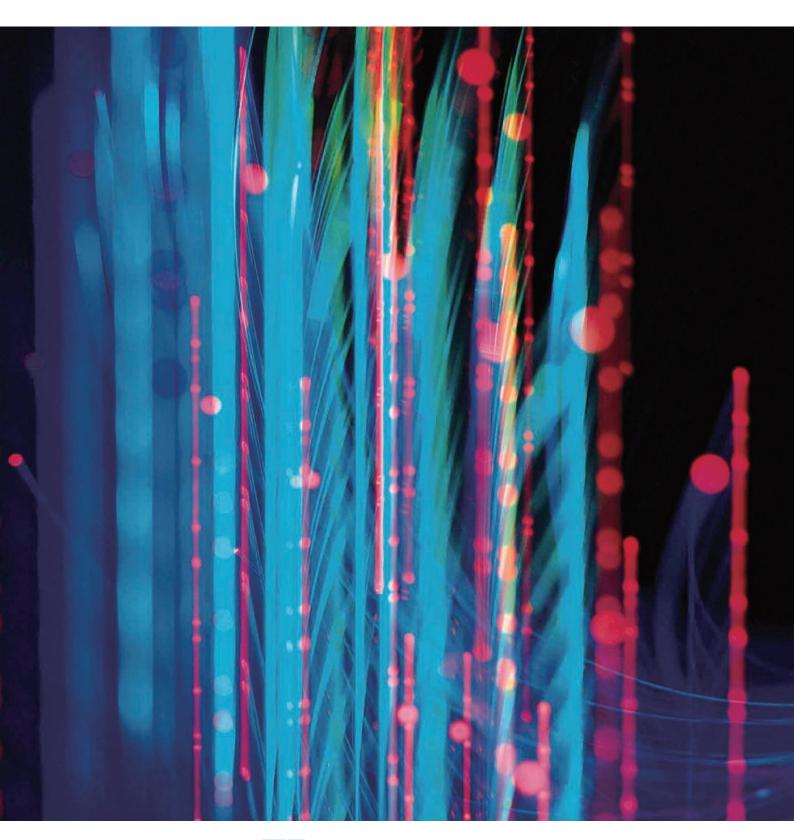
2007.11 No. 63



FBテクニカルニュース No.63号

2007年 (平成19年) 11月発行発 行 所 古河電池株式会社横浜市保土ヶ谷区星川2-4-1

編 集 FBテクニカルニュース編集委員会

編集委員長 渡壁 雄一

編集委員 尾崎正則、加納哲也、黒崎豊、鈴木孝光、

水野 隆司、山本 敏一、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

<i>巻頭言</i>	
高性能リチウム電池の展開	è村聖志 1
報文	
ウルトラバッテリーの開発 第2報門馬 大輔、高田 利通、	古川 淳、
L. T. Lam, N. P. Haigh, O. V. Lim, R. Louey, C. G. Phyland, D. G. Vella,	L. H. Vu 7
正極格子用 Ba 添加 Pb-Ca-Sn 合金の時効硬化挙動 古川 淳、妄	₹野 拓也14
タクシー用カルシウムタイプ鉛蓄電池の開発	
	c内 久士19
50kW 蓄電システムの運用・評価手塚 渉、野口 博正、上村 智信、籔	委本 俊昭26
ノイズ対応型 蓄電池診断装置(BCW)の開発	長嶋 茂32
水性ペースト式リン酸鉄系リチウムイオン電池の研究	
	F藤 光正38
機関始動用アルカリ蓄電池 TRZ 形の実用評価鈴木 孝光、岩	計淵 剛志 44
++ ⟨ = ¢ <i>T</i> = ₩	
技術解説 JIS D 5301(始動用鉛蓄電池)改正	【
JIS D 3301 (如數用如音电池) 以止	「呵 旦./\49
トピックス	
再生鉛価格の変化(再生鉛はなぜ高くなったのか?)	51
インドエキサイド社と二輪車用 VRLA 電池に関わる技術援助契約を締結	
新潟民放地上波デジタルテレビ中継局向けアルカリ蓄電池納入	54
コラム電池・防災分野の市場動向に関して	55
「はやぶさ」地球帰還へ!	56
新商品紹介	
高率放電用長寿命形 小形制御弁式鉛蓄電池 FPZ シリーズ	57
製品紹介	
二輪用 FTZ7S 形制御弁式電池の紹介	
ATS 用アルカリ蓄電池「5H120JR-19 形」	59
防災田直海電源技器「HID シリーブ」	60

FB

Technical News

No.63 2007. 11

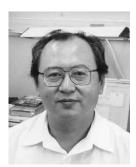
Contents

Opening Remarks	
Development of High Performance Lithium Ion Cell	1
Technical Papers	
Development of Ultrabattery -2 nd ReportDaisuke Monma, Toshimichi Takada, Jun Furukawa,	
L. T. Lam, N. P. Haigh, O. V. Lim, R. Louey, C. G. Phyland, D. G. Vella, L. H. Vu	7
Age Hardening Behavior of Ba-Added Pb-Ca-Sn Alloy (C21) for Positive Grids	
Jun Furukawa, Takuya Yasuno	14
Development of Calcium Type Lead-Acid Battery for Taxi	
Shuuhei Takeshima, Hirofumi Shimizu, Tomoki Kourakata, Kiyoshi Midorikawa, Hisashi Oouchi	19
Construction and Operation of 50kW Electric Power Storage System	
	26
Development of Noise Solution Type BCW for VRLA BatteriesKiyoshi Takahashi, Shigeru Nagashima	
Study of Lithium Iron Phosphate Cathode Prepared by Aqueous Paste Process for Lithium Ion Battery	
Hidetoshi Abe, Tomonori Suzuki, Takashi Eguro, Kiyoshi Kanamura, Kaoru Dokko, Mitsumasa Saito	38
Evaluation of a TRZ Type Battery for Engine StartTakamitsu Suzuki, Takashi Iwabuchi	
Technological Analysis	
The Revision of JIS D 5301 Lead-Acid Batteries	49
Topics	
Changes in the Price of Recycled Lead	51
Technical Assistance Agreement for Motorcycle VRLA Battery was Concluded	
Between FB and EXIDE in India	53
Delivery of Alkaline Storage Batterys for Power Supply Back-up Systems	
for Niigata Commercial Broadcasters D-TV Satelight Stations	54
Trends in the Market for COLUMN Cells for Fire Prevention Systems	
Space Craft "HAYABUSA" Equipped with Lithium Ion battery Left for the Earth	56
New Products	
Long Service Life and High Rate Discharge Use Small-Sized Valve Regulated Lead Acid Battery	
"FPZ Series"	57
Products	
Valve-Regulated Battery for Motorcycles "FTZ7S"	58
Alkaline Storage Battery for ATS "TYPE: 5H120JR-19"	
DC Power Supply Unit for Disaster Prevention "HJP"	

高性能リチウム電池の展開

Development of High Performance Lithium Ion Cell

首都大学東京 大学院都市環境科学研究科 環境調和·材料化学専攻 教授 金村 聖志



Abstract

Rechargeable lithium batteries have been widely used as power sources of portable devices. In addition this battery will be used in many kinds of different applications. For example a large scale battery should be used in electric cars and a micro or solid state batteries will be applied to new medical use and information technology. Here new materials and structure of rechargeable lithium ion batteries are discussed to realize such new demands for rechargeable lithium ion batteries.

1. はじめに

携帯機器の発達には目覚しいものがある。いろい ろな情報端末機器の登場で持ち運びができる機器へ の要求はどんどん高まっている。もちろん、機器の 携帯化には必ず電源が必要となる。携帯できる電源、 それが電池である。一方、環境問題を背景として電 気自動車に対する要望が高まりつつある。この場合 にも電池は必需品である。また、普通は意識しない 多くの場面で電池が使用されている。現代社会を維 持する上で、また未来環境を保全するために、電池 の果たす役割はますます重要となる。このような背 景のもと、電池の開発が行われてきた。電池にはい ろいろな種類があり、これまでにいくつかの電池が 実用化されてきたが、新しい電池としてリチウムイ オン電池が挙げられる。リチウムイオン電池はリチ ウム電池と少し異なる材料から構成されている。大 きな違いは負極材料にリチウム金属を使用するの か、炭素材料のようなリチウムイオンが挿入・脱離 される電池を使用するのかである。後者の材料を用いることで、電池の充放電を可逆的に進行させることができ、優れた二次電池の開発が可能となった。リチウムイオンの挿入・脱離反応を電池反応として使用するため、リチウム電池とは区別してリチウムイオン電池と呼ばれている。リチウム電池は一次電池(充電はしないで1回だけ使用する電池)であり、リチウムイオン電池は二次電池(充電して何度も繰り返して使用する電池)である。

リチウムイオン電池の主な用途は、現状では携帯電話およびノート型のパーソナルコンピューターの電源である。最近になり、電動アシスト自転車にもリチウムイオン電池が使用されるようになってきた。今後、もっと大きなリチウムイオン電池が開発されれば電気自動車用の電源に使用される。また、もっと小型化された電池が開発されたり、異なるコンセプトでの電池が開発されたりすると、新しい用途が生み出される可能性も十分にある。ここでは、このような未来のリチウムイオン電池の可能性について述べる。

著者略歴

金村 聖志

昭和59年5月 京都大学大学院工学研究科工業化学専攻博士後期課程中途退学、昭和62年1月工学博士。

専攻分野:セラミックス化学、電気化学、エネルギー化学。 平成4年4月"電池電極反応と電池高性能化のための基礎研究"により、 電気化学協会佐野進歩賞、平成 12 年 7 月 電気自動車研究会優秀論文 賞を受賞。

主著:「最新燃料電池部材~その最先端技術と信頼性評価~」技術情報協会(03)、「電気化学」丸善(01)、「Chapter 16 Fluorine Compounds in Battery Application」 Lausanne Switzerland(00)、「環境触媒とグリーンケミストリー」シーエムシー(00) など

高性能リチウム電池の展開

2. 大型電池の展開

電池の性能を示す指標としてエネルギー密度と出力密度がある。これらの指標を基にして電池の設計が行われる。実際にリチウムイオン電池のエネルギー密度と出力密度を見積もってみると、他の電池に比較して非常に高い値となっていることがわかる。このため、ニッケル水素電池のみが使用されていたハイブリッド自動車用電源に、リチウムイオン電池の搭載が考えられている。より多くのエネルギーとより高い出力を実現する上でリチウムイオン電池は非常に優れた電池である。しかし、ハイブリッド車あるいは電気自動車などにこの電池を用いるには現状のリチウムイオン電池では無理があり、電池性能の向上が必要となっている。そのために、材料面や電極構造面での研究が盛んに行われている。

リチウムイオン電池のもう一つの問題点として安全性が挙げられる。リチウムイオン電池は単純な構成であるため、電池が保有するエネルギーも大きい。この単純な構造は電極反応の形態が、電解液を消費しないタイプのものであるためである。ここで電解液には有機系溶媒にリチウム塩を溶解したものが使用されている。そのため、電池が何らかの原因で高温になった場合、有機電解液が蒸発し発火する危険性がある。極端な場合には、電池が爆発することもある。そのため、電池の安全性を確保することを目的として多くの研究が行われている。電気自動車電源、自然エネルギーのバックアップ、家庭用電源などにリチウムイオン電池を使用するには、この安全性向上の課題は必須となる。

3. エネルギー密度の向上

電池性能向上のための材料面での研究の中心は、正極活物質および負極活物質に関するものである。これまでに、 $LiCoO_2$ や $LiMn_2O_4$ などが正極材料として主に研究が行われてきたが、これらの材料を用いると、放電容量は $120\sim150$ mA h g $^{-1}$ 程度であり、これ以上の容量の改善は難しい。そこで、Coの一部を他の金属で置換した材料の開発が行われてきた。表1にこれまでに主に研究が行われてきた材料とそ

の放電容量を示す1)~10)。これらの正極材料の特徴 は、LiCoO2の層状構造を維持しながら、Coを他の 遷移金属イオンに置換している点にある。LiNiO2も その一部と考えることができる。このようなイオン 置換を行うことによって、放電電位および充電電位 を少し低くすることができる。その結果として、よ り大きな放電容量を得ることができる。これは充電 の終止が、充電時の電池電圧により決定されている ためである。一般的には4.2Vの電圧がリチウムイ オン電池の最大充電電圧とされてきた。この電圧以 上にリチウムイオン電池の電圧を外部電源を用いて 強制的に上昇させると、使用している電解液の分解 が起こり電池の性能が低下する。また、極端な場合 には電池が発火する。そのため、電池の充電電圧は 厳しく制御されている。したがって、電池の充電時 の電圧変化を少し低くすることで、より大きな放電 容量を獲得することができる。電池の充電曲線を制 御することを目的として、Coがいろいろな元素に 置換されている。加えて、Liを脱離させた状態での 活物質の安定性の改善についても、イオン置換によ る効果がある。活物質の安定性が向上すると、電池 の温度が何らかの不具合で上昇したとしても活物質 から酸素が放出されることはなく、電池が危険な状 態になることを防止することができる。このように、 LiCoO2のCoを種々の遷移金属イオンで置換するこ とで、高容量でありかつ安全性の高い電池の作製が 行える。電気自動車用電源など大型リチウムイオン 電池には必要不可欠な正極活物質であり、今後研究 段階から実用段階へと進展していくと思われる。

電池のエネルギー密度を向上させるもう一つの方法として電池の電圧を 4V から 5V にすることが考

表 1 層状構造をもつ種々のリチウムイオン電池用酸 化物系正極活物質の特性

Table 1 Characteristic of various positive electrode active materials with layer structure for lithium-ion batteries

活物質	平均放電電圧 (V)	放電容量 (mA h g ⁻¹)	カットオフ電圧 (V)	文献
LiCoO ₂	3.9	140	4.2	1)
LiNi _{0.5} Co _{0.5} O ₂	3.8	180	4.5	2)
LiNi _{0.8} Co _{0.2} O ₂	3.8	180	4.3	3)
LiNiO ₂	3.8	150	4.2	4)
LiNi _{1/3} Mn _{1/3} Co _{1/3} O ₂	4.0	175	4.4	5)

えられる。このような材料としてLiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄が 挙げられる。この材料はLiMn₂O₄のMnの一部を Ni に置換したもので、Mn の酸化還元反応ではな く、Ni イオンの2+から4+までの酸化還元反応 を利用するものである110。図1にこの材料の充放 電曲線を示す。充放電電圧は 4.7V であり、LiCoO2 の3.9V に比較して0.8V 程度電位が高くなっており、 より大きなエネルギー密度を得ることができる。し かし、約5Vの電圧をもつ場合、電解液の酸化が心 配される。しかし、コイン電池を作製し充放電を行 うと充放電サイクル特性は非常に安定しており、電 解液の酸化が激しく生じているとは考えにくい。こ のような現象は、いまだに十分に理解されていない が層状構造をもつ物質とスピネル型構造をもつ物質 の違い、あるいは物質を構成する遷移金属イオンの 違いによるものであろう。いずれにしても、意外に も高電圧系の材料を使用することが可能である。も ちろんであるが、多かれ少なかれ電解液の酸化分解 反応は生じていると予想されるので、電解液の安定 性を高めることや、セラミックス系の電解質を使用 することが求められる。

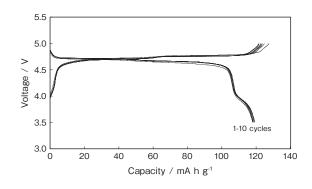


図 1 コイン電池を用いて測定された LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ の充 放電曲線。電解液:エチルメチルカーボネートと エチレンカーボネート 1:1 の混合溶媒に 1.0mol/ dm³ LiPF₆ を溶解したもの。充放電レート: 0.1C。

Fig.1 Charge–discharge curves of coin cell with $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ positive electrode. Electrolyte EMC: EC = 1:1, 1.0mol/dm³ LiPF₆ Charge-discharge rate 0.1C

4. 安全性の確保

電気自動車などに用いられる大型電池や車両に搭載されてきた電池に対しては、より高い安全性が求

められる。また、小型電池に比較してより安価な電 池であるべきであろう。例えば、自動車のスタータ - 用の電池として用いられる鉛蓄電池は非常に安価 な電池である。このような電池にリチウムイオン電 池が対抗するには安価で安全な電池材料が必要であ る。安全性の面からは酸化物ではなく、リン酸塩あ るいは硫酸塩化合物が検討されてきた。これらの化 合物は加熱しても安定に存在する化合物で、酸化物 正極のように電池温度の上昇により酸素を放出する ことがなく、電池の安全性を確保する上で有用であ る。Co、Mn、V、Fe などの遷移金属イオンの塩が これまでに研究されてきている 12)~18)。その中でも、 Fe 系材料はコストも低く抑えることができ、かつ環 境に対しても影響の少ない元素であり、有望な正極 材料である。LiFePO4の充放電曲線はLiCoO2などと は異なり図2に示すように平坦な充放電曲線を示す。 容量は170mA h g-1であり、LiCoO2よりは大きい が、放電平均電圧が3.5Vと低いため、結果的には同 程度のエネルギー密度をもつ活物質である。もちろ ん、安全性の面ではまったく問題のない材料である。 LiFePO4を実用的に用いるには、優れたLiFePO4粉 末の合成とそれを用いた極板の作製技術が重要とな る。LiFePO4 は優れた環境適合型の材料であるが、 電子伝導性は不十分であり粒子サイズ制御や粒子の 表面修飾などを上手に行うことと、塗布電極作製時 に十分な伝導性を確保できるようにすることが重要 である。LiCoO2などこれまでに使用されてきた電極 材料を用いた場合に比較して、格段に改良された極 板が必要となる。このような研究は既に始まってお り、多くの企業が開発を行っているのが現状であり、 実用化への距離はそう遠くないものと思われる。

正極とともに重要なのが負極材料であり、新しい 負極材料の開発が行われてきた。これまでのリチウムイオン電池において用いられてきたものは黒鉛であり、372mA h g $^{-1}$ の容量をもつ。これを上回る材料に関する研究として注目されるのは合金系負極である。Si あるいは Sn などの金属はリチウムと合金を形成し、充放電することができ、またその量は放電容量で 1000 mA h g $^{-1}$ を超える場合もあり、非常に大きなエネルギー密度を期待することができる

高性能リチウム電池の展開

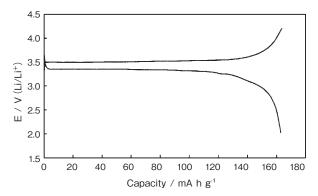


図 2 コイン電池を用いて測定された LiFePO $_4$ の充放電曲線。電解液: ジェチルカーボネートとエチレンカーボネート 1:1 の混合溶媒に 1.0 $_4$ LiPF $_6$ を溶解したもの。充放電レート: 0.1 C。

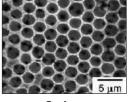
Fig.2 Charge-discharge curve of coin cell with LiFePO₄ positive electrode. Electrolyte DEC: EC = 1:1, 1.0mol/dm³ LiPF₆ Charge-discharge rate 0.1C

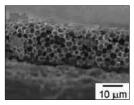
19)~22)。しかし、Liの挿入・脱離に伴って体積の膨張・収縮がおこり、実際に使用することは難しい。そこで、これらのナノ粒子を合成し炭素表面に担持した材料が開発され、実用化されつつある。今後このような材料の開発により電池のエネルギー密度の向上が期待される。我々の研究室においてもSn合金を用いた材料に関する研究を行っている。金属の膨張・収縮を抑制することが合金系負極を用いる場合の最大の問題であるが、この膨張・収縮する際の機械的な応力を抑制するために図3に示すような構造の電極の作製を行った。この電極では均一な孔が三次元的に均一に空いており、この孔が閉じたり開いたりすることで機械的な応力を緩和し、長期の充放電にも耐えうる電極が作製できる可能性がある²³⁾。

大型電池の研究開発は材料面からの新しい展開に加えて、実際に電池を作製するための技術開発が必要不可欠である。また、電池だけでなく電池システムとしての制御系の開発も重要である。いずれにしても、電気自動車やハイブリッド車にも十分搭載可能なリチウムイオン電池の生産が可能になると思われる。もちろん、もう一方の重要な課題として電池の安全性があり、この安全性が最後の解決しなければならない問題となるであろう。

5. 小型電池の作製

最も小さなリチウムイオン電池としてコイン型の





Surface Cross-section

図3 三次元規則配列多孔構造をもつ Sn-Ni 合金系負極 の電子顕微鏡写真

Fig.3 SEM photograph of three-dimensionally orderedporous Sn-Ni alloy negative electrode

リチウムイオン電池が挙げられる。このサイズの電池では安全性などにあまり配慮することは必要ないので比較的簡単な構造で電池の作製が行える。基本的な電池の構造は図4に示すようなものである。

今後、電子関連機器、ICタグ、医療機器などの 新しい分野のデバイス開発が進展すると、それらの アプリケーションに適した電池の開発が必要とな る。多くの場合、これまでのコイン型や円筒型の電 池ではなく、ペーパー状の電池や薄膜電池など、い まだに開発が行われていない電池の開発が必要と なる。一例として、マイクロトータルアナリシス システム(μ-TAS)(マイクロサイズの分析システ ム)の電源として二次電池を使用することを考えて、 我々が研究を行った薄膜電池について紹介する。薄 膜電池ではあるが、このデバイスに必要とされる電 流値あるいは電圧値に関する要求を満たすことが必 要となる。また、実際に電池を別途作製し装着する のではなく、チップ上に直接的に作製することが重 要となる。そのような技術として櫛形電極を用いた 薄膜電池について紹介する 24)。

図5に櫛形電極の光学顕微鏡写真を示す。二つの櫛形状の電極がある間隔で対向している。この二つの電極を集電体として使用することにより電池を作製する。一本一本のライン上に正極活物質と負極活物質を搭載し、ゲル電解質あるいは高分子固体電解質を埋め込むことにより電池が作製できる。ここではAuが集電体となっており、このAu上に正極活物質および負極活物質をゾル・ゲル法あるいは電気泳動法などのプロセスを用いて搭載することができる。基板にガラスなど熱処理の可能なものを使用

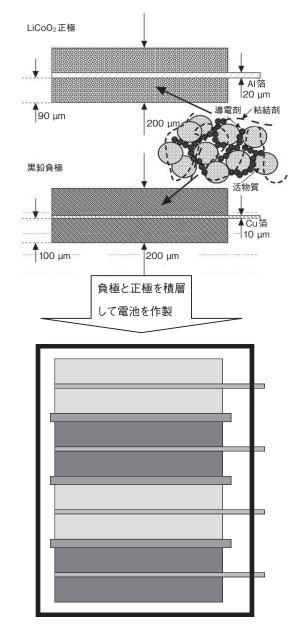


図 4 これまでに実用されてきたリチウムイオン電池の 構造の概略

Fig.4 Structural outline of conventional lithium-ion battery

する場合にはゾル・ゲル法が簡便であるが、プラスチックなどの基材を用いる場合には、熱処理を用いることはできないので、電気泳動法を用いるのが適切である。図6に一例としてゾル・ゲル法を用いて作製した電極群の電子顕微鏡写真を示す。この電極群の作製には正極活物質および負極活物質のゾルをAu上に塗布・乾燥し、それを熱処理することにより作製したものである。正極と負極が短絡することなく電極群が作製されている。この電極の幅と間

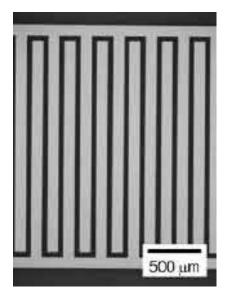


図 5 マイクロ電池用櫛形電極の光学顕微鏡写真 Fig.5 Photograph of comb type micro electrode for micro rechargeable lithium battery.

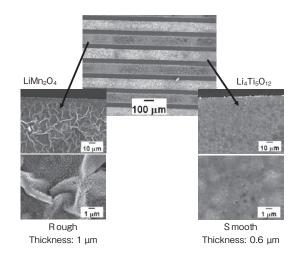


図 6 ゾル・ゲル法を用いて作製された正極および負極 の電極群の電子顕微鏡写真

Fig.6 SEM photographs of positive and negative electrodes prepared by sol-gel process.

隔を調節することにより、大きな電流密度にも耐えうる電池が作製でき、電極の間隔や電極の高さを調節することで、電池の容量を確保することができる。また、この電池群をいくつか同一平面内に作製し直列につなぐことで、出力電圧の調整が行える。μ-TASデバイスの場合ガラス基板あるいはプラスチック基板が用いられるが、ガラス基板にはここで紹介した電池をそのまま使用することができる。半導体技術に近い手法と電池材料作製方法を適切に選

高性能リチウム電池の展開

択し組み合わせて使用することで、今後いろいろな 電池が作製される可能性がある。

IC タグなど、これまでにはない情報機器が今後 開発されていく可能性が高いが、それに対応できる 電池は現存しない。最近になり乾電池をペーパー状 にしたマンガン乾電池がイスラエルの研究開発会社 により作製された 250。この電池はペーパー電池であり、電池を曲げて使用することもできる。もちろん乾電池であるので電圧が低く、2V 以上の電圧を必要とする用途には用いることができない。このような形式のリチウム電池があれば、いろいろな場面で使用されることになるであろう。また、ペーパー電池を二次電池化して使用することができれば、さらに小型の電源を開発することも可能となる。

櫛形電池にしてもペーパー電池にしても電解質は 液体より固体であることが望まれる。ゲル電解質あ るいは高分子固体電解質、可能ならセラミックス電 解質を使用することも考えられる。いずれにしても、 マイクロ電池の領域では、比較的イオン伝導性の小 さい固体電解質であっても応用可能であり、今後の 研究開発が期待される。

6. 終りに

コイン型、円筒型、角型といろいろなタイプのリチウムイオン電池が既に製造されている。そして、これらの電池が既存の電子機器に使用されている。しかし、これまでにリチウムイオン電池が使用されてこなかった応用や、今後新しく生み出される応用に適合するリチウムイオン電池を開発し製造することが今後ますます重要となる。このためには新しい材料への挑戦や、現在大きな問題となっている電池の安全性の確保のための技術開発が必要である。ある意味、リチウムイオン電池の分野はビジネスチャンスを迎えようとしているのかもしれない。

参考文献

- 1) K. Dokko, H. Nakano, and K. Kanamura, Electrochemistry, 75, 385 (2007).
- 2) A. Ueda, and Tsutomu Ohzuku, J. Electrochem. Soc., $141,\ 2010\ (1994)$.

- 3) M. Okada, K. Takahashi, and Takashi Mouri, J. Power Sources, 68, 545 (1997).
- 4) T. Ohzuku, A. Ueda, and M. Nagayama, J. Electrochem. Soc., 140, 1862 (1993).
- 5) N. Yabuuchi, Y. Makimura, and T. Ohzuku, J. Electrochem. Soc., 154, A314 (2007).
- 6) T. Ohzuku, and Y. Makimura, Chem. Lett., 744 (2001) .
- 7) D. Caurant, N. Baffie, B. Garcia, and J.P. Pereira-Ramos, Solid State Ionics, 91, 45 (1996) .
- 8) C. Delmas, and I. Saadoune, Solid State Ionics, 53-56, 370 (1992) .
- 9) T. Ohzuku, A. Ueda, M. Nagayama, Y. Iwakoshi, and H. Komori, Electrochim. Acta, 38, 1159 (1993) .
- 10) T. Ohzuku, and A. Ueda, J. Electrochem. Soc., 141, 2972 (1994) .
- 11) Q. Zhong, A. Bonakclarpour, M. Zhang, Y, Gao, and J. R. Dahn, J. Electrochem. Soc., 144, 205 (1997).
- 12) S. Okada, S. Sawa, M. Egashira, J. Yamaki, M. Tabuchi, H. Kageyama, T. Konishi, and A. Yoshino, J. Power Sources, 97-98, 430 (2001) .
- 13) K. Amine, H. Yasuda, and M. Yamachi, Electrochem. Solid State Lett., 3, 178 (2000).
- 14) Guohua Li,*, z Hideto Azuma, and Masayuki Tohda, Electrochem. Solid State Lett., 5, A135 (2002) .
- S. C. Yin, H. Grondey, P. Strobel, M. Anne, and L. F. Nazar, J. Am. Chem. Soc., 125, 10402 (2003)
- A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, and J. B. Goodenough, J. Electrochem. Soc., 144, 1188 (1997)
- 17) K. Dokko, K. Shiraishi, and K. Kanamura, J. Electrochem. Soc., 152, A2199 (2005).
- 18) K. Dokko, S. Koizumi, K. Sharaishi, K. Kanamura, J. Power Sources, 165, 656 (2007) .
- 19) M. Winter, and J. O. Besenhard, Electrochimica Acta, 45, 31 (1999) .
- R. A. Sharma, and R. N. Seefurth, J. Electrochem. Soc., 123, 1763 (1976) .
- 21) T. D. Hatchard, and J. R. Dahn, J. Electrochem. Soc., 151, A838 (2004) .
- 22) H. Mukaibo, T. Sumi, T. Yokoshima, T. Momma, and T. Osaka, Electrochem. Solid State Lett., 6, A218 (2003) .
- 23) 木下高志,獨古薫,中野広幸,金村聖志,電気化学会 第74回大会講演要旨集,1029(2007).
- 24) K. Dokko, J. Sugaya, H. Nakano, T. Yasukawa, T. Matsue, and K. Kanamura, Electrochem. Commun., 9, 857 (2007) .
- 25) http://www.powerpaper.com/?categoryId = 10625

ウルトラバッテリーの開発 第2報

Development of Ultrabattery - 2nd Report-

門馬 大輔*1
Daisuke Monma

高田 利通*1
Toshimichi Takada

古川 淳*1
Jun Furukawa

L. T. Lam*2

N. P. Haigh*2

O. V. Lim*2

R. Louev*2

C. G. Phyland*2

D. G. Vella*2

L. H. V11*2

Abstract

Ultrabattery is a capacitor hybride battery, which combines an asymmetric capacitor and a lead-acid battery in one unit cell. We took part in ALABC project as a subcontoractor of CSIRO, produced prototype batteries for driving tests on 144V Honda Insight HEV, and conducted laboratory tests and driving tests. As for laboratory tests, Ultrabatteries had a superior charge acceptance, and had a cycle life four times longer than conventional VRLA batteries. Furthermore, as for driving tests, Ultrabatteries packs had a equivalent performance to Ni-MH packs.

1. 前回までの報告

パシタを同一セル内に組み込んだハイブリッドバ ッテリーである。ウルトラバッテリーの構成を図1 に示す。正極が二酸化鉛、負極が海綿状鉛と多孔質 カーボンからなり、正極が共有で、負極が鉛負極と キャパシタ電極が同一セル内で並列に接続した格好 となる。その結果、キャパシタ電極は鉛負極の負荷 の一部を負担することとなる1)。また、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構成で あるため、特別な電子制御回路などは必要としない。 前回の報告²⁾で、ウルトラバッテリーは2Vセ ル試験において、特に部分充電 (PSOC: Partial State of Charge) 特性や大電流充放電などで、従来 の鉛蓄電池を大幅に上回る性能をもつことから、こ れまで鉛蓄電池では適用が難しいと思われたマイル ドハイブリッド車などの次世代自動車用途や風力発 電システムの蓄電など、新たな産業用途への展開が 期待できることがわかった。

ウルトラバッテリーとは、鉛蓄電池と非対称キャ

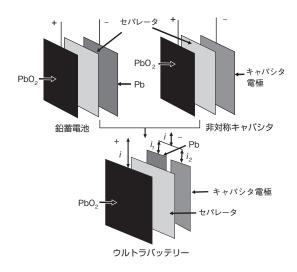


図 1 ウルトラバッテリーの構成 Fig.1 Construction of Ultrabattery

そこで本報では12Vのプロトタイプウルトラバッテリーを作製し、ラボ試験と、ハイブリッド車での実車試験を行ったので、その結果を報告する。

2. プロトタイプウルトラバッテリーの製造

CSIRO (Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization) のサブコントラクターとして ALABC (The Advanced Lead-Acid Battery Consortium) に参加し、144V-ホンダ・インサイト HEV (Hybrid Electric Vehicle) の実車評価用

^{*1} 技術開発本部 開発第1グループ

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

ウルトラバッテリーの開発 第2報

の『FTZ12-HEV プロトタイプウルトラバッテリー』を製造した。ウルトラバッテリーの外観を図2に示す。この電池は定格容量 8.5Ah の二輪サイズのVRLA(Valve Regulated Lead Acid Battery)である。



図2 プロトタイプウルトラバッテリーの外観 Fig.2 Appearance of prototype Ultrabattery

2.1 プロトタイプウルトラバッテリーの初期性能2.1.1 容量試験

製造したウルトラバッテリーを**表1**に示すような様々な電流とカットオフ電圧で放電試験を行った。放電電流と放電時間の関係は図3のような(1)式になり、Peukert 式にのることがわかった。

$$y = 11.491x^{-1.2869} \tag{1}$$

2.1.2 入力及び出力特性

入力及び出力特性試験として、FreedomCAR 試験を行った。この試験はアメリカエネルギー省とビッグ3(GM、フォード、クライスラー)の共同研究パートナーシップで、次世代自動車搭載の電池(燃料電池、Li イオン電池、Ni 水素電池など)の性能を評価する規格である。

試験は、図4のように完全放電後に満充電を行い、 充電状態(SOC)を10%下げ、1時間休止後に各放 電深度(DOD)において判定の充放電を行う。

結果を図5に示す。各SOCでの入出力時の直流抵抗を見ると、出力時でウルトラバッテリーが深いDODで若干低くなっている点以外は大きな差は見られないが、入力時ではウルトラバッテリーの直流抵抗が全体に低下していた。特にDODが10~

40%の浅い領域では大きく減少している。このことより、ウルトラバッテリーは鉛蓄電池と比べ、入力特性を大きく改善し、PSOC用途に適した特性をもつことが分かった。

表 1 放電時の電流値とカットオフ電圧 Table 1 Discharge currents and cut-off voltages

Discharge current (A)	Cut-off voltage (V)
0.1 C	10.5
0.2 C	10.5
0.33C	9.9
1 C	9.6
5 C	9.0
10 C	9.0
15 C	9.0

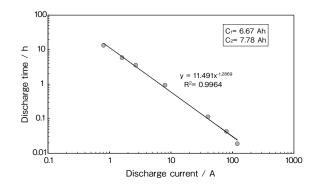


図3 放電電流と放電時間の関係 Fig.3 Relationship between discharge current and time

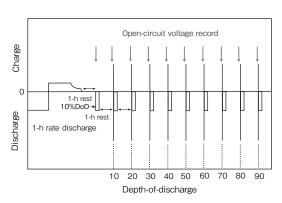


図4 FreedomCAR プロファイル Fig.4 FreedomCAR profile

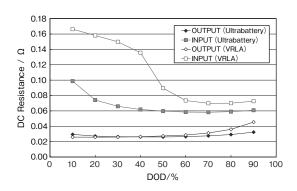


図5 入力及び出力特性 Fig.5 Relationship between DOD and dc resistance on input and output

2.2 サイクル特性について

2.2.1 42V プロファイル

マイルド - ハイブリッドの駆動条件をシミュレートした 42V プロファイルを図 6 に示す 3 。このプロファイルは、

- 1) アイドルストップ相当の 1.4CA × 60 秒の放電
- 2) エンジンスタートの 12CA × 0.5 秒の放電
- 3) 加速アシストの 6CA × 0.5 秒の放電
- 4) エンジンからの 1.4CA × 70 秒の充電
- 5) 5 秒の休止
- 6) 回生ブレーキによる 3.2CA × 5 秒の充電

からなり、1 サイクルは約 140 秒である。試験開始は満充電状態で、セルもしくはバッテリーの最低電圧が1 セル当たり 1.2V に達した時を寿命とした。試験中の雰囲気温度は 40℃で行った。

試験結果を図7に示す。VRLAは13,000サイクルで寿命になったが、ウルトラバッテリーは150,000サイクルまで経過し継続中である。このことよりウルトラバッテリーはマイルド-ハイブリッドの駆動条件でVRLAより寿命が10倍以上と著しく改善されたことがわかる。

2.2.2 EUCAR プロファイル

制動エネルギー回生機能を有する自動車の市街地 走行条件をシミュレートした EUCAR パワーアシ ストプロファイルによる寿命試験を行った。試験 条件を図 8 に示す。このプロファイルは、 $5C_2$ *A × 18 秒の放電と 19 秒の休止期間、そして回生ブレー キによる充電を模した $4.5C_2$ A × 4 秒、 $2.5C_2$ A × 8 秒、 $1C_2$ A × 54 秒の 3 段階の充電からなる 4 。 2 V セル

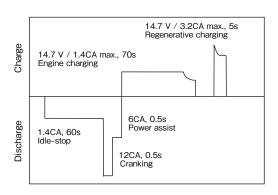


図 6 マイルド - ハイブリッドの駆動条件をシミュレート した 42V プロファイル

Fig.6 42V profile used to simulate driving conditions of mild HEV

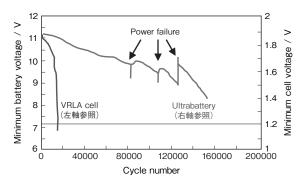


図7 VRLA とウルトラバッテリーのサイクル性能 Fig.7 Cycle performance of VRLA cell (RH y-axis) and Ultrabattery (LH y-axis) under 42V profile

または 12V バッテリーは、最初に 2 時間率電流で SOC60%に放電され、次にカットオフ電圧がセル当 たり 1.75V に達するまで 40 で行った。充電の最高電圧はセル当たり 2.45V である。

*C2:2時間率容量

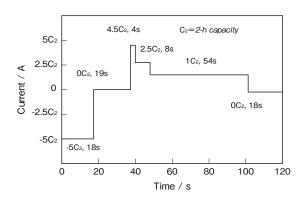


図8 EUCAR パワーアシストプロファイル Fig.8 EUCAR power-assist profile

ウルトラバッテリーの開発 第2報

2VのVRLAセル、12VのVRLA及びウルトラバッテリーの試験結果を図9に示す。2VのVRLAセルの電圧は、サイクル数とともに徐々に減少し、32,500サイクル後にセル当たり1.75Vのカットオフ値に達する。12VのVRLAは73,100サイクルで寿命となった。一方、12Vのウルトラバッテリーはまだ試験中で、194,000サイクル及び200,100サイクルと安定して経過している。

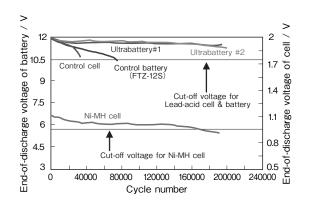


図9 EUCAR プロファイルにおけるサイクル特性 Fig.9 Cycle performance of 2V control cell, 12V control VRLA, 12V Ultrabattery and Ni-MH cell (RH y-axis) under EUCAR profile

Ni-MH セルでも同じ試験を行った。Ni-MH セルは 176,000 サイクル経過後に 0.95V のカットオフ電圧に達した。この結果は、ウルトラバッテリーのサイクル性能が 2V の VRLA セル及び 12V の VRLA電池の性能より優れ、さらに Ni-MH セルより長寿命であることを示す。

2.2.3 RHOLAB プロファイル

ミディアム-ハイブリッド車の高速走行と丘陵登坂走行条件の組み合わせをシミュレートしたRHOLABプロファイルによる寿命試験を行った。このプロファイルは英国フォアサイトビークルプログラムによって開発されたもので、容量が約8Ahのセルに対して、最大7Cの充電と、15Cの放電が行われ、放電によるDODは1サイクル当たり45%に達する過酷な試験である。図10にRHOLABプロファイルの充放電電流と容量の変化を示す。

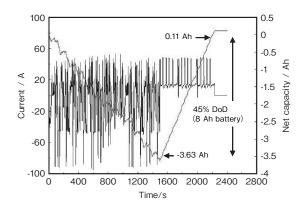


図 10 RHOLAB 試験プロファイル Fig.10 RHOLAB test profile

RHOLAB 試験の手順は、まずセルもしくはバッテリーを 5 時間率電流で SOC が 80%になるまで放電し、その後、RHOLAB プロファイルによる充放電を行い、セルもしくはバッテリーが 0V に達するまで繰り返される。試験結果を図 11 に示す。2Vの VRLA セルや 12Vの VRLA 電池が 150~ 180サイクルで寿命になる一方で、ウルトラバッテリーの 2V セルと 12V ウルトラバッテリーは、750~1,100サイクルを達成した。最も過酷と思われるRHOLAB 試験において、ウルトラバッテリーは従来の鉛蓄電池に対し 4 倍以上の寿命を有することが示された。

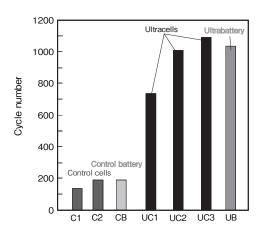


図 11 RHOLAB プロファイルによるサイクル寿命 Fig.11 Cycling performance of cells and batteries under RHOLAB profile

3. 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

3.1 ホンダ・インサイト HEV でのウルトラバッテリー の性能

プロトタイプウルトラバッテリーでホンダ・インサイト HEV のフィールド実車試験を行った。ホンダ・インサイト HEV に搭載された既存の Ni-MH パックを取り外し、シリーズで接続した 12 個のウルトラバッテリーストリングと交換した(図 12)。

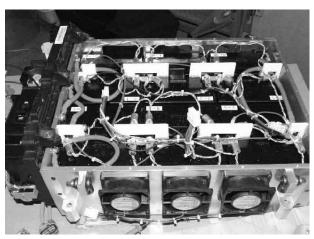


図 12 ウルトラバッテリーストリング Fig.12 Ultrabattery string

図13に、実車試験中のホンダ・インサイト HEVのGPS (Global Positioning System) による 速度変化を示す。実車走行の速度には下記のような 速度パターンを含んでいる。

- 1) 128km/h まで加速
- 約90km/hまで素早い減速の後に110km/hまでの素早い加速
- 3) 約3.8 分間 110km/h で維持
- 4) 43km/h まで減速

この 1) ~ 4) までのパターンの運転時間の合計は約7.5分である。図13の走行中のウルトラバッテリーのストリング電圧と電流の変化を、図14に示す。自動車の加速や回生充電に対応する放電電流と充電電流が-47Aと36Aであることが分かる。また、それに対応するストリング電圧はそれぞれ139V及び210Vであった。

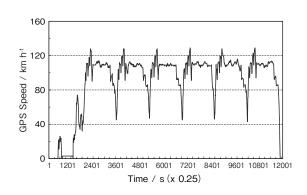


図 13 ホンダ・インサイト HEV の速度変化 Fig.13 GPS speed change of Honda Insight HEV with Ultrabattery string during endurance test drive

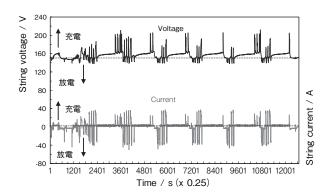


図 14 走行中のウルトラバッテリーのストリング電圧と 電流の変化

Fig.14 Changes in string voltage and current during endurance test drive

テスト走行中のバッテリー電圧の変化を**図 15** に示す。この結果より、運転中で個々のバッテリー電圧の平衡が保たれていることが分かる。

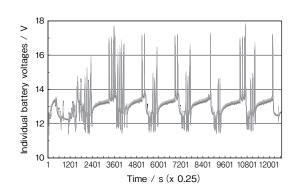


図 15 走行中のウルトラバッテリーの電圧の変化 Fig.15 Changes in individual voltages during endurance test drive of Honda Insight HEV

ウルトラバッテリーの開発 第2報

更に、テスト走行中のバッテリーの SOC の変化 を図 16 に示す。個々のバッテリーの SOC は、実 車走行の間にわずかに増加していた。これは、バッテリーが回生充電から充電を有効に受け入れたこと を示し、2.1.2 の入力特性の結果と一致する。

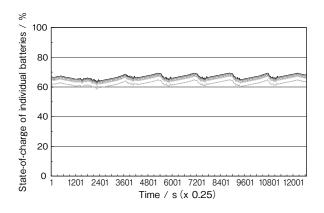


図 16 走行中のウルトラバッテリーの SOC の変化 Fig.16 Changes on SOC of individual voltages during endurance test driving of Honda Insight HEV

現在まで、ウルトラバッテリーパック搭載のホンダ・インサイト HEV のテスト走行は約 80,000km を突破しており、良好な運転を続けている。今回の

表 2 ホンダ・インサイト HEV 搭載の Ni-MH パックとウルトラバッテリーパックの燃費、CO₂ 排出及びコストの比較 Table 2 Comparison of fuel consumption, CO₂ emissions and cost between with Ni-MH and Ultrabattery during driving test of Honda Insight HEVs

Battery Fuel Consumption (litre/100km)		CO ₂ emissions (g/km)	Cost (A\$)
Ni-MH	4.06	96	2400 ★
Ultrabattery	4.16	98.8	422

[★] calculated from data given by Mr. Mark Stevenson, BCI presentation, "the role of lead and nickel in the new autmotive world". April 2007.

結果から、ウルトラバッテリーと Ni-MH セルの動力供給の HEV 間には違いがないことが示された。

3.2 経済分析

ハイブリッド車の普及は性能と同様にコストにも依存する。ハイブリッド車のコストの大部分はバッテリーによるもので、このバッテリーのコスト部分は、ハイブリッド車の寿命期間中のバッテリーの寿命によって相殺される。そこで、バッテリーの寿命までの時間を「回収期間」とし、ウルトラバッテリーと、Ni-MHバッテリー搭載のHEVの回収期間を試算し、従来の自動車と比較した。結果を表3に示す。

ガソリン価格が豪州 \$1.20/ℓの時、燃費が 12.5km/ ℓの自動車で15,000km 運転した場合、豪州\$1,440 かかる。ホンダ・インサイト HEV は、今回のフィ ールド試験で Ni-MH では 24.69km/ℓ、ウルトラバ ッテリーでは 24.04km/lであった。両方の HEV を 毎年同じ距離を運転した場合、1年当たりガソリン をそれぞれ豪州 \$ 729、豪州 \$ 749 程度使用し、豪州 \$711、豪州\$691の節約になる。従来の自動車と 比較して、Ni-MH、ウルトラバッテリーの HEV の コスト増加分(バッテリーとその他のコストを含む) を仮定するとそれぞれ豪州\$4,200、豪州\$2,222と なり、燃費からの回収期間の単純計算は Ni-MH で 約5.9年、ウルトラバッテリーで約3.2年となる。 この試算からも、ウルトラバッテリーは HEV の価 格に対し、著しいコスト削減効果をもたらすもので あるといえる。

表 3 ウルトラバッテリーまたは Ni-MH バッテリーで動力を供給する HEV の回収期間

Table 3 Payback time of Honda Insight HEVs powered by Ni-MH or Ultrabattery

by it will be disabletory				
Incremental costs	Honda insight HEV with	Honda insight HEV with		
incremental costs	Ni-MH battery	Ultrabattery		
Battery (A\$)	2,400	422		
Other (A\$)	1,800	1, 800		
Annual fuel savings (A\$)	711	691		
Payback (years)	5.9	3.2		

4. まとめ

プロトタイプウルトラバッテリーのラボ評価とフィールド実車試験評価の結果を次に示す。

- (1) プロトタイプウルトラバッテリーは、初期性能 試験から VRLA と同等もしくはそれ以上の性 能を示す。特に入力及び出力特性では、PSOC 用途に適した特性を有することが分かった。
- (2) プロトタイプウルトラバッテリーは PSOC 条件のサイクル特性を向上させる。特にミディアム ハイブリッド車をシミュレーションした EUCAR パワーアシストプロファイルや RHOLAB プロファイルでのサイクル性能は、VRLA と比較し 4 倍以上の寿命を示した。
- (3) ホンダ・インサイト HEV のフィールド実車試験で、ウルトラバッテリーは、回生ブレーキからの充電において非常によい受入性を示した。
- (4) ホンダ・インサイト実車走行において、ウルトラバッテリーは Ni-MH と同等性能であったが、わずかに高い燃費(UB:4.16ℓ/100km、Ni-MH:4.06ℓ/100km)と、CO₂排出(UB:98.8g/km、Ni-MH:96g/km)を示した。
- (5) ウルトラバッテリーパックは、コストにおいて Ni-MH パックのわずか 18%程度であり、HEV の価格削減に有効であり、燃費からの回収期間 でも Ni-MH の 5.9 年に対しウルトラバッテリーは 3.2 年と、半分になる試算結果であった。

参考文献

- 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) T. Noda, K. Hata, K. Yamanaka, M. Tsubota, Paper Presented at the Ninth Asian Battery Conference, Bali, Indonesia, September, 2001.
- 4) F. Trinidad, C. Gimeno, J. Gutierrez, R. Ruiz, J. Valenciano, J. Power Sources, 116, 128 (2003).

正極格子用 Ba 添加 Pb-Ca-Sn 合金の時効硬化挙動

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

古川 淳*1
Jun Furukawa

安野 拓也*2 Takuya Yasuno

Abstract

The authors have previously reported that the C21 alloy --a Ba-added Pb-Ca-Sn alloy that our Company has developed-- has a metallographic structure, in which fine precipitates having the alloy composition disperse in the matrix solid solution, thereby impeding the movement of dislocations as well as exhibiting superior resistance against corrosion and grid growth. In this report, the natural and artificial aging behavior of the Ba-added Pb-Ca-Sn alloy has been studied. It has been found that formation of precursor that is equivalent to the cluster and the GP zone known in the Al-based alloys is indispensable for generation of the precipitates. In addition, the effectiveness of two-step aging treatment consisting of natural and artificial aging has been confirmed. It has also been confirmed that this two-step aging treatment does not affect the corrosion resistance of the alloy.

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て電池が寿命を迎えるま で水を補充することはほとんど不要となった¹⁾。一 方、正極格子合金はエンジンルーム内の高温環境下 で過充電に曝されるため、高い耐食性が求められ た。これに加え、Pb-Ca 系合金で特有の格子腐食に 起因する格子のグロスを抑制するため、機械的強度 を高めることも試みられてきた。このように、耐食 性と機械的強度を両立させるため、例えば、Pb-Ca-Sn 合金では Ca や Sn の添加量の最適化が試みられ た²⁾。また、海外では Ag 添加 Pb-Ca-Sn 合金が実 用化され、一定の成果を挙げている2)3)。更に、当 社が開発実用化した "C21 合金" (Ba 添加 Pb-Ca-Sn合金)はこれを上回る世界最高レベルの耐食性 と耐グロス性を実現、商品化されて好評を博して いる4)~7)。また、TEMによる微細組織観察から、 C21 合金の強化機構の一部を明らかにした⁸⁾。

このような合金改良の取り組みと並行して、

Pb-Ca 合金や Pb-Ca-Sn 合金の時効挙動に関する様々な研究が行われている。Chen らは Pb-Ca-Sn 合金の時効硬化挙動を、電池製造工程における加熱条件と関係付けて検討した⁹⁾。Tsubakino らは Pb-Ca 合金及び Pb-Ca-Sn 合金の析出を微細組織観察や抵抗測定により検討している ^{10) 11)}。Maitre らも同様に Pb-Ca-Sn 合金の時効過程における析出硬化挙動を微細組織観察やその場抵抗測定で検討している ^{12) 13)}。これらの研究は、Pb-Ca 系合金で伝統的に議論されている連続析出や不連続析出過程と関係付けられている。

一方、わずかではあるが、これらの議論に加えて、A1 基合金で知られている析出機構との類似性を示唆する報告がある。Chen らは、時効硬化挙動と析出物の微細組織観察から G.P.(Guinier-Preston)ゾーンの形成を示唆している 14 。 Tsubakino らは二段硬化挙動から準安定相析出物の存在を示唆している $^{15)}$ $^{16)}$ 。また、Maitre らは 363K でのプレ時効は、その後の 298K 又は 313K で時効を行った場合の硬さを改善する効果があるとしている $^{17)}$ 。

これらの報告を含め、人工時効は時効硬化を促進 することが知られているが、それに先立つ自然時効 の影響を報告した例は見当たらない。

そこで、本報では、C21 合金の過飽和固溶体の自

^{*1} 技術開発本部 開発第1グループ

^{*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

然時効とそれに続く人工時効による時効硬化挙動を 調査し、析出硬化には、自然時効中に Al 基合金で 知られるクラスターや G.P. ゾーンに相当する前駆 体の生成が深く関与することを見出し、二段時効処 理の有効性を確認したので報告する。

2. 実験

2.1 合金試料

本検討では、C21 合金(Ba 添加 Pb-Ca-Sn 合金)を用いた。合金試料はステンレス製るつぼを用いて大気中 773K で溶解後、423K に加熱した鉄製鋳型を用いて L:200mm × W:15mm × T:1.5mm の短冊状に鋳造した。

2.2 溶体化処理

鋳造で得た合金試料は、偏析あるいは析出物が生成していることが予想されるため、溶体化処理を行った。溶体化処理条件は、示差走査熱量測定と光学顕微鏡による微細組織観察から最適化し、保持温度553K、保持時間30分とした。なお、溶体化処理を行った合金試料は、氷水中で急冷し、冷凍保存した。

2.3 時効処理

時効硬化曲線を得るため、合金試料に時効処理を行った。時効処理は、自然時効のみ、人工時効のみ、そして自然時効後に人工時効を行う二段時効の三通りとした。自然時効は一定温度を維持するため293Kの水中で行った。また、人工時効は373Kのオイルバス中で15分から50時間保持することで行い、特定時間ごとに硬さ測定を行った。

2.4 硬さ測定

合金試料の硬さ測定は、マイクロビッカース硬さ試験機を用いて行った。測定条件は、荷重 50gf、保持時間 30 秒とした。

2.5 腐食試験

時効処理を行った合金試料の腐食試験を行い、時 効処理が耐食性に及ぼす影響を調べた。合金試料 を切断加工して得たL:70mm×W:15mm×T: 1.5mmの短冊状試験片をエタノール洗浄して試料 電極とした。この電極を333K、比重1.28の硫酸水 溶液中に浸漬した状態で720時間の定電位腐食試験 を実施した。対極には純鉛板(純度99.99wt.%)を、 参照極には Hg/Hg₂SO₄ 電極を、電源にはポテンショガルバノスタット(北斗電工製, HA-151)を用い、設定電位は参照極に対して 1350mV とした。試験終了後に腐食生成物をアルカリ性マンニット液で溶解、除去して腐食に伴う質量変化を計測した。

3. 結果及び考察

3.1 試験片の熱分析と微細組織観察

合金試料の示差走査熱量測定結果を図1に示す。 602K付近から溶解による吸熱ピークが観察された。 また、550K付近には発熱反応と吸熱反応が見られ、 偏析物と析出物の固溶のピークと考えられる。

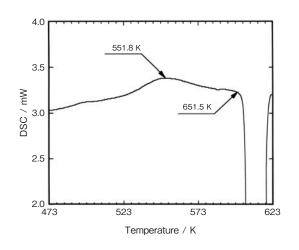


図 1 合金試料の熱分析結果 Fig.1 Result of thermal analysis

次に、鋳造したままの合金試料と溶体化処理を行った合金試料の光学顕微鏡による微細組織観察結果をそれぞれ図2と図3に示す。図2の鋳造したままの試験片は、結晶粒内にデンドライト組織が見られ、典型的な鋳造組織を呈していた。一方、図3の溶体化処理を行った試験片は、デンドライト組織が観察できなくなり、示差走査熱量測定からも550 K付近で固溶と思われる吸熱反応が見られることから、組織はほぼ均質化されたと考えられる。

3.2 自然時効処理による時効硬化挙動

先ず、Pb-Ca-Sn-Ba 合金の自然時効による時効 硬化曲線を図 4 に示す。これまでに知られている Pb-Ca や Pb-Ca-Sn 合金と同様、自然時効により機

正極格子用 Ba 添加 Pb-Ca-Sn 合金の時効硬化挙動

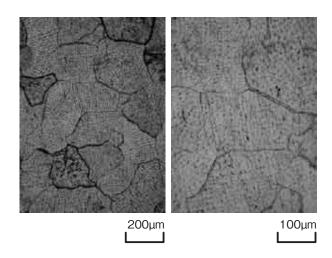


図 2 鋳造したままの合金試料の微細組織 Fig.2 Microstructure of as-cast alloy sample

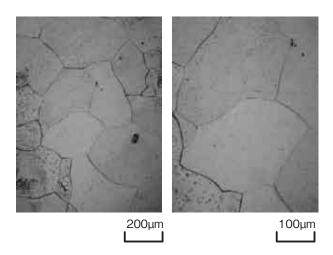


図3 溶体化処理した合金試料の微細組織 Fig.3 Microstructure of solution heat treatment alloy sample

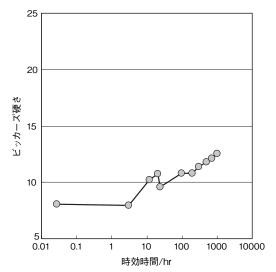


図 4 自然時効による時効硬化曲線 Fig.4 Age hardening curve for natural aging at 293K

械的強度が向上し、溶体化処理直後のHV8から1000時間でHV13に上昇した。しかし、硬さはまだ増加の途上であり、平衡状態には至っていない。これは、溶体化処理によって偏析や亜粒界のような析出サイトが消失したため、析出による硬化が遅くなったものと考えられる。

3.3 二段時効による時効硬化挙動

3.3.1 自然時効を施さない人工時効処理による時効 硬化挙動

自然時効と人工時効の組み合わせによる、二段時 効処理効果を時効硬化挙動から確認するため、こ こでは先ず自然時効を経ずに人工時効処理のみを 行い、その時の時効硬化挙動を調べた。結果を図 5 に示す。この場合の硬さのピークは 5 時間目におい て HV11.5 と硬さの上昇はわずかであり、自然時効 を 10 時間から 100 時間行った場合に得られた値と 同程度であった。このように、自然時効を行わない 場合は、人工時効による効果がほとんど見られない ことが分かった。

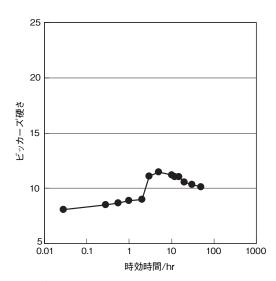


図 5 自然時効を施さない 373K の人工時効処理による 時効硬化曲線

Fig.5 Age hardening curve for artificial aging at 373K without pre-natural aging

3.3.2 自然時効を施した人工時効処理(二段時効) による時効硬化挙動

次に、自然時効処理を3時間から48時間の範囲で変化させ、自然時効の処理時間がその後の人工

時効による時効硬化挙動に及ぼす影響を調べた。結果を図6に示す。また、比較のため自然時効を施さず人工時効のみを行った場合の時効硬化挙動も示した。自然時効の処理時間が3時間から48時間のいずれの場合も、自然時効を行わない場合よりも高い硬さのピークを示した。特に自然時効の処理時間が12時間から48時間の場合は、その後の人工時効処理10時間付近でHV20程度の硬さのピークを示した。しかし、自然時効処理が3時間の場合は、15時間付近でHV16程度の硬さのピークを示した12時間から48時間の自然時効処理を行った場合と比較して低い値となった。

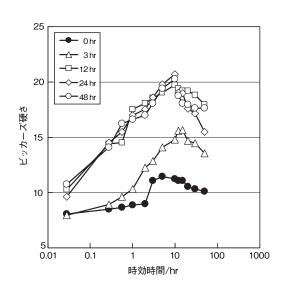


図 6 処理時間を変化させて自然時効を施した後の人工 時効処理による時効硬化曲線

Fig.6 Age hardening curves for artificial aging at 373K after natural aging with various treatment times

以上のように、人工時効に先立つ自然時効の有無や処理時間が、その後の人工時効における時効硬化挙動に影響を及ぼすことが明らかとなった。このような二段時効現象は、Al基合金では良く知られているが、Pb-Ca系合金での報告はわずかである。また、Al基合金における析出過程では、過飽和固溶体中の過飽和溶質原子が、クラスター、G.P. ゾーン、中間相析出物を経て、安定相析出物になるとされ、これらが機械的特性の向上に寄与するとしている。しかし、二段時効では低温での時効処理で形成されたクラスターやG.P. ゾーンがその後の高温時効処

理に対して有効に作用する場合とそうでない場合があるとされる ¹⁸⁾。従って、C21 合金では、A1 基合金と同様に、過飽和固溶体の自然時効でクラスターや G.P. ゾーンが形成されるとともに、これらを核として、その後の人工時効において中間相や安定相である析出物が生成し、二段時効が有効に作用するものと考えられる。

なお、本報では Ba 添加 Pb-Ca-Sn 合金について 述べたが、Ba を含まない Pb-Ca-Sn 合金においても 同様の結果が得られている。

3.4 時効処理が耐食性に及ぼす影響

人工時効前の自然時効時間を時効なしから 48 時間の間で変化させた後、人工時効を施した場合の腐食量を測定した。結果を図7に示す。人工時効前の自然時効は時間に関係なく、腐食量はほぼ同等の低い値を示し、二段時効処理が耐食性に影響を与えないことが分かった。

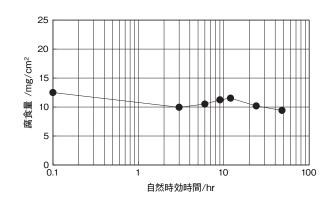


図 7 時効処理と耐食性の関係 Fig.7 Relationship between aging and corrosion resistance

4. まとめ

C21 合金の時効硬化挙動を調べ、以下の知見を得た。

- (1) C21 合金は、人工時効に先立つ自然時効の有無 や処理時間が、その後の人工時効における時効 硬化挙動に影響を及ぼすことを見出した。
- (2) この現象は、AI 基合金で知られる二段時効と 同様、過飽和固溶体の自然時効でクラスターや G.P. ゾーンが形成され、これらが人工時効にお

正極格子用 Ba 添加 Pb-Ca-Sn 合金の時効硬化挙動

- ける中間相や安定相である析出物の核として有 効に作用したと考えられる。
- (3) 人工時効の前に行う自然時効の時間は耐食性に 影響を及ぼさない。

引き続き、C21 合金における析出物の成長過程の解明を行うとともに、C21 合金の更なる改善に努めて行く所存である。

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) R. David Prengaman, J. Power Sources, 95, 224 (2001)
- 3) S. Fouache, A. Chabrol, G. Fossati, M. Bassini, M. J. Sainz, L. Atkins, J. Power Sources, 78, 12 (1999)
- 4) 根兵靖之、尾崎正則、本間徳則、古川淳、新妻滋、FB テクニカルニュース、No.59、8 (2003)
- 5) Jun Furukawa, Yasuyuki Nehyo, Shoji Shiga, J. Power Sources, 133, 25 (2004)
- 6) Jun Furukawa, Shuhei Takeshima, Masanori Ozaki, Shoji Shiga, 4th Advanced Automotive Battery Conf., June 3, 2004, San Francisco
- Jun Furukawa, Yasuyuki Nehyo, Masanori Ozaki, Shuhei Takeshima, Shoji Shiga, 4th Int. Lead Battery Fair, June 11, 2004, Beijing
- 8) 古川淳、安野拓也、FB テクニカルニュース、No.60、 3 (2004)
- Z.W. Chen, J. B. See, W. F. Gillian, D. M. Rice, J. Power Sources, 42, 35 (1993)
- 10) H. Tsubakino, A. Yamamoto, R. Nozato, Materials Characterization, 30, 217 (1993)
- H. Tsubakino, M. Tagami, S. Ioku, A. Yamamoto, Metallurgical and Materials Transactions A, 27A, 1675 (1996)
- 12) A. Maitre, G. Bourguignon, J. M. Fiorani, J. Steinmetz, J. Ghanbaja, P. Lailler, Materials Science and Engineering A340, 103 (2003)
- 13) M. Dehmas, A. Maitre, J. B. Richir, P. Archambault, J. Power Sources, 159, 721 (2006)
- 14) L. Muras, P. R. Munroe, S. Blairs, P. Krauklis, Z. W. Chen, J. B. See, J. Power Sources, 55, 119 (1995)
- H. Tsubakino, R. Nozato, Y. Satoh, Z. Metallkde.,
 81, 290 (1990)
- 16) H. Tsubakino, R. Nozato, A. Yamamoto, Z. Metallkd., 84, 1 (1993)

- 17) A. Maitre, G. Bourguignon, J. M. Fiorani, J. Ghanbaja, J. Steinmetz, Materials Science and Engineering A358, 233 (2003)
- 18) 幸田成康監修、合金の析出 第2刷、丸善、237 (1976)

タクシー用カルシウムタイプ鉛蓄電池の開発

Development of Calcium Type Lead-Acid Battery for Taxi

竹島 修平*1 清水 博文 *1 小浦方 智樹 *1 緑川 淳 *1 大内 久士*2 Shuuhei Takeshima Hirofumi Shimizu Tomoki Kourakata Kiyoshi Midorikawa Hisashi Oouchi

Abstract

Furukawa Battery released in 1991 a hybrid battery for exclusively used taxis "TCH-5", thereby acquiring a favorable reputation. In recent years, however, as the actual driving time for taxis is shortening compared with previous results, there is a need for taxi batteries of high durability in high-temperature environments. Accordingly, we have conducted investigation by dismantling of service life-expired batteries, aiming at improvement of high-temperature life and minimization of electrolyte decrease, eventually succeeding in developing a new Calcium type battery that uses highly-corrosion resistant C21 alloy for its positive grid. Through constant-voltage over-charging life evaluation tests at 75°C, it has been confirmed that the battery developed here has a service life that is 1.5 times longer than that of conventional batteries, and that the electrolyte decrease is reduced approximately 1/4.

1. はじめに

タクシー車は走行形態が一般オーナー車と異なるため、現在、国内の電池メーカー各社からタクシー専用電池が発売されている。弊社はLYDENシリーズの集配車用電池に引き続き、タクシー専用電池としてTCH-5を1991年に他社に先駆けて発売した1)。発売当初から市場において好評を得てきたが、近年、実走行時間が短くなるパターンに変化してきた。これに伴い、タクシー用電池はより高温耐久性が要求されるようになってきた。

本報では、より高温環境下での使用に耐え、電池 設計の最適化・軽量化による資源の節減に配慮した タクシー専用電池を開発したので報告する²⁾。

2. 搭載環境

横浜市内のタクシー車搭載電池の12月から7月までの表面温度の変化例を図1に示す。測定は遮熱カバーを外して行われた。最低温度が5℃、最高温度が72℃であった。冬季でも電池温度が下がらないのは、夜間に走行し、エンジンの長時間停止が入庫して朝出庫するまでの数時間のみであることによる。

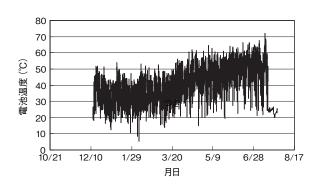


図 1 電池温度変化 Fig.1 Change of battery temperature

都市においては昼夜運行される使用条件では、夜間のエンジン停止時間が短く、冬季でも電池温度が下がらないことから、タクシー用電池は高温での耐久性が必要である。更に、走行距離の長短、渋滞の有無、客待ち停車時間の長短などの影響を受け、温度条件は様々である。特に、走行距離については、TCH-5の開発当初に比べ明らかに短くなり、客待ちの停車時間が増えることにより、エンジンルーム内は高温になり、電池環境温度は厳しくなっている。

電装負荷の面では、近年、ほとんどの車両でGPSを搭載したナビシステムを装着するようになってきて負荷が増えてきている。更に、昼間も前照灯を点灯する"デイライト"を実施している車両が増えているが、弊社の実走行試験データからは、"デ

^{*1} 技術開発本部

^{*2} 自動車電池事業部 技術部

タクシー用カルシウムタイプ鉛蓄電池の開発

イライト"走行しても、電池からの持ち出しはない ことが確認されている。基本的には電装負荷が増大 しているが、過充電傾向にある。

3. 従来品の実用寿命と寿命モード

TCH-5 は使用パターン、保守パターンによって寿 命ばらつきが生じている。横浜市内の大手タクシー 会社で遮蔽熱カバーなしで実車試験を行った時のコ ンダクタンス CCA(米国 Midtronics 社製のテスタ ーで表示される値で、-18℃で放電して求める Cold Cranking Ampere の CCA と区別するために呼んで いる。以降、M-CCAと称す)の変化例を図2に示 す。M-CCA は特定周波数のパルス放電を行って電 池のコンダクタンスを測定して得られる。コンダク タンスは電流の流れやすさを示す値(単位 Siemens、 AC インピーダンスの逆数の実数部)である。コン ダクタンスが換算されて表示される M-CCA 値が大 きくなるほど、内部抵抗が小さいことを示す。また、 M-CCA は、BCI (Battery Council International) のサービスマニュアルにおいて交換の目安で使用さ れる 1/2CCA 負荷放電と相関があることが確認され ている。TCH-5の初期 M-CCA 値は約550であるが、 実用に伴い極板が劣化し、約1~2年で寿命の目安 となる 300 前後に低下している。

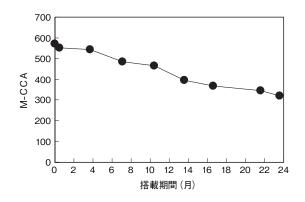


図 2 TCH-5 実車時の M-CCA 推移 Fig.2 Conductance CCA change of TCH-5 during taxi testing

また、約2年間走行し、寿命になり回収した TCH-5の正極板外観写真を図3に、劣化モードの 調査結果を図4に示す。



図3 2 年走行後の TCH-5 の正極板外観 Fig.3 Positive plate appearance of TCH-5 after 2 years on taxi testing

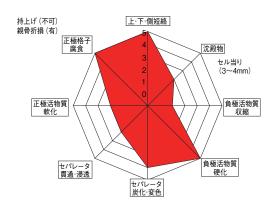


図 4 2 年走行後の TCH-5 の劣化モード Fig.4 Result of tear down after 2 years on taxi testing

正極板は格子腐食が著しく、伸びが大きいが、活物質の軟化は小さく、放電深度が浅い状態で使用されていると推定する。負極板において収縮は見られず、硬化傾向であることから、正極格子腐食が主たる劣化モードと考えられる。

TCH-5はハイブリッドタイプで、正負極板ともに Pb-Sb系合金格子を用いたタイプより、負極板に Pb-Ca系合金格子を用いて減液特性は優れている。しかし、正極格子合金中の Sb の影響により、寿命末期には減液が大きくなりやすく、補水が十分にされない場合は、電解液比重が上がり、電池温度上昇と重なり、格子腐食が促進することが回収品調査で明らかになっている。長期搭載品では正極格子が伸びて、短絡する事例も見られる。また、

TCH-5の改善点を更に明確にするため、耐久性、 減液性に及ぼす電池温度の影響について、60℃と 75℃の定電圧過充電寿命試験で評価した。試験条件 を次に示す。

· 試験温度: 75℃ (水槽)

· 充電条件: 14.4V (MAX10A) × 110Hr

·休 止:56Hr~58Hr 開路放置

· 容量確認: 300A × 30 秒間

·寿命判定:30秒目電圧 7.2V以下

M-CCA 300 以下

定電圧過充電寿命試験時の30秒目電圧変化とM-CCA変化を図5、図6に示す。75℃の寿命は60℃と比べ60%程度と短く、減液量は10サイクル目で約40%増加した。寿命、減液データから高温使用において改善が必要であることを確認した。

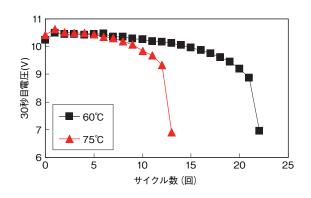


図 5 30 秒目電圧推移 Fig.5 Cycle change of 30 sec voltage

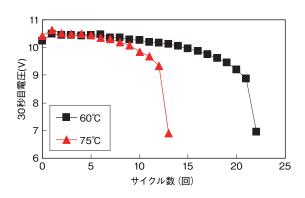


図 6 M-CCA 推移 Fig.6 Cycle change of conductance CCA

4. 開発電池の設計コンセプトと検討結果

本開発品はTCH-5の高温耐久性と減液特性を改善するために、オーナー車用電池で実績のあるPb-Ca系のC21合金を正極格子に採用した³⁾。表1に目的と手段を示す。また、各要素に対する検討結果を次に示す。

表 1 設計コンセプト Table 1 Concept of design

目的	手 段		
正極格子の耐食性向上 (長寿命化)	C21 合金の採用 電解液比重の低減 電解液量のアップ 高密度活物質による被覆 格子界面の密着性向上		
減液量低減(補水頻度低減)	正・負極 Ca 極板の採用		
良好な充電受入性、 信頼性の確保	低抵抗 PE 袋セパレータの採用		
質量の低減	極板仕様の最適化 正極格子の軽量化 構成枚数の最適化		

4.1 正極格子の耐食性向上検討

4.1.1 C21 合金格子と高活物質密度の検討

B24 サイズにおける当社の標準 Ca 合金タイプと C21 合金タイプのタクシー実車寿命比較を図7に示す。平均走行距離で約1.7倍、走行期間で約1.9倍 と寿命アップし、高温ベンチ寿命評価と同様に C21 合金の耐久性改善効果が確認された。

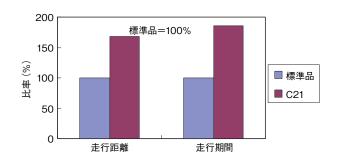


図7 正極合金種間のタクシー実車寿命比較 Fig.7 Life comparison between positive alloys on taxi testing

更に、格子耐食性の低下を抑制するために、高密 度活物質を用いて格子を被覆し、同時に格子界面の 密着性を高めた極板を採用した。C21 格子合金と高

タクシー用カルシウムタイプ鉛蓄電池の開発

密度ペーストを組み合わせた正極板で組立てられたオーナー車用電池のタクシー実車試験時の M-CCA の推移を図8に、22ヶ月走行後の正極板外観を図9に示す。TCH-5と構成枚数、電解液量、液比重等異なるが、正極板は本開発品に採用した極板と同一仕様であり、約18ヶ月以上の耐久性が確認されている。解体調査の結果、C21合金格子の伸びが小さくかつ活物質の軟化が小さいことが認められ、正極 Ca 極板の採用によって軟化抑制を可能とすることができ、高密度化は有効であることが確認できた。

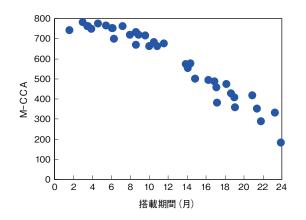


図8 C21 極板電池の M-CCA 推移 Fig.8 Conductance CCA change of a battery with C21 positive plate during taxi testing

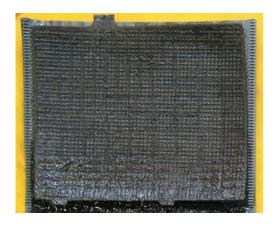


図9 22ヶ月搭載後の C21 合金格子正極板 Fig.9 C21 positive plate after 22 months taxi testing

4.1.2 電解液比重と液量の適正化検討

電解液比重は、高くなると格子耐食性が低下し、 正極活物質が軟化しやすくなるので、液量アップと 合わせ、安定して使用されるように比重を低減した。 Pb-Ca-Sn 合金格子は電解液比重が低い 1.05 以下で著しく腐食し、比重の高い領域では、一般に高くなるほど腐食量は増大する。比重 1.26 と 1.28 の差異について、2 種類の正極板を用いて 75℃、定電圧過充電寿命評価を行った。試験結果を図 10 に示す。寿命回数において、比重 1.26 は 1.28 に比較して約 1.3 ~ 1.5 倍寿命が伸び、比重低減効果を確認した。

タクシー車用途においては長時間の走行により過 充電になり電解液が減液しやすいことから、高比重 にせず、安定した比重で使用することが重要である。 そのため、出力特性を確保しながら、できる限り電 解液量を多くする設計とした。

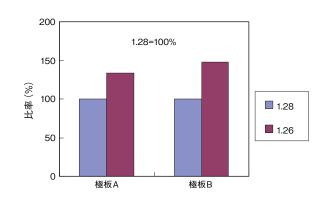


図 10 電解液比重の寿命に及ぼす影響 Fig.10 Effect of specific gravity of electrolyte for battery life on taxi testing

4.2 減液量低減検討

高温下での使用において、充電を速やかに入れながら、負極活物質の劣化を抑制、良好な定電圧充電特性を維持し、過充電させないことを負極板には求められる。連続鋳造極板はこれまでの実績においてタクシー用としても十分な特性を示している。減液量低減策として、上記正極板の材質変更と共に、良好な耐久性を示し実績のあるPb-Ca-Sn系合金格子の連続鋳造極板を採用した。

4.3 電池構成

TCH-5で用いていたガラスマット付きセパレータから、現在、オーナー車用 Ca 電池で主流になっている PE 袋セパレータに変更し、内部抵抗を下げ、良好な充電受入性を確保した。正極板格子は高耐食性 C21 合金の使用により軽量格子の採用が可能と

なった。正極軽量格子の採用と低抵抗 PE 袋セパレータ、Ca 極板採用によって出力性能が改善されたので、極板枚数の低減が可能となった。

5. 開発品の諸元と仕様

開発品 LT-D26 の諸元を表2に、仕様変更比較を表3に示す。液口栓は、内側にフィルターを備えた防爆栓に変更し安全性を高めた。

表 2 開発品(LT-D26)の諸元 Table 2 Specification of LT-D26

rabio 2 Opcomoditor of E1 B20			
項目		内容	
	長さ	257	
外形寸法(mm)	幅	170	
	高さ	225	
質量(約 kg)		16.5	
5 時間率容量(Ah)		52	
コールドクランキング電流(CCA)(A)		450	

表 3 LT-D26 と TCH-5 の仕様比較 Table 3 Comparison of design

		TCH-5	LT-D26
極板枚数(セ	ル当り)	+6/-7	+6/-6
格子合金 正極		Pb-Sb 系合金	Pb-Ca 系合金 (C21 合金)
	負極	Pb-Ca 系合金	Pb-Ca 系合金
+活物質密度		標準	追
セパレータ		ガラスマット付き	PE 袋
電解液比重		1.28/20℃	1.26/20℃
電解液量			TCH-5 比增量
液口栓		通常タイプ	防爆タイプ

6. 開発品の評価試験結果

6.1 75℃、定電圧過充電寿命特性

75℃、定電圧過充電寿命試験時の容量確認 30 秒目電圧変化を図 11 に、M-CCA 変化を図 12、減液量変化を図 13 に示す。

開発品はTCH-5と比較して、約1.5倍寿命が伸び、 試験期間中は高いM-CCAを維持した。保守点検 時の補水作業に関係する減液量はTCH-5の約1/4 以下、寿命末期では約1/5以下であり、補水頻度の 低減が可能となることが裏付けられた。

6.2 実車搭載試験

温度環境条件の厳しい8月の気温の高い日に横浜 市内でタクシー車両に電池挙動解析専用データロガ ーと温度記録計を装着し、稼動時と非稼動時の電流・電圧・充放電電気量・電池温度変化を調査した。データロガーは負極端子とボディー間に入れて接続された。図 14 に朝 7 時から 48 時間の温度測定例を示す。最も高温になるエンジン側 1 セル目短側面の最高温度は 72℃まで上がっている。

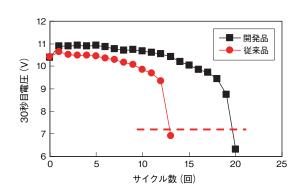


図 11 30 秒目電圧推移 Fig.11 Cycle change of 30 sec voltage

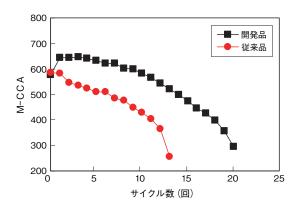


図 12 M-CCA 推移 Fig.12 Cycle change of conductance CCA

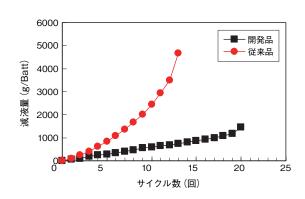


図 13 液量の推移 Fig.13 Change of water loss

タクシー用カルシウムタイプ鉛蓄電池の開発

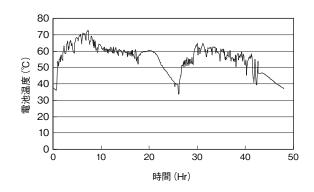


図 14 夏季における電池温度変化例 Fig.14 Change of battery temperature in Summer

開発品の昼間走行時の端子電圧・電流変化例を図 15 に示す。図に示されている 5 時間の電池平均温度は約 66℃、平均端子電圧・電流は 13.48V、0.12A であった。同じく夏季の朝 7 時から翌々日の7時までの 48 時間の累積電気量変化と電圧変化例を図 16 に示す。入庫後のエンジン停止時の補機による放電があるが、累積充電電気量変化から過充電サイドになっていることが分かる。約 1 週間の連続測定により、過充電電気量を把握することができ、ベンチ評価として行った寿命試験の総過充電電気量を比較し、実車搭載時の耐久性についての検証ができた。図 17 に専用データロガーと温度記録計の装着状態を示す。

開発品の実車試験時の M-CCA 推移の推定ラインを図 18 に示す。開発品とおおよそ同一仕様の電池の 12ヶ月経過後の M-CCA は 500 以上を示し十

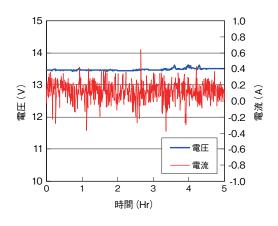


図 15 実走時の端子電圧・電流変化例 Fig.15 Change of voltage and current during driving

分な性能を維持していることから、図 18 で示される推移で使用されるものと推測する。

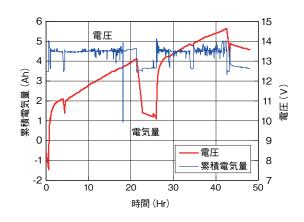


図 16 累積電気量と端子電圧変化 Fig.16 Change of accumulated Ah and voltage



図 17 計測機器の装着状態 Fig.17 Installed recorders on Taxi car

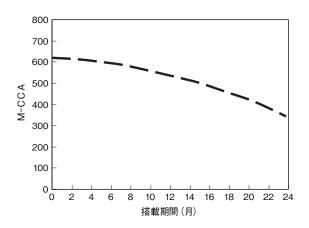


図 18 LT-D26 の M-CCA の推定ライン Fig.18 Estimate line of conductance CCA for LT-D26 during driving

7. まとめ

タクシー用電池として高温耐久性に優れた LT-D26を開発し、次に示すように長寿命及び減液 量低減の効果があり、タクシー用として有効である ことが確認された。

- ・75℃、定電圧過充電寿命試験にて高温耐久性評価 を行い、開発品は従来品と比較して、約1.5倍の 長寿命となり、減液量は約1/4以下であった。
- ・夏季実車時の過充電電気量とベンチ寿命評価時の 過充電電気量の検討から、開発品は18ヶ月以上 の十分な寿命特性をもつことが期待される。
- ・ベンチ寿命評価時及びタクシー実車搭載時の M-CCAの推移から、実車時のM-CCAを測定す ることで電池の劣化状態を推定することが可能と 考える。

8. 謝辞

実車試験のデータ採取にご協力をいただきました、平和交通株式会社整備課の皆様に深く感謝致します。

(参考文献)

- 1) 町田一幸、緒方有二、清水博文, FB テクニカルニュース, № 39、1 (1991)
- 2) 竹島修平, FB テクニカルニュース, No. 57、3 (2001)
- 3) 根兵靖之、尾崎正則、本間徳則、古川 淳、新妻 滋, FB テクニカルニュース, № 59、8 (2003)

50kW 蓄電システムの運用・評価

Construction and Operation of 50kW Electric Power Storage System

手塚 渉*l Wataru Tezuka 野口 博正*1
Hiromasa Noguchi

上村 智信*2

籔本 俊昭*1 Toshiaki Yabumoto

Abstract

50kW electric power storage system was constructed, along with high efficiency bi-directional inverter, incorporating 156 units of VRLA (Valve- Regulated Lead-Acid) battery which were developed for and demonstrated as long-life deep-cycle-use battery. The contract quantity of electric power was reduced by operating this system in a typical cycle mode and peak-cut mode.

1. はじめに

近年、エネルギーの需要増加にともなう CO2 排 出による温暖化などの環境問題が深刻化している。 1997年の第3回気候変動枠組条約締結国会議での 合意により、日本国内では2012年までに1990年度 の CO₂ 排出量と比較して約 6%の削減を目標として いる。このためには石油に代わる代替燃料利用、燃 料電池や風力などの新エネルギー利用、需要の少な い夜間電力を有効利用する電力平準化などによる環 境とエネルギーの調和が必要になる。そのなかでも、 蓄電システムによる電力平準化は、既存技術の応用 によって対応できることから、すでに工場などへの 導入が進んでいる。**図1**に示すように、電力需要 の少ない夜間電力を蓄電池へ貯蔵し、需要の多い昼 間の電力使用を蓄電システムによって補えることか ら、CO2削減効果が期待できる。また、システム導 入により使用電力量が契約電力量範囲を超えた際に 発生するデマンドピークを解消(以下、ピークカッ ト) させ、基本料金の低減が可能になることから経 済的な効果も期待できる。

蓄電システムには、従来通信機器のバックアップなどに使用されるフロートユース用鉛蓄電池を使用すると、短寿命となっていた。当社では、深い充放電を繰り返すサイクルユース用として、長寿命の制御弁式鉛

蓄電池 FC-50 (50Ah-12V) の開発を進め、**図2**に示すように5,000 サイクル以上の寿命を確認している。

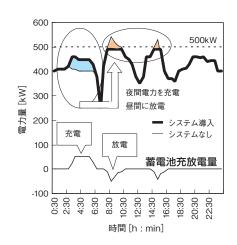


図 1 電力平準化概念図 Fig.1 Schematic of Electric-load Leveling

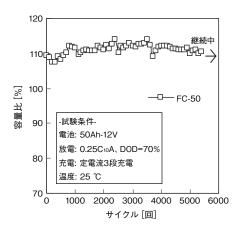


図 2 開発電池のサイクル経過 Fig.2 Cycle Endurance Test Progress of Development Battery

^{*1} 技術開発本部

^{*2} 設備部

この長寿命サイクルユース用制御弁式鉛蓄電池を展開した蓄電システムを当社S工場内に構築・運用し、ピークカットによる電力平準化と契約電力量の引き下げを目標として社内評価を行った。

2. システム検討

2.1 電力量調査

蓄電システムを導入するにあたって 2006 年の当社 S 工場使用電力量の推移を調査し、現在の契約電力量の引下げに必要な蓄電システム容量を調査した。2006 年の年間推移を図 3 に示す。

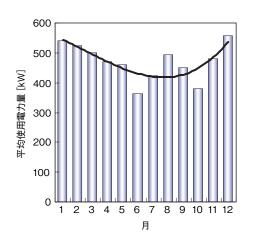


図3 使用電力量の月推移(2006年) Fig.3 Demand Changes for a Year, 2006

図3から、冬場の使用電力量が高く、520~550kWの範囲にあることがわかる。これより、50kWレベルの蓄電システムを導入し、契約電力量を500kWに引き下げても、冬場の使用電力量にも対応可能であることが示唆された。次に、詳細な検討を行うために、最も多い使用電力量を記録した2006年12月11日の電力量の時間推移を図4に示す。

図4から、午前8:30の電力量は548kWを示していることから、50kW蓄電システムの導入によって、契約電力量の550kWから500kWへの引下げが可能であるとの見通しが得られた。次に、導入する50kW蓄電システムについて、下記の検討を行った。

2.2 システム構成検討

システム導入に必要なシステム構成部品の選定を

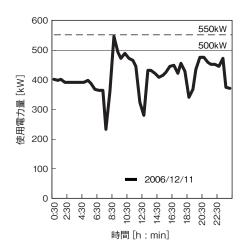


図 4 使用電力量の時間推移 Fig.4 Demand Change for a Day

行った。図5にシステム構成、表1にシステム仕様を示す。

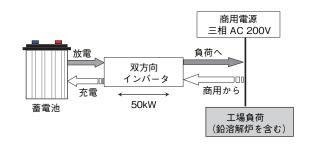


図 5 システム構成 Fig.5 System Configuration

表 1 システム仕様 Table 1 System Specification

	Table 1 Oystem opecinication	
	項目	仕様
		単位電池 : FCP-1000
	蓄電池	数量 : 156 セル
		容量: 1000Ah
		電圧: 312V
	インバータ	50kW 双方向インバータ
	負荷	工場内負荷 50kW

蓄電池は24個収納(6列×4段)架台5台、18個収納(6列×3段)架台2台、計7台の架台に分散収納し、合計156セルを直列接続とした。蓄電池からの放電時は、双方向インバータを介して直流電流から交流電流に変換し工場負荷に給電し、充電時にはその逆動作を行う。

50kW 蓄電システムの運用・評価

2.2.1 インバータ

インバータには高周波 PWM(パルス幅変調:Pulse Width Modulation)方式により変換効率 92% のものを選定した $^{1)}$ 。定格出力 10kW のものを 5 台接続することにより 50kW 入出力可能なインバータを構成した。外観写真を図 6、基本仕様を表 2 にそれぞれ示す。



図 6 双方向インバータ 外観図 Fig.6 Appearance of Bi-directional Inverter

表 2 双方向インバータの主要仕様 Table 2 Bi-directional Inverter Specification

	項目	単位	定格・仕様
方式	主回路	_	自励式電圧形
	定格出力	kW	10 × 5
) + = \m += *1 - i	定格出力電圧	V	AC 200
連系運転 ^{*1} 時 自立運転 ^{*2} 時	定格出力電流	Α	AC 28.9
日立注和 时	定格入力電圧	V	DC 300
	出力電気方式	_	三相三線式
	定格周波数	Hz	50 or 60
	定格出力	kW	9 × 5
	定格出力電圧	V	DC 390
充電運転時	定格出力電流	Α	DC 25.0
	定格入力電圧	V	AC 200
	出力制御方式	-	電圧制御

^{*1} 蓄電池の直流電力を交流電力に変換し、一般負荷へ供給

停電時には UPS (Uninterruptible Power Supply) としての給電も可能である。また、内蔵するタイマーにより充放電のタイマー制御が可能である。

2.2.2 適用電池

長寿命サイクルユース用制御弁式鉛蓄電池FC-50 (50Ah-12V) を大型化した FCP-1000 (1000Ah-2V) を開発し、156 セルを直列接続して使用した。図7 に外観写真、表3 に主要仕様をそれぞれ示す。



図7 FCP-1000 外観図 Fig.7 Appearance of FCP-1000

表 3 FCP-1000 の主要仕様 Table 3 Battery Specification of FCP-1000

ak	able 3 Battery Specification of FCP-10				
	項目	ı	単位	仕様	
	形式		_	FCP-1000	
	公称電圧		V	2.0	
	定格 10 時間	率容量	Ah	1,000	
	質量		kg	75	
	質量エネルキ	デー密度	Wh/kg	27	
	体積エネルギー密度 自己放電率 サイクル寿命 (DOD*1 70 %)		Wh/l	79	
			%/day	< 0.1	
			サイクル	> 4,000	
		総高さ		506	
	外形寸法	高さ	mm	486	
		長さ		303	
		幅		172	

^{*1} DOD: Depth Of Discharge 放電深度 定格容量に対する放電電気量の比率 [%]

2.2.3 計測機器

計測は図8に示す① \sim ④で行い、54に示す計測機器をそれぞれ使用した。

^{*2} 停電時に蓄電池の電力を自立運転用負荷へ供給

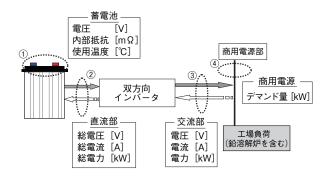


図8 計測箇所 Fig.8 Measurement Points

表 4 計測機器 table 4 Measurement Equipment

測定	機器	
①蓄電池特性	当社製品 BCW-3	
②直流部	HIOKI パワーハイテスタ 3167	
③交流部	HIOKI AC 電流クランプ HIOKI 9271	
	HIOKI DC 電流クランプ HIOKI 9277	
④商用電源部	大崎電気 デマンドコントロール装置	

記録計には横河電機製のダーウィンを使用し、サンプリングタイムは30秒とした。直流部で蓄電池の総電圧・電流、交流部で2電力法による有効電力を測定した。各蓄電池に当社製品の蓄電池監視装置²⁾ (BCW-3: Battery Condition Watcher-3)を取付け、蓄電池個々の電圧、内部抵抗、使用温度の計測を行った。使用電力量は工場内に設置したデマンド計によって計測した。

2.3 蓄電システムの構築

前項で検討した構成、部品によって蓄電システム を構築した。システム写真を図9に示す。



図 9 蓄電システム Fig.9 Electric Power Storage System

システム容量は 300kWh を有するが、DOD = 32%運用を設定し、最大で 50kW × 2h = 100kWh 放電としてシステムを構成した。

3. 運用評価

3.1 スケジュール運転

図4から、工場稼動開始時間帯に使用電力量は 集中し、深夜に低い値で安定することがわかった。 これより、蓄電システムの有効性および稼動時間帯 のピークカットに必要な放電時間を検討するため に、予備試験としてスケジュール運転を行った。運 転条件を表5に示す。

表 5 スケジュール運転条件 table 5 Operation Condition

項目	単位	仕様
充電時間帯	h: min	AM 02:00 ~ AM 06:00
放電時間帯	h : min	AM 08:00 ~ AM 10:00
放電時間	h	2.0
放電電流	Α	160A (0.16CA)
DOD	%	32

充放電時間の制御にはインバータに付属のタイマーを使用して試験を行った。スケジュール運転試験結果を図 10 に示す。ここで、図 10 内の太線は計測された電力量、細線はシステム導入がなかった場合に想定される電力量を示す。また、図 10 下部の蓄電池充放電量を示す細線は、"+"は充電、"-"は放電を示す。破線は契約電力量 500kW を示す。

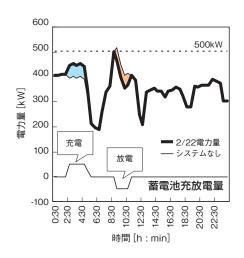


図 10 スケジュール運転結果 Fig.10 Result of Schedule Operation

50kW 蓄電システムの運用・評価

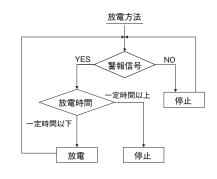
図 10 より、スケジュール運転によってデマンドピークの緩和及び夜間電力を利用した充電が可能であることがわかった。また、デマンドピークの緩和には1時間程度の放電で十分であることがわかった。

3.2 ピークカット運転

スケジュール運転結果から、①放電電力量が設定 上限にあり、停電などの緊急時に給電できない、② たまに発生する夜間の工場電力量増加と充電時間が 重なった際に、契約電力量を超過する危険性がある、 という問題が浮上し、以下の検討を行った。

①については、ピークカットに対しデマンド計から警報信号を出し、必要な電力量を供給する放電制御とし、停電などの緊急時に対応できるようにした。②については、充電中に警報信号が出た場合には、充電を休止し、警報信号解除後に充電を再開できるような充電制御を検討した。図 11 に運転フローチャートを示す。

(a) 放電方法



(b) 充電方法

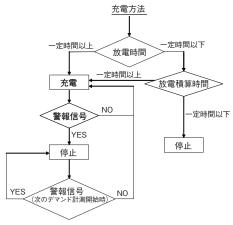


図 11 ピークカット運転フローチャート Fig.11 Flow Chart of Peak-cut Operation (a) Discharge Method (b) Charge Method

ピークカット運転は契約電力量を超えると判断された時にデマンド計より出力される警報信号の有無によって、充放電を制御する運転である。図11中の"放電時間"を一日あたりの放電時間とし、"放電積算時間"を数日間の放電時間の積算とした。"放電時間"と"放電積算時間"を、それぞれ最大で2時間と設定し、円滑な運転方法を試みた。また、図11(b)の充電制御として、充電によって契約電力量を超過しないようにフローチャートを作成した。運転結果を図12に示す。

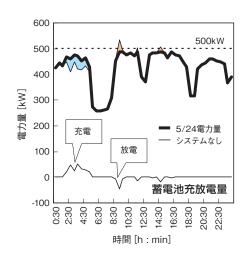


図 12 ピークカット運転結果 Fig.12 Result of Peak-cut Operation

図12より、ピークカットに要する放電時間が最小に抑えられていることがわかる。本方式により、使用電力量は契約電力量500kWに抑えられていることがわかる。一方、深夜からの充電においても、図11(b)のフローチャートに従って充電制御されていることが分かる。これにより、夜間の充電時に契約電力量を超過する危険性を回避し、充分な充電を行えることが確認できた。本方式により、契約電力の50kW引下げと停電にも対応可能なピークカットの安定運用が実証され、現在、継続運転中である。さらに、蓄電システムの導入により、年間で約8.5ton^{注1)}の CO₂削減が可能になった。

^{注1)} 運転時の一日の平均ピークカット量を 50kWh、 放電に必要な充電量を 73kWh、年間作動日数を 240 日 とする。夜間電力と昼間電力の CO_2 排出係数 3 はそれぞれ 0.022kg/kWh、0.742kg/kWh とした。

・システムなし

$$50 \frac{kWh}{\exists} \times 240 \frac{\exists}{\exists} \times 0.742 \frac{kg_{-CO_2}}{kWh}$$

- $= 8.90 t_{-CO_2} /$ 年
- ・システム導入時

$$73 \frac{kWh}{\exists} \times 240 \frac{\exists}{\Leftrightarrow} \times 0.022 \frac{kg_{-CO_2}}{kWh}$$

 $= 0.39 t-co_2/$ 年

4. まとめ

開発されたサイクルユース用制御弁式鉛蓄電池 FCP-1000 を適用した、50kW 蓄電システムを構築し、運用評価を実施し、以下の成果を得た。

ピークカット運用において、①デマンド計から契約電力量に達した際、警報信号を出し必要な電力だけを供給する放電制御と、②夜間の充電においても契約電力量をオーバーしない充電制御を適用することにより、停電にも対応できる安定運用方式を確立することができた。

5. 今後の展開

今回、開発した蓄電システムについては、長寿命 化による経済性向上を図るべく最適運用条件の確立 を進める予定である。また、用途拡大のために自然 エネルギー発電用蓄電システムへの展開を検討して いく予定である。

(参考文献)

1) 新井努, 籔本俊昭,程塚康明,稲庭克己,熊谷枝折,伊藤高之,小型蓄電システムの運用と評価,FBテクニカルニュース,No.60,12 (2004)

- 2) S.Nagashima, K.Takahashi, T.Yabumoto, S.Shiga, Y.Watakabe, J.Power Sources, 158, 1166 (2006)
- 3) (財) 電力中央研究所ホームページ http://criepi.denken.or.jp/jp/pub/review/No45/ chap-4.pdf

ノイズ対応型 蓄電池診断装置(BCW)の開発

Development of Noise Solution Type BCW for VRLA Batteries

高橋 清* Kiyoshi Takahashi 長嶋 茂* Shigeru Nagashima

Abstract

Since its product launch, in 2002, the battery condition watcher (BCW) , a diagnosis equipment for Valve-Regulated Lead-Acid (VRLA) batteries has been adopted by many customers, making a significant contribution to the facilitation of maintenance and reliability improvement for Lead-Acid batteries $^{1)\sim5}$. However, when used in Lead-Acid batteries for uninterrupted power supply (UPS) systems, it may happen that a BCW is adversely influenced by the current ripples and noise generated in the UPS, rendering it difficult to correctly measure the internal impedance of batteries. We have recently developed a BCW usable in UPS systems that can carry out stable measurements even under the presence of large current ripples or in noisy environments. The new BCW will be described in this report.

1. はじめに

UPSでは重要な負荷設備に使用されることが多く、停電などの非常時に瞬断なく負荷に電力を供給する必要がある。鉛蓄電池が劣化または故障した場合、非常時に負荷に所定の電力を供給できなくなる場合があるため、特に鉛蓄電池の点検は重要とされている。鉛蓄電池の内部インピーダンスを携帯型計器等で計測する場合、UPSから発生するノイズの影響を受け正確な値の測定が困難となり、UPSを一時停止した状態で計測する等、多くの工数や点検のためのスケジュール策定を必要とする問題がある。このような背景から、BCWをUPSに適用し保守点検の容易化、信頼性の向上を図りたいとの要望が、多くのユーザーから寄せられている。

既存BCW(以下BCW3)は、通信用および制御用電源などに用いられている鉛蓄電池の内部インピーダンス計測では、図1のように安定した値が得られている。しかし、UPS用鉛蓄電池の場合、UPS機種によって図2のように計測値の変動が大きく、データの欠損等が生じる場合がある。

そのため、BCW3での問題を解決しUPS用鉛蓄 電池でも安定した計測値が得られるように、UPS 用途向けにBCW(以下BCW7)の開発を行った。

図 1 通信用電源での内部インピーダンス計測値 Fig.1 Internal impedance of VRLA batteries

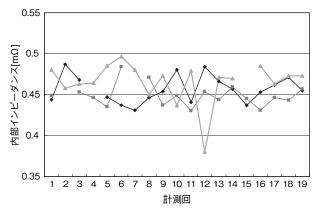


図2 UPS での内部インピーダンス計測値 Fig.2 Internal impedance of VRLA batteries in telecom system in UPS system

^{0.55} CE X N 0.45 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 計測回

^{*} 技術開発本部 開発第2グループ

2. 開発課題

鉛蓄電池の内部インピーダンスの値は、MSE 形 $200 {\rm Ah}$ の場合、 $0.4 \sim 0.5 {\rm m} \Omega$ 程度と小さく、仮に $1 {\rm A}$ の計測電流を流しても発生起電力は $1 {\rm mV}$ に満たない微少信号レベルを扱うため、わずかなノイズの侵入が計測誤差につながることがある。

UPSから発生するノイズは、通信用や制御用の 電源に比べ大きなレベルとなる場合が多く、計測誤 差等が発生しやすくなる。以下に各種課題点の詳細 を示す。

2.1 ノーマルモードノイズによる影響

図3は、中・大容量 UPS に多く用いられている 常時インバータ給電形のブロック図である。鉛蓄電 池は、コンバータとインバータ間に接続され、受電 時、コンバータでフロート充電され、停電時にはイ ンバータに電力を供給する。**図4**は、受電時の鉛蓄電池に流れる電流波形(ノーマルモードノイズ=リップル電流)とその周波数成分を測定した例である。

BCWでは、鉛蓄電池内部インピーダンスの計測時には鉛蓄電池に交流電流を流し、発生した起電力によって内部インピーダンスを求めている。この計測用交流電流の周波数とリップル電流の周波数成分が近接していると、前記図2のように計測値が変動してしまう場合がある。

2.2 コモンモードノイズによる影響

中・大容量の UPS に用いられている鉛蓄電池は、 多数のセルを直列接続(176~252 セル程度)して 高電圧で用い、交流を直流に変換するコンバータは、 図 5 のように交流入力側に変圧器を設けない力率 補正形コンバータ(Power Factor Correction:以 下 PFC)等で構成することが多い。

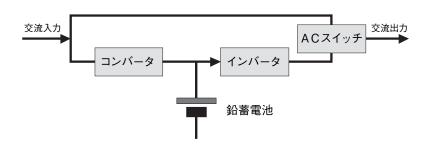


図3 常時インバータ給電方式 UPS の構成 Fig.3 System configuration of on-line type UPS system

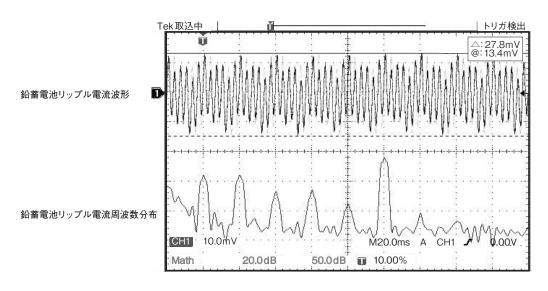


図 4 鉛蓄電池リップル電流波形測定例 Fig.4 Ripple current of VRLA batteries in UPS system

ノイズ対応型 蓄電池診断装置 (BCW) の開発

PFCでは数k~数10kHzの周波数でスイッチング動作しているため、鉛蓄電池全体と接地間には、図5のような交流電圧にスイッチングノイズが重畳されたコモンモードノイズが印加され、1kVを超える場合もある。

BCW は、鉛蓄電池の内部インピーダンス・電圧・温度を計測するため、鉛蓄電池端子にセンサー線が接続され、電源の供給を得るのに AC アダプタや通信用の通信線とも接続されている。更に、BCW は通常、接地と同電位の筐体等の上に設置される場合が多く、接地側間に浮遊容量が存在する。これらの浮遊容量が数 pF オーダーであっても、鉛蓄電池ー接地間に加わるコモンモードノイズの電圧・周波数が高いと mA オーダーの電流が鉛蓄電池から BCWを経由し接地側に流れることになり、微少信号を扱う BCW にとっては、電流の流れる回路上のルートによっては誤差が発生する要因となる。

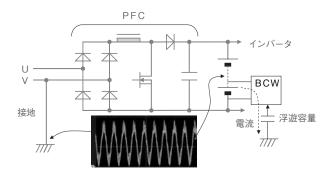


図 5 鉛蓄電池に印可されるコモンモード電圧とノイズ Fig.5 Common mode voltage and noise impressed VRLA batteries

2.3 輻射ノイズの影響

BCW は、計測のために複数の鉛蓄電池端子にセンサー線を接続している。このセンサー線がアンテナとなり、UPSから発生する輻射ノイズがBCW内に進入される場合がある。

3. 課題に対する設計検討

第2項に記した課題について、UPS環境下でも 劣化や異常を把握するのに支障ないレベルまで内部 インピーダンスの計測ができるように以下の対策を 進めた。

3.1 ノーマルモードノイズ電流対策

ノーマルモードノイズに対し安定した計測を行う ためには、主に以下の4項目が考えられる。

- ①リップル電流の影響を受けない大きな計測電流 を流す
- ②リップル電流波形を計測し、発生電圧波形から リップル電流波形分を打ち消す回路を設ける
- ③リップル電流そのものを計測用電流として利用 する
- ④リップル電流の周波数成分と異なった計測周波 数の電流で計測する

性能やコストを含めて検討した結果、BCW7では④案の方式で対応することとした。

4案の適正化検討

既存のBCW3は、図6のように、単一のアナロ グフィルタとデジタルフィルタを組み合わせて計測 周波数のみを通過させるフィルタを構成している。 しかし、リップルノイズ周波数成分がアナログフィ ルタの通過周波数範囲内の場合、リップルノイズが アナログフィルタを通過してしまうため、次段のデ ジタルフィルタ(以下 A/D コンバータ)入力を飽 和させてしまう問題がある。A/D コンバータ入力 が飽和してしまうと、正規のデータが得られないた め、A/Dコンバータ入力を飽和させないことが計 測の絶対条件となる。アナログフィルタ前段のアン プゲインをノイズレベルに応じて変化させ出力飽和 を回避することも可能であるが、大きなノイズが加 わった場合、アンプゲインを低下させることで S/N 比が低下し、結果として精度が低下する。そのため、 BCW7では、図7のように周波数特性の異なる複 数のアナログフィルタを設けることで対応した。

図7は、リップルノイズを印加したときの各フィルタ出力波形を示している。アナログフィルタ High 側出力はリップルノイズによって飽和してしまい、デジタルフィルタでの判別は不可能な状態になっている。しかし、通過周波数の異なるアナログフィルタ Low 側出力は、リップルノイズの影響を

受けているものの、出力が飽和に至っていない。そのため、デジタルフィルタでの信号処理が可能となり、計測電流による発生電圧を求めることができ、安定した内部インピーダンス値が得られる。

なお、アナログフィルタの通過周波数は、以下の 点に注意し決定した。

- ① UPSより発生するリップル電流は、前記図 4 のように電源周波数の整数倍にピークを持つ周波数スペクトラムとなるため、アナログフィルタの通過周波数は、50/60Hzの整数倍を避ける。
- ②計測周波数が大幅に異なると、鉛蓄電池の周波 数特性によりインピーダンス計測値が変化する ため、近接した周波数とする。

3.2 鉛蓄電池-接地間のコモンモードノイズ対策

前記第2.2項に記したように、鉛蓄電池と接地間には大きなコモンモードノイズが加わっている。鉛蓄電池と接続されているBCWは、接地間浮遊容量を経由して電流が流れると計測誤差の発生や通信障害が発生する恐れがある。この電流を抑制するため、浮遊容量削減する対策を表1のように行った。

3.3 輻射ノイズ対策

センサー線等にて閉ループを構成した場合、輻射 ノイズが受けやすくなる。BCW3では1ユニット で13セルの鉛蓄電池を計測しているため、鉛蓄電 池配置によって接続線は様々なルートで鉛蓄電池に 接続され、閉ループが構成される場合がある。輻射 ノイズの影響を少なくするには、接続線によるルー プ形成を削減することが重要であり、センサー線数 の削減および線長の短縮が有効である。

このため、UPS対応のBCWでは、1ユニットで

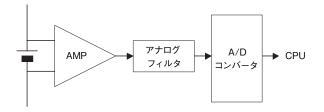


図 6 BCW3 の周波数フィルタ構成 Fig.6 Block diagram of noise filter in BCW3 system

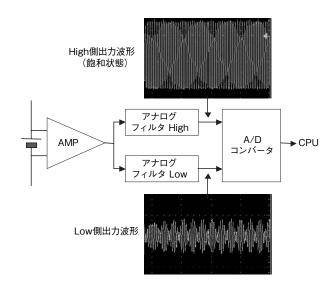


図7 BCW7の周波数フィルタ構成 Fig.7 Block diagram of noise filter in BCW7 system

4 セルの計測とし、あわせて鉛蓄電池近傍に設置し、 短い線長で接続する構成とした。

4. 実証試験結果

上記の対策案を織り込んだBCW7を開発し、 ユーザーの協力を得て、多数のUPSフィールド試

表 1 浮遊容量削減対策 Table 1 Reduction measures of stray capacity

項目		対策
1. 電源ライン	DC - DC コンバータ 1 次 - 2 次間の浮遊容量及び電源アダプタの接地間浮遊容量	電源を計測する鉛蓄電池から供給することで 接地間の浮遊容量を大幅に削減
2. 通信ライン	信号伝達用パルストランス 1 次一 2 次間の 浮遊容量及び通信線と接地間の浮遊容量	浮遊容量の小さな通信用信号変換素子に変更
3. センサー線	センサー線と接地間の浮遊容量	センサー線を短くすることで、接地間の浮遊 容量を削減
4. ケース	ケースと接地間の浮遊容量	ケースを小形にして鉛蓄電池上に設置する構 造に変更

ノイズ対応型 蓄電池診断装置 (BCW) の開発

験を行った。その一例を以下に示す。

試験は、図9のように実運用中のUPS用鉛蓄電池上にBCW7を設置し、内部インピーダンスを連続して計測して行った。図8は、前記図2のBCW3で計測した同一の鉛蓄電池列をBCW7にて内部インピーダンスを計測した結果である。計測値の変動は大幅に縮小するとともに、データ欠落もなく良好に計測できることが確認された。

5. まとめ

今回開発したBCW7は、従来のBCW3では困難であったUPS用鉛蓄電池でも、安定して良好に計測できることを確認した。BCW7の仕様は表2のとおりである。

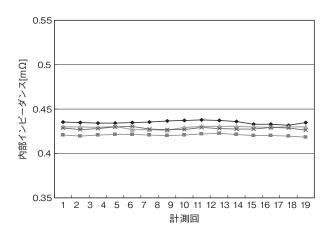


図8 UPS での内部インピーダンス計測値 Fig.8 Internal impedance of VRLA batteries in UPS system



図 9 鉛電池列外観 Fig.9 Appearance of VRLA batteries string

あわせて開発したBCW7用のシステムコントローラ(BCWT)と組み合わせることで、最大256セルまでの鉛蓄電池監視が可能となり、現在多く使用されているUPSへの適用が可能となった。

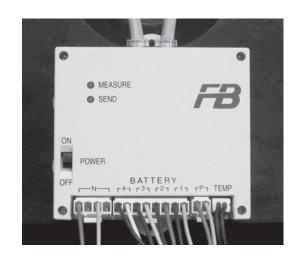


図 10 鉛蓄電池センサーユニット (BCW7) 外観 Fig.10 Outside view of VRLA batteries sensor unit (BCW7)

表 2 BCW7 仕様一覧 Table 2 Specification of BCW7

	項目		仕様			
		計測範囲	0 ~ 2.490V			
	セル電圧	チャネル数	3または4			
		精度	± 0.2% FSR			
		計測範囲	$0\sim 1.400 m\Omega$			
計 測	内部 インピーダンス	チャネル数	3 または 4			
		精度	± 4%			
		計測範囲	- 20 ~ 60°C			
	温度 チャネル数		1			
		精度	± 1.5% FSR			
·		方式	RS485			
	通信	転送レート	9.6kbps 固定			
		接続ノード	最大 32 点			
		電圧範囲	5 ~ 10V			
	電源	消費電力	待機時:0.2W インピーダンス計測時:7W			
	表示ラン	ノ プ	2点 (MEASURE SEND)			
		寸法 (突起部含まず)	W:84mm H:74mm D:27mm			
	ケース	重量	125g			
		材質	難燃性 ABS			
	設置環境	温度	- 10 ~ 50°C			
	設置方	法	蓄電池近傍に取り付け			

しかし、ノイズは設置環境や負荷条件などによって大きく異なるため、今後は、多くのフィールド試験データの解析を基に設置ガイドラインを策定していきたいと考えている。

6. 今後の展開

今回は2Vセル用の鉛蓄電池を対象に開発を行ったが、今後は6V以上のモノブロック形鉛蓄電池への適用並びに更なる設置、監視の容易化に取り組むことを計画している。また、通信方式については、ZigBeeをはじめとする双方向無線通信デバイスが安価になってきていることから、今後ワイヤレスに向けた検討を行っていく予定である。

謝辞:

フィールド試験に際し、ご協力戴いたユーザー各位に感謝致します。

参考文献:

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

水性ペースト式リン酸鉄系リチウムイオン電池の研究

Study of Lithium Iron Phosphate Cathode Prepared by Aqueous Paste Process for Lithium Ion Battery

阿部 英俊*1 Hidetoshi Abe 鈴木 智統* Tomonori Suzuki 江黒 高志*1
Takashi Eguro

金村 聖志*2 Kiyoshi Kanamura 獨古 薫*2 Kaoru Dokko

斉藤 光正*3
Mitsumasa Saito

Abstract

Recently, lithium ion battery with iron phosphate cathode having high temperature stability for safety has been extensively studied. An aqueous paste process for lithium iron phosphate cathode has been also investigated as environmentally kind process. However, it is more difficult than organic solvent process, because of a larger surface area and high reactivity of water. In this study, the practical aqueous paste process for lithium iron phosphate electrode has been established through optimization of mixing conditions and observation of interface between aluminum current collector and cathode material.

1. はじめに

リチウムイオン電池は、高いエネルギー密度、高い出力密度の特長を活かし、民生モバイル機器用の小型電源(電池容量:1~3Ah以下)として広く普及している。今後、中・大容量(5~10Ah以上)の電池を開発することで、自動車、産業機器用電源への展開が期待される。また、これらの用途で現在使用されている従来電池(鉛蓄電池、ニカド電池など)の代替により、環境負荷(Pb、Cd)の低減が可能である。

しかし、従来のリチウムイオン電池は、①正極活物質としてコバルト酸化物やニッケル酸化物などの高価で希少な資源(Co、Ni)を使用すること、②正極活物質層を形成する過程で有機溶媒を使用するため放散防御策などの環境コストを要すること、③温度上昇によって分解して酸素を放出しやすい酸化物系材料を正極活物質に使用しているために、安全性(発火事故など)が懸念されていることなど、多

くの課題がある。

本研究は、正極活物質として低コストで、高い安全性が期待されるリン酸鉄リチウムに着目し、これを有機溶媒ではなく、水を用いてペースト化する技術と、電極(正極集電体+正極活物質層)を作製する技術を開発することを目的とした。

この目的を達成するため、本研究では、①分散性が高いリン酸鉄リチウムナノ粒子の開発、②分散性を高める分散技術の開発、③導電剤、結着剤の配合最適化、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解明、および耐食技術の開発を進めている。

これにより、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、同技術を使用して製作されたリチウムイオン電池が各種特性(容量、放電性能、エネルギー密度など)、安全性に優れることを実証した。

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、製品化を目指す。

今回は水性ペーストの調製技術の向上、アルミニウム集電体と水性ペーストの界面反応解析についての研究結果について報告する。

^{*1} 技術開発本部 開発第3グループ

^{*2} 首都大学東京 大学院都市環境科学研究科 環境調和·材料化学専攻

^{*3} 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

活物質であるリン酸鉄リチウムは安定な性能がえられやすい水熱合成法¹⁾ により作製したナノ粒子を用いた。この粒子と導電剤として用いたアセチレンブラック(以下 AB)を混合し、1%カルボキシメチルセルロース(以下 CMC)水溶液に入れてディスパミキサによりプレミックスを実施した。

水性ペーストは有機溶媒ペーストと比較して、水の大きな表面張力のためにダマと呼ばれる未分散体を生じやすいので、メディア分散法を採用した。今回は往復運動をするペイントシェーカ(メディアは $3mm \phi$ ジルコニアビーズ)と、回転運動をするビーズミル(メディアは $1mm \phi$ ジルコニアビーズ)を用いて 2 種類の水性ペーストを作製し両者の比較を行った。分散時間は各々 30 分とした。

分散後にメディアを分離し、日本ゼオン(料製バインダを入れて、脱泡しながら混合して水性ペーストとした。各組成物の質量比はリン酸鉄リチウム、導電剤、バインダ、CMCを100:5:1:0.8とし、ペースト中の固形分比は43%とした。図1にペースト調製フローチャートを示す。

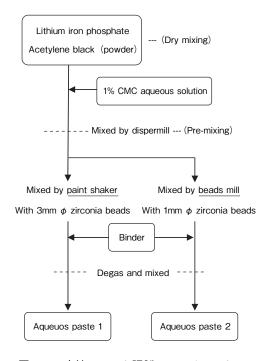


図 1 水性ペースト調製フローチャート Fig.1 Flow chart of aqueous paste preparing

作製した水性ペーストを厚さ 20µm のアルミニウ ム箔に固形分の塗工量が 50g/m² となるようにフィ ルムアプリケータで塗布し、100℃の温風乾燥機中 で10分間乾燥した。次にロールプレスを用いて所 定の厚さまで圧延した後、直径 20mm の円盤状に 打ち抜き、評価用電極とした。評価用電極の定格容 量は電極当りの活物質質量を算出して設定した。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(LiPF₆) を電解質として溶解させたものを用いた。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た。これらを用いてポリプロピ レン製電槽の3電極式セルを作製し、充放電試験に より電気化学的評価を行った。表1に充放電試験 条件を示す。なお、試験環境温度は全て25℃ ± 3℃ とした。

作製した電極については、走査電子顕微鏡(JEOL JSM-5310LV、以下 SEM)による断面観察を行った。特に、ビーズミルによる水性ペースト2を用いた電極については電界放射型透過電子顕微鏡(JEOL JEM-2010F、以下 TEM)と収束イオンビーム(Hitachi FB-2000A、以下 FIB)とイオンミリング(Gatan PIPS Model-691)加工によるミクロ断面観察、電子線エネルギー損失スペクトル分光装

表 1 充放電試験条件
Table 1 Conditions of charge and discharge

Tab	Table 1 Conditions of charge and discharge					
Cycle	Test	Test co	nditions			
Number	purpose	Charge	Discharge			
1	First charge and discharge	0.1CA, 4.15V CC-CV	0.1CA CC			
		For 15hours	2.0V Cut off			
2~5	Activation	0.2CA, 4.15V CC-CV	0.2CA CC			
		For 5hours	2.0V Cut off			
6	Capacity test 1	0.5CA, 4.15V CC-CV	0.2CA CC			
	0.2CA	For 3hours	2.0V Cut off			
7	Capacity test 2 0.5CA	0.5CA, 4.15V CC-CV	0.5CA CC			
	0.5CA	For 3hours	2.0V Cut off			
8	Capacity test 3	0.5CA, 4.15V CC-CV	1.0CA CC			
	1.0CA	For 3hours	2.0V Cut off			
9	Capacity test 4 2.0CA	0.5CA, 4.15V CC-CV	2.0CA CC			
	2.00A	For 3hours	2.0V Cut off			
10 ~ 29	Cycle life test	0.5CA, 4.15V CC-CV	0.5CA CC			
		For 3hours	2.0V Cut off			

水性ペースト式リン酸鉄系リチウムイオン電池の研究

置 (Gatan EELS Spectrometer Model 776 Enfina 1000、以下 EELS) による解析を実施した。

2.2 結果

ペイントシェーカおよびビーズミルによって作製 した水性ペースト1および水性ペースト2を用いた それぞれの正極の単極試験結果を図2に示す。

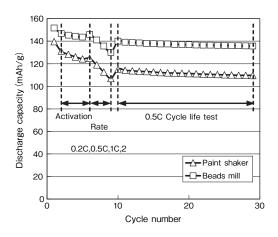


図 2 正極放電容量の推移
Fig.2 Charge of discharge capacity on positive electrode

試験結果から、初回充放電時(0.1CA)の差は小さかったが、徐々に容量の差が現れ、6サイクル目の 0.2CA 放電容量では、ビーズミル分散による電極が 140mAh/g を上回る高い容量を示した。また、0.2CA 放電時を 100%とした際の 2.0CA 放電時の容量維持率は、ペイントシェーカ分散水性ペーストによる電極が 76.9%であるのに対し、ビーズミル分散水性ペーストによる電極は 83.7%であった。ビーズミル分散には、高率放電性能を向上させる効果があると考えられる。10 サイクル目以降に実施した寿命試験ではいずれの電極も容量低下はほとんどなく同様な推移を示した。

図3に率別放電時の放電曲線を示した。ビーズ ミルで作製した電極の方が放電容量は大きい。各電 極断面のSEM写真を図4に示す。

ペイントシェーカにより作製した電極 (図 4-a)) ではリン酸鉄リチウムの大きな凝集塊が多く存在しており、凝集塊中心部の活物質が充放電反応を起し難い状況にあるために活物質利用率が低くなるもの

と思われる。また、放電プラトーは略同一電位を示していることから、電極の抵抗はほとんど変わらないと推定される。今回の実験の範囲では導電カーボンの種類と量が同じであるので、分散方法によって電極抵抗に差が生じなかったものと思われる。

次に水性ペーストによる電極のナノ構造を解析するために、ビーズミルで作製した正極の活物質層をFIB 加工後に TEM 観察し、更に各領域におけるEELS 分析を実施した。

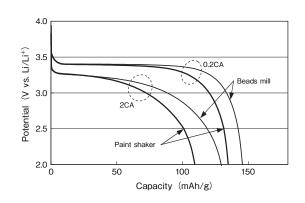


図3 率別放電特性(2CA/0.2CA) Fig.3 Characteristics of rate discharge (2CA/0.2CA)

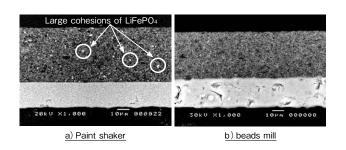


図 4 電極断面 SEM 写真 Fig.4 SEM photos of cross-section of electrode made by paint shaker or beads mill

図5はリン酸鉄リチウム、導電剤 AB、バインダが存在していると思われる部分を拡大した TEM 写真である。図中に示すように、グラフェン面の格子縞が見える部分が AB 粒子である。Area Iで AB 粒子と LiFePO4 が結着されていることが観察される。また、各粒子表面には数 nm の薄い層が形成されていることが確認された。図6に示した Area Iと Area Iの EELS 測定(参考のため、sp² 混成軌道で形成さ

れている高配向性熱分解グラファイトの EELS スペクトルを示した)では、Area I では σ^* ピークの方が π^* ピークの面積よりも大きく、分子内の sp^3 混成 軌道の割合が大きいことを意味しており、おそらく はバインダ粒子であると考えられる。一方、Area II では π^* ピークの方が σ^* ピークよりも大きく、 sp^2 混成 軌道の割合が大きいので、Area II は AB であることが推定される。以上のように、電極内部で粒子と

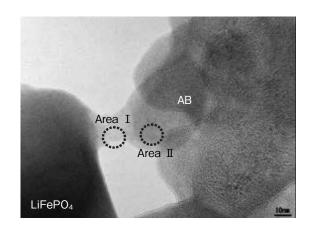


図 5 正極塗膜層の TEM 写真 Fig.5 TEM photo on cathode material layer

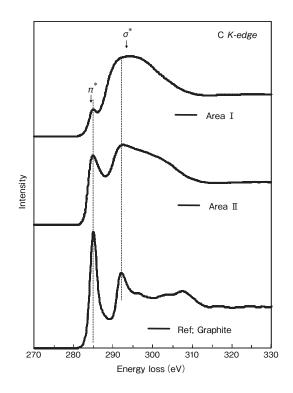


図6 Area I および Area II での EELS スペクトル Fig.6 EELS spectra at Area I and Area II in the cathode material layer

粒子とはバインダにより、点で結着していることが確認された。また、各粒子表面の薄い層については CMC で形成された層であろうと推定している。

これらの検討により、水性ペースト調製時の条件 (材料、分散方法等)によって、塗工後の電極内部 での粒子配置に影響を与えることが明らかとなった。 今後、電極内部での粒子の分散状態の最適化を進め、 良好な電極特性が得られる製造方法を開発して行く。

3. アルミニウム集電体と水性ペーストとの界面 反応調査

3.1 実験

水性ペーストは従来の有機溶媒系ペーストと比較して、pHの影響を受けやすく、集電体であるアルミニウムへ塗布して乾燥する間に、界面での腐食や変性が起こることが懸念された。このため、図1のビーズミルを用いた方法で作製した各種水性ペーストを厚さ20μmの日本製箔㈱製1N30系アルミニウム箔にテーブルコータを用いて塗布後、70℃の空気中で10分間乾燥して正極を作製し、この時のアルミニウム集電体表面の変化、更には水性ペーストを用いる場合の適用可能なpH範囲を把握した。

アルミニウム集電体の表面は、活物質を濃硫酸で除去した後にアルミニウム表面をSEMで観察した。 適用 pH の把握については、比較としてリン酸鉄 リチウムの他に、従来の金属酸化物系のコバルト酸 リチウム、三元系、マンガンスピネルを用いた。水 性ペーストの pH は、pH 試験紙で測定した。

3.2 結果

表 2 に実験で使用した各正極活物質の水性ペースト組成と pH 測定結果を示した。今回の組成では、リン酸鉄リチウム(type 1)とマンガンスピネル(type 5)は、pH8 を示した。コバルト酸リチウム(type 2)は pH9、三元系酸化物(type 3.4)についてはニッケルの比率が多いほど、加水分解による影響と推定される pH 上昇を示し、ニッケル組成比が高い type 4 は pH11 に達することが判明した。

図7はペースト塗布乾燥後にプレスなしの状態の各電極断面と、濃硫酸による活物質層の脱膜後のアルミニウム集電体表面のSEM写真である。pH10

水性ペースト式リン酸鉄系リチウムイオン電池の研究

表 2 各ペーストの組成と pH 測定結果 Table 2 Paste compositions and results of pH measurement on various pastes

Type of pas	ste	1	2	3	4	5
Active material Type		LiFePO₄	LiCoO ₂	LiNi _{0.33} Mn _{0.33} Co _{0.33} O ₂	LiNi _{0.8} Mn _{0.1} Co _{0.1} O ₂	LiMn ₂ O ₄
Active material	Ratio	100	100	100	100	100
Conductor	Type	AB	AB	AB	AB	AB
Conductor	Ratio	5	5	5	5	5
Binder	Ratio	1	1	1	1	1
CMC	Ratio	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
На		8	9	10	11	8

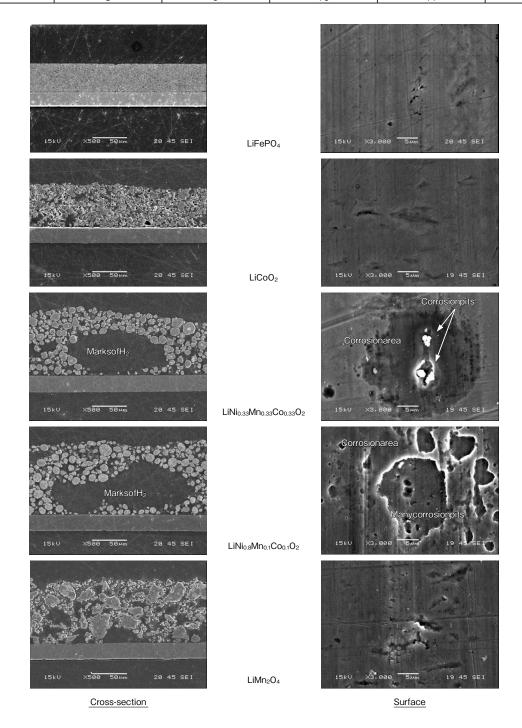


図 7 電極断面(プレスなし)および濃硫酸脱膜後の AI 集電体表面 SEM 写真 Fig.7 SEM photos of cross-section of none pressed electrode and surface of AI current corrector eliminated active material layer by sulfuric acid

以上になる試料では、腐食に伴う水素気泡の痕跡や 腐食ピットが確認された。

4. 考察

分散方法の改善により、水性ペースト式リン酸鉄 リチウム電極の電気化学的特性を大きく改善するこ とができた。性能向上のためには水性ペースト中の "リン酸鉄リチウムの二次凝集塊をいかに減らすか" が、重要な改善ポイントになることが判った。また、 放電率別特性については、今回は明確な方策は得ら れなかったが、主にリン酸鉄リチウムの形状や粒子 自身の導電率改善、導電剤の適正化が必要であると 考える。

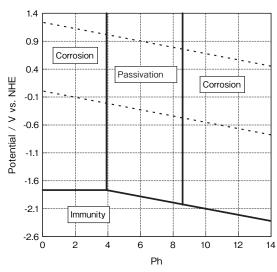
分散性向上についてもまだ検討が必要であり、分 散メディア (ビーズ) 径、分散時間等をパラメータ とした検討を継続する予定である。

アルミニウム集電体と水性ペースト界面反応については、アルミニウムは両性金属であり、酸およびアルカリに溶解する。図8は25 $^{\circ}$ における電位-pH 平衡状態図 $^{\circ}$ である。

図8から、Alの安定pH域は3.9から8.6の範囲である。ただし、ペーストとAlが接触すると、アルカリ領域では溶解や水素ガス発生反応が進行するので、実際には、乾燥条件(特にワーク速度と炉温度)や反応速度の影響を受けると考えられる。今回の実験の範囲では界面に大きな問題は見られなかったが、リン酸鉄リチウムの合成条件(Li過剰量)、導電剤、増粘剤によりpHが変動することも考えられるので、pHの管理は重要である。またPassivation領域で形成されるアルミニウム表面組成と導電率の関係等についても検討の必要がある。

5. まとめ

- ①メディア分散法、特に小粒径ビーズを用いたビーズミル分散によってペースト中にリン酸鉄リチウムの二次凝集塊を残さないように均一に分散させることが、電極性能の改善にとって重要なポイントであることを確認した。
- ②活物質層の TEM 観察により、各材料のナノ配置が明らかになった。



pH < 3.9 $2Al+6H^* \rightarrow 2Al^{3+}+3H_2 \uparrow$ 3.9 < pH < 8.6 Passivation; $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ pH < 8.6 $2Al+10H_2O+2OH^- \rightarrow 2[Al(OH)_4(H_2O)_2]^-+3H_2 \uparrow$

図 8 アルミニウム - 水系の 25℃における電位 -pH 平衡 状態図

Fig.8 Potential-pH equilibrium diagram for aluminumwater system at 25°C

- ③各種水性ペースト塗布層とアルミニウム箔集電体界面の観察により、水性プロセスが使用可能なアルカリ度 (pH) の範囲を把握した。
- ④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反応はほとんど起きないことを確認した。

6. 謝辞

本研究は科学技術振興機構の革新技術開発研究事業より委託を受け実施されたものであり、関係各位に深く感謝いたします。

(参考文献)

- Kaoru Dokko, Shohei Koizumi, Keisuke Shiraishi, Kiyoshi Kanamura, J.Power Sources, p165, 656-659, (2007)
- 2) M.Pourbaix, Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions, p171, (1966)

機関始動用アルカリ蓄電池 TRZ 形の実用評価

Evaluation of a TRZ Type Battery for Engine Start

鈴木 孝光*1

岩淵 剛志*1 Takashi Iwabuchi

Abstract

MT-Batterry series of vented alkaline for train application were developed in 2003, applying a paste type Cd plate for a negative electrode to realize no water addition. Although lead-acid batteries are now in common use for the diesel engine start, we released a TRZ-battery based on MT-battery series. Under a start test and a follow-up survey for the TRZ-battery, we investigated the start capability, the interface with trains and the water addition interval in actual use condition. Here we introduce the start test and the evaluation of the follow-up survey.

1. TRZ 形蓄電池の主な特長

鉄道車両用 MT 形蓄電池で採用しているペース ト式カドミウム負極をTRZ形蓄電池へも適用した。 TRZ 形蓄電池の特長を以下に示す。

- ① 15年以上の補水間隔が期待でき、電池寿命まで 実質上不要となる。
- ② 低温高率放電特性(始動特性)が優れている。
- ③ 長寿命性能である。(期待寿命12~15年)
- ④ 現行の鉛蓄電池 (TRP15-6(E)×4) と互換性を もっている。

写真1にTRZ形蓄電池の外観を示す。



TRZ 形蓄電池の外観 写真1 Photo 1 TRZ series

2. 商品化した TRZ 形蓄電池の要項

TRZ 形蓄電池は、現行の鉛蓄電池(TRP15-6(E)

*1 産業機器事業本部 アルカリ電池部

×4) と互換性をもつ寸法とした。そのため、電槽・ ふた等の成型部品を TRZ 専用として新調した。

表1に「TRZ形」の要項を示す。

TRZ 形の要項 表 1 Table 1 TRZ series

Turpo	Cap.	Dimension [mm]			Weight
Type	[Ah]	L	W	Η	[Approx.kg]
TRZ120A 単電池 (公称電圧 1.2V)	120/1HR	95	137	305	6.5
TRZ120A-5 組電池 (公称電圧 6.0V) 収納ケース入	120/1HR	490	140	306	35
鉛蓄電池 TRP15-6 (E) (公称電圧 6.0V)	175/5HR	520	142	295	37

3. TRZ 形蓄電池のスペック評価

TRZ 形蓄電池について、JRS 規格(TRP15-6 形、 3750-27A-15AR4E) の放電性能を満足していること 及び特に低温放電性能に優れていることを確認した 後、客先において実用評価を実施した。

表2にJRS 規格試験結果一覧(放電性能試験) を示す。

図1~3にJRS規格試験結果(放電性能試験) を示す。

表 2 JRS 規格試験結果一覧(放電性能試験) Table 2 Result of JRS standard test (discharge characteristics)

JRS 試験項目	JRS 規格	TRZ120A-5	
05°0	5 秒目電圧	4.35V 以上	4.57V
25℃, 1200A 放電	30 秒目電圧	4.25V 以上	4.30V
1200人 放電	3.0V までの持続時間	150 秒以上	349 秒
4.5°0	5 秒目電圧	3.35V 以上	4.25V
-15℃, 1200A 放電	30 秒目電圧	3.25V 以上	3.99V
1200人放电	3.0V までの持続時間	60 秒以上	260 秒
1/2 放電後	5 秒目電圧	3.35V 以上	4.10V
-5°C,	30 秒目電圧	3.10V 以上	3.86V
1200A 放電	3.0V までの持続時間	40 秒以上	154 秒

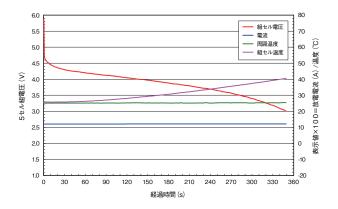


図 1 JRS 規格放電性能試験(25℃、1200A 放電) Fig.1 Discharge characteristics of JRS standard test (25℃、1200A)

4. TRZ 形蓄電池の実用評価

TRZ 形蓄電池について、客先において実用評価を実施した。実用評価は、始動試験において問題がないことを確認した後、実際の車両運行において追跡調査を実施した。

4.1 始動試験

実際に行った TRZ 形蓄電池の始動試験の一例を 紹介する。

4.1.1 目的

搭載したTRZ形蓄電池について、始動試験(連続5回)を行い以下に示す確認を目的とした。

- (1) 蓄電池の機能が正常に作動している事
- (2) 蓄電池と車両負荷とのインターフェイスに問題のない事

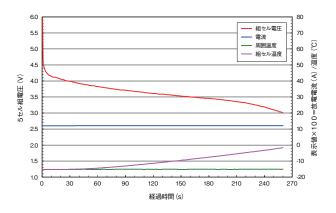


図 2 JRS 規格放電性能試験(-15℃、1200A 放電) Fig.2 Discharge characteristics of JRS standard test (-15℃、1200A)

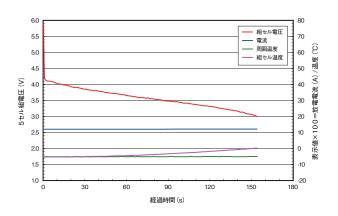


図 3 JRS 規格放電性能試験(1/2 放電後、-5℃、 1200A 放電)

Fig.3 Discharge characteristics of JRS standard test (discharge at 1200A, -5°C after discharging 1/2 capacity)

4.1.2 試験車両

北海道旅客鉄道株式会社殿キハ150-12

4.1.3 試験蓄電池及び試験数量

既設制御弁式鉛蓄電池 TRP15-6E × 4形(175Ah/5HR, 2V 電池 12セル) からアルカリ蓄電池 TRZ 120A-19形 (120Ah/1HR, 1.2V 電池 19セル) に変更して 2006年2月に始動試験を行い、現在も追跡調査を実施している。

写真2に試験状況を示す。

機関始動用アルカリ蓄電池 TRZ 形の実用評価

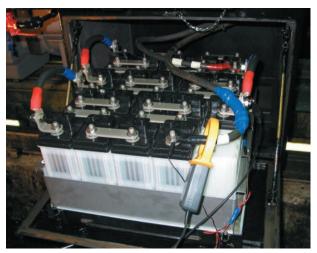


写真 2 試験状況 Photo 2 The examination condition

4.1.4 試験方法

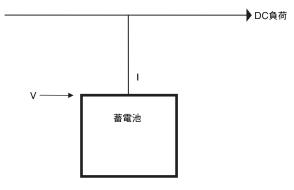
(1) 負荷条件

セットアップされた試験回路に対し、始動試験 を5回連続して実施した。

機関始動→約2分間充電→約2分間休止→機関 始動→・・・(5回実施)

(2) 測定項目

図4に試験回路の測定点を示す。



V: 蓄電池電圧 (浮動充電電圧)、I: 充放電電流

図 4 試験回路の測定点

Fig.4 The measurement point of an examination circuit

4.1.5 始動試験結果

始動試験は搭載直後(2006年2月)と約1年経 過した2007年4月に実施した。

表3に始動試験結果一覧を示す。

図 5 ~ 9 に始動試験チャート (2007 年 4 月実施) を示す。

表 3 始動試験結果一覧 Table 3 Results of starting test

始動回数	始動時電圧 (約 V)MIN.	始動時電流 (約 A)MAX.	始動までの 時間 (s)
1	18 (18)	-950 (-950)	2.2 (1.35)
2	18 (18)	-950 (-950)	1.9 (2.4)
3	18 (18)	-950 (-950)	1.7 (2.3)
4	18 (18)	-950 (-1000)	1.7 (2.2)
5	18 (18)	-950 (-950)	1.5 (1.8)

(): 2006年2月24日搭載時の試験データ

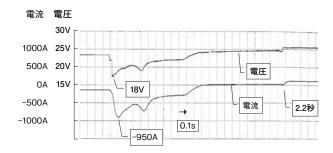


図5 始動試験チャート1回目(2007年4月実施) Fig.5 Chart of starting test for first time

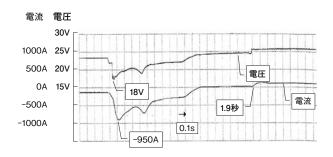


図 6 始動試験チャート 2 回目(2007 年 4 月実施) Fig.6 Chart of starting test for second time

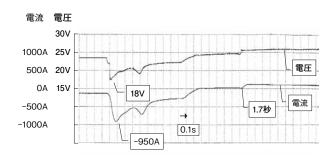


図7 始動試験チャート3回目(2007年4月実施) Fig.7 Chart of starting test for third time

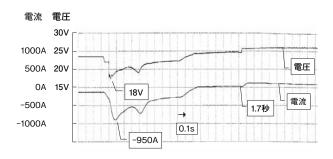


図8 始動試験チャート4回目(2007年4月実施) Fig.8 Chart of starting test for fourth time

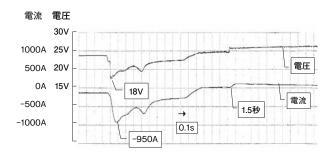


図9 始動試験チャート5回目(2007年4月実施) Fig.9 Chart of starting test for fifth time

始動時における最大電流は約-950A、始動時の最 低電圧は約 18V だった。

4.1.6 始動試験結果まとめ

1年経過しても搭載時とほぼ同一の始動特性で、 正常に5回連続してエンジン始動できることを確認 した。

始動試験の結果、以下に示す通り実使用において 問題のないことを確認した。

- (1) 蓄電池の機能が正常に作動している事
- (2) 蓄電池と車両とのインターフェイスに問題のない事

4.2 追跡調査

始動試験後に追跡調査を実施した一例を紹介す る。

4.2.1 目的

実使用において以下に示す確認を目的とした。

- (1) 外観その他に異常のない事。
- (2) 浮動充電状態における単電池電圧に異常のない事。
- (3) 浮動充電状態における蓄電池の液面位置を測定

して、実使用における補水間隔を算出する事。

(4) 搭載1年後の電池特性に異常のない事。

4.2.2 追跡調査結果

4.2.2.1 外観、単電池電圧

約1年間の追跡調査において、蓄電池の外観、単 電池電圧、その他に異常はなかった。

写真3に1年経過後の搭載状況(2007年4月) を示す。



写真 3 1 年経過後の搭載状況(2007 年 4 月) Photo 3 Battery condition after one year

4.2.2.2 浮動充電電圧、電解液面の推移

写真4に1年経過後の電解液面の推移(2007年4月)を示す。



写真 4 1 年経過後の電解液面推移(2007 年 4 月) Photo 4 Electrolyte level after one year

図 10 に浮動充電電圧、電解液面の推移を示す。

機関始動用アルカリ蓄電池 TRZ 形の実用評価

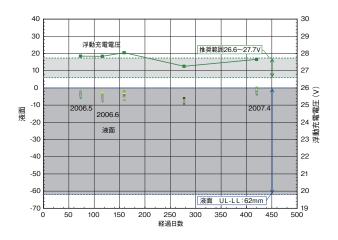


図 10 浮動充電電圧、電解液面の推移
Fig.10 The changing of floating charge voltage and electrolyte level

浮動充電電圧は、 $27.3 \sim 28.1 \text{V}$ の範囲で推奨範囲 ($26.6 \sim 27.7 \text{V}$) に近い電圧値で推移していた。

電解液面レベルは気温及び充電状態により、多少のばらつきがあるが、2007年4月の調査において液面が一番下がっていたのは、最高液面線より-4mmで液減りはほとんどなかった。

本蓄電池の最高-最低液面線は62mmであり、1.2年の追跡調査から補水間隔を推定すると(62mm/4mm) × 1.2年 = 18年となり、実質的に電池寿命まで補水する必要がないと予想できる。

なお、実車搭載で約1年経過した始動特性は搭載 前と同じであり、良好な特性を維持していると判断 できる。

4.2.3 追跡調査まとめ

以上、追跡調査を行った結果、次に示す通り実使 用において問題のないことが確認できた。

- (1) 外観その他に異常はなかった。
- (2) 浮動充電状態における蓄電池電圧に異常はなかった。

また、蓄電池の液面位置を測定したところ、1年間の減液量は4mm未満であり、電池の期待寿命(12~15年とする)まで補水する必要がないと予想される。

今回、紹介した車両は鉛蓄電池とアルカリ蓄電池の 併結使用(異種電池の並列使用)も頻繁に行われて いるが、問題ないことが追跡調査を通して確認できた。

5. まとめ

TRZ 形蓄電池の始動試験は、ご採用頂いたお客様及びご採用を検討しているお客様へ対して実施している。

さらに、追跡調査においても、蓄電池に異常がなく特性が維持できていること、定電圧充電時の減液特性が大幅に改善され、蓄電池の実用寿命期間(12~15年)に対して15年以上の補水間隔の予想を得ることが確認できた。

6. おわりに

本報告で紹介した実用評価を実施するにあたり、 御協力頂きました北海道旅客鉄道株式会社殿関係各位に謝意を表します。

(参考文献)

- 1) 冨田行雄,石川幸嗣,鈴木孝光,小野秀伸「鉄道車両 用低保守タイプMT形アルカリ電池の開発」,FBテク ニカルニュース,No.55,p5-10 (2000.1)
- 2) 江黒高志, 鈴木孝光, 阿部勲, 白井隆「鉄道車両用 MT形アルカリ蓄電池の減液特性改善」, FBテクニカ ルニュース, No. 57, p24-28 (2001.12)
- 3) 江黒高志, 鈴木孝光, 白井隆, 阿部勲, 「新開発の鉄道 車両用 MT 形バッテリー」, FB テクニカルニュース, No. 59, p53-58 (2003.11)
- 4) 石川幸嗣,「鉄道車両用アルカリ蓄電池「新 MT シリーズ」のご紹介」, FB テクニカルニュース, No. 60, p52 (2004.12)
- 5) 鈴木孝光, 小野秀伸, 岩淵剛志, 鈴木喜輝「鉄道車両 用新 MT 形の実用評価」, FB テクニカルニュース, No. 61, p37-42 (2005.12)
- 6) 久野昌隆,「機関始動用アルカリ蓄電池 東日本旅客鉄 道株式会社殿 キハ E120 系、130 系へ採用」, FB テ クニカルニュース, № 62, p52 (2006.12)

JIS D 5301 (始動用鉛蓄電池) 改正

The Revision of JIS D 5301 Lead-Acid Batteries

外崎 直人* Naoto Tonosaki

2006年11月20日付けでJIS D 5301:1999(始動用鉛蓄電池)は改正され、JIS D 5301:2006が発行されました。その改正の趣旨と概要について以下に解説致します。

1. 今回改正の趣旨

1995年に閣議決定された規制緩和推進計画により、JISの制定/改訂においては上位規格であるIEC、ISOとの整合化を図ることが要求されています。

今回の改正では更なる整合化の取組みとして、日本の提案によってIEC TC21/WG2 Ad-Hoc 委員会が発足し、規格の内容をJISと整合化させる積極的な活動を行った結果、リザーブキャパシティ、コールドクランキング電流、軽負荷寿命、重負荷寿命、充電方法などが2006年11月に改正されたIEC 60095-1に採用されています。今回のJISの改正ではこれらの成果が盛り込まれ、また旧JISではJISに対応する国際規格であるIEC60095(以下、IEC 規格)の内容を変更せずに付属書として規定する整合化を行いましたが、今回の改正では一体化した1部構成となっています。

2. 改正の概要

2.1 適用範囲

IEC 60095-1、60095-2、60095-4と三つに分割制 定されている IEC 規格の適用範囲の内容を一つに まとめ、IEC 規格に対応した一般要求事項及び試験 方法、"主に東アジアで使用されている AS シリーズ"についての性能、構造、寸法、表示及び JIS 独自の試験方法について規定されました。

なお、IEC 規格の規定内容から、我が国で生産していない "主に欧州、北米で使用されている形式"、 亜熱帯及び熱帯仕様の蓄電池、耐高温仕様であるクラス C の蓄電池及び我が国での市場規模が小さい 制御弁式鉛蓄電池についての内容は除外されました。

2.2 定義

定格リザーブキャパシティ、有効リザーブキャパシティ、有効5時間率容量、20時間率容量、20時間率電流、定格コールドクランキング電流、減液性、減液量が少ない蓄電池、減液量が非常に少ない蓄電池、容量保存性、即用式鉛蓄電池、耐震動性及び電解液保持性が追加されました。

2.3 種類

旧JISでは区分していなかった主として乗用車、 軽商用車両及び類似の用途向けの蓄電池をクラス A、トラック、バス、タクシ、産業車両、建設車両 及び類似の用途向けの蓄電池をクラスBとして区 分しました。

種類について生産数量の増加に伴い新たに形式 38B19L、44B20L、105D31L 及び 210H52 を追加しました。また、形式 26A19L、28A19L 及び 32A19L については生産数量の減少によって削除し、端子区分 T_3 及び関連する事項を削除しました。

なお、旧 JIS では実力標準値(参考)としていた リザーブキャパシティ及びコールドクランキング電 流を、今回の改正で数値を保証値として見直しまし た。また、性能ランクを求める式を追加しました。

2.4 出荷条件

出荷条件の項目を追加し、電解液入り蓄電池と電解液が充填されない即用式鉛蓄電池の出荷状態を規定しました。また、電解液密度の温度換算式をこの項目に記載しました。

^{*} 自動車電池事業部 技術部

2.5 性能

従来のJISでは項目として規定していなかった寸法を新たに規定しました。また、容量、始動性能及び充電受入性については、旧JISの試験方法に基づく性能及びIEC 規格に基づく性能の両方について規定し、いずれかを満足すればよいとしました。旧JISの試験方法に基づく性能は将来廃止予定です。また、種類で規定したクラスAには軽負荷寿命、クラスBには重負荷寿命を適用しました。

2.6 充電

20時間率電流に基づく定電流充電法及び定電流 - 定電圧充電法の2種類を追加規定しました。

2.7 容量試験

旧JISでは5時間率容量試験だけでしたが、新たにリザーブキャパシティ試験を規定し、いずれかの試験を行うことにしました。また、IEC規格に規定されていない5時間率容量試験は将来廃止予定となりました。

2.8 始動性能試験

旧 JIS では高率放電特性試験だけでしたが、IEC 規格との整合化のため、新たにコールドクランキング電流試験を規定し、いずれかの試験を行うこととなりました。また、IEC 規格に規定されていない高率放電特性試験は将来廃止予定となりました。

なお、旧IEC 規格では、60 秒目電圧が8.4V 以上となる放電電流を規定していましたが、今回のJIS改正では、現行のIEC 規格で採用されている30秒目電圧が7.2V以上となる放電電流を規定しました。この試験方法は、旧JISに参考として記載していた試験方法とほぼ同一です。

2.9 充電受入性能試験

リザーブキャパシティを基準とした IEC 規格の 試験方法と、5 時間率容量を基準とした旧 JIS の試 験方法の両方について規定されました。将来 5 時間 率容量が廃止になれば、5 時間率容量を基準とした 充電受入性試験も必然的に廃止になる予定です。旧 JIS では充電受入性は、試験をしていない新しい蓄 電池で試験をすることとしていましたが、IEC 規格 との整合化及び上記した二つの試験方法から選択す るため、容量試験を終了した蓄電池で試験すること に変更されました。

2.10寿命試験

軽負荷寿命試験はクラスAの蓄電池に適用する 試験方法とし、重負荷寿命試験はクラスBに適用 する試験方法としました。

2.11 試験の順序

試験の順序を規定しました。容量、始動性能が規定する性能に達しない場合は、更に2回、合計3回まで行うことができ、性能が規定値を満たす場合には、引続いて充電受入性試験及び寿命試験、耐振動性試験を行い、これら試験は1週間以内に開始することを規定しました。端子強度試験及び締付強度試験の順序は、任意としました。

なお、IEC 規格では規定されている容量保存性試験、減液試験、電解液保持試験及び活性化後の即用式鉛蓄電池の始動性能試験は、今回の改正では規定せず附属書(参考)に記載したため、試験順序も規定しませんでした。

3. 懸案事項

今回のJIS改正では容量、始動性能及び充電受入性については、旧JISに規定された方法とIEC規格に規定された方法とを併記しましたが、次回改正時はIEC規格に規定された方法に統合し、さらなる整合化を図っていく予定です。

再生鉛価格の変化(再生鉛はなぜ高くなったのか?)

Changes in the Price of Recycled Lead

1. 一物二価の発生経緯

世界的な環境配慮の動きにより、鉛の利用用途は鉛蓄電池・無機薬品・半田その他に限定されつつあり、国内年間消費量の75%以上は鉛蓄電池となっています。一方、鉛価格は1979年当時一旦高騰したものの、冷戦終結に伴い東側諸国から流出が始まったことが引き金となり鉛相場は下落しました。又、国内では時を同じくしてメンテナンスフリーバッテリーへの製品移行が加速し、それまで廃バッテリーを原料として製造されていた3号故鉛から当時は鉱石新鉛を原料として製造されていた鉛Ca合金に原料転換が進みました。

その結果、国内では再生鉛利用量が減少して不法 投棄の懸念が大きくなり、当時の厚生省から通産省 を通じて씞蓄電池工業会(現在の씞電池工業会)に 不法投棄防止対策措置についての協力が求められま した。それを受け씞蓄電池工業会は会員各社が積極 的に再生鉛を購入することを柱とした「鉛リサイク ルプログラム」を発表、更にそれを補完する為に国 内流通量の多い自動車用鉛蓄電池について販売店が 廃バッテリーを無償で引き取り、電池メーカーが更 にそれを引き取りリサイクルする「自動車電池リサ イクルシステム」を発表しました。

当時、電池メーカー各社は鉱石を原料として製造されていた鉛 Ca の原料を廃バッテリーに変換することを精錬メーカーに要請するとともに鉛市場価格より高い再生鉛を利用する為に、合金大手取引先である自動車メーカーにも再生鉛を積極的に利用することへの協力を要請し、自動車用鉛蓄電池価格設定の最大因子となる鉛価格について「相場価格+再生鉛価格」の方式とする協力を得ました。その結果、鉛価格は平成6年以前の相場連動型一物一価から、相場連動型価格とリサイクルコスト価格の一物二価に変わっていきました。【図1】

【図 1】



2. 鉛市況価格と再生鉛価格

世界的に鉛そのものが採掘されることはまれであり、その大半は亜鉛・銀・銅等の鉱石副産物として得られます。又、その価格は世界的な需要と供給情況等の条件で発表されるロンドンメタル相場が世界指標(LME)として用いられています。国内の鉱石鉛価格はこのLMEに為替と輸入諸掛が加味されますが、LMEの変動に伴って変化します。又、再生鉛価格は廃バッテリー回収・解体・製錬の総額である為に人件費・エネルギー費の変動があるものの、略一定価格とみなされてきました。

3. 不安定な価格割付

電池メーカーが量的に把握可能な鉛原料は、マニフェスト管理された廃バッテリーと工場屑等、自らが製錬会社に持ち込んだ物。鉛国内流通量の70%以上が再生鉛であっても販売される鉛が何から製造された物かは不明であることからその価格は鉱石鉛と再生鉛で違っていても量的には不明です。

【図2】



4. 「自動車電池リサイクルシステム」マニフェストと関連する再生鉛

平成6年から導入された「自動車電池リサイクル システム」で使われるマニフェストは、販売店が 無償引き取りした物を更に電池メーカーが引き取る 為、その対象は補修電池との交換で発生した廃バッ テリーの回収に利用されます。したがってマニフェ スト実施率が100%であった場合、そこから得られ る再生鉛は補修電池販売見合いの鉛量となります。 鉱石鉛とマニフェスト回収再生鉛との間にはリサイ クラーらが集めた鉛屑・廃バッテリーによって作ら れるその他の再生鉛が存在します。この価格は原料 が多種に及ぶ為にその価格は電池メーカーには不明 です。マニフェスト管理の徹底が完全でなかったこ とからその他の再生鉛は、鉛相場がリサイクルコス トを下回った時はマニフェスト回収再生鉛として扱 われましたが、鉛相場の高騰につれそれ以外の再生 鉛として扱われます。【図3】実際には、その他の 再生鉛と実際の鉱石鉛の総量が鉱石鉛として相場で 販売され、マニフェスト回収分のみが再生鉛となっ ている例も多くなっています。

【図3】



鉛相場<リサイクルコスト ← 鉛相場=リサイクルコスト ← 鉛相場>リサイクルコスト

5. 鉛相場と製錬メーカーの原料変化によって変化した再生鉛価格

- ①鉛相場が高騰すれば鉛鉱石価格も高騰します。 このような中でもリサイクルコストの変動は軽 微であったことから鉱石を主原料としていた製 錬メーカーらも原料を鉱石から廃バッテリーに 転換し始めました。
- ②中国では鉛は国際相場連動の一物一価です。モータリゼーション発展に伴い中国内での鉛需要の増加と鉛高騰が重なり、日本から廃バッテリー・再生鉛が流出し始めました。

この2因子により日本国内での鉛回収が激化し、 廃棄物として処理されていた廃バッテリーは有価物 として取り扱われるようになりました。つまり従来、 回収・解体・製錬の3要素で構成されていたリサイクルコストに「買い取り費」の一因子が追加され更に図3のスキームへの移行により、再生鉛も高騰しています。

6. 今後の再生鉛価格

国内の廃バッテリー回収は沿電池工業会の取り組 みもあって、回収・再資源化ルートが略確立されて います。ただし、関与する事業者らには大規模事業 者もいますが、中小零細事業者が圧倒的に多く、電 池メーカーが回収ルートを操作することは既得権の 侵害とも解釈されます。したがって電池メーカーに よるリサイクルも彼との強調関係に配慮しつつ協力 して進めなければならないことから、このルートの 再生鉛価格も市場価格の動向に左右されると考える 必要があります。相場価格と完全連動するにはまだ 一定の時間を要しますが、最終的には相場に収斂す ると予測されます。ただし、バッテリーリサイクル に対する何らかの法規制が無い限り、環境配慮から リサイクルコストを相場が下回った時は一物二価、 上回った時は一物一価に近い形になると思われま す。

(資材部 福島 直)

インドエキサイド社と二輪車用 VRLA 電池に関わる 技術援助契約を締結

Technical Assistance Agreement for Motorcycle VRLA Battery was Concluded Between FB and EXIDE in India

弊社はインドの EXIDE INDUSTRIES LTD. 社(以下、エキサイド社)と二輪車用 VRLA 電池に関わる技術援助契約を 2007年3月9日に調印致しました。エキサイド社はインド国内に7つの工場を持ち自動車用、二輪車用(いずれも開放型)及び産業用の電池を生産しており、自動車用、二輪車用の電池は現地の自動車メーカー(日系含む)に数多くを納入しているインドでも有数の電池メーカーです。

インドにおける弊社の事業展開は1986年にSTANDARD BATTERY社(以下、SF社)との「自動車用電池の技術援助」に始まり、その後SF社がエキサイド社に買収されたあともTaroja工場を対象に技援契約を継続し現在に至っています。

近年のインドは目覚しい発展途上にありモータリゼーションは日本を含めた先進国の自動車メーカーの参入もあり拡大の一途を遂げています。二輪車市場も100cc 前後の小型車をメインに台数が飛躍的に伸びています。現在インドのオートバイ用の電池は殆どが開放形ですが、日本や欧米、タイなどはユーザーの利便性や安全性を追求したメンテナンスフリーの VRLA 電池が広く普及しています。インド市場も今後同様な流れになる可能性があり、将来のインド市場を見据え、今回の「二輪車用 VRLA 電池に関わる技術援助契約」の締結に至りました。今回の契約では Taloja 工場に加えて二輪車用電池の生産工場の Bawal 工場も対象となりました。

VRLA 電池にはこれまで日本やタイの SFC 社で培ってきた技術及び品質に対するコンセプトを電池仕様に盛り込むよう設計を進めています。

今後は現地のオートバイメーカーにアプローチを 行いながらターゲットを明確にし、弊社とエキサイ ド社で協力しながら VRLA 電池の開発を進めてい く予定です。

6月の始めに VRLA 電池のプレゼンテーション を行うため初めてインドを訪問し、今回契約した Bawal 工場を見学しました。工場関係者の年齢層は 若く、明るく前向きに仕事に取り組んでいる印象を 受けました。それ以上に印象に残ったのがインドの 常識を超えた交通事情と暑さです。Bawal 工場は デリー市内から1時間ほど車で移動したところにあ りますがその間の移動は生きた心地がしませんでし た。交通法規は無いに等しく恐らく現地の人間にし か分からない阿吽の呼吸で町全体が動いているよう でした。また訪問時が最も暑い時期だったこともあ り Bawal 工場の中をほんの数十秒歩くだけで全身 から汗が噴き出しました。その日の夜のニュースで Bawal 周辺の最高気温が 48℃と聞き、インドにお ける VRLA 電池の普及には文明と文化が混沌と交 じり合った社会環境への配慮に加え、尋常ではない 温度環境を十二分に考慮する必要があると認識させ られました。



(国際部 菊池 二三夫) (自動車電池事業部 技術部 外崎 直人)

新潟民放地上波デジタルテレビ中継局向けアルカリ蓄電池納入

Delivery of Alkaline Storage Batterys for Power Supply Back-up Systems for Niigata Commercial Broadcasters D-TV Satelight Stations

地上波デジタルテレビ放送のインフラ整備は、2011年のアナログ放送終了に向け、急ピッチで進められており、日増しに放送エリアを拡大しております。この度、弊社は新潟民放殿(㈱新潟放送、㈱新潟総合テレビ、㈱テレビ新潟放送網、㈱新潟テレビ21)の共同建設デジタルテレビ中継放送所(糸魚川大野、両津、糸魚川、津南田中、妙高高原、村上局)に日本無線㈱殿、㈱NHKアイテック殿径由でアルカリ蓄電池を納入致しました。

今回受注、納入致しましたアルカリ蓄電池は、 鉄道車両用として開発されたもので、MT形及び LPH 形焼結式アルカリ蓄電池です。この蓄電池は、 放電特性が優れており、低温・高温時でも電池の期 待寿命が12~15年、触媒栓なしで10年以上補水 間隔が期待できる、均等充電が不要等の特長があり ます。冬は積雪が多く、山頂までのアクセスが厳し い中継局では、長寿命、補水作業の合理化が要求さ れ、弊社電池の特長が今後発揮できると期待されます。デジタルテレビ中継放送所では、送信機の無停電化を進めており、停電時でも送信機の電波が途切れないよう無瞬断で

- ① 発電機 (EG) と蓄電池の併用
- ② 蓄電池 (BF)

の2方式のいずれかで電源バックアップをしてお ります。

今回の蓄電池は電源バックアップ用で38セル組み、容量はMT形20Ah(発電機との併用),LPH形200Ah,250Ah,300Ah,500Ah(蓄電池のみでバックアップ)の5種類です。昨年度は、新潟民放殿へは鹿瀬、津川、大和、三川、津南、新井、高田、相川局へ納入しており、本年で2年連続での納入となります。長寿命、保守性に優れたMT形、LPH形焼結式アルカリ蓄電池の特徴を生かした地上局での今後の採用を期待しております。







(産業機器事業本部 産機第二営業部 山岸 博一)

コラム電池・防災分野の市場動向に関して

Trends in the Market for COLUMN Cells for Fire Prevention Systems

1960年に国内で初めて生産された円筒型密閉ニッケル・カドミウム蓄電池を、弊社では形状に因んで"コラム" COLUMN (円柱・・・エネルギーの柱)と呼び、"コラム電池"のニックネームをつけて世に送り出しました。

以来今日まで幅広い用途で支持され、実績を重ね て参りました。

高度情報化の現代社会においても、コラム電池の持つ優れた性能、耐久性は、高い信頼性を要求される「防災機器のバックアップ電源」として、火災報知器用、非常放送用、消火設備用、ガス漏れ警報設備用、防火シャッター用などの様々な用途において幅広く採用され、私たちの暮らしの安全、安心に大きな役割を果たしております。

弊社防災用コラム「鑑定品*」電池のシェアは、年々拡大の一途を辿り、2006年度では個別受験実績シェア50%を越え、トップシェアを維持しつつ、更なるシェアの拡大を誇るに至っております。

また、昨今のトッピックスとして、下記消防法及 び建築基準法の改正がありました。

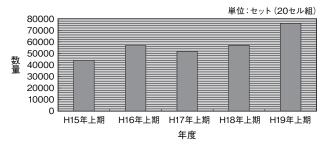
- H14 年 4 月 22 日~:消防法の一部が改正され防 火安全対策を強化。
- ※メンテナンス及び定期点検の普及促進が強化された。
- H15 年 10 月 1 日~ H17 年 9 月 30 日 (猶予期間 2 年間):消防法の改正により小型雑居ビル向けに火災報知設備の設置義務化。
- ※ 500m² → 300m² に拡大して、火災報知設備の設置が義務付けられた。
- H17 年 12 月~: 建築基準法の改正により、防火シャッター危害防止用連動中継器の設置が義務化。

本年度に於いては上記法改正に伴い、新たな取引 先の開拓を含め、火災報知器メーカー及びシャッタ ーメーカー各社からのコラム電池の御採用が、一段 と拡大しております。また、新しい用途と致しまし ては、水圧開放装置付シャッター用非常電源にも、 弊社のコラム電池の採用が既に決定しております。

弊社は、これらの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えて参りたいと思います。

*鑑定品(火災報知設備用予備電源:蓄電池設備)とは・・・ 私達の生命と財産の安全を守る重要な消防機器等に使用される ため、付与された型式とその構造、材質、性能等が同一である かどうかを全数立会い検査し、合格した製品には必ず「合格」 の表示を行った上で出荷することが法律で定められております。

■コラム鑑定品 受験実績数量<上期4月~9月累計数量>



* H19 年度は対前年度 133% UP

■自動火災報知設備用予備電源 (鑑定品)

(AM AL 1117)		
古河型式	定格 (V)	容量 (Ah)
20-AA100A	24	0.1
20-S201A	24	0.225
20-S101A	24	0.45
20-S213A	24	0.6
20-S204A	24	0.9
20-S113A	24	1.2
20-S104A	24	1.65
20-C2.0A	24	2
20-S103A	24	3.5
20-D4.0A	24	4
20-S108A	24	6
20-S128A	24	8
20-S127A	24	10
22-S104A	24	1.65
20-AA600A	24	0.6

■消火設備用直流電源装置内蔵電 池(蓄電池設備)

古河型式	定格 (V)	容量 (Ah)
20-D3.5	24	3.5
20-F6.0	24	6
20-M8.0	24	8
20-M10.0	24	10

■ガス漏れ火災警報設備用直流電 源装置内蔵電池(蓄電池設備)

古河型式	定格(V)	容量 (Ah)
33-C1.7	39.6	1.7
33-D3.5	39.6	3.5
33-F6.0	39.6	6

(産業機器事業本部 情報通信営業部 佐藤 道宏)

「はやぶさ」地球帰還へ!

Space Craft "HAYABUSA" Equipped with Lithium Ion Battery Left for the Earth.

宇宙航空研究開発機構(JAXA)殿の小惑星探査用工学実験衛星「はやぶさ」は、2003年5月に打ち上げられ、2005年9月に小惑星「イトカワ」に到着し、11月までの間に7~20kmの上空からの観測を行い、更に2回の着地で表層岩砂サンプルの採取を試みました。

2005年12月のサンプル採取直後に生じたトラブルにより、姿勢を崩して地球との交信が途絶しましたが、2006年1月下旬に交信が復旧し、現在、2010年6月の地球帰還へ向けての運用を継続しています。

1. 「はやぶさ」搭載バッテリーの過放電

これまで報告してきたように、「はやぶさ」には、 宇宙航空研究開発機構殿のご指導の下で開発した当 社の衛星用リチウムイオン電池が、11 個直列接続 されてなるバッテリーとして搭載されております。

2005年12月のサンプル採取後のトラブルにより「はやぶさ」が姿勢を崩した際のデータから、このバッテリーがかなり低い電圧まで放電(過放電)したことが判りました。また交信回復後に観測されたデータから、直列接続された11個の電池(以下、「セル」と記す)のうち、4セルは過放電によって使用できないダメージを受けていることが確認されました。

リチウムイオン電池は正常な使用範囲を超えて放 電した場合、電極に使用している集電物質が溶解す るといった故障が生じ、再び充電して使用すること が難しくなります。

残りの7セルは高い電圧を維持していました。これは「はやぶさ」ではセルの過充電を防止するため、充電時にある一定の電圧に達すると充電電流を迂回させるバイパス回路が設置されておりますが、この回路から数 mA の微小な電流がセルに対して常に供給されていたからだと推測されています。

2. 「はやぶさ」搭載バッテリーの再充電

「はやぶさ」が「イトカワ」から採取したサンプルは採取試料容器に回収され、この容器が地球帰還用カプセルに収納されて地表に投下されます。

帰還用カプセルに採取試料容器を収納して蓋を閉める際、形状記憶合金を使った部品をバッテリーから供給した電力によって温めて動かす必要があります。このことは、健常な7セルと、ダメージを受けている4

セルとを同時に動作させることになるため、過放電を 経たリチウムイオン電池を再充電した際の挙動につい て、当社の地上試験により検証する作業を行いました。

地上試験においてリチウムイオン電池を故意に 0V まで過放電させた後、慎重に充電する試験を繰り返した結果、過放電によりダメージを受けた 4 セルは準短絡状態にあると推測され、且つ前述のバイパス回路から供給される程度の微小な電流で充電したならば、電圧は過度に上昇しないと判断されました。また、実際に「はやぶさ」に搭載したバッテリーでもバイパス回路の動作/非動作を繰り返して、過放電を経験した 4 セルの電圧が過度に上昇しないことを確認しました。

3. 地球帰還サンプルの蓋閉め作業

これらの検証結果に従い、2006年7月から「はや ぶさ」に搭載したバッテリーをバイパス回路からの 微小な電流によってゆっくりと充電し、健常な7セ ルのみ可能な限り高い電圧まで充電しました。(図1)

そして2007年1月に、復活したバッテリーの電力を使用して試料採取容器を地球帰還カプセルに収納し、蓋を閉める作業が行われました。バッテリーの動作等、全て正常に動作し、蓋閉め作業は予定通り完了したことが確認されました。

小惑星での作業を完了した「はやぶさ」は 2007 年4月に「イトカワ」を出発し、現在は地球へ向け て本格的な巡航に移行している段階です。

(参考 宇宙航空研究開発機構殿 HP)

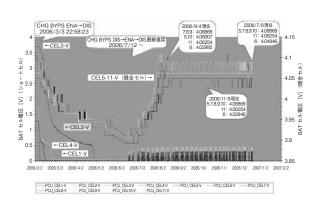


図1 「はやぶさ」搭載バッテリーの充電挙動 (提供 宇宙航空研究開発機構殿)

(技術開発本部 大登 裕樹)

高率放電用長寿命形 小形制御弁式鉛蓄電池 FPZ シリーズ

Long Service Life and High Rate Discharge Use Small-Sized Valve Regulated Lead Acid Battery "FPZ Series"

この度、高率放電用長寿命形の小形制御弁式鉛蓄電池として、FPZシリーズを開発しラインアップいたしました。

この電池は、ご愛顧を頂いております、高率放電用 FPX シリーズの期待寿命を約2倍に伸長した鉛蓄電池です。

【優れた高率放電特性】

- ・極板の格子形状及び厚みの適正化により、高率 放電用 FPX シリーズと同等の放電性能を実現 しました。
- ・周囲温度 25℃、放電電流 3C₂₀A、放電終止電圧 1.6V/ セルで 10 分間の放電が可能です。

【優れた寿命特性】

- ・周囲温度 25℃、放電電流 3C₂₀A で約 10 年*の 期待寿命を実現しました。
 - *弊社加速寿命試験による25℃換算寿命年数
- ・正極板の格子に新合金を採用し、寿命期におけ る極板の伸びを抑制しました。
- ・正極板及び負極板の添加剤、活物質量の適正化

- を図り、優れた高率放電特性を確保しつつ、寿 命特性の向上を実現しました。
- ・電槽、ふたの材質及び肉厚を見直すことにより、 電池内部からの水分透過量を低減しました。

【用途例】

UPS 用や各種制御機器等のバックアップ電源



FPZ シリーズ外観写真

■ FPZ シリーズ要項表

形式	公称電圧	定格容量		外形寸法	生(mm)		質量端子形状	電槽の	
ガクエし	(V)	(Ah/20HR)	総高	箱高さ	幅	長さ	(約g)	编丁形 极	難燃性
FPZ1250	12	5	109	102 ± 1	70 ± 1	90 ± 1	1900	F2	UL94 V-0
FPZ1270	12	7	102	94 ± 2	65 ± 1	151 ± 1	2800	F2	UL94 V-0
FPZ12150	12	15	169	167 ± 2	76 ± 2	181 ± 2	6000	B1	UL94 V-0

<端子形状> ・ファストン端子 F2:250 シリーズ ・ボルト、ナット端子 B1:M5 (T = 2)

(産業機器事業本部 産業電池技術部 栃窪 和弘)

二輪用 FTZ7S 形制御弁式電池の紹介

Valve-Regulated Battery for Motorcycles "FTZ7S"

この度、二輪車用制御弁式電池の液入り充電済みタイプとして新たに FT Z7S を開発しラインアップいたしました。

この電池は、新車メーカ殿と共同開発した大形サイズ FTZ10S と同じタイプとなります。現行の即用タイプと異なり、工場出荷時からすでに注液、充電されており、車両搭載後、直ぐにエンジン始動が可能な状態となっております。また、活物質量、液量バランス、極板活物質の活性化について最適化を図り、長期放置のタフネス性を向上させています。以下に現行即用品との比較を示します。



			FTZ7S 形電池(開発品)	FTX5L-BS 形電池(現行品)	備考
諸元比較	電池サイズ 長さ×幅×高さ		114mm × 71mm × 106mm	113mm × 70mm × 105mm	_
比較	電池質量		約 3.2kg	約 3.0kg	_
初	10 時間率容量		6.0Ah	4.5Ah	
期性	初 期 性 能 -10℃・50A 放電	5 秒目電圧	10.85V	10.10V	_
能		持続時間	2m-20s	1m-40s	
	正極格子に高耐食性合金採用		高耐食性合金	ı	_
特徴	特徴電池状態		液入り充電済み品	即用品 ※専用電解液添付	・注液作業不要・使用済み電解液容器が廃棄不要で環境に優しい・液入り充電済みタイプで長期放置タフネス性アップ

(自動車電池事業部 技術部)

ATS 用アルカリ蓄電池「5H120JR-19 形」

Alkaline Storage Battery for ATS "TYPE: 5H120JR-19"

ポケット式アルカリ蓄電池(AA4-18形, 4Ah/5HR, 18セル組)の代替として、焼結式アルカリ蓄電池(5H120JR-19形、6Ah/5HR, 19セル組) を商品化しました。

【特長】

- ① JRS スペック準拠。
- ② 5H120JR は航空機用蓄電池の信頼性、ポケット 式との互換性を維持。

【仕様要項表】

蓄電池		アルカリ蓄電池(ニッケル・カドミウム蓄電池)	
蓄電池種類		ベント形アルカリ蓄電池	
極板種類		ポケット式アルカリ蓄電池	焼結式アルカリ蓄電池
蓄電池形式		AA4-18(従来)	5H120JR-19
蓄電池容量及び組電池セル数		4Ah/5HR, 18 セル(1.2V 電池)	6Ah/5HR, 19 セル(1.2V 電池)
JRSスペック	内部耐圧力試験	適合	適合
	耐衝撃試験	適合	適合
	放電性能試験	適合	適合
	振動試験	適合	適合

【まとめ】

5H120JR は、弊社が 1979 年に航空機用 (INS: 慣性航法装置) として実用化した小形・軽量の高率放電タイプの蓄電池を ATS 電源バックアップ用に適用し製品化したもので 2003 年から 5H120JR-19形を各 JR 殿へ納入開始し、最近では民鉄殿におい

て防護無線用として採用される実績が上がりつつあり、今後は他用途としての採用が期待されます。

(産業機器事業本部 アルカリ電池部)



防災用直流電源装置「HJP シリーズ」

DC Power Supply Unit for Disaster Prevention "HJP"

防災用直流電源装置をコンパクトにマイナーチェンジ致しました。

【特長】

- ① 小型軽量化を実現致しました。
- ② 内蔵電池は信頼性、互換性を維持し、古河コラム電池(ニカド電池)を採用しております。

■仕様要項表

	HJP108-20BR	HJP127-20BR	HJP128-20B × 2PR			
交流入力						
直流出力	DC24V/4A	DC24V/6A	DC24V/10A			
電池容量	6Ah	10Ah	16Ah			
電池型式	20-F6.0	20-M10.0	20-M8.0 × 2P			
寸法	W: 450 × D: 150 × H: 475 (mm)		W:500 × D:270 × H:650 (mm)			
質量	約 20kg	約 25kg	約 45kg			
構造	壁掛タイプ		床据置タイプ			

■外観



「HJP シリーズ」外観写真

(産業機器事業本部 電源事業部)

FB 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	新所	₹144-0051	東京都大田区西蒲田7-43-9(STビル5F)	TEL.03-5710-7451
北海道支	店店	₹003-0808	札幌市白石区菊水8条4-2-27	TEL.011-842-2931
東 北 支	店	〒980-0821	仙台市青葉区春日町7-19(仙台エフビービル)	TEL.022-224-1231
北 陸 支	店	〒921-8171	金沢市富樫2-2-12 (STビル2F)	TEL.076-281-6651
中 部 支	店	₹461-0005	名古屋市東区東桜1-14-25(テレピアビル)	TEL.052-973-0791
関 西 支	店	₹530-0004	大阪市北区堂島浜2-1-29(古河大阪ビル)	TEL.06-6344-0017
中国支	店	₹730-0812	広島市中区加古町1-6(広島エフビービル)	TEL.082-240-8001
四 国 支	店	₹760-0017	高松市番町5-9-11(高松エフビービル)	TEL.087-833-5771
九 州 支	店	₹810-0004	福岡市中央区渡辺通1-1-1 (サンセルコビル7F)	TEL.092-762-8050

事業所・工場

今市事業所	₹321-2336	栃木県日光市荊沢字上原597	TEL.0288-22-3111
いわき事業所	〒972-8312	福島県いわき市常磐下船尾町杭出作23-6	TEL.0246-43-0080
エフビー工場	₹321-2331	栃木県日光市針貝字茅場1066-22	TEL.0288-26-8061
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/