ISSN 1345-8426







FBテクニカルニュース No.65号

2009年(平成21年)11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 渡壁 雄一
 編 集 委 員 尾崎 正則、加納 哲也、黒崎 豊、井奈福 浩之、
 水野 隆司、栃窪 和弘、米本 俊郎

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

卷頭言

報文

技術解説

JISC 8702(小形制御弁式鉛蓄電		47
小形電動車用鉛蓄電池に関する打	技術指針 改正 (SBAG 0806)	49
小形電動車用制御弁式鉛蓄電池	改正 (SBA S 0804)	50

トピックス

東日本旅客鉄道 山形新幹線「つばさ」にMTシリーズ搭載	52
2008 パシフィコ横浜「国際航空宇宙展」に出展	53
市販向け自動車用バッテリーの環境調和製品認定について	54
キャパシタハイブリッド型鉛蓄電池「ウルトラバッテリー」、電気化学会「技術賞・棚橋賞」 受賞	55

新商品紹介

列車防護無線用アルカリ蓄電池の紹介.	
--------------------	--

製品紹介

サイリスタ/SW式整流器共用操作表示パネルの紹介......57

FB Technical News

Contents

Opening Remarks Microstructure of Ba Added Pb-Ca-Sn Alloy1
Technical Papers
Development of Satellite for Scientific Purposes PLANET-C Lithium-Ion Battery -2nd Report-
Development of Automotive Battery for Short Distance Run Delivery Car
Development of Long-Life VRLA Battery and Application to Battery Energy Storage System for Wind Power
Generator
Hiromasa Noguchi, Tohru Mangahara, Jun Furukawa22
Study of Lithium-Iron Phosphate Cathode Prepared by Aqueous Paste Process for Lithium-Ion Battery
–3rd Report–
Tomonori Suzuki, Hidetoshi Abe, Takashi Eguro, Kiyoshi Kanamura, Kaoru Dokko, Mitsumasa Saito
Evaluation of Lithium-Iron Phosphate as a Cathode Active Material for Lithium-Ion Secondary Cell
with New Method
Hidetoshi Abe, Tomonori Suzuki, Takashi Eguro, Kiyoshi Kanamura, Kaoru Dokko, Mitsumasa Saito
Development of a Noise-Immune Battery Conditioner Watcher for Mono-Block Batteries "BCW8"

Technological Analysis

The Revision of JIS C 8702 Small-Sized Valve Regulated Lead-Acid Batteries	47
Technical Guide for Small Sized Lead Acid Traction Batteries	49
Small Sized Valve Regulated Lead Acid Traction Batteries	50

Topics

MT Series is Carried in Shinkansen "Thubasa" of East Japan Railway Company	52
Participated in "Japan Aerospace 2008" at Pacifico Yokohama	53
Automotive Battery for Replacement Market, Authorized as Environment-Friendly Product	
by Furukawa Electric Industrial Group	54
"Development of the UltraBattery" Won 2009 Technical Award of the Electrochemical Society of Japan	55

New Products

The Alkaline Battery for Train Protection Wir	eless
---	-------

Products

Introduction of Thyristor / SW Rectifi	iers Common Operation Display Panel	
--	-------------------------------------	--

Ba 添加 Pb-Ca-Sn 合金の微細組織

Microstructure of Ba Added Pb-Ca-Sn Alloy

いわき明星大学 科学技術学部 システムデザイン工学科 教授 安野 拓也 Takuya Yasuno



Abstract

Ba added Pb-Ca-Sn alloy for positive grids have excellent mechanical properties, superior durability for corrosion and growth. It is generally known that the mechanical property of metallic material depends on a microstructure. However, there seems to be few the detailed report of relation of microstructure and mechanical property on Ba added Pb-Ca-Sn alloy. This review explains strengthening mechanism and recrystallization behavior in rolling on Ba added Pb-Ca-Sn alloy through microstructure observation.

1. はじめに

現在、自動車業界では、車の動力性能、快適性の 向上と排気ガス削減の実現のためハイブリットカー が普及するなど、多くの新システムが提案されてお り、自動車用鉛蓄電池の電気負荷は増加している。 さらに、エンジンルーム内の機器の緻密な搭載によ り、鉛蓄電池の使用環境は高温化する傾向にある。 これらのことが原因となり、従来のPb-Ca-Sn 系合 金を用いた正極格子では、腐食が進み易く、腐食生 成物の引張応力に起因するクリープ現象であるグロ ースが問題となっている。そこで、これらの問題を 解決するために、鉛電極板には、より高い耐腐食特 性や耐クリープ特性が求められている。この鉛電極 板の機械的特性の改善のために、Ca や Ag などの 様々な合金元素の添加が試みられてきたが、グロー スやリサイクル面での問題が残されている。これら の問題を解決するため、現在では新しい添加元素と して Ba が用いられ、優れた機械的特性を示し、耐 クリープ特性、耐食性、リサイクル性について良好 な結果が得られている^{1),2)}。

これまでに Pb-Ca 系や Pb-Ca-Sn 系合金の金属学 的な強化機構に関する研究は多く行われており^{3),4)}、 Pb-Ca 系合金では Pb₃Ca が不連続析出し、また、 Pb-Ca-Sn 系合金では主に Sn₃Ca が不連続および連 続析出することが判明している。そして、Sn₃Ca は、Pb₃Ca と比較して Pb 格子とのミスフィットが 大きいため、より高い機械的強度が得られるとされ ている。しかしながら、先に述べた Ba を添加した Pb-Ca-Sn 系合金の強化機構については、これまで にほとんど報告されていない。

また、Ba添加 Pb-Ca-Sn 合金の電極基板への実用 化において、生産性向上のために従来の鋳造方式の 基板製造法に代えて、圧延シートをエキスパンド加

著者略歴

安野 拓也

1965年福島県いわき市生まれ。1994年3月東京農工大学大学院工学研 究科機械システム工学専攻博士後期課程修了、工学博士。文部省宇宙科 学研究所宇宙輸送研究系高強度材料工学部門研究員、東京農工大学工 学部助手を経て、2002年4月いわき明星大学理工学部助教授、現在い わき明星大学科学技術学部教授。日本機械学会、日本宇宙航空学会、粉 体粉末冶金協会、日本鉄鋼協会、日本金属学会、アメリカ材料学会(TMS) 会員。主として飛翔体用先端材料の組織制御による高強度・高靭性化の 研究に従事。

Ba 添加 Pb-Ca-Sn 合金の微細組織

工する手法が検討されている。この手法では、生産 性が高く、軽量な電極板の製造が可能である。しか しながら、Pb-Ca-Sn 合金に圧延を加えると、時効、 過時効、再結晶が競争的に生じるため^{5).6)}、腐食量 が増加し、グロース問題が発生し、機械的特性の低 下が懸念されている。

これらの Ba 添加による機械的特性の改善や圧延 による特性の変化は、その微細組織に起因してい ることが予想される。これまでに、著者らは、Ba 添加 Pb-Ca-Sn 合金の微細組織を詳細に観察し、そ の強化機構と圧延による再結晶挙動を報告してき た^{7),8)}。本稿では、電子顕微鏡を用いた微細組織観 察により得られたデータから、現状で解釈可能な Ba 添加 Pb-Ca-Sn 合金の強化機構と圧延による特性 変化の原因を解説する。

2. TEM 観察による強化機構の検討

2.1 TEM 観察用試料

TEM 観察では、Ba 添加 Pb-Ca-Sn 合金とベース材 である Pb-Ca-Sn 合金、さらに比較材として Ag・Ba 添加 Pb-Ca-Sn 合金を準備した。これらの試料は、ス テンレス製るつぼを用いて大気中 773K で溶解後、 423K に加熱した鉄製鋳型を用いて短冊状に鋳造した ものである。これらの試料において、鋳造まま材、 393K 時効処理材、引張試験片の破断部の3種類につ いて TEM 観察を行った。

TEM 観察には、薄膜試料と抽出レプリカ試料を準備した。試料作製方法として、エメリー紙による手研磨とバフ研磨により厚さを 0.05mm 以下とし、次いで高エネルギーイオン加工機により 0.01mm 以下の 薄膜とし、これにイオンミーリングにより中心部に 穴を開けて薄膜試料とした。また、エメリー紙によ る手研磨とバフ研磨を行った後に、表面を腐食させ、 カーボンレプリカ膜を蒸着し、化学研磨により表面 からレプリカ膜を剥離させ、溶媒中でシートメッシ ユ上に膜をすくい取り、抽出レプリカ試料とした。

使用した電子顕微鏡は、PHILIPS 社製 TECNAI30s であり、加速電圧は 200 ~ 300kV とし、観察では 試料への電子線によるダメージを考慮し、主に高角 度散乱暗視野(HAADF) – STEM 法を用いた。さ らに、EDSによる元素分析も行った。また、電子 線による試料の加熱を防ぐため試料ホルダーは冷却 ホルダーを使用した。

2.2 抽出レプリカによる析出物の観察

まず、Ba 添加 Pb-Ca-Sn 合金とベース合金の鋳造ま ま材について、抽出レプリカ試料による析出物の析出 形態の観察を行った。図1に鋳造ままのベース合金の 析出形態を示す。図1より、カーボンレプリカ膜のマ イクログリッド像のみ観察され、析出物は確認できな い。図2は、鋳造ままの Ba 添加 Pb-Ca-Sn 合金の観察 結果である。図2より、均一に分散した微細な析出物 が観察された。つまり、Ba 添加 Pb-Ca-Sn 合金は鋳造 時の冷却過程において析出物が析出すると考えられ、 この析出物による析出強化により鋳造ままの状態で良 好な機械的特性が得られるものと推察できる。



図 1 Fig.1

ベース合金の TEM 観察写真(抽出レプリカ) TEM photograph of microstructure in Pb-Ca-Sn alloy by extraction replica technique.



図 2 Ba 添加 Pb-Ca-Sn 合金の TEM 観察写真(抽出レ プリカ)

Fig.2 TEM photograph of microstructure in Ba added Pb-Ca-Sn alloy by extraction replica technique. 次に、Ba添加 Pb-Ca-Sn 合金の抽出レプリカ試料を 用いて、析出物の EDS による元素分析を行った。抽 出レプリカ試料は、薄膜試料と比較して、母相を構成 している元素の影響が少なく、析出物を選択的に抽 出できるため EDS による元素分析には適当であると 考えられている。図3に析出物の HAADF-STEM 像 と EDS 分析結果を示す。EDS では、HAADF-STEM 像中に矢印で示した析出物について元素分析を行っ た。図3の EDS スペクトラム中の矢印で示したよう に析出物は Pb、Ca、Sn に加えて Ba を含んでおり、 Baが析出物の構成元素であることが明らかである。 現状では、これらの析出物の詳細な構造や組成が判 明していないが、Baの添加により Ba を構成元素と する析出物が均一かつ微細に析出することで優れた 機械的特性を有すると言えそうである。



- 図 3 Ba 添加 Pb-Ca-Sn 合金の EDS 分析結果(抽出レ プリカ) Fig.3 EDS analysis of Ba added Pb-Ca-Sn alloy by
- extraction replica technique.

2.3 薄膜試料による微細組織の観察

ベース合金と Ba 添加 Pb-Ca-Sn 合金、さらに Ag・ Ba 添加 Pb-Ca-Sn 合金の鋳造まま材について、薄膜 試料による微細組織の観察を行った。図4は、鋳造 ままのベース合金の薄膜試料による微細組織を示し ている。抽出レプリカと同様に粒内には析出物は観 察されない。図5に、Ba 添加 Pb-Ca-Sn 合金の微細 組織を示す。図5より、球状に近い析出物が均一に 析出していることがわかる。さらに、図6に、Ag・ Ba 添加 Pb-Ca-Sn 合金の微細組織を示す。一部の等 厚干渉稿上にわずかに析出物が観察できる。



図 4 ベース合金の TEM 観察写真(薄膜) Fig.4 TEM photograph of microstructure in Pb-Ca-Sn alloy by thin film method.



図 5 Ba 添加 Pb-Ca-Sn 合金の TEM 観察写真(薄膜) Fig.5 TEM photograph of microstructure in Ba added Pb-Ca-Sn alloy by thin film method.



図 6 Ag・Ba 添加 Pb-Ca-Sn 合金の TEM 観察写真 (薄膜) Fig.6 TEM photograph of microstructure in Ag・Ba added Pb-Ca-Sn alloy by thin film method.

次に、393K時効処理材の薄膜試料による微細組 織の観察結果を示す。図7は、時効処理後のベース 合金の微細組織を示している。図7の(a)は結晶粒 内、(b)は結晶粒界付近の微細組織である。図7より、

券頭言

Ba 添加 Pb-Ca-Sn 合金の微細組織

ベース合金では、393K での時効処理を施しても(a) の結晶粒内には析出物は認められなかった。しかし、 (b)の結晶粒界付近では、粒界に沿って梨地状の析 出物が確認された。これは不連続析出物であり、パ ーライト状のノジュールが形成された粒界反応型析 出と推察される。Al 合金の応力腐食割れのように粒 界析出は、合金の機械的性質を低下させる場合が多 いと考えられている。図8に、Ba添加Pb-Ca-Sn合 金の時効後の微細組織を示す。均一に分散した粗大 な析出物と微細な析出物が観察された。粗大な析出 物は、鋳造時に析出した析出物が更なる時効処理に より過時効状態となり成長し、微細な析出物は 393K の時効処理によって析出したものと考えられる。図 9は、Ag·Ba 添加 Pb-Ca-Sn 合金の時効後の微細組 織を示している。図9より、球状の析出物がわずか に均一に分散しているのが確認できる。

以上の薄膜試料による観察から、Baの添加は析出 物の生成を促進するとともに、析出形態にも影響を 与えることが判明した。



図 7 ベース合金の時効後の TEM 観察写真(薄膜) Fig.7 TEM photographs of microstructure in Pb-Ca-Sn alloy after aged at 373K by thin film method.



図 8 Ba 添加 Pb-Ca-Sn 合金の時効後の TEM 観察写真 (薄膜)

Fig.8 TEM photograph of microstructure in Ba added Pb-Ca-Sn alloy after aged at 373K by thin film method.



- 図 9 Ag・Ba 添加 Pb-Ca-Sn 合金の時効後の TEM 観察 写真(薄膜)
- Fig.9 TEM photograph of microstructure in Ag Ba added Pb-Ca-Sn alloy after aged at 373K by thin film method.

2.4 引張試験片の破断部の微細組織

ひずみの導入による微細組織の変化を調査するため に、393K、10.8ksの時効処理を施した引張試験片の破 断部から薄膜試料を作製し、微細組織観察を行った。 図 10 は、ベース合金の破断後の微細組織である。図 10 の(a)より、ベース合金ではマトリックス中に転 位はほとんど確認されず、わずかに孤立した転位が見 られた。また、(b)より、粒界が拡がって見られ、こ れは転位が吸い込まれたために粒界の方位差が拡大し たためであり、この写真は転位が粒界に吸い込まれる 瞬間を撮影したものである。このように、ベース合金 では析出物による分散強化がほとんど機能しないため 転位が容易に移動してしまいクリープ特性に劣ると考 えられる。また、転位が移動し結晶粒界で消滅するた めに粒界の方位差が増加し、大きなミスフィットが生 じ、粒界での耐食性も低下すると思われる。



図 10 ベース合金の破断後の TEM 観察写真(薄膜) Fig.10 TEM photographs of microstructure in Pb-Ca-Sn alloy after tensile deformation by thin film method.

図 11 は、Ba 添加 Pb-Ca-Sn 合金の破断部の転位組 織である。(a)より、図中の矢印で示した析出物に 転位の移動が妨げられタングルを形成していること がわかる。さらに、タングルを形成している転位に 他の転位が絡み合って結晶粒内に均一に分散してい るのが確認できる。また、(b) では、結晶粒内に均 ーに分散した転位が見られる。これらはマトリック スに分散した微細な析出物による転位のピン止め効 果が有効に機能したためであり、本合金が典型的な 分散強化型合金であることを裏付けている。さらに、 図 12 に、Ag·Ba 添加 Pb-Ca-Sn 合金の変形後の微 細組織を示す。図12より、結晶粒内に転位によるセ ル組織の形成が確認できる。これは、転位組織があ る程度回復したためであり、転位が析出物をせん断 して移動したことによるものと考えられる。つまり、 Ag·Ba添加Pb-Ca-Sn 合金も分散強化型合金であるが、 そのピン止め効果は Ba 添加 Pb-Ca-Sn 合金のそれよ りも小さいと思われる。

以上より、Ba 添加 Pb-Ca-Sn 合金は Ba 系の析出物 が均一で微細に分散し転位の運動を妨げる典型的な 分散強化型合金であり、この分散強化により優れた 機械的特性を示すことが明らかとなった。現時点で は、Ba 添加 Pb-Ca-Sn 合金の析出物の観察はここまで であるが、著者らの研究により、同合金は鋳造後あ るいは溶体化処理後に自然時効が生じ、自然時効と 人工時効を組み合わせた二段時効処理により強度が 向上することも確認されている⁹⁾。今後は、これらの 時効析出挙動を微細組織観察により調査することで、 Ba 添加 Pb-Ca-Sn 合金の強化機構を明らかにしていく 予定であり、すでに実験を進めているところである。



- 図 11 Ba 添加 Pb-Ca-Sn 合金の破断後の TEM 観察写真 (薄膜)
- Fig.11 TEM photographs of microstructure in Ba added Pb-Ca-Sn alloy after tensile deformation by thin film method.

3. 圧延材の再結晶挙動の検討

先に述べたように Ba 添加 Pb-Ca-Sn 合金は、強 固な析出物が転位運動を妨げ、優れた機械的特性を 示し、その結果として腐食とグロースを相乗的に抑 制する。そして、本合金の電極板製造法として鋳造 Ba 添加 Pb-Ca-Sn 合金の微細組織



- 図 12 Ag・Ba 添加 Pb-Ca-Sn 合金の破断後の TEM 観察 写真(薄膜)
- Fig.12 TEM photograph of microstructure in Ag Ba added Pb-Ca-Sn alloy after tensile deformation by thin film method.

方式が適用されているが、生産性改善のため新たな 製造法が検討されている。この新たな製造法として、 圧延シートをエキスパンド加工する電極板製造法が 考えられている。この方法は、鋳造により鉛合金を 作製し、冷間圧延により圧延シートへ加工した後、 エキスパンド加工を行うという工程であるが、この 方式を Ba 添加 Pb-Ca-Sn 合金に適応すると、高い 圧下率での冷間圧延により腐食量の増加が確認さ れ、グロースが発生し機械的特性の低下が懸念され る。この圧延による腐食量の増加は、微細組織の変 化が大きく関与していると予想できる。

ここで、Pb 合金の加工による組織変化について、 クリープ現象を基に考えてみる。グロースは、腐食 環境下での格子の低速クリープ変形である。クリー プ現象は原子拡散に律速された転位の運動に支配さ れ、金属や合金では、拡散の寄与が顕在化する絶対 温度融点の約4割の温度より高温で問題になる¹⁰⁾。 大塚が報告している¹¹⁾ように、これを電池用 Pb 格子に適用すると約240K(-33℃)以上でクリープ が問題になる。つまり、Pb 合金は室温でも十分に クリープが起こり得ることになり、室温での圧延は 「冷間圧延」の範疇ではないことになる。よって、 Pb 合金に対して、室温で大変形を加え、多量の転 位を導入した場合、内部エネルギーの緩和のために、 この転位が移動し、回復や再結晶といった組織変化 が生じると考えられる。

そこで、本項では、Ba 添加 Pb-Ca-Sn 合金に圧延

を加えた際の組織変化を電子顕微鏡により詳細に検討した。

3.1 圧延試料

試料は、圧延された Ba 添加 Pb-Ca-Sn 合金を使用 した。圧延は室温で行い、圧下率は0、20、40、60、 90% とした。これらの試料の微細組織を光学顕微鏡 (OM) 観察により調査した。また、機械的性質に及 ぼす圧延の影響を調べるために、試料に373Kで0 ~720ksの時効処理を施した後、引張試験を行った。 次に、引張試験により破断した試験片のつかみ部と 破断部を走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察した。 さらに、圧延材から薄膜試料を作製し、TEM によ り微細組織の変化を詳細に調査した。

3.2 圧延によるマクロ組織の変化

圧延を施した Ba 添加 Pb-Ca-Sn 合金の光学顕微鏡 により観察された微細組織を図13 に示す。圧下率 40%の試料からは、鋳造組織の一部に圧延組織が形 成されていることが確認できる。圧下率 90% では、 全面に圧延集合組織が見られ、側面には繊維状の圧 延組織が観察された。これらの観察から、圧延を施 すことにより、圧下率 40% から組織の一部に圧延 組織が見られ、圧下率が上昇するにつれ、より広い 範囲に圧延組織が形成されることが判明した。



図13 圧延材のマクロ組織

Fig.13 OM photographs of macrostructure in cold rolled Ba added Pb-Ca-Sn alloy.

3.3 機械的性質に及ぼす圧延の影響

図14に引張強さと圧下率の関係を示す。図14 より、時効処理を施していない圧延まま材では、圧 下率の上昇に伴い引張強さは増加しているが、圧下 率90%では強圧延を加えたにも関わらず引張強さ は低下している。また、時効処理を施した場合には、 圧下率40%では全ての試料で引張強さが増加しているが、圧下率が40%を越えると引張強さは低下し、圧下率90%では引張強さは著しく低い値となった。通常、金属材料では、冷間圧延の圧下率の増加に伴って強度は上昇し、さらに時効硬化型合金では時効処理を施すことでさらに強度が増す。しかしながら、本合金では、圧下率あるいは時効処理に伴い強度が低下したことから、圧延により、さらにはその後に施された時効処理により微細組織が変化していると考えられる。



図14 引張強さと圧下率の関係

Fig.14 Relationship between height reduction and tensile strength .

3.4 圧延によるミクロ組織の変化

圧延を施すことにより強度が低下することが明ら かとなったが、この原因を調査するために微細組織 観察を行った。まず、圧延まま材と 720ks 時効材 の圧下率 0、40、90% の引張試験後の試験片表面を SEM により観察した。図 15 は、圧延まま材の引 張試験片のつかみ部と破断部の SEM 写真である。 圧下率 0% のつかみ部からは鋳造組織が見られ、破 断部からは引張方向に変形した鋳造組織が確認でき る。圧下率 40% では、つかみ部では圧延組織、破 断部からは一部に微細な結晶粒が観察された。さら に、圧下率 90% において、つかみ部では全面に微 細な結晶粒が見られ、破断部ではつかみ部と比較し て、さらに微細な結晶粒が確認された。これらの微 細な結晶粒に関して、つかみ部においては引張変形 によりひずみ導入がないことから、強圧延によって 形成された動的再結晶組織であり、破断部では強圧 延に引張変形が加わったことによる動的再結晶組織 であると考えられる。なお、光学顕微鏡観察で確認 された層状の組織は、圧延組織ではなく、これらの 微細な動的再結晶粒である。





Fig.15 SEM photographs of microstructure in cold rolled Ba added Pb-Ca-Sn alloy.

次に、図16に373K、720ksの時効処理を施した 試験片のSEM写真を示す。図16より、圧下率0% では鋳造まま材と同様に、つかみ部からは鋳造組 織、破断部では引張方向に変形した鋳造組織が確認 され、時効処理を施したことによる組織の変化は観 察されなかった。圧下率40%では、つかみ部から は圧延組織が見られ、一部にそれとは異なる結晶粒

図 15

卷頭言

Ba 添加 Pb-Ca-Sn 合金の微細組織

が形成されているのが確認でき、破断部からも同様 な結晶粒が観察された。圧下率90%では、つかみ 部からは粗大化した結晶粒が見られ、破断部ではつ かみ部と比較して微細な結晶粒が確認された。これ らの結晶粒は、つかみ部では圧延によって形成され た動的再結晶組織が時効処理により結晶粒成長を起 こしたものと考えられる。また、破断部では、つか み部で見られた再結晶組織に引張変形が加えられた ため結晶粒が微細になった動的再結晶組織であると 推定できる。以上のように、高い圧下率で圧延を行 うことにより動的再結晶組織が形成されることが明 らかとなり、また、時効処理を施すことにより結晶 粒成長や圧延組織の静的再結晶も引き起こして強度 が低下すると考えられる。



図 16 圧延 + 時効処理材の SEM 観察写真

Fig.16 SEM photographs of microstructure in cold rolled Ba added Pb-Ca-Sn alloy after aged at 373K for 720ks.

この動的再結晶について、さらに詳しく調査する ために TEM による微細組織観察を行った。図17 は、圧下率0%(鋳造まま材)のTEM写真である。 図17より、明瞭な結晶粒界が確認され、結晶粒内 にはわずかに析出物が見られるが、転位は観察され なかった。図18は、圧下率40%の圧延まま材の TEM 写真である。図 18より、中央部に結晶粒界 が見られ、結晶粒内には絡み合う転位で形成された サブグレインや孤立した転位が多数観察される。特 に写真中のAとBの領域では結晶粒界付近に転位 がセル組織を形成していることが確認され、Cの領 域ではセル組織の内部にさらに微細なセル組織が形 成されているのが観察された。また、図 19 に、圧 下率 90% の圧延まま材の TEM 写真と同視野の制 限視野回折像を示す。図19の TEM 写真から微細 な結晶粒が形成されているのがわかる。そして、こ の視野では多数の結晶粒が存在することを示す制限 視野回折像が得られた。さらに、結晶粒内からは転 位は確認できなかった。



図 17 鋳造まま材の TEM 観察写真 Fig.17 TEM photograph of microstructure in Ba added Pb-Ca-Sn alloy.

以上のことから、圧下率40%の試料では、転位 同士が絡み合いセル組織を形成していることが明ら かとなり、このセル組織の形成による結晶粒微細化 強化により機械的特性が向上したと考えられる。し かしながら、圧下率90%の強圧延を施した試料で は、転位を含まない微細な動的再結晶組織が形成さ れるために強度が低下したと言えそうである。



図 18 40% 圧延材の TEM 観察写真

Fig.18 TEM photograph of microstructure in 40% cold rolled Ba added Pb-Ca-Sn alloy.

4. おわりに

Ba 添加 Pb-Ca-Sn 合金の強化機構と圧延による特 性変化の原因について、電子顕微鏡を用いた微細組 織観察から得られたデータをもとに解説した。電子 顕微鏡により微細組織を観察することで材料の強化 機構や特性変化の原因を明らかにすることが可能で あるが、試料作製方法や観察方法などノウハウの固 まりと言える技術であり、ハードルが高いと考えら れているようである。当研究室では、金属材料から セラミックス、複合材料などの薄膜試料作製手法や TEM 観察法に関するノウハウを有しており、今後 も Pb 合金に関する様々な現象を調査するために微 細組織観察を行っていく予定である。

拙文、我田引水をご容赦願うとともに誤謬等ご教 示頂ければ幸いに存じます。



図 19 90% 圧延材の TEM 観察写真 Fig.19 TEM photograph of microstructure in 90% cold rolled Ba added Pb-Ca-Sn alloy

参考文献

- 根兵靖之、尾崎正則、本間徳則、古川淳、新妻滋、FB テクニカルニュース、No.59、8 (2003)
- Jun Furukawa, Yasuyuki Nehyo, Shoji Shiga, J.Power Sources, 133, 25 (2004)
- Heinz Borchera, Herbert Assmann, Z.Metallkde, 69, 43 (1978)
- R.David prengaman, 7th Int. Lead Conf., Madrid, May, 1980, 34
- 5) J.P.Hilger, A.Boulahrouf, J.Hertz, J.L.Caillerie, Lead Battery Power 90s, (1988)
- 6) J.P.Hilger, J.Power Sources, 72, 184 (1988)
- 7) 古川淳、安野拓也、FBテクニカルニュース、No.60、 3 (2004)
- 8) 古川淳、安野拓也、FBテクニカルニュース、No.64、 49 (2008)
- 5) 古川淳、安野拓也、FBテクニカルニュース、No.63、 14 (2007)
- M.F.Ashby and D.R.H. "Jones, Engineering Materials I", 2nd edition, Butterworth-Heinemann, 173 (1996)
- 11) 大塚正久、FB テクニカルニュース、No.59、1 (2003)

金星探査機 PLANET-C 用リチウムイオン電池の開発(その2)

Development of Satellite for Scientific Purposes PLANET-C Lithium-Ion Battery -2nd Report-

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

Abstract

Based on fundamental technologies used in the battery cells for "HAYABUSA" and for preparation for mounting on the "PLANET-C" Venus probe scheduled for launch in spring 2010, we developed a revised 23.5 Ah class lithium-ion cell. We produced a prototype model cell with space specifications and performed assessment of adaptability of performance of the cell to the "PLANET-C" mission, assessment of durability in mechanical environments, and of safety. Assessment of its adaptability to its mission is continuing: all cells subjected to testing have exhibited good progression. Result of assessment of durability in the mechanical environment revealed that abnormality was not found in the cell. Safety assessments have confirmed that fracture, ignition, actuation of the pressure relief valve and a sudden temperature rise did not occur.

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¹⁾⁻³⁾、宇宙航空研究開 発機構(以下 JAXA)宇宙科学研究本部殿の小惑 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、3.5年に亘って軌道上で の実証評価を進め、宇宙用電池として高い性能と品 質を満足することを確認した。

この「はやぶさ」用電池の基本技術をベースに、 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、23.5Ah 級角形リチウムイオン電池を開 発した。

これまでに我々は、定格容量及び質量エネルギー 密度を改善し、エンジニアリングモデルセル(EM セル)を試作し、そのEMセルの評価において、 PLANET-Cミッションへの適合性の目処が得られ

*1 アルカリ電池部

たことについて報告してきた 4)~6)。

本報では、PLANET-C 搭載用電源として開発した 23.5Ah 級リチウムイオン電池の、PLANET-C 搭載仕様プロトタイプモデルセル(以下 PM セル)の評価試験を開始したので試験経過を報告する⁷⁾。

2. PLANET-C 用バッテリーの運用計画

PLANET-C 搭載バッテリーの運用計画を表1 に 示す。バッテリーは納入から打上げまでの1.5年間、 地上での総合試験などで使用する以外は、特性劣化 と過放電を防ぐため、常温環境下にて僅かな容量を 充電した状態で、開回路で保管される。

	Time (year)	Temperature (°C)	State
Delivery - launch	1.5	25	Storage at off load
launch - arriving at Venus (nominal)	0.5	10	Standby use
(backup)	2.5		
Venus orbit	2.0	10	Cycle use

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

続いて、探査機を打上げてから金星に到着するま でのクルージング運用モードに移行する。この期間 は探査機がセーフホールドモードに移行するなどし て、太陽電池パドルの発生電力が不足した際、非常

^{*2} アルカリ電池部兼技術開発本部

用電源としてバッテリーの電力を使用するため、ス タンバイユースでの運用が前提条件となる。ノミナ ルな軌道では金星到着まで 0.5 年の期間だが、バッ クアップウィンドウでは 2.5 年かかる軌道となる。 ノミナルとバックアップウィンドウとの間隔は約1 ヵ月と短いため、あらかじめ 2.5 年のクルージング 運用に耐えられる長寿命電池を開発した。

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。2年間の金星周回運 用計画で、探査機の全日照期間を除き、常時充放電 を繰り返すサイクルユースで運用されるほか、金星 周回軌道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運用 が前提条件となる。

3. PLANET-C 搭載仕様 PMセルの充放電特性

3.1 PLANET-C 搭載仕様 PM セルの概要

PLANET-C 搭載用電池セルは、第一報⁴⁾で報告し た容量設計の結果から、定格容量 23.5Ah、質量当り のエネルギー密度が 107Wh/kg 以上の角形リチウム イオン電池である。現在、PM セルの基本充放電特 性とミッション適合性の模擬試験を実施している。 PM セルの外観写真と外寸を図1に示す。



Fig.1 Appearance of PM cells

3.2 基本放電特性試験

負荷変動による影響を確認するため、基本放電特 性試験を実施した。PM セルを 100%SOC (State of Charge:充電状態)から 0.2 C*A、0.5 C*A、1 C*A (C*: 定格容量 =23.5Ah)の各定電流で2.75V まで放電した結果を図2に示す。電流値の違いによる電圧降下はあるが、容量は同一となり良好な特性が得られた。



3.3 基本サイクル寿命試験

PM セルの基本的なサイクル寿命を確認するた め、100%SOC から 22.27W の定電力放電を 90 分行 なう充放電サイクル試験を開始した。これは金星周 回運用の最大日陰負荷を想定した条件である。図3 は 460 サイクル経過した特性であり、良好な経過が 得られている。





3.4 PSOC (Partial State of Charge:部分充電状態) サイクル寿命試験

金星周回運用に近い条件である充放電サイクルの 模擬試験を開始した。試験は約 85%SOC から 22.27

報文

金星探査機 PLANET-C 用リチウムイオン電池の開発(その2)

Wの定電力放電を90分行なう充放電サイクル試験で ある。461サイクル経過した特性を図4に示す。金 星周回運用の予定サイクル数である550サイクル目 で3V以上という要求値を上回る見通しが得られた。



図 4 PM セルの PSOC サイクル寿命特性 Fig.4 PSOC cycle life characteristics for PM cells

3.5 運用シミュレーション試験

表1に示した一連のバッテリー運用の模擬試験 を開始した。図5にその試験経過を示す。評価は 納入~打ち上げまでの保管試験中である。保管試 験では10%SOCのPMセルを25℃の環境下に保管 し、定期的に容量確認試験を実施している。現在、 約1年が経過しており、1.5年後の放電容量維持率 93.6%という要求値を達成できる見込みである。



図 5 運用シミュレーション試験 保管特性 Fig.5 Storage characteristics of simulated operation test

3.6 11 直列組電池シミュレーション試験

PLANET-C 搭載バッテリーは、11 個のセルを直

列に接続した組電池で構成されるため、運用シミュ レーション試験と同内容の試験を組電池状態で開 始した。図6に示すように、評価は保管試験が約1 年経過した状態にあり、要求値を上回る良好な経過 が得られている。



図 6 組電池シミュレーション試験 保管特性 Fig.6 Storage characteristics of simulation test by assembled battery

3.7 加速シミュレーション試験

加速シミュレーション試験は温度を20℃上昇さ せ劣化を4倍に加速した単セル模擬試験である。 図7に試験経過を示す。打上げ前の保管終了とな る1.5年相当での容量維持率は95.4%であり、要求 値93.6%を上回る良好な結果が得られた。

図8に保管終了時の放電特性を示す。1.5年相当 の保管後も、打上げ負荷要求を満たす良好な放電特 性が得られた。



図 7 加速シミュレーション試験 保管特性 Fig.7 Storage characteristics of simulation test by temperature acceleration





4. PLANET-C 搭載仕様 PM セルの機械環境 耐性

4.1 PM セルの機械環境耐性試験

機械環境試験では、PM セル構造が衛星打上げ時 の振動や衝撃に耐える構造であることを確認した。 JAXA 殿の『PLANET-C 搭載機器の耐環境性設計 基準書』により定められた要求条件に従い、ランダ ム振動試験、正弦波振動試験、パイロ衝撃試験を実 施した。機械環境試験の条件を表2に示す。また、 振動及び衝撃は、図9に示すX軸,Y軸,Z軸の各 軸に印加している。

表 2	PM セルの機械環境試験
Table2	Mechanical environmental test of PM cells

Item	Requirement	Test method
Random vibration test	X, Y axis :maximum 10.4 G Z axis :maximum 17 G	We impressed vibration while discharging the PM cells of 50% SOC at 0.5 CA, and observed the voltage and cell temperature.
Sinusoidal vibration test	X, Y, Z axis :maximum 25 G	"
Pyrotechnic shock test	X, Y, Z axis :maximum 500 G	We measured cell voltage before and after shock impression and observed damage to power generation elements, such as the electrode group and connection of electrode terminals and collecting tabs.



図 9 PM セルの設定軸 Fig.9 Axis of PM cells

4.2 ランダム振動試験

50%SOCのPM セルを 0.5 CA の電流で放電させ ながら X 軸及び Y 軸で最大 10.4G、Z 軸で最大 17 G のランダム振動を印加した。X 軸及び Y 軸でのラ ンダム振動印加中の電池特性を図 10、図 11 に示す。 PM セルの放電中の電圧、電流、温度に急激な変化 はなく、要求条件を満足していることを確認した。



図 10 ランダム振動試験 X 軸 Fig.10 Random vibration test of X axis





金星探査機 PLANET-C 用リチウムイオン電池の開発(その2)

4.3 正弦波振動試験

PM セルを 0.5 CA の電流で放電させながら X 軸, Y 軸, Z 軸で最大 25 G の正弦波振動を印加した。 その時の電池特性を図 12 に示す。PM 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 12 正弦波振動試験 Fig.12 Sinusoidal vibration test

4.4 パイロ衝撃試験

PM セルにパイロ衝撃を印加し、印加前後のセル 電圧を測定し、セル構造の損傷の有無を評価した。 図 13 に衝撃特性、表3 に衝撃印加前後の電圧変動 を示す。最大で700 G を超える衝撃を PM セルに 印加したが、衝撃印加前後の電池電圧に変化はなく、 要求条件を満足していることを確認した。





表3 パイロ衝撃試験前後のセル電圧の変動 Table 3 Change of cell voltage before and after pyrotechnic shock test

+ Y axis	None
- Y axis	None
+ X axis	None
- X axis	None
+ Z axis	None
- Z axis	None

5. PLANET-C 搭載仕様 PM セルの安全性評価

5.1 PM セルの安全性評価試験

過充電試験及び外部短絡試験から PM セルの安 全性を評価した。安全性試験の条件を表4に示す。

表 4	PM セルの安全性試験
Table 4	Safety evaluation of PM cel

Tau		CEIIS
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 $30.3m \Omega$ between lines under a stationary environment for 8h.	Abnormality none

5.2 過充電試験

100% SOC の PM セルに1 CA の定電流充電を1 時間行い、200% SOC まで過充電した。過充電中の PM セルの電圧、温度特性を図 14 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、PM セルが安全性要求を 満足していることを確認した。



5.3 外部短絡試験

100% SOC の PM セルを外部回路により 8 時間 の短絡を実施した。短絡回路の抵抗値は、当該セル の組電池等の実運用における作業上の不具合を想 定し 30m Ωとした。外部短絡中の PM セルの電圧、 温度特性のうち、特徴的な最初の 1 時間のトレンド を図 15 に示す。短絡開始直後には最大で 109.5A 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。その後、短絡を 8 時間継続しても、 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、 PM セルが安全性要求を満足している ことを確認した。



図 15 外部短絡試験 Fig.15 External short circuit test

6. おわりに

金星探査機 PLANET-C 搭載仕様の PM セル の評価試験を開始した。基本充放電試験及び PLANET-C ミッションの適合性試験は良好な経過 が得られている。機械環境耐性試験の結果、セル故 障、異常発熱、電池電圧の異常は発現せず、JAXA 殿の『PLANET-C 搭載機器の耐環境性設計基準書』 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、PM セルが安全性要求を満足していることを確 認した。

7. 謝辞

本研究開発は独立行政法人宇宙航空研究開発機 構宇宙科学研究本部殿、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

- 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)
- 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)
- 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、江黒、豊田、鵜野、廣瀬、田島, 第27回宇宙エネルギーシンポジウム要旨集,pp.11-15 (Mar 2008)
- 5) H.Ooto, K.Ohira, H.Toyota et al, Proc. of the '8th European Space Power Conference', (Sep 2008)
- 大登、大平、山本、井奈福、FBテクニカルニュース,No.64,p19-25 (2008)
- 7)大平、大登、山本、井奈福、豊田、鵜野、廣瀬、田島,第28回宇宙エネルギーシンポジウム要旨集,pp.1-5 (Mar 2009)

短距離走行集配車用鉛蓄電池の開発

Development of Automotive Battery for Short Distance Run Delivery Car

清水 博文^{*} Hirofumi Shimizu 竹島 修平^{*} Shuuhei Takeshima 小浦方 智樹* Tomoki Kourakata

Abstract

Furukawa Battery released the LYDEN series of a hybrid type on the market as a battery exclusively for the delivery car in 1990, and has been in a great demand. However, the case where it was not possible to satisfy it enough in an existing specification went out for an electrical equipment load increase and the change in a driving pattern in recent years. Therefore, the battery made suitable for the delivery car service has come to be demanded. The battery specification was reviewed to improve the charge acceptance characteristic, and not the reef-type synthesized separator but the pocket-type polyethylene (PE) separator of the low resistance was adopted for the development battery. The charge acceptance performance has improved to the development batteries by about 30% compared with present batteries and about 40% longevity has been improved in the endurance test that limits the amount of charge. In addition, the effectiveness of the specification change was able to be confirmed by a field test in about 1.5 years,

1. はじめに

集配車専用電池として 1990 年に当社では他社に先 駆けてLYDEN シリーズ¹⁾を発売した。近年、走行 距離が20~40km/日の短距離走行となる集配車に 搭載された場合は1年半未満で寿命になる例が見ら れるようになってきた。回収した電池を調査した結 果、負極活物質のサルフェーションの進行により寿 命となっている事が確認された。原因は、停車時に アイドリングストップを行うため、その間の負荷に 対し、日当りの走行時間が短く充電が不足し、負極 活物質の劣化が進行したためと考えられる。また、 近年環境対応及び燃費向上対策として各宅配会社で 採用されているアイドリングストップ車輌に適応さ せるためには、従来品に対し充電受入性を向上させ る必要がある。本報では、電池設計の見直しにより 充電受入性向上による短距離走行アイドリングスト ップ使用時の寿命向上及び軽量化による資源の節減 に配慮した集配車専用電池を開発したので報告する。

2. 従来品の実用寿命と寿命モード

都市部で20~40km/日を走行する大手宅配便会 社のトラックで実車試験を行った時の試験電池のコ

* 技術開発本部

ンダクタンス CCA の推移を図1に示す。コンダク タンス CCA は米国 Midtronics 社が開発したバッテ リーの放電性能の指標であり、インピーダンスの測 定値から算出しており、値が大きい程放電性能が良 好であることを示す。また、コンダクタンス CCA は、 BCI (Battery Council International)のサービスマ ニュアルにおいてバッテリー交換の目安で使用され る 1/2CCA 負荷放電から算出される CCA 値と相関 があることが確認されている。

現行 LYDEN シリーズ TTX-5 の初期コンダクタ ンス CCA 値は約 600CCA であるが、日当りの走行 距離が短い短距離走行で使用された電池は約 14 ケ 月で寿命の目安となる 400CCA を下回っている。





また、14 ケ月で寿命となり回収した TTX-5 の劣 化モードの調査結果を図2、負極板外観写真を図3 に示す。



図2 14 ケ月走行後の TTX-5 の劣化モード Fig.2 Result of tear down of TTX-5 after 14 months on delivery car testing



図 3 14 ケ月走行後の TTX-5 の負極板外観 Negative plate appearance of TTX-5 after 14 Fig.3 months on delivery car testing

本電池の場合、正極板の活物質、格子体の劣化は わずかで、充電不足により発生したと思われる負極 活物質のサルフェーションが主たる劣化モードであ った。

3. 開発電池の設計コンセプトと検討結果

本開発にあたり従来品の設計を見直した。表1 に改善のための目的と手段を示す。また、各要素に 対する検討結果を以下に示す。

衣 言	又計コノセノト
Table.	1 Concept of design
寿命向上施策	手 段
充電受入性向上	・低抵抗 PE 袋セパレーター採用
(長寿命化)	・正負極活物質量適正化
	・電解液比重の適正化
正極格子耐食性向上	・電解液比重の適正化
減液量低減	・低抵抗 PE 袋セパレーター採用
質量の低減	・正負極活物質量適正化
	・正極格子の軽量化

表1 設計コンセプト

3.1 ポリエチレンセパレータの検討

開発品に適用するポリエチレンセパレータの性 能を評価した。セパレータと収納極を表2に示す。 3.2.(2) 項及び 3.3 項と同条件で行った寿命試験結 果を図4、実車回収後の性能試験結果を図5に示す。 寿命試験及び実車回収後の性能試験結果ともに開発 品③の B 社製セパレータが良好であった。そこで 本開発品にはB社製セパレーターを採用した。また、 負極収納は正極収納に比べ、約10~40%寿命性能 が劣ることから、本開発品は正極収納とした。以降 の評価の試験で使用した電池の仕様は開発品③の仕 様である。

表 2 セパレータ、収納極比較 Table.2 Comparison of Examination product specifications

	開発品①	開発品②	開発品③	現行品
セパ品種	A 社 PE	A 社 PE	B 社 PE	リーフ +G マ ット
収納極	正極	負極	正極	



短距離走行集配車用鉛蓄電池の開発



図5 実車回収品性能試験結果 Fig.5 Comparison of performance after field monitor test

3.2 充電受入性の向上検討

集配車用電池の長寿命化には負極活物質のサルフ エーション対策が重要である。本開発品はサルフェー ションを抑制するためにセパレータをリーフ+Gマ ットからポリエチレンセパレータへ変更し、更に正 負極活物質量比と電解液比重の適正化を行った。改 善効果を確認するため、初期性能試験と充電制御パ ターン寿命試験を実施した。この寿命試験は充電受 入性の影響を受けるので、効果の確認に適している。

(1) 初期性能試験

表 3 初期性能試験結果 Table.3 Test result of initial performance

		開発品
5時間率容量	放電容量(Ah)	102
低温高率放電 (–15℃)	持続時間(m-ss)	103
	30 秒目電圧(V)	100
RC 放電	持続時間(min)	99
CCA 放電 (–18℃)	CCA 計算値(A)	103
充電受入性	10 分目電流(A)	130

初期性能試験結果を表3に示す。

現行品を100%とした場合、開発品はほぼ全ての 試験において現行品同等以上の結果となった。特に 充電受入性は現行品に対し130%と良好な結果とな っている。

(2) 充電制御パターン寿命試験

試験条件を次に示す。

- 試験温度:40℃ (水槽)
- ・放電条件:50A × 60 秒
- ・充電条件:14.0V(Max50A) × 60 秒
- ・サイクル数:3,600 サイクル / 週
- ・開路放置時間:56~58hrs
- ・寿命判定:50A 放電末期電圧 7.2V 以下

サイクル中の 50A 放電末期電圧を図 6、減液量 の変化を図 7、寿命品の負極板写真を図 8 に示す。 現行品に対し開発品は寿命回数が約 1.4 倍、減液 量が約 60% と少ない。寿命後負極板の PbSO4 量が 寿命回数が約 1.4 倍長いにもかかわらず、現行品: 27%、開発品:29% と差がないことから、ポリエチ レンセパレータへの変更及び活物質量比適正化と電 解液適正化が充電受入性能向上に対し有効であるこ とが確認された。









開発品 現行品 図 8 寿命試験後の負極板 Negative plate after life test Fig.8

3.3 深放電寿命耐久性の確認

集配車用電池の使用環境にはエンジン始動とエン ジン停止状態のハザードランプ及び電子機器の使用 による深放電がある。そこで、本開発品の深放電耐 久性を確認するため次の寿命試験を行った。試験は、 40℃水槽中で DOD (depth of discharge) 40% 放 電と定電圧充電のサイクルを行い、週1回の30秒 間大電流放電で寿命判定を行った。30秒目電圧推 移を図9、開発品の寿命後の正負極板写真を図10、 現行品の寿命後の正負極板写真を図11に示す。寿 命回数及び寿命後の正負極板の劣化状態から、本開 発に伴う仕様変更は深放電耐久性にほとんど影響し ないことが確認された。







開発品の寿命試験後正負極板 図 10 Appearance of development plates after life test Fig.10



図 11 現行品の寿命試験後正負極板 Appearance of conventional plates after life test Fig.11

3.4 過充電寿命による正極格子耐食性の確認

実車における寿命モードの一つとして過充電によ る正極格子腐食がある。本開発品では軽量化のため に正極基板に格子厚みが現行品よりも約10%薄い 基板を採用した。一方、電解液比重が高くなると格 子腐食量が増加し、また、正極活物質が軟化しやす くなるので、ここでも電解液比重を下げることは効 果的である。薄型基板の耐食性に及ぼす電解液比重 適正化の効果を確認するため、高温過充電による加 速寿命試験を行った。基板厚と電解液比重の組合せ を表4、試験条件を下記に示す。

- ・試験温度:75℃ (水槽)
- ・充電条件:14.4V(Max10A) × 110時間
- ・開路放置時間:56~58hrs
- ・判定試験:110時間充電→開路放置後に実施
- ·判定試験条件:300A × 30 秒放電
- ·寿命判定:30秒目電圧 7.2V以下

表 4	サンプル条件
Table.4	Sample condition

		TIPIC CONdition	
	条件 A	条件 B	条件 C
基板厚	現行	現行	10% 減
雷解海比重	1.28	1.26	1.26

雷

短距離走行集配車用鉛蓄電池の開発

寿命判定試験の 30 秒目電圧推移を図 12 に示す。 現行品と開発品のサイクル数に差はなく、10% 薄 型基板を採用した開発品は過充電条件でも従来と同 等の寿命を有することが確認された。また、寿命終 了後の正極基板の腐食状態は三つのサンプル条件と もに変わりはなく、格子の腐食量は現行品(比重 1.26)が 56%/枚、開発品(比重 1.26)が 58%/枚 とほとんど差は見られなかった。



4. フィールド試験

開発品の実用寿命を確認するために、2005年7 月より大手宅配便会社の走行距離が20~40km/日の短距離走行地域と走行距離が100~180km/日の 長距離走行地域で実車試験を行い、開発品の実用 寿命性能を評価した。搭載電池のコンダクタンス CCAの推移の一例を図13に、回収電池の負極板 の写真を図14に示す。

短距離走行地域で行った実車試験電池のコンダク タンス CCA の数値はリーフ + G マットセパレータ を用いる現行品に対し、ポリエチレンセパレータを 採用した開発品は 12 ケ月目で約 220CCA 高く、目 標搭載期間の 18 ケ月を満足できることが確認され た。また、調査のために 18 ケ月目で寿命前に降車 した回収電池の負極板のサルフェーション領域が現 行品の 1/3 から 1/8 へと改善されており、充電受入 性の改善効果が確認された。



5. 開発品の諸元と仕様

開発品と現行品の仕様を表5、開発品の諸元を表 6に示す。液口栓は補水作業性を損なわないように 従来品と同様に指つまみタイプとし、内側にフィル ターを備えた防爆栓に変更し安全性を高めた。

Table.5 Comparison of specification			
		現行品	開発品
電池	質量	100%	98%
極板 (セル	枚数 当り)	+n/- (n+1)	変更なし
格子	正極	Pb-Sb 系合金	Pb-Sb 系合金
合金	負極	Pb-Ca 系合金	Pb-Ca 系合金
+活物質密度		標準	標準
セパレータ		リーフ+Gマット	ポリエチレンセパレータ
電解液比重		1.28/20°C	1.26/20°C
液口栓		通常タイプ	防爆タイプ

表 5 現行品と開発品の仕様比較 Table.5 Comparison of specification

rabiele opeemeation of Berelepment predact			
項目		D26	D31
外形寸法	長さ	260	306
	幅	173	173
(11111)	高さ	224	224
RC (min)		134	182
CCA (A)		622	759

表 6 開発品の諸元 Table.6 Specification of Development product

7. まとめ

走行距離が短くアイドリングストップを多く使用 する集配車専用電池として充電受入特性に優れた電 池を開発した。

- (1)低抵抗のポリエチレンセパレータの採用により開発品はJIS充電受入性試験で現行品の約
 1.3 倍の特性を得ることができた。
- (2) 充電受入性が影響する充電制御パターン寿命 試験において、開発品は従来品と比較して、 約1.4 倍の長寿命となり、負極板のサルフェ ーションも抑制できた。
- (3)フィールド試験及び社内ベンチ寿命試験時の 放電電圧及びコンダクタンス CCA 値の推移 より、開発品は短距離走行条件下であれば目 標搭載期間の18ケ月以上を満足できる十分 な実用寿命特性を有することが分かった。

8. 謝辞

実車試験のデータ採取にご協力を戴きました関係 各位に深く感謝致します。

参考文献

 町田一幸、坂本憲章,FBテクニカルニュース,No.34、 (1990.7)

長寿命制御弁式鉛蓄電池の開発と 風力併設蓄電システムへの適用

Development of Long-Life VRLA Battery and Application to Battery Energy Storage System for Wind Power Generator

手塚 渉 ^{*1}	吉田 英明 *1	三浦 優 ^{*1}	菊地 大介 *2
Wataru Tezuka	Hideaki Yoshida	Masaru Miura	Daisuke Kikuchi
野口 博正	E ^{*1} 萬ヶ原	徹 ^{*3}	古川 淳 ^{*1}
Hiromasa Nogu	_{ichi Tohru Ma}		Jun Furukawa

Abstract

The developed VRLA into which various improvements are introduced achieved cycle life o 7,000 cycles or more under the deep discharge cycle test condition of charge / discharge and 70% DOD. The Battery energy storage system for wind power generator was constructed by the developed batteries of 160 units and the high efficiency bi-directional inverter. The output fluctuation of the wind power generator was controlled by parallel operation of this system.

1. はじめに

近年、CO₂排出による地球温暖化や原油価格の高 騰が深刻化するなかで、中国、東南アジアなどの新 興国の経済発展、人口増加にともなうエネルギー需 要の増加が予想されている。これは世界規模での資 源の節約、省エネを必要とするとともにエネルギー の安定供給が大きな課題となっている。このような 背景から、化石燃料に依存しない自然エネルギーな どの代替エネルギー利用への期待が高まっている。 自然エネルギーは太陽光や風力などを利用するため に温室効果ガスである CO2の排出が少なくクリーン であることから、国の援助によって導入が促進され ている。その中でも、風力発電は初期投資が比較的 安価、1日中発電が可能、メンテナンスが比較的容 易などの理由から、欧米を中心に急速に導入が進み、 全世界で 9,388 万 kW の発電量に至っている。一方、 発電量は風速に大きく依存するために、商用系統で の周波数変動の問題が懸念されている。発電量を平 滑化し、影響を緩和させる目的で、蓄電システムの 併設が有効である。蓄電池には制御弁式鉛蓄電池、 ニッケル水素電池(以下、Ni-MH電池)、NAS電池、 レドックスフロー電池の採用が検討されている。そ れぞれの蓄電池特性の比較を表1に示す。

表1 蓄電池特性の比較¹⁾ Table 1 Comparison of Battery Performance

	価格	寿命	保守性	安全性
制御弁式鉛蓄電池	0	\bigtriangleup	0	0
Ni-MH 電池	\bigtriangleup	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc
NAS 電池	\bigtriangleup	\bigcirc	\bigtriangleup	\bigtriangleup
レドックスフロー電池	\bigtriangleup	0	\bigtriangleup	\bigcirc

制御弁式鉛蓄電池は価格、安全性において有利で あるが、他の蓄電池と比べて寿命に課題がある。風 力発電システムでは風車寿命と同等の17年の蓄電 池寿命が求められているために、制御弁式鉛蓄電池 の導入のハードルを高くしている。この問題を解決 するために、正極、負極、セパレータ、充電方法及 び設置方法を最適化した12V-50Ahの制御弁式鉛 蓄電池はDOD (Depth of Discharge:放電深度)70 %のサイクル寿命試験において4,000サイクルの長 寿命を有することを、前回までに報告している^{2).3)}。 本報では開発品を用いたサイクル寿命試験が7,000

^{*1} 技術開発本部

^{*2} 今市生産技術部

^{*3} 産業電池技術部

サイクルまで進展したので、その結果を報告する。 また、この電池を使用して日立産機システム殿及び 日立製作所殿と共同で風力発電における出力変動の 平滑化を目的として、風力併設蓄電システムを運用 しているので、その状況についても併せて報告する。

2. 制御弁式鉛蓄電池の劣化要因と改善策³⁾

制御弁式鉛蓄電池の構成要素の劣化要因と改善策 を表2に示す。

表 2	制御弁式鉛蓄電池の劣化要因と改善策
Table 2	VRLA Failure Modes and Measures for
	Improvement

要素		改善策	
T IZ	活物質の軟化	活物質粒子間の結合力向上	
上で図	格子腐食	高耐食性合金	
負極	サルフェーション	充電受入性の向上	
		PbSO₄ 粗大化抑制	
セパレータ	へたり	追従性向上	
充電方法	減液	多段充電	
設置方法	成層化	水平置き	

開発した制御弁式鉛蓄電池は長寿命化を図るため に、以下の改善策を採用している。

 正極 正極活物質の軟化対策として添加剤 A を 採用し、更に活物質を高密度化した。また、格子の腐 食と伸びによる格子の導電性低下と活物質との密着性 低下を抑制するために、高耐食性合金を採用した。

2) 負極 充電不足によって生じるサルフェーションの改善策として、導電カーボンの種類と添加量 を最適化し、更に PbSO4 の結晶成長を抑制するために硫酸バリウム量を最適化した。また、充放電中 における活物質の収縮を抑制する目的で、防縮剤で あるリグニンの種類と添加量も最適化した。

3) セパレータ 充放電による活物質の収縮と膨 張にセパレータが追従できなくなるへたりの問題を 改善するために、反復復元性のよいセパレータを採 用した。

4)充電方法と設置方法 鉛蓄電池への過充電に よる硫酸の減液と濃縮を防止し充電効率を向上させ るために、電池電圧を制御する多段充電法を採用し た。また、水平置きにすることで、セパレータ中の 硫酸に濃度分布が生じる成層化の問題を防止した。

3. サイクル寿命試験結果

主っ

3.1 サイクル寿命試験の進展

開発した制御弁式鉛蓄電池を用いて、サイクル寿 命試験を継続している。サイクル寿命試験の条件 は、室温において放電電流 0.25CA で SOC(State of Charge:充電状態)100%から DOD70%まで放 電し、充電は放電量に対して 104%の 3 段定電流充 電を行った。また、100 サイクル毎に 10 時間率容 量を測定した。試験条件を表3に、サイクル寿命 試験結果として、10 時間率容量の対定格容量比を 図1 にそれぞれ示す。

_	Table 3 Cycle Life Test	Condition
電池電圧	[V]	12
定格容量 [*]	[Ah]	50
放電率	[C _A]	0.25
DOD	[%]	70
充電方法	[-]	3段定電流
充電量	[%]	104
温度	[°C]	25

サイクル計陸タ件

*10 時間率 at 25℃



図1から、従来品は約800サイクルで寿命に達して いるのに対して、開発した制御弁式鉛蓄電池は7,000 サイクル以上の寿命を有することが分かった。また、

長寿命制御弁式鉛蓄電池の開発と風力併設蓄電システムへの適用

開発品は7,000 サイクルを経過しても急激な容量低下 は見られず、良好な性能を維持している。これは、劣 化要因である正極、負極を含む各構成要素を最適化さ せたことによって、正極の軟化と格子腐食や負極のサ ルフェーションが抑制されたためと考えられる。

3.2 PSOC サイクル寿命試験

実際の風力蓄電システムにおいて、制御弁式鉛蓄 電池は PSOC (Partial State of Charge: 部分充電 状態) で運用される。そこで、PSOC 条件でサイク ル寿命試験を行い、従来の寿命試験におけるサイク ル寿命と比較した。それぞれの寿命試験条件を以下 に示す。従来パターンは SOC100% から SOC20% ま で放電電流 1.0CA で放電し、その後放電容量に対 して103%の3段定電流充電を行う。一方、PSOC パターンでは、SOC90%からSOC10%まで放電し、 放電容量に対して100%充電し、このサイクルを5 回繰り返す。その後、同様の放電を行い、放電容量 に対して118%の3段定電流充電を行う。計6サイ クルの充電量の平均は従来パターンと同じ103%に なるように設定した。100 サイクル毎にそれぞれ10 時間率の容量試験を行った。従来パターンと PSOC パターンの試験条件を表4に、サイクル寿命試験 結果を図2にそれぞれ示す。

表 4	サイクル寿命試験条件
Table 4	Cvcle Life Test Condition

1 au	Table 4 Cycle Life Test Condition				
放電率		[C _A]	1.0		
DOD		[%]	80		
充電方法		[-]	3段低電流		
従来パターン	開始 SOC	[%]	100		
	充電量	[%]	103		
PSOC パターン	開始 SOC	[%]	90		
	大雨旦	[o/]	100 × 5cyc		
	兀电里	[%]	118 × 1cyc		



図2から、従来パターンよりも PSOC パターン での試験では容量の低下が緩やかであることが分か る。これは、導電剤であるカーボンや硫酸バリウム を最適化したことによって、PSOC で負極に生成し た PbSO4 結晶の粗大化を防ぎ、充電受入性が向上 したことによるものと考えられる。

3.3 DOD とサイクル寿命の関係

制御弁式鉛蓄電池と、Ni-MH電池における、 DOD とサイクル寿命の関係を図3 に示す⁴⁾。





図3から、開発した制御弁式鉛蓄電池は従来品と 比べて大幅に寿命特性が向上し、Ni-MH 電池に迫 る優れた寿命特性を有することが分かる。

4. 風力併設蓄電システム

4.1 風車概要

風力併設蓄電システムに使用している、風車外観 を図4に示す。



図 4 風車外観 Fig.4 Appearance of Wind Turbine

図4に示したエネルコン社製(定格 600kW)の 風車は、実証試験と売電事業のために設置された。 風車の特徴として、低風速での発電が可能、耐落雷 性能が高く低騒音などが挙げられ、台風や雷が頻繁 に発生する日本の風土に比較的適している。

4.2 制御弁式鉛蓄電池の仕様

風力併設蓄電システムには開発した長寿命制御弁 式鉛蓄電池 FC50-12(50Ah-12V)を使用したこの 電池の仕様を表5に、外観を図5にそれぞれ示す。

表 5 Table	制御弁 5 Specif	式鉛蓄電池仕樹 ication of FC5	0−12
型式			FC50-12
公称電圧		[V]	12
定格容量*		[Ah]	50
自己放電率		[%/day]	< 0.1
質量		[kg]	26
外形寸法	総高さ	[mm]	220
	高さ	[mm]	190
	長さ	[mm]	363
	幅	[mm]	128
	長さ 幅	[mm] [mm]	363 128

[']10 時間率 at 25℃



図 5 FC50-12 外観 Fig.5 Appearance of FC50-12

4.3 システム構成

制御弁式鉛蓄電池は 32 個収納(8列×4段)用 の架台5台に対し、32個×5並列の合計160個を 収納し、蓄電池定格出力を 38kW とした。5並列の 蓄電ユニットにはそれぞれ日立産機システム殿製の インバータが接続されており、風車発電量を監視し ているコントローラから指令を受けて充放電を行 い、風車出力量と蓄電入出力量との合計がシステム 出力として商用系統に供給される。蓄電池の充放 電は、日立製作所殿が開発した並列運転制御技術 ⁵⁾により行っている。また、各架台に当社製品の蓄 電池監視装置(MD-1000)を取り付け、架台毎の SOC、電圧、電流、温度の計測を行っている。風力 併設蓄電システムの構成を図6に、蓄電池及びイ ンバータのシステム仕様を表6に示す。



長寿命制御弁式鉛蓄電池の開発と風力併設蓄電システムへの適用

表6 システム	仕様
Table 6 Battery S	Strings and Inverter Specification
	制御弁式蓄電池
メーカ	古河電池
型式	FC50 - 12
数量	160 個(32 直列×5 並列)
定格電圧	DC384V(32 直列× 12V)
定格電流	DC20A(0.4C _A 放電)
	インバータ
メーカ	日立産機システム
型式	HS900A - 220HFJ
主回路方式	自励式 PWM 方式
定格電流	137A
定格容量	50kVA(10kVA × 5 並列)

4.4 システム出力の平滑化

システム出力を商用系統に供給する際は、任意の 時刻から始まる 20 分間において、システム出力の 最大値と最小値の差を、風車最大出力の 10%以内 に収まるように蓄電池を用いて制御する必要があ る⁶⁾。この制御によって電力品質が向上し、更に売 電価格は電気部分に環境貢献分が付加され高値で売 電できる可能性がある。システム出力平滑化の概念 図を図7に示す。



図 7 システム出力平滑化の概念図 Fig.7 Schematic of Total Output Leveling

風車出力に対して、蓄電池が充電、放電と停止を 行い、斜線で囲った風車最大出力の10%以内に収 まるようにシステム出力変動を制御する。

5. 風力併設蓄電システムでの運用状況

風車最大出力の10%以内に収まるように、2008 年6月からシステム変動抑制の検討を開始した。な お、蓄電池定格出力 38kW の制約から風車最大出 力を 600kW から 158kW に縮小して、風力併設蓄 電システムを運用している。システム出力平滑化の 実測データを図8に示す。



図 8 システム出力平滑化の試験結果 Fig.8 Result of Total Output Leveling

図8より、大きく変動する風車出力に対して蓄電 池は遅滞なく追従して充放電を行い、システム出力 は斜線で囲った制御範囲に収まっていることが確認 できる。これは蓄電池及びインバータを含む風力併 設蓄電システムの安定した運用が可能であることを 示している。

6. まとめ

長寿命制御弁式鉛蓄電池の開発と風力併設蓄電シ ステムへの適用と運用評価を行い、以下の成果を得 た。

- (1)開発した制御弁式鉛蓄電池は、DOD70%で 7,000サイクル以上の長寿命を有し、現在も試 験は継続中である。
- (2)風力併設蓄電システムに上記新開発の制御弁式 鉛蓄電池を適用した結果、目標とした風車最大 出力の10%以内にシステム出力変動を制御で きることを確認した。

7. 謝辞

風力併設蓄電システムの運用評価でご指導頂きま した、株式会社日立産機システム 新エネルギーグ ループ、株式会社日立製作所 パワエレシステムユ ニットの各位に心から感謝申し上げます。

(参考文献)

- 野口博正,萬ヶ原徹,電気化学会 第45回電池討論会, 京都,2D23 (2004).
- 2)野口博正,菊地大介,高田利通,松本正幸,萬ヶ原徹, 飯塚博幸,根兵靖之,FBテクニカルニュース,「長寿 命サイクルユース用制御弁式鉛蓄電池の開発」,No. 57,13 - 19 (2001).
- 3) 野口博正,菊地大介,吉田英明,高野秀夫,萬ヶ原徹, FBテクニカルニュース,「サイクルユース用長寿命 (4000 サイクル)電池の開発」,No. 61,7-12 (2005).
- D. A. J. Rand, P. T. Moseley, J. Garche, C. D. Parker, Valve - Regulated Lead - Acid Batteries, 350 (2004).
- 5) 川添裕成,二見基生,佐藤義章,尾嶝一義,池田洋二, 手塚渉,古川淳,電気学会産業部門大会,三重,R1-14-8 (2009).
- 東北電力株式会社,平成19年度周波数変動に関する 技術要件(2007).

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3報 —

Study of Lithium-Iron Phosphate Cathode Prepared by Aqueous Paste Process for Lithium-Ion Battery-3rd Report-

鈴木 智統^{*1} 阿部 英俊^{*1} 江黒 高志^{*1} 金村 聖志^{*2} 獨古 薫^{*3} 斉藤 光正 Tomonori Suzuki Hidetoshi Abe Takashi Eguro Kiyoshi Kanamura Kaoru Dokko Mitsumasa Saito

Abstract

Recently, lithium ion battery with lithium iron phosphate cathode 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 cathode 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 3000th cycle, capacity retentions were 82% (at 25°C) and 77% (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 10Ah cell showed excellent performance as well as 3Ah cell.

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、電池の大形化に伴い、蓄えられ るエネルギー量は増大しており、電池は、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、

- オリビン型リン酸鉄リチウムやスピネル型マン ガン酸リチウム等の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。
- *1 技術開発本部
- *2 首都大学東京都市環境学部

そのなかで我々は熱暴走自体が起こりにくいオリ ビン型リン酸鉄リチウムについてその電極挙動を調 査してきた。また、電極作製時の環境負荷低減を考 慮して、有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 ギー密度等)評価を行った結果、優れた電池性能を 有することを報告した¹²³³⁴。

本報では、3Ah ラミネートセルのサイクル試験 の継続評価、並びに新規負極材料の検討による高 率放電特性の改善、また大形化の基礎検討として 10Ah ラミネートセルの作製と評価を行ったので、 これらの結果について報告する。

2. 小形セルの作製・評価

2.1 3Ah ラミネートセルの作製

正極活物質として、炭素被覆リン酸鉄リチウム、 導電剤、水溶性増粘剤、日本ゼオン(株)製の水分 散バインダーを用いて水性ペーストを作製し、Al 集電体に塗布して、正極板を作製した。この正極と、

^{*3} 横浜国立大学機能の創生部門

^{*4} 住友大阪セメント株式会社 新規技術研究所

黒鉛系負極と多孔質ポリエチレン膜をセパレータに 用いて電池素子を形成し、外装体として Al フィル ムを用いた容量 3Ah のラミネートセルを作製した。 電解液はエチレンカーボネート (EC)を主成分と する混合溶媒に電解質として六フッ化リン酸リチウ ム (LiPF₆)を溶解させたものを用いた。(作製した セルの外観、電池構成、および初期放電特性に関し ては第2報を参照²⁾。)

2.2 3Ah ラミネートセルのサイクル寿命特性試験

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 放電試験の条件は、1.0CA で 3.6V まで定電流充電 した後、充電電流が 0.05CA に垂下するまで定電 圧充電を行い、その後 1.0CA で 2.0V まで (100% DOD: Depth of discharge) 放電した。試験環境温 度は 25℃と 45℃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、3000 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82%、45℃サイクル試験において は約77%の高い放電容量維持率を示した。



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の各サイクルにおける 1.0CA 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で も充放電曲線は平坦で、分極の増大は殆どないこと 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℃

2.3 3Ah ラミネートセルの 3000 サイクル後の高率 放電特性評価

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の比較を行った。その 際の環境温度は 25℃とした。

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

図3(a)に25℃、(b)に45℃サイクル試験セル の高率放電特性の比較を示す。25℃および45℃サ

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3報

イクル試験セルのいずれにおいても、容量は減少し ているが、3000 サイクル後での 10CA 放電が可能 であった。しかし、放電開始直後の電圧降下は、特 に 10CA 放電時に大きくなり、サイクルの進行に伴 い分極が増大していることがわかった。

2.4 3Ah ラミネートセルの評価のまとめ

これらの結果、試作した 3Ah ラミネートセルのサ イクル特性は非常に良好であった。しかし、サイク ル試験後の放電開始直後の分極がやや大きくなるた め、長期にわたり安定した高率放電特性を得るため には、これを低減させる必要が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℃ (b) 45℃

3. 新規負極を用いた 3Ah ラミネートセルの開発

前項2.3 で述べたように高率放電特性を向上させ るため、負極材料の検討を行った。その際に、各種 負極材料の粉体物性を把握するための手法として単 一粒子測定法を採用した⁵⁾。

その結果、従来よりも、高率放電特性に優れる材 料を見出すことができた。そこで、この新規負極材 料を用いて従来と同様の構成の3Ah ラミネートセ ル(以下改善セル)を作製し、高率放電特性、放電 特性および25℃サイクル特性試験、サイクル試験 後の効率放電特性の評価を行った。

3.1 改善セルの放電レート特性評価

改善セルと従来セルの25℃環境下における 1.0CA と10CA の高率放電特性を図4に示す。

この図から 1.0CA 放電では差がほとんど見られ なかったが、10CA 放電では改善セルの方が、放電 電圧が高く、新規負極材料を用いることで、分極が 小さくできることがわかった。



Charge : 0.5CA CC-CV 3.6V cut-off current until 0.05CA Discharge : 1.0CA、10CA CC 2.0V cutoff

- 図 4 従来セルと改善セルの放電特性の比較(25℃) Fig.4 Comparison of discharge characteristics of
 - conventional cell and improved cell (25°C)

3.2 改善セルのサイクル寿命特性試験

図5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2600サイクル経過時において、放電容量 維持率が従来セルでは約83.6%に対し、改善セルで は約86.3%と、新規負極材料を用いることで改善の 効果が見られた。



Charge : 1.0CA CC-CV 3.6V cut-off current until 0.05CA Discharge : 1.0CA CC 2.0V cutoff

- 図 5 従来セルと改善セルの放電容量維持率の比較 (25℃)
- Fig.5 Comparison of cycle performance of conventional cell and improved cell (25°C)

3.3 改善セルの 2600 サイクル試験後の高率放 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 2600 サイクル経過後の高率放電特性の比較を行 った。

図6(a)に従来セル、(b)に改善セルの2600サ イクル後の1.0CA および10CA 放電特性を示す。

改善セルはサイクル試験後の分極の増大が、従来 セルと比較して大幅に抑制されており、長期間にわ たり安定した高率放電特性が維持できることがわか った。



Charge : 1.0CA CC-CV 3.6V cut-off current until 0.05CA Discharge : 1.0CA CC 2.0V cutoff

- 図 6 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.6 Comparison of discharge characteristics before and after cycle life test (25°C) (a) conventional cell (b) improved cell

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3報

4. 10Ah ラミネートセルの試作評価

4.1 10Ah ラミネートセルの外観と構成

電池の大形化の基礎検討として、3Ah 改善セル の設計をベースに電池容量 10Ah のラミネートセル を作製した。図7に電池外観図、表1に電池仕様 を示す。



図7 10Ah ラミネートセル外観 Fig.7 Appearance of 10Ah laminate cell

表 1 10Ah ラミネートセル仕様表 Table 1 specification of 10Ah laminate cell

	opeenieddien e	rever laminate con	
Norminal capacity		10Ah	
Name al Valtage		2.01/	

Norminal Voltage	0.2 V	
Cell dimensions	180mm × 155mm × 8 mm	
Mass	295g	
Specific Energy Density	108Wh/Kg	
Volumetric Energy Density	143Wh/L	

4.2 10Ah ラミネートセル放電特性試験

放電特性試験は25℃環境下で行った。0.5CA で 3.6V になるまで定電流充電し、その後0.05CA に 垂下するまで定電圧充電を行った。放電は1.0、 5.0CA の各放電レートで2.0 Vまで行った。図8に 10Ah ラミネートセルの放電特性を示す。

図から、1.0CA 放電時には設計容量の 10Ah の容 量が得られていることがわかる。また 5.0CA 放電 時には僅かに電圧は低下するが、容量はほぼ同じ 10Ah が得られており、高率放電特性も優れたセル であることが確認できた。



Charge : 1.0CA CC-CV 3.6V cut-off current until 0.05CA Discharge : 1.0、5.0CA CC 2.0V cut-off

図8 10Ah ラミネートセルの放電特性(25℃) Fig.8 Discharge characteristics of 10Ah laminate cell (25℃)

4.3 10Ah ラミネートセル温度別放電特性試験

放電特性に及ぼす温度の影響を調査するために、 10Ah ラミネートセルを用いて-30℃~45℃の温度 範囲で 5.0CA 放電特性の評価を行った。

25℃環境下で充電を行った後、セルを 45℃、25℃、 0℃、-10℃、-20℃、-30℃の各温度下に所定時 間放置し、セル温度が十分に安定してから、5.0CA で 2.0V まで放電した。

図9に各温度環境下での5.0CA 放電特性を示す。 25℃および 45℃では 10Ah の容量が得られている ことがわかる。25℃放電時と比べ45℃放電時では 放電末期まで平坦な電圧プラトーを維持していた。 一方、0℃以下の温度環境では低温になるほど、放 電開始直後の電圧降下が大きくなり、放電容量も減 少した。特に、-30℃では25℃の約70%の容量ま で低下した。また放電開始直後のセル電圧が 2.0V を下回った後、一旦上昇し、再び徐々に低下した。 放電終了時点でセル温度は約5℃で、放電中の温度 上昇は+35℃となった。この放電中の温度上昇は、 試験環境温度が低い条件ほど大きく、温度低下によ るセル内の抵抗増大によるものと推定している。今 後、低温特性の改善を図るためには、正極、負極の みならず、電解液およびセル構造の適正化等も必要 であるといえる。



Charge : 0.5CA CC-CV 3.6V cut-off current until 0.05CA Discharge : 5.0CA CC 2.0V cut-off various temperature

- 図 9 10Ah ラミネートセル各温度環境下での 5.0CA 放 電特性
- Fig.9 Discharge characteristics of 10Ah laminate cell at various temperature

4.4 10Ah ラミネートセルサイクル寿命特性試験

セルの大形化によるサイクル寿命への影響を調査 するため、3Ah ラミネートセルと同様の充放電サ イクル寿命特性試験を25℃で実施した。

3Ah ラミネートセルと 10Ah ラミネートセルの 25℃環境下での放電容量維持率の比較を図 10 に示 す。図から、10Ah ラミネートセルは、1800 サイク ル経過時点で、3Ah ラミネートセルと同等の放電 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。

5. まとめ

- ③Ah ラミネートセルの継続評価において、3000 サ イクル経過時の容量維持率は、25℃サイクルセル で約82%、45℃サイクルセルで約77%と、高い 数値を示した。また、3000 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、良好な高率放電特性とサイクル特性を有す ることを確認した。



Charge : 1.0CA CC-CV 3.6V cut-off current until 0.05CA Discharge : 1.0、 5.0CA CC 2.0V cut-off

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

6. 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る。

7. 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)

- 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, p 38-43, (2007)
- 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, p 31-37, (2008)
- 3) 第48回電池討論会要旨集, p 64-65, (2007)
- 4) 第49回電池討論会要旨集, p 81-82, (2008)
- 5) 第48回電池討論会要旨集, p 194-195, (2007)

新しい方法を用いたリチウムイオン二次電池正極としての リン酸鉄リチウムの評価

Evaluation of Lithium-Iron Phosphate as a Cathode Active Material for Lithium-Ion Secondary Cell with New Method

阿部英俊^{*1} 鈴木智統^{*1} 江黒高志^{*1} 金村聖志^{*2} 獨古薰^{*3} 斉藤光正 Hidetoshi Abe Tomonori Suzuki Takashi Eguro Kiyoshi Kanamura Kaoru Dokko Mitsumasa Saito

Abstract

Recently, lithium ion battery with lithium iron phosphate cathode having high temperature stability for safety has been extensively studied. In this study, lithium iron phosphate was evaluated by new method. By the single particle electrode measurement, single secondary particle electrode with carbon coated lithium iron phosphate was shown excellent performance. In fact, 50% capacity versus theoretical was obtained at 714CA discharge. On the other hand, enough capacity was not obtained by paste type electrode. The effort to improve the performance of paste type electrode as much as single particle electrode is necessary in the future. By the in situ FT-IR method with potential steps, electrolyte decomposition by oxidation to film formation was found to start at 3.6V vs. Li/Li+. The film is so stable and prevented a film formation any more. In this way, the cell with lithium iron phosphate as a cathode material is not easy to raise the internal resistance.

1. はじめに

リチウムイオン電池は従来の水系電池と比較して 高いエネルギー密度を持つことから、携帯電話やノ ートパソコンを始めとする小形携帯用機器に広く用 いられている。更に近年、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 池の開発が盛んに進められている。一方、電池の大 型化に伴い、蓄えられるエネルギー量は増大してお り、電池に、より高い安全性が求められている。

安全性を高める研究の一つとして、正極にリン酸 鉄リチウムやスピネル型マンガン酸リチウム等の熱 暴走時でも発火破裂を防止することが検討されてい る。

我々はこれまで、高い安全性を持つオリビン型リ ン酸鉄リチウムについて、活物質の粒子設計、ペー スト処方、電極設計の適正化等の検討を行ない、電 極挙動や電池性能について調査してきた。その結果、 高いレート特性と良好なサイクル充放電特性を有す る電池を開発することができた。

本来、リン酸鉄リチウムは、他の活物質材料と比 較して導電性が低いため、高率放電が要求される用 途の電池に用いるには、高度な粒子設計が必要であ る。すなわち、レドックス反応を行なう場としての 粒子へのリチウムイオン等の物質移動や拡散、およ び活物質粒子(-粒子)間、粒子(塗膜層)-集電 体間の電子伝導性等を配慮した粒子設計が必要であ る。

しかし、設計された粒子を評価する場合、電極化 (ペースト処方、塗布、乾燥、プレス条件)により、 電極性能が大きく左右され、ペースト式電極では多 くの要因が入り込み、粒子自身の性能評価は困難で あった。近年、共同著者の金村および獨古らが単粒 子での高精度な測定法を開発し、各種活物質の測定 に成功している¹⁾。今回はこの単粒子測定法を用い てリン酸鉄リチウム粒子を測定し、現状の実力を把 握した。

^{*1} 技術開発本部

^{*2} 首都大学東京都市環境学部

^{*3} 横浜国立大学 機能の創生部門

^{*4} 住友大阪セメント株式会社 新規技術研究所

このリン酸鉄リチウムを正極に用いた電池はサイ クル寿命試験において、1CA 充電 /1CA 放電の完 全充放電条件(25℃)2600 サイクルでも、容量維 持率が86%であり、内部抵抗の上昇が殆ど見られ ないことが判明した²⁾。この理由としてリン酸鉄リ チウムの充電電位が、他の金属酸化物系と比較して 低く、電解液の酸化分解が抑制されることが考えら れた。この仮説を実証するため、金村らが開発した 電位ステップによる *In situ* FT-IR法^{3).4)}を用いて、 解析を行った。

2. リン酸鉄リチウムの単粒子測定

2.1 実験

電極の充放電特性を理解する上で、電極を構成し ているリン酸鉄リチウム粒子一個の充放電特性を評 価しておくことは非常に有用である。そこで、単粒 子の充放電特性を「マイクロ電極」を用いて評価し た。ここでの単粒子とはカーボンコーティングされ たリン酸鉄リチウムの一次粒子を造粒した二次粒子 である。

本研究で用いたマイクロ電極測定システムの概略 を図1に示した。(a) はシステムの全体を示して おり、セルを載せた顕微鏡システムは防振台上に 設置されている。(b) に示す測定セルはパイレッ クス製で、顕微鏡の観察台に設置される。粉末状活 物質をガラスセパレータ上に散布した後に、そのセ パレータをセルの電解液中に固定した。顕微鏡に取 り付けた CCD カメラの映像を見ながらマイクロマ ニピュレーターを操作してプローブの先端と活物質 粒子を接触させて電気的接触をとり電気化学測定を 行った。参照極はニッケルメッシュに圧着したリチ ウム箔(1cm²)である。マイクロ電極では電流値 が微弱であるので、2極式で測定を行った。電解液 には 1.0M LiClO4 を含むプロピレンカーボネート (PC) とエチレンカーボネート (EC) の混合溶媒 (体 積比1:1)を用いて、室温で各種特性を評価した。 観察に用いた金属顕微鏡は、対物レンズがセルの上 部となるので、マイクロマニピュレーターを操作す る際に、ある程度の空間を必要とする。このため対 物レンズには超長作動距離レンズを用いた。空気中 の水分の影響を除外するため、単粒子測定装置はグ ローブボックス中に設置した。







- 図1 (a) 単粒子測定装置の概略図、(b) 単粒子測定に用 いた電気化学セル
- Fig.1 Schematic model of single particle measurement. (a) ; Measuring apparatus
 - (b) ; Electrochemical cell

単粒子との比較のために、通常の水性ペースト式 電極を用いて、コインセルによる各種電極評価を行 なった。電極とセルの仕様は**表1**の通りである。

新しい方法を用いたリチウムイオン二次電池正極としてのリン酸鉄リチウムの評価

00	
Cell type	2016 coin cell
Cathode	Lithium iron phosphate cathode prepared by aqueous paste process
Paste composition	Active material : conductor : binder : CMC=100 : 10 : 1 : 1
Mass of active material	18.26mg
Thickness of carhode material	76µm
Density of cathode material	1.547g/cc
Anode	Li foil
Electrolyte	1M LiPF ₆ /EC : EMC=3 : 7vol.%
Area of electrode	1.767cm ²

表1	ペースト式電極およびコインセルの仕様
Table 1	Specification of paste type electrode and coin
	cell

2.2 結果

図2にリン酸鉄リチウム単粒子(二次粒子径: 10µm)の初期充放電試験結果を示した。定電流充 放電試験を lnA の電流で3サイクルを行った。1 サイクル目で若干の不可逆容量が観察されるが、2 サイクル目以降は可逆性が良く、正常に充放電され ていた。



図2 リン酸鉄リチウム単粒子(二次粒子径:10µm) の初期充放電特性

Fig.2 Characteristics of initial charge – discharge test for single particle of lithium iron phosphate (Secondary particle : diameter ; 10 micrometers)

図2の結果から、使用した粒子の充放電容量は 0.14nAhとなり、この容量から1CA = 0.14nAと仮 定した。次に、lnAで粒子を満充電し、種々の電 流値で放電試験を行った結果を図3に示した。



図3 リン酸鉄リチウム単粒子(粒子径:10µm)の放 電特性(放電前に1nAで満充電後)



放電電流の増大に伴い、放電容量は徐々に減少した。しかし、100nA放電でも0.07nAhあり、満充放電容量(0.14nAh)の5割を維持することが分かった。この電流は714CAに相当し、単粒子自身はかなり高速に充放電が可能であることが分かった。

また、この測定法では、電解液が豊富で、集電部 までの距離が抵抗を無視できるほど小さいので、容 量の低下はリン酸鉄リチウム結晶内をリチウムイオ ン、または電子が移動する抵抗のみに依存すると推 定され、この値が十分小さいことが判明した。

次にペースト式電極を用いたコインセルの特性を 図4および図5に示す。



図 4 ペースト式電極を用いたコインセルの初期充放電特性(0.1CA)

Fig.4 Characteristics of initial charge-discharge at 0.1CA for past type electrode in coin cell

充放電電流は各々 0.1CA とし、充電は 4.2V まで、 放電は 2.0V までとした。図 4 の結果から、水性ペ ースト式リン酸鉄リチウム電極は、0.1CA レートで 154mAh/g の充放電容量を示すことが確認された。

次に充電電流 0.1CA で 4.2V の充電を行なった 後、放電電流を 0.1CA から 10CA まで変化させて、 2.0V まで放電した結果を図5 に示した。



図 5 ペースト式電極を用いたコインセルの放電特性(放 電前に 0.1C レートで満充電後) Fig.5 Discharge characteristics for past type electrode in coin cell on various rate after full charged at 0.1CA

ペースト式電極を用いたコインセルは、2C レー トまでは120mAh/g 程の放電容量を示し、理論容 量(170mAh/g)の7割程度が得られたが、5C レ ートになると急激に放電容量が減少し、分極が増大 した。単粒子の充放電レート特性(図3)と比較して、 高レートで急激に放電特性が悪化する原因として次 のことが考えられる。活物質粉末、導電剤、バイン ダおよび増粘剤を用いて極板化した場合、電極は多 孔質になっており、電極内部での物質移動が反応律 速になっている。また、粒子-粒子間や粒子-集電 体間の電子伝導性が十分でないことや、対極に使用 した金属リチウムからのリチウムイオン供給が十分 でなかったことが考えられる。

3. *In situ* FT-IR 法を用いた電位による LiFePO4 正極表面反応の解析

3.1 実験

開発したリン酸鉄リチウムイオン電池はサイクル 試験(1CA 充電 /1CA 放電の完全充放電,25℃)で の容量維持率が高く、内部抵抗の上昇も他の金属酸化 物系を正極に用いた場合に比較して非常に小さい²⁾。 この理由として、リン酸鉄リチウムの充電電位が他 の金属酸化物系より低く、電解液の酸化分解が抑制 されている影響が考えられる。また、この電池を過 充電(1CAで10Vまで充電した)後、セルの内部抵 抗が約100倍に上昇して容量が得られなくなる現象が ある。これらの現象を解明するためには、正極を高 電位にした場合の表面反応や長期間運用した場合で の正極表面の電解液分解挙動を把握する必要がある。

この一環として、ペースト式電極のペーストを用 いて、内部反射 in situ FT-IR 法により、正極電 位を変化させた時の電極 / 電解液界面における正極 被膜の形成過程を観察した。

(1) ペースト式電極の作製

正極にはリン酸鉄リチウム:導電剤(アセチレ ンブラック:AB):CMC:バインダ = 100: 10:1:1の質量比で調製された水性ペースト を用いた。このペーストを白金蒸着したゲルマ ニウムの窓材に塗布し、その後85℃の真空乾 燥機で一晩乾燥させることによりペースト式電 極を作製した(図6)。





(2) In situ FT - IR 測定

In situ FT-IR 測定 [日本分光(株) FTIR-6300] は図7に示すようなセルを使用して内

新しい方法を用いたリチウムイオン二次電池正極としてのリン酸鉄リチウムの評価

部反射法により行った。作用極にはペースト式 電極を、対極及び参照極にはリチウム金属を用 いた。電解液は 1.0M の LiClO4 を溶解させたエ チレンカーボネート (EC) とジエチルエーテ ル (DEC)を1:1で混合したものを用いた。 セルの組立はグローブボックス内で行い、セル 内部は窒素雰囲気とした。

電位制御にはポテンシォスタット[北斗電工 (株) HSV100CV]を用い、各電位における IR 測定を行った。*In situ F*T-IR の測定条件は、 測定範囲 400cm⁻¹ ~ 4000cm⁻¹、分解能 8cm⁻¹、 積算回数 400 回とし、p-偏光子を用いて測定 を行った。



図 7 In situ FT-IR 測定で用いる電気化学セルの模式図 Fig.7 Schematic illustration of in situ electrochemical internal FT-IR cell

(3) 差スペクトル法 (Subtractively Normalized Interfacial FT-IR, SNIFIR)

In situ FT-IR 測定で得られる反射スペクトル には、試料室内の水、二酸化炭素に加え、窓材、 電解質、電極、反応生成物に関与するそれぞれ の化学種による吸収が含まれている。目的の吸 収は反応に関与する化学種による吸収であるが、 得られる反射スペクトルの変化は微小である。 そのため、他の因子の吸収を除去し、より明確 なスペクトルを得る必要がある。そこで、得ら れた反射スペクトルに対して差スペクトル法に よる演算を行い、目的成分のスペクトルを他成 分から分離することによって解析を行なった。 図8及び図9に差スペクトルの演算方法を示す。 まず反射スペクトル Rn を測定し、電位や時間等 の条件を変化させた後、反射スペクトル Rn+1 を 測定する。これらの反射スペクトルを、

 $\Delta R/R = (R_{n+1} - R_n) / R_n$

に代入すると、規格化されたスペクトルΔ R/ Rが得られる。この方法によって、条件を変化 させた際、変化の影響を受けた物質の吸収のみ がピークとして現れる。得られた差スペクトル において、上向きのピークはその吸収を持つ化 学種の減少(物質の分解あるいは電極表面から の脱離)を、下向きのピークはその吸収を持つ 化学種の増加(物質の生成あるいは電極表面へ の吸着)を示す。





In situ FT-IR 測定でのデータ収集法 Procedure for data collection of in situ FT-IR measurement





二つの異なる電位 Rn と Rn+1 における参照スペ クトルからの差スペクトル計算法 Calculation of SNIFTIR spectrum from two

reflectance spectra obtained at different potentials of R_n and $R_{n\,+\,1}$

3.2 結果

(1) ペースト式電極表面における電解液の酸化分解 挙動

図 10 に各電位におけるペースト式電極の差ス ペクトルを示した。また、表2 に電解液の吸 収ピークを示した。3.4Vから3.6V(以下はLi/ Li+に対する電位とする)に電位をステップさ せた際、900cm⁻¹~1200cm⁻¹に大きなピークが 観察された。この波長領域にはECとDECの C − O − C 結合による吸収がある。このことか ら、3.6Vにおいて、C-O-Cの電極表面へ の吸着、あるいは分解が起きていると考えられ る。また、その後 3.9V より貴な電位では大きな ピークは確認されなかった。従って、リン酸鉄 リチウムペースト電極における表面反応は3.6V まで生成された表面被膜が、それより貴な電位 における電解液の分解を抑制していると考えら れる。また、5.0V では 1820 cm⁻¹ に上向きのピ ーク、1800cm⁻¹に下向きのピークが観察された 事から、溶媒に用いた EC、あるいは DEC のエ ステル結合が切断されていると考えられる。



- 図 10 リン酸鉄リチウムのペースト式電極に 1.0M LiClO₄ / EC + DEC を電解液として用いた時の各電位にお ける差スペクトル
- Fig.10 SNIFTIR spectra for electrochemical oxidation of 1.0M LiCIO₄ / EC + DEC on LiFePO₄ paste type electrode. The reference spectra were taken at previous potentials. Measurement condition : p polarized IR beam

図 11 に 3.6V に電位を保持し、10 分毎に測定し た際の差スペクトルを示す。電解液の分解挙動は 60 分後まで確認され、その後はスペクトルに変化 が現れなかった。このことから、リン酸鉄リチウム ペースト電極/電解液界面では、生成した表面被膜 は活物質表面に堆積し、電極表面から脱離せずに安 定化していると考えられる。





- 図 11 3.6V で電位を保持しリン酸鉄リチウムのペースト 式電極に 1.0M LiCIO₄ / EC + DEC を電解液とし て用いた時の 10 分毎に測定した際の差スペクトル
- Fig.11 SNIFTIR spectra for electrochemical oxidation of 1.0M LiClO₄ / EC + DEC on LiFePO₄ paste type electrode at 3.6V. The reference spectra were taken at previous time. Measurement condition : p-polarized IR beam

リン酸鉄リチウムのペースト式電極表面における 電解液の酸化分解挙動を *in situ* FT-IR 法によっ て観察し、3.6V vs. Li⁺で、電解液の分解ピークが 観察されたことから、充電電位において電解液が酸 化分解され、主にエーテルが切断されることが示唆 された。5.0V では、C = O 結合のピークがシフト していることから、過充電状態ではエステル結合が 切断されることが示唆された。

3.6Vの分解ピークは図 10 および図 11 から、一 旦生成すれば安定な被膜として存在し、5.0Vの極 端に高い電位にしなければ、その後の分解は起こら ないことから、電池では初充電時に、この現象が起 きて不可逆容量が発生するが、その後は正常な電位

報文

新しい方法を用いたリチウムイオン二次電池正極としてのリン酸鉄リチウムの評価

範囲内で作動させるならば、更なる電解液の酸化分 解は起こらないと推定される。

表 2 1.0M LiCIO₄ / EC + DEC を電解液に使用した 時の各官能基の赤外吸収ピーク位置 Table 2 Assignment of each peak in FT-IR spectra for

> 1.0M LiClO₄ / EC + DEC 1820cm⁻¹...C=0 str. from EC 1790cm⁻¹...C=0 str. from EC 1750cm⁻¹...C=0 str. from DEC 1485cm⁻¹...CH₂CH₃ bending 1395cm⁻¹...CH₃ sym. bending from EC 1375cm⁻¹...CH₃ sym. bending from DEC 1280cm⁻¹...C-0-C sym. str.from DEC 1210cm⁻¹...C-0-C sym. str.from EC 1180cm⁻¹...C-0 str. from EC 11085cm⁻¹...C-0 str. from EC 1085cm⁻¹...C-0 str. from EC 1085cm⁻¹...C-0 str. from EC 1085cm⁻¹...C-0 str. from EC

4. 考察

リン酸鉄リチウムの単粒子測定により、現在使用 している活物質は非常に高いレート性能を有してい ることが判明した。しかし、ペースト式電極にした 場合、現時点では十分な性能を引き出せておらず、 今後はいかにして単粒子測定の結果に近づけるかが 研究の課題である。電極の組成や構造の適正化によ り、活物質への電解液供給の円滑化や電子伝導性の 向上を検討する予定である。

リン酸鉄リチウム正極での電解液分解は初充電時 に正極の充電がほぼ終了する電位(3.6V)で、活物 質表面に安定な被膜が生成し、それより貴な電位に おける電解液の分解を抑制することが確認された。 これにより、長期に渡る充放電サイクルでも、電解 液の酸化消費や抵抗となる酸化被膜が形成されない ので、電池の内部抵抗が上昇し難いメカニズムが成 立していることが判明した。長期間の充放電サイク ルで内部抵抗が上昇しないことは、長期間に渡り大 電流の充放電性能が要求される HEV や UPS 用途 等の産業用に特に有効と言えると考えている。

5. まとめ

- ・リン酸鉄リチウムの単粒子測定において、約 700CA 放電でも5割の容量が取り出せることを確 認した。
- ・リン酸鉄リチウムのペースト式電極表面における 電解液の酸化分解挙動を in situ FT-IR 法によっ て観察し、3.6V で一度、酸化被膜が形成するが、 被膜は安定であり、更なる皮膜の生成を抑制する ことを確認した。

今後、単粒子測定結果をベースにして、スラリー 化、電極化、セル化に伴う様々な性能低下要因の解 析を進めると共に、*in situ* FT-IR 法など各種の分 析手法により、リチウムイオン電池の劣化メカニズ ムの考察を深めて、更なるリン酸鉄リチウムイオン 電池の性能向上を追及してゆく。

6. 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)

- Kaoru Dokko, Natsuko Nakata, Kiyoshi Kanamura, Journal of Power Sources 189 (1), p783 - 785 (2009)
- 2) 鈴木智統,阿部英俊,江黒高志,金村聖志,斉藤光正, FB テクニカルニュース, No.65, p**-**, (2009)
- 瀬川翠,峰良行,棟方祐一,金村聖志,第49回電池討 論会要旨集, p123, (2008)
- 4) 瀬川翠,峰良行,棟方祐一,金村聖志,電気化学会第 76回大会要旨集, p343, (2009)

ノイズ対応型モノブロック電池用蓄電池診断装置 BCW8の開発

Development of a Noise-Immune Battery Conditioner Watcher for Mono-Block Batteries "BCW8"

> 高橋清*長 Kiyoshi Takahashi Shig

長嶋 茂* Shigeru Nagashima

Abstract

We have developed a battery conditioner watcher "BCW8" for mono-block batteries, by combining the noise countermeasure technology and the wireless communications technology that we have accumulated in the development of "BCW7" for 2-V batteries. The BCW8 enables stabilized measurements even in such noisy environments as in UPS, and allows easy installation compared with conventional BCWs, thanks to its wireless communications capability and its new structure in which every battery is equipped with a sensor.

1. はじめに

蓄 電 池 診 断 装 置 (BCW: Battery Condition Watcher)は、制御弁式鉛蓄電池の内部抵抗・電 圧・温度を連続的に計測し、そのトレンドより蓄 電池劣化を診断する装置である。2002年に 2V 電 池用 BCW3、2003 年に 4~12V モノブロック電池 用 BCW6 をそれぞれ上市して以来、多くのユーザ ーの下で稼働している。BCW3とBCW6は、UPS (Uninterrupted Power Supply) 等のノイズが大き い環境下で内部抵抗計測値が変動してしまう問題 があったが、2007年に安定して計測できる BCW7 を開発し、対応できるようになった。現在、BCW7 は、金融機関、病院、通信キャリア会社等の高い 信頼性の要求される UPS で稼働している。しかし、 BCW7 は 2V 蓄電池専用であったため、UPS 用に多 く用いられているモノブロック型への開発要求が生 じた。そのため、2V 蓄電池用 BCW7 の開発で培っ たノイズ対策技術と無線通信技術を融合させ、6~ 12V モノブロック蓄電池用蓄電池診断装置 (BCW8) を開発した。概要を以下に紹介する。

2. ノイズへの対策

既報(2007 年発行 FB テクニカルニュース No.63 号)のように、UPS からは、ノーマルモードノイズ、 コモンモードノイズ、輻射ノイズが発生することが 多い。

BCW7 では、それぞれのノイズに対し表1の対策を行った。BCW8 は、BCW7 で得たノイズ対策ノウハウを踏襲したが、通信を無線化したこと、1つの蓄電池に1つのセンサーを使用したことで、一部異なった対応となった。

表 1 ノイズへの対策 Table.1 Measures against electrical noise

ノイズの 種類	BCW7 での対策	BCW8 での対策
ノーマル モード	ノイズ成分の中心で計測するの を避けるため、複数の周波数で 計測する	←
コモン モード	電池 - 接地間の浮遊容量削減 具体的には	←
	・計測する電池から電源供給	←
	・通信用絶縁素子の浮遊容量低減	無線による通信
	・センサー線の短縮	→
	・小型化して蓄電池上に設置	→
輻射	接続線によるループ形成を削減	←
	・1 ユニットで 4 セル計測	・1 つの蓄電池に1 センサー
		輻射ノイズの少ない周波数帯で通信

ノイズ対応型モノブロック電池用蓄電池診断装置 BCW8 の開発

3. 構成

BCW7と大きく異なるのは、通信の無線化と蓄 電池毎にセンサーを設けたことである。

以下に構成を示す。

3.1 通信

従来のBCWは、複数のセンサーと1台のシステ ムコントローラの構成で、電線を媒体とした有線通 信を用いている。有線通信では、電線を経由してノ イズが印加され、計測誤差や通信異常などの障害を 引き起こすことがあったため、表1に示した対策を 行ってきた。無線通信化は、有線通信に比べ、コスト・ 入手性・通信信頼性確保に課題があった。近年、無 線通信の加速度的な普及に伴って無線通信用 IC の 低価格化・高機能化が進み、有線方式と同等のコス トで安定した無線通信が可能となってきた。BCW8 では通信に無線を適用する検討を行った。BCW8 の構成を図1に示す。

システムコントローラを親局、センサーを子局と したスター型ネットワークで構成している。



Fig.1 System configuration of BCW8

無線通信は、安定した通信ができるか否かが課題 である。BCW8の無線周波数は、2.4GHz帯を使用 している。UPSの輻射ノイズ成分は、この周波数 領域まで分布することはほとんどなく、無線通信 ヘ与える影響は軽微である。一方、2.4GHz帯では、 図2のように無線LANをはじめ、Bluetooth、コ ードレス電話、RFID、アマチュア無線、電子レン ジ等で使用されている。これらの電波と同じ周波数 で通信すると、混信障害が生じる恐れがある。

この問題に対応するため、BCW8では以下の対策を行った。

- ①混信に強いDSSS (Direct Sequence Spread Spectrum:直接シーケンス・スペクトラム拡散 方式)を用いる
- ②信号強度により出力を制御し、通信不能の場合 は送信出力を徐々に大きくする
- ③最大送信出力でも通信が不能の場合、あらかじ めプログラムされた周波数に逐次移動する

なお、混信以外の通信障害として、機器設置の問 題がある。特に蓄電池キュービクル内では、すべて のBCW8 センサーをシステムコントローラからの 見通し範囲内に設置するのは難しく、鋼板や蓄電池 により電波が遮蔽されたり、反射や散乱を起こした 電波が合成されたりすることで、電界強度が低下し 通信不能になる恐れがある。この問題については、 実機にて検証することとした。



ig.2 Frequency allocation for 2.4GHz ISM band

3.2 蓄電池毎にセンサー設置

計測する蓄電池から直接電源を供給する BCW8 では、蓄電池の電力消費を少なくするため、消費 電流を小さくする必要がある。BCW8 での対象蓄 電池は、50~150Ahのモノブロック型であり、 BCW7 に比べ蓄電池容量が小さい。浮動充電時の 電流は、温度や劣化などによって変動するが、おお むね 1/5000~1/10000Cとなり、50Ahの蓄電池で は5~10mA に相当する。一方、使用した無線通 信 IC は、受信時に 20mA 以上の電流が流れるため、 有線通信のように常時受信状態で待機させる方式で は、浮動充電電流の最低値(5mA)を上回り、蓄 電池の消費電力が大きくなる可能性がある。そのた め、BCW8 では、消費電流低減のためセンサー側 を間欠動作させる手法を用いた。

4. 評価試験

4.1 UPS 試験結果

実運用中の UPS を用い、計測試験を行った(蓄 電池:FVH-150-8 モノブロック 電池 定格 8V 150Ah)。

UPSの運転状態を変化させて取得した計測値を 図3に示す。

放電時および充電時ともに、安定して計測できて いることを確認した。





4.2 風力発電併設蓄電システムでの試験結果

(株)日立産機システム殿、(株)日立製作所殿と共同で研究を進めている風力発電併設蓄電システムの蓄電池(FC50-12 12V 50Ah 32個直列×

5 系統)に BCW8 を設置し、現在、連続試験を行 っている。約3ヶ月間運用したデータを図4に示 す。風力発電機出力に対応するため、蓄電池の充 放電を頻繁に繰り返すことにより、SOC (State of Charge:充電状態)が逐次変化し、計測値が大き く変化しているが、インバータなどからのノイズに より計測値が変動する現象は皆無であることを確認 している。



図5は電気量積算によるSOC値と内部抵抗日平 均値との散布図である。計測時刻の違い等でばらつ きがあるものの、おおむね良好な相関が得られて いる。今後、内部抵抗計測値を電気量積算による SOC計測の補正に利用することで、SOC計測精度 向上が図れるものと考えている。



図 5 電気量積算による SOC 値と内部抵抗日平均値 Fig.5 Relation between SOC value by Coulomb meter and internal resistance to daily data on the average

ノイズ対応型モノブロック電池用蓄電池診断装置 BCW8 の開発

4.3 無線通信試験結果

(1) 混信

BCW8システムコントローラ近傍に、①無線 LAN ルータ、② Bluetooth 端末、③電子レン ジを設置し、それぞれ通信試験を行った。その 結果、図6に示すように、BCW8の通信周波 数近くに電波が分布する状況でも、混信などの 障害を受けることなく安定して通信できること を確認した。

①無線 LAN ルータ



② Bluetooth 端末



③電子レンジ



図 6 電界強度測定

Fig.6 Measuring result of electric field strength 1 Wireless LAN router 2 Bluetooth terminal ③ Microwave oven

(2) 蓄電池キュービクル内での通信

4.1 項の UPS 実機試験時に、BCW8 設置場所を 変えて電波の強度を調査した。蓄電池キュービ

クルは4段平置きの5面構造で、システムコン トローラを設置した上から2段目のBCW8以 外は見通し範囲外になる。このような設置条件 でも図7(1)(2)のように全ての場所で問題 なく通信が行え、キュービクルの鋼板や蓄電池 が障害となって、通信ができなくなる現象は発 生しなかった。

センサーの電	ī波強度:0	~ 10 10 1	が最大 4 以	!上が望ましぃ
	BCW8	■ 奥の蓄電池上	に設置	
		〕 〕 扉		
7 システムコントローラ No.1扉に設置	10	8 1段目	7	6
10	10	<u>8</u> 2段目	6	5
8 No.1	9 No.2	⁸ No.3 3段目	No.4 7	No.5 4
7	8	8	6	5
		462日		







4.4 消費電流

図8のように約3秒毎に起動する間欠動作に したことで、平均消費電流は図9に示すように 1.5mA以下となった。この値は、50Ah 蓄電池での 浮動電流5~10mAに対し15~30%の値となるた め、BCW8を取りつけたことによる蓄電池の消費

電力は軽微と考えられる。

なお、消費電流が少なくなったことで電源用コン デンサ容量が削減でき、電解コンデンサなしで回路 を構成することが可能となった。



図 8 BCW8 消費電流波形 Fig.8 Waveform of BCW8 consumption current



図9 平均消費電流 Fig.9 Relation between consumption current and input voltage

4.5 蓄電池取り付け

図10のように、BCW8を蓄電池端子カバーに取り付け、配線は4本の短い電線を蓄電池端子に接続するだけの構造とした。従来のBCWでは、通信および計測用の長い距離の電線布設が必要であったが、これらが不要あるいは簡素化され、設置時間の短縮が期待できる。



図 10 モノブロック蓄電池 FVH-150-8 への設置 Fig.10 Appearance of BCW8 installed at monoblock battery FVH-150-8

5. まとめ

2V 蓄電池用 BCW7 の開発で培ったノイズ対策技術と無線通信技術を融合させ、モノブロック電池用 蓄電池診断装置(BCW8)を開発した。BCW8 の仕様を表2に示す。

開発した BCW8 は、下記のことが確認された。

- 1) ノイズを発生する UPS 等の用途に向けたモノブ ロック用蓄電池の監視が可能となった
- 2) 有線通信と同等の信頼性を有する無線通信化を 可能とした
- モノブロック蓄電池毎にセンサーを取りつけた ことで設置の簡易化が可能となった

蓄電池収納形態は様々であるため、今後、多くの 設置条件での評価を進め、BCW8 設置のガイドラ インを策定する予定である。また、現在リリースし

ノイズ対応型モノブロック電池用蓄電池診断装置 BCW8 の開発

ている 2V 蓄電池用 BCW についても、無線通信化 を横展開していく予定である。

Table.2 Specification of BCW8					
項目		仕様			
対象蓄電池		弊社製モノブロック制御弁式蓄電池			
		6~12V 50~150Ah			
計測	電圧	範囲:5.20~15.30V			
		精度:± 0.3%(FSR)			
	内部抵抗	範囲:1.00~20.00mΩ			
		精度:± 5%(FSR)			
	温度	範囲:-10.0~0~60.0℃			
		精度:± 1.5%(FSR)			
ケース	寸法	W : 54 × H : 42 × D : 10.5mm			
	重量	約 21g			
	材質	難燃性 ABS			
通信	無線側	周波数範囲:2402 ~ 2480MHz			
		空中線電力:4mW/MHz(最大)			
		通信範囲 :約 10m(見通し距離内)			
		最大接続数:64センサー			
		「2.4GHz 帯高度化小電力データ通信システム」			
		認証取得済			
	有線側	非同期シリアル(システムコントローラ接続)			
使用温度範囲		0 ~ 50°C			

表 2 BCW8 の仕様

6. 謝辞

フィールド試験に際し、(株)日立産機システム 殿、(株) 日立製作所殿およびご協力戴いたユーザー 各位に感謝致します。

参考文献:

- 1) K. Takahashi and Y. Watakabe, "Development of SOH Monitoring System for Industrial VRLA Battery String", Proceedings of the 25th International Telecommunications Energy Conference, 664 (2003)
- 2) 高橋清,渡壁雄一,「蓄電池診断装置の開発」,FB テク ニカルニュース, No.58, 44 (2002)
- 3) 熊谷枝折,「ドコモエンジニアリング北海道株式会社殿 での蓄電池監視システム (BCW) の導入と展開」, FB テクニカルニュース, No.60, 49 (2004)
- 4) S. Nagashima, K. Takahashi, T. Yabumoto and S.Shiga, "Battery Condition Watcher, BCW, for VRLAbatteries in stationary applications", 11th Asian Battery Conference, Abstracts of Papers, 11 (2005)
- 5) 長嶋茂, 高橋清, 籔本俊昭, 「蓄電池診断装置「BCW」 の運用実績」, FB テクニカルニュース, No.61, 13 (2005)
- 6) 高橋清,長嶋茂「ノイズ対応型 蓄電池診断装置 (BCW) の開発」, FB テクニカルニュース, No.63, 32 (2007)

JIS C 8702(小形制御弁式鉛蓄電池)改正

The Revision of JIS C 8702 Small-Sized Valve Regulated Lead-Acid Batteries

> 栃窪 和弘^{*} Kazuhiro Tochikubo

JIS C 8702(小形制御弁式鉛蓄電池)は第1部: 一般要求事項・機能特性及び試験方法、第二部:寸 法・端子及び表示、第3部:電気機器への使用に際 しての安全性の3部により構成される。

2009年3月2日付けで3部ともに改正されたので、 その改正の趣旨及び概要について解説する。

尚、この規格と対応する国際規格は以下の3部が 該当する。

- IEC61056-1 : 2002"General purpose lead-acid batteries (valve-regulated) Partl : General requirements, functional characteristics -Methods of test"
- IEC61056-2 : 2002"General purpose leadacid batteries (valve-regulated) Part2 : Dimensions,terminals and marking
- IEC61056-3 : 1991"Portable lead-acid cells and batte-ries (valve- regulated types) Part3 : Safety recommendations for use in electric appliances"

1. 今回改正の趣旨

今回の改正では、内容の確認、様式、用語の変更、 及び最新の国際規格との整合を踏まえて見直しを行った。

2. 改正の概要

2.1 適用範囲

本規格の適用範囲を明確にするために、据置鉛蓄 電池、始動用鉛蓄電池、電気車用鉛蓄電池は適用除 外であることを明記した。

(適用除外 蓄電池種)

- ・JIS C 8704 規格群に規定する据置鉛蓄電池
- ·JIS D 5301 始動用鉛蓄電池
- ・JIS D 5303 規格群に規定する電気車用鉛蓄電池

2.2 用語及び定義

規格がより理解されやすいように、定義として必要な用語、補足説明が必要な用語及び記号の定義を 追加した。

追加した用語は、単電池、モノブロック電池、20 時間率放電電流、1時間率放電電流、1時間率定格 容量、実容量、20時間率実容量、1時間率実容量、 満充電、深放電、メールタブ端子、ボルトナット端 子、リード線端子、ワンタッチ式端子、ボルトイン サート端子になる。

国際規格には、用語及び定義の項目がないので、 国際規格改正の際に提案する必要があると考える。

2.3 表示事項

実使用では、蓄電池の表示を電池形式にかえて製 造業者の品名で表示していることも多いことから、 電池形式は品名の表示でも可とした。

また、資源の有効な利用の促進に関する法律でリ サイクルマークの表示が義務付けられているので表 示項目にリサイクルマークを追加した。

尚、リサイクルマークについては、デザインを明 確にするため国際規格を参照している。

表示事項については、国際規格は差異がない。

2.4 寿命特性

高温下で使用されることが、実使用では多いこと から、周囲温度 40℃でのトリクル寿命特性を追加 した。

周囲温度 40℃での寿命特性を追加したことにより、国際規格との差異はない。

2.5 ガス放出特性

密閉反応効率の名称から変更して新たな項目を設

^{*} 産業電池技術部 技術 G

技術解説

JIS C 8702 (小形制御弁式鉛蓄電池) 改正

改正前のガス放出特性試験の充電方法は、定電流 充電のみとしていたが、本改正で市場での使用条件 に近い定電圧充電を加え、充電方法を選択できるよ うにした。

定電圧充電での充電方法を追加したことにより、 国際規格と差異はない。

2.6 耐漏液特性

安全性の名称から変更して新たな項目を設けて記 載した。

従来は目視により変形、ひび割れ、漏液を確認す ることとしていたが、試験前後の蓄電池の寸法測定 を新たな確認項目として加えることにより、変形に 対する基準を明確にした。

耐漏液特性は、蓄電池の信頼性を評価するために 必要な項目だが、国際規格では項目がないことから、 国際規格の改正の際に提案が必要と考える。

2.7 耐振動特性

従来は目視により変形、ひび割れ、漏液を確認す ることとしていたが、試験前後の蓄電池の寸法測定 を新たな確認項目として加えることにより、変形に 対する基準を明確にした。

寸法測定は、国際規格にないが、振動試験条件に ついては、国際規格と差異はない。

2.8 耐衝撃特性

従来は目視により変形、ひび割れ、漏液を確認す ることとしていたが、試験前後の蓄電池の寸法測定 を新たな確認項目として加えることにより、変形に 対する基準を明確にした。

寸法測定は、国際規格にないが、耐衝撃試験条件 については、国際規格と差異はない。

2.9 種類

市場で使用されておらず、国際規格に規定して いない電池種を削除した。削除した品種は、4P40、 6P20、6P32、6P40A、6P65の5種になる。

また、市場で使用されているボルトインサート 式端子を電池形式に追加した。追加した品種は 12P170、12P240、12P240A、12P380、12P650の5 種になる。

尚、ボルトインサート端子の具体的な形状及び寸

法についても示した。

3. 懸案事項

本改正では国際規格との整合を図るために試験方 法の追加等を実施したが、一部の項目で国際規格に 規定されていない追加規定を含んでいる。

今後も国際規格と更なる整合化への取り組みが必要である。

小形電動車用鉛蓄電池に関する技術指針 改正 (SBA G 0806)

Technical Guide for Small Sized Lead Acid Traction Batteries

水野 隆司^{*} Takashi Mizuno

2009年2月27日付けで SBA G 0806:2009(小形電 動車用鉛蓄電池に関する技術指針)が改正されたの で、その改正の趣旨と概要について以下に解説する。

1. 今回改正の趣旨

この規格は、2003年に改正されてから5年経過 し、見直しが必要になった。今回の改正では、書式 を JIS Z 8301:2008(規格票の様式及び作成方法) に規定する様式に従い、見直しを行った。

2. 改正概要

2.1 書式

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

2.2 用語及び定義

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

2.3 電解液温度と容量

容量の温度換算は、放電初期の電解液温度とする 理由を 5hR、6hR などでは電解液温度変化がわずか であること、高率放電では放電時間が短く容量の温 度による影響は少ないからとしていたが、温度換算 係数は、放電時間が高率ほど高く、矛盾することか ら削除した。

2.4 放電深度とサイクル寿命

2003年の改正では、標準化委員会の要望で放電 の深さと寿命との関係を残したが、SBA G 0805: 2007(電気車用鉛蓄電池に関する技術指針)との整 合性を考慮し、解説に図1として記載することに した。また、電気車用鉛蓄電池との違いを明確にす るためデータを追加した。



Ig.1 Relation between depth of discharge al cycle life.

2.5 電解液比重の管理

従来の電解液比重と容量及び寿命の関係は、満充 電状態における電解液比重とそのときの容量及びサ イクル寿命を示したものであるが、通常、蓄電池を 使用する上では必要が無く、誤解を招く恐れがある ので、解説に表1として一例を記載することにした。

表1 電解液比重と容量及びサイクル寿命の関係(一例) Table 1 Relation between electrolyte specific gravity and capacity, cycle life.

電解液比重(20℃)	1.260	1.280	1.300
5時間率容量比率(%)	90~95	100	105~110
サイクル寿命比率(%)	105~115	100	80~90

3. 審議中に特に問題となった事項

SBA G 0805:2007 (電気車用鉛蓄電池に関する 技術指針) と本指針との違いを明確にするため、放 電深度とサイクル寿命回数との差が分かるグラフを 図1として記載することにした。

^{*} 自動車電池技術部 営業技術 G

小形電動車用制御弁式鉛蓄電池 改正 (SBA S 0804)

Small Sized Valve Regulated Lead Acid Traction Batteries

水野 隆司^{*} Takashi Mizuno

2009 年 2 月 27 日付けで SBA S 0804:2009(小形 電動車用制御弁式鉛蓄電池)が改正されたので、そ の改正の趣旨、経緯と概要について以下に解説する。

1. 今回改正の趣旨

この規格は、2004年に改正されてから4年経過し、 見直しが必要となった。今回の改正では、書式を JIS Z 8301:2008(規格票の様式及び作成方法)に規 定する様式に従い、見直しを行った。

2. 制定、改正の経緯

この規格は、1998年に制定された後、2004年に 改正が行われ、今回の改正に至っている。2004年 の主な改正点を次に示す。

2.1 定義

用語の定義は、SBA S 0405 (蓄電池用語) に基本的 に合わせる形で見直した。なお、"小形電動車用制御弁 式鉛蓄電池"に対する用語の定義は SBA S 0405 (蓄電 池用語) にないため、基本的に電池構造が同じである 小形制御弁式鉛蓄電池に対する SBA S 0405 (蓄電池用 語) の説明を引用し、文末の"小形制御弁式鉛蓄電池" を"小形電動車用鉛蓄電池"に変えることとした。また、 "定格容量""容量"については、補足説明を追加した。

2.2 種類

表1はJIS Z 8301(規格票の様式)に規定する様 式に合わせ、単位記号に付けていた括弧を削除した。 また、備考1で示す形式説明はSBA S 0802:2001(小 形電動車用鉛蓄電池)に準じた。

2.3 外観

外観は SBA S 0802:2001 (小形電動車用鉛蓄電池) に準じた。

2.4 長さ計

"長さ計"は従来"ノギス"としていたが、SBA S 0802:2001 (小形電動車用鉛蓄電池)に準じて見直した。

2.5 温度計

温度計は SBA S 0802:2001 (小形電動車用鉛蓄電 池) に準じた。

2.6 試験方法

試験方法はSBA S 0802:2001(小形電動車用鉛蓄 電池)に表現を合わせた。

2.7 保存特性

保存特性は SBA S 0802:2001 (小形電動車用鉛蓄 電池) に表現を合わせた。

2.8 取扱注意表示

取扱注意表示は 1999 年 12 月に改訂された " 蓄電 池の安全確保のための表示ガイドライン表示事項チ ェックリスト " に準じて表示内容の見直しを行い、 その一例を示した。

3. 改正概要

3.1 書式

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

3.2 用語及び定義

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

3.3 種類

小形制御弁式鉛蓄電池の種類に属していた形状の 2形式を表 1- 種類に追加した。

3.4 充電

旧規格の容量に記載されていた充電の項目を試験 条件の項目に記載し明確にした。

3.5 表示

リサイクルマーク表示の項目を追加した。

50

^{*} 自動車電池技術部 営業技術 G

4. 種類

種類は表1による。

	公称電圧	定格容量		最大外形寸法的				府員(やせ)	
形式 ^{a)}		Al	Ah T		۳ ۲ (۲۰۰۷)	mm			形状 더
	V V	5 時間率	20 時間率	総局で	相局さ		ちみ	#J Kg	
SEB24	12	24	28	175	175	125	165	10.0	Δ
SEB32	12	32	38	176	175	165	199	15.5	Δ
SEB35	12	35		240	203	130	238	15.0	B
SEB50	12	50	_	240	203	173	260	19.0	B
SEB65	12	65		240	205	176	308	22.5	B
SEB100	12	100	_	240	212	176	412	32.0	B
SEB120	12	120		260	223	182	505	42.0	B
SEB130	12	1.30		260	223	182	505	44.0	B
SEB150	12	150	_	260	223	182	505	49.0	B
例 ^{b)} 総福 c) 形北	<u>SEB</u> 100 高さは,特殊端号 犬A, Bを次に方	───定格容量 ───例 子などを付属し; えす。	た場合,表1を結 長さ(L)	超える場合があ → (H) い 「 (H) い 「 縦縦」	ã. ↓ ↓	幅 (W)		-	
] 形	/状A]	-	
			長さ(L)		L	幅 (W)			
				-					
					F	₽			
						H.			
							-		
				同			10		
				彩			題		
		L]+			J <u> </u> ↓		
				形	ý状B				
1									

表1 種類 Table 1 Classification

東日本旅客鉄道 山形新幹線「つばさ」に MT シリーズ搭載

MT Series is Carried in Shinkansen "Thubasa" of East Japan Railway Company.

弊社ではローメンテナンス性を向上させた鉄道車 両用「MT シリーズ」を発売し、多くのお客様にご 採用いただいてまいりました。

このたび、川崎重工業株式会社殿が製作し、東日本旅客鉄道株式会社殿で運用されています山形新幹線「つばさ」E3系に、弊社のMT形蓄電池をご採用いただきました。

本蓄電池は、新幹線用として新開発したもので、 現行 MA シリーズの高さを低く設計しました。蓄 電池形式は ES6M60A-12 形、定格容量が 60Ah で、 以下の特徴があります。



ES6M60A-12

主な特長

●長い補水間隔

新開発極板を採用し鉄道車両への最適設定によ り、使用時の水分消費を大幅に抑制したため、長 時間電解液レベルが安定し、長期にわたり補水が 不要です。

- ●電源変動対応 鉄道車両特有の電源変動によく対応し、充電状態 を維持します。
- ●点検保守が容易 金属部が露出しない構造に加え、扱う端子数が少 ないため、点検が安全かつ容易になりました。
- ●清掃が容易 液口栓の段差が少なく清掃が容易です。
- ●液替えが不要 電解液が劣化せず、面倒な液替えが不要です。
- ●高性能・高信頼
 高性能極板の使用で、高率放電性能や低温放電性
 能に優れ、高耐久性です。

(産業機器生産統括部アルカリ電池部 岩淵剛志)

2008 パシフィコ横浜「国際航空宇宙展」に出展

Participated in "Japan Aerospace 2008" at Pacifico Yokohama

当社は永きに渡り航空宇宙分野で使用する蓄電池 の製造に携わってまいりました。'08 年 10 月、4 年 に一度となる国際航空宇宙展が横浜で催され、製品 の紹介と企業知名度の向上のため、初めて出展をい たしました。12 回目となる同展は 500 を越える国 内外の航空宇宙関連企業及び団体等が参加し、産業 の振興と国民生活の向上に寄与するため開催されて おります。

航空宇宙用製品はその機体用途や規格に合わせ搭 載してまいります。当社では設計、開発、生産まで 一貫して実施し半世紀近くにわたり蓄電池を製造し てまいりました。

航空機用蓄電池の展示では、現在の主力製品であ るニッケルカドミウム蓄電池と充電装置、整備器材 を紹介いたしました。海外企業向け資料を準備し、 内外への情報発信をしております。

宇宙用蓄電池の展示では、完全密閉型ニッケルカ ドミウム蓄電池の歩みを紹介するとともに、衛星と しては世界初搭載となったリチウムイオン蓄電池を 紹介いたしました。これは宇宙航空研究開発機構 (JAXA)殿から委託研究開発したものですが、そ の実績は当社の技術力を紹介するものとして、注目 を集めました。

航空宇宙産業は、世界的に新機種の開発が相次ぎ 活況を呈しております。弊社も従来の技術を礎とし、 更なる技術力と信頼性の向上を目指し、取り組んで まいります。







(産業機器営業統括部 宇航特機営業部 酒井宏明)

市販向け自動車用バッテリーの環境調和製品認定について

Automotive Battery for Replacement Market, Authorized as Environment-Friendly Product by Furukawa Electric Industrial Group.

2009年3月、市販向け自動車用バッテリーは、 古河電工グループの環境調和製品として認定されま した。

環境調和製品とは、古河電工グループで定めされ た「製品のライフサイクル全体を評価して、総合評 価として環境負荷の低減に寄与する、または良い環 境影響を与える製品」のことで、2008年モデルチ ェンジ実施製品を改めて環境評価し、環境調和製品 として認定を受けました。

また、認定にあたり、「e Friendly」マーク(環 境調和製品であることを表すマーク)を各製品のパ ッケージに表記しました。

- 1. 環境評価のポイント
- ●充電システム搭載車の性能を最大限に発揮 (FB9000、FB7000)
- ●軽量化で、物流時のエネルギー使用が低減
- ●1.2 倍長寿命(従来製品比 *標準品 40B19)
- ●パッケージ、鉛、電槽に、リサイクル素材を使用
- ●カーバッテリー・リサイクルシステムを構築
- ●環境に配慮したグリーン調達活動を推進
- ●二重蓋構造で減液量を低減、無補水補償を実現 (FB9000)
- ●高耐食性 C21 特殊合金の採用で耐久性を向上 (FB9000)
- 2. 発売日 (パッケージリニューアル製品) 2009 年7月1日
- 3. 販路

専業店、電装店、修理工場、SS 等

4. キャッチコピー

FB はすべてのバッテリーが ECO でした



(自動車電池営業統括部 市販営業部 春名良史)

キャパシタハイブリッド型鉛蓄電池「ウルトラバッテリー」、 電気化学会「技術賞・棚橋賞」受賞

"Development of the UltraBattery" Won 2009 Technical Award of the Electrochemical Society of Japan

この度当社は、キャパシタハイブリッド型鉛蓄電 池「ウルトラバッテリー」の開発に関する業績によ り、技術開発本部の三名と豪州連邦科学産業研究機 構(CSIRO)のラム博士が2009年度電気化学会「技 術賞・棚橋賞」を受賞し、京都大学吉田キャンパス で開催された第76回電気化学会大会において、電 気化学会の太田健一郎会長から受賞者全員に賞状と 副賞の銀杯が授与されました。当社は、昨年の「論 文賞」に続き、二年連続の受賞です。

「技術賞・棚橋賞」は学会賞・武井賞や進歩賞・ 佐野賞と並び、電気化学会で最も歴史と権威ある賞 の一つであり、これまでにニッケル水素電池やリチ ウムイオン電池を開発した国内有力企業が受賞者に 名を連ねています。

「ウルトラバッテリー」は鉛蓄電池と非対称キャ パシタを電極レベルで一体化したハイブリッド型鉛 蓄電池です。特に、先進鉛蓄電池組合(ALABC) によるホンダ・インサイト実車プロジェクトでは、 144VのNiMH電池パックをウルトラバッテリーに 置き換え、テストコースで一年以上に亘る実車耐久 試験を行い、目標の10万マイル(16万km)を走 破しました。これは鉛蓄電池としては驚異的な記録 です。この結果は国内外で注目を集め、「温故知新 の技術」としてテレビや新聞でも大きく取り上げら れました。

受賞者のプロファイルは、今年の電気化学会誌7 月号の「電気化学会各賞表彰」に掲載されています。

(技術開発本部 古川 淳)



電気化学会・太田会長から賞状を授与される筆者



技術賞・棚橋賞賞状と副賞の銀杯



ALABC の実車プロジェクトに用いられた 制御弁式ウルトラバッテリー

列車防護無線用アルカリ蓄電池の紹介

The Alkaline Battery for Train Protection Wireless

弊社のアルカリ蓄電池(ベント形アルカリ蓄電池、 密閉形ニッケル・カドミウム蓄電池「コラム電池」) は、産業用におけるスタンバイ用として長年にわた り使用され、高い信頼性と使用実績を培ってきまし た。

そのノウハウを生かし、緊急時の発報等に用いら れる列車防護無線用の電源として納入を開始しまし たので製品をご紹介します。

弊社は、今後もお客様のニーズに併せた商品開発 を行い、安全、安心な社会の建設に貢献し、顧客各 位の要望に応えて参りたいと思います。

主な特長

です。

- ●長寿命で経済的 スタンバイ使用の場合でも耐用年数が長く経済的
- ●優れた高率放電特性 内部抵抗が小さく、大電流放電でも電圧変動が少 なく、安定して使用できます。
- ●広い使用温度範囲 温度変化にも放電電圧が安定しており、広い温度 範囲で使用できます。
- ●堅牢で安全

単電池は強度的に優れ、万一内圧が異常に上昇し たときに備え、ガス排気装置を設けていますので 高い安定性を有しています。

●扱いや保守が容易

単電池は密閉構造のため補液の必要がなく、ポジ ションフリーで配置や取り付け方向に制限があり ません。(密閉形ニッケル・カドミウム蓄電池)

●高い信頼性

厳重な品質管理や品質検査のもとに製造、検査を 経て出荷されますので高い信頼性を持っていま す。

●カスタマイズ 単電池の容量と使用数により様々な仕様にカスタ マイズした組電池を製作することができます。



※ 5H120TB-11(13.2V/6Ah) ベント形アルカリ蓄電池



※ 20-C2.0(24V/2000mAh) 密閉形ニッケル・カドミウム蓄電池

(産業機器生産統括部 アルカリ電池部)

サイリスタ /SW 式整流器共用操作表示パネルの紹介

Introduction of Thyristor/SW Rectifiers Common Operation Display Panel

従来、整流器の操作表示パネルは、サイリスタ式 整流器(DP2000 形)には RCD パネル、SW 式整流 器(DP5000、7000 形)には SCD パネルと別々の 装置を使用してきましたが、この度、共用の PCD 形操作表示パネルを製品化し、一本化致しました。

これによって、弊社標準の直流電源装置のデザイン、表示及び操作の統一性が得られ、保守性の向上が図られます。

また、従来品と比較して次に示す特長を持ちます。

【特長】

●視認性の良さ

高コントラスト、ワイド(240 × 64)液晶パネル の採用によって、とても見やすい表示になりました。

●多彩な機能

①計測機能

交流入力電圧(単相 / 三相)、整流器電圧・電流、 蓄電池電圧・電流及び負荷出力電圧・電流の計測 表示を行います。

また、負荷出力電流と排他使用になりますが、直 流地絡抵抗値の計測表示も可能です。

②イベント機能

整流器の警報及び運転履歴を記憶し、液晶パネル 上にて確認することができます。

③日報機能

1日1回設定した時刻に整流器の状態(交流入力 電圧、整流器の出力電圧・電流、蓄電池の電圧・ 電流、負荷出力電圧、負荷出力電流又は地絡抵抗 値)を計測,記憶し、液晶パネル上にて過去のデ ータを確認することができます。

(産業機器生産統括部 電源生産部)



SCD パネル



PCD パネル



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	京哥	阝務	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	笪 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	玉	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	玉	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

