ISSN 1345-8426

FB テクニカルニュース

2017.11
No. 73

古河電池株式会社

FBテクニカルニュース　No.73号

2017年（平成29年）11月発行
発　行　所　古河電池株式会社
横浜市保土ケ谷区星川二丁目4番1号

編　　集　FBテクニカルニュース編集委員会
編集委員長　山本 敏郎
編 集 委 員　加納 哲也、齋田 耕作、柴田 智史、長屋 大地、新妻 滋、
村上 新一、秋山 浩範、岩田 正範、宅見 理

非売品（無断転載を禁じます）

＊お問い合わせは、企画部（☎045-336-5078）までお願い致します。

FB テクニカルニュース No.73 2017.11

目　次

巻頭言

挑戦者として存在感のある会社を目指して　小野 眞一 1

総説

自動車用鉛蓄電池の技術動向　古川 淳 2

報文

鉛蓄電池正極における利用率と耐久性の向上
松下 雅、川口 祐太朗、佐藤 篤志、荻野 由涼、萬ヶ原 徹、古川 淳 8

MnO_2 添加正極を用いたリチウム金属電池の電気化学特性
根本 美優、久保田 昌明、阿部 英俊、今澤 計博、金村 聖志 13

リン酸マンガン鉄リチウムのリチウムイオン二次電池用正極特性
今 聖子、根本 美優、中畠 凌、山下 弘樹、大神 剛章、阿部 英俊、金村 聖志 20

鉄道地上設備用制御弁式鉛蓄電池FCR 形の開発　北山 智久、三浦 優 26

技術解説

先端電池の技術動向　前吉 雄太、阿部 英俊 30

トピックス

UltraBattery とFCR 形蓄電池を用いた多並列型蓄電システムの構築 33

国際鉄道展示会の内容紹介 34

次世代リチウムイオン電池開発会社（株）ABRI を設立 35

MgBOX のグリーン購入法適用とするまでの取り組み 36

サイクルユース用制御弁式鉛蓄電池向けBMU 37

新商品紹介

ECHNO［エクノ］IS UltraBattery シリーズに「K- 42 /B 19 L・K- 42 R/B 19 R」追加..... 38

独立型LIB 電源ユニット 39

地点検知インターフェイス装置 40

補修市場向けトヨタ車専用EN 規格375 LN 2 形バッテリーの紹介 41

FB
Technical News No.73 2017. 11

Contents

Opening Remarks

Shinichi Ono.....1

Introduction

Trends of lead-acid battery technology for automotive applications Jun Furukawa.....2

Technical Papers

Improvement of utilization and durability for Lead Acid Battery positive electrode
Masashi Matsushita, Yutaro Kawaguchi, Atsushi Sato, Yusuke Ogino, Tohru Mangahara, Jun Furukawa.....8

Electrochemical properties of the lithium metal secondary batteries using cathode with MnO_2 additive
Miyu Nemoto, Masaaki Kubota, Hidetoshi Abe, Kazuhiro Imazawa, Kiyoshi Kanamura.....13

Characteristics of $LiMn_{1-x}Fe_xPO_4$ for lithium ion battery
Kiyoko Kon, Miyu Nemoto, Ryo Nakahata, Hiroki Yamashita,
Takaaki Ohgami, Hidetoshi Abe, Kiyoshi Kanamura.....20

Development of the FCR type Valve Regulated Lead-Acid Battery for Railway Ground Equipment
Satohisa kitayama, Masaru Miura.....26

Technological Analysis

Technological Trend of Advanced Batteries Yuta Maeyoshi, Hidetoshi Abe.....30

Topics

Introduction of Multi-Parallel Battery Energy Storage System using UltraBattery and FCR type Battery.....33

Introduction of international railway exhibition 34

Establishment of ABRI for development of the next generation lithium ion battery 35

Process of our activities for the Green purchase law applied to MgBOX.....36

BMU for cycle use VRLA battery.....37

New Products

K- 42 /B 19 L & K- 42 R/B 19 R of ECHNO IS UltraBattery series.....38

Lithium ion battery Power Supply Unit for Stand-alone.....39

Spot detection interface device.....40

Introduction of specialized 375 LN 2 Lead Acid Battery for TOYOTA vehicles in Aftermarket.....41

挑戦者として
存在感のある会社を目指して

代表取締役社長　小野 眞一
Shinichi Ono

この度、FBテクニカルニュース2017年号を刊行するにあたり、平素より弊社の製品を御愛顧戴いているユーザーの皆様、そしてこのテクニカルニュースを通じてバッテリーの技術動向に常に関心をお寄せ戴いている読者の皆様に、この6月から現徳山会長より経営をバトンタッチされました新任社長として、御挨拶、並びに所信を述べさせて戴きます。

■挑戦者として、社会と共にさらなる成長を目指します

当社は、2016年5月に中期経営計画「2018年中期ビジョン（2016-18年）」を発表いたしました。この中期経営計画の最終年度である2018年度（2019年3月期）に向け、「事業拡大による売上増」「効率化、合理化による利益率増」「海外拠点拡大による海外売上高比率増」の3つのキーワードに沿って、ダイナミックな成長を追求しています。

2016年度は、売上高が553億円、営業利益が29億円と、前年度比で増収増益となりました。中期経営計画および長期ビジョン「Dynamic Innovation 2020」の第2フェーズ「打って出る5年間」のスタートとして、既存事業の強化及び技術開発に注力するとともに、ベトナムの蓄電池メーカー DRY CELL AND STORAGE BATTERY JOINT STOCK COMPANYの株式取得やタイの風力発電 I-WIND社との成約合意など、海外展開にも積極的に取り組んでまいりました。

私たちは引き続き、電池・電源分野のエキスパートとしてお客様や社会が求める“価値”を把握し、それらに応えていくことを通じて、社会課題を解決し、社会と当社グループ双方の持続可能な発展を実現したいと考えています。

足もとの財務計画の達成はもちろんのこと、長期経営ビジョン達成と、その先につながる戦略を見極める重要な期間であるという認識に基づき、全社が一丸となってダイナミックに成長し続けていくことで、企業価値のさらなる向上を目指してまいります。

■長期ビジョンに対する考え

当社は、「Dynamic Innovation 2020」という長期ビジョンを掲げ、2020年度には「売上高980億円、営業利益90億円、海外売上高比率60％」を達成しようと、各種取組みを推進しています。

しかし、2017年度の外部向け業績予想値は「売上高620億円、営業利益40億円」と、まだまだ道半ばといった状況です。これから4年間で、大きく歩みを進めるためには、我々経営陣とともに、従業員一人ひとりが仕事力（仕事の効率・能力・スピードなど）を高めて、絶えずイノベーション続け、高い新製品化率を維持してこそ末永い企業の存続が約束されるものと確信しております。このためには、技術開発が重要であるということは言うまでもありません。

これまでにも、ウルトラバッテリー、非常・防災用マグネシウム空気電池「MgBox（マグボックス）」、次世代リチウムイオン電池など、新規事業の創出にも取り組んでまいりました。今後は、さらにその先の技術、10年後、20年後の世界に必要とされるであろう「見えないテーマ」の発掘に努め、「オンリー１」、「ナンバー１」の製品を開発して参る所存です。

これからも、環境に配慮した企業活動を継続しつつ、積極的な技術開発に努め、社会に貢献できる存在感のある会社を目指して参りますので、引き続きご指導、ご鞭撻の程、宜しくお願い申し上げます。

自動車用鉛蓄電池の技術動向

Trends of lead-acid battery technology for automotive applications

シニアフェロー　博士（理工学）
Senior Fellow, Dr. of Sci. & Eng.
古川 淳
Jun Furukawa

要旨
ブルガリア科学アカデミーは鉛蓄電池の科学と技術の発展に顕著な貢献が認められた科学者に、数年に一度、ガストン・プランテ・メダルを授与している。筆者はUltraBatteryの開発と実用化などの功績により、2017年のメダル受賞者となった。本総説では、自動車用鉛蓄電池の歴史と筆者が見た自動車用途としての現状、並びに今後の技術動向について述べる。

Abstract
Since 1989 , the Bulgarian Academy of Science awarded every few years to scientists who have made significant contributions to the development of lead-acid battery technology. Author won 2017 Gaston Plante Medal to contribution for “Development and practical use of the UltraBattery”. In this paper, regarding the lead-acid battery for automotive applications, the author describes history, current status, and future trends of the technology.

1．ガストン・プランテ・メダル受賞報告

ガストン・プランテ・メダルは鉛蓄電池を発明したフランスの科学者であり発明家でもある、ガストン・プランテ（Raymond-Louis-Gaston Plante, 1834-1889）の名にちなんで設けられた賞である。初めはプランテの母国フランスで1950年代に創設されたが、プランテの没後100年を記念して、1989年にブルガリア科学アカデミーが賞を引き継いだとされる[1)]。それ以前は広く電気化学分野で功績の認められた人に賞を授与したが、ブルガリア科学アカデミーは鉛蓄電池の科学と技術の発展に顕著な貢献が認められた科学者に、数年に一度、最近は3年に一度、賞を授与している。これまでに14名と1団体が受賞しているが、受賞者にはDr. E. Voss、Prof. D. Pavlov、Dr. N. Bagshaw、Mr. J. DevittやDr. D. Prengamanなど現代の鉛蓄電池の礎を築いた方々が名を連ねている。UltraBatteryの発明者であるDr. L. T. Lamは2011年の受賞者である。そして筆者は、UltraBatteryの開発と実用化をはじめ、アイドリングストップ車用鉛蓄電池とサルフェーション抑制添加剤、正極格子用Ba添加Pb-Ca-Sn合金などの開発と実用化、並びに42Vシステム車用36V制御弁式鉛蓄電池とサーマルマネジメント技術、バッテリー・キャパシタモジュール、パンチング基板用Pb-Ca-Sn合金圧延条の製造法、電気バス用鉛蓄電池などの開発の功績により、2017年ガストン・プランテ・メダルを受賞し、歴代の受賞者と名前を連ねる栄誉を得た。授賞式の写真を**図1**に、受賞講演の写真を**図2**に示す。この受賞は、筆者の研究成果を辛抱強く待って頂いた古河電池・徳山会長、小野社長はじめ会社幹部各位、地道な研究開発活動に付き合ってくれた同僚と部下の皆さん、Dr. Lamら社外の協力者、研究に助言をいただいた青山学院大学名誉教授・松本修先生や元いわき明星大学教授・安野拓也先生ら恩師、そして家族の理解のおかげであり、関係者の皆様に心から感謝したい。

図１　授賞式の筆者
Fig. 1　The author in the Medal Ceremony

図２　受賞講演をする筆者
Fig. 2　The author gave his award lecture

2．自動車用鉛蓄電池の歩み

鉛蓄電池は優れた実用性により、発明から150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トラックなどの電動車両分野で広く用いられ、さらに太陽光発電など再生可能エネルギーを利用したマイクログリッドの負荷平準化や系統連携のための蓄電など、地球温暖化防止に向けた取り組みでも利用が期待されている。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。

鉛蓄電池は1859年にプランテによって発明された最初の二次電池である。それ以前は1800年にボルタ電池や1836年にダニエル電池が発明されているが、いずれも一次電池であった。また、発電機が発明されたのは1880年頃といわれており、それまで鉛蓄電池の充電は一次電池を用いて行なわれていた。1881年に現在の鉛蓄電池の製造方法の基礎となるペースト式電極が発明され、鉛蓄電池は大容量で高出力の二次電池として、鉄道の客室内の照明用や電信・電話設備のバックアップ用として使用されるようになった[2)]。そして1900年に登場した電気自動車の電源としても使用された。一方、内燃機関を用いた自動車に鉛蓄電池が使用されるようになったのは1910年頃であり、電気自動車よりも10年ほど後のことである。この頃の自動車は電気装置が少なく、電気負荷は照明装置（Lighting system）と点火装置（Ignition system）だけであった。一般大衆向けの自動車に始動装置（Starting system）が使われ始めたのは1920年頃からである。しかし、その後も自動車の電気負荷は始動装置、照明装置と点火装置程度であったため、自動車電源電圧は現在の半分の7V（バッテリー電圧は6V）であり、自動車用鉛蓄電池はこれら負荷の頭文字を取ってSLIバッテリーと呼ばれた[3)]。1950年代になると電気負荷の増大に伴い自動車電源電圧は現在の14V（バッテリー電圧は12V）に引き上げられた[4)]。国内では高度成長時代に当たる1955年から1975年の20年間に自動車が急速に普及し、これに合わせて自動車用鉛蓄電池の生産も拡大した。一方、自動車は安全性・快適性・利便性・経済性の追求に伴い電気装置の数とそれによる電気負荷を急速に増大させ、例えば窓の開閉やミラーの調整、スライドドアの開閉など100個を越えるといわれるモータ類、オーディオビジュアル装置、ナビゲーションシステムなどのボデー系電気装置に加え、電動パワーステアリングや電動油圧式ブレーキ、さらにはアイドリングストップシステムなどシャシやパワートレイン系装備へも電動化は拡大した。このような電気負荷増大の流れの中で、欧州の高級車を中心に電力供給の不足が顕在化し、自動車電源電圧の42V化（バッテリー電圧は36V）が叫ばれるようになった。そして、1996年に米国ではマサチューセッツ工科大学（MIT）が主宰するMITコ

ンソーシアムが活動を本格化し、肥大化が見込まれるワイヤハーネス質量の削減とあいまって、42V化に向けた取り組みが始まった。そして2001年には、トヨタが世界初の42V適用車であるトヨタ・クラウンマイルドハイブリッドを発売した[4)]。一方、オルタネータの技術改良の進展が発電能力を大幅に向上し[5)]、電力供給不足に端を発した42V化の要請は後退した。しかし、自動車電源電圧は14Vのまま DC/DCコンバータを利用した部分昇圧が普通車の電動パワーステアリングに採用されるなど、自動車電源のマルチ電圧化が進んでいる。

これと並行して地球温暖化抑制の取り組みが広がりを見せる中、欧州連合は自動車が排出する二酸化炭素の削減目標を定め、自動車メーカーに達成を求めた。これがきっかけとなり、欧州では2007年頃からアイドリングストップ車の普及が本格化した。アイドリングストップ車は頻繁にエンジンの停止と始動を繰り返し、エンジンを停止している間はバッテリーから電力を供給するため、欧州では充放電に対する耐久性の優れた制御弁式鉛蓄電池が用いられた。これに対し日本では、耐久性を大幅に改善した改良液式鉛蓄電池を開発し、2009年に欧州向けのトヨタ・オーリスで実用化された。改良液式鉛蓄電池は制御弁式鉛蓄電池よりも価格が安く、高温のエンジンルームにも搭載できるため、日本ではほぼ全てのアイドリングストップ車で採用され、2012年頃から生産が急速に拡大した。その後、欧州でも改良液式鉛蓄電池の採用が小型車を中心に拡大し、現在は制御弁式と改良液式鉛蓄電池の採用比率は同程度と見られる。

低燃費で注目されるトヨタ・プリウスなどのハイブリッド車は、当初高電圧の主電源に高性能ニッケル・水素電池を採用していたが、その後発売されたホンダ・フィットハイブリッドなどはより高性能で軽量なリチウムイオン電池を採用している。しかし，ハイブリッド車は補機用電源として12Vの鉛蓄電池を搭載し、数々の電子制御装置やナビゲーションシステム，オーディオビジュアル装置などのボデー系電気装置、さらに暗電流による電気負荷を鉛蓄電池が負担している。

このように、鉛蓄電池は従来車やアイドリングストップ車はもちろん、補機用電源としては先進自動車の代表であるハイブリッド車、次世代車といわれるプラグイン・ハイブリッド車や電気自動車、さらに燃料電池車も鉛蓄電池を使用しており、鉛蓄電池を搭載していない自動車は見当たらない。

3．自動車用途としての現状

(1) 電気自動車用鉛蓄電池

電気自動車は内燃機関を用いた自動車よりも10年早い1900年頃発明され、当時から鉛蓄電池が用いられていた。日本における電気自動車用鉛蓄電池の本格的な開発は、1971年の通産省による大型プロジェクトから始まり、ニッケル・水素電池やリチウムイオン電池の可能性が広く認知される2000年頃まで、鉛蓄電池は電気自動車用電池の主役として改良が続けられたが、現在はリチウムイオン電池にその座を明け渡している。しかし、新興国では安価で製造が容易な鉛蓄電池の使用が根強く支持され、特に中国ではe-バイクと呼ばれる電動機付き自転車の生産がここ数年で年間2,000万台以上へと爆発的に拡大し、総生産台数も1億台に達すると見られている。e-バイクに用いる鉛蓄電池は，UPS用途で普及した12V-20Ahクラスの制御弁式鉛蓄電池に充放電サイクル使用向けの改良を加えたもので、これを4個直列につなぎ48Vで使用している。しかし、現地で生産される鉛蓄電池は耐久性が劣り、寿命は6ヶ月程度といわれている。e-バイクの普及は東南アジアやインドでも始まっており、ハイエンドのe-スクーターと呼ばれる大型の二輪電気自動車も登場している。インドでは二酸化炭素の排出抑制策として電気自動車の導入を加速しており、乗用車よりも圧倒的に台数の多い二輪自動車やオートリクシャーと呼ばれる三輪タクシーの電気自動車化に力を入れている（図3）。インド政府はリチウムイオン電池の採用を推進しているが、価格が安く入手が容易な鉛蓄電池が広く用いられている。

図３　三輪タクシー、オートリクシャー
Fig. 3　Autorickshaw, a three wheel taxi

(2) アイドリングストップ車用鉛蓄電池

二酸化炭素の排出抑制や燃費向上を目的に、停車時にエンジンを停止させる機能を有する車をアイドリングストップ車と呼んでいる。また、更なる燃費向上を目的に、アイドリングストップ機能に加え、制動エネルギー回生による充電機能を備えた車も増えている。これらの自動車電源は14V（バッテリーは12V）である。アイドリングストップ車は2007年以降欧州で生産が拡大し、2015年には欧州新車1,500万台の70%以上を占めたといわれる。日本では2011年から欧州を上回る勢いで拡大が始まり、2015年には新車の65%に達した。今後この動きは米国ほか、インドやタイなどアジアの新興国や南米にも波及し、2020年には世界で生産される乗用車の50%以上がアイドリングストップ車になると予想され、アイドリングストップ車用鉛蓄電池が自動車用鉛電池の主流になりつつある[6)]。

アイドリングストップ車用鉛蓄電池は、アイドリングストップ中の電気負荷をバッテリーから供給するため、深い放電に対する耐久性が要求される。また、エンジン再始動には大電流放電が必要であり、その信頼性を確保するため低く安定した内部抵抗が求められる。さらに、放電した電力を速やかに回復するため、優れた充電受入性が求められる。深い放電と内部抵抗については、正極の活物質密度の増加と新たな添加剤による正極活物質の充放電サイクル耐久性の改善やシミュレーションによる格子の電位分布の最適化が行なわれている。また、鉛蓄電池の充電受入性は負極の性能に支配されるため、負極に添加する導電カーボンの増量などの改良が施されている。その結果、アイドリングストップ車用鉛蓄電池は、アイドリングストップ寿命試験[7)]で目標の3万サイクルの2倍に相当する6万サイクルを達成している[8)～10)]。また、制動エネルギー回生による充電を効率良く受け入れるため、鉛蓄電池のSOC（State of Charge：充電状態）を90%以下に下げたPSOC（Partial State of Charge：部分充電状態）で運用される。そのため、負極サルフェーションの抑制が重要となる。この対策として、ある種の添加剤は負極の硫酸鉛の結晶を不規則化し、充電されやすい状態を維持する効果があるため、広く実用化されている[10)]。

(3) キャパシタハイブリッド型鉛蓄電池[11)～15)]

キャパシタハイブリッド型鉛蓄電池「UltraBattery」は、鉛蓄電池とスーパーキャパシタを極板レベルでハイブリッド化している。そのため、アイドリングストップ車ではアイドリングストップ時間の延長や制動エネルギー回生機能の向上が可能である。SOCを80%前後に下げたPSOC（部分充電状態）で運用してもサルフェーションが起こらないため、従来の鉛蓄電池では難しいとされた過酷な使用条件への適用が進んでいる。UltraBatteryの構成を**図４**に示す。UltraBattery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でいる。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るが、負極はカーボンである。鉛蓄電池の負極表面にカーボン電極を形成して正極とともに同一のセル内に入れることにより、カーボン電極は鉛蓄電池の負極と負荷を分担できる。2013年4月に交換用として販売を開始したアイドリングストップ車用液式UltraBatteryを**図５**に示す。2013年11月からホンダ・オデッセイアブソルート、2015年4月からはホンダ・ステップワゴンなど新車への搭載も進んでいる。

また, ホンダ・シビックハイブリッドのニッケル・水素電池パックを168VのUltraBatteryパックに置き換え、米アリゾナ州フェニックスの高温下で行なわれた実車搭載試験では、自らの世界記録を塗り替

える15万マイル（24万km）の走行を達成した。以上のように、UltraBatteryはアイドリングストップ車を始め、これまでの鉛蓄電池では適用が難しいとされた高電圧のハイブリッド車でも使用が可能である。

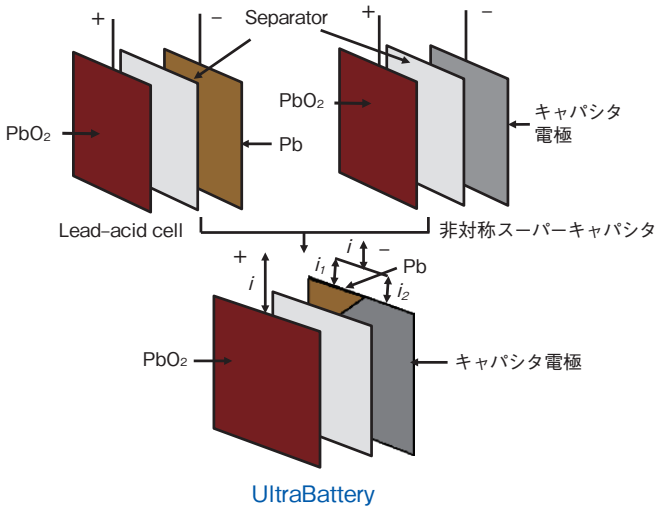

図4　UltraBatteryの構成
Fig. 4　Configuration of the UltraBattery

図5　ECHNO IS UltraBatteryの外観
Fig. 5　Appearance of ECHNO IS UltraBattery

(4) 鉛蓄電池の状態検知

アイドリングストップ車やマイクロ・ハイブリッド車ではエンジン停止後の再始動を保証する観点から、鉛蓄電池のSOCに加え、SOH（劣化状態：State of Health）の検知が求められている。また、回生ブレーキによるエネルギーの回収は、鉛蓄電池を充電効率と放電性能のバランスの取れたSOCに制御する必要がある。このようにSOCとSOHの検知は、新しい自動車用途には必須であり、古河AS社や独ボッシュ社が状態検知センサーを商品化している。

4．今後の技術動向

(1) 先進諸国

日本、米国、欧州などの先進諸国では、次世代自動車技術として電動化と自動運転に注目が集まっている。

電動化の目的は二酸化炭素の排出抑制に加え、軽量化、利便性・快適性の向上などであるが、自動車としてはプラグイン・ハイブリッド車や電気自動車など、主に電動機で駆動する環境対応車への移行を意味する。これらは駆動用電源としてリチウムイオン電池を用いるが、補機用電源としては鉛蓄電池が用いられている。しかし、電動化の進行に伴い、自動車が何らかの理由で電源失陥に陥った場合への対応の必要性が増してくる。そのため、駆動用電源、補機用電源とは別にバックアップ用電源として信頼性を高めた鉛蓄電池を使用することが検討されている。

一方、自動運転の目的は自動車事故の撲滅であるが、自動運転車がICT（Information and Communication Technology：情報通信技術）でつながることにより、ライドシェアなどの新サービスが普及し、運輸事情が大きく変化すると見られている。自動運転技術の進歩は目を見張るものがあるが、自動運転で求められる電源の議論は、センサー用を除き、まだ始まったばかりのようである。

(2) 新興国

アジア地域のインド、タイや南米のブラジルは、自動車の普及と二酸化炭素の排出抑制が同時並行で進んでいる。また、国ごとにさまざまなインセンティブが設けられている。インドは2016年に人口が13億人に達し、間もなく中国を追い抜く見込みであるが、自動車販売台数は380万台と2,800万台の中国とは大きな開きがある。これは、世帯所得が自動車の購入が可能な上位中間層以上の人口が中国の半分以下であることも理由の一つと考えられるが、2020年には1,000万台に達するという予測がある。このような状況の中で、インド政府は二酸化炭素の排出抑制のため、FAME（Faster Adoption and

Manufacturing of Hybrid and Electric vehicles in India）programでリチウムイオン電池を用いた電気自動車の購入に対し、税の優遇や補助金などのインセンティブを定めている。しかし、インド国内でリチウムイオン電池の生産は行なわれておらず、大半は中国からの輸入品であるため、効果は限定的と見られる。一方、2017年からCAFE（Corporate Average Fuel Efficiency）規制の導入が検討されており、2021年には先進国並みの二酸化炭素排出量である113g/kmが乗用車の目標値となる見込みである。そのため、自動車メーカー各社は出荷台数の多い車種の燃費向上が急務であり、アイドリングストップ車の導入比率は早い段階で先進国並みになると見られる。ここでは、アイドリングストップ車用鉛蓄電池やキャパシタハイブリッド型鉛蓄電池と状態検知センサーが用いられる。このような動きはタイ、ブラジルを始め世界各国で始まっている。

5．まとめ

鉛蓄電池はリチウムイオン電池と比較して、質量当たりのエネルギー密度や出力密度は低いが、低コスト、安全性、使用条件に対する性能のロバスト性、入手の容易性、並びに質量の95%以上という高いリサイクル性を生かすとともに、自動車の燃費向上につながる充電受入性や耐久性を改善し、今後の自動車市場においても採用を広げて行くことが期待される。

参考文献

1）K. Desmond: Innovators in Battery Technology, p. 167, McFarland & Company, Inc.（2016）
2）中村良治：「鉛二次電池」，日刊工業新聞社（1984）
3）Y. Miyake and A. Kozawa: Rechargeable Batteries in Japan, JEC Press Inc.（1977）
4）電気学会・42 V 電源化調査専門委員会編：「自動車電源の42 V 化技術」，オーム社（2003）
5）電気学会・自動車用電源システムマネジメント調査専門委員会編：「自動車用電源システムマネジメント技術」（2008）
6）Eckhard Karden, 7 th Advanced Automotive Battery Conference in Europe, Maintz（2017）
7）電池工業会規格：SBA S 0101，アイドリングストップ車用鉛蓄電池（2014）
8）J. Furukawa, T. Takada, 12 th Asian Battery Conference, Shanghai（2007）
9）高田利通，門馬大輔，古川淳，FB テクニカルニュース，No. 62，p. 15（2006）
10）高田利通，古川淳，FB テクニカルニュース，No. 64，p. 43（2008）
11）L. T. Lam, R. Louey, J. Power Sources, Vol. 158，p. 1140（2006）
12）L. T. Lam, R.Louey, N. P. Haigh, O. V. Lim, D. G. Vella, C. G. Phyland, L. H. Vu, J. Furukawa, T. Takada, D. Monma, T. Kano, J. Power Sources, Vol. 174，p. 16（2007）
13）J. Furukawa, T. Takada, D. Monma, L. T. Lam, J. Power Sources, Vol. 195，p. 1241（2010）
14）佐藤和義，柴田智史，赤阪有一，本間徳則，古川淳，FB テクニカルニュース，No. 71，p. 28（2015）
15）荻野由涼，西村章宏，竹本嵩清，本間徳則，古川淳，FB テクニカルニュース，No. 72，p. 28（2016）

著者略歴

古川 淳（古河電池株式会社　シニア・フェロー）

経歴

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

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　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・プランテ・メダル」受賞

趣味　テニス

鉛蓄電池正極における利用率と耐久性の向上

Improvement of utilization and durability for Lead Acid Battery positive electrode

松下　雅 [*1] Masashi Matsushita　川口　祐太朗 [*1] Yutaro Kawaguchi　佐藤　篤志 [*1] Atsushi Sato
荻野　由涼 [*1] Yusuke Ogino　萬ヶ原　徹 [*1] Tohru Mangahara　古川　淳 [*2] Jun Furukawa

Abstract

For idling stop cars, it is necessary to reduce the weight of in-vehicle parts to further improve fuel economy, and lead-acid batteries are also required to be lighter in weight. We have worked on reducing the weight and improving durability of the grid, but in order to further reduce the weight of the battery, it is necessary to reduce the amount of active material. Simply decreasing the amount of the active material decreases the battery capacity and cannot obtain the required output, so it is required to maintain the capacity by improving the utilization of the active material. Improvement in utilization of the active material is possible by decreasing the active material density of the electrode, but at the same time it will lose the cycle life. The trade-off between this active material utilization and the cycle life was a long-standing problem in lead-acid batteries. Therefore, we optimized utilization and cycle life by combining grid lightening technologies with additives to positive electrodes. As a result, we succeeded in improving the utilization of positive active material by 8％ and improving the cycle life by 40％.

1．はじめに

世界中でCO_2削減が叫ばれCOP21で採択されたパリ協定が2016年に発効し、これにより100の国と地域がCO_2削減に取り組むことになった。一部地域において、CO_2削減に向けて電気自動車の普及を進めているが、電気自動車に比べて低コストで実現できるアイドリングストップシステム（ISS）車は、新興国におけるCO_2排出抑制の手段として、注目が集まっている。ISS車や電気自動車において、さらなる燃費・電費向上のためには、車載部品の軽量化が必要となり、その要求は鉛蓄電池にも及んでいる。鉛蓄電池の軽量化には、基板の軽量化と活物質量の低減が効果的であり、基板の最適化に関してこれまで調査を行ってきた[1)]。活物質量の低減には、活物質の利用率を向上する必要があるが、寿命性能とのトレードオフの関係が長年の課題となっている[2)～4)]。

ISS車では、エンジンの始動と停止を頻繁に繰り返すため、鉛蓄電池は充放電を繰り返すこととなる。これは、従来の始動用電池に比べ、非常に過酷な使用環境といえる。この充放電の繰り返しにより、鉛蓄電池は電解液の成層化や、正極活物質の軟化・脱落が発生し、電池容量が減少してしまう[5),6)]。この現象を抑制するために、正極活物質の密度を増加させることが簡便な方法として知られている。密度を増加させると、極板内の細孔構造が変化し、特にマクロポアと呼ばれる0.1μm以上の細孔が減少してその結果、α-PbO_2の増加と耐久性の向上が報告されている[7)]。

正極活物質の軟化脱落現象に関しては、これまで多くの研究者によって調査されている。正極活物質にはα-PbO_2とβ-PbO_2の二種類の結晶構造があり、充放電を繰り返すことにより、α-PbO_2が減少しβ-PbO_2が増加することが分かっている。また、増加するβ-PbO_2の結晶子は徐々に大きくなり、またPbO_2粒子自体が肥大化した姿がSEMによって観察されている[8)]。このPbO_2粒子肥大化に関するメカニズムは、Aggregate-of-Spheres（AOS）理論によって予想されており、正極の容量減少に関して解

*1 技術開発本部　開発統括部
*2 シニアフェロー

明は進んでいる[9), 10)]。

しかしながら、利用率と寿命性能の両立は依然として難しい問題も多い。例えば、アンチモンを含む正極基板を使用すれば、利用率と寿命性能をある程度満足できるが、アンチモンによって水の電気分解が進行し、著しい減水が新たな問題として浮上してしまう。

そこで、これまで検討を行ってきた多段圧延したPb-Ca-Sn合金ベースの金属シートを加工する連続製法による基板と、正極への添加剤を組み合わせ、活物質利用率と寿命性能の改善を行ったので報告する。

2．実験

まず、正極基板による影響を調査するため、同じペーストを鋳造基板と、連続製法基板に充填し、熟成を行い、正極熟成板を作製した。各正極熟成板を使用して、5時間率容量32Ahの液式2V電池を作製した。なお、化成は電解液温度を一定に制御し、正極理論容量の230％を充電し、化成後の電解液比重は1.285g/ccに調整した。電池性能評価では、5時間率容量試験、20時間率容量試験を行い、その後、重負荷サイクル寿命試験を行った（試験条件は2.1参照）。

次に、正極添加剤ＡとＢの影響を調査した。添加剤Ａ、Ｂはペースト作製における乾式混合の段階で添加し、一般的なペースト作製手法により混練を行った。リファレンスとなる正極熟成板は、鋳造基板を使用し、添加剤を使用しないペーストを充填、熟成し作製した。また、添加剤評価に用いる正極熟成板は、共に連続製法基板を使用し、ペーストを充填、熟成し作製した。これらの熟成板を使用して、5時間率32Ahの液式12V電池を作製した。化成は、2Vと同様に正極理論容量の230％を充電し、化成後の比重を1.285g/ccとした。各種試験と分析を行い、添加剤の効果について調査した。

2.1 試験条件と分析機器

(1) 5時間率容量試験：5時間率電流6.4Aで電池電圧が10.5V（2V電池では1.75V）に到達するまで放電したときの容量を算出した。

(2) 20時間率容量試験：20時間率電流2.0Aで電池電圧が10.5V（2V電池では1.75V）に到達するまで放電したときの容量を算出した。

(3) ガス吸着法による比表面積測定（島津製作所製、比表面積/細孔分布測定装置 アサップ2020）

(4) 水銀圧入法による細孔分布測定（島津製作所製, 自動ポロシメータ オートポアⅣ9500）

(5) 粉末Ｘ線回折による組成分析（リガク製、RINT-2000/PC）

(6) 重負荷サイクル寿命試験：12.8Aで1時間放電し（放電容量は12.8Ah）、3.2Aで5時間充電する（充電容量は16.0Ah）サイクルを繰り返し、25サイクル毎に12.8Aで10.2V（2V電池では1.70V）まで放電し、その容量を測定して容量推移を調査した。12.8Ahの放電容量は、定格5時間率容量の40％に相当する。試験は、41℃の雰囲気で実施した。

3．結果

表1に各基板を使用した際の利用率を比較し、鋳造基板を用いた電池の利用率を100としている。その結果、鋳造基板と連続製法基板では、利用率にほぼ差がないことが分かった。

表1　各電池における利用率結果
Table 1　Results of each battery utilization

	5 h rate utilization	20 h rate utilization
gravity casting	100	100
continuous process	101	101

図1に電池の寿命試験結果を示す。鋳造基板を使用した電池の寿命サイクル数を100として比較を行った。その結果、連続製法基板を用いた電池において、寿命サイクル数が59％増加した。この結果より、連続製法基板を用いることで、利用率を維持したまま寿命特性を改善することができた。

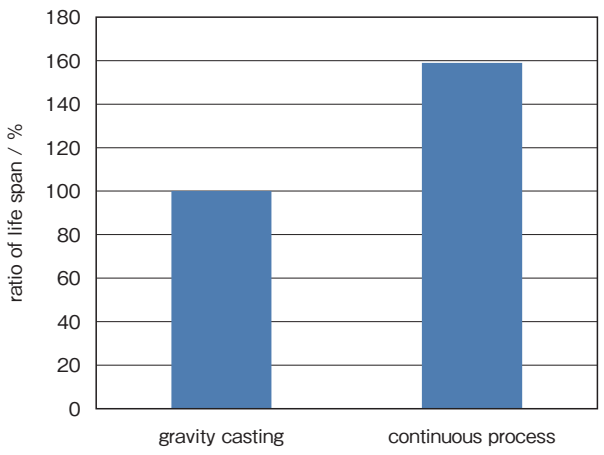

図１　重負荷サイクル寿命試験結果
Fig. 1　Result of heavy load endurance test

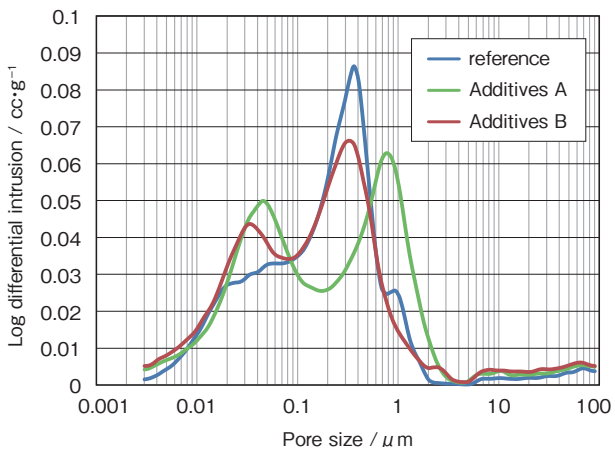

図４　水銀圧入法による細孔分布測定結果
Fig. 4　Result of pore distribution measured by mercury intrusion porosimetry

図２、３、４に各添加剤を加えた際の正極活物質の分析結果を示す。図２のＸ線回折による組成分析より、添加剤Ａはリファレンスに比較し、α-PbO_2が減少し、β-PbO_2が増加する傾向があった。また、添加剤Ｂにはそのような傾向は見られなかった。

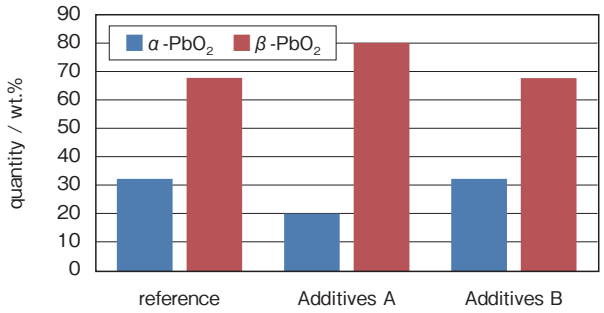

図２　Ｘ線回折による正極活物質の組成割合
Fig. 2　Result of PAM composition measured by XRD

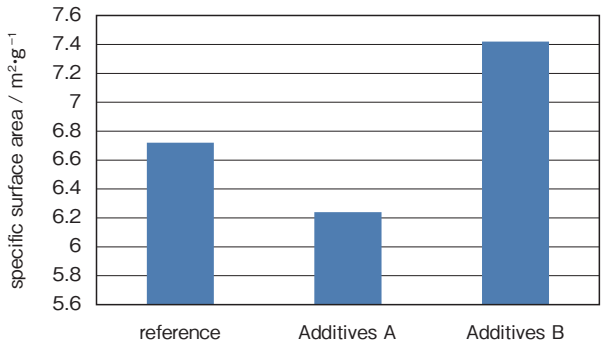

図３　比表面積測定結果
Fig. 3　Results of specific surface area

図３の比表面積比較より、添加剤Ａは比表面積が減少し、添加剤Ｂでは、増加する傾向があった。図４の細孔分布測定結果より、添加剤Ｂによりミクロポアのピークが大きくなった。また、添加剤Ａではミクロポアのピークが大きくなることに加えて、マクロポアのピーク位置が、細孔の大きい側へシフトしていた。これらの結果より、添加剤によって活物質の構造が大きく変化することが分かった。

図５に容量試験の利用率の結果を示す。添加剤を利用した電池では、5時間率と20時間率の利用率が増加する結果となった。

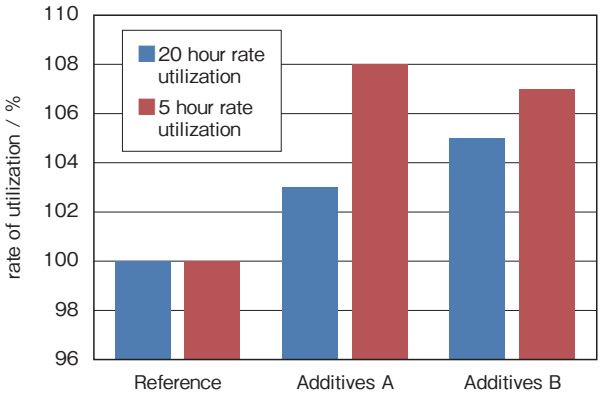

図５　利用率測定結果
Fig. 5　Result of utilization

各添加剤で異なる改善効果があり、添加剤Ａは、Ｂに比べ5時間率容量利用率の改善効果が優れているが、20時間率利用率を比較すると、添加剤Ｂの方が改善効果は優れていた。

図６に各電池における重負荷サイクル試験の結果を示す。添加剤Ａは、リファレンスに比べて、41％サイクル数が増加し、添加剤Ｂは、19％サイクル数が増加した。

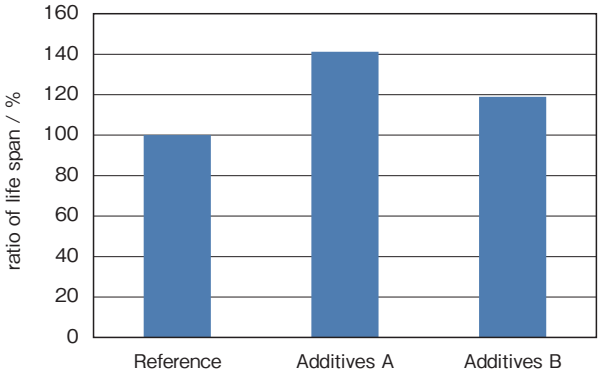

図６　重負荷サイクル試験結果
Fig. 6　Result of heavy load endurance test

4．考察

本報告において、鋳造基板から連続製法基板に代えることで、寿命性能が改善する結果が得られた。この原因について考察する。

連続製法基板は、結晶粒が細かいため、基板表面から全面腐食を起こすことが知られている[1)]。一方、鋳造基板は結晶粒自体が大きく、粒界腐食を起こす。図７に、各基板の腐食前後における断面図を示す。この結果から分かるように、単位面積当たりの腐食量は連続製法基板が多く、この腐食され易さが、熟成時や充放電時の活物質と基板の密着を良好にし、正極活物質が極板から脱落することを抑制した結果、寿命性能を改善したと考えている。

次に、添加剤の効果について考察する。化成直後と寿命サイクル試験後の正極活物質を用いて、粉末Ｘ線回折による組成分析を行った結果を図８に示す。寿命サイクル数による影響をなくすため、XRD組成分析結果をリファレンスの寿命サイクルである100に換算して、比較を行った。全ての電池において、α-PbO_2の減少とβ-PbO_2の増加が見られた。リファレンス、添加剤Ａと添加剤Ｂにおける、α-PbO_2減少割合を比較すると、添加剤Ａが最も小さかった。この、減少割合の低さが、添加剤Ａが最も長寿命だった原因の一つとして考えられる。

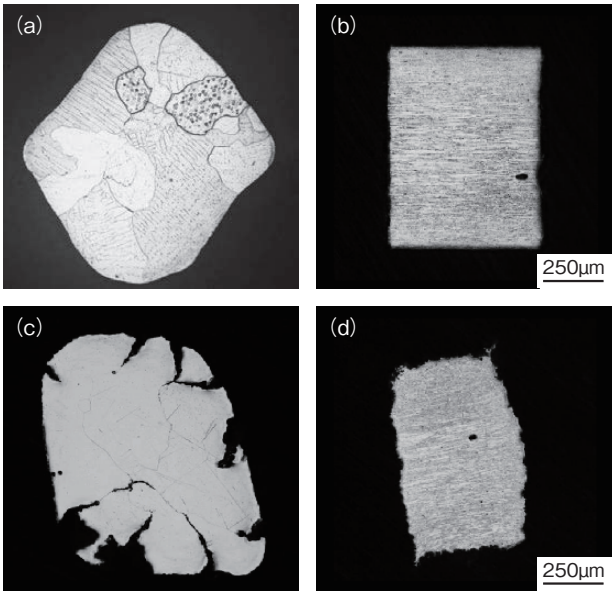

図７　鋳造基板と連続製法基板の断面像
(a)鋳造基板、(b)連続製法基板、(c)腐食後の鋳造基板、(d)腐食後の連続製法基板
Fig. 7　Section observation of gravity casting grid and continuous process grid
(a) Gravity casting grid, (b) Continuous process grid, (c) Gravity casting grid after corrosion, (d) Continuous process grid after corrosion

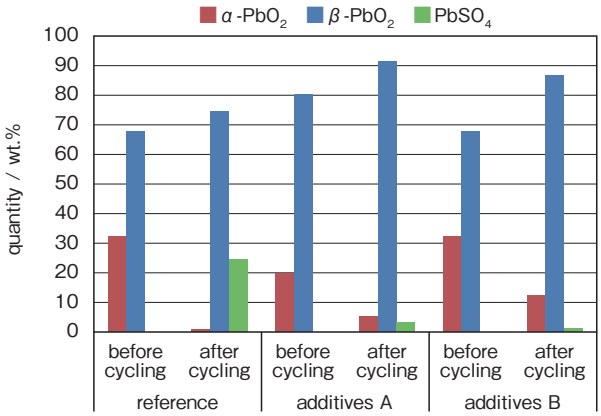

図８　サイクル前後における正極活物質のＸ線回折による組成分析結果
Fig. 8　Result of XRD analysis of positive active material before and after cycling

また、2θ＝25.4°におけるβ-PbO_2のピークの半値幅とシェラーの式より、サイクル数と結晶子サイズの変化の関係を図9に示した。この結果から、添加剤Aを用いたときが、結晶子増加の傾きが一番小さい結果となった。β-PbO_2の結晶子は、寿命に近づくほど結晶子サイズが大きくなることが知られており[8)]、添加剤Aは正極活物質の劣化を抑制する効果があると考えている。

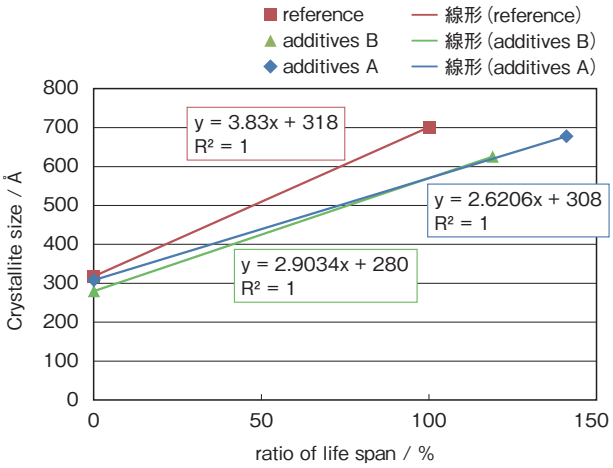

図9　β-PbO_2結晶子サイズと寿命サイクルの関係
Fig. 9　Relationship between cycle number and crystallite size of β-PbO_2

5．まとめ

連続製法で作製された正極基板と添加剤の組み合わせに関して調査を行い、以下の知見を得た。

（1）連続製法で作製された正極基板を用いることで、正極利用率を維持したまま、重負荷サイクル試験における寿命特性を59％改善できた。
（2）添加剤A、Bでは利用率の改善効果があり、添加剤Aは、5時間率容量の利用率改善が顕著であり、添加剤Bは、20時間率容量の利用率改善が顕著であった。
（3）添加剤A、Bにおいて、正極の劣化を抑制する効果があり、特に添加剤Aにおいてその効果が顕著であった。
（4）連続製法で作製された正極基板と添加剤を組み合わせることで、正極利用率を最大8％改善し、かつ重負荷サイクル試験における寿命特性を41％改善できた。

参考文献

1）川口祐太朗ほか：鉛蓄電池用連続製法正極基板の開発，FBテクニカルニュース，No. 72，p. 22（2016）
2）H. Ozgun, L.T Lam, D.A.J. Rand, S.K. Bhargava, J. Power Sources, 52，159-171，（1994）
3）D. Pavolv, A. Dakhouche, T. Rogachev, J. Power Sources, 42，71-88，（1993）
4）D. Pavolv, J. Power Sources, 53，9-21，（1995）
5）高田利通ほか：アイドリングストップ車用鉛蓄電池の開発，FBテクニカルニュース，No. 62，p. 15（2006）
6）高田利通ほか：アイドリングストップ車用鉛蓄電池の開発（第2報），FBテクニカルニュース，No. 64，p. 43（2008）
7）橋本健介ほか：正極熟成板の密度と三塩基性硫酸鉛生成量が活物質利用率と重負荷特性に及ぼす影響について，FBテクニカルニュース，No. 71，p. 33（2015）
8）P. Lailler, F. Xaninotto, S. Nivet, L. Torcheux, J.-F. Sarrau, J.-P. Vaurijoux, D. Devilliers, J. Power Sources, 78，204-213，（1999）
9）E. Meissner, J. Power Sources, 78，99-114，（1999）
10）A. Winsel, E. Voss, U. Hullmeine, J. Power Sources, 30，209-226，（1990）

MnO_2添加正極を用いたリチウム金属電池の電気化学特性

Electrochemical properties of the lithium metal secondary batteries using cathode with MnO_2 additive

根本 美優[*1] Miyu Nemoto　久保田 昌明[*2] Masaaki Kubota　阿部 英俊[*2] Hidetoshi Abe　今澤 計博[*3] Kazuhiro Imazawa　金村 聖志[*4] Kiyoshi Kanamura

Abstract

Lithium metal is a promising anode material for the high energy density lithium secondary battery. However, the lithium metal secondary battery has a serious problem of lithium dendrite growth during charge-discharge cycling. In order to solve this problem, the electrochemical properties of the cathode which was added MnO_2 were investigated. MnO_2 is a well-known cathode material for a lithium primary battery, and which is able to intercalate lithium-ions into the crystal by discharge. According to the addition of MnO_2 into the general cathode material for a lithium-ion battery, the cathode can start from discharge. Lithium metal cell using this cathode exhibited a good cycle performance. It is thought that the surface of lithium metal anode is dissolved in accordance with the pores of separator by discharge first, and many electrochemical reaction sites are prepared certainly as a result.

1．はじめに

リチウムイオン二次電池は、高エネルギー、高入出力、長寿命の電池であり、ポータブル機器、自動車、スマートコミュニティなど、様々な用途に使用されている。しかしながら、これらの機器は使用時間、走行距離、充電時間、使用期間、高入出力など、更なる高性能化が要求されている。これらの要求に応えるために、電池のエネルギー密度を向上させる技術について検討されている。

電池のエネルギー密度を向上させる方法として、高容量・高電圧活物質の使用や、活物質比率の増大が挙げられる。そこで当グループでは、株式会社UACJが開発した三次元多孔質構造を有するアルミニウム『ファスポーラス®』を用いて、厚型電極の作製及び評価を行った。その結果、厚型電極を用いることで従来のAl箔と同等の分極特性を示しつつ、電池容量を4倍以上にすることができた[1)～6)]。

そこで、より高エネルギー密度を持つ電池を開発するために、この厚型正極に組み合わせ可能な高容量負極活物質としてLi金属に着目した。

Li金属の理論容量は3860mAhg^{-1}であり、一般的な負極活物質であるグラファイトの約10倍で、更に0Vの低い作動電位を持つことから、電池のエネルギー密度向上に非常に有利な材料である。

しかし、負極にLi金属を使用する場合、その充放電反応が溶解析出反応であることから、以下の問題点がある。Li金属を用いたハーフセルにおいて、試験極に$LiCoO_2$を用いた場合の反応模式図を**図1**(a)に示す。電極を電解液に浸すと、Li金属極表面には不動態膜が形成される。続いて初充電時には、$LiCoO_2$極から移動してきたLiイオンがLi金属極表面上に析出する。この時、表面の不動態膜は除去されず、膜の欠陥部分などに局所的にLiが析出するため、不均一な反応場が形成される。このような状態で充放電を繰り返すとLiデンドライトが成長し、内部短絡の要因となる。したがって、Li金属を用いる場合、溶解析出の反応場を均一にし、局所的なデンドライト成長を抑制することが必要である。

これを解決する方法の一つとして、反応サイトの形成が挙げられる。例えば、試験極にグラファイトを用いたハーフセルでは、放電から反応を開始することができる（**図1**（b）参照）。この初放電により、

*1 古河電池株式会社　技術開発本部
*2 株式会社ABRI
*3 株式会社スリーダム
*4 首都大学東京大学院都市環境科学研究科

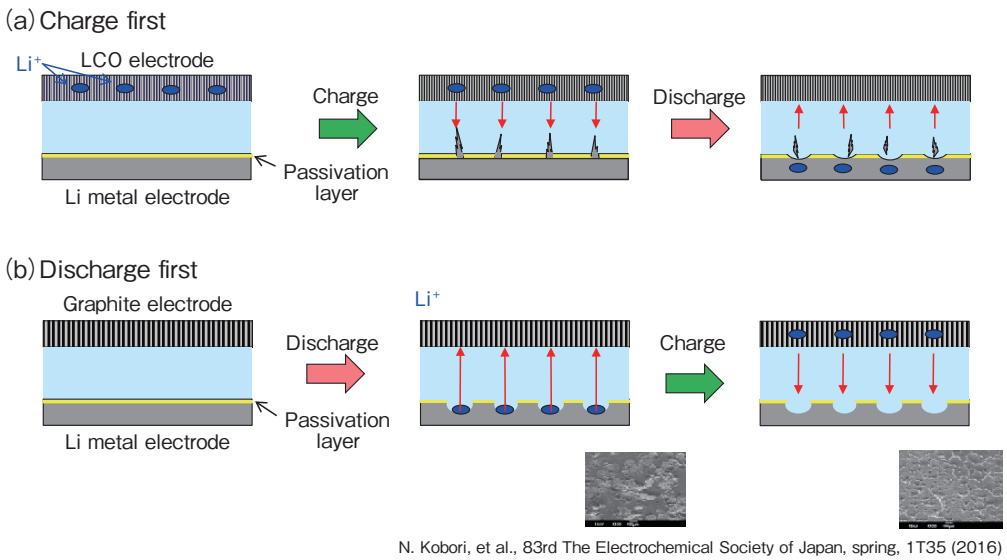

図1　反応模式図
Fig. 1　Reaction scheme

Li金属表面では不動態膜が除去され、Li金属溶解による穴が形成される。その後、充電によってLiイオンがLi金属表面で析出する際、このLi金属表面の穴で析出するため、デンドライトの成長が抑制される。実際に、2016年 電気化学会第83回大会にて同様の報告がされている[7]。したがって、Li金属を負極に使用する場合、反応場を均一にするためには放電から開始することが重要である。

しかし、現在使用されている正極活物質は最初から放電状態であるため、充電スタートしかできない。放電からスタートさせるためには、Liイオンレスや Liイオン含有量の少ない正極活物質が必要となる。Liイオンレス正極活物質としては、MnO_2、V_2O_5などが挙げられ、Liイオン含有量の少ない正極活物質としては$Li_{(1-x)}MO_2$（M = Co, Mn, Niなど）といったリチウムを減らしたものが挙げられる。

今回の報告では、放電スタートを可能にするための放電剤としてMnO_2を正極に添加し、放電から開始することにより、Li金属電池の特性にどのような影響を及ぼすか調査を行った。

2．MnO_2添加の効果

まず、MnO_2添加の効果を調査した。メイン正極活物質に$LiCoO_2$（LCO）、第2活物質とする放電剤にMnO_2を用い、放電剤を含有する活物質、導電剤、結着剤を90：6：4で混合し、電極を作製した。MnO_2の量は活物質に対して0%・20%・100%の割合で添加した。負極・参照極にはリチウム箔、電解液には1.3M　$LiPF_6$/EC：EMC：DMC（2：5：3）を使用し、電圧範囲は2.0V～4.3V、試験温度は25℃で試験を行った。

図2に各MnO_2添加量における初回放電曲線を示す。MnO_2添加量が0%の水準は、放電から開始できないので、放電容量は0となったが、他のMnO_2添加電極は添加量相当の放電容量が得られた。

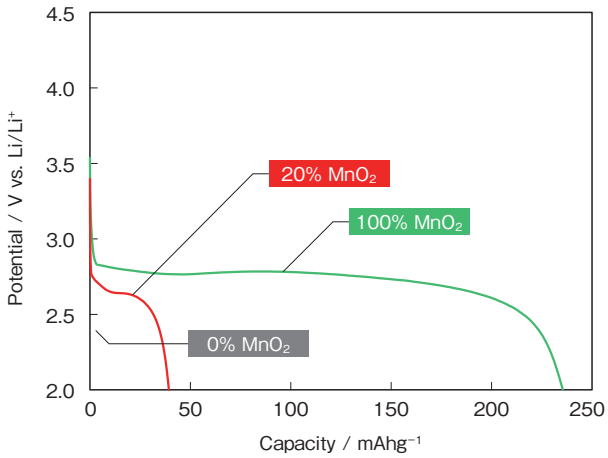

図2　各MnO_2添加量における初回放電曲線
Fig. 2　1st discharge（0.15 mA cm^{-2}）

図3に1サイクル目の充電、2サイクル目の放電曲線を示す。20% MnO_2添加電極の充放電挙動は、LCOとMnO_2それぞれのプラトーが確認できる。

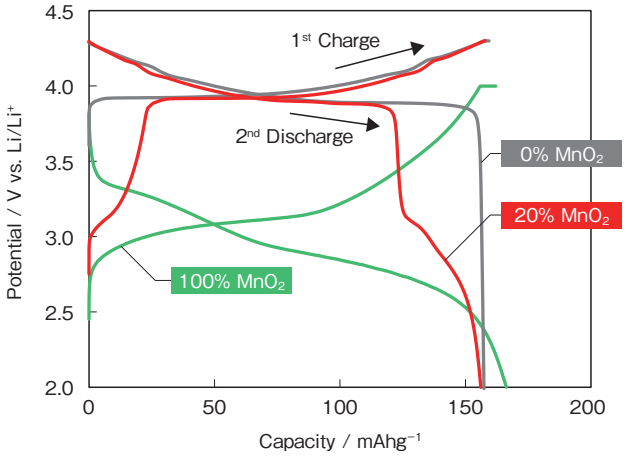

図3　各MnO_2添加量における充放電曲線
Fig. 3　1st charge / 2nd discharge (0.3 mA cm^{-2})

表1にそれぞれの放電容量を示す。20% MnO_2と0% MnO_2の2サイクル目の放電容量が同等であることから、MnO_2添加による影響がないことが分かる。しかし、100% MnO_2水準では急激な容量低下が見られた。

表1　放電容量
Table 1　Discharge capacity

	0% MnO_2	20% MnO_2	100% MnO_2
1st 放電容量 ($mAhg^{-1}$)	0	39	235
2nd 放電容量 ($mAhg^{-1}$)	157	156	160

図4、5にサイクル特性図を示す。0% MnO_2では急激な容量低下は見られないが、100% MnO_2では2サイクル目に急激な容量低下が、20% MnO_2では10サイクル目から徐々に容量の低下が大きくなる傾向が見られた。このことより、MnO_2添加によって正極全体のサイクル特性が低下していることが確認された。更に詳細に容量低下要因を探るため、サイクル経過に伴う充放電曲線の変化を確認した。

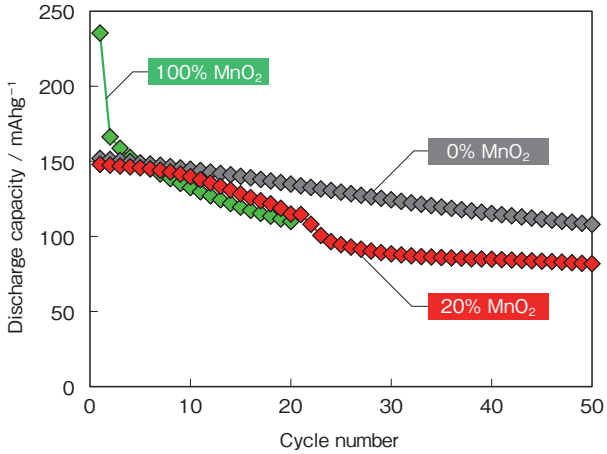

図4　サイクル特性図（放電容量）
Fig. 4　Cycle performance
(C ; 0.75 mA cm^{-2} / D ; 0.75 mA cm^{-2})

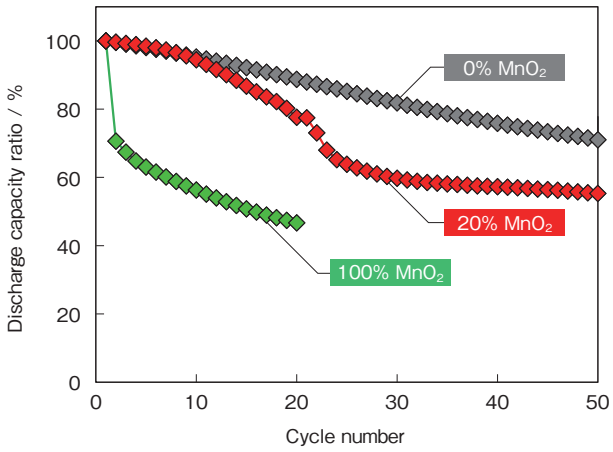

図5　サイクル特性図（放電容量維持率）
Fig. 5　Cycle performance
(C ; 0.75 mA cm^{-2} / D ; 0.75 mA cm^{-2})

図6に、100% MnO_2の放電曲線を示す。これをみると、2サイクル目以降、放電曲線が大きく変化しており、更に、3V以下の電位で容量低下が大きくなっていることが分かる。この結果から、MnO_2を添加した電極のサイクル特性の低下は、MnO_2を3V以下で充放電した際の容量低下に起因することが示された。そこで、2サイクル目以降の放電カットオフ電圧をMnO_2の容量低下が少ない3Vまで上げ、再度試験を行った。

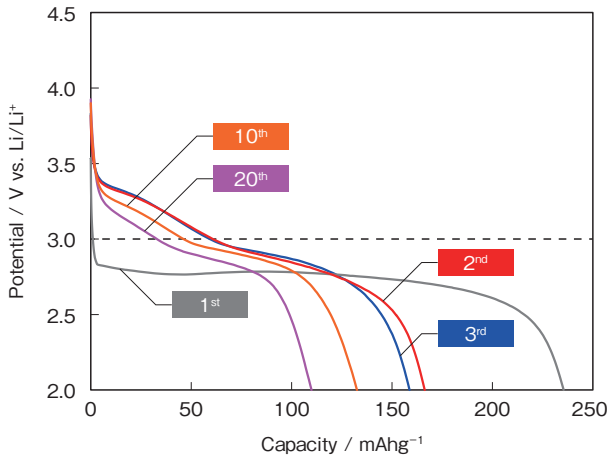

図６　100％ MnO_2 のサイクルごとの放電曲線
Fig. 6　Discharge performance

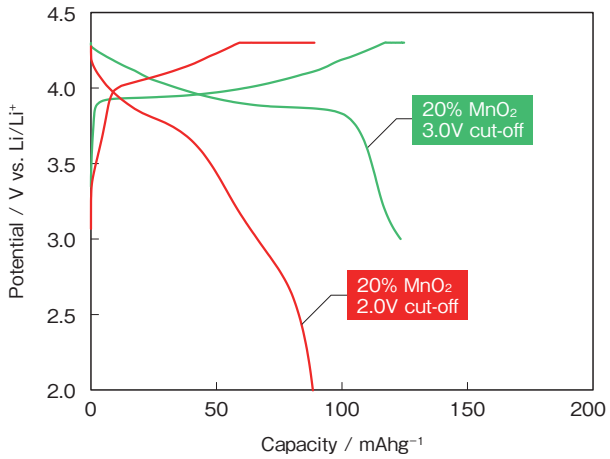

図８　30 サイクル目の充電と 31 サイクル目の放電曲線
Fig. 8　30th charge / 31st discharge（0 . 75 mA cm^{-2}）

3．カットオフ電圧の効果

正極活物質に20％ MnO_2 を添加したLCO電極を使用し、セルを作製した。初回の放電カットオフ電圧は2Vとし、2サイクル目以降の放電カットオフ電圧は、2Vもしくは3Vとした。試験条件は、2項と同様とした。

結果を図7、8に示す。図7は初回充電と2サイクル目の放電曲線であり、放電カットオフ電圧に到達するまで充放電挙動に違いは見られない。図8は30サイクル目の充電と31サイクル目の放電曲線であり、放電カットオフ電圧を3Vにすることにより、LCOの充放電容量が良好に維持されていることが示された。

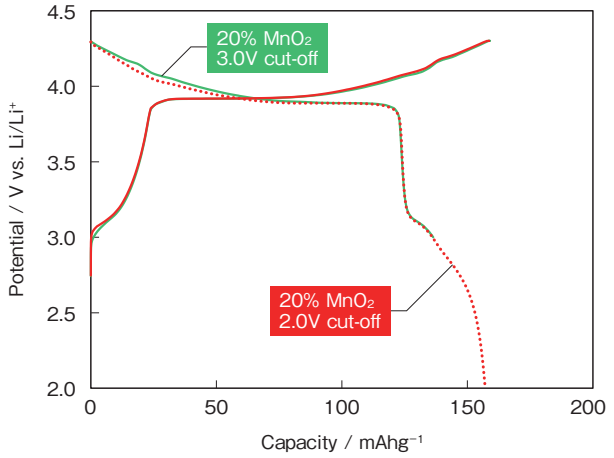

図７　初回充電と２サイクル目の放電曲線
Fig. 7　1st charge / 2nd discharge（0 . 3 mA cm^{-2}）

サイクル特性図を図9、10に示す。放電カットオフ電圧を3Vとすることで、50サイクルにわたって安定した容量維持率を示している。これらの結果から、容量低下の原因は MnO_2 に由来のものであり、放電カットオフ電圧を調整することによってこれを抑制することが可能であることが分かった。

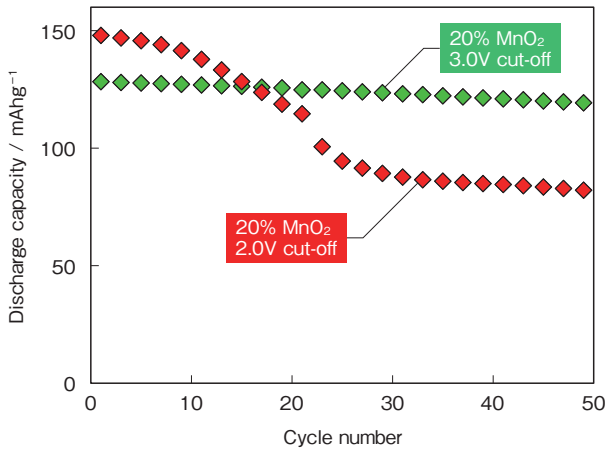

図９　サイクル特性図（放電容量）
Fig. 9　Cycle performance
（C ; 0 . 75 mA cm^{-2} / D ; 0 . 75 mA cm^{-2}）

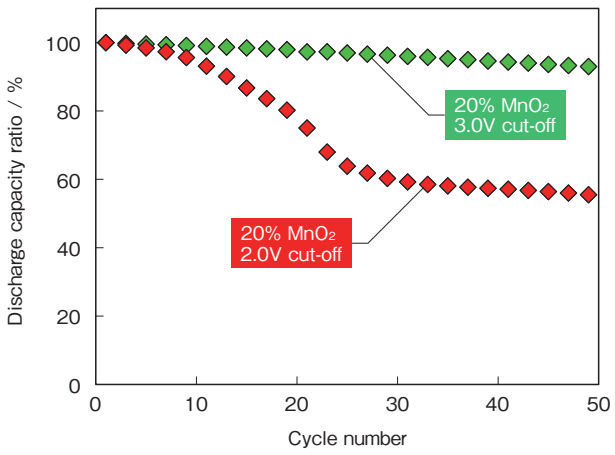

図 10　サイクル特性図（放電容量）
Fig. 10　Cycle performance
(C ; 0 . 75 mA cm^{-2} / D ; 0 . 75 mA cm^{-2})

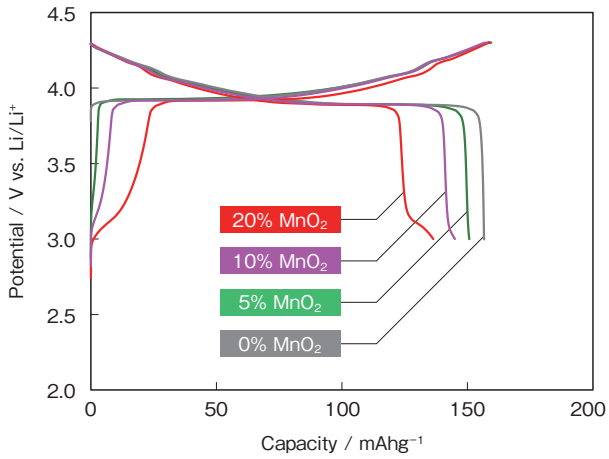

図 12　1 サイクル目の充電と 2 サイクル目の放電曲線
Fig. 12　1st charge / 2nd discharge (0 . 3 mA cm^{-2})

4．MnO_2 添加量の効果

次に、MnO_2 添加量の効果を調査した。添加量は、0%・5%・10%・20%で検討した。放電カットオフ電圧は初回のみ2V、2サイクル目以降は3Vとした。試験条件は2項と同様とした。

初回放電の結果を図11に示す。添加量の増加に比例して放電容量が増加していることが分かる。図12には、1サイクル目の充電、2サイクル目の放電曲線を示す。10% MnO_2 と20% MnO_2 では、MnO_2 の反応が多少見られるものの、全般にLCOの充放電曲線を示すことが分かる。また、MnO_2 の添加量が増加する分LCOの比率が減少するため、電池の容量が低下した。

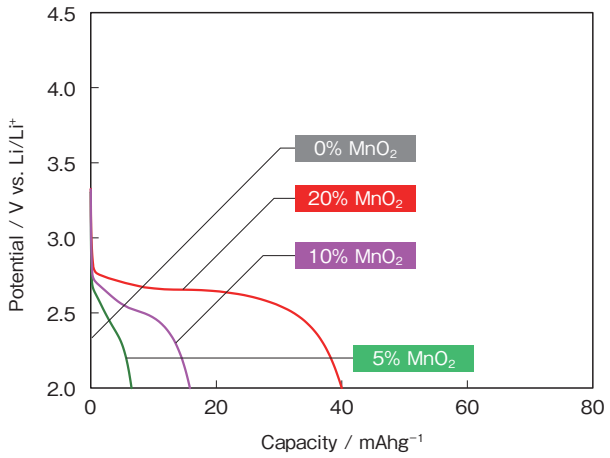

図 11　初回放電曲線
Fig. 11　1st discharge (0 . 15 mA cm^{-2})

サイクル特性図を図13、14に示す。0% MnO_2 は150サイクルで維持率が40%まで低下しているが、他の MnO_2 添加電極は、全て60%以上の維持率であることが分かる。また、40サイクルの時点で0% MnO_2 よりも容量が大きくなっており、特に MnO_2 添加量の増加に伴い、維持率が向上していることが分かる。この結果から、MnO_2 添加によりサイクル特性が改善し、かつ、その特性は MnO_2 添加量に依存することが分かった。

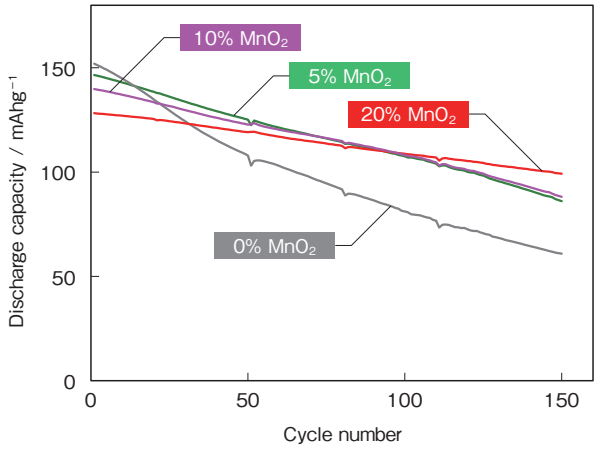

図 13　サイクル特性図（放電容量）
Fig. 13　Cycle performance
(C ; 0 . 75 mA cm^{-2} / D ; 0 . 75 mA cm^{-2})

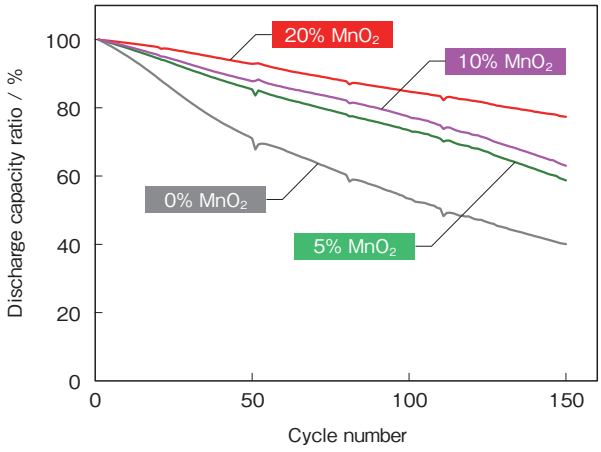

図14　サイクル特性図（放電容量）
Fig. 14　Cycle performance
(C ; 0.75 mA cm^{-2} / D ; 0.75 mA cm^{-2})

5. Li金属負極表面観察

LCOに0～20%のMnO_2を添加した電極と、Li金属極からなるコインセルを作製し、初回放電後にセルを解体して取り出したLi金属について、表面のSEM観察を行った。

SEM観察結果を図15上部に、断面の模式図を図15下部に示す。なお、MnO_2添加量0%水準については電解液浸漬のみとなる。0% MnO_2では、Li金属表面が不均一であり、更に不動態膜が残っていると見られる。5% MnO_2では表面の凹凸がなくなり、10% MnO_2では細かい縞模様がわずかに見られる。さらに20%になると縞模様が濃くなり、リチウム表面に深い溝が形成されていることが推察される。このように、放電から開始することにより不動態膜が除去され、新たに比表面積の大きい面が形成されることによって、その後のリチウム析出反応が比較的均一になることが、サイクル特性の改善につながったと思われる。

6. まとめ

Li金属を負極に使用するLi金属二次電池用の正極として、MnO_2を添加した正極の特性評価を実施し、以下の知見を得た。

- 初回の放電は、MnO_2（放電剤）の添加によって可能となる。
- Li金属セルのサイクル特性は、2サイクル目以降の放電電圧をMnO_2が充放電反応にほとんど寄与しない電圧に制限することにより改善される。
- MnO_2添加量の増加にともない初期の容量は小さくなるが、サイクル特性は改善する。

上記結果から電池反応を放電からスタートし、Li金属負極表面を最適化することにより、長寿命かつ実用的なLi金属電池が実現可能と考える。

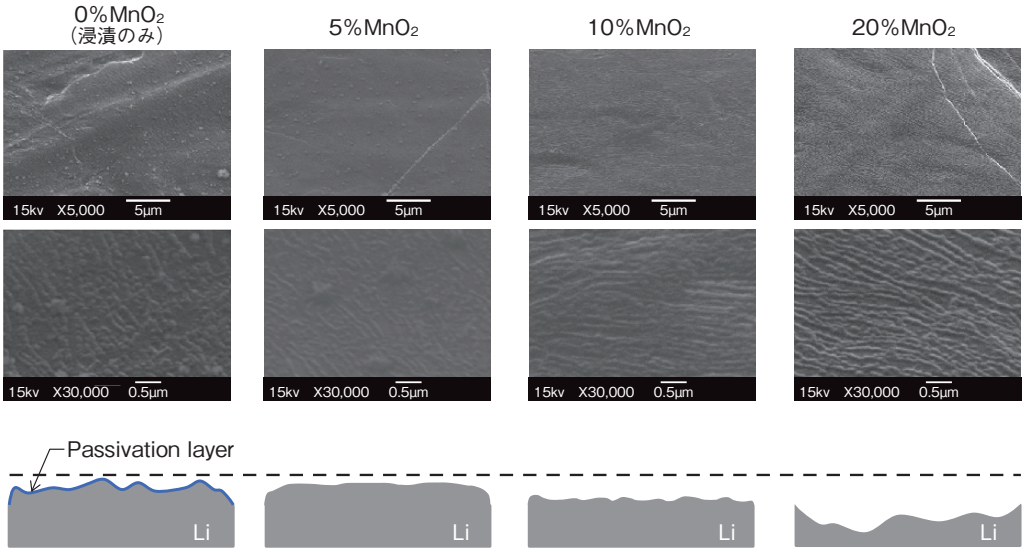

図15　Li金属表面および断面の模式図
Fig. 15　Scheme in a Li metal surface and a section

参考文献

1) 久保田昌明, 根本美優, 阿部英俊, 田中祐一, 金村聖志, FB テクニカルニュース, No. 70, p 28 - 32, (2014. 11)
2) 根本美優, 久保田昌明, 阿部英俊, 田中祐一, 金村聖志, FB テクニカルニュース, No. 71, p 16 - 21, (2015. 11)
3) 久保田昌明, 根本美優, 田中祐一, 阿部英俊, 金村聖志, 2014 年電気化学秋季大会, 2 P 18, p 253, (2014)
4) 阿部英俊, 久保田昌明, 根本美優, 田中祐一, 金村聖志, 第 55 回　電池討論会, 3 C 23, p 265, (2014)
5) 根本美優, 久保田昌明, 田中祐一, 阿部英俊, 金村聖志, 電気化学会第 82 回大会, 3 I 21, (2015)
6) H. Abe, M. Kubota, M. Nemoto, Y. Tanaka, H. Munakata, K. Kanamura, 227 th ECS Meeting, 554 (2015)
7) 小堀ら, 電気化学会第 83 回大会講演要旨集, 1T 35 (2016)

リン酸マンガン鉄リチウムの リチウムイオン二次電池用正極特性

Characteristics of $LiMn_{1-x}Fe_xPO_4$ for lithium ion battery

今 聖子 [*1] Kiyoko Kon　根本 美優 [*1] Miyu Nemoto　中畠 凌 [*1] Ryo Nakahata
山下 弘樹 [*2] Hiroki Yamashita　大神 剛章 [*2] Takaaki Ohgami　阿部 英俊 [*3] Hidetoshi Abe　金村 聖志 [*4] Kiyoshi Kanamura

Abstract
$LiMn_{1-x}Fe_xPO_4$ (LMFP), one of the Polyanion-type transition metal phosphate, shows higher Oxidation-reduction Potential than $LiFePO_4$ (LFP), so it is a promising material with high energy density compared with LFP. In this study, we investigated the fundamental electrochemical characteristics of LMFP/graphite cell. This showed good discharge characteristics and a capacity retention rate of more than 65％ at 30 C. Furthermore, it showed a capacity maintenance rate of 79％ at 1500 cycles at 25 deg.C, we were able to obtain sufficiently expected results in practical application of LMFP.

1．緒言

リチウムイオン電池は、他の二次電池と比較して高いエネルギー密度を持つため、小形・軽量化要求に最も適した電池である。しかしその反面、過充電や内部短絡が生じた場合、破裂・発火の危険性がある。そのため、回路による電圧、電流、温度の監視制御が義務付けられているなど、多くの安全対策が施されている。安全性を向上するために電池の改良も進められており、その一つとして安全性の高い材料の開発が挙げられる。

一方で、リチウムイオン電池の採用例は携帯電話やノートパソコンなどのモバイル機器、電気自動車、スマートコミュニティなど多岐にわたるため、それぞれの普及と高性能化に伴い電池の高容量化や長寿命化に加え、さらなる高エネルギー密度化が求められている。

リチウムイオン電池用正極材料の一つであるリン酸鉄リチウム（$LiFePO_4$、以下LFP）は、正極活物質の中でもより安全性が高い材料として認識されている。その理由として、LFPの充放電反応は$LiFePO_4$と$FePO_4$の二相共存反応であり、充電時にリチウムが完全に脱離した状態でも酸素の放出がほとんどないことが挙げられる。一方、LFPと同じ結晶系を持つリン酸マンガン鉄リチウム（$LiMn_{1-x}Fe_xPO_4$、以下LMFP）は、LFPと同等の安全性を示すうえ、LFPよりも0.4V～0.5V作動電位が高い4V級活物質であることから、電池の安全性向上および高エネルギー密度化に有望な材料として期待されている[1～2]。しかし、LMFPはLFPと比べて電子伝導性、イオン伝導性が低いという課題がある。そのため、LMFP単独ではなく、層状遷移金属酸化物との混合により、安全性の向上を図る検討などが報告されている[3]。

今回は太平洋セメント株式会社にて開発を進めているLMFPを用い、正極としての基礎特性を評価した。本報では、LFPとの性能比較結果のほかに、負極にグラファイトを用いた場合のフルセルの基礎特性について報告する。

*1 技術開発本部　開発統括部　LM開発部
*2 太平洋セメント株式会社
*3 株式会社ABRI
*4 首都大学東京大学院都市環境科学研究科

2．LMFP の Mn/Fe 比率の最適化

まず、LMFPのMnとFeの比率検討を行った。表1にMn/Fe比の異なるサンプルの物性値を示す。

表1　LMFP 物性値
Table 1　Character of LMFP

Mn/Fe比	二次粒子径 D_{50} [μm]	比表面積 S^{BET} [$m^2\ g^{-1}$]	カーボン量 [wt.%]
80/20	11.2	20	1.4
75/25	11.6	19.7	1.4
70/30	11.9	19.7	1.2

各LMFPサンプルの電気化学評価を行うためコインセルを作製した。LMFP、導電材、バインダーを90：5：5（重量比）で混合し塗工・プレスした電極を試験極とした。対極にLi金属、セパレータにポリオレフィン系微多孔膜、電解液には六フッ化リン酸リチウムを溶解したエチレンカーボネート混合溶媒を使用した。作製したコインセル（CR-2032）を用いて充放電試験を行い、その際の電位範囲は2.0V～4.5V（vs. Li/Li^+）、測定温度は25℃とした。

表2に各サンプルの放電負荷特性による放電容量及び電気量を示す。これをみると、Mn比率が最も低い70%では、高いレートでの放電容量は小さいものの、電気量は最も大きい結果となった。つまり、Mn70%においては最も放電時の分極が小さく、高い反応電位を維持できていることが分かる。

表2　放電容量および電気量
Table 2　Discharge capacity and electricity quantity

	放電容量 [$mAh\ g^{-1}$]		
Mn/Fe比	0.2C	1C	2C
80/20	149.10	143.37	138.56
75/25	149.28	144.63	141.49
70/30	145.08	141.44	138.79

	放電電気量 [$Wh\ kg^{-1}$]		
Mn/Fe比	0.2C	1C	2C
80/20	564.06	503.31	457.13
75/25	564.00	512.42	473.81
70/30	550.12	513.59	484.43

続いて図1にサイクル充放電経過に伴う放電電気量の推移を示す。これを見ると、Mn比率が高くなるにつれて、電気量の減少率が大きいことが分かる。これらの結果から、Mn70%のサンプルが最も安定な材料であると判断し、標準仕様として評価を進めた。

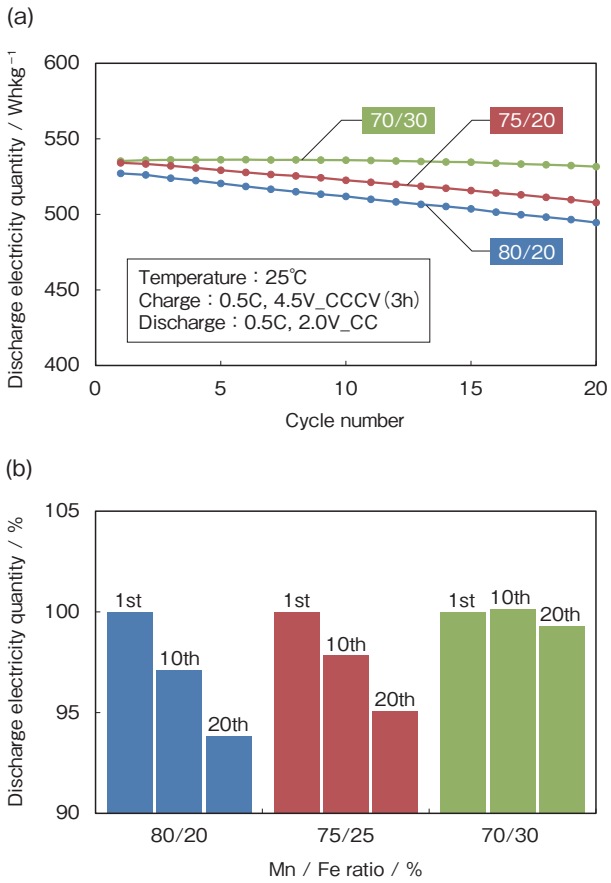

図1　サイクル特性図
(a) 放電電気量推移
(b) 放電電気量維持率
Fig. 1　Cycle performance
(a) Transition of discharge electricity quantity
(b) Retention of electricity quantity

3．LMFP と LFP の基礎特性比較

次にLMFPとLFPの性能差異を把握するため、比較評価を行った。評価には1項同様にコインセルを用いた。試験極組成はLMFP及びLFP、導電材、バインダーを90：6：4（重量比）とし、他の電池仕様は前項と同じとした。電位範囲は、LMFPは2.0V

～4.5V、LFPは2.0V～3.6Vとし、測定温度は30℃とした。

図2にLMFPとLFPの放電曲線を、表3にそれぞれの放電容量及び放電電気量を示す。放電曲線から、LMFPでは低電位側にFe、高電位側にMnの3価/2価の酸化還元反応を示す二段階のプラトーが確認でき、また、この割合は活物質のMnとFeの含有比率に応じていることが分かる。放電容量を比較した場合、LMFPはLFPに対して6.7%程度低い値を示したものの、放電電気量で比較した場合は高電位の優位性により1.6%程度上回る結果となった。

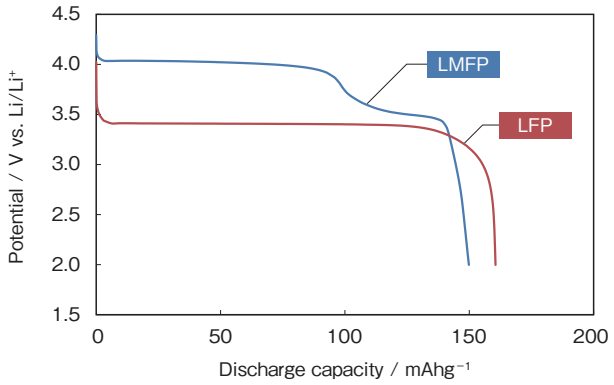

図2　LMFPとLFPの放電曲線
Fig. 2　Discharge curve of LMFP and LFP

表3　放電容量および電気量
Table 3　Discharge capacity and electricity quantity

	放電容量 [mAh g^{-1}]	放電電気量 [Wh kg^{-1}]
LMFP	149.85	523.26
LFP	160.57	514.93

続いて図3にサイクル特性図を示す。LMFPとLFPのいずれも同等の容量維持率を示すうえ、放電電気量としてはLMFPの優位性が維持されていることが確認された。このことからも、今回評価したLMFPが高エネルギー密度材料として有望な材料であることが示唆された。現在、LMFPの理論容量へ近づけるべく材料の改良・最適化を進めている。容量の改善を行うことによって、電池の高エネルギー密度化へ更に寄与できると考えられる。

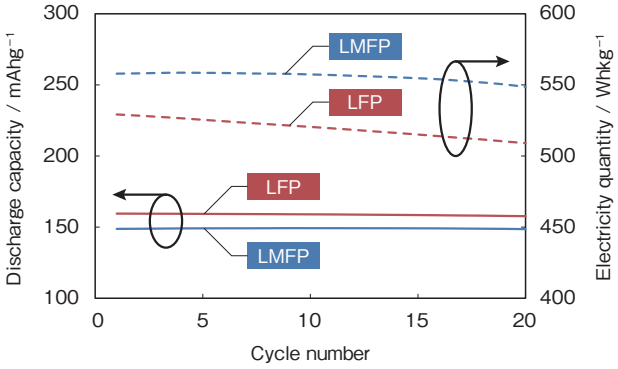

図3　サイクル特性図（放電容量、放電電気量）
Fig. 3　Cycle performance (C ; 0.5C / D ; 0.5C)

4. LMFP／グラファイトフルセル特性

LMFP単極評価により、活物質として充分な基礎特性が得られることを確認した。そこで次にLMFPのフルセル評価を行い、基本的な電池性能について調査を行った。

図4に試作したラミネートセルの外観写真を示す。正極活物質にLMFP、負極活物質にグラファイトを用い、セパレータにはポリオレフィン系微多孔膜、電解液には六フッ化リン酸リチウムを溶解したエチレンカーボネート混合溶媒を用いた。セル容量は1Ahとなるように設計し、電極及び電池を作製した。

図4　ラミネートセル外観写真
Fig. 4　Laminated-cell

4.1 定格充放電容量

まず、作製したラミネートセルについて定格容量を確認した。試験は0.2Cで定電流・定電圧充電した後、0.5Cで定電流放電を行った。電圧範囲は2.0V～4.3Vとし、測定温度は25℃とした。

図5に充放電曲線を示す。充放電カーブからLMFPの二相共存反応を示す二段階プラトーが見られ、セル容量としては設計したとおり1Ahの容量が得られていることを確認した。

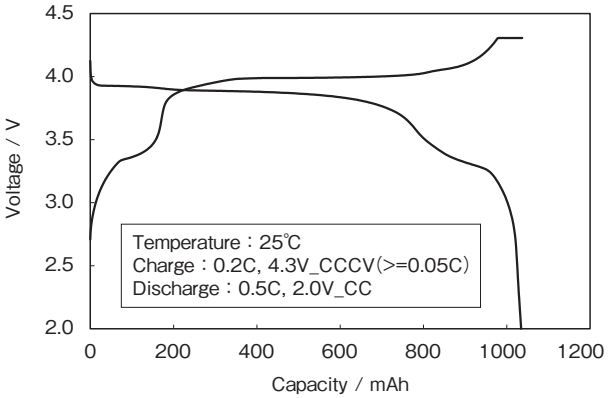

図5　充放電曲線
Fig. 5　Charge and discharge curve

4.2 放電及び充電負荷特性

次に、25℃における充放電負荷特性を確認した。**図6**及び**表4**に放電負荷試験による容量推移を示す。結果を見ると、0.5C容量に対する容量比率は、10Cにおいて95.4%、30Cにおいても65.3%得られており、良好な出力特性を有していることが確認された。

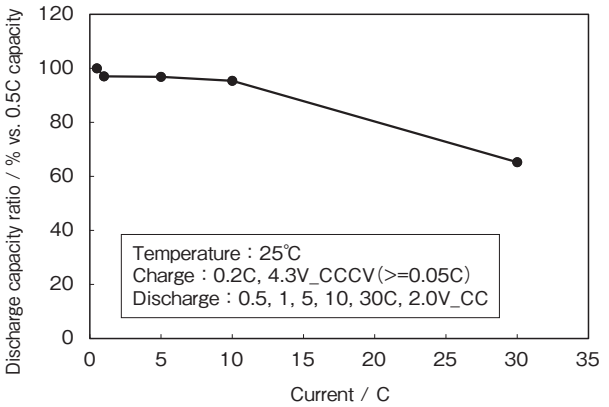

図6　放電負荷試験による容量推移
Fig. 6　Discharge rate characteristics

表4　各レートにおける放電容量
Table 4　Discharge rate characteristics

放電電流	放電容量	
[C]	[mAh]	[%]
0.5	996.1	100
1	966.4	97.0
5	964.9	96.9
10	950.0	95.4
30	650.0	65.3

一方、**図7**及び**表5**に充電負荷試験による容量推移を示す。こちらの結果からは、0.2C容量に対する容量比率が1Cにおいて78.3%、5Cにおいて42.7%という結果であった。ここで**表6**に各SOCで測定した入出力時の直流抵抗値を示す。これをみると、出力では各SOCにおいて同等の抵抗値を示したのに対し、入力ではSOC80%で増大していることが分かる。このことからも、今回の電池系では入力特性より出力特性のほうが良好な設計になっていると考えられる。

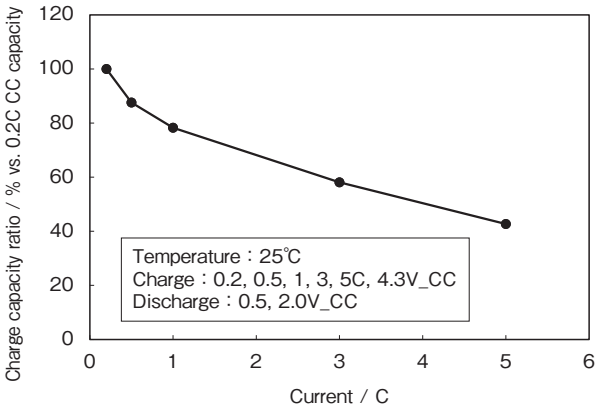

図7　充電負荷試験による容量推移
Fig. 7　Charge rate characteristics

表5　各レートにおける充電容量
Table 5　Charge rate characteristics

充電電流	充電容量（CC充電のみ）	
[C]	[mAh]	[%]
0.2	914.7	100
0.5	801.4	87.6
1	716.1	78.3
3	531.3	58.1
5	390.5	42.7

表6　各SOCにおける直流抵抗値
Table 6　DC resistance (25℃, 5 sec)

SOC [%]	直流抵抗 [mΩ]	
	出力時	入力時
20	55.9	49.1
50	51.5	50.3
80	55.4	71.1

4.3 放電温度特性

所定温度における放電特性を確認した。試験条件として、充電は0.2Cの定電流・定電圧充電を25℃で行った後、所定温度にて8時間以上静置してから1Cで放電を行った。放電時の測定温度は、－10、0、10、25、40、50℃とした。図8及び表7に放電温度試験による容量推移を示す。容量比率は25℃における容量を100%として換算した。

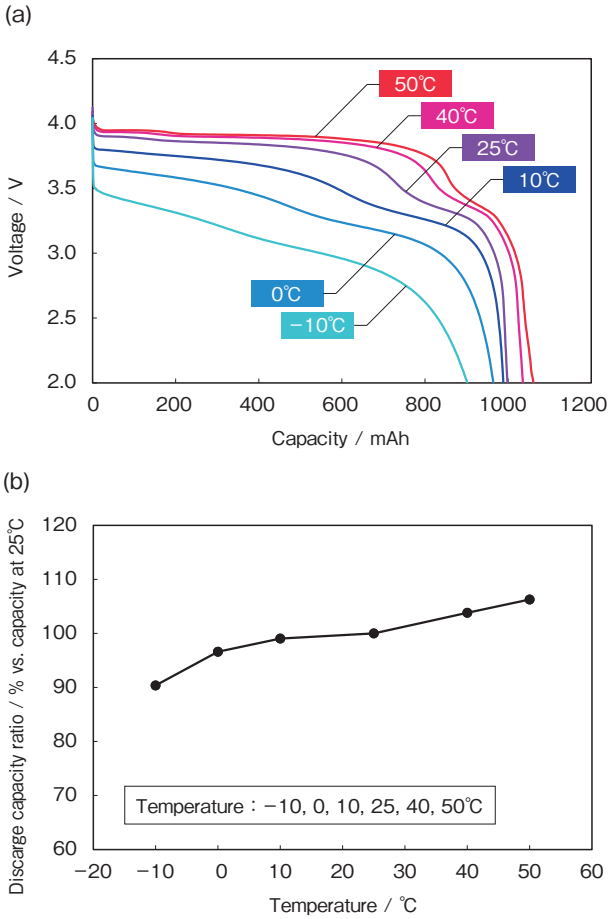

図8　放電温度特性図
(a) 放電曲線　(b) 温度別の容量推移
Fig. 8　Discharge capacity depend on several temperatures
(C ; 0.2C / D ; 1C)
(a) Discharge curve
(b) Transition of discharge capacity

これをみると低温になるにしたがってIRドロップが大きくなり、放電カーブが大きく変化してはいるものの、10℃でも容量低下がほぼみられず、-10℃においても90.4%（vs. 25℃）という高い放電容量が得られた。以上より、放電温度特性としては良好な結果を示すことを確認した。

表7　各温度における1C放電容量
Table 7　Discharge capacity at several temperatures

温度	1C放電容量	
[℃]	[mAh]	[%]
50	1061.2	106.3
40	1036.6	103.8
25	998.5	100
10	989.0	99.0
0	964.6	96.6
−10	902.3	90.4

4.4 サイクル特性

続いて25℃におけるサイクル特性を確認した。試験条件として、充電及び放電ともに1Cで行い、電圧範囲は2.0V～4.3Vとした。また、所定サイクル経過した段階で1kHzにおけるACインピーダンスを測定し、内部抵抗の増加傾向について確認した。図9にサイクル特性図を、表8に所定サイクル経過時の放電容量とACインピーダンス値を示す。これをみると、初期50サイクルまでに5%程度の容量低下がみられるものの、それ以降は緩やかな容量推移を示し、1500サイクルでは79.2%の容量維持率となった。ACインピーダンス値は1500サイクル後には18%程度の上昇がみられた。

図10にサイクル経過ごとの放電曲線を示す。これをみると、サイクルに伴い分極が大きくなっているのに加えて、二段階プラトーがやや緩やかになっていることが確認できる。劣化の要因として、LMFPの高電位による電解液の酸化劣化や、Mnの溶出などが推測される[4)]。サイクル劣化の改善においては、最適な電解液及び添加剤などの選定が必要と考えられる。

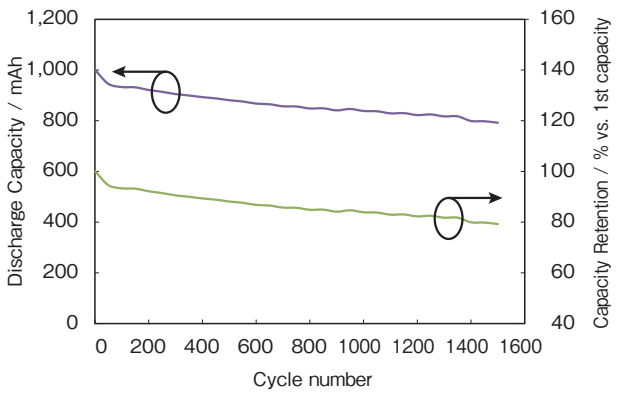

図９　サイクル特性図（放電容量、容量維持率）
Fig. 9　Cycle performance (C ; 1 C, D ; 1 C)

表８　放電容量と AC インピーダンス推移
Table 8　Discharge capacity and AC Impedance

サイクル数	放電容量		AC インピーダンス（@ 1 kHz）
	[mAh]	[%]	[mohm]
初期	999.5	100	5.20
500th	880.9	88.1	5.57
1000th	838.6	83.9	5.95
1500th	792.0	79.2	6.14

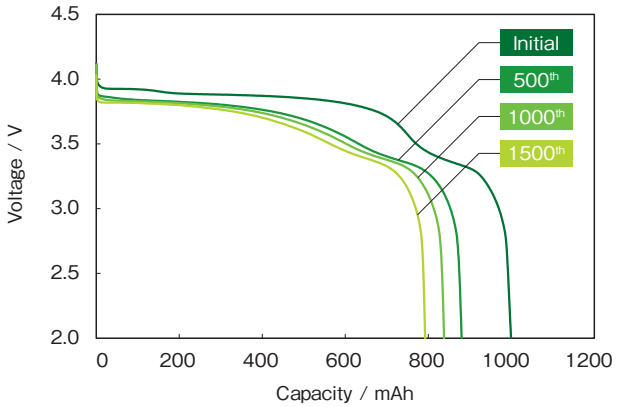

図 10　放電曲線
Fig. 10　Discharge curve (Initial, 500th, 1000th, 1500th)

5．総括

LMFP 正極に関する基礎特性を調査した結果、以下の内容が確認された。

●LMFP の Mn/Fe 比率は容量劣化率へ影響を及ぼす。今回の水準では Mn70% の場合に最も良好な特性を示した。

●単極特性として、LMFP は LFP よりも放電容量は劣るものの、電気量として安定した優位性を示した。

●LMFP／グラファイト系によるフルセルを評価した結果、充電受入れ性に課題はあるものの、放電特性は非常に良好であった。

●優れた温度特性を示し、－10℃の低温においても 90% 以上の容量を示した。

●サイクル特性として 1500 サイクルで 79% の良好な維持率を示した。

今回の検討により、LMFP 単独正極の場合でも電池特性として良好な結果が示された。今後、材料自体の改良や電池構成・材料の選定により、電池性能のさらなる向上が期待される。

参考文献

1）A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, J. B. Goodenough, J. Electrochem, Soc., 144 , No. 4（1997）
2）山下泰伸，保科圭吾，安田一浩，五十崎義之，高見則雄，第 57 回　電池討論会予稿集，1 C 29，p 180（2016）
3）大濱宏和，小早川竜太，上原幸俊，吉田周平，鈴木寛，山田学，第 57 回 電池討論会予稿集，1 C 22，p 173（2016）
4）Z. Chi, W. Zhang, X. Wang, et al, J. Mater. Chem. A, 2, 17359（2014）

鉄道地上設備用制御弁式鉛蓄電池FCR形の開発

Development of the FCR type Valve Regulated Lead-Acid Battery for Railway Ground Equipment

北山　智久 *　　三浦　優 *
Satohisa kitayama　　Masaru Miura

Abstract
We developed the FCR type Valve Regulated Lead-Acid Battery for railway ground equipment. Specifications are six types of 12V-50Ah / 10HR, 6V-100Ah / 10HR, 2V-150Ah, 200Ah, 300Ah, 500Ah / 10HR. The feature is long life even under high discharge frequency operation. The expected life is about 10 years (25ºC), the number of discharges per year is 50 times. Considering the replacement of the existing equipment, it made it compatible with the conventional model MSE type.

1．はじめに

スタンバイユース用の制御弁式鉛蓄電池は、通信機器、制御用機器、UPSなどのバックアップ用電源として幅広く使用されている[1),2)]。常時、浮動充電を行い蓄電池を満充電状態に保ち、停電が起こった時に蓄電池から電力を供給する。国内では停電が非常に少ないことから、寿命性能は年数回の放電を想定している。

サイクルユース用の制御弁式鉛蓄電池は、太陽光発電などの再生可能エネルギー併設用途や電力貯蔵用途として使用されている。頻繁に充放電を行う用途のため、充電受入性能が優れている。

鉄道会社で使用されている地上用設備では夜間に計画的な停電が頻繁に実施されることがある。スタンバイユース用でありながら、サイクルユースの要素が加わった運用になる。放電回数が多くなると、放電に対して充分な充電量が確保できないため充電不足から電池寿命が短くなるという問題がある。

このような用途においても、充分性能を満足する蓄電池の要求が高まってきた。そこで、鉄道地上用設備の様な放電回数が多い用途でも長寿命性能を有するFCR形制御弁式鉛蓄電池を開発した。

2．開発目標

(1) 主な用途：
計画的な停電が行われる鉄道地上用設備や電力事情が悪く放電が頻繁に行われる用途。
(2) 期待寿命：周囲温度25℃ 10年、
年間想定放電回数50回、$0.1C_{10}A$、
DOD50%以下（Depth of Discharge:放電深度）
(3) 従来品のMSEと寸法互換性があること。
(4) 従来品のMSEと初期性能が同等であること。
(5) 開発品種：
12V-50Ah/10HR、6V-100Ah/10HR、2V-150Ah、200Ah、300Ah、500Ah/10HRの6品種。

3．電池諸元

FCR形の製品ラインナップを**表1**に示す。また、代表例としてFCR-100-6及びFCR-200の外観写真を**図1**に示す。

12V-50Ah/10HRから2V-500Ah/10HRまで6品種あり、外形寸法はMSE形及びFVL形（長寿命MSE）と互換性を持たせるため、同一寸法である。

* 産業機器生産統括部 産業機器技術部

表１　FCR 形制御弁式鉛蓄電池の諸元
Table 1　Specification of FCR type Valve Regulated Lead-Acid Battery

蓄電池形式	公称電圧（V）	定格容量（Ah/ 10 HR）	外形寸法（mm）（H × W × L）	質量（約 kg）
FCR-50-12	12	50	220 × 128 × 363	22.5
FCR-100-6	6	100	220 × 128 × 345	22
FCR-150	2	150	365 × 170 × 106	12.5
FCR-200	2	200	365 × 170 × 106	15.5
FCR-300	2	300	365 × 170 × 150	22
FCR-500	2	500	365 × 171 × 241	36.5

図１　FCR-100-6 と FCR-200 の外観
Fig. 1　Appearance of FCR-100-6 and FCR-200

4. 課題と対策

表２に開発目標を達成するために採用した対策を示す。

計画停電等、充放電を繰り返した際の正極の寿命原因の一つは活物質の軟化である。そこで、正極活物質粒子間の結合力向上を図るために活物質の高密度化を施し、新たな添加剤を採用した。また、格子腐食の対策として耐食性合金を採用し、極板製法の改善を行った。

負極の寿命原因は充電不足によって生じるサルフェーションによるもので充電受入れ性を向上するために、添加剤の種類とその適正化を行った。

充放電を繰り返すことによるセパレータ中の硫酸濃度分布が生じる成層化の対策として新たな添加剤を採用した。

表２　開発目標に対する対策
Table 2　Measures of development targets

要素	寿命原因	対策	
正極	活物質の軟化	活物質粒子間の結合力向上	高密度化 添加剤
	格子腐食	耐食性向上	耐食性合金
			極板製法の改善
負極	サルフェーション	充電受入れ性向上	添加剤の種類 添加剤の適正化
		硫酸鉛粗大化抑制	
電解液	成層化	成層化防止	添加剤

5. 特性試験

次に、開発品であるFCR形制御弁式鉛蓄電池の電気特性の結果について記述する。

5.1 各率放電試験

電気特性の確認にあたり、FCR-200を用いて各率放電試験を行った。その結果を図２に示す。MSEと同等の特性を確認した。

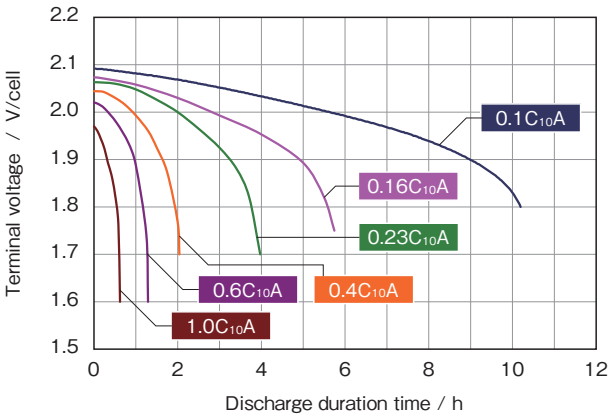

図２　25℃各率放電特性図
Fig. 2　Discharge characteristic of various current rate at 25℃

5.2 温度加速寿命試験

図３にFCR-200の温度加速寿命試験の結果を示す。この結果より、期待寿命の25℃、10年を満足することが確認できた。

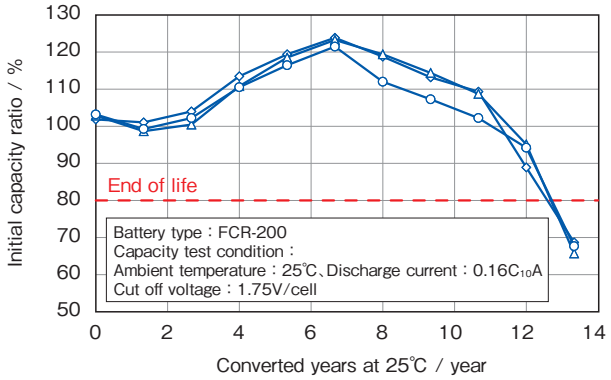

図3　温度加速寿命試験結果
Fig. 3　Result of temperature acceleration test

5.3 サイクル寿命試験（0.1C_{10}A　DOD 50％）

次に、開発品のFCR-100-6と弊社従来品のMSE-100-6を用いて、DOD50%のサイクル寿命試験を行った。1日1サイクルの放電を行い、充電電圧はスタンバイユースで用いられる2.23V/セルとした。スタンバイユース用は年に数回の放電を想定しているため非常に厳しい試験である。

0.1C_{10}A、5時間目放電末期の推移を図4に示す。FCRは従来品MSEに比べ5時間目放電末期電圧の低下が少なく良好な結果が得られた。

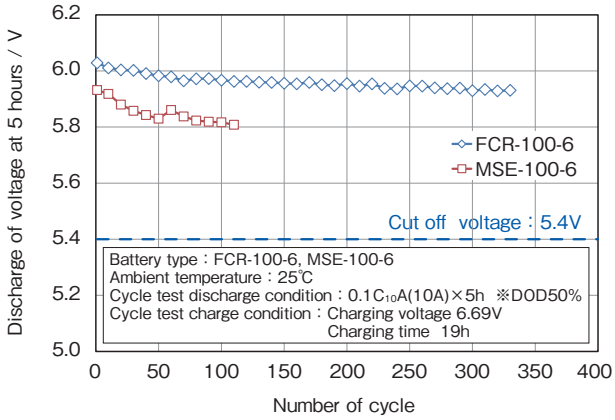

図4　DOD 50％サイクル寿命試験放電末期電圧推移
Fig. 4　Change of EODV of FCR conventional battery under DOD 50％ cycle test

5.4 サイクル寿命試験（0.23C_{10}A　DOD 70％）

5.3は、放電回数が多いスタンバイユース用のサイクル試験であるが、ここでは再生可能エネルギーと併設する用途や電力貯蔵用を想定してサイクルユース用の評価も行った。

試験電池は、開発品FCR-50-12と従来品のサイクル用鉛蓄電池SLM-50-12（太陽光発電用）を使用した。試験条件は放電電流：0.23C_{10}A、放電深度：DOD70%とした。その放電末期電圧の推移を図5に示す。

従来品SLM-50-12が約700サイクルで放電末期電圧が低下し寿命に至ったが、FCRは1800サイクル経過後も放電末期電圧の低下が認められなかった。

その結果、FCR-50-12はSLM-50-12に比べ、約2.5倍以上の耐久性があることを確認した。

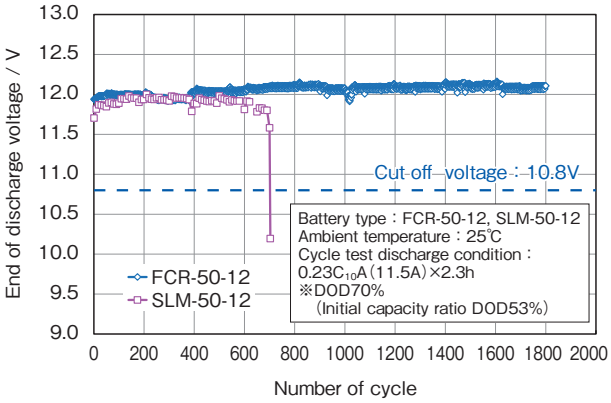

図5　DOD 70％サイクル試験放電末期電圧推移
Fig. 5　Change of EODV of FCR, conventional battery under DOD 70％ cycle test

6. 実証試験

現在、6つの駅舎にて実負荷を用いて実証試験を行っている。それらの内容を以下の表3に示す。全ての駅舎において鉄道地上設備特有の計画停電による蓄電池の放電が行われていることを確認した。定期的に蓄電池の状態を確認したところ、順調に運用されており異常は認められなかった。

一例としてA社、駅②のICカード用途に用いている実証試験の結果を示す。電圧-充放電電流の関係を図6に、試験期間中の内部抵抗の推移を図7に示す。（蓄電池形式：FCR-100-6×8個、48V系）

この機器室では、図6に示すとおり、頻繁に放電が行われており369日で74回の放電が確認されたが、図7に示す内部抵抗の推移は安定しており、劣化による内部抵抗の上昇は認められない。また、電

圧・外観についても異常は確認されなかった。

更に詳細な蓄電池の状態を調査するため約半年、約1年経過後に抵抗負荷による放電試験を行ったが、容量の低下は認められなかった。

従来品のスタンバイユース用鉛蓄電池は、年に数回の放電を想定した仕様となっており、この様な放電回数が多い運用では充放電のバランスが崩れて、充電不足状態になる可能性がある。

しかし、開発品であるFCR形はこの様な運用においても異常は確認されなかった。

表３　実証試験一覧表
Table 3　List of the proof examination

場所	開始日	期間	電池仕様	放電回数	電池状態
駅① Ａ社	2016.7.14	369 日	FCR-100-6×8個 48Ｖ系	66 回	異常なし
駅② Ａ社	2016.7.14	369 日	FCR-100-6×8個 48Ｖ系	74 回	異常なし
駅③ Ａ社	2016.7.15	370 日	FCR-100-6×4個 24Ｖ系	23 回	異常なし
駅④ Ａ社	2016.7.15	370 日	FCR-100-6×4個 24Ｖ系	25 回	異常なし
駅⑤ Ｂ社	2016.11.2	251 日	FCR-100-6×8個 48Ｖ系	７回	異常なし
駅⑥ Ｂ社	2017.4.20	82 日	FCR-50-12×4個 48Ｖ系	２回	異常なし

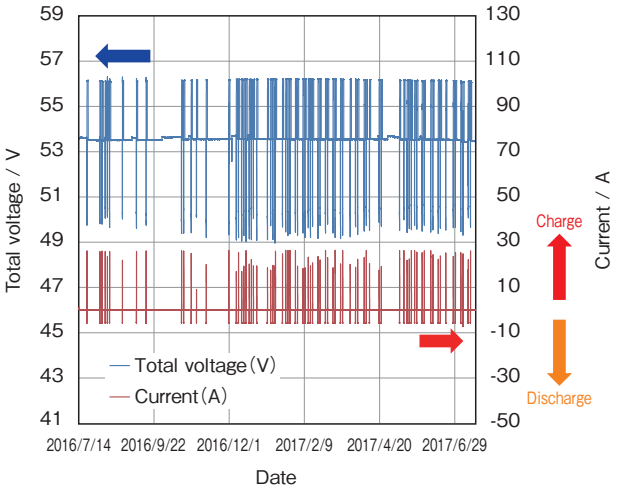

図６　電圧－充放電電流の推移（駅②）
Fig. 6　Change of the voltage and the current in the proof examination (Station ②)

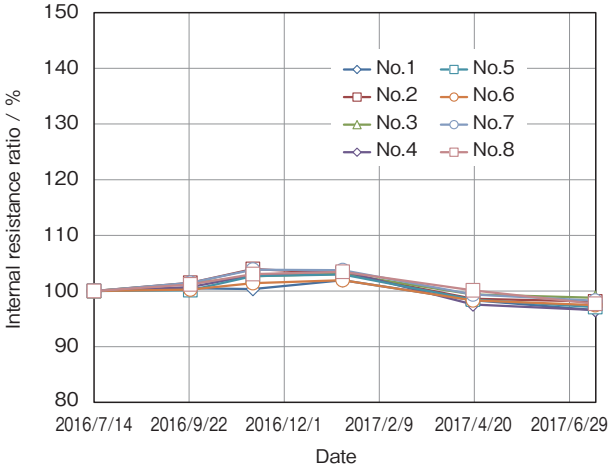

図７　実証試験における内部抵抗推移（駅②）
Fig. 7　Change of the internal resistance in the proof examination (Station ②)

7. まとめ

今回開発したFCR形制御弁式鉛蓄電池は、鉄道会社で行われる計画停電を想定して蓄電池の設計に反映させた。

その結果、サイクル寿命試験では、従来品であるMSE形蓄電池やSLM形蓄電池よりも良好な結果が得られた。

また、実際の設備を用いて行っている実証試験では計画停電が多数確認されているが、その様な環境下においても充電電圧・内部抵抗など電池特性に異常な点は確認されない。これらの結果より、FCR形制御弁式鉛蓄電池の優位性が確認された。今後も試験継続し、電池特性を逐次解析していく。

参考文献

1）大出康樹，若尾将士，河内英樹，細谷俊明，飯塚博幸，高性能制御弁式据置鉛蓄電池（FMU-S形）の開発，FBテクニカルニュース，No. 56，42，(2000)
2）町田一幸，若尾将士，佐藤亮太，UPS用モノブロック電池（新FVH形）の開発，FBテクニカルニュース，No. 61，28，(2005)

先端電池の技術動向

Technological Trend of Advanced Batteries

前吉　雄太 *　　阿部　英俊 *
Yuta Maeyoshi　　Hidetoshi Abe

PM2.5や地球温暖化に代表される喫緊な環境問題の解決策として、エネルギーの有効利用や再生可能エネルギー比率の向上が提唱されている。これらを可能とするための重要なデバイスとして蓄電池が挙げられるが、従来の蓄電池では、エネルギー密度や寿命特性などの電池特性、または安全性やコストに課題があるため、更なる高性能な電池の研究が盛んに行われている。

また、スマートフォンを初めとするポータブル機器の高機能化による消費電力の増加への対応や、長時間動作への要求、さらには電気自動車の航続距離をガソリン車並みに延長するなど、使い勝手からの電池高性能化への要求もある。

従来使用されてきた電池よりも飛躍的な高エネルギー密度を持つ先端電池の研究として、（1）現在使用されている電池種で最もエネルギー密度の高いリチウムイオン電池を更に高性能化（Advanced lithium-ion battery）する研究と、（2）リチウムイオン電池を超える電池（Beyond lithium-ion battery または　ポストリチウムイオン電池）の研究がある。

これらの研究目標は非常に高く設定されており、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の革新型蓄電池実用化促進基盤技術開発（RISINGII）や国立研究開発法人科学技術振興機構（JST）の先端的低炭素化技術開発-次世代蓄電池（ALCA-SPRING）などの産学官が連携した国家プロジェクトが構築されている。

* 株式会社 ABRI

1．先端電池の種類と特徴

電池のエネルギー密度は、単位質量（kg）または単位体積（dm^3）当りの電力量（Wh）で表される。電力量は、

$$Wh = V(V) \cdot I(A) \cdot t(hours)$$

または、

$$Wh = C(Ah) \cdot V(V)$$

で定義されるので、電池は容量（Capacity）が大きく、電圧（Voltage）が高いほど、エネルギー密度が高くなる。

1.1　リチウムイオン電池を更に高性能化する研究

リチウムイオン電池は、電解液に$LiPF_6$や$LiBF_4$等のリチウム塩をエチレンカーボネート（EC）などの炭酸エステル有機溶媒に溶解させたものやイオン液体を用い、負極に黒鉛など、正極にはリチウム複合酸化物や、リン酸塩などのリチウムイオンが挿入脱離可能な活物質を用いた電池である。このため、正負極活物質の組合せで様々な電池系を構築できる。エネルギー密度を高くするためのアプローチとしては、以下の取り組みがある。

①活物質材料

活物質の単位質量当り容量（mAh g^{-1}）が大きく、正極はより高い作動電位、負極はより低い作動電位を持つことが重要になる。正極は、高容量を持つ活物質として、固溶体やポリアニオン系、高電位を示す活物質として、ニッケルマンガンスピネルやリン酸コバルトリチウム[1]などが研究されている。負極は高容量を持つ活物質としてシリコンやその合金が研究されている。

②セル構造（電極および電極群）

電池内の蓄電に寄与しない集電体およびセパレータの体積を減少させ、活物質比率を増大することが重要である。これは、電極単位面積当りの容量を大きくすることであり、活物質の高密度充填や厚形電極の使用による電極構成枚数の低減[2]などが研究されている。

1.2 リチウムイオン電池を超える電池の研究

リチウムイオン電池とは動作原理が異なり、数倍のエネルギー密度を持つ各種の高性能電池が提唱され、国家プロジェクトを初めとして、研究機関や企業で研究が進められている。各電池系は、まだ基礎研究段階なので、解決すべき課題が存在するが、様々な特徴を持ち、リチウムイオン電池を超える性能が期待されている。代表的な電池系を以下に紹介する。

①リチウム金属負極電池

負極に作動電位が低く、単位質量当りの容量が最も大きいリチウム金属を用いる電池であり、大きなエネルギー密度が期待される[3]。負極は溶解析出反応になるため、充電時のリチウム析出形態がデンドライト状になり易く、内部短絡や形状変化を起こす課題がある。この対策のために、リチウム析出状態の詳細な解析や、新規セパレータ[4]や電解液などが検討されている。

②多価カチオン電池

価数が２以上のイオン種を用いる高エネルギー電池である。主としてCa^{2+}、Mg^{2+}などのアルカリ土類金属が検討されている[5),6)]。負極は、インターカレーション型の材料が乏しく、これらの金属電池が提案されている。

③リチウム硫黄電池

正極に1675 mAh g^{-1}の理論容量を持つ硫黄、負極にリチウム金属を用いる高エネルギー密度の電池である[7]。両極共に活性であるために副反応を起こすことや、リチウム金属電池と同様にデンドライト成長の課題がある。

④アルカリ金属イオン電池

リチウムイオンの代わりに、ナトリウムやカリウムイオンを用いたイオン電池であり、これらは資源的に豊富なアルカリ金属であるため、低コストが期待される[8),9)]。これらのイオンの挿入脱離に対する炭素系負極の課題や、デンドライトが成長して短絡した時の安全性の対策が必要である。

⑤全固体電池

可燃物の液体有機電解液を硫化物系や酸化物系の固体電解質にしたリチウム金属負極電池である[10]。液体と比較して低いLi^{+}伝導度の向上や、各界面の形成や維持等の検討がされている。

⑥金属空気電池

正極に空気中の酸素を用いる金属負極電池である[11]。正極活物質を設置しないので、高いエネルギー密度が期待される。充電反応の円滑化や、電解質の長期安定性に課題がある。

⑦その他

アニオンを移動させる大きなエネルギー密度が期待されるフッ化物イオン電池[12]や、水系の亜鉛空気二次電池[13]の研究もなされている。

参考文献

1) Y. Maeyoshi, S. Miyamoto, H. Munakata, K. Kanamura, J. Power Sources 350 (2017) 103–108.
2) H. Abe, M. Kubota, M. Nemoto, Y. Masuda, Y. Tanaka, H. Munakata, K. Kanamura, J. Power Sources 334 (2016) 78–85.
3) W. Xu, J. Wang, F. Ding, X. Chen, E. Nasybulin, Y. Zhang, J.-G. Zhang, Energy Environ. Sci. 7 (2014) 513–537.
4) 金村聖志監修　ハイブリッド自動車用リチウムイオン電池，日刊工業新聞社（2015）
5) A. Ponrouch, C. Frontera, F. Bardé, M.R. Palacín, Nature Mater. 15 (2016) 169–172.
6) D. Aurbach, Z. Lu, A. Schechter, Y. Gofer, H. Gizbar, R. Turgeman, Y. Cohen, M. Moshkovich, E. Levi, Nature 407 (2000) 724–727.

7）H. Wang, Y. Yang, Y. Liang, J. T. Robinson, Y. Li, A. Jackson, Y. Cui, H. Dai, Nano Lett. 11（2011）2644－2647.
8）N. Yabuuchi, K. Kubota, M. Dahbi, S. Komaba, Chem. Rev. 114（2014）11636－11682.
9）A. Eftekhari, J. Power Sources 126（2004）221－228.
10）N. Kamaya, K. Homma, Y. Yamakawa, M. Hirayama, R. Kanno, M. Yonemura, T. Kamiyama, Y. Kato, S. Hama, K. Kawamoto, A. Mitsui, Nature Mater. 10（2011）682－686.
11）G. Girishkumar, B. McCloskey, A. C. Luntz, S. Swanson, W. Wilcke, J. Phys. Chem. Lett. 1（2010）2193－2203.
12）M.A. Reddya, M. Fichtner, J. Mater. Chem. 21（2011）17059－17062.
13）Y. Li, H. Dai, Chem. Soc. Rev. 43（2014）5257－5275.

UltraBattery とFCR形蓄電池を用いた多並列型蓄電システムの構築

Introduction of Multi-Parallel Battery Energy Storage System using UltraBattery and FCR type Battery

2012年7月より日本国内において再生可能エネルギーを対象にしたFIT（Feed-in Tariff：固定価格買取）制度の開始により、温室効果ガスを排出しないクリーンなエネルギー源の大量導入が進んでいます。特に、低コスト化が進む太陽光発電は、FIT制度開始後、急速に導入が進んでいます。また、世界的にみても、発電設備に占める再生可能エネルギーの割合は年々増加しています。

一方、再生可能エネルギーの大量導入と大容量化に伴い、変動吸収用途で併設される蓄電システムには、多並列構成による大容量化への要求が強くなってきています。多並列運用では、蓄電池の特性差により蓄電池間のばらつきや充電不足が生じることが知られています。これらはシステム劣化の原因となるため、ばらつき解消技術の確立が必要になっています。以上の背景から、最適な運用方法の確立を目的として、当社エフビー工場（針貝工場）に多並列型蓄電システムを構築しましたので、概要を紹介いたします。

多並列型蓄電システムの構成をTable 1に、蓄電システムの外観図をFig. 1に示します。

Table 1　Configuration of multi-parallel battery energy storage system

	300 kW Battery Energy Storage System	20 kW Battery Energy Storage System
Battery Type	UB-1000	FCR-50-12
Nominal Voltage	2 V	12 V
Nominal Capacity	1,000 Ah / 10 HR	50 Ah / 10 HR
Battery Pack	UB-1000 × 168 batteries × 2 parallel	FCR-50-12 × 16 batteries × 10 parallels
Nominal Voltage	336 V	192 V
Nominal Energy Capacity	672 kWh	96 kWh
Maximum Output Power of PCS	300 kW	20 kW

Fig. 1　Appearance of multi-parallel battery energy storage system

本システムはUB-1000×168直列×2並列とFCR-50-12×16直列×10並列構成の組電池が、定格容量300kWと20kWのPCS（Power Conditioning System: パワーコンディショナ）にそれぞれ接続されています。組電池の多並列構成による実証確認、BMU（Battery Monitoring Unit: 蓄電池監視ユニット）による蓄電池の最適運用を行います。工場デマンドのピークカット機能も有しています。また、太陽光発電に加え、4つの新技術をパッケージ化した、システムモデルとしても使用しています。

①UltraBattery：部分充電状態下で優れた特性を示す蓄電池。

②FCR形蓄電池：スタンバイとサイクルに適用可能なデュアルユース蓄電池。

③バックボーンフレームユニット：ユニット型蓄電池を6段まで積層可能。

④BMU：蓄電池の常時監視により適正に蓄電池を制御するシステム。

現在、実証確認によって、課題の抽出、ばらつきが生じたときの最適な充電方法の確立を目的として運用を開始しています。

（産業機器生産統括部　産業機器技術部　手塚 渉）

国際鉄道展示会の内容紹介

Introduction of international railway exhibition

当社は、「Dynamic Innovation 2020」という長期ビジョンを掲げ、各種取り組みを推進しております。その中で、我々アルカリ電池部は、海外市場への展開も一つの目標としております。

取り組み活動の一環として、海外市場へＰＲするため国際鉄道展示会に参加しましたので、以下に内容を紹介いたします。

● InnoTrans 2016

開催場所：ドイツ　ベルリン

開催日程：2016年9月20～23日

世界最大規模の国際鉄道技術見本市であり、世界60ヵ国から2,955の出展企業が参加しました。また、出展者数ならびに来場者は過去最高の記録を更新しました。当社も古河電気工業株式会社のブースにて、鉄道車輌用アルカリ蓄電池及び電池箱の実寸大モデルを展示し、多くの方々が、当社蓄電池に興味関心を示して下さいました。

図１　Inno Trans 2016（ドイツ）

図２　出展ブース（ドイツ）

● InnoRail 2016

開催場所：インド　ラクナウ

開催日程：2016年12月1～3日

今回で第2回目を迎えるInnoRail 2016は、世界中から集まった鉄道分野の最新技術、サービスなどが展示され、当社展示ブースには、多くの方々に興味を持っていただき、当社蓄電池のPRができました。

図３　Inno Rail 2016（インド）

図４　アルカリ蓄電池紹介（インド）

図５　当社展示物

今回の展示会出展で、海外市場へ当社鉄道車輌用アルカリ蓄電池をPRする事ができたと感じております。今後も既存市場を守り、海外市場へ展開するため、日々取り組んでまいります。

（産業機器生産統括部　アルカリ電池部　三宅健太）

次世代リチウムイオン電池開発会社（株）ABRI を設立

Establishment of ABRI for development of the next generation lithium ion battery

当社は公立大学法人首都大学東京と2017年4月3日付で首都大学東京発ベンチャーとして同大学の南大沢キャンパス プロジェクト研究棟内に、株式会社ABRI（Advanced Battery Research Institute）を設立しました。これまで、当社と首都大学東京大学院の金村聖志教授（都市環境科学研究科 分子応用化学域）率いる研究室は、高性能かつ安全性の高いリチウムイオン電池の開発を共同で進めてまいりました。昨今、気候変動抑制はパリ協定にも見られるように喫緊の課題であり、EV（電気自動車）をはじめとする環境対応車の普及、再生可能エネルギーの利用拡大が急速に進んでいます。環境対応車や再生可能エネルギーの有効利用には、蓄電池は欠かせないものであり、なかでもリチウムイオン電池はエネルギー密度が高いことから、今後、ニーズの増加及び更なる高性能化への要求が見込まれています。（株）ABRIでは、リチウムイオン電池の更なる高性能化を目指し、新材料探索をはじめ新型電池の開発及び金村研究室の開発した新型セパレータと組合わせた高安全なリチウムイオン電池の開発を目指します。

（左から）
久保田昌明 ABRI社 研究部長、
金村聖志 首都大学東京 教授・ABRI社 CTO、
阿部英俊 ABRI社 代表取締役社長、
小野眞一 古河電池株式会社 代表取締役社長、
菅田純雄 ABRI社 取締役、
明田進 ABRI社 監査役

首都大学東京プロジェクト棟

（古河電池株式会社 新事業推進室　菅田）

MgBOXのグリーン購入法適用とするまでの取り組み

Process of our activities for the Green purchase law applied to MgBOX

MgBOXは、グリーン購入法適合製品であり、初めてメーカーによる回収を不要とした電池です。

1．グリーン購入法適合品としてのMgBOX

グリーン購入法の特定品目に非常用携帯電源の追加提案を行い、2017年２月の法改正により、MgBOXはグリーン購入法適合品となりました。

自治体等が物品購入の際に参考とする「エコ商品ねっと」にもMgBOXは掲載され、災害備蓄用品として広く広報されています。

2．電池の廃棄に係る制約

物品の製造販売事業者は、その製品が使用済みになった場合の処理方法を開示しなければならないことが廃棄物及び清掃に関する法律（廃掃法）で定められています。

電池は、自治体の処理困難物に指定されているために、一般的な処理方法が開示できず、販売する場合、メーカーは処理システムの構築が必要です。（乾電池については、自治体が回収し、メーカーに引き渡す場合が多い）

自治体は、当初MgBOXを上記の電池と同様に判断した為に、回収処理システムの構築なしには、販売することができない状態でした。

3．全国自治体への説明

MgBOXは、有害物を含まず紙製容器でできており、自治体での処理が可能な説明（廃棄に関する安全性試験及び自治体廃棄物施設での処理可能性を示すDVD）を全国の自治体に配布しました。

その結果、一般廃棄物・事業系一般廃棄物および産業廃棄物のいずれかの方法で処理できることが認められました。

【DVDの内容】

①圧壊試験
②化学的反応
③燃焼試験
④解体方法

図１　押し潰し試験の様子

図２　押し潰されたMgBOX

（環境推進部　蓮池知佳）

サイクルユース用制御弁式鉛蓄電池向けBMU

BMU for cycle use VRLA battery

1. 背景

枯渇の心配がなく、環境負荷の少ない再生可能エネルギーを利用した発電が世界的に増加している。今後、発電コストが下がり、さらに再生可能エネルギーの利用が増加すると考えられ、サイクルユース用制御弁式鉛蓄電池の需要が増加することが見込まれる。

従来、蓄電池のSOC（State of Charge：充電状態・以降SOCと記す）の把握が難しく、必要以上に蓄電池を導入するなど、コストが増加してきた。

蓄電池の置かれた環境や劣化状況などから、蓄電池のSOCを求めることで、効率的に運用することが可能となり、必要以上の蓄電池を導入する必要がなくなる。これらの要求に対応するBMU（Battery Monitoring Unit：蓄電池監視ユニット・以降、BMUと記す）について紹介する。

2. BMUの機能

BMUを使用することで、蓄電池のSOCを把握でき、効率的な運用を行うことが可能である。BMUに警報機能を持たせ、蓄電池が短寿命となる運用が行われた際には、警報を発報する。また、蓄電池には定期的に回復充電が必要となるが、充電を行うタイミングを通知する機能も有する。BMUの代表的な機能を**表1**に示す。

3. 実証試験

株式会社　九電工様は、佐世保市のハウステンボス内にて、風力・太陽光・蓄電池からなるハイブリッド発電システムの実証試験を行っており、当社のBMUが採用されている（**図1**参照）。この実証試験において、SOC推定が充分な精度であることが確認できた。また、ここで得られた知見から、コストダウンのためのBMU構成機器の見直しや、警報の適正化を行い、BMUの量産化を進めている。

表1　BMUの代表的機能

測定項目	総電圧、電流、 蓄電池電圧および温度、 SOC、SOH※、 充放電可能な蓄電池容量
警報項目	総電圧警報、 蓄電池電圧および温度警報、 SOC/SOH警報、 通信に関する警報
通知項目	回復充電の実施時期

※SOH（State of health：劣化状態）

図1　ハウステンボス ハイブリッド発電システム

（産業機器生産統括部　電源技術部　土橋朗）

ECHNO［エクノ］IS UltraBatteryシリーズに「K-42/B19L・K-42R/B19R」追加

K-42/B19L & K-42R/B19R of ECHNO IS UltraBattery series

1. 背景

2013年4月にアフターマーケット向けに販売を開始したECHNO［エクノ］IS UltraBatteryは、鉛蓄電池とキャパシタ機能とを融合した（「UltraBatteryテクノロジー」）世界初のキャパシタハイブリッド型鉛蓄電池です。この当社独自の「UltraBatteryテクノロジー」により、UltraBatteryはスピーディーな充電回復性と優れた耐久性を示し、お客様に好評を頂いております。

今回、軽自動車の需要にあわせ、ECHNO［エクノ］IS UltraBatteryシリーズにおいて、K-42/B19LとK-42R/B19Rを追加ラインナップし、2017年2月より販売を開始しました。これにより、ECHNO［エクノ］IS UltraBatteryシリーズのラインナップはS-95/D26、Q-85/D23、N-55/B24、M-42/B20、K-42/B19の5タイプとなりました。

2. 特長

独自技術の「UltraBatteryテクノロジー」の採用（特許取得済み）により次のような特長があります。

●スピーディーな充電回復性

充電受入性の向上により、充電の回復がスピーディー。ちょい乗り運転の多いライトユーザーの方でも安心してご使用頂けます。

●優れた耐久性

キャパシタ機能により、サルフェーションを抑制。従来鉛蓄電池では不得意とされたPSOC（中途半端な充電状態での連続使用）でも優れた耐久性があります。電装品が多いユーザーの方でも安心してご使用頂けます。

3. 補償期間

アイドリングストップ車：36ヶ月または6万km
通常車：36ヶ月または10万km
（ご購入後どちらか早く到達するまで）

要項表

バッテリー形式（品番）		電圧（V）	5時間率容量（Ah）	外形寸法（約mm）				液入質量（約kg）	フタ形状	端子位置	アクセサリー
Lタイプ	Rタイプ			総高さ	箱高さ	幅	長さ				
K-42/B19L	K-42R/B19R	12	28	227	200	125	185	10.0	フラットタイプ	Rタイプ ⊕ ⊖ Lタイプ ⊖ ⊕	インジケータ 取っ手 防爆栓 取付年月日シール 端子保護キャップ
M-42/B20L	M-42R/B20R		33	227	200	128	196	10.7			
N-55/B24L	N-55R/B24R		36	227	200	128	237	13.2			
Q-85/D23L	Q-85R/D23R		54	225	200	172	231	17.2			
S-95/D26L	S-95R/D26R		64	225	200	172	259	19.7			

極板種類：カルシウム

（技術開発本部 開発統括部 UB・自動車開発部　赤阪 有一）

独立型 LIB 電源ユニット

Lithium ion battery Power Supply Unit for Stand-alone

1. 概要

2016年10月に株式会社JR東日本ウォータービジネス様との共同開発で、電源不要で自動販売機を稼動できる「自販機向けバッテリーユニット（独立型LIB電源ユニット）」を開発しました。

自動販売機には不可欠であった電源の制約を受けることなく、今まで設置が困難だったロケーションやイベントでの一時的な需要への対応など、より広範囲な場所に可能となります。

有事の際の安心感、暮らしやすい社会の発展に貢献をする技術である、この「独立型LIBユニット」を生かした商品として、株式会社JR東日本ウォータービジネス様と自動販売機向けの量産商品化を進めると共に、市場ニーズにそくした商品化を検討していきます。

2. 特長

- ●電源による制約を受けず、ロケーションフリーな自動販売機の設置が可能です。
- ●配線工事にかかるコストを削減できます。
- ●大容量の電気供給ができるため、災害による停電時でも稼動が可能となり、自動販売機によるお客様への飲料などの提供が継続できます。
- ●エキナカの既存のトラッシュボックス（自販機専用ゴミ箱）と同サイズのキャビネットに大容量のリチウムイオン二次電池モジュールを搭載。
- ●約24時間の稼動が可能です。

3. 主な仕様

電池部

電池電圧	48 V 系
稼動時間	（自動販売機を約 24 時間稼動）

電源部

出力電圧	単相 AC 100 V
出力容量	1 kVA

4. 外観写真

自販機向けバッテリーユニット（独立型 LIB 電源ユニット）

寸法：W 370 × D 650 × H 1830 mm
質量：約 200 kg（電池モジュール込み）

現在、東京駅丸の内北口中央線ホームへのエスカレータ横で運用試験中です。

（開発統括部　LM 開発部）

地点検知インターフェイス装置

Spot detection interface device

当社では、保守用車の割出し事故を未然に防止するための装置「保守用車自動停止装置」を、1000箇所以上納入してきました。この製品では、どの分岐器にどの方向から保守用車が進入するかを認識するための地上子を線路上に、それを読み取るスキャナを車上に備えています。これを利用し、保守用車の走行位置を把握するための外部システムに地上子を利用した地点情報を提供する装置「地点検知インターフェイス装置」を開発しました。

特長

●保守用車自動停止装置のスキャナ制御部で読み取った地上子のデータを、固有の識別信号(地点情報)に変換して出力します。この情報を地図などのデータベースと組みあわせることで、分岐器周辺でどの方向に進行したかが分かります。

●地上子の位置は移設しない限り変化しないため、地上子ごとのキロ程を調べておけば、他システムの位置補正などにも利用できます。

●本装置専用の地上子を設置し、駅の境界や路線名の切り替え箇所の地点検知にもご利用いただけます。

●5秒おきに信号（状態情報）を発信するため、機器の故障や断線が容易に検知できます。

●外部システムとはRS-232CケーブルとD-subコネクタによって接続します。汎用規格品ですので、外部機器側の部品選定や取り付けも容易です。

機器仕様

部品名	仕様
地点検知IF装置	電源：24V （車内制御ボックスから供給） 寸法：W160×H80×D66mm 消費電流：300mA以下
地点情報伝送ケーブル	長さ：約5m （外部システム～本装置用）
IF※装置・車内制御ボックス接続ケーブル	長さ：約1m （本装置～車内制御ボックス用）
キロ程用地上子	寸法：W137×H100×D40mm 対応周波数：2.45GHz

※ IF＝インターフェイス

地点検知IF装置（本体）

地点情報伝送ケーブル

キロ程用地上子

（産業機器生産統括部　アルカリ電池部）

補修市場向けトヨタ車専用EN規格 375LN2形バッテリーの紹介

Introduction of specialized 375 LN 2 Lead Acid Battery for TOYOTA vehicles in Aftermarket

このたび、補修市場向けトヨタ車専用EN規格バッテリー「375LN2」を発売致しました。

本品は欧州のEN（European Norm）規格に沿って開発し、2014年2月より発売されたノア／ヴォクシー　ハイブリッド車を含め6車種に搭載可能な補修用バッテリーとしてラインナップされました。

また、弊社のJIS規格鉛蓄電池で培った安全性に配慮した技術を織り込んだ国内使用に最適なEN対応鉛蓄電池です。

商品概要を以下に示します。

1. 製品名

ECHNO　ENシリーズ　375LN2

2. 発売月

2017年5月

3. 販路

専業店、部品商、カーショップ、ガソリンスタンド他

4. 主な特長

①搭載場所の多様性

エンジンルーム、室内のどちらにも搭載対応可能な一括排気構造を採用しました。

②安全に配慮した設計

・液口栓を設けることにより使用中の万が一の液減りに対して電解液の補充を可能としました。

・防爆フィルターを採用し外部で発生した火花（スパーク）による引火爆発を防ぐ構造としました。

③高性能・長寿命・低メンテナンス性

・正／負極板、セパレータ、電解液の設計見直し最適化により高容量、高始動性、長寿命化を達成し、ハイブリッド車補機用と通常車エンジン始動用のどちらも適合可能としました。

・電池サイズ低形化（JIS鉛蓄電池比）に対し、極板デザインの最適化により高性能及び充分な電解液量を有する構造とし、JIS鉛蓄電池と同レベルの低メンテナンス性を確保しました。

5. 製品補償

24ヶ月または4万km

（ご購入後どちらか到達するまで）

6. 要項表

電圧（V）	20時間率容量（Ah）	外形寸法（mm）			液入質量（約kg）
		総高さ	幅	長さ	
12	60	190	175	242	15.8

7. 適合車両一覧

車名（型式）	仕様
ノア（ZWR80系） ヴォクシー（ZWR80系） エスクァイア（ZWR80系）	ハイブリッド車
アルファード（AYH30W系） ヴェルファイア（AYH30W系）	ハイブリッド車
C-HR（ZGX50系）	通常（エンジン）車

8. 製品及びパッケージ外観

（自動車電池生産統括部　技術部）

古河電池株式会社

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

本社・支店

本　　社	〒240-0006	横浜市保土ケ谷区星川二丁目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
北海道支店	〒003-0021	札幌市白石区栄通14-1-20	TEL.011-855-3061
東北支店	〒980-0803	仙台市青葉区国分町3-6-1（仙台パークビル8F）	TEL.022-224-1231
北陸支店	〒921-8171	金沢市富樫2-2-12（STビル2F）	TEL.076-281-6651
中部支店	〒450-6643	名古屋市中村区名駅1-1-3（JRゲートタワー43階）	TEL.052-414-4626
関西支店	〒541-0048	大阪市中央区瓦町4-2-14（京阪神瓦町ビル9F）	TEL.06-6344-0017
中国支店	〒730-0051	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
四国支店	〒760-0023	高松市寿町1丁目1-12（パシフィックシティ高松5F）	TEL.087-811-5980
九州支店	〒810-0004	福岡市中央区渡辺通1-1-1（サンセルコビル7F）	TEL.092-762-8050

事業所・工場

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

FURUKAWA BATTERY

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

本冊子に記載されている会社名および商品名は各社の登録商標または商標です。

FTR-1711-1A-1