは標準セルと同様、初期に電圧上限値に達し たが、直ぐに電圧が垂下し、最大充電電流が流れて いる。その後、電圧上限値に再度達した後、充電電 流が垂下する。図10に回復充電中の充電電気量の 推移を示す。ウルトラバッテリーは標準セルに対し、 優れた充電受け入れ性を示していることが分かる。

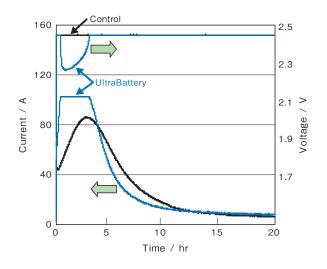


図9 PSOCサイクル試験180サイクル後の充電特性 Fig. 9 Charge characteristic of Control and UltraBattery after 180cycles under PSOC

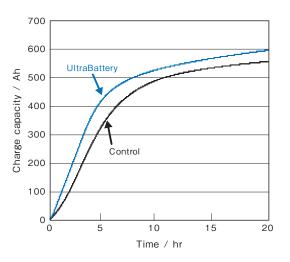


図10 PSOCサイクル試験180サイクル後の充電電気量 Fig.10 Charge capacity of Control and UltraBattery after 180cycles under PSOC

PSOC サイクル試験においてウルトラバッテリーは $3 ext{ <math>\tau$ } 月間、回復充電を行わなかったにもかかわらず $0.1C_{10}$ A 容量維持率が100% 以上となっていることから、通常、鉛蓄電池で必要な $1 \sim 2$ 週間毎の回復充電間隔を大幅に延長できる可能性がある。回復充電間隔が延長できれば、回復充電電気量削減によるコストダウン効果や充放電電力効率の向上、運用側の視点で使いやすさの向上などが期待できる。今後、ウルトラバッテリーの最適な回復充電間隔を見極めて行く必要がある。

5. スマートグリッド用ウルトラバッテリーの仕様

次にスマートグリッド用ウルトラバッテリーの仕様を表1、外観写真を図11に示す。

表1 スマートグリッド用ウルトラバッテリー仕様 Table.1 UltraBattery specification for Smart Grid

形	式	UB200	UB500	UB1000
10hr 定格	容量 (Ah)	200	500	1000
定格電	圧 (V)	2	2	2
-1.54	高さ	345	502	508
寸法 (mm)	長さ	170	167	303
(11111)	幅	106	160	172
質量	(kg)	約 15.5	約 35.5	約 75

スマートグリッド用ウルトラバッテリーの開発



図11 UB 200、UB 500、UB 1000の外観 Fig. 11 Appearance of UB 200, UB 500 and UB 1000

6. まとめ

スマートグリッド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) 2V、35 Ah (10時間率容量)のウルトラバッテリーを用いた風力サイクル試験では標準セル (サイクル用鉛蓄電池)に対し約20倍の寿命性能を示した。このときの1サイクル当たりの硫酸鉛蓄積量は標準セルに対し、約1/15であった。
- (2) 2V、1000 Ah (10 時間率容量) のスマートグリッド用ウルトラバッテリーを用いた風力サイクル試験では標準セル (長寿命サイクル用鉛蓄電池) に対し、約4倍の寿命性能を示した。
- (3) PSOC サイクル試験では90 サイクル(3ヶ月) に1回の回復充電においてもウルトラバッテリーの0.1C₁₀ A 容量維持率は100%以上を示し、標準セルよりも良好な特性を示した。

以上の結果より、ウルトラバッテリーは自動車用のみならず、スマートグリッドに適用しても高い寿命性能が期待できることが分かった。今後はウルトラバッテリーの評価、実証試験などを進め、最適な運用方法による長寿命化に取り組む予定である。

実証試験としては、2010年10月より清水建設殿 技術研究所においてウルトラバッテリー(UB500× 163個)を用いたマイクログリッド実証試験を開始 した。また、NEDO(独立行政法人新エネルギー・ 産業技術総合開発機構)の蓄電複合システム化技術 開発に採択され、北九州市地域実証にウルトラバッ テリーを適用していく予定である。

参考文献

- 1) 手塚渉, 吉田英明, 三浦優, 菊地大介, 野口博正, 萬ヶ原 徹, 古川淳, FB テクニカルニュース, No. 65, 22 (2009)
- L. T. Lam, R. Louey, J. Power Sources, 158, 1140 (2006)
- 3) 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)
- 4) 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)
- 5) 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)
- 6) 高林久顯, 佐野伸一, 広瀬義和, 三谷桂, 野村洋一, 新神戸テクニカルレポート No. 18, 9 (2008)

アイドリングストップ車用制御弁式鉛蓄電池の開発

Development of VRLA Battery for Idling-Stop Vehicle Applications

坂本 光 *1 Hikaru Sakamoto 小鍜治 真一 *1
Shinichi Kokaji

古川 淳 *2 Jun Furukawa 緑川 淳 *2 Kiyosi Midorikawa

中島 秀仁 *2 Hidehito Nakajima 大内 久士 *3 Hisashi Ouchi 瀬尾 秋夫 *3 Akio Seo 外崎 直人* Naoto Tonosaki

Abstract

Reducing green house emission and improving fuel consumption has been required for cars. Therefore, hybrid cars have gained popularity gradually and rapidly in Japan and USA. On the other hand, in Europe, ISS cars have gained popularity because ISS can be equipped on many cars with low price though performance and efficiency is lower than Hybrid system. In this report, improvement points and the performance of new developed battery for ISS cars in this presentation since we succeeded to develop the most suitable VRLA battery for ISS cars which need durability in PSOC situation.

1. はじめに

近年、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。燃費規制の動きとして、国内では 2015 年までに 2010 年燃費基準と比較して 23.5% 改善するように義務づけている。米国では平均燃費基準を強化する法案を可決し、 2020 年までに車種を問わず 35 MPG (マイル/ガロン)まで伸ばす内容で強化が進められている。一方、欧州では 2015 年までに CO_2 排出量を平均で 120 g/km 以下にする検討が行われている 10.200。

このような背景から、自動車メーカーは新充電制御車、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る。CO2排出量の削減効果や燃費改善効果が一番大きいのはハイブリッド車であるが、モーターや制御装置、電池などのデバイスが高コストとなり、価格が高くなることが普及の妨げとなっている。アイドリングストップ車はハイブリッド車に比べるとCO2排出量の削減効果や燃費改善効果は小さいものの、システムコストが安価なため、普及が進みやすく、世界全体でのCO2排

出量削減の効果が大きい。アイドリングストップとは、信号待ちなどの停車時にエンジンを自動で停止させ、ガソリンの消費を抑制するものであり、3%~14%程度の燃費向上が期待できる³)。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低い充電状態で使われ、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。このように、アイドリングストップ車では放電量が多くなり、充電が不足した状態に成りやすいことから、高い充放電耐久性や充電受入れ性に優れた電池が求められる。

アイドリングストップ車が普及するためには車両本体の低コスト化が求められるので、この用途には鉛蓄電池が適していると考えられる。アイドリングストップ車用鉛蓄電池としては、これまで使用実績のある液式鉛蓄電池を改良したものが開発され、各電池メーカーから発表されている40~60。しかし、液式鉛蓄電池特有の成層化抑制は完全とは言えず、また、正極活物質の密度を上げて軟化対策は施してはいるものの、セパレータの関係上、高圧迫にできないことから、正極活物質の軟化対策も完全とは言えない状況である。

^{*1} 生産技術統括部

^{*2} 技術開発本部

^{*3} 自動車電池技術部

^{*4} SFC: SIAM FURUKAWA CO., LTD.

アイドリングストップ車用制御弁式鉛蓄電池の開発

そこで本報では、成層化が発生せず、極板群の高 圧迫化が可能な制御弁式鉛蓄電池 (Valve Regulated Lead Acid:以下 VRLAという) に着目し、部分充 電における耐久性が要求されるアイドリングストッ プ車に最適な制御弁式鉛蓄電池 「SM-44・B 20 サ イズ」を開発したので報告する。

2. SM-44 開発経緯

スズキ株式会社殿と次世代環境車に対応した電池の開発を共同で開始した。使用環境は、エンジンルーム搭載での一電源による運用と過酷な使用条件であった。これまで、数々のベンチ試験、実車搭載試験による評価を繰り返し行い、高い信頼性を得ることができた。

このほど、スズキ株式会社殿が2010年8月に発売した、軽乗用車「ワゴンR」アイドリングストップ車にSM-44が搭載されることになった。



図1 SUZUKI「ワゴンR」ISSの外観 Fig. 1 External of SUZUKI "WagonR" ISS





図2 SM-44の外観 Fig. 2 Appearance of SM-44

3. SM-44 電池の開発

アイドリングストップ車に適した電池を開発するため、マイルドハイブリッド車用に開発した、36 V-VRLA電池の高性能化技術を取り入れた⁷⁾。マイルドハイブリッド車用電池は、回生充電を受け入れられるよう部分充電状態 (Partial state of Charge,以下 PSOC という)で運用されるが、PSOC 状態でも高出力性、高耐久性が要求される。そのため、SM-44に採用した技術は、マイルドハイブリッド車用に開発した、36 V-VRLA電池に適用した以下の項目が挙げられ、また一部改良も加えている。

(1) 正極板

正極活物質は充放電時に溶解析出を繰返すため、徐々に元の多孔質構造が失われ、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、従来のものよりさらに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「C-21合金」を採用した8。

(2) 負極板

PSOC状態での使用、大電流放電回数の増加に より、充電不足傾向になりやすい。充電不足状態 が続くと負極の硫酸鉛の結晶が粗大化するサルフ エーションが進行する。その抑制には、カーボン を増量して硫酸鉛の周囲に導電パスを形成し、硫 酸鉛を還元されやすくする研究が従来より行われ ている^{9)~11)}。そこで、電池性能及び製造上の問題 点を見極めながら、最適なカーボン添加量(水準 A、B、C)の検討を行った。負極カーボン量の異 なるペーストを作製し、充填・予熱乾燥・熟成工 程を経て電池を試作し、負極の利用率について比 較を行った。結果を図3に示す。利用率の向上は ある添加量でピークを向かえる。過剰な添加は粒 子同士の結合力を低下させ、逆に利用率が低下す る。一方、利用率がピークの添加量で充填作業を 行った場合、ペーストの流動性が低下し、格子の 変形や充填不良が多くなる問題が発生した。これらの結果から、負極利用率と充填作業を考慮し、 従来のものよりカーボンを増量しているが、最適な添加量とした活物質を採用した。

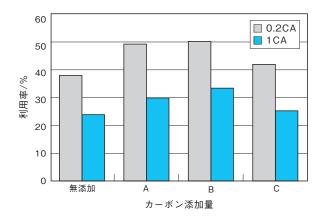


図3 カーボン量による負極利用率 Fig. 3 Negative plate availability by amount of carbon

(3) 電槽形状

正極活物質の軟化抑制のもう一つの手段に、極 板群の高圧迫化が挙げられる。極板群の圧迫度を 高めることで、格子への活物質の密着性が十分に 保持され、正極活物質の軟化による脱落を防止す るためと考えられる。また、極板群を高圧迫化し 極板間距離を短くすることで、出力特性の向上に もつながる。しかし、従来から用いられている電 槽では短側面側の強度が足りず、極板群を高圧迫 化できない問題があった。そこで、コンピュータ シミュレーションにより電槽短側面の強度解析を 行った。結果を図4に示す。電槽短側面の最大変 位量から最適な電槽形状を採用した。

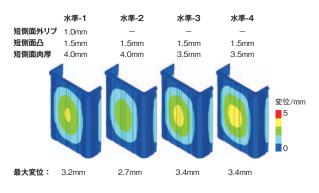


図4 電槽短側面強度解析 Fig. 4 Container short side strength analysis

(4) 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。図5に放電電流密度と電池電圧の関係を示す。出力特性は極板面積に依存することが確認できた。この結果から、必要極板面積を算出し、構成枚数、格子寸法の最適化を行った。SM-44·B20サイズでは、極端に極板構成枚数を増加できないため、極板寸法を縦長にする必要があった。そこで、コンピュータシミュレーションにより格子形状による電位分布の解析を行った。結果を図6に示す。この結果を基に、補強格子の追加、ファインメッシュ化など最適な格子形状を採用した。

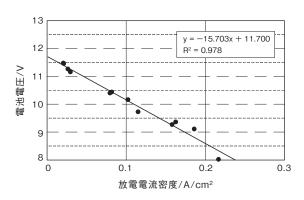


図5 放電電流密度と電池電圧の関係 Fig. 5 Relation between discharge current density and battery voltage

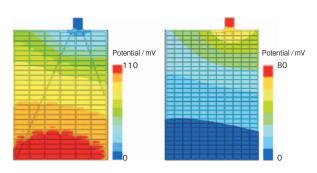


図6 格子電位分布解析 Fig. 6 Distribution of plate potential analysis

(5) 電解液添加剤

さらなる負極サルフェーション抑制のため、電 解液への添加剤の検討が挙げられる。弊社におい ても、添加剤種類の検討を行い、サルフェーショ

アイドリングストップ車用制御弁式鉛蓄電池の開発

ンを抑制する効果が認められた 12 。今回のSM-44にも、効果の認められた添加剤を採用した。

4. SM-44 の評価結果と考察

要素検討の結果を基に、アイドリングストップ車 用制御弁式鉛蓄電池「SM-44・B20サイズ」を試作 した。SM-44の諸元を従来液式電池と比較して表1 に示す。

表1 SM-44の諸元 Table. 1 Specification of SM-44

rable. I Specification of SW-44				
項目		SM - 44	液式電池	
電圧 (V)		12	12	
外形寸法	長さ (mm)	196	195	
	幅 (mm)	128	127	
	高さ (mm)	227	227	
質量 (Kg)		12.1	9.6	
極板構成枚数 (枚 / セル)		+6/-7	+5/-6	
セパレータ		リテーナマット	PE	
5 時間率容量(A	Ah)	34.3	34.2	
-15℃ HRD	5秒目電圧(V)	10.6	10.0	
	持続時間(分)	3.3	3.8	
CCA (A)		393	352	
充電受入れ性 (A)		12.2	9.4	
RC(分)		63	63	

4.1 初期性能

電池の初期性能を確認するため、JIS D 5301 に基づき、5時間率容量試験と高率放電試験(JIS D 5301 準拠)を行った。SM-44 は従来液式電池に比べ同等以上の性能を有し、特に高率放電試験時の5秒目電圧の向上を確認した。

4.2 充電特性試験

表1のSM-44の諸元表に表記してある、充電受入れ性は、JIS D 5301に基づき行なった試験結果である。SM-44は従来液式電池に比べ、約1.3倍の充電受入れ性が向上した。

次に、実車搭載に則した充電受入れ試験を行った。定電圧充電で流れる電流値の大きさが、充電受入れ性の指標になる。評価条件として、温度を25℃、SOC (State of Chage: 充電状態、以下SOCという)90%14.0 Vの定電圧充電での充電電流の変化を測定した。結果を図7に示す。従来品は充電開始から

充電電流が垂下するのに対して、SM-44 は充電初期から高いレベルを推移している。充電開始から5秒目での充電電流を比較した結果、SM-44の35 Aに対して従来品は24 Aであり、約1.5倍の充電受入れ性が向上した。

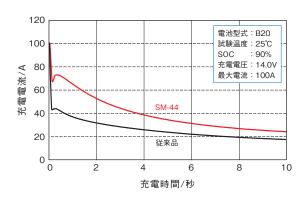


図7 定電圧充電における充電電流の変化 Fig. 7 Change in charging current in constant voltage charge

4.3 軽負荷寿命試験(JIS D 5301)

始動用鉛蓄電池はエンジンルーム内に搭載されるので高温における耐久性と優れた減液特性が求められる。そこで、75℃の軽負荷寿命試験(JIS D 5301 準拠)を行った。

結果を図8に示す。SM-44は従来品よりも寿命が約2.5倍向上し、1サイクル当たりの減液量は同等であった。図9に寿命試験後の正極板の解体調査結果を示す。正極活物質の高密度化、及び極板群の高圧迫化により、活物質の軟化が抑制されていることが確認できた。

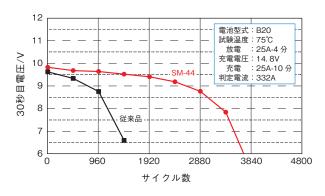


図8 75℃におけるJIS寿命試験結果 Fig. 8 Results of JIS shallow cycle endurance test at 75℃

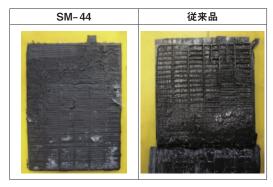


図9 75°C軽負荷寿命試験終了品解体結果 Fig. 9 Result of Dismantlement of product finished 75°C shallow cycle endurace test

4.4 アイドリングストップ寿命試験(SBA S 0101)

充電不足状態の耐久性を確認するため、アイドリ ングストップ寿命試験を行った。このパターンは、 アイドリングストップ車用電池を適切に評価するた め、自動車技術会と電池工業会とで評価方法の検討 が行われ、2006年に電池工業会規格 SBA S 0101 と して制定されたものである。なお、試験電池は正負 極の単極電位を確認するため、2Vセルを試作し評 価を行った。試験パターンを図10に示す。試験は、 45 A・59 秒と300 A・1 秒の放電、それに続く上限 電流 100 A・14.0 V・60 秒の定電流・定電圧充電を 1サイクルとする。これを3600サイクル繰り返す毎 に40~48時間放置し、再びサイクルを繰り返すも のである。試験環境は25℃気槽中、電池近傍の風 速2.0 m/s 以下でとし、寿命判定は放電時の電圧が 1.2 V以下となった時点とする。結果を図11に示す。 SM-44の寿命サイクル数は、目標の30000サイク ルを僅かに下回る 25000 サイクルであったが、従来 品に対して寿命が約7倍向上した。また、1サイク ル目と3000サイクル目の正負極の単極電位の挙動 を図12に示す。SM-44は従来品に対して正負極の 電位が貴側にシフトしている。これは、カーボンを 増量したことで、充電受入れ性が向上しているため と考えられる。このことは、従来品の3000サイク ル目の300A・1秒放電時の負極電位が、-0.4Vま で低下していることからも確認できる。また、寿命 試験終了後に解体調査を行い、正極活物質の軟化の 進行状況と負極の硫酸鉛量を測定した。正極板の外 観写真を図13に示す。従来品は正極活物質の軟化が進行しているのに対して、開発品は寿命が約7倍も向上しているのにも関わらず、活物質の軟化は進行しておらず、SBAS 0101寿命試験においても、正極活物質の高密度化、及び極板群の高圧迫化の効果が確認された。一方、負極の1サイクル当たりの硫酸鉛量は、従来品が0.002%であったのに対して、SM-44は0.0002%と1/10まで低減することができ、カーボンの増量、電解液への新添加剤の効果が確認できた。

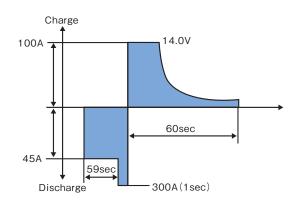


図10 アイドリングストップ寿命試験パターン Fig.10 Life cycle test profile for idling-stop by SBA S 0101

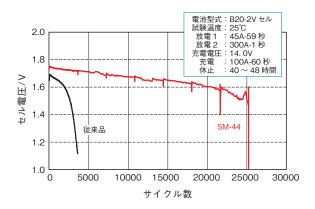


図11 アイドリングストップ寿命試験結果 Fig.11 Result of idling stop cycle endurace test

アイドリングストップ車用制御弁式鉛蓄電池の開発

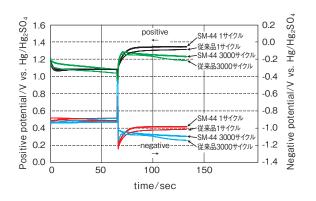


図12 アイドリングストップ寿命試験時の単極電位 Fig.12 Potential of unit pole on idling stop cycle endurace test

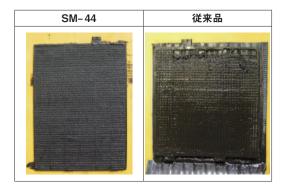


図13 アイドリングストップ寿命試験終了品解体結果 Fig. 13 Result of Dismantlement of product finished idling stop cycle endurace test

4.5 EUCAR 寿命試験

制動エネルギー回生機能を有する自動車の市街地 走行条件をシミュレートした EUCAR パワーアシス トプロファイルによる寿命試験を行った。試験条件 を図 14 に示す。このプロファイルは、 $5C_2A \times 18$ 秒の放電と 19 秒間の休止期間、そして回生ブレー キによる充電を模した $4.5C_2A \times 4$ 秒、 $2.5C_2A \times 8$ 秒、 $1C_2A \times 54$ 秒の 3 段階の充電からなる。電池 は最初に、2 時間率電流で SOC 60% に放電され、 放電末期電圧がセル当たり 1.75 V に達するまで 40 $\mathbb C$ で行った。充電の最高電圧はセル当たり 2.45 V である。結果を図 15 に示す。

従来品が4500サイクルと早期で寿命に達したのに対して、SM-44は57300サイクルと10倍以上の寿命を示した。また、寿命試験終了後に解体調査を行い、正極活物質の軟化の進行状況と負極の硫酸鉛

量を測定した。正極板の外観写真を図16に示す。 従来品は正極活物質の軟化が進行しているのに対して、SM-44は寿命が10倍以上も向上しているのに も関わらず、活物質の軟化の進行は程度が小さかっ た。一方、負極の1サイクル当たりの硫酸鉛量は、 従来品が0.001%であったのに対して、SM-44は 0.0003%と3/10まで低減することが確認できた。

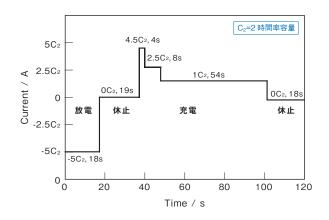


図14 EUCARパワーアシストプロファイル Fig.14 EUCAR power assist profile

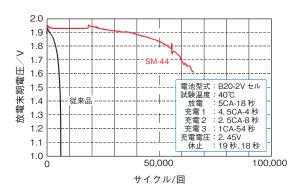


図15 EUCARプロファイルによるサイクル特性 Fig.15 Result of EUCAR test

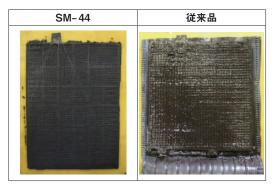


図16 サイクル特性終了品解体結果 Fig. 13 Result of Dismantlement of product finished cycle test

5. まとめ

アイドリングストップ車用に最適な、制御弁式鉛蓄電池「SM-44」を開発することができた。性能試験結果を以下にまとめる。

- (1)負極添加剤、及び極板群の高圧迫化技術により、従来品に対して、充電受入れ性が約1.5倍に向上した。
- (2)高温、過充電試験においても、正極活物質の 高密度化、正極格子への高耐食性合金の採用、極 板群の高圧迫化により、従来品に対して、寿命性 能が約2.5倍向上した。
- (3) PSOC 条件下の各種寿命試験において、従来 品よりも大幅に優れた寿命性能を示した。

以上のように、アイドリングストップ車用に開発した、高品質の制御弁式鉛蓄電池「SM-44」の提供が可能となった。本電池を搭載した、SUZUKI軽乗用車「ワゴンR」アイドリングストップ車は、2010年8月より商品化されている。

6. 謝辞

本電池の開発にあたり多大なご指導とご教示を頂いたスズキ株式会社殿に厚くお礼申し上げます。

参考文献

- 1) C. Diegelmann, J. Stauber, M. Hafkemeyer, S. Wolff, AABC (2007), Long Beach
- 2) 電気学会技術報告, 第1121号, 67(2008)
- 3) The Energy Conservation Center, Japan, website http://www.eccj.or.jp/idstop/caravano2/data.html.
- 4) 高田利通, 門馬大輔, 古川淳, FBテクニカルニュース, No.62, 15 (2006)
- 5) 秦公樹, 沢井研, 石本信二, 近藤猛, 鈴木基行, 稲垣賢, 大角重治, GS Yuasa Technical Report, 6(1), 7(2009)
- 6) 和田圭一, 大越哲郎, 大津公二, 佐々木一哉, 箕浦敏, 木 暮耕二, 新神戸テクニカルレポート, № 20, 17 (2010)
- 7) 古川淳, 坂本光, 飯塚博幸, FB テクニカルニュース, No. 58, 3 (2002)
- 8) 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, № 59, 8 (2003)
- 9) 阿部英俊, 小宮山亮二, 曽我部幸蔵, FBテクニカルニュース, No.57, 29 (2001)
- 10)S.Osumi, M.Shiomi,K.Nakayama, T.Funato, M.Watanabe, H.Wada, ALABC プロジェクト No, N 52
- 11) 本棒享子, 星栄二, 三浦朝比古, 平沢今吉, 新神戸テクニカルレポート No 12 (2002)
- 12) 高田利通, 古川淳, FB テクニカルニュース, № 64, 43 (2008)

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

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

> 久保田 昌明 *1 Masaaki Kubota

阿部 英俊 Hidetoshi Abe

江黒 高志 Takashi Eguro

西村 健*2 Takeshi Nishimura

俊夫 *2 Toshio Tani

两久保 英郎 Hideo Nishikubo

幡谷耕二 Koji Hataya

島田 道宏*3 Michihiro Shimada

Abstract

Recently, Si material with capacity that is much larger than conventional graphite material is expected as a negative material for the lithium-ion battery. However, Si material has several problems in charge-discharge cycling. Silicide-nano-hybrid(SNH) which is consisted of Si and silicide can improve cycling characteristics. So the SNH was investigated as a negative material. The SNH electrode was made by slurry method as well as conventional graphite negative electrode. And it was developed by examining the electric conductors and binders as additives. Results of this experiment, the electrode performances of charge-discharge characteristics and initial coulombic efficiency were shown that there was a large difference depending on kind or amount of additives. Finally, the SNH electrode with slurry method has obtained excellent chargedischarge cycling performance.

1. はじめに

次世代リチウムイオン二次電池の負極活物質とし て、従来のグラファイトよりも理論容量の大きい金 属、合金系の材料が注目を集めている1)。特に、Si は理論容量がグラファイトの10倍以上の約4200 mAh/gの理論容量をもつために多くのグループが 研究を進めている2)~6)。

そのために、負極活物質としてSiを使用する場 合、充放電に伴う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、電極の崩壊を導く。

この問題の対策の一つとして、電極の薄膜化があ る^{7),8)}。これは、Siの活物質層を蒸着等の薄膜作製

手法により、集電体上に直接形成するもので、Si活 物質と集電体とが強固に密接される。更に、通常の 塗布方式で作製した電極よりも、電極厚みを薄くで きるため、厚み方向の体積変化量を軽減することが できる。このような理由から、薄膜Si電極では、充 放電サイクル特性を改善することができる。しかし、 薄膜の場合、電極の単位面積あたりの活物質量が少 ないため、電極として容量が不足し、実用化は難し 120

一方、NEDO (独立行政法人 新エネルギー・産業 技術総合開発機構)では、EV等のクリーンエネル ギー自動車の早期実用化に向けて、平成19年度よ り、「次世代自動車用高性能蓄電システム技術開発 (Li-EAD)」をスタートさせている。このプロジェ クトでは、高性能かつ低コストな二次電池、及びそ の周辺機器の開発を行うことを目的としている。 (図1)研究開発項目の一つのとして、500 Wh/kg以 上の高エネルギー密度の電池開発を目的とした「次 世代技術開発 | がある。

^{*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

^{*3} 古河電気工業株式会社 研究開発本部企画部

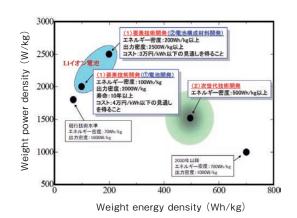


図1 「次世代自動車用高性能蓄電システム技術開発」の 開発目標値

Fig. 1 Development targets of "Li-EAD"

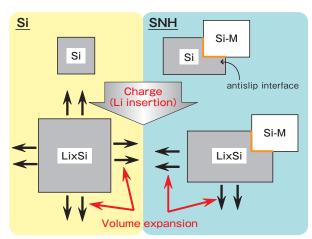
出典: NEDO 次世代自動車用蓄電池技術開発 ロードマップ2008

現在の一般的な酸化物正極 / グラファイト負極か らなるリチウムイオン二次電池系では、500 Wh/kg 以上の高エネルギー密度は実現困難な値であり、リ チウムイオン二次電池で実現するためには、全く別 の材料系で構成する以外に方法はない。

当社と古河電工は、予てより高容量負極材料であ る Si 活物質に着目し研究を行ってきたが、平成 21 年度にこのLi-EADプロジェクトにテーマ名「シ リサイド・ナノ・ハイブリッド負極材料の研究開発 として応募し採択された。プロジェクトの平成21 年度の開発目標は、(a) ナノ粒子のSi 系活物質を用 いたスラリー塗布電極の基本設計と製法の確立、 (b) 初期容量 1500 mAh/g であり、最終目標は、500 サイクルで1000 mAh/gの放電容量を得る負極材料 の実現である。

2. シリサイド・ナノ・ハイブリッド

古河電工により開発された『シリサイド・ナノ・ ハイブリッド(以下SNHとする)』は一つの粒子中 に、Si 相とシリサイド (Si-M; M は金属元素) 相 が共存したものである。図2のように、純Siは、充 電によって粒子が全体的に膨張する。他方、SNHは、 リチウムと電気化学的に不活性なシリサイドが、充 放電によるSiの体積変化を抑制するように設計さ れているので、純Siとシリサイドの界面が滑り止 めの役割をして、充電によるSiの膨張を抑制する ことができる。更に、粒子をナノサイズ化すること により、粒子の割れや微粉化を抑制することができ る。NEDOプロジェクトにおいて、我々は負極活物 質として、このSNHを採用し、従来の塗布方式に よる電極作製法、及び、電極構成材料について検討 し、サイクル特性に優れた高エネルギー密度の負極 を開発することとした9)。



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

3. 塗布電極用スラリー材料の検討

一般的に塗布方式で電極を作製する場合、まず塗 布用のスラリーを調製する工程が重要なポイントと なる。塗布用のスラリーは主な材料として、活物質、 導電剤、バインダー、溶剤から構成されるが、各材 料の種類や添加量は、電極の特性に大きく影響する ため、最適化する必要がある。そこで、SNH負極材 料の標準的な電極作製方法を構築するため、電極構 成材料のうち、導電剤とバインダーについて、それ ぞれの種類と添加量について検討を行った。

3.1 導電剤の適正化

活物質として使用するSNHはSiが主成分である ため、導電性が低い。そのため、電極に導電性を付 与するための検討が必要である。

3.1.1 実験

電極作製は以下の手順で行った。

①ナノ粒子である SNH 活物質の集電性を得るた

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

めに導電助剤と混合する工程

- ②①の混合材をバインダー溶剤に均一に混練・ 分散し、スラリー化
- ③スラリー中の粗大粒子や凝集粒子を取除
- ④ スラリーを銅箔集電体に塗布
- ⑤塗布したスラリーを乾燥

このようにして作製した電極を試験極とし、対極と参照極にLi箔を使用した3極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。

充電…0.1C 0.02 V CC−CV cut off 0.05 C 放電…0.1C 1.5 V CC 試験温度…25℃

なお、導電剤は、導電剤(A)と導電剤(B)及び(A) +(B)の3種類を使用した。更に、導電剤(A)を用いて添加量の検討を実施した。

3.1.2 結果

図3に初回の充放電曲線を示す。なお、横軸の容量はSNH活物質の質量に対して算出されたものを示した。この結果から、SNHは2500 mAh/g以上の非常に大きい容量を持つことが判った。更に、導電剤の種類によって、充放電曲線の形状に多少の違いが出現したことから、導電剤の形状や粒子径、表面積による充放電特性への影響があることが示唆された。

初回の充放電効率については塗布方式のSi系電極としては非常に高い85%前後の値が得られ、導電剤(B)がより効果的であることが示された。(表1)

図4に充放電サイクルによる放電容量の変化を示す。導電剤(A)を用いた電極と比べて、導電剤(B)や導電剤(A+B)を用いた電極は充放電サイクルによる容量劣化が緩やかであることが示された。Si系活物質の場合、充放電による体積変化が非常に大きいことから、体積変化による応力を一部緩和するような働きを導電剤が担っていることが考えられる。このことからも、導電剤の形状や粒子径、表面積はサイクル特性に大きな影響を与えると推測される。

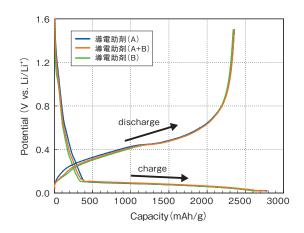


図3 導電剤の異なるSNH電極の初回充放電曲線 Fig. 3 First charge-discharge curves of SNH electrodes with different conductive additives

表 1 初回充放電効率

Table. 1 First charge-discharge efficiency

	(A)	(B)	(A+B)
効率 (%)	84.7	85.9	85.4

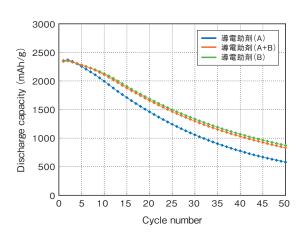


図4 導電剤の異なるSNH電極の放電容量の変化 Fig. 4 Change in discharge capacity of SNH electrodes with different conductive additives

また、導電剤(A)の添加量の検討を実施した結果、添加量の違いにより充放電特性に差が生じたことから、添加量の最適化も重要であることが示唆された。

3.2 バインダーの適正化

Si系活物質は充放電に伴う活物質の体積変化が非常に大きいことから、充放電サイクルを繰り返すことにより、電極活物質層のクラック発生や脱落が発

生し、活物質粒子間や活物質と集電体の接触が断たれて著しく性能が低下する。そのため、最適なバインダーを選択して、これらの問題の発生を抑制する必要がある。

3.2.1 実験

電極作製手順、及び評価条件については、上記の 導電剤評価と同様である。

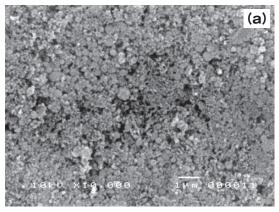
バインダーの種類としては、従来のリチウムイオン二次電池で使用されている3種類(A、B、C)のバインダーを選択して比較することとした。なお、評価に使用した電極は、活物質にSNH、導電剤には導電剤(B)、そして、それぞれのバインダーを電極組成が等しくなるように添加したものである。更に、バインダー(B)を用いて、添加量の適正化を実施した。

3.2.2 結果

3種類のバインダーで作製したそれぞれのSNH 電極の充放電特性を比較した結果、バインダー (B) で作製した電極の充放電サイクル特性が良好であっ た。しかしながら、そのバインダー (B)を用いた電 極においても、充放電後の電極表面に活物質の体積 変化によるクラックが観察されたことから (図5)、 今後更に、塗膜層の密着性を向上させる必要があ る。

また、バインダー(B)による添加量の検討の結果、 初回充放電特性、及び充放電サイクル特性から最適 添加量を見出すことができた。

以上の導電剤とバインダーの適正化検討により、 初期放電容量 1500 mAh/g 以上が得られ、スラリー 塗布電極の基本設計として、導電助剤、バインダー の選定、及び配合比の目処を付けることができた。



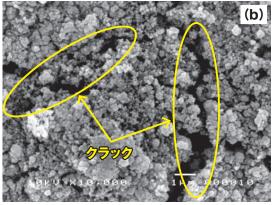


図5 充放電試験前後の電極表面の SEM 像 (a) 試験前, (b) 試験後

Fig. 5 SEM images of SNH electrode
(a) before and (b) after charge-discharge test

4. SNH 負極の耐久性向上

SNHはSi系電極であるため、従来のグラファイト電極では使用できないプロピレンカーボネートを電解液の溶媒として使用できる可能性がある。そこで、電解液溶媒がSNH電極のサイクル特性に及ぼす影響を調査した。更に、SNHの組成を変えて、50サイクルの充放電試験を行い、有望な合金系の選定(スクリーニング)を実施した。

4.1 電解液の検討

3極式セルに使用する電解液は、電解質として LiPF6を使用し、溶媒としてプロピレンカーボネート (PC) 系と、エチレンカーボネート (EC) 系を 用いて比較を行った。評価に使用した電極は、 SNH、導電剤 (A)、バインダー (B) より構成され たものである。

図6の50サイクル充放電試験の結果から、SNH

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

を活物質とした場合、使用する電解液としては、PC系溶媒よりもEC系溶媒の電解液の方が、良好な特性を維持できることがわかった。試験後の電極状態観察の結果、外観には大きな差は観られないことから、サイクル特性劣化の違いの要因としては、電極表面に形成される固体電解質界面 (SEI) 被膜の性状の違いによると思われる。以上の結果から標準評価用電解液として、EC系を選択した。

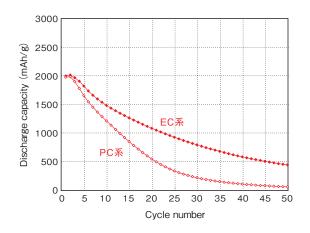


図6 電解液溶媒の違いによるSNH電極の放電容量の変化 Fig. 6 Change in discharge capacity of SNH electrodes with different electrolyte

4.2 SNHの組成検討

3 項により定めた標準的な電極作製方法と**4.1** 項で定めた電解液組成を用い、SNH(A)、SNH(B)、SNH(C)、Si(5 μ m)、ナノサイズSi(nano-Si)5種類を選択して、充放電サイクル特性の比較を実施した。なお、SNH(A)(B)(C)は、SiとM(金属元素)の混合比率を変えたものである。

図7に示す充放電サイクル試験の結果、nano-Si電極は初期に非常に高い放電容量を示した。各SNH電極は、リチウムと反応性の低いシリサイドを含んでいるため、nano-Si電極より初期容量はやや劣るものの、最も高いもので約3000mAh/gを示すことを確認した。2種類の純Si電極は初期の数サイクルで急激な容量低下が生じる一方で、各SNH電極は容量低下が緩やかであることから、シリサイドが容量劣化の抑制に効果的であることが示された。特に、初期容量の低いSNH(C)電極が最も容量低下が少なく、SNHの組成がサイクル劣化の抑制に影響す

ることが示された。

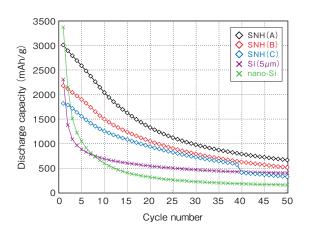


図7 SNH電極とSi電極の放電容量の変化 Fig. 7 Change in discharge capacity of SNH and Si electrodes

図8(a)に試験前、図8(b)に50サイクル後のSi(5 μ m)電極のSEM像を示す。試験前は5 μ m程度の粒子が確認されるが、50サイクル試験後には、粒子が微粉化していることが確認された。一方で、図9に示すように、nano-Siは50サイクル後においても、数十~数百 nmの粒子サイズであり崩壊しないことが確認された。SNH粒子も同様の観察結果であった。

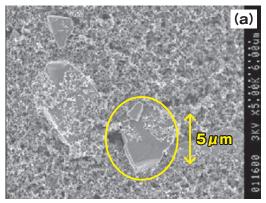
5. まとめ

- ・従来のリチウムイオン二次電池用電極の製法である塗布方式をSNH電極の作製に適用するため、 導電剤とバインダーの適正化による標準評価法を 開発した。
- ・標準評価法を基に、電極構成材料である導電剤と バインダーの種類、及び添加量の検討を行いスラ リー塗布電極において開発目標に達する初期充放 電特性のSNH負極材料を見出した。
- ・電解液検討の結果、SNH電極に適した電解液が EC系であることを見出した。
- ・SNH負極材料の組成検討の結果、組成によって、 初期容量とサイクル特性に変化があることを見出 した。

以上の結果、平成21年度の開発目標であった初期

容量で1500 mAh/g以上(活物質重量あたり)の放電容量を得ることができ、更に、サイクル特性の劣化抑制に適した候補材料を選定することができた。

今後、サイクル特性劣化要因の解析を行い、更なる特性改善を目指して、電極の構成材料や構造、セル構成などの検討を進めていく予定である。



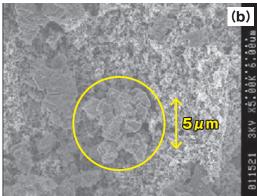


図8 Si (5 µ m) 電極の表面 SEM像 (a) 試験前, (b) 試験後 Fig 8 SEM images of Si (5 µ m) electr

Fig. 8 SEM images of Si $(5 \mu m)$ electrode (a) before and (b) after charge-discharge test

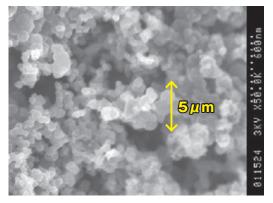


図9 nano-Si 電極の表面 SEM 像
Fig. 9 SEM images of nano-Si electrode
(a) before and (b) after charge-discharge test

6. 謝辞

本研究はNEDO(独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構)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

- 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)
- Hiroyuki Uono, Bong-Chull Kim, Tooru Fuse, Makoto Ue, Jun-ichi Yamaki, Journal of The Electrochemical Society, 153 (9) A 1708-A 1713 (2006)
- 4) 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)
- 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)
- 6) Ning Ding, Jing Xu, Yaxuan Yao, Gerhard Wegner, Ingo Lieberwirth, Chunhua Chen, Journal of Power Sources, 192 (2009) 644-651
- 7) Libao Chen, Ke Wang, Xiaohua Xie, Jingying Xie, Electrochemical and Solid-States Letters, 9 (11) A 512-A 515 (2006)
- 8) T.D.Hatchard, J.R.Dahn, Journal of The Electrochemical Society, 151 (6) A 838-A 842 (2004)
- 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, p71, (2010)

水性ペースト式リン酸鉄系リチウムイオン電池の研究 一第4報—

Study of Lithium Iron Phosphate Positive Electrode Prepared by Aqueous Paste Process for Lithium-ion Battery -4-

鈴木 智統 *1 阿部 英俊 *1 江黒 高志 *1 金村 聖志 *2 斉藤 光正 *3 Tomonori Suzuki Hidetoshi Abe Takashi Eguro Kiyoshi Kanamura Mitsumasa Saito

Abstract

Recently, lithium ion battery with lithium iron phosphate positive electrode having long life, low cost, and high temperature stability for safety has been extensively studied. The practical aqueous paste process technology without organic solvent for positive electrode production had been established. The laminate type 3Ah Li-ion cell based on the technology showed excellent performances such as long cycle life and high rate discharge characteristics. At 5000th cycle, capacity retentions were 79% (at 25°C) and 73% (at 45°C) at complete charge (1CA) – discharge (1CA) endurance test, and it was confirmed that the cell was able to 10CA discharge then. The investigation of making to a large scale was carried out based on these results. The developed 10 Ah cell showed excellent performance as well as 3Ah cell. Developed 10Ah cell used by 20Ah-12V module was able to 5.0CA discharge, and it was discharge capacity nearly 20Ah. The 20Ah-12V module was assembled by using the developed cell. And it also showed good performances.

1. はじめに

近年、ハイブリッド自動車や産業機器用電源として、中大容量のリチウムイオン電池の開発が盛んになっている。一方、電池は大形化に伴い、蓄えられるエネルギー量は増大しており、より高い安全性が求められている。安全性を高めるアプローチとして、

- ①オリビン型リン酸鉄リチウムやスピネル型マンガン酸リチウムなどのように過充電時に酸素を発生し難く、熱暴走が起こりにくい正極活物質を用いる
- ②フッ素系材料の添加やイオン液体等を用いて電 解液の難燃化を図る
- ③PTC素子や保護回路またはシャットダウン効果を持つセパレータを使用する

等の検討が行なわれている。

また、電極作製時の環境負荷低減を考慮して、有

*1 技術開発本部

機溶媒を使用しない水性ペーストによる電極化を試み、水性ペースト式リン酸鉄リチウム正極の電極化技術を確立した。そして、その技術を使用したリチウムイオン電池を試作することができた。また、その特性(容量、放電性能、寿命、エネルギー密度など)評価を行った結果、優れた電池性能を有することを前報で報告した1)~6)。

本報では、前報に引き続き3Ahラミネートセル、新規負極を用いた改善セル、及び10Ahラミネートセルの継続評価の結果及び今回新たに開発した20Ah-12.8Vのモジュールの評価結果について報告する。

2. 3Ah ラミネートセルの評価

2.1 3 Ah ラミネートセルのサイクル寿命特性試験

(作製したセルの外観、電池構成、及び初期放電 特性に関しては第2報を参照²⁾。)

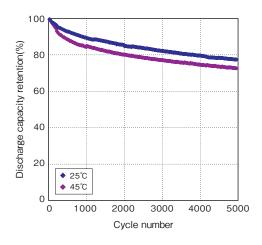
前報で報告した3Ahラミネートセルの、その後の充放電サイクル寿命特性試験結果を次に示す。充

^{*2} 首都大学東京 都市環境学部

^{*3} 住友大阪セメント株式会社 新規技術研究所

放電試験の条件は、1.0 CA で3.6 V まで定電流充電した後、充電電流が0.05 CA に垂下するまで定電圧充電を行い、その後1.0 CA で2.0 V まで(100% DOD: Depth of discharge) 放電した。試験環境温度は25 \mathbb{C} と45 \mathbb{C} の二条件で実施した。

図1に充放電サイクル寿命特性試験中の放電容量維持率の推移を示す。図からも判るように、5000サイクル経過時で初期容量に対して、25℃サイクル試験において約78%、45℃サイクル試験においては約73%の高い放電容量維持率を示した。また、25℃と45℃のサイクル試験における放電容量維持率の推移を比較すると、45℃サイクル試験の初期から1000サイクル経過時の間(初期)においてやや大きな容量維持率の低下が見られたが、1000サイクル以降5000サイクルまで、25℃と45℃サイクル試験の放電容量維持率の推移はほぼ同じであった。

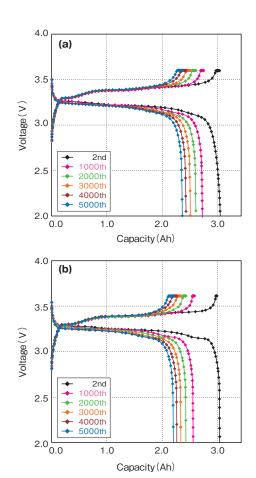


Charge : 1.0CA CC-CV 3.6V cut-off current until 0.05CA

Discharge: 1.0CA CC 2.0V cutoff

図1 充放電サイクル試験中の放電容量維持率推移 Fig. 1 Change of discharge capacity retention during cycle test

図2(a) に25℃、(b) に45℃試験環境下での2、1000、2000、3000、4000、5000の各サイクルにおける1.0 CA 充放電曲線を示す。充放電サイクルの進行に伴い電池容量は徐々に減少するが、いずれの試験環境温度においても充放電曲線は平坦であることがわかった。45℃環境下でサイクル試験を実施したセルで、僅かに分極の増大が見られたが、分極の増加量は非常に小さいことがわかった。



Charge : 1.0CA CC-CV 3.6V cut-off current until 0.05CA

Discharge: 1.0CA CC 2.0V cutoff

図2 サイクル試験中の充放電曲線 (a) 25℃ (b) 45℃ Fig. 2 Charge-discharge curves on cycle life test (a) 25℃ (b) 45℃

2.2 3Ah ラミネートセルのサイクル試験の高率放電 特性評価

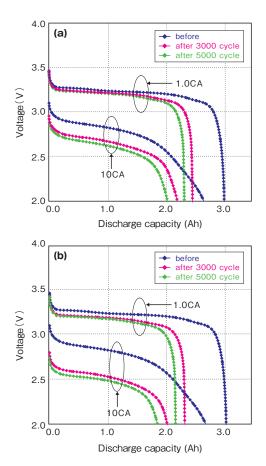
前報で報告した3Ahラミネートセルのサイクル 評価前と3000サイクル経過後の高率放電特性に、 5000サイクル経過後の高率放電特性も加えて比較 を行った。その際の試験環境温度は25℃とした。

充電は0.5 CA で3.6 V まで定電流充電した後、 充電電流が0.05 CA に垂下するまで定電圧充電を 行い、1.0 CA あるいは10 CA 放電で2.0 V まで放 電した。

図3(a) に25 $^{\circ}$ C、(b) に45 $^{\circ}$ Cサイクル試験セルの 高率放電特性の比較を示す。前報で報告したように 25 $^{\circ}$ C及び45 $^{\circ}$ Cサイクル試験セルのいずれにおいて も、サイクル試験前に比べて3000サイクル経過後 の10 CA 放電における放電電圧の低下が大きく、分

水性ペースト式リン酸鉄系リチウムイオン電池の研究 -第4報-

極が増大していることがわかるが、5000 サイクル 経過後の10 CA 放電における放電電圧挙動は3000 サイクル経過後と比べて電圧の低下が少なく、分極 の増加が小さいことがわかった。つまり、充放電サイクルの進行に伴う放電電圧の低下(分極の増大) はサイクルの初期ほど大きいため、サイクル初期に おいて分極の増加を抑制することが重要であること がわかった。



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

Discharge : 1.0CA CC 2.0V cutoff

図3 サイクル試験前後の放電特性の比較

(a)25℃サイクルセル (b)45℃サイクルセル

Fig. 3 Comparison of discharge characteristics before and after cycle life test (a) 25°C (b) 45°C

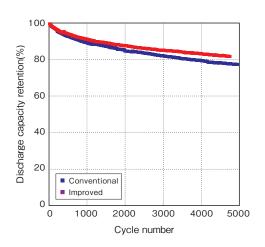
3. 従来セルと改善セルのセル特性評価の比較

3.1 サイクル寿命特性試験

前報において、長期にわたり安定した高率放電特性を得るため、負極材料の検討を行い優れた新規負極材料を見出し、負極以外は2.項で報告した3Ah

セルと同じ仕様の改善セルによるサイクル寿命試験にて2600サイクル経過後の特性検証を行ったことを報告した。今回はその続報として、4800サイクル経過後の特性検証を加えた報告を行う。

図4に従来セルと改善セルの25℃充放電サイクル寿命特性試験の放電容量維持率の比較を示す。この図から4800サイクル経過時において、放電容量維持率が従来セルは約79%に対し、改善セルでは約83%であり、前報で報告したような新規負極材料によるサイクル寿命特性の改善効果が維持されている。



Charge : 1.0CA CC-CV 3.6V cut-off current until 0.05CA

Discharge: 1.0CA CC 2.0V cutoff

図4 従来セルと改善セルの放電容量維持率の比較(25℃)

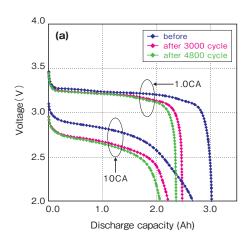
Fig. 4 Comparison of cycle performance of conventional cell and improved cell(25°C)

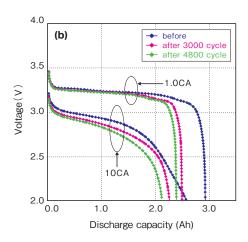
3.2 改善セルのサイクル試験における高率放電特性評価

2.3項と同様に、改善セルの25[°] サイクル試験前と3000 サイクル及び4800 サイクル経過後の高率放電特性の比較を行った。

図5(a)に従来セル、(b)に改善セルの3000サイクル、及び4800サイクル経過後の1.0CA及び10CA放電特性を示す。改善セルにおいては4800サイクル経過後に実施した10CA放電試験においても、従来セルと比較して分極の増加が非常に小さいことがわかる。これにより、新規負極材料を用いた改善セルではサイクルの経過における分極の増大が

抑制され、より長期間にわたり、安定したサイクル 寿命特性と、高率放電特性を維持できることがわか った。





: 1.0CA CC-CV 3.6V cut-off current until 0.05CA Charge

Discharge : 11.0CA CC 2.0V cut-off

図5 従来セルと改善セルのサイクル試験前後の放電特性の 比較(25℃) (a)従来セル、(b)改善セル

Fig. 5 Comparison of discharge characteristics before and after cycle life test (25°C) (a)conventional

cell (b) improved cell

4. 10Ah ラミネートセルサイクルの試験評価

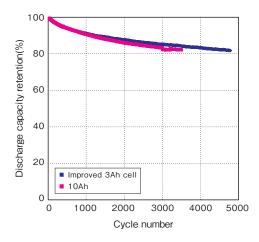
4.1 10 Ah ラミネートセルサイクル寿命特性試験

前報において、負極を改善した3Ahセルをベー スに設計した10Ahセルの特性について報告した。

(10 Ah ラミネートセルの概観、構成、ならびに 初期特性に関しては前報参照)

本報では、その後のサイクル試験の経過と長期の サイクル試験経過後の高率放電特性の比較について 報告する。

図6に3Ahラミネートセルと10Ahラミネート セルの25℃環境下におけるサイクル寿命試験中の 放電容量の推移を示す。10Ahラミネートセルは、 3000 サイクル経過時において、3 Ah ラミネートセ ルと略同等の放電容量維持率が得られており、良好 なサイクル寿命特性を有していることが推定され る。



: 1.0CA CC-CV 3.6V cut-off current until 0.05CA

Discharge: 1.0, 5.0CA CC 2.0V cut-off

10Ahラミネートセルと3Ahラミネートセルの放電容量維持 率の推移の比較 (25℃)

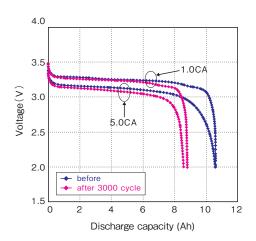
Fig. 6 Comparison of cycle performance of 3Ah laminate cell and 10Ah laminate cell (25°C)

4.2 サイクル試験前後の放電特性比較

3Ahラミネートセルの場合と同様に、10Ahラミ ネートセルのサイクル試験前と3000サイクル後で の高率放電特性の比較を行った。

図7にサイクル試験前及び3000サイクル後の 1.0CAと5.0CAの放電特性を示す。この図から わかるように、3000サイクル経過後においても、 5.0CA 放電時においての分極は小さく、3.0 Ahの ラミネートセルと同様に、長期間にわたり、安定し たサイクル寿命特性と、高率放電特性を維持してい ることがわかった。

水性ペースト式リン酸鉄系リチウムイオン電池の研究 -第4報-



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

Discharge : 1.0 , 5.0CA CC 2.0V cut-off

図7 10Ahラミネートセルのサイクル試験前後の放電特性

比較

Fig. 7 Comparison of discharge characteristics before and after cycle life test 10Ah laminate cell

5 10Ah ラミネートセルを用いた 20Ah-12.8Vモジュールの試作評価

5.1 20 Ah-12.8 V モジュールの外観と構成

前項で開発した10Ahラミネートセルを用いて20Ah-12.8Vのモジュールの試作を行った。試作したモジュールの外観を図8、仕様を表1にしめす。



図8 20 Ah-12.8 V モジュール外観 Fig.8 Appearance of 20 Ah-12.8 V module

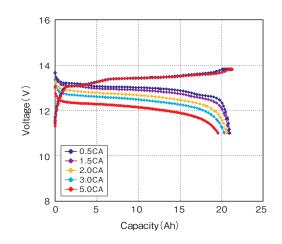
表 1 20 Ah - 12.8 V モジュール仕様 Table 1 specification of 20 Ah-12.8 V module

Nominal capacity	20 Ah	
Nominal Voltage	12.8V	
Module dimensions	198 mm × 163 mm × 80 mm	
Mass	3.8 Kg	
Specific Energy Density	67 Wh/Kg	
Volumetric Energy Density	99 Wh/L	

5.2 20 Ah-12.8 V モジュールの放電特性評価

作製した $20 \, \text{Ah-} 12.8 \, \text{V}$ モジュールの放電特性評価は $25 \, \text{C}$ 環境下で行った。 $0.5 \, \text{CA}$ で $13.8 \, \text{V}$ になるまで定電流充電し、その後 $0.05 \, \text{CA}$ に垂下するまで定電圧充電を行った。 放電は 0.5、1.0、2.0、3.0、 $5.0 \, \text{CA}$ の各放電レートで $11.0 \, \text{V}$ まで行った。図 9 に放電特性を示す。

今回 試作した20 Ah-12.8 V モジュールでは5.0 CA 放電が可能であり、5.0 CA 放電時においても、略20 Ahの電池容量が得られることを確認した。今後、温度依存性や安全性等、モジュールの特性評価を継続していく予定である。



Charge : 0.5CA CC-CV 13.8V cut-off current until 0.05CA Discharge : 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 5.0CA CC 11.0V cut-off

図9 20Ah-12.8Vモジュールの充放電特性 Fig. 9 20Ah-12.8V module charge-discharge characteristics

6. まとめ

①3Ahラミネートセルの継続評価において、5000 サイクル経過時の容量維持率は、25℃サイクル セルで約78%、45℃サイクルセルで約73%と、 高い数値を示した。また、5000サイクル後においても10CAの高率放電が可能であることを確認した。

- ② 新規負極材料を採用した改善セルは、サイクル 寿命特性、高率放電特性において、従来セルよ りも性能向上が見られた
- ③ 大形化検討として作製した10Ahラミネートセルは、3Ahセルと同様に3000サイクル経過後も良好なサイクル特性、及び、高率放電特性を有することを確認した。
- ④ 10 Ah ラミネートセルを用いた 20 Ah-12.8 V モジュールでは5.0 CA 放電時においても略 20 Ah の放電容量が得られ、優れた放電特性を有していることを確認した。

7. 今後の予定

本研究の成果を基に、寿命、コスト、量産技術などの課題を解決し、産業用途展開に向けた各種性能評価や安全性評価等を進めていく予定である。

8. 謝辞

本研究は、科学技術振興機構の革新技術開発研究 事業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) 阿部英俊, 鈴木智統, 江黒高志, 金村聖志, 獨古薫, 斉藤光正, FB テクニカルニュース, No.63, p38-43, (2007)
- 2) 阿部英俊, 鈴木智統, 江黒高志, 金村聖志, 獨古薫, 斉藤光正, FB テクニカルニュース, No.64, p31-37, (2008)
- 3) 鈴木智統, 阿部英俊, 江黒高志, 金村聖志, 獨古薫, 斉藤光正, FB テクニカルニュース, No.64, p 28-33, (2009)
- 4) 第48回電池討論会要旨集, p 64-65, (2007)
- 5) 第49回電池討論会要旨集, p 81, (2008)
- 6) 第50回電池討論会要旨集, p 124, (2009)

金星探査機 PLANET-C 用リチウムイオン電池の開発(その3)

Development of Satellite for Scientific Purposes PLANET-C Lithium-ion Battery

— Third Report —

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

Abstract

Based on fundamental technologies used in the cell for "HAYABUSA" and for preparation for mounting on the PLANET-C Venus probe scheduled for launch in spring 2010, we modified various performance parameters and developed a revised 23.5Ah class lithium-ion cell. A simulated operation test was performed in PLANET-C provisional operational conditions using Engineer Model cells made for trial preceding evaluation; the validity of adaptability to the mission. A simulated operation test confirmed that the capacity deterioration of the cells in the PLANET-C mission would be suppressed to within the requirement limits. Based on development results, we produced a Fright model cell and performed assessment of durability in mechanical environments, and of safety. Through these assessments, we surveyed whether the developed cell's structure can sufficiently withstand vibrations and impacts occurring during launching of PLANET-C.

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(JAXA)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。

この「はやぶさ」用セル技術をベースに、新たに金星探査機PLANET-C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、23.5 Ah級角形リチウムイオン電池を開発した。

本報では、エンジニアリングモデルセル(以下 EMセルと記す)によるPLANET-Cミッションへ の適合性検証の結果と、フライトモデルセル(以下 FMセルと記す)の特性評価について報告する。

2. PLANET-C 用バッテリーの運用計画

PLANET-C搭載用バッテリーの運用計画を**表1** に示す。

表1 PLANET-C 搭載バッテリーの運用計画 Table.1 Operation plan of battery for PLANET-C

· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·				
	Time (year)	Temperature (°C)	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 or bit	2.0	10	Cycle use	

バッテリーは打上げまで (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。

^{*1} アルカリ電池部

^{*2} 技術開発本部

金星に到着した後、バッテリーは探査機の日陰に応じて電源として使用される(PHASE 3)。2年間の金星周回運用では、探査機の全日照期間を除き、充放電を繰り返すサイクルユースで運用される他、金星周回の全期間において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が前提条件となる。

PLANET-C搭載用電池は、第一報4)で報告した容量設計の結果から、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)である。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ーを2系統搭載する。

3. 運用シミュレーションによる設計の検証

先行評価用として試作した23.5 AhのEMセルを用い、暫定の運用条件で運用シミュレーション試験を実施し、PLANET-Cミッションへの適合性を検証した。 $\mathbf{表}2$ に示す通り、試験時間の短縮を図りミッションを3つのフェーズに分割して運用シミュレーション試験を実施した。また、PHASE 1、PHASE 2のスタンバイユースの期間はリチウムイオン電池の10℃二倍速の容量劣化と温度の経験則を適用して温度加速試験も実施した。

表2 運用シミュレーション試験条件 Table. 2 Simulated operation test conditions

•					
Ph	Test time	Te	st method		
PHASE 1	operating temperature test	1.5 year	25℃	10 % SOC	
Delivery-launch	Temperature accelerated	4.5 month	45℃	off load	
PHASE 2	operating temperature test	2.5 year	10°C	41 % SOC float charge	
Launch-arriving at Venus	Temperature accelerated	7. 5 month	30℃		
PHASE 3 Venus orbit	operating temperature test	2 year		ing after g the Venus	

3.1 PHASE 1 納入~打上げ

打上げまでの地上保管を模擬した運用シミュレーション試験の結果を図1に示す。この期間、バッテリーは特性劣化と過放電を避けるために10%の容

量を充電した状態で保管される。実運用、温度加速 とも予定の1.5年を完了して容量劣化シミュレーションによる予測値を上回る良好な特性を示した。ま た両者の容量劣化の進行はほぼ同様であり、温度加速による先行評価の妥当性も確認できた。

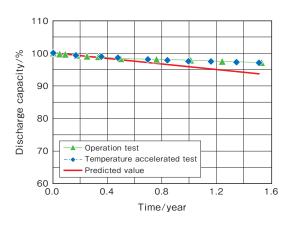


図1 運用シミュレーション試験 PHASE 1 Fig. 1 Simulated operation test PHASE 1

3.2 PHASE 2 打上げ~金星到着

トランスファー期間を模擬した運用シミュレーション試験の結果を図2に示す。セーフホールド容量を保証する最低限の充電状態 (State Of Charge、以下「SOC」と記す) は41%と概算され、10℃環境下で2.5年間、41%SOCを保つ条件でフロート充電しながら試験セルを保管した。

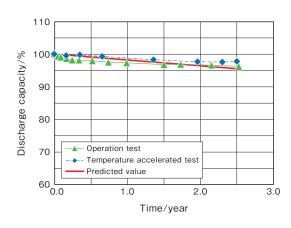


図2 運用シミュレーション試験 PHASE 2 Fig. 2 Simulated operation test PHASE 2

PHASE 1と同様、予定の2.5年を完了して容量 劣化シミュレーションによる予測値を上回る良好な 特性を示した。

金星探査機 PLANET-C 用リチウムイオン電池の開発 (その3)

3.3 PHASE 3 金星周回軌道

金星周回を模擬した運用シミュレーション試験の 結果を図3に示す。この期間は、長い日陰がある軌 道に対応した充放電サイクルと、短い日陰がある軌 道に対応した充放電サイクル、日陰のない、全日照 期間中のスタンバイユース運用のみに対応したフロ ート充電保管の3つの運用の組合せで構成される。

長い日陰の軌道の運用を85%のSOCから所定容量を放電する充放電サイクル(Partial SOC:部分充電、以下「PSOCサイクル」と記す)で、同じく短い日陰の軌道の運用を60%のPSOCサイクルで、全日照期間は探査機のセーフホールド容量を保証する41%SOCを維持するフロート充電保管でそれぞれ模擬し、シミュレーション試験を行った。

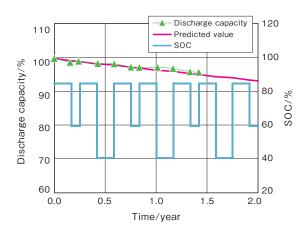


図2 運用シミュレーション試験 PHASE 3 Fig. 3 Simulated operation test PHASE 3

予定される2年間の運用のうち1.5年が経過し、容量劣化シミュレーションによる予測値と合致して容量は推移しており、PLANET-Cミッションへの適合性が期待できる。

3.4 故障モード想定試験

PLANET-C用バッテリーは打上げ後にセルが故障した場合、直列接続中から故障したセルを切り離してミッションを継続できる設計である事から、1セルが故障したモードを想定した試験を実施した。

金星周回での運用を模擬した条件で実施した 85%PSOCサイクル試験の進行状況を図4に示す。 故障モードの試験は直列接続中から1セルを切り離 した分の負荷を増加させて放電している。

金星周回で予定される550サイクルのうち520サイクルを経過し、故障モードの特性は全セル健全時と比較して大きな差はなく、1セル故障ならばミッションを遂行できる目処を得た。

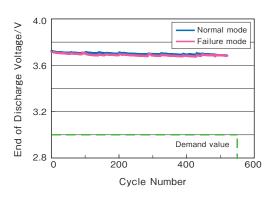


図4 故障モード想定試験 Fig. 4 Failure mode Simulation test

4. PLANET-C 搭載仕様 FM セルの充放電特性

PLANET-C搭載仕様の定格容量 23.5 Ah、質量 当りのエネルギー密度が 107 Wh/kg以上のFM セルを製作した。FM セルの初期充放電特性を図5 に示す。

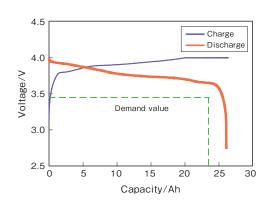


図5 FMセルの初期充放電特性 Fig. 5 Initial charge-discharge characteristics for FM cells

FM セルの初期容量は23.5 Ah以上であり、放電 平均電圧は3.6 V以上である。また、FM セルの質 量 は785 g以下 で あることから、FM セルは $107 \, \text{Wh/kg}$ 以上のエネルギー密度値を有し、全ての 要求性能を達成した。

金星周回での運用を模擬した85%PSOCサイクル

試験の進行状況を図6に示す。昨年度試作したプロトタイプモデルセル(以下PMセルと記す)の同試験50は既に目標の550サイクルを超過して良好な特性を示している。FMセルは200サイクルを経過してPMセルと同様の推移を示しており、スペックを達成する目処を得た。

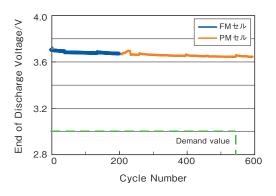


図6 故障モード想定試験 Fig. 6 Failure mode Simulation test

5. PLANET-C 搭載仕様 FM セルの耐機械環 境特性

FMセル構造が探査機打上げ時や、太陽電池パドルの展開時などの振動や衝撃に耐える構造であることを確認するため、JAXA殿の『PLANET-C搭載機器の耐環境性設計基準書(文書No. JERG-2-019-PC)』により定められた要求条件に従い、機械環境試験を実施した。試験項目と試験方法を表3に示す。

表3 FM セルの機械環境試験 Table. 3 Mechanical environmental test of FM cells

rabie. 6 ividendinedi erivireninentar teet eri ivi eene					
Item	Requirement	Test method			
Random vibration test	X, Y axis : maximum 7.4 G Z axis : maximum 12 G	We impressed vibration while discharging the FM cells of 100% SOC at 0.2 CA, and observed the voltage and cell temperature.			
Sinusoidal vibration test	X, Y, Z axis : maximum 20 G	,			
Pyrotechnic shock test	X, Y, Z axis : maximum 500 G	We impressed shock while discharging the FM cells of 100 % SOC at 0.2 CA, and observed the voltage and cell temperature.			

実際の運用と同じ負荷が加わる状況を想定し、全 ての試験を同じセルで実施した。

5.1 ランダム振動試験

ほぼ満充電状態のFMセルを0.2CAの電流で放電させながら最大12Grmsのランダム振動を印加した。ランダム振動印加中の電池特性を図7に示す。

FMセルの放電中の電圧、電流、温度に急激な変化は無く、要求条件を満足していることを確認した。

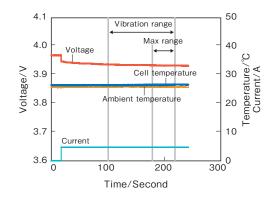


図7 ランダム振動試験 Z軸方向 Fig. 7 Random vibration test Z-axis

5.2 正弦波振動試験

ほぼ満充電状態のFMセルを0.2CAの電流で放電させながら最大20Gの正弦波振動を印加した。振動印加中の電池特性を図8に示す。FMセルの放電中の電圧、電流、温度の急激な変化はなく、要求条件を満足していることを確認した。

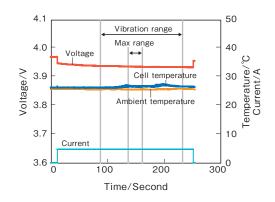


図8 正弦波振動試験 Z軸方向 Fig. 8 Sinusoidal vibration test Z-axis

金星探査機 PLANET-C 用リチウムイオン電池の開発 (その3)

5.3 パイロ衝撃試験

パイロ衝撃試験でFMセルに印加した衝撃の波形を図9に示す。セルに求められる耐衝撃強度は、X軸方向、Y軸方向、Z軸方向の全てにおいて500 Gsrsの衝撃に耐えるものであったが、100-4000 Hzの全域で試験条件を満たすために、最大で800 Gsrs を超える衝撃をセルに印加した。

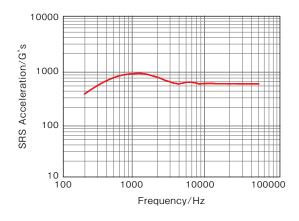


図9 パイロ衝撃試験 衝撃波形データ Fig. 9 The wave of a shock impressed in a pyrotechnic shock test

ほぼ満充電状態のFMセルを0.2CAの電流で放電させながらパイロ衝撃を印加した。衝撃印加中の電池特性を図10に示す。最大で800Gsrsを超える衝撃をFMセルに印加したが、放電中の電圧、電流、温度の急激な変化はなく、要求条件を満足していることを確認した。

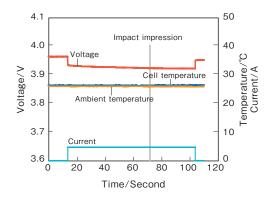


図10 パイロ衝撃試験 Z軸方向 Fig.10 Pyrotechnic shock test Z-axis

5.4 機械環境試験前後の充放電挙動

機械環境試験前後に充放電特性試験を実施し、機械環境試験がセルの充放電特性に与える影響の有無を調査した。充放電試験の結果を表4、図11に示す。試験前後の充放電曲線に明確な変化は観察されず、セルの電池特性は、機械環境試験によるダメージを受けなかったことが確認できた。

表 4 機械環境試験後の容量維持率
Table. 4 Capacity maintenance rate of FM cells after mechanical environmental test

Rate	Capacity maintenance rate
1 CA	99.0 %
0.5CA	99.1 %
0.2CA	99.1 %

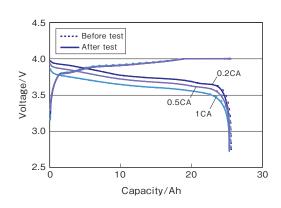


図11 機械環境試験前後の充放電挙動の比較 Fig.11 Charge-discharge behavior before and after mechanical environmental test

6. PLANET-C 搭載仕様 FM セルの安全性評価

FMセルの安全性の評価として過充電試験、及び外部短絡試験を実施した。安全性試験条件並びにその結果を表5に示す。

表5 FM セルの安全性試験 Table.5 Safety evaluation of FM cells

Item	Test method	Result
Overcharge test We charged the PM cells to 200 % of capacity under a 10 °C environment.		Abnormality none
External short circuit test	We short-circuited the electrodes of the PM cells of a completely charged state with a resistance of $30.3 \text{ m}\Omega$ between lines under a stationary environment for 8 h .	Abnormality none

6.1 過充電試験

100%SOCのFMセルを1時間、1CAの定電流で充電し、200%SOCまで過充電した。過充電時のFMセルの電圧、温度特性を図12に示す。試験の結果、破裂、発火、放圧弁作動、熱暴走に至るような急激な温度上昇はなく、FMセルが安全性要求を満足していることを確認した。

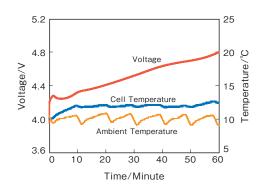


図12 過充電試験 Fig.12 Overcharge test

6.2 外部短絡試験

100%SOCのFMセルを外部回路により8時間、 短絡させた。線間抵抗は作業中の不具合を考慮し 30mΩとした。短絡開始から1時間の電圧、温度特 性を図13に示す。

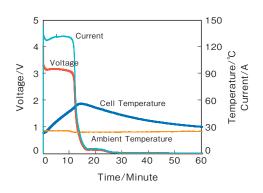


図13 外部短絡試験 Fig.13 External short circuit test

短絡開始後には最大で142.6Aの短絡電流が流れ、比較的大きな温度上昇が発現したが、約14分後に短絡電流は垂下し、これに伴い温度も低下した。8時間、短絡を継続しても発火、破裂、放圧弁作動、熱暴走に至る急激な温度上昇はなく、FMセ

ルが安全性要求を満足していることを確認した。

7. まとめ

EMセルによる運用シミュレーション試験の結果、ミッション中の特性劣化を要求範囲内に抑ることができる目処を得た。

開発成果を元にFMセルを製作した。設計の23.5 Ah/kgの定格容量と107 Wh以上のエネルギー密度を達成し、PLANET-Cミッションを想定したサイクル寿命試験も良好な経過で進行している。機械環境試験の結果、セル故障、異常発熱、電池電圧の異常は発現せず、FMセルがJAXA殿の『PLANET-C搭載機器の耐環境性基準書』に定められた要求条件を満足することを確認した。過充電及び外部短絡試験の結果から、破裂、発火、放圧弁作動、急激な温度上昇等の電池異常は見られず、FMセルが安全性要求を満足していることを確認した。

8. 謝辞

本研究開発は財団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, p64 (2000)
- 4) 大登、大平、山本、井奈福、FBテクニカルニュース, No.64, p 19-25 (2008)
- 5) 大平、大登、山本、井奈福、FB テクニカルニュース, No.65, p 10-15 (2009)

充填板用含水率計オンライン化の基礎検討

Study of Online Moisture Gauge for Plates of Lead Acid Battery.

雨宮 功 *1 上村 智信 *1 丑田 公則 *2 Isao Amemiya Tomonobu Kamimura Kiminori Ushida

Abstract

The moisture gauge of Near-infrared ray(NIR) was developed for pastes of plate for lead acid battery . It found the wave length of 1430nm in unsuitable in the gauge. The accuracy of moisture gauge is high, online measurement in pasting process, it showed available. But the calibration need for each kinds of paste or condition of plate surface. Furthermore, we controlled the oven temperature by feedback from the gauge, it was confirmed to be able to suppress the unevenness of moisture .

1. はじめに

鉛蓄電池用未化成極板は、主に鉛粉(酸化鉛と金属鉛の混合粉)・硫酸・水からなるペーストを鉛を主体とする基板に充填したのち予熱乾燥工程で適度に乾燥させ、高温高湿度雰囲気中の熟成工程を経て製造される。この工程で重要なのは、予熱乾燥後(熟成前)のペーストの含水率である。この含水率によって、鉛粉に含まれる金属鉛粉の酸化発熱反応及び基板表面の酸化の進み具合が変化する。熟成中にこれらの反応が適度に進行しないと、極板のひび割れ・基板からのペースト剥離、ペースト中の金属鉛の残留、乾燥不足状態になり、その後の工程における歩留りの低下、電池性能の低下などといった問題を引き起す。

従来よりペースト練り条件及び予熱乾燥条件等を きめ細かく設定することで、極板品質の安定化に努 めているが、未だ不十分なところがある。そこで、 本検討では独立行政法人理化学研究所の丑田先生の ご協力ご指導の下、近赤外式含水率計を作製し、従 来から用いている絶乾法と比較することで、当該含 水率計の信頼性を検証し、更にオンラインで予熱乾 燥後の極板を計測した。またこの計測値を予熱乾燥

2. 極板中の水分の検出に対する基礎実験

近赤外線を含むハロゲン光を熟成前の極板表面 (及び参照試料として乾燥させた極板表面) に照射 し、分光器でそれぞれの反射スペクトルを測定し た。それぞれのスペクトルから乾燥極板に対する熟 成前極板の吸光度スペクトルを求めた (図1)。

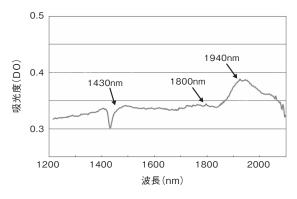


図1 極板吸光度スペクトル Fig.1 Absorbance spectrum of plate

市販の近赤外式含水率計では、吸着水によって吸 光される1430、1940nm付近の波長を含む3波長式 のものがある。しかし、上記結果では1430nmに逆

炉の温度制御回路にフィードバックすることで極板 の含水率を自動で制御するシステムも開発した。

^{*1} 生産技術統括部いわき生産技術部

^{*2} 独立行政法人理化学研究所

吸収ピークとなった。これは、結晶水によっても吸 光されると考えられ、参照試料の方に結晶水が多か ったためと推測される。鉛蓄電池用極板ペーストに は結晶水を含む塩基性硫酸鉛が多量に存在し、ペー ストの状態によってこの結晶性も変化することか ら、1430 nmのピークを用いた含水率計は当該極板 ペーストには向いていないと考えた。そこで本含水 率計測には、波長1940 nm と吸着水の有無に依存し ない1800 nmのそれぞれの吸光度を比較すること で、含水率を見積もることにした。また、オンライ ン計測という点から、分光器では処理速度に問題が あるため、特定波長だけを通す干渉フィルターを用 いた。

3. 含水率計の構成

含水率計の概要を図2に示す。複数の素線をバンドルした光ファイバーを経由して1800、1940 nm それぞれの干渉フィルターを通った反射光は、それぞれの電子冷却型フォトダイオードによって電気信号に置き換わる。電気信号は微弱なため、ノイズ低減に努めた信号増幅回路、及びマイコンによるデジタルフィルター等の演算処理を経て、ディスプレーやメモリー、アナログ、LAN等に外部出力される。

図2に含水率計の概略図を示す。

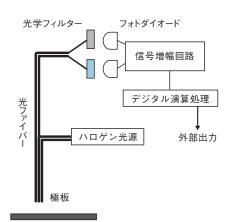


図2 含水率計の概要 Fig. 2 System of moisture gauge

含水率の算出は、両波長の吸光度の差((1)式)と して表される。 含水率∝(1940nm の吸光度) – (1800nm の吸光度)

$$= \text{Log } \frac{I_{1940} - D_0}{I'_{1940} - D_1} - \text{Log } \frac{I_{1800} - D_2}{I'_{1800} - D_3}$$

$$= \text{Log } \frac{I_{1940} - D_0}{I'_{1800} - D_2} - \text{Log } \frac{I'_{1940} - D_1}{I'_{1800} - D_3}$$

$$\approx \frac{I_{1940} - D_0}{I'_{1800} - D_2} \qquad \qquad \Lambda (1)$$

(I は反射光強度、I' は標準試料の反射光又は入射光の強度、 $D_{0\sim3}$ は各ベース値、他添え字は各波長を示す)

(1) 式は、入射光のスペクトル特性が変わらなければ、式変形後の第2項(Log(I'…)) は定数と置き換えられる。マイコン及びプログラムの処理速度を速めるため、また対象となる含水率の幅が狭いため、最後に対数を1次式に近似した。

また、極板の含水率を安定させるために予熱乾燥 炉温度を自動制御させた。これは含水率計と予熱乾燥炉温度制御回路間にインターフェース(図3)を 設け、含水率と計測値の検量線を基に、目標の含水 率と現計測値を比較しながら、適切な予熱乾燥温度 を予熱乾燥炉温度制御回路にフィードバックさせる ものである。



図3 含水率計インターフェース Fig. 3 Moisuture gauge interface

4. 標準試料による検証

熟成前の極板は表面と内部で多少の水分むらが懸念される。そこで、鉛蓄電池用極板ペーストと同組成のものに水を任意に添加し、混錬したものを標準試料とした。試料の表面が乾燥及び結露しない雰囲

充填板用含水率計オンライン化の基礎検討

気で本含水率計による計測を行った(以下、この計 測した結果を計測値、従来の絶乾法による結果を含 水率と呼ぶ)。計測値と含水率の関係を図4に示す。

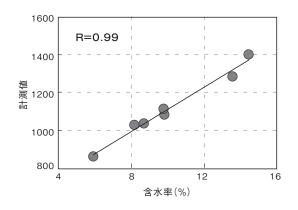


図4 計測値と含水率の相関性(標準試料)

Fig. 4 Correlativity measurement and moisture content (Standard reference)

この結果から、標準試料において含水率と計測値 の相関性は強く、当ペーストにおいて本計測器によ る含水率の計測は可能であることがわかった。

5. インラインでの含水率計測

正極充填及び負極充填工程において本計測器による含水率計測を行った(図5)。極板からの湯気により計測値が変わってしまうため、プローブ端面の防汚も兼ねプローブ周囲からエアを吐出させ湯気を吹き飛ばすようにした。そこで、正極充填工程の予熱乾燥後において、含水率計のプローブを極板が通過するときの信号波形を図6に示す。



図5 正極充填での計測の様子 Fig. 5 Image of measuring

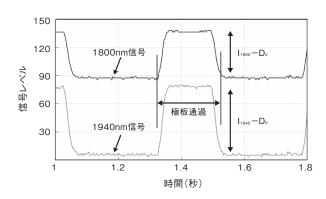


図6 信号波形(正極充填) Fig. 6 Wave form (for pos. pasting process)

極板の検知は信号波形をモニターしながらソフト上でトリガーをかけている。極板がプローブを通過する時間は0.2秒であり、この間に反射光量を複数点サンプリングし、適時にベース信号も読取り、式(1)に従い統計学的処理して計測値を算出した。そこで予熱乾燥温度を変えながら、オンラインで含水率計測及び適時に試料を抜き取り、その含水率の振る舞いを調べた(図7)。ただし、計測値は極板複数枚による移動平均として示す。

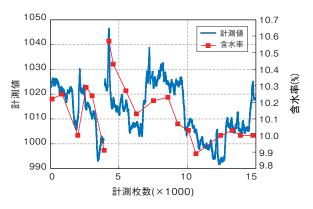


図7 計測値と含水率の振る舞い Fig. 7 Behavior of measurement and moisture content

計測中に極板厚みの異なる数種類の品種が途中で何度か切り替わった。図8に示す含水率と計測値の関係は極板厚みの異なる品種によって層別されることは無く、一つの検量線として相関性を見ることが出来る。しかしこの相関性は標準試料の場合(図4)に比べ低い。これは、対象の含水率の範囲が狭いことや、極板表面と内部で水分むらがあり、予熱乾燥温度を変更してから炉内温度が安定するまでの過渡

期では表面水分量は大きく変化することによる影響 によるものである。

同様に、負極充填工程における相関性の結果も 図9に示す。

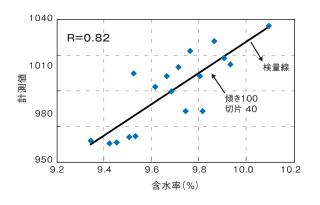


図8 計測値と含水率の相関性(正極板)
Fig. 8 Correlativity measurement and moisture content (Pos. pasting process)

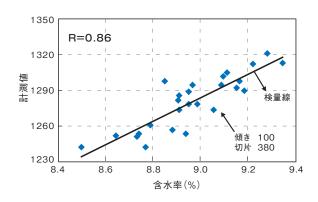


図9 計測値と含水率の相関性(負極板)
Fig. 9 Correlativity measurement and moisture content (Neg. pasting process)

表面にペースト紙が貼ってある負極板でも、検量線が得られた。正極・負極で検量線の切片が異なるのは、ペースト紙の有無及びペーストの組成、乾燥条件が異なるためである。ただし、予熱乾燥前の硫酸による極板の表面処理の有無では検量線のシフトは見られない。

6. 予熱乾燥温度自動制御

負極充填工程で含水率計インターフェースを用いてフィードバックによる予熱乾燥温度自動制御を行った。制御にあたっては、先述の予熱乾燥温度の過

渡期には計測をせず、予熱乾燥温度が安定したら含水率の計測をし、再度目標含水率と比較する、このパターンを繰り返した。そこで従来の含水率のヒストグラムと自動制御による含水率のヒストグラムを図10に示す。

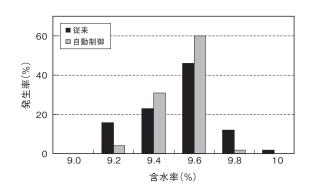


図10 含水率のヒストグラム Fig. 10 Histogram of moisture contents

この自動制御により、含水率のばらつきが抑えられることを確認した。

7. まとめ

以上のことから、

- ・近赤外線による鉛蓄電池極板ペーストの含水率 計測は可能
- ・絶乾法による含水率と本含水率計測値の検量線 はペースト品種及び極板表面状態によってそれ ぞれ必要
- ・フィードバックによる予熱乾燥炉自動制御によって含水率のばらつきは抑えられた。

また本含水率計は、拡散反射による計測であるので、表面に凹凸のある極板等の計測に有効である。図11の様に、試料からのプローブの高さによって、反射光量が変化する。これにより図12のようにプローブの掃引方向に対する極板厚みのむら及び極板反りの検出も可能である。

充填板用含水率計オンライン化の基礎検討

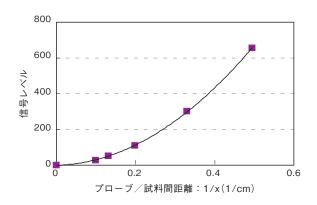


図11 プローブ/試料間距離と信号レベルの関係 Fig.11 Relationship between signal level and probe/sample distance

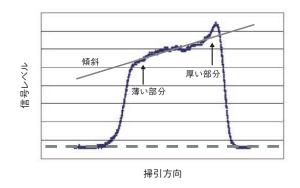


図12 厚みのむらのある極板での信号波形 Fig.12 Wave form of plate with irregular thickness.

また、干渉フィルターは脱着式なので、近赤外線 を吸光する物質であればそれに対応する干渉フィル ターを交換するだけでその物質の濃度計測も可能で ある。

8. 謝辞

本計測器の開発及び試験では、独立行政法人理化 学研究所殿、日本システムエイト株式会社殿の関係 各位に感謝申し上げます。

フルデジタル制御形インバータの開発

Development of Full Digital Control Type Inverter

高橋 清 柳田 佳廣 Kiyoshi Takahashi Yoshihiro Yanagita

Abstract

Our UPS has been well received by our customers, as it enables power supplies for direct current and alternating current loads to be fulfilled with one set of battery. This helps make the overall system, including battery, more compact.

The inverter section of the UPS has been substantially revised, fully digitizing the control. Digitization not only suppresses the fluctuations caused by the aging of components used in analogue circuits and changes in ambient conditions; it also enhances the robustness of control. At the same time, the control circuit has been made more compact.

1. 直流交流無停電電源装置の構成

図1に直流交流無停電電源装置の構成を示す。交流からの電力をコンバータにて直流に変換し、直流負荷に供給するとともに蓄電池に充電する。この直流出力とインバータが接続されており、インバータにて交流に変換し交流負荷に電力を供給する。

停電時は、蓄電池より直流負荷と交流負荷に電力を供給する。また、インバータ故障時等はACスイッチにて商用交流に無瞬断で切り換えるため、信頼性の高い電力供給が可能となっている。

ここで用いられるコンバータは、弊社・DP 2000/ DP 5000 シリーズの直流電源装置で、AC スイッチは サイリスタなどの半導体により構成している。

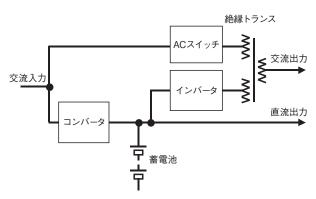


図1 システム構成図 Fig. 1 System outline of uninterrupted power supply for AC and DC output

2. インバータ

2.1 構成

図2に今回開発したインバータ回路のブロック図を示す。

図3は、試作したインバータ基板である。

電力変換素子には、三相インバータ回路用の IGBT モジュールを用いた。IGBT モジュールの Q1・Q2とC1・L1にて昇圧回路を構成し、Q3・Q4・Q5・Q6とL2・C2にてインバータ回路を構成している。

制御に用いるアナログ信号は、直流計測入力および交流計測入力のインターフェイス回路にてレベル変換を行った後、A/D変換器にてデジタル値に変換しDSPコアに入力している。また、IGBTモジュールからの過電流や高温などの警報信号は、デジタルインターフェイス回路でレベル変換をしてDSPコアに入力している。

外部機器とのインターフェイスは、RS 422 準拠のシリアル通信で行っており、上位指令データの受信や計測値・運転状況データの送信を行っている。

^{*} 電源開発部

フルデジタル制御形インバータの開発

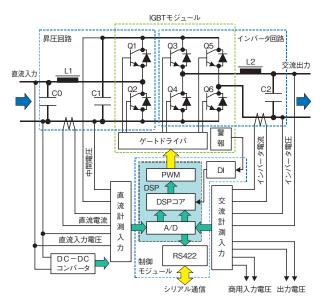


図2 インバータ回路ブロック図 Fig. 2 Block diagram of inverter circuit

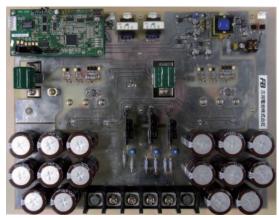


図3 インバータ試作器基板 Fig. 3 Prototype of inverter unit

2.2 制御

制御用DSPの高速化・高性能化は目覚ましく、高速・高精度のA/DコンバータやPWM、シリアル通信機能を内蔵し、100 MIPS 以上の演算性能を有する製品が容易に入手可能である。従来、シーケンスや通信、および昇圧制御とインバータ制御等は個々の回路やCPUで構成していたが、演算速度が大幅に向上したことで、これらの処理を全て取り込むことが可能となった。その結果、信号の絶縁やレベル変換を行うインターフェイス回路と制御回路が単一のDSPで構成することが可能となった。

以下、それぞれの制御について記す。

また、全てのアナログ信号はA/Dコンバータに

よりデジタル化し、指令値はシリアル通信により指 定されるためアナログレベルの制御ではなく、デシ タル制御を行っている。

(1) 昇圧回路の制御

昇圧回路の制御を図4に示す。

定電流制御を基とし、電圧の目標からの差分を 電流指令値として用いている。電流の制御特性が 異なる連続モードと不連続モードとは、リアクト ルの電流をスイッチングに同期してサンプリング することにより、電流の最小値を測定し連続モー ドに達したかを判別している。

連続モードでは、電流の増減が釣り合う PWM 幅を計算より導き、これを中心値として用いることで、高ゲイン化を実現している。

不連続モードでは、電圧目標からの誤差値に PWM幅にダイレクトに反映させることで、極小 負荷時の絞込み、立ち上がりの改善を図っている。

インバータと単一のDSPで制御しているので、インバータ側で計測された負荷値を昇圧回路の指令値に即反映することが可能となり、制御の高速化が実現できる。

チョッパ制御の構成

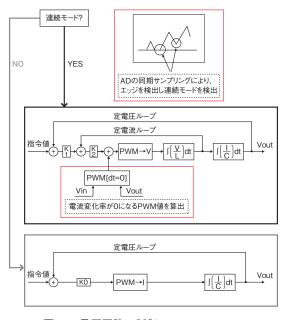


図4 昇圧回路の制御 Fig. 4 Boost converter control scheme

(2) インバータの制御

インバータの制御を図5に示す。

商用との同期制御は、基本波の周波数の抽出と位相差の抽出を分離させた。こうすることで、波形のゆがみやノイズ波形の影響を排除し、基本波にのみ追従することが可能となる。また、従来のゼロクロスより周波数、位相を計測する方法を採らず、検出波形との演算により位相量を算出している。

このことにより耐ノイズ性が向上し、安定した 同期制御となる。

インバータ制御は瞬時波形制御を基とし、定電流ループ、定電圧ループより構成している。

定電流ループをメインとすることで、交流出力 の多段並列化を容易化している。

位相の追従速度もコントロール ゼロクロスを使用しない

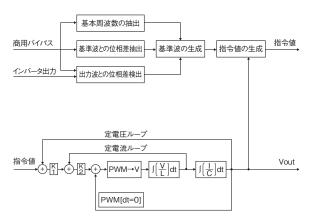
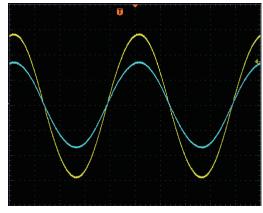


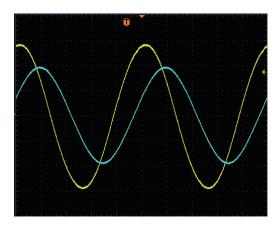
図5 インバータの制御 Fig. 5 Inverter control scheme

2.3 特性

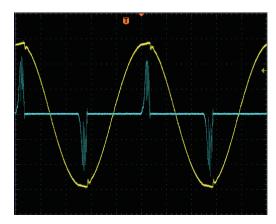
インバータの特性を以下に示す。



抵抗負荷



誘導負荷(力率0.6遅れ)



コンデンサインプット負荷

図6 出力波形

Fig. 6 Waveform of output voltage and current

フルデジタル制御形インバータの開発

3. デジタル制御形インバータを用いた直流交流 無停電電源装置の構成

デジタル制御形インバータを用いた直流交流無停電電源装置の構成例を図7に示す。コンバータ及びインバータはユニットとし、並列接続により容量を増やす構成とした。共通制御回路では、コンバータ、インバータ及びACスイッチの制御を集約して行っている。

表示部には、タッチパネル形のLCDを用い、従来品より容易に取扱いできる仕組みとした。

また、外部インターフェイスとしてUSBメモリが接続可能なUSBホスト機能とイーサネットを設けている。

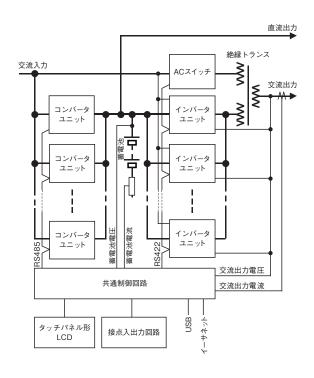


図7 直流交流無停電電源装置のシステム構成図 Fig. 7 System configuration of uninterrupted power supply for AC and DC output

4. まとめ

インバータのフルデジタル制御化により、部品個々の変動等による特性変化を抑えられ、結果的に制御のロバスト性向上を確認できた。更に、従来のユニットに比べ大幅に制御回路の簡素化・小型化を図ることができた。一方、デジタル制御により所定の性能を得るには、ノイズ対策が今まで以上に重要であることを認識した。従来は受動部品などでノイズを低減させる手法を用いていたが、そうすることで制御の高速性・安定性が犠牲となっていた。

今後、電源のデジタル制御に使用可能なDSPの 高性能化・低価格化が進み、コストが厳しい小・中 容量電源への展開が一段と進むものと思われる。こ れらのノウハウを今後の製品へも展開したいと考え る。

なお、開発したインバータユニットを用いた直流 交流無停電電源装置は、2011年度より上市を予定 している。

謝辞:ご指導いただいた首都大学東京大学院 理工学研究科 清水敏久教授、株式会社コスモスウェブ 宇野敦殿・三浦克央殿に感謝します。

参考文献

 TMS 320 F 2809, TMS 320 F 2808, TMS 320 F 2806, TMS 320 F 2802, TMS 320 F 2801, TMS 320 C 2802, TMS 320 C 2801, TMS 320 F 28016, TMS 320 F 28015 Digital Signal Processors Data Manual Texas Instruments

SBA G 0303 の改正 (ベント形据置鉛蓄電池 – 保守・取扱いの技術指針)

The Revision of SBA G 0303

Vented Type Stationary Lead Acid Batteries – Technical Guidance for Maintenance and Handling

柴野 具文* Tomobumi Shibano

2010年度にSBA G 0303「ベント形据置鉛蓄電池 — 保守・取扱いの技術指針」が改正されますので、その改正の趣旨及び概要について解説します。

1. 今回改正の趣旨

今回改正は、見直し改正の時期であることに加え、2006年8月に改正された JIS C 8704-1 「据置鉛蓄電池 一般的要求事項及び試験方法 第一部:ベント形」及びSBA G 0401 「規格票の作成指針」 他関連 SBA 規格との整合を踏まえ、様式・用語の見直し、用語の統一を行いました。

2. 改正の概要

2.1 引用規格

この指針に引用される規格を明記しました。

・JIS C 8704-1 据置鉛蓄電池 一般的要求事項 及び試験方法 第一部: ベント形

·SBA G 0603 蓄電池室に関する設計指針

・SBA R 0302 据置鉛蓄電池陽極鉛部のはく離

現象について

·SBA S 0404 蓄電池用精製水

·SBAS 0405 蓄電池用語

2.2 用語及び定義

この指針がより理解されやすいように、用語及び 定義を追加しました。

追加した用語は、ベント形据置鉛蓄電池、触媒栓 式ベント形据置鉛蓄電池、内部インピーダンス、

* 産業機器生産統括部 産業電池技術部

キュービクル、浮動充電、均等充電、回復充電、補 充電、密閉反応効率になります。

2.3 充電

用語の説明を「用語及び定義」の項に移し、充電の目的及び方法を明確にしました。

2.4 蓄電池の据付け

蓄電池の運搬及び注意事項として1つの項目だった内容について、蓄電池の運搬方法及び注意事項、ボルト・ナットの締付け、その他の注意事項と3つの項目に分けて、表現しました。

2.5 清掃

蓄電池の安全確保のための表示ガイドライン第4版(電池工業会発行)に従い、蓄電池の清掃に使用してはならない溶剤を具体的に明記しました。

2.6 蓄電池の劣化

文中に「定格容量の80%を有していても、期待 寿命を経過しておれば寿命と考え、蓄電池の更新を 行うのが良い」という文面を追加しました。

2.7 新・旧蓄電池の混用

改正前から取り替えの目安の記載はありましたが、判り易くするために、その中の項目について箇条書きにしました。

2.8 触媒栓の使用期間

触媒栓の使用期間は3~5年ですが、改正前は3年を経過するまでは問題があっても交換しなくて良いととれる文面であったため、3年を経過しなくて

SBA G 0303 の改正 (ベント形据置鉛蓄電池 — 保守・取扱いの技術指針)

も問題があるものは交換をしなければならない、という文面に修正しました。

2.9 製品廃棄時の処置

使用済の蓄電池について、マテリアルリサイクル (鉛、プラスチックなどを原材料として再利用する こと)という表現を用いて、資源の節約および環境 の維持、保全を進めていることを表現しました。

また、廃棄物の処理および清掃に関する法律・環 境関係法にそって処理業者に委託することを明記し ました。

3. 懸案事項

本件の指針に使用されているグラフは、補助線等が描かれていないなど、表現・数値が曖昧なものが多くふくまれています。それはベント形据置鉛電池の持つ特性とも言えますが、実際には、データの出処が古く修正が困難であったため、今回の改正ではグラフの様式のみの統一に留まりました。

次回の改正においては、その点も含めた更新ができるように、活動をしていくことが望まれます。

電池工業会リーフレットの紹介

Leaflet of Battery Association of Japan

水野 隆司 Takashi Mizuno

バッテリー充電作業中の爆発を防止するためのリーフレットが電池工業会から発行されましたので、紹介致します。

リーフレットのタイトルは、「バッテリー充電作業中の爆発を防止するために」となっており、充電作業中の爆発を防止するための注意事項と引火爆発の実例をまとめたものです。

一般ユーザーを対象としているため、イラストを 多く使い、分かりやすい内容になっています。

バッテリー充電中は水素ガス (可燃性ガス) が発生しているため、火気 (ショートなどの火花)、静電気に注意する必要があります。

今後も電池工業会では、正しい取り扱いをまとめ た啓発リーフレットを展開していきます。



リーフレット (表面)



リーフレット (中面)

^{*} 自動車電池生産統括部 技術部

清水建設技術研究所にてウルトラバッテリーを用いた スマートグリッド制御の実証試験を開始

Introduction of the UltraBattery to the Smart Grid Energy Management Demonstration

東京都で「温室効果ガス排出総量削減義務と排出 量取引制度」が開始されるなどCO2排出規制が強ま る中、自然エネルギーが注目されています。しかし、 大規模な太陽光発電や風力発電の出力変動が商用系 統の周波数など電力品質に与える影響が懸念されて います。その対策として、スマートグリッドが検討 されており、蓄電装置は変動に追従して需給調整を 可能とする設備として期待されています。

この度、清水建設株式会社殿の技術研究所において、 CO_2 削減と快適性の両立を目指した"スマートビル"実証施設が完成し、蓄電装置としてウルトラバッテリーUB 500 が採用されました。2010 年 10 月より、スマートグリッド制御の実証試験を開始しています。

本施設では、蓄電池は太陽光発電の出力や負荷の変動の平準化を担っており、契約電力削減効果を見込んでいます。従来の鉛蓄電池と比べて、ウルトラバッテリーは出力変動に応じた急速充放電に対応でき、また、PSOC (Partial State of Charge) 運用における負極活物質サルフェーションを抑制できるため、蓄電池の長寿命化が期待できます。

また電池毎に弊社製品である蓄電池診断装置 (BCW) を設置し、蓄電池状態の常時オンラインモニタリングを行っております。これにより、保守点検の省力化、信頼性向上を図りたいと考えております。

UB 500 蓄電池諸元

型式	UB 500	
定格容量(10 HR)	500 Ah	
公称電圧	2 V	
質量	約35.5kg	
寸法	502 mm × 167 mm × 160 mm	

モジュールの概要

電池	UB 500 × 163 直列 (326 V、500 Ah/ 10 HR)
蓄電池容量	163 kWh (10 HR)
最大放電電流	0.5 CA (250 A)
最大充電電流	0.3CA (150A)



UB 500 蓄電池外観



UB 500 × 163 外観 (前面パネル外した状態)

(技術開発本部 開発第一部 吉田英明)

アルカリ電池部品:中国輸出の小名浜港利用

Alkaline Storage Battery Components: Using Onahama Port for Exports to China

1. 背景

国土交通省発表の港湾整備における投資の重点化 (重点港湾)政策に対して、福島県では小名浜港が 選ばれました。小名浜港では、現在港内の人口島に 5万トンクラスの船が着岸可能な岸壁の整備事業を 進めています。2014年度の供用開始後は、第2、第 3の岸壁整備の計画もあり、今後の地域(いわき市) 経済発展が期待されています。

地元の小名浜港利用を促進するにあたりメリット とデメリットについての調査を実施しました。

弊社では、中華人民共和国(中国)の青島にある 亞通達鉄路有限公司(亜通達)とメンテナンス性を 向上させた鉄道車両用蓄電池の技術援助契約を締結 しています。従来はその部品を弊社いわき事業所 (福島県)から横浜港まで陸送し中国に輸出していましたが、地元小名浜港を利用する事により、国内 輸送費のコストダウンが可能となりました。また、 デメリットとして船便の運送日数がかかる事でしたが、亞通達との調整により、運送リードタイムを加味した発注とすることで合意し、デメリットを解決 させました。更に、コンテナの積載効率をUPさせるために梱包材の見直しも実施し、従来比約1.5倍 の積載量が可能となりました。

2. まとめ

今後も地元港湾を積極的に利用し、地域社会に貢献していけるように進めます。







(アルカリ電池部 鈴木孝光・石崎勝美)

「はやぶさ」地球帰還成功! 「あかつき」・「イカロス」打上げ成功!

Asteroid Explorer "HAYABUSA" Returned to the Earth. "AKATSUKI" and "IKAROS" were Launched

1. 「はやぶさ」の地球帰還と軌跡

宇宙航空研究開発機構の小惑星探査用工学実験衛星「はやぶさ」が、2010年6月13日、数々の危機を 乗越えて奇跡的な地球帰還を果たしました。

この「はやぶさ」には、弊社が世界で初めて開発した衛星専用リチウムイオン電池が搭載され、「はやぶさ」の打上げ、地球スウィングバイ、「イトカワ」へのタッチダウン、「イトカワ」の観察、セーフホールドなどの主要なオペレーションの他、様々な搭載機器のバックアップ電源として長期に渡り運用されました。

バッテリは「イトカワ」でのサンプル採取後に起きたトラブルによって一部のセルがダメージを受けました。しかし、サンプル採取容器の蓋閉め作業にバッテリの電力が必要であったため、ダメージを受けたセルを含んだまま残りの正常なセルを使うという大変厳しい条件をクリアし、無事作業を完了させることができました。

このサンプル採取カプセルを分離した後、「はや ぶさ」は大気圏に突入して7年にわたる長い航海を 終えました。「イトカワ」の土壌サンプルが収納され ている可能性のあるカプセルは無事回収され、現 在、詳細な調査が進められています。

2. 「あかつき」と「イカロス」の打上げ成功

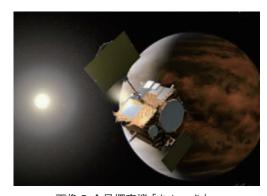
「はやぶさ」の帰還に先立ち、2010年5月21日、宇宙航空研究開発機構の金星探査機「あかつき」が種子島宇宙センターよりH-ⅡAロケットによって打上げられ、金星へ向かう軌道に投入されました。

「あかつき」には「はやぶさ」用バッテリの開発で培った技術をベースに、高容量、長寿命化を果たした弊社の改良型衛星専用リチウムイオンバッテリが搭載されました。「あかつき」が金星へ到着した後は、搭載機器の電源として、ミッション完了まで運用される予定です。

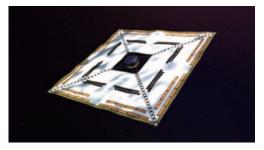
また、小型ソーラー電力セイル実証機「イカロス」 も同時に打上げられ、弊社が開発した衛星専用ニッケル・水素吸蔵合金電池が搭載され、ソーラーセイル 展開に成功し、順調に実証航行が継続されています。



画像 1 小惑星探査機「はやぶさ」の地球帰還 (画像提供 池下章裕殿)



画像2 金星探査機「あかつき」 (画像提供 池下章裕殿)



画像3 小型ソーラー電力セイル実証機「イカロス」 (画像提供 宇宙航空研究開発機構殿)

(アルカリ電池 大登裕樹)

地域の学校教育支援活動への参画

Engineering Support Activity for the Technical College in Our City

弊社いわき事業所近郊にある福島工業高等専門学校(福島県いわき市)では、上級生が得意とする設計製図やモノづくり体験を下級生に指導し、全学生が協力したモノづくりの実現を目指して、『異学年協働によるループ型創造性実践教育』が2009年度から3年計画で始動しました。このプログラムは、先ず機械工学科の2年生が同5年生と討論したうえで「市民に役立つモノづくり」の企画をいくつか作成し、次にこの企画を基に5年生が3次元CADなどを用いて製品設計を行い、最終的に2年生が次年度進級時(3年生)に、設計図に基づいて実際にモノづくりを行なうというものです。弊社は、この教育プログラムに技術者の派遣という形で参加をしました。

弊社では、製品設計に積極的に三次元CADを使用しており、本誌に過去掲載されたようなCAE (Computer Aided Engineering)技術と併せて、設計の効率化と品質向上に多くの成果を上げてきました。また、弊社で用いている3次元CADと、同校の教育に使用しているCADが同じであることもあり、CADの操作方法などを学生のみなさんに伝えることができればと、今回のプログラムに参加させていただきました。

プログラムでは、先ず設計作業に入る前に、5年生を対象として3次元CADの実践的な操作方法の講習会を開催しました。その後、各設計グループに分かれて、3次元CADを利用したアイデアの可視化や共有化の方法、更に簡易的な強度計算や機構解析などのCAD機能の活用方法などを必要に応じて指導しました。更に、弊社の実際の設計現場で蓄積された設計技術に基づいて、部品設計からアセンブリの作成方法、図面化方法などについてアドバイスを行ないました。

初めのうちは慣れない作業に戸惑っていた学生 も、CADの機能や設計のコツを一度教えると直ぐ に吸収し、自らのアイデアを自由にCADのディス プレイ上に作れるようになりました。出来上がった 設計図は、同学科の全学生の前で発表され、次年度 の3年生へと製作が引き継がれました。今回のプロ グラムに参加して、学生の自由な発想に触れ、新鮮 な感動を味わうことができました。今後もモノづく りの重要さや楽しさを次世代に伝えるため、地域の 一企業として支援を続けていきたいと思います。



CAD 講習会の様子



各グループでの設計作業の様子

(技術開発本部 評価センター 飯塚博幸、齋田耕作)

LYDEN シリーズ (配送車・トラック専用バッテリー) のリニューアル

Renewal of LYDEN Series Battery for Trucks and Delivery Vans

近年、配送車やトラックは、環境対応のため、配送作業中はエンジンを停止させる傾向にあります。 停止時間が増すことにより、電池への充電時間が少なくなり、負極活物質の劣化が促進されるため、短い時間で効率よく充電出来る充電受入性の高い電池が求められています。

それらの市場ニーズに応えるため、LYDENシリーズの配送車・トラック専用バッテリーをリニューアルし、新発売いたしました。

1. 商品名

TTX-5/5L (85D26R/L) TTX-7/7L (105D31R/L) ≪2機種4タイプ≫

2. 商品特長

①充電受入性向上

低抵抗ポリエチレンセパレーターの採用、及び 電解液比重の最適化により充電受入性が約 30%向上しました(弊社従来製品比)。

②長寿命化の実現

充電受入性向上による負極サルフェーション抑制、電解液比重の最適化による正極格子腐食抑制により約1.4倍の長寿命を実現しました(弊社従来製品比)。

③メンテナンスの軽減

従来品と比較し、液減りが少なくメンテナンス性が大幅に向上し、液補充作業の軽減・省資源化に寄与します。

④安全性の向上

防爆フィルター付き液口栓を採用したことで、 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. 販路

専業店、電装店、修理工場、SS等

4. 製品補償

18ヶ月または10万km(いずれか早い時まで)

5. 発売日

2010年6月1日

6. 外観写真



TTX-5 (85 D 26 R)



TTX-7 (105 D 31 R)

(自動車電池営業統括部 市販営業部)

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」

Long Life VRLA FCP-1000 Type for Cycle Service

CO₂削減に絡む地球環境問題やエネルギー安全保障に対応するため、世界各国で太陽光、風力をはじめとする再生可能エネルギーが導入されつつありますが、これら導入には、例えば、太陽光では気象条件で出力が変動する太陽光発電エネルギーを大量に電力系統へ連系すると、太陽光発電からの逆潮流による配電網における電圧上昇、系統全体へ流れる余剰電力の発生、また周波数調整力確保などの問題があり、これらを解消すべき手段として、蓄電池の導入が不可欠となりつつあります。

このような背景から、弊社においても、繰り返し使用できるサイクル特性を確保することは勿論のこと、上記課題に対応できるよう次の特長を有した電池を開発しました。現在のSLM形蓄電池が、太陽光エネルギーを蓄電できる専用蓄電池であるのに対し、今回開発しました新型蓄電池「サイクルユース専用FCP-1000形」の長寿命形制御弁式据置鉛蓄電池は、これらの太陽光対応の他、新たにピークカット・ピークシフト対応蓄電システム、風力併設蓄電システムなど、幅広い用途での対応が可能となります。また、弊社独自の状態監視装置(Battery Condition Watcher)を装着することで、フロートユースの蓄電池同様に、電圧、内部抵抗、温度を常時、モニタリングすることが可能となります。

【主な特長】

●充電受入れ性向上・部分充電状態 (PSOC) 対応

負極に新添加剤を採用し導電性を高めるとともに、その他にも新添加剤を採用することで、放電で生成した硫酸鉛を充電で活物質に戻り易くし、従来のサイクルユースの蓄電池に比べ、PSOC状態でも使用可能なように、充電受入れ性を改善しました。

●長寿命化 (3000 cycles 以上*)

永年、弊社で培った高耐食性合金を正極格子に用

い、活物質の軟化抑制として活物質自体の高密度化 を図り、活物質内で、ある種の結晶を成長させ軟化 を抑制する添加剤を採用し、耐久性を上げました。

FCP-1000 形は、弊社技術の積み上げによってサイクル性能を大幅に向上させたサイクルユース専用 鉛蓄電池です。

※弊社推奨条件による

【単電池仕様】

形式	FCP-1000
電圧	2 V
定格容量	1000 Ah/ 10 hR
電力量	2000 Wh
寸法	508 mm(H) [max.] × 303(W) × 172(D)
質量	約75 kg
質量エネルギー密度	27 Wh/kg
体積エネルギー密度	79 Wh/I
期待サイクル寿命	3000 cycles 以上

【組電池一例】



(産業機器生産統括部 産業電池技術部)

小型 100 V 系スイッチング電源ユニットの紹介

The Miniaturization 100V Switching Power Unit

近年、地球環境問題が、人類最重要の課題とも言われる中、地球温暖化防止のための省エネルギー、環境負荷低減のための製品の小型軽量化は、企業の責務となっています。

従来より通信用電源に使用されるスイッチング電源ユニットは、市場のニーズによって小型軽量化、高効率化を進めてきましたが、この度、機器用電源に使用される100V系スイッチング電源ユニットにおきましても小型・軽量化並びに高効率化を実現した製品を開発いたしました。

従来品と比較して、次に示す特長があります。

【特長】

●小型化

従来品と比較して36%の小型化を実現。 装置本体の奥行寸法を従来の800mm (min)から600mm (min)にすることが可能になりました。

- ●軽量化 従来品と比較して29%の軽量化を実現。
- ●高効率化 従来品と比較して2%の高効率化を実現。
- ●従来型ユニットとの互換 互換用アダプタを接続することによって、従来型 ユニットとの互換を可能としました。

新旧ユニットの比較

		従来型ユニット	新型ユニット	比較
定格入力		AC 200 V 50 / 60 Hz 3 φ	同左	
入力力率	ž	0.98以上	同左	
定格出力	J	DC 120 . 4 V 50 A	同左	
効率(%))	85以上	87以上	2%向上
	幅	420	420	
寸法(mm)	奥行	600	450	36 % 小型化
	高さ	175	150	
質量(kg)		29.5	21	29 % 軽量化

新旧ユニットの外観



(産業機器生産統括部 電源生産部)

// 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	〒103-0001	東京都中央区日本橋小伝馬町9-10 (小伝馬町ビル3F)	TEL.03-6807-2762
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	〒980-0821	仙台市青葉区春日町7-19(仙台エフビービル)	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	₹760-0017	高松市番町5-9-11 (高松エフビービル)	TEL.087-833-5771
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/