

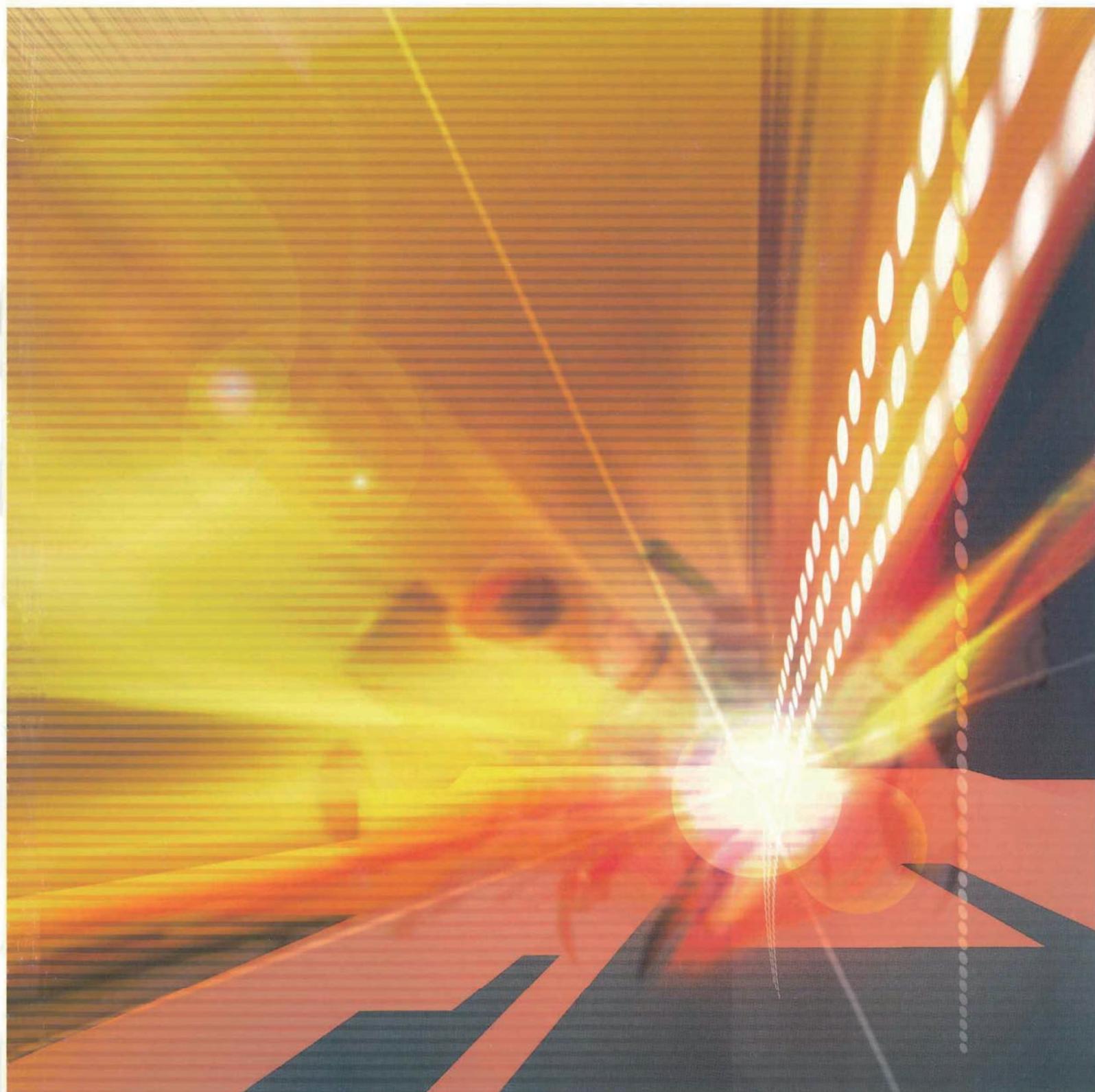
ISSN 1345-8426

FB

2006.12

No. 62

テクノカルニュース



FBテクニカルニュース No.62号

2006年(平成18年)12月発行

発行所 古河電池株式会社
横浜市保土ヶ谷区星川2-4-1

編集 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 青山 暢夫、小野 眞一、黒崎 豊、塩井 佳行、
富田 行雄、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、企画室(☎045-336-5078)までお願い致します。

目次

特別寄稿

常温型熔融塩(室温イオン液体)を電解液に用いる二次電池の開発...小浦 延幸、宇井 幸一.....1

報文

- ウルトラバッテリーの開発..... 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. Phylant, D. G. Vella, L. H. Vu..... 10
- アイドリングストップ車用鉛蓄電池の開発..... 高田 利通、門馬 大輔、古川 淳..... 15
- フロート用制御弁式鉛蓄電池の早期容量低下への対応
..... 野口 博正、三浦 優、阿部 英俊、尾崎 正則..... 19
- はやぶさ搭載リチウムイオン電池の運用経過(2)
..... 大登 裕樹、山本 真裕、吉田 浩之、江黒 高志..... 24
- 固体高分子型燃料電池(PEFC)と鉛蓄電池を組み合わせた独立型電源装置の適用検討
..... 土橋 朗、藪本 俊昭..... 28

技術解説

- 据置鉛蓄電池 一般的要求事項及び試験方法 第1部: ベント形 JIS C 8704-1: 2006
..... 山本 敏一..... 34
- 据置鉛蓄電池 第2-1部: 制御弁式 試験方法 JIS C 8704-2-1: 2006
- 据置鉛蓄電池 第2-2部: 制御弁式 要求事項 JIS C 8704-2-2: 2006..... 山本 敏一..... 36

トピックス

- コンダクタンス法テスター「FBT-2000」のご紹介..... 38
- 韓国「ELECTRIC POWER KOREA 2006」に産業用蓄電池を出展..... 39
- 保守用車自動停止装置..... 41
- 機関始動用アルカリ蓄電池 東日本旅客鉄道株式会社 東キハE120系、130系へ採用..... 42
- 広州地下鉄4号、5号線にMT型蓄電池を納入..... 43
- 科学衛星「はやぶさ」が小惑星「イトカワ」の素顔を解明
..... 米科学誌「サイエンス」が特集記事を掲載..... 44
- 航空障害灯用独立型太陽光発電システムを納入..... 45

製品紹介

- テスター機能内蔵バッテリー FGUARD シリーズ (リニューアル) の紹介..... 46
- 二輪用 FTZ9-BS 形制御弁式電池の紹介..... 47
- 二輪電池用テスター「FBT-50」..... 48
- MD1000 搭載サイリスタ整流器の製品化..... 49

Contents

Special contribution

- Development of Secondary Battery with Ambient-Temperature Molten Salt Electrolyte
..... Nobuyuki Koura, Koichi Ui 1

Technical Papers

- Development of Ultrabattery.....Jun Furukawa, Toshimichi Takada, Tetsuya Kanou, Daisuke Monma
L. T. Lam, N. P. Haigh, O. V. Lim, R. Louey, C. G. Phyland, D. G. Vella, L. H. Vu 10
- Development of Lead-Acid Battery for Idling-Stop Vehicle Application
..... Toshimichi Takada, Daisuke Monma, Jun Furukawa 15
- About Premature Capacity Loss (PCL) of Valve Regulated Lead-Acid Batteries in Float Applications
..... Hiromasa Noguchi, Masaru Miura, Hidetoshi Abe, Masanori Ozaki 19
- In-Orbit Operations of Li-Ion Battery Aboard HAYABUSA Spacecraft -Second Report
..... Hiroki Ooto, Masahiro Yamamoto, Hiroyuki Yoshida, Takashi Eguro 24
- Development and Operation of Independent Power Supply System with PEFC and Lead-Acid Battery
..... Akira Dobashi, Toshiaki Yabumoto 28

Technological Analysis

- Stationary Lead-Acid Batteries-General Requirements and Methods of Tests-Part1: Vented Types
..... Toshikazu Yamamoto 34
- Stationary Lead-Acid Batteries-Part2-1: Valve Regulated Types-Methods of Test
Stationary Lead-Acid Batteries-Part2-2: Valve Regulated Types-Requirements..... Toshikazu Yamamoto 36

Topics

- Conductance Tester FBT-2000 38
- Present Our Industrial Use Storage Batteries to "ELECTRIC POWER KOREA 2006"..... 39
- Automatic Braking System for Maintenance Car 41
- The Alkaline Storage Battery for Engine Starting Adopts to KIHA E120 Systems of
East Japan Railway Company, and E130 Systems 42
- The MT-Batteris have been Delivered to Guangzhou Metro Line 4 and Line 5..... 43
- Asteroid Explorer Hayabusa Spacecraft Observed Asteroid Itokawa
...The Special Issue of the Journal Science has been Published for Itokawa... 44
- The Independent Type Solar Power Generation System for Airplane Warning Lights is Supplied..... 45

Products

- FGUARD Battery with Built-in Tester Function 46
- Valve-Regulated Battery for Motorcycles "FTZ9-BS" 47
- Tester FBT-50 for Motorcycle Battery 48
- Commercialization of Thyristor Rectifier Equipped with MD1000 49

常温型溶融塩（室温イオン液体）を電解液に用いる二次電池の開発

Development of Secondary Battery with Ambient-Temperature Molten Salt Electrolyte



小浦 延幸^{*1}
Nobuyuki Koura



宇井 幸一^{*2}
Koichi Ui

Abstract

In this paper, the history and the fundamental properties for the ambient-temperature molten salts (room-temperature ionic liquids, mainly EMIC- AlCl_3 and BPC- AlCl_3) are described, and the applied examples of the molten salt to the electrolytes of the lithium secondary batteries are introduced. The molten salts must be widely investigated basically and industrially. The extensive development of this field is expected.

1. はじめに

民生用リチウム二次電池に使用されている電解液は2種類に大別される。1つは炭酸エチレン (EC) やジエチルカーボネート (DEC) 等の有機溶媒に LiPF_6 のようなリチウム塩を溶解した液体の電解液で、もう1つはポリマーマトリックスに上記電解液を含有させたゲル電解質である。これらは引火性、可燃性の有機溶媒を使用しているので、発火・爆発等の安全面での問題が指摘されている。ゆえに、リ

チウム二次電池のさらなる高容量化や大型化には、電池の安全性確保がこれまで以上に重要な検討課題であり、不燃性もしくは難燃性電解液の実用化が期待されている。電解質の固体化という流れもあるが、必ずしも大型化に向くとは限らず、しかも、電池構造の設計などに大幅変更が必要であるとともに、製造工程数や時間も増える。従って、将来の有望な候補として、液体の不燃化が挙げられる。

近年、常温型溶融塩（もしくは室温イオン液体）

^{*1} 東京理科大学理工学部工業化学科
(〒278-8510 千葉県野田市山崎 2641)
Department of Pure and Applied Chemistry,
Faculty of Science and Technology, Tokyo
University of Science

^{*2} 岩手大学大学院工学研究科フロンティア材料機能工学専攻
(〒020-0063 岩手県盛岡市上田 4-3-5)
Frontier Materials and Function Engineering,
Graduate School of Engineering, Iwate University

著者略歴

小浦 延幸

1969年東京理科大学大学院理工学研究科博士課程修了、工学博士。76年東京理科大学理工学部助教授、88年同教授、99年東京理科大学理事長、現在東京理科大学理工学部教授。91年表面技術協会論文賞、98年表面技術協会協会賞、2004年電気化学会溶融塩委員会第19回溶融塩賞などを受賞。主著：「新しい電気化学」培風館（84）、「現代の物理化学I」朝倉書店（87）、「現代の電気化学」新星社（90）など。

宇井 幸一

1997年東京理科大学大学院理工学研究科博士後期課程修了、工学博士。97年シャープ株式会社入社、2002年東京理科大学理工学部助手、06年同講師、現在岩手大学大学院工学研究科フロンティア材料機能工学専攻助教授。97年第20回フレッシュマン産業論文コンクール奨励賞受賞、01年第3回関西表面技術フォーラム優秀講演賞受賞などを受賞。主著：「エレクトロニクス用カーボン技術大全集」技術情報協会（04）など。

と呼ばれる、主としてイオンからなり、常温で溶融する溶融塩が広く注目されている。その代表的なものとして、 AlCl_3 と有機塩化物の混合塩が広く研究されてきた。有機化合物としては、1-butylpyridinium chloride (BPC) や 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride (EMIC) など (Fig.1, 2) が、主な研究対象となってきた。このような混合物を常温型溶融塩と呼ぶ理由は、Fig.3 に示す AlCl_3 -EMIC 溶融塩の状態図からも明らかなように、その融点が常温以下の領域を有するからである¹⁾。常温型溶融塩は、以下に示す特徴が挙げられ、有機溶媒系電解液の課題である“不揮発化”や“不燃化”を解決するための、安全性に優れた電解液として期待されている。

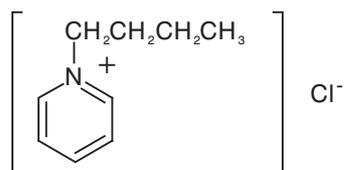


Fig.1 1-butylpyridinium chloride

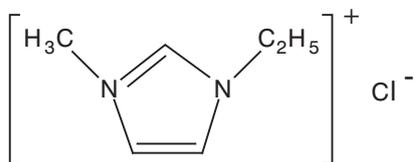


Fig.2 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride

- 1) 液体領域が広い。例えば、 AlCl_3 -EMIC 系では、 $-80^\circ\text{C} \sim 310^\circ\text{C}$ で安定な液体として存在する。
- 2) 主としてイオンからなるので、導電率が高い。
- 3) 不（難）揮発性で、安定性に優れる。
- 4) 不（難）燃性で、一般的に着火しない。
- 5) 耐熱性が高い（熱分解温度は 200°C 以上）。
- 6) 一般的に化学的に安定で、部材に使用される金属や高分子には、安定なものが多い。
- 7) 電気化学的安定性が高く、電位窓は 4V 以上。

2. 常温型溶融塩の主な歴史

常温型溶融塩の歴史は意外と古い。1914 年、Walden によりエチルアミンの硝酸塩の融点が室温以下の約 13°C ということが報告されている²⁾。次

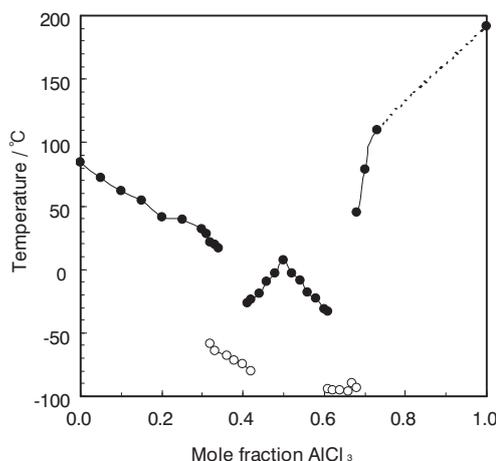


Fig.3 Phase diagram for AlCl_3 -EMIC system¹⁾
 ● ; melting and freezing points,
 ○ ; experimental glass transition points

いで、1951 年、Hurley らにより、 AlCl_3 と N-ethylpyridinium bromide からなる系では、組成比 2 : 1 で共融点 -40°C の液体が得られることが報告されている³⁾。これ以降、目立った研究例は無いが、1970 年代後半になり、Osteryoung らが AlCl_3 と Pyridinium chloride を混合することによって得られるクロロアルミネート (AlCl_4^-) 系を盛んに報告するようになった。1979 年、Robinson らは BPC 系などを報告したが、 BP^+ は還元に対する電気化学的安定性が低いという欠点を有していた⁴⁾。1982 年、Wilkes らは、より電気化学的安定性に優れたカチオン種として、アルキルイミダゾリウムカチオンが有力な候補であることを見出した⁵⁾。その中でも、EMIC を AlCl_3 と混合することにより、BPC と同じく、低融点の常温型溶融塩を形成することが分かった。EMI⁺ の還元分解電位は、 BP^+ よりも 1V 程度卑な電位を示しており、電気化学的安定性は増大している。また、イミダゾリウム系は、還元安定性を高めるために見い出されたが、その上、粘度の低下と導電率が増加するといった効果ももたらした。更に、この系の特徴であるルイス酸・塩基平衡^{*3}を利用して、金属塩化物を容易に溶解させ得るため、

*3 ルイス酸・塩基平衡

ルイスの定義によれば、酸とは電子対を受け取るもの（電子対受容体）であり、塩基は電子対を与えるもの（電子対供与体）である。 AlCl_3 -EMIC 溶融塩の場合は、塩素アクセプターである AlCl_3 がルイス酸、塩素ドナーである EMIC がルイス塩基となる。

現在、電析用電解液や電池用電解液として盛んに研究されている。

このように、クロロアルミネート系は非常に魅力的であるが、吸湿性を有するため、大気雰囲気下での取り扱いが難しい。一方、最近では、クロロアルミネートアニオン以外のアニオン種からなる常温型溶融塩が、クロロアルミネート系と同程度の物性を示すとの報告がなされている。これらは合成も簡単で、大気雰囲気下でも安定であるため、様々な応用に適していると考えられる。例えば、電気化学の応用分野としては、二次電池のみならず、電気二重層キャパシタ、色素増感型太陽電池、さらには燃料電池などへの応用研究が活発に行われるようになってきた。1992年 Wilkes らは、アニオン交換法により、EMI⁺ からなる種々の常温型溶融塩が得られることを報告した⁶⁾。次いで、1996年 Bonhôte らは、様々な置換基を有するEMI⁺ と、耐酸性に優れた含フッ素アニオン (CF₃SO₃⁻, (CF₃SO₃)₂N⁻, C₄F₉SO₃⁻, etc) からなる常温型溶融塩を合成した⁷⁾。これらのクロロアルミネート以外のアニオンからなる常温型溶融塩では、基本的にアニオンとカチオンの比が1:1で存在し、クロロアルミネート系で見られたようなルイス酸・塩基平衡を示さない。しかし、アニオン交換法で合成された常温型溶融塩は、副生成物のハロゲン化物を分離除去するのは難しいので、高純度・高収率を達成することは困難である。そこで、Ohno らは、出発物質である第三級アミンと有機酸との中和反応により、一段階で合成する方法を提案している^{8, 9)}。また、上記以外としては、Hagiwara らが、1-ethyl-3-methylimidazolium fluorohydrogenate (EMIF · 2.3HF) 常温型溶融塩を報告した¹⁰⁾。EMIF · 2.3HF は、これまで報告されている常温型溶融塩の中で、最も低い粘度 4.9 cP と、最も高い導電率 100mS · cm⁻¹ を有する¹¹⁾。

3. 常温型溶融塩を用いたアルミニウム二次電池

1980年代から、高温作動型電池の作動温度の低下を目的として、電解液に常温型溶融塩を適用した研究が行われるようになった。著者らは Al | AlCl₃-BPC | FeS₂ 電池¹²⁻¹⁵⁾、Al | AlCl₃-BPC | Polyaniline (PAn) 電池¹⁶⁻¹⁸⁾ などを開発した。現

在、安価でかつ安全性が高いだけでなく、理論容量 (約 3,000mAh·g⁻¹) が大きく、卑な電位 (-1.66V vs. NHE) を有する Al を負極に用いる二次電池が、脚光を浴びつつあるが、我々は 20 数年前に、既に常温型溶融塩を用いたこれらの電池の研究に着手していた¹⁹⁾。まず、正極活物質として、自然界に豊富に存在する黄鉄鉱 (FeS₂) を用いた Al | FeS₂ 電池について紹介する。電解液である AlCl₃-BPC 浴の組成比がモル比で① 1:1 と② 2:1 の場合の放電曲線を Fig.4 に示す²⁰⁾。1:1 では、放電開始電圧 2.5V、放電容量 0.12Ah、2:1 では、放電開始電圧 2.0V、放電容量 0.16Ah を示した。放電曲線は共に二段波を示しているが、これは正極反応によるものである。ルイス酸性浴 (50mol% < AlCl₃ 濃度) なので反応イオン種を Al₂Cl₇⁻ とすると、高電圧部の放電反応は (1) 式、低電圧部は (2) 式、また、負極反応は (3) 式のように表される^{21, 22)}。

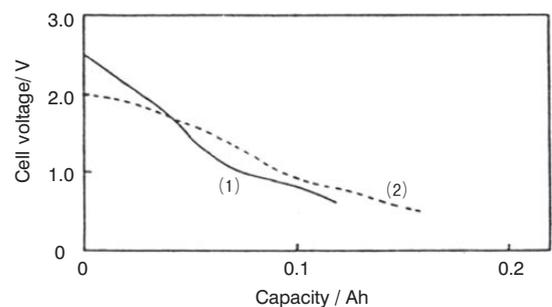
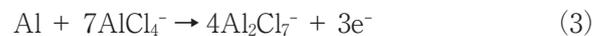
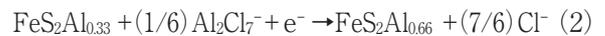


Fig.4 Discharge curves for AlCl₃-BPC melt at 25°C and 5mA · cm⁻²²⁰⁾. (1) 50mol% AlCl₃-50mol% BPC, (2) 66.7mol% AlCl₃-33.3mol% BPC

この電池系は安価でかつ安全性が高く、低環境負荷という特長を有するが、腐食のため、正極集電体として Mo 以外の金属を使用することが困難で、この点を解決しなければならない。

次いで、正極活物質として、ポリマーユニット当たりのドープレベルが最も高い p 型導電性高分子である PAn に、導電剤としてグラファイト粉末を混合した粉末電極を正極に、負極には Al 板や Al 粉、電解液に 66.7mol% AlCl₃-33.3mol% BPC 浴を用

いることにより、Al | PAn 電池の開発を行った。Fig.5 に示すように、開回路電圧 1.7V、放電容量 $65\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、エネルギー密度 $80\text{mWh} \cdot \text{g}^{-1}$ となり、充放電効率は 85 ~ 90% を示した。また、電解液の物性を向上させるため、ベンゼンを 50vol% 添加したところ、放電容量は $80\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ となり、充放電効率も改善した¹⁶⁾。また、PAn 正極の充放電反応を検討したところ、 Al_2Cl_7^- がドーパントで、ポリマー中へのドーピング・脱ドーピング反応であることが明らかになった。更に、p 型導電性高分子の正極活物質としての可能性を検討すべく、ポリパラフェニレンを試したところ、開回路電圧 1.7V、放電容量 $50\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、充放電効率約 100% を示した²³⁾。この電池系も Al | FeS_2 電池系と同様な特長を有するが、ポリマー正極の体積エネルギー密度が低いことが最大の課題といえる。

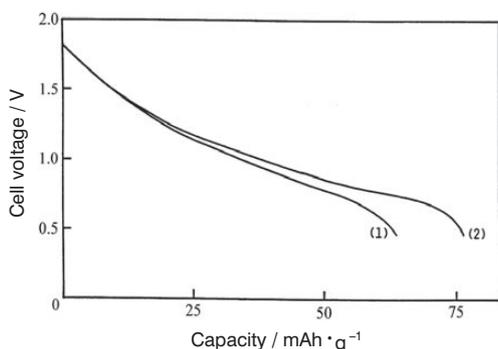


Fig.5 Discharge curves for the PAn powder electrode in the electrolyte with or without benzene¹⁶⁾. (1) None, (2) Benzene added. C.D. : $2.0\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$

著者以外にも AlCl_3 -EMIC 溶融塩を用いた濃淡電池²⁴⁾、Cd | Br_2 臭素電池²⁵⁾、Al | Cl_2 電池²⁶⁾ などの二次電池が提案されている。また、非クロロアルミネート系の例としては、 BMIPF_6 -PVdF (HFP) ゲル（重量比 = 2 : 1）を電解質に、グラファイトと BMIPF_6 -PVdF (HFP) ゲルからなる電極を正負極に用いる電池が報告されている²⁷⁾。この電池は開回路電圧 3.77V を示す。

4. 常温型溶融塩を用いたリチウム二次電池

4.1 クロロアルミネート系

4.1.1 クロロアルミネート系浴の特徴

初めに、クロロアルミネート系常温型溶融塩の

代表例として、最も低い融点を有する AlCl_3 -EMIC 溶融塩の各種物性について紹介する。Fig.3 に示すように、 AlCl_3 と EMIC の混合モル比 1 : 2 ~ 2 : 1 の領域において、融点は 30°C 以下となる。更に、 AlCl_3 濃度 63mol% 付近で急激に低下して、67mol% 付近では -80°C 以下のガラス転移点を示す。一方、 AlCl_3 -BPC 溶融塩の融点は、Fig.3 の状態図と同様な傾向を示すものの、 AlCl_3 -EMIC 溶融塩よりも高い値を示す¹⁴⁾。また、熱分解温度は、 270°C 以上を示し、 AlCl_3 濃度 60mol% 付近では、 $-30^\circ\text{C} \sim 311^\circ\text{C}$ と幅広い温度領域で安定である²⁸⁾。

次に、 AlCl_3 -EMIC 溶融塩の主な物性として、密度、粘度、導電率を Fig.6 に示す²⁹⁾。密度は AlCl_3 濃度が増加するとともに高くなるが、粘度と導電率は低下する。この傾向は AlCl_3 -BPC 溶融塩でも同様である。常温型溶融塩は一般的に walden 則^{*4)} が適用され、粘度が低下すると導電率は高くなるが、 AlCl_3 系溶融塩の場合、 AlCl_3 濃度が増加するにつれて、粘度と導電率はともに低下する。このことは、組成によって浴中イオン種の活量変化が起きているためと考えられる。

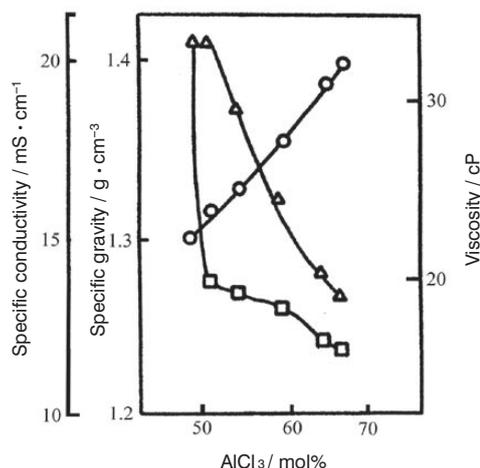
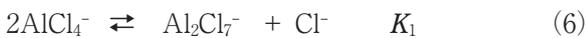
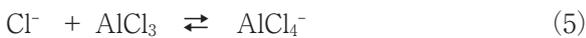
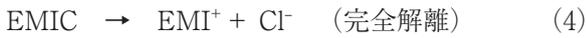


Fig.6 Some characteristics for AlCl_3 -EMIC system²⁹⁾. ○ : Specific gravity, 25°C , □ : Viscosity, 20°C , △ : Specific conductivity, 25°C .

*4) walden 則

溶液の粘性率 η と溶液中のイオンのモル導電率 λ との間に、 $\lambda \eta = \text{一定}$ の関係が成立することがある。これは Paul Walden によって見出されたもので、常温型溶融塩の場合、比較的適合する。したがって、粘度が低下するほど、導電率は上昇する。

AlCl₃-EMIC 溶融塩中での浴中イオン種を考察する解析手法の一つとして、浴中における Al イオン種に関する平衡反応を考慮し、AlCl₃ 濃度変化に対する Al 電極の自然電位変化を測定する方法がある^{29, 30)}。すなわち、(4) ~ (8) 式の平衡反応と、(9)、(10) 式の電極反応とをフィッティングすることにより平衡定数 $K_1 \sim K_3$ を求めて、各イオン種の活量を求める方法である。



これらを用いて、AlCl₃-EMIC 溶融塩中の各イオン種の活量を計算すると、Fig.7 に示すようになる³¹⁾。AlCl₃ 濃度 50mol% を境に、ルイス酸浴では Al₂Cl₇⁻ の活量は急激に増加し、Cl⁻ の活量は急激に減少する。また、AlCl₄⁻ の活量は、AlCl₃ 濃度が高くなるにつれて低下する。一方、AlCl₃-BPC 溶融塩の浴中イオン種の活量変化も、Fig.7 と同様な傾向を示す³²⁾。

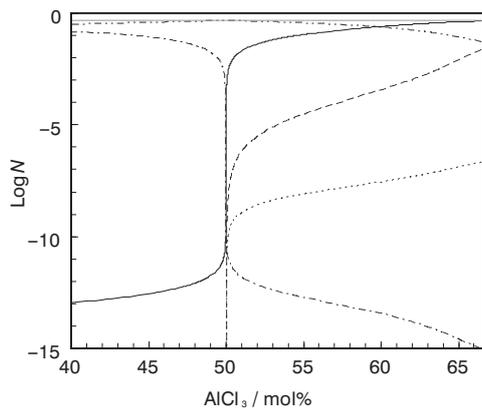


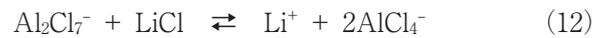
Fig.7 Mole fraction, N , of species in the AlCl₃-EMIC system as a function of AlCl₃ content at 30°C³¹⁾.
 ----: Cl⁻, —: Al₂Cl₇⁻, - - - - : AlCl₄⁻,
: AlCl₃, - · - · - : Al₂Cl₆, — · — · — : EMI⁺

混合溶融塩の特徴の一つは、浴組成により浴中の支配的イオン種が異なることである。このことは諸物性だけでなく、電気化学的特性にも影響を及ぼす。AlCl₃-EMIC 溶融塩の電位窓を Fig.8 に示す³³⁾。ル

イス酸性浴の酸化限界に相当する電極反応は、(11) 式による Cl₂ 発生反応である。



一方、還元限界は、(10) 式における Al 析出反応(当然、逆反応の析出 Al の酸化反応も) が起こる。ルイス酸性浴に LiCl を添加すると、(12) 式による反応により、Al の析出イオン種である Al₂Cl₇⁻ イオンが消失するため、Al の析出反応は起こらず、EMI⁺ の還元が起こる (Fig.8(b)^{34, 35)})。



ただし、少量残存する Al₂Cl₇⁻ イオンの関与する還元反応が起こるため、-1.0V vs. Al(III)/Al 付近に小さなピークが現れる。しかし、これに SOCl₂ あるいは金属 Li を加えた 4 元系では、このピークがなくなり、Li 析出・溶解反応が起こるようになり、電位窓は約 4V に達する (Fig.8(c))。

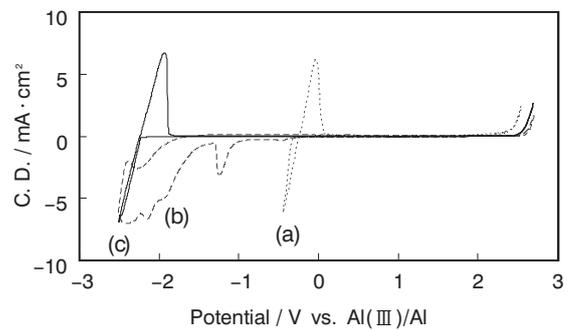


Fig.8 Cyclic Voltammograms for a W electrode at 20°C in a 60mol%AlCl₃-40mol%EMIC melt (a), the LiCl (2.25mol/l) added melt (b), and 0.1MSOCl₂ added melt (c). Scan rate: 5mV · s⁻¹³³⁾.

したがって、浴中に Li⁺ を存在させることができる上に電位窓は約 4V もあり、しかも不燃性液体であるため、常温型溶融塩がリチウム二次電池用電解液として注目され始め、また、研究例も最も多く報告されている。なお、BP⁺ の還元は EMI⁺ より約 1 V 貴であるため、BPC 系の電位窓は約 3V となる。

4.1.2 クロロアルミネート系 AlCl₃-EMIC-LiCl + SOCl₂ 浴の可能性

前述のように、AlCl₃-EMIC-LiCl 三元系浴に SOCl₂ を添加すると、Li のほぼ可逆的な析出溶解挙動が可能になる。例えば、AlCl₃-EMIC-LiCl (1.1 : 1.0 : 0.1) + 68mM SOCl₂ 中における W 電極のク

ロノポテンシヨグラムは、電流密度 $3.3\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、Li の電析時間 60 秒とした時、カソード分極時に $-2.29\text{V vs. Al(III)/Al}$ 、アノード分極時に $-2.14\text{V vs. Al(III)/Al}$ 、クーロン効率 91% を示す³⁶⁾。他の添加物と比べて、 SOCl_2 では、Li の可逆性が著しく良好なので、報告例は多い。また、Table 1³⁷⁾ に示すように、物性値も有機溶媒系電解液と比べて遜色のないものといえる。そこで著者らは、この四元系浴をリチウム二次電池用電解液として取り上げた。60mol% AlCl_3 -40mol% $\text{EMIC-LiCl}_{\text{sat}}$ + SOCl_2 中における Al 電極と Li 電極の C. V. は共に、Li の析出溶解反応が可能になることを示した³⁸⁾。このことは負極として、Li 金属の使用が可能であることを示唆しており、電池のエネルギー密度向上に対して大きなメリットをもたらすと考えられる。

Table 1 Some physical properties of 60mol% AlCl_3 -40mol% $\text{EMIC-LiCl}_{\text{sat}}$ + SOCl_2 melt.

Grass transition point (T_g) / °C	-86.2
Density / $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-3}$ (25°C)	1.38
Viscosity / $\text{mPa} \cdot \text{s}$ (25°C)	23.4
Conductivity / $\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ (25°C)	11.5
Electrochemical window / V (V vs. Al (III) / Al)	4.2 (-2.0 ~ 2.2)
Concentration of Li^+ / $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	1.6

一方、常温型熔融塩中における炭素材料への Li^+ の挿入・脱離反応に関する報告例は少ない。そこで著者らは、炭素電極の濡れ性を考慮し、泳動電着法で作製したバインダーフリー炭素電極³⁹⁾ の適用を試みた。60mol% AlCl_3 -40mol% $\text{EMIC-LiCl}_{\text{sat}}$ + 0.1M SOCl_2 浴中におけるバインダーフリー天然黒鉛電極の C. V. を Fig.9 に示す³³⁾。第 1 電位掃引においてのみ 2.8V (vs. Li^+/Li) 付近に、 SOCl_2 の還元と考えられる電流が観察され⁴⁰⁾、第 2 電位掃引ではその還元電流は消失した。また、0 ~ 0.2V 付近の電位範囲において、Li 塩を含む有機溶媒系電解液中と同様な対になった 3 つの酸化還元波⁴¹⁾ が観察されたことから、本浴中において、天然黒鉛への Li^+ の電気化学的挿入・脱離反応が起きていると考えられた。そこで、充電前と後の天然黒鉛のステージ構造^{*5}を確認するため、XRD 測定を行った。充電前に見られるグラフアイトの明確な 26.6° の

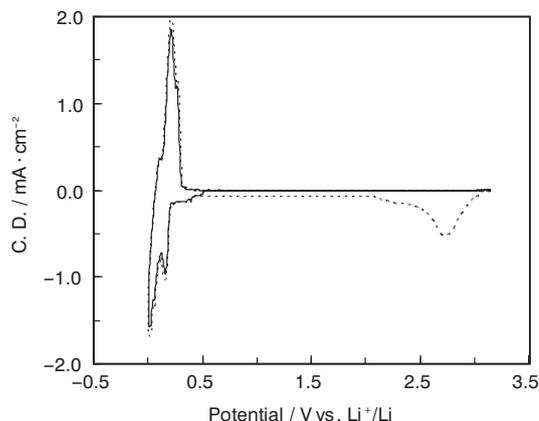


Fig. 9 Cyclic voltammograms for the binder-free Natural Graphite electrode (25°C)³³⁾. Scan rate : $0.2\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$
 ----- : 1st, — : 2nd.

(002) 及び 54.8° の (001) 面に基づく回折ピークは、充電後、 24.1° 、 49.3° と低角度側へとシフトしており、これは黒鉛層間への Li^+ 挿入によるものと考えられている^{42, 43)}。また、 24.1° 、 49.3° のピークより求められる黒鉛の平均層間隔はそれぞれ、 3.685Å 、 1.848Å であった。この値はステージ 1^{*5} の、 LiC_6 に対応するもので、常温型熔融塩中において、天然黒鉛への Li^+ の挿入・脱離が可能であることを確認した。次に、泳動電着法で作製したバインダーフリー炭素電極の 30 サイクルまでにおける充放電効率の結果を Fig.10 示す³⁷⁾。初回の充放電効率は約 40 ~ 50% と低い値を示したが、その後、人造黒鉛、天然黒鉛については 10 サイクル目以降、ソフトカーボン、ハードカーボンについては 3 サイクル目以降に充放電効率が約 90% に達した。初回の充放電効率が低いのは、 SOCl_2 に関する還元と SEI (Solid Electrolyte Interface) の形成によるものと考えている。

次に、正極の検討として AlCl_3 - EMIC-LiCl-SOCl_2 (60mol% AlCl_3 -40mol% EMIC) 浴中における LiCoO_2 電極の C. V. を測定をした⁴⁴⁾。3.5 ~ 4.2V において、 Li^+ の電気化学的脱離・挿入反応に相当する酸化

*5 ステージ構造と「ステージ I」

黒鉛層間化合物はステージ構造と呼ばれる構造をとる。ステージ構造はステージ数で規定され、これは 2 つのゲスト層の間に存在する炭素層の数で定義される。例えば、n 枚あればステージ n になる。黒鉛の Li インターカレーション化合物の場合、常温、常圧下でステージ 1 の LiC_6 (金色) を形成する。

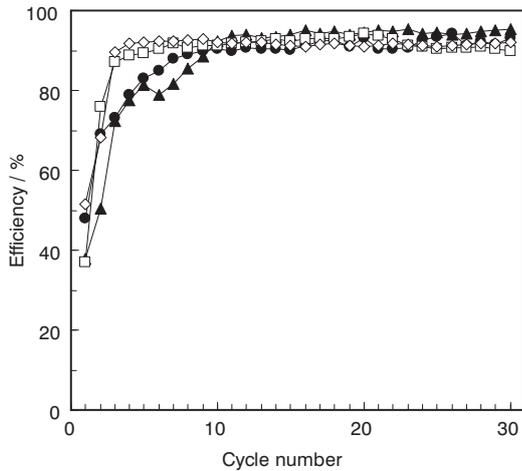


Fig. 10 Charge-discharge efficiencies of the binder-free carbon electrodes up to 30th cycle (25°C)³⁷⁾. C. D. : 0.35mA · cm⁻² (0.5C) at 1st cycle, 0.07mA · cm⁻² (0.1C) at 2nd ~ 30th cycle : (●) artificial graphite (KS-25) : (▲) natural graphite (LF-18A) : (□) soft carbon (FM-14) : (◇) : Carbotron P.

還元波が現れ、本電解液中で LiCoO₂ 電極が作動することが示唆された。また、クーロンメーターを用いて、酸化反応と還元反応の電気量を測定し、電流効率を測定したところ、4.2V まで掃引したものの電流効率は約 99% を示したが、4.4V まで掃引すると約 90%、4.6V では約 82% まで低下した。

これらの結果より、Li⁺ の電気化学的な挿入・脱離反応のみが起る電位範囲を 3.5 ~ 4.2V と決定し、この電位範囲で AlCl₃-EMIC-LiCl-SOCl₂ 浴における LiCoO₂ 電極の充放電作動試験を行った。Fig.11 に充放電曲線、Fig.12 にそのサイクル特性を示す⁴⁴⁾。減圧含浸した LiCoO₂ 電極の放電電位は

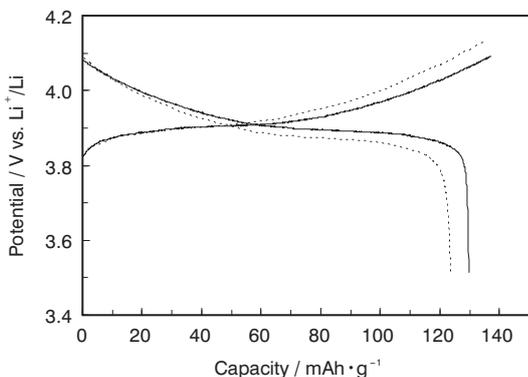


Fig.11 Charge and discharge curves of LiCoO₂ electrode in the 60 mol% AlCl₃-40mol% EMIC-LiCl_{sat.} + SOCl₂ melt electrolyte at 25°C⁴²⁾. The electrode was put into the electrolyte under 5 × 10⁻³ mmHg (—) or 760mmHg (-----) atmosphere.

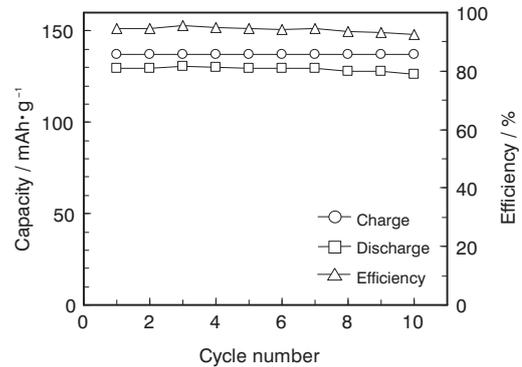


Fig.12 Cycle performance of LiCoO₂ electrode put into the 60mol% AlCl₃-40mol% EMIC-LiCl_{sat.} + SOCl₂ melt electrolyte at 5 × 10⁻³ mmHg and 25°C⁴⁴⁾.

約 3.8 ~ 4.1V であり、1 サイクル目の放電容量は 130mAh · g⁻¹、充放電効率は 95% であった (Fig.11)。また、10 サイクル目では放電容量 126mAh · g⁻¹、充放電効率は 93% を維持していた (Fig.12)。

このようにバインダーフリーの炭素電極と LiCoO₂ 電極を用いることにより、AlCl₃-EMIC-LiCl-SOCl₂ 浴が不燃性電解液として使用できることが分かった。

4.2 非クロロアルミネート系浴の可能性

4.1 で述べたように、クロロアルミネート系は興味深い性質を有しているが、水分に対して敏感である。そこでアニオンである Cl⁻ や AlCl₄⁻ を、BF₄⁻、PF₆⁻、(CF₃SO₂)₂N⁻ (TFSI) などに置き換えた EMIBF₄、EMIPF₆、EMITFSI などが、腐食性が低く、取り扱いの容易な常温型溶融塩として提案されている⁷⁾。1-ethyl-3-methylimidazolium 塩の物性を Table 2 に示す。その中でも、融点が室温付近である EMIBF₄ の報告例が多いが、クロロアルミネート系と比較すると、まだ報告例は少ない。

Table 2 Physical properties of 1-ethyl-3methylimidazolium salts.

molten salt	anion (X)	Formula weight (g · mol ⁻¹)	m.p.(°C)	Ref.
EMI-C	Cl ⁻	146.6	82-87	5
EMI-BF ₄	BF ₄ ⁻	197.9	15	6,45
EMI-PF ₆	PF ₆ ⁻	256.1	58	46
EMI-TFSI	TFSI ⁻	391.3	-15	7

また、脂肪族 4 級アンモニウムカチオンが常温付近で溶融塩を形成することが知られていた⁴⁷⁾ が、

Table 3 Examples of rechargeable lithium cells with non-chloroaluminate molten salts electrolyte.

Negative electrode	Positive electrode	Electrolyte	Voltage V	Capacity mAh/gcathode	Ref.
Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	LiCoO ₂	EMIBF ₄ + 1M LiBF ₄	1.3 – 2.6	132	49
Li	LiMn ₂ O ₄	DMFPBF ₄ + 0.8M LiAsF ₆	—	—	50
Li	LiCoO ₂	TMPA-TFSI + LiTFSI	2.5 – 3.7	—	51
Li	LiCoO ₂	PP13-TFSI + LiTFSI	3.2 – 4.2	140	52
Li	LiCoO ₂	DMPI-TFSI + LiTFSI	3.0 – 4.2	130	53

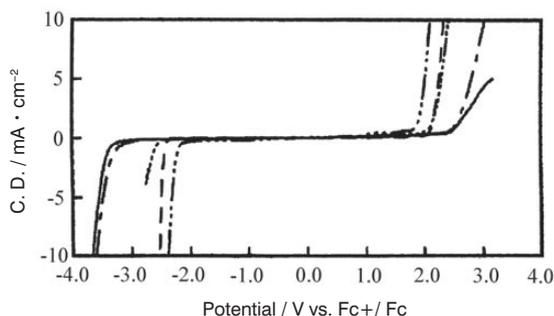


Fig. 13 Linear sweep voltammogram of a glassy carbon in various ionic liquids (25°C)⁴⁸⁾.
 —: PP13-TFSI, ---: TMPA-TFSI,
: TEAT-SAC, - · - · -: EMI-TFSI,
 - - - - -: EMIT-SAC

数年前、EMI⁺よりも還元安定性の高い脂肪族非対称4級アンモニウム塩系溶融塩が報告されて以来、注目され始めている。代表的な脂肪族4級アンモニウム塩系と、EMI系からなる常温型溶融塩の電位窓をFig.13⁴⁸⁾に示す。また、Table 3に、非クロロアルミネート系を電解液に用いたりチウム二次電池の試験例を示す。

5. 電池用電解液としての今後の可能性

以上、常温型溶融塩を電解液に用いる二次電池について、研究開発の流れを述べた。これらの電極反応の詳細などは、まだ不明な点が多く、これらを解明しつつ、新規常温型溶融塩の探索も必要である。リチウム二次電池の場合、これまで報告されてきた常温型溶融塩のように、有機物カチオンからなる常温溶融塩にリチウム塩を添加するのではなく、リチウム塩そのものが常温で溶融し、かつ低粘度、高導電率、広い電位窓を有する系を発見することができれば、解決される可能性がある。このような系に関するものとしては、既にいくつか報告例^{54, 55)}があり、今後の展開が待たれる。いずれにしろ、無数の組み合わせが考えられるので、ブレークスルーする可能性が大いにあると考えている。

なお、スペース省略のため、参考文献の著者は、1名のみ記した。

(参考文献)

- 1) A. A. Fannin, *et al.*, *J. Phys. Chem.*, **88**, 2614 (1984).
- 2) P. Walden, *Bull. Acad. Imper. Sci. (St. Petersburg)* 1800 (1914).
- 3) F. H. Hurley, *et al.*, *J. Elect. Soc.*, **98**, 203 (1951).
- 4) J. Robinson, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 323 (1979).
- 5) J. S. Wilkes, *et al.*, *Inorg. Chem.*, **21**, 1263 (1982).
- 6) J. S. Wilkes, *et al.*, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 965 (1992).
- 7) P. Bonhôte, *et al.*, *Inorg. Chem.*, **35**, 1168 (1996).
- 8) M. Hirao, *et al.*, *J. Elect. Soc.*, **147**, 4168 (2000).
- 9) M. Yoshizawa, *et al.*, *Elect. Solid-State Lett.*, **4**, E25 (2001).
- 10) R. Hagiwara, *et al.*, *J. Fluorine Chem.*, **99**, 1 (1999).
- 11) R. Hagiwara, *et al.*, *J. Elect. Soc.*, **150**, D195 (2003).
- 12) 高橋節子 他, 表面, **20**, 492 (1982).
- 13) 小浦延幸 他, 電気化学, **52**, 830 (1984).
- 14) 高橋節子 他, 電気化学, **54**, 263 (1986).
- 15) N. Takami, *et al.*, *J. Elect. Soc.*, **136**, 730 (1989).
- 16) 小浦延幸 他, 旭硝子工業技術奨励会研究報告, **55**, 65 (1989).
- 17) N. Koura, *et al.*, *J. Elect. Soc.*, **140**, 602 (1993).
- 18) 武石和之 他, 電気化学, **63**, 947 (1995).
- 19) S. Takahashi, *et al.*, *J. Elect. Soc.*, **128**, 710 (1981).
- 20) 高橋節子 他, 電気化学, **54**, 257 (1986).
- 21) 井上利弘 他, 電気化学, **49**, 761 (1981).
- 22) 高見則雄 他, 電気化学, **54**, 498 (1986).
- 23) 宇井幸一 他, *Electrochemistry*, **74**, 536 (2006).
- 24) C. J. Dymek, *et al.*, *J. Elect. Soc.*, **131**, 2887 (1984).
- 25) C. J. Dymek, *et al.*, *J. Elect. Soc.*, **134**, 1658 (1987).
- 26) P. R. Gifford, *et al.*, *J. Elect. Soc.*, **135**, 650 (1988).
- 27) J. Fuller, *et al.*, *J. Electroanal. Chem.*, **459**, 29 (1998).
- 28) J. R. Stuff, *Thermochim Acta*, **152**, 421 (1989).
- 29) 高橋節子, 電気化学, **59**, 14 (1991).
- 30) C. L. Hussey, *et al.*, *J. Elect. Soc.*, **133**, 1389 (1986).
- 31) 宇井幸一, 博士論文 (1997).
- 32) 小浦延幸 他, 軽金属, **39**, 333 (1989).

- 33) 宇井幸一 他, 第 44 回電池討論会講演要旨集, p. 544 (2003) .
- 34) R. T. Carlin, et al., J. Electroanal. Chem., **252**, 81 (1988) .
- 35) T. L. Riechel, et al., J. Elect. Soc., **139**, 977 (1992) .
- 36) J. Fuller, et al., J. Elect. Soc., **142**, 3632 (1995) .
- 37) K. Ui, et al., J. Power Sources, **146** (1-2), 698 (2005) .
- 38) N. Koura, et al., Denki Kagaku (Presently Electrochemistry), **67**, 706 (1999) .
- 39) 小浦延幸 他, 表面技術, **52**, 143 (2001) .
- 40) J. Fuller, et al., Elect. Soc. Proceeding, **7**, 372 (1996) .
- 41) D. Aurbach, et al., *Electrochim. Acta*, **45**, 67 (1999) .
- 42) T. Ohzuku, et al., *J. Elect. Soc.*, **140**, 2490 (1993) .
- 43) Z. Jiang, et al., *J. Elect. Soc.*, **142**, 333 (1995) .
- 44) K. Ui, et al., *Electrochemistry*, **73**, 120 (2005) .
- 45) J. Fuller, et al., *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 3881 (1997) .
- 46) A. B. McEwen, et al., *J. Elect. Soc.*, **144**, L84 (1997) .
- 47) J. R. Statf, et al., *J. Elect. Soc.*, **137**, 1482 (1990) .
- 48) H. Sakaebe, et al., *Elect. Commun.*, **5**, 594 (2003) .
- 49) H. Nakagawa, et al., *J. Elect. Soc.*, **150**, 695 (2003) .
- 50) J. Caja, et al., *Molten Salts XII*, PV-99-41, p. 150, The Electrochemical Society Proceedings Series, NJ (2000) .
- 51) 松本 一 他, 溶融塩, **47**, 7 (2001) .
- 52) H. Sakaebe, et al., *J. Power Sources*, **146** (1-2), 693 (2005) .
- 53) S. Seki, et al., *J. Phys. Chem. B*, **110**, 10228 (2006) .
- 54) T. Fujinami, et al., *J. Power Sources*, **119**, 438 (2003) .
- 55) 徳田浩之 他, 第 46 回電池討論会講演要旨集, p. 438, (2005) .

ウルトラバッテリーの開発

Development of Ultrabattery

古川 淳^{*1} 高田 利通^{*1} 加納 哲也^{*1} 門馬 大輔^{*1}
 Jun Furukawa Toshimichi Takada Tetsuya Kanou Daisuke Monma

L. T. Lam^{*2} N. P. Haigh^{*2} O. V. Lim^{*2} R. Louey^{*2}

C. G. Phyland^{*2} D. G. Vella^{*2} L. H. Vu^{*2}

Abstract

Ultrabattery is a hybrid energy device between lead-acid battery and asymmetric supercapacitor, electrodes of which were so synergetically integrated into one device with two terminals that battery size could be kept. H₂ evolution from capacitor electrode during charging was inhibited in effect with additives.

Prototype of VRLA-type ultrabattery was constructed and elemental and preliminary tests were conducted. In comparison to conventional VRLA, it showed superior input and output power through wide SOC range and PSOC cycle life. Furthermore two types of typical HEV cycle tests successfully suggested its vehicle performance highly surpassing lead-acid battery.

1. はじめに

近年、地球温暖化対策の一環として自動車は排出ガス抑制や燃費向上が強く求められている。これに伴い、従来 SLI（始動、照明、イグニション）と言われた自動車用鉛蓄電池の使用条件は大きく変わると言われている。例えば、アイドリングストップや充電エネルギー制御機能を備えたマイクロハイブリッド車、更にはこれに制動エネルギー回生やパワーアシスト機能を加えたマイルドハイブリッド車やストロングハイブリッド車では、鉛蓄電池の充電状態は常に PSOC（Partial State of Charge）と呼ばれる充電不足状態に保たれ、しかも大電流のパルス充放電が行われるなど、従来にない過酷な使用条件が要求される^{1)~4)}。

他方、産業用鉛蓄電池でも地球温暖化対策として注目される風力や太陽光発電の普及には蓄電池を利用した効率的電力利用が必要とされている。レバリ

ングやストレージ機能に PSOC 運用は不可欠であるので、産業用鉛蓄電池においても自動車用鉛蓄電池と類似の要求特性が予想される。

しかし、硫酸鉛の再結晶成長が避けられない PSOC にとって、鉛蓄電池は本質的課題を抱えているばかりでなく、充放電パワー特性の向上が必要とされる。これらの性能改善策として電気二重層キャパシタを並列接続したバッテリーキャパシタモジュールが提案されている^{5)~7)}。電気二重層キャパシタは、正極と負極の作用物質として 1000m²/g 以上の巨大な表面積を有する活性炭を用い、活性炭と電解液の界面に生じる電気二重層容量を利用したキャパシタである。従来のキャパシタと比較して容量が著しく大きいことからスーパーキャパシタやウルトラキャパシタと呼ばれている^{8) 9)}。しかし、電気二重層キャパシタはコストが高い、体積エネルギー密度が低い、電池とのハイブリッド化には制御回路が必要で更にコストと体積で不利になるなど、バッテリーキャパシタモジュールの実用化には課題が多い。

「ウルトラバッテリー」は鉛蓄電池とスーパーキャパシタを極板レベルで結合したハイブリッドバッテリーであり、前述の PSOC 課題を一挙に解決で

^{*1} 技術開発本部 いわき開発センター

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

きる。本報では CSIRO との共同開発の現状を報告する^{10) 11)}。

2. ウルトラバッテリーの構成

ウルトラバッテリーの構成を図1に示す。ウルトラバッテリーは鉛蓄電池と非対称キャパシタを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。鉛蓄電池は、正極が二酸化鉛、負極は海綿状鉛からなる。一方、非対称キャパシタは、正極は鉛蓄電池の正極と同じ二酸化鉛であり、負極は多孔質カーボンからなる。これらは共通の正極を持つため、鉛負極とキャパシタ負極を並列に接続して正極と共に同一のセル内に入れることができ、その結果キャパシタ電極は鉛電極の負荷の一部を負担することになる¹¹⁾。

従って、PSOC 特性や大電流充放電など、これまでの鉛蓄電池では十分に対応できなかった用途への適用が期待できる。もちろん、ウルトラバッテリーは一つの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ない。

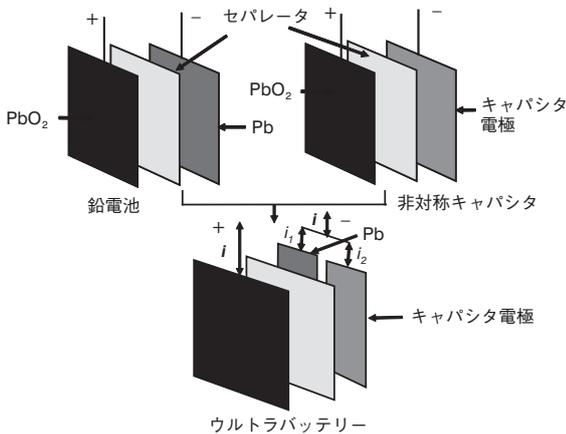


図1 ウルトラバッテリーの構成
Fig.1 Construction of Ultrabattery

3. キャパシタ電極

3.1 充電時の水素ガス発生について

キャパシタ電極は多孔質カーボンで構成されるため、特に、充電時の水素ガス発生の抑制が要求される。そこで、キャパシタ電極の水素発生を抑制する添加剤を開発した。

水素発生量の測定結果を図2に示す。添加剤を

用いないキャパシタ電極の高い水素発生量に比して、添加剤を用いたキャパシタ電極は鉛電極のそれとほとんど同じであった。このことから、開発した添加剤を用いたキャパシタ電極をウルトラバッテリーに適用することで、水素ガス発生による問題は抑えられると考えられる。

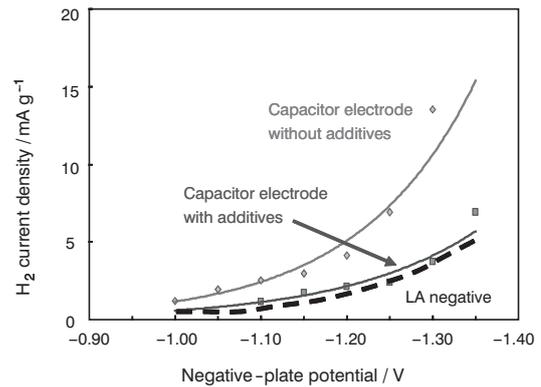


図2 鉛電極とキャパシタ電極の Tafel プロットと添加剤の効果
Fig.2 Tafel plots of H₂ evolution capacitor electrodes with and without additives in comparison of lead-acid negative

3.2 サイクル特性について

種々の放電電流密度におけるキャパシタ電極のサイクル特性を図3に示す。キャパシタ電極の容量は放電電流密度が 3Ag⁻¹ と 4Ag⁻¹ の場合は非常に安定であり、1Ag⁻¹ では容量が徐々に増加する傾向を示し、5000 サイクルを越えても良好な状態を維持している。また、1Ag⁻¹ の放電電流密度は自動車用鉛蓄電池のクランキング電流に相当する。この放電電流密度におけるキャパシタ電極の容量は鉛電極と比較してはるかに大きく、優れた放電特性を有する

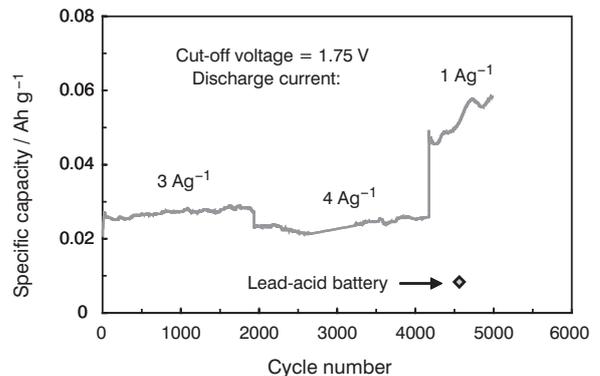


図3 異なる放電電流密度におけるキャパシタ電極のサイクル特性
Fig.3 Capacitor-cycling number relationship of capacitor electrode with different discharge current densities

ことも分かる。

4. ウルトラバッテリーの性能

正極に二酸化鉛電極、負極に海綿状鉛電極とキャパシタ電極を用い、AGM セパレータを組み合わせて2Vの制御弁式ウルトラバッテリーを試作し、従来の制御弁式鉛蓄電池と入力および出力性能、並びにサイクル寿命特性を比較した。

4.1 入力及び出力特性

一般に放電深度が深くなるに伴い、出力は低下し入力は増加するが、マイルドハイブリッド車や風力発電では、電池の放電深度が30%から70%の範囲で使用されるため、PSOC 領域における優れた入力と出力特性が要求される。図4にウルトラバッテリーと鉛蓄電池の入力および出力特性を示す。ウルトラバッテリーは鉛蓄電池と比較して、広い範囲で優れた入力と出力特性を示し、PSOC用途に適した性能を有することが分かる。また、このことはバッテリーの小型化への寄与を示唆している。

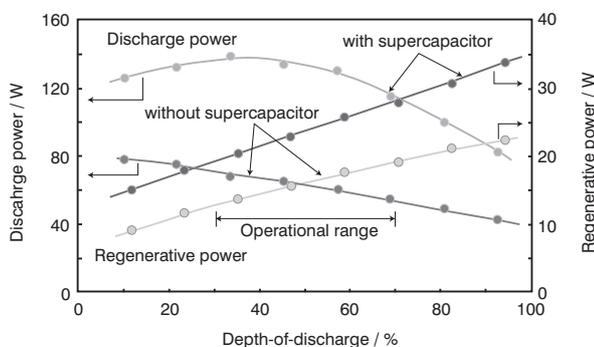


図4 入力及び出力特性
Fig.4 Relationship between depth of discharge and charge / discharge power

4.2 単純サイクル寿命試験

ウルトラバッテリーと鉛蓄電池のサイクル寿命を単純な充放電サイクル試験で比較した。ここでは周囲温度を40℃に維持し、2.5C₅Aで30秒間の充電と31秒間の放電を、セル電圧が1.77Vに低下するまで繰り返した。単純サイクル試験の結果を図5に示す。鉛蓄電池は8,000サイクルまでに寿命に達したが、ウルトラバッテリーは17,000サイクルと約2倍のサイクル寿命を達成できた。

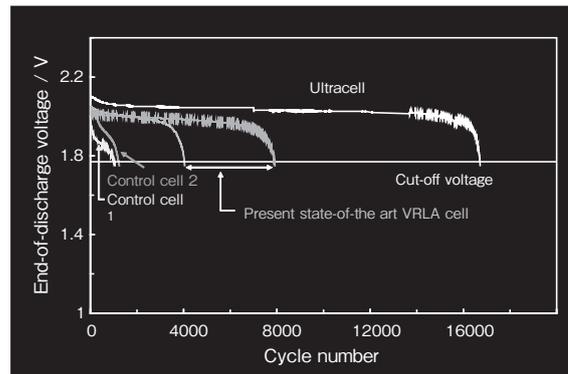


図5 単純サイクルパターンにおけるサイクル特性
Fig.5 Cycling lives of ultrabattery and conventional VRLA under simplified pattern

4.3 EUCAR (The European Council for Automotive R & D) プロファイルによるサイクル寿命試験

制動エネルギー回生機能を有する自動車の市街地走行条件をシミュレートしたEUCARプロファイルによるPSOCでのサイクル寿命試験を行った。このプロファイルは5C₂A・18秒間の放電と19秒間の休止、そして回生ブレーキによる充電を模した、4.5C₂・4秒間、2.5C₂・8秒間、1C₂・54秒間の3段階の充電で構成されており、1サイクルは約2分間である。また、サイクル寿命試験全体の構成は次のとおりである。

- 1) 2時間率電流でSOC60%まで放電する。
- 2) 40℃でEUCARプロファイルを1万サイクル繰り返す。
- 3) 2.45V、20時間の定電圧充電で満充電とし、次いで2時間率容量を測定する。
- 4) 2)に戻り、再度1万サイクル繰り返す。
- 5) セル電圧が1.4Vに達するか、2時間率容量が初期値の50%に達したら寿命とする。

結果を図6に示す。ウルトラバッテリーは200,000サイクルを経過して、まだ良好な状態を維持している。この試験条件における従来鉛蓄電池の寿命は、160,000サイクルから220,000サイクルであるから、ウルトラバッテリーの寿命がこれらを大きく上回ることが期待できる。

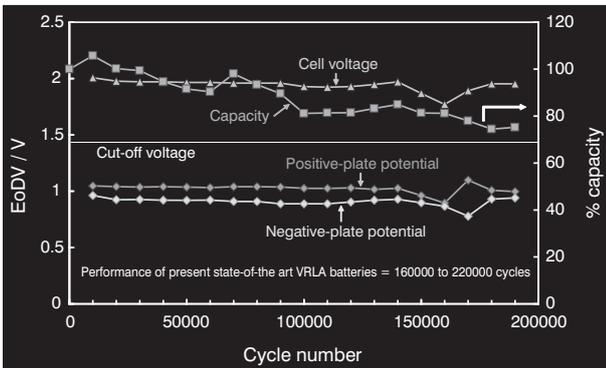


図6 EUCAR プロファイルにおけるサイクル特性
Fig.6 Results of EUCAR test

4.4 RHOLAB (Reliable, Highly Optimised Lead Acid Battery) プロファイルによるサイクル寿命試験

マイルド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PSOCでのサイクル寿命試験を行った。このプロファイルは英国フォアサイトベークルプログラムによって開発された。このプロファイルでは容量が約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サイクルのプロファイル当たりで45%に達する過酷な試験である。図7にRHOLABプロファイルにおける充放電々流と充放電容量の変化を示す。

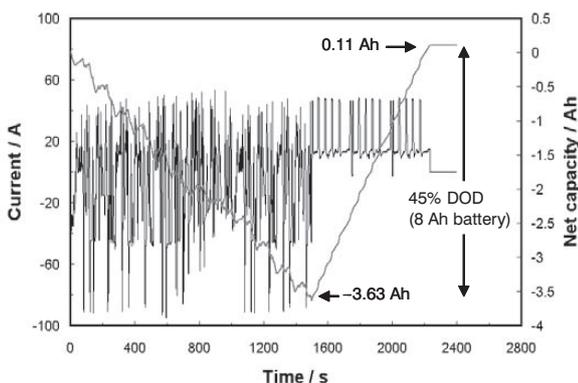


図7 RHOLAB 試験プロファイル
Fig.7 RHOLAB test profile

RHOLAB 試験の手順は、まずセルの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、セル電圧が0Vに達するまで繰り返される。図8にRHOLABプロファイルによるサイクル寿命試験の結果を示す。比較の従来鉛蓄電池2個は夫々150サイクルと180サイクルで寿

命となり、比較的良く一致する結果となった。一方、ウルトラバッテリーは1個が750サイクルで寿命となったが、残りの2個は400サイクルを経過中で、良好な状態を維持している。

このようにウルトラバッテリーは、最も過酷と考える試験で従来鉛蓄電池のサイクル寿命を大幅に上回る良好な結果が得られた。

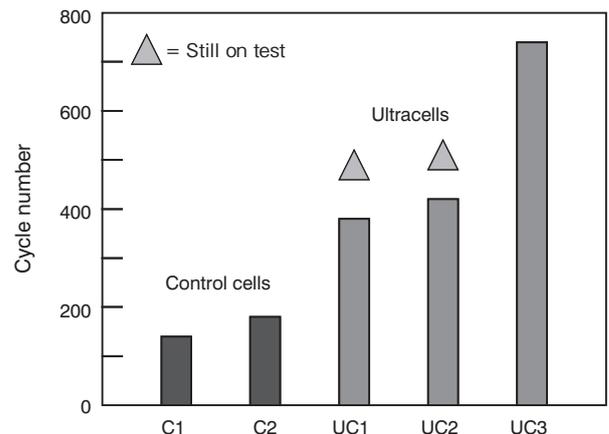


図8 RHOLAB プロファイルによるサイクル寿命
Fig.8 Comparison of life span under RHOLAB profile

5. まとめ

電気二重層キャパシタと鉛蓄電池のハイブリッドバッテリーである「ウルトラバッテリー」の開発を行い、以下の成果を得た。

- (1) キャパシタ電極からの水素ガス発生を抑制する添加剤を開発した。
- (2) 鉛蓄電池と比較して広いSOC領域で優れた入力および出力特性を有することが分かった。また、優れたサイクル特性が確認された。
- (3) マイルドハイブリッド車をシミュレートしたEUCARプロファイルやRHOLABプロファイルによるPSOCでのサイクル寿命試験で鉛蓄電池を大幅に上回る優れた耐久性を有することが分かった。

以上のように、ウルトラバッテリーは従来の鉛蓄電池を大幅に上回る性能を有することから、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。

今後、実用電池の製作と実用性評価を進め、設計条件と性能の改善・向上を図り、鉛蓄電池のコストやインフラの優位性を活かした新市場の開拓を計画している。

参考文献

- 1) M. Anderman, 6th Advanced Automotive Battery Conf., May 2006, Baltimore
- 2) 電気学会・42V 電源化調査専門委員会、自動車電源の42V 化技術、第1版第1刷、オーム社、8 (2003)
- 3) 竹島修平、小浦方智樹、松本健之、清水博文、矢吹修一、FB テクニカルニュース, No.60, 13 (2004)
- 4) J. Furukawa, S. Takeshima, M. Ozaki, S. Shiga, 4th Advanced Automotive Battery Conf., June 2004, San Francisco
- 5) 坂本光、古川淳, FB テクニカルニュース, No.59, 22 (2003)
- 6) H. Ollhauser, 6th Advanced Automotive Battery Conf., May 2006, Baltimore
- 7) A. Schwake, 2nd Int. Symp. Large Ultracapacitor (EDLC) Technology and Application, May 2006, Baltimore
- 8) 田村英雄監修、大容量電気二重層キャパシタの最前線、第1刷、エヌ・ティー・エス (2002)
- 9) B.E. Conway、電気化学キャパシタ、第1刷、エヌ・ティー・エス (2001)
- 10) L. T. Lam, N. P. Haigh, O. V. Lim, R. Louey, C. G. Phyland, D. G. Vella, L. H. Vu, J. Furukawa, T. Takada, D. Monma, T. Kano, 2nd Int. Symp. Large Ultracapacitor (EDLC) Technology and Application, May 2006, Baltimore
- 11) L. T. Lam, R. Louey, J. Power Sources, **158**, 1140 (2006)

アイドリングストップ車用鉛蓄電池の開発

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

高田 利通 *
Toshimichi Takada

門馬 大輔 *
Daisuke Monma

古川 淳 *
Jun Furukawa

Abstract

From viewpoint of the global warming and energy conservation, auto-vehicle's fuel economy is so growing issue that a variety of measures are developed and under development. While idling-stop system is already operated in some vehicles like taxi and bus, the wider application is envisaged near future. Battery test method was studied and proposed by the relevant industries and organizations.

Through the idling-stop tests of battery experienced were not only NAM (negative active mass) sulfation but also negative lug thinning and PAM (positive active mass) softening and shedding, all of which were analyzed to clearing up causing factors. New battery was designed and tested with proposed method and its cycle life surpassed the target value substantially.

1. はじめに

近年、地球温暖化問題により、自動車は燃費改善や排出ガス削減が強く求められている。世界的な自動車の排出ガス規制としては、2004年の米国トラックアイドル規制、2008年の欧州炭酸ガス規制などがあり、国内は2010年以降に乗用車のトップランナー基準による燃費改善を義務付けている。その結果、環境負荷の少ないハイブリッド車、電気自動車、燃料電池車と並んでアイドリングストップ車への関心が高まった。

信号待ちや渋滞停車時に一時的にエンジンを停止するアイドリングストップは首都圏のタクシーや路線バスで始まっている。タクシーはアイドリングストップにより燃費が9%向上したとの報告¹⁾がある。また、東京都が行った路線バスのアイドリングストップ試験では燃費が14%向上したと報告²⁾されている。また、2002年の地球温暖化対策推進大綱³⁾は運輸部門の対策にアイドリングストップを挙げ、国内自動車メーカーに普及を働き掛けている。

2. アイドリングストップ寿命試験の標準化

2003年から自動車技術会42V分科会はアイドリングストップ用鉛蓄電池の寿命試験法標準化の検討を電池工業会と開始し、様々な評価試験を経て2006年に電池工業会規格(SBA S 0101)となった⁴⁾。

従来自動車用鉛蓄電池の寿命要因は図1に示す通り主に正極(PCL-1、PCL-2)であったが、アイドリングストップ寿命試験では負極サルフェーション(PCL-3)が優先的に進み、更に進行すると負極の耳が細るという現象が出現した。

本報では負極の耳細りの原因を解明すると共に、負極サルフェーションの抑制、更には正極の改良によりアイドリングストップ寿命を大幅に改善したので報告する。

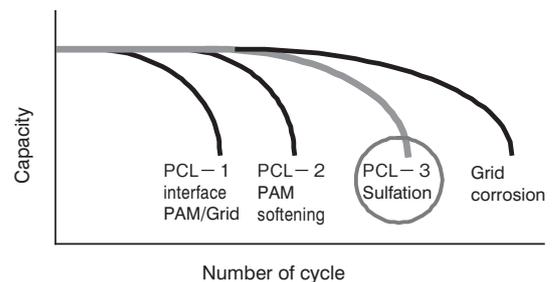


図1 鉛蓄電池の寿命要因
Fig.1 Life-limiting modes of lead-acid battery

* 技術開発本部 いわき開発センター

3. 実験

3.1 アイドリングストップ寿命試験 (SBA S 0101)

アイドリングストップ寿命試験パターンを図2に示す。試験は、放電電流 45A・59秒と 300A・1秒の放電、それに続く上限電流 100A・充電電圧 14.0V・60秒の定電流・定電圧充電から構成される。これを、3,600 サイクル繰り返す毎に 40～48 時間放置し、再びサイクルを繰り返す。試験環境は 25℃ の気槽中で一定であるが、電池近傍の風速 2.0m/s 以下であるため、サイクル中の電池温度はジュール発熱により上昇する。寿命判定は放電時の電圧が 7.2V 以下であり、目標サイクル寿命は 30,000 サイクル以上である。

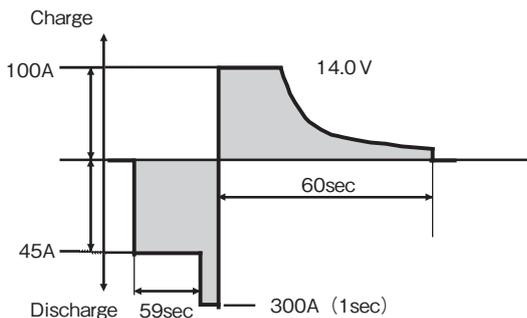


図2 アイドリングストップ寿命試験パターン
Fig.2 Life cycle test profile for idling-stop by SBA S 0101

3.2 負極耳細りメカニズムの検討

負極の耳が細くなる原因を解明するため、Hg/Hg₂SO₄ 参照電極を耳と電極近傍に配置し、アイドリングストップ寿命試験中の単極挙動を調べた。電位測定位置を図3に示す。

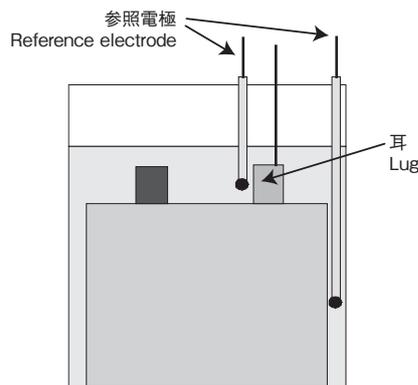


図3 負極電位測定位置
Fig.3 Potential measurement of negative electrodes and lug by neighboring reference electrodes

3.3 JIS 重負荷試験 (JIS D 5301)

アイドリングストップ寿命試験で負極サルフェーションを抑制すると、正極劣化が次の寿命要因となり改善を行った。その効果の確認を JIS 重負荷試験で行った。

4. 結果と考察

4.1 アイドリングストップ寿命試験

JISD23 サイズの従来鉛蓄電池を用いてアイドリングストップ寿命試験を行った。図4に試験中の電圧変化と電解液比重の変化を示す。試験中、300A 放電電圧は次第に低下し、特に、3,600 サイクル毎の放置後に大きく低下した。また、電解液比重は試験開始時の 1.285 から終了時には 1.244 まで低下し、充電効率の低いことが示唆された。試験中の電池温度は約 50℃ に達した。この従来電池の寿命は 15,000 サイクル以下であった。この電池を解体調査した結果、劣化モードは負極サルフェーションであったが、同時に負極集電部である耳の細りが観察された。写真を図5に示す。

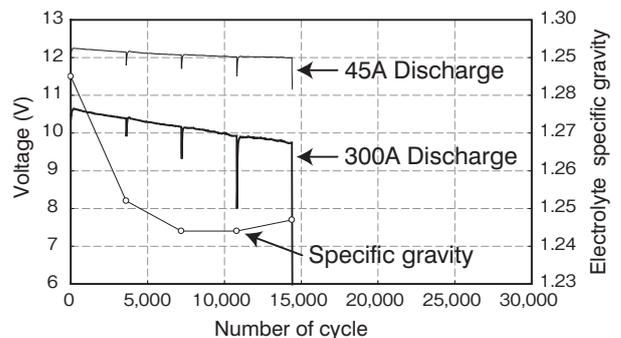


図4 アイドリングストップ寿命試験中の電圧、電解液比重の推移
Fig.4 Behavior of voltage and specific gravity of conventional battery under idling-stop test

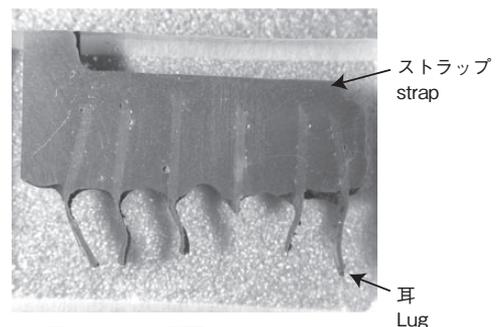


図5 負極耳細り
Fig.5 Thinning of negative lugs

4.2 負極耳細りメカニズムの検討

負極耳細りメカニズムを解明するためにアイドリングストップ寿命試験中の負極と耳の電位挙動を調査した。結果を図6に示す。サイクル試験初期、負極と耳は放電時にはほぼ同じ電位挙動を示したが、寿命末期では300A放電開始直後から負極電位が立ち上がったのに対し、耳は約0.5秒遅れて徐々に立ち上がった。また、化学分析による負極中のPbSO₄は極板下半分により多く存在していた。

以上の結果から、耳細りのメカニズムを次のように推定した。負極のサルフェーションは集電体から離れた極板下部で発生、徐々に上部に向けて進行、反応面積が減少して分極が大きくなった結果、負極より分極の小さくなった耳も放電反応に関与して活物質化、海綿状鉛の成長と脱落を繰り返し、徐々に細くなった。図7にその様子を図示する。

また、このことから耳細りの防止には負極サルフェーションの抑制が必要であることがわかった。

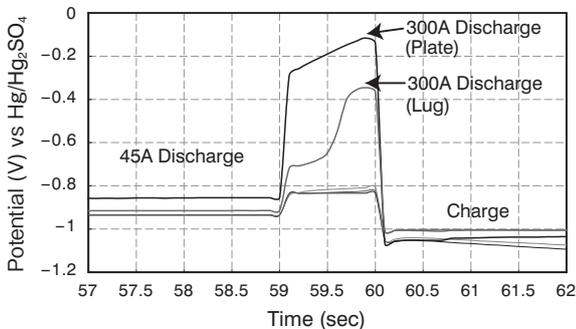


図6 アイドリングストップ寿命試験中の負極電位推移
Fig.6 Behavior of potential of negative electrode and lug during idling-stop test

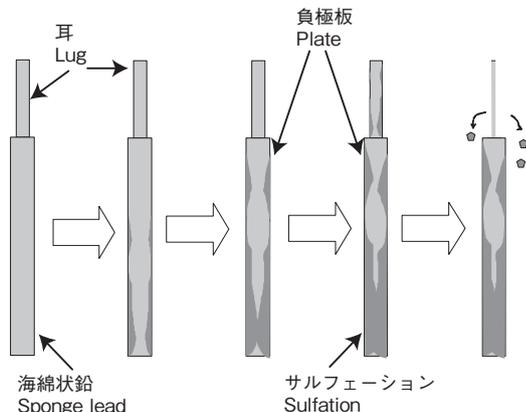


図7 負極耳細りメカニズム
Fig.7 Schematic mechanism of negative lug thinning

4.3 改善策

4.3.1 負極サルフェーションの改善

負極サルフェーション抑制には添加するカーボンを増量して硫酸鉛の周囲に導電ネットワークを形成して硫酸鉛を還元し易くすることなどが行われている^{5~8)}。しかしアイドリングストップ寿命試験では効果不十分だったので、更に新添加剤による負極サルフェーション抑制を試みた。

新添加剤を用いたD23サイズの鉛蓄電池で試験を行った結果、従来電池よりも電解液比重の低下が少なく、サイクル寿命も25,000サイクルと75%向上したが、目標の30,000サイクルには及ばなかった。この電池を解体し、負極中のPbSO₄を定量分析した。結果を図8に示す。新添加剤を用いた電池は従来よりも1,000サイクル毎のPbSO₄の生成量が少なく、負極サルフェーション抑制に効果のあることが分かった。

一方、この電池の寿命要因は正極活物質の軟化であり、更なる寿命延長には正極の改善が必要となった。

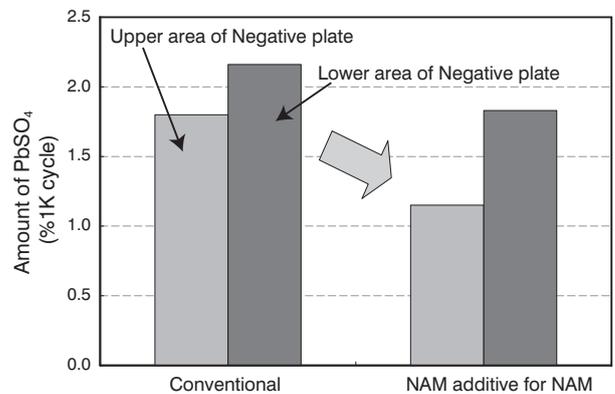


図8 アイドリングストップ寿命試験終了後の負極活物質中に含まれる硫酸鉛量
Fig.8 Amount of PbSO₄ in upper and lower halves of negative electrodes after idling-stop tests

4.3.2 正極の改善

まず、正極活物質の軟化を抑制するため、活物質密度の最適化を検討した。また新添加剤による軟化抑制、更に軟化・脱落抑制のため、セパレータの改善も検討した。以上の改善効果はJIS重負荷試験で確認した。結果を図9に示す。密度の最適化、新添加剤そして新型セパレータにより、正極活物質の軟化・脱落を抑制して、寿命を35%向上した。

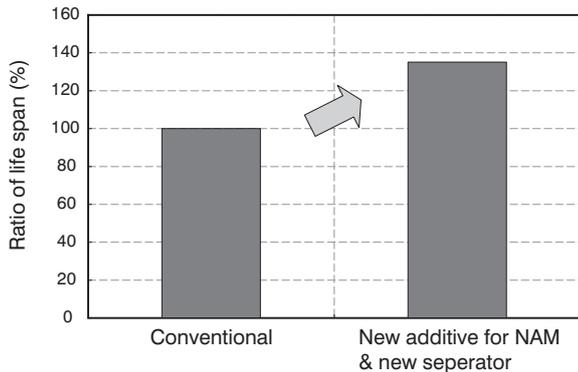


図9 JIS 重負荷寿命回数比較
Fig.9 Comparison of JIS deep cycle endurance tests

4.3.3 開発電池

改善諸策を施した D23 サイズの鉛蓄電池を試作した。5 時間率容量や -15℃ における高率放電特性等の一般性能は従来鉛蓄電池と同等であった。また、アイドリングストップ寿命試験の結果を図 10 に示す。電解液比重の低下は抑制され、目標の 30,000 サイクルを大きく越える寿命延長を達成した。そして試験後の解体調査では、負極サルフェーションと耳の細りはほとんど認められなかった。

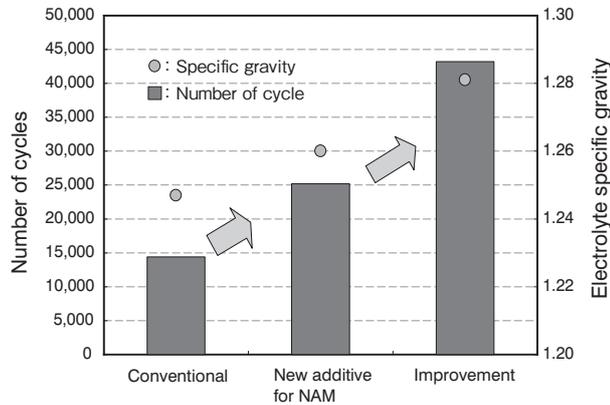


図10 アイドリングストップ寿命試験回数と電解液比重
Fig.10 Improvement in idling-stop cycle life and electrolyte specific gravity though the development

5. まとめ

本研究により、アイドリングストップ車に適した長寿命電池を開発できた。

- (1)新添加剤により負極サルフェーションとこれに起因する耳細りを抑制し、電池を長寿命化した。
- (2)耳細りのメカニズムを解明した。
- (3)正極密度の最適化、新添加剤及び新型セパレー

タを開発し、目標を大きく越える長寿命化を達成した。

6. 今後の予定

タクシーやオーナー実車試験を行い、フィールド特性確認するなど、実用上のデータの蓄積を続ける。

参考文献

- 1) 財団法人 省エネルギーセンター, アイドリングストップ普及・促進事業 (<http://www.eccj.or.jp/>)
- 2) 国部裕次郎, 路線バス用アイドリングストップ&スタートシステムの技術紹介, 自動車技術, No.12, 49, (2000)
- 3) 地球温暖化対策推進本部, 地球温暖化対策推進大綱 (2002)
- 4) 電池工業会, アイドリングストップ車用鉛蓄電池: 試験方法, 性能, 寸法及び表示 (2006)
- 5) K.Nakamura, M. Shiomi, K. Takahashi, M. Tsubota J. Power Sources, **59**, 153 (1996)
- 6) Shiomi, T. Funato, K. Nakamura, K. Takahashi, J. Power Sources, **64**, 150 (1997)
- 7) 阿部英俊, 小宮山亮二, 曾我部幸蔵, FB テクニカルニュース, No.57, 29 (2001)
- 8) 竹島修平, 小浦方智樹, 松本健之, 清水博文, 矢吹修一, FB テクニカルニュース, No.60, 13 (2004)

フロート用制御弁式鉛蓄電池の早期容量低下への対応

About Premature Capacity Loss (PCL) of Valve Regulated Lead-Acid Batteries in Float Applications

野口 博正^{*1} 三浦 優^{*1} 阿部 英俊^{*2} 尾崎 正則^{*1}
Hiromasa Noguchi Masaru Miura Hidetoshi Abe Masanori Ozaki

Abstract

In the back-up power usage of VRLA stationary battery, a somehow new type of premature capacity loss has been reported in fields and its relating factors and reaction mechanism were presented in recent literatures. The occurrences are classified into two types of usages and areas, electric power supply in uncertainly or frequent outage and periodic discharge/charge cycle, both of which are so due to the globalization of VRLA usages and the tendency of energy-saving and system security that considerations on this phenomenon is thought as growingly important to VRLA industry. Literature review was conducted and a test condition was developed to the reproduction and acceleration. Survey of VRLA lined up started and interim results are reported.

1. はじめに

制御弁式鉛蓄電池（VRLA）は、据置用途の過半数を占める各種 IT（テレコム、UPS）はもとより電力や各種制御電源に使用されるが、近年のグローバル化、技術革新と共に省エネ・環境志向の元で使用環境・条件の大きな変化に曝されている。開発途上地域では電力の需給ギャップから定常的停電が不可避なことも稀ではなく、また先進地域でも省エネルギーなどの目的から計画的充放電が一部で実施されている。例えば、全国平均 10% の電力不足問題を抱えるインドの例では、繰り返される充放電が据置電池の寿命特性に大きく影響している¹⁾。90 年代にモバイルや IP 通信で多数の非空調型分散局の配置が進んだ米国で電池の短寿命問題が起こった²⁾。高温環境や充電条件が主要因とされ、改善策が採られてきた。充電不足は主要な寿命モードの 1 つで、充電方法により回復するが多い。他方、充電によっても完全復帰の困難な寿命例が報告されている^{3)~5)}。定常的なフロート充電状態にある種の充放電条件（深度や放電率など）が加わったこと

が原因とされ、関係する要因や電極界面反応が各方面で検討され、いわゆる早期容量低下（Premature Capacity Loss；以下 PCL と称する）の一種とされている^{4) 6) 7)}。IEC では、試験法の標準化を取り上げ、2004 年に IEC60896-21 として発表している⁸⁾。

欧米大手各社はこれに沿って自社電池を評価した結果を報告しその有用性を述べ、また発生状況としては電力事情と、計画放電によるものを挙げている^{7) 9) 10)}。

本報では、PCL の発生要因とメカニズムをレビューし、再現方法を中心に発生メカニズムについて、検討した結果を報告する。

2. 据置電池の PCL のレビュー

2.1 ALABC の PCL 分類

ALABC（Advanced Lead-Acid Battery Consortium）は 90 年代前半から続く VRLA の技術開発コンソーシアムであるが、図 1 に示すように PCL を 3 分類している¹¹⁾。発生条件の概要を表 1 に示す。

PCL 自体は 70、80 年代に始まった液式の自動車始動電池のメンテナンスフリー化、即ち正極基板格子の Pb-Sb 合金から Pb-Ca 合金への転換において経験され、当初 Sb フリー効果と呼ばれた^{12) 13)}。正極基板と活物質との界面に生じる抵抗層に起因する

*1 技術開発本部 今市開発センター

*2 技術開発本部 いわき開発センター

表 1 PCL の 3 つのカテゴリー
Table 1 Three categories of PCL

分類	劣化内容	発生時期	放電種類
PCL-1	正極格子 / 活物質界面の抵抗増加	数~数10 サイクル	深放電
PCL-2	膨張及び結合不足による正極活物質の軟化	数100 サイクル	深放電
PCL-3	負極サルフェーション	1000 程度サイクル	高率 PSOC

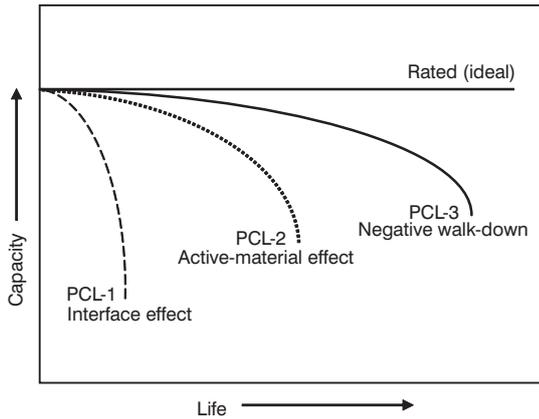


図 1 深放電サイクルにおける PCL の 3 つのカテゴリー
Fig.1 Three categories of PCL in deep-cycling applications

ことから、PCL-1 の一種に相当する。

PCL-2 は正極活物質の PbO₂ が充放電で PbSO₄ との相転移反応を繰り返すうちに変質して粒子の結合性を失い、活性を低下する軟化現象である。メカニズムの詳細については諸説があるが、次の 4 つの概念が主流を占めている¹⁴⁾。

- ① Kugelhaufen model : 正極活物質粒子を球体集合と見なし、結合状態の変化 (孤立化) に関係した考え方
- ② Hydrogen-loss model : 放電過程でのゲルゾーンのプロトン伝導に関係したモデル
- ③ α -PbO₂/ β -PbO₂ 比率変化 : PbO₂ 結晶とゲルゾーンの平衡状態変化に関係した考え方
- ④ PAM/ 腐食層間の強度、電子伝導性変化 : ゲル / 結晶比率、PAM/ 腐食層界面の強度、導電性に関係した考え方

PCL-2 の抑制には極板群の圧迫が有効で、ガラス不織布である AGM の機械的特性が有効である。

PCL-3 は負極のサルフェーション、即ち不可逆性の粗大 PbSO₄ 結晶の発生に起因する。放電で生成する PbSO₄ を放電状態に長時間キープすると、再

結晶で粗大化するので据置用途でも生じる。部分放電状態 (PSOC) で VRLA を用いようとする次期自動車電池では大きな問題となっている。

2.2 据置電池の PCL 発生メカニズム

後述するように据置用途で起こる PCL は正極界面の抵抗層 (PbSO₄) に起因するので、PCL-1 に分類される。電解液濃度、群圧迫、PbO₂ 結晶形態 (α/β)、基板合金組成、利用率、活物質などの要因について検討されているが^{4) 5) 15)}、放電深度や放電率などの放電条件との定量的関係は経験の域を出ないようである。

2.3 IEC 規格 (IEC60896-21)⁸⁾

2004 年版では、通信、UPS、電源切替装置、非常用電源用の制御弁式据置型鉛蓄電池に対し、テスト条項 6.13 として「日々の放電に伴う浮動充電稼動」を設け、試験を規定している。ただし、車両搭載エンジン始動用、太陽光発電用、一般向けの鉛蓄電池は適用されない。

停電が頻繁に起こる場合の充電の予定を計画することを目的として、主電源から供給される電力品質を 3 段階に分類し、使用できる電池の領域を設定している。これを表 2 に示す。

表 2 日常的な放電を伴う浮動充電稼動寿命に関する要件

Table 2 Requirement for float service with daily discharges

電力品質	1.80V/セルに達するまでの 2 時間放電サイクル数
信頼性の高い主電源 (高電力品質)	> 50 サイクル
信頼性の低い主電源 (中電力品質)	>150 サイクル
信頼性の非常に低い主電源 (低電力品質)	>300 サイクル

3. PCL 発現条件についての検討

表 3 は欧州 O 社が放電深度と放電率について報告している結果である⁷⁾。中間放電深度の特定放電率で発生しやすい。これを参考に小型の実験室試作電池を試験した結果を表 4 に示す。電池条件で多少異なるが、特定条件に強い発生傾向が認められる。

図 2 に実験試作の電池 (電池 A) と通常工程品 (電池 B) を対比した放電末期電圧の推移を示す。サイクル特性は最も発生しやすい 3I₁₀、DOD40% である。

表3 欧州O社の電池におけるDOD及び放電電流に対する電池のサイクル寿命と総放電容量
Table 3 Total elapsed cycle and accumulated capacity until failure with a variation of the DOD and the discharge current on stationary batteries of O company in Europe.

電流 \ DOD	30%DOD	40%DOD	60%DOD	80%DOD
1.0 I ₁₀	>110 (>33·C ₁₀)	>110 (>44·C ₁₀)	—	—
1.5 I ₁₀	67 (=20·C ₁₀)	>110 (>44·C ₁₀)	>110 (>66·C ₁₀)	—
2.0 I ₁₀	>110 (=33·C ₁₀)	67 (=27·C ₁₀)	>107 (=64·C ₁₀)	—
3.0 I ₁₀	>110 (=33·C ₁₀)	50 (>20·C ₁₀)	>110 (>66·C ₁₀)	105 (=84·C ₁₀)

表4 実験電池におけるDOD及び放電電流に対する電池のサイクル寿命と総放電容量
Table 4 Total elapsed cycle and accumulated capacity until failure with a variation of the DOD and the discharge current on experimental batteries.

電流 \ DOD	30%DOD	40%DOD	60%DOD	80%DOD
1.0 I ₁₀	>300 (>90·C ₁₀)	>300 (>120·C ₁₀)	—	—
1.5 I ₁₀	>300 (>90·C ₁₀)	>300 (>120·C ₁₀)	—	—
2.0 I ₁₀	40 (=12·C ₁₀)	>300 (>120·C ₁₀)	—	—
3.0 I ₁₀	34 (=10·C ₁₀)	66 (=26·C ₁₀)	—	—

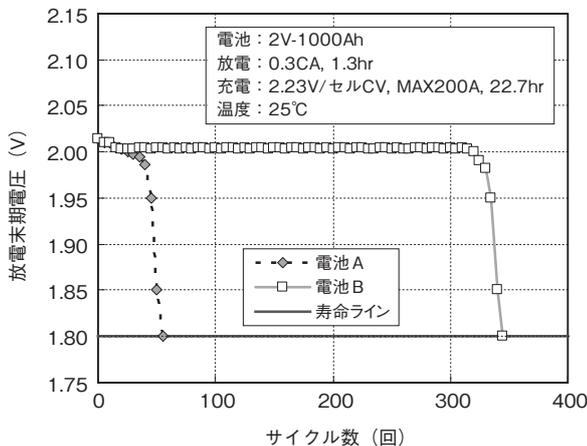


図2 PCLが発生しやすい条件でのサイクル試験結果
Fig.2 Results of cycle test in condition that PCL occurs easily.

300サイクル以上の電池Bに対して同一条件で1/6の短寿命に終わっている。

電池Aが寿命に達したときに両電池の正極のインピーダンス測定と断面EPMA観察(S元素マッピング)を実施した結果を図3, 4に示す。

正極板Aでは、格子/活物質界面に連続した硫酸鉛層が存在しバルク中の活物質は不均一に使用

されることが分かった。一方、正極板Bでは、界面での硫酸鉛は不連続であり、活物質はバルク中で均一に使用されている。この結果は、インピーダンスの測定結果でも正極板Aの電荷移動抵抗(R_{ct}: Charge Transfer Resistance)に相当する円弧が正極板Bと比較して大きいことも抵抗層の存在を支持している。

以上の結果から、前述の諸要因の複合により正極基板格子/活物質界面に硫酸の拡散が進み、高抵抗のバリア層(PbSO₄)が形成され、分極が増大し、PCLに至ることが推定された。

また、正極基板格子/活物質界面に硫酸鉛が多いことから、放電がこの領域に集中し硫酸鉛蓄積により抵抗がある値に達すると、放電継続が不可能となり、PCLが発現するものと推定される。

4. 当社製品の耐PCL性

先に検討したPCL条件(3I₁₀, DOD40%)で、当社の製品群を広範囲に試験する計画を進めている。一部につきサイクル試験の結果を表5に示す。

試験途上ではあるが、現段階では全て150サイクルをクリアしており、電池#5(2V-1000Ah)レベルの345サイクルが期待される。この結果を表2のIEC60896-21ガイドラインと比較すると、電力品質の非常に低い主電源に対しての適用も視野に入ってきている。

本試験については今後更に継続し、工程品の評価と共に電池設計および工程条件との関連を明らかにしていく所存である。

5. まとめ

近年、電力事情や使用環境が変化し、また電池の使用条件、即ち充放電条件が用途により大きく変化してきたので、VRLAのフロート充電用途においても充放電頻度アップが避けられない状況となり、各種の据置電源システムでもPCL事例が報告されるようになってきた。PCLメカニズムや要因をレビューし、国際試験規格を参考にPCL発現条件や再現試験法を検討し、工程品のPCL寿命について系統的な試験を進めている。

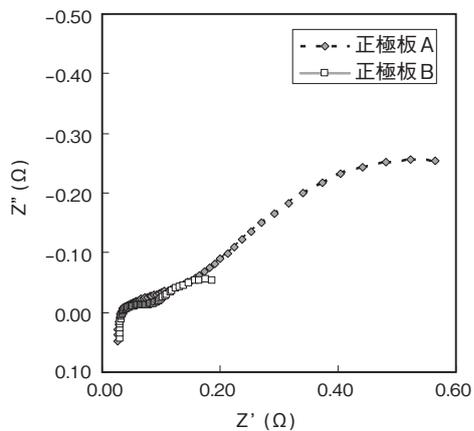


図3 正極板A及びBの放電状態での Cole-Cole plot
Fig.3 Cole-Cole plot for positive plate A and B in state of discharge.

表5 当社製品におけるサイクル試験結果
Table 5 Results of cycle test on our batteries of product under condition that PCL occurs.

種類	容量 (Ah)	電圧 (V)	サイクル
電池 #1	100	6	230 (接続中)
電池 #2		12	180 (接続中)
電池 #3	200	2	150 (接続中)
電池 #4	300		210 (接続中)
電池 #5	1000		345

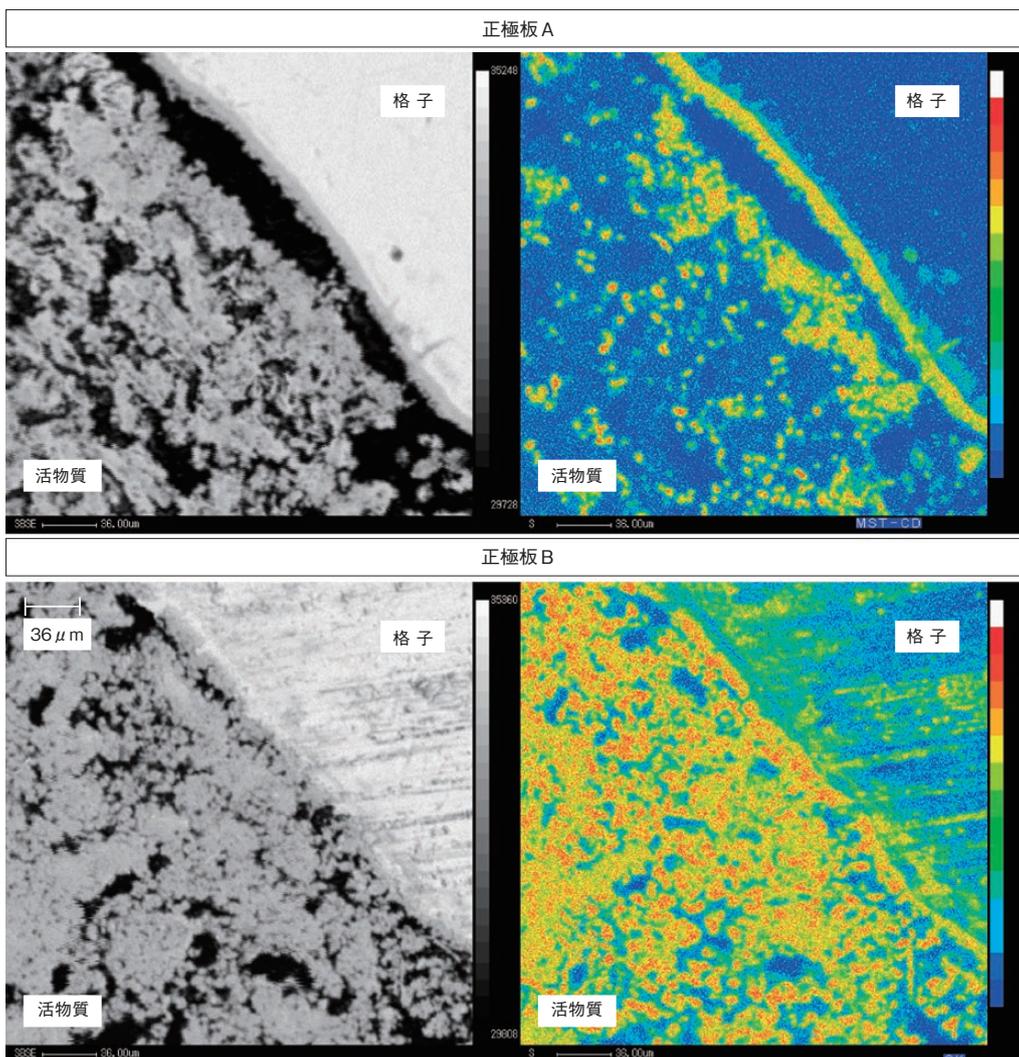


図4 正極板A及びBの放電状態での極板断面のS (PbSO₄) 分布
Fig.4 S (PbSO₄) distribution in cross section of positive plate A and B in state of discharge.

今回の検討結果を以下に示す。

- 1) PCL の発現領域は、放電深度 30% では放電電流 $2 I_{10}$ 以上、放電深度 40% では $3 I_{10}$ 以上である。
- 2) 正極基板格子 / 活物質界面に高抵抗層 ($PbSO_4$) が形成され、PCL に至ることが推定される。
- 3) 試験途上ではあるが、現段階では全て 150 サイクルをクリアしており、IEC60896-21 で規定する電力品質の低い電源への使用が可能な状況にある。

今後、更に系統的試験を推進し、PCL 特性を試験し、広範囲な用途での実用性と制約要因を明らかにし、顧客満足度の高い製品作りに努める所存である。

(参考文献)

- 1) D. S. Choudhury, Proc.10th European Lead Battery Conf., Sept. 27-29 (2006)
- 2) D. O. Feder et al., Proc.14th INTELEC (1992), pp.218-233
- 3) G. Karlsson, Proc.21th INTELEC (1999), 21-2
- 4) Y. Okada et al., Proc.25th INTELEC (2003), 19-1
- 5) I. Mukaitani et al., Proc.10th Asian Battery Conf., Sept. 7-9 (2005) 1.11
- 6) T. Shibahara et al., Technical Report of IEICE EE2003-51, CPM2003-156 (2004-1), 19-246
- 7) Pascal Haering, Proc.9th European Lead Battery Conf. Sept. (2004) 6.3
- 8) International Standard 60896-21, Stationary lead-acid batteries, Part21 : Valve regulated types-Methods of test, February 2004
- 9) R. W. Evans, Proc.26th INTELEC (2004), pp.356-360
- 10) R. Newnham et al., Proc.10th Asian Battery Conf., Sept. 7-9 (2005) 1.6
- 11) P. T. Moseley, J. Power Sources, **95** (2001) 218-233
- 12) A. Hollenkamp, J. Power Sources, **36** (1991) 567-585
- 13) D. Pavlov, J. Power Sources, **42** (1993) 345-363
- 14) D. Pavlov, J. Power Sources, **46** (1993) 171-190
- 15) M. Shiomi et al., J. Power Sources, **113** (2003) 271-276

はやぶさ搭載リチウムイオン電池の運用経過 (2)

In-Orbit Operations of Li-Ion Battery Aboard HAYABUSA Spacecraft -Second Report

大登 裕樹 *
Hiroki Ooto

山本 真裕 *
Masahiro Yamamoto

吉田 浩之 *
Hiroyuki Yoshida

江黒 高志 *
Takashi Eguro

Abstract

World's first spacecraft powered with Li-ion battery, that is HAYABUSA, was successfully launched in May 2003 and arrived asteroid Itokawa on Sept. 2005. HAYABUSA accomplished the great feat of the touch-down as well as fruitfully various remote-sensing from 7-20km above the asteroid. Now it is on the way back to the Earth with expectation of dropping its cargo capsule with Asteroid's soil June 2010.

The battery consists of 11 prismatic cells in series with a rated capacity of 13.2 Ah, SOC of which was maintained in a certain controlled range according to battery's calendar degradation of capacity and each cell voltage of which was reset periodically with a cell-by-cell balancing circuit. As a result, the battery performance was maintained consistently with the simulation result, which suggests to prove the correctness of our experiment plan.

1. はじめに

当社は 90 年代後半から宇宙用リチウムイオン電池の研究に着手し、その成果を基に独立行政法人宇宙航空研究開発機構宇宙科学研究本部殿の小惑星探査用工学実験探査機「はやぶさ」用リチウムイオン電池を開発した^{1) 2)}。「はやぶさ」は 2003 年 5 月に打ち上げに成功し、当社の宇宙用リチウムイオン電池は世界に先駆けて実用に供され、軌道上での運用による実証を行っている^{3)~5)}。「はやぶさ」は昨年秋に目標とする小惑星「ITOKAWA」に到着し、数週間に亘り小惑星表面の観測（図 1：トピックス p.44 参照）とサンプル採取を行い、地球帰還に向けて運用が続けられている。

本報は既報³⁾に続き、「はやぶさ」用リチウムイオン電池のこれまでの運用実績と、容量劣化シミュレーションに基づいて設計したバッテリー運用パターンによる特性劣化抑制の検証結果を報告する。

更に「はやぶさ」用リチウムイオン電池の開発実績を基に、これを発展させた新たな宇宙用リチウムイオン電池の開発についても紹介する。

2. 「はやぶさ」用リチウムイオン電池の諸元

「はやぶさ」用リチウムイオン電池の諸元を表 1 に、外観を図 2 に示す。「はやぶさ」にはこのリチウムイオン電池を 11 セル直列接続して構成されたバッテリーが搭載されている。

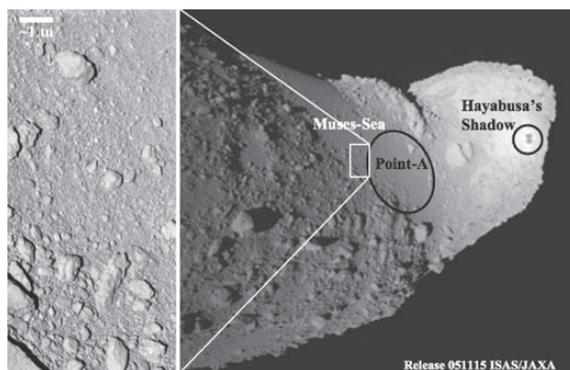


図 1 小惑星イトカワの画像と「はやぶさ」の影
(写真提供 宇宙航空研究開発機構 (JAXA) 殿)
fig.1 An image of asteroid "ITOKAWA" and a shadow of "HAYABUSA"

表 1 「はやぶさ」用リチウムイオン電池の諸元
Table 1 Specification of Li-ion cells for HAYABUSA spacecraft

Rated Capacity (Ah)	13.2
Size W × T × H (mm)	69.3 × 24.4 × 132
Mass (g)	570
Specific Energy (Wh/kg)	> 85
Volumetric Energy (Wh/l)	> 220

* 技術開発本部 いわき開発センター



図2 「はやぶさ」用リチウムイオン電池の外観
fig. 2 External View of 13 Ah Class Li-ion cell for HAYABUSA spacecraft

3. バッテリーの運用シミュレーション

既報³⁾で報告したように、「はやぶさ」搭載バッテリーは、その軽量化要求から、容量劣化を極力抑えるために軌道運行中は搭載バッテリーをその都度必要最低限の充電状態 (SOC) に維持する特殊なパターンの運用を計画し^{6) 7)}、この特殊なパターンの運用による容量劣化シミュレーションによって最小の電池容量設計を行った。図3に容量劣化シミュレーション結果とその期待される効果を示す。

そして搭載バッテリーの軌道上での容量確認試験を実施することで容量劣化シミュレーションの妥当性を確認することとした。

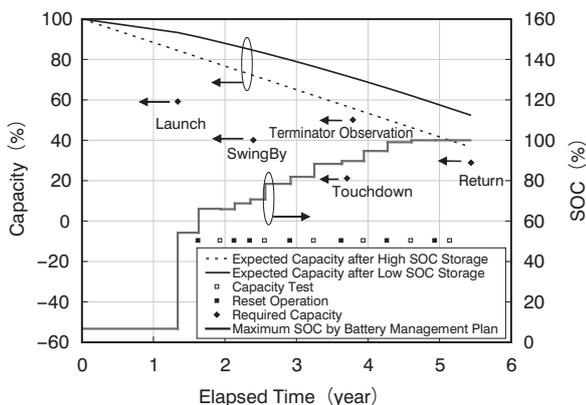


図3 「はやぶさ」搭載バッテリーの運用パターンと容量劣化シミュレーション

Fig.3 SOC and capacity requirements scheduled through the mission and capacity changes simulated for two cases of SOC

加えて、搭載バッテリーと同じロットのリチウムイオン電池により地上モニター用バッテリーを構成し、「はやぶさ」の運用と並行して定期的に容量確

認試験を実施する他、軌道上のオペレーションにおける放電に併せて再現試験を実施することで、軌道上のオペレーションでの搭載バッテリーの特性を地上で予測し、バッテリーの運用、管理に反映させた。

4. バッテリーの運用経過

「はやぶさ」搭載バッテリーの実運用中の電圧と地上モニター用バッテリー電圧の推移を図4に、搭載バッテリーの各セル電圧の推移を図5に示す。

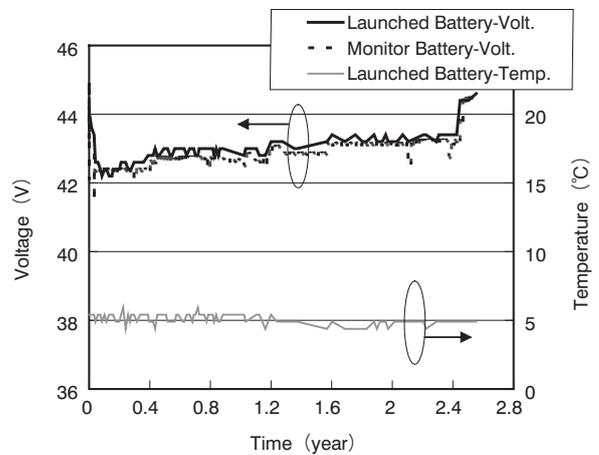


図4 「はやぶさ」搭載バッテリーの電圧の推移
Fig.4 Performance of Li-ion battery in HAYABUSA spacecraft in operation

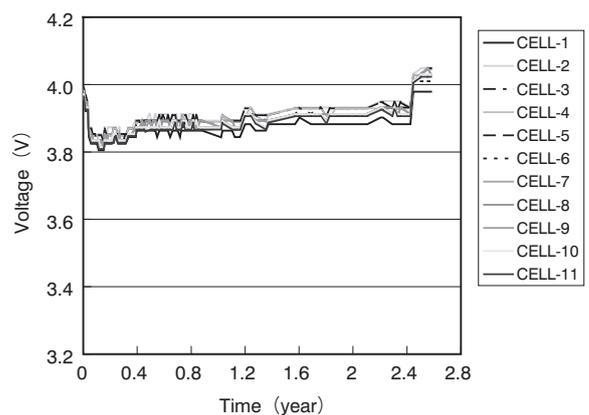


図5 「はやぶさ」搭載バッテリー各セル電圧の推移
Fig.5 Performance of voltages of Li-ion cells in HAYABUSA spacecraft in operation

搭載バッテリーと地上モニター用バッテリーの電圧の推移は概ね一致している。また、各セル間のSOCのバラツキを整えるため、充電バイパス回路によるリセットオペレーションを定期的実施した効果で打上げ以降11個のセル電圧のバラツキは広

がること無く順調に推移している。

5. 容量劣化シミュレーションの検証

容量劣化シミュレーションによる予測を検証する容量確認試験結果を図6に示す。また、搭載バッテリー容量の実測値と期待される設計値との対比を図7に示す。

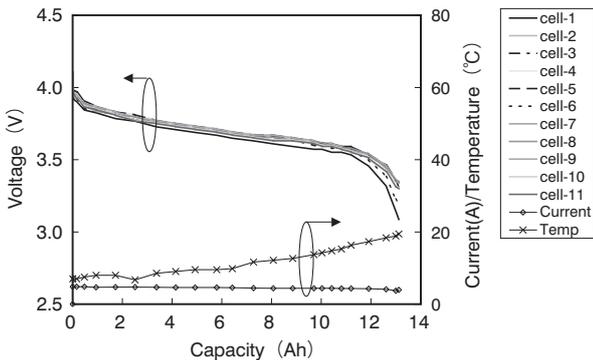


図6 「はやぶさ」搭載バッテリー 容量確認試験
Fig.6 Discharging characteristics of Monitor Li-ion battery in HAYABUSA spacecraft

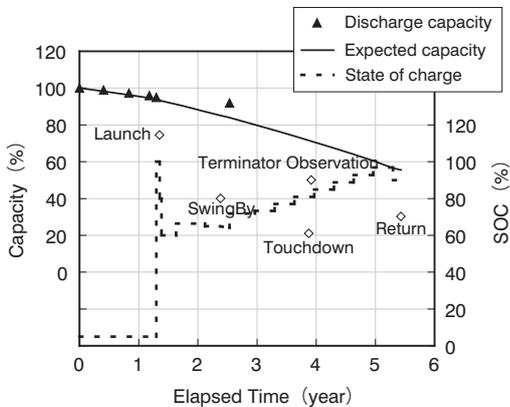


図7 「はやぶさ」搭載バッテリー 容量劣化の推移
Fig.7 Capacity measured and forecast of Li-ion battery in HAYABUSA spacecraft

図から搭載バッテリーの容量劣化は容量劣化シミュレーションによる予測にほぼ従い、若干予測より良好に充放電特性を維持していることが判った。

6. 小惑星オペレーション

ターミネータ観測、タッチダウンの2つのオペレーションにおいてバッテリーの放電が予定されていたが、探査機の電源として働いているSAP(太陽電池パドル)からの電力の供給が充分であった等の理由から放電は行われなかった。そこで予定されて

いた負荷電力条件で搭載バッテリーが十分な性能を発揮し得たかどうかを、地上モニター用バッテリーで想定試験を行い検証した。結果を図8に示す。

想定された最大負荷条件(645W定電力放電、33V終止)で、地上モニター用バッテリーは要求性能を満たすに十分な容量、電圧特性を保持していることが確認できた。

前項の容量劣化シミュレーションの検証結果による比較によれば、搭載バッテリーもまた当初予定されたオペレーションに必要な性能を十分に保持していたと予想される。

このことから本研究の最大の目的である小惑星探査工学実験探査機「はやぶさ」搭載バッテリーの特殊な運用パターンによる容量劣化シミュレーションに基づいた電池容量設計の妥当性が検証された。

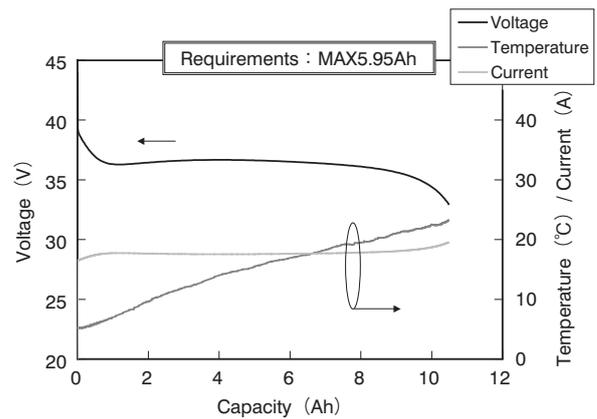


図8 小惑星オペレーションにおける「はやぶさ」搭載バッテリーの予想挙動
Fig.8 Discharging characteristics of Monitor Li-ion battery for the case of asteroid operation in HAYABUSA spacecraft

7. 新たな取組み

我々は「はやぶさ」用リチウムイオン電池の開発実績を基に、以下の課題に取り組んでいる。

- ①電池の大容量化
- ②エネルギー密度の向上
- ③スタンバイ寿命特性の向上
- ④サイクル寿命特性の向上

表2に現在取り組んでいる20Ah級宇宙用リチウムイオン電池(以下、「20Ah級電池」という)と「はやぶさ」用電池との比較を示す。

表2 20Ah 級リチウムイオン電池の諸元
Table 2 Specification of 20Ah-class Li-ion cells

	HAYABUSA	20Ah class
Specific Energy (Wh/kg)	> 85	> 107
Volumetric Energy (Wh/l)	> 220	> 245

「20Ah級電池」は「はやぶさ」用電池を上回る質量・容積エネルギー密度を得ている。

図9 にサイクル寿命特性の一例を示す。

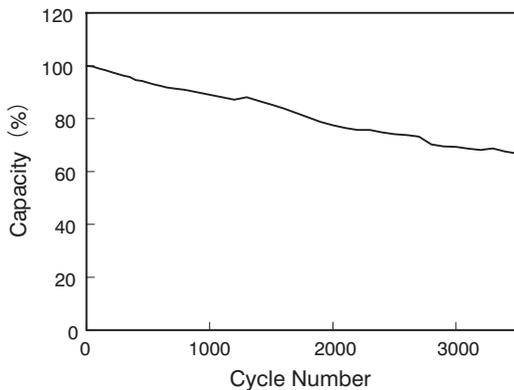


図9 20Ah 級電池の放電深度 100%サイクル寿命特性
Fig.9 Cyclic performance of 20Ah-class Li ion cell

「20Ah 級電池」のフロート充電における容量劣化は、「はやぶさ」用電池の約半分を達成する目処を得ている。

放電深度 100%のサイクル寿命特性は 3000 回以上の性能の目処を得ている。

この「20Ah 級電池」を基に、より大容量、軽量化の要求に応えると共に、サイクルユースとしても供試可能であると期待している。

8. 謝辞

本研究開発は独立行政法人宇宙航空研究開発機構宇宙科学研究本部殿の御指導の下で実施している。ここに、御指導、御協力を賜った関係各位に感謝を申し上げます。

(参考文献)

- 1) 山本、大登、高椋、酒井、高橋、廣瀬、田島、宇宙用リチウム 2 次電池 長寿命電池開発と基本特性、第 18 回宇宙エネルギーシンポジウム、47 (1999)
- 2) 山本、高椋、大登、酒井、衛星用リチウムイオン電池の開発、FB テクニカルニュース、No.56、64 (2000)
- 3) 大登、山本、吉田、久保田、江黒、MUSES-C 「はやぶさ」 打上げ成功 !!、FB テクニカルニュース、No.59、64 (2003)
- 4) 大登、山本、吉田、久保田、江黒、はやぶさ搭載リチウムイオン電池の運用経過、FB テクニカルニュース、No.60、18 (2004)
- 5) 曾根、鶴野、広瀬、田島、他、小惑星探査機「はやぶさ」における大容量リチウムイオンバッテリーの軌道上運用、第 46 回電池討論会、530 (2005)
- 6) 大登、山本、酒井、高橋、廣瀬、田島、宇宙用リチウム 2 次電池の開発と基本特性 (2)、第 20 回宇宙エネルギーシンポジウム、11 (2001)
- 7) 山本、大登、江黒、高橋、廣瀬、田島、宇宙用リチウム 2 次電池の開発と基本特性 (3)、第 21 回宇宙エネルギーシンポジウム、1 (2002)

固体高分子型燃料電池 (PEFC) と鉛蓄電池を組み合わせた 独立型電源装置の適用検討

Development and Operation of Independent Power Supply System with PEFC and Lead-acid Battery

土橋 朗 *
Akira Dobashi

藪本 俊昭 *
Toshiaki Yabumoto

Abstract

An independent power supply system was developed with Polymer-Electrolyte Fuel Cell (PEFC) with H₂ gas intake and lead-acid battery (VRLA). While PEFC of 24V-Max 200W was a primary power source in the system, VRLA of 24V-7.0Ah auxiliary power source supplying insufficient power due to rapid load demand along with recharging surplus power of PEFC, which was conducted automatically with the control voltage of 23.5V. The system was packed to be installed in 19" rack.

1. 背景

近年、二酸化炭素・有毒排気ガスの削減などの点から燃料電池による発電に関心が集まっている。その中で将来的な普及を考えて、固体高分子型燃料電池 (PEFC) が有力視されている。燃料電池は、エネルギー密度が高い、継続した発電が可能、振動・騒音が無いなどの特徴がある¹⁾。さらに PEFC は他の燃料電池と比べて始動性が良い、小型化が容易な

どの利点があり、家庭用燃料電池、自動車用動力源、携帯機器用電源などへの適用が検討されている。その他、電源の無い場所での可搬型電源や UPS 用鉛蓄電池の代替などの用途も考えられる²⁾。本報では、19 インチラック収納タイプの持ち運び可能な独立電源を試作し、その適用性検討を行った結果を報告する。



図 1 PEFC 外観図
Fig.1 Outline view of PEFC

表 1 PEFC 仕様
Table 1 Specification of PEFC

Type	F 社製
Kind of FC	PEFC
Number of Cells	40
Output Voltage [V]	24
Output Power [W]	Max 200
Electrode Area [cm ²]	25
Operating Temperature [°C]	40 ~ 70
Operating Pressure [kPa]	20 ~ 30
Fuel	Hydrogen
Oxidant	Air

2. システム概要

2.1 システム構成

PEFC の外観写真を図 1 に示す。ボンベより水素を供給し、酸化剤 (空気) をブローアによりスタックに供給する。PEFC の仕様を表 1 に示す。電極面積 25cm² のセルを 40 セル積層し、出力電圧は約 24V (0.6V/セル)、最大出力は 200W である。

PEFC の I-V 特性を図 2 に示す。8.5A で 24V と

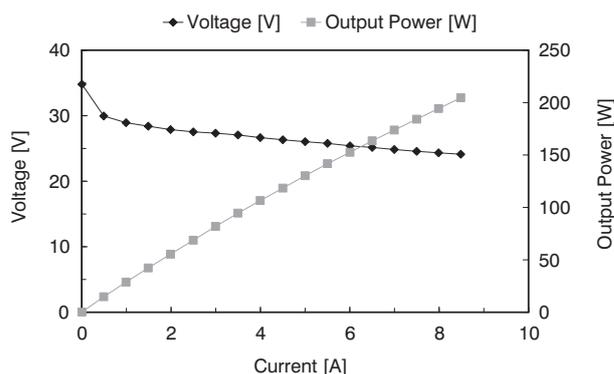


図 2 PEFC の I-V 特性
Fig.2 I-V characteristic of PEFC

* 技術開発本部 今市開発センター

なり、最大出力 204W に達する。しかし PEFC は気温・湿度の影響や、長時間運転により徐々に出力が低下するため、本電源では PEFC の電圧が 23.5V を下回らないように運用している。

鉛蓄電池は、小形制御弁式鉛蓄電池 (VRLA) である FML1270 (電圧 12V、20 時間率容量 7.0Ah) を 2 個直列接続して使用した。

2.2 独立型電源として求められる要件

燃料電池を用いた独立型電源は、高い負荷追従性が要求される。PEFC は既存の燃料電池の中では、始動性も含めて負荷追従性はかなり良いが、急激な負荷増の際には一時的に電圧降下する。このため、この電圧降下を検知し蓄電池・キャパシタなどを放電させ、電圧降下を最小限に抑えるシステムが必要となる (負荷が小さく PEFC の出力に余裕がある場合は、蓄電池・キャパシタなどを充電)。

2.3 電気系の構成と回路の概略

独立型電源の回路図を図 3 に示す。PEFC と鉛蓄電池を並列接続し、外部負荷・補器類へ給電している。

外部負荷にはインバータを、また、補器類には、DC/DC コンバータを介して電力を供給している。鉛蓄電池は PEFC 起動時の補器類への給電や外部負荷が増大した場合の補助的な電力供給に対応する。それ以外の場合は、PEFC で充電している。

補器類・センサ類の制御や PEFC の電圧・電流測定はプログラマブルコントローラ (PLC) を用いて行ない、これらの測定結果から鉛蓄電池の充放電を制御する。

また、安全装置はセンサや PLC を用いて鉛蓄電池の電圧異常・水素の漏えい・供給ガスの圧力異常・PEFC の温度異常を検知し、異常があった場合には、警報を発信する。

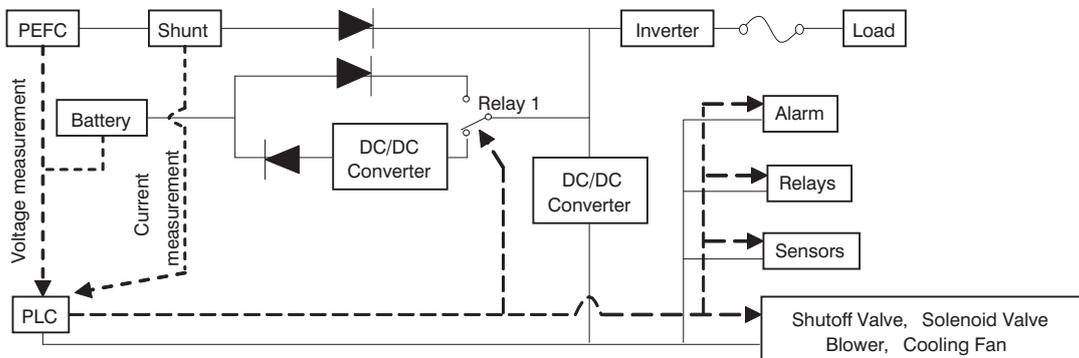


図 3 独立型電源の回路図
Fig.3 Circuit diagram of independent power supply system

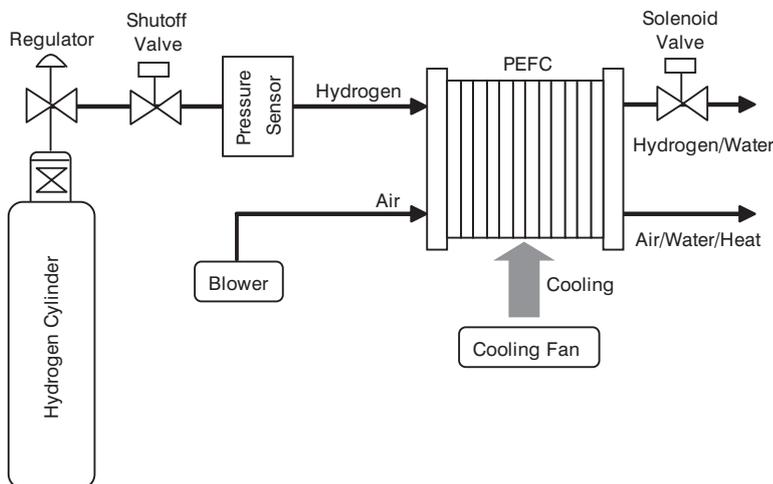


図 4 独立型電源の配管図
Fig.4 Piping diagram of independent power supply system

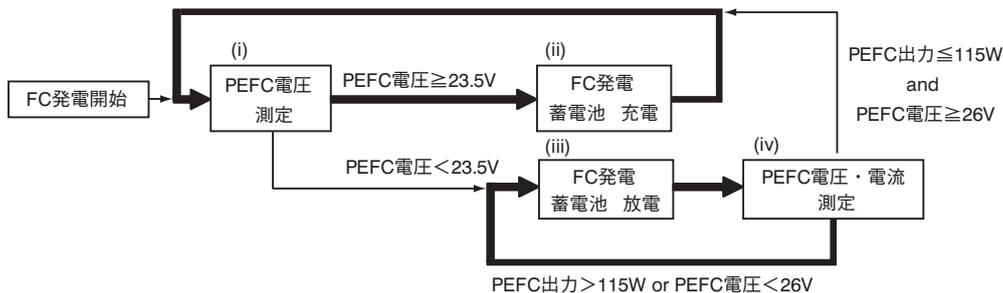


図5 独立型電源動作フロー
Fig.5 Operation flow of independent power supply system

2.4 配管系の構成と配管図

本電源の配管系統を図4に示す。水素はポンベよりレギュレータ、遮断弁を経由してPEFCに供給する。水素排気口は通常電磁弁を閉状態とし、水素を外部に放出しない。しかし、PEFC内の反応で生成する水の排出のため定期的に電磁弁を開とし、放出する。空気はブローアによってPEFCに供給し、排出口から熱と水蒸気を帯びた状態で外部に排出する。

2.5 電源の動作

図3の独立型電源の回路図を用いて電源の起動動作を説明する。電源起動直後は鉛蓄電池から補器類へ電力を供給し、PEFCを起動する。その後は、PEFCより外部負荷・補器類へ電力を供給する。鉛蓄電池は、リレーを切り替えることで放電を停止し、充電を開始する。

独立型電源の動作フローを図5に示す。前述のようにPEFCが発電を開始した後、図中(i)に示すフローに従いPEFCの電圧を測定する。

2.5.1 PEFC 電圧 ≥ 23.5V

図中(ii)に至り、補器・負荷への電力供給と鉛蓄電池の充電を継続し、再び(i)に戻りPEFC電圧の測定を行なう。上記条件を満たす限りこの処理を繰り返す。

2.5.2 PEFC 電圧 < 23.5V

図中(iii)に至り、鉛蓄電池からの放電を開始する。その場合、図中(iv)に示すフローに従いPEFCの電圧・電流を測定し、PEFCの出力を求める。

2.5.3 PEFC 出力 > 115W or PEFC 電圧 < 26V

図中(iii)に戻り、鉛蓄電池の放電を引き続き継続し、再び(iv)でPEFCの電圧・電流を測定する。上

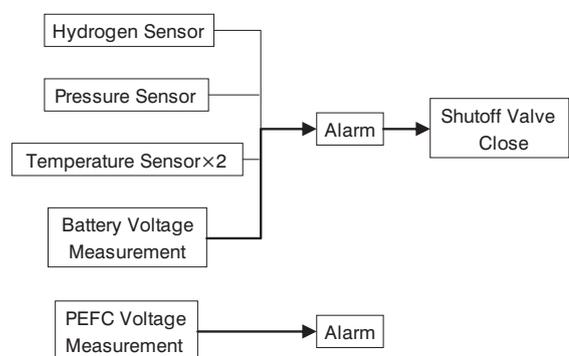


図6 安全装置の概要
Fig.6 Diagram of safety device

記条件を満たす間は、この処理を繰り返す。

2.5.4 PEFC 出力 ≤ 115W and PEFC 電圧 ≥ 26V

図中(iv)から(i)の処理へ戻り、鉛蓄電池の放電から充電に移行する。

2.6 安全装置の制御

図6に本電源の安全装置の概要を示すが、水素センサを用いたガス漏れ検知、圧力センサを用いた水素ガスの供給圧力監視、PEFCの温度監視、バッテリーの電圧監視で構成している。これらに異常が検知された場合、警報を発信し、遮断弁を閉め、水素の供給を停止する。また、PEFCの電圧異常が発生した場合も警報を発信し、異常を知らせる。

2.7 電源装置の仕様

独立型電源の仕様を表2に示す。本電源はAC100V/100Wの電力を外部負荷に供給できる。本電源に搭載される水素ポンベ容量は60Lであり、100W負荷を接続した場合、約30分の運転が可能である。

本電源の電力収支を表3に示す。最大出力200Wの内訳は、補器類の消費電力が最大41W、充電器

表2 独立型電源の仕様
Table2 Specification of independent power supply system

Output Voltage [V]	AC100
Rated Output [W]	100
Hydrogen Cylinder Capacity [L]	60
Operating Time [min]	30
Dimension [mm]	W430 × H299 × H453

表3 独立型電源の電力収支
Table3 breakdown of electricity consumption of independent power supply system

		Power [W]
Maximum Output of PEFC		200
Power Consumption of Accessories		Max 41
Charging	DC/DC Converter Loss	7
	Power Consumption	Max 50
AC Output		100

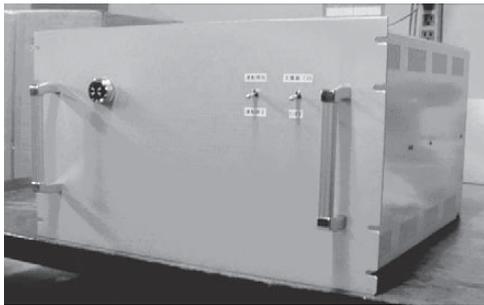


図7 電源外観図
Fig.7 External view of independent power supply system of 19" rack size.

の電力損失 7W、鉛蓄電池の充電電力が最大 50W、負荷への供給電力 100W（インバータのロスを含む）である。

独立型電源の外観写真を図7に示す。19インチラックに収納し、前面パネルに異常を知らせるアラームやスイッチ類を配置した。

3. 独立型電源の性能

3.1 PEFCの負荷追従性

PEFC単体に7Aの定電流負荷を接続した場合の電圧の経時変化を図8に示す。無負荷時のPEFCの電圧は約37Vであるが、負荷をかけると電圧は20V付近まで一気に低下し、15分をかけて24.7V程度まで上昇する。PEFCは蓄電池などと比べると負荷追従性が悪いことがわかる。

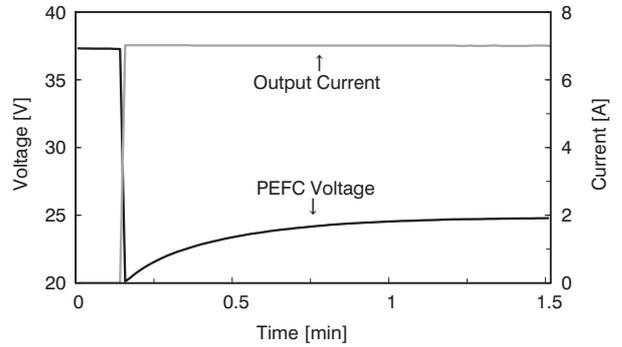


図8 PEFC単体の負荷追従性
Fig.8 Voltage change of PEFC unit

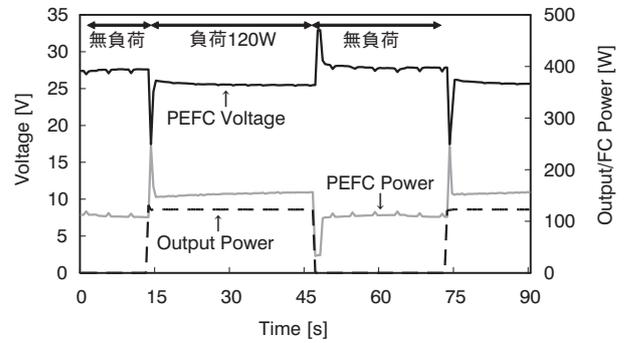


図9(a) 独立電源におけるPEFCの負荷追従性
Fig.9(a) Power change of PEFC in independent power supply system

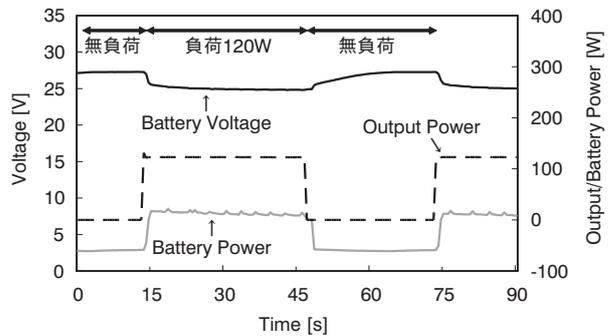


図9(b) 独立電源における鉛蓄電池の負荷追従性
Fig.9(b) Power change of VRLA battery in independent power supply system

3.2 独立型電源の負荷追従性

本電源に直流負荷を接続し、独立型電源の動作テストを実施した。独立型電源に120Wの負荷を接続しPEFCと鉛蓄電池の電圧・電流を測定した。定格出力100Wより大きな負荷をかけて負荷追従性の調査を行った。PEFCの電圧・出力の経時変化を図9(a)、鉛蓄電池の電圧・出力の経時変化を図9(b)に示す。

3.2.1 無負荷状態 (経過時間 0s ~ 13s)

図 9(a) の無負荷状態では、補器類の運転と鉛蓄電池の充電のために PEFC から電力を供給し、PEFC の電圧は 27V ~ 27.5V 程度である。

図 9(b) では、鉛蓄電池の出力がマイナスとなっている。これは、鉛蓄電池が PEFC によって充電されていることを示す (放電の場合、この値がプラスになる)。

3.2.2 負荷 120W (経過時間 13s ~ 47s)

図 9(a) の無負荷状態に 120W の負荷を接続すると、一時的に PEFC 電圧が 17V 程度まで下がり、その後、1 秒以内に電圧が 25.5V まで回復し安定する。この時の PEFC 出力は約 150W である。

図 9(b) では、鉛蓄電池の出力は 10W 以下になっている。この時鉛蓄電池は、放電状態であるが、PEFC 電圧が 25.5V で、鉛蓄電池電圧 25V より高いため、放電電流は 0.3A ~ 0.4A 程度しか流れない。

3.2.3 無負荷状態 (47s ~ 73s)

負荷 120W の状態から、負荷を切り離すと鉛蓄電池は充電状態にもどる。図 9(a) では、PEFC 電圧が 32V 程度まで上昇し、PEFC の出力も 35W 程度に下がる。これは PEFC の電圧・電流測定で生じるタイムラグのため放電から充電への移行が遅れ、一時的に補器類のみに電力を供給する時間帯が発生するためである。

独立型電源の負荷追従性について、PEFC の電圧降下は 1 秒以内に 23.5V 以上に回復し、前述した電圧降下を最小限に抑えるという要求を満たすことを確認した。

3.3 負荷変動

独立型電源において、負荷を 40W ~ 120W まで 20W ずつ段階的に変化させた。このときの PEFC の電圧・出力と鉛蓄電池出力の経時変化を図 10 に示す。0W の状態から 40W、60W と負荷を上昇させると PEFC の電圧は段階的に低下し、PEFC 出力はそれに伴って上昇する。この間、PEFC は鉛蓄電池の充電を継続している。しかし、負荷を 80W まで上げた時に一時的に電圧が 23.5V を割り込み、鉛蓄電池は放電状態に入る。鉛蓄電池の充電が停止したため、PEFC 出力が小さくなり、電圧も上昇する。その後、120W まで負荷を上げたが、電圧が 23.5V 以下となることはなかった。

120W の負荷を接続しても安定した発電が可能であり、鉛蓄電池出力も 5 ~ 6W 程度である。鉛蓄電池の充電状態による定格出力 100W を若干上回る負荷でも安定した電力供給が可能である。

3.4 水素利用率と発電効率

独立型電源の定格時の水素利用率と発電効率を求めた。水素利用率 μ_f は、

$$\mu_f = \frac{\text{セルで反応した燃料の質量}}{\text{セルに供給した燃料の質量}}$$

「セルに供給した燃料の質量」は流量計により測定し、「セルで反応した燃料の質量」は、水素使用量として以下の式で計算される。

$$\text{水素使用量} = 1.05 \times 10^{-8} \times \frac{Pe}{Vc} \text{ [kg/s]}$$

また、燃料電池の発電効率 η は、

$$\eta = \mu_f \times \frac{Vc}{1.48} \times 100 \text{ [%]}$$

Pe : 電気出力 [W] Vc : セルの平均電圧 [V]

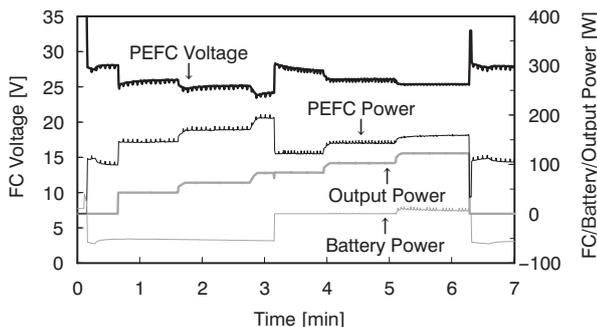


図 10 負荷変動時の PEFC・鉛蓄電池の動作
Fig.10 Power change of PEFC and VRLA according to varying electric load of output power

で算出される³⁾。これらの式を用いて定格時の燃料利用率と発電効率を求めると、水素利用率 80%、発電効率最大 34% となった。本電源は、運転時間を約 30 分に想定しているため発電効率もこの時間内で計算した。本来は、水素・空気を加湿して PEFC 供給することが望ましい。これは、PEFC の運転には水が必要であり、乾燥した気体を用いると内部の水収支の不均衡が発生するためである。本電源では乾燥した水素を用いるため、長時間運転した

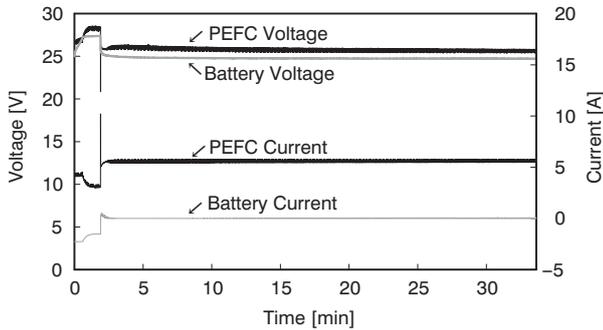


図 11(a) 100W 連結負荷の PEFC/ 鉛蓄電池の電圧の経時変化
 Fig.11(a) Voltage of PEFC and VRLA during continuous output power of 100W

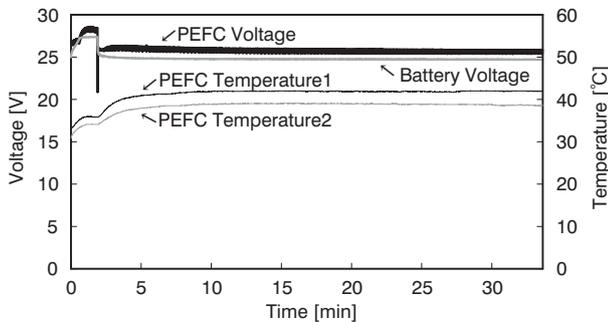


図 11(b) 100W 連結負荷の PEFC 表面温度の変化
 Fig.11(b) Surface temperature of PEFC during continuous power of 100W

場合に電圧が徐々に低下し、発電効率も若干低下する可能性がある。

3.5 持続運転

独立型電源を用いて 100W 負荷に 30 分間電力を供給した。結果を図 11 に示す。図 11(a) には、PEFC と鉛蓄電池の電圧・電流の経時変化、図 11(b) には、PEFC と鉛蓄電池の電圧と PEFC 表面温度の経時変化を示す。ここで温度 1 は PEFC の表面温度であり、温度 2 は、空気排気口付近の温度である（負荷は 2 分目に接続）。

図 11 (a) で、100W 負荷を接続した瞬間、PEFC 電圧は 21V 付近まで下がり、同時に電流は 10A を越えた。同時に鉛蓄電池から電力の供給がなされ、PEFC の電圧降下は 1 秒以内で回復した。鉛蓄電池は最大で 0.5A の放電となったが、1 分ほどで放電は停止した。これは、図 8 に示すように PEFC 出力が回復したためである。その後は、PEFC は安定した発電を続けた。

図 11(b) に温度 1 と温度 2 の経時変化を示す。表

面温度は約 42°C、空気排気口の温度は約 39°C で、安定した。

温度や電圧・出力の面でも PEFC は安定した運転ができた。

4. まとめ

PEFC と鉛蓄電池を組み合わせ試作した独立型電源は、負荷接続時に電圧降下が発生しても 1 秒以内には電圧が 23.5V 以上に回復することを確認した。また、120W 程度の負荷を接続した場合、鉛蓄電池より 5～6W 程度の放電があり、定格出力 100W を上回る負荷でも運転が可能である。

出力 100W での 30 分間運転では、PEFC の温度・電圧共に安定しており、鉛蓄電池からの放電もほとんどない。ポンベの容量を増やせばより長時間の運転も可能となる。

5. 今後の展開

システムの基本設計および安定運転の検証により、可搬型独立電源への適用可能性を確認した。今後、長時間運転、安全性の更なる向上を図り、PEFC と蓄電池を組み合わせた独立型電源装置の実用化につなげていきたい。

各種電力システムのバックアップ電源や非常電源、補助電源として、定置型または可動型の PEFC 応用電源が世界的開発実用化の気運にある⁴⁾ので、電源メーカー、蓄電池メーカーの特徴を活かした PEFC 応用機器の開発を進める。

<参考文献>

- 1) 池田宏之助, 燃料電池のすべて 第 5 版, 日本実業出版社, 204 (2003)
- 2) James Larminie, Andrew Dicks, 燃料電池システム第 1 版, オーム社, 29 (2004)
- 3) James Larminie, Andrew Dicks, 燃料電池システム第 1 版, オーム社, 44 (2004)
- 4) Mike L. Perry, Eric Strayer, "Fuel-Cell Based Back-Up Power for Telecommunication Applications : Developing a Reliable and Cost-Effective Solution", INTELEC 2006 Providence, 530-536 (2006)

据置鉛蓄電池 一般的要求事項及び試験方法

第1部：ベント形

JIS C 8704-1: 2006

Stationary Lead-Acid batteries—General Requirements and Methods of Tests— Part1: Vented types

山本 敏一 *
Toshikazu Yamamoto

2006年8月20日付けでJIS C 8704-1「据置鉛蓄電池 一般的要求事項及び試験方法 第1部：ベント形」が改正されたので、その改正の趣旨及び概要について以下に解説する。

1. 今回改正の趣旨

この規格と対応する国際規格 IEC60896-11：2002 “Stationary lead-acid batteries — Part11：Vented types — General requirements and methods of tests” が2002年12月に改正され、JISも見直し改正の時期であることから、IEC規格化と蓄電池用語の変更との整合を踏まえて見直しを実施した。

規格の構成は旧JISと変わらず、種類ⅠがIEC規格に整合させたタイプで、種類Ⅱが従来のJIS規格から継続されている国内で多く使用されているタイプとなっている。

2. 改正の概要

2.1 用語について

ベント形据置鉛蓄電池の一種である「触媒栓式シール形蓄電池」について、SBA S 0405（蓄電池用語）に合わせて「触媒栓式ベント形蓄電池」に改めた。（“シール”の表現を削除した電池名称とした。）

2.2 電解液の密度と比重について

電解液の濃度管理について、IEC規格は密度で行う内容であるが、日本国内では密度計の入手等の問題もあり、種類Ⅱの電池は従来どおり比重計を使用することとした。

2.3 様式について

JIS Z 8301：2000（規格票の様式）に従い、書式、項目番号及び項目記号を改正した。

2.4 規格に対する基本思想

規格本体はIEC規格にならい、IEC規格にはない形式規格を中心とする部分は、附属書（規定）としている。

2.5 基準温度

従来IEC基準温度は20℃であったが、日本からの25℃とする強い要望により、20℃又は25℃の併記採用となった為、JIS試験温度は25℃とした。

2.6 電流値表示

電流値の記号を、IEC規格に合わせてC表示からI表示に変更した。ただし、利便性を考慮してC表示もカッコ付きで表記した。

2.7 過充電寿命試験

寿命試験評価方法として、従来種類Ⅱのみに規定していた過充電寿命試験を、種類Ⅰの電池についても規定した。

2.8 附属書A

IEC規格において規定されている据置鉛蓄電池試験の用途別及び種類別推奨活用方法の表を、（参考）としてそのままを記載した。

2.9 附属書2 附属書3

IEC規格には規定されていない種類Ⅱの蓄電池（CS形・PS形・HS形 及び各触媒栓式タイプ）について、形式・公称電圧・定格容量・外形寸法・質量・電解液量等を、附属書（規定）として記載した。また「構造」の項目を追加した。

* 産業電池技術部 電池設計G

2.10 附属書 4

JIS と対応する国際規格との対比表を附属書（参考）として追加した。

3. 懸案事項

今回の JIS 改正は対応する IEC 規格改正に伴う整合化であったが、IEC60896-11 には規定されていない追加規定を含んでいる。追加規定には、①現時点で日本国内での運用上削除困難な規定、② IEC 規定が日本国内では一般的でないため、その代替規定、がある。現状では、IEC 規格は日本国内では運用上に支障があるので、それを低減する活動も合わせて継続し推進していく。

据置鉛蓄電池 第 2-1 部：制御弁式 試験方法 JIS C 8704-2-1：2006

Stationary Lead-Acid Batteries—Part2-1: Valve Regulated Types—Methods of Test

据置鉛蓄電池 第 2-2 部：制御弁式 要求事項 JIS C 8704-2-2：2006

Stationary Lead-Acid Batteries—Part2-2: Valve Regulated Types—Requirements

山本 敏一 *
Toshikazu Yamamoto

2006年9月20日付けでJIS C 8704-2-1「据置鉛蓄電池 第2-1部：制御弁式 試験方法」及びJIS C 8704-2-2「据置鉛蓄電池 第2-2部：制御弁式 要求事項」が制定されたので、その趣旨及び概要について以下に解説する。

1. 今回改正の趣旨

この規格と対応する国際規格は、試験方法 2-1 部と要求事項 2-2 部とに分けた構成として 2004 年 2 月に正式に発行された。

2-1部 IEC60896-21：2004 “Stationary lead-acid batteries—Part21：Valve regulated type—Methods of test”

2-2部 IEC60896-22：2004 “Stationary lead-acid batteries—Part22：Valve regulated type—Requirements” が制定され、JIS も見直し改正の時期であることから、IEC 規格化との整合を踏まえて、JIS 規格も 2 部構成として制定する見直しを実施した。

2. 改正の概要

2.1 規格に対する基本思想

規格本体は IEC 規格にならない、日本国内事情にそぐわないと考えられる試験項目については、附属書（規定）とした。また IEC 規格にはない旧 JIS

の部分を選択可能項目として追記した。

2.2 様式について

JIS Z 8301：2000（規格票の様式）に従い、項目番号及び項目記号を改正した。

2.3 電流値表示

電流値の記号を、IEC 規格に合わせて C 表示から I 表示に変更した。ただし、利便性を考慮して C 表示もカッコ付きで表記した。

2.4 ガス試験

IEC 規格は定電圧充電方式で発生ガス量を求めるのに対し、旧 JIS は定電流充電方式で反応効率を求めるので試験条件が異なるため、併記した。

2.5 耐電流特性試験

IEC 規格と旧 JIS とでは、放電電流に関する規定が異なるため、併記した。

2.6 防爆特性試験

IEC 規格と旧 JIS とでは、ガス発生に関する規定が異なるため、併記した。

2.7 容量試験

IEC 規格では 5 種類の定格容量を規定しているが、複数の定格容量では従来日本国内の定格容量は 1 種類なので混乱の恐れがある。製造業者が推奨（指定）し試験を行うこととした。

2.8 容量保存特性試験

IEC 規格と旧 JIS とでは、容量及び保存期間が異なるため、追記した。

* 産業電池技術部 電池設計 G

2.9 過充電寿命特性試験

IEC 規格には規定されていないが、寿命試験評価方法として、旧 JIS 規定の過充電寿命試験を、追加規定した。

2.10 次の試験項目及び要求項目は、IEC 規格と同様である。

- ・短絡電流試験及び内部抵抗試験
- ・耐地絡特性試験
- ・表示の耐久特性試験
- ・回復充電特性試験
- ・熱逸走試験
- ・強度試験

2.11 附属書 1 (規定) 材料関係特性試験

材料表示・材料の可燃性・セル間コネクタ特性・内圧及び温度上昇に対する安定度を規定している。これらの項目は、顧客要求により製造業者が対応する内容であるため、材料関係評価として附属書 (規定) とした。

2.12 附属書 2 (規定) 耐熱特性

弁作動試験・40℃作動試験・55℃又は60℃高温試験・低温試験を規定している。これらの項目は、日本国内ではこのような過酷な環境化で使用されることは無く、実情にそぐわない内容であるため、耐熱関係評価として附属書 (規定) とした。

2.13 附属書 3 (規定) 充放電サイクル特性試験

この項目は、公共電力の供給が不安定な地域で有効と考えられ、日本国内の電力事情を考慮すると実情にそぐわない内容であるため、附属書 (規定) とした。

2.14 附属書 4 (規定) 過放電特性試験

不規則過放電試験・過放電サイクル試験を規定している。この項目は、使用条件を大きく逸脱したもので、実情にそぐわない内容であるため、附属書 (規定) とした。

2.15 附属書 5 (参考) HSE 形及び MSE 形の要求事項

JIS C 8704-2-2「据置鉛蓄電池—第 2-2 部：制御弁式—要求事項」にのみ記載した内容である。HSE 形及び MSE 形は日本国内で一般的に流通している蓄電池で汎用性があることを考慮して、IEC 規格には規定されていない、形式・公称電圧・定格容量・

外形寸法・質量・蓄電池外観図等を、附属書 (参考) として追記した。

3. 懸案事項

JIS 規格の対応 IEC 国際規格は、蓄電池の知識がなくとも仕様設定ができることに重点をおいた内容であり、そのコンセプトは適用項目を当事者間で決定する、また、試験項目によっては要求の判定基準を定量化せずに情報を提供するだけの内容のものがある。これらの項目をそのまま取り入れたことで、JIS 規格適合の定義が大きく変わることとなり、消防法をはじめ JIS 規格適合を条件としている規制関係に混乱を来たす懸念がある。しかし、整合化の観点から IEC 規格のコンセプトや試験項目を削除・変更することは難しいため、旧 JIS 規定の部分を選択可能項目として追記することで、従来からの技術レベルの違いを明確にして、混乱を最小限に抑えている。今後この IEC 規格が市場で実際にどのように運用されているかを調査し、IEC 規格への提案方法も合わせて検討していく。

コンダクタンス法テスター「FBT-2000」のご紹介

Conductance Tester FBT-2000

弊社では、コンダクタンス法テスター「FBT-1000」を製品化し、株式会社タクティー殿に納入してきました。また、05年3月に開催された国際オートアフターマーケットショーに参考出品しました。この度、「FBT-1000」をアップグレードし、「FBT-2000」としましたので、本テスターの概要ご紹介いたします。

本テスターは JIS、SAE (BCI)、DIN、IEC 及び EN 規格の 12V 自動車用鉛電池のテストとスターター、オルタネーターを含む充電システムの診断が可能です。米国ミドトロニクス社の Micro シリーズテスターの判定アルゴリズムに、弊社テスター機能内蔵電池「FGUARD」の開発で得た判定に関する知見を加え、判定精度の向上を図っています。また、市場回収電池及び量販店ピット入庫車の搭載電池について判定整合性を調査した結果が、本テスターの劣化判定アルゴリズムに反映されています。JIS 形式電池の試験モードは 2 種類あり、JIS 形式を選択するだけでより「JIS 試験」モードと CCA^{*1}を入力する「CCA 試験」モードがあります。「CCA 試験」モードは規格値 CCA 又は電池製造業者が推奨する基準コンダクタンス CCA^{*2}を入力します。両試験モード共に開路電圧、コンダクタンス CCA 及び劣化判定を表示します。



図 1 FBT-2000 の外観

【特長】

1. 交換時期の予測が可能（初期値対比）
2. 小型軽量のため持ち運びに便利
3. JIS 以外の海外規格電池にも対応
4. 単純放電品の判定が可能（1V 以上）
5. 連続測定が可能
6. スターター・充電システム試験が可能
7. PC へのテスト結果の出力が可能（オプションの IR キットが必要）

【仕様概要】

1. 寸法：W102 × L230 × H65 (mm)
2. 質量：約 0.43kg
3. 使用温度範囲：- 10 ~ 50℃
4. 測定対象電池：
JIS 形式 26 A17 ~ 245 H52 72 形式
他 SAE (BCI)、IEC、DIN 規格電池に対応
5. 測定電圧（電圧計機能）：0.9 ~ 30VDC
6. 判定表示：「JIS 試験」「CCA 試験」共通
「電池良好」「電池良好 + 要充電」「充電再試験」
「早めの交換」「電池要交換」「セル不良 + 要交換」

*1 コールド・クランキング・アンペア

自動車用蓄電池のエンジン始動性能を表わす尺度で、- 18℃の温度で放電し、30 秒目電圧が 7.2 V となる放電電流。

*2 コンダクタンス CCA

ミドトロニクス社がコンダクタンス法テスターの特性値として用いている値。コンダクタンス S (ジーメンズ) を変換したもので、- 18℃で放電して得られる CCA とは異なる。

韓国「ELECTRIC POWER KOREA 2006」に 産業用蓄電池を出展

Present Our Industrial Use Storage Batteries to
“ELECTRIC POWER KOREA 2006”

2006年4月26日から3日間、Korea Electric Engineers Associationの主催で開催された“ELECTRIC POWER KOREA 2006”(以下、EPK)に当社の産業用蓄電池を出展しました。会場は韓国の首都ソウル市にある韓国総合展示場“COEX”で、1979年に建設された12の展示ホールを持つ、総床面積429,000m²の巨大な施設です。

韓国では近年、半導体事業を中心にした電気・電子技術の発展が目覚しく、2005年輸出総額2,846億ドルのうち電気・電子製品は35%以上を占めるまでに成長しています。また、最近日本でも話題となっている携帯電話でのテレビ視聴を可能にする“ワンセグ”は2005年から既にそのサービスを開始しているなど、IT分野でも世界トップレベルの先進性を持ちます。今や、電気・電子技術とその製品群、IT技術とサービスは韓国経済を支える大きな柱となり、そして、その産業の更なる発展を継続する力として、安定した電力の供給が必要不可欠な状況となっています。

EPKは“電力の効率的・安定的な供給に寄与する最新技術と製品の紹介”を趣旨として2003年から毎年1回開催され、2006年で4回目を迎えました。

2006年の出展企業は136社で、外国からはアメ

リカ、カナダ、ドイツ、フランス、日本など13カ国の企業が展示参加しました。開催期間中の来場者数は、約15,200名でその内の約400名は海外からでした。入場者の内訳等を別図に示します。

当社は、韓国の営業代理店であるEnergy Bank Korea Co., Ltd.社との共同で、制御弁式据置鉛蓄電池FMU-S、FVLを中心にした製品のサンプル展示とともに当社の技術を紹介し、3日間で私たちのブースには約400名もの来訪を受けました。その様々な技術質問の内容に、蓄電池に対する関心の高さや蓄電池メーカの技術に対する期待を感じられ、また当社製品のPRもでき、多忙でしたがたいへん有意義な3日間でした。

【出展製品】

- ・制御弁式据置鉛蓄電池：FMU-S形、FVL形、FVH形
- ・小形制御弁式鉛蓄電池：FLH形
- ・太陽光発電システム用制御弁式鉛蓄電池：SLM形
- ・鉄道車両用ベント形焼結式アルカリ蓄電池：MT形
- ・円筒密閉形ニッケル・カドミウム蓄電池：20-F6.0形
- ・バッテリーハイチェッカ：BIT-2000



(国際部／営業推進部)

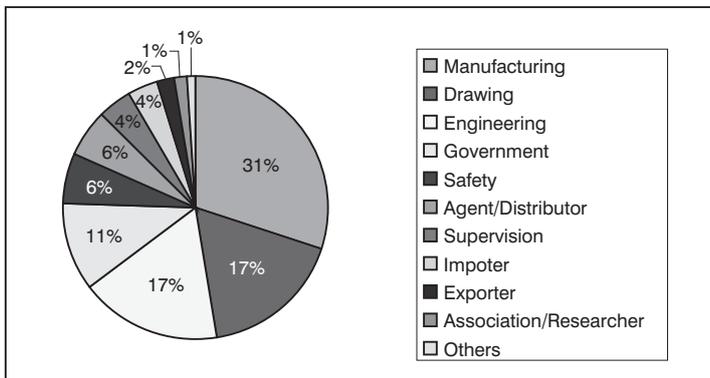
トピックス

韓国「ELECTRIC POWER KOREA 2006」に産業用蓄電池を出展

Electric Power Korea 2006 SHOW REPORT STATISTICAL DATA から

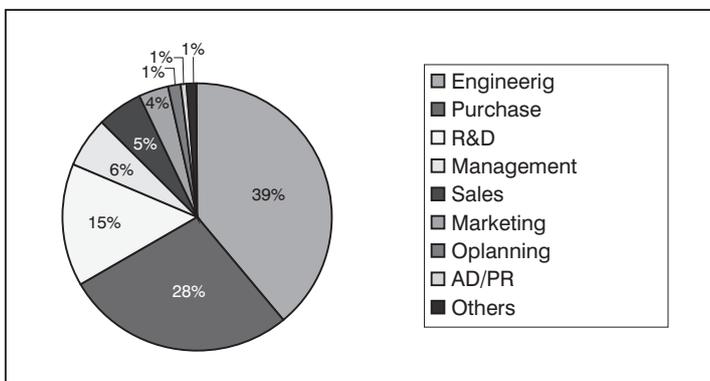
Principal Business of Visitors

Exhibit Field	Count	%
Manufacturing	4,569	30
Drawing	2,665	17
Engineering	2,605	17
Government	1,676	11
Safety	929	6
Agent/Distributor	868	6
Supervision	655	4
Impoter	548	4
Exporter	350	2
Association/Researcher	210	1
Others	156	1
Total	15,231	100



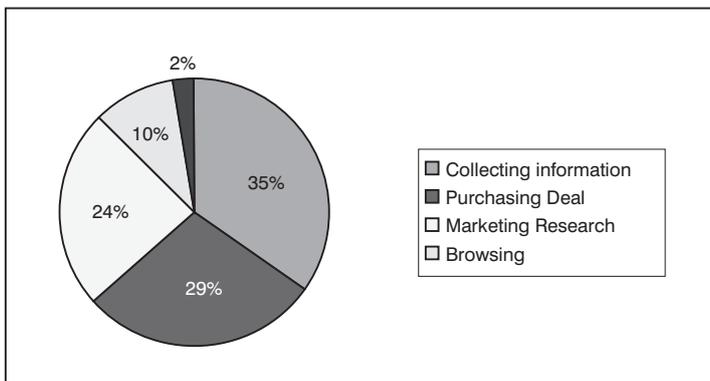
Job Function of Visitors

Exhibit Field	Count	%
Engineerig	5,910	38.8
Purchase	4,189	27.5
R&D	2,285	15
Management	960	6.3
Sales	822	5.4
Marketing	564	3.7
Oplanning	198	1.3
AD/PR	122	0.8
Others	181	1.2
Total	15,231	100



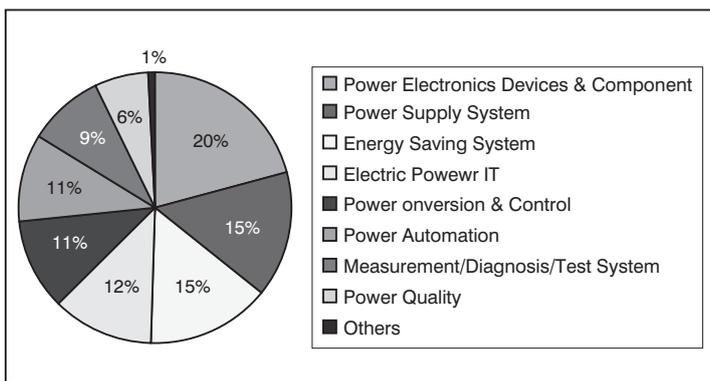
Purpose of Visit

Exhibit Field	Count	%
Collecting information	5,285	34.7
Purchasing Deal	4,371	28.7
Marketing Research	3,655	24
Browsing	1,554	10.2
Others	366	2.4
Total	15,231	100



Interesting Field [Power Electronics, Power Quality, Automation]-Multiple Choice

Exhibit Field	Count	%
Power Electronics Devices & Component	4,885	21.0
Power Supply System	3,455	14.8
Energy Saving System	3,435	14.7
Electric Power IT	2,793	12
Power onversion & Control	2,514	10.8
Power Automation	2,468	10.6
Measurement/Diagnosis/Test System	2,049	8.8
Power Quality	1,513	6.5
Others	186	0.8
Total	23,298	100



保守用車自動停止装置

Automatic Braking System for Maintenance Car

東日本旅客鉄道株式会社殿との共同開発により、保守用車自動停止装置を開発しました。この装置は、鉄道線路上を通行する保守用車が分岐器に進入する際、進入方向が非開通であれば保守用車に自動的に制動を掛けて事故を未然に防止する装置です。

本システムは、図1のとおり分岐器に設置する「地上装置」と、保守用車に搭載する「車上装置」から成り、「地上装置」は、RF-IDタグを内蔵し、分岐器の前端及び後端左右に設置する「地上子」と、分岐器の開通方向を検出する「検知部」及びその開通方向を車上装置へ無線で伝達する「地上制御部」で構成されます。「車上装置」は、地上子に書き込まれているデータを非接触で読み取る「スキャナ制御部」及び保守用車の進行方向の開通、非開通を判断、表示する「車内制御部」で構成されます。

本システムの基本動作を説明します。まず、保守用車が分岐器の後端から進入し、後端の地上子を通過すると、車上装置のスキャナ制御部で地上子に

書き込まれた「通過位置情報」を読み取ります。

この情報が有線で車内制御部へ伝達されると、車内制御部では該当する分岐器の地上制御部へその開通方向を無線で確認し、進行方向が開通状態か非開通状態かを判断して、開通時には表示ボックスの緑色ボタンを点灯させ、非開通時には表示ボックスの赤色ランプを点灯させるとともに制動信号を送出し、同時に音声で警告を發します（図2参照）。こうして制動が掛かった状態で分岐器が転換されると、表示が変わり制動を解除することができるようになります。

本システムは、従来運転者の目視により確認していた分岐器の開通方向を自動的に入手するため、見落としや誤認等の人為的なミスを防止でき、鉄道線路の保守作業における安全の確保に有用であるとのことをご評価を頂き、東日本旅客鉄道株式会社殿において、平成18年度から首都圏50km圏内に設置されることとなりました。

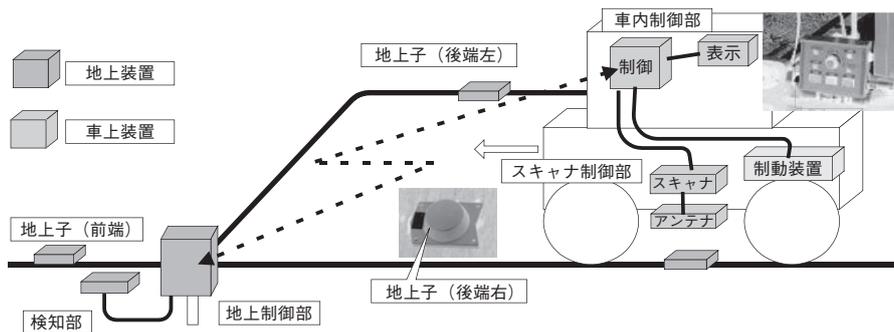


図1 システム構成図
Fig.1 System Configuration

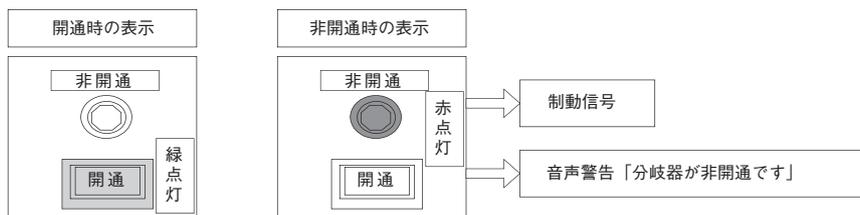


図2 車内表示
Fig.2 Display in car

(生産本部 アルカリ電池部 小野眞一)

機関始動用アルカリ蓄電池 東日本旅客鉄道株式会社 東キハ E120 系、130 系へ採用

The Alkaline Storage Battery for Engine Starting Adopts to KIHA E120 Systems of East Japan Railway Company, and E130 Systems.

東日本旅客鉄道株式会社は、2006 年度から 2007 年度にかけて新型気動車キハ E130 系とキハ E120 系を計 47 両投入します。新潟トランス株式会社製が製作するこれらの車両に、弊社新製品の機関始動用「TRZ 形」アルカリ蓄電池を採用頂きました。

キハ E130 系は水郡線に配置され、従来のキハ 110 系気動車全 41 両と置き換えられます。この車両は、環境対策に配慮した新型エンジンの採用で、窒素酸化物 (NOx) や黒鉛などの粒子状物質 (PM) を大幅に削減し、バリアフリー設計、IR カットガラスの採用も行っています。車両のデザインも水郡線利用者からの意見を聞いて決定されました。同社

は、新型気動車の導入に合わせて、地元とタイアップした企画を検討、同線の活性化を図っていくとのこと。

今回ご採用頂いた蓄電池は 2006 年度に製品化した TRZ120A-19 形で、鉄道車両用 MT 形蓄電池で多くの実績のある極板を採用し、ローメンテナンス、補水作業の容易性、優れた低温特性を実現しています。他の鉄道事業者殿での実車試験も良好で、弊社の鉄道車両用蓄電池のラインアップに加えられました。

弊社は、これからも車両のニーズに合わせ、幅広い用途に適応した蓄電池で、鉄道輸送に貢献していきます。



広州地下鉄 4号、5号線に MT 型蓄電池を納入

The MT-Batteris have been Delivered to Guangzhou Metro Line 4 and Line 5

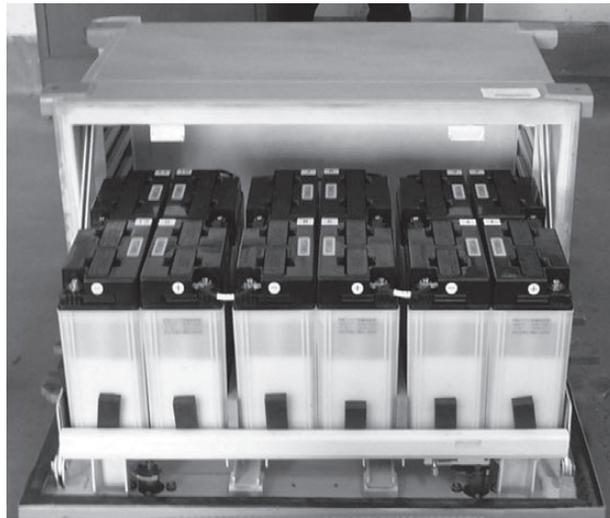
中国では、産業・経済の急発展に伴い、都市内及び都市間の交通需要増大に対応するため、各地で鉄道の整備が進められています。広州市でも、2010年に開催されるアジア競技大会に向けて総延長225 kmの地下鉄を建設予定で、弊社はそのうち4号線と5号線の車両に搭載される蓄電池を受注し、2005年9月に技術援助契約を締結した青島亞通達鐵路設備有限公司殿を介し納入を開始しました。

この車両は、中国では初めての車輪式リニアモーター駆動の地下鉄車両（リニアメトロ車両）で、リ

ニアメトロ車両では世界最速となる90km/hの性能を持ち、2010年までに計300両（75編成）が製作されます。

採用頂いた蓄電池は、ローメンテナンスをコンセプトに製品化した国内でも多くの実績を持つモノブロック MT 形蓄電池で、極めて長い補水間隔と保守作業の容易性に加え、優れた低温特性等を実現しています。

弊社は豊富な中国鉄道市場への第一歩を踏み出し、今後の拡販展開へ対応していきます。



科学衛星「はやぶさ」が小惑星「イトカワ」の素顔を解明 ……米科学誌「サイエンス」が特集記事を掲載……

Asteroid Explorer Hayabusa Spacecraft Observed Asteroid Itokawa
…The Special Issue of the Journal Science has been Published for Itokawa…

宇宙航空研究開発機構殿（JAXA）の小惑星探査工学実験探査機「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7～20 kmの上空から観測、更に2回の着地で表層岩砂の採取を試みた。小惑星に接近、着地は世界初の偉業で2010年6月の帰還が待たれるが、これまでの観測結果が注目を集め、2006年6月2日の「サイエンス」誌に27ページにわたり特集された。

その主な知見を以下に述べる。

- (1) 動物のラッコのような長円形…長さ535 m、幅294 m、高さ209 m。大部分は1～30 mサイズの岩石で覆われた粗面で、平坦部は約20%。
- (2) かさ密度1.9 g/cc、内部空隙率40%…赤外線及び蛍光X線カメラにより全体が珪酸マグネシウムを主体とするコンドライトからなる。「瓦礫の寄せ集め（ラブルパイル）構造」をもつことが明らかとなった最初の小惑星であり、はじめて観測した意義は大きい。
- (3) 小惑星の形成過程の仮説…大きい天体の衝突でできた瓦礫が重力で寄せ集まり、その後の隕石作用を経て現在に至った。

「イトカワ」は地球と火星の間を回る地球近接物体で、太陽系の原型を留めてその形成を解く鍵を秘めているとともに地球への接近、衝突の危険が最も高い物体であることが関心の高さとなっている。帰還時のサンプル回収が待たれる。

当社はJAXA殿と共同で科学衛星の電源開発に1970年代から取り組み、ニッケルカドミウム電池やニッケル水素電池の実績を踏まえ、1990年代後半には理想的電源として高エネルギー密度の大型リチウムイオン電池を開発し、「はやぶさ」に搭載することができた。世界初のリチウムイオン電池の搭載衛星でもある。

本電池の開発経緯と運用は国内外での学会発表とともに本紙（p.24）及び56号（2000）、59号（2003）に掲載されている。



写真1 サイエンス表紙
(写真提供 Science 殿)

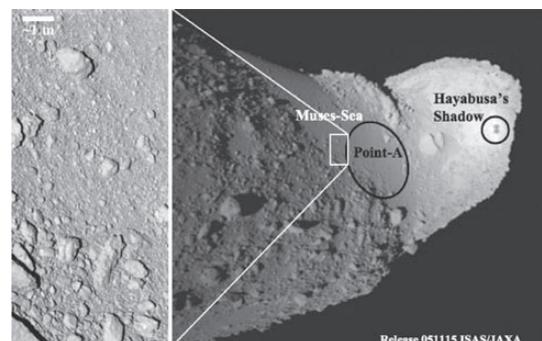


写真2 「イトカワ」着陸地点

2005年9月に「イトカワ」上空20 kmに到達、以後6週間にわたり、7～20 km上空に留まり各種の観測を行った後に、最終着陸地点を「ミューゼスの海」に決定してから、2回の着地を敢行した。

(技術開発本部 塩井佳行)

航空障害灯用独立型太陽光発電システムを納入

The Independent Type Solar Power Generation System for Airplane Warning Lights is Supplied

この度「負荷系送電線の航空障害灯電源システムに関する開発研究のうち太陽光発電システムの検討」を受託し、検証が終了致しましたのでその概要を報告致します。

今回受託した開発研究は、ヘリコプター航路下に位置する送電線鉄塔に昼間に点灯する白色航空障害灯を設置し、航空機による送電線への接触事故を防止する目的で、この白色航空障害灯用の電源として独立型太陽光発電システムの設計、設置、運用後のデータ計測・検証を受託したものです。航空障害灯等の設置が必要な鉄塔は概ね交通の便が悪く、近くに低圧の商用電源の確保が費用面を含めて難しい場所が多くあり、この航空障害灯の電源にはAC100Vの低圧電源が多用されている事で、電源確保が大きな問題となっていました。

今回受託した研究開発では、溪谷沿いの送電線鉄塔に白色航空障害灯を設置し、その電源として独立型太陽光発電システムを設置し電源を供給するもので、この現地調査、設計、製作、現地工事・設置、現地計測、検証までを一括して受託したものです。

平成17年10月より運用を開始しほぼ1年を経過致しましたが、当初計画していた性能は全ての面で実証された事で、今後商用電源の確保が難しい場所

に於いても今回納入した様な独立型太陽光発電システムを用いる事で電源供給が確保される事が可能となり、本格的な展開が期待されるものです。

本システムの概要、設置状況を下記致します。

【負荷】

1. 航空障害灯：中光度航空障害灯1灯
(400VA × 1)
2. 点灯時間：通年使用、日の出より日没まで
3. 計測機器：システム検証が実施できる17点を連続計測、データ保存

【システム概要】

1. 太陽電池容量：6.25kW
2. 設置方法：送電線鉄塔敷地内に3分割
架台にて設置
3. 充放電制御盤：・最大入力：DC161.5V、50A
・最大出力：
単相2線100V 2000W
(屋外キュービクル収納)
4. 蓄電池：・制御弁式鉛蓄電池
(太陽光発電システム専用)
・公称電圧：DC96V、
定格容量：720Ah/100H.R.
(屋外キュービクル収納)
5. 連続無日照：7日間



(営業推進部 佐藤秀一)

テスター機能内蔵バッテリー FGUARD シリーズ（リニューアル）の紹介

FGUARD Battery with Built-in Tester Function

2004年10月に新規投入したFGUARDシリーズを初リニューアルいたしました。

今回、C21特殊合金の特性を活かすため、タクシー実車試験のデータの基に補償期間を36ヶ月または8万km（いずれか早く到達した時を基準）に延長しました。また、梱包箱にはテスター機能を内蔵させたバッテリーであることを認知させるため、“ワンタッチ寿命診断”のアイキャッチをいれ訴求効果を狙いました。

【概要】

テスター機能内蔵バッテリーFGUARD（エフガード）は、バッテリーを車に搭載した状態でいつでも、手軽に、ワンタッチで性能をチェックできる機能を持ったバッテリーです。

【特長】

①テスター機能内蔵

ボタンを押すことにより、コンダクタンス法*を用いて簡単にSOH（劣化状態）、SOC（充電状態）の判定が可能です。

②C21特殊合金の採用

高温の環境下における耐久性を大幅に向上しております。

75℃におけるJIS軽負荷寿命試験において、弊社標準カルシウム品の約2倍の寿命を実現しております。

③36ヶ月または8万kmのロングラン補償



* テスター部分のボタンを押すことで、回路にパルス電流が流れ、正極格子腐食、正極活性物質の軟化、負極のサルフェーションなどによる極板の劣化状態を測定。

■ 要項表（商品構成…5機種 10タイプ）

形式	電圧 (V)	5時間率容量 (Ah)	外形寸法 (mm)				液入質量 (約 kg)	極板種類	アクセサリ
			総高	箱高	幅	長さ			
B19R/L	12	34	227	200	125	185	(C21 特殊合金) カルシウム	取っ手 液面インジケータ 防爆栓 端子保護キャップ	
B24R/L	12	38	227	200	126	236			
D23R/L	12	54	225	200	169	230			
D26R/L	12	58	225	200	170	257			
D31R/L	12	72	225	200	171	304			

（自動車電池営業本部 市販営業部）

二輪用 FTZ9-BS 形制御弁式電池の紹介

Valve-Regulated Battery for Motorcycles “FTZ9-BS”

弊社の二輪車用制御弁式電池「FT シリーズ」に新たに FTZ9-BS を開発しラインアップいたしました。

この電池は、現行の FTX9-BS の高性能タイプとなります。FTZ9-BS は、FT シリーズで培われた小形・高始動・耐溢液性能などの技術の他にシミュレーション技術を駆使し、特に中型二輪車の高容量・高性能化に応えるべく開発された電池です。

以下に現行品との比較を示します。

本開発品は 2006 年 2 月から新車メーカー殿に納入しております。

【特長】

- ①シミュレーション技術により格子形状を適正化した結果、現行品対比で -10°C ・100A 放電時の電圧をアップさせています。
- ②蓋の防沫構造を改良し、耐溢液性能を向上させております。



		FTZ9-BS 形電池 (開発品)	FTX9-BS 形電池 (現行品)	備考	
諸元比較	公称電圧	12V	←	—	
	電池サイズ	長さ×幅×高さ	150mm × 87mm × 105mm	←	—
	電池質量		約 3.3kg	約 3.0kg	—
初期性能	10 時間率容量	9.3Ah	8.0Ah	現行 FTX9-BS 以上の始動性能	
	-10°C ・100A 放電	5 秒目電圧	10.3V		10.0V
		持続時間	1m - 35s		1m - 20s
特長	正極・負極格子形状	耳下集電部の改良及び格子太型化	—	シミュレーション技術による格子形状適正化	
	耐溢液性能	端子下向き 90 度 端子上向き 90 度 それぞれ液漏れなし	端子下向き 90 度 端子上向き 30 度 それぞれ液漏れなし	排気孔位置、防沫構造を改良し耐溢液性能を改善	

(自動車電池事業部 技術部)

二輪電池用テスター「FBT-50」

Tester FBT-50 for Motorcycle Battery

米国ミドトロニクス社から二輪車、レジャー車両電池用に発売されている市販向けテスター「PBT-50」をベースに、操作性、判定精度を向上した、二輪制御弁式電池用コンダクタンス法テスター「FBT-50」を製品化し、ブラジルのMOTO HONDA DA AMAZONIA 社殿に採用を頂きましたので、テスターの概要をご紹介します。

本テスターには、ミドトロニクス社のテスターで採用されている判定アルゴリズムを本田技研工業殿採用 OE 電池の調査結果から最適化したソフトが搭載されています。

特長、判定表示、仕様を以下に示します。

【特長】

- ①単純放電品の判定が可能（8 V 以上）
- ②精度の良い判定アルゴリズム搭載
- ③操作が容易
 - ・電池形式に該当するレファレンスNo.を選択
 - ・前回使用したレファレンスNo.の保持
- ④小型軽量のため持ち運びに便利
- ⑤連続測定が可能

【判定表示】

判定表示は次の4種類になります。

点灯 LED	表示	状態
緑	OK	良好
緑+黄	OK + LOW	良好+要充電
黄	LOW	充電不足、性能低下
赤	×	要交換

黄色の LED が点灯した場合は、正しく判定するためには、充電してからの再測定が必要になります。

【仕様概要】

1. 寸法：W95 × L190 × H38 (mm)
2. 質量：0.43kg
3. 使用温度範囲：- 18 ~ 50℃
4. 測定対象電池：二輪用制御弁式電池
2.3 ~ 20.0Ah/10 HR
5. 測定電圧（電圧計機能）：8 - 19V DC
6. 測定・表示駆動電源：測定電池



写真1 FBT-50の外観

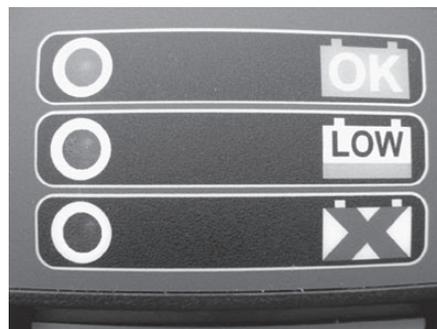


写真2 判定表示部

(技術開発本部)

MD1000 搭載サイリスタ整流器の製品化

Commercialization of Thyristor Rectifier Equipped with MD1000

昨年デビューいたしました MD1000 形電源監視装置は、当初スイッチング式整流器のみに搭載されておりましたが、このたびサイリスタ整流器にも搭載し、MD2100 形整流器として製品化いたしました。

MD2100 形整流器は、従来の MD250 搭載整流器の後継機種にあたり、また DP2100 形整流器の上位機種に位置づけられます。特長は、次に示す通りです。

【特長】

- ①カラー液晶パネルを採用したグラフィカルな表示
色鮮やかでわかりやすい表示となり、操作もより簡単になりました。
- ②BCW を接続することにより蓄電池の監視が可能
BCW（蓄電池センサユニット：オプション）を接続することにより、蓄電池のセル電圧及び内部抵抗の測定が可能になりました。
- ③イーサネット対応
LAN への接続により、パソコン上の汎用ブラウザで容易に整流器及び蓄電池の監視が可能になりました。
- ④データロギング機能搭載

整流器及び蓄電池の計測データを保存しており、LAN への接続ができない場合でも PC カードによるダウンロードにより、パソコンでのデータ管理が可能になりました。



写真 1 MD2100 形整流器
Photo.1 MD2100 type rectifier

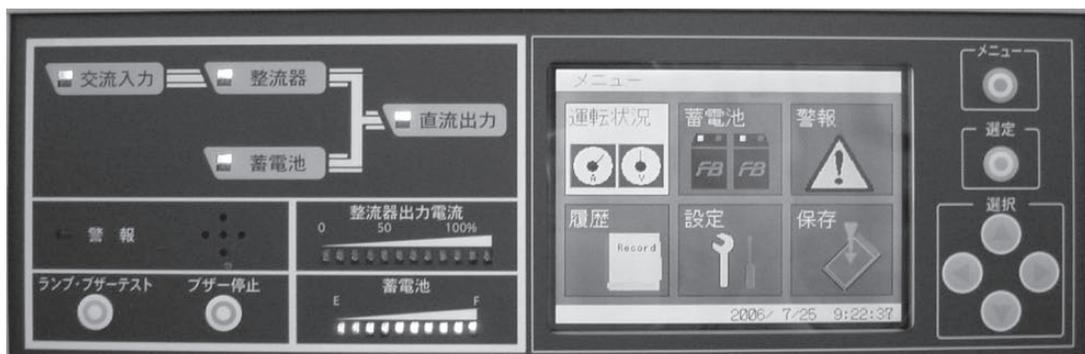


写真 2 操作・表示パネル
Photo.2 Operation・display panel

(電源技術部)

古河電池株式会社

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

本社・支店

本 社	〒240-0006	横浜市保土ヶ谷区星川2-4-1 (星川SFビル)	TEL.045-336-5034
東京事務所	〒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	〒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	〒920-0968	金沢区幸町8-5 (金沢エフビービル)	TEL.076-233-1475
中部支店	〒461-0005	名古屋市東区東桜1-14-25 (テレビアビル)	TEL.052-973-0791
関西支店	〒530-0004	大阪市北区堂島浜2-1-29 (古河大阪ビル)	TEL.06-6344-0017
中国支店	〒730-0812	広島市中区加古町1-6 (広島エフビービル)	TEL.082-240-8001
四国支店	〒760-0017	高松市番町5-9-11 (高松エフビービル)	TEL.087-833-5771
九州支店	〒810-0004	福岡市中央区渡辺通1-1-1 (サンセルコビル7F)	TEL.092-762-8050

事業所・工場

今市事業所	〒321-2336	栃木県日光市荊沢字上原597	TEL.0288-22-3111
いわき事業所	〒972-8312	福島県いわき市常磐下船尾町杭出作23-6	TEL.0246-43-0080
エフビー工場	〒321-2331	栃木県日光市針貝字茅場1066-22	TEL.0288-26-8061
いわき開発センター	〒972-8312	福島県いわき市常磐下船尾町杭出作23-6	TEL.0246-44-6881
今市開発センター・荊沢	〒321-2336	栃木県日光市荊沢字上原597	TEL.0288-21-3179
今市開発センター・針貝	〒321-2331	栃木県日光市針貝字茅場1066-22	TEL.0288-26-8700

FB FURUKAWA BATTERY

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



植物性大豆インキを使用しています



古紙配合率100%の再生紙を使用しています