



2018.11
No. 74

テクニカルニュース



FBテクニカルニュース No.74号

2018年(平成30年)11月発行

発 行 所 古河電池株式会社
横浜市保土ヶ谷区星川二丁目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 村上 新一、新妻 滋、加納 哲也、齋田 耕作、柴田 智史、
本田 武、長屋 大地、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。

目 次

総説

リチウムイオン二次電池の熱的特性の研究	梅田 実 1
---------------------	--------------

報文

三次元規則配列多孔質構造を有するポリイミドセパレータによる リチウムイオン電池用高電位正極材料リン酸コバルトリチウムのサイクル特性向上	前吉 雄太、阿部 英俊、金村 聖志10
小型月着陸実証機 (SLIM) 用ステンレスラミネート型リチウムイオン電池の開発	小出 和也、平 芳延、鷹巣 全希、松橋 望、井上 智哉、坂本 智彦 宮澤 優、豊田 裕之、金谷 周朔、櫛木 賢一 澤井 秀次郎、福田 盛介、荒川 哲人、坂井 真一郎16
鉛蓄電池負極添加剤による減水性能と充電受入性の向上	柴田 智史、赤阪 有一、海藤 大哉、竹本 嵩清、本間 徳則 23

技術解説

小惑星探査機「はやぶさ2」リュウグウ到着！	近藤 宏篤31
-----------------------	---------------

トピックス

マグネシウム空気電池“ ^{マグパック} MgPack”の紹介	 33
(株) ABRI の活動の紹介	 34
海外企業への技術支援の現状	 35
エコマリンパワー社の船舶用再生可能エネルギーソリューションの海上試運転に UltraBattery を提供	 36
多並列鉛蓄電池に対応した BMU	 37

新商品紹介

EN 規格 LN 4 形蓄電池 トヨタ自動車株式会社様に採用	 38
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の紹介	 39
データセンター向け大容量 UPS 用 フロントアクセスタイプ高率放電長寿命制御弁式据置鉛蓄電池“FMU-H 形蓄電池”	 40

製品紹介

火災報知設備用予備電源「密閉形ニッケル・水素蓄電池」の紹介	 41
P.T. SUZUKI INDOMOBIL MOTOR 向け 二輪車用 FTZ 6 -BS 形及び FTZ 6 V 形制御弁式鉛蓄電池の紹介	 42

Contents

Introduction

Thermal Characteristic Investigation of Lithium-ion Secondary Cell	Minoru Umeda.....1
--	--------------------

Technical Papers

Enhanced Cycle Performance of Lithium Cobalt Phosphate as a High-Voltage Cathode Material for Lithium-Ion Batteries by Using a Three-Dimensionally Ordered Macroporous Polyimide Separator	Yuta Maeyoshi, Hidetoshi Abe, Kiyoshi Kanamura..... 10
Development of Stainless Steel Laminate-Type Li-ion Cells for SLIM (Smart Lander for Investigating Moon)	Kazuya Koide, Yoshinobu Taira, Masaki Takasu, Nozomi Matsuhashi, Tomoya Inoue, Tomohiko Sakamoto Yu Miyazawa, Hiroyuki Toyota, Shusaku Kanaya, Kenichi Kushiki Shujiro Sawai, Seisuke Fukuda, Tetsuhito Arakawa, Shinichiro Sakai..... 16
Improvement of Water Consumption and Charge Acceptance by Lead-Acid Battery Negative Electrode Additive	Satoshi Shibata, Yuichi Akasaka, Hiroya Kaidou, Koushin Takemoto, Tokunori Honma.....23

Technological Analysis

The Asteroid Explorer “Hayabusa 2 ” Has Arrived in “Ryugu”	Hiroatsu Kondo.....31
--	-----------------------

Topics

Introduction of Magnesium-Air Battery “MgPack”	33
Activities of ABRI	34
Update on Technical Support to Overseas Battery Manufacturers.....	35
Furukawa Battery Provide Marine Renewable Energy Solutions to ECO Marine Power for Sea Trial	36
BMU Coping with Multiple Parallel Connection Lead-Acid Batteries	37

New Products

Adoption of 395 LN 4 Lead-Acid Battery for TOYOTA MOTOR CORPORATION.....	38
Introduction of Battery for ISS Car for Aftermarket	39
Valve Regulated Lead-Acid Battery for Large Capacity UPS	40

Products

Backup Power Supply Using Sealed Nickel-Metal Hydride Rechargeable Battery for Fire Alarms	41
Introduction of FTZ 6 -BS type and FTZ 6V type Valve Regulated Lead-Acid Batteries for Motorcycle for P.T. SUZUKI INDOMOBIL MOTOR	42

リチウムイオン二次電池の熱的特性の研究

Thermal Characteristic Investigation of Lithium-ion Secondary Cell

長岡技術科学大学大学院工学研究科 物質材料工学専攻 教授

梅田 実

Minoru Umeda



Abstract

A thermal deterioration study of a lithium-ion secondary cell is required for its large-scale applications. Accelerating rate calorimeter tests revealed that the thermal runaway of the cell occurs $>130^{\circ}\text{C}$. The analysis of thermal behaviors under high temperature conditions as well as the thermal runaway are necessary to ensure its safety utilization. Especially, investigation of deterioration behaviors in a non-self-heating temperature region is important from the viewpoint of the battery's lifetime. Then, thermal deterioration characteristics of the lithium-ion secondary cell stored at 100°C have been investigated by varying its state of charge (SOC). After a long-time storage at 100°C , OCV of the cell steeply decreased. The phenomena were explained that the CID (Current Interrupt Device) involved in the cell worked by a thermal expansion of the contained materials. Finally, the thermal deterioration of the cell until the CID works was investigated by impedance spectroscopy measurement. From the fittings based on an equivalent circuit, it was known that the increase rate of the cathode resistance exceeds that of the anode, depending on the SOC. Consequently, the thermal deterioration characteristics of the cell was comprehended at high temperature region.

1. はじめに

リチウムイオン二次電池 (LiSB) の応用はハンドヘルド機器から航空用、自動車用へと大型化の一途をたどっている^{1)~5)}。このことは、電池当たりの充放電に伴う発熱量 (エントロピー項+ジュール熱項) も増加することを示しており^{6), 7)}、連続使用することはLiSBの温度上昇に直結する。この温度上昇によりLiSBは自己発熱を生ずるようになり、さらに温度上昇すると温度制御不可能な熱暴走に移行し、しまいには爆発に至る^{1)~5), 8)~10)}。この端的な例は、航空機のバッテリートラブルや電気自動車 (EV) 充電中の火災事故などに見出すことができる^{2)~5), 8)~11)}。従って、今後の大型LiSBの課題は、まず熱暴走を現象論として正確に把握することである。

これまでの研究によれば、LiSBの熱暴走はさまざまな環境で発生することが報告されている。例

えば、LiSBを徐々に熱していくと非発熱状態から自己発熱を経て熱暴走に至る^{5), 12)}。このときSOC依存が知られており、この関係を図で表したものはサーマルマッピングと称されている^{12), 13)}。また、繰り返し充放電を行うことで、その際の発熱量が蓄積して熱暴走に至ることも知られている^{14), 15)}。他に脱Liによる劣化も報告されている¹⁶⁾。これらはいずれも未劣化のLiSBの例である。

ところでLiSBは、繰り返し使用すること、あるいは高温保管により容量劣化を生ずる¹⁷⁾。この現象は、アノードおよび／またはカソード活物質が不可逆的に変化して、リチウム脱挿入量に制限を与えているか、脱挿入反応速度を遅くしていると考えられる¹⁸⁾。LiSBの連続使用と安全性の確保は大型LiSBの利用に不可欠であるが、劣化LiSBの熱劣化特性を系統的に調べた例は、我々の知る限り報告例が少ない³⁾。特に、自己発熱しない高温領域で保管したLiSBは経時変化することが知られているが、

リチウムイオン二次電池の熱的特性の研究

それを評価した報告はほとんど見あたらない¹⁹⁾。

本報では、まずLCO-18650 LiSBを用いて充電状態 (State of Charge、SOC) をパラメータとして、熱暴走試験を行った。その結果を、SOCに対して非発熱領域、自己発熱領域、熱暴走領域に分けて示した。次いで、非発熱温度領域である100℃でSOCごとに所定時間保管して熱的劣化特性を調べた。さらに、放電容量とインピーダンス測定からLiSBの高温保管に関する熱的特性を評価した結果について紹介する。

2. 熱暴走試験

熱暴走を含む本実験には市販の18650型リチウムイオン二次電池を使用した。公称容量2550mAh、公称電圧3.7Vで、正極材料はコバルト酸リチウムを基本とし、また負極材料はグラファイトを用いている²⁰⁾。

常温から高温までの温度域におけるLiSBの熱的挙動を解析するために、走査型断熱式熱量計 (Accelerating Rate Calorimeter、ARC)²¹⁾ 内部の温度をHeat-Wait-Search mode (H-W-S) で200℃まで昇温させ、熱暴走に至る状況を測定した。一分間に0.05℃以上の発熱 (これを自己発熱と定義する)²¹⁾ が観測されなければ、次の温度ステップへと移行する。この時、発熱が観測されれば、ARC内部の温度は電池表面の温度に追従する。SOC = 0、25、50、75、100%の各状態に調整した電池に対し、H-W-S試験を行った。

図1に、H-W-S試験時の電池表面温度とARC内部の温度変化を時間に対してプロットした結果を示す。図右上のSOC = 25%のグラフから分かるように、ARC内部の温度 (ARC cavity temperature) の上昇と共に電池表面の温度 (Cell temperature) がステップ状に上昇している。表面温度が135℃のとき、電池温度が1分間に0.05℃以上上昇しており、ARCの炉内温度は電池の温度上昇に追従している。

その後156℃で一旦温度降下を確認した。これは電池内部にて電極と電解液の反応によりガスが発生し、内圧が上昇したことによりガス排出弁が破裂、

その圧力で電解液が電池表面に流出し、気化する際の気化熱により温度降下したものと考えられる。その後、電池表面温度は再度自己発熱により上昇した。それから173℃付近より非常に大きな発熱を伴って熱暴走を起こした。このときの最終到達温度は305℃であり、その後急激に温度が降下した。この温度変化について以下に考察する。

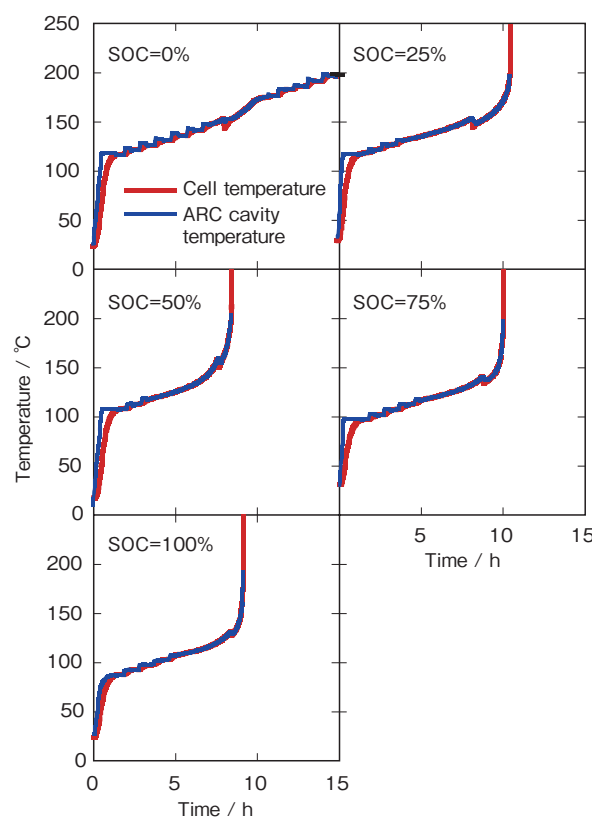


図1 SOCをパラメータとしたLiCoO₂-グラファイトセルの熱暴走試験結果

Fig.1 Thermal runaway characteristics of LiCoO₂-Graphite cell at 0 %, 25 %, 50 %, 75 %, and 100 % SOC

図1のSOC = 25%において135℃から観測された自己発熱反応は、負極のカーボン上に存在するSEI (Solid Electrolyte Interface) 層の形成反応 (SEIを通してのC_xLiと電解液の反応) と想定される²²⁾。SEI形成による発熱反応は100℃から280℃まで続くと見られ²³⁾、結果はそれに類似した。

自己発熱による緩やかな温度上昇の後には温度が急激に上昇し、熱暴走を観測した。一般に熱暴走は負

極と電解液との反応から始まり、その後正極内の反応が関与すると言われている²⁴⁾。正極材料であるCo系酸化物と電解液の反応は約150℃から開始し²⁴⁾、さらに温度が上昇すると約250℃で正極単独の熱分解により酸素が放出、電解液の酸化分解による発熱が生じるとの報告がある²⁵⁾。このため、非常に大きな発熱は負極での反応に次いで起こる正極での反応によって引き起こされたと示唆される。

次に、図1に示されるSOC = 50、75、100%の熱暴走試験結果をSOC = 25%と比べる。いずれのSOCでも熱暴走が観測された。SOCが高いほど、自己発熱および熱暴走は低い温度から開始している。これは充電状態が高い方が負極・正極それぞれの熱安定性が低くなるためである²¹⁾。この時の最高到達温度はSOC = 50、75、100%でそれぞれ387℃、408℃、545℃だった。

一方、SOC = 0%の電池では152℃で自己発熱が観測され電池表面温度が上昇したが、徐々に発熱速度は低下し、自己発熱反応は177℃で停止した。その後H-W-S modeにより200℃まで電池温度を上昇させたが、自己発熱および熱暴走は起こらなかった。これは電池の充電状態が低く電極の熱安定性が高いため、負極でのSEI形成による自己発熱反応のみ起こり、正極での自己発熱反応は起こらなかったのではないかと推察される。このように、177℃での自己発熱の停止は、負極での反応が全て終了したことが原因であると考えられる。

3. 微分熱容量とサーマルマッピング

上の熱暴走試験で観測した発熱速度(dT/dt)を図2に示す。図は、SOCをパラメータとして発熱速度の対数値を電池表面温度に対して示している。

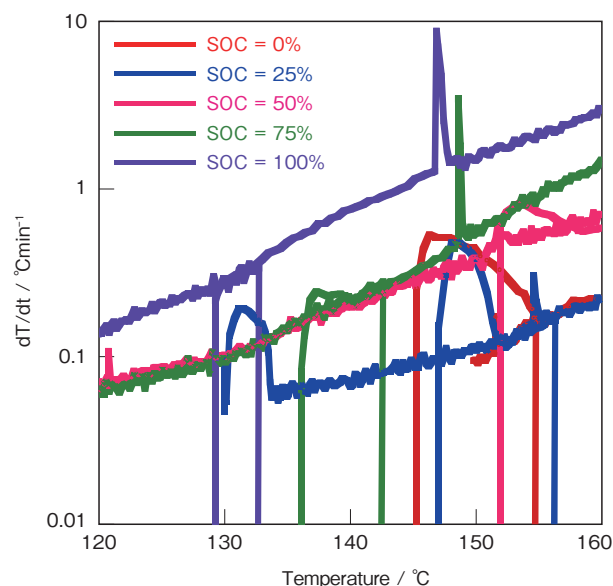


図2 LiCoO₂-グラファイトセル表面温度に対する発熱速度
Fig.2 Heating rate versus temperature of LiCoO₂-Graphite cell at 0%, 25%, 50%, 75%, and 100% SOC

図中の自己発熱領域($0.05\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1} < dT/dt < 1\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$)では、SOC = 75%、100%の傾きとSOC = 0%、25%、50%の傾きがそれぞれ同じ傾向を示しており、前者の傾きがより大きいことが分かる。これは、充電状態が高い方が負極・正極それぞれの熱安定性が低くなるためと考えられる²¹⁾。また図2の熱暴走領域($dT/dt > 1\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$)ではSOC = 100%の傾きと、SOC = 75%の傾きがそれぞれ同じ傾向を示している。SOC = 0%は不安定な発熱を繰り返していることが見てとれる。これは上述した通り、170℃～180℃付近で負極での反応が終了したことによるものと推察する。また電池表面温度の上昇速度は一定ではなく、細かい発熱速度の増加と減少を繰り返しながら進んでいる。自己発熱領域において発熱速度が急激に増加する点があるが、この発熱はすぐに収まっている。これらのことから、電池内部での自己発熱は一種類の反応だけでなく、複数の反応が起こっているのではないかとと思われる。

以上の熱暴走試験結果をより分かりやすくするため、マップ化を行った。各SOCに対する結果を図3に示すが、青は非発熱領域、黄は自己発熱領域(発熱速度 $0.05\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ 以上)、赤は熱暴走領域(発熱速度 $1\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ 以上)を表している。このようにマッピ

リチウムイオン二次電池の熱的特性の研究

ングを行うことで、自己発熱および熱暴走が起こる温度のSOC依存性を明確にすることができた。

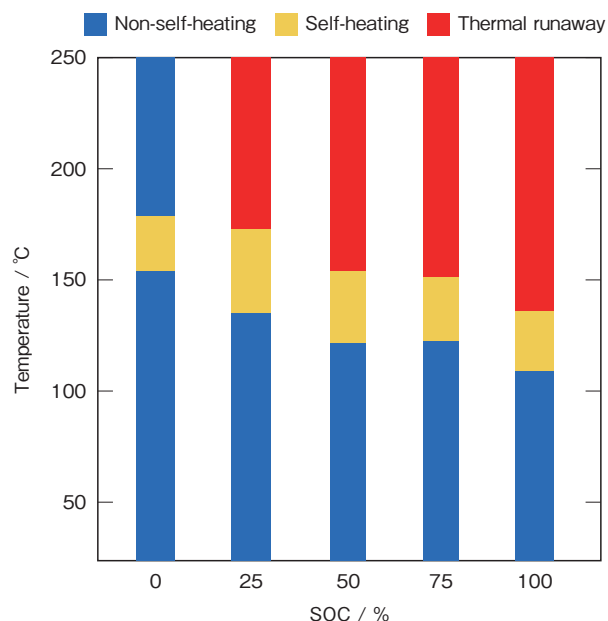


図3 LiCoO₂-グラファイトセルの熱暴走マッピング
Fig. 3 Thermal mapping of LiCoO₂-Graphite cell as a function of SOC

4. 100℃保管試験

リチウムイオン二次電池は高温環境下で保管すると劣化が加速的に進行することが経験的に知られている²⁵⁾。これより、自己発熱を起こさない温度領域での熱劣化挙動を解析することは非常に重要である。そこで非発熱領域においてSOCが異なる電池の高温保管試験を行い、熱と時間が電池特性に与える影響を調べた。

各SOC (= 0%、25%、50%、75%、100%) に調整したLiSBを4本ずつ用意し、内部が100℃の恒温槽に同時に投入した。1本の電池は開回路電圧 (OCV) を測定し、OCVが急激に低下するまで経時変化を追った。他の3本の電池は、電池の劣化状況を経時的に測定するため、それぞれ時間を決めて恒温槽より取り出した。取り出した電池は25℃の環境下にて放置後、交流インピーダンス測定を行い、続いて充放電試験を行った。

100℃保管におけるOCVの経時変化を図4に示す。高温下におくことで時間の経過と共に徐々にOCVは低下する。その後、SOC = 25%、50%、75%、100%の電池はそれぞれ172.5時間後、144時間後、62時間後、18時間後にOCVの急激な低下が発生した。この急激な低下は、低下の状況が非常に急激であること、また後で述べるように、OCVが低下する直近に取り出した電池の充放電量が初期値の約90%程度であることから、電極の劣化によるものとは考えにくい。高温下に長時間保管したことにより電極と電解液の反応によりガスが発生し、内圧が上昇することでCID (Current Interrupt Device) などの安全装置が作動したものと考えられる^{26), 27)}。急激に電圧降下を起こした電池は、取り出した後に25℃の環境下で12時間以上放置し、充放電を試みたが高抵抗のため充放電を行うことができず、全く電池機能を失っていた。SOC = 0%の電池は他のSOCと異なり、時間の経過と共にOCVがより速く低下する挙動を見せたが、OCVの急激な低下は見られなかった。この電池を416時間後に取り出し交流インピーダンス測定を実施したところ、典型的なリチウムイオン二次電池のインピーダンススペクトルは得られなかった。また非常に高抵抗であったため、電池機能を失っていると判断した。なおSOC = 0%の電池が他のSOCのように急激なOCVの低下を起こさなかったのは、電極が安定な状態であるため、ガスの発生量が少なかったためと推察される。

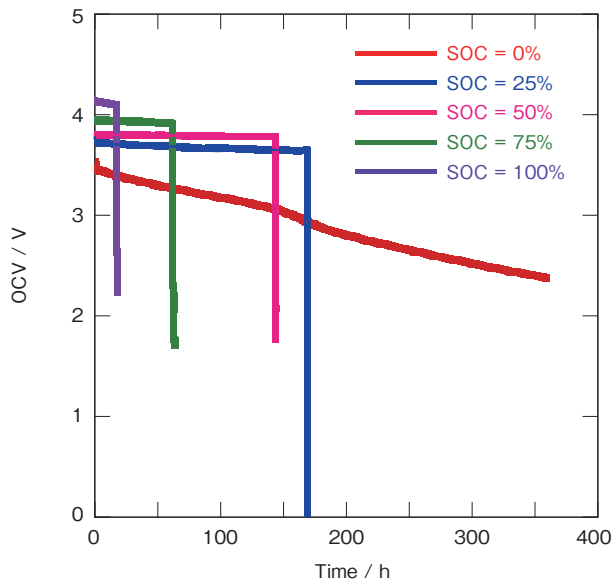


図4 SOCをパラメータとしたLiCoO₂-グラファイトセルの開回路電圧の100℃保管時間依存
Fig. 4 Time dependent OCV change of the cell stored at 100℃

5. 劣化後の充放電試験

高温保管により電池容量がどのように変化していくのかを調べるため、保管試験中の電池をあらかじめ決めた時間で取り出し、25℃の環境下で12時間以上放置後、充放電試験を行った。また、充放電試験の実施前には、後述する交流インピーダンス測定を行っている。はじめに電池をSOC = 0%まで放電した後、充放電を2サイクル繰り返した、2回目の放電容量値を採用した。容量の変化は、劣化した同じ電池の保管試験前にSOC = 100%よりSOC = 0%まで放電した放電量を初期基準値として変化率を算出した。

保管試験前、保管試験後の放電容量の変化を図5に示す。全てのSOCにおいて、保管試験後の電池の容量は保管試験前の初期容量値と比較して、約90%の容量を保持していることが分かった。このことから、図4で観測されたOCVの急激な低下は電極の劣化ではなく電極と電解液の反応によりガスが発生し、内圧が上昇することでCIDなどの安全装置が作動したものと考えられる^{26), 27)}。

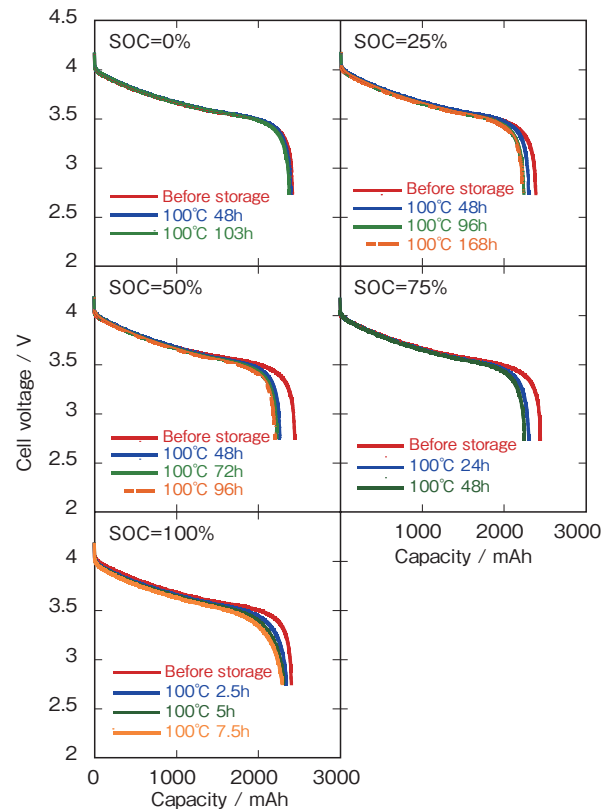


図5 SOCをパラメータとして100℃で保管した電池の放電カーブ
Fig. 5 Discharge curves before and after a storage test at 100℃ for each SOC

6. 交流インピーダンススペクトル

保管試験中の電池を決まった時間で取り出し、25℃の環境下で12時間以上放置後、交流インピーダンス測定を行った。

100℃保管試験によるインピーダンススペクトルの変化を図6に示す。スペクトルは高周波側と中周波側に二つの半円弧が観測される。すべてのSOCにおいて、保管時間が長くなるとともにインピーダンススペクトルは右方向に移動し、二つの半円弧の直径はどちらも増加している。二つの半円弧の直径増加は抵抗値の増加を意味し、高温保管による熱劣化が原因であると推測される。

リチウムイオン二次電池の熱的特性の研究

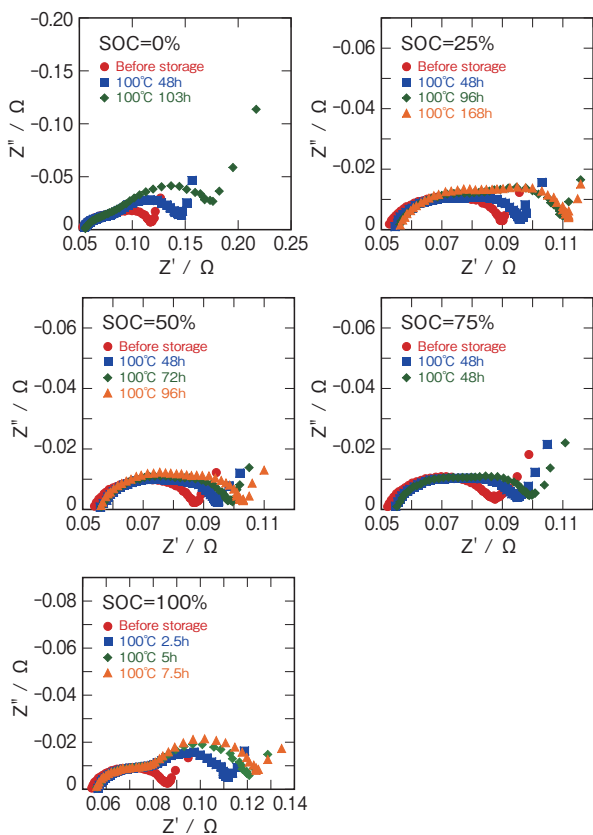


図6 18650型リチウムイオン二次電池のインピーダンススペクトル。保管劣化温度は100℃、測定は25℃
Fig. 6 Impedance spectra of 18650-type lithium-ion secondary cells measured at 25℃ before and after the 100℃ storage.

得られたインピーダンススペクトルはZ Viewソフトウェアを用いてフィッティング解析を行った。過去の多くの研究例において、高周波域の半円弧は負極、中周波域の半円弧は正極と帰属されている^{28)・29)}。それぞれの電極上での反応を考慮すると、本来等価回路は図7のように正極側と負極側別々になるが、今回の測定法では二極式で測定しているため、それぞれの電極での反応を分離することはできない。したがって、図8の等価回路を仮定してフィッティングを行った。この等価回路は、リチウムイオン二次電池の解析に広く用いられている³⁰⁾。Rsは電池の溶液抵抗を表している。R1、CPE1はそれぞれ負極・電解液界面の抵抗成分とconstant phase elementを、R2、CPE2はそれぞれ正極・電解液界面の抵抗成分とconstant phase elementを表している。これらの電極・電解液界面は、正極・負極

の電極上での電荷移動抵抗 R_{ct} とSEIの皮膜抵抗を含んでいる。 Z_w はワールブルグインピーダンスであり、リチウムイオンの拡散に起因している³⁰⁾。ここで、CPEとは電極・電解液界面が平滑でも均一でもないことを考慮したパラメータで、次式のように表される³¹⁾。

$$Z_{CPE} = \frac{1}{(j\omega)^p T} \quad (1)$$

Z_{CPE} はCPEのインピーダンス、 T はCPE定数、 p はCPE指数である。式(1)において、容量性挙動では p は0～1の値をとる。

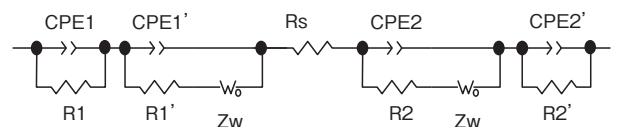


図7 参照電極がある場合のインピーダンス解析用の等価回路
Fig. 7 Equivalent circuit in a case of three electrode cell incorporating a reference electrode

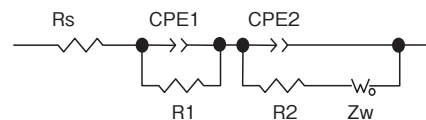


図8 本研究の18650型セルのインピーダンス解析に使用した等価回路
Fig. 8 Equivalent circuit used for impedance fitting of this study

フィッティングの精度は χ^2 で判定することができる³¹⁾。一般に χ^2 の値が 10^{-4} またはそれ以下であれば良好なフィッティングができていると判定される。今回のインピーダンスの測定結果を図8の等価回路モデルでフィッティングすると、 χ^2 の値はいずれのスペクトルの場合も 10^{-4} 以下であり、良好にフィッティングできた。

フィッティングによって得られたRs、R1、R2と、それぞれのSOCにおける保管時間との関係を図9に示す。溶液抵抗(Rs)は保管時間の経過に伴い、若干増加傾向を示すことが分かった。SOC = 100%の電池は保管時間2時間の前後で変曲しているが、

ここでは直線近似した。その他のSOCでは、 R_1 、 R_2 は保管時間の経過と共に直線的に増加する傾向が認められる。SOC = 50%の電池は特に R_1 が増加し、一方SOC = 0%、100%の電池は R_2 の抵抗値が増加していることがわかる。高温保管による抵抗成分の増加は、電極活物質の劣化やSEI皮膜の成長、結着剤、導電剤と活物質間の結着力低下などによって電子が動きにくくなったためと考えられる³²⁾。

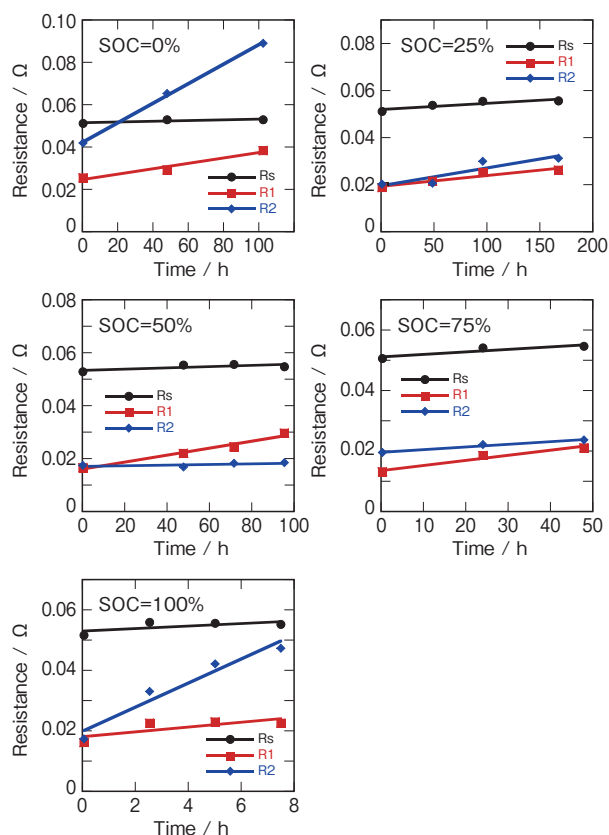


図9 インピーダンス解析結果。図6のデータ解析により得た各抵抗成分の保管時間依存を示す
Fig. 9 Storage time dependence of each resistance obtained by the impedance analysis. Data are taken from Fig. 6

7. インピーダンスの増加速度

図9より、 R_1 （負極側の抵抗成分）および R_2 （正極側の抵抗成分）の経時変化が直線的であることから、初期の状態に対する保管試験後の変化率を算出した。比較にはそれぞれのSOCで保管時間が最長のデータを用いた。結果を図10に示す。SOC =

25%、50%、75%では、 R_1 、 R_2 どちらの変化率も非常に小さいことが分かる。これらの領域は通常電池を利用する範囲であり、安定して利用可能な設計がなされていると推察される。一方SOC = 100%では、他のSOCと比較して変化率が大きく、特に R_2 はその傾向が強いことが分かる。SOC = 100%の電池は正極材料中からリチウムイオンが多く脱離している状態にあることから、 R_2 の増加はそのような状態が熱的に不安定であることを示唆している。

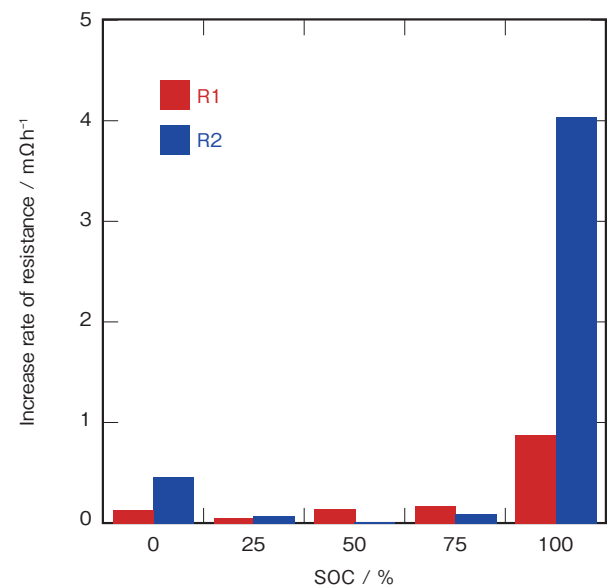


図10 100℃保管時の抵抗成分の増加速度
Fig. 10 Increasing rate of resistances during 100℃ cell storage

また負極側の抵抗成分である R_1 の変化率は、SOCが高くなるにつれて増加した。これはSOCが高いほうが熱的に不安定になり、電極活物質の劣化やSEIの成長などが起こりやすくなったためと考えられる。さらにSOC = 0%を見ると、SOC = 100%と同様に R_2 の変化率がやや増加している。これは電極活物質の劣化や正極の皮膜成長などによって電子が動きにくくなったためと考えられる。

熱暴走は負極から始まり、その後正極が関与すると言われている²⁴⁾。今回は高温で熱ハザードをかけた際の自己発熱が起こる以前の挙動を見ているために、熱暴走挙動とは異なる挙動を示している可能性が考えられる³³⁾。

リチウムイオン二次電池の熱的特性の研究

8. むすび

市販の18650型リチウムイオン二次電池(LiSB)を用いて熱暴走試験を行い、SOCに対する自己発熱開始温度と熱暴走開始温度をマップ化した。SOC=0%の時には熱暴走が観測されなかったが、それ以外ではSOCの増加に伴い、自己発熱開始温度と熱暴走開始温度が低くなることが分かった。次に、非発熱温度下でのLiSBの保管劣化を調べた。自己発熱を生じない100℃で保管したところ、SOCに応じて異なる時間でOCVの急激な低下を観測した。この現象が起こる直前では、初期容量に対して90%以上の充放電が可能であった。一方、OCV低下後は充放電ができなくなったことから、100℃保管で電池内の体積増加によりCIDが作動したと考えられた。この間の容量低下をインピーダンス測定から調べたところ、正極の抵抗成分が時間とともに増加して、反応に影響している様子が捉えられた。正極の抵抗増加速度はSOCに依存することも見いだされた。以上より、大型用途の進行が顕著なLiSBについて、高温下での劣化挙動に関する知見を得た。

参考文献

- 1) T. Q. Wu, H. D. Chen, Q. S. Wang, J. H. Sun, *Journal of Hazardous Materials*, 344, 733-741 (2018)
- 2) S. Q. Zheng, L. Wang, X. N. Feng, X. M. He, *Journal of Power Sources*, 378, 527-536 (2018)
- 3) T. Waldmann, M. Wohlfahrt-Mehrens, *Electrochimica Acta*, 230, 454-460 (2017)
- 4) T. Inoue, K. Mukai, *Electrochemistry Communications*, 77, 28-31 (2017)
- 5) L. Ma, M. Y. Nie, J. Xia, J. R. Dahn, *Journal of Power Sources*, 327, 145-150 (2016)
- 6) K. Jalkanen, K. Vuorilehto, *Journal of Power Sources*, 273, 351-359 (2015)
- 7) M. Balasundaram, V. Ramar, C. Yap, L. Li, A. A. O. Tay, P. Balaya, *Journal of Power Sources*, 328, 413-421 (2016)
- 8) J. P. Yang, Y. X. Wang, W. Li, L. J. Wang, Y. C. Fan, W. Jiang, W. Luo, Y. Wang, B. Kong, C. Selomulya, H. K. Liu, S. X. Dou, D. Y. Zhao, *Advanced Materials*, 29, 1700523/1-7 (2017)
- 9) C. Lin, F. Wang, B. Fan, S. Ren, Y. Zhang, L. Han, S. Liu, S. Xu, *Energy Procedia*, 142, 3369-3374 (2017)
- 10) A. Perea, M. Dontigny, K. Zaghib, *Journal of Power Sources*, 359, 182-185 (2017)
- 11) S. Yayathi, W. Walker, D. Doughty, H. Ardebili, *Journal of Power Sources*, 329, 197-206 (2016)
- 12) O. S. Mendoza-Hernandez, H. Ishikawa, Y. Nishikawa, Y. Maruyama, M. Umeda, *Journal of Power Sources*, 280, 499-504 (2015)
- 13) H. Ishikawa, O. Mendoza, Y. Sone, M. Umeda, *Journal of Power Sources*, 198, 236-242 (2012)
- 14) X. N. Feng, M. Fang, X. M. He, M. G. Ouyang, L. G. Lu, H. Wang, M. X. Zhang, *Journal of Power Sources*, 255, 294-301 (2014)
- 15) A. Eddahech, O. Briat, J. M. Vinassa, *Energy*, 61, 432-439 (2013)
- 16) P. Roder, N. Baba, K. A. Friedrich, H. D. Wiemhofer, *Journal of Power Sources*, 236, 151-157 (2013)
- 17) H. Kobayashi, M. Shikano, S. Koike, H. Sakaebe, K. Tatsumi, *Journal of Power Sources*, 174, 380-386 (2007)
- 18) P. Roder, B. Stiaszny, J. C. Ziegler, N. Baba, P. Lagaly, H. D. Wiemhofer, *Journal of Power Sources*, 268, 315-325 (2014)
- 19) T. Harada, J. Tanaka, A. Nakazawa, M. Umeda, Y. Sone, *Electrochemistry*, 78, 435-437 (2010)
- 20) Y. Kita, T. Morikawa, Y. Inaba, T. Yao, *Matsushita Technical Journal*, 52, 25-30 (2006)
- 21) I. Uchida, H. Ishikawa, M. Mohamedi, M. Umeda, *J. Power Sources*, 119, 821-825 (2003)
- 22) A. M. Anderson, K. Edstrom, J. O. Thomas, *J. Power Sources*, 81-82, 8-12 (1999)
- 23) 電池便覧編集委員会 編, 電池便覧, 第3版, 丸善 (2001).
- 24) D. D. Mackneil, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, 148, A 1205-A 1210 (2001)
- 25) J. Yamaki, *Netsu Sokutei*, 30 (1), 3-8 (2003)
- 26) G. Venugopal, *J. Power Sources*, 101, 231-237 (2001)
- 27) H. Lee, S. Kim, J. Jeon, and J. Cho, *J. Power Sources*, 173, 972-978 (2007)
- 28) K. Takeno, M. Ichimura, K. Takano, J. Yamaki, S. Okada, *J. Power Sources*, 128, 67-75 (2004)
- 29) H. Kondo, Y. Takeuchi, T. Sasaki, S. Kawauchi, Y. Itou, O. Hiruta, C. Okuda, M. Yonemura, T. Kamiyama, Y. Ukyo, *J. Power Sources*, 174, 1131-1136 (2007)
- 30) H. Ishikawa, Y. Nishikawa, M. Umeda, *J. Renew. Sustain. Energy*, 3, 053106/1-6 (2011)
- 31) M. E. Orazem, B. Tribollet, *Electrochemical Impedance Spectroscopy* (Wiley, Hoboken, 2008)
- 32) M. S. Wu, P. C. J. Chiang, *Electrochimica Acta*, 52, 3719-3725 (2007)
- 33) P. L. Moss, G. Au, E.J. Plichta, J. P. Zheng, *J. Power Sources*, 189, 66-71 (2009)

著者略歴

梅田 実

(長岡技術科学大学大学院 工学研究科 物質材料工学専攻)

専門分野

電気化学、電気化学エネルギー変換、有機光電エネルギー変換、材料加工・組織制御工学

主な経歴

2000 年～ 東北大学大学院工学研究科 助教授
 2004 年～ 長岡技術科学大学工学部 教授
 2007 年～ 2016 年 長岡技術科学大学技術開発センター
 副センター長
 2014 年～ 2015 年 東北大学学際科学フロンティア研究所
 客員教授
 2014 年～ 2016 年 宇宙航空研究開発機構 宇宙科学研究所
 客員教授
 2016 年～ 長岡技術科学大学大学院 工学研究科
 物質材料工学専攻 専攻長
 2016 年～ 長岡技術科学大学 分析計測センター
 センター長

最近の研究テーマ

- ・新規電極触媒の開発と電極触媒反応の研究
- ・直接メタノール形燃料電池と関連システムの研究
- ・CO₂を還元する燃料電池の研究
- ・リチウムイオン二次電池の熱的特性の研究
- ・有機半導体材料とデバイス応用の研究

著書

- ・日本の燃料電池開発の歴史 第9章「モバイルおよびポータブル燃料電池」(2017)
- ・「二酸化炭素を用いた化学品製造技術」(2016)
- ・「図解 燃料電池技術 本格普及のための材料・応用・インフラ開発」(2014)
- ・「電気工学ハンドブック」第7版 (2013)
- ・「電池ハンドブック」(2010)
- ・「小型燃料電池の最新技術」(2008)
- ・「2008 最新電池技術大全」(2008)
- ・「超小型燃料電池の開発動向」(2008)
- ・「マイクロ燃料電池の開発最前線」(2008)
- ・「水素・燃料電池ハンドブック」(2006)

所属学会等

- ・電気化学会、日本化学会、応用物理学会、電気学会、日本分析化学会、表面技術協会、燃料電池開発情報センター、電池技術委員会、有機エレクトロニクス研究会、International Society of Electrochemistry、The Electrochemical Society、American Chemical Society

評価活動等

- ・NEDO 新利用形態燃料電池技術開発委員会委員長
- ・日本電機工業会 (JEMA) 携帯用燃料電池基盤技術委員
- ・日本電機工業会 (JEMA) 携帯用燃料電池の基盤技術開発データ検討分科会 主査

三次元規則配列多孔質構造を有するポリイミドセパレータによる リチウムイオン電池用高電位正極材料リン酸コバルトリチウムの サイクル特性向上

Enhanced Cycle Performance of Lithium Cobalt Phosphate
as a High-Voltage Cathode Material for Lithium-Ion Batteries
by Using a Three-Dimensionally Ordered Macroporous Polyimide Separator

前吉 雄太^{*1} 阿部 英俊^{*1} 金村 聖志^{*1,*2}
Yuta Maeyoshi Hidetoshi Abe Kiyoshi Kanamura

Abstract

Lithium cobalt phosphate (LiCoPO_4) is considered a promising cathode material, since it possesses a high operating potential (4.8V vs. Li / Li^+) and a good theoretical capacity (167 mAh g^{-1}), improving the energy density of lithium-ion batteries. However, the high operating potential of LiCoPO_4 causes irreversible reactions of cell components such as electrolyte and separators, lowering its cycle stability. In this work, enhanced cycle performance of LiCoPO_4 has been achieved by using a three-dimensionally ordered macroporous polyimide (3DOM PI) separator, compared with a conventional polypropylene separator with heterogeneous pore structure. The enhanced cycle stability of the cell using 3DOM PI separator is attributed to its ordered macroporous structure and high anodic stability.

1. 緒言

再生可能エネルギーの利用や電気自動車の普及に基づく、持続可能な社会の実現に向けて、より高いエネルギー密度と安全性を有するリチウムイオン二次電池の開発が求められている。

オリビン型リン酸塩系正極材料 LiMPO_4 ($\text{M} = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$) は強固なP-O結合により優れた熱的安定性を持ち、現行の層状岩塩型酸化物系正極材料 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ (NCM) などに比べ高い安全性を有する。そのため、既にリン酸鉄リチウム(LiFePO_4) が実用化されているが、その作動電位が低く (3.4V vs. Li / Li^+)、エネルギー密度はNCMには及ばない。さらなるエネルギー密度の向上を目指し、現在の4V級から5V級へ高電圧化のニーズが高まっている。

リン酸コバルトリチウム (LiCoPO_4) は高い作動電位 (4.8V vs. Li / Li^+) と良好な放電容量 (167 mAh g^{-1})

を有するため、電池のエネルギー密度の向上が期待される有望な5V級正極材料である¹⁾。しかし、 LiCoPO_4 の高い作動電位により、電解液だけでなく²⁾、従来のポリオレフィンセパレータが5V付近で酸化され、サイクル特性を低下させる³⁾。 LiCoPO_4 のサイクル特性を向上するためには、高電位で安定なセパレータを用いる必要がある。

高電位で安定なセパレータとして、三次元規則配列多孔質 (3DOM) 構造 (図1) を有するポリイミド (PI) セパレータに着目した。PIは化学的安定性が高いため、高電位におけるセパレータ自身の酸化反応を抑制できると考えられる。さらに、3DOM PIセパレータの大きな保液性と均一な電流分布⁴⁾により、過電圧を低減し、高電位における副反応を抑制することも期待される。

本研究では、3DOM PIセパレータが LiCoPO_4 のサイクル特性に及ぼす影響について検討した。 LiCoPO_4 のサイクル特性について、セパレータの酸化安定性と孔構造、および正極表面の抵抗被膜に由来する電荷移動抵抗の観点から検討した。

^{*1} 株式会社 ABRI

^{*2} 首都大学東京 都市環境学部

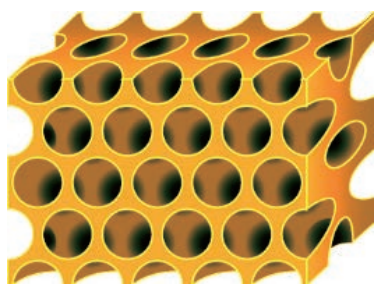


図1 三次元規則配列多孔質構造の概略図
Fig.1 Schematic of three-dimensionally ordered macroporous structure

2. 実験

LiCoPO₄の合成は、水熱法により行った。Li₃PO₄、CoSO₄·7H₂O、および carboxymethylcellulose sodium salt (カルボキシメチルセルロースナトリウム) を蒸留水と混合し、200℃、24hの水熱処理後に得られた沈殿物を分離・熱処理を行うことでLiCoPO₄を得た⁵⁾。3DOM PI膜の合成は、単分散シリカ球状粒子を用いたコロイド結晶鑄型法により行った⁶⁾。LiCoPO₄: acetylene black (アセチレンブラック): polyvinylidene fluoride (ポリフッ化ビニリデン) = 80:10:10 (質量比) で構成されたスラリーをAl箔に塗布し、正極を作製した。セパレータに3DOM PI膜またはポリプロピレン(PP)微多孔膜、負極にLi金属、電解液に1mol dm⁻³ LiPF₆/ethylene carbonate (エチレンカーボネート): diethyl carbonate (ジエチルカーボネート) = 1:2 (体積比) を用いて、Ar雰囲気グローブボックス中で2032型コインセルを作製し、各セルの電気化学特性を評価した。定電流充放電試験は電位範囲を3.0～5.1V、電流値を0.1Cとして行った。電気化学インピーダンススペクトル測定は交流変調振幅を±5mV、周波数範囲を1MHzから0.01Hzとして、充放電試験前と100サイクル後に行った。充放電試験前後のセパレータの形態および化学構造を分析するために、試験後のコインセルをグローブボックス中で解体し、セパレータをdimethyl carbonate (ジメチルカーボネート) を用いて洗浄・乾燥した。充放電試験前後のセパレータの化学構造をフーリエ変換型赤外分光法(FT-IR)により分析し、形態を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察

した。セパレータの電解液保持率は以下の式に基づいて測定した。

$$\text{Electrolyte uptake (\%)} = (W_f - W_i) / W_i \times 100$$

W_i と W_f はそれぞれ2時間の電解液への浸漬前後のセパレータの質量である。

3. 結果

図2にPPおよび3DOM PIセパレータのSEM像を示す。PPセパレータは不規則な微多孔構造を持つのにに対し、3DOM PIセパレータは孔径280nmの規則的な多孔質構造を有する。3DOM PIセパレータの気孔率は約70%であり、PPセパレータの気孔率(ca. 40%)の約2倍に相当する⁷⁾。さらに、セパレータの電解液保持率を測定したところ、3DOM PIセパレータは450%でありPPセパレータ(120%)の約4倍の値を示した。

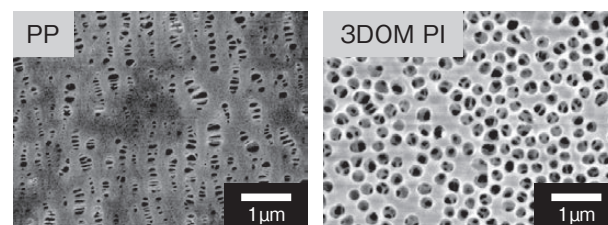


図2 PPおよび3DOM PIセパレータのSEM像
Fig.2 SEM images of PP and 3DOM PI separators

3DOM PIセパレータがLiCoPO₄の電気化学特性に及ぼす効果を確認するために、PPおよび3DOM PIセパレータを用いたLiCoPO₄/Liハーフセルを作製し、定電流充放電試験を行った。初期充放電曲線を図3に示す。PPおよび3DOM PIセパレータを用いたセルの初期放電容量はそれぞれ122.8、125.3mAh g⁻¹であり、セパレータによる放電容量の違いはほとんどなかった。しかし、3DOM PIセパレータを用いたセルの充放電中の過電圧は47mVであり、PPセパレータ(76mV)と比較して低い値を示した。さらに、電気化学インピーダンス法により求めた3DOM PIセパレータを用いたセルの直列抵抗は1.7Ωであり、PP(3.4Ω)の半分の値を示した。

三次元規則配列多孔質構造を有するポリイミドセパレータによる
リチウムイオン電池用高電位正極材料リン酸コバルトリチウムのサイクル特性向上

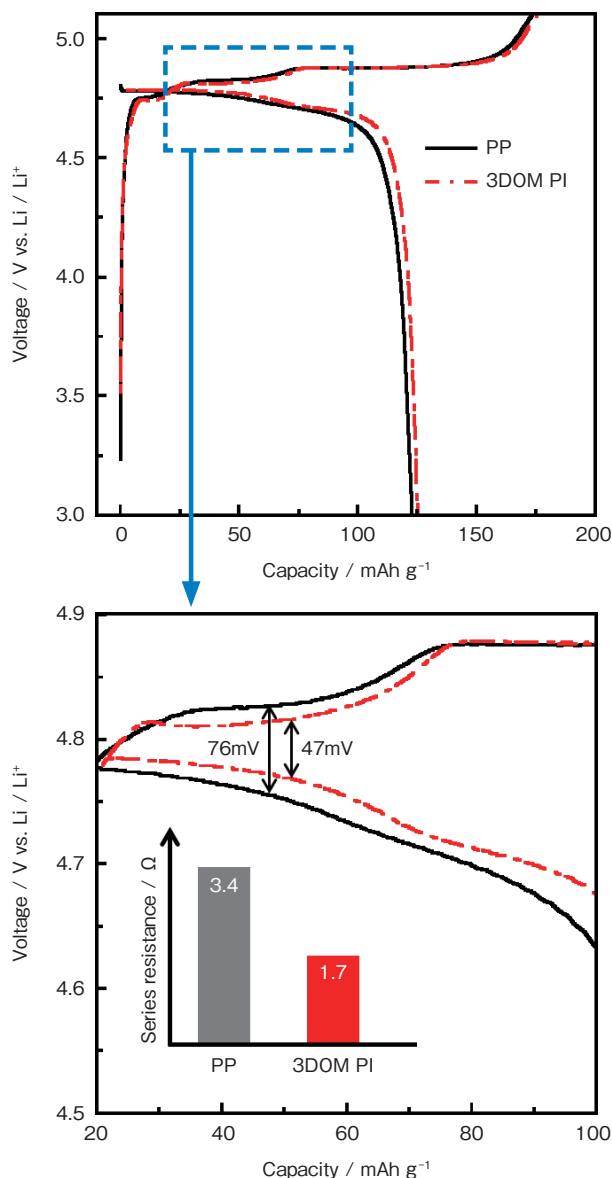


図3 PPおよび3DOM PIセパレータを用いたLiCoPO₄/Liハーフセルの初期定充放電曲線。各セルは電位範囲を3.0–5.1 V、電流値を0.1 Cとして試験を行った。挿入図は電気化学インピーダンス測定により求めた各セルの直列抵抗の比較。

Fig. 3 Initial charge-discharge curves of LiCoPO₄/Li half-cells with PP and 3DOM PI separators. The cells were tested in the potential range of 3.0–5.1 V at 0.1 C. Inset is the comparison between the series resistance of the cells based on the electrochemical impedance measurement.

各セルのサイクル中の放電容量とクーロン効率の推移を示す(図4)。いずれのセルもサイクル中のクーロン効率は100%未満であり、不可逆反応が併発している。PPセパレータを用いたセルは、サイクル中のクーロン効率が低く(ca. 90%)、早期に容量低下が起こる。一方、3DOM PIセパレータを用

いたセルは、サイクル中のクーロン効率が高く(ca. 97%)、容量低下も抑えられている。3DOM PIセパレータを用いたセルの100サイクル後の放電容量と容量維持率はそれぞれ48.4 mAh g⁻¹、38.7%であり、PPセパレータを用いた場合(7.6 mAh g⁻¹、6.2%)と比べ高いサイクル安定性を示した。以上の結果から、セパレータを3DOM PIにするだけでLiCoPO₄のサイクル特性を向上できることが立証された。

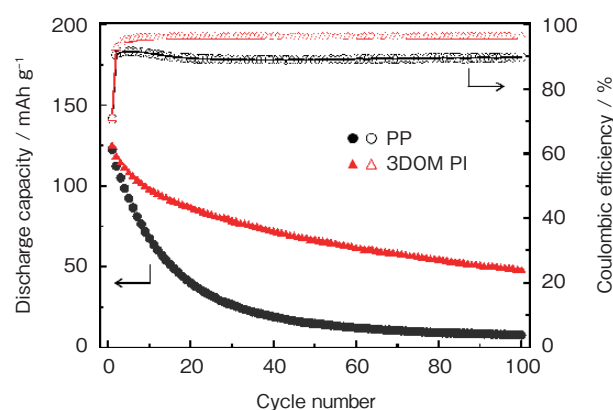


図4 PPおよび3DOM PIセパレータを用いたLiCoPO₄/Liハーフセルのサイクル中の放電容量とクーロン効率の推移。各セルは電位範囲を3.0–5.1 V、電流値を0.1 Cとして試験を行った。

Fig. 4 Coulombic efficiency and discharge capacity versus cycle number of LiCoPO₄/Li half-cells with PP and 3DOM PI separators. The cells were tested in the potential range of 3.0–5.1 V at 0.1 C.

充放電試験後のセルを解体し、FT-IRを用いてセパレータの化学構造変化を分析した。図5に充放電サイクル試験前後のPPセパレータと3DOM PIセパレータのFT-IRスペクトルをそれぞれ示す。PPセパレータのサイクル試験後のスペクトルにはC=O⁸⁾やC-O⁹⁾に由来するピークが出現している。これはPPが酸化に不安定であり、高電位で酸化されたためだと考えられる。一方、3DOM PIセパレータはサイクル前後でスペクトルにほとんど差がなく、サイクル後もその化学構造を保持していた。よって、3DOM PIセパレータは耐酸化性が高いことが示された。

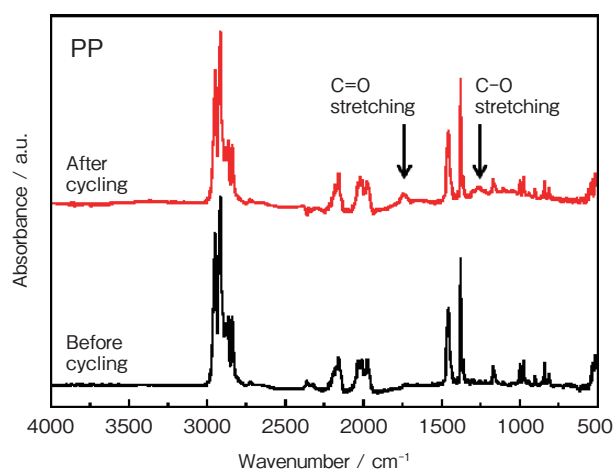


図5 LiCoPO₄/Li ハーフセルを用いた定電流充放電試験100サイクル前後のPPおよび3DOM PIセパレータのFT-IR スペクトル
Fig.5 FT-IR spectra of PP and 3DOM PI separators before and after 100 cycles of the galvanostatic charge-discharge test in LiCoPO₄/Li half-cells

充放電サイクル試験前後のPPおよび3DOM PIセパレータのSEM像をそれぞれ示す(図6)。PPセパレータはサイクル後、孔の詰まりが確認された。これは、高電位で電解液やセパレータが酸化し、セパレータ表面に堆積物が形成されたためである²⁾。セパレータの目詰まりはセルの過電圧の増加につながる。一方、耐酸化性が高い3DOM PIセパレータはサイクル後も多孔質構造を保持していた。これにより、3DOM PIセパレータを用いたセルはサイクルを通じて過電圧の増加が抑制された。

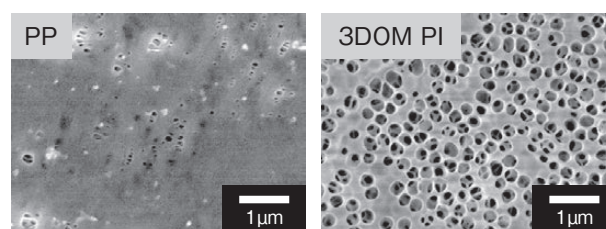


図6 LiCoPO₄/Li ハーフセルを用いた定電流充放電試験100サイクル前後のPPおよび3DOM PIセパレータのSEM像
Fig.6 SEM images of PP and 3DOM PI separators after 100 cycles of the galvanostatic charge-discharge test in LiCoPO₄/Li half-cells

図7に充放電サイクル試験前後のセルの電気化学インピーダンススペクトルをそれぞれ示す。図中の等価回路を用いてフィッティングを行い、直列抵抗と電荷移動抵抗を算出した。PPセパレータを用いたセルでは、サイクル試験後の直列抵抗が4.6 Ωであり、サイクル試験前(3.4 Ω)に比べ増加した。これはPPセパレータが高電位で目詰まりを起こしたことを反映している。一方、充放電試験後も多孔質構造が保持されていた3DOM PIセパレータを用いたセルの直列抵抗はサイクル試験前後でそれぞれ1.7 Ω、1.4 Ωであり、ほとんど変化がなく、充放電サイクル試験中も過電圧の増加が抑制された。PPおよび3DOM PIセパレータを用いたセルのサイクル試験前の電荷移動抵抗はそれぞれ202.1 Ω、199.0 Ωであり、セパレータによる違いはほぼなかった。一方、サイクル試験後、3DOM PIセパレータを用いたセルの電荷移動抵抗は113.3 Ωであり、PPセパレータと比べて低い値を示した(209.4 Ω)。この結果から、3DOM PIセパレータを用いたセルでは、充放電サイクル試験中に正極表面への分解生成物由来の抵抗被膜の堆積が抑制されたと言える。

三次元規則配列多孔質構造を有するポリイミドセパレータによる リチウムイオン電池用高電位正極材料リン酸コバルトリチウムのサイクル特性向上

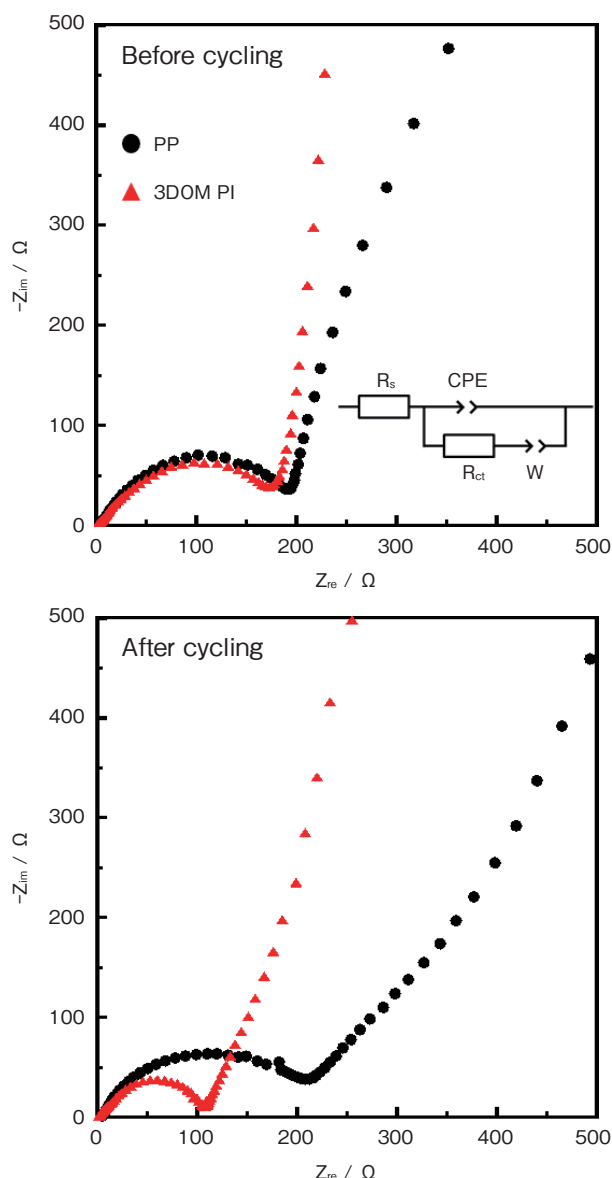


図7 PPおよび3DOM PIセパレータを用いたLiCoPO₄/Liハーフセルの電気化学インピーダンススペクトル。測定は定電流充放電試験100サイクル前後に行った。挿入図はインピーダンススペクトルのシミュレーションのために確立した等価回路。

Fig. 7 Electrochemical impedance spectra of LiCoPO₄/Li half-cells with PP and 3DOM PI separators. The cells were measured (a) at the fresh state and (b) after 100 cycles of the galvanostatic charge-discharge test. Inset is the equivalent circuit established for simulation of impedance spectra.

4. 考察

3DOM PIセパレータはPPセパレータと比べ高い電解液保持性を示した。これは、気孔率が高いことに加え、極性の官能基を持つポリイミド構造が電解液と高い親和性を持つことによると考えられ

る¹⁰⁾。3DOM PIセパレータの優れた電解液保持性、さらには規則的な多孔質構造(図1、2)がセルの直列抵抗と定電流充放電試験時の過電圧を低減したと言える(図3)。

PPおよび3DOM PIセパレータを用いたLiCoPO₄/Liハーフセルはいずれも定電流充放電サイクル試験中に不可逆反応が併発し、クーロン効率は100%未満であった(図4)。この不可逆反応は高電位における電解液やセパレータの酸化反応だと考えられる^{2), 3)}。

3DOM PIセパレータを用いたセルは、PPセパレータを用いた場合と比べ、サイクル中のクーロン効率高く、優れたサイクル安定性を示した(図4)。さらに、電気化学インピーダンス測定の結果から、3DOM PIセパレータを用いたセルではサイクル試験後の直列抵抗と電荷移動抵抗の増加がほとんど見られなかった(図5)。この優れたセルの安定性は、3DOM PIセパレータの高い酸化安定性、優れた電解液保持性、および規則的な多孔質構造に由来すると考えられる。3DOM PIセパレータの高い酸化安定性によりセパレータ自体の酸化反応が抑制され(図5)、多孔質構造がサイクルを通して維持された(図6)。さらに、3DOM PIセパレータの高い電解液保持性と規則的な多孔質構造により、充電時の過電圧を低減し、電解液の酸化反応などの副反応が抑制されたと考えられる。

5. 結論

3DOM PIセパレータを用いることでLiCoPO₄のサイクル安定性の向上を達成した。3DOM PIセパレータは酸化安定性が高いため、セパレータ自体の酸化反応を防ぎ、その多孔質構造がサイクルを通して維持された。さらに、3DOM PIセパレータの高い電解液保持性と規則的な多孔質構造により、充電時の過電圧を低減し、電解液の酸化反応などの副反応とそれに伴う正極表面への抵抗被膜の形成を抑制した。

参考文献

- 1) K. Amine, H. Yasuda, M. Yamachi, *Electrochem. Solid-State Lett.* 3, 178 (2000)
- 2) Y. Maeyoshi, S. Miyamoto, H. Munakata, K. Kanamura, *J. Power Sources* 376, 18 (2018)
- 3) X. Chen, W. Xu, J. Xiao, M. H. Engelhard, F. Ding, D. Mei, D. Hu, J. Zhang, J.-G. Zhang, *J. Power Sources* 213, 160 (2012)
- 4) K. Kanamura, K. Miyahara, Y. Aoyama, K. Ouchi, M. Haibara, H. Munakata, in: 228th ECS Meeting, 2015. Abstract # 734.
- 5) Y. Maeyoshi, S. Miyamoto, Y. Noda, H. Munakata, K. Kanamura, *J. Power Sources* 337, 92 (2017)
- 6) Y. Maeyoshi, S. Miyamoto, H. Munakata, K. Kanamura, *J. Power Sources* 350, 103 (2017)
- 7) H. Munakata, D. Yamamoto, K. Kanamura, *J. Power Sources* 178, 596 (2008)
- 8) B. Stuart, J. Hassoun, *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, Wiley, 2004.
- 9) M. S. Rabello, J. R. White, *Polym. Degrad. Stab.* 56, 55 (1997)
- 10) W. Jiang, Z. Liu, Q. Kong, J. Yao, C. Zhang, P. Han, G. Cui, *Solid State Ion.* 232, 44 (2013)

小型月着陸実証機 (SLIM) 用 ステンレスラミネート型リチウムイオン電池の開発

Development of Stainless Steel Laminate-Type Li-ion Cells for SLIM (Smart Lander for Investigating Moon)

小出 和也 ^{*1} Kazuya Koide	平 芳延 ^{*1} Yoshinobu Taira	鷹巢 全希 ^{*1} Masaki Takasu	松橋 望 ^{*1} Nozomi Matsuhashi	井上 智哉 ^{*1} Tomoya Inoue	坂本 智彦 ^{*1} Tomohiko Sakamoto
	宮澤 優 ^{*2} Yu Miyazawa	豊田 裕之 ^{*2} Hiroyuki Toyota	金谷 周朔 ^{*2} Shusaku Kanaya	櫛木 賢一 ^{*2} Kenichi Kushiki	
	澤井 秀次郎 ^{*2} Shujiro Sawai	福田 盛介 ^{*2} Seisuke Fukuda	荒川 哲人 ^{*2} Tetsuhito Arakawa	坂井 真一郎 ^{*2} Shinichiro Sakai	

Abstract

This paper describes the development of Stainless Steel Laminate-Type Li-ion Cells.

A lithium-ion battery have become the mainstream for space batteries, and the energy density has improved to over 100 Wh / kg. However, with the diversification of missions and the increasing functionality of spacecraft, the demand for weight reduction for space power supply equipment is increasing.

To this problem, we have been developing Stainless Steel Laminate-Type Li-ion Cells. This cells is planned to be mount in SLIM (Smart Lander for Investigating Moon).

This time, we tested SLIM Engineering model cells. The contents are cycle test, float test, rate discharge test, overcharge test, external short circuit test and so on.

1. はじめに

2003年に打上げられた小惑星探査機「はやぶさ (MUSES-C)」に当社が開発したりチウムイオン電池が搭載^{1)~4)}されて以来、宇宙用電池はリチウムイオン電池が主流となり、重量エネルギー密度も100Wh/kg以上と大きく向上した。しかし、ミッションの多様化や宇宙機の高機能化に伴い宇宙用電源機器に対する軽量化要求は更に強まっており、特に質量制限の厳しい惑星探査ミッション用途では大幅な質量低減が求められている。

さて、ここで民生用途の分野に目を向けてみると、携帯電話、ノートPC、スマートフォンと持ち運びを前提とした機器に搭載されることが多く、必然として軽量化への要求が厳しい。この要求に応えるため、電池外装材に薄く軽いアルミラミネートフィルムを用いて、200Wh/kg以上まで重量エネルギー

密度を向上させている例もある。この民生用途に設計された電池を宇宙機に適用することは以前から考えられているが⁵⁾、置き換えが進む程の動きは起きていない。アルミラミネートタイプは、従来の缶タイプに比べ強度面で劣るため、打ち上げ時の振動、衝撃、及び高真空環境下の使用を想定して堅固にバッテリーを組み立てる必要がある。結果として組電池の質量が増え、重量エネルギー密度は大幅に低下してしまい、敢えて使用するメリットがないものと考えられる。

これらの背景に対して我々は宇宙航空研究開発機構 宇宙科学研究所 (JAXA/ISAS) 殿と共同で、ステンレス箔ラミネートフィルム (以下、『SUSラミネート』と記す) を外装体に用いたステンレスラミネート型リチウムイオン電池 (以下、『SUSラミネートセル』と記す) の開発を続けている⁶⁾。近年、小型月着陸実証機 SLIM (Smart Lander for Investigating Moon) への搭載が予定されており、本報ではこれら共同開発の現状について報告する。

^{*1} 技術開発本部 開発統括部 LM開発部

^{*2} 宇宙航空研究開発機構 (JAXA)

2. SLIM ミッションと開発中の SLIM 搭載用 EM セルの仕様

2.1 SLIM ミッションの目的

SLIM ミッションでは、“従来と比較して、大幅に軽量の月惑星探査機システムを実現し、着陸後の月面活動の実証実験を含めて実施することで、月惑星探査の高頻度化に貢献すること”が目的の1つに掲げられている^{7), 8)}。これに対応する目標の1つとして、“電池を含めた電源システムの大幅な軽量化”が設定されている。

そのためセルおよびバッテリーモジュールはより一層の小型・軽量化及び搭載位置の柔軟性が求められている。

2.2 開発中の SLIM 搭載用セルの仕様

SLIM 向けに開発中である 10Ah 級の SUS ラミネートセルの仕様を表1に、外観を図1に示す。セルはエンジニアリングモデル (EM) に相当し、SLIM のミッションに合わせた改良と、ロバスト性の向上を目的として既存のモデルから設計の見直しを行った。

表1 SUS ラミネートセルの仕様
Table 1 Specifications of stainless steel laminate-type Li-ion cells

Rated capacity (Ah)	10
Nominal voltage (V)	3.7
Charging voltage (V)	4.1
Mass (g)	< 350
Cell size (mm) (Without lead tabs)	W183.5×D167.0×H7.2



図1 SUS ラミネートセルの外観
Fig. 1 Appearance of stainless steel laminate-type Li-ion cells

2.3 SUS ラミネートセルの初期特性

前項の仕様に沿ったセルを試作し、初期充放電特性を取得した。試験条件として、25℃の環境下で 0.5C、4.1V の定電流・定電圧にて終了電流値は 0.05C まで充電を行い、0.2C の定電流で終止電圧 2.75V まで放電した。

図2に充放電曲線を示す。初期充放電試験の結果、開発した SUS ラミネートセルの容量は約 11Ah、重量エネルギー密度は、約 130Wh/kg であった。設計を見直しつつも既存のモデルより重量エネルギー密度をおよそ 10% 増加することができたが、SUS ラミネート自体にまだ改良の余地はあると考えており、今後も更なる重量エネルギー密度向上の検討を続けていきたいと考えている。

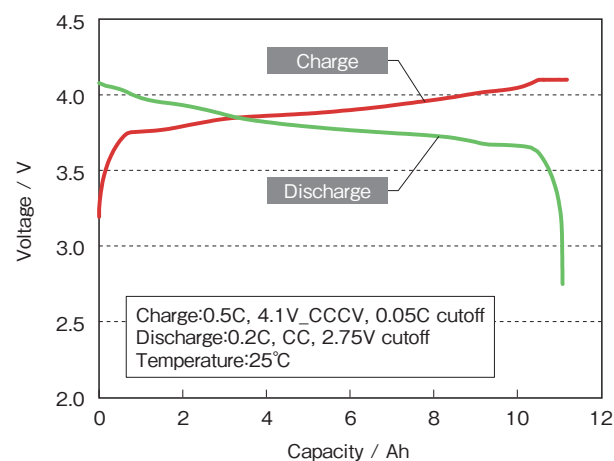


図2 セルの初期充放電特性
Fig. 2 Initial Charge-discharge behaviors of cells

小型月着陸実証機(SLIM)用ステンスラミネート型リチウムイオン電池の開発

3. 特性評価試験

SUSラミネートセルの基本的な電池性能の確認として、放電負荷試験、温度別放電負荷試験、充放電サイクル試験を実施した。また実環境を想定した性能について調査するため、長時間休止を含めた充放電サイクル試験、フロート寿命試験を実施した。

3.1 放電負荷試験

環境温度25℃における放電負荷特性を確認した。試験条件として、0.5C、4.1Vの定電流・定電圧にて終了電流値は0.05Cまで充電を行い、0.2、0.5、1.0、2.0、3.0Cの各定電流で終止電圧2.75Vまで放電した。

図3に放電負荷試験の結果を示す。放電レートが高くなる程、分極が増大するが、放電レートによる容量低下はみられず、放電容量はほぼ一定であった。以上の結果よりSUSラミネートセルは高い放電負荷特性を有し、探査機の運用に高い出力が要求される場合であっても対応できることを確認した。

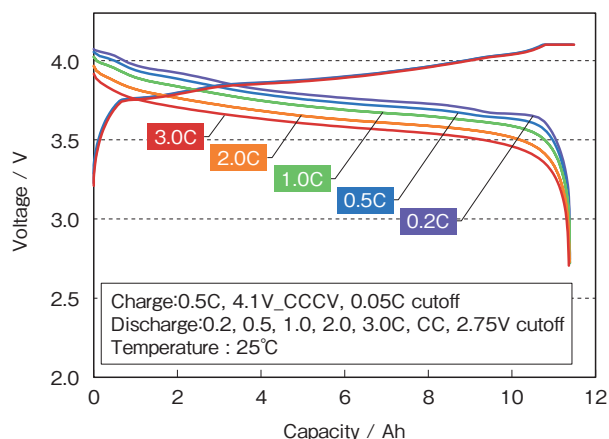


図3 放電負荷特性
Fig.3 Discharge characteristics at 25°C

3.2 温度別放電負荷試験

環境温度5、25、45℃における温度別放電負荷特性を確認した。まず25℃の環境下で0.5C、4.1Vの定電流・定電圧で終了電流値0.05Cまで充電を行い、セルが所定の試験温度になるまで放置した後、0.2Cまたは1.0Cの各定電流放電を終止電圧2.75Vまで行った。

図4に0.2Cの温度別放電負荷試験の結果を、図5に1.0Cの温度別放電負荷試験の結果を示す。

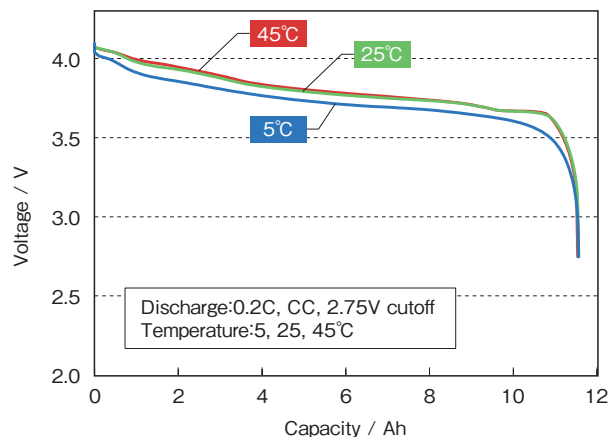


図4 温度別放電負荷特性 (0.2C)
Fig.4 Discharge characteristics at various temperatures (0.2C)

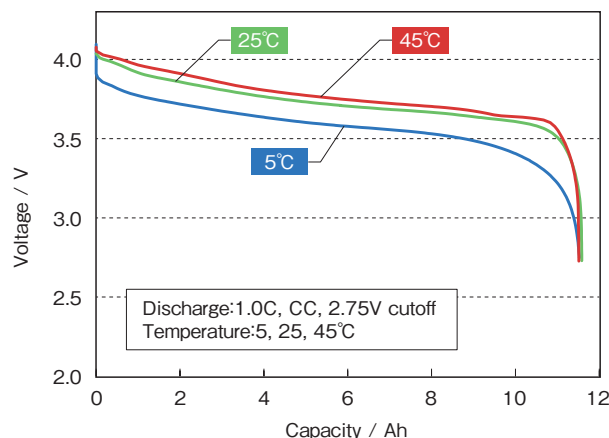


図5 温度別放電負荷特性 (1.0C)
Fig.5 Discharge characteristics at various temperatures (1.0C)

低温になるにしたがって分極の増大が見られ放電カーブが大きく変化しているものの、5、25、45℃における放電容量は、0.2C、1.0Cどちらの放電レートにおいても約11Ahであり、大きな差は見られなかった。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。

3.3 充放電サイクル試験

環境温度10、25、45℃での各温度別の充放電サイクル試験を実施した。まず充電を定電流(0.5C)・定電圧(4.1V)で終了電流値0.05Cまで行い、次に放電を1.0Cの定電流で終止電圧2.75Vまで行った。

図6に容量維持率の推移を示す。1000サイクル後の容量維持率は、10℃で81%、25℃で89%、45℃で85%あり、良好な結果を示すことが確認された。温度別では25℃、45℃、10℃の順に高い維持率を示し、10℃については700サイクル近辺から劣化がやや大きくなってきているように見える。これは45℃ではSEI (Solid Electrolyte Interface) 形成や電解液の分解等の副反応が進みやすく、10℃では内部抵抗が高まった状態で充放電されることにより劣化が進んだと考えられる。

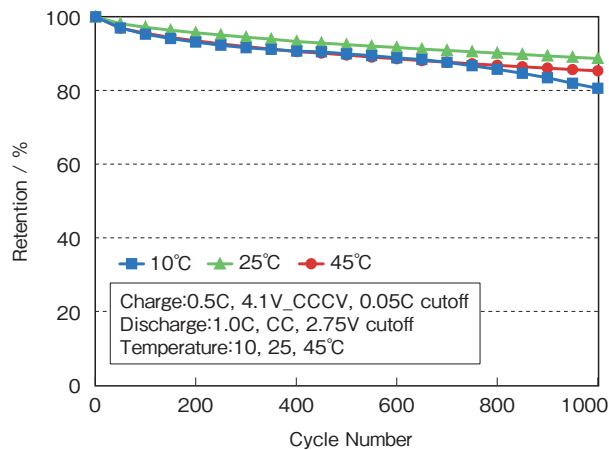


図6 サイクル寿命特性 (10、25、45℃)
Fig.6 Cycle performance (10、25、45℃)

3.4 長時間休止を含めた充放電サイクル試験

満充電状態で長時間休止したときの劣化を評価するため、休止充放電サイクル試験を実施した。充電を定電流 (0.5C)・定電圧 (4.1V) で終了電流値 0.05C まで行い、その後15分または8時間休止した後、放電を1.0Cの定電流で終止電圧2.75Vまで行った。

図7に容量維持率の推移を示す。1000サイクル後の容量維持率は、休止15分は89%で、8時間においては74%であった。休止15分と比べ、約15%の容量低下が起こることが分かった。一般的にリチウムイオン電池は高SOC (State Of Charge: 充電状態) 状態で劣化が早く進むことが知られているが⁹⁾、本結果に関しても満充電状態、すなわち高SOC状態の保持時間の長短によってこのような結果になったと考えられる。

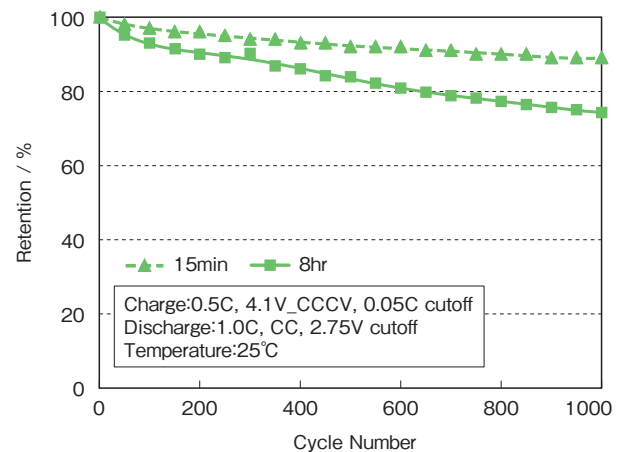


図7 休止サイクル充放電特性
Fig.7 Cycle performance (rest for 15 min or 8 hr)

3.5 フロート充電試験

環境温度25、45℃での温度別フロート充電試験を実施した。試験条件として、4.1Vまで充電した後、30日間4.1Vで定電圧充電を実施した。その後、2.75Vまで0.2Cの定電流放電を行い、残容量の確認を行った。また定電流 (0.5C)・定電圧 (4.1V) で終了電流値 0.05C まで充電し、その後0.2Cの定電流で終止電圧2.75Vまで放電して回復容量の確認も行った。

図8に残容量の推移、図9に回復容量の推移を示す。残容量の維持率は、7ヶ月経過後時点で25℃が93%、45℃が89%であった。一方、回復容量の維持率は、25℃で90%、45℃で87%であった。25℃と45℃で容量維持率に大きな差はみられず、良好な結果を示した。

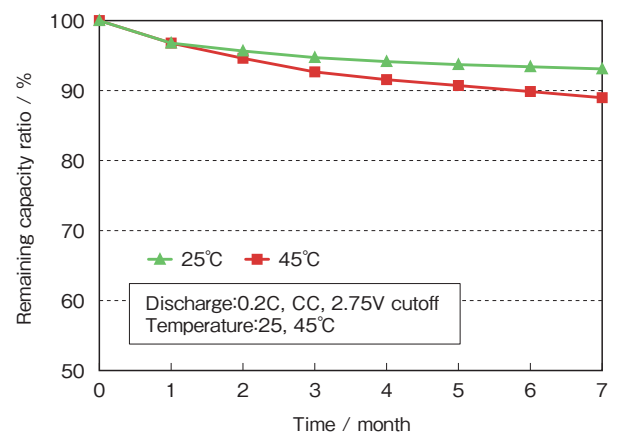


図8 残存容量 (25、45℃)
Fig.8 Remaining capacity (25、45℃)

小型月着陸実証機 (SLIM) 用ステンレスラミネート型リチウムイオン電池の開発

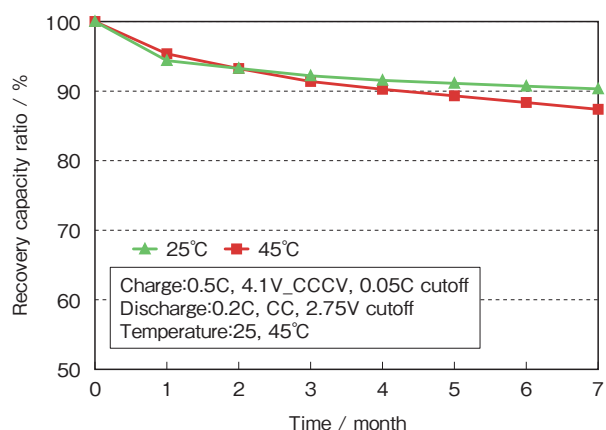


図9 回復容量 (25、45°C)
Fig.9 Recovery capacity (25、45°C)

なお試験は7ヶ月まで経過しているが、急激な劣化やガス発生等に由来するセルの膨れ、またラミネートの開裂は起きておらず、引き続き試験を継続していく予定である。

4. 安全性試験

リチウムイオン電池は不適切な使用方法や制御を間違えると、他の電池系に比べ、発熱・発火につながりやすい。特に宇宙用セルは、トラブル時すぐに対応出来ず、また他のミッション機器に被害が及ぶ可能性があるため、誤作動を想定した十分な安全性を確保する必要がある。そこで安全性を調査するために、電気的試験の過充電及び外部短絡について、日本工業規格「JIS C8715-2 (2012) 産業用リチウム二次電池の単電池及び電池システム－第2部：安全性要求事項」に準拠した試験を行った。以下にその詳細を示す。

4.1 過充電試験

指定する充電電圧以上の電圧で充電されても安全であることを確認するため、以下に示す条件で過充電試験を行った。

セルを0.2Cの定電流で、放電終止電圧2.75Vまで放電した。その後、1.0Cで定電流充電し、上限充電電圧の120% (4.92V) にセルの電圧が到達した時点で、定電流充電を停止した。定電流充電を停止後、

セルの表面温度が30分間で10℃以内の温度変化にとどまるまで、又は周囲温度にほぼ一致するまでセルの表面温度を継続して測定し、異常の有無を確認した。

過充電時のセルの電圧、温度特性を図10に示す。セル温度は、試験前：22℃、充電停止時：27.8℃、試験終了時：22.8℃ (周囲温度：24.5℃) であり、充電停止後30分においても、破裂、発火、熱暴走に至るような急激な温度上昇は認められず、セルが安全性要求を満たしていることが確認された。更に、発煙、電池内容物の噴出、ガス発生による膨れや変形によるラミネート部の開裂などもなく、十分な安全性を確保していることを確認した。

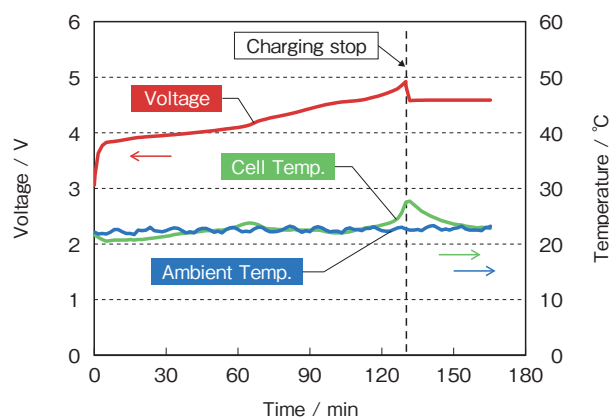


図10 過充電試験
Fig.10 Over-charge test

4.2 外部短絡試験

単電池の正極端子と負極端子とが短絡した場合の安全性を確認するため次に示す条件で外部短絡試験を行った。

満充電状態のセルの正極端子及び負極端子を総計30mΩの外部抵抗に接続し、短絡させ、6時間、またはセル表面温度と周囲温度の差がその最大値の20%以下になるまでの時間のいずれか短い方の時間放置し、異常の有無を確認した。

短絡開始から40分の電圧、温度特性を図11に示す。短絡開始後には最大で約160Aの短絡電流が流れ、それに伴ってセル温度は比較的大きな温度上昇が発現し約76℃程度になった。しかし、約5分後に

短絡電流は垂下し、これに伴い温度も低下した。セルの表面温度と周囲温度との差がその最大値の20%以下になるまでの約29分間、短絡を継続しても発火、破裂、熱暴走に至る急激な温度上昇はなく、セルが安全性要求を満たしていることを確認した。

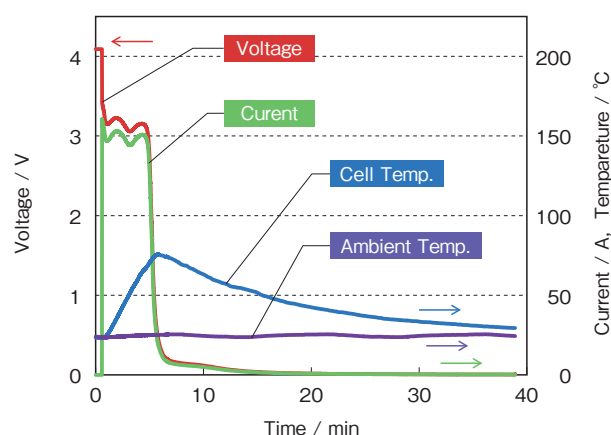


図 11 外部短絡試験
Fig. 11 External short circuit test

更に、発煙、電池内容物の噴出、ガス発生による膨れや変形によるラミネート部の開裂などもなく、十分な安全性を確保していることが確認された。

5. まとめ

小型月着陸実証機SLIM搭載向けの小型・軽量の宇宙用リチウムイオン電池として、ステンレスラミネート型リチウムイオン電池を試作した。初期の充放電特性を取得したところ、約130Wh/kgの重量エネルギー密度を有することが確認された。

基本的な電池性能と実際の使われ方をした場合の性能について調査するため、放電負荷試験、温度別放電負荷試験、充放電サイクル試験、長時間休止を含めた充放電サイクル試験、フロート寿命試験を実施した。

放電負荷試験では、放電レートが高くなるほど、分極が増大するが、放電レートによる容量低下はみられず、放電容量はほぼ一定であった。温度別放電負荷試験では低温になるにしたがって分極の増大が見られたが、放電容量は温度や放電レートによらず

大きな差は見られなかった。充放電サイクル試験では、1000サイクル後においても25℃で89%と良好な容量維持率を示すことが確認された。

一方、長時間休止を含めた充放電サイクル試験では通常の32倍の休止時間を設けることで、約15%の容量低下が起こることが分かった。フロート寿命試験においては、7ヶ月経過後時点で25℃と45℃で容量維持率に大きな差は認められなかった。良好な値を示しており引続き推移を確認していく予定である。

安全性試験として、JIS C8715-2で規定されている過充電試験、および外部短絡試験を実施したところ、どちらの試験においても安全要求を満たすことを確認した。更に、発煙、電池内容物の噴出、ガス発生による膨れや変形によるラミネート部の開裂などもなく、十分な安全性を確保している事が確認した。

6. 今後の予定

現在、このSUSラミネートセルを世界で初めて宇宙機に搭載すべく、2021年度の打上げを目指し、JAXA殿においてモジュール構造が検討されている。現時点でSLIM搭載の設計として、単セル2個をCFRP（炭素繊維強化プラスチック）の軽くて丈夫な板で抑えることで、組電池状態でも小型軽量化であることを目指している。

7. 謝辞

本研究開発は、国立研究開発法人宇宙航空研究開発機構殿、三菱電機株式会社殿の御指導の下で実施している。ここに、御指導、御協力を賜った関係各位に感謝を申し上げます。

小型月着陸実証機(SLIM)用ステンレスラミネート型リチウムイオン電池の開発

参考文献

- 1) 大登, 高棕, 山本, 酒井, 高橋, 廣瀬, 田島, リチウム2次電池の開発と基本特性, 第19回宇宙エネルギーシンポジウム要旨集, pp. 1-5 (Feb 2000)
- 2) 大登, 山本, 酒井, 田島, 廣瀬, 高橋, リチウム2次電池の開発と基本特性 (2), 第20回宇宙エネルギーシンポジウム要旨集, pp. 11-15 (Feb 2001)
- 3) 山本, 大登, 江黒, 高橋, 廣瀬, 田島, 宇宙用リチウム2次電池の開発と基本特性 (3), 第21回宇宙エネルギーシンポジウム要旨集, pp. 1-5 (Mar 2002)
- 4) 曾根, 鵜野, 川口, 廣瀬, 田島, 大登, 山本, 江黒, 吉田, 小川, 「はやぶさ」におけるリチウムイオンバッテリーの運用データ解析, 第26回宇宙エネルギーシンポジウム要旨集, pp. 6-10 (Mar 2007)
- 5) 鵜野, 曾根, 三田, 田中, 田島, 齋藤, INDEX用ラミネート式リチウムイオン2次電池の耐環境性能, 第24回宇宙エネルギーシンポジウム 平成16年度, pp. 1-5 (JUN 2005)
- 6) 小出, 大平, 大登, 阿部, 宇宙用ステンレス箔ラミネート リチウムイオン電池の開発, FB テクニカルニュース, No. 70, 33 (2014)
- 7) 科学技術・学術審議会, 研究計画・評価分科会, 宇宙開発利用部会, 資料29-6, 第29回, (H28.7.14)
- 8) 科学技術・学術審議会, 研究計画・評価分科会, 宇宙開発利用部会, 資料43-3, 第43回, (H30.8.2)
- 9) 安藤, 明神, 松田, 今村, サイクル寿命試験の放電プロファイルの違いが車載リチウムイオン電池の性能変化に及ぼす影響, JARI Research Journal, 1 (AUG 2017)

鉛蓄電池負極添加剤による減水性能と充電受入性の向上

Improvement of Water Consumption and Charge Acceptance by Lead-Acid Battery Negative Electrode Additive

柴田 智史 ^{*1}
Satoshi Shibata

赤坂 有一 ^{*1}
Yuichi Akasaka

海藤 大哉 ^{*1}
Hiroya Kaidou

竹本 嵩清 ^{*2}
Koushin Takemoto

本間 徳則 ^{*1}
Tokunori Honma

Abstract

To reduce fuel consumption and CO₂ emissions in micro hybrid vehicles, higher performance is required for lead acid batteries. The required performance is DCA, durability in PSOC, water consumption. In particular, DCA that can greatly improve fuel economy is important. However, improving DCA has the problem of increasing water consumption. Therefore, many studies have been done to solve this problem. In this report, compatibility between DCA and water consumption was investigated by additives in the negative active material. As a result, water consumption could be improved while maintaining life cycle performance with PSOC by mixing of two types of carbon and lignin.

1. 緒言

近年では、自動車及びアイドルストップ車両の普及が世界中で進んでいる。特に、アジア地域のインド、タイや南米のブラジルは、自動車の普及が急速に進んでおり、自動車の増加に伴い、二酸化炭素の排出抑制の基準が厳しくなっている。例えば、インドでは、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、アイドルリングストップ車の導入比率が早期に先進国並みになると見られる¹⁾。

アイドルリングストップスタート機能を持つマイクロハイブリッド車両用の鉛蓄電池は、より高い性能が要求されている。鉛蓄電池に要求される性能として、より多くの回生充電を取り入れるためのDCA (Dynamic charge-acceptance) やPSOC (Partial State of Charge: 部分充電状態) での耐久性の向上、回生充電の副反応として起こる減水 (Water consumption) の抑制が挙げられる。特に、DCA の

向上は、燃料消費及びCO₂排出量の削減に大きく貢献できる。

しかしながら、これら全ての性能を同時に向上させることは非常に困難である。例えば、DCA の性能を向上させるには、負極活物質中の添加剤であるカーボンの添加量を増加させることが考えられる。しかし、カーボンの添加量を増加させ、DCA を向上させた場合、減水量が多くなってしまうことが懸念される。特に、インドや東南アジアといった熱帯地域では減水が進みやすいため、欧州規格には厳しい減水性能のスペックが定められている。そのため、カーボンの添加量を低減させ、減水性能のスペックをクリアするための電池設計となっている場合がある。このように、DCA と減水性能はトレードオフの関係にある。

当社は世界的な排ガス規制に対応できるように、同一セル内に鉛極板と非対称キャパシタを組み込んだ鉛蓄電池「UltraBattery」を商品化している(図1)。このUltraBatteryは①優れた充電受入性、②PSOC条件下におけるサルフェーション抑制効果、③成層化の抑制効果による高耐久性といった特長を有している。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、アイドルリングストップ車ではアイドル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²⁾。

^{*1} 技術開発本部 開発統括部 UB・自動車開発部

^{*2} 株式会社 ABRI

鉛蓄電池負極添加剤による減水性能と充電受入性の向上



図1 ECHNO IS UltraBattery の外観
Fig. 1 Appearance of ECHNO IS UltraBattery

鉛蓄電池における負極活物質中の添加剤であるカーボン及びリグニンの検討は数多く行われている^{3), 4)}。鉛蓄電池の基礎特性を向上させることができれば、UltraBatteryの更なる性能向上が可能となる。

今回は鉛蓄電池の負極活物質中に含まれているカーボンとリグニンによって影響をうける減水性能及びPSOCにおける寿命性能向上に不可欠な充電受入性の両立について報告する。

2. 評価方法

2.1 減水性能の評価方法

本報の減水性能試験では、EN規格(50342-1:2015)により評価を実施した。電池を60℃の水槽に入れ、14.40Vの定電圧で42日間(21日を2回)充電を行う試験となる。EN規格では、この試験での減水量と容量の関係で評価が行われている。

2.2 PSOCにおける充電受入性の評価方法 (NEDC 寿命試験方法)

本報のPSOCにおける充電受入性は、NEDC(New European Driving Cycle) 寿命試験により評価を実施した。

NEDC 寿命試験は、NEDCの走行モードに合わせて、加速アシスト機能付きマイクロハイブリッド車での走行時の鉛蓄電池の充放電電流を想定した充放電パターンとなっている。その充放電パターンの特

徴は図2で示すように、加速時はモータアシストによる大電流放電を行い、定速度走行時はオルタネータによる発電を行わず、減速時は回生充電を行う。停止時はアイドリングストップに伴う放電となる。このように通常のアイドリングストップ車に比べても大電流放電での使用頻度が高く、通常充電はほとんど行われず、ほぼ減速回生のみの充電で運用するという鉛蓄電池にとって非常に過酷な条件の試験である⁵⁾。

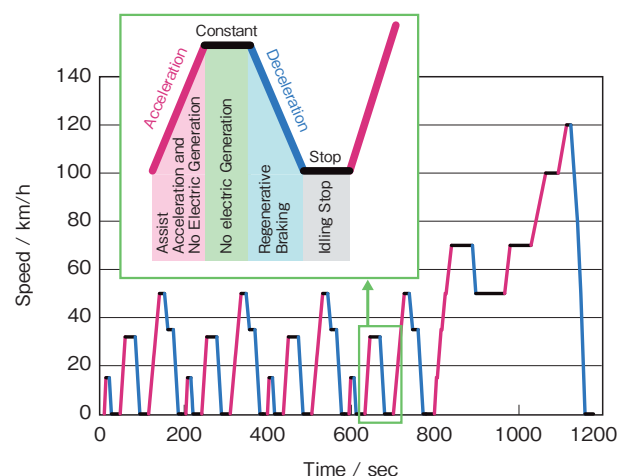


図2 NEDC 走行パターンと加速アシスト付マイクロハイブリッドの充放電制御
Fig. 2 NEDC and charge-discharge control for Micro hybrid system with acceleration assist

このNEDC 寿命試験において、PSOCでサイクルをより長く継続させるためには、回生充電の大電流をより効率よく取り込む能力が重要であり、本寿命試験で長寿命となった電池は充電受入性が高いといえる。よって、本寿命試験での試験結果をPSOCにおける充電受入性の評価とした。

なお、評価に使用したバッテリーは液式LN-3 UltraBatteryで20時間率公称容量は70Ahである。

3. UltraBattery の評価結果

3.1 減水性能試験結果

減水性能試験の結果として、減水量(g/Ah)の比率を図3に示す。UltraBatteryの減水量を100とした際、他社製EFB(Enhanced Flooded Battery: ア

イドリングストップ車両用液式鉛蓄電池)の減水量を示した。

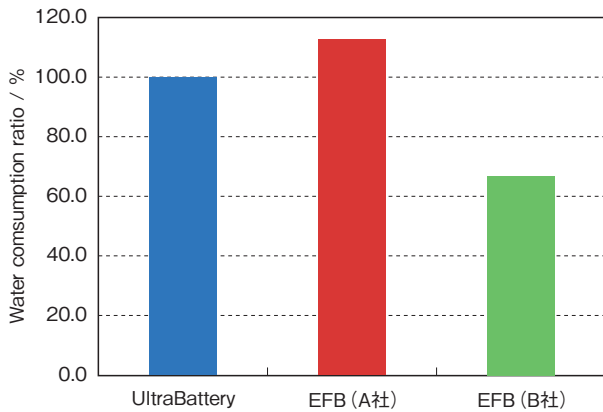


図3 減水試験の減水量比率
Fig.3 Weight loss ratio for water consumption test

EFB (A社)は減水が多い結果となった。電池設計によって、負極板の過電圧が低くなると、定電圧で充電される場合には、充電電流が大きくなる。そのため電解液中の水の分解が促進され、電解液量の減少量が増加してしまう。

UltraBatteryはEFB (B社)と比べて、やや減水性能が悪い結果となった。

3.2 NEDC 寿命試験結果

寿命試験の結果として、達成サイクルの比率を図4に示す。UltraBatteryの寿命サイクルを100として比較試験を行ったいくつかのEFBの寿命サイクル比率を示した。UltraBatteryは比較したEFBと比べて、3倍以上の寿命サイクル数を達成した。このように、UltraBatteryはPSOCにおける使用でも長寿命となることが明らかとなった。

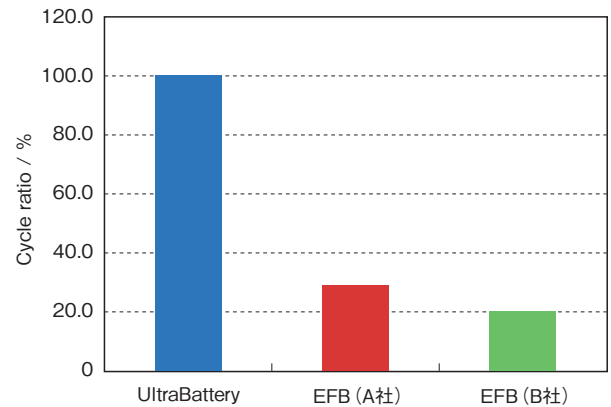


図4 NEDC 寿命試験の達成サイクル比率
Fig.4 Cycle ratio for NEDC lifetime test

また、本寿命試験は、通常の鉛バッテリーの寿命試験に比べて試験パターン中の充電時間が放電に対して非常に少ないため、サイクルをより長く継続させるためには回生充電の大電流をより効率よく取り込む能力が求められる。よって、本寿命試験で長寿命となったUltraBatteryはPSOCでの充電受入性が高いといえる。

なお、過去に行ったUltraBatteryの実車試験の結果でもUltraBatteryは高い充電受入性によって、燃費改善効果を示すことが明らかになっている⁶⁾。

しかし、PSOCでの使用を想定していることもあり、UltraBatteryを過充電で使用する場合はEFBよりもやや減水が多い傾向がある。現在の減水性能でも実車において、液枯れなどの問題が起こらないことは確認されている。しかし、高温地域では減水が進みやすい。よって、高い充電受入性と長寿命性能を維持したまま、更なる減水性能の改善が必要である。

4. 負極添加剤(カーボン)の検討

充電受入性と減水性能の両立のため、負極活物質中に含まれる添加剤の検討を行った。

まず、カーボンの検討を行った。表1に負極活物質(NAM: Negative Active Material)に対する添加量とカーボンの物性値を示す。

鉛蓄電池負極添加剤による減水性能と充電受入性の向上

表1 カーボンの物性値
Table.1 Character of carbon

	Amount of NAM (wt%)	BET surface area (m ² /g)	Average particle size (μm)
Cabon A (100)	100	70	20
Cabon B (100) New Carbon	100	1200	15
Cabon B (30) New Carbon	30		

従来の負極活物質には比表面積が70m²/gと小さいカーボンAを使用していた。それに対して、新規カーボンとして、比表面積が1200m²/gと大きいカーボンBを評価した。

各カーボンの評価を行うため、負極活物質に各カーボンを添加した電池を作製した。なお、負極活物質には、リグニン、硫酸バリウム、カットファイバーも添加されている。

作製した電池を用いて充電受入性試験を行った。その際の試験条件は開始SOC90% (State of Charge: 充電状態)、制御電圧14.0V、最大電流100A、周囲温度25℃とした。

充電受入性の結果として、充電時の電流の推移を図5に示す。

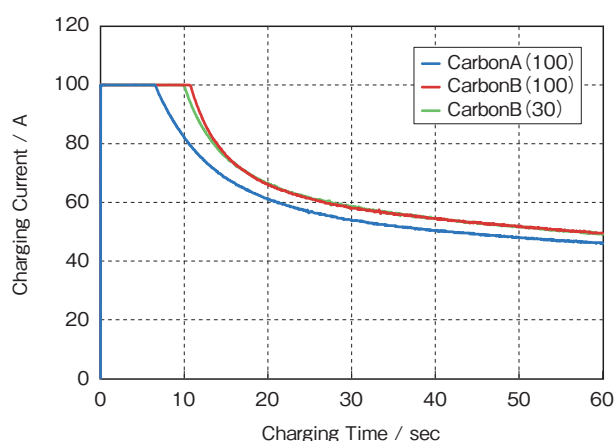


図5 充電受入性試験中の充電電流比較
Fig.5 Comparison of charge current during charge acceptance test

比表面積が大きいカーボンBはカーボンAよりも最大電流の維持時間が長く、電流の垂下が遅く、充電受入性が高いと分かった。また、カーボンBは添

加量を従来の30%に減らしても、カーボンAよりも高い充電受入性を有していることが分かった。

このことから、カーボンBを使用することにより、添加量を減らすことで充電受入性を維持したまま、減水性能を改善できる可能性が示唆された。

減水性能試験の結果として、減水量 (g/Ah) の比率を図6に示す。

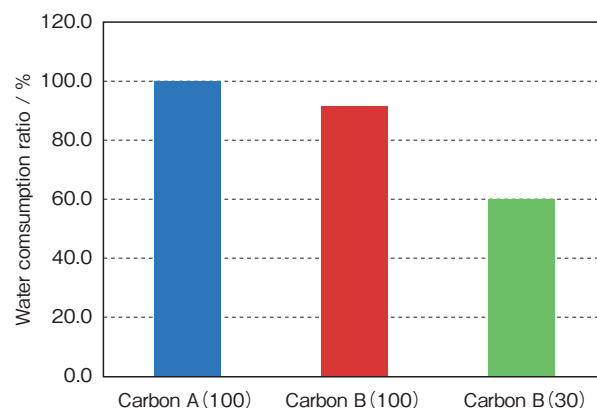


図6 減水試験の減水量比率
Fig.6 Weight loss ratio for water consumption test

カーボンAの減水量を100として、カーボンBの減水量を比較した。添加量と同じ場合、カーボンBは減水を、従来に対して約10%抑制できることが分かった。更に、添加量を減らすことで、減水を従来の約40%抑制できることが分かった。このことから、カーボンBを使用することで、充電受入性が高く、減水性能を改善することができた。

NEDC寿命試験の結果として、寿命サイクルの比率を図7に示す。従来のカーボンAの寿命サイクルに対して、カーボンBの寿命サイクルは約40%と短寿命となった。また、カーボンBは添加量によらず、寿命サイクルが短い結果となった。このように、初期の充電受入性と寿命性能が相関しない結果となった。

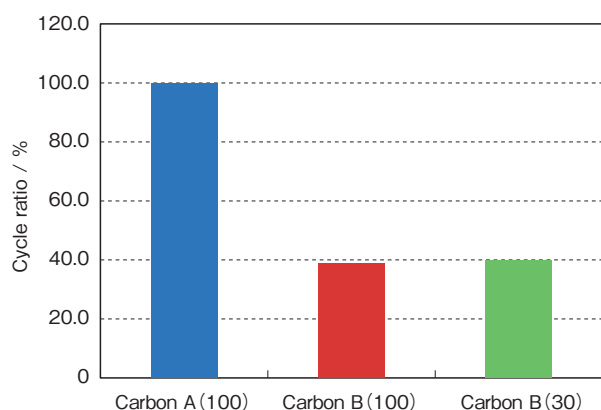


図7 NEDC 寿命試験の達成サイクル比率
Fig.7 Cycle ratio for NEDC lifetime test

カーボンBが短寿命になった原因を調査するため、NEDC 寿命試験を試験途中で停止し、負極活物質の状態を調査した。負極表面のSEM像を図8に示す。

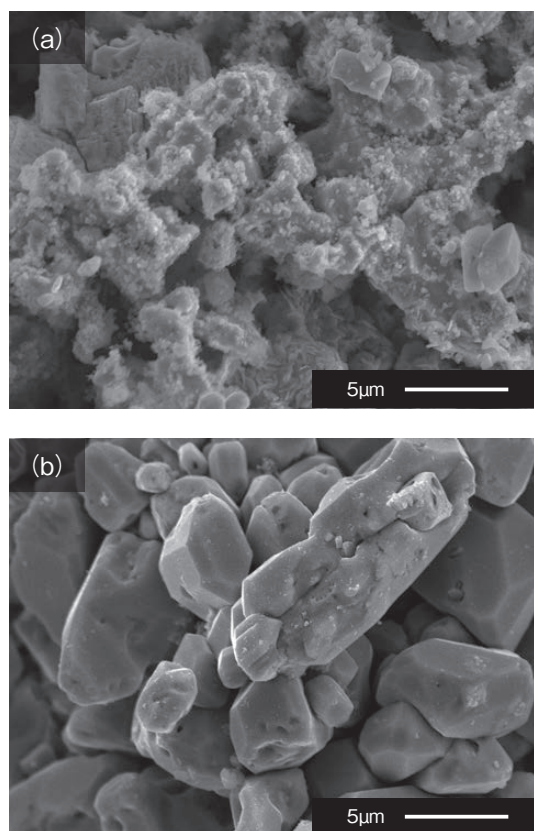


図8 負極サルフェーションの比較
Fig.8 Comparison of sulfation in negative electrode
(a) Carbon A, (b) Carbon B

カーボンAを添加した負極活物質に比べ、カーボンBを添加した負極活物質は、粗大化した硫酸鉛が確認された。初期の充電受入性は、比表面積が大きいカーボンBが、カーボンAよりも高い結果であったが、PSOC状態において短時間で充放電を繰り返すNEDC寿命試験中では、カーボンBはサルフェーションが進行しやすいと分かった。

サルフェーションが進行し易い原因として、カーボンの導電率が影響していると考え、カーボン単体の導電率を測定した。

カーボンの導電率は、抵抗率計（三菱化学株式会社製、低抵抗率計：MCP-T610）で測定した。カーボンの粉末に、各荷重を加え、導電率を測定した。カーボンの導電率の測定結果を図9に示す。

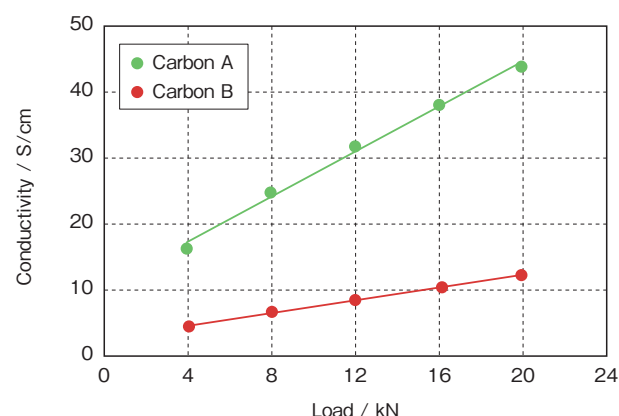


図9 カーボンの導電率の測定結果
Fig.9 Result of conductivity of carbon

カーボンBはカーボンAに比べて導電率が悪い結果となった。特に、カーボンBは荷重をかけても導電率が低いままであり、20kNの荷重をかけた場合、カーボンBはカーボンAの約1/4の導電率であることが分かった。

M. Bleuciaらは比表面積が大きく、導電性の低いカーボンは粗大な硫酸鉛が生成し易いとしている⁷⁾。本検討においても、同様の結果が得られており、カーボンBは比表面積が大きく、初期の充電受入性は高いが、PSOCで頻繁に充放電を繰り返す場合は、UltraBatteryにおいてもサルフェーションが発生し易い可能性があることが分かった。

鉛蓄電池負極添加剤による減水性能と充電受入性の向上

よって、初期の充電受入性を高くすると共に、高い充電受入性を維持する方法を検討することが重要である。

5. 負極添加材における2種類のカーボン混合についての検討

PSOCでの充放電における充電受入性の維持が可能なカーボンAと初期の充電受入性が高く、減水性能が高いカーボンBの2種類を混合し、負極活物質に添加することで、減水性能と充電受入性を両立できないか検討した。

まず、カーボンAとカーボンBの混合比率を検討した。カーボンAとカーボンBを1:0.5、1:1、1:2(重量比)で混合し、導電率を測定した。2種類を混合したカーボンの導電率の測定結果を図10に示す。

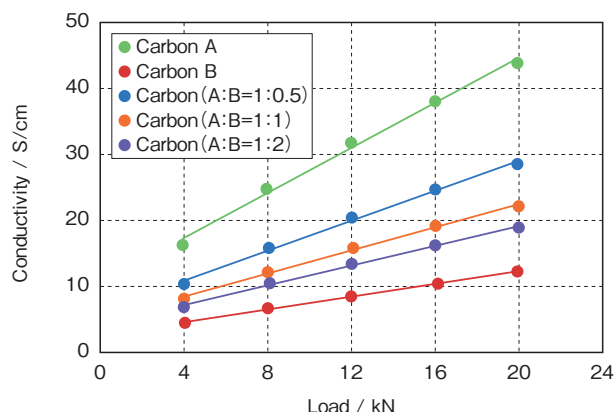


図10 カーボンの導電率の測定結果
Fig.10 Result of conductivity of carbon

カーボンAの割合が増加することで、導電率は増加し、カーボンAとカーボンBの比率が1:0.5で、カーボンA単体とカーボンB単体の導電率の間になることが分かった。

そこで、カーボンAとカーボンBの混合比率を1:0.5で混合し、負極添加剤とした。なお、負極活物質に対する、混合したカーボンの総添加量は従来と同量とした。

混合したカーボン(A+B)を使用した電池の減水性能と寿命性能を評価した。

減水性能試験の結果として、減水量(g/Ah)の比

率を図11に示す。カーボンAの減水量を100として、カーボン(A+B)の減水量を比較した。カーボン(A+B)は、減水を従来に対して約25%抑制できることが分かった。

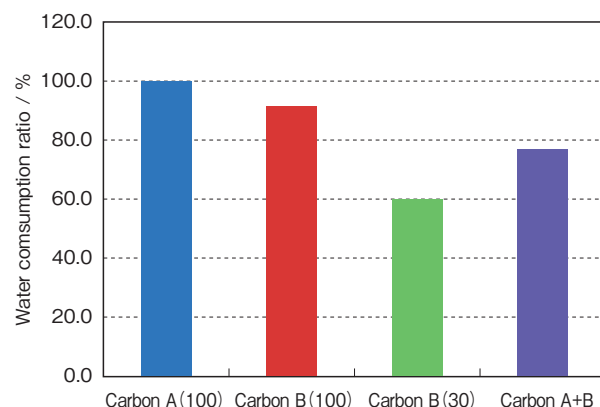


図11 減水試験の減水量比率
Fig.11 Weight loss ratio for water consumption test

NEDC寿命試験の結果として、寿命サイクルの比率を図12に示す。カーボン(A+B)はカーボン単体よりも約10%の寿命性能が低下する結果となったが、カーボンB単体と比べると、2倍以上の寿命性能を持つことが分かった。

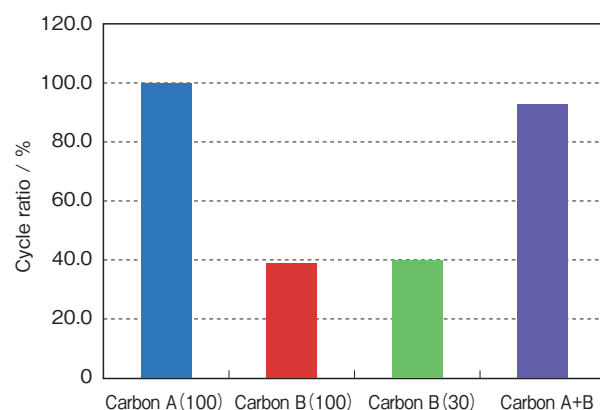


図12 NEDC寿命試験の達成サイクル比率
Fig.12 Cycle ratio for NEDC lifetime test

このように、カーボンAとカーボンBを混合することでPSOCでのサイクルにおいて、高い充電受入性を維持しつつ、減水性能も改善することができた。

6. 負極添加剤(リグニン)の検討

異なる2種類のカーボンを混合することで、減水性能とPSOCにおける寿命性能を改善することが可能であることが分かった。そこで、更なる減水性能と寿命性能の向上のため、負極活物質中のリグニンによる影響を評価した。

カーボン (A+B) に対して、リグニン A とリグニン B を添加し、減水性能と寿命性能を評価した。なお、従来のカーボン A にはリグニン A が添加されている。

減水性能試験の結果として、減水量 (g/Ah) の比率を図13に示す。カーボン A の減水量を100として、リグニン A とリグニン B による減水量を比較した。リグニンを変更することで、更に減水量を約10%抑制させることができた。

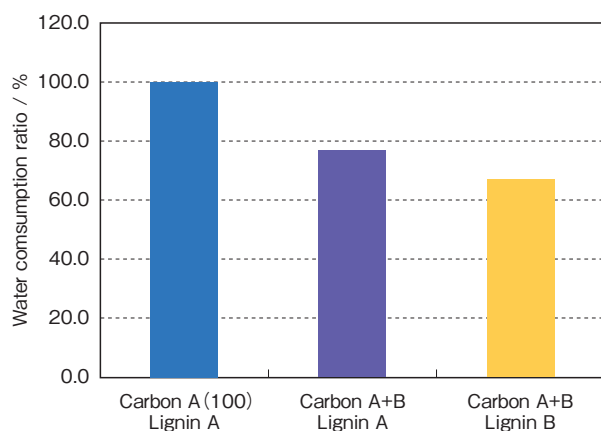


図13 減水試験の減水量比率
Fig. 13 Weight loss ratio for water consumption test

NEDC 寿命試験の結果として、寿命サイクルの比率を図14に示す。リグニンを変更することで、寿命性能は従来品とほぼ同等になることが分かった。

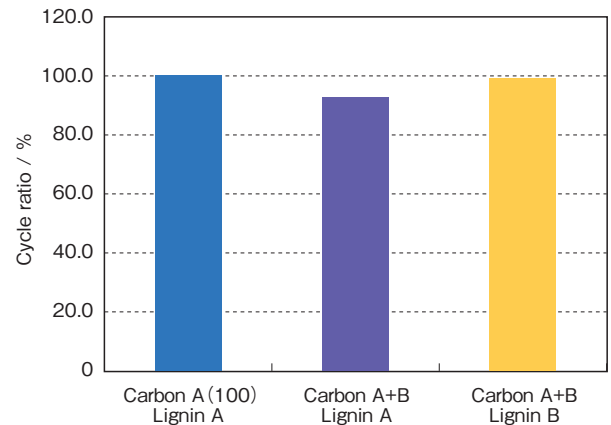


図14 NEDC 寿命試験の達成サイクル比率
Fig. 14 Cycle ratio for NEDC lifetime test

このように、2種類のカーボンの混合とリグニン種類の組合せにより、PSOCにおける寿命性能が従来同等であり、減水性能を従来よりも約35%低減することができた。

本報ではリグニンの種類による検討結果であり、リグニン添加量を組み合わせることにより、更なる性能改善の可能性がある、今後の検討課題である。

7. まとめ

鉛蓄電池における減水性能と充電受入性の両立を検討した結果、以下の内容が確認された。

- (1) 比表面積が大きい新規カーボンBは、初期の充電受入性が高く、減水性能が改善されるが、PSOCでのサイクル寿命試験では、寿命性能が短くなった。
- (2) 新規カーボンBは比表面積が大きい、導電性が低い。このようなカーボンはサルフェーションが発生し、PSOCにおける寿命性能が低下する可能性がある。
- (3) 2種類のカーボンの混合とリグニンの組合せによって、PSOCにおけるサイクル寿命試験において高い充電受入性を維持し、従来同等の寿命性能を達成し、尚且つ、減水性能を従来に対して約35%改善することができた。

鉛蓄電池負極添加剤による減水性能と充電受入性の向上

今回の検討により、負極活物質中の添加材の組合わせにより、減水性能と充電受入性の両方の性能で良好な結果が示された。今後、新規カーボンや新規リグニンの選定や各添加材の添加量により、電池性能の更なる向上が期待される。

参考文献

- 1) 古川淳, FB テクニカルニュース, No.73, 2-7, (2017)
- 2) 柴田智史, 中島秀仁, 荻野由涼, 西村章宏, 赤阪有一, 本間徳則, 古川淳, FB テクニカルニュース, No.70, 9-13, (2014)
- 3) Ellen Ebner, Daniel Burow, Alexander Borger, Michael Wark, Paolina Atanassova, Journal of Power Sources, 239, 483-489, (2013)
- 4) Ellen Ebner, Daniel Burow, Jana Panke, Alexander Borger, Armin Feldhoff, Paolina Atanassova, Jesus Valenciano, Michael Wark, Eckart Ruhl, Journal of Power Sources, 222, 554-560, (2013)
- 5) 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, 28-32, (2015)
- 6) 川口祐太郎, 廣部浩史, 清水博文, FB テクニカルニュース, No.71, 28-32, (2015)
- 7) M. Blecua, E. Fatas, P. Ocon, J. Valenciano, F. de la Fuente, F. Trinidad, Journal of Energy Storage, 11, 55-63, (2017)

小惑星探査機「はやぶさ2」リュウグウ到着！

The Asteroid Explorer “Hayabusa 2” Has Arrived in “Ryugu”

近藤 宏篤*
Hiroatsu Kondo

1. はじめに

2018年6月27日、宇宙航空研究開発機構 宇宙科学研究所の小惑星探査機「はやぶさ2」が、長い航海の末、目的の小惑星1999 JU3「リュウグウ」へ到着しました。この「はやぶさ2」には、初代「はやぶさ」と同様、当社が開発した宇宙用リチウムイオン電池(図1)が搭載されています。



図1 宇宙用リチウムイオン電池 外観写真

2. 電池の概要

この電池は、「はやぶさ」に搭載した電池の特徴である、「高気密性」および「振動耐性」を引き継ぎつつ、金星探査機「あかつき」用セルの開発で培った技術により「長寿命化」を図っています。「はやぶさ2」にはこの宇宙用リチウムイオン電池が11個、直列に接続した組電池の形で搭載されています。

3. ミッションにおける位置づけ

当社のバッテリーは、はやぶさ2のミッションにおいて、主にバックアップ電源として搭載されています。小惑星へ至るまでの期間、はやぶさ2の運用は非常に順調であり、トラブルによる電池の使用はまだ起きておりません。

ただし、電池が全く使われなかったわけではありません。打ち上げ直後の太陽電池パドル展開時には、パドル展開までに必要な電力を探査機側へ供給し、無事に任務を遂行いたしました。

また、地球スイングバイ時には、はやぶさ2が地球の影に入り、太陽電池パドルからの電力供給が途絶える20分間、探査機の主電源として電力を供給しています。

4. 今後のスケジュール

はやぶさ2は、2018年の秋頃に小惑星へ降下し、タッチダウンによるサンプルの回収が予定されております(図2)。タッチダウンによるサンプル回収は、太陽を背に太陽電池パドルにより発電しながら行う予定であり、「はやぶさ2」に搭載されたりチウムイオン電池は、バックアップ電源としての役割を果たします。

* 技術開発本部 開発統括部 LM 開発部

小惑星探査機「はやぶさ2」リュウグウ到着！



図2 はやぶさ2の運用スケジュール

5. 耐機械環境特性

小惑星へのタッチダウン時には、電池に対しても大きな衝撃が伝わりと予想されます。

当社の宇宙用リチウムイオン二次電池は、タッチダウン運用を想定した試験として「パイロ衝撃試験」を実施しています¹⁾。条件を表1に示します。

表1 パイロ衝撃試験条件

試験項目	衝撃印加方向	衝撃加速度	セル状態
パイロ衝撃試験	直交三軸 (X軸、Y軸、Z軸)	500G	開始：50% SOC 試験時：放電 (9.1A)

本衝撃試験においては、タッチダウン運用の際にバッテリーの充電状態 (State of Charge、以下、SOC) が低下している状況を想定し、50% SOCにて実施しています。また、タッチダウン中に電池を使用するケースを考え、電池の放電中に、X、Y、Z軸の3方向に対して最大値500Gのパイロ衝撃を印加し、放電挙動への影響を確認しています。

例としてZ軸方向における試験結果を図3に示します。試験の結果、いずれの軸においても、パイロ衝撃を印加した前後において、電圧や電流、温度の急激な変化は見られず、衝撃印加によるセルの故障がないことを確認いたしました。

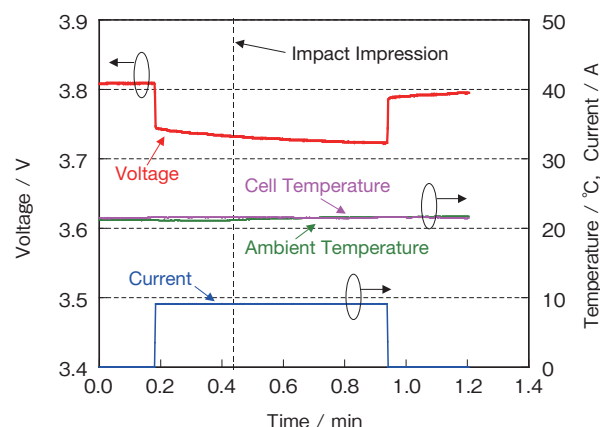


図3 パイロ衝撃試験 (Z軸方向) 50% SOC

以上より、当社の宇宙用リチウムイオン電池は、タッチダウン時に想定される衝撃にも耐える機械環境特性を有します。

タッチダウンの際に、万が一、太陽電池パドルからの供給電力が足りなくなった場合には、タッチダウンの衝撃に耐えながらバックアップ電源として探査機へ電力を供給し、ミッションを影で支えます。

参考文献

- 1) 小出和也, 蛭田輝繁, 大登裕樹, 阿部英俊, FB テクニカルニュース No.69, p32-38 (2013)

マグネシウム空気電池 “MgPack” の紹介

Introduction of Magnesium-Air Battery “MgPack”

1. はじめに

空気中の酸素とマグネシウムが化学反応し、発電するマグネシウム空気電池「MgBOX(マグボックス)」及び「MgBOX slim (マグボックス スリム)」は、非常時に水を入れるだけで多数の携帯機器へ電力を供給できる商品として、地方自治体や企業、団体、一般個人向けに製造、販売しています。

MgBOX、MgBOX slimは避難所などに設置してスマートフォンを充電するなど、入力がUSB仕様の機器に対応したモデルであるのに対し、AC100V仕様の機器に対応したモデル「MgPack (マグパック)」を開発し、販売を予定しています。

2. MgPack の特長

● AC100V 出力

汎用性のある AC100V (コンセント) 出力

● 屋外 (雨天時) 対応

専用ケース使用により、雨天時の屋外での使用が可能

● 3並列まで接続可能

電池を並列接続することで使用時間の延長が可能

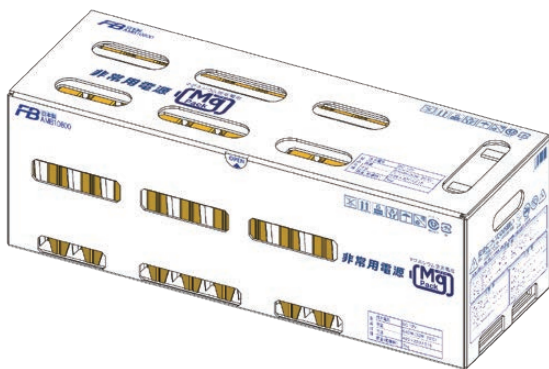
● MgBOX の特長はそのまま

- ・ 水や海水があれば発電可能
- ・ 紙製容器のマグネシウム空気電池
- ・ 環境負荷が小さく使用後の廃棄が容易
- ・ 発電時に騒音や二酸化炭素が発生しない
- ・ 長期保管可能 (保証期間5年間)

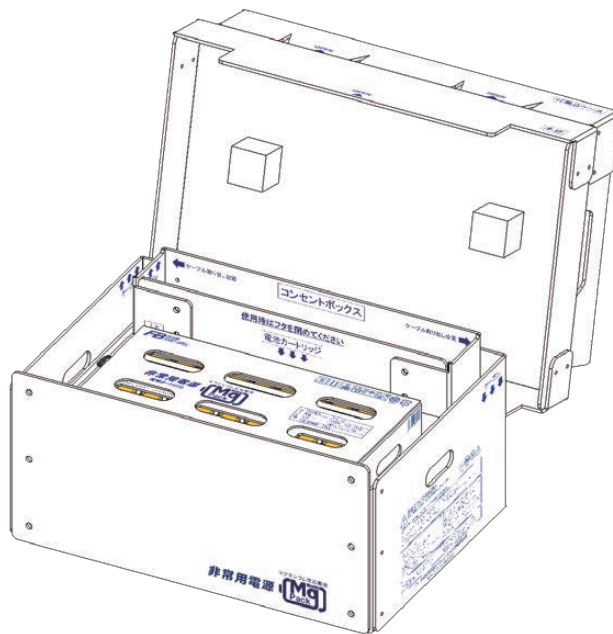
3. 製品仕様

商品名 (型番)	マグネシウム空気電池 MgPack (AMB 10800)
寸法	幅 635 × 奥行 220 × 高さ 225 mm
保管質量	約 5.0 kg
最大電気量	640 Wh
出力電圧	AC 100 V

2018年11月より地方自治体や企業、団体向けに販売を予定しています。



MgPack 外観



専用ケースに入った MgPack

(技術開発本部 開発統括部 プロセス開発部 小出彩乃)

(株) ABRI の活動の紹介

Activities of ABRI

当社と、公立大学法人首都大学東京と共同で昨年設立した首都大学発ベンチャー株式会社ABRI (Advanced Battery Research Institute) では、リチウムイオン電池の更なる高性能化、及びポストリチウムイオン電池の実用化を目指して、次世代電池の基礎研究から画期的な要素技術の開発を進めています。

1. 厚膜電極を使用したリチウムイオン電池正極の研究

厚膜電極を使用することで電極の積層(巻回)数を減らすことができ、蓄電量に関与しないセパレータと集電体を減らし、その分活物質の比率を上げられるため、エネルギー密度の向上が期待できます。通常のアルミ箔集電体に活物質を厚く塗布すると、活物質の割れや剥離のため電極の抵抗が増大し、電池特性やサイクル寿命の低下につながります。三次元多孔体構造アルミニウム集電体を使用することで、活物質の割れや剥離を防ぎ、電池容量の向上とサイクル寿命の向上を確認しました(図1)。

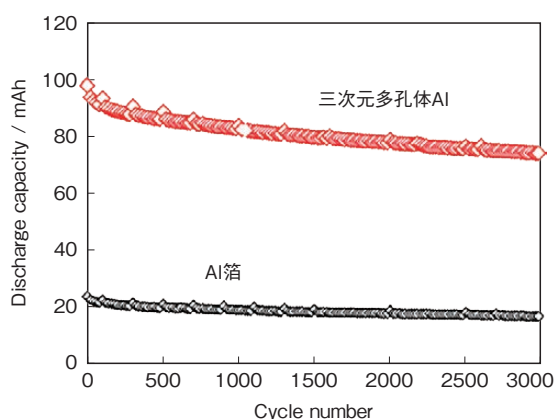


図1 厚膜電極の三次元多孔体AlとAl箔によるサイクル寿命の比較

2. リチウム金属負極の研究

高エネルギー密度を実現するためには、負極の容量を上げる必要があります。リチウム金属を負極として使用する電池の開発を進めています。リチウム金属を負極に使用する場合の課題の一つが、リチウム金属の樹枝状のデンドライト析出です。解決策の一つとして、首都大学東京により開発された3DOMセパレータ(図2)を用いた検討を進めています。3DOMセパレータは規則的な開口を持つため、リチウムイオンの均一な拡散を促進し、デンドライト析出が抑制される。また別の解決策として、放電からスタートするリチウム二次電池を検討しています。初放電で、リチウム金属負極表面が溶解し、リチウムイオンが移動し、清浄なリチウムの反応サイトが多数形成され、充電の際にはリチウムが均一に析出し、デンドライト析出が抑制されます。既に放電スタートが充電スタートよりサイクル特性が向上することを確認しています(図3)。

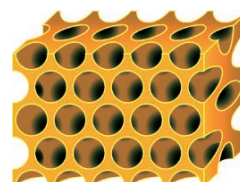


図2 3DOMセパレータの模式図

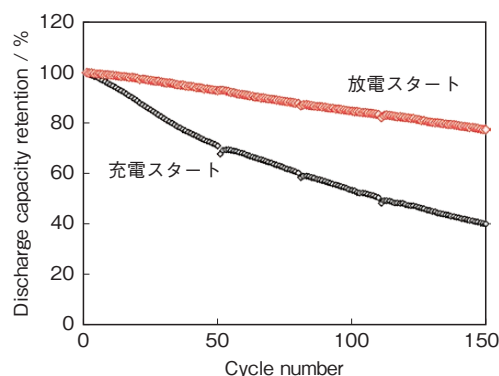


図3 リチウム金属負極の充電スタートと放電スタートのサイクル寿命試験

(技術開発本部 新事業推進室 菅田純雄)

海外企業への技術支援の現状

Update on Technical Support to Overseas Battery Manufacturers

当社は電池事業の海外展開を積極的に進めておりますが、これまでのタイやインドネシアにおける展開のように、直接現地に工場を建設し製造・販売を行うほかに、海外の鉛蓄電池メーカーに対する技術支援を通じての戦略的パートナーシップ体制の構築も進めております。

アルカリ電池事業におきましては、2005年より中国の青島亞通達鐵路設備有限公司に対して、技術支援を行い、同社の中国におけるアルカリ電池事業の拡大に寄与してまいりましたが、このたびインド有数の鉛蓄電池メーカーである EXIDE INDUSTRIES LIMITED（以下“EXIDE”）に対して新たにアルカリ電池の技術支援を行う契約を締結いたしました。EXIDEは、これまで長年自動車用や二輪車用電池の技術支援を行っているパートナーですが、今回の契約により、彼らは今後拡大が見込めるインドのエネルギーインフラ市場や鉄道車両市場に対して、長寿命の特性を持つアルカリ電池の積極的な拡大を図っていくとのことです。

また鉛蓄電池事業におきましては、同じく EXIDE に対して自動車用のキャパシタハイブリッド型鉛蓄電池 UltraBattery のライセンスを供与する契約を締結いたしました。同ライセンスは、2008年に米国の East Penn Manufacturing Co., Inc. に対して供与しておりますが、EXIDE は同社に続く供与先となります。インドの自動車市場においても他の地域同様、環境対応車へのニーズが年々高まっており、アイドリングストップ車やマイクロハイブリッド車に最適な UltraBattery の活躍の場が広がっていくことが期待されています。

今後も、当社は様々な形の海外展開を通じ、エネルギーに関する課題解決に積極的に取り組んで参ります。



EXIDE の首脳陣と

（海外戦略本部 海外企画部 芦澤智之）

エコマリンパワー社の船舶用再生可能エネルギーソリューションの 海上試運転に UltraBattery を提供

Furukawa Battery Provide Marine Renewable Energy Solutions to ECO Marine Power for Sea Trial

当社は、再生可能エネルギー事業の取組みの一環として、エコマリンパワー株式会社（本社：福岡市博多区、Chief Technology Officer：Greg Atkinson、以下EMP）が実施する Aquarius MRE®（船舶用再生可能エネルギー）プロジェクトに戦略的パートナーとして参加します。

当社は、本プロジェクトに対し、独自のキャパシタハイブリッド型鉛蓄電池 UltraBattery（ウルトラバッテリー）を提供することで、船舶への再生可能エネルギーの利用普及を促進してまいります。

Aquarius MRE® は、EMPが開発した硬帆、マリングレードソーラーパネル、エネルギー貯蔵モジュールおよび船舶用コンピューターの先進的な統合システムです。本システムは、風と太陽から得られるパワーを利用することで再生可能エネルギーを船舶に取り入れることを可能にします。これらの代替エネルギー源と推進力の使用は、燃料消費量の削減、大気汚染の低減、CO₂排出量の削減につながります。

今回、EMPが実施するプロジェクトは、Aquarius MRE® ソリューションを実際に船上で12～18か月間試運転するというものです。EMPは、特許技術を用いた硬帆およびソーラーパワーシステムが世界で初めて搭載された船舶を、2018年中に展開することを目指しています。当社は、本プロジェクトに対し、独自のキャパシタハイブリッド型鉛蓄電池 UltraBattery（ウルトラバッテリー）を提供することで、EMPおよび他の戦略的パートナーとともに船舶への再生可能エネルギーの利用を後押ししていく考えです。

当社は、蓄電池・電源事業のもつ「蓄える力、動かす力、見守る力」で「社会を支える」ことを企業使命としています。今後も、再生可能エネルギー関連の技術・製品の開発を進め、真に豊かで持続可能な社会の実現に貢献してまいります。

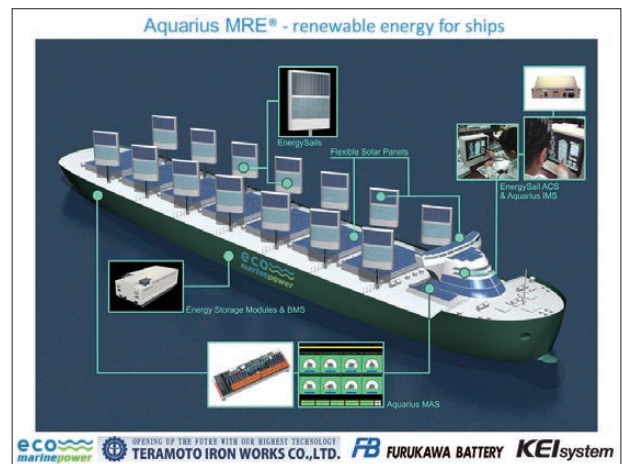


図1 Aquarius MRE® の概要図（EMP 出典）

参考情報

- ・エコマリンパワー株式会社（EMP）について
<http://www.ecomarinepower.com/>
EMPは、船舶向けに再生可能エネルギーを活用した燃料コストダウン・排ガス低減を実現するソリューションを開発し、グローバルに展開しています。
代表的な特許技術は、EnergySail®（特許第6020995号）・Aquarius MRE®（特許第5828409号）
 - ・UltraBatteryとは？（PDF 687KB）
<http://www.furukawadenchi.co.jp/research/new/pdf/ub.pdf>
 - ・サイクルユース用制御弁式鉛蓄電池
UBシリーズ（UltraBattery）
<http://www.furukawadenchi.co.jp/products/indust/ub.htm>
- * EnergySail® および Aquarius MRE® はエコマリンパワー株式会社の登録商標です。

多並列鉛蓄電池に対応した BMU

BMU Coping with Multiple Parallel Connection Lead-Acid Batteries

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、コストも低下しています。

しかし、太陽光や風量は天候により発電電力が変動するため、電力供給が不安定であり、電力品質の低下などが懸念されます。

対策として、蓄電池導入により安定化させることが可能なため、サイクルユース鉛蓄電池の需要増加が見込まれています。

鉛蓄電池運用のために蓄電池の残存容量 (SOC : State of Charge) の推定が必要であり、このために BMU (Battery Management Unit) が用いられます。

従来の BMU は、蓄電池 1 直列の管理にしか対応していませんが、多並列化に対応してコストダウンを行ないました。

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となります。BMU に警報機能を持たせ、蓄電池が短寿命となる運用が行なわれた際には、警報を発令します。

多並列のデータの取扱が可能であり、SOC の平均値 (%) を求めることが可能です。また、充電可能な容量の合計値 (kWh)、及び、放電可能な容量の合計値 (kWh) も算出しています。

3. 実証試験

株式会社 九電工殿は、インドネシア 東ヌサ・トゥンガラ州スンバ島にて、太陽光や蓄電池からなる発電システム「EMS in Sumba」の実証事業を行っており、当社の BMU が採用されています。(図 1 及び図 2 参照) この実証設備において、多並列に対応した BMU が運用されています。



図 1 EMS in Sumba 外観



図 2 蓄電池室内部

EN 規格 LN 4 形蓄電池 トヨタ自動車株式会社様に採用

Adoption of 395 LN 4 Lead-Acid Battery for TOYOTA MOTOR CORPORATION

この度、トヨタ自動車株式会社様が2017年10月に発売したLEXUSフラッグシップセダンである「LS500」に、当社のEN規格LN4形蓄電池が搭載されました。

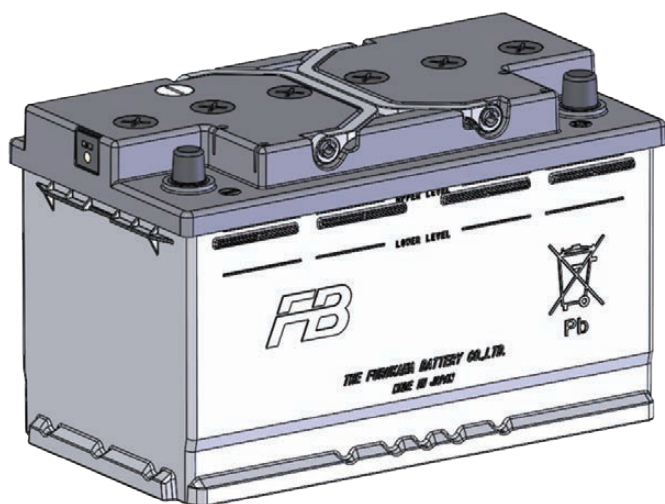
本品は、欧州のEN (European Norm) 規格及び、LEXUSブランドの高い品質要求を満足した、当社初のアイドリングストップ車対応EN蓄電池として開発したものです。

また、当社のJIS規格蓄電池で培った安全性に配慮した技術を織り込み、フラッグシップ搭載にふさわしい高品質の電池です。

概要を以下に示します。

1. 製品名

395LN4形蓄電池



395 LN 4 形蓄電池外観

2. 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、電解液の設計を最適化したことにより、高容量、高始動性、長寿命化を達成しました。

④アイドリングストップシステムに対応した最適設計

- ・充電受入れ性を向上させる技術を採用し、アイドリングストップ中の深い放電、及び充電制御による充電不足環境に対する耐久性を確保しました。

3. 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	75	190	175	314	22.2

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の紹介

Introduction of Battery for ISS Car for Aftermarket

この度、アイドリングストップ車用バッテリー ECHNO [エクノ] ISを、リニューアル致しました。

近年、地球温暖化対策の一つとして、CO₂の排出抑制は世界的規模での重要課題です。

燃費規制の動きとして、国内では2015年燃費基準により2004年度の実績（乗用車）と比較して、平均23.5%燃費改善するよう義務づけられています。このような背景から、自動車メーカーはアイドリングストップ車、ハイブリッド車などCO₂排出量を抑制し、燃費を改善する環境対応車を次々に市場投入しています。ECHNO [エクノ] シリーズは、このようなニーズにこたえるため、今後もより一層のラインアップの充実を図って参ります。

1. 商品名

ECHNO [エクノ] IS

6機種12タイプ

2. 主なリニューアルの内容

①アイドリングストップ車／通常車の兼用表示

アイドリングストップ車以外に、通常車（充電制御車含む）にも搭載可能である事を分かりやすくするため、パッケージに通常車品番も表示致しました。

②サイズの追加

T-110/D31L、T-110R/D31Rを追加。

アイドリングストップ車の主要車種に対応致します。

また、N-55R/B24R、Q-85R/D23R、S-95R/D26Rも追加し、通常車の主要車種にも対応致します。

③補償期間の延長

アイドリングストップ車の補償を「18ヶ月または3万km」から「24ヶ月または4万km」に延長致しました。

3. 補償期間

アイドリングストップ車

24ヶ月または4万km

（どちらか早く到達するまで）

通常車

36ヶ月または6万km

（どちらか早く到達するまで）

4. 販売ルート

専門店、電装店、修理工場、SS、量販店等

5. ラインアップ一覧

K-42/B19L、K-42R/B19R

M-42/B20L、M-42R/B20R

N-55/B24L、N-55R/B24R

Q-85/D23L、Q-85R/D23R

S-95/D26L、S-95R/D26R

T-110/D31L、T-110R/D31R

6. 外観(パッケージ)



（自動車営業統括部 市販営業部）

データセンター向け大容量 UPS 用
フロントアクセスタイプ高率放電長寿命制御弁式据置鉛蓄電池
“FMU-H 形蓄電池”

Valve Regulated Lead-Acid Battery for Large Capacity UPS

1. 背景

近年、データセンターを中心に大容量 UPS（無停電電源装置）の需要が見込まれています。
今回、データセンター向け大容量 UPS をターゲットとし、機能・性能、及びコストのバランスを重視した新機種 FMU-H-500 形蓄電池（500Ah/10HR）を開発しましたので、その概要について紹介します。

表 1 単電池仕様

形式	FMU-H-500
10 時間率容量 (Ah)	500
公称電圧 (V)	2
公称電力量 (Wh)	1000
外形寸法 (mm)	H425×W160×L167
質量 (約kg)	34

表 2 ユニット仕様

形式	FMU-H-500-24
10 時間率容量 (Ah)	500
公称電圧 (V)	24
外形寸法 (約mm)	H373×W433×L1067
質量 (約kg)	428



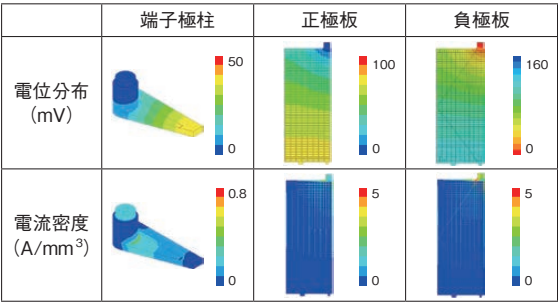
図 1 単電池外観



図 2 ユニット外観

2. 特長

- ①放電性能と寿命性能を両立した最適設計
 - ・ 500kVA UPS をメインターゲットに蓄電池を設計
 - ・ CAE により電位分布・電流密度を改善
 - ・ 放電電流 1300A で持続時間 10 分（周囲温度 25℃）
 - ・ 期待寿命：9 ～ 11 年（周囲温度 25℃）



- ②安全・簡単なメンテナンス
 - ・ SS キューブ（簡易キュービクル）適用により多段積み構造でスペースを有効活用（ユニット 4 段積みまで可）
 - ・ 蓄電池は前面からの作業が可能な横置き、メンテナンスが安全で簡単（フロントアクセス）
 - ・ 新設工事だけでなく、将来的な既設交換工事でも安全で簡単

- ③消防認定取得
 - ・ 型式記号：MSE-C
 - ・ 型式認定番号：□□ C 3213
 - ※ □□ には認定年が入ります。

（産業機器生産統括部 産業機器技術部）

火災報知設備用予備電源「密閉形ニッケル・水素蓄電池」の紹介

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

当社は、火災報知設備用予備電源（受託評価適合品）として、密閉形ニッケル・カドミウム蓄電池をラインアップしております。主に自動火災報知設備用として停電などの非常時に電力を供給するバックアップ電源に使用されており、重要な役割を担っております。

2018年2月に「予備電源の品質評価細則」が改正され、密閉形ニッケル・水素蓄電池の許容放電電流の値が、密閉形ニッケル・カドミウム蓄電池と同一となりました。

この改正に伴い、火災報知設備用予備電源として密閉形ニッケル・水素蓄電池の型式番号を取得いたしましたので、製品をご紹介します。

1. 特長

●小型・高容量

ニッケル・カドミウム蓄電池と比べ、小型・高容量の蓄電池です。

●扱いや保守が容易

単電池は密閉構造のため補液の必要がありません。また、ポジションフリーで配置や取り付け方法に制限はありません。

●堅牢で安全

単電池は金属ケース使用で強度的に優れ、万が一の内圧上昇に備え、ガス排気装置を設けています。

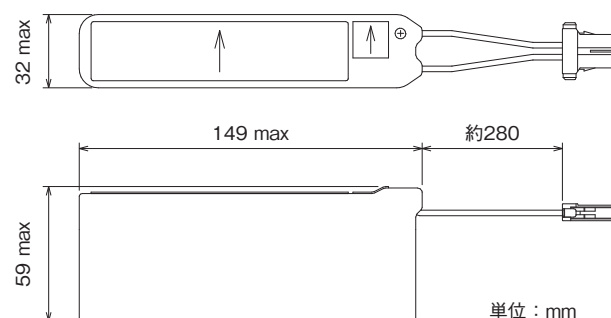
●低環境負荷

カドミウムを含まないため、環境への負荷が少なくなります。

2. 主な仕様

種別	受信機用
形式	20-HRAA 1.0 A
電圧 (V)	24
5 時間率容量 (Ah)	1
許容放電電流 (A)	3
重量 (g)	約 600
型式番号	品評予第 30 ～ 1 号

3. 外観



P.T. SUZUKI INDOMOBIL MOTOR 向け 二輪車用 FTZ 6-BS 形及び FTZ 6 V 形制御弁式鉛蓄電池の紹介

Introduction of FTZ 6-BS type and FTZ 6 V type Valve Regulated Lead-Acid Batteries for Motorcycle for P.T. SUZUKI INDOMOBIL MOTOR

この度、P.T. SUZUKI INDOMOBIL MOTOR 様の GSX125 に FTZ6V-BS 形制御弁式鉛蓄電池が、GSF150 に FTZ6V 形制御弁式鉛蓄電池が搭載されました。

この電池は当社海外子会社であるインドネシアのフルカワ・インドモービル・バッテリー・マニュファクチャリング (P.T. Furukawa Indomobil Battery Manufacturing) で生産し、インドネシアの P.T. SUZUKI INDOMOBIL MOTOR 様に納入しています。

FTZ6V-BS は即用タイプで、保管性能に配慮した電池です。FTZ6V は工場出荷時からすでに注液、

充電されており、車両搭載後、直ぐにエンジン始動が可能な状態で、お客様で電解液を注液する手間を省いた鉛蓄電池です。

以下に商品性能をご紹介します。

表 1 電池仕様
Table 1 Specification of Battery

	FTZ6V-BS 即用式電池	FTZ6V 液入り充満み電池
定格 10 時間率容量	5 Ah	
CCA 値	90 CCA	
外観寸法	長さ	113 mm
	幅	70 mm
	高さ	105 mm



FTZ6V-BS



FTZ6V

図 1 電池外観

(自動車生産統括部 技術部)



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

本社・支店

本 社	〒240-0006	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
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.06-7634-7551
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



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