

FB テクニカルニュース

No.79 2023.12



FBテクニカルニュース No.79

2023年12月(令和5年)発行

発行所 古河電池株式会社
横浜市保土ヶ谷区星川二丁目4番1号

編集 テクニカルニュース編集委員会

編集委員長 樋上 俊哉

編集委員 鈴木 由加、菊地 大介、近藤 久純、金城 敬太、今井 浩平、程塚 康明、
佐藤 俊也、増田 洋輔、秋山 浩範、山澤 ルミ

●非売品（無断転載を禁じます）

●問い合わせ先：戦略企画部 Tel：045-336-5078

目次

巻頭言

社会の変化とお客様のご期待を先取りし、特徴ある製品・サービスで新たな価値創造を目指す

黒田 修 …… 1

総説

リチウムイオン二次電池の電極材料技術の進展と EV への実用例

向井 孝志、坂本 太地 …… 2

鉛蓄電池の市場動向と技術動向

古川 淳 …… 11

報文

マグネシウム二次電池用電解液および金属負極の研究

竹口 直希、張 永、久保田 昌明、阿部 英俊、今 聖子 …… 16

技術解説

ドローン用バッテリーに求められる性能・安全性について

渡辺 均 …… 21

トピックス

二輪車用 FTZ8V 形制御弁式鉛蓄電池 スズキ株式会社様に採用 …… 23

ECHNO[エクノ]IS HighGrade シリーズ スタンプフォーム (略称: SF) 製法による打ち抜き格子体を採用 …… 24

アイドリングストップ車用バッテリー ECHNO [エクノ] IS UltraBattery シリーズのリニューアル …… 25

バイポーラ型鉛蓄電池の性能確認試験を開始 …… 26

小型月着陸実証機「SLIM」 打ち上げ成功! …… 27

ドローン用電池販促ツールと展示会での活用 …… 28

新製品紹介

フィリピン市場向けプライベートブランド RAIDEN (ライデン) シリーズの発売 …… 29

非常用自家発電装置エンジン始動用制御弁式鉛蓄電池 “FG40-12型” …… 30

製品紹介

海外市場向け鉄道車両用アルカリ蓄電池「2M120C/2M130C 形」のご紹介 …… 31

Contents

Opening Remarks

Aiming to create new value with distinctive products and services by anticipating social changes and customer expectations.	Osamu Kuroda	1
---	--------------	---

Review

Advances in Lithium-Ion Secondary Battery Material Technologies and their Practical Applications in Electric Vehicles	Takashi Mukai, Taichi Sakamoto	2
---	--------------------------------	---

Lead-acid battery market trends and technology trends	Jun Furukawa	11
---	--------------	----

Technical Papers

The study on electrolyte and metal anode for rechargeable magnesium battery	Naoki Takeguchi, Yong Zhang, Masaaki Kubota, Hidetoshi Abe, Kiyoko Kon	16
---	--	----

Technology Explanation

Recent technical and safety requirements of battery for drone	Hitoshi Watanabe	21
---	------------------	----

Topics

Supply type FTZ8V Valve Regulated Lead Acid Battery for SUZUKI MOTOR CORPORATION.		23
Adoption of Punched Grid for the ECHNO IS HighGrade Series		24
Renewal of the "ECHNO IS UltraBattery" battery for START & STOP vehicles.		25
Started performance verification tests for Bipolar Storage Lead-Acid Battery		26
The Small Lunar lander "SLIM" was successfully launched		27
The promotional tools about the battery for drone		28

New Products

Release of private brand (RAIDEN series) for Philippine market.		29
Valve Regulated Lead-Acid Battery "FG40-12" for starting the engine of an emergency private generator		30

Products

New Alkaline Storage Battery "2M120C/2M130C Type" for Rolling Stock for overseas markets		31
--	--	----

社会の変化とお客様のご期待を先取りし、 特徴ある製品・サービスで 新たな価値創造を目指す



代表取締役社長 黒田 修
Osamu Kuroda

FB テクニカルニュース 2023 年号を刊行するにあたり、平素より当社の製品を御愛顧頂いていますユーザーの皆様、そしてこのテクニカルニュースを通じて蓄電池の技術動向に常に関心をお寄せ頂いている読者の皆様に、この6月に就任いたしました代表取締役社長として、ご挨拶並びに所信を述べさせていただきます。

■ 中期経営計画の目標達成を目指して

当社は、「蓄える力、動かす力、見守る力で社会を支え未来を創造する」という目指す姿を掲げ、2025 中期経営計画の達成に向けて推進しています。近年、古河電池を取り巻く経営環境は、決して楽観視できるものではありません。その中で、改めて当社の行動指針に立ち返り、実際の行動に反映していかなければいけないと考えています。

2022 年度の業績は、売上高は前年度比 +10.8% の増収となった一方、営業利益は -40.9% の減益となりました。2025 中期経営計画の1 年目としては厳しい結果であったと認識しています。私の責務は、この中期計画の達成であり、掲げる4 つの基本方針の中で「基幹事業である鉛電池事業での収益向上」は重要なテーマです。そのために、短期・中期・長期で実行できる改善を精査し、迅速に実施していきます。

鉛蓄電池は、100%リサイクル可能な環境性や確立された技術としての安全性に優位性があると考えています。一方で、エネルギーに関する幅広いニーズにお応えしていくことは、当社の使命であり、「次世代電池を含む新製品開発と新しいソリューションビジネスの立上げ」への取り組みは持続的な成長に欠かせません。次世代の製品開発を加速することで企業価値向上を図っていきます。

■ 変わる社会の中で価値を提供し続けるために

社会全体が再生可能エネルギーの活用・普及を目指す中、電気を貯めることへのニーズはますます高まっています。大規模施設から小規模施設、ビル単位まで様々な規模感で蓄電システムが求められつつあり、市場も拡大し続けて

います。この牽引の主役は、リチウムイオン二次電池ですが、お客様のニーズは多様であり、リチウムイオン二次電池と鉛蓄電池の特徴を活かしたすみ分けがお客様にとって最もパフォーマンスがよいと見ています。また、鉛蓄電池は、安全性や高いリサイクル性など、今後もサステナブルな社会の進展を支える役割を担う力があります。そうした動向に対して、当社は従来から磨いてきた様々な蓄電池の技術をこれからもうまく活かしていきます。

現在開発を進めているバイポーラ型鉛蓄電池は、低コストで安全性・省スペース性・リサイクル性を備えた電力貯蔵用蓄電池で、社会実装できれば大きなインパクトをもたらすものです。

また、リチウムイオン二次電池の分野では、より高いエネルギー密度の実現が求められています。宅配等の物流やインフラ点検の分野でドローンの活用が期待される中、高い信頼性が担保された製品へのニーズが高まっています。当社でも、ドローンの高効率なエネルギーマネジメントに必要となる電池の高精度残量計の開発と、ドローンの飛行距離に直結する高出力・高容量な電池パックの開発を続けています。

2022 年11 月には、ESS (Energy Storage System: 電力貯蔵システム) の知見を蓄積するために実証実験を開始しました。実証実験を通じて今後の市場を見極め、社内の技術を整理して、当社が攻めるべき領域を明確にしていきます。

当社は、他社と一線を画す高性能・高品質の製品をお届けしてきたという自負があります。その立ち位置を大切にしながら、さらに技術力・商品力に磨きをかけ、しっかりとお客様に寄り添い、特徴ある開発・製品で新たな価値創造を実現し、サステナブルな社会の実現に取り組んでいきます。これからも古河電池グループにご期待ください。

リチウムイオン二次電池の 電極材料技術の進展とEVへの実用例

Advances in Lithium-Ion Secondary Battery Material Technologies and their Practical Applications in Electric Vehicles



ATTACCATO合同会社
業務執行者 社長

向井 孝志
Takashi Mukai



ATTACCATO合同会社
業務執行者 副社長

坂本 太地
Taichi Sakamoto

In recent years, the demand for lithium-ion secondary batteries (LIBs) has surged. Faced with stricter environmental regulations and a growing need for clean energy, the automotive industry is actively promoting the widespread adoption of electric vehicles (EVs). LIBs achieve high safety, high capacity, high power output, long life, and a wide range of temperature characteristics through a diverse combination of materials and components. This diversity broadens the range of applications for LIBs. They are composed of elements such as the cathode, anode, separator, electrolyte, and outer casing. In particular, cathode active material and anode active material are important to realize high energy density batteries. This paper mainly provides an overview of cathode and anode active materials. In addition, practical examples of active materials used in recent EVs will be described.

1. はじめに

近年、リチウムイオン二次電池 (LIB: Lithium Ion secondary Battery) の需要は急速に拡大しており、特に電気自動車 (EV: Electric Vehicle) や電力貯蔵システムにおいて重要な役割を果たしている。自動車産業では、各国の厳しい環境規制とクリーンエネルギーへの移行の要求に応えるため、EVの本格的な普及を積極的に推進している。その電源となる二次電池が担う役割は大きく、安全性に優れ、高い入出力が可能であり、高エネルギー密度の二次電池が渴望されている。同様に、電力貯蔵システムにおいても、再生可能エネルギーの普及が目覚ましく、例えば、風力発電や太陽光発電などの大規模導入が進んでいる。これらの需要増加に応えるため、汎用の電池の材料・部材が大量に製造され、低コスト化が進んでいる。

LIBは多様な電池材料・部材の組み合わせによって、高

安全性や高容量化、高出力化、長寿命化、温度特性など、用途に応じた電池性能を実現できる。この多様性によって、LIBの利用分野は急速に拡大している。EV用電池に関しても、車種や製造年によって使用される材料や構造が異なっている(表1)。例えば、米国テスラ社の「モデルS」は18650型の円筒電池を搭載しているが、2015年製と2019年製ではその電極材料が変わっている。一方、中国BYD社の「SEAL(海豹)」や上汽通用五菱汽車社の「宏光MINI EV」には、正極にリン酸鉄リチウム(LFP)を、負極にグラファイトを用いたLIBが搭載されているが、セルの形状や内部構造は全く別物である。

LIBは、正極、負極、セパレータ、電解液、外装体などの材料・部材から構成されている。特に、高エネルギー密度を実現するためには、正極と負極に含まれる活物質が最も重要である。本稿では、正極材料(正極活物質)、負極材料(負極活物質)に焦点を当てて概説するとともに、

執筆者略歴:

向井 孝志(むかい たかし)
2002年から現在にかけて、産業技術総合研究所にて技術者としてニッケル水素電池、リチウムイオン電池、ナトリウムイオン電池などの二次電池の高性能化に関する研究開発に従事。複数の企業から電池技術と他分野の技術をクロスオーバーさせたいという要望を受け、2014年12月にATTACCATOを設立し、代表業務執行社長としても活動。専門分野:電池材料システム、特殊環境用二次電池、電池知財戦略など。受賞歴:2010年 粉体工学会技術賞、2021年 近畿化学協会化学技術賞など。

坂本 太地(さかもと たいち)
2007年から2009年まで産業技術総合研究所にて技術者として光学ガラスレンズの超微細加工技術の開発に従事。2009年4月から現在まで、リチウムイオン電池、全固体ナトリウム二次電池の研究開発に従事。2014年にATTACCATOを設立し、業務執行者 副社長に就任、現在に至る。専門分野:電池設計、バイオリソング用電源、機械加工、技術営業など。受賞歴:2018、2019、2021年に大阪商工会議所優良商工従業員年度優秀賞を総務管理・販売サービス・製造技術の各部門で受賞し、三冠達成。2021年 近畿化学協会化学技術賞など。

最近のEVに使用されている電極材料の実用例について述べる。

表1 各EV用の電池セル
Table.1 Li-ion cell for each EVs

EVメーカー	BYD	テスラ		BMW	VW	上汽通用 五菱汽車	日産		
車種	SEAL	モデル3	モデルS	i3	ID.3	宏光miniEV	リーフ(ZE0)	リーフ(ZE1)	
製造年	2023	2019	2015	2018	2022	2022	2010	2017	
電池セル	形状	角形 (フレード)	円筒型 21700	円筒型 18650	角形	ラミネート形	ラミネート形	ラミネート形	
	寸法/mm	長さ945 幅90 厚さ14	直径21 長さ70	直径18 長さ65	長さ172.5 幅44.5 高さ125	長さ514 幅98 厚さ9	長さ180 幅50 高さ116	縦261 横216 厚さ8.1	
	体積/cm ³	1190.7	24.2	16.5	959.5	453.4	928	417.2	
	質量/g	2650	69	47	2050	1070	1955	842	
	容量/Ah	150	4.6	2.8	94	76	100	33	
	電圧/V	3.2	3.6	3.6	3.65	3.67	3.2	3.9	
	電圧/V	LFP	NCA	NCA	NCM111	NCM712/622	LFP	LiMn ₂ O ₄	NCM+NCA
	正極	(T検出)	(Ni 9割)	(Ni 8割)			(T検出)		
	負極	黒鉛	黒鉛+Si系	黒鉛	黒鉛 +Al ₂ O ₃ コート	黒鉛	黒鉛	黒鉛	黒鉛
	セパレータ 基材	PP	PO	PO	PP	PE	PE	PP	PP/PE/PP
セパレータ コート	-	(片面コート) アラミドナノ 繊維 +Al ₂ O ₃	(片面コート) アラミドナノ 繊維 +Al ₂ O ₃	-	(両面コート) Al ₂ O ₃ +フッ素樹脂	(片面コート) Al ₂ O ₃	-	(片面コート) AIOOH	
エレメント構造	積層	捲回	捲回	層平捲回 (捲回係2つ)	積層	層平捲回 (捲回係2つ)	積層	積層	
メーカー	無錫弗迪電池	パナソニック	パナソニック	SAMSUNG SDI	LGエナジーソ リョーション	CATL	AESC	AESC	

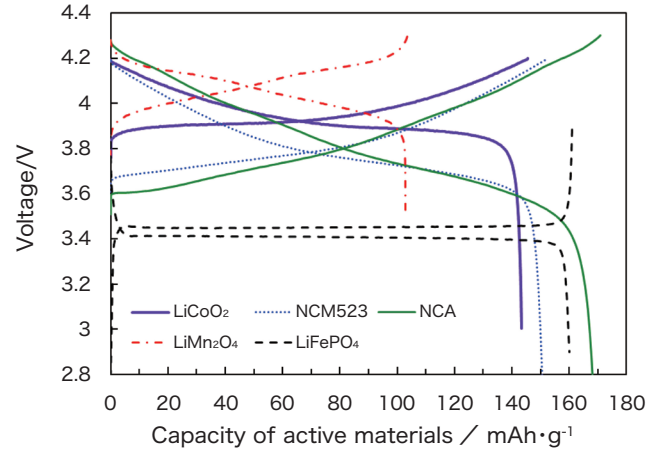


図2 各種正極材料の充放電曲線
Fig.2 Charge-discharge curves for various cathode active materials

2. 正極材料とEV実用例

2022年における正極材料(活物質)の世界生産量は約160万トンに達し、その市場規模は4兆2000億円と見込まれる(図1)¹⁾。現在、主流となっている正極材料には、コバルト酸リチウム(LCO:LiCoO₂)、ニッケル-コバルト-マンガン酸リチウム(NCM:Li(Ni, Co, Mn)O₂)、ニッケル-コバルト-アルミニウム酸リチウム(NCA:Li(Ni, Co, Al)O₂)、スピネル型マンガン酸リチウム(LMO:LiMn₂O₄)、リン酸鉄リチウム(LFP:LiFePO₄)などがあり、それぞれの用途と目的に応じて使い分けられている²⁾。図2に各種正極材料の充放電曲線を示す³⁾。

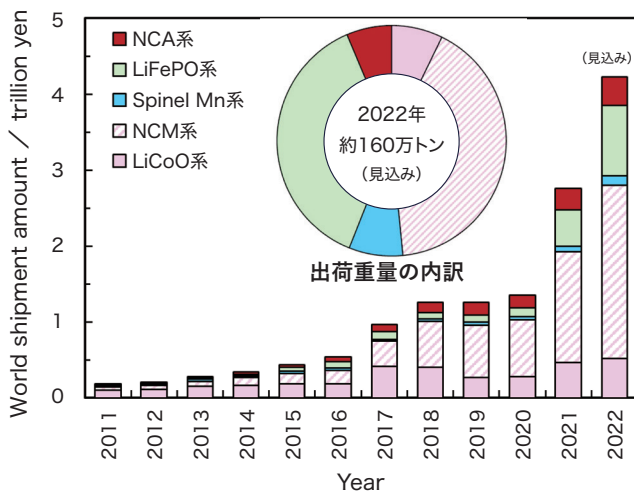


図1 正極材料の市場動向
Fig.1 Market trend of cathode active materials

2.1 コバルト酸リチウム(LCO)

コバルト酸リチウム(LCO)は、LIBの正極材料として早期から採用されており、その後も持続的に改良がなされている。LCOは3.7~4.0V(vs.Li/Li+)の高い電位を維持でき、NCMやNCAと比較して平坦な放電曲線を描く。この材料の理論容量は274mAh/gであるが、充電終止電圧を上昇して容量を増加させると、その過程で結晶構造が不可逆的に変化し、サイクル劣化や分極の増大が生じる傾向にある⁴⁾。このような理由から、充電電位を4.2V程度に制御し、実行容量を140mAh/g程度に抑えて使用することが一般的である。4.2Vを超えて充電する場合、LCOの表面に酸化物コーティング⁵⁾を施すことや、Coサイトを他の元素に置換⁶⁾するなどの手法が有効とされる。また、ピフェニルなどの添加剤⁷⁾を電解液に加えることで、正極に保護被膜を形成し、劣化が抑制できるという報告もある。

LCOの密度は5.1g/cm³であり、電極の塗膜密度を高くすることができることから、体積当たりのエネルギー密度の高い正極が得られる利点がある。合成も比較的容易で、例えば、湿式合成して粒径を制御した水酸化コバルトなどと微粉碎した炭酸リチウムなどを混合し、大気中800~1000°Cで焼成することで得られる。

しかし、Coは希少な資源であり、その産出地が限られているため、価格は地政学的な要因によって大きく影響を受ける。このため、量産されるEV用電池では、供給の安定性や価格の観点からLCO正極は採用されていない。一方、スマートフォンやタブレット端末などの電子機器で、薄

リチウムイオン二次電池の電極材料技術の進展とEVへの実用例

型化・コンパクト化が強く要求される場合には、Co の高価格にも関わらず、LCO が継続して採用されている。

2.2 ニッケル-コバルト-マンガン酸リチウム(三元系)

ニッケル-コバルト-マンガン酸リチウム (Li(Ni-Co-Mn)O₂; 通称: 三元系材料、NCM または NMC) は、Ni、Co、Mn の金属元素とリチウムを主成分とする酸化物であり、正極材料として広く用いられている。この材料は、Mn の比率を高めることにより、充電状態の熱的安定性を向上させ、また Ni 比率を高めることで電気容量の向上、すなわち電池のエネルギー密度を高めることができる。なお、三元系材料では Ni、Co、Mn の比率を「111」、「523」、「622」、「712」、「811」などと表記することが一般的である。すなわち、NCM622 とは LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂ を意味している。

EV 用途での展開においては、高エネルギー密度、安全性、コストなどの要因を総合的に考慮する必要があり、Ni、Co、Mn の比率は各々の要求に応じて調整される。特に、航続距離を長くすることを志向する場合には、Ni 比率が高い三元系が要求される。EV に実用されている三元系材料としては、例えば、ドイツ BMW 社の「i3」では NCM111 が、ドイツ VW 社の「ID.3」では NCM622 と NCM712 の中間組成の三元系が採用されている。一例として、**図3** に ID.3 の三元系正極の充放電曲線を示す⁸⁾。この正極の単位面積当たりの電気容量 (両面塗布) は約 9 mAh/cm² となる。なお、電極の厚さは 175 ~ 180 μm である。

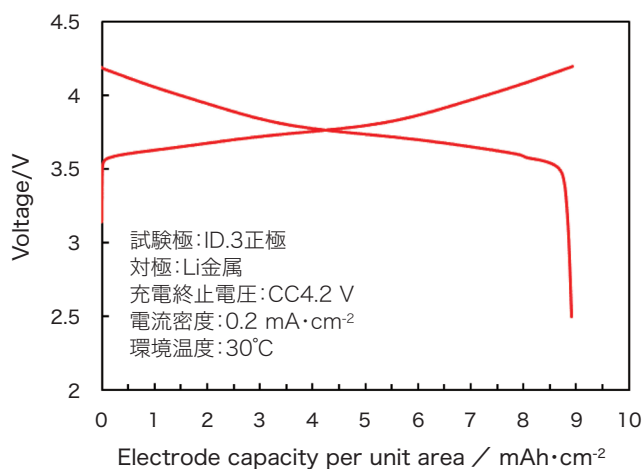


図3 VW「ID.3」の正極の充放電曲線
Fig.3 Charge-discharge curves of the cathode of VWs "ID.3"

これらの金属元素の比率は、車種や製造年によって異なるが、航続距離を伸ばし、低コスト化を図るために、Co の比率を低く抑え、代わりに Ni の比率を高くする方向で三元系材料の採用が拡大している。他方、資源戦略の観点から、Ni 低減に向けた開発も進められている。

三元系の合成方法については、Ni 比率が 0.5 以下の場合、炭酸リチウムと所定粒径に制御した遷移金属水酸化物を混合し、大気中で焼成することで合成される。一方、Ni 比率が 0.5 を超える場合には、反応性が高い水酸化リチウム (LiOH) と遷移金属水酸化物を原料として用い、酸素中で焼成することで合成されることが多い。ただ、Ni 比率が高いと、リチウム源 (LiOH) の未反応分や、吸湿によるプロトン交換反応 (LiMO₂ + xH₂O → Li_{1-x}H_xMO₂ + xLiOH) で生じる LiOH などの強塩基化合物が活物質中に残存しやすくなる⁹⁾。ポリフッ化ビニリデン (PVdF) 系バインダを用いる場合、LiOH 環境下で F が脱離してポリエン化反応が生じ、正極スラリーがゲル化する¹⁰⁾。このため、ポリエン化しにくいフッ素系バインダの適用、活物質の水洗処理、表面コーティング技術、スラリーの水分と熱管理など、総合的な対策が重要になる。

2.3 ニッケル-コバルト-アルミニウム酸リチウム(NCA)

ニッケル酸リチウム (LiNiO₂) は理論容量が 275 mAh/g と高く、実効容量でも約 230 mAh/g もの高い値を示す¹¹⁾ が、熱的安定性とサイクル特性などに課題を有する。そこで、Ni サイトの一部を Co と Al で置換することにより、熱的安定性とサイクル特性が改善されたニッケル-コバルト-アルミニウム酸リチウム (NCA: Li(Ni-Co-Al)O₂) が開発され、商用化に至っている。

米国テスラ社の「モデル 3」と「モデル S」には、NCA を正極に用いられている。テスラ社の最高経営責任者 (CEO) イーロン・マスク氏は、将来的に Co フリーを指すとしている。2015 年製のモデル S では、Ni 比率が約 80%、Co 比率が約 15% の NCA であったが、2019 年製のモデル 3 (Long Range) では、Ni 比率が約 90%、Co 比率が約 5% と Co 比率の低減が図られている。一例として、**図4** にモデル 3 の NCA 正極の充放電曲線を示す¹²⁾。この正極の単位面積当たりの電気容量 (両面塗布) は約 10 mAh/cm² となる。なお、正極の厚さは約 140 μm である。

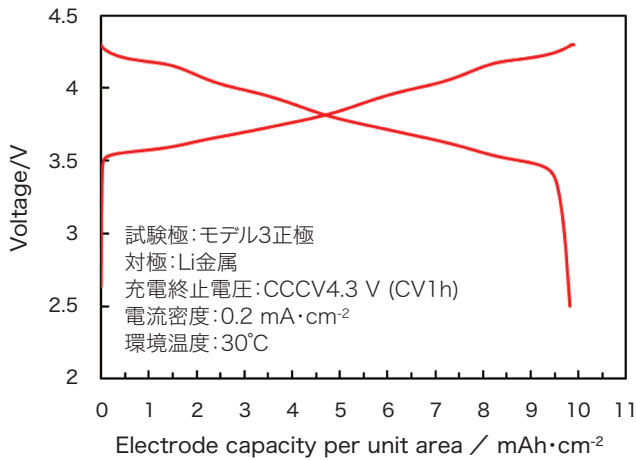


図4 テスラ「モデルS」の正極の充放電曲線
Fig.4 Charge-discharge curves of the cathode of TSLAs "model-3"

このような高 Ni 比率の NCA 材料は、前述の高 Ni 比率の三元系材料と同様に、水酸化物を基にした原料から酸素気流中で高温焼成する製法が用いられるが、やはり活物質中に強塩基化合物が残存しやすくなるため、スラリーのゲル化対策が必要になる。また、NCA の性能向上を図るために、タングステンなどをドープして熱的安定性を向上した材料も使われている。

2.4 スピネルマンガン酸リチウム(LiMn₂O₄)

スピネル系正極材料の代表例であるマンガン酸リチウム(LiMn₂O₄) は、放電電位が約 4 V (vs. Li/Li+) であり、LiCoO₂ よりも高い。しかし、この材料の実効容量は 120 mAh/g 程度で、他の正極材料と比べて低く、高エネルギー密度の達成が困難である。その反面、Co や Ni などの高価なレアメタルを含まないため、廉価の電池の生産に適している。また、過充電による酸素発生が起こりにくいため、電池の発火リスクを低減できるという利点もある。ただし、LiMn₂O₄ は 60°C 以上の高温環境で継続的に充放電を行うと、スピネル構造が歪み、Mn が電解液中に溶出してしまい、容量劣化の進行が早い難点をもつ。この対策として、Mn サイトの一部を、Ti、Ni、Zn、Co、Cr、Al などで置換することで Mn の溶出量を低減できることが知られている¹³⁾。

EV 用途での実用例としては、2010 年に発売された日産自動車社の初代車種「リーフ」(ZAA-ZE0 型) に、LiMn₂O₄ と三元系材料を混合した正極(厚さ約 190 μm) が用いられていた。しかし、エネルギー密度向上の理由か

ら、2017 年以降に販売された 2 代目車種「リーフ」(ZAA-ZE1 型) では、NCM と NCA を混合した正極(厚さ約 140 μm) に変更されている。図5 にリーフの初代車種の正極と 2 代目車種の正極の充放電曲線を比較して示す¹⁴⁾。放電終止電圧を 3.1 V (vs. Li/Li+) 以上に設定して正極を使用する場合、電極(両面塗布)の単位面積当たりの電気容量は、初代車種が約 4 mAh/cm²、2 代目車種が約 6 mAh/cm² となり、合材層が高容量化されている。

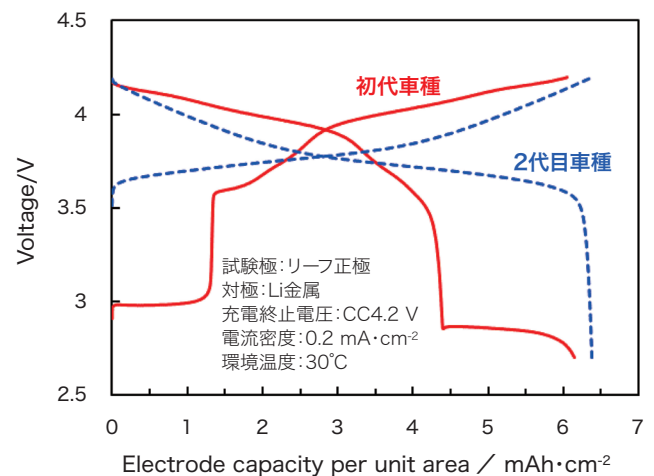


図5 日産自動車「リーフ」の正極の充放電曲線
Fig.5 Charge-discharge curves of the cathode of Nissan's "LEAF"

LiMn₂O₄ の派生材料としては、Li(Ni, Mn)₂O₄¹⁵⁾ や Li(Co, Mn)O₄¹⁶⁾ が存在し、これらは放電電位が約 5 V (vs. Li/Li+) とさらに高く、高電圧型の全固体電池への適用が検討されている。例えば、Li(Mn_{1.5}Ni_{0.5})O₄ 正極と従来有機電解液(1M LiPF₆/EC:DEC=1:1vol.)を使用する場合には、充電過程の副反応として電解液の酸化分解が起こりやすい。耐電圧性に優れた固体電解質やイオン性液体などの開発によって、これら高電圧型正極材料の実用化が期待されている。

2.5 LiFePO₄(LFP)

オリビン系正極材料としてリン酸鉄リチウム(LFP: LiFePO₄) が注目されており、2019 年以降の市場から主要な位置を占めている。この材料は実効容量が 160 ~ 170 mAh/g であるが、放電電位が 3.4 V (vs. Li/Li+) と低いため、LCO や三元系を用いた電池と比べてエネルギー密度はやや低くなる。しかし、優れたサイクル寿命と熱的安定性を示す¹⁷⁻²⁰⁾ ことから、EV や電力貯蔵システムなどで

リチウムイオン二次電池の電極材料技術の進展とEVへの実用例

の利用が進んでいる。LFPの大きな短所として電子伝導性とイオン拡散性が低い点があげられるが、活物質の微粒子化やカーボンのコーティング・複合化^{21, 22)}、TiまたはVのドーピング²³⁾などにより、急速充放電にも対応した材料が開発されている。

米国テスラ社の中国工場で生産される「モデル3スタンダード・レンジ・プラス(2020年製)」や「モデルY」では、このLFPを正極材料として採用している角型電池が搭載されている。以前の同社製EVではNCA正極を用いたパナソニック社製の円筒型電池が用いられてきたが、今後は用途やコスト、安全性などの目的に応じて、中国CATL(寧徳時代新能源科技)社の角型電池も併用されると見込まれる。

中国BYD社の「SEAL(海豹)」のブレード・バッテリーでは、LFP正極(厚さ約190 μm)が使われている。図6にSEALの正極の充放電曲線を示す²⁴⁾。この正極では、1~3 μm程度とサブミクロンオーダーの粒径のLFPを混合して用いている。LFPの電子伝導性を向上させるために、LFP表面にカーボンコーティングが施され、さらに導電性助剤としてカーボンナノチューブ(CNT)が用いられている。

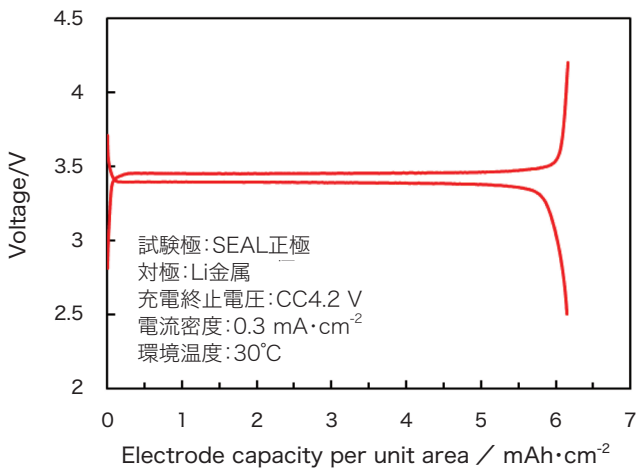


図6 BYD「SEAL」の正極の充放電曲線
Fig.6 Charge-discharge curves of the cathode of BYD's "SEAL"

また、同社の低電圧系蓄電池(12V系)には、鉛蓄電池ではなく、LFP正極を用いたLIB(セル)を4直列して使われている。鉛蓄電池からLIBに変更することで、重量が10kg以上軽く、体積は半分以下になる利点がある。

LFPは、高温耐久性と安全性に優れ、さらにはCoやNiなどのレアメタルを含まないため廉価であるが、通常、

カーボンコート工程が必要になることから、製造コストはLCOと比べてやや高くなる。また、我が国ではリン鉱石やリン酸などのP源を海外(特に中国)に依存しており、地政学的リスクを抱えている。また、電池のリサイクルを行う側から見れば、価値ある元素があまり含まれていないため、利益を生み出すことが困難になるという課題もある。

LFPのエネルギー密度は、NCAに比べて30~40%ほど下回るため、高電位となるリン酸マンガンリチウム(LiMnPO₄)やリン酸ニッケルリチウム(LiNiPO₄)、リン酸コバルトリチウム(LiCoPO₄)、リン酸バナジウムリチウム(Li₃V₂(PO₄)₃)などのポリアニオン化合物が検討されている²⁵⁻²⁸⁾。他方、SEALのようにLIB(セル)を大型化し、加えてEVへの搭載効率を高めることで、電池システム(モジュールやパック)としてのエネルギー密度を向上させた実例もある²⁴⁾。

3. 負極材料とEV実用例

2022年において、負極材料(負極活物質)の世界生産量は約82万トンで、市場規模は約7500億円と見込まれる(図7)¹⁾。主要な負極材料として、グラファイト、アモルファスカーボン、チタン酸リチウム(LTO:Li₄Ti₅O₁₂)、シリコン(Si)系などが流通している。図8に各種負極材料の充放電曲線を比較して示す³⁾。負極材料も正極材料同様、電池のエネルギー密度だけでなく、出力特性、サイクル寿命、温度特性などに大きな影響を及ぼす。

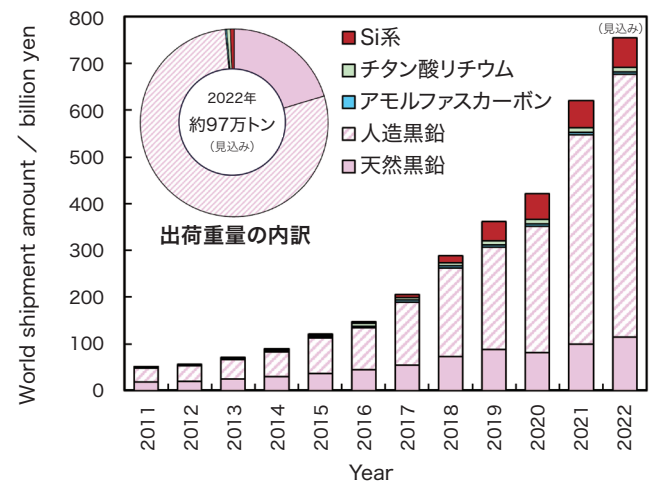


図7 負極材料の市場動向
Fig.7 Market trend of anode active materials

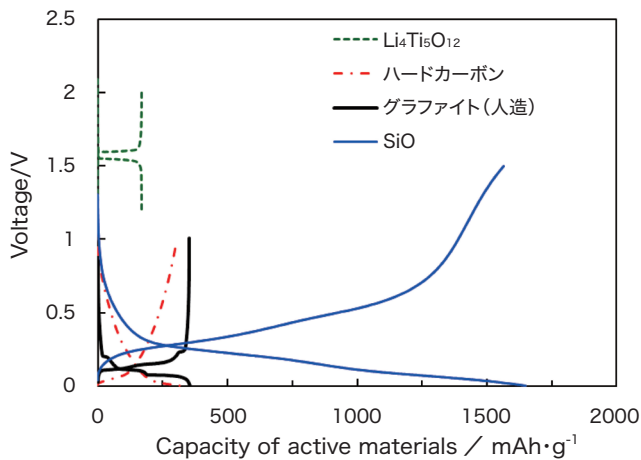


図8 各種負極材料の充放電曲線

Fig.8 Charge-discharge curves for various anode active materials

3.1 グラファイト系

グラファイト系の実効容量としては、340～370 mAh/g (理論容量372 mAh/g)で、電圧プラトーが0.1～0.2 V(vs. Li/Li+) に位置する。この材料系は、天然黒鉛と人造黒鉛に大別される。天然黒鉛は、黒鉛鉱石(石墨)を採掘して粉碎、浮遊選鉱、フッ酸処理を行うことで高純度化して製造される。人造黒鉛は、主としてピッチやタールなどを含むコークスを2800℃以上に焼成して製造される。電極特性を比較したところ、大抵の場合、人造黒鉛の方がサイクル特性とクーロン効率に優れ、また体積変化が若干小さい。天然黒鉛は、入出力特性に優れ、やや安価である。人造黒鉛と天然黒鉛を混合して使用するケースもある。

いずれのグラファイト系も他の負極材料と比べて、エネルギー密度、出力特性、サイクル特性などのバランスの良いことから、様々な用途で使用されているが、-5℃以下の低温環境では充電効率が著しく低下し、Li dendriteの生成により微小短絡のリスクが高まる難点がある^{19, 20)}。この微小短絡を防ぐため、孔径が100 nm以下の微多孔膜セパレータが一般的に使用されている。また、プロピレンカーボネート(PC: C₄H₆O₃)は1.0～0.7 V(vs. Li/Li+) で分解してしまうため、リチウム挿入電位が約0.1 V(vs. Li/Li+) まで下げることができない²⁹⁾。一方、エチレンカーボネート(EC: C₃H₄O₃)は、初期充電時に還元分解し、負極表面に20～200 nm厚の固体電解質界面(SEI: Solid Electrolyte Interface)を形成し、安定した充放電を可能にする。しかしながら、60℃以上の高温環境では、電解液の分解を抑制しきれず、負極表面に堆積物が成長し

て電極抵抗が増大し、サイクル劣化が進行する²⁰⁾。EV用の電池パックでは、20～40℃の範囲で、冷却システムを用いて温度を管理し、長寿命化を実現している。EVには電池の冷却システムとして、空冷式、水冷式、冷媒式などが装備されている。例えば、日産自動車社「リーフ」、上汽通用五菱自動車社「宏光 MINI EV」などでは空冷式が、テスラ社「モデルS」、「モデル3」、VW社「ID.3」では水冷式が、BYD社「SEAL」、BMW社「i3」では冷媒式の冷却システムが採用されている。ただ、このような冷却システムはエネルギー密度を犠牲にすることから、より広い温度範囲での使用に耐えうる負極材料が求められている。もちろん、他の電池材料も同様である。

3.2 アモルファスカーボン

負極材料に用いられるアモルファスカーボンは、ハードカーボンとソフトカーボンに分類され、これらはグラファイトのような結晶構造をもたない非晶質炭素材料である。市場で流通しているアモルファスカーボンの実効容量は180～300 mAh/gで、充電条件によってはこの値は多少変動する。アモルファスカーボンはグラファイトに対してリチウム挿入電位が高いため、電池の電圧は低くなるが、金属リチウムが析出しづらく、急速充電に適している。このため、グラファイトよりも出力特性と温度特性に優れる。また、放電曲線が傾いていることから、電池電圧から充電率(SOC: State of Charge)や放電率(DOD: Depth of Discharge)を判断できるため、充電制御が容易となる。電気容量がグラファイトに比べて低く、さらに大きな不可逆容量を有する欠点はあるものの、活物質表面での電解液の分解反応を抑制できるため、プロピレンカーボネート(PC)系やイオン性液体などの電解液も適用可能である。主に、高出力への要求が高いハイブリッド自動車(HEV)などに用いられている。また、EV用としては、グラファイトと混合して用いられていることもある。

ところで最近、ナトリウムイオン電池(SIB: Sodium Ion secondary Battery)の実用化に向けての期待が高まっている。この電池は、ナトリウムイオンがキャリアになる電池系である。LIBとは異なり、結晶性の高いグラファイトではほとんど可逆容量が得られないため、ハードカーボンやソフトカーボンなどのアモルファスカーボンを負極に用いた検討が進められている。ナトリウムは海水や地殻中にも豊富に存在し、リチウムと比べて材料確保が容易である。また、負極の集電体にアルミニウムを用いることができるため、安

リチウムイオン二次電池の電極材料技術の進展とEVへの実用例

価な二次電池として期待されている。

3.3 チタン酸リチウム(LTO)

チタン酸リチウム(LTO:Li₄Ti₅O₁₂)は、1.5～1.6 V(vs. Li/Li+)に電圧プラトーを示し、実効容量としては160～180 mAh/gとなる。エネルギー密度はグラファイトに比べて半減するため、EVに用いる場合、航続距離が短くなるという難点をもつ。一方、入出力特性は高く、優れた耐寒性(−40°Cの低温でも充放電が可能)と、優れたサイクル特性を示す³⁰⁾。このような特性から、例えば、スズキ社「ワゴンR」、「ソリオ」、日産自動車社「デイズ」、日野自動車社「日野フロンティア」などのHEVだけでなく、高い入出力が要求される産業用蓄電池などでも利用されている。

LTOの電位は、リチウム析出電位よりも1.5 Vほど高く、これによって急速充電時のリチウム析出リスクが低減される。そのため、従来の微多孔膜セパレータだけでなく、安価で、高空隙率(60%以上)を有し、高出力化が可能であり、また耐熱温度が200°C以上の不織布セパレータ(セルロース紙やPETなど)も使用可能である。最近では、LTOの2倍以上の電気容量を有する単斜晶構造のチタン・ニオブ系酸化物(TiNb₂O₇)が開発されており³¹⁾、これを負極に用いた高容量電池の商品化が進められている。なお、酸化物系の負極材料は、導電性が低いため、ナノ粒子化やカーボンコーティングするなどの処理が施されていることがある。

3.4 シリコン系

グラファイトの5~10倍の電気容量を有する負極材料として、シリコン酸化物(SiO_x; x=0.4~1.2)、Si/Cコンポジット、シリコン合金、純Siなどのシリコン系材料が注目されている。これらの材料は高容量であるものの、充放電による体積変化が大きいため、サイクル特性に課題を残している。このサイクル劣化は主に、(1)活物質粒子にクラックが発生して電子伝導性が低下する、(2)活物質層内でのクラックや集電体からの剥離により導電ネットワークが破壊される、(3)活性な活物質の表面が露出し電解液が分解される、などが要因としてあげられる。

上述の課題はいずれも充放電に伴う活物質の膨張・収縮に起因しており、多様なアプローチで技術開発が進められている。(1)の課題に対する解決手段として、シリコン系材料の微粒子化が提案されている。例えば、GSユアサでは、Siの粒子径を2~3 μmに制御することで、クラック

ク発生や微粉化の影響を改善している³²⁾。また、気相法で製造したナノSi(0.1 μm以下)にカーボンをコーティングした材料は、黒鉛との混合や複合化に有用である。(2)の課題に対しては、強度と結着力の高いバインダが求められ、ポリイミド(PI)系^{19, 33, 34)}、アクリル系³⁵⁻³⁷⁾、無機系³⁸⁻⁴⁰⁾などの高機能性バインダが開発されている。PIバインダは、PIの前駆体であるアミック酸をNMP溶媒に溶解または分散させ、電極塗工後の熱処理(200~350°C)でイミド化し硬化させるものである。このPIバインダは酸化物に対する結着性にも優れており、例えばPIバインダを用いたSiO負極では、千回以上のサイクル特性が確認されている。無機系バインダでは、ケイ酸塩やリン酸塩などを使用し、通常のバインダでSi系負極を作製した後にこれを薄く負極表面にコーティングし、120~160°C程度で熱処理することで、非常に強固な電極合材層となり、長寿命な負極を得ることができる。(3)の課題には、フルオロエチレンカルボナート(FEC)などの電解液添加剤⁴¹⁾やビス(フルオロスルホン)イミド(FSI)系イオン性液体⁴²⁾を用いて、露出したSiの新鮮面を迅速に保護し、均質な反応界面を形成する手法が検討されている。これらの手法を最適化して組み合わせることで、高容量かつサイクル特性に優れたシリコン系負極の実用化が期待されている。Si系材料は高い電気容量を有しながらも、資源的には安価な材料であるため、電池の高容量化と低コスト化に大きな貢献が期待されている。

しかしながら、現行の量産されているLIBには、サイクル特性がまだ不十分であったり、セル体積の変動が大きすぎるなどの理由から、Si系材料を単体で使用することはまだない。例えば、テスラ社の「モデル3」の負極には、活物質全体で約5wt.%のSiOが含まれていることが示唆されている。図9にモデル3の負極(厚さ約175 μm)の充放電曲線を示す¹²⁾。この負極ではグラファイトとシリコン系の電圧軌道が合わさっている。グラファイトは0.1~0.3 V(vs. Li/Li+)にかけて電気容量を示すため、0.3 Vを超えて示される放電容量(電位が高くなる方向)に関しては、グラファイトに由来する放電反応とは考えにくい。一方で、シリコン系は約0.1~1.0 V前後の範囲で電気容量を示す。図中赤丸で囲った領域は、シリコン系が放電している電圧曲線であると思われる。

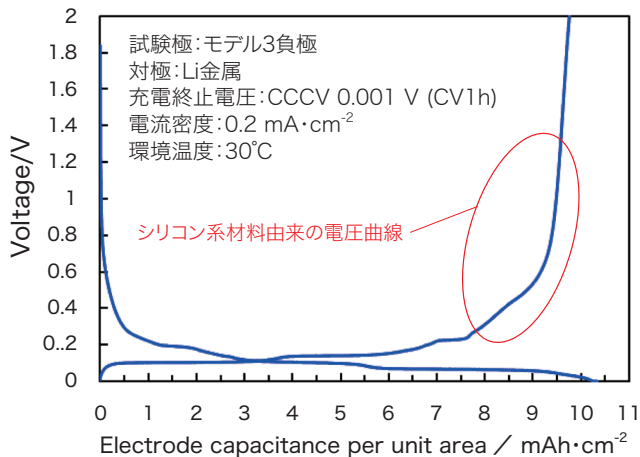


図9 テスラ「モデル3」の負極の充放電曲線
Fig.9 Charge-discharge curves of the anode of TSLAs "model-3"

このように一般的には、Si系材料はグラファイトと併用され、グラファイトの安定したサイクル特性とSi系材料の高い電気容量を組み合わせ、負極の高容量化が実現されている。さらなる電池の高エネルギー密度化を目指すため、シリコン系材料の使用量は増加傾向にある。

4. おわりに

地球温暖化対策の一環として、国際採択された「パリ協定」に基づき、政府や産業界が一体となって、2050年までに化石燃料に依存しない持続可能なエネルギー社会の構築を目指している。このエネルギー革命の中心に位置するのがLIBをはじめとする二次電池である。

LIBは1991年頃に我が国で最初に商品化され、当初は主に携帯電話やノート型パソコンなどの電源として用いられ、汎用化してきた。1997年の京都議定書の発行以降、環境と省エネルギーへの意識が高まる中で、高回生・高出力型の二次電池を搭載したHEVの量産が始まった。近年では、度重なる原油価格の高騰と地球温暖化ガス排出の削減の必要性から、各国の自動車メーカーから色々なEVが販売され、その世界市場は急速に拡大している。

LIBの高性能化・低コスト化はもちろん、ナトリウムイオン電池、全固体電池、空気電池やフッ化物イオン電池などの新しい二次電池の研究開発も進められており、新規材料、加工方法、製造技術の開発によって、次世代の電池産業が大きく進展するものと期待される。このような技術革新には材料技術の持続的な進展が不可欠であり、国内

産業の競争力の維持にも大変重要である。

二次電池は今やエネルギー貯蔵だけにとどまらず、エネルギーの効率的な利用、電力の安定供給、電力負荷追従などを実現するキーデバイスとして不可欠なものとなっている。電極材料と部材についても、特定の用途に適したものが、一概にどの材料・部材が優れているとはいえない。各々の材料・部材に一長一短が存在し、それらを適切に組み合わせることが、高安全性や高容量化、高出力化、長寿命化など用途に応じた電池を実現することができると考えている。また現在は廃棄電池のリサイクルや、資源調達も重要な課題となっている。これからの電池の開発者には、新しい電池を世に生み出すだけでなく、ゆりかごから墓場までを見据えた研究開発が求められる。

最後に、本稿を執筆するにあたり、各種EV分解プロジェクトにおける電池に関する情報と充放電データをご提供いただいた日経BP社の狩集浩志様、ATTACCATO社の各位に厚く御礼申し上げます。

リチウムイオン二次電池の電極材料技術の進展とEVへの実用例

参考文献

- 1) 2021-2022年版リチウムイオン電池部材市場の将来展望～主要四部材編～, 矢野経済研究所 (2022)
- 2) 向井孝志, 齊藤誠, 境哲男, 粉体技術, 13 (6), 31-39 (2021)
- 3) 向井孝志, リチウムイオン電池 - 性能高樹夫への開発と車載用LiB業界動向 -, 第1版, サイエンス&テクノロジー, 27-66 (2019)
- 4) T. Ohzuku, A. Ueda, J. Electrochem. Soc., 141, 2972-2977 (1994)
- 5) Y. J. Kim, J. Cho, T.-J. Kim, B. Park, J. Electrochem. Soc., 150, A1723-A1725 (2003)
- 6) M. Zou, M. Yoshio, S. Gopukumar, J. Yamaki, Electrochem. and Solid-State Lett., 7, A176-A179 (2004)
- 7) 安部浩司, 吉武秀哉, 高屋司, 中村博吉, 芳尾真幸, 平井智紀, Electrochemistry, 73 (3), 199-201 (2005)
- 8) 向井孝志, フォルクスワーゲン「ID.3」徹底分解 [インバーター/モーター/電池編], 初版, 日経BP, 112-235 (2022)
- 9) 上田篤司, 電池ハンドブック, オーム社, 第1版, 432-436 (2010)
- 10) 大西隆, 未来技術フォーラム神戸 News Lett., 40 (3), 6-7 (2014)
- 11) C. S. Yoon, D.-W. Jun, S.-T. Myung, Y.-K. Sun, ACS Energy Lett., 2 (5), 1150-1155 (2017)
- 12) 日経BP総研, 日経クロステック, ATTACCATO, テスラ「モデル3/モデルS」徹底分解 [電池編], 第1版, 日経BP, 80-160 (2020)
- 13) M. Wakihara, L. Gouhua, H. Ikuta, T. Uchida, Solid State Ionics, 86-88 (2), 907-909 (1996)
- 14) 日経BP総研 クリーンテック ラボ, 日経xTECH, 日産自動車「リーフ」徹底分解2019 [電池編], 初版, 日経BP社, 91-100 (2019)
- 15) 井手本康, 奈良井洋介, 小浦延幸, Electrochemistry, 72 (8), 703-709 (2003)
- 16) E. Zhecheva, R. Stoyanova, R. Alcántara, P. Lavela, J. L. Tirado, J. Power Sources, 159 (2), 1389-1394 (2006)
- 17) A. Yamada, S. C. Chung and K. Hinokuma, Journal of the Electrochemical Society, 148 (3), A224-A229 (2001)
- 18) A. Yamada, H. Koizumi, S. Nishimura, N. Sonoyama, R. Kanno, M. Yonemura, T. Nakamura, Y. Kobayashi, Nature Materials, 5 (5), 357-360 (2006)
- 19) 幸塚寛, 境哲男, 粉体技術と次世代電池開発, 第1版, シーエムシー出版, 162-178 (2011)
- 20) 向井孝志, 境哲男, 機能紙研究会誌, 52, 49-54 (2014)
- 21) J. B. Goodenough, A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, C. Masquelier: US 5910382 (2004)
- 22) M. Armand, J. B. Goodenough, A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, C. Masquelier: US 6514640 (2006)
- 23) C. Fan, S. Han, L. Li, Y. Bai, K. Zhang, J. Chen, X. Zhang, J. Alloys Compd., 576 (5), 18-23 (2013)
- 24) 日経BP総合研究所, 中国BYD「SEAL (海豹)」徹底分解 [全体編], 第1版, 日経BP (2023)
- 25) A. Yamada, M. Hosoya, S.-C. Chung, Y. Kudo, K. Hinokuma, K.-Y. Liub, Y. Nishia, J. Power Sources, 119-121 (1), 232-238 (2003)
- 26) J. Wolfenstine, J. Allen, J. Power Sources, 142 (1-2), 389-390 (2005)
- 27) Ja. L. Allen, Jo. L. Allen, T. Thompson, S. A. Delp, J. Wolfenstine, T. R. Jow, J. Power Sources, 327 (30), 229-234 (2016)
- 28) M. Sato, H. Ohkawa, K. Yoshida, M. Saito, K. Uematsu, K. Toda, Solid State Ionics, 135 (1-4), 137-142 (2000)
- 29) M. Inaba, Z. Siroma, Y. Kawatate, A. Funabiki, Z. Ogumi, J. Power Sources, 68 (2), 221-226 (1997)
- 30) 高見則雄, 小杉伸一郎, 本多啓三, 東芝レビュー, 63 (12), 54-57 (2008)
- 31) 原田康宏, 伊勢一樹, 高見則雄, 東芝レビュー, 73 (3), 4-8 (2018)
- 32) 三宅常之, 日経エレクトロニクス, 5, 53-59 (2018)
- 33) 中山剛成, リチウムイオン電池&全固体電池製造技術～微粒子&スラリー調整および評価を中心に～, 第II編第4章第2節, 154-161, シーエムシーリサーチ (2019)
- 34) 中山剛成, リチウムイオン二次電池用シリコン系負極材の開発動向, 151-163, シーエムシー出版 (2019)
- 35) 鶴川晋作, 増田香奈, 梶原一郎, JSR TECHNICAL REVIEW, 121 (2), 10-15 (2014)
- 36) 藤重隼一, 工業材料, 63 (12), 44-48 (2015)
- 37) 山本徳一, リチウムイオン二次電池～高容量化・特性改善に向けた部材設計アプローチと評価手法～, 122-130, 情報機構 (2017)
- 38) 向井孝志, 山下直人, 池内勇太, 坂本太地, ポストリチウムに向けた革新的二次電池の材料開発, 145-155, エヌ・ティイー・エス (2017)
- 39) 向井孝志, 池内勇太, 山下直人, 坂本太地, 機能材料, 38 (11), 19-24 (2018)
- 40) 齊藤誠, リチウムイオン電池&全固体電池製造技術～微粒子&スラリー調整および評価を中心に～, 141-146, シーエムシーリサーチ (2019)
- 41) C. Xu, F. Lindgren, B. Philippe, M. Gorgoi, F. Björefors, K. Edström, T. Gustafsson, Chem. Mater., 27 (7), 2591-2599 (2015)
- 42) K. Yamaguchi, Y. Domi, H. Usui, M. Shimizu, K. Matsumoto, T. Nokami, T. Itoh, H. Sakaguchi, J. Power Sources, 338 (15), 103-107 (2017)

鉛蓄電池の市場動向と技術動向

Lead-acid battery market trends and technology trends



古川 淳
Jun Furukawa

While new batteries such as lithium-ion batteries are attracting attention, lead-acid batteries account for half of the sales of the entire secondary battery market and are still maintaining steady growth. This paper describes market trends for lead-acid batteries, as well as the latest technological trends in lead-acid batteries.

1. はじめに

鉛蓄電池は優れた実用性により、発明から160年以上を経た現在も自動車用はもちろん、産業用としても非常用電源や電動フォークリフトなどの電動車両分野で広く用いられ、さらに太陽光や風力発電など再生可能エネルギーの蓄電でも利用が拡大している。特に自動車用は、エンジンルーム内の高温環境における耐久性、低温始動性能、低コストにより不動の地位を得てきた。また、地球温暖化対策に端を発した運輸部門における二酸化炭素の排出削減は、自動車用鉛蓄電池にとって50年に一度と言われる大変革、すなわちアイドリングストップ車用鉛蓄電池の開発をもたらした。一方、自動車にとって100年に一度の大変革と言われるCASE (Connected, Autonomous, Service/Sharing, Electrification) やMaaS (Mobility as a Service) は自動車の電動化に伴ってリチウムイオン二次電池の採用を拡大するとともに、鉛蓄電池の市場動向と技術動向にさまざまな影響を及ぼすと見られている。産業用鉛蓄電池においても、新たな有望市場である余剰電力や再生可能エネルギーなどのエネルギー貯蔵システム用途ではリチウムイオン二次電池の採用が拡大している。本報では、このような背

景を踏まえ、鉛蓄電池の市場動向と技術動向を述べる。

2. 鉛蓄電池の市場動向

2.1 市場動向

世界の二次電池市場は永らく鉛蓄電池が主役を務めてきたが、ポータブル機器が主な用途であったリチウムイオン二次電池が電気自動車 (EV) に採用されてから販売額が急増し、2015年を過ぎた頃に鉛蓄電池と同じ規模となった。その時点での販売額は1ドル145円とした場合それぞれ5兆円程度であったと見られる。その後リチウムイオン二次電池の販売はさらに加速し、2030年には20兆円に達すると見られている¹⁾。一方、鉛蓄電池はその後も成長を堅持し、2030年には7兆円に達すると見られている。鉛蓄電池の販売の内訳は、60%が自動車用であり、30%が電気車を含む産業用であるが、この傾向は今後も続くと思われる。しかし、同じ自動車用であっても、鉛蓄電池の使われ方は大きく変わってきた。2010年頃まではエンジン始動用途に特化していたが、アイドリングストップ車が登場して鉛蓄電池は頻繁なエンジン始動と制動回生充電の受け入れ性が求められるようになり、アイドリングストップ車用

著者略歴: 1957年生

1980年 古河電池株式会社入社
2009年 同社技術開発本部 開発第一部長
2012年 同社経営戦略企画室 UB (UltraBattery) 事業化部長
2014年 博士 (理工学) 学位取得
同年 同社シニア・フェロー 経営戦略企画室 UB 事業化部長
2016年 同社シニア・フェロー 技術開発本部 UB 事業統括部長
2017年 同社シニア・フェロー 社長付
2020年 同社顧問

受賞歴など: 2009年 電気化学会「技術賞・棚橋賞」受賞
2012年 Battery International 誌 Battery Heroes 選出
2015年 日本イオン交換学会「技術賞」受賞
同年 書籍 Innovators in Battery Technology - Profiles of 93 Influential Electrochemist 掲載
2017年 ブルガリア科学アカデミー「ガストン・ブランテ・メダル」受賞
2018年 $\alpha\beta$ ソサエティー メンバー選出

鉛蓄電池の市場動向と技術動向

鉛蓄電池が開発された。現在までに、自動車用鉛蓄電池の60%以上がアイドリングストップ車用に置き換わったと見られている。一方、近年増加が著しいハイブリッド自動車(HEV)やEVでは、鉛蓄電池はエンジン始動用ではなく補機用電池として使われるようになった。主な用途は主電源であるリチウムイオン二次電池が失陥した場合のバックアップ電源、キーオフ時のオーディオ、ナビゲーションシステムなどのバックアップ電源、並びにOTA(On The Air)による車載ソフトの書き換え時の電源などであり、低温始動性能や充電受け入れ性などは要求されなくなった。今後2025年頃までに、日本、欧州、北米では新車向けのエンジン始動用とアイドリングストップ車用鉛蓄電池の生産はピークを迎え、その後はHEVやEVの増加に伴って補機用鉛蓄電池に置き換わっていくことが期待されている²⁾。しかし、現状は補機用鉛蓄電池に求められる性能にこれといった特徴が見られないことから、鉛蓄電池が補機用でもエンジン始動で発揮した低温始動性能のような優位性を見出して自動車で使い続けられるか否かに注目が集まっている。

2.2 持続可能性

2.2.1 鉛規制

鉛が人類の歴史に登場したのは紀元前3000年頃と見られ、銅などに比べかなり遅い。しかし、古代ローマでは化粧品、塗料、水道管、屋根瓦、ワインの添加剤などに使用され、その後も使い続けられた³⁾。さらに欧州では19世紀になっても甘味料として鉛が用いられたため、鉛中毒が収まらなかった⁴⁾。このような歴史的背景が影響したか定かではないが、欧州連合は工業製品への鉛と鉛化合物の使用を厳しく制限している。代表的な規制はREACH規制(化学品の登録、評価、認可及び制限に関する規則)とELV指令(廃自動車指令)である。欧米の鉛産業界は欧州連合へのロビー活動に加えて、途上国における違法な鉛リサイクル禁止や児童労働禁止の啓蒙活動、更には血中鉛測定活動を通じて鉛蓄電池の規制回避に努めており、現在までいずれの規制も適用除外となっている。ELV指令は2022年のレビューで規制の適用除外が継続されたが、次のレビューは2025年であり、それまでに自動車用リチウムイオン二次電池が増加し、自動車メーカーが鉛蓄電池使用禁止の提案に意義を唱えない場合、一定の猶予期間の後、鉛蓄電池の使用は禁止されることになる。欧州の鉛蓄電池メーカーは今後急拡大が予想されるEVが補機用鉛蓄電池を採用すればこの事態を回避できると見ており、自

動車メーカーに共同開発を働きかけている模様である。

2.2.2 リサイクル

使用済み鉛蓄電池は世界中で有価物として扱われている。そのため回収ルートが整っており、長年99%以上の回収率を誇る最も持続可能な工業製品である。最近米国の統計に登場した段ボール箱は96.5%と鉛蓄電池に次ぐ高い回収率であるが、スチール缶は70.9%、飲料用アルミ缶は50.4%に過ぎない⁵⁾。当社試算によれば、国内で主流の自動車用液式鉛蓄電池の場合、鉛蓄電池原料へのリサイクル率は70%以上であり、残りの30%も二次利用される。これは、鉛蓄電池を構成する材料が鉛と鉛化合物からなる集電体と活物質、ポリプロピレン製の電槽と蓋、硫酸水溶液の電解液、ポリエチレン製セパレータであり、リサイクルが容易な材料で構成されていることが一因である。質量の65%以上を占める鉛と鉛化合物はほぼ100%、4%を占めるポリプロピレン製電槽は80%、ポリプロピレン製蓋は50%が鉛蓄電池原料に再利用される。残りの電槽や蓋は杭やベンチなどのプラスチック製品に利用される。質量の25%以上を占める電解液はアルカリ廃液の中和剤や海外では肥料用硫酸の原料として利用される。ポリエチレンセパレータは製錬用燃料としてサーマルリサイクルされる。一方、近年生産量の増加が著しいリチウムイオン二次電池を見ると、使用済み電池の回収率は確かな集計データがなく3%から5%程度と見られている。また電池原料へのリサイクルはこれからであり、国内ではブラックマスとよばれる活物質の泥状混合物の回収はまだ始まっていない⁶⁾。しかし、鉛蓄電池も更なるLCAの改善は必要である。鉛蓄電池は有価物であるためリチウムイオン二次電池では1000ドル/ton以上と言われる廃棄処理費用がかからず、電池1kg当たりの原料製造から製品製造、廃棄までの消費エネルギーは8.3kWhとリチウムイオン二次電池の47.2kWhの約1/6、同様に電池1kg当たりの炭酸ガス排出量は3kgとリチウムイオン二次電池の12kgの1/4に過ぎない⁷⁾。しかし、鉛蓄電池は質量エネルギー密度がリチウムイオン二次電池の1/5以下であるため、電池の蓄電可能エネルギー当たりでは優位と言えない。そのため、現在サーマルプロセスで行われている活物質用ボールミル鉛粉機の原料用ボール状鉛の鑄造を機械式削り機で製造する提案がある。また、使用済み鉛蓄電池から回収した廃活物質もサーマルプロセスで純鉛に製錬されるが、エネルギー消費量が大きく、亜硫酸ガスや炭酸ガスの発生も避けられな

い。そこで、化学反応を用いた湿式精錬プロセスと低温焼成を組み合わせ、廃活物質から活物質原料である鉛粉(主に PbO) を直接製造する新たなプロセスが提案されている⁸⁾⁹⁾。このプロセスによれば、エネルギーを15%、亜硫酸ガスの発生を80%削減できるとしている。また、このプロセスではナノサイズの鉛粉が製造できるため、活物質の利用率を高める効果もあるとしている。

3. 鉛蓄電池の技術動向

3.1 自動車用液式鉛蓄電池

自動車用液式鉛蓄電池の構造を図1に示す。

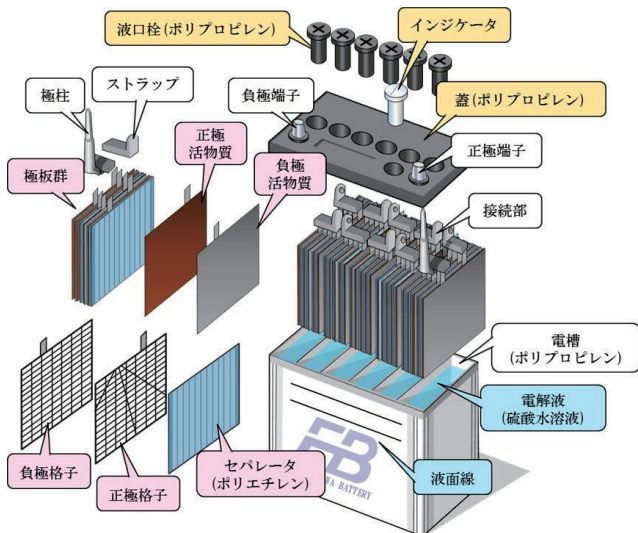


図1 自動車用液式鉛蓄電池の構造
Fig.1 Schematic diagram of automotive lead-acid battery

従来のエンジン始動用もアイドリングストップ車用も同じ構造である。しかし、アイドリングストップ車は頻りにエンジン始動を繰り返す、また制動エネルギー回生を行うため、エンジン始動用鉛蓄電池と異なり充電の余地を残す中途半端な充電状態で用いられる。そのため、アイドリングストップ車用鉛蓄電池には正極の耐久性と負極の充電受け入れ性、並びに中途半端な充電状態でも負極がサルフェーションを起こさないとといった改良がなされた。当社ではさまざまな添加剤を用いてこれらの改良に成功した(図2)。正極は充放電を繰り返すと活物質粒子が徐々に粗大化することにより劣化することが知られている。そこで、新たに開発した添加剤は正極活物質の粗大化を抑制し、耐久性を向上した。負極には活物質の収縮を防止するため、エキスパン

ダと呼ばれるリグニン、カーボンブラック、硫酸バリウムという3種類の添加剤が添加されているが、これらの配合比率を調整して負極活物質粒子を微細化し、充電受け入れ性を向上した。さらに、中途半端な充電状態で使用しても負極のサルフェーションを抑制し、充電受け入れ性を維持する新たな添加剤を開発した。サルフェーションは負極活物質の放電生成物である硫酸鉛の結晶がオストワルド成長により粗大化し、充電反応が起こりにくくなることで引き起こされる。新たな添加剤は硫酸鉛の結晶を微細化および不規則化する作用があり、負極が充電されやすい状態を維持することができる。

新たな要求性能	対策	実施内容	結晶サイズの粗大化抑制
ストップ/スタート繰り返しに対する耐久性向上	正極活物質の耐久性向上	・活物質密度増加 ・添加剤による結晶サイズ増加抑制 ・添加剤による利用率向上	
回生充電の受入性向上(1)	負極活物質の分極抑制	・3大添加剤(リグニン・カーボンブラック・硫酸バリウム)の種類と量の最適化	
回生充電の受入性向上(2) PSOC使用(充電不足状態)における劣化抑制	サルフェーション抑制	・電解液添加剤による硫酸鉛の結晶成長の抑制	

図2 アイドリングストップ車用鉛蓄電池のために開発した技術
Fig.2 Developed technologies for EFB (Enhanced Flooded Battery) for idling stop/start vehicles

これらの改良に加えて、当社と豪科学技術研究機構(CSIRO: Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization)はキャパシタハイブリッド型鉛蓄電池、UltraBatteryを開発し、世界で初めて量産化に成功した。UltraBatteryはスーパーキャパシタと鉛負極をハイブリッド化した負極を用いることにより、キャパシタによる優れた充電受け入れ性と中途半端な充電状態での使用における長寿命化を実現し、アイドリングストップ車用鉛蓄電池として最適である(図3)。

鉛蓄電池の市場動向と技術動向

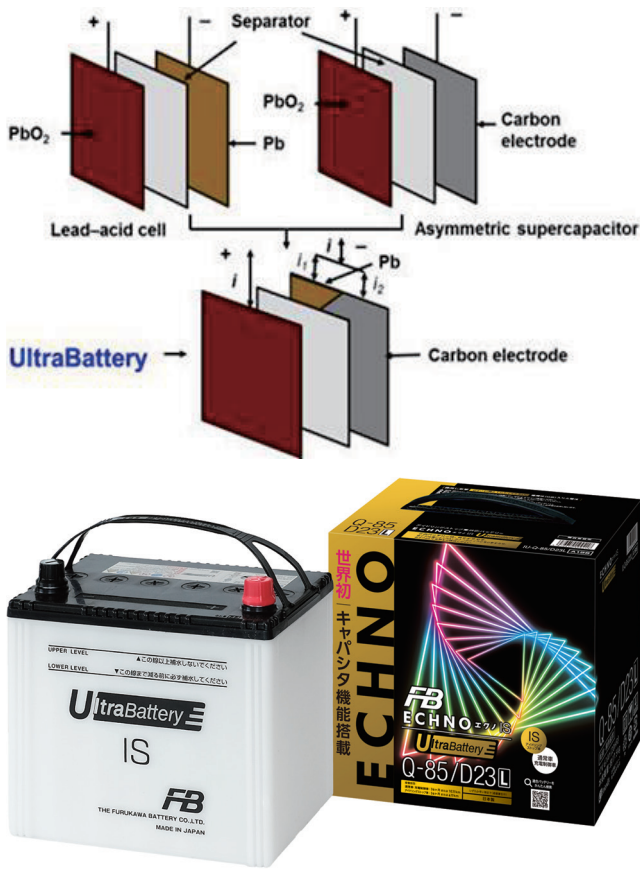


図3 キャパシタハイブリッド型鉛蓄電池 UltraBattery の構造の模式図と製品外観
 Fig.3 Schematic diagram of configuration, and product appearance of the capacitor hybrid lead-acid battery “UltraBattery”

今後拡大が予想される HEV や EV では、エンジン始動用やアイドリングストップ車用の鉛蓄電池は搭載されなくなるが、これらに代わる補機用鉛蓄電池の搭載の拡大が期待されている。現在国内ではエンジン始動用鉛蓄電池が HEV の補機用電源として使用されている。しかし、EV の拡大と自動運転の高度化に伴い、リチウムイオン二次電池からなる高電圧主電源の失陥は自動車を制御不能に陥れるため、これを回避するバックアップ電源としての補機用鉛蓄電池の信頼性が重要となる。すでに EV 化と自動運転の高度化が進んでいる欧州では、自動車の機能安全の観点から、補機用鉛蓄電池を状態検知センサおよび状態診断ソフトと組み合わせ、補機電源の故障確率を大幅に引き下げる取り組みを進めている。また、状態検知のしやすさは、日本では主流ではない制御弁式鉛蓄電池の方が、故障モードが限られているため適しているという意見がある。制御弁式鉛蓄電池は液式鉛蓄電池と異なり、フェルト状ガラスマットセパレータにより電解液を吸収保持する

構造に特徴がある。一方、自動車メーカーからは補機用鉛蓄電池の機能がバックアップに特化される場合、従来のエンジン始動用よりも容量と体積の小さな鉛蓄電池が求められるという意見がある¹⁰⁾。しかし、キーオフ状態における OTA による車載ソフトの書き換え並びに ON 状態の車載コンピュータとセンサ類の増加に伴い、暗電流と呼ばれるキーオフ電流の増加が見込まれることから、鉛蓄電池は小型化することはないという意見も聞かれ、今後の車両システムの動向に注目が集まっている。

3.2 エネルギー貯蔵用鉛蓄電池

産業用鉛蓄電池はすでにビルやデータセンタ、通信のバックアップ電源や電気車用途で広く用いられているが、近年は再生可能エネルギーの貯蔵や電力のピークシフトなどのエネルギー貯蔵システム (ESS) としての用途の拡大が期待されている。ESS 用鉛蓄電池は家庭・コミュニティー、風力や太陽光発電施設の耐用年数に合わせて数年から 15 年ないし 20 年といった長寿命が期待されている。そのため、主に正極の改良による耐久性の向上が図られている。また、ESS は電力系統の要求に合わせて出力とエネルギーを調整するため、鉛蓄電池を多数直列に接続して出力を確保し、さらにこれを多数並列に接続してエネルギーを確保することで構成される。このように多数の鉛蓄電池を接続して使用するため、充電と放電が可能なエネルギー量を常に監視する必要があり、ここでも鉛蓄電池の状態検知は重要である。ESS の構成を図4 に示す。

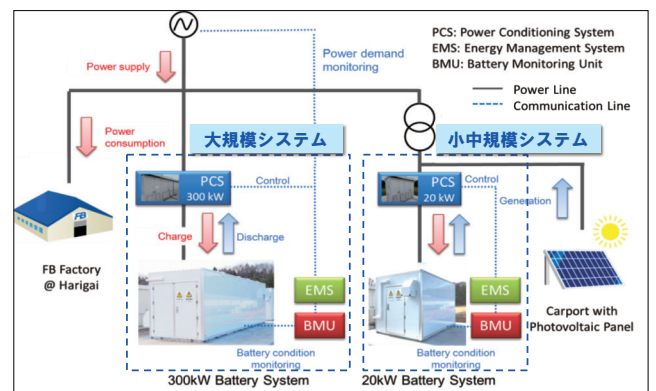


図4 エネルギー貯蔵システム (ESS) の構成
 Fig.4 Configuration of Battery Energy Storage System (ESS)

当社 UltraBattery の技術は ESS 用鉛蓄電池でも威力を発揮する。192 セルの従来の鉛蓄電池と同じく 192 セル

のESS用 UltraBattery をそれぞれ直列に接続し（公称電圧 384V）、充電末期の電圧ばらつきを測定した。測定結果を図5に示す。UltraBattery は充電受け入れ性が優れているため、多数の鉛蓄電池を接続しても充電状態のばらつきが少なく、その結果放電終了時点の状態が揃うため、特定の電池が過放電になるといった運用上の課題を解決することができる。

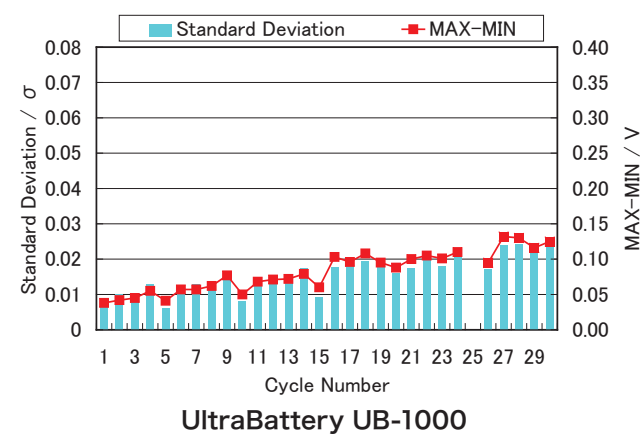
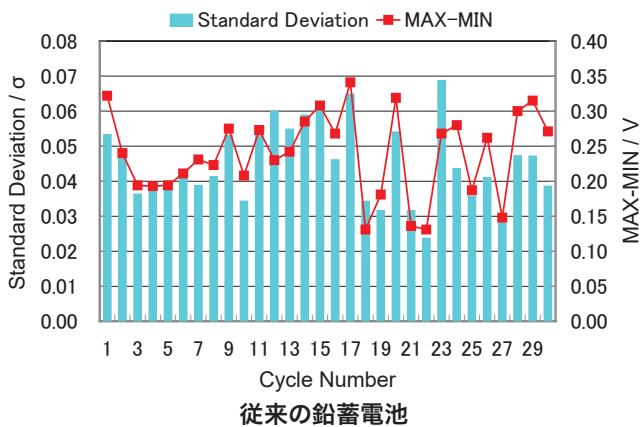


図5 充電末期の電圧ばらつき
Fig. 5 Voltage deviation at the end of charging

また、新たな高エネルギー密度・低コスト設計の鉛蓄電池としてバイポーラ型鉛蓄電池が世界中で注目を集めている。米国の Advanced Battery Concept 社と Gridtential Energy 社の二社が開発をリードしている。バイポーラ設計ではセルとセルを区切る隔壁を導電性の集電板で構成し、さらに集電板の片側に正極活物質、反対側に負極活物質を配置したバイポーラプレートとし、複数のバイポーラプレートの正極活物質と負極活物質がセパレータを介して向き合うように積層して電池モジュールを構成する。そのため、セルとセルをつなぐ鉛部品や集電体の数を削減して、低コスト化と軽量化によるエネルギー密度の向上が期待されて

いる。当社が古河電気工業と共同で開発を進めているエネルギー貯蔵用バイポーラ型鉛蓄電池を図6に示す。

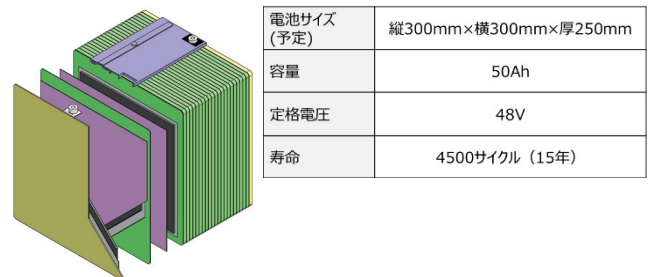


図6 エネルギー貯蔵用バイポーラ型鉛蓄電池
Fig. 6 Bipolar lead-acid battery for energy storage applications

4. まとめ

自動車用とエネルギー貯蔵用鉛蓄電池を中心に市場動向と技術動向を述べた。リチウムイオン二次電池の登場により鉛蓄電池を取り巻く環境は大きく変化しつつあるが、鉛蓄電池は安全性、低コストとリサイクル性といった他の蓄電池に類を見ない優位性により、次世代の用途につながると確信している。

参考文献

- 1) 2022 CBI Market Assessment by AVICENNE ENERGY, February 2022
- 2) エネルギー・大型二次電池・材料の将来展望 2021 電動自動車・車載電池分野編 富士経済
- 3) (独) エネルギー・金属鉱物資源機構ホームページ金属資源情報 <https://mric.jogmec.go.jp/wp-content/uploads/reports/resources-report2007-09MRv37n3-16.pdf>
- 4) 島田允堯, 応用地質技術年報, No.32 1-27(2013)
- 5) Advancing Sustainable Materials Management: 2018 Fact Sheet, United States Environmental protection Agency, 2020
- 6) VOLTA, Battery Summit 20220831
- 7) J. L. Sullivan, L. Gaines, ANL/ESD/10-7, Argonne National Laboratory, 2010
- 8) M. Li, J. Yang, S. Liang, H. Hou, J. Hu, B. Liu, R. V. Kumar, J. Power Sources 436 (2019) 226853
- 9) Ever Resource, 7th ISLC, Sept. 2021
- 10) Ford Europe, ELBC Pre-Conference Workshop, Sept. 2022

マグネシウム二次電池用電解液及び 金属負極の研究

The study on electrolyte and metal anode for
rechargeable magnesium battery

竹口 直希 *¹ 張 永 *¹ 久保田 昌明 *¹ 阿部 英俊 *¹ 今 聖子 *²
Naoki Takeguchi Yong Zhang Masaaki Kubota Hidetoshi Abe Kiyoko Kon

Rechargeable magnesium battery (RMB) is focused as one of the next-generation battery candidates. However, RMB has a lot of problems on cathode, anode and electrolyte. Our research focuses on the anode and electrolyte. In order to enhance the activation of dissolution/deposition of magnesium, addition of LiBH_4 to the electrolyte and initial activation conditions were investigated. As a result, addition of LiBH_4 to the electrolyte can be reversibly dissolution/deposition of magnesium and initial activation condition can be enhanced dissolution/deposition of magnesium.

1. はじめに

マグネシウム二次電池は、マグネシウムがリチウムに比べて資源的に豊富で、はるかに安価であり、酸化還元反応によって取り出すことができる単位体積当たりの電気量が大きく、更に電池に用いた場合の安全性も高いことから、リチウムイオン二次電池に代わる次世代の二次電池として注目されている。

しかし、マグネシウム二次電池の実用化のためには正極、負極、電解液それぞれにおいて大きな課題を抱えている。まず、正極に関しては、キャリアイオンに用いているマグネシウムイオンは二価のイオンであるため、イオン-双極子との相互作用が強く固体中におけるマグネシウムイオンの拡散が遅く、電極活物質に使用できる材料が限られている。次に、負極に関しては、負極に用いるマグネシウム金属表面に不動態被膜が形成されることでマグネシウムの可逆的な溶解・析出反応が難しい。最後に、電解液に関しては、マグネシウムを可逆的に溶解・析出可能な電解液種が限られている。更に、上記電解液は電位窓が比較的狭く高い酸化還元電位を有する正極活物質を使用することができない課題を抱えている¹⁾。

本報では、これらの課題を鑑みて電解液及び負極に着目した。

マグネシウム二次電池用の電解液には、電解質への溶解度並びにイオン濃度を考慮して、アルコールやエーテル

系の溶媒を用いたものが用いられてきた。しかし、これらの溶媒を用いた電解液では、可逆的なマグネシウムの溶解析出反応は示すものの、マグネシウムの溶解・析出時における過電圧が大きという問題を抱えている²⁾。そこで、本報ではエーテル系溶媒を用いて、高溶解性かつ高安定性の電解質塩である $\text{Mg}(\text{TFSI})_2$ を用いた電解液を使用し、かつ添加剤を加えることで、マグネシウムの溶解・析出時における過電圧の抑制を検討した。

マグネシウム二次電池用負極に用いられるマグネシウム金属は一般的にマグネシウム純金属やAZ31合金が使用されてきた。しかし、これらのマグネシウム金属は上述のようにマグネシウム金属表面に不動態被膜が形成されることでマグネシウムの可逆的な溶解・析出反応が難しいという課題がある。そこで、本報ではマグネシウム金属表面状態に着目。マグネシウム金属表面状態を制御することによってマグネシウムの溶解析出反応が活性な材料の検討を行った。

2. 電解液の検討

2.1. 実験

2.1.1. 電解液の調製

電解液のベースには、電解質塩に $\text{Mg}(\text{TFSI})_2$ を用いて、溶媒にはジグリム（以下、G2と呼称）を用いた。電解液のモル濃度は0.4 Mで調製を行った。

電解液への添加剤は、それぞれ還元作用の強いLiの化合物である LiBH_4 , LiNO_3 , LiPF_6 を電解液に対して0.3 M添加した。

*1 株式会社 ABRI
*2 古河電池株式会社

2.1.2 電解液評価方法

電解液の評価には、三極式ピーカーセルを用いてサイクリックボルタンメトリー (CV) 測定による評価及び対称セルを用いた定電流試験を実施した。

三極式ピーカーセル (図1) を用いた CV 測定時における各電極には作用極: Mg 純金属、対極: Mg 純金属、参照極: Pt ディスク電極 をそれぞれ用いた。試験条件に関しては、測定時温度: 25 °C、電位走査速度: 1 mA/sec、電圧範囲: -1.0 ~ 2.0 V vs.Mg/Mg²⁺ で評価を実施した。

対称セルを用いた定電流試験について、評価セルには SUS コインセルを用いた。評価セルの構成に関しては、電極: AZ31、セパレータ: ガラスフィルター (GA55)、電流密度: 0.1 mA/cm²、測定時温度: 30 °C、走査時間: 30 min で評価を実施した。

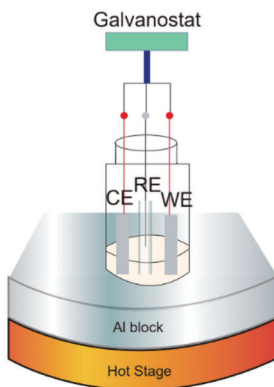


図1 三極式ピーカーセル模式図
Fig.1 Electrochemical measurement cell

2.2. 電解液評価結果

図2 に電解液として 0.4 M Mg(TFSI)₂/G2(添加剤無し) を用いた CV 測定結果を示す。図2 に示すように、電解液に添加剤を添加しない場合でも -1.0 V 及び 2.0 V 付近において、マグネシウムの溶解・析出に由来するピークが得られることを確認した。しかし、マグネシウムの溶解・析出時における過電圧がおよそ 1.5 V と大きい値であり、更には酸化還元電流値が微小であった。

そこで、0.4 M Mg(TFSI)₂/G2 電解液に各種添加剤を用いて過電圧の抑制が可能かどうか検討を行った。

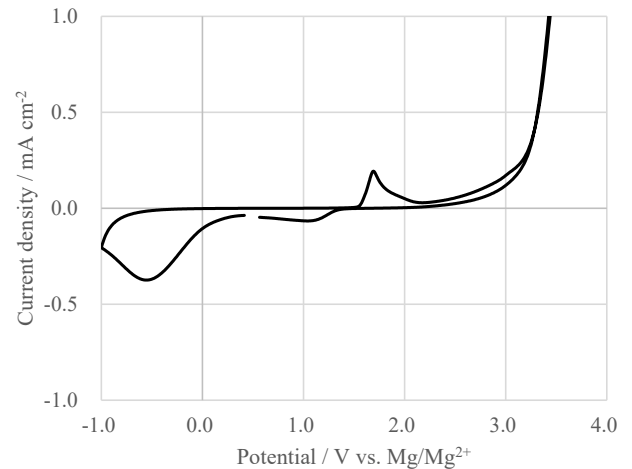


図2 0.4 M Mg(TFSI)₂/G2 を用いた CV 測定結果
Fig.2 Cyclic voltammogram of using electrolyte that 0.4 M Mg(TFSI)₂/G2

図3 に各種添加剤 (LiBH₄, LiNO₃, LiPF₆) を 0.4 M Mg(TFSI)₂/G2 電解液に対して、0.3 M 添加した電解液を用いた CV 測定結果を示す。CV 測定結果より、LiBH₄ を添加した電解液では、マグネシウムの溶解・析出に由来する大きな酸化還元電流値が得られることを確認した。更に、マグネシウムの溶解・析出時における過電圧がおよそ 0.3 V であり、電解液に LiBH₄ を添加する前と比較して大きく減少していることも確認された。一方、LiNO₃ と LiPF₆ をそれぞれ添加した電解液では、マグネシウムの溶解・析出に由来する酸化還元電流値は得られなかった。これは、電解液中の Mg-TFSI⁺ における TFSI⁻ アニオンが BH₄⁻ アニオン置き換わることで電気化学的に活性になるためであると考えられる³⁾。

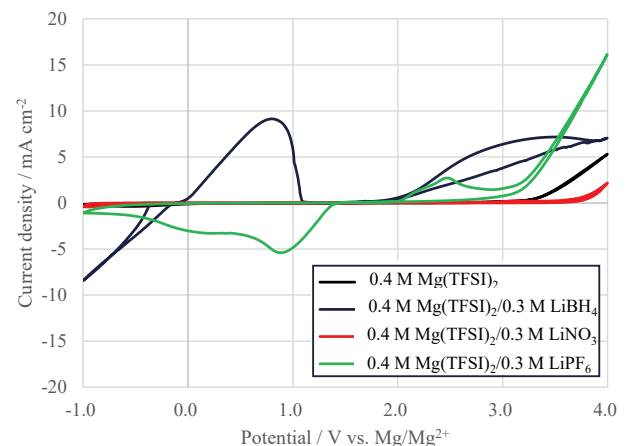


図3 各添加剤を用いた CV 測定結果
Fig.3 Cyclic voltammetry of using electrolyte with each additive

マグネシウム二次電池用電解液及び金属負極の研究

図4にLiBH₄の添加量を変更した電解液を用いた場合における対称セルを用いた定電流試験結果の比較を示す。LiBH₄の添加量が0.3Mのとき500サイクル後におけるマグネシウムの溶解・析出時における過電圧が最も小さいことが確認できた。一方で、LiBH₄の添加量が0.2M及び0.4Mの場合、0.3Mのときと比較して、過電圧が大きくなっていることを確認した。これは、添加量が増えることによって電解液中におけるLiBH₄濃度が上がり、マグネシウムの溶解析出反応の活性度が下がってしまい、また添加量が減るとTFSIアニオンがBH₄⁻アニオンに置換される置換量が減るためマグネシウムの溶解析出反応の活性度が下がってしまうためであると考えられる。そのため、LiBH₄の添加量は0.3Mが最適であることが確認された。

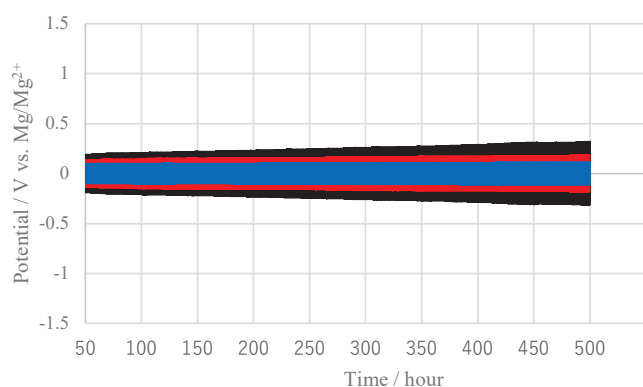


図4 対称セルを用いた定電流試験結果
Fig.4 Symmetrical cell cycle performance

図5に対称セルにて100サイクル定電流試験後の電極の表面状態を走査型電子顕微鏡(SEM)にて観察を行った結果を示す。LiBH₄を添加した電解液は、電析したマグネシウムが凝集することなく均一に分布していることが確認された。以上の結果からも、マグネシウムの溶解析出反応の活性度が改善されたことを確認した。

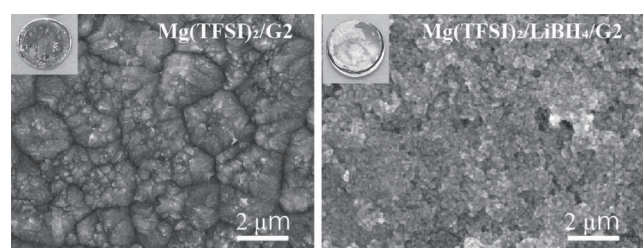


図5 100サイクル後の電極のSEM像
Fig.5 SEM images of electrode after 100 cycles

図6に対称セルにて100サイクル定電流試験後の電極のX線回折測定による結晶構造解析の結果を示す。X線回折図形より、100サイクル充放電後の電極の回折ピークはマグネシウム金属由来であることを確認した。また、添加剤成分であるリチウム由来の回折ピークは確認されなかった。以上の結果から、析出される金属はマグネシウムであり、添加剤にLiBH₄を添加しても問題ない(添加剤に含まれるLiは金属Liとして析出しない)結果であり、今回作製した電解液においてマグネシウムが可逆的に溶解析出反応を示しマグネシウムがキャリアイオンとして作用していることを示唆する結果が得られた。

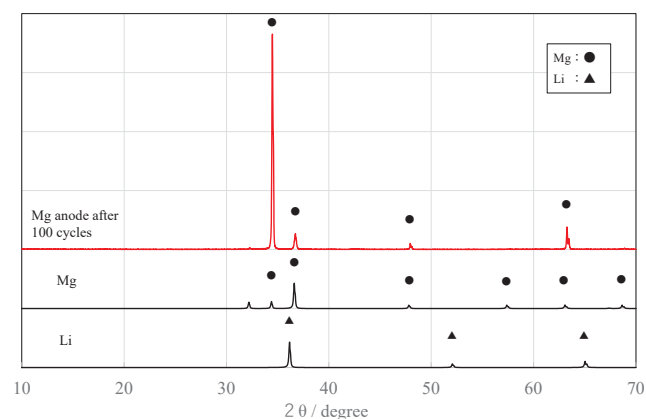


図6 100サイクル後の電極のX線回折図形
Fig.6 XRD pattern of electrode after 100 cycles

3. 負極の検討

3.1. 実験方法

負極の評価には、ラミネートフィルムを外装体に用いた対称セルを用いた定電流充電時によるサイクル試験を実施した。

対称セルを用いた定電流試験について。評価セルには、ラミネートセル(図7)を用いた。評価セルの構成に関しては、電極:AZ31、セパレータ:PEセパレータ、電解液:0.4M Mg(TFSI)₂/G2 + LiBH₄、測定時温度:25℃、走査時間:1h、加圧条件:3.5N/m²で評価を実施した。また、電流密度に関しては、サイクル試験では電流密度を1.0mA/cm²とし、サイクル試験前に活性化工程としてそれぞれ1.0, 5.0mA/cm²で10サイクル充放電を行った。



図7 ラミネートセル外観
Fig.7 Laminated cell for test

3.2. 結果

図8に活性化工程として電流密度をそれぞれ1.0, 5.0 mA/cm²で10サイクル充放電を行った後に電流密度を1.0 mA/cm²で50サイクル試験を行った結果を示す。

図8に示すように、電流密度を5.0 mA/cm²で活性化を行ったラミネートセルでは、電流密度を1.0 mA/cm²で活性化を行ったラミネートセルと比較して50サイクル後の過電圧がおよそ0.2 Vほど大きく減少していることが確認できた。以上の結果より、高電流密度(5.0 mA/cm²)で活性化工程を行うことによってマグネシウムの溶解・析出活性が高いマグネシウム金属負極を得ることが確認できた。

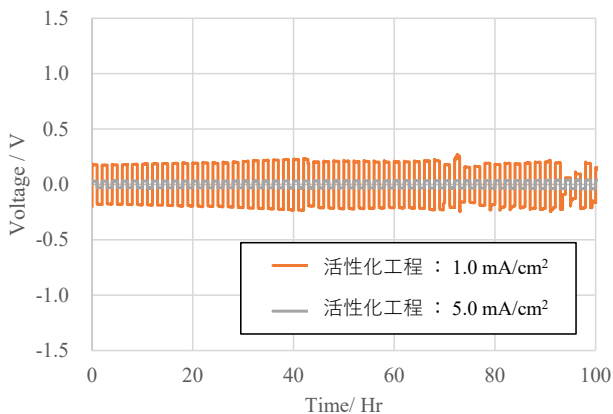


図8 対称セルを用いた定電流試験結果
Fig.8 Symmetrical cell cycle performance

図9に活性化工程を行った後にラミネートセルを解体後及び活性化工程を行っていない電極のX線回折測定による結晶構造解析の結果を示す。X線回折図形より、1.0

mA/cm²で活性化工程を行った電極及び活性化工程を行っていない電極では、(110)面配向に由来するピークは確認されなかったが、5.0 mA/cm²で活性化工程を行った電極では、(110)面配向に由来するピークが確認された。マグネシウムの結晶構造は六方最密充填構造であり、電極表面部の底面部である(002)面配向は熱力学的に安定な面である。ゆえに、マグネシウム金属は電気化学的に不活性であるといえる。そこで、高電流密度(5.0 mA/cm²)で活性化工程を行うことによって、電析するマグネシウムの配向面は熱力学的に不安定な面である側面部(110)面に多く配向される^{4) 5)}。そのため、高電流密度(5.0 mA/cm²)で活性化工程を行うことによって、マグネシウム金属負極は電気化学的に活性な材料となることが可能となることが確認された。

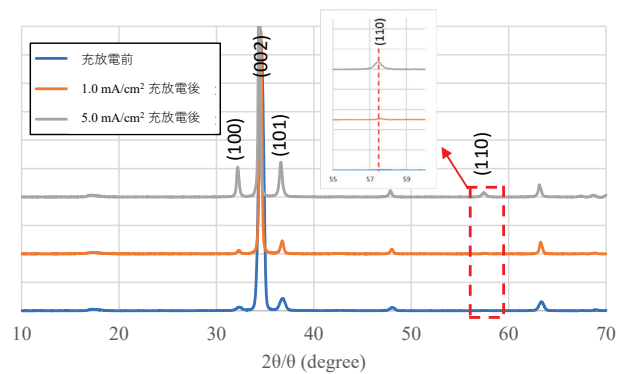


図9 活性化工程後の電極のX線回折図形
Fig.9 XRD pattern of electrode after aging process

図10に活性化工程を行った後にセルを解体後の電極の表面状態を走査型電子顕微鏡(SEM)にて観察を行った結果を示す。各SEM像より、低電流密度(1.0 mA/cm²)で活性化工程を行った場合は、粒径の大きい一次粒子としてマグネシウムが電析していることを確認した。一方で、高電流密度(5.0 mA/cm²)で活性化工程を行った場合、粒径の小さな二次粒子としてマグネシウムが電析していることを確認した。これらの現象が生じる要因は次のように考えている。まず、電流密度が低い場合、イオン放電によって新しく結晶核が生成する速度より、すでに存在する結晶核の成長速度の方が速くなるため電析するマグネシウムは粒径の大きな一次粒子となる。反対に電流密度が高い場合は律速が逆転するため、電析するマグネシウムは粒径の小さな二次粒子となると考えられる⁶⁾。

マグネシウム二次電池用電解液及び金属負極の研究

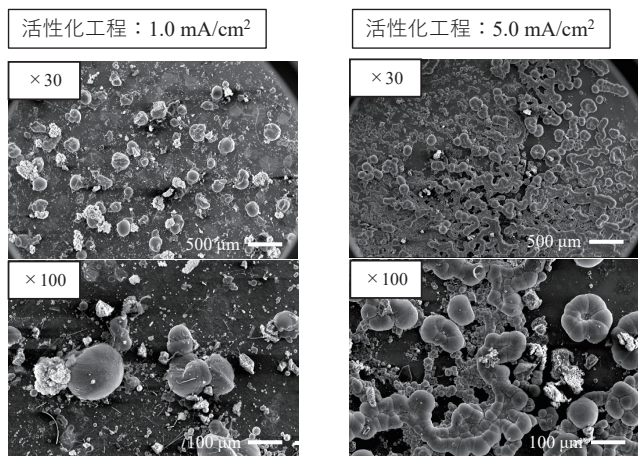


図10 活性化工程後の電極 (AZ31) の SEM 像
Fig.10 SEM images of electrode after aging process

図11に活性化工程時における電流密度の違いによるマグネシウムの析出形態のモデル図を示す。図11より、低電流密度 (1.0 mA/cm^2) で活性化工程を行った場合は、前述で示したように大粒径の一次粒子として電析する。そのため、電析したマグネシウム自体の比表面積は小さくなる。更に、電析したマグネシウムには電気化学的に不活性な面である (002) 面が多く配向しているためマグネシウムの溶解析出活性は低くなる。一方で、高電流密度 (5.0 mA/cm^2) で活性化工程を行った場合、粒径の小さな二次粒子としてマグネシウムが電析する。そのため、一次粒子が多面的に析出し電析したマグネシウム自体の比表面積は大きくなる。更に、電析したマグネシウムには電気化学的に活性な面である (110) 面が多く配向しているためマグネシウムの溶解析出活性は高くなる。以上の結果から、マグネシウム金属負極において、高電流密度 (5.0 mA/cm^2) で活性化工程を行うことでマグネシウムの溶解析出活性が高いマグネシウム金属負極を得ることを確認した。

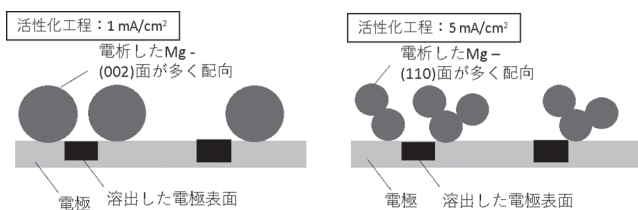


図11 電析するマグネシウムの析出形態モデル
Fig.11 Schematic diagram of magnesium electrodeposition

4. まとめ

マグネシウム二次電池用電解液への添加剤の検討並びにマグネシウム金属負極の電極表面制御の検討を実施した。

電解液への添加剤検討では、添加剤に LiBH_4 を加えることでマグネシウムの溶解析出活性が向上することを確認した。更に、 LiBH_4 の添加量を電解液に対して 0.3 M 添加し、最適化を行うことでよりマグネシウムの溶解析出活性が向上したことを確認した。

マグネシウム金属負極の電極表面制御の検討では、高電流密度での活性化検討を実施することで、マグネシウムの溶解析出活性が高いマグネシウム金属負極を得ることを確認した。

参考文献

- 1) Y. Nakayama, Y. Kudo, H. Oki, K. Yamamoto, Y. Kitajima, K. Noda: J. Electrochem. Soc., 155, A754-A759 (2008)
- 2) K. Shimokawa, H. Matsumoto, T. Ichitubo: J Phys Chem 2018, 9, 16, 4732-4737
- 3) Aaron M. Melemed, Dhyllan A. Siba, Betar M. Gallant. J Phys Chem C Nanomater Interfaces. 2022 january 20; 126(2):892-902
- 4) Matsui, M. J Power Sourcese 2011, 196, 7048-7055
- 5) C. Ling, D. Banerjee, M. Matsui, Electrochim. Acta 2012, 76, 270-274.
- 6) J. M. west, 電析と腐食, 95-98 (1968)

ドローン用バッテリーに 求められる性能・安全性について

Recent technical and safety requirements of battery for drone

1. はじめに

ドローンによる空撮画像は、すでに日常的にみられるようになり、産業用途でも建設測量や農薬散布で普及が進んでいる。さらに、政府主導¹⁾による規制緩和、技術開発促進により、いわゆるレベル4自動飛行が解禁され、物流分野でも普及が期待されている。一方で、ドローンの墜落事故や墜落による火災の発生など、安全性の向上も急務である。

本報告では、ドローン用バッテリーについて、その性能と安全性について解説する。

2. ドローン用バッテリーの性能

1) ドローンの用途と要求性能

既報²⁾で述べているように、ドローン用バッテリーには高いエネルギー密度と高い出力の両立が必要なため、専用のリチウムイオン二次電池が使われている(リポバッテリーと呼ばれることが多い)。近年、産業用途の拡大に対応し、機能を特化した機体の開発が進みバッテリーへの要求も多様化している。表1に代表的なドローンでのバッテリー要求性能の一例を示す。

表1 ドローンの種類とバッテリー要求性能
Table.1 Various drone battery required performance.

機体分類	電池出力	その他
汎用(点検等)	中(3~5C)	
長距離物流	低(1~2C)	レベル4
重量物運搬(短距離)	高(10~20C)	容量大
固定翼(VTOL等)	短時間高出力	組合せ有
ハイブリッド	高入出力	温度制御

2) ドローンの安全性

2022年12月から機体認証および操縦ライセンス制度が発足³⁾、レベル4と呼ばれる「有人地帯で第三者上空を目視外で自動飛行」を行うには高い安全性・信頼性が求められ、第一種の機体認証が必要となった。現在の安全基準

では、部品個々の認証基準は定められず、機体メーカーにバッテリーを含めて機体トータルでの安全性の確保が要求されている(航空機ではバッテリーの基準が存在する)。このためバッテリーの持つリスクや安全対策について、機体メーカーも把握する必要がある。

3. バッテリーの安全性

1) リチウムイオン電池の持つリスク

リチウムイオン電池は、電解液として危険物(危険物第四類第2石油類)を使用しており、発熱反応が連鎖する熱暴走により火災事故を引き起こしやすい。初期の携帯電話やノート型PCでの事故を受け、日本が中心となって安全対策が検討され、業界のガイドライン(JEITA指針⁴⁾)や法令(電気用品安全法)、国際的な安全規格(IEC等)が発行された。これにより、携帯電話やPCでの事故は減少しているが、近年でも海外製モバイルバッテリーでの事故が起きている⁵⁾。

2) ドローンにおけるバッテリーに関する事故例

上記の安全対策は、保護回路などが必要になるが、ドローン用として市販されているバッテリーの中には、コストアップや重量増加になるため保護回路やケースがなく安全性が低いものがある。国土交通省が公表している事故事例⁶⁾の中にバッテリーが関連しているものが多数見受けられる。事故事例の一部を表2に示す。

表2 ドローンのバッテリー関連事故事例⁶⁾
Table.2 Examples of drone accidents.

発生年月	場所	事故内容または想定原因
2019/1	熊野市	突如バッテリー残量が低下し墜落
2019/2	高砂市	バッテリー取付不十分で墜落後発火
2019/7	南秋田郡	飛行中バッテリーが外れ墜落
2021/1	伊勢湾	急激にバッテリー残量が低下し墜落
2021/1	輪島市	急激にバッテリー残量が低下し墜落
2021/8	伊東市	バッテリーの取付不十分で墜落

ドローン用バッテリーに求められる性能・安全性について

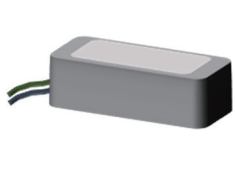

3)バッテリーにおける安全対策

バッテリーでの安全対策の一例を図に示す。過充電や短絡から保護する回路を備え、電池残量を機体に通信する機能を持ち、堅牢なケースに入れて安全性を高めている。

参考文献

- 1) 首相官邸ホームページ：空の産業革命に向けたロードマップ 2022：
https://www.kantei.go.jp/jp/singi/kogatamujinki/kanminkyougi_dai18/siryou4.pdf
- 2) 「産業用ドローン向け電池システムの製品化」FB テクニカルニュース No.77 (2021.12)
- 3) 国土交通省 無人航空機レベル 4 飛行ポータルサイト
<https://www.mlit.go.jp/koku/level4/>
- 4) 「ノート型 PC およびタブレットにおける、リチウムイオン蓄電池の安全利用に関する手引書」電子情報技術産業協会 (2021.2)
- 5) 「5年で2倍以上に！リチウムイオンバッテリー搭載製品の事故」独立行政法人製品評価技術基盤機構
<https://www.nite.go.jp/jiko/chuikanki/press/2018fy/prs190124.html>
- 6) 国土交通省 HP：平成 31 年度 無人航空機に係る事故トラブル等の一覧 他
<https://www.mlit.go.jp/common/001292055.pdf>
- 7) 「リチウムイオン電池関連製品の製造と安全性」独立行政法人製品評価技術基盤機構
<https://www.nite.go.jp/data/000101539.pdf>

表 3 バッテリーでの安全対策
Table.3 Safety features in drone batteries.

項目	安価なバッテリー	安全対策したバッテリー
形態		
保護機能	保護なし	保護回路あり
構造	ケース無し	ハードケース
コネクタ	ワイヤーコネクタ	ケース一体型コネクタ
充電器	汎用マルチ充電器	専用充電器
コスト	安い	高い
安全性	低い	高い
その他機能	なし	残量計、通信
充電時	目を離せない	監視不要

また当社では、NITE が指摘⁷⁾するようにドローン機体とバッテリーの技術的なすり合わせを必ず行っている。一例としては、ロック付きアタッチメントによる取付を推奨している。

4)さらなる安全性の追求

ドローンの自動飛行のためには、バッテリー単体の安全性だけでなく、例えば電力不足での墜落を防ぐために①電池残量の正確な把握 ②電池劣化度の把握 ③電池温度の把握（最大出力の把握） などが必要と考えられ、ドローンメーカーや関係者と協議を進めていきたいと考えている。

二輪車用 FTZ8V 形制御弁式鉛蓄電池 スズキ株式会社様に採用

Supply type FTZ8V Valve Regulated Lead Acid Battery for SUZUKI MOTOR CORPORATION.

この度、スズキ株式会社様の二輪車 BURGMAN STREET 125EX 向けに FTZ8V 形制御弁式鉛蓄電池が採用されました。

本製品は当社の技術を用いてアイドリングストップ車両用鉛蓄電池として開発した製品です。 当社の関連会社であるタイのサイアム・フルカワ社 (Siam Furukawa Co., Ltd.) で生産し、日本のスズキ株式会社様に納入しております。

本製品の特徴として正/負極板、セパレーター、電解液の最適化などにより、始動性能、充電受入性能の向上を達成しており、アイドリングストップに対応した設計となっております。

また、本製品は液入り充済みタイプで、工場出荷時に注液、充電されており、車両搭載後、すぐにエンジン始動が可能な状態で、お客様で電解液を注液する手間を省いた鉛蓄電池です。

以下に電池仕様及び外観をご紹介致します。



サイアム・フルカワ製 FTZ8V
図1 電池外観

表1 電池仕様
Table.1 Specification of Battery

型式	FTZ8V 形制御弁式鉛蓄電池	
定格 10 時間率容量	7 Ah	
CCA 値	120 CCA	
外観寸法	長さ	113 mm
	幅	70 mm
	高さ	130 mm

ECHNO[エクノ]IS HighGrade シリーズ スタンプフォーム（略称：SF）製法による 打ち抜き格子体を採用

Adoption of Punched Grid for the ECHNO IS HighGrade Series

この度、2022年11月にアイドリングストップ車用バッテリー ECHNO[エクノ]IS をモデルチェンジし、当社の最新技術であるスタンプフォーム（略称：SF）製法による打ち抜き格子体を採用（K-42、N-65、T-115を除く）した ECHNO[エクノ]IS HighGrade を発売しました。

SF 製法は、圧延した鉛合金シートを打ち抜いて格子体の成形を行うため、従来の鋳造製法やエキスパンド製法と比較して、格子体デザインの自由度が高い特徴を有しています。

この特徴を活かし、当社の鋳造製法であるブックモールド（BM）製法と連続鋳造製法の2つの設計コンセプトを組み合わせた格子体の設計思想「パワーグリッドアーキテクチャー」を採用しました。これにより、優れた電位特性と機械的強度を両立した格子体デザインを実現し、従来の ECHNO[エクノ]IS よりも始動性能及び容量特性を向上させ、更に耐久性も向上させました。

1. 製品外観



M-44/B20L 電池外観

2. 製品の主な特長

パワーグリッドアーキテクチャーを採用した打ち抜き格子体デザインを実現し、アイドリングストップ車の厳しい電池の使われ方に対応しました。

①容量特性及び始動性能の向上

- 格子体内部の格子配置を最適化することにより、電位特性を向上させ、活物質の電気化学反応で生じた電気を効率良く集電できるようにして、放電容量やエンジン始動時の大電流放電における電圧特性を向上させました。

②厳しいバッテリー使用環境に対応する高い耐久性

- 格子体の上下左右に有する枠格子体により、極板の機械的強度を向上させ、高温時の腐食に伴う格子体の伸び（グロース）による短絡や、活物質の脱落による放電容量低下の抑制に繋がりました。

3. ラインナップ

- 7機種 7タイプ

バッテリー型式	電圧 (V)	20 時間率容量 (Ah)	液入質量 (kg)
K-42/B19	12	33	10.0
M-44/B20		35	11.0
N-60/B24		42	13.0
N-65/B24		50	14.0
Q-90/D23		61	17.0
S-95/D26		64	19.0
T-115/D31		75	24.0

アイドリングストップ車用バッテリー ECHNO [エクノ] IS UltraBattery シリーズの リニューアル

Renewal of the "ECHNO IS UltraBattery" battery
for START & STOP vehicles.

この度、アフターマーケット向けアイドリングストップ車用バッテリー ECHNO[エクノ]IS UltraBattery シリーズを 2022 年 12 月リニューアル発売しました。

アイドリングストップ車用バッテリーは、2014 年度から取り替え需要が始まり、2022 年度には国内の総需要に対して約 35%を占めており、2023 年度も微増傾向にあります。近年、国内外において EN タイプバッテリーの需要が高まってきましたが、アイドリングストップ車用バッテリーの需要も暫く続くと見込んでおります。

近年、原材料価格や輸送費の高騰などを原因とした物価上昇が続いている中、「高くても良い物を」「少しでも長く使いたい」といったニーズにもびったりな、長寿命性能の ECHNO[エクノ]IS UltraBattery をリニューアルいたしましたのでご紹介いたします。

1. 商品名

■ ECHNO[エクノ] IS UltraBattery(5 機種 10 タイプ)
K-42/B19L(K-42R/B19R), M-42/B19L(M-42R/B19R),
N-55/B24L(N-55R/B24R), Q-85/D23L(Q-85R/D23R),
S-95/D26L(S-96R/D26R)

2. 商品特長

- アイドリングストップ車に重要な性能である、寿命性能・充電回復性能に優れたバッテリー
 - 長寿命シリーズ
 - 国内メーカー最長補償 36 か月または 6 万 km^{*1}
- ※1…2023 年 9 月現在 IS 車で使用した場合
(通常車・充電制御車に使用した場合は 36 か月または 10 万 km)
- 世界初キャパシタ機能採用^{*2}
- ※2…特許取得済み(日本国特許第 5315256 号他)
- 負極のキャパシタ材料をリニューアルし、導電率が 1.6 倍向上

3. 外観 (パッケージ)

ECHNO[エクノ]シリーズは、三角形でデザインされる矢印の連なりで、新たな時代へと突き進む「推進力」を表現していました。このリニューアルでは三角形のイメージを踏襲し、その「推進力」によって到達した「技術」「未来」「宇宙」をモチーフとしてデザインしました。



ECHNO[エクノ] IS UltraBattery

バイポーラ型鉛蓄電池の性能確認試験を開始

Started performance verification tests for Bipolar Storage Lead-Acid Battery

当社は、2023年4月より株式会社関電工様、古河電気工業株式会社様と協力し、バイポーラ型鉛蓄電池の性能確認試験（注）を開始しました。国内においては、2050年のカーボンニュートラル達成に向け、再生可能エネルギーの活用や蓄電システムの導入が加速しております。

当社は、「環境配慮型製品の提供」を重要な取り組みと位置づけ、再生可能エネルギーと組み合わせる蓄電池の開発を通じ、持続可能な社会の実現を目指しています。バイポーラ型鉛蓄電池の特性は、低コスト・安全性・省スペース性・リサイクル性を備えており、電力貯蔵用蓄電池として社会実装の推進を目指して、株式会社関電工と共同で性能確認試験の取り組みを実施しています。

- ・試験場所：株式会社関電工技術研究所
 - ・試験日程：2023年4月から2年間を予定
- （注）性能確認試験とは、システム設計、機器の設置・工事、システム運転、結果の共有等の一連の取り組み全体を指します。

バイポーラ型鉛蓄電池の特徴

本蓄電池は、以下の特性を兼ね備えた長周期用途の電力貯蔵用鉛蓄電池です。

- ① **安全性：**
消防法上の危険物に該当しない不燃性の電解液を用いているため、安全な使用に寄与します。
- ② **省スペース性：**
バイポーラ型の電極構造により従来の鉛蓄電池に対し小型・軽量で、消防法の制約が少ないためスペース効率よく電池を配置することができます。
- ③ **保守・メンテナンス性：**
従来の鉛蓄電池と同様の良好な保守メンテナンス性を備えています。
- ④ **トータルコスト：**
バイポーラ型の電極構造の採用により部品点数を抑えられ、空調等、温度管理設備も簡略化が可能なため、電力貯蔵用リチウムイオン蓄電池との比較においてトータルコストを抑えられます。

- ⑤ **リサイクル性：**
従来の鉛蓄電池と同様に高いリサイクル性が見込めます。



図 バイポーラ型鉛蓄電池の写真

項目	仕様
電池サイズ	H300×W300×D300
電池容量	50Ah
公称電圧	48V
期待寿命	4500 サイクル (15 年)

(戦略企画本部 戦略企画部)

小型月着陸実証機「SLIM」 打ち上げ成功！

The Small Lunar lander "SLIM" was successfully launched

1. はじめに

2023年9月7日、宇宙航空研究開発機構 宇宙科学研究所の小型月着陸実証機 SLIM が種子島宇宙センターより、H-II A ロケット 47号機により打ち上げられました。SLIM は宇宙航空研究開発機構 (JAXA) にて開発された小型探査機であり、この探査機で、重力天体の目標地点へ100 mオーダーの精度でピンポイント着陸する技術を実証する計画です。この SLIM には、当社が開発したステンレスラミネート型リチウムイオン二次電池が搭載されています。

2. 電池の概要

この電池は、外装体として基材にステンレスを使用したラミネートフィルムを採用することで、従来の宇宙用リチウムイオン二次電池と比べ大幅な小型軽量化を図りつつ、宇宙空間での運用に耐えうる真空耐性を両立しており、SLIM の目標の1つである電池を含めた電源システムの軽量化に貢献しております。

SLIM にはこのステンレスラミネート型リチウムイオン二次電池が8個、直列に接続した形で搭載されています。



図1 ステンレスラミネート型リチウムイオン二次電池

3. ミッションにおける位置づけ

当社の電池は、SLIM のミッションにおいて、主に下記の役割を果たします。

- ① 打ち上げシーケンス中の電力供給
- ② 地球周回における日陰中の電力供給
- ③ 月周回における日陰中の電力供給
- ④ 着陸シーケンス中の電力供給

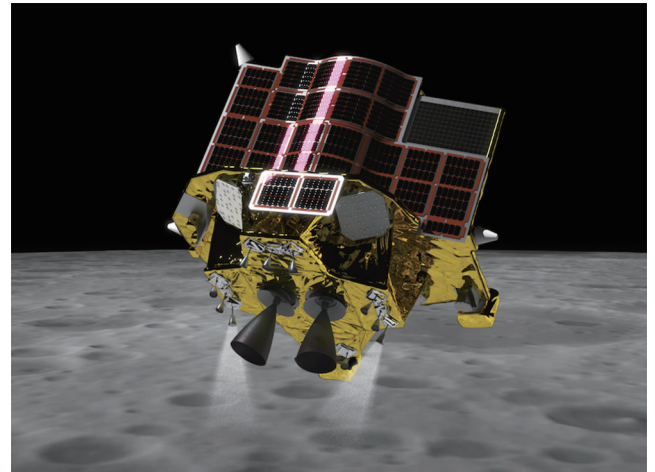


図2 SLIM 月面着陸 イメージ ©JAXA

特に着陸シーケンスでは、メインエンジンの逆噴射や動力降下フェーズなどを実施する約20分の間、全ての電力を電池より供給する計画であり、着陸完了時には電池の容量をほぼ全て使い切る無駄のない設計となっております。

4. 今後のスケジュール

SLIM は約3か月かけて月周回軌道へ向かい、2024年1～2月頃に月着陸降下を実施する計画です。この間、SLIM に搭載されたステンレスラミネート型リチウムイオン二次電池は、ミッションの成功を影で支えます。

ドローン用電池販促ツールと展示会での活用

The promotional tools about the battery for drone

当社の「ドローン用インテリジェントリチウムイオン二次電池パック」は国産電池としての信頼性が強みであり、状態監視機能および通信機能（インテリジェント機能）を備えることで、安全・安心／取扱いが容易／高出力という特長を兼ね備えています。

1. 電池の信頼性に対する当社の取り組み

国土交通省の調査結果ではバッテリーの不具合が原因と考えられる墜落事故が複数発生していること¹⁾、さらに今年の6月に開催されたJapan Drone 2023に出展を行った際に、ブースに足を運んで頂いたお客様から現在使用しているドローン用電池に対して信頼性への不安があり、電池がインテリジェント機能を持つことで信頼性が向上するのか、という問い合わせを多く頂いたことから、今後のドローン用電池は信頼性がより求められることになると考えています。

当社のドローン電池には信頼性を向上させるためにインテリジェント機能を持たせてあり、この機能は過充電などのリスクから電池を保護することに加え、電池残量を通信機能によって「見える化」することで、容量切れでの墜落リスクを低減しています。

2. 信頼性を「見える化」した新販促ツール

当社がかねてからインテリジェント機能の必要性を説明していますが、より理解を深めて頂けるように今回のJapan Drone 2023から電池パックと通信をすることが出来るタブレット端末を用意しました。

本ツールでは電池の保守用のデモ画面と飛行中のデモ画面を用意し、インテリジェント機能を場面に合わせて有効に活用する方法を「見える化」することで、より具体的に提案することができるようになりました。

実際にお客様からは電池の運用イメージが膨らんだという好評の声を頂いています。



写真1 ドローン用インテリジェントリチウムイオン二次電池パックと新販促ツール

当社では今後もより安全で信頼性の高い国産電池を製造・販売していき、発展するドローン業界並びに持続可能な社会形成に貢献していく所存です。

参考文献

- 1) 令和3年度 無人航空機に係る事故トラブル等の一覧（国土交通省に報告のあったもの）
<https://www.mlit.go.jp/common/001408112.pdf>

フィリピン市場向けプライベートブランド RAIDEN (ライデン) シリーズの発売

Release of private brand (RAIDEN series) for Philippine market.

フィリピン市場向けプライベートブランドの RAIDEN (ライデン) シリーズを 2023 年 2 月より出荷開始しました。

フィリピンでは、人口増加に伴い車両の登録台数も年々増えており、バッテリーの需要も急激に増えています。また、アイドリングストップ車や HV 車などの環境対応車も増えており、このような市場の変化にマッチする商品の投入も可能と考えております。この拡大するアジアのバッテリー市場、特にフィリピンにおいて、現地代理店とタイアップして販売拡大を目指していきます。

1. 商品名

■ RAIDEN TOUGH シリーズ (4 機種)

46B19L, 70B24L(S), 85D26L, 125D31L

■ RAIDEN HIGH-GRADE シリーズ (9 機種)

42B19R, 42B19L, 70B24R, 70B24L, 70B24L(S), 85D26R, 85D26L, 115D31R, 115D31L

■ RAIDEN STANDARD シリーズ (6 機種)

34B19L, 55B24L, 55B24L(S), 75D23L, 55D26L, 90D31L

2. 商品特長

- 格子体に高耐食性合金を採用し、フィリピン市場特有の高温環境においても極板の劣化を抑制し、寿命性能を向上
- 市場のあらゆるニーズに応えるため、グレードの異なる 3 シリーズをラインアップ
- フィリピン市場で評価の高い日本製でアピール

3. 外観 (パッケージ)



RAIDEN TOUGH シリーズ



RAIDEN HIGH-GRADE シリーズ



RAIDEN STANDARD シリーズ

非常用自家発電装置エンジン始動用制御弁式鉛蓄電池 “ FG40-12型 ”

Valve Regulated Lead-Acid Battery “FG40-12”
for starting the engine of an emergency private generator

1. 背景

東日本大震災後、非常用自家発電装置のエンジン始動用に最適な鉛蓄電池が求められています。更に近年、小型化へのシフトが加速したことから、既に製品化したFG45-12型に加えて、FG40-12型を製品化しましたので、その概要を紹介します。

2. 諸元

型式		FG40-12	FG45-12
公称電圧(V)		12	12
10時間率定格容量(25℃)		40Ah	45Ah
外形寸法 (mm)	高さ	175	213
	長さ	197	235
	幅	165	128
質量(約kg)		16	17

3. 特長

- 自家発電エンジン始動用に最適な設計
- ナットインサート方式で放電性能向上
- 期待寿命：5～6年(周囲温度25℃)
- 消防認定取得済み

型式認定番号：21C1222



FG40-12 型外観

4. 電池特性

- エンジン始動性能

図1にエンジン始動性能を示します。

日本内燃力発電設備協会規格(NEGA規格)におけるエンジン始動性能を満足することを確認しました。

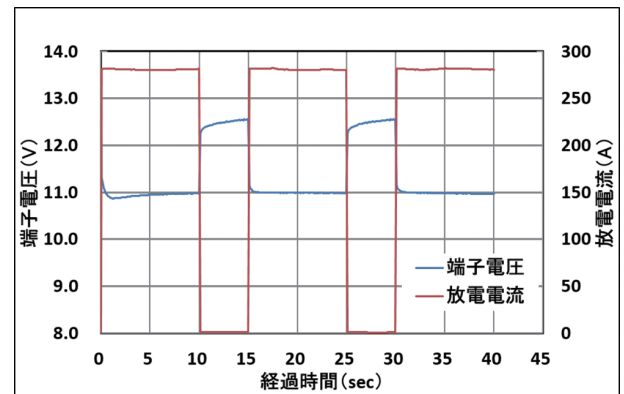


図1：FG40-12 エンジン始動性能

放電電流：280A、最低許容電圧：9V(1.5V/セル)

10秒放電-5秒休止を3回繰り返す。※

※日本内燃力発電設備協会規格

NEGA C 311 防災用自家発電装置技術基準

- 25℃における放電時間と最大放電電流

表1に25℃における放電時間と最大放電電流の関係を示します。

自家発電装置エンジン始動用に適した設計により、表1の放電時間と最大放電電流を可能にしました。

表1：FG40-12 最大放電電流

放電時間	放電電流(A)
連続	400
1分以内	900
30秒以内	1200
5秒以内	1800
1秒以内	2300

(産業機器生産統括部 産業機器技術部)

海外市場向け鉄道車両用アルカリ蓄電池 「2M120C/2M130C 形」のご紹介

New Alkaline Storage Battery “2M120C/2M130C Type”
for Rolling Stock for overseas markets

海外市場向け鉄道車両用アルカリ蓄電池として「2M120C/2M130C 形」蓄電池を商品化したのでご紹介いたします。

これまでのモノブロック電池のラインナップは 105Ah が最大容量でしたが、今回開発した製品では 120 ～ 130Ah の容量に対応可能となりました。

また、既存のモノブロック電池は 6 ～ 9 セルモノブロックでしたが、今回開発した製品は 2 セルモノブロックのため配列自由度が上がり、より柔軟に配列を検討することが可能となりました。

極板は実績のある現行品を使用するため、過去に取得済みのアルカリ蓄電池の国際規格 “IEC 60623” の認証にも対応しています。

1. 特長

- ① 高容量対応
海外市場にて需要の多い 120 ～ 130Ah の容量帯に対応しています。
- ② 配列自由度の向上
2 セルモノブロックのため、配列の組み合わせ自由度が向上しています。
- ③ IEC 認証取得
アルカリ蓄電池の国際規格 IEC 60623 の認証を取得しています。

2. 主な仕様

蓄電池形式	2M120C	2M130C
蓄電池容量 (Ah/5HR)	120	130
公称電圧 (V)	2.4	
寸法 (約 mm)	総高	306
	幅	104
	長さ	170

3. 外観



蓄電池外観

FB 古河電池株式会社

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

本社・支店

本社	〒240-0006	神奈川県横浜市保土ヶ谷区星川二丁目4番1号(星川SFビル)	TEL.045-336-5034
東京事務所	〒141-0021	東京都品川区上大崎4-5-37(本多電機ビル3F)	TEL.03-3492-2971
東北支社	〒980-0803	宮城県仙台市青葉区国分町3-6-1(仙台パークビル8F)	TEL.022-224-1231
東北支社 北海道支店	〒003-0021	北海道札幌市白石区栄通14-1-20	TEL.011-855-3061
中部支社	〒450-6643	愛知県名古屋市中村区名駅1-1-3(JRゲートタワー43F)	TEL.052-414-4626
中部支社 北陸支店	〒921-8171	石川県金沢市富樫2-2-12(STビル2F)	TEL.076-281-6651
関西支社	〒541-0048	大阪府大阪市中央区瓦町4-2-14(京阪神瓦町ビル9F)	TEL.06-7634-7551
関西支社 四国支店	〒760-0023	香川県高松市寿町1-1-12(パシフィックシティ高松5F)	TEL.087-811-5980
九州支社	〒810-0004	福岡県福岡市中央区渡辺通1-1-1(サンセルコビル7F)	TEL.092-762-8050
九州支社 中国支店	〒730-0051	広島県広島市中区大手町2-11-2(グランドビル大手町8F)	TEL.082-240-8001

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
富山工場	〒939-2376	富山県富山市八尾町福島5-88	TEL.076-455-3411

