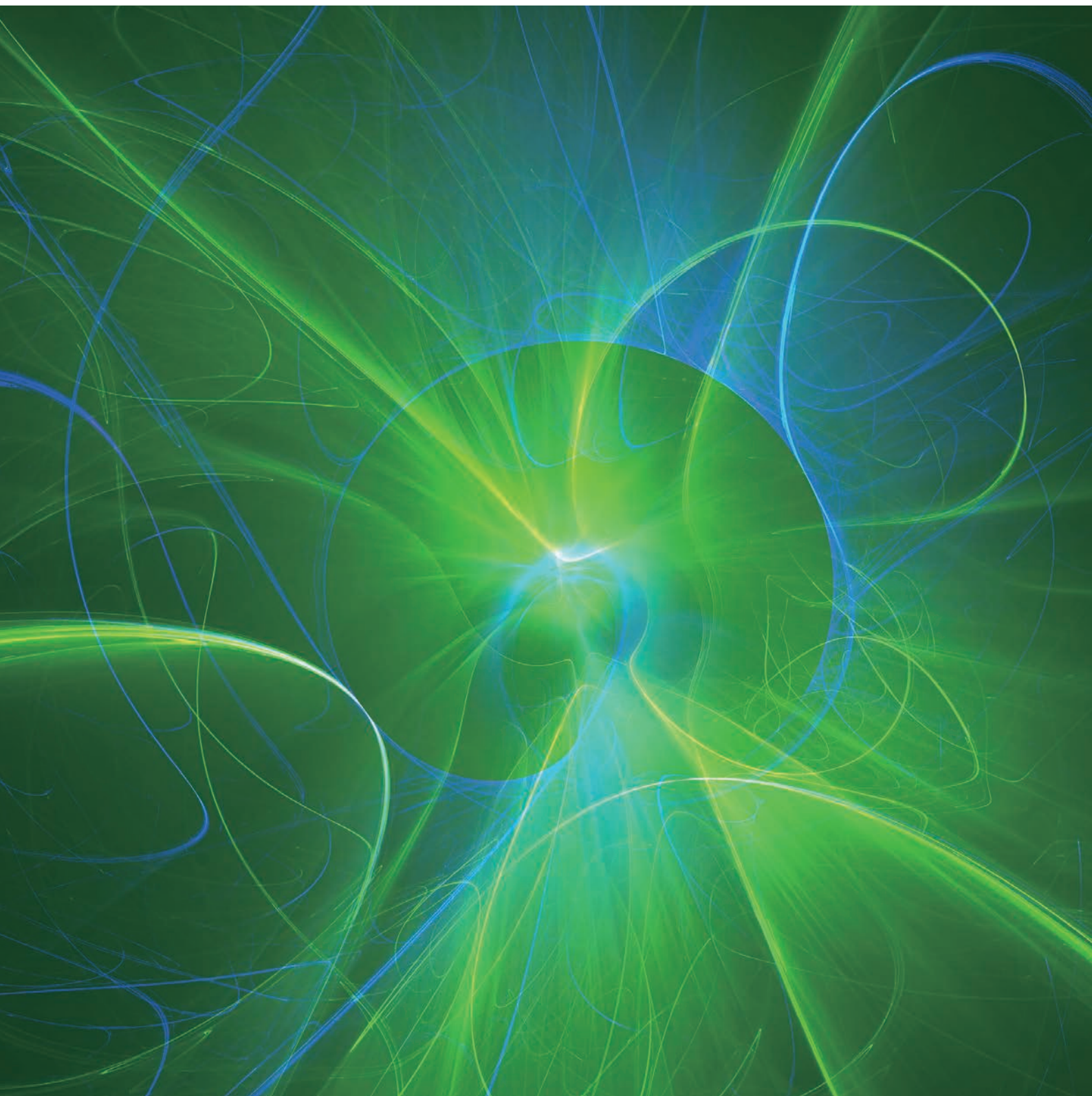


ISSN 1345-8426

FB

2008.11
No. 64

テクニカルニュース



FBテクニカルニュース No.64号

2008年(平成20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 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、坂井 幹之、鈴木 孝光、
水野 隆司、枡窪 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

巻頭言

電気化学エネルギー変換・貯蔵デバイスの未来.....	仁科辰夫.....	1
----------------------------	-----------	---

総説

高速充放電リチウムイオン二次電池の開発.....	仁科辰夫.....	3
--------------------------	-----------	---

報文

金星探査機 PLANET-C 搭載用リチウムイオン電池の開発大登 裕樹、大平 賢二、山本 真裕、井奈福 浩之.....	19	
蓄電池開発への流体解析技術適用	飯塚 博幸、齋田 耕作..... 26	
水性ペースト式リン酸鉄系リチウムイオン電池の研究 2阿部 英俊、鈴木 智統、江黒 高志、金村 聖志、獨古 薫、斉藤 光正.....	31	
ウルトラバッテリーの開発 第 3 報	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、.....	38
アイドリングストップ車用鉛蓄電池の開発 (第 2 報)	高田 利通、古川 淳..... 43	
冷間圧延された正極格子用 Ba 添加 Pb-Ca-Sn 合金の微細組織観察による再結晶挙動の検討	古川 淳、安野 拓也..... 49	

トピックス

はやぶさ搭載リチウムイオン電池、電気化学会「論文賞」受賞.....	55
風力発電併設蓄電システム 運用試験開始.....	56
二重蓋電池の開発.....	58
先進鉛電池「ウルトラバッテリー」ライセンスを米国イーストペン社へ供与.....	59

新商品紹介

バッテリーハイチェッカー BIT-3000.....	60
補修市場向け自動車用バッテリーのリニューアル — FB9000 シリーズに二重蓋を採用—.....	61

製品紹介

火災報知設備用予備電源「密閉形ニッケル・水素蓄電池」の紹介.....	63
ノイズ対応型蓄電池診断装置 BCW7 の紹介.....	64

Contents

Opening Remarks

The future of electrochemical energy conversion and storage devices.....	Tatsuo Nishina	1
--	----------------------	---

Introduction

Express Charging/Discharging Lithium Ion Secondary Batteries.....	Tatsuo Nishina	3
---	----------------------	---

Technical Papers

Development of satellite for scientific purposes PLANET-C lithium-ion batteryHiroki Ooto, Kenji Ohira, Masahiro Yamamoto, Hiroyuki Inahuku	19
Application of Fluid Analysis to Storage Battery Development..... Hiroyuki Iizuka, Kosaku Saita	26
Study of lithium iron phosphate cathode prepared by aqueous paste process for lithium ion battery 2 Hidetoshi Abe, Tomonori Suzuki, Takashi Eguro, Kiyoshi Kanamura, Kaoru Dokko, Mitsumasa Saito	31
Development of UltraBattery -3rd Report- Yuichi Akasaka, Hikaru Sakamoto, Toshimichi Takada, Daisuke Monma, Akira Dobashi, Tsutomu Yokoyama, Yousuke Masuda, Hidehito Nakajima, Satoshi Shibata, Jun Furukawa, L. T. Lam, N. P. Haigh, O. V. Lim, R. Louey, C. G. Phylant, D. G. Vella, L. H. Vu	38
Development of Lead-Acid Battery for Idling-Stop Vehicle Application Toshimichi Takada, Jun Furukawa	43
The study of recrystallization behavior of the cold rolled Ba-added Pb-Ca-Sn alloy (C21) for positive grids by means of microstructure observation..... Jun Furukawa, Takuya Yasuno	49

Topics

The prize of ECSJ was given to the paper concerning the lithium-ion secondary cells used in ‘HAYABUSA’	55
The Beginning of Operation Test of Energy Storage System attached Wind Power Generation System	56
Development of double lid battery	58
FB deploys UltraBattery technology to NAFTA through East Penn.....	59

New Products

Battery High Checker BIT-3000	60
Introduction of New Models for Replacement Market –FB9000 Series, The Double-Lid Structure Leak-Proof Batteries–.....	61

Products

Backup Power Supply Using Sealed Nickel-Metal Hydride Rechargeable Battery for Fire Alarms	63
Introduction of high noise immunity Batt Monitoring System BCW7	64

電気化学エネルギー変換・貯蔵デバイスの未来

The future of electrochemical energy conversion and storage devices

山形大学大学院
理工学研究科

教授 仁科 辰夫
Tatsuo Nishina



地球温暖化を抑制するため、CO₂削減に対する猶予がいよいよなくなってきた。これを実現するため、さまざまな分野で対策が講じられている。そのなかで、電気化学エネルギー変換・貯蔵デバイスに対する期待は非常に大きなものがある。しかし、闇雲に資源を投入しても意味はない。効果の大きな点を見極め、合理的に対策を進めていく必要があるだろう。

そこで、わが国のエネルギー消費動向を見ると、第一次・第二次のオイルショック以来、エネルギー消費が増えているのは、運輸関係と民生用途である。民生用途では、待機電力などもあるが、特に夏のエアコンによる電力消費は大きなものがあり、電力会社各社も夏場の電力需要を確保するために苦労しているようである。

この点で燃料電池が期待され、特に固体高分子形燃料電池 (PEFC: Polymer Electrolyte Fuel Cell) に対する期待が大きいようだが、私はどうしても否定的な見解にならざるを得ない。白金系触媒などの資源量の問題もあるが、発電効率が35%程度しかないのが、PEFCをはじめとする低温形燃料電池に共通する弱点である。排熱を給湯として回収するから総合効率が80%になるとよく言われているが、

このような給湯等の熱の需要と供給がマッチングするのは冬季だけであり、春・夏・秋は熱余りになる。夏場に限って言えば、エアコンの方式をデシカント空調方式に換えるだけで効率が20%程度は向上すると言われており、吸湿剤の再生に燃料電池の廃熱を使えると言う点では、夏場もPEFCとのマッチング性は向上するが、それでも発電効率が35%程度しかないのは、少なすぎる。やはり効率の高い熔融炭酸塩型 (実績で48.5%の発電効率を実現) や固体酸化物形等の高温形燃料電池を使い、ある一定のエリアに電力と熱を供給する分散発電方式のほうが、合理的としか思えない。

運輸関係は、もちろん自動車の普及によるエネルギー消費の増大である。100馬力の自動車を電力に換算すると約50kWになる。つまり、自動車1台が走っているという状況は、一般家庭 (100V50A 契約と仮定すれば) 10軒以上、人間 (100W) に換算すれば750人が走っているのと同じと考えてよい。自動車はそれだけ多くのエネルギーを消費している。しかも効率は15%程度しかない。従って、自動車の効率向上は環境問題解決に対して非常に効果が大きいと考えられる。

著者略歴

仁科 辰夫

1958年生まれ。1983年3月東北大学大学院工学研究科応用化学専攻博士課程前期2年課程修了。同年4月(株)本田技術研究所入社。1984年7月東北大学工学部助手、1995年6月東北大学大学院工学研究科助教授、

1997年4月山形大学工学部物質工学科助教授、2007年4月山形大学大学院理工学研究科教授 (物質化学工学専攻・有機デバイス工学専攻)。博士 (工学)。電気化学会、日本化学会、米国電気化学会会員。

この点で燃料電池自動車（FCV）に期待している方が多いようだが、やはり発電効率の点で否定的な見解にならざるを得ない。私は、ハイブリッド自動車（HEV）や電気自動車（EV）の普及が鍵であると考えている。プリウスの燃費から効率を概算すると 30% 程度となり、燃料電池の発電効率とほとんど同じである。他にも FCV を否定する理由はいくつかある。低温形燃料電池では燃料として水素を使わざるを得ない。水素を燃料とするしかないから、CO₂ を排出しないのは当然の帰結であるが、ならば水素を燃料とした内燃機関があってもいいはずである。水素を燃料とする火力発電所も可能はずだ。だから、燃料電池の実用化には発電効率がこれらに優る必要がある。PEFC はこの点でやはり弱い。さらに、ガソリンスタンドに換わる水素スタンドの建設コストは、現在のガソリンスタンドの建設コストの少なくとも 1.5 倍以上になるようで、設備投資の点でも不利がある。これに対して、電気自動車用の充電スタンドを建設する場合には、充電器も 1 台あたり 300 万円程度で済むようであり、充電スタンドの建設コストは現在のガソリンスタンドの建設コストの半額程度で済むという。

結論としては、二次電池の将来は明るい、燃料電池は高温形の分散発電は可能性があるが、低温形はどうも…となってしまう。だからこそ、二次電池の性能向上、特に安全性向上、長寿命化、急速充放電化が鍵である。この点でリチウムイオン二次電池に対する期待が非常に大きい、実用化にはまだまだ時間が必要なようである。一方、自動車の利用方法で一番多いのは、1 日に 80 ～ 100km 程度しか走らない商用・通勤・買い物用途であり、タウン・コミュータの用途がほとんどである。この用途ならば、鉛蓄電池でも十分に対応可能ではないかと考えている。一刻も早く EV 化を進めるには、先に高性能・小型軽量・長寿命な鉛蓄電池を開発・採用し、社会インフラを早く整備してしまうのが良い。リチウムイオン二次電池などの新型電池の開発が完成した時点で変更していくほうが良い。また、水素エネルギー時代が将来実現された場合でも、水素を燃料とする内燃機関との HEV のほうが良いのではないかな？

私にはそう思えてならない。鉛蓄電池はまだ終わった技術ではない。これからもその重要性は増していくと考えている。古河電池殿の今後の開発努力に期待している。

高速充放電リチウムイオン二次電池の開発

Express Charging/Discharging Lithium Ion Secondary Batteries

山形大学大学院
理工学研究科

教授 仁科 辰夫
Tatsuo Nishina



Abstract

It is well known that the development and the commercialization of electric vehicles is really a tough work due to the capital cost and the weight of batteries. However, the main reason could be the very slow charging rate of the ordinary secondary batteries, for example, lithium ion secondary batteries for the mobile phone need at least an hour for charging. If it is possible to charge the batteries within the very short period such as a coffee break, it will be a real revolutionary change in the whole world. Is it possible? Recent research are expressing the answer to this question as "Yes!". This article is discussing the express charging/discharging technology of the lithium secondary batteries(LiSB).

1. はじめに

電気自動車が簡単には実用化できないのは、コストや重さの点もさることながら、電池の充電に時間がかかることが一番の壁であろう。携帯電話にしても、電池の充電に1時間はかかってしまう。もし、コーヒープレークしているわずかな時間で電池を充電できたら、携帯情報端末や自動車などを取り巻く環境は大きく様変わりしてしまうに違いない。私自身が、そのような電池が欲しいのである。そして電気自動車を乗り廻したいのである。はたして、そんなことは可能だろうか？ 本稿では、「30秒で充放電が可能なりチウムイオン二次電池は可能か？」をテーマとして、現在の技術状況を解説する。

2. 電池の内部抵抗を分解して考える

リチウムイオン二次電池をはじめとして、世の中に存在する二次電池というものは、その全電池

容量を数十秒で充電することなど、不可能だと言われていた。一方では、日産自動車は1998年度から急速充放電リチウムイオン二次電池に関する研究成果を電池討論会を中心として学会発表を行っており^{1)~7)}、2004年11月8日にはNECが有機ラジカル電池において30秒での充放電が可能な電池を^{8)~10)}、東芝も2005年3月29日に1分で充放電が可能なりチウムイオン二次電池を開発したとプレス発表され¹¹⁾、俄かに急速充放電リチウムイオン二次電池の実用化に向けた開発競争が激しくなってきた。HEV用として要求されている充放電速度は100Cレートというのが一般的な目標のようである。ここで、Cレートというのは、電池の全容量を1時間かけて充放電する電流値を1Cレートとし、その何倍の電流値で充放電しているかを表したものであり、100Cレートは1Cレートの100倍の電流値で充放電することを意味する。即ち、全電池容量を

著者略歴

仁科 辰夫

1983年東北大学大学院工学研究科修士課程修了、同年(株)本田技術研究所、84年東北大学工学部助手、87年米国イリノイ工科大学化学工学科客員研究員、94年工学博士(東北大学)、95年東北大学大学院工学研究科材料化学専攻助教授、97年山形大学工学部物質工学助教授、07年山

形大学大学院理工学研究科物質化学工学専攻 有機デバイス工学専攻教授。

93年電気化学協会進歩賞・佐野賞、94年表面技術協会・論文賞、95年金属研究助成会原田研究奨励賞、03年ITE Special Technology Award & Application。

36 秒で充電し、かつ 36 秒で放電できる能力を持った電池のことである。

では、100C 充放電を実現する条件とはどのようなものであろうか？これを端的に表現する最も単純な式は、

$$m \leq \frac{\eta}{\sigma Q C} \quad (1)$$

である¹²⁾。ここに、 m は集電体の単位面積当りに塗布する活物質質量 $[\text{g}/\text{cm}^2]$ 、 σ は集電体の単位面積当たりの電池系全体の内部抵抗 $[\Omega \text{ cm}^2]$ 、 Q は活物質の理論容量 $[\text{Ah}/\text{g}]$ 、 C は要求される C レート $[\text{h}^{-1}]$ 、 η は熱力学的な平衡電位から許容する過電圧 $[\text{V}]$ である。この式はオームの法則とファラデーの法則を組み合わせただけのものであり、拍子抜けするかもしれないが、要求される C レートに対して如何に活物質質量をマッチングさせるかが電池設計における基本要件である。ここで、 η は電解液の分解電圧或いは過充電状態になる上限電位、及び充放電のエネルギー効率（結果として

のジュール熱による温度上昇）を拠所として任意に決めればよい。 Q や C は自動的に決まるものであり、100C 充放電を実現する電極の性能を決めるのは、内部抵抗 σ であるというのは当然の帰結である。電池性能としては、出来る限り容量を大きくしつつ、目的の C レートを実現しなければならない。そのためには、内部抵抗を如何に小さくするかが急速充放電リチウムイオン二次電池における技術の要になる。

では、電池の内部抵抗とはどのようなものがあるのだろうか？図 1 に電池内部抵抗の構成要素を概略的に示した。

図 1 では電池全体の内部抵抗を示したのではなく、正極に関連した部分を抽出しただけであるが、それでもこれだけ複雑な要素が関係している。問題は、この中でどれが一番抵抗が大きいのかである。一番抵抗が大きい要素が、電池全体の応答を支配する（律速する）のである。言い換えれば電池反応の律速段を見極め、その抵抗を下げる工夫をすれば、急速充放電の実現に向けて効果が大きい。この点については、各社各様のアプローチがあるようだが、

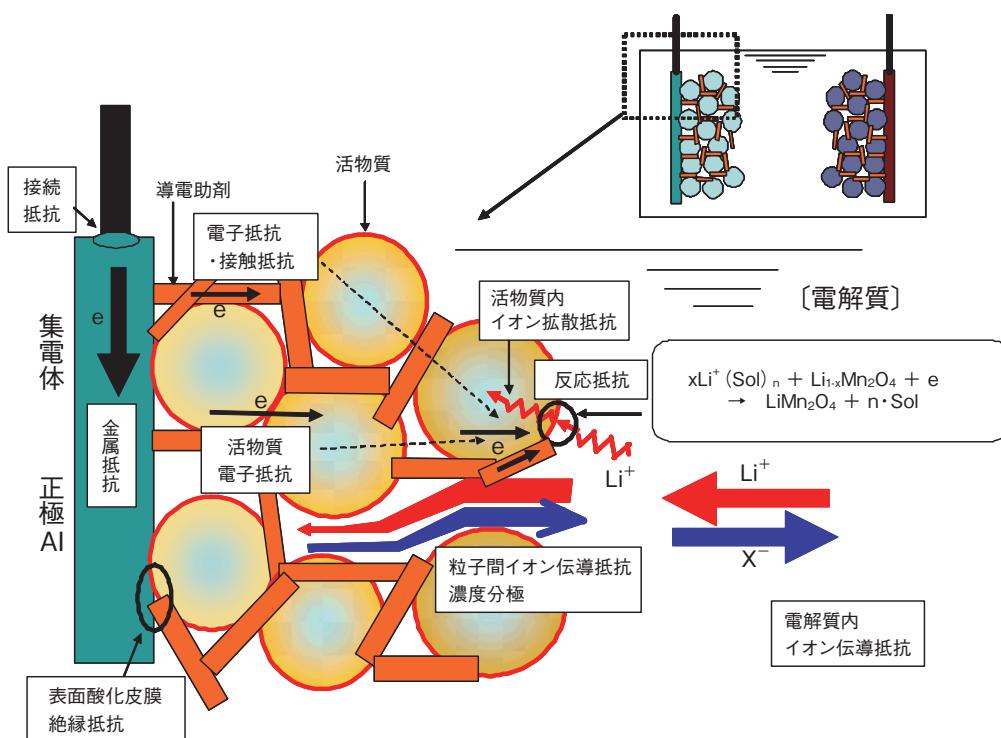


図 1 電池内部抵抗の模式図
Fig.1 Schematics of the internal resistance of the batteries

その詳細はなかなか公表されない。日産自動車は活物質を微粉化し、電極コンポジットの多孔度を大きくしているようであり、コンポジット電極の厚さも薄くしている^{2)~7)}。多孔度を大きくした電極を用い、かつ電極厚さを薄くするのは、コンポジット電極内に存在する電解液中の Li^+ イオンの移動速度を大きく取り、濃度過電圧を抑えるというアプローチである。京都大学・小久見教授の研究グループは、活物質界面を通しての Li^+ の移動速度が律速であると主張しており、電極厚さを薄くすれば良いとも主張している^{13)~18)}。総じて、コンポジット電極内の Li^+ イオンの物質移動に注目している研究が多いように思える。諸説紛々といったところである。電極自体が多くの部材からなる複雑な構造のコンポジット電極となっているために、何が真理なのかを決められないでいると言うのが現実である。ならば、系を単純化し、この内部抵抗の要素を一つずつ検証していけば良い。

3. 正極活物質の反応速度

電池の内部抵抗を支配する因子として、まず疑わしきものは、正極活物質の反応速度である。活物質の反応速度が遅ければ、何をどう足掻いたところで、それ以上の能力を絶対に引き出すことは出来ない。正極活物質には、 LiCoO_2 や LiMn_2O_4 、 LiFePO_4 等の酸化物が使われる。活物質が電極反応するためには、活物質内部にも電子が移動して行く必要があるので、活物質自体の電子伝導性は反応速度を支配しかねない重要な因子となるであろうことは、容易に想像できる。表 1 に代表的な正極活物質の導電率を示した^{19) 20)}。明らかに、これらの酸化物は電子伝導性に乏しく、半導体的である。現在実用化されているリチウムイオン二次電池のほとんどは LiCoO_2 を正極活物質としているが、これは数ある活物質候補の中でも電子伝導性が良い材料である。表中で導電率が一番高いのは LiNiO_2 であるが、 LiNiO_2 は充放電反応に伴う体積膨張・収縮が大きく、破碎・微粉化してしまうため、そのままでは実用化には向いていない。一方、低コスト化のために検討されている LiMn_2O_4 では 10^{-6} S/cm 、 LiFePO_4

では $10^{-8} \sim 10^{-9} \text{ S/cm}$ と非常に小さいため、これらの材料を使うためには、粒子サイズを小さくすることが解決方法と考えられ、ナノ粒子化が多く研究者らによって今でも盛んに検討されている。

表 1 代表的な酸化物の導電率
Table 1 Electrical conductivity of typical oxide active materials

分類	化学式	導電率 [S/cm]
層状化合物	LiVO_2	10^{-2}
	LiCrO_2	10^{-4}
	LiCoO_2	10^{-2}
	LiNiO_2	10^{-1}
擬層状化合物	LiMnO_2	10^{-5}
	LiMn_2O_4	10^{-6}
スピネル	LiV_2O_4	10^{-3}
オリビン	LiFePO_4	$10^{-8} \sim 10^{-9}$

では、実際の活物質の反応速度はどれほどなのだろうか？ これを確認するためには、炭素を導電助剤とするコンポジット電極では、多孔質電極としての挙動やバインダの影響など、構造由来の不確定要素が入り込むので適当ではない。可能ならば、金属集電体に直接活物質のみを接触させ、電極反応を測定する必要がある。しかし、正極集電体として一般に用いられている Al に活物質粉体を直接接触させても、Al 表面に絶縁体である不動態皮膜が生成するため、活物質への直接の電子移動が阻害され、電極反応は起こらない。一方、電池活物質となりうる酸化物は p 型半導体としての電子物性を示すものが多い。したがって、集電体金属としては不動態皮膜を生成せず、かつ p 型半導体とオーミックコンタクトを構築できる Au や Pt などの貴金属を用いるのがベストな選択となる。

そこで、Au を集電体とし、その表面にクエン酸錯体法や熔融炭酸塩中での in situ 酸化法により直接酸化物を合成・析出させた電極を用いて活物質単独の測定を試みたのが、図 2～図 5 である^{12) 21) 22)}。これらの図は通常の充放電曲線ではなく、サイクリックボルタメトリー法を採用している。驚いたことに、これらの酸化物活物質は反応物が溶媒中に溶解している溶液系での反応と同様な 100 mV/s といった掃引速度にも応答している。この 100 mV/s という掃引速度では、電位が 1 V 変化

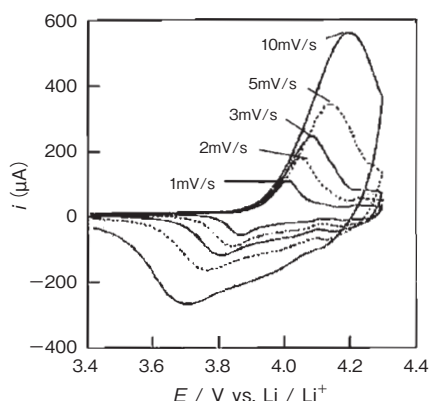


図2 Au を集電体とした LiCoO_2 薄膜 (膜厚 $0.22\mu\text{m}$) 電極の $1\text{M LiClO}_4/\text{PC}$ 中でのサイクリックボルタモグラム ($S = 0.39\text{cm}^2$)。 LiCoO_2 薄膜は熔融炭酸塩中での Co の in situ 酸化により作成した。
Fig.2 Cyclic voltammograms of LiCoO_2 thin film ($0.22\mu\text{m}$ thickness) electrode on Au current collector in $1\text{M LiClO}_4/\text{PC}$ ($S = 0.39\text{cm}^2$) . LiCoO_2 thin film was fabricated by the in-situ oxidation of Co metal thin film in molten carbonate

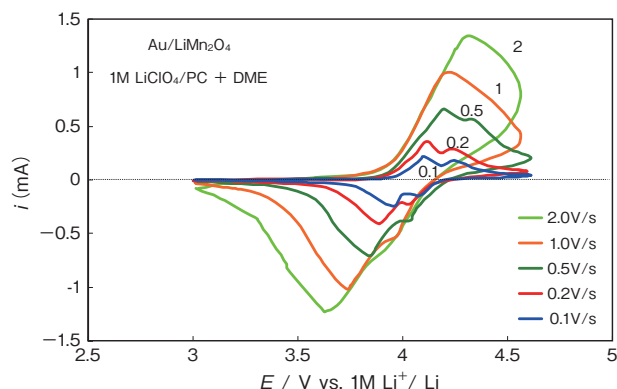


図3 クエン酸錯体法により Au 上に析出させた LiMn_2O_4 薄層電極の $1\text{M LiClO}_4/\text{PC} + \text{DME}$ 中でのサイクリックボルタモグラム
Fig.3 Cyclic voltammograms of LiMn_2O_4 thin layer electrode on Au current collector in $1\text{M LiClO}_4/\text{PC} + \text{DME}$. LiMn_2O_4 thin layer was fabricated by the Pechini (citrate) process

するのに 10 秒しかかからない。この間に活物質が反応してしまうとすれば、それは 10 秒で充放電が完了することを意味しており、前述した C レートに換算すれば、360C レートというとても速い速度に応答することを意味している。さらに驚くべきことに、これまで電子伝導性が低くて反応が遅いと考えられていた LiMn_2O_4 や LiFePO_4 では、完全

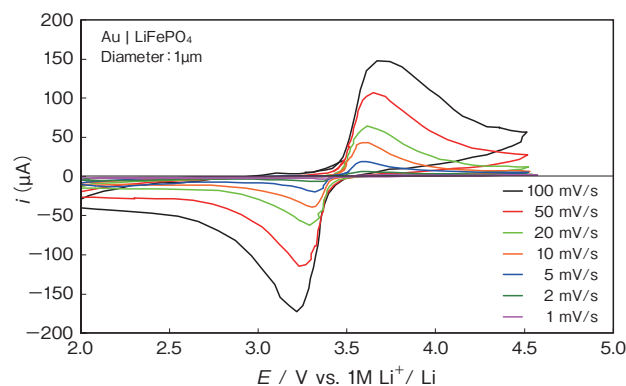


図4 クエン酸錯体法により Au 上に析出させた LiFePO_4 薄層電極の $1\text{M LiPF}_6/\text{EC} + \text{DEC}$ 中でのサイクリックボルタモグラム
Fig.4 Cyclic voltammograms of LiFePO_4 thin layer electrode on Au current collector in $1\text{M LiClO}_4/\text{PC} + \text{DEC}$. LiFePO_4 thin layer was fabricated by the Pechini (citrate) process

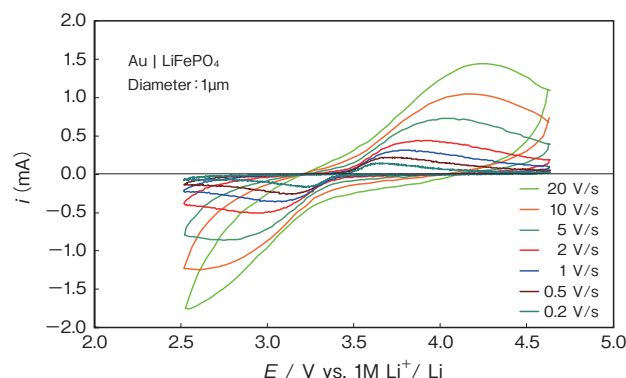


図5 クエン酸錯体法により Au 上に析出させた LiFePO_4 薄層電極の $1\text{M LiPF}_6/\text{EC} + \text{DEC}$ 中でのサイクリックボルタモグラム
Fig.5 Cyclic voltammograms of LiFePO_4 thin layer electrode on Au current collector in $1\text{M LiClO}_4/\text{PC} + \text{DEC}$. LiFePO_4 thin layer was fabricated by the Pechini (citrate) process

に応答しきっているわけではないが 10V/s (36kC レート!) といった超高速掃引にも応答しているであり、逆に電子伝導性が高いから (だけではないが) 反応が速いと考えられていた LiCoO_2 のほうが応答が遅いという結果が得られているのである。 LiFePO_4 の高速応答性に関しては、東工大の山田准教授もコンポジット電極を用いた評価で確認している^{23) 24)}。

Pt やカーボンファイバーのマイクロ電極をリードとして活物質粉体単粒子に接触させた獨古等によ

るマイクロボルタンメトリーでも同様な結果が得られている^{25)~30)}。これはどうしたことであろうか？従来の電池技術における電極反応の解釈に、何か重大な見落としがあるとした考えられない。それが何であるのか、容易には答えは見つからないが、電極反応の活性化エネルギーはどうやら Li^+ イオンの脱溶媒和エネルギーに等しいということが理解の鍵となるかもしれない。この視点から、京都大学・小久見教授の研究グループは、活物質界面を通しての Li^+ の移動が律速であると主張している根拠となっている^{13)~18)}。また、渋谷等^{31)~32)} はマイクロバンドアレー電極上に活物質薄膜を生成し、電極反応と同時に in situ 導電率測定を行っており、 Li^+ の脱離（充電反応に相当）に伴い、活物質の電子伝導性が桁で大きく向上することを示している。しかし、彼の測定結果でもせいぜい 2 桁程度導電率が向上しているだけであり、 LiMn_2O_4 や LiFePO_4 の導電率は、 LiCoO_2 の導電率には遠く及ばないだろう。それでも、 LiMn_2O_4 や LiFePO_4 のほうが反応速度は速いのである。このメカニズムの解明は慎重に進めなければならない、今後の成果に期待したい。

いずれにしても、正極活物質の反応速度は十分に速く、電池全体の反応を律速するものとはなりえない。現在のコンポジット電極では、この高速反応場を殺してしまっているとした考えられない。コンポジット電極の電極構造を見直し、活物質の能力を正當に引き出してやるように構造最適化を図る必要性があることは明白であろう。それが、高速充放電リチウムイオン二次電池を実用化する鍵となる。

4. 負極活物質の反応速度

では、負極活物質の反応速度はどうであろうか？負極活物質としては、一般にグラファイト系が用いられており、もともと電子伝導性が非常に良いため、反応速度に関しては正極活物質に比べて問題は小さいと考えられていた。この問題に関しては、Pt マイクロ電極をリードとして活物質粉体 1 個単独に接触させた獨古等によるマイクロボルタンメトリーによって、活物質単独の挙動が検討されており、最近でも電池討論会などで報告されている³³⁾。それによ

ると、粒径 $20\mu\text{m}$ の MCMB では、600C の充放電速度に対応できると報告されている。加えて、ここでも、その活性化エネルギーは Li^+ の脱溶媒和エネルギーとほぼ等しいと言う結果が得られている。従って、活物質の電極反応速度に関しては、正極も負極も問題はないと考えてよい。

最近では、グラファイト系の代わりに、酸化物系である $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を負極活物質として採用しようという動きが出ている^{34)~38)}。 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ は LiMn_2O_4 と同様なスピネル構造を有し、反応電位が約 +1.5V vs. $1\text{mol/dm}^3 \text{Li}^+/\text{Li}$ と少々高いために電池のエネルギー密度としては不利になるが、その高速な反応速度と安定性・寿命の点で採用が検討されているものである。これも反応速度は非常に高速なようで、やはり活物質の電極反応速度に関しては、問題はないと考えてよい。

以上より、活物質の反応性に関しては、正極・負極共に十分高速であり、問題はないと結論できる。やはり、コンポジット電極では、この高速反応場を殺してしまっているとした考えられない。コンポジット電極の電極構造を見直し、活物質の能力を正當に引き出してやるように構造最適化を図る必要性があることは明白であろう。それが、高速充放電リチウムイオン二次電池を実用化する鍵となる。

5. 電解液のイオン伝導

では、電解液中のイオン伝導はどうであろうか？電極内やセパレータ内のイオン分布、特に電極反応に伴う Li^+ イオンの枯渇が高速充放電の足かせになることは十分に考えられる。この現象は濃度過電圧として表れ、重要な内部抵抗増大因子の一つである。しかし、それを解析する手法として拡散方程式を持ち出している研究例が多いが、電解液側の濃度分極に関連する挙動は泳動支配であると考えたほうが合理的である。電解液側において、泳動ではなく、拡散が支配的な挙動をとる場合とは、言い換えれば、拡散を泳動とは切り離して独立変数として扱える場合というのは、電極反応に無関係な電解質（支持電解質）が大量に加えられ、系のイオン強度がこの支持電解質のみで支配され、電極反応に活性なイオン

種の濃度が支持電解質の濃度に対して無視できるほど小さい場合のみである。リチウムイオン二次電池用の有機電解液は有機溶媒に LiPF_6 を溶解したものであり、電解液中のイオン種は Li^+ と PF_6^- のみの 1:1 型電解質溶液なのである。このような電解液系ではイオン伝導は泳動が支配しており、拡散は泳動の結果として引き起こされる二次的な現象である。

そこで、電池反応進行時における電解液中のイオン伝導の様子を充電過程を例として模式的に考えてみよう。電解液としては 1M LiPF_6 / PC + DME 系を例として、セパレータ部におけるイオン伝導の状態を考える (図 6)。セパレータとして Celgard® 2300 を採用したとすると膜厚は $\delta = 25\mu\text{m}$ 、多孔率 $p = 38\%$ となるが、ここではトーチュオシティ (膜厚に対する実際の膜中の経路長比) を 1 と仮定する。まず、 Li^+ イオンと PF_6^- イオンの極限モル伝導率 λ_o^+ ($= 27.96 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$)、 λ_o^- ($= 36.77 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$) から³⁹⁾、Stokes-Einstein 式

$$u_{o,i} = \frac{\lambda_{o,i}}{|z_i| N_A e} = \frac{|z_i| e}{6\pi\eta_o r_i} = \frac{|z_i| e}{kT} D \quad (2)$$

より拡散係数を、

$$t_o^- = \frac{\lambda_o^-}{\lambda_o^+ + \lambda_o^-} \quad t_o^+ = \frac{\lambda_o^+}{\lambda_o^+ + \lambda_o^-} \quad (3)$$

より輸率を求めると $D^+ = 7.45 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 、 $D^- = 9.79 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 、 $t_o^+ = 0.432$ 、 $t_o^- = 0.568$ が得られる。すなわち、カチオンとアニオンの拡散係数の比は輸率の比と同じになる。 LiPF_6 の塩としての極限モル伝導率は $\Lambda_o = \lambda_o^+ + \lambda_o^- = 64.73 \text{ S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$ となる。ここで、溶液のイオン伝導率 κ [S cm^{-1}] は

$$\kappa = F \sum_i |z_i| u_i C_i \quad (4)$$

であり、イオン-イオン間相互作用やイオン会

合などが全く無い理想溶液の場合には $\kappa = \Lambda_o C$ であるから、 $C = 1\text{M} = 10^{-3} \text{ mol/cm}^3$ として $\kappa = 64.73 \text{ mS/cm}$ と見積もれる。しかし、実際の 1M LiPF_6 /PC + DME 系のイオン伝導率は $\kappa = 15.9 \text{ mS/cm}$ であり^{40) 41)}、この濃度ではほぼ最大のイオン伝導率となる。ここで、輸率は $C = 1\text{M}$ の状態でも無限希釈時と変わらないと仮定する。イオン伝導率から見積もれる理想性からのずれは活量係数となるが、(4) 式において濃度をそのまま用いるとすると、この活量係数の効果は移動度 u_i に組み入れられることになり、移動度の違いは (2) 式より拡散係数にも反映されと考えられるので、見掛けの拡散係数が活量係数分小さくなることを意味する。乱暴な見積もりであるのは承知の上だが、1M の時の拡散係数は $D^+ = 1.83 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 、 $D^- = 2.40 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ と見積もれる。

次に、電池反応 (仮に充電反応) が開始され、セパレータ間に 50mV の電位差が生じた瞬間を考える。このときはセパレータ膜内の各イオン濃度は 1M で一定であり、

$$R = \frac{1}{\kappa} \frac{l}{Sp} \quad (5)$$

で計算される抵抗値 R [Ω] とセパレータ間の電位差とからオームの法則によって計算される電流が流れる。セパレータの面積 1 cm^2 当たりの電流値を求めると、 $R = 0.414$ [$\Omega \text{ cm}^2$] であるから、 $E = iR$ より、 $i = 120.8 \text{ mA/cm}^2$ となる。この電流値が輸率分によって按分され、電解液内部の電流値としてはカチオンである Li^+ が運ぶ電流は $i^+ = 52.2 \text{ mA/cm}^2$ 、アニオンである PF_6^- が運ぶ電流は $i^- = 68.6 \text{ mA/cm}^2$ となる。一方、正極-負極間では、正極から 120.8 mA/cm^2 分の Li^+ が電解液に放出され、同じ量だけの Li^+ が負極に吸収されており、結果としてセパレータ内の全イオン量は変わらないが、アニオン (PF_6^-) の泳動による移動の分だけ濃度が正極側に偏ることになると同時に、電解液内部では電気的中性を維持しなければならないので、やはりカチオン (Li^+) の濃度が正極側に偏ること

になる (図 6 (b))。すなわち、同数の Li^+ と PF_6^- が正極側に偏る。ここで、 PF_6^- は電極反応とは無関係であるので、電池反応を継続している間は正極側への偏りが進行し、ある時間が経過すると定常状態に収束していく (図 6 (c))。この定常状態に至る時間を乱暴に見積もると、1 次元半無限拡散に関するコッレル式中における拡散層の厚さ $\delta = \sqrt{\pi Dt}$ から 1 秒程度が見込まれる。このプロセスは、イオン種のフラックス j として以下の式を常に満足する。

$$j_i(x) = -D_i \frac{\partial C_i(x)}{\partial x} - \frac{z_i F}{RT} D_i C_i \frac{\partial \phi(x)}{\partial x} + C_i v(x) \quad (6)$$

$$i = \sum_i z_i F j_i \quad (7)$$

(6) 式中の右辺第 1 項が拡散によるフラックス、第 2 項が泳動によるフラックス、第 3 項が対流によるフラックスである。対流によるフラックスはここでは考えないが、輸率が大きく異なる場合などでは定常電流によって溶媒自身の移動も起こり、ドライアップという現象が起こりかねないので注意を要する。また、(7) 式で与えられる i は単位面積当たりの全電流密度である。

さて、定常状態になったときは、 PF_6^- が電解液内で運ぶ電気量は、泳動項と拡散項が相殺しあって正味でゼロになり、結局は Li^+ だけが電流を運ぶことになる。このとき、電解液内では電気的中性を満足しなければならないから、電解液中の Li^+ の濃度分布は PF_6^- の濃度分布と一致する。セパレータ膜中のイオン電流密度は厚さ方向で一定であると考えられるから、セパレータ内部では厚さ方向に対して直線的に濃度分布ができる。この濃度分布生成により、電解液内の電位分布は反応開始時とは異なり、厚さ方向に対して対数的に変化する。これは、(6) 式を PF_6^- イオンについて解くことにより簡単に得られる。

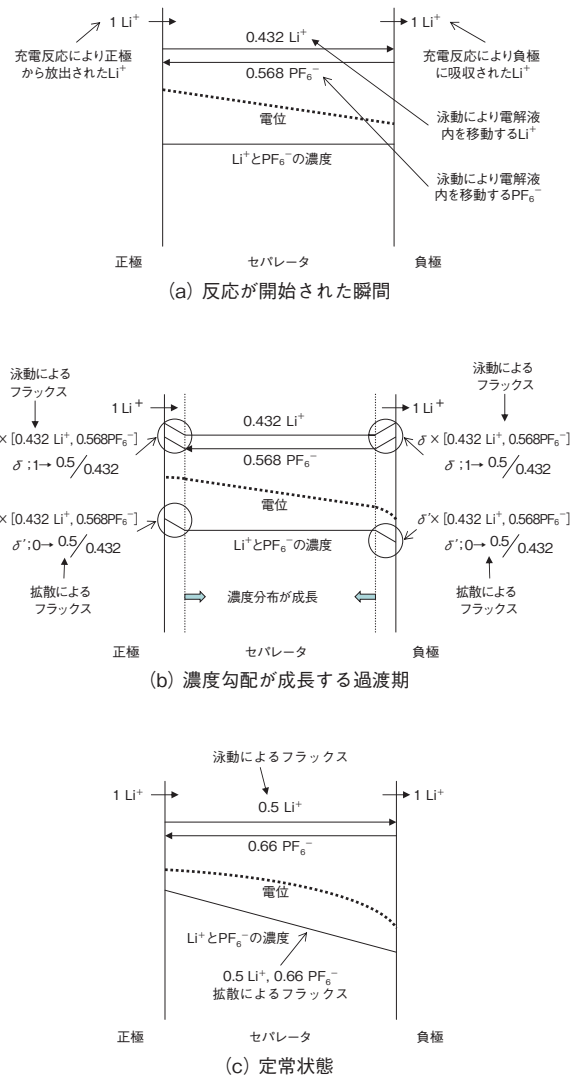


図 6 電池反応の進行に伴うセパレータ部の電解液内のイオンの移動と、その結果としての濃度分布と電位分布
Fig.6 Ion movement and the resultant concentration and potential profile of electrolyte at the separator during the charging process

$$D \frac{dC(x)}{dx} = \frac{F}{RT} DC \frac{d\phi(x)}{dx} \quad (8)$$

$$d\phi = \frac{RT}{F} \frac{dC}{C} \quad (9)$$

$$\phi = \frac{RT}{F} \ln C \quad (10)$$

$$i = -2FD_{Li^+} \frac{dC}{dx} \quad (11)$$

すなわち、 Li^+ 放出側では電位勾配は小さく、 Li^+ 吸収側では電位勾配が大きくなる。この挙動は、正極の急速充放電挙動においてしばしば観測される、放電反応でのテーリング²²⁾の原因と見ることができよう。充電側 (Li^+ 放出) は楽に反応が進行するのに対して、放電側 (Li^+ 吸収) では比較的低い電流密度でなかなか放電が終了せず、テーリングしてしまうという現象である。すなわち、正極側では充電反応よりも放電反応のほうが iR ロスが大きくなり、反応を阻害しかねない。逆に負極側では放電時よりも充電時に iR ロスが大きくなり、反応を阻害しかねない。しかも、この傾向はイオン伝導率の低い電解液や Li^+ 輸率の小さな電解液では顕著になる。この視点からも適切な溶媒系と電解質の選択が必要となる。方針としては、 Li^+ 輸率が大きく、イオン伝導率も大きく、かつ電極に対して安定なものである。ちなみに、上記 1M $LiPF_6/PC + DME$ と Celgard[®] 2300 系を想定し、電極側の泳動の効果も考慮して Li^+ 吸収側の濃度減少を 3 割見込むと (電極最奥部の濃度減少は乱暴な見積もりでは 9 割減に相当する)、そのときに流しうる最大電流密度は $32mA/cm^2$ になる。伝導率が高い $LiPF_6/PC + DME$ 系ですらこの値であり、伝導率が $1/3$ で Li^+ 輸率が 0.3 程度になる $LiPF_6/PC$ 系^{39)~40)} では最大電流密度を $10mA/cm^2$ 以下に落とす必要がある。

上記電解液の濃度分布生成は、コンポジット電極内でも起こる。コンポジット電極内では、厚さ方向に対して同時に電流の染み出し、吸い込みが発生するので解析は容易ではないが、セパレータ部での解析結果はそのままコンポジット電極の設計方針に重要な示唆を与える。すなわち、電極を厚くするのは泳動距離が長くなり、 Li^+ 吸収側で電極内部においても大きな iR ロスを引き起こすこととなり、利口な選択ではない。また、エネルギー密度を上げるために活物質を詰め込みすぎるのも急速充放電ではやってはならない選択である。ここでも、内部抵抗を下げするための活物質量のマッチングが要求される。

しかし、一般的な携帯電話用の電池では、エネルギー密度を大きくするため、活物質をできるだけ詰め込むという設計になっており、実際の電極層の厚さは 0.1mm 程度になっている。これは、セパレータよりも 4 倍厚く、イオン伝導特性はセパレータよりも電極内部のほうがさらに厳しいことは明白であり、高速充放電性を無視してエネルギー密度を最優先にした設計になっている。このような電池構造のままでは、高速充放電性はまったく望めないことは明白であろう。

このように、直流動作中の電池内部は、無動作状態からは大きく状況を異にしている。電池解析法としてよく AC インピーダンス法が用いられるが、AC インピーダンス法は微小な交流摂動信号を加えるため、無動作状態からの変化がほとんど無い。したがって、実際の電池動作状態を正しく評価できているとは考えられないのである。AC インピーダンス法を活用する場合には、この点に十分注意されたい。

有機電解液として注意しなければならない問題がもう一つある。現状のリチウム電池用有機電解液は、 $LiPF_6$ といった電解質 (溶質) を PC や DME といった有機溶媒に $1mol/dm^3$ 程度溶解したものである。ここで、アニオンは一般にそのイオン半径^{42)~44)} が非常に大きく、アニオン表面での平均電荷密度が小さいため、溶媒和はしていないと考えてよく、Stokes 式から見積もられるアニオン半径は実際のアニオン半径と良い一致を示す⁴⁵⁾。しかし、 Li^+ イオンはそのイオン半径が小さく、溶媒和することによって溶媒に溶出していく。溶媒の種類によって Li^+ イオンへの溶媒和数は 2~4 と変化するが⁴⁶⁾、一般に Li^+ イオンの配位数は希薄溶液では 4、濃厚溶液では 2 であると言われている⁴⁷⁾。坪内・本棒等⁴⁶⁾ のデータを採用するとすれば、一般的に用いられている混合溶媒系では平均して 4 分子の溶媒が Li^+ イオンに溶媒和していると考えてよい。そこでイオンに溶媒和せずに遊離状態にある溶媒分子数を考えてみよう。 $LiPF_6$ の式量は約 $152g/mol$ であり、一般的な有機溶媒の分子量は乱暴に見積もって $100g/mol$ 程度である。従って、 $1mol/dm^3$ の濃度では、

溶質と溶媒の分子数の比は1:10程度になり、溶質1分子に対して、溶媒は10分子程度が割り振られる。この10分子の溶媒のうち、 Li^+ イオンの溶媒和に4分子が費やされるから、溶媒和せずに遊離状態にある溶媒分子数は溶質1分子あたり6分子程度ということになる。これは非常に少ない量であり、電池反応によって Li^+ が電極から放出されたとすると、この Li^+ にも4分子が溶媒和しなければならないから、すぐに溶媒分子が足りなくなり、枯渇することになる。このため、 Li^+ は溶媒中に溶出していけなくなり、大きな分極要素になりかねない。これが、先に述べた活物質の反応速度の活性化エネルギーが Li^+ の溶媒和エネルギーに等しいという実験事実を説明する主原因かもしれない。この点からも、許容される最大電流密度を超えないように活物質量をマッチングさせる必要性が理解できよう。

これらの電解液に関係した問題は、電極反応に関与しないアニオンの泳動や溶媒和がその主因である。電解液側でこの問題を解決できるのは、アニオンが泳動できないようにその空間配置が固定され、 Li^+ のみが移動する電解質、すなわち Li^+ の輸率が1になる Li^+ 導電性固体電解質である。このような固体電解質では、アニオンの泳動による分極要因も Li^+ への溶媒和による分極要因も共に無関係になる。現状では Li^+ 伝導率が満足できるレベルまで至っていないようであり、活物質との確実な接触にも難があるようだが、高導電性の固体電解質ができれば、充電側と放電側での iR ロスのアンバランスも無くなり、電池設計が容易になる。今後の研究開発成果に期待したい。

最近話題のイオン性液体も固体電解質と同様の効果を期待できるかもしれない。アニオンの泳動による濃度分極の増加が起こる原因は、電解質が溶媒中に溶解しているためであり、溶媒自体が存在しなければ濃度分極は起こらない。溶媒が存在しない状況で電解質塩そのものが融解して液体になっているもの、すなわち溶融塩、或いは最近流行の用語で言えばイオン性液体である。しかし、このようなイオン性液体がまったく問題がないかというところというわけでもなく、輸率の違いによるイオン性液体自身の

流動と枯渇が起こる可能性は否定できない。また、カチオンとしての Li^+ がイオン性液体内部で遊離状態で存在しているのならば良いのだが、 AlCl_3 を用いたイオン性液体のようにカチオンにアニオンが配位した錯イオン(AlCl_3 の場合では $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^{-1}$ など)としてイオン性液体を構成している場合には、そのイオン伝導挙動はアニオンとしての挙動になるため、泳動による Li^+ のイオン伝導は分極を増大させることになる。従って、イオン性液体だからすべてがうまく行くようになるとは限らないのである。

6. 集電体金属との接触抵抗

集電体金属との接触抵抗も、内部抵抗要素として無視できない。特に正極のAl集電体との接触抵抗には注意を要する。図7に示したように、通常は腐食しやすいアルミニウムが正極のような高い貴な電位に曝されているにも関わらず、腐食せずに正極集電体として機能するのは、不働態皮膜が生成するからだと言われていた。酸素供給源のない有機電解液中で生成する不働態皮膜とは何なのかについては、著者らの研究によって⁴⁸⁾、緻密なバリア型の AlF_3 アモルファスが不動態皮膜として生成し、そのアノダイジングレシオは1.75nm/Vであることがわかっている(図8参照)。これらの不動態皮膜というのは通常は絶縁体であり、だからこそ貴な電位での電解液の分解を抑止し、電池の長寿命化に寄与していると考えられるが、絶縁体である不動態皮膜を通して電流が流れるとはどういうことなのか？電池には導電助剤としてアセチレンブラック系の炭素微粉体を添加するが、リチウムイオン二次電池が電池として機能しているという事実は、炭素がこの不動態皮膜に接触することで、絶縁体であるはずの不動態皮膜を通して電子電流が流れているとしか考えられないのだが、何故か？アルミニウム以外の集電体や炭素以外の導電助剤はないのか？この様な、既存の電池技術そのものに対する純粋に科学的な疑問が、著者らをリチウム電池系の研究に邁進する動機付けとなっている。

まず、正極活物質に対して炭素以外に導電助剤になりうるものはないのかという疑問に対しては、

種々の金属微粉体や金属導電性を示す RuO_2 を用いて検討した結果、Au や Pt などの貴金属を用いた場合に、炭素導電助剤を用いた場合と同程度の活性を示すことがわかった。この事実から、先に述べたように、正極活物質の反応速度を正しく評価するためには、貴金属を集電体として用いなければならないという結論に至っている。すなわち、正極活物質は p 型半導体であるものがほとんどであり、電極反応を円滑に進行させるためにはこれらの p 型半導体との間に円滑に電子移動が起こらねばならず、集電体及び導電助剤との間にフェルミレベルを合わせてオーミックコンタクトをとらなければならない。これを実現するためには仕事関数の大きな金属、す

なわち貴金属を用いる必要があるのだ。仕事関数の小さな材料を用いた場合、正極活物質との接触界面にショットキバリアが生成し、電子移動を妨げるために反応が起こらなくなる。これも気付いてしまえば当たり前だが、意外と忘れられているようだ。しかしながら、貴金属は高価で貴重な資源であり、コスト面でも実用電池には向かないばかりか、貴金属表面での電解液の分解が起こりやすく、充放電サイクル特性は炭素に劣る。

では、炭素の場合はどうであろうか？ 炭素の場合は、その構造により物性が大きく変化するので単純ではない。仕事関数などのデータはほとんど見かけないが、HOPG に関する記述を見たことがあり、仕事関数は 4.8eV であり、Au ほどは高くないが比較的に大きい。また、フェルミレベルは価電子帯と伝導帯が重なった部分にあり、その状態密度はフェルミレベル近傍で小さく、フェルミレベルから離れたほうが状態密度は大きくなっている。これがアセチレンブラックにも当てはまるかどうかは不明だが、正極活物質とはオーミックコンタクトを取りやすいと言える。しかしながら、炭素の機能はそれだけではないようである。図 9 は電解二酸化マンガン EMD の ESR 応答を測定したもので、 MnO_2 中の格子欠陥（或いは点欠陥、point defect）の応答であると考えられるが、 MnO_2 単体ではブロードで弱い ESR 応答しか得られない。これにアセチレンブラックを添加・接触させると、ESR 応答はシャープで信号強度も非常に大きくなる。これは、炭素が活物質側に点欠陥を生成し、活性に維持していることを示唆している。正極のような貴な電位では、炭素は熱力学的には酸化される環境にある。事実、CFn を活物質とするリチウム電池系すら存在する。しかし、酸化されずに炭素として存在しているのは、酸化反応に対する活性化エネルギーが高いからである。このような状態にある炭素は酸化物と接触することにより、アニオンを自分側に引き寄せ、酸化物側に点欠陥を生成し、活性な状態に維持するのではないかと考えられる。すなわち、炭素導電助剤の機能は単なる電子の運び屋だけではなく、正極活物質界面に点欠陥を作りこむという機能のほうが目

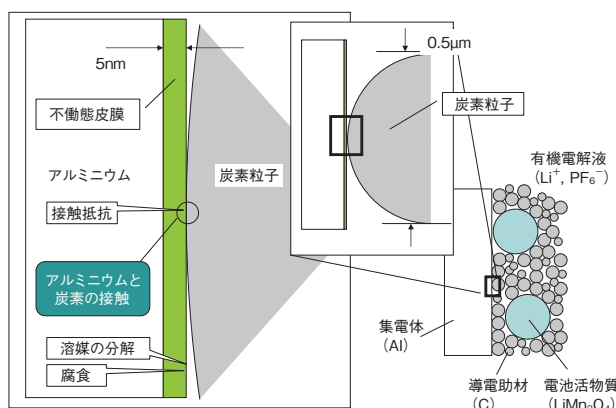


図 7 アルミニウム集電体の不動態皮膜と炭素導電助材の接触

Fig.7 Schematics of the contacting point of aluminium passivation film with the carbon conductive additives

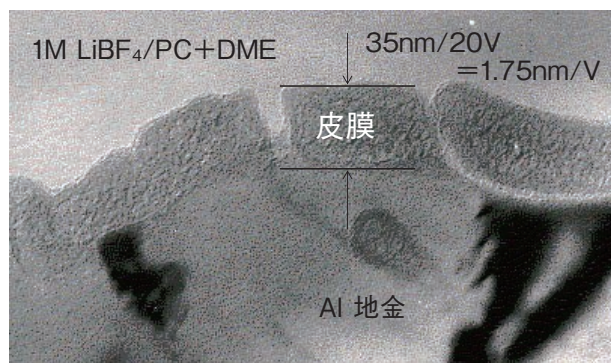


図 8 有機電解液中で生成する Al 不動態皮膜 (AlF_3) の断面 TEM 写真

Fig.8 TEM photograph of the aluminium passivation film (AlF_3) formed in organic electrolyte solution

値する。これにより正極活物質は活性化され、電池反応に高活性を示すと考えられるのである。

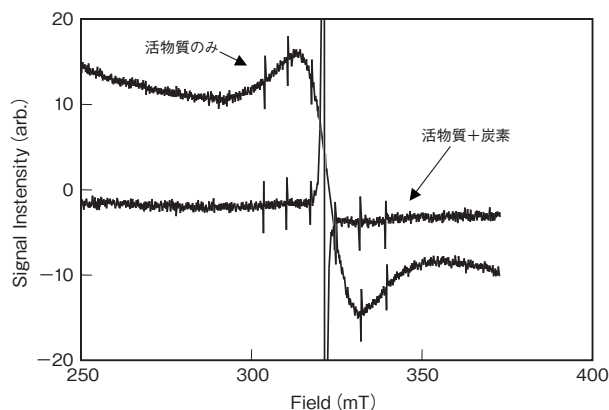


図 9 炭素接触による正極活物質 EMD の ESR 信号の変化
Fig.9 ESR responses of EMD contacting with and without the carbon conductive additives

点欠陥の生成と活性化という炭素の機能が正しいとすれば、これは Al 集電体上の不動態皮膜にも同様の機能を有し、絶縁体であるはずの不動態中に点欠陥を作りこみ、電流を流すようになることが期待される。そこで、あらかじめ Al 集電体上に 5V の不動態皮膜を生成させ、これに機械的応力をかけずに炭素微粉体を接触させた結果が図 10 である。炭素を接触させていない場合にはほとんど電流が流れていないが、炭素を接触させることにより、炭素表面での電気二重層容量の充放電電流が流れている。すなわち、炭素は不動態皮膜と接触することによりその接触界面に活性な点欠陥を生成し、この点欠陥に電流集中という形で電流が流れることにより不動態皮膜を通して電流が流れるようになる (図 11 参照)。

この事実は電極側での内部抵抗低減技術に方向性を与える。Al 集電体に対しては炭素導電助剤との接触ポイント数を増やし、強固に接着させることで内部抵抗を減少できる。Al 集電体側のこの改善は非常に重要である。図 12 に示したように、劣化した携帯電話用のリチウムイオン二次電池を分解してみると、活物質コンポジットは集電体から剥離しており、ボロボロと崩れ落ちていく。集電体からの剥離の状況は負極側のほうが激しく、電解液中のわず

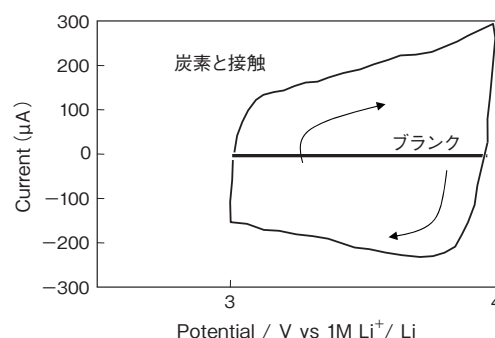


図 10 5V の不動態皮膜を有する Al 集電体の電流応答 (ブランク) と、これに炭素を接触させたときの電流応答
Fig.10 Current responses of Al current collector contacting with and without the carbon conductive additives on Al passivation film formed at 5V

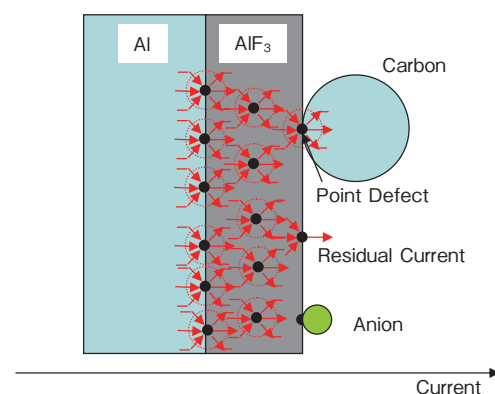


図 11 不動態皮膜中の点欠陥への電流集中による電子伝導機構の概念図
Fig.11 Schematics of electron conduction mechanism by current rushing to the point defect in the passivation film

かな不純物 (おそらく水と LiPF_6 の反応に由来する HF) が銅箔と負極コンポジットとの剥離を加速しているという噂も耳にしている。この状況から判断するに、リチウムイオン二次電池の劣化要因としては活物質自体の劣化によるものよりも、集電体との接触抵抗増大による活物質の利用率低下と、それによる容量劣化が主因ではないかと考えている。EV や HEV 用電池としては 16 年という寿命を要求されている。これを実現するためには、集電体との接着力を強固にし、かつ電極構造も長期間安定に維持できるものでなければならない。現在バインダとして独占的に用いられている PVDF の接着メカニズム

総説

高速充放電リチウムイオン二次電池の開発

は粘着テープ型のものであり、激しい振動負荷がかかる HEV 用途には十分な接着強度が維持できないのではないかと危惧している。また、 LiFePO_4 の反応性に関して、PVDF をバインダとしたときには電極反応を示さず、水溶性のエマルジョン系バインダを用いたら電極反応するようになったという報告もある⁴⁹⁾。バインダの機能も単なる結着材というだけではないようである。これらの点において、全く新しい発想の新規バインダの開発を期待したい。

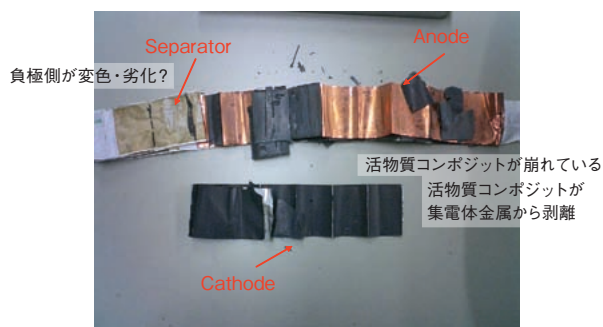


図 12 市販携帯電話用リチウムイオン二次電池の分解写真
Fig.12 Photograph of broken up commercially available lithium secondary battery for mobile phone

7. 反応速度をマッチングさせる

これらの理論的背景を踏まえながら、想定された条件を満足するリチウムイオン二次電池を試作した⁵⁰⁾。活物質は粒径 $1\mu\text{m}$ 程度の LiMn_2O_4 で、集電体には Al 箔を用い、バインダは PVDF というありふれた構成の電極である。また、負極には $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ スピネルを用いている。ただし、100C 充放電時の最大電流密度が $10\text{mA}/\text{cm}^2$ 程度になるようにマッチングを図った。コンポジット電極の厚さは極力薄くし、かなり密に詰まった大量の炭素導電助剤の海に活物質が潜航しているような状態である。この試作電池の高速充放電特性を示したのが図 13 の Generation II (2006 年度) である。1 分充放電では 91% の容量を維持しており、100C でも 54% の容量を維持している。また、Generation I (2002 年度) は、正極の特性に注目して 2002 年度に試作したものであり、2002 年 6 月 14 日に日本経済新聞紙上に採り上げられたものである。また、図 14 は Generation II

(2006 年度) 試作電池の充放電サイクル特性であり、2500 回の充放電サイクルでも容量劣化はまったく見られない。

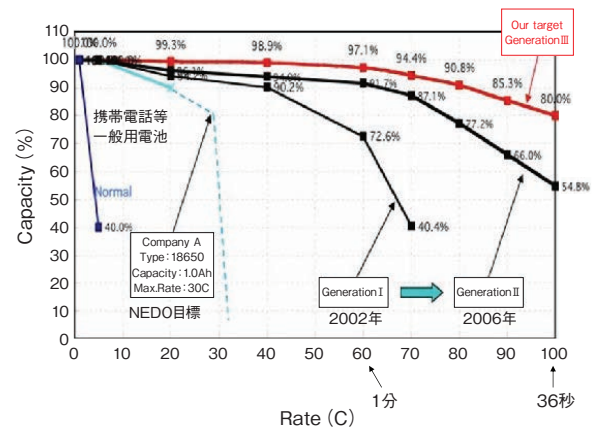


図 13 高速充放電リチウムイオン二次電池の性能向上と目標特性

Fig.13 Target and the improvement of the express charging/discharging lithium ion secondary batteries

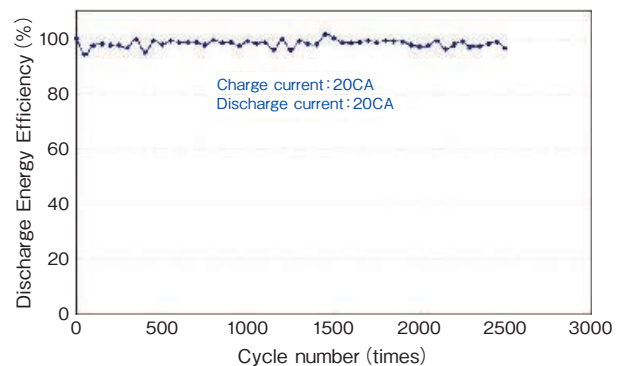


図 14 2006 年度時点での高速充放電対応リチウムイオン二次電池の 20C (3 分) 充放電サイクル特性

Fig.14 Cyclability of express charging/discharging lithium ion secondary battery at 20 C rate at 2006

これに対して、一般的な携帯電話用電池では 500 サイクルの充放電で 80% に容量劣化する。すなわち、リチウム電池の寿命は充放電サイクルによるもの（活物質自体の劣化）ではなく、むしろカレンダーライフ（電極構造の劣化・特に集電体との剥離）によるものと考えられる。もちろん、寿命を決めているのはこれのみではなく、活物質の溶解と負極で

の析出といった問題もあることは確かであるが、それ以上に電極構造の劣化、特に集電体との剥離の問題のほうが現状ではより深刻ではないかと思えるのである。

以上述べてきたように、100C 充放電に対応できる電池を開発することは可能である。しかし、安全性の確保や寿命など多くの問題を解決しなければならず、電解液やバインダばかりではなく、電極構造の最適化や製造方法・プロセス等でも見直さなければならない技術項目は非常に多く、実用化に向けた課題は山積している。実際、製造プロセス等は、ソニーがリチウムイオン二次電池を実用化・発表した当時のプロセスに縛られすぎているように思えてならない。

これに対して、2007 年 12 月 11 日に、東芝がリチウムイオン二次電池市場に再び参戦するとのプレス発表がなされ³⁵⁾、日経エレクトロニクス社の狩集記者が 2007 年 12 月 11～12 日に、「グラファイトではなくチタン酸リチウムを負極に採用、東芝が新型 Li イオン 2 次電池を量産へ」³⁶⁾、「【続報】「2010 年までに 200 億円を投資」、東芝が Li イオン 2 次電池に再参入」³⁷⁾、「東芝の並々ならぬ決意を感じた Li イオン 2 次電池への再参入」³⁸⁾ というタイトルで記名付記事を日経 BP 誌上 (Tech-On!) に寄稿している。このプレスリリースを読むと、負極には $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ スピネルを採用した「SCiBTM」という新型二次電池を 2008 年 3 月に量産開始すること、高い安全性と急速な充放電を行っても 10 年を超える長寿命性能、5 分間で容量の 90% 以上の充電が可能な急速充電性能を備えているとのことである。これを実現するため、独自の新負極材、新セパレータ、新電解液を採用し、さらに新たな生産技術を確認したことにより、高い信頼性の二次電池を実現したとアナウンスしているのである。過去の技術にとらわれない、新しい発想で我々を驚かせてくれるのではないかと大きな期待を寄せている。

8. 活物質内の Li^+ および電子移動機構に関する考察

現在のリチウムイオン二次電池系に関する状況を

概観してきたが、これまで言われてきた定説と言うものには、それがどのような条件で計測されてきたものかという科学の基礎中の基礎に関してはあまり注意が払われず、データと言う結果のみが一人歩きしてきたために、急速充放電電池の学問的基礎が成立してこなかったのではないかと思える。これは、データというものがまぎれもない事実ではあるが、真理とは別次元のものであることを忘れてしまったかのようなのである。特に、電子伝導性の低い活物質でも十分に高速に応答するという点は、驚嘆すべきものがある。そこで、あくまでも一つのスペキュレーションではあるが、活物質内の Li^+ および電子移動機構に関して考察を加えてみよう。

図 15a は京都大学小久見教授等のグループが採用した薄膜電極での電子と Li^+ の移動機構に関する模式図である。活物質内での電子や Li^+ の移動は、隣接する空孔へのホッピング伝導と考えるのが妥当であろうが、薄膜電極の場合、電解液側への Li^+ の移動と集電体への電子の移動は、移動方向がまったく逆方向である。この場合、 Li^+ が移動できる隣接した空孔に移動しようとしても、その逆方向に電子が移動できる空孔が存在するとは限らない。もし Li^+ が隣接した空孔に移動したとしても、その場に残された電子は活物質内の電気的中性条件を崩し、活物質内に大きな電位勾配を生成することになるだろう。このような電位勾配は、さらに電子や Li^+ のホッピングによる移動に対して大きなポテンシャル障壁となり、ホッピング伝導の確率が小さくなると考えられる。このような場合では、活物質内に残された電子を早く集電体に移動させる必要がある。電子伝導性の高い活物質でなければ、電極反応が進行しにくくなる。これが電子伝導性の良い LiCoO_2 の場合に相当すると考えられる。

これに対して、図 15b に示した活物質粒子と炭素導電助剤の点接触モデルでは、隣接する空孔への電子や Li^+ のホッピング伝導は同じ方向であり、空孔が隣接して存在すれば電子や Li^+ のホッピングは問題なく同時に移動でき、活物質内の電気的中性条件を崩すこともないので、移動の妨げとなるポテンシャル障壁を活物質内に生成することもない。電子の

質量は Li^+ の質量よりもはるかに小さいので、 Li^+ がホッピングにより移動すれば、同時に電子もその空孔へホッピングにより移動すると考えるのは妥当であろう。従って、たとえ電子伝導性が低くても、 Li^+ が移動しやすいものであれば、電子の移動も起こりやすいと考えてよいだろう。これが、電子伝導性が低くとも高速応答を示す LiMn_2O_4 や LiFePO_4 の場合に相当すると考えられる。

電池ではアセチレンブラック等のナノレベルの炭素微粉体を導電助剤として混合してペースト状にすることが常識となっている。その理由としては、集電体から活物質粒子までの電子の運び屋としての機能だけと従来は考えられていたようだが、その本当の機能は、このような活物質固体内の電子の移動とイオンの移動が同じ方向になるためにポテンシャル障壁を生成しにくいため、活物質の電子伝導性があまり問題にならなくなっているという点にあるのではないかと考えている。我々が活物質の高速応答性の検討に用いてきたクエン酸錯体法による薄層電極は、Au 集電体に活物質微粒子が直接接触しているものであり、図 15a のような薄膜電極ではなく、図 15b の点接触型になっていると考えられる。このため、活物質の真の応答速度を観測できていたのではないかと考えている。

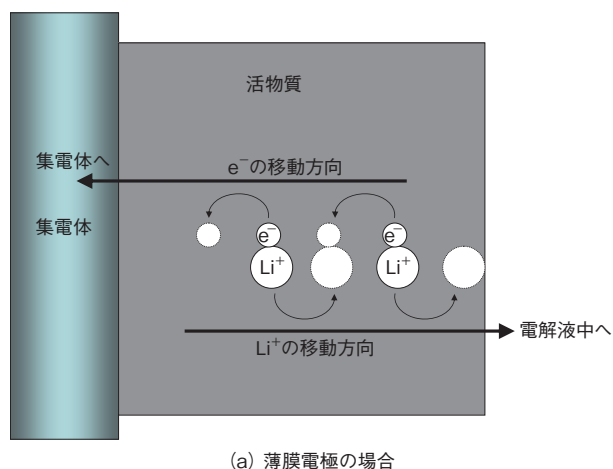
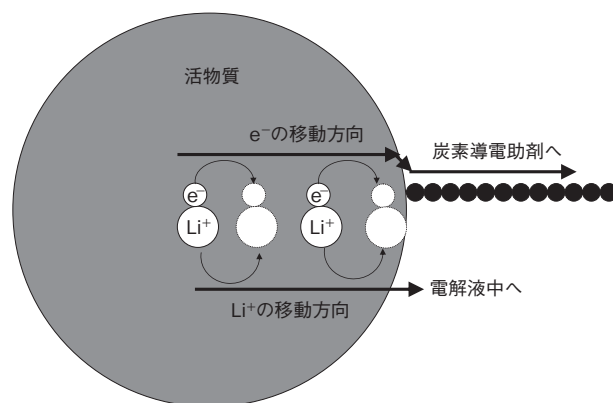


図 15a 活物質内の Li^+ と電子のホッピング伝導機構に関する概略図

Fig.15a Schematics of Li^+ and e^- hopping conduction mechanism inside the active materials



(b) 活物質と炭素導電助剤との点接触型の場合

図 15b 活物質内の Li^+ と電子のホッピング伝導機構に関する概略図

Fig.15b Schematics of Li^+ and e^- hopping conduction mechanism inside the active materials

参考文献

1. 丹上雄児、嶋村 修、安部孝昭、堀江英明、大澤康彦、川合幹夫、重富潤一、片山喜代志、第 39 回電池討論会要旨集、電気化学会電池技術委員会、1998 年、仙台、1C09, p.221-222 (1998)
2. 丹上雄児、福沢達弘、小川 止、大澤康彦、堀江英明、川合幹夫、宮本文司、第 40 回電池討論会要旨集、電気化学会電池技術委員会、1999 年、京都、2C04, p.283-284 (1999)
3. 大澤康彦、安部孝昭、丹上雄児、福沢達弘、小川 止、堀江英明、川合幹夫、第 41 回電池討論会要旨集、電気化学会電池技術委員会、2000 年、名古屋、3C15, p.358-359 (2000)
4. 安部孝昭、大澤康彦、堀江英明、小川 止、丹上雄児、川合幹夫、第 42 回電池討論会要旨集、電気化学会電池技術委員会、2001 年、横浜、3C05, p.442-443 (2001)
5. 安部孝昭、嶋村 修、堀江英明、大澤康彦、川合幹夫、第 43 回電池討論会要旨集、電気化学会電池技術委員会、2002 年、福岡、3A12, p.218-219 (2002)
6. 長山 森、大澤康彦、渡邊恭一、根本好一、斎藤崇実、安部孝昭、小川 止、堀江英明、川合幹夫、菅原 浩、第 44 回電池討論会要旨集、電気化学会電池技術委員会、2003 年、境、3C22, p.418-419 (2003)
7. 大澤康彦、嶋村 修、斎藤崇実、渡邊恭一、安部孝昭、堀江英明、川合幹夫、菅原 浩、第 45 回電池討論会要旨集、電気化学会電池技術委員会、2004 年、京都、3D06, p.524-525 (2004)

8. 「高容量二次電池の実現に道を拓く有機ラジカル電池を開発し、その原理を実証」、日本電気株式会社、プレスリリース、2004 年 11 月 8 日、<http://www.nec.co.jp/rd/Topics/data/r011108/>
9. 岩佐繁之、「有機ラジカル電池」、「有機エレクトロニクス」、長谷川悦雄（編）、工業調査会、2005 年、東京、p.186-193 (2005)
10. 「高速充電が可能で柔軟性がある超薄型二次電池を開発」、日本電気株式会社、プレスリリース、2005 年 12 月 7 日、
<http://www.nec.co.jp/press/ja/0512/0702.html>
11. 「1 分間で充電可能な新型の充電式電池を開発」、株式会社東芝、プレスリリース、2005 年 3 月 29 日、
http://www.toshiba.co.jp/about/press/2005_03/pr_j2901.htm
12. K. Tachibana, T. Suzuki, C. Kanno, T. Endo, T. Ogata, T. Shimizu, S. Kohara, T. Nishina, *Electrochemistry*, 71 (12), 1226-1230 (2003)
13. Y. Iriyama, T. Abe, M. Inaba, and Z. Ogumi, *Solid State Ionics*, 135, 95-100 (2000)
14. I. Yamada, T. Abe, Y. Iriyama, and Z. Ogumi, *Electrochemistry Communications*, 5, 502-505 (2003)
15. Y. Iriyama, H. Kurita, I. Yamada, T. Abe, and Z. Ogumi, *J. Power Sources*, 137, 111-116 (2004)
16. T. Abe, F. Sagane, M. Ohtsuka, Y. Iriyama, and Z. Ogumi, *J. Electrochem. Soc.*, 152, A2151-A2154 (2005)
17. F. Sagane, T. Abe, Y. Iriyama, and Z. Ogumi, *J. Power Sources*, 146, 749-752 (2005)
18. T. Doi, Y. Iriyama, T. Abe, and Z. Ogumi, *Anal. Chem.*, 77, 1696-1700 (2005)
19. 吉尾真幸、「第 1 章リチウムイオン電池（総説）」、「リチウムイオン二次電池」、第 2 版、吉尾真幸、小沢昭弥（編）、日刊工業新聞社、東京、2001 年、p.5 (2001)
20. 山田淳夫、「オリビン型系正極材料の要求特性・性能評価」、「リチウムイオン二次電池材料の開発と自動車への応用」セミナー資料、技術情報協会、東京、2007 年、p.15 (2007)
21. H. Sato, D. Takahashi, T. Nishina, Isamu Uchida, *J. Power Sources*, 68, 540-544 (1997)
22. K. Tachibana, T. Nishina, T. Endo, K. Matsuki, *Electrochemistry*, 66, 1248-1252 (1998)
23. 山田淳夫、武井悠記、米村雅雄、園山範之、菅野次次、第 45 回電池討論会要旨集、電気化学会電池技術委員会、2004 年、京都、2B06, p.198-199 (2004)
24. 山田淳夫、「オリビン型系正極材料の要求特性・性能評価」、「リチウムイオン二次電池材料の開発と自動車への応用」セミナー資料、技術情報協会、東京、2007 年、p.18 (2007)
25. 脇 新一、獨古 薫、末永智一、内田勇、*Electrochemistry*, 65, 954-962 (1997)
26. K. Dokko, M. Nishizawa, I. Uchida, *Electrochemistry*, 66, 1188-1193 (1998)
27. S. Waki, K. Dokko, T. Itoh, M. Nishizawa, T. Abe, I. Uchida, *J. Solid State Electrochem.*, 4, 205-209 (2000)
28. K. Dokko, S. Horikoshi, T. Itoh, M. Nishizawa, M. Mohamedi, I. Uchida, *J. Power Sources*, 90, 109-115 (2000)
29. K. Dokko, M. Mohamedi, Y. Fujita, T. Itoh, M. Nishizawa, M. Umeda, I. Uchida, *J. Electrochem. Soc.*, 148, A422-A426 (2001)
30. I. Uchida, M. Mohamedi, K. Dokko, M. Nishizawa, T. Itoh, M. Umeda, *J. Power Sources*, 97-98, 518-524 (2001)
31. M. Shibuya, S. Yamamura, T. Matsue, I. Uchida, *Chem. Lett.*, 749-750 (1995)
32. M. Shibuya, T. Nishina, T. Matsue, I. Uchida, *J. Electrochem. Soc.*, 143, 3157-3160 (1996)
33. 獨古 薫、中田奈都子、金村聖志、第 48 回電池討論会要旨集、電気化学会電池技術委員会、2007 年、福岡、2B01, p.194-195 (2007)
34. 安田直人、佐藤 淳、長井 龍、第 48 回電池討論会要旨集、電気化学会電池技術委員会、2007 年、福岡、3C11, p.406-407 (2007)
35. 「新型二次電池「SCiBTM」の事業化について」、株式会社東芝、プレスリリース、2007 年 12 月 11 日、
http://www.toshiba.co.jp/about/press/2007_12/pr_j1102.htm
36. 狩集浩志、「グラファイトではなくチタン酸リチウムを負極に採用、東芝が新型 Li イオン 2 次電池を量産へ」、雑誌サイト日経エレクトロニクス、2007 年 12 月 11 日、
<http://techon.nikkeibp.co.jp/article/NEWS/20071211/144017/>
37. 狩集浩志、「【続報】「2010 年までに 200 億円を投資」、東芝が Li イオン 2 次電池に再参入」、雑誌サイト日経エレクトロニクス、2007 年 12 月 11 日、
<http://techon.nikkeibp.co.jp/article/NEWS/20071211/144020/>
38. 狩集浩志、「東芝の並々ならぬ決意を感じた Li イオン 2 次電池への再参入」、雑誌サイト日経エレクトロニクス、2007 年 12 月 12 日、
<http://techon.nikkeibp.co.jp/article/TOPCOL/20071212/144029/>
39. 宇恵 誠、「第 6 章有機電解液の溶液化学」、「リチウムイオン二次電池」、第 2 版、吉尾真幸、小沢昭弥（編）、日刊工業新聞社、東京、2001 年、p.96 (2001)
40. 宇恵 誠、「第 6 章有機電解液の溶液化学」、「リチウムイオン二次電池」、第 2 版、吉尾真幸、小沢昭弥（編）、日刊工業新聞社、東京、2001 年、p.93 (2001)
41. M. Ue, *Prog. in Batteries and Battery Materials*, 14, 137 (1995)
42. 宇恵 誠、「第 6 章有機電解液の溶液化学」、「リチウムイオン二次電池」、第 2 版、吉尾真幸、小沢昭弥（編）、日刊工業新聞社、東京、2001 年、p.85, P.90 (2001)
43. M. Ue, *J. Electrochem. Soc.*, 141, 3336-3342 (1994)
44. M. Ue, *J. Electrochem. Soc.*, 143, L270-L272 (1996)

45. 宇恵 誠、「第6章有機電解液の溶液化学」、「リチウムイオン二次電池」、第2版、吉尾真幸、小沢昭弥（編）、日刊工業新聞社、東京、2001年、p.95（2001）
46. 坪内繁貴、本棒英利、第48回電池討論会要旨集、電気化学会電池技術委員会、2007年、福岡、2C17, p.370-371（2007）
47. 吉尾真幸、「第1章リチウムイオン電池（総説）」、「リチウムイオン二次電池」、第2版、吉尾真幸、小沢昭弥（編）、日刊工業新聞社、東京、2001年、p.21（2001）
48. 立花和宏、佐藤幸裕、仁科辰夫、遠藤孝志、松本健三、小野幸子、Electrochemistry, 69（9）, 670-680（2001）
49. 鈴木智統、阿部英俊、江黒高志、金村聖志、獨古 薫、斉藤光正、第48回電池討論会要旨集、電気化学会電池技術委員会、2007年、福岡、2A08, p.64-65（2007）
50. 小原 聡、「まず海外で実用化を目指す自動車用リチウム二次電池の開発戦略」、Automotive Technology Day 2006 spring, Track3, Li イオン電池 vs キャパシタ 自動車用2次電源の新潮流、横浜、p.4-11（2006）

金星探査機 PLANET-C 搭載用リチウムイオン電池の開発

Development of satellite for scientific purposes PLANET-C lithium-ion battery

大登 裕樹*
Hiroki Ooto

大平 賢二
Kenji Ohira

山本 真裕
Masahiro Yamamoto

井奈福 浩之
Hiroyuki Inahuku

Abstract

The development of the lithium-ion battery for the power supply equipped with Venus explorer PLANET-C began newly based on the battery technology for "HAYABUSA" in 2002. Enlargement and the high energy density making examination were done based on the surface modification of material in a negative pole and the improvement of the separator because a further improvement of the mass advantage had been requested from the demand condition of the mission, and 23.5Ah class corner type lithium-ion battery of the high energy density type was made for trial purposes by 2004. Moreover, the examination of making to long life was also advanced, and the prospect putting that decreased passing year amount of deterioration in the state of a complete charge when keeping it by the float charge method to the half of the battery for past "HAYABUSA" was obtained.

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、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。

本報では、容量劣化シミュレーションに基づき設計した PLANET-C 搭載用電源としての 23.5Ah 級リチウムイオン電池の開発成果について、その第一報を報告する。

2. 電池の運用計画

PLANET-C 搭載用電池の運用計画を表 1 に示す。電池は、地上での総合試験などで使用する以外は、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打ち上げまでの 1.5 年間、開回路で保管される。

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
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

続いて、探査機を打上げてから金星に到着するまでの間、クルージング運用フェーズに移行する。この期間では、電池は、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・オペレーション）に備えた非常用電源として使用される（スタンバイユース）。打上げウィンドウによる軌道では金星到着までクルージング期間は 0.5 年だが、バックアップ打上げウィンドウによる起動では 2.5 年を要する。ノミナルウィンドウとバックアップウィンドウとの間隔は約 1 ヶ月と短いため、我々は、2.5 年の

* アルカリ電池部

クルージング運用に耐えられる長寿命電池の開発を進めた。

金星に到着した後、電池は日陰時における探査機の電源として使用される。2年間の金星周回運用計画では、探査機の全日照期間を除き、電池は常時充放電を繰り返すサイクルユースで運用される。もちろん金星周回軌道の全期間において、電池は探査機のセーフホールドモード・オペレーションに備えたスタンバイユース運用も同時に行われる。

3. 電池の設計

3.1 リチウムイオン電池の運用パラメータ

リチウムイオン電池は長期間にわたり高い充電状態（SOC）で運用すると運用期間に伴う容量劣化、いわゆる経年劣化が促進される⁴⁾ことから、PLANET-Cのような長期間のスタンバイユース運用が要求される宇宙用ミッションにおいては、軌道運行中、リチウムイオン電池は必要最低限のSOCを維持する特殊なパターンで運用する^{5), 6)}。

3.2 容量劣化シミュレーション

PLANET-C ミッションの運用条件、電力負荷を基に電池セルの容量劣化シミュレーションを行い、初期容量の設計を行った。PLANET-C 搭載用電源では信頼性の観点から、設計容量の1/2の容量のセルを11直列接続を2系統、並列接続して探査機に搭載される計画である。これは、並列構造を採ることで、電源系に不慮のトラブルが生じた場合においても、運用内容の制限によりミッションの継続が可能な状況にすることを目的としたものである。

想定されていた PLANET-C の要求負荷を基にミッション中の必要容量を計算した結果を図1に示す。打上げまでの期間は、電池には定期的な運用計画は無い。探査機を打上げた後は、ミッション終了までの全期間において、電池には探査機のセーフホールドモードを保証する容量が要求され、その値はおよそ 10Ah である。電池容量を最も支配する負荷は金星周回フェーズのミッションエンド付近にある最大日陰とセーフホールドモードの負荷で、その値は約 30Ah の電池容量が要求される。

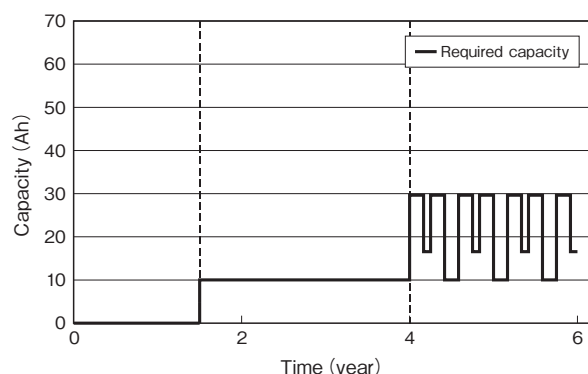


図1 PLANET-C ミッションの要求容量
Fig.1 Required capacity for the PLANET-C mission

3.1 項の電池運用法を適用すると、運用中の電池のSOCパターンは図2のように示すことができる。改良型リチウムイオン電池の目標性能を基に、各期間での適正なSOCにおける電池の特性劣化量を積算していくシミュレーション設計を実施した結果、電池特性の劣化の推移は図中の実線のように推移し、ミッションエンドにおける総劣化量は初期容量の約20%と予想される。

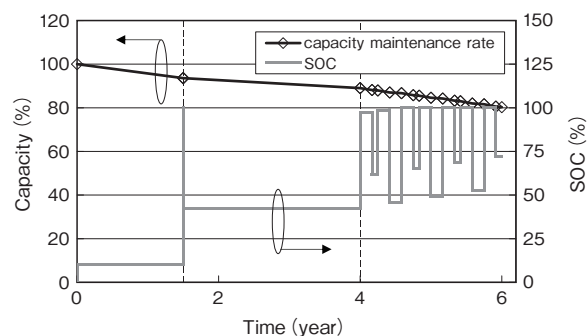


図2 PLANET-C 搭載バッテリーセルのSOCと容量維持率の推移
Fig.2 Transition of SOC and capacity maintenance rate of battery cell for PLANET-C

ミッションエンドにおける必要容量の値と、シミュレーションによる容量劣化の予測値に設計マージンを加えた結果、PLANET-C 探査機に搭載する電池の必要容量は図3に示すように、47Ahと設計することができた。

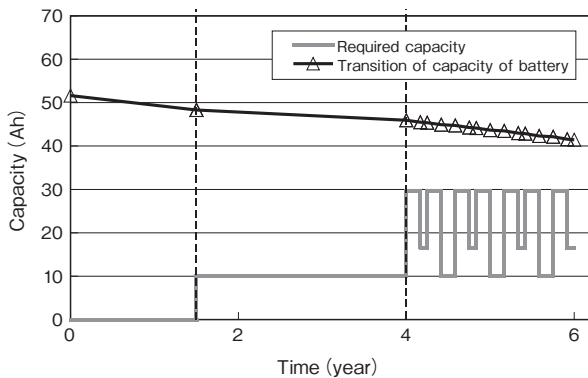


図3 PLANET-C 搭載セルの容量の推移
Fig.3 Transition of capacity of battery cells for PLANET-C

3.3 電池の開発目標

3.2 項記載の 47Ah の必要容量に対し、前述の信頼性の向上の目的から、開発するセルの設計容量を 23.5Ah に決定した。

一方、探査機で許容された電池質量から求められるセルの最大質量は 785g であり、質量エネルギー密度 107Wh/kg 以上の角形リチウムイオン電池を開発することが必要となった。

4. セル特性の改善

4.1 高エネルギー密度化検討

PLANET-C 搭載用リチウムイオン電池の開発では、「はやぶさ」用セルで確立した信頼性を維持した上で、セル容量を 13.2Ah から 23.5Ah に増大させ、かつ、質量エネルギー密度を改善するため、負極活物質の表面改質、セパレータの改良などの検討を行い、85Wh/kg から 107Wh/kg まで向上させることに成功した。

4.2 長寿命化検討

宇宙用途のような長期ミッションで経年劣化を軽減させることは、電池の必要容量を低減でき、搭載する電池の質量を低減させるという観点において重要である。電池を常に充電状態で運用するフロート充電性能の改善をするため、電解液組成の適正化検討を行った。その結果、10℃、100% SOC における「はやぶさ」用セルの容量劣化率を、半減させることに成功した。

4.3 運用シミュレーション試験

先行評価用として試作した 23.5Ah 級リチウムイオン電池 (EM セル*) を用いて、PLANET-C 暫定運用条件で模擬試験を実施し、セル設計の妥当性を検証した。PLANET-C ミッションは最長で 6 年にわたる。試験時間の短縮を図るために、表 2 に示すとおり、ミッションを 3 つのフェーズに分割し、それぞれの条件で運用模擬試験を実施した。また、リチウムイオン電池の経年劣化が電解液と負極の化学変化に支配されることから、表 2 に示すスタンバイユースの期間において、実用温度試験と共に、加速係数 10℃ 二倍速の温度加速試験も実施した。

表 2 運用模擬シミュレーション試験条件
Table2 Simulated operation test conditions

phase		Test time	Test method	
(1) Delivery-launch	operating temperature test	1.5 year	25℃	10% SOC off load
	Temperature accelerated	4.5 month	45℃	
(2) Launch-arriving at Venus	operating temperature test	2.5 year	10℃	41% SOC float charge
	Temperature accelerated	7.5 month	30℃	
(3) Venus orbit	operating temperature test	2 year	simulating after entering the Venus orbit	

4.3.1 納入～打上げ

EM セルにおける納入から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 4 に示す。この期間、電池は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。セルの実用温度試験は、運用期間の 1.5 年を完了して、セルの容量維持率は 97% であり、その値は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であった。試験期間 4.5 ヶ月の温度加速試験も完了し、実用温度試験と同じく、容量維持率は 97% であった。両者の容量劣化の進行はほぼ同様の推移であることから、温度加速試験における 10℃ 二倍速の適用の妥当性を確認した。

* EM セル : Engineering Model Cell

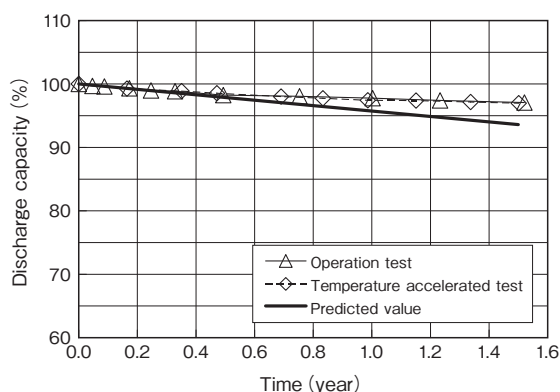


図4 運用模擬シミュレーション試験 (1) 納入～打上げ
Fig.4 Simulated operation test (1) Delivery-launch

4.3.2 打上げ～金星到着

EM セルにおける打ち上げ後のクルージング期間を模擬した運用シミュレーション試験の経過を図5に示す。セルはセーフホールド容量を保証する最低限の41% SOC に保つフロート充電状態により2.5年間、10℃環境下で保管し、セルの容量劣化の推移を調査したものである。

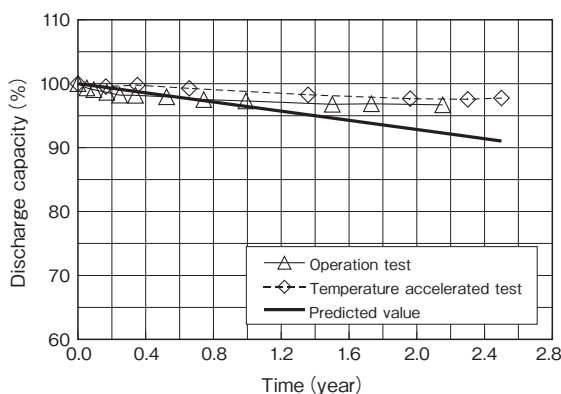


図5 運用模擬シミュレーション試験 (2) 打上げ～金星到着
Fig.5 Simulated operation test (2) Launch-arriving at Venus

実用温度試験は試験開始から2年が経過し、EMセルの容量維持特性は、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値を示している。試験期間7.5ヶ月の温度加速試験は既に完了し、EMセルの容量維持特性は97.8%であり、この値は容量劣

化シミュレーションによる予測値を上回る値である。

4.3.3 金星周回

EMセルの金星周回軌道投入後を模擬した運用シミュレーション試験の経過を図6に示す。

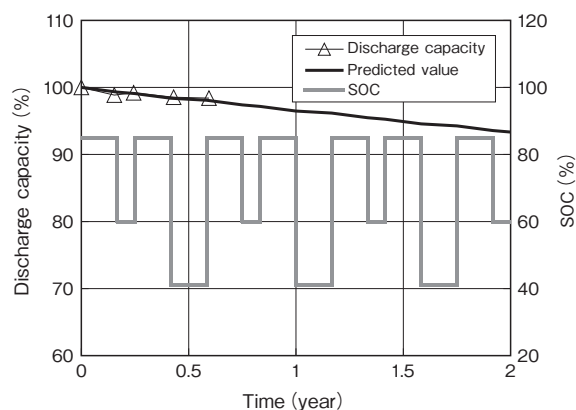


図6 運用模擬シミュレーション試験 (3) 金星周回軌道
Fig.6 Simulated operation test (3) Venus orbit

この期間でのセルの運用は、長い日陰時間の周回に対応した充放電サイクルと、短い日陰時間の周回に対応した充放電サイクル、及び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つの電池運用の組み合わせで構成される。長い日陰時間の周回でのセルの運用は85%のSOCから所定容量を放電する部分充放電サイクルで模擬することができる。また、短い日陰時間の周回でのセルの運用は60%のSOCから所定容量を放電する部分充放電サイクルで模擬することができる。またスタンバイユース運用のみの周回でのセルの運用は、セーフホールド容量を保証する41% SOCを維持する運用で模擬することができる。

金星周回軌道の模擬試験は開始から7ヶ月が経過して、その間の容量維持率は容量劣化シミュレーションによる予測値と同等の推移を示している。

5. PMセルによる設計の検証

5.1 PMセルの製作

4項記載の検証結果を基に、プロトタイプモデル(PM)セルを製作した。PMセルの初期充放電特性

を図 7 に示す。PM セルの初期容量は 23.5Ah 以上であり、放電平均電圧は 3.6V 以上である。また、PM セルの質量は 785g 以下であることから、PM セルは 107Wh/kg 以上のエネルギー密度値を有し、全ての要求性能を満足した。

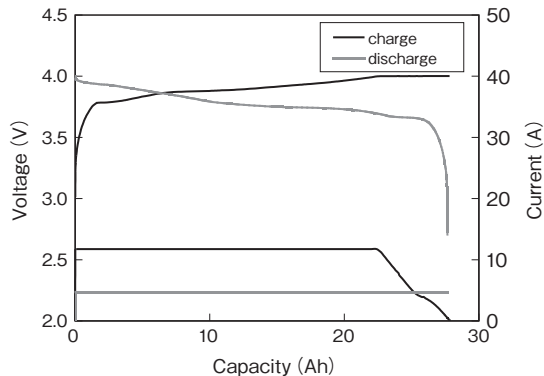


図 7 PM セルの初期充放電特性
Fig.7 Initial charge-discharge characteristics for PM cells

5.2 安全性評価

PM 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。その結果を表 3 に示す。

表 3 PM セルの安全性試験
Table 3 Safety evaluation of PM 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 30.3mΩ between lines under a stationary environment for 8 h.	Abnormality none

PM セルを、 $10 \pm 5^\circ\text{C}$ の環境下で、200% SOC の過充電試験を行ったが、ケースの破裂、発煙・発火、放圧弁の作動、急激な温度上昇は発生しなかった。

また、100% SOC の PM セルを、 $25 \pm 5^\circ\text{C}$ の環境下で、30.3mΩ の線間抵抗で 8 時間の外部短絡試験を行ったが、ケースの破裂、発煙・発火、放圧弁の作動、急激な温度上昇はなかった。

5.3 機械環境試験

探査機打上げ時や、太陽電池パドルの展開時などの、ミッション中の機械環境性能適合性を検証する

ため、要求条件に従って PM セルの機械環境試験を実施した。試験項目と試験方法を表 4 に示す。

表 4 PM セルの機械環境試験
Table 4 Mechanical environmental test of PM cells

Item	requirement	Test method
Random vibration test	X, Y axis: maximum 10.4G Z axis: maximum 17G	We impressed vibration while discharging the PM cells of 50% SOC at 0.5CA, and observed the voltage and cell temperature.
Sinusoidal vibration test	X,Y Z axis: maximum 25G	
Pyrotechnic shock test	X,Y, Z axis: maximum 500G	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.

ランダム振動試験、正弦波振動試験において、50% SOC の PM セルを 0.5CA で放電しながら振動を印加して、その時の電圧挙動とセル温度を計測した。また、パイロ衝撃試験では、衝撃印加前後のセル電圧を測定し、発電要素（電極群、電極端子と集電タブの接続部）の損傷の有無を観察した。

5.3.1 ランダム振動試験

ランダム振動試験時の PM セルの放電挙動を図 8、図 9 に示す。セルは、X 軸方向、Y 軸方向に最大 10.4G、Z 軸方向に最大 17G の振動を印加しても、セルの故障を現すような電圧の変動、急激な温度変化は観察されず、良好な放電状態を保ったまま要求性能を満たした。

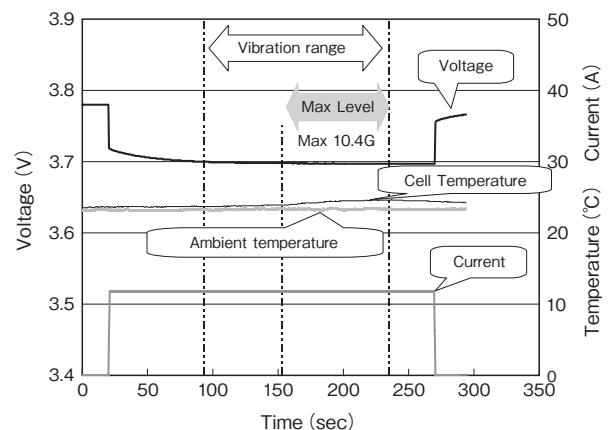


図 8 ランダム振動試験 X 軸方向
Fig.8 Random vibration test X-axis

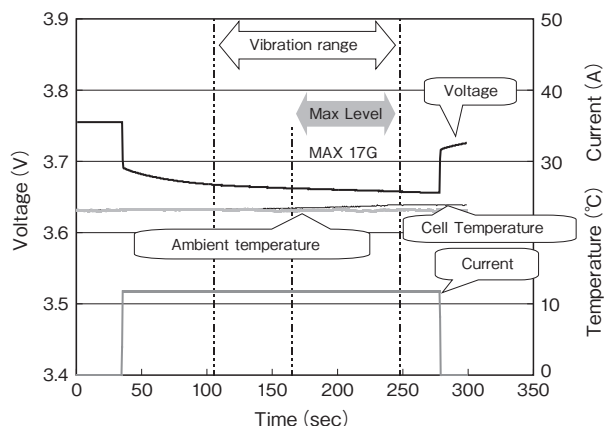


図9 ランダム振動試験 Z 軸方向
Fig.9 Random vibration test Z-axis

5.3.2 正弦波振動試験

正弦波振動試験時の PM セルの放電挙動を図 10 に示す。

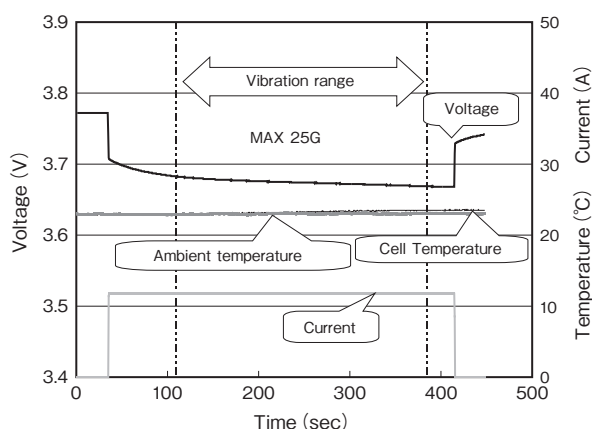


図 10 正弦波振動試験 Z 軸方向
Fig.10 Sinusoidal vibration test Z-axis

セルは、X、Y、Z 軸方向に最大 25G の振動を印加しても、セルの故障を現すような電圧の変動、急激な温度変化は観察されず、良好な放電状態を保ったまま要求性能を満たした。

5.3.3 パイロ衝撃試験

パイロ衝撃試験で PM セルに印加した衝撃の波形を図 11 に示す。セルに求められる耐衝撃強度は、X、Y、Z 軸方向の全てにおいて 500G の衝撃に耐

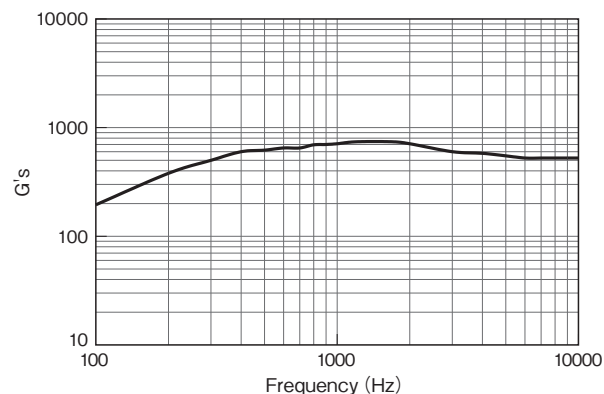


図 11 パイロ衝撃試験 衝撃波形データ
Fig.11 The wave of a shock impressed in a pyrotechnic shock test

えるものであった。試験は、周波数 100-4000Hz に対し、200-700G の衝撃を加えたものである。

衝撃試験の結果を表 5 に示す。セルは、いずれの軸方向に対しても衝撃印加に対し、セルの開回路電圧は変化せず、良好な状態を保ったまま要求性能を満たした。

表 5 パイロ衝撃試験前後のセル電圧の変動
Table 5 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

5.3.4 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 6 に示す。またパイロ衝撃試験に投入した PM セルの試験前後の充放電挙動の比較を図 12 に示す。

表 6 機械環境試験後の容量維持率
Table 6 capacity maintenance rate of PM cells after mechanical environmental test

Rate	Random vibration test	Sinusoidal vibration test	Pyrotechnic shock test
1CA	99.8 %	99.8 %	99.7 %
0.5CA	99.7 %	99.7 %	99.7 %
0.2CA	99.7 %	99.7 %	99.7 %

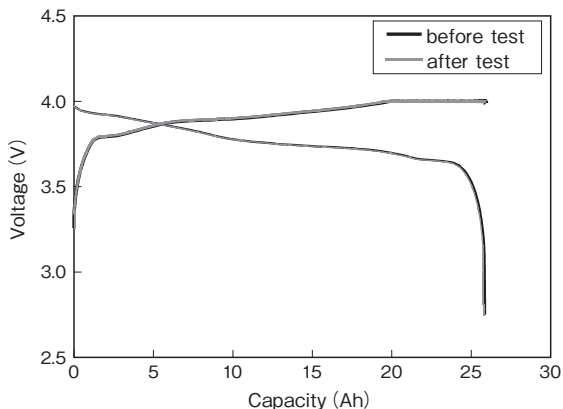


図 12 機械環境試験前後の充放電挙動の比較パイロ衝撃試験前後の試験セルの充放電カーブ
Fig.12 Charge-discharge behavior before and after mechanical environmental test

ランダム振動試験、正弦波振動試験、パイロ衝撃試験に供試したセルにおいて、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。

6. まとめ

- 1) 金星探査機 PLANET-C 搭載用として 23.5Ah 角形リチウムイオン電池セルを開発した。セルは、定格 23.5Ah 以上の容量、および 107Wh/kg 以上のエネルギー密度を有し、かつ、経年劣化量は「はやぶさ」搭載用セルの半分以下で仕様を満足するものである。
- 2) 金星周回軌道における部分充放電サイクル／フロート充電の繰り返し運用に対し、シミュレーション予測値と実測値が一致し、容量劣化は要求を満たすレベルであった。
- 3) PM セルの安全性を確認した結果、セルに、破裂・発火・発煙・放圧弁作動、及び急激な温度上昇が起こらず、安全性要求を満たすことが実証された。
- 4) PM セルの機械強度を調査した結果、セル故障もなく、試験前後において電池特性に影響を及ぼす損傷・変化も観られなかった。

以上の結果より PM セルの構造が PLANET-C 搭載電池の機械環境要求レベルを満たす構造であるこ

とを実証した。

7. 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たものである。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, 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) 加藤, 野崎, 津田, 根岸, 高野: 第 39 回電池討論会, pp.209-210 (Nov 1998)
- 5) 大登, 山本, 酒井, 高橋, 廣瀬, 田島: 第 20 回宇宙エネルギーシンポジウム要旨集, pp.11-15 (Feb 2001)
- 6) 山本, 大登, 江黒, 高橋, 廣瀬, 田島: 第 21 回宇宙エネルギーシンポジウム要旨集, pp.1-5 (Mar 2002)

蓄電池開発への流体解析技術適用

Application of Fluid Analysis to Storage Battery Development

飯塚 博幸*
Hiroyuki Iizuka齋田 耕作*
Kosaku Saita

Abstract

The authors have previously reported the application of CAE (Computer Aided Engineering) technology to storage battery development. Recently, CFD (Computational Fluid Dynamics) technology becomes more active in CAE field, along with advancement of computer, and it has achieved a lot of good effect. It is very useful to apply the CFD analysis technology to the storage battery development, because the fluid occupies the key role in battery design, battery manufacturing process, and battery operation. In this report, air cooling analysis of battery, molding analysis of battery case, and casting analysis of the lead alloy substrate and strap are described as a case where CFD is applied to the storage battery development.

はじめに

本誌において、著者は蓄電池開発における CAE (Computer Aided Engineering) 技術の適用について、事例を交えて報告してきた^{1) - 3)}。これまでの報告は、熱解析、構造解析といったいわゆる静物を対象にしたものであったが、本報では、蓄電池開発において極めて重要な流体解析を適用した事例について述べる。

1. 蓄電池における流体の重要性

蓄電池は、その製造工程において多くの流体を扱う。例えば鉛蓄電池では、活物質の基になる鉛粉のペーストは、鉛粉を硫酸水溶液と混合し化学反応させることで作られるが、その際に両者が均一になるように混練することが、電池の品質を維持する上で重要となる。

また、極板の骨組みとなり、活物質で発生した電気を集めるための基板と呼ばれる網目状の鉛合金製の格子は、主に溶融した鉛合金（溶湯）を金属型内に注ぎ凝固させる（重力 casting）ことで作られる。このとき、欠陥のない基板を得るには、鋳型内の溶湯の流れ／凝固を制御することが重要である。

その後、鉛粉ペーストは、ホッパーと呼ばれる充

填機にかけられ、基板に規定の厚みになるよう塗りこまれ、熟成／乾燥などの工程を経て電極板となる。

電池の外装となるプラスチック製の箱（電槽）は、溶融したプラスチックを金属型内に、高圧で流し込み冷却凝固させる（樹脂成型）ことで作られる。良好な製品を得るには、製品形状、ゲート位置、樹脂／鋳型の温度、樹脂の注入速度、凝固時間などを適正に制御する必要がある。

電池の組み立て工程では、極板は積層された状態で電槽内に挿入され、電解液が各セル均等の液面高さとなるように、規定の量が流し込まれる。最後に電池を充電するが、電気化学反応によって生じた熱で電位温度が過度に上昇するのを防ぐために、充電中の電池は、水冷もしくは強制的に空冷されることが多く、その冷却設備の設計にも流体解析技術が用いられることがある。

このように、蓄電池の製造工程／運用段階には多くの流体が関わっているが、さらに電池の設計段階から流体を意識した適切な設計も必要となっている。例えば、鉛格子基板を設計する場合、集電性能、活物質保持性能を向上させつつ、数値流体力学（CFD : Computational Fluid Dynamics）解析にて鋳型内での溶湯の流れを予測し、鋳造不良が起き難い形状とすることが求められる。

* 技術開発本部

2. 流体解析技術

2.1 流体解析技術の歴史

流体の一般的な特性や基礎理論を用いて、パイプ内の流体の流れを数値的に解き、工業プラントを設計するといったことは、古くから行われてきた。しかし、開放空間での流れ場の解析といった、より複雑な挙動を示す対象に対して、これらの方法では有効な解は得られなかった。そこで、構造解析などの分野で使われる差分法や有限要素法などの手段を用いて、流体解析を行う手法である CFD が 1980 年代から活発に行われるようになってきた。しかし、当時は、流体の運動を支配する方程式が、非常に複雑な構造をしていることと、その方程式自体の特性が強い非線形性をもっていることから、その計算には、高性能の大型のコンピュータが必要であり、CFD が一般化しているとはいえなかった。⁶⁾

近年では、ハードウェアの進歩がめざましく、以前は大型計算機でしか解析できなかったものが、机上ワークステーションレベルでも解析できるようになった。例えば、約 10 年前の平均的なワークステーションは、マイクロプロセッサの計算能力は、約 300 メガ FLOPS (1 秒間に 3 億回の計算が可能) 程度であったが、最近では 1 個のマイクロプロセッサ内に 4 つのコアを内蔵したもので 30 ギガ FLOPS、8 コアでは 60 ギガ FLOPS と、100 倍以上の処理能力を持つようになった。この処理能力は 1990 年代前半のスーパーコンピュータの処理能力に匹敵する値である。

一方、ソフトウェアでは、基本計算式は 1980 年代にほぼ完成されていたが、各ソフトウェアベンダーにより、操作系が CUI (コマンド ユーザー インターフェース) から GUI (グラフィカル ユーザー インターフェース) 方式へと置き換えられてきた。さらに GUI もより使いやすいものへと改善されてきており、従来は操作が難しく解析専任者だけが使用していたが、設計者自らが手軽に使えるソフトウェアも多く登場するようになってきた。その結果、流体解析の適用範囲は、より広範なものへと急速に広がりつつある。

2.2 流体解析の効果

流体解析の最も大きなメリットは、実験では得られないような、現象の可視化が可能なことである。一般に流体の流れそのものを見るのは困難で、空冷であれば煙、液体であれば浮遊物などのマーカーを流体中に介在させ、その動きから間接的に判断することになる。また、金属型内での流れなどは、その様子を観測するのが不可能な場合も多い。

数値解析においては、計算結果を表示させるソフトウェア (ポストプロセッサ) により、流れのベクトル表示、流線表示、マーカー追跡、流速の等高線表示などをグラフィカルに表示させ、あらゆる角度から評価が可能である。その結果、対象物を改良するためのアイデアが生まれやすく、改良のための PDCA サイクルを短期間で進行させることができる。

3. 流体解析の実例

3.1 電池の空冷解析

蓄電池は一般に、使用される環境が低温下では充放電性能が低下し、高温下では寿命が短くなるという傾向があるため、一定の温度範囲内で運用できるように温度管理されることが多い。特に Li-ion 電池では、安全性の問題から、鉛蓄電池やアルカリ蓄電池に比べ、より厳密に管理する必要がある。

図 1、2 は、自動車用鉛蓄電池の空冷解析を行ったものである。解析モデル (図 1) に示すように、充電で発熱中の電池 1 個を床に置き、一方の短側面側から強制的に風を送り、電池を冷却した。解析結果 (図 2) として、電池周囲の空気の流れを流線表示し、同時に電池表面の温度分布を等高線表示させたものを示す。このような解析を行うことで、電池を冷却するのに必要な風速などを求めることができる。また多数の電池を同時冷却する場合には、このモデルを拡張して全ての電池を均等冷却するための検討を行うことができる。

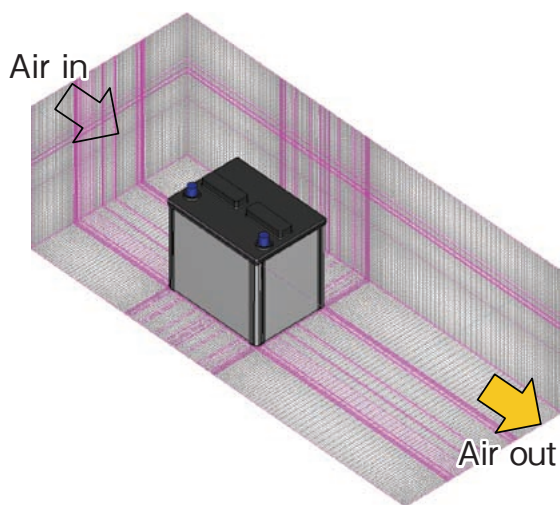


図1 電池空冷解析の解析モデル
Fig.1 Calculation model of battery cooling by air flow

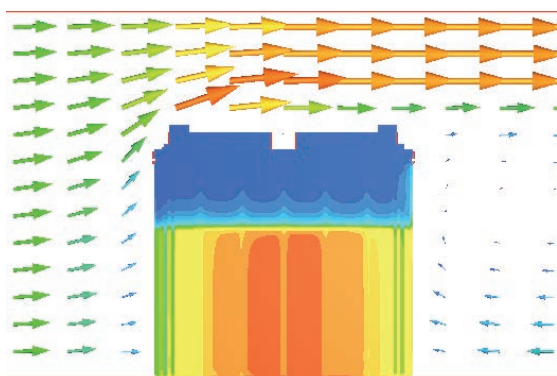


図2 電池空冷解析の解析結果
Fig.2 Calculation result of battery cooling by air flow

3.2 樹脂成型解析

以前は、2.5次元解析（薄板を立体的に張り合わせたような形状）が主流であったが、最近では完全3次元モデルで解析を行うソフトウェアが増えてきている。2.5次元解析では計算の精度に問題があった厚みのある塊状の対象物でも、正確な解析が可能となった。

図3～5は、自動車用鉛蓄電池の外装箱（電槽）について、樹脂の成型解析を行ったものである。ソフトウェア導入以前は、実験で型内の流れを見ることができないため、ショートショット（樹脂の量を規定よりも少なくし、流動途中の形状を再現する）などの断片的な情報しか得られなかった。ソフトウ

ェアを導入し、樹脂の成型解析を行った結果、時間ごとの流動形状を詳細にアニメーションで観察することが可能となった。また、解析から得られる情報は、型内の樹脂の温度、圧力、流動先端の会合位置／角度（ウエルドラインの発生予測に利用）、エアトラップの位置などのほか、成型後の収縮変形など多岐にわたる。

この樹脂成型解析の結果、ゲート位置、樹脂の流入条件などの適正化が図られ、電槽の品質の向上に役立った。

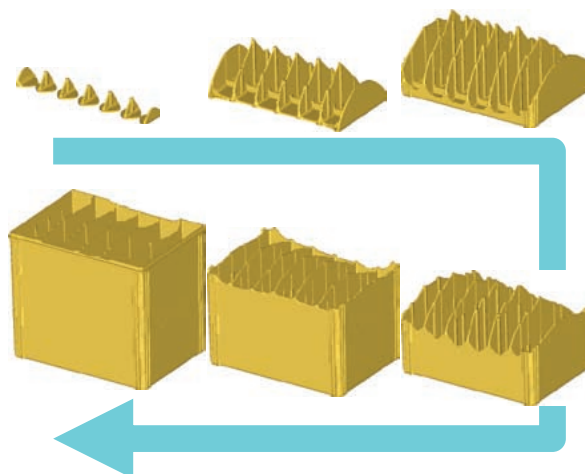


図3 電槽成型時の樹脂流れ解析結果
Fig.3 Calculation result of resin flow during battery container forming



図4 電槽成型時のウエルド会合角解析結果
Fig.4 Calculation result of resin meeting angle during battery container forming

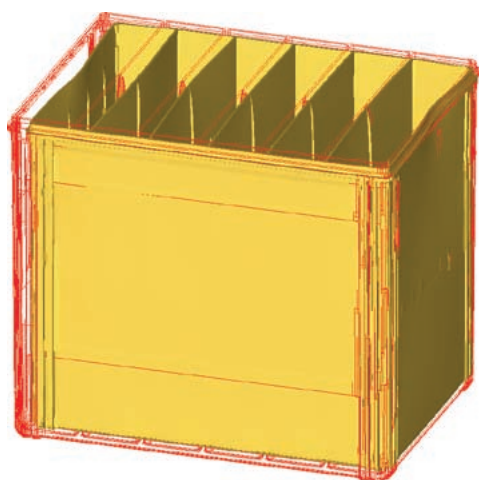


図5 電槽成型後の収縮変形解析結果
(実際の変形量を5倍に拡大表示)
Fig.5 Calculation result of battery container shrinkage
after forming (deformed 5 times)

3.3 鋳造解析

鋳造解析では計算速度の点から、直方体要素（ボクセルメッシュ）で解析を行うのが主流である。ボクセルメッシュは、階段状の表面形状による形状誤差が計算精度の面で問題であったが、表面メッシュの改良により、傾斜面や曲面などにも適用可能なものになってきている。特に、鉛蓄電池で用いられる格子基板のような、微細な構造をもつ対象物を精度良く計算するのに、この機能は重要である。

図6は、自動車用鉛蓄電池に対して、格子基板の鋳造解析を行ったものである。樹脂成型解析と同じく、これまで観察することができなかった鋳型内の溶融鉛の挙動を詳細に観察することが可能となった。また、ソフトウェアの機能により鋳造欠損や引け巣など欠陥の発生個所、量を予測することも可能となった。

基板の鋳造解析の導入は、その設計段階にて鋳造のしやすさを評価できるようになり、製品開発時の手戻りが大幅に減少した。また、他のCAEソフトウェアによる鋳型の温度分布の適正化等と共に、当社の鉛基板の品質の向上に大いに役立っている。

図7は、自動車用鉛蓄電池のストラップを鋳造方式（Cast On Strap : COS）で形成するときの鋳型内の溶湯流れを解析したものである。ストラップの製造工程では、電池1個あたり合計12個のスト

ラップを一度に鋳造成型する必要があるが、従来は鋳型の各ストラップ部分へ均等に溶湯を流し込むのが難しく、セルごとに極板との溶接状態が一定でないなど、製品の品質にばらつきが生じていた。そこで溶湯の流動解析を用い、各部分に均等に湯が流れ込むよう鋳型形状の適正化検討を行なったことで、ストラップ部分の品質向上に貢献した。

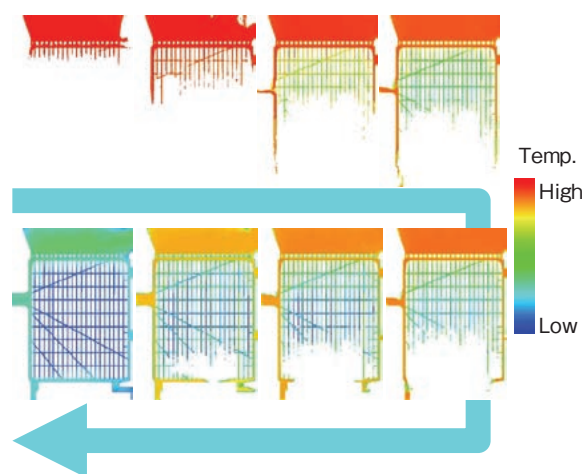


図6 基板鋳造時の溶湯流れ解析結果
Fig.6 Calculation result of lead-melt flow during grid casting

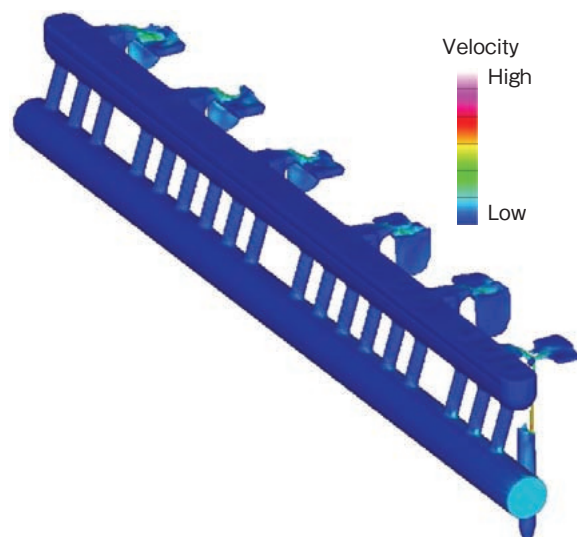


図7 ストラップ鋳造時の溶湯流れ解析結果
Fig.7 Calculation result of lead-melt flow during strap casting

4. これからの流動解析

鉛蓄電池の性能を大きく左右するのに、鉛粉と硫酸水溶液を混練して、ペーストを生成する工程があるが、ペーストが高粘性で塊状になり複雑な2層系になる。またチクソトロピー性をもつこと、化学反応が進むことで性状が変化するなど、現状での解析は困難な状況にある。しかし、最近では、粒子法を用いた流動解析を行う商用ソフトウェア、化学反応を同時に計算するソフトウェアなども登場しており、解析が可能となる日も近いと思われる。蓄電池全般に対するバーチャルもの造りができるように応用展開を進めていく予定である。

参考文献

- 1) 飯塚博幸, FB テクニカルニュース, No. 56, 35 (2000)
- 2) 飯塚博幸, FB テクニカルニュース, No. 58, 19 (2002)
- 3) 飯塚博幸, FB テクニカルニュース, No. 60, 8 (2004)
- 4) 第 45 回電池討論会要旨集, 500 (2004)
- 5) D. Berndt, Maintenance-Free Batteries Third Edition (2003)
- 6) スハス V. バタンカー, コンピュータによる熱移動と流れの数値解析 (1985)

水性ペースト式リン酸鉄系リチウムイオン電池の研究 2

Study of lithium iron phosphate cathode prepared by aqueous paste process for lithium ion battery 2

阿部 英俊^{*1}
Hidetoshi Abe

鈴木 智統^{*1}
Tomonori Suzuki

江黒 高志^{*1}
Takashi Eguro

金村 聖志^{*2}
Kiyoshi Kanamura

獨古 薫^{*3}
Kaoru Dokko

斉藤 光正^{*4}
Mitsumasa Saito

Abstract

Recently, lithium ion battery with iron phosphate cathode having high temperature stability for safety has been extensively studied. In this study, the practical lithium iron phosphate electrode with aqueous paste process has been established through optimization of particle morphology, solid content of paste, and mixing conditions. The laminate type 3Ah Li-ion cell with developed electrodes has been confirmed to be realized excellent high-rate discharge performance and cycle life (more than 1000th) by the evaluation test.

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、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等の酸素を発生し難い正極活物質を用いて熱暴走時の発火破裂を防止する、②電解液にフッ素系材料の添加やイオン液体等を用いて難燃化することにより、熱暴走が起きても引火や破裂を防止する、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の使用により熱暴走を予防する等の検討が行なわれている。

我々は熱暴走自体の防止効果が高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、

従来から使われている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た¹⁾。

活物質となる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、高率放電を要求する用途には改善が必要である。加えて、ペースト作製時に高い表面張力を有する水を分散媒として使用するので、有機溶媒の場合と較べてペーストの均一分散が難しく、電極内部（活物質粒子間および粒子-集電体間）の集電効率の低下が予想された。

このため、①分散性が良いリン酸鉄リチウムナノ粒子の開発、②適正な分散技術の開発、③配合する導電剤、結着剤の最適化、④導電性の高いリン酸鉄リチウム粒子の開発（粒子素材の改良）、⑤水性ペーストとアルミニウム集電体との界面反応の解明と導電性を確保できる耐食技術の開発に取り組んできた²⁾。

これまでの成果として、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、同技術を使用したリチウムイオン電池を試作した。また、特性（容量、放電性能、寿命、エネルギー密度等）評価を行い、優れた電池性能を有することを実証した。

今回は、水性ペーストの調製技術と、これを用いて作製した小型セル（3Ah）の評価について報告する。

^{*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 大学院工学研究院

^{*4} 住友大阪セメント株式会社 新規技術研究所

2. 水性ペーストの調製技術の開発

2.1 実験

2.1.1 電極実用化への課題

これまでの検討結果から、水性ペースト調製時の条件（材料、分散方法等）は、塗工後の電極内の粒子配置に変化を与え、率別充放電特性やサイクル寿命特性等に大きな影響を与えることが判明している。特に、リン酸鉄リチウムのナノ粒子を用いた場合は、ビーズミル等のメディア分散法を採用することにより、高い均一分散性による良好な結果が得られた。

今回はこのリン酸鉄リチウムを正極に使い、負極には黒鉛を用いて小型リチウムイオンセルを作製しその評価を行なうことにした。負極との適正な容量比を得るため、正極はこれまでの検討と比較して、活物質の塗膜厚さを二倍以上にする必要があった。

まず、前回と同様な方法と材料を用いて、水性ペーストを調製し、これを厚み 20 μm のアルミニウム箔にフィルムアプリケータで塗布した。前回は、固形分の塗工量を 50g/m² としたが、今回は 100g/m² とした。塗布後、100℃の温風乾燥機中で 10 分間乾燥したが、乾燥後の電極は塗膜に無数のクラックを生じ、容易に脱落してしまった。これは塗工厚みが増したために、乾燥時の体積変化（塗膜の収縮）が大きく、これに伴う塗膜の結合力が限界を超えたためと推定している。この現象は有機溶媒系ペーストでは観察されないため、水性ペーストに特有の問題と考えられ、水性ペースト式リン酸鉄リチウム正極実用化の大きな課題と言える。

2.1.2 水性ペースト式正極の作製

前述の課題を解決するため、リン酸鉄リチウム粒子形状、ペースト中の水分量、および分散方法について検討した。

リン酸鉄リチウムの製法を変更し、形状を変化させた炭素被覆粒子を作製した。乾燥時の体積変化を抑制するため、水分量の少ないペーストを調製した。分散方法は、均一分散性を維持しつつ高度な粒子制御ができる新たな技術を採用した。図 1 にペースト調製フローチャートを示す。比較のために、同じ材

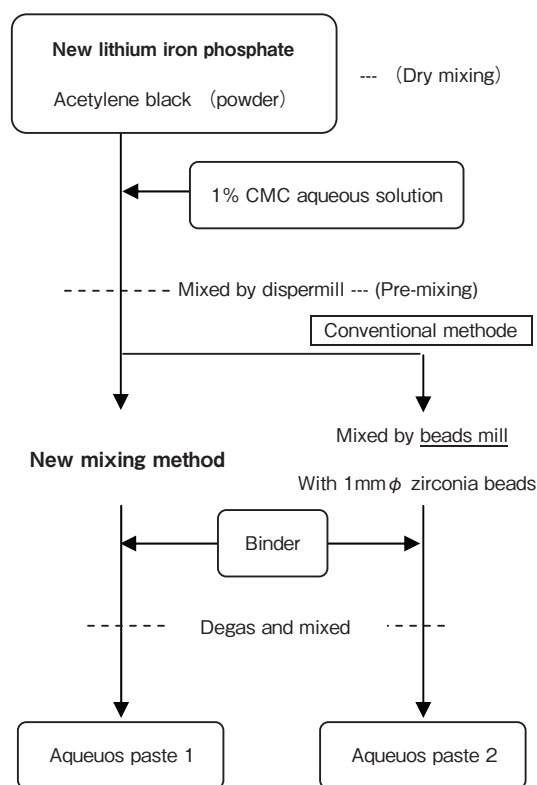


図 1 新しい水性ペースト調製フローチャート
Fig.1 Flowchart of new aqueous paste preparing

料を用いて従来のメディア分散法でも作製した。バインダは日本ゼオン(株)製の水性バインダを用い、これ以外の材料（導電剤、増粘剤）は、前回と同じ物を用いた²⁾。

電極の塗工と乾燥は前項と同じ条件、各電極は乾燥後にロールプレスで所定の厚みまで圧延した後、直径20mmの円盤状に打ち抜き、評価用電極とした。

2.1.3 正極の特性評価

評価用電極のC値^{*5}は電極当りの活物質質量から算出した。

評価用電極を作用極とし、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六フッ化リン酸リチウム（LiPF₆）を電解質として溶解させたもの、対極及び参照極にはリチウム金属、セパレータには多孔質ポリエチレン膜を用い、ポリプロ

*5 充放電率を表す場合、電池の容量を Ah（アンペアアワー）で表したときの数値（C）の倍数で表すが、本稿の電極試験ではC値に理論容量の値を用いた。

表 1 充放電特性の評価条件
Table 1 Conditions of characterization test

Cycle Number	Test purpose	Test conditions	
		Charge	Discharge
1	First charge and discharge	0.1CA, 4.15V CC-CV For 15hours	0.1CA CC 2.0V Cut off
2 ~ 5	Activation	0.2CA, 4.15V CC-CV For 5hours	0.2CA CC 2.0V Cut off
6	Capacity test 1 0.2CA	0.5CA, 4.15V CC-CV For 3hours	0.2CA CC 2.0V Cut off
7	Capacity test 2 0.5CA	0.5CA, 4.15V CC-CV For 3hours	0.5CA CC 2.0V Cut off
8	Capacity test 3 1.0CA	0.5CA, 4.15V CC-CV For 3hours	1.0CA CC 2.0V Cut off
9	Capacity test 4 2.0CA	0.5CA, 4.15V CC-CV For 3hours	2.0CA CC 2.0V Cut off
10 ~ 29	Cycle life test	0.5CA, 4.15V CC-CV For 3hours	0.5CA CC 2.0V Cut off

ピレン製電槽を用いた三電極式セルを作製し、電気化学的評価を行った。表 1 に充放電試験条件を示した。試験環境温度は $25^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ とした。

2.1.4 充放電サイクル前後のアルミニウム集電体の表面形状変化の観察

表 1 に示した条件で充放電を 29 サイクル実施した後、セルを解体して正極を取り出し、洗浄、乾燥した。次に、塗膜層を濃硫酸脱膜法により除去し、アルミニウム集電体表面を露出させて観察試料とした。同様に、プレス後の未使用電極から比較用試料を取り出し、集電体表面の腐蝕等による形態変化を走査電子顕微鏡 (JEOL JSM-5310LV、以下 SEM) で観察した。

2.2 結果

2.2.1 新製法による水性ペースト式正極

新製法では乾燥後、あるいはプレス後のいずれにおいても、クラックの発生が見られず、良好な電極が得られることを確認した。従来法については、新製法と同じ乾燥条件ではクラックが発生する傾向があったので、乾燥条件を 50°C で 40 分に変更してクラックの発生を抑制した。

粒子形状や水分量の変更のみでは、十分なクラック抑制効果は得られなかったが、分散法の違いにより、クラック抑制に差が生じることが確認された。

2.2.2 正極の特性評価

図 2 に各電極の率別放電結果を示した (表 1 の 6 から 9 サイクルに示した条件)。試験の結果、各電極の放電容量に大きな差はなかったが、分極特性は、新製法の方が良好で、電極抵抗が小さくなっていることが確認された。

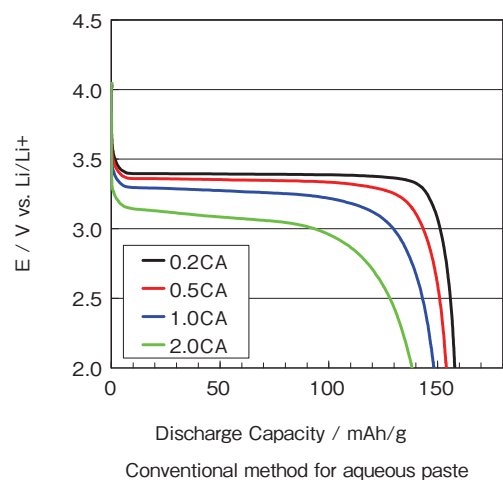
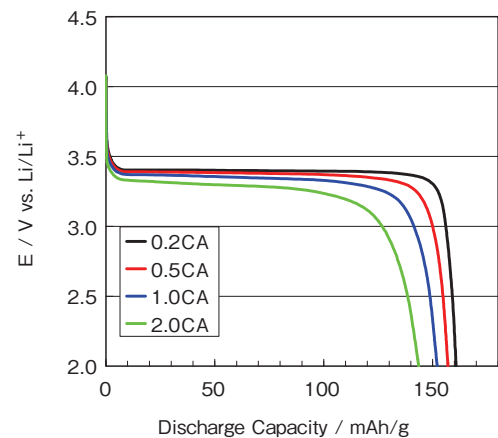


図 2 各電極の率別放電特性
Fig.2 Discharge rate characteristics for two types of paste preparation

図 3 には 10 サイクルから 29 サイクルに実施した充放電サイクル試験時の容量推移、図 4 は 11 サイクル、20 サイクル、及び 29 サイクルの 0.5CA 充放電特性を示した。

サイクル試験における放電容量推移は、新製法では放電容量の低下が見られないのに対し、従来法は漸減した。また、新製法はサイクル数による放電特

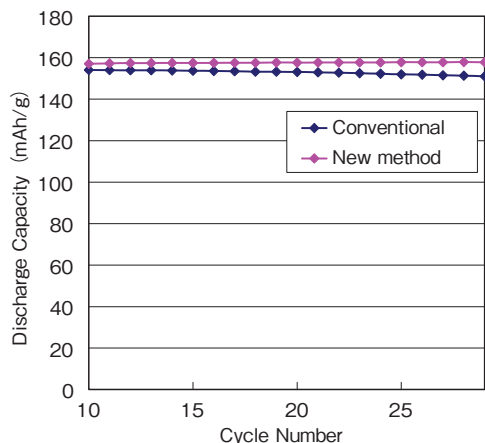


図3 サイクルによる放電容量変化
Fig.3 Change of discharge capacity during cycling for two types of paste preparation

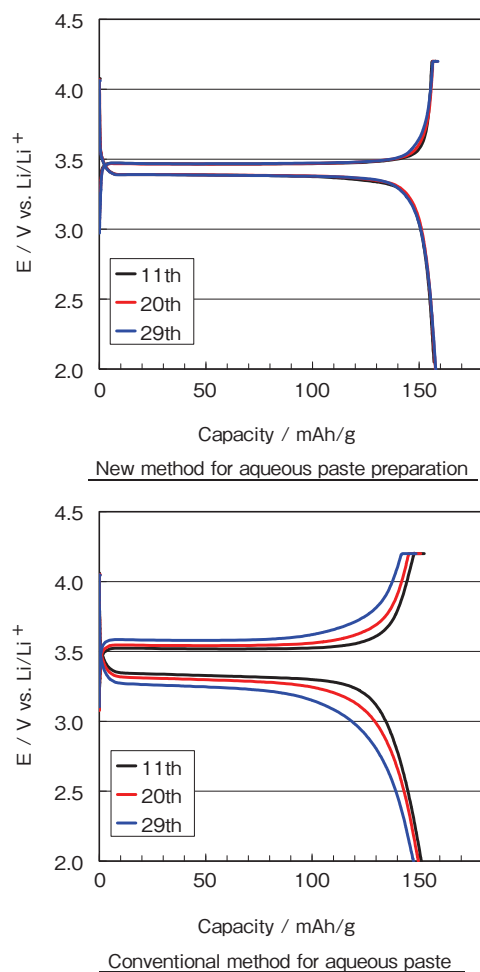


図4 各電極のサイクル (11th, 20th, 29th) における 0.5CA 充放電特性
Fig.4 Charge and discharge (0.5CA) characteristics for two types of paste preparation at 11th, 20th, and 29th

性の変化が見られなかったのに対し、従来法はサイクル数が増えるに伴い、分極増大が確認された。

2.2.3 充放電サイクル前後のアルミニウム集電体表面変化について

図5は新製法電極（プレス後）の未使用時、及び充放電サイクル試験後のアルミニウム集電体表面に関する SEM 写真を示した。

観察の結果、今回の電極評価条件ではアルミニウム集電体表面の変化は見られず、腐食等は生じていないことが確認された。

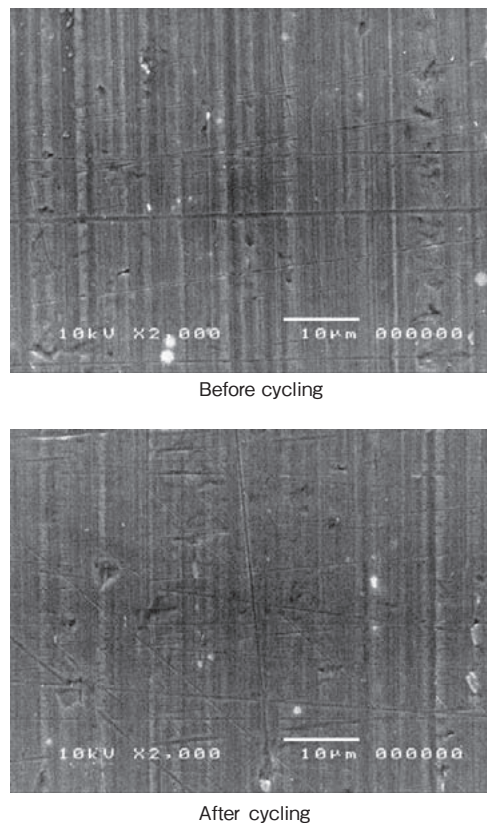


図5 サイクル前後におけるアルミニウム集電体表面の SEM 写真
Fig.5 SEM photos of Al current collector at before and after cycling

3. 小型セルの試作・評価

3.1 実験

新製法の水性ペーストを用いた正極、黒鉛系負極と多孔質ポリエチレン膜をセパレータとして極板群を形成し、アルミニウムラミネートフィルムでパ

ッキングした容量 3Ah のセルを作製した。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六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6) を電解質として溶解させたものを用いた。電池構成を表 2 にまとめ、図 6 にセルの外観写真を示した。

セルは初回充放電後、0.2CA の電流で、充電は 3.6V に達するまで行なってから定電圧充電を合計 7 時間、放電は 2.0V までの 5 サイクルを初期活性化として実施した。環境温度は $25^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$ とした。

その後、率別放電試験として、0.2CA から 10CA までの放電を実施した。充電条件は初期活性化と同一とした。

次に、サイクル寿命試験は、1.0CA の定電流充電を 3.6V まで行なってから 3.6V の定電圧充電を電流が 0.05CA になるまで行い、その後、1CA の定電流放電を 2.0V まで (100%DOD^{*6}) 行うこととした。

表 2 電池構成
Table2 Cell composition

Designed capacity	3.0Ah
Cathode	LiFePO_4 electrode with new method
Anode	Graphite
Separator	Porous polyethylene membrane
Electrolyte	EC + solvents mixture + LiPF_6
Wrapping	Al laminated film
Cell dimensions	180mm × 155mm × 3 mm



図 6 3Ah セルの外観写真
Fig.6 Photo of 3Ah cell

3.2 結果

図 7 に率別放電試験の結果を示した。

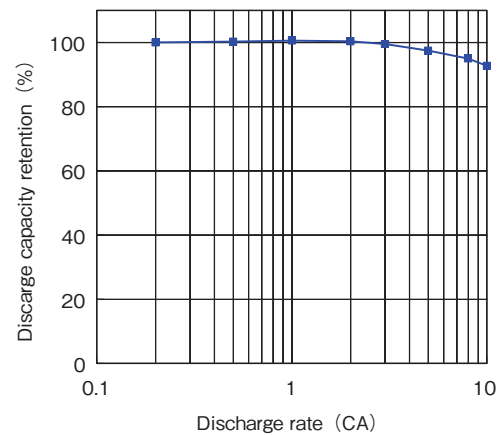


図 7 率別放電試験の結果
Fig.7 Result of discharge rate tests

2CA 放電までは容量低下がなく、10CA 放電でも 0.2CA 放電と比較して 90% 以上の容量維持率を示した。エネルギー密度は $97\text{Wh} / \text{kg}$ であった。

図 8 に充放電サイクル試験時の放電容量推移、図 9 (9-1: 25°C 、9-2: 45°C) には、各温度での 2、500、1000 サイクル時の充放電曲線を示した。放電容量維持率 (1CA) は 1000 サイクルで、90% (25°C)、85% (45°C) を示し、充放電サイクル特性に優れたセルであることが確認された。また、充放電サイクル数の増加に伴い、充放電容量は低下するが、内部

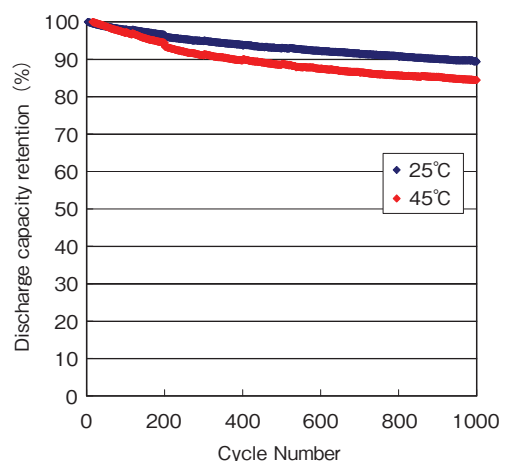


図 8 充放電サイクル寿命試験時の放電容量推移
Fig.8 Change of discharge capacity retention during cycling

^{*6} DOD (Depth of discharge) : 放電深度

抵抗増大に起因する充放電プラトー電圧の変化は見られない。これらのセルは未だ寿命に達しておらず、引き続き評価中である。

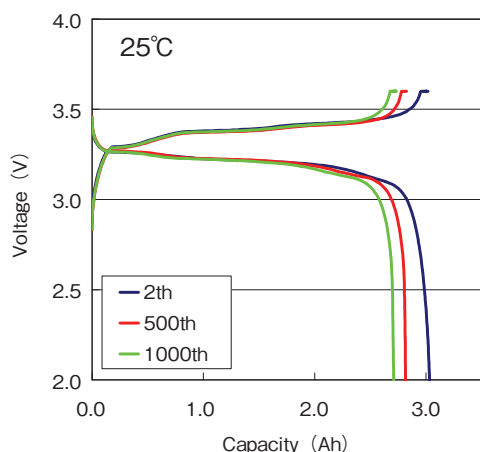


図 9-1 各サイクルにおける充放電曲線の比較
Fig9-1 Comparison of 1CA charge and discharge characteristics at various cycle at 25°C cycle life test

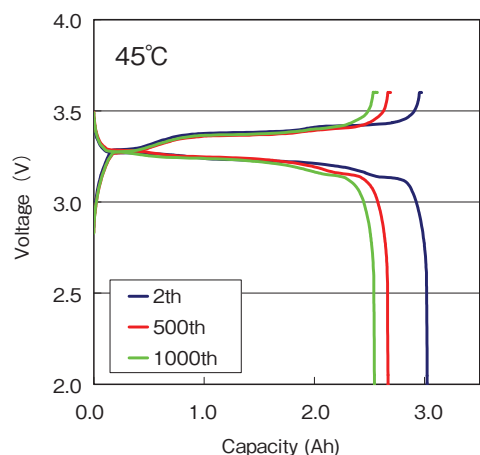


図 9-2 各サイクルにおける充放電曲線の比較
Fig9-2 Comparison of 1CA charge and discharge characteristics at various cycle at 45°C cycle life test

4. 考察

リン酸鉄リチウムの粒子形状、ペースト中の水分量、分散方法の見直しにより、乾燥時のクラック発生を抑制できる実用的な水性ペースト式リン酸鉄リチウム正極を得ることができた。これは、乾燥時の体積減少（塗膜の収縮）を抑制できたと同時に活物

質粒子－導電剤－バインダ等の最適配置を成すことができたためと推定される。

電極性能に対しては、特に分散方法が大きな影響を及ぼし、その改良によって電極の初期分極特性及びサイクルによる分極増大の抑制に大きな効果があった。これは、活物質と導電剤配置の適正化によって、集電性、構造維持性、及び電解液拡散性が改善されたためであると思われる。

3Ah セルに関しては、良好な高率放電特性と充放電サイクル寿命特性を持つことが確認できた。特に充放電サイクル増加に伴う分極増大が見られないことから、長期にわたる出力特性の安定性が期待される。しかし、高温（45℃）での充放電サイクル寿命試験では容量低下が低温（25℃）と比較して大きく、用途を考慮した場合、高温でのフロート充電特性や放置特性等を評価検討する必要がある。

今後は更なるセルの特性向上を目指し、今回開発した水性ペースト式リン酸鉄リチウム正極の他に、負極や電解液等の電池材料、部品や構成等も見直していく予定である。

5. まとめ

- ・正極の新製法開発により、塗工後のペースト乾燥時のクラック発生を抑制した実用的な水性ペースト式リン酸鉄リチウム正極を作製することができた。
- ・本研究で得られた水性ペースト式リン酸鉄リチウム正極を用いた 3Ah セルは良好な高率放電特性（10CA）と充放電サイクル寿命特性（1000 サイクル以上）を持つことを確認した。
- ・リン酸鉄リチウム水性ペーストによるアルミニウム集電体腐食は、正極作製時および充放電サイクルでは殆どないことを確認した。

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、実用化を目指してゆく。

6. 謝辞

本研究は科学技術振興機構の革新技术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,
齊藤光正, FB テクニカルニュース, No.63, p38-43,
(2007)
- 2) 鈴木智統, 阿部英俊, 江黒高志, 金村聖志, 獨古薫,
齊藤光正, 第 48 回電池討論会要旨集, p64-65, (2007)

ウルトラバッテリーの開発 第3報

Development of UltraBattery-3rd Report-

赤坂 有一^{*1}
Yuichi Akasaka

坂本 光^{*1}
Hikaru Sakamoto

高田 利通^{*1}
Toshimichi Takada

門馬 大輔^{*1}
Daisuke Monma

土橋 朗^{*1}
Akira Dobashi

横山 努^{*1}
Tsutomu Yokoyama

増田 洋輔^{*1}
Yousuke Masuda

中島 秀仁^{*1}
Hidehito Nakajima

柴田 智史^{*1}
Satoshi Shibata

古川 淳^{*1}
Jun Furukawa

L. T. Lam^{*2}

N. P. Haigh^{*2}

O. V. Lim^{*2}

R. Louey^{*2}

C. G. Phyland^{*2}

D. G. Vella^{*2}

L. H. Vu^{*2}

Abstract

UltraBatteries, which combine an asymmetric capacitor and a lead-acid battery in one unit cell, showed cycle life more than 7 times of the pack target, in addition, it was controlled unevenness of each battery voltage during cycle in comparison with conventional VRLA under the 144V pack test. Furthermore, Honda-Insight HEV equipped with UltraBatteries packs achieved the target of 100,000 miles (160,000km) driving without conditioning charge in the field test. On the other hand, it became clear that newly developed flooded-UltraBatteries that for micro-HEV and for wind power showed a superior cycle life to the conventional lead acid battery.

1. 前回までの報告

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バッテリーである（図1）。その構成上特別な電子制御回路を必要としないので、コストアップは最低限に抑えられる¹⁾。

前回までの報告^{2) 3)}でプロトタイプウルトラバッテリーが優れた充電受け入れ性を持つこと、更に、PSOC（Partial State of Charge：部分充電）条件におけるサイクル寿命を大幅に改善することを報告した。また、144V-ホンダイサイト HEV の実車試験では、プロトタイプウルトラバッテリーが Ni-MH セルと比較して、性能・燃費・CO₂ 排出面で同等にもかかわらず、コスト面では Ni-MH セルの数分の1となることを報告した。

本報ではプロトタイプウルトラバッテリーの144V モジュールによる寿命試験結果と、ホンダイ

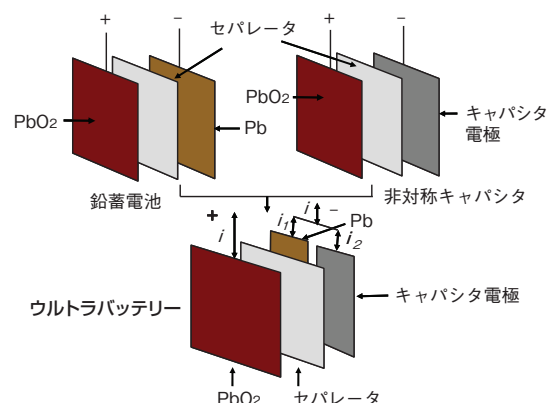


図1 ウルトラバッテリーの構成
Fig.1 Construction of UltraBattery

ンサイト HEV を用いた実車試験の続報について述べる。また、新たな展開としてマイクロハイブリッド車用液式ウルトラバッテリーと産業用途としての風力発電用制御弁式ウルトラバッテリーを開発し、性能評価を行ったので報告する。

2. プロトタイプウルトラバッテリーによる 144V モジュール試験

2.1 144V モジュールによるベンチ寿命試験

プロトタイプウルトラバッテリーを12個シリー

^{*1} 技術開発本部

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

ズに接続し、144V モジュールとして、発進、加速時のモーターアシストとブレーキ回生並びにアイドルストップなどのハイブリッド機能を模した PSOC 寿命試験を行った。総電圧の推移を図 2 に示す。ウルトラバッテリーモジュールは目標の 200,000 サイクルに対し、回復充電を一切行わずに目標の 7 倍以上の 1,400,000 サイクルを達成し、なお試験を継続中である。このウルトラバッテリーモジュールのキャパシタートンオーバーは 5,000 回を越えており、鉛蓄電池における回復充電を行わない PSOC 寿命試験としては驚異的な値である。

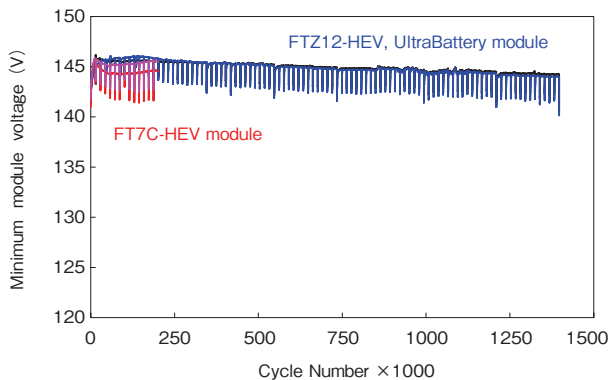


図 2 144V モジュール試験プロファイルにおける総電圧の推移
Fig.2 Cycle performance of FT7C-HEV module and UltraBattery module under 144V-module test profile (total voltage)

ところで、高電圧のバッテリーモジュールでは電池電圧のばらつきが寿命の原因になる。図 3 に充放電中の各電池電圧の挙動を示す。ハイブリッド軽自動車用に開発、商品化した VRLA 鉛蓄電池 FT7C-HEV⁴⁾ を用いたモジュール中の各電池電圧はサイクルの経過とともにばらつきが急に拡大する。一方、ウルトラバッテリーモジュールの各電池電圧は安定しており、1,400,000 サイクル経過後もばらつきは少ない。これはウルトラバッテリーの充電受け入れ性が良好であるため、電池間の電圧ばらつきの拡大が抑制されたためと考えられる。

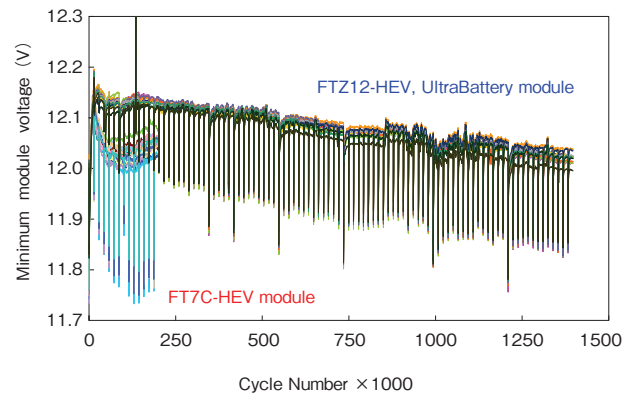


図 3 144V モジュール試験プロファイルにおける総電圧の推移
Fig.3 Cycle performance of FT7C-HEV module and UltraBattery module under 144V-module test profile (individual voltage)

2.2 ホンダ・インサイト HEV によるフィールド実車試験

プロトタイプウルトラバッテリー (図 4) による 144V モジュールをホンダインサイト HEV に搭載しフィールド実車試験を行ってきた³⁾。そして、2008 年 1 月に目標の 100,000 マイル (約 160,000km) を回復充電することなく達成した (図 5)。驚くべきことに、100,000 マイル走行を達成したウルトラバッテリーパックの状態は健全に維持されていた。

今回の実車試験の結果から、ウルトラバッテリーと Ni - MH を使用した HEV には性能の違いがないことが実証された。また、前報でウルトラバッテリー



図 4 ホンダインサイト HEV に搭載されたプロトタイプウルトラバッテリー
Fig.4 Appearance of prototype UltraBattery equipped with Honda-Insight HEV



図5 フィールド実車試験にて100,000マイル(約160,000km) 達成したプロトタイプウルトラバッテリー搭載ホンダインサイト HEV
Fig.5 Honda-Insight HEV equipped with 144V UltraBattery pack achieved 100,000 miles driving (160,000km) in field test

ーはNi-MHと比較して、燃費とCO₂排出面で同等であるにもかかわらず、コスト面ではNi-MHの数分の1であることを報告した。これらのことから、ウルトラバッテリーは高電圧のHEVに適用可能であることが実証された。

2.3 プロトタイプウルトラバッテリーのパブリシティ活動

ウルトラバッテリーパックを搭載し10万マイル走行したホンダインサイト HEV が2008年5月にパシフィコ横浜で開催された人と車のテクノロジー展の英国ブースに展示され、英国ブースは多くの来場により盛況だった(図6)。

またテレビ東京「ワールドビジネスサテライト」



図6 人と車のテクノロジー展にてALABC P. モズレー社長からウルトラバッテリー搭載ホンダインサイト HEV のキーを受け取る当社和田常務
Fig.6 Wada managing director who receive the key to Honda-Insight HEV equipped with 144V UltraBattery pack from President Mosley of ALABC at Automotive Engineering Exposition

や日本経済新聞にもウルトラバッテリーが紹介された。

3. マイクロハイブリッド車用液式ウルトラバッテリーの開発と性能

3.1 液式ウルトラバッテリーの開発

マイクロハイブリッド車はアイドリングストップ機能に加え、回生充電を強化しており、搭載される鉛蓄電池はPSOCで使用される。

アイドリングストップ車用液式鉛蓄電池⁵⁾をベースに『D23型 液式ウルトラバッテリー』を開発した。外観を図7に示す。



図7 D23型 液式ウルトラバッテリー外観
Fig.7 Appearance of flooded-UltraBattery (D23-type)

3.2 初期性能

液式ウルトラバッテリーは5HR容量が48Ah、コールドクランキング電流が450Aを示し、液式アイドルストップ車用電池と同等の性能を示した。

3.3 寿命試験

3.3.1 EUCAR プロファイル

プロトタイプウルトラバッテリー同様、液式ウルトラバッテリーについてもEUCARパワーアシストプロファイルによる寿命試験を2Vセルで行った³⁾。なお、この試験はSOC(State of Charge: 充電状態)60%から開始され、また、回復充電は行っていない。従来の鉛蓄電池、アイドリングストップ車用鉛蓄電池及びウルトラバッテリーの試験結果を図8に示す。従来の鉛蓄電池は4,000サイクルと早期で、アイドリングストップ車用鉛蓄電池でも10,000

サイクルで寿命に至った。一方、ウルトラバッテリーの寿命は 40,000 サイクル以上であり、従来の鉛蓄電池の 10 倍以上、アイドリングストップ (ISS) 車用鉛蓄電池の 4 倍以上の寿命を示した。

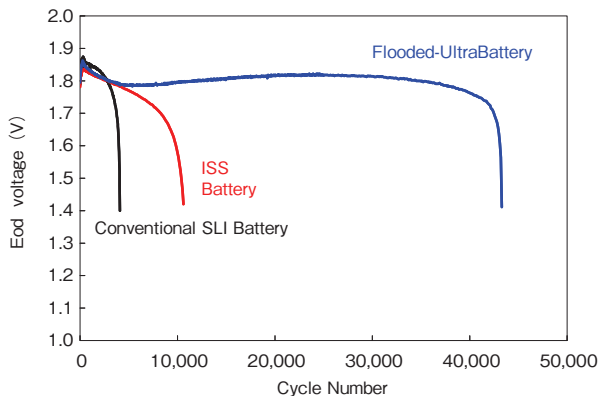


図 8 EUCAR プロファイルにおけるサイクル特性
Fig.8 Cycle performance of Conventional SLI, ISS Battery and flooded-UltraBattery under EUCAR profile

3.3.2 PSOC 簡易パターンプロファイル

充電受け入れ性を評価するため、

- 1) 0.5C 放電、1 分
- 2) 0.5C 充電、1 分 / カットオフ電圧 2.3V

からなる充放電を 1 サイクルとした寿命試験を行った。試験開始 SOC は 100% で、試験中の雰囲気温度は 25℃とした。この試験は充放電容量が同じ、つまり、電池が完全に充電されることがないため、鉛蓄電池にとっては非常に過酷な試験である。

試験結果を図 9 に示す。ウルトラバッテリーはそれぞれ従来の鉛蓄電池の約 3 倍、アイドリングストップ車用鉛蓄電池の約 1.5 倍の寿命回数を達成し、この試験においてもウルトラバッテリーの優位性が示された。

なお、今回開発した液式ウルトラバッテリーは国内外の新車メーカー殿にサンプル出荷を行い、評価中である。

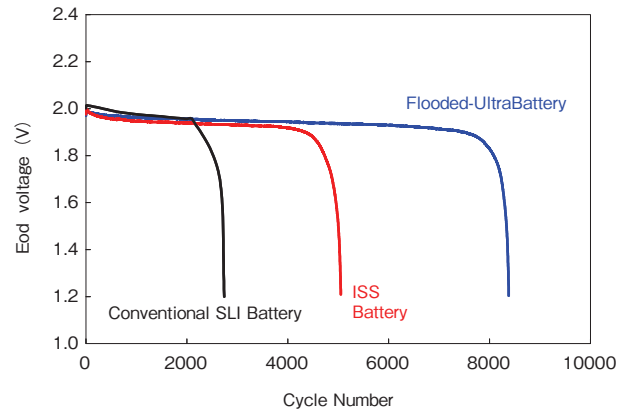


図 9 PSOC 簡易パターンプロファイルにおけるサイクル特性
Fig.9 Cycle performance of Conventional SLI, ISS Battery and flooded-UltraBattery under PSOC simple pattern profile

4. 風力発電用ウルトラバッテリーの開発と性能

4.1 風力発電用ウルトラバッテリーの製造開発

産業用途として風力発電用制御弁式ウルトラバッテリー『UB1000』を開発した。外観を図 10 に示す。なお、この電池の 10HR 容量は約 1,050Ah である。



図 10 UB1000 外観
Fig.10 Appearance of UB1000

4.2 風力発電プロファイルによる寿命性能

風力発電の発電出力は変動の大きい自然現象に起因しているため、入出力変動が大きい。そこで、これをイメージしたプロファイルによる寿命性能試験を行った。プロファイルは図 11 の充放電パターン (A) 上にパルス (B) を重畳させる 1 サイクル 6 時間のプロファイルである。なお、試験中の雰囲気温度は 25℃とした。結果を図 12 に示す。従来の制

御弁式鉛蓄電池 FCP1000 (10HR 容量 1,100Ah) は 198 サイクルで放電が不能となったが、UB1000 は 330 サイクルを越えなお試験を継続中である。これはウルトラバッテリーが風力発電用途にも利用可能であることを示唆するものである。

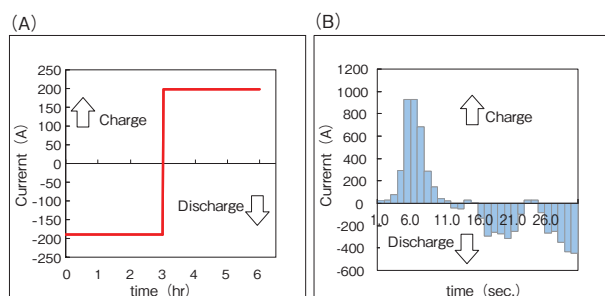


図 11 風力発電プロファイル
(A) サイクルパターン (B) パルスパターン
Fig.11 Wind power profile
(A) cycle pattern (B) pulse pattern

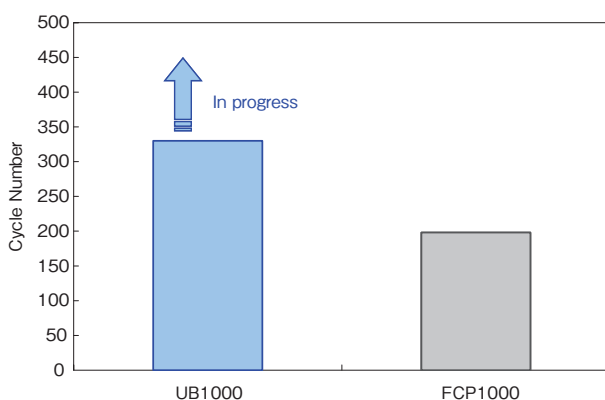


図 12 風力発電プロファイルにおけるサイクル特性
Fig.12 Cycle performance of FCP1000 and UB1000
under wind power profile

5. まとめ

プロトタイプウルトラバッテリーの 144V モジュール試験、フィールド実車試験、及び今回開発したマイクロハイブリッド車用と風力発電用ウルトラバッテリーの性能試験の結果を以下にまとめる。

- (1) 144V モジュール試験において、プロトタイプウルトラバッテリーはモジュール目標の 7 倍以上の 140 万サイクルを達成し、また、従来の

VRLA と比較してサイクル中の各電池電圧のばらつきを小さく抑えられることが分かった。

- (2) ホンダインサイト HEV によるウルトラバッテリーパックのフィールド実車試験において、目標の 10 万マイル (約 16 万 km) を回復充電することなく達成した。
- (3) アイドリングストップ車用液式鉛蓄電池をベースに『D23 型 液式ウルトラバッテリー』を開発した。この電池は PSOC 条件下の寿命試験において、従来液式鉛蓄電池よりも大幅に優れた寿命性能を示した。
- (4) プロトタイプ及び液式ウルトラバッテリーは国内外の新車メーカー殿にサンプル出荷を行った。
- (5) 風力発電用制御弁式ウルトラバッテリー『UB1000』は風力発電プロファイルにおいて従来鉛蓄電池の 1.5 倍以上の寿命性能を持ち、現在も試験継続中である。

参考文献

- 1) L. T. Lam, R. Louey, J. Power Sources, 158, 1140 (2006) .
- 2) 古川淳, 高田利通, 加納哲也, 門馬大輔, L. T. Lam, N. P. Haigh, O. V. Lim, R. Louey, C. G. Phyland, D. G. Vella, L. H. Vu, FB テクニカルニュース, No.62, 10 (2006) .
- 3) 古川淳, 高田利通, 門馬大輔, L. T. Lam, N. P. Haigh, O. V. Lim, R. Louey, C. G. Phyland, D. G. Vella, L. H. Vu, FB テクニカルニュース, No.63, 7 (2007) .
- 4) 竹島修平, 小浦方智樹, 松本健之, 清水博文, 矢吹修一, FB テクニカルニュース, No.60, 13 (2004) .
- 5) 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) .

アイドリングストップ車用鉛蓄電池の開発 (第 2 報)

Development of Lead-Acid Battery for Idling-Stop Vehicle Application

高田 利通*
Toshimichi Takada

古川 淳*
Jun Furukawa

Abstract

The heat-trapping gas exhaust restriction has become severe because of the sudden rise of global warming and a worldwide gas price. The automaker is starting the product launch of the charge control car and the idling stop car as an effective gas-snipper in the CO₂ exhaust reduction. In this report, negative pole Sulfation that optimizes the separator, controls making of the electrolyte generated by a deep electrical discharge in the idling stop a stratification, and happens easily in the state of charge shortage because of a new additive is controlled, and it reports on the development situation of the lead accumulator that improves durability more than the lead accumulator for the start of the past and the lead accumulators for the idling stop car of the first report.

1. はじめに

近年、地球温暖化による気候変動が世界的に深刻化してきており、温室効果ガスを抑制する取り組みが強化されつつある。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 35MPG (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 年までに炭酸ガス排出量を平均で 120g/km 以下にする検討が行われている^{1), 2)}。

このような背景から、第 1 報では、地球温暖化の原因となる炭酸ガス排出抑制や燃費向上に寄与できるアイドリングストップ車用液式鉛蓄電池の開発について報告した³⁾。

ところで、自動車の炭酸ガス排出抑制や低燃費化の手段としては、オルタネータを制御してエンジンの負荷を軽減する発電制御や信号待ちなどでエンジンを停止させるアイドリングストップが挙げられる。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ため、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

た走行中もオルタネータの発電が制御されるため、充電不足状態となる。このため、深い放電と充電不足が繰り返されることになり、サルフェーションに加えて液式鉛蓄電池では致命的とされる成層化が寿命要因として顕在化してきた (図 1)。

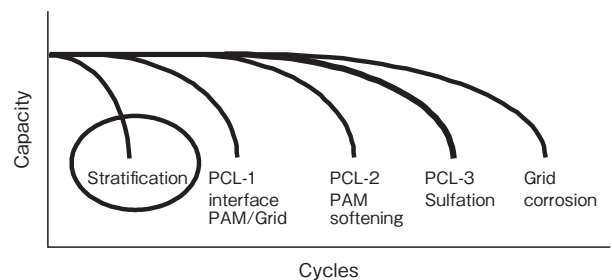


図 1 鉛蓄電池の寿命要因
Fig.1 Life-limiting modes of lead-acid battery

そこで本報では、セパレータの最適化による成層化の抑制、並びに新添加剤による負極サルフェーション抑制を可能とし、前報を上回る耐久性を持つアイドリングストップ車用鉛蓄電池を開発したので報告する。

* 技術開発本部

2. 実験方法

2.1 要素検討

2.1.1 成層化対策

(1) 成層化について

液式鉛蓄電池は、放電中や充電中に電解液の上部と下部に比重差が生じる成層化が発生する。放電初期は極板の上部が優先的に放電されるため、電解液の上部の比重は下部よりも低くなる。次に充電では、放電で生成した硫酸鉛は金属鉛と硫酸に変化するので電解液中へ高濃度の硫酸が放出される。そのため、放出された硫酸は下部に向かって沈降し、電解液の上部と下部に比重差が生じる成層化が発生する。この比重差は放電開始から充電末期に極板からガスが発生するまで拡大する。通常は充電末期に極板から発生する酸素ガスや水素ガスが電解液を攪拌するので成層化は解消される。図 2 には 0.2C₅ 定電流放電中及び 0.1C₅ 定電流充電中の比重の変化を示す。この図から、放電中よりも充電中に電解液の比重差が拡大し、充電末期のガス発生により電解液が攪拌され、比重差が縮小することが分かる。一方、定電圧充電の場合は充電末期にガスがほとんど発生せず、電解液は攪拌されない。図 3 に SOC50% から定電圧充電と定電流充電を行った場合の電解液の比重差の変化を示す。定電圧充電の場合、SOC が 100% を超えても電解液の比重差は拡大した。一方、定電流充電の場合は SOC が 97% に達した付近で電解液の比重差が最大となり、その後はガス発生による攪拌効果で比重差は急激に解消された。このように、ガス発生による電解液の攪拌が成層化解消に効果があることが分かる。しかし、自動車のオルタネータによる発電は定電圧充電であるとともに、アイドリングストップ中に深く放電されるにもかかわらず、その後の充電が制御されるため、成層化は拡大することになる。

(2) セパレータによる成層化抑制の検討

前述のようにガス発生による成層化解消は期待できない。そこで、先ず成層化発生メカニズム調査として、透明セルを用いて充電中の電解液の動きを観察した。次に、充電中に発生する高濃度の硫酸の沈

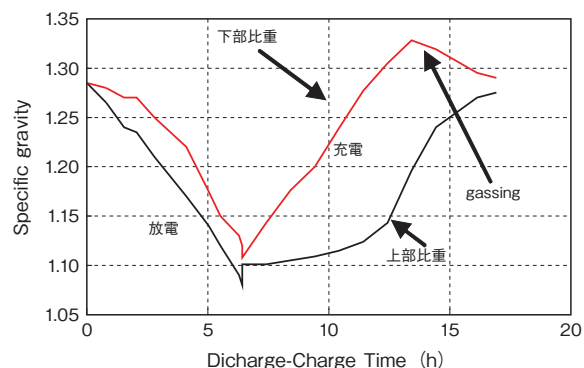


図 2 5HR 充放電中の電解液比重推移
Fig.2 Change of specific gravity of electrolyte of 5HR electrical charge and discharge

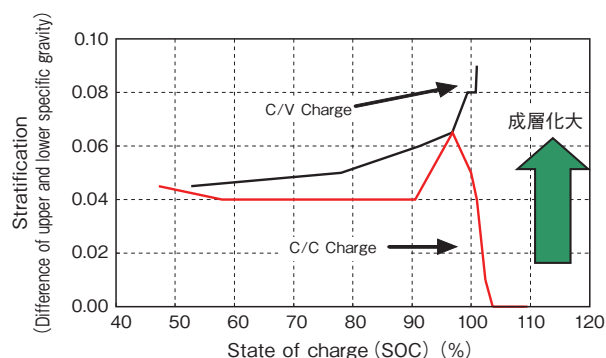


図 3 定電圧充電中の電解液比重推移
Fig.3 Change of specific gravity of electrolyte of constant voltage

降を抑えるため、細孔径の異なるセパレータを用いて 2V セルを試作し、成層化抑制効果を確認した⁴⁾。

以下の条件で充放電を 240 サイクル繰り返す間の、電解液の上部と下部の比重を(株)SKC 製 S10-601 光学比重計を用いて測定した。

試験温度：25℃ 気槽中

放電：50A、6 分

充電：14.0V (制限電流 80A)、6 分

2.1.2 添加剤によるサルフェーション抑制効果の検討

鉛蓄電池では、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ェーションが進行する。図 4 に化成後の負極活物質と 10μm 以上に成長した硫酸鉛の結晶を示す。これまで負極サルフェーションの抑制には、活物質中に添加するカーボンを増量して硫酸鉛の周囲に導電ネットワークを形成し、硫酸鉛を還元しやすくすることなどが行われて

いた^{5)~9)}。一方、本報では添加剤によるサルフェーション抑制効果を確認するため、添加剤を加えた2Vセルを試作し、加速試験により硫酸鉛の結晶を成長させて効果を比較した^{10)~13)}。試験は40℃の気槽中で0.1C5電流で放電を10分間行い、次に0.1C5電流で放電容量の90%の充電を行うことを1サイクルとし、これを200サイクル行った後、60℃で4日間放置することで行われた。次に試験後の活物質を水洗乾燥し、生成した硫酸鉛の結晶を日本電子(株)製JSM-5310L走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した。

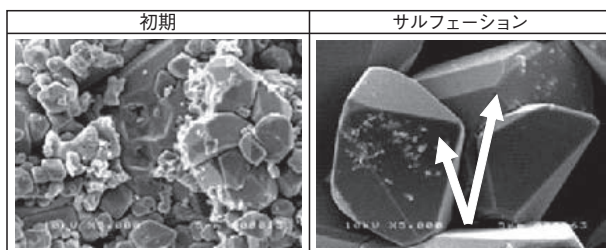


図4 初期負極活物質とサルフェーションで粗大化した硫酸鉛
Fig.4 Early NAM and Large-size PbSO₄ grown by sulfation

2.2 電池評価

要素検討の結果を基に、12V改良アイドリングストップ車用鉛蓄電池(改良ISS)、従来アイドリングストップ車用鉛蓄電池(従来ISS)及び従来始動用鉛蓄電池(従来SLI)をJIS D 23サイズで試作した。

2.2.1 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、5HR容量試験と高率放電試験を行った。

2.2.2 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℃の軽負荷寿命試験を行った。

2.2.3 重負荷試験(JIS D 5301)

アイドリングストップ中は電池から電力を供給するため、深い放電になることが予想され、重負荷寿命試験によりその影響を確認した。

2.2.4 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。試験パターンを図5に示す。試験は、45A・59秒と300A・1秒の放電、それに続く上限電流100A・14.0V・60秒の定電流・定電圧充電を1サイクルとする。これを3,600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。試験環境は25℃気槽中、電池近傍の風速2.0m/s以下であるため、サイクル中の電池温度はジュール発熱により上昇する。寿命判定は放電時の電圧が7.2V以下となった時点とする。

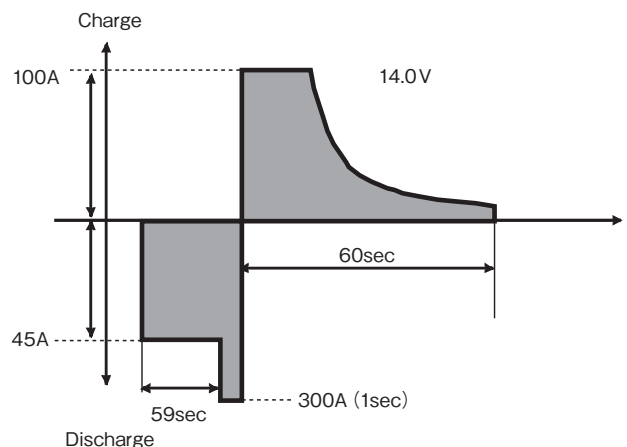


図5 アイドリングストップ寿命試験パターン
Fig.5 Life cycle test profile for idling-stop by SBA S 0101

2.2.5 変形アイドリングストップ寿命試験

変形アイドリングストップ寿命試験を行い、細孔径の異なるセパレータによる成層化抑制効果を確認した。この試験はSBA S 0101を基本とするが、成層化を加速するため、放電時間を長くして放電深度を増やす一方、充電電流を小さくして充電不足になるようにした⁷⁾。試験条件を以下に示す。

試験温度：40℃気槽中

放電①：50A、359秒

放電②：300A、1秒

充電：14.0V(制限電流50A)、365秒

放電及び充電を1サイクルとし、放電電圧が7.2Vを下回った時点寿命と判定した。また試験

中は電解液の上部と下部の比重を測定した。

3. 結果と考察

3.1 要素検討

3.1.1 成層化対策

(1) 電解液の挙動

充電時に電極で生成した硫酸の挙動を図 6 に模式図で示す。生成した硫酸は、①電極表面を高速で滑落、②電極から弧を描くように放出され沈降、③ガスとともに液面まで上昇した後、拡散しながらゆっくりと沈降、という 3 通りの沈降挙動を示した。実際の電池は極板間隔が狭いので、生成した硫酸は①のように、電極表面に沿って沈降すると考えられる。

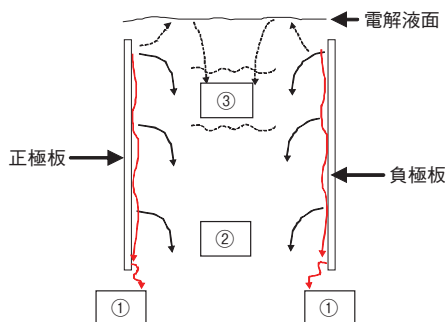


図 6 放出された硫酸の挙動
Fig.6 Behavior of generated sulfuric acid

(2) セパレータによる成層化抑制効果

ここでは、液式鉛蓄電池で一般的に用いられるポリエチレン (PE) セパレータ (リブ間隔 7mm、細孔なし)、多孔質セパレータ A (細孔径 125 μ m)、多孔質セパレータ B (同 3 μ m) を用いて 2V セルを試作し、充放電サイクル試験により成層化抑制効果を比較した。結果を図 7 に示す。PE セパレータとセパレータ A では急速に成層化が進行し、成層化抑制効果がないことが分かった。一方、セパレータ B を用いたセルは、ほとんど成層化が起らなかった。セパレータ B は細孔径が小さいため、生成した硫酸が電極表面を滑落するように沈降することを抑制したと考えられる²⁾。

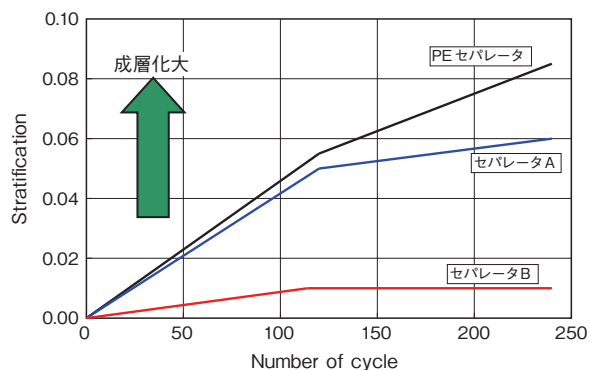


図 7 セパレータと成層化の関係
Fig.7 Relation between separator and stratification

3.1.2 負極サルフェーション抑制効果

電解液に添加剤を加えた 2V セルを用いて試験を行い、無添加の場合と負極サルフェーションの抑制効果を硫酸鉛の結晶成長状態により比較した。添加剤には従来から制御弁式鉛蓄電池などで使用される硫酸ナトリウムのほか、新たな添加剤 A と B を用いた。生成した硫酸鉛の結晶の SEM 写真を図 8 に示す。無添加及び硫酸ナトリウムを添加した場合は、10 μ m 以上に粗大化した硫酸鉛の結晶が多数観察された。一方添加剤 A は粗大化した硫酸鉛はほとんど認められず、オストワルド成長を阻害して、結晶を微細に維持し、サルフェーションを抑制する効果

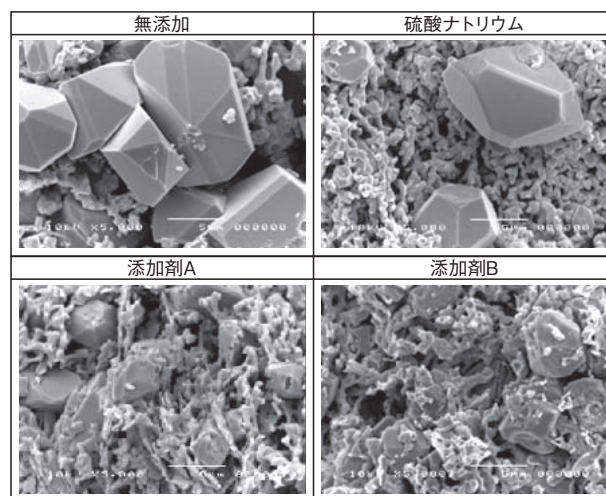


図 8 添加剤による硫酸鉛結晶の比較
Fig.8 Comparison of sulfuric acid lead crystals with additive

が認められた¹⁴⁾。また、添加剤 B は硫酸鉛結晶の粗大化防止とともに、結晶を不規則化する効果も認められ、可逆性の向上が期待された。

3.2 電池評価

3.2.1 初期性能

5 時間率容量試験と高率放電特性試験を行い、改良 ISS 電池は従来 SLI 電池及び従来 ISS 電池と同等の性能を持つことを確認した。

3.2.2 軽負荷寿命試験 (JIS D 5301)

図 9 にサイクル寿命比と 1 サイクル当たりの減液量を示す。改良 ISS 電池は、従来 SLI 電池よりも寿命が 60% 向上し、1 サイクル当たりの減液量は同等であった。

3.2.3 重負荷寿命試験 (JIS D 5301)

試験結果を図 10 に示す。改良 ISS 電池は従来 SLI よりも寿命が 75% 向上し、深い放電にも優れ

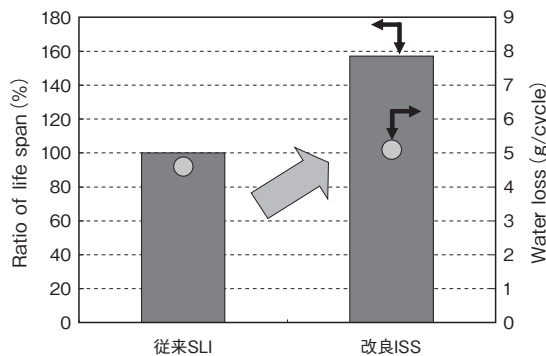


図 9 軽負荷寿命試験結果と減水量
Fig.9 Improvement in light load endurance cycle life and water loss

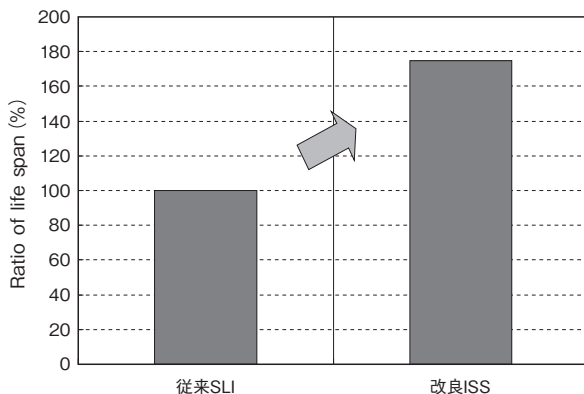


図 10 重負荷寿命試験結果
Fig.10 Improvement in heavy load endurance cycle life

た耐久性を持つことが分かった。

3.2.4 アイドリングストップ寿命試験

従来 SLI 電池、従来 ISS 電池及び改良 ISS 電池について SBA S 0101 寿命試験を行った。図 11 に寿命回数とサイクル中の電解液平均比重を示す。図に示す通り改良 ISS 電池は、従来 ISS 電池と同等の耐久性を持ち、また電解液比重の低下も小さく、サルフェーションが起りにくいことが分かった。

3.2.5 変形アイドリングストップ寿命試験

変形アイドリングストップ寿命試験により、成層化抑制効果を比較した。結果を図 12 に示す。硫酸の沈降が早い PE セパレータを用いた従来 SLI 電池は、サイクル試験初期に成層化が起り、早期に寿命となった。セパレータ A を用いた従来 ISS 電池

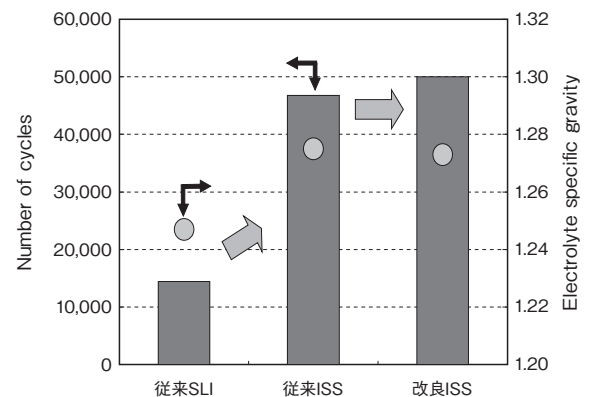


図 11 アイドリングストップ寿命試験結果と電解液比重
Fig.11 Improvement in idling-stop cycle life and electrolyte specific gravity through the development

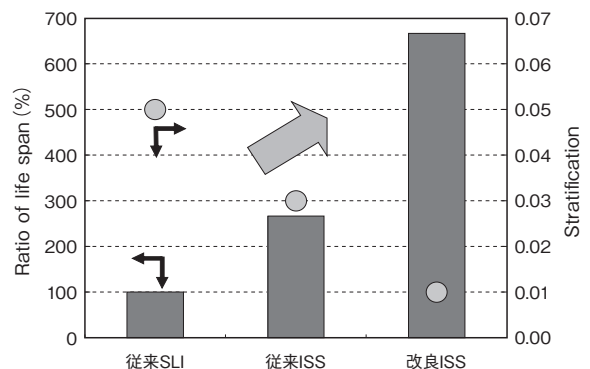


図 12 変形アイドリングストップ寿命試験結果と電解液比重
Fig.12 Improvement in modified idling-stop cycle life and electrolyte specific gravity through the development

は、従来 SLI 電池よりも成層化は小さく、寿命が 3 倍延長した。一方、細孔径の小さいセパレータ B を使用した改良 ISS 電池では、成層化はほとんど起こらず、寿命を従来 SLI 電池の 6 倍以上に延長することができた。

4. まとめ

本検討により、以下の結果を得た。

(1) 第 1 報で報告した従来 ISS 電池のセパレータを最適化することにより、液式電池の欠点であった成層化を抑制し、より過酷な使用条件に耐えられるアイドリングストップ車用鉛蓄電池を開発することができた。

(2) 添加剤による負極サルフェーションのメカニズムを解明し、新添加剤による負極サルフェーション抑制効果を明らかにした。

5. 今後の予定

タクシーやオーナー実車試験などのフィールド試験を継続して実用データの蓄積を進めるとともに、国内外の自動車メーカー殿へサンプル供給を進め、次世代車の燃費改善と炭酸ガス排出削減に貢献する所存である。

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) 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) .
- 4) 中山恭秀, 岸本健二郎, 杉山昌司, 坂口修平, ユアサ時報, No.92, 27 (2002) .
- 5) M. Shiomi, T. Funato, K. Nakamura, K. Takahashi, J. Power Sources, 64, 147 (1997) .
- 6) 阿部英俊, 小宮山亮二, 曾我部幸蔵, FB テクニカルニュース, No.57, 29 (2001) .
- 7) 竹島修平, 小浦方智樹, 松本健之, 清水博文, 矢吹修一, FB テクニカルニュース, No.60, 13 (2004) .
- 8) S. Osumi, M. Shiomi, K. Nakayama, T. Funato, M. Watanabe, H. Wada, ALABC プロジェクト No. N5.2 (2004) .
- 9) 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, No12 (2002) .
- 10) S. Afifi, A. Saba, F. Heikal, A. Shenouba, LABAT 2005.
- 11) H. Vermesan, N. Hirai, M. Shiota, T. Tanaka, J. Power Sources, 133, 52 (2004) .
- 12) 塩田匡史, 亀田毅, 松井一真, 平井信充, 田中敏宏, 原茂太, 電気化学および工業物理化学, 71, 873 (2003) .
- 13) K. Nakamura, M. Shiomi, K. Takahashi, M. Tsubota, J. Power Sources, 59, 153 (1996) .
- 14) D. Pavlov, I. Pashmakova, J. Appl. Electrochem., 17, 1075 (1987) .

冷間圧延された正極格子用 Ba 添加 Pb-Ca-Sn 合金の 微細組織観察による再結晶挙動の検討

The study of recrystallization behavior of the cold rolled Ba-added Pb-Ca-Sn alloy (C21) for positive grids by means of microstructure observation

古川 淳^{*1}
Jun Furukawa

安野 拓也^{*2}
Takuya Yasuno

Abstract

“C21” Ba added Pb-Ca-Sn alloy for positive grids by mean of book mould casting have excellent mechanical properties and superior durability for corrosion and growth. In this paper, relationships between mechanical properties and recrystallization behavior of the cold rolled C21 alloy strips having different reductions were investigated by optical microscopy and scanning electron microscopy observation. As the result of the investigations, mechanical properties were decreased by dynamic recrystallization caused by higher reduction. Furthermore, formation of texture was confirmed by XRD of cold rolled C21 alloy strips and solution treated C21 alloy strips.

1. はじめに

1980 年代、自動車用鉛蓄電池の格子合金は、それまでの Pb-Sb 系合金から Pb-Ca 系合金に変わり、メンテナンスフリー化された¹⁾。また、この頃から生産性の向上を目的として、鉛合金の圧延条、連続鋳造条及び、連続鋳造圧延条を用いた格子の連続製法の検討が盛んになった。この取り組みの先駆けの一つとして、Prengaman らの Pb-Ca-Sn 合金の冷間圧延に関する米国特許が挙げられる²⁾。ここでは、より短い時効時間内にスラブの冷間圧延を行なうことで、高い機械的特性が得られるとしている。1980 年にスペインで開催された Pb80 では、連続条の製法や格子加工技術に関する様々な取り組みが発表されている³⁾。現在では、Pb-Ca-Sn 合金圧延条を用いた正極格子はブックモールド式鋳造格子と並び、鉛蓄電池の正極格子製法の主流の一つとなっている。

ところで、鉛合金の圧延材に関する金属学的な調査・研究は、鋳造材と比較して余り多くないよう

である。Prengaman は Pb-Ca-Sn 合金の圧延条の機械的特性を調査し、圧下率に最適値があることを指摘し、また鋳造時の Sn の偏析や析出物の影響を示唆している^{4) 5)}。Hilger らは Pb-Ca-Sn 合金について鋳造後の熱処理、圧下率、時効と硬さの関係を調査し、圧延材では時効、過時効、再結晶が競争的に起きていると述べている^{6), 7)}。Miraglio らも高圧下率の冷間圧延材では再結晶が析出強化に勝り、硬さが低下すると述べている⁸⁾。以上のように、Pb-Ca-Sn 合金圧延材の機械的特性は時効と再結晶によって変化することが知られている。しかし、微細組織観察により再結晶過程を調査した例は見当たらない。

そこで本報では、圧下率を変えて冷間圧延した C21 合金の機械的特性の変化と圧延組織及び、再結晶組織の関係を光学顕微鏡と走査型電子顕微鏡を用いて詳細に調査した。また、X 線回折により圧延集合組織の形成も確認したので報告する。

2. 実験

2.1 試料

本検討では、冷間圧延された C21 合金 (Ba 添加 Pb-Ca-Sn 合金) 及び、冷間圧延後に 553K、30

^{*1} 技術開発本部

^{*2} いわき明星大学 科学技術学部 システムデザイン工学科

分の溶体化処理を行なった試料を用いた。合金試料はステンレス製のつばを用いて大気中 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、その後圧下率が 20、40、60、90% となるように冷間圧延を行なった。冷間圧延後、溶体化処理を行なった試料は、氷水中で急冷した。比較のため、鋳造まま材及びこれに溶体化処理を行なった試料も作製した。また、全ての試料は冷凍保存した。

2.2 微細組織観察

試料の微細組織は、LT-ST 面（圧延方向に垂直な断面）、L-LT 面（圧延表面）、及び L-ST 面（圧延方向に平行な断面）を試料から切り出し、光学顕微鏡により観察を行なった。また、塑性変形とその後の人工時効が微細組織に及ぼす影響を観察するため、引っ張り試験により破断した試料と、これに 373K、50 時間及び 200 時間の人工時効を行なった試料について、走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて再結晶組織の形成の有無を観察した。なお、人工時効は一段時効とし、人工時効の前に自然時効を行なう二段時効は行わなかった。

2.3 引っ張り試験

冷間圧延材と鋳造まま材に 373K、50、100、200 時間の人工時効を行なった試料を用いて引っ張り試験を行った。測定条件は、標点間距離 6mm、引っ張り速度 0.008m/秒（歪み速度 1×10^{-3} /秒）とした。

2.4 硬さ測定

時効硬化曲線を得るため、冷間圧延材及び鋳造まま材に人工時効を行い、特定時間ごとに硬さを測定した。人工時効は 353K、373K、及び 393K のオイルバス中で 15 分から 50 時間保持することで行なった。硬さ測定は、マイクロビッカース硬さ試験機を用い、測定条件は、荷重 50gf、保持時間 30 秒とした。

2.5 X 線回折

C21 合金試料の L-LT 面及び、L-ST 面について X 線回折を行い、冷間圧延試料は圧延集合組織の形成を、また溶体化処理試料では再結晶集合組織の形成について調査した。

3. 結果及び考察

3.1 冷間圧延による微細組織の変化

鋳造まま材と冷間圧延を行なった C21 合金試料の光学顕微鏡観察による微細組織を図 1 に示す。

図 1 より、圧下率 20% の試料は鋳造まま材と同様、全面にデンドライト組織が観察され、鋳造組織を呈したが、圧下率 40% では組織の一部に繊維状の圧

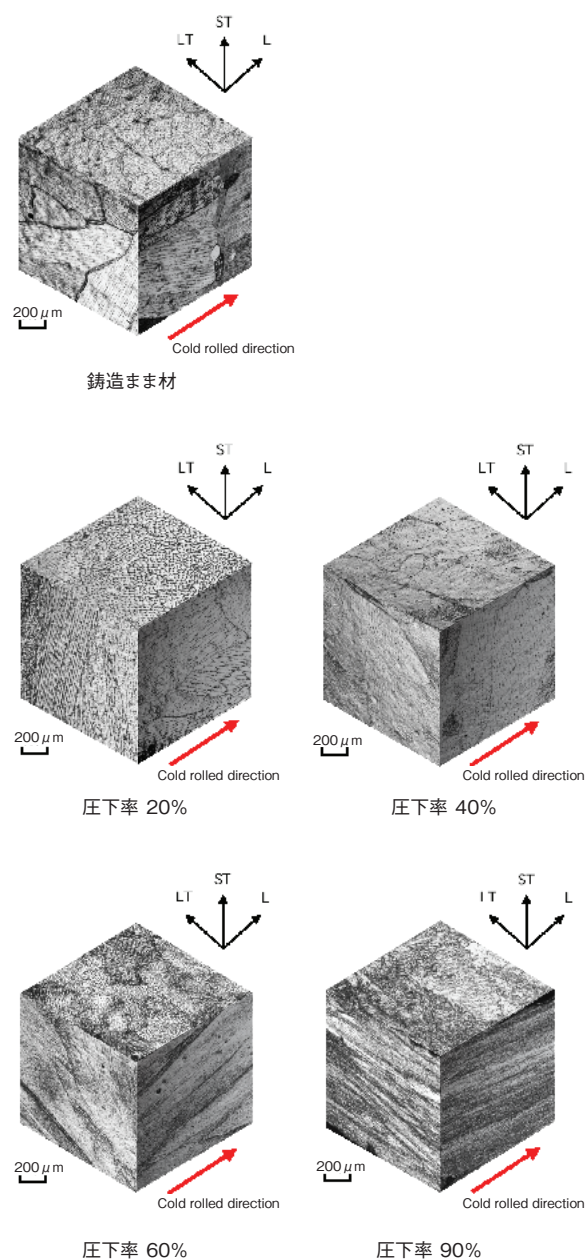


図 1 圧下率と微細組織の関係
Fig.1 Relationship between reduction of cold rolling and microstructure

延組織が観察され、更に圧下率 60%では全面に圧延組織が見られ、鑄造組織はほとんど観察されなくなった。圧下率 90%になると LT-ST 面と L-ST 面は層状の圧延組織となった。以上のように、圧下率の増加とともに繊維状組織の密度は高まり、同時に転位の導入も進むと予想された。そこで、これらの試料について引っ張り試験を行い、機械的特性を評価した。

3.2 機械的特性に及ぼす冷間圧延の影響

冷間圧延とその後の人工時効が機械的特性に及ぼす影響を調査するため、引っ張り試験を行った。圧下率、人工時効時間と引っ張り強さの関係を図 2 に示す。

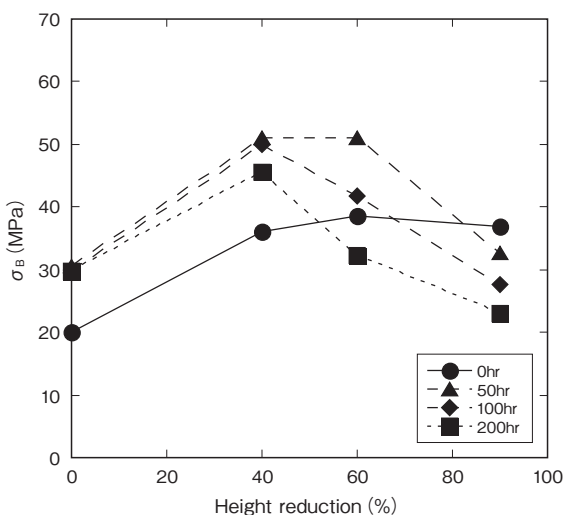


図 2 圧下率、人工時効時間と引っ張り強さの関係
Fig.2 Relationship between reduction, time of artificial aging and ultimate tensile strength

圧延まま材（時効時間 0 時間）では、圧下率 60%までは圧下率の増加に伴い引っ張り強さは上昇したが、圧下率 90%では上昇は飽和した。一方、人工時効を行なった試料は、圧下率 40%では全ての試料に引っ張り強さの上昇が見られたが、60%は 50 時間の時効で引っ張り強さは上昇するが、それ以上の時効では引っ張り強さは大きく低下した。また、圧下率 90%では時効により全ての試料の引っ張り強さが低下した。以上のように圧下率が 40%を越えると、圧下率が高く時効時間が長いほど引っ

張り強さが低下したことから、圧下率の上昇が動的再結晶を引き起こし、併せて時効時間の増加が静的再結晶を引き起こして機械的特性を低下させていると考えられた。そこで、これらの試料について微細組織の観察を行なった。

3.3 微細組織に及ぼす冷間圧延と人工時効の影響

動的及び静的再結晶組織の形成の有無を調査するため、圧下率 60%の試料と圧延後に 50 時間、200 時間の人工時効を施した試料について、引っ張り試験後の破断部とつかみ部の微細組織を SEM により観察した。観察結果を図 3 に示す。圧下率 60%の試料は、引っ張り試験後の破断部分に微細な再結晶組織が観察された。これは冷間圧延後に引っ張り変形が加えられたことにより、動的再結晶を引き起こしたものと考えられる。この組織は、変形を受けていないつかみ部には観察されなかった。しかし、50 時間及び 200 時間時効を行なった試料は全面に再結晶組織が観察された。これは、圧延組織が人工時効により静的再結晶を引き起こしたためと考えられる。なお、図には示さないが、圧下率 90%では強圧延のため、圧延まま材でも動的再結晶組織の形成が観察される一方、鑄造まま材では 200 時間の時効を行なっても再結晶組織の形成は認められなかった。以上のように、冷間圧延を行なった C21 合金試料は、圧下率が 40%を越えると動的再結晶を引き起こし、また時効時間の増加が静的再結晶を引き起こして、機械的特性が低下することが明らかとなった。

3.4 時効硬化

冷間圧延材及び鑄造まま材に人工時効を行い、特定時間ごとに硬さを測定し、時効硬化曲線を得た。ここでは 373K における時効硬化曲線を図 4 に示す。

圧下率 40%の試料は鑄造まま材よりも高い硬さを示し、これは圧延により転位が導入され、転位密度が増加したためと考えられる。一方、圧下率 60%や 90%では 40%よりも硬さは低下した。これは、強圧延により動的再結晶が引き起こされ、転位密度が低下したためと考えられる。また、全ての試料は時効時間の経過とともに硬さは上昇し、約 10 時間でピークを示したが、その後は過時効により硬

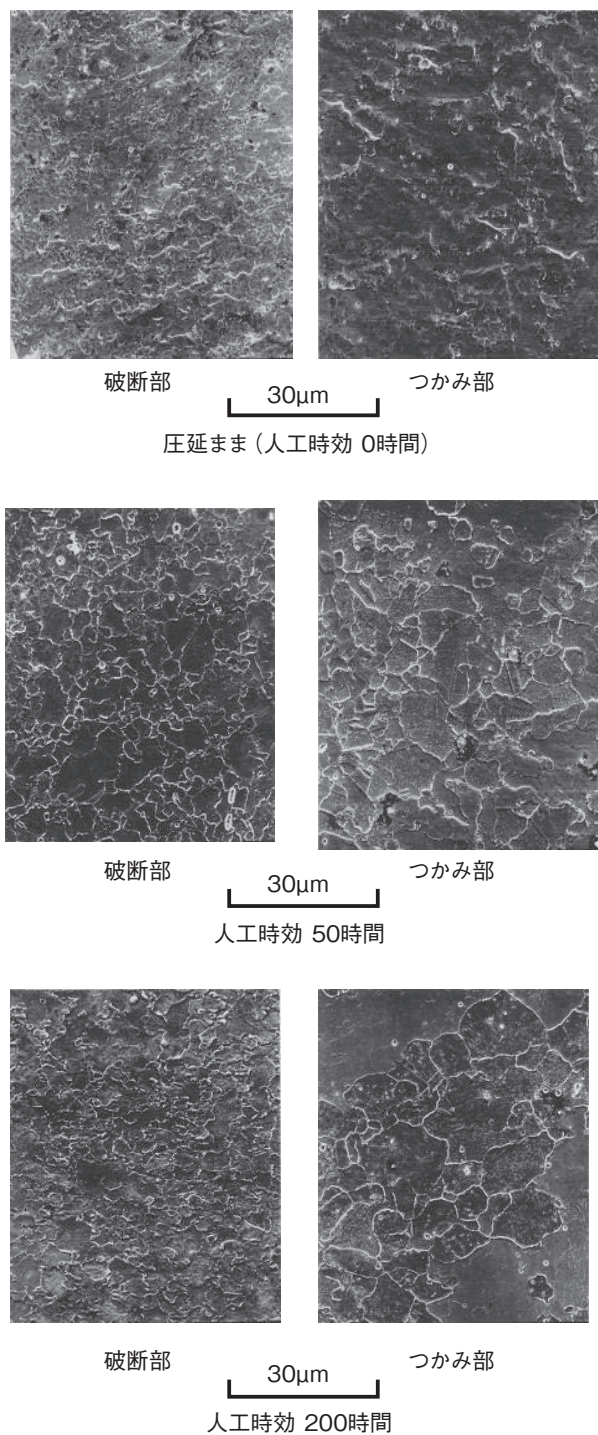


図 3 SEM 観察による圧下率 60%の微細組織
Fig.3 SEM observation of microstructure at 60% reduction

さは低下した。図は示さないが、最大硬さは時効温度が高いほど、また高い圧下率の試料ほど低下が顕著であった。これは、動的再結晶組織及び、転位密度の高い圧延組織に人工時効を施すことにより、静

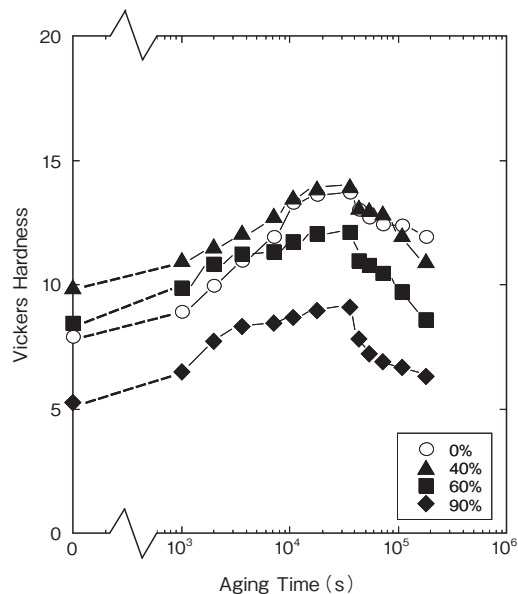


図 4 鋳造まま材と冷間圧延試料の 373K における時効硬化挙動
Fig.4 Age hardening behavior of as-cast and cold rolled samples at 373K

的再結晶が引き起こされ、硬さの低下を招いたものと考えられる。

3.5 集合組織の形成

ここでは、冷間圧延を行なった C21 合金試料の圧延集合組織と再結晶集合組織の形成について検討した。

3.5.1 冷間圧延による圧延集合組織の形成

圧延まま材と冷間圧延を行なった C21 合金試料の L-ST 面と L-LT 面の X 線回折を行なった。鋳造まま材と圧下率 90% の C21 合金試料の L-ST 面の X 線回折結果を図 5 に示す。

鋳造まま材は (111)、(200)、(220)、(311)、(222) の回折ピークが観察され、これらは ICDD カードと一致した。一方、圧下率 90% の試料は、これらのピークに加え 29.5° 付近に ICDD カードにないピークが現れた。計算の結果、これは (110) 面に相当するピークと見られ、これらのことから (110) 圧延集合組織によるものと考えられた。同様の回折ピークはその他の冷間圧延試料でも観察された。なお、L-LT 面の X 線回折では圧下率 40% と 60% の試料では 29.5° 付近に小さな回折ピークが観察され

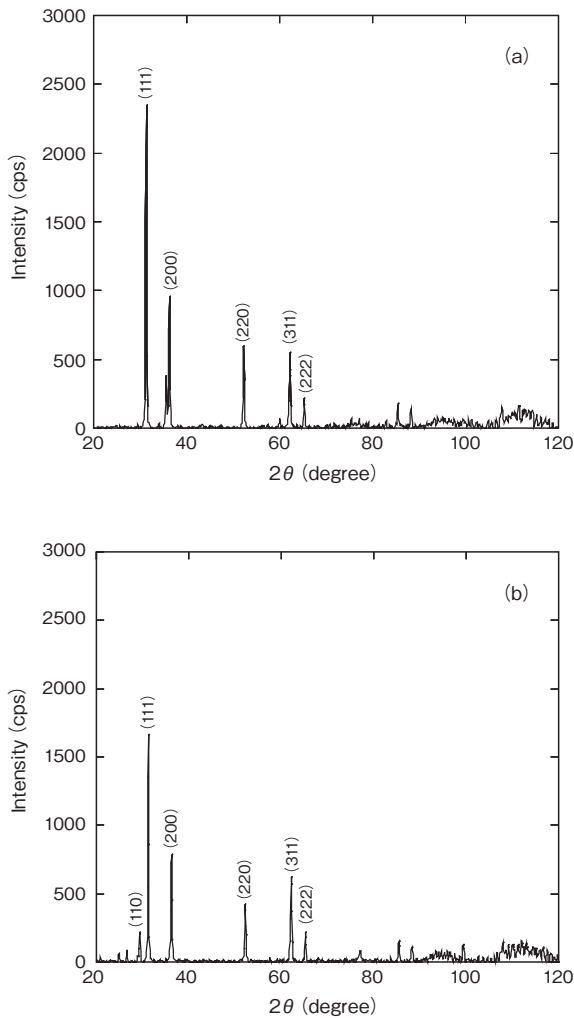


図5 試料のX線回折結果 (a) 鋳造まま材、(b) 圧下率90%冷間圧延試料
Fig.5 XRD pattern of samples (a) as-cast, (b) cold-rolled by 90% reduction

たが、その他の試料では観察されなかった。以上のように、C21 合金は冷間圧延により圧延集合組織、すなわち優先方位が現れることが分かった。

3.5.2 溶体化処理による微細組織の変化と再結晶集合組織の形成

冷間圧延後、553K、30 分の溶体化処理を行なった C21 合金試料の組織観察を行なった。図6に鋳造まま材と冷間圧延材に溶体化処理を行なった場合の微細組織を示す。溶体化処理により、繊維状の圧延組織は全く観察されなくなり、代わりに再結晶組織が観察された。

次に、圧下率90%の試料に溶体化処理を施した

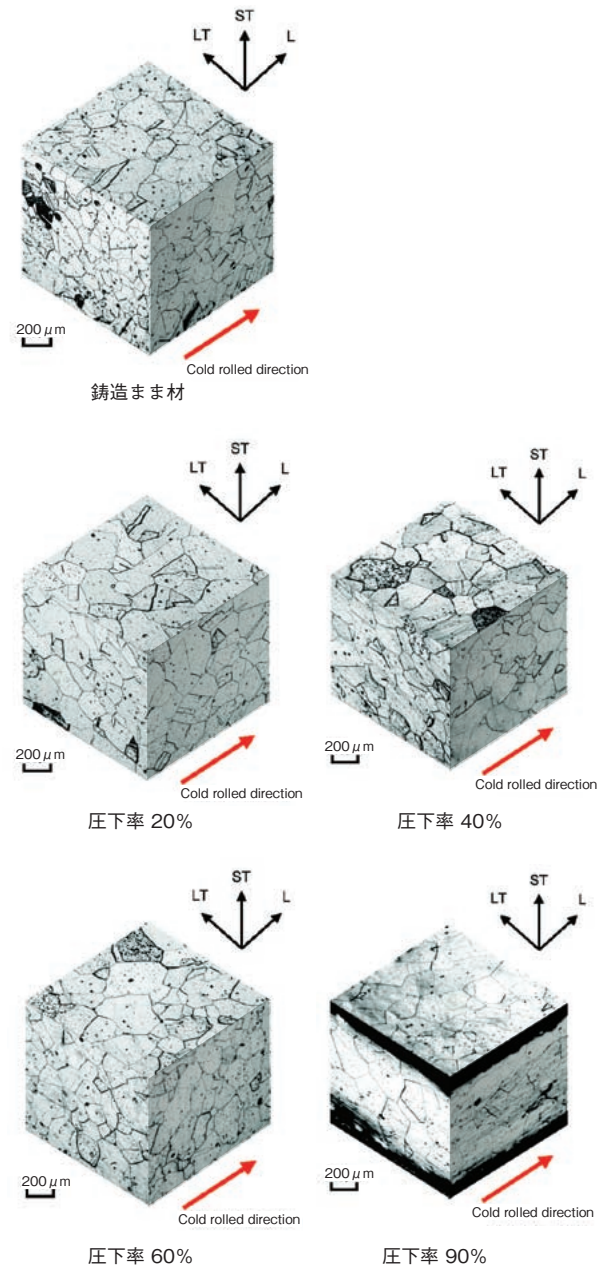


図6 溶体化処理後の微細組織
Fig.6 Microstructure after solution heat treatment

試料のL-ST面のX線回折結果を図7に示す。X線回折の結果、溶体化処理を行なっても冷間圧延試料と同様、(111)、(200)、(220)、(311)、(222)の回折ピークに加え、29.5°付近の(110)と見られる回折ピークが観察された。ここで観察された(110)回折ピークは、(110)圧延集合組織に由来する(110)再結晶集合組織と考えられる。

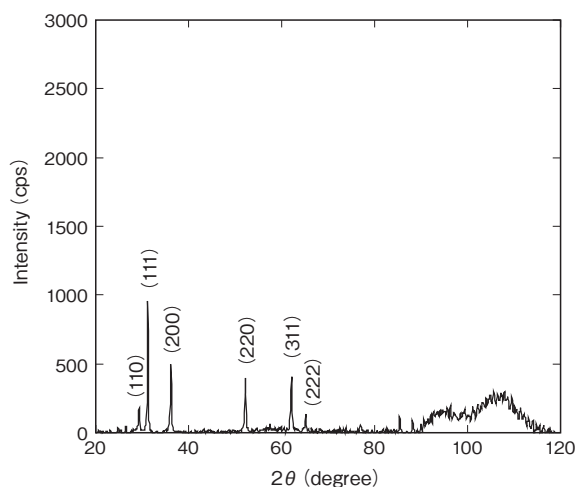


図 7 圧下率 90%の試料の溶体化処理後の X 線回折結果
Fig.7 XRD pattern of solution heat treatment sample cold-rolled by 90% reduction

参考文献

- 1) 金村聖志, 坪田正温, 高橋克仁, 大角重治: 鉛蓄電池, 電池便覧, 第 3 版, 松田好晴, 竹原善一郎編集代表, 丸善, (2001), 151.
- 2) USP 3,953,244 Apr. 27, 1976
- 3) Edited Proceedings 7th International Conference on lead, p.27-71, May 1980, Madrid
- 4) R. David Prengaman, J. Power Sources, **67**, 267 (1997)
- 5) R. David Prengaman, J. Power Sources, **95**, 224, (2001)
- 6) J. P. Hilger, A. Boulahrouf, J. Hertz, J. L. Caillerie, Lead Battery Power 90s, P14-23 (1988)
- 7) J. P. Hilger, J. Power Sources, **72**, 184 (1998)
- 8) R. Miraglio, L. Albert, A. EI Ghachcham, J. Steinmertz, J.P. Hilger, J. Power Sources, **53**, 53 (1995)

4. まとめ

冷間圧延を行なった C21 合金の微細組織観察による再結晶挙動の検討、並びに機械的特性調査と X 線回折により、以下の知見を得た。

- (1) 冷間圧延した C21 合金は、圧下率 40%では引っ張り強さが向上するが、圧下率が 60%に達すると引っ張り強さは飽和又は低下傾向となり、90%では著しく低下することが明らかとなった。
- (2) 冷間圧延による引っ張り強さの低下は、微細組織観察から、圧延による動的再結晶と、時効による静的再結晶により引き起こされることが確認された。
- (3) 鋳造まま材と冷間圧延材の硬さ測定による時効硬化挙動の調査でも、引っ張り強さと同様、圧下率が 40%を越えると、また時効温度が高いほど最大硬さは低下した。
- (4) 冷間圧延を行なった C21 合金の X 線回折により、(110) 圧延集合組織の形成が確認された。また、冷間圧延後溶体化処理を行なった C21 合金の X 線回折により、(110) 再結晶集合組織の形成が確認された。

はやぶさ搭載リチウムイオン電池、電気化学会「論文賞」受賞

The prize of ECSJ was given to the paper concerning the lithium-ion secondary cells used in 'HAYABUSA'

電気化学会誌「電気化学および工業物理化学」2007年7月号に掲載された「はやぶさ」搭載リチウムイオン電池の運用に関する下記の論文が電気化学会「論文賞」を受賞し、3月29日から31日に山梨大学にて開催された第75回電気化学大会において授賞式が行われました。授賞式には独立行政法人宇宙航空研究開発機構（JAXA）の曾根准教授、NEC東芝スペースシステム株式会社（NTS）の吉田氏、及び当社関係者3名が出席し、代表として曾根准教授へ電気化学会の依田誠会長から賞状が授与されました。

「論文賞」は前年の電気化学会誌に掲載された論文の中で特に優れた論文に与えられるもので、受賞者には大学、公的研究機関の研究者と、企業研究者が名を連ねています。

「はやぶさ」はそのチャレンジブルなミッションが国内外で高く評価されており、今回の受賞は搭載されているリチウムイオン電池の運用についても学術的に評価されたものです。

尚、今年の電気化学会誌7月号の「電気化学会各賞表彰」に受賞者のプロフィールが掲載されています。

受賞論文：

Title: The Performance of the Lithium-ion Secondary Cells under Micro-Gravity Conditions. -In-Orbit Operation of the Interplanetary Spacecraft 'HAYABUSA'.

著者：

曾根理嗣（JAXA）、大登裕樹、久保田昌明、山本真裕、吉田浩之、江黒高志、酒井茂（古河電池）、吉田禎二（NTS）、鵜野将年、廣瀬和之、田島道夫、川口淳一郎（JAXA）

Electrochemistry, pp. 518-522, 75 No. 7, July, 2007.



図1 はやぶさ搭載リチウムイオンセル

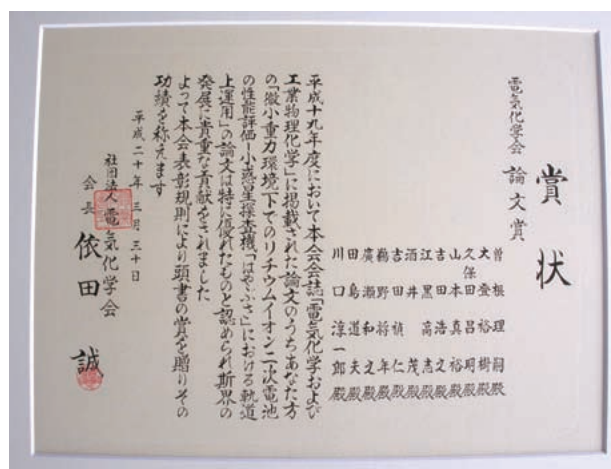


図2 論文賞賞状

（技術開発本部 江黒高志）

風力発電併設蓄電システム 運用試験開始

The Beginning of Operation Test of Energy Storage System attached Wind Power Generation System

地球環境問題への対応として風力発電への期待が高まっております。風力は再生可能エネルギーであるが、気象条件に左右され、安定した発電が困難であるという課題もあります。電力系統に大量導入した場合、周波数変動等の影響を与えることも懸念されており、大量導入への足かせとなっています。この対策として、発電電力変動を蓄電装置により安定化し、系統への影響を低減させることが提案されております。

(株)日立産機システム殿が電力変換装置及び制御ソフト、弊社が制御弁式鉛蓄電池をそれぞれ担当し、発電電力の変動を吸収し、平滑化するための蓄電設備を構築致しました。

この蓄電設備を(株)日立エンジニアリング・アンド・サービス殿大沼工場の風力発電設備（最大出力600kW）と組合せ、実証試験を6月に開始しました。

現在、本設備による発電電力の平滑化効果についての確認試験を継続しております。

本設備を構成する各機器の仕様を表1に示します。

風車を図1に、電力変換装置や蓄電池を収納するためのコンテナを図2に示します。また、コンテナ内部の電力変換装置及び蓄電池群を図3、4に示します。本装置のシステム構成を図5に示します。



図1 風車
Fig.1 Windmill



図2 コンテナ（左：蓄電池群、右：電力変換装置）
Fig.2 Container (Left : Battery Strings、Right : Inverter)

表 1 機器仕様
Table 1 System Specifications

電力変換装置 (株)日立産機システム	
方式	自励式 PWM 方式
容量	50kW (10kW × 5 並列)
出力電圧	AC210V
入力電圧	DC384V
入力電流	DC100A
出力電流	AC137.5A
蓄電池 古河電池(株)	
種類	サイクル用制御弁式鉛蓄電池
型式	FC50-12
公称電圧	12V
定格容量	50Ah (10HR)
自己放電率	< 0.1 (%/日)
寿命	3000 サイクル以上



図 3 蓄電池群
Fig.3 String of Batteries



図 4 電力変換装置
Fig.4 Inverter

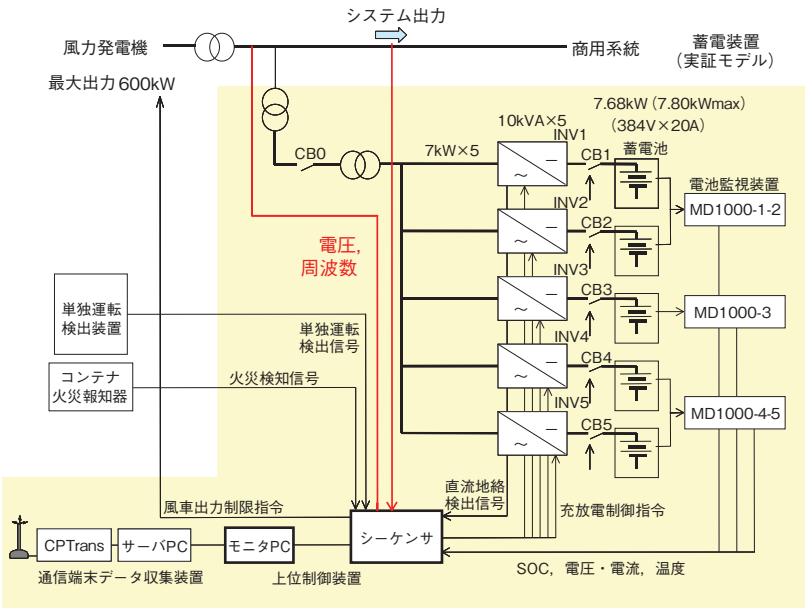


図 5 システム構成
Fig.5 System Construction

(技術開発本部 藪本 俊昭)

二重蓋電池の開発

Development of double lid battery

近年自動車の法点検が緩和され、益々ユーザーの点検という言葉が薄れて来ている時代に、バッテリーの液面チェックは殆ど実施されないのが現状です。こういった環境の中、液を補充しなくても大丈夫という二重蓋構造バッテリー（セミシールドタイプ）が一般ユーザーに注目されております。当社として独自のコンセプトで二重蓋電池を開発し'08年7月に市場投入しましたので、概要をご紹介します。

本商品は当社技術を結集し、安心設計、高容量化、利便性の向上を目指した商品です。新開発の二重蓋構造の採用により、ハンドリング時の高い難漏性を確保し、減液を大幅に抑制することで、業界初の無補水補償を取り入れております。また、高い始動性を有し、メンテナンスフリー性に優れることはもちろん、高温耐久性に優れたC-21特殊合金を採用しました。更に環境に配慮し、資源を無駄なく使う観点より、ラベルの下に補水用の栓が装着されており、電池本来の寿命までお使い頂けます。

高級品として満足して頂ける“質”を高めた当社の自信作です。

*減液抑制のメカニズムは図1をご参照下さい。

【特長】

- 業界初、「補償期間内無補水補償」
- C-21特殊合金採用により高温耐久性向上
- 特殊二重蓋構造によるハンドリング時の
高難漏性
- 当社最高級ランク性能
- 補償後は補水して使用できる構造

■要項表（5機種10タイプのラインナップ）

形式	電圧 (V)	容量 (Ah)	外形寸法 (mm)				液入り質量 (約 Kg)	アクセサリ
			総高	箱高	幅	長さ		
46B19R/L	12	34	227	200	125	185	9.7	防爆フィルター 取っ手 インジケーター 端子保護キャップ
70B24R/L		44	227	200	126	236	12.6	
85D23R/L		56	225	200	169	230	15.9	
110D26R/L		64	225	200	170	257	18.5	
125D31R/L		74	225	200	171	304	22.5	

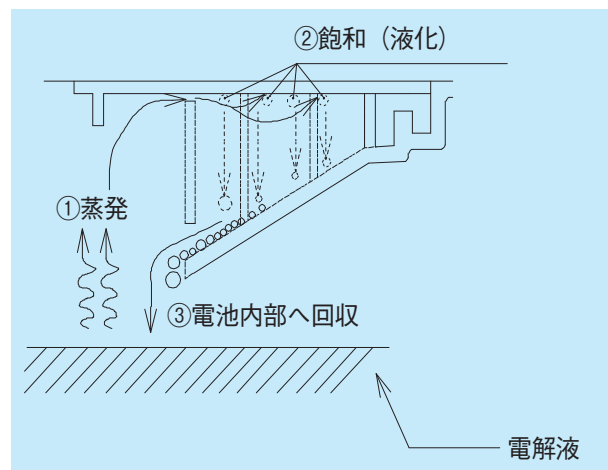


図1 還流のメカニズム

*蒸発した水分が二重蓋の上面で飽和（結露）し、二重蓋の底面を伝って電池内部へ戻る

①→②→③を繰り返すことで電解液が減るのを抑制
『3年8万Km補償』（補償期間内無補水補償）



二重蓋電池及び梱包箱外観（電池形式：46B19L）
『3年8万Km補償』（補償期間内無補水補償）

（自動車電池事業本部 生産統括部 技術部 瀬尾 秋夫）

先進鉛電池「ウルトラバッテリー」 ライセンスを米国イーストペン社へ供与

FB deploys UltraBattery technology to NAFTA through East Penn

当社は、米国の大手鉛電池メーカーであるイーストペン社（East Penn Manufacturing Co., Inc.）と、北米地域（米国、カナダ、メキシコ）において、先進鉛電池であるキャパシタハイブリッド型鉛電池「ウルトラバッテリー」に関するライセンス供与契約を締結しました。

ウルトラバッテリーは、CSIRO（オーストラリアの政府研究機関）で発明され、古河電池で実用化と量産化に向けた準備を行っているところです。

この電池の特長のひとつに、高い充電受け入れ性能を有していることが挙げられます。従来は、スーパーキャパシタと鉛電池を複雑な回路で接続することでこれを達成してきましたが、ウルトラバッテリーではこれらを一体化することで複雑な回路を不要としました。

また、ハイブリッド車用電池では、車両加速時のモーターへの電力供給やブレーキを掛けた時に発生する回生電流の受け入れに加えて、PSOC（部分充電状態）と呼ばれる充電不足状態での継続使用が要求されていますが、ウルトラバッテリーはこれらに應える性能を有しているため、ハイブリッドタイプへの適用が期待されます。

更に、現在ハイブリッド車用電池として使用されているニッケル水素電池やリチウムイオン電池と比較した場合、寿命ではニッケル水素電池と比べて同等かそれ以上であり、価格とリサイクルの容易さに関してもニッケル水素電池やリチウムイオン電池と比べて非常に優れています。

これらに加えて、鉛電池関連企業の世界的組織である ALABC（先進的鉛電池組合）では、ホンダインサイトに標準装備されたニッケル水素電池をウルトラバッテリーに交換し、耐久走行試験を実施した結果、走行試験中に電池の回復充電などすることなく、従来の鉛電池では不可能であった 16 万キロ走

行を達成しました。この結果から、今後、鉛電池の技術が他の新しい電池と互角に競争できることを確信しました。

イーストペン社は、米国ペンシルベニア州に本社を置く歴史のある有力な鉛電池メーカーとして広く知られており、主要製品は自動車、電動車及び産業用の鉛電池とその関連用品です。

当社は、ウルトラバッテリーのライセンスをイーストペン社に供与することにより、日本はもとより、北米地域においてもウルトラバッテリーが製品化されることで、全世界的に普及していく事を期待しています。



（技術開発本部／経営企画室 企画部）

バッテリーハイチェッカー BIT-3000

Battery High Checker BIT-3000

蓄電池の寿命は設備機器の寿命に比べると短いことが多いため、蓄電池の更新を検討する際には、電池性能の劣化診断が重要となっています。制御弁式鉛蓄電池の劣化モードの一つに、性能劣化が進行すると電池の内部抵抗が増加するという現象があり、これを継続的に測定することで劣化診断の一助とすることができます。

この度、劣化診断装置として、従来より御愛顧を頂いておりますバッテリーチェッカー BIT-2000 に改良を加え、新製品 BIT-3000 として発売致しましたので、その特長についてご紹介致します。

特長

●抵抗、電圧、温度の一括測定が可能

- ・内部抵抗を測定すると同時に、電圧、温度も測定し、蓄電池の良否を判定します。
(温度を測定する場合には、別売の温度センサー付き測定リードが必要です。)

●運転中の装置で測定が可能

- ・運転中の装置でも測定可能なので、停止できない装置などのメンテナンスに好都合です。
- ・装置によっては測定値がノイズの影響で安定しない場合があるため、測定回路を見直すことにより、ノイズに強い測定を実現しました。

●測定データの保存が可能

- ・本体内部メモリに最大 4800 個のデータが保存

できるため、作業効率の向上がはかれます。

●自動的に測定値の記録が可能

- ・記録用のスイッチを操作することなく、測定値が安定したところで自動的に記録されるため、スイッチ誤操作等の心配がありません。

●USB 接続で PC へのデータ転送が可能

- ・既存品 (BIT-2000) にはない新しい機能として、USB インターフェースを使用しての、PC へのデータ転送が可能になり、データ処理を効率的に行うことができます。
(付属のアプリケーションソフトウェアを PC にインストールする必要があります。)

●新型測定リード(ピン) で効率よい測定が可能

- ・測定ピンの耐久性を高め、交換頻度を軽減しました。また、測定ピンが損傷した場合でも、ピンだけの交換が可能であり経済的です。



BIT-3000 バッテリーハイチェッカ・外観

■ 主な製品仕様比較表

項目	BIT-3000 (新製品)	BIT-2000 (従来品)	項目	BIT-3000 (新製品)	BIT-2000 (従来品)
抵抗測定レンジ	3/30/300mΩ, 3Ω	3/30/300mΩ	アベレージ機能	あり (4/8/16/OFF)	あり (ON/OFF)
電圧測定レンジ	6/60V	3/30V	インターフェース	USB, PC へ転送	プリンタ出力
測定時間	最速 1 秒	最速 1.2 秒	連続使用時間	10 時間	5.3 時間
内部メモリ	4800 個	250 個	その他	オートホールド, メモリ機能	—

(産業機器事業本部 産業電池技術部)

補修市場向け自動車用バッテリーのリニューアル ー FB9000 シリーズに二重蓋を採用ー

Introduction of New Models for Replacement Market ーFB9000 Series, The Double-Lid Structure Leak-Proof Batteriesー

この度、約 6 年ぶりに補修市場向け自動車用バッテリー各シリーズをリニューアルし、新発売いたしました。

弊社では、1992 年に FZ-GOLD、FZ、FD シリーズを発売し、1998 年に FZ-GOLD、FZ、FJ シリーズ、2002 年に FG、FS、FH、FR シリーズとしてリニューアルし、専門店、電装店、修理工場、SS などのルート向けとして、大変好評を博し、ユーザーに浸透してきました。

今回は、商品名も新たに（コーポレートブランドの「FB」を際立たせ、グレードを直感的にイメージし易い「記号（数字 4 桁）」とした）、補償内容を充実させたラインアップといたしました。

1. 新商品名

FB9000 シリーズ (5 機種 10 タイプ)
FB7000 シリーズ (6 機種 12 タイプ)
FBSP シリーズ (15 機種 20 タイプ)
FB5000 シリーズ (6 機種 12 タイプ)

2. 発売日

2008 年 7 月 1 日

3. 販路

専門店、電装店、修理工場、SS 等

4. 全シリーズの主な特長(一部機種は除きます)

- ・ 格子には FB 独自のシミュレーション技術を採用し、効率的な集電効果により容量・始動性能を向上させました。また、格子デザインを最適化することにより、材料の低減を図り環境にも配慮しました。
- ・ (火花) による外部引火を防ぐ為、防爆フィルターを採用し安全性を向上させました。

- ・ 取っ手を採用し、利便性を向上させ、持ち運びやすさに配慮しました。
- ・ パッケージは分かりやすさを重視し、現状の色によるグレード分けを継承しました。

5. 各シリーズの特長

5.1 FB9000 シリーズ

(5 機種 10 タイプ 補償：36 ヶ月 8 万 Km 無補水補償 但し補償期間内に限る)
- 乗用車用途

特長

- 二重蓋構造の採用：新開発の二重蓋構造の採用により、減液量を大幅に抑制し無補水補償（補償期間内に限る）を実現しました。また、二重蓋内部を迷路構造にし、難漏性も大幅に向上しました。
- 容量の向上：格子には FB 独自のシミュレーション技術を適用し、効率的な集電効果により容量・始動性能を向上させました。
- 長寿命の実現：正極板に高耐食性 C-21 特殊合金を採用し、更にブックモールド方式を併用したことにより、正極板の劣化を大幅に食い止め、長寿命を実現しました。
- アクセサリーの充実：全形式にインジケータ、端子保護キャップを装備しています。

5.2 FB7000 シリーズ

(6 機種 12 タイプ 補償：36 ヶ月 6 万 Km)
- 乗用車用途

特長

- 高い始動性能：FB 独自のシミュレーション技術を採用し、効率的な集電効果により低温時も含め高い始動性能を実現しました。
- 長寿命の実現：新方式のカルシウム合金極板の採用で、弊社従来標準バッテリー比較で約 1.6

新商品紹介

補修市場向け自動車用バッテリーのリニューアル — FB9000 シリーズに二重蓋を採用—

倍の寿命アップを実現しました。

- 高いメンテナンスフリー性能：新方式のカルシウム合金極板により、優れたメンテナンスフリー性能を発揮します。
- アクセサリーの充実：インジケータ、取付年月日シール、赤リングを装備しています。

5.3 FBSP シリーズ

(15機種 20タイプ 補償：24ヶ月6万km)

- 業務用車両用途 (トラック・バス等)

特長

- トラックやアイドルストップ付バスなど深い充放電が頻繁にされる車両に適しており、主にプロ仕様として開発されています。ハイブリットエレメント (プラス側に低アンチモン合金、マイナス側にカルシウム合金を適用し、極板間にガラスマット付多孔質低抵抗セパレーターを挿入した状態で高圧力を加えたもの) を採用する

ことにより、振動や深い充放電への耐久性を備えました。

5.4 FB5000 シリーズ

(6機種 12タイプ 補償：24ヶ月4万km)

- 乗用車用途

特長

- バッテリーの基本性能を重視したスタンダードバッテリーです。



(自動車電池事業本部 営業統括部 市販営業部)

火災報知設備用予備電源「密閉形ニッケル・水素蓄電池」の紹介

Backup Power Supply Using Sealed Nickel-Metal Hydride Rechargeable Battery for Fire Alarms

弊社の密閉形ニッケル・カドミウム蓄電池は、火災報知設備用予備電源「鑑定品」としてトップシェアを維持しております。

火災報知設備用の予備電源に係わる「予備電源の鑑定細則」が2007年に改正され、新たに密閉形ニッケル・水素蓄電池が追加されました。弊社は、これに併せて2機種について業界では初となる鑑定番号を取得しましたので製品のご紹介をします。

弊社は、防災市場のニーズに併せた商品開発を行い、今後とも安全、安心な社会の建設に貢献し、顧客各位の要望に応じて参りたいと思います。

特長

●高容量

高エネルギー密度の蓄電池です。

●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ありません。また、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。

●堅牢で安全

単電池は金属ケース使用で強度的に優れ、万一の内圧上昇に備え、ガス排気装置を設けています。

要項表

種 別	形 式	電 圧 (V)	容 量 (Ah/0.2It)	許容放電電流 (A)	外形寸法 (Max mm)			重量 (約 g)	鑑定番号
					W	L	H		
受信機用	20-HRAA950A	24	0.95	1.9	32	149	59	600	鑑予第 20 ～ 1 号
受信機用	20-HRSC1.9A	24	1.9	3.8	50	230	52	1300	鑑予第 19 ～ 3 号



組電池の外観

(産業機器事業本部 生産統括部 アルカリ電池部)

ノイズ対応型蓄電池診断装置 BCW7 の紹介

Introduction of high noise immunity Batt Monitoring System BCW7

制御弁式鉛蓄電池の状態監視に従来使用されてきました蓄電池診断装置（BCW3, BCW6）に加え、新たにノイズ対応型蓄電池診断装置 BCW7 の上市を開始いたしました。

ノイズの発生が大きい UPS 等に使用する蓄電池の計測には、様々なノイズに対して影響を受けにくいことが要求されます。この要求に応えるべく開発されたノイズ対応型蓄電池診断装置 BCW7 は、ノイズや蓄電池へ流れるリップル電流の影響を受けにくくした制御弁式鉛蓄電池の状態監視装置です。

従来品と比較して次に示す特長を有します。

特長

●ノイズに強い

UPS に使用される蓄電池の計測が可能。

●最大測定セル数 256 セル

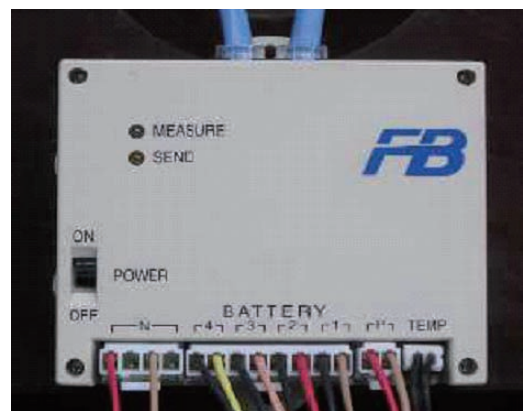
従来品（BCW3）の最大 91 セルから最大 256 セルへ拡大。

●電源アダプタ不要

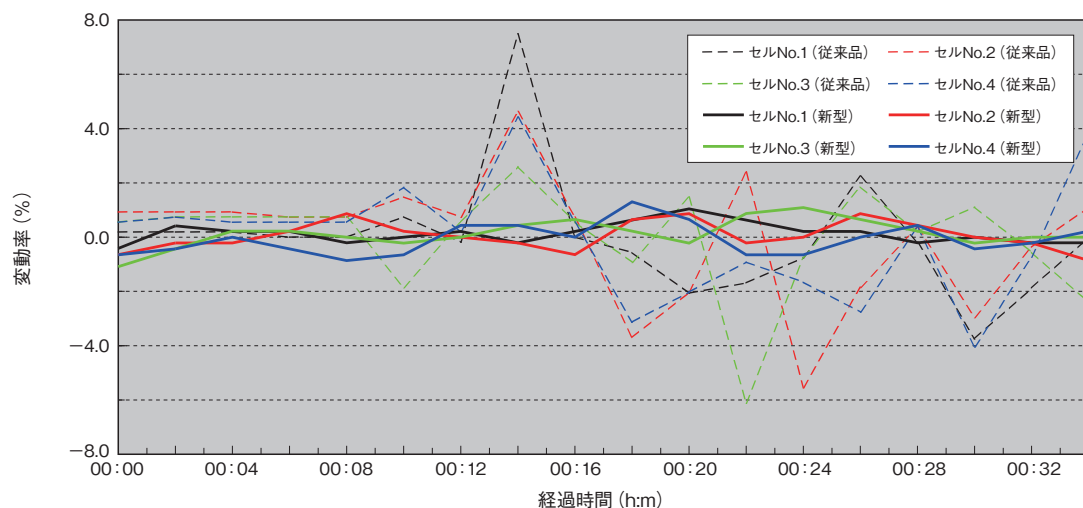
蓄電池より電源供給。（BCWT2 は別電源必要）

●据付・交換が容易

DIN レールにワンタッチで取付可能。また、配線は全てコネクタ接続。



BCW7 の外観



UPS 搭載蓄電池の内部抵抗測定値変動率の比較

※上記データは、試験のため測定周期を短縮しています。
通常の測定周期は 2h です。

(産業機器事業本部 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（テレビアビル）	TEL.052-973-0791
関西支店	〒530-0004	大阪市北区堂島浜2-1-29（古河大阪ビル）	TEL.06-6344-0017
中国支店	〒730-0812	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
いわき開発センター	〒972-8312	福島県いわき市常磐下船尾町杭出作23-6	TEL.0246-44-6881
今市開発センター・荊沢	〒321-2336	栃木県日光市荊沢字上原597	TEL.0288-21-3179
今市開発センター・針貝	〒321-2331	栃木県日光市針貝字茅場1066-22	TEL.0288-26-8700



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