ISSN 1345-8426





FBテクニカルニュース No.75号

2019年 (令和元年) 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 緑川 淳、北山 智久、武田 雄一、渡邉 寿夫、加納 哲也、 柴田 智史、長屋 大地、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、戦略企画部(☎045-336-5078)までお願い致します。



安部 浩司1

目 次

総説

リチウムイオン電池用機能性電解液

報文

四塩基性硫酸鉛種結晶が正極の利用率及び耐久性に与える影響

渡邉 明尋、萩原 英貴、萬ヶ原 徹、古川 淳8

低温入出力特性に優れたLTOリチウムイオン二次電池の開発 鈴木 智統、井上 智也、今 紀裕、星野 大助、今 聖子、田渕 順次15

Study of Gelling Additives for Positive Active Material of Lead-acid Battery Balázs Broda, Botond Marosfői, György Zsombok, Zsolt Szabó

Akihiro Watanabe, Yutaro Ono, Antal Kováts 26

技術解説

JIS D 5301 (始動用鉛蓄電池) 改正

小森山 裕恭 33

トピックス

EN 規格LN 3 形蓄電池 トヨタ自動車株式会社様に採用	35
PT.SUZUKI INDOMOBIL MOTOR向け四輪車用34 B 19 L、38 B 19 L形鉛蓄電池の紹介	36
水星磁気圏探査機「みお」! 水星へ向けて運航中!	37
FCR 形制御弁式鉛蓄電池、大型貨物船へ搭載	38
電池処理に関する動向とFBリサイクルシステム	39

新商品紹介

サイクルユース用制御弁式鉛蓄電池 "FC 38 - 12 S 型"	. 41
アフターマーケット向けEN規格車用バッテリーの紹介	. 42

製品紹介

FB Technical News

Contents

Introduction	
Functional Electrolytes for Lithium-ion Battery	Abe Koji1
Technical Papers	
The Effect of Tetra Basic Lead Sulfate Nano Seeds on the Utilization and Durability of Positive Electrode Akihiro Watanabe, Hideki Hagihara, Tooru Mangahar	a, Jun Furukawa8
Development of LTO Lithium Ion Secondary Battery with Excellent Low Temperature Input / output Characteristics Tomonori Suzuki, Tomoya Inoue, Norihiro Kon, Daisuke Hoshino, Kiyoko K	on, Junji Tabuchi15
Development of Lithium Sulfur Solid Battery Using Molten Sulfur and Garnet Type Solid Jungo Wakasugi, Hideo Michibata, K Masaaki Kubota, Hidetoshi Abe, Ki	l Electrolyte Coshin Takemoto yoshi Kanamura21
Study of Gelling Additives for Positive Active Material of Lead-acid Battery Balázs Broda, Botond Marosfői, György Zsom Akihiro Watanabe, Yutaro Os	bok, Zsolt Szabó no, Antal Kováts26
Technological Analysis	
The Revision of JIS D 5301 Lead-Acid Batteries Komo	riyama Hiroyasu33
Topics	
Adoption of 380 LN 3 Lead Acid Battery for TOYOTA MOTOR CORPORATION	
Introduction of type 34 B 19 L and 38 B 19 L Batteries for Automobile for PT.SUZUKI INDOMOBIL MOTOR	
The Mercury Magnetospheric Orbiter "MIO" is Operating Towards Mercury	
Large Cargo Ship Carries Valve-regulated Lead-acid Batteries (FCR type)	
Storage Battery Disposal Trend and Recycling System of FB	
New Products	
Valve Regulated Lead-Acid Battery for Cycle Use "FC 38 - 12 S"	41
Introduction of Battery for EN Car for Aftermarket	
Products	
Alkaline Storage Battery for ATS "TYPE: AH6MC-19"	

リチウムイオン電池用機能性電解液

Functional Electrolytes for Lithium-ion Battery

山口大学 大学研究推進機構 先進科学・イノベーション研究センター 教授 安部 浩司 Abe Koji



Abstract

After proposing "Functional Electrolytes" in 1999, I developed many additives with various functions, such as anode additives, overcharge protection additives, and cathode additives. The choice of additives is currently a key research area in designing battery and the use of additives are now accepted as a common technical basis. Accordingly it is not an exaggeration to say that the research on electrolytes is essentially research on additives.

1. Introduction

リチウムイオン二次電池 (LIB) は、スマートフォ ン、ノート型PC、タブレット端末などの電源として だけでなく、パワーツール、電気自動車(EV、PHV、 HEV)、定置型蓄電池 (ESS) などへも用途が拡大し ている。LIBの最大の特徴は4Vの高い作動電圧と 高い重量及び体積エネルギー密度であり、今後の 容量増大や長寿命化などの進展によっては、社会 生活も大きく変わる可能性がある。このLIBにおけ る電解液の研究は、"如何に電極の表面を意図的に 制御して、主溶媒の分解を抑制するか"がキーポイ ントとなる。特に、負極の表面制御は、添加剤の還 元分解による固体電解質層 (SEI: Solid-Electrolyte Interphase)の形成が重要であり、1996年から電解 液の研究を始めた。

1999年の"機能性電解液 (Functional Electro-

著者略歴:

安部 浩司 博士 (理学)

lytes)"提唱以降、負極添加剤、過充電防止添加剤、 正極添加剤など、様々な機能を有する添加剤を次々 と実用化した。このことで、急激に添加剤の研究熱 が高まり、"機能性電解液"の考え方は電解液設計に おいて広く認知されるようになり1)、今や「電解液 の研究=添加剤の研究^{2)~4)}|と言っても過言ではな くなっている(図1)。



Fig. 1 Structures of additives

¹⁹⁹¹年東京理科大学大学院理学研究科修士課程修了。同年宇部興産(株) 入社、1996年から電解液の開発に従事。2002年開発グループリーダー、 2008年ビジネスユニット長、2011年開発センター長、2014年フェロー (現)、2018年4月より現職。2004年電気化学会技術賞(棚橋賞)、2006年 日本化学工業協会技術賞(総合賞)、2019年度発明・知財功労賞など受賞。

リチウムイオン電池用機能性電解液

2. ベース電解液の高純度化

機能性電解液とは、高純度なベース電解液に機能 発現する添加剤を少量添加した電解液のことであ り、まずベース電解液の高純度化に着手した。LIB 用電解液の標準的なベース電解液組成は、エチレン カーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC) などの環状炭酸エステルと、ジメチルカーボネート (DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)などの鎖状 炭酸エステルの混合溶媒に、六フッ化リン酸リチウ ム(LiPF₆)などのリチウム塩を1モル/リットル程 度溶解したものである。私は、溶媒中に微量に含ま れる特定の不純物に着目した。電解液中にそれらの 不純物が存在すると、LiPF₆と反応して経時的にHF 濃度が上昇することに気づき、それらの不純物を除 去することにより、HFは3ヶ月保存後も低水準を 維持することを見いだした(図2)。

このように1997年に発明した電解液の高純度化 技術により、ベース電解液の長期間の化学安定性が 得られるようになった。1年後の1998年、Merck社 から全く同じ高純度化手法が発表され、「Challenge in manufacturing electrolyte solutions for lithium and lithium ion batteries quality control and minimizing contamination level」という論文タイト ルにもあるように、当時は高純度な電解液はなく、 挑戦的な技術であったことがわかる。 このような高純度電解液にすることで、不純物由 来の余計な電気化学反応が起こらないため、意図 しないSEIが形成してしまうこともない。そのお陰 で、添加剤固有のSEIを形成させる本来の還元分解 電位が現れるようになり、より顕著に電池性能の向 上が見られるようになった。

3. 負極の表面改質の考え方と開発手法

充電時に負極上で電解液の溶媒が"なりゆき"で 分解し、黒鉛負極界面にSEIが形成される現象は Aurbach教授らをはじめ、多くの報告がされてき た。従来の電解液では、黒鉛負極上で溶媒である炭 酸エステルの分解物やLiPF6由来の微量不純物が、 充放電回数と共に負極上に被膜となって蓄積し、そ れが電池性能を劣化させてしまう欠点があった。 このSEIを意図的に制御するという考え方はまだな く、PCを溶媒に用いた電解液は黒鉛負極では使用 できないというのが常識であった。

一方、LIBの電解液分野では既に多くの研究者に よって、分子軌道法(MO; Molecular Orbital)計算 が解析に用いられてきたが、実用化に役立つような 報告はなかった。しかしながら、私は添加剤の開発 にあたって、ターゲットとする添加剤のスクリーニ ングにMO計算を活用することにした。つまり、狙 いのLUMO(ルモ: Lowest Unoccupied Molecular



図2 電解液の長期化学安定性 Fig.2 Chemical stability of electrolyte storage

Orbital)とHOMO(ホモ: Highest Occupied Molecular Orbital)を持つ化合物群の領域を設定(図3) し、候補化合物を実際に合成する前に計算で選別す るのである。その結果、最小限の人的資源で添加剤 を選別することができ、短期間で実用化することに 成功した。



4. 添加剤 VC の登場までの経緯

思い起こせば、黒鉛負極におけるPC分解抑制 についての研究は、1993年のNational Research Council of CanadaのShu氏らにより、0.5Mという 大量の12-クラウン-4(図1(1))を加えることにより、



「PCとLiの溶媒和よりも優先的に12-クラウン-4が Liと錯体化し、黒鉛層間へのPCの共挿入が抑制さ れ、Liのインターカレーションが可能になるという 報告がなされた。しかし、この報告はSEIを制御し た訳ではなかった。1995年、我々は黒鉛負極であっ てもPC系電解液が使用可能となるカテコールカー ボネート(図1(2))の少量添加を見出したものの、 この頃はまだ「黒鉛負極ではPC分解が起こり、使 用できない」と思っている人が多数であった。しか し、1997年以降、黒鉛負極において、PC分解抑制 を目的とした高純度なVC添加、更には三重結合化 合物の特許が公開され始めた頃から、「添加剤によ るSEI制御」という考え方が本格化することとなっ た(図4)。

さて、当時のビニレンカーボネート(VC)(図1(3)) は現在のような無色透明のものはなく、原料由来 の塩素系の不純物が多いために赤褐色をしている のが、当たり前とされていた。不純物のせいで、 Li/Li+基準の還元電位が1Vよりも高いVCが試薬 としてあったものの、塩素含有量ゼロの高純度な VCは我々しか商業生産していなかった。このよう な出発点であったが、現在では不動のロングセラー 添加剤となったことは言うまでもない。 リチウムイオン電池用機能性電解液

5. 現在主流の負極添加剤コンセプト

現在では複数の添加剤を組み合わせるようにな り、高い膜質のSEIが作れるようになってきた。二 重結合含有化合物から三重結合への展開例として、 VCとメタンスルホン酸プロピニル(PMS)(図1(4)) を組み合わせることで、相乗効果が得られること を見出した。このコンセプトは、まず1V以上の還 元電位を持つPMSが最初に黒鉛負極のエッジ部位 で還元分解して黒鉛負極表面を保護し、次に1V以 下の還元電位を持つVCが還元分解し、黒鉛負極の エッジ部分を二重に保護するというものである。こ のような異なる還元電位を持つ2種類の負極添加剤 の相乗効果により、高耐久のSEIが可能になった。

6. 負極の表面コーティングの落とし穴

最近、電解液に添加剤を用いる手法だけでなく、 物理的な非晶質炭素コーティングをした黒鉛負極が 提唱されている。しかしながら、幾ら負極にコー ティングしても、電極シートをプレスするとコー ティング表面に微細なクラックが入ってしまう。そ こに電解液が浸み込んでしまうと、黒鉛負極に電解 液が触れて分解してしまい、コーティング効果にも バラツキが生じてしまう。そのため、幾らコーティ ングしたといっても、結局の所、負極添加剤は使用 しなければならないのが実状である。更に、添加剤 の場合は電池の中で「電気化学的に均一」に作用す るのに対し、負極コーティングの場合は物理的な被 膜なので、薄い被膜を作ろうとすればするほど、均 ーにすることもそれを品質保証することも不可能 に等しい。最近では、SEI機能を持つバインダーも 提唱されるようになったが、物理的な被膜である限 り、同じ問題がある。このように、コストのみなら ず、品質管理の観点からも、電解液添加剤よりもこ れらの手法を優先することは、デメリットの方が勝 ることを念頭に入れておかなければならない。

7. 負極添加剤 PS の間違った見解

負極添加剤として、1.3-プロパンスルトン (PS) (図1(5))もよく知られている。PSは欧州則(REACH) において、電極シート製造時に使用されるN-メチ ルピロリドン (NMP) と同様にCMR物質に指定さ れている。しかしながら、密閉された環境下で、PS を非水電解液に使用する限り、PSの有害性につい て必要以上に恐れる必要はないと考えている。例え ば、NMPが沸点204℃の液体であるのに対し、PSは 常温で融点31℃の固体であり、温度を上げると分 解することから、蒸気吸入リスクは極めて低い。ま た、毒性を示す指標の一つであるエームズ (Ames) テストにおいて、PSの比活性値は「48.000」と非常に 高いことが知られているが、PSの加水分解物であ るヒドロキシプロパンスルホン酸 (HPSA) はAmes テストで「陰性」であることを殆どの電池研究者は 知らない。更に、電解液中のPS量は1wt%程度で あり、18650セルに換算した使用量はせいぜい0.05g と、ごく少量しか含まれていない (NMPは18650 セ ル製造時に15g使用する)。したがって、万一、電 解液が大気中に暴露しても、大気中の水分により即 座に加水分解されてAmesテスト「陰性」のHPSA となる(図5)。むしろ、大気中に暴露した際は、電 解液中のLiPF₆が大気中の水分と反応して生じる HF発生量の方が圧倒的に多いので、皮膚への浸透 を防ぐHF対策のためのゴム手袋をしていれば問題 ない。このようにPSの化学的性質を知った上で取 り扱えば、誤った認識から逃れることができる。



18650電池に使われる量

図5 PSの真相

Fig. 5 Fact of toxicity of PS

8. 過充電防止添加剤の登場

負極添加剤が実用化した次は、電池の高容量化競 争が激化してきた。電池の安全性の確保は欠かすこ とができない要素の1つであり、安全性を確保する 手段として、保護素子や保護回路などのデバイスが 使用されてきたが、電池の高容量化に伴い、材料自 身にも安全性を付与する必要性が出てきた。

LIBにおいて、過充電状態になってしまうと、正 極からは過剰なリチウムが抜け、結晶中の酸素の放 出が始まり、結晶構造が不安定化する。他方、負極 ではリチウムの過剰な挿入が生じて、リチウム金属 が析出する。やがて、正・負極において熱的に不安 定になると電解液の有機溶媒が分解し、急激な発熱 反応が生じて、電池が異常に発熱するという事態を 生じ、電池の安全性が損なわれるという問題を生じ る。

これに対して「セパレータの融解を利用した シャットダウン」や「電子回路による方法」などが知 られていたが、特に簡便で有効なのが、電解液に 過充電機能を持たせるという新たな方法であり、ビ フェニル(BP)(図1(6))、シクロヘキシルベンゼン (CHB)(図1(7))などが実用化されてきた。その作 用メカニズムは、重合によるセパレータのシャット ダウン型、ガス発生型、レドックスシャトル型が挙 げられる。いずれも、温度感知ではなく、電圧を感 知して作動するタイプであり、通常の充放電電位で は不活性であるが、満充電よりも少し高い電位に おいて正極で酸化分解される化合物が添加剤に用 いられている。その後、CHBとtert-アミルベンゼ ン(TAB)(図1(8))のように複数の過充電防止添加 剤を組み合わせる"Gear Change Concept"の考え 方により、高度なレベルで安全性を高めながら電池 性能も両立することが可能になった(図6)。これは 複数の分解電位の異なる添加剤(A、B、C)を組み合 わせ、それぞれの添加剤量をチューニングすること で、過充電防止機能の発現の酸化分解のタイミング を制御することができる。

その他のトピックスとして、古くから電解液の難 燃化・不燃化についても検討されている。難燃化添 加剤としては、リン酸エステル類、ホスファゼン類、 ハロゲン含有化合物などが検討されてきたが、いず れも電池特性が悪いという課題が残されている。し かも不燃性物質は焼却が難しく、多大な廃棄コスト を念頭に入れておかなくてはいけない。





リチウムイオン電池用機能性電解液

9. 正極添加剤

過充電防止添加剤が実用化した次は、電池の高電 圧化競争が始まり、正極表面での電解液分解も考え なければいけなくなってきた。

充電により徐々に上がっていく正極表面の電位は 必ずしも均一にはならず、電位が過度に高い微小部 分(過電圧部)が発生する。電解液の酸化分解がこ の過電圧部で起きると推定されている。正極への作 用の仕方としては、電気化学的に作用する被毒タイ プ、電子電導タイプがあり、化学的に作用する中和 タイプと配位タイプがある。

電気化学的に作用する場合、上限電圧以下の酸化 電位を持つ添加剤が優先的に酸化分解して正極に保 護被膜を形成することができる。被毒タイプには、 ジフェニルスルフィド(PhS-SPh)があり、電子電導 性タイプは、BPをごく微量添加し、電位が過度に 高い微小部分で導電性ポリマーを生成させる。この 正極被膜はAurbach教授の助言を得て、負極で呼 ばれるSEIとは区別して、ECM(Electro-Conducting Membrane)とした。

化学的な中和タイプとしては、先のPSがあり、 配位タイプには、アジポニトリル (NC-(CH₂)₄-CN) のようなジニトリル化合物がある。私は、有機化合 物のニトリル化合物 (R-CN) から青酸ガス (H⁺CN⁻) が発生するという古くからの「迷信」を打ち破って、 ジニトリル化合物を電解液に少量添加することで、 電池缶や電極などの金属部分の腐食を抑えることを 見いだした。その後、この発見が発端となって、ス クシノニトリル (NC-(CH₂)₂-CN) などジニトリル化 合物の出願が急激に増えることとなった。しかし、 実は、これらジニトリル化合物の物性は構造によ り大きく異なる。例えば、アジポニトリルは融点が 3℃であり、常温で液体であるのに対し、スクシノ ニトリルは融点が57℃の蝋状 (ワックス状)であり、 取扱いに難点がある。

ジニトリル添加剤の推定メカニズムは、電池缶・ 集電体から、溶出した金属イオンに配位した錯体が 電池の表面に付着したり、正極活物質の高活性と なった金属に配位して失活させたりして、漏れ電流 やガス発生を抑制したり、発熱開始温度や総発熱量 などの耐熱性も向上させることができる。しかしな がら、配位力が強いため、添加量が多過ぎるとサイ クル特性の低下などの副作用に注意しなくてはなら ない。

10. 抵抗低減添加剂

そもそも負極や正極に被膜を形成させるというこ とは、電極界面の被膜抵抗が上昇してしまうことは やむをえないと思われたが、車載用に多くの組電池 が使われるようになってくると、1つ1つの電池の 抵抗値も下げる必要性が出てきた。抵抗低減添加剤 には、正極の抵抗低減、正極の抵抗低減および負極 のSEI形成、負極の抵抗低減という3つのタイプが ある。

正極の抵抗低減には、古くはLiPF₆の不純物と して知られていたリチウムジフルオロホスフェー ト(LiPO₂F₂)があり、正極の抵抗低減および負極 のSEI形成には、リチウムビス[1,2-オキサラト(2) -O,O']ボレート(図1(9))、リチウムジフルオロモノ [1,2-ジオキサラト(2)-O,O']ボレート(図1(10))な どのようなシュウ酸骨格を持つリチウム塩があ る。近年、一見矛盾するようにみえる負極の抵抗 低減添加剤として、リチウムエチルサルフェート (LiOSO₃C₂H₅)などがある。このように、フッ素を 持たないLi塩は水分に対して安定なので、合成や 取り扱いも容易になるメリットがある。

11. おわりに

現在、モバイル機器だけでなく、電気自動車やエ ネルギー貯蔵の電源としてLIBが使用されている が、実用化され、定着した添加剤はまだほんの一握 りに過ぎない。そのような状況下、添加剤の過去か ら現在までを迅速かつ系統的に学ぶことは必ずしも 容易なことではない。そのため本総説では、原則と して、今日までの添加剤を機能別および歴史順に書 き進め、しかも有機化学を専門としない広範な方々 に理解し易いことを目指したつもりである。 基本的な過去の研究開発経緯を正確に知り、それ に新しいアイデアを組み込んで立派な仕事に組み立 てることが、これからの電解液研究を行う若い方々 の使命であり、特権でもある。貴社の若い電池技術 者にとって、本総説がよき道しるべとなることを 願っている。

参考文献

- 1) 吉野彰, "ぶんせき", 10, 580-584 (2013)
- 2) K. Abe in: T. R. Jow, K. Xu, O. Borodin, M. Ue (Eds.), Electrolytes for Lithium and Lithium-ion Batteries, Chapter 3, 「Nonaqueous Electrolytes with Advances in Additives」, p 167-207, Springer (2014).
- K. Abe, M. Colera, K. Shimamoto, M. Kondo, K. Miyoshi, J. Electrochem. Soc., 161 (6), A 863 (2014).
- 4) 安部浩司, "クリーンテクノロジー", 24 (2), 16 (2014)

四塩基性硫酸鉛種結晶が正極の利用率及び 耐久性に与える影響

The Effect of Tetra Basic Lead Sulfate Nano Seeds on the Utilization and Durability of Positive Electrode

渡邉 明尋^{*1} Akihiro Watanabe 萩原 英貴^{*1} Hideki Hagihara

萬ヶ原 徹^{*1} Tooru Mangahara 古川 淳^{*2} Jun Furukawa

Abstract

Further weight saving and durability improvement of lead-acid battery have been required with demand expansion of idling stop cars. To decrease excess positive active mass through increase of utilization is one of the most popular method for weight saving of lead-acid battery. However, utilization and durability of positive plate are in the relationship of trade-off. Therefore we needs to find a way to increase utilization while maintaining durability. In this study, we investigate that the effect of curing temperature for the positive plate contained nano size tetra basic lead sulfate seeds (4BS seeds). The utilization and durability were measured by single plate test. The characterization of cured materials and positive active mass after formation were determined by XRD, porosity and SEM. Positive active mass which was contained 4BS seeds and cured over 50 °C showed higher utilization and durability than no 4BS seeds positive plate.

1. はじめに

鉛蓄電池は二次電池の中で最も歴史のある電池で あり、定置用バックアップ電源や自動車の始動用電 源として、現代においても幅広く利用されている。 二次電池の研究開発は日進月歩であり、ニッケルカ ドミウム電池、ニッケル水素電池、リチウムイオン 電池のように次々と新たな電池が開発されてきた。 新たな二次電池の台頭によって鉛蓄電池の需要は減 少すると思われたが、鉛蓄電池は安全性、コスト面 において、他の二次電池よりも優位であり、鉛のリ サイクル技術も確立されていることから他の二次電 池への置き換えは容易ではない。

近年、車載用途の分野ではISS (アイドリングス トップシステム)車やハイブリッド車の需要拡大に 伴い鉛蓄電池の更なる高性能化が求められている。 特に向上させるべき性能の1つが鉛蓄電池の耐久性 である。従来車の場合、鉛蓄電池はエンジン始動時 に瞬間的に放電され、走行中に充電されることから 常に満充電に近い状態を保つことができるが、ISS 車では停車と同時にエンジンも停止するため、エン ジン始動のための放電回数が増えるとともに、電子 機器への電力供給も鉛蓄電池が担うことになる。結 果として、鉛蓄電池は常に深い放電深度で充放電を 繰り返すため、従来車と比べて遥かに厳しい環境下 で運用されることになる。

鉛蓄電池を深い放電深度で充放電し続けている と、正極では活物質の"軟化"と呼ばれる劣化モー ドが進行する。正極活物質であるPbO2は放電に よってPbSO4に変化し、充電することで再びPbO2 に戻るが、深い放電深度で充放電を繰り返すと、 PbSO4結晶の粗大化が進行し、正極活物質粒子同士 の結合力が低下する。結合力の弱まった活物質は泥 状になり、最終的に格子体から脱落して充放電反応 に寄与できなくなる。

軟化を防ぐ手段として最も簡便な方法は正極活物 質の密度を増加させることである¹⁾。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1µm程度の細孔が減少するため、正 極活物質中に、電気化学的に不活性な*a*-PbO₂が多 く生成する。*a*-PbO₂は正極活物質の骨格構造を強

^{*1} 開発統括部 鉛基盤開発部

^{*2} シニアフェロー

固にする働きがあるため、量が多いほど正極の耐久 性は向上する。

また、正極の耐久性を向上させる別の方法として 四塩基性硫酸鉛(以下、4BSという)を利用する方法 が挙げられる²⁾。4BSは70℃以上の熟成温度で生成 する塩基性硫酸鉛の一種であり、正極活物質の構造 を支える鉄筋のような役割を果たす。

ISS車用鉛蓄電池は、燃費向上の観点から軽量化 も求められている。鉛蓄電池の軽量化は、正極活物 質の利用率を向上させて余剰な活物質を削減する方 法が最も一般的であり、各メーカーにおいて利用率 向上に向けた様々な取り組みがなされている。その ため、ISS車用鉛蓄電池の正極には、耐久性向上と 利用率向上の両方が必要となる。しかし、マクロポ アが減少する正極活物質の高密度化や、高温熟成に よって生成する4BSを利用する方法は、電解液との 反応比表面積を減少させるため、耐久性が向上する 一方で利用率の低下を引き起こしてしまう^{3)~6)}。 このような正極活物質の利用率と耐久性のトレード オフの関係は、鉛蓄電池の長年の課題として認知さ れている^{7)~9)}。

そこで、我々はナノサイズの4BS種結晶を添加剤 として、正極ペースト中に分散させる手法に着目し た。4BS種結晶は低い熟成温度でも、4BSの生成を 促進させることが可能であり、高温熟成による粒子 の粗大化を防ぐことができる。そのため、高い耐久 性を維持したまま利用率を向上させることができる と考えられる。

本研究では、正極ペーストに対する4BS種結晶の 添加を検討し、さらに熟成温度の違いが利用率、耐 久性及び極板物性に与える影響について調査した。 また、4BS種結晶を含まない正極(以下、リファレン スという)を比較対象として同時に評価した。

2. 評価方法

2.1 正極熟成板の作製

鉛粉、各種添加剤、4BS種結晶、水及び硫酸を混 練りすることで得られた正極ペーストを、所定量鋳 造基板に充填し、熟成乾燥させることで目的とする 正極熟成板を得た。熟成温度は、40℃~80℃で検討 し、湿度は98%以上になるように調整した。

2.2 化成

正極1枚、負極2枚の構成で試験セルを作製し、 電解液を加えて正極理論容量の230%となるように 化成を行った。化成後の電解液比重は1.285g/cm³ となるように調整した。

2.3 充放電試験

全ての電池試験はJIS D 5301に定められた条件 を基準としており、正極板1枚当たりの定格容量か ら、放電電流値を算出した。

5時間率容量試験を行い、熟成温度の異なる正極 活物質の利用率を明らかにした。また、5時間率容 量試験を5回繰り返した時の、正極板の容量維持率 を調べた。

2.4 物性評価

各条件で作製した正極板から活物質を回収し、分 析評価を行った。各試料の組成はリガク製粉末X 線回折装置RINT-2000/PCを用いて測定した回折 データから算出し、細孔分布は、島津製作所製自動 ポロシメータオートポアIV9500を用いた水銀圧入 法により明らかにした。

3. 利用率及び耐久性評価

図1に5時間率容量試験の結果を示す。40℃で熟成した4BS種結晶を含む正極の利用率はリファレンスと同等であったが、熟成温度を50℃から60℃に上げることで、リファレンスよりも2%~3%高い利用率を示した。70℃以上の熟成温度では、再びリファレンスと同程度まで利用率が低下した。

四塩基性硫酸鉛種結晶が正極の利用率及び耐久性に与える影響



図2に5時間率放電を5回繰り返した時の容量維 持率を示す。容量維持率は、5サイクル目の5時間率 放電容量を初期容量で除したものである。リファレ ンスの容量維持率は、熟成温度の上昇に伴って徐々 に減少したが70℃を超えると容量維持率は急激に増 加した。一方、4BS種結晶を含む正極の容量維持率 は、40℃~60℃において差が見られず、70℃以上で は、リファレンスと同様、容量維持率が向上した。





以上の結果から、4BS種結晶を添加した正極は、50℃ 以上の熟成温度を適用させることでリファレンスと 同等以上の利用率及び耐久性を示すことが分かった。

4. 物性評価

4BS種結晶の有無及び熟成温度が正極板の物性に 与える影響を調べるために、熟成後の未化成物質及 び化成後の正極活物質を用いて各種分析を行った。

4.1 正極熟成板の分析

図3に各熟成温度を適用させた正極熟成板の3BS 及び4BS量を示す。リファレンスの3BS量は、熟成 温度40℃~60℃において変化が見られなかったが、 70℃を超えると徐々に減少する傾向を示した。4BS 種結晶添加品の3BS量は、熟成温度の上昇に伴い 徐々に減少しており、70℃ではほぼ完全に消失する ことが分かった。







また、リファレンスは70℃以上の熟成温度を適用 させることで4BSの生成が確認されたが、4BS種結 晶添加品は50℃で4BSが生成しており、より低い 熟成温度で4BSの生成が進むことが分かった。4BS 種結晶添加品の4BS量は、60℃まで増える傾向を示 したが、70℃以上の熟成温度ではほとんど変化が見 られなかった。4BS量は、3BSの減少に伴い増加し ており、70℃以上の熟成ではほぼ全ての3BSが消費 されているため、4BS量に変化が見られなかったと 考えられる。

図4に細孔分布測定の結果を示す。40℃で熟成し た正極熟成板の細孔径は、4BS種結晶の有無に関係 なく同じ大きさであることが分かった。熟成温度 が高いほど、4BS種結晶添加品の細孔径は大きくな る傾向を示したが、リファレンスは熟成温度40℃~ 70℃において、ほぼ変化が見られなかった。70℃以 上で熟成した4BS種結晶添加品は、1µmを超える大 きな細孔を含んでおり、リファレンスも80℃で熟成 した試料において、1µmに近い細孔の出現が新たに 確認された。細孔径が増大する熟成温度は、4BS量 が増加する温度と一致しており、4BS種結晶添加品 は微細な4BS粒子の形成に伴い、細孔径が大きく なったと考えられる。 図5に40℃及び50℃で熟成した正極熟成板の SEM像を、図6に80℃で熟成した正極熟成板の SEM像を示す。図5のSEM像は5000倍のスケール で撮影しており、図6のSEM像は500倍のスケー ルで撮影したものである。



図5 正極熟成板の SEM像 (a) - (b) リファレンス、(c) - (d) 4 BS 種結晶添加品 Fig. 5 SEM images of cured positive plate (a) - (b) Reference, (c) - (d) Added 4 BS seeds

四塩基性硫酸鉛種結晶が正極の利用率及び耐久性に与える影響



図6 80℃で熟成した正極熟成板のSEM像 (a)リファレンス、(b)4BS種結晶添加品 Fig.6 SEM images of cured positive plate which was cured at 80℃ (a) Reference, (b) Added 4BS seeds

40℃の熟成温度では、4BS種結晶添加の有無によ る違いを確認することができなかったが、50℃で熟 成した4BS種結晶添加品からは、40℃の熟成温度で 見られなかった柱状粒子が確認された。50℃以上 の温度で熟成した4BS種結晶添加品の細孔径が、リ ファレンスよりも増加した理由は、この柱状粒子の 生成によるものと考えられる。

80℃で熟成した正極熟成板は、リファレンスと 4BS種結晶添加品の両方から柱状粒子が観測され た。4BS種結晶添加品の柱状粒子は、50℃で熟成し た物と比べて僅かに粒成長が進んでいたが、リファ レンスから観測された柱状粒子は、4BS種結晶添加 品よりも遥かに粗大化していることが明らかになっ た。

単板試験及び各種分析評価の結果から、4BS種結 晶は、40℃の熟成温度において利用率、耐久性及び 物性に影響を与えないことがわかった。50℃以上の 熟成温度では、4BS種結晶が微細な柱状粒子の生成 を促進させており、正極活物質の細孔径を増大させ る効果があることが分かった。細孔径の増大によっ て、電解液と正極活物質の接触面積が増えたため、 利用率が向上したと考えられる。70℃を超える熟 成温度では、新たに1µmを超える細孔が現れたが、 この細孔は4BS種結晶の粗大化を伴い形成されたも のである。鉛蓄電池の正極活物質は電解液と接触す る粒子の表面しか充放電反応に寄与できないため、 粗大な粒子の生成は利用率の低下を引き起こすと考 えられる。

4.2 正極化成板の分析

続いて、4BS種結晶の添加効果が現れる50℃以上の熟成温度を適用させた正極活物質について、各種分析調査を行った。図7にX線回折から得られた正極活物質のa-PbO₂、 β -PbO₂及びPbSO₄の組成比を示す。リファレンスは、熟成温度50℃~70℃においてのa-PbO₂の量が徐々に減少し、逆に β -PbO₂の量が増加する傾向を示した。一方、4BS種結晶添加品のa-PbO₂及び β -PbO₂の量は熟成温度50℃~70℃において、明確な変化は確認できなかった。また、80℃で熟成した正極活物質からは、リファレンスと4BS添加品の両方において、PbSO₄の残存が確認された。

リファレンスと4BS種結晶添加品の組成を比較す ると、4BS種結晶添加品はリファレンスよりも β -PbO₂ の量が多いことが分かった。 β -PbO₂は、正極活物 質と電解液の接触面に生成するため、正極活物質と





Fig. 7 Composition of positive active mass measured by X-ray diffraction analysis

電解液の接触面積が広いほど β -PbO₂の量は増加す る。4BS種結晶添加品は、50℃以上の熟成温度を適 用させることで細孔径が増大するため、正極活物質 と電解液の接触面積が増加したことで、 β -PbO₂の 生成量が増えたと考えられる。

図8に正極活物質の細孔分布測定の結果を示す。 全ての熟成温度において、リファレンスと4BS種結 晶添加品の両方から0.1µm以下の細孔(以下、ミク ロポアという)と0.1µm~1µmの細孔(以下、マク ロポアという)が観測されたが、熟成温度の上昇に 伴う細孔の変化は、リファレンスと4BS種結晶添加 品において全く異なる傾向を示した。リファレンス では、熟成温度の上昇に伴い徐々にマクロポアの 細孔が少なくなっており、マクロポアよりも大きな 10µm程度の細孔と、ミクロポアの量が増加した。



Fig. 8 Pore diameter of positive active mass

70℃及び80℃で熟成した正極活物質のマクロポア の大幅な減少は、粗大な4BS粒子の生成に起因し ていると考えられる。一方、4BS種結晶添加品の細 孔は、50℃と60℃の熟成温度において違いが見られ ず、70℃以上の熟成温度では、マクロポアの細孔径 が小さくなる傾向を示した。また、10µmに近い細 孔が4BS種結晶添加品において僅かに観測された が、リファレンスと異なり、熟成温度の上昇に伴う 変化はほとんどみられなかった。

リファレンスと4BS種結晶添加品の細孔構造の違いを理解するために、SEMによる正極活物質の観察を行った。図9に各温度で熟成したリファレンス及び4BS種結晶添加品の正極活物質のSEM像を示す。50℃と60℃で熟成した正極活物質から、微細な粒子同士の凝集体を観測することができたが、リ



図9 正極活物質の SEM 像 (a) - (d) リファレンス、(e) - (h) 4 BS 種結晶添加品 Fig. 9 SEM images of positive active mass (a) - (d) Reference, (e) - (h) Added 4 BS seeds

四塩基性硫酸鉛種結晶が正極の利用率及び耐久性に与える影響

ファレンスと4BS種結晶添加品の間に違いは見ら れなかった。しかし、70℃以上の温度で熟成したリ ファレンスからは、多くの粗大な柱状粒子が観測 された。この柱状粒子は、図6の熟成板において観 測された柱状粒子に由来すると考えられる。一方、 4BS種結晶添加品は70℃以上の温度において粒子同 士の凝集のみが進行しており、リファレンスで見ら れたような粗大な柱状粒子は確認できなかった。

リファレンスで見られたミクロポアの細孔径の変 化や、10μmの細孔の出現が4BS種結晶添加品にお いて見られなかった理由は、粗大な柱状粒子の有無 による違いであることが示唆された。

5. まとめ

正極ペーストに対する4BS種結晶の添加効果及び 熟成温度の違いが正極板の性能及び物性に与える影 響について調査し、以下の知見を得た。

- (1) 4BS種結晶を含む正極に対して50℃から 60℃の熟成温度を適用させることで、利用率 を2%~3%向上させることができた。
- (2) 4BS種結晶を含む正極は、80℃以下の熟成温度において、微細な柱状4BS粒子を生成することがわかった。
- (3) 4BS種結晶を添加することで正極活物質の細 孔径が増大することがわかった。

結論として、4BS種結晶の添加による利用率と耐 久性の向上効果を得るためには熟成温度を50℃~ 60℃で制御する必要があり、微細な4BS柱状粒子の 生成による細孔径の増大が、利用率向上のポイント となることが明らかになった。

今後はフルスケールの鉛蓄電池による電池性能評価を行い、4BS種結晶の実用性についてより具体的な検討を進める。

参考文献

- 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)
- 2) B. Culpin, J. Power sources 25 305-311 (1989)
- D. Pavlov, in B. D. McNicol and D. A. J. Rand (eds.), Power Sources for Electrical Vehicles., Elsevier, Amsterdam, p. 335 (1984)
- R. V. Biagetti and M. C. Weeks, Bell Syst. Tech. J., 49 1305-1319 (1970)
- D. A. J. Rand, R. J. Hill and M. MacDonagh, J. Power Sources., 31 203-215 (1990)
- JJ. R. Pierson, in D. H. Collins (ed.), Power Sources 2, Pergamon, Oxford, pp. 103-118. (1968)
- H. Ozgun, L.T Lam, D.A.J. Rand, S.K. Bhargava, J.Power Sources., 52, 159-171 (1994)
- D. Pavolv, A. Dakhouche, T. Rogachev, J. Power Sources., 42, 71-88 (1993)
- 9) 4) D. Pavolv, J. Power Sources., 53, 9-21 (1995)

低温入出力特性に優れた LTOリチウムイオン二次電池の開発

Development of LTO Lithium Ion Secondary Battery with Excellent Low Temperature Input / output Characteristics

鈴木 智統 ^{*1}	井上 智也 ^{*1}	今 紀裕 ^{*1}
Tomonori Suzuki	Tomoya Inoue	Norihiro Kon
星野 大助 *1	今 聖子 *2	田渕 順次 ^{*3}
Daisuke Hoshino	Kiyoko Kon	Junji Tabuchi

Abstract

We have developed a lithium-ion battery with lithium titanate anode, which is can be compatible with lead-acid battery in charging voltage. The lithium-ion battery, excellent input / output capability, long cycle life and has high safety, which can be a candidate for 12 V lithium-ion battery. As a result of performance evaluation of the prototype 0.1 Ah laminate cell, the low-temperature discharge characteristics were good, while the high-temperature cycle life need to be improved. Further investigation, revealed that cycle life deterioration was caused by cracking of cathode active material particles and by surface change of the active material particles.

1. 緒言

リチウムイオン二次電池は初めて量産化されてか ら既に20年以上が経過し、ノートパソコン、スマー トフォンに代表される携帯機器用の電源だけでな く、産業機器用電源、車載用蓄電池としてリチウム イオン二次電池の採用が進んでいる。

近年では自動車の燃費改善、CO₂排出量の削減の ためにアイドリングストップ車、ハイブリッド車、 及び電気自動車の普及が進んでいる。その中でもア イドリングストップ車は、ハイブリッド車と比較す ると燃費改善や、CO₂排出量の削減効果はわずかで はあるが、比較的容易に導入できることから、新型 車のほとんどにアイドリングストップシステムの搭 載が進んでいる。

アイドリングストップ車両に搭載されている鉛蓄 電池は広い温度範囲でエンジン始動が可能であり、 非常に優れた特性を有しているが、近年では鉛蓄電 池に対する要求性能が非常に高まってきており、鉛 蓄電池では対応が困難な要求も出始めている。

そのため我々は鉛蓄電池と互換可能な12Vリチ ウムイオン電池を構成する候補として、入出力特 性、寿命特性に優れ、安全性の高いチタン酸リチウ ム(以下LTO)に着目し、LTOを負極とするリチウ ムイオン電池の開発を実施した。本報告では0.1Ah ラミネートセルによる要素検討について報告する。

2. 実験

0.1Ah ラミネートセルの仕様について以下に述べる。

正極活物質にリチウム・ニッケル・コバルト・マ ンガン酸化物(以下NCM)、負極には表面改質LTO (宇部興産株式会社開発品)、セパレータにはポリ オレフィン系微多孔膜(宇部興産株式会社開発品)、 電解液には六フッ化リン酸リチウムを溶解したプロ ピレンカーボネート系混合溶媒(宇部興産株式会社 開発品)を用いた。

セルの容量が0.1Ahになるように設計し、電極及 びセルの作製を行った。

^{*1} 技術開発本部 開発統括部 LB事業推進部

^{*2} 技術開発本部 開発統括部 LM 開発部

^{*3} 宇部興産株式会社 化学カンパニー 機能品事業部 電池材料開発部

低温入出力特性に優れた LTOリチウムイオン二次電池の開発

3. 結果

3.1 定格充放電容量確認

0.1Ahラミネートセルの定格充放電容量の確認を 実施した。

充放電試験の条件は、0.2ItA で2.8Vまで定電流 充電した後、充電電流が0.05ItA に垂下するまで定 電圧充電を行い、その後0.5ItAで1.5V まで定電流 放電を実施した。

図1に充放電曲線を示す。セル容量としてはおお むね設計容量である0.1Ahを満たす充放電容量をも つことを確認した。





3.2 充電特性

0.1Ah ラミネートセルの充電特性を評価した。 充電条件として充電電流を0.2ItAから最大5.0ItA まで変化させ2.8Vまで定電流充電を行い、0.2ItAの 定電流充電容量を100%として、充電特性を評価し た。図2及び表1に充電特性の推移を示す。5.0ItA 充電時においても0.2ItA容量比に対して97.3%とな り、優れた充電特性をもつことを確認した。







表1 0.1 Ah ラミネートセル充電特性 Table 1 Charge characteristics of 0.1 Ah laminate cell

充電電流 (ItA)	充電容量 (Ah)	0.2 ItA 定電流 充電容量比 (%)
0.2	0.122	100
0.5	0.121	99.7
1.0	0.121	99.3
2.0	0.120	98.9
5.0	0.118	97.3

3.3 放電特性

0.1Ahラミネートセルの放電特性を評価した。

放電条件として放電電流を0.2ItAから最大5.0ItA まで変化させ1.5Vまで定電流放電を行い、0.2ItA の放電容量を100%として、放電特性を評価した。 図3及び表2に放電特性の推移を示す。5.0ItA放 電時において、0.2ItA容量比に対して86.9%となっ た。放電電流が高くなると、容量が取り出しにくい 傾向を確認した。



国3 0.1AIT フマネード ビル放電特性 Fig. 3 Discharge characteristics of 0.1Ah laminate cell

表2 0.1 Ah ラミネートセル放電特性 Table 2 Discharge characteristics of 0.1 Ah laminate cell

放電電流 (ItA)	放電容量 (Ah)	0.2ItA 放電容量比 (%)
0.2	0.126	100.0
0.5	0.122	97.0
1.0	0.119	94.5
2.0	0.115	91.5
5.0	0.109	86.9

3.4 -30℃ 低温放電特性

低温でのエンジン始動の状況を想定し、大電流 で放電させた際の電圧降下を測定するため、コール ドクランキング電流試験(以下CCA試験)を実施し た。本試験は鉛蓄電池用に定められた電池工業会規 格SBA S0101 (2014)を参考に実施した。

25℃環境下においてSOC100%まで充電し、-30℃ 環境下に24時間静置した後、規定の電流値で30秒間 放電し低温放電特性の評価を行った。その際の電流 値は1.0、2.0、5.0、10 ItAの4点とした。以下に-30℃ 環境下における各放電電流の30秒間の放電特性を 図4及び表3に示す。

放電電流が高くなるにつれて、放電開始直後の 電圧降下は大きくなるが、-30℃環境下においても 10ItA放電が可能であることを確認した。



図4 0.1Ah ラミネートセル-30℃環境下における放電 特性

Fig. 4 Discharge characteristics of 0.1Ah laminate cell at -30 $^\circ C$

- 表3 0.1Ahラミネートセル-30℃環境下における放 電特性
- Table 3 Discharge characteristics of 0.1 Ah laminate cell at $-30\,^\circ\text{C}$

放電終了時セル電圧 (V)
2.47
2.36
2.10
1.76

3.5 60℃サイクル寿命特性

0.1Ahラミネートセルの60℃環境下におけるサイ クル寿命特性試験を実施した。サイクル寿命特性試 験の環境温度は車載用蓄電池という用途を考慮し、 60℃とした。図5に示す。





低温入出力特性に優れた LTOリチウムイオン二次電池の開発

100サイクル経過時点では、ほとんど容量低下が みられないが、その後、徐々に容量が低下し、300 サイクル経過時点で、容量維持率が約82%まで減 少した。

300サイクルが経過した時点で交流インピーダン ス測定を行い、定格容量試験のみ実施したセル(以 下 未試験セル)とサイクル試験を実施したセル(以 下 試験セル)との比較を行った。図6に未試験セル と試験セルのナイキストプロットの比較を示す。

試験セルと比較して、試験セルのインピーダンス が大幅に上昇していることを確認した。ただし、フ ルセルのため抵抗上昇の原因が正極なのか負極なの か判断ができない。そのため対称セルによる正負極 の抵抗分離を試みた。



図6 0.1Ah ラミネートセルの60℃サイクル試験前後の ナイキストプロットの比較

Fig. 6 Comparison of Nyquist plots before and after 60 °C cycle test of 0.1 Ah laminate cell

3.6 対称セルによる抵抗分離

未試験セルと試験セルを、アルゴン雰囲気下のグ ローブボックス内で解体し、正極と負極をそれぞれ 回収した。回収した正極及び負極はジメチルカーボ ネートで洗浄し乾燥後、電極を規定のサイズに打抜 いて正極/正極及び負極/負極の2032コインセルサ イズの対称セルを作製した。対称セル作製の際にセ パレータと電解液は新しいものに交換した。

図7の(a)に正極/正極、(b)に負極/負極の60℃ サイクル試験前後のナイキストプロットを示す。負 極側では試験前後で大きな変化は見られなかった が、正極側で試験後のインピーダンスが著しく増加 していることを確認した。よって、今回試作した 0.1Ahラミネートセルでの性能劣化は主に正極に起 因することを確認した。



- 図7 対称セルによる試験前後電極のナイキストプロット の比較(a)正極/正極(b)負極/負極
- Fig. 7 Comparison of Nyquist plots before and after cycle test with symmetrical cell. (a) positive/positive (b) negative/negative

3.7正極活物質の分析

対称セルでの評価結果から今回試作・評価を行っ た0.1Ahラミネートセルの性能劣化はNCM正極側 がほぼ支配的であると考えられる。NCM正極の劣 化要因として、これまでに正極活物質であるNCM 表面の結晶構造変化^{1).2)}、NCMの二次粒子割れ³⁾等 が報告されている。今回の正極劣化要因が同様の現 象によるものかを確認するため、未試験セルと試験 セルからそれぞれ回収したNCM正極について走査 型透過電子顕微鏡 (STEM: Scanning Transmission Electron Microscope)及び電子エネルギー損失分光 法(EELS: Electron Energy Loss Spectroscopy)に よる分析を実施した。図8に、試験前後のNCM粒 子のSTEM像、図9に試験前後のNCM粒子の表層 の TEM 像を示す。

未試験セルはわずかに1次粒子間に隙間が見られ たが、試験セルでは1次粒子間の隙間が大きくなっ ており、粒子割れが発生していることを確認した。

またTEM像から、活物質表面の格子縞の周期が 内部と異なる領域が観察された。EELS分析の結 果、未試験セルから回収したNCM正極表面からは 深さ4nm程度、試験セルでは表面から8nm程度の 領域において、酸素のスペクトル形状に内部との違 いが見られた。試験セルから回収したNCM正極で は、より深いところまで、結晶構造の変化が確認で きており、サイクル経過に伴う活物質表層の劣化が 進行することを確認した。



図8 試験前後のNCM粒子のSTEM像 (a)試験前(b)試験後 Fig.8 Scanning Transmission Electron Microscope image for NCM particle before and after cycle test. (a) before (b) after



- 図 9 試験前後の NCM 粒子表層の TEM 像 (a) 試験前 (b) 試験後 Fig. 9 Transmission Electron Microscope image of NCM
- particle surface before and after cycle test (a) before (b) after

低温入出力特性に優れた LTOリチウムイオン二次電池の開発

3.8 正極見直し後の0.1Ah ラミネートセルの60℃ サイクル特性

これまでの検討から0.1Ahラミネートセルでの 60℃サイクル寿命の劣化要因は主に正極であること も確認した。そのため正極活物質の見直しを行っ た。具体的には、NCM粒子に異種元素をドープした 正極活物質改善品を適用した。効果の確認のため負 極、電解液及びセパレータは変更せずに、正極活物 質のみ改善品へ変更した0.1Ahラミネートセルを試 作した。試作した0.1Ahラミネートセルで60℃サイ クル寿命試験を実施し、従来セルと比較した。図10 に正極活物質に改善品を適用した改善セルと従来セ ルとの60℃サイクル寿命特性の比較を示す。正極 活物質を改善品に変更することで、60℃サイクル寿 命特性が向上することを確認した。



図10 0.1 Ah ラミネートセルの充放電サイクル特性 (60℃) Fig. 10 Cycle performance of 0.1 Ah laminate cell at 60℃

4.総括

0.1Ah ラミネートセルにより NCM/LTO セルの特 性評価を実施し、以下の内容を確認した。

- 試作した0.1Ahラミネートセルは-30℃環境 下において10ItA放電が可能であった。
- (2) 60℃環境下におけるサイクル寿命試験では、 300サイクル経過時点で容量維持率が82%ま で低下し、高温での性能低下が著しく、改善 の必要があることを確認した。
- (3) 対称セルによる正極、負極の抵抗分離を実施した結果、高温での性能低下の主要因は NCM正極にあることを確認した。
- (4) STEM-EELS分析の結果、高温サイクル試験 後のNCM粒子においてNCMの二次粒子の 割れと、NCM粒子の表層の劣化が進行する ことを確認した。
- (5) NCM粒子の劣化抑制として、NCMに異種元 素をドープすることにより、高温サイクル試験 時の劣化を抑制可能であることを確認した。

今回の検討により、車載用蓄電池に必要な要件と して、高温耐久性について改善検討の必要があるこ とが確認できた。今後は、電解液の添加剤等の適用 により低温放電特性の向上、並びに高温耐久性の向 上を引き続き検討する。

5.謝辞

この研究の成果は、国立研究開発法人 新エネル ギー産業技術総合開発機構の助成事業『戦略的省エ ネルギー技術革新プログラム』で得られたものであ る。

参考文献

- 井口隆明,落合誠二郎,小園卓,新田和司,阿部泰之, 河野健次,GSテクニカルレポート,11(2),24(2014)
- 2) 久留島康輔, TRC news, 201705-03
- M. Börner, F. Horsthemke, et al., J. Power Sources, 335, 45-55 (2016)

溶融硫黄とガーネット型酸化物を適用した リチウム硫黄固体電池の開発

Development of Lithium Sulfur Solid Battery Using Molten Sulfur and Garnet Type Solid Electrolyte

若杉 淳吾*1	道畑 日出夫 *2	竹本 嵩清 * ^{1,3}
Jungo Wakasugi	Hideo Michibata	Koshin Takemoto
久保田 昌明 ^{*1}	阿部 英俊 ^{*1}	金村 聖志 * ^{1,3}
Masaaki Kubota	Hidetoshi Abe	Kiyoshi Kanamura

Abstract

Lithium sulfur battery (LIS) has been recognized as a post lithium ion battery due to its high energy density. However, LIS has a big challenge on redox shuttle effect during charge and discharge processes. In this work, oxide-type solid electrolyte was applied in order to prevent a redox shuttle effect. Furthermore, in order to improve the lithium ion conduction of interface between the electrolyte and both of the active materials, operating temperature was increased to higher than melting point of sulfur. Fabricated batteries exhibited large areal capacity (23.1mAh cm⁻²) in spite of high sulfur loading.

1. 緒言

近年、リチウムイオン電池は電気自動車やスマー トグリッド向け電源などの大型デバイスへ適用され ている。デバイスの大型化に際し、電池のエネル ギー密度の向上が急務だが、従来のリチウムイオン 電池では電極材料が有する容量に限界があり、エネ ルギー密度は理論的に制限される。正極活物質の高 容量化を目的に硫黄や大気中の酸素などを活物質と するリチウム硫黄電池やリチウム空気電池がポスト リチウムイオン電池として盛んに研究されている。 硫黄は1672mAh g⁻¹という現行正極の10倍程度の 容量を有する材料であるため、高エネルギー密度を 有する電池の設計に適した材料として期待されてい る。しかし、充放電過程で生じるリチウムポリサ ルファイドが電解液に溶出し、レドックスシャトル 現象が生じることで電池性能が大幅に劣化すること が最大の問題点として挙げられる。レドックスシャ トル現象の抑制の方法として、炭素と硫黄の複合化 によるリチウムポリサルファイドの溶出抑制^{1).2)}や セパレータなど電池部材の加工によるリチウムポリ サルファイドの拡散抑制^{3).4)}などが検討されている が、完全に抑制することは困難といえる。

レドックスシャトルの完全な抑制方法として、電 解質に固体材料(以下、固体電解質)を適用し物理 的に遮断する方法5)~7)に着目した。固体電解質は 不燃であるため、従来の可燃性の有機系電解液に比 べ安全であることから次世代の蓄電池への適用が検 討されており、無機物や有機物問わず、様々な材料 が報告されている。中でも酸化物系無機固体電解質 は、他の固体電解質に比べ、高い安全性を有する ことから電池材料に適している。東京電力HDのグ ループにより硫黄-炭素-イオン液体コンポジット/ 酸化物系無機固体電解質/リチウム金属から構成さ れるリチウム硫黄電池の動作が報告されている⁸⁾。 しかし、硫黄の利用率が30%程度と低く、さらに 硫黄の積載量も0.5mg cm⁻²と小さいため、硫黄の 利用率向上と積載量増加がエネルギー密度の改善の ため必要とされる。これら課題の改善策として溶融 硫黄の正極適用が効果的であると考えられる。硫黄

^{*1} 株式会社 ABRI

^{*2} 東京電力ホールディングス株式会社

^{*3} 首都大学東京

溶融硫黄とガーネット型酸化物を適用したリチウム硫黄固体電池の開発

は、室温では結晶の固体であるが、110-150℃の領 域で低粘度な液体となる。150℃以上の領域で硫黄 の高分子化が進行し粘度が上昇し始め、190℃程度 で粘度が最大となり、それ以上の温度域では温度上 昇とともに粘度が低下することが知られている。溶 融硫黄を用いることで、固体電解質/硫黄界面及び、 硫黄/炭素界面が固体/固体界面から固体/液体界 面へと変化することで、各々の接触性が良好とな り、電子やリチウムイオン伝導パスが良好に形成さ れ、電池特性の向上が期待できる。すでに日本ガイ シ、東京電力HDらは、正極の硫黄と負極のナトリ ウム金属の両方が溶融する300℃以上の温度領域で 動作させることで、溶融硫黄を正極として適用した ナトリウム硫黄電池 (NAS電池)の実用化に成功し ている⁹。

本研究では硫黄のみの溶融する110-150℃の中温 領域での電池動作に着目した。この温度領域では硫 黄の高分子化は進行せず、硫黄の粘度が最も低い領 域であるため、カソライトとして動作するのに最も 適した温度域であると考えた。また、従来の硫黄極 の場合、硫黄の積載量や電極厚みの増大がプロセス 的に困難であり、既報の多くは電極面積あたりの 硫黄の積載量は10mg cm⁻²以下に制限される¹⁰⁾が、 溶融硫黄の適用は多量の硫黄の充填の簡便化が期待 できる。加えて、作動温度の中温化は、室温動作に 比べ固体電解質自体の抵抗値の低減が見込め、高温 動作に比べると構成部材や添加物種などの使用可能 な部材の選択の幅が広がることや、エネルギー効率 の向上といったメリットが挙げられる。

本報告では作動温度を120℃とし正極活物質に溶 融硫黄、電解質に酸化物系無機固体電解質、負極に リチウム金属を適用した、リチウム硫黄固体電池の 開発について述べる。硫黄極には集電体、電子伝導 パス及び、液体材料の支持体であるカーボンクロス に活物質の溶融硫黄及び、電極内のリチウムイオン 伝導を担う電解液を添加したものを使用した。酸化 物系の固体電解質には還元側の電位窓が広く、リチ ウム金属に安定なガーネット型酸化物を適用した。

2.実験

固体電解質であるガーネット型酸化物 Li₆₂₅Al₀₂₅La₃Zr₂O₁₂ (LLZ) 粉末を水酸化リチウム、 水酸化ランタン、酸化ジルコニウム、酸化アルミニ ウムを出発物質とした固相法によって合成し、得ら れたLLZ粉末をペレット状に成型し、高温で焼結す ることで厚み1mm、φ14mm程度の固体電解質ペ レットを作製した。硫黄極はカーボンクロス中に溶 融硫黄をしみこませ、冷却することによって調製し た。硫黄極の大きさはφ10mmとし、硫黄の充填量 は17mgとした。リチウム金属負極は厚み0.6mmの ものを適用し、φ11mmに打ち抜くことで調製した。

本報のリチウム硫黄固体電池では正極がカソラ イトであるため、硫黄極と負極を遮断する必要があ る。硫黄極、LLZ、リチウム金属負極を図1に示す構 造のセルに密閉することによって、リチウム硫黄固 体電池を作製した。また、LLZ/硫黄極界面にはイオ ン伝導性を付与するために電解液([Li(G4)][TFSI])を 適量滴下した。リチウム金属/LLZ界面には界面抵 抗抑制のためLLZ表面にAuの薄層をスパッタリン グにより形成した。



Fig. 1 Schematic illustration of cell construction

120℃の温度下で充放電試験を行い、LLZを適用 したリチウム硫黄固体電池の電池特性を評価した。

3. 結果

作製したLLZ電解質は立方晶ガーネット構造単 相であり、連結孔のない焼結体であることを確認 した。また、交流インピーダンス測定の結果から 10⁻⁴S cm⁻¹以上のリチウムイオン伝導度を有するこ とを確認した。 図2には硫黄担持前後のカーボンクロスの写真及 び走査型電子顕微鏡 (SEM) 像を示す。SEM 像から カーボンクロス内部への硫黄の充填されている様 子が確認でき、また硫黄の充填量は仕込んだ17mg (21.7mg cm⁻²) であることを確認した。またカーボ ンクロスの空隙を占める硫黄の割合は7.3%である。



図2 硫黄との複合化前後のカーボンクロスの外観及び SEM像

Fig.2 Photographs and SEM images of carbon cloth before/after composited with sulfur

硫黄極に添加する電解液量を最適化するため、電 解液を50mg、100mg、150mg添加し、電池特性を 比較した。それぞれの硫黄極の組成を**表1**にまとめ た。図3には各組成における同一セルの各レート (100µA cm⁻²、200µA cm⁻²、500µA cm⁻²、1000µA cm⁻²) での初期放電曲線を示す。それぞれの電解液添 加量ごとの1.0V到達時の容量及び、その時の電 流 値 は170mAh g⁻¹ (100µA cm⁻²)、241mAh g⁻¹ (500µA cm⁻²)、747mAh g⁻¹ (1000µA cm⁻²)となり、 電極内の電解液の含有率が上昇するほど過電圧が小 さくなり、レート特性が優れる結果となった。





表1 電解液量の違いによる硫黄極組成の比較 Table 1 Comparison of sulfur electrode compositions due to difference in amount of ionic liquid electrolyte

	Sulfur : Carbon : Electrolyte (weight ratio)	Sulfur : Electrolyte : Vacansy (vol. %)
Composition A	17 : 30 : 50	7.3 : 31.9 : 60.8
Composition B	17 : 30 : 100	7.3 : 63.8 : 28.9
Composition C	17 : 30 : 150	7.3 : 92.7 : 0

溶融硫黄とガーネット型酸化物を適用したリチウム硫黄固体電池の開発

図4には200µA cm⁻² (0.005C相当) での初期充放 電試験の結果を示す。充放電曲線からは、硫黄の酸 化還元に由来するプラトーが確認され、初期放電容 量は1060mAh g⁻¹ (利用率65%) となり、初期充電 容量は921mAh g⁻¹となった。また単位面積あたり の初期放電容量は23.1mAh cm⁻²であった。図5に 500µA cm⁻²におけるサイクル試験の結果を示す。 電流値が上昇することにより過電圧が増加し、容量 は減少するが二次電池として動作することを確認し た。









4. 考察

図2に示すとおり、硫黄を溶融することでカーボ ンクロス内部に多量の硫黄を充填できている様子が 確認できたことから、先行研究よりも容易に高充填 な硫黄極を作製できる手法である。

図3に示すとおり、電解液の添加量の増大に伴 い、電池性能の向上がみられた。これは、電極内部 の電解液の比率が高いために電極内部の空孔がなく なり、硫黄極内のリチウムイオン伝導パスが途切れ ることなく存在することが理由として考えられる。 一方、200µA cm⁻² (0.005C) の低レートにおいても 理論容量の65%の容量しか得られなかった原因に ついては、レートの上昇により過電圧が大幅に増大 していることから (図4)、使用したカーボンクロス が厚く硫黄極内のリチウムイオン伝導が律速となっ ている点、またリチウム金属/LLZの界面が固体接 触であるために界面抵抗が大きい点が考えられる。 そこでカーボンクロスの厚み及びリチウム金属/ LLZの界面について検討を行った。厚み1mmの カーボンクロスから、厚み0.3mmのカーボンクロ スへ変更した。硫黄極の組成を表2に示す。カーボ ンクロスの厚みを薄くすることでイオン伝導の拡散 距離が短くなり、拡散抵抗の抑制が期待できる。ま た、カーボンクロス内の空孔部の体積が少なくなる ため、硫黄極に含まれる電解液の絶対量も低減で き、重量当たりのエネルギー密度の向上が期待でき る。また、リチウム金属/LLZの界面には電解液層 を導入することで固体/固体界面から固体/液体界 面にし、界面抵抗を低減できる。厚み0.3mmのカー ボンクロス、LLZ/リチウム金属界面への電解液層 を導入したリチウム硫黄固体電池の初期放電曲線を 図6に示す。硫黄極内の炭素や電解液の割合が減少 したにも関わらず、0.005Cでの放電容量は理論容量 の74%に達しており、厚み1mmのカーボンクロス を適用した場合に比べて性能が向上した。これは 前述のとおり、イオンの拡散距離が短くなったこと や、リチウム/固体電解質界面の抵抗が抑制された ためと考えられる。





表2 カーボン材料の違いによる硫黄極組成の比較 Table 2 Comparison of sulfur electrode compositions due to difference in carbon material

Thickness (mm)	Sulfur : Carbon : Electrolyte (weight ratio)
1	17 : 30 : 150
0.3	17:9:30

5.まとめ

正極に溶融硫黄、固体電解質にガーネット型酸化 物、負極にリチウム金属を適用した電池を試作し評 価した。結果として、硫黄を溶融させることで高い 硫黄の充填量においても65%の利用率を示し、ま た電極面積あたりの初期放電容量は23.1mAh cm⁻² と既存の報告よりも大きい容量を有するリチウム硫 黄電池が作製できた。だが、得られた電池性能は既 存のリチウムイオン電池の性能とは大きく乖離し ている。しかし、カーボンクロス種や負極側界面へ の電解液層の導入により電池特性の改善が見られた ことから、電池性能の向上は可能であると考えられ る。さらに各要素の最適化をすることで本電池系の 実現を目指したい。

参考文献

- B. Zhang, X. Qin, G. R. Li and X. P. Gao, Energy Environ. Sci., 3, 1531 (2010)
- 2) D. -W. Wang, Q. Zeng, G. Zhou, L. Yin, F. Li, H. -M. Cheng, I. R. Gentle and G. Q. M. Lu, J. Mater. Chem. A, 1, 9382 (2013)
- S. Bai, X. Liu, K. Zhu, S. Wu and H. Zhou, Nat. Energy, 1, 1 (2016)
- Z. Zhang, Y. Lai, Z. Zhang, K. Zhang and J. Li, Electrochim. Acta, 129, 55 (2014)
- 5) K. Suzuki, D. Kato, K. Hara, T. Yano, M. Hirayama, M. Hara and R. Kanno, Electrochemistry, 86 (1), 1 (2018)
- M. Nagao, A. Hayashi and M. Tatsumisago, J. Mater. Chem., 22, 10015 (2012)
- A. Unemoto, S. Yasaku, G. Nogami, M. Tazawa, M. Taniguchi, M. Matsuo, T. Ikeshoji and S. Orimo, Appl. Phys. Lett., 105, 083901 (2014)
- 道畑日出夫, 庄司真雄, 金村聖志, 第57回電池討論会 講演要旨集, 3G17 (2016)
- T. Oshima, M. Kajita and A. Okuno, Int. J. Appl. Ceram. Technol., 1 [3], 269 (2004)
- H. -J. Peng, J. -Q. Huang, X. -B. Cheng and Q. Zhang, Adv. Energy Mater., 7, 1700260 (2017)

Study of Gelling Additives for Positive Active Material of Lead-acid Battery

Balázs Broda^{*1, 2} Botond Marosfői^{*1} György Zsombok^{*1} Zsolt Szabó^{*1, 3} Akihiro Watanabe^{*4} Yutaro Ono^{*4} Antal Kováts^{*1}

1. Introduction

The positive active mass (PAM) are often treated as a crystal system, however, its behaviour could not be explained totally by its crystal nature. Pavlov suggested a new approach as viewing the PAM as a gel-crystal system. Crystal zones are built of PbO₂ and exhibit electron conductivity, while gel zones are composed of hydrated lead dioxide, PbO(OH)₂, that forms linear polymer chains (**Fig.1**). This gel-crystal structure of PAM can explain its electrochemical behaviour during charge / discharge in detail ¹).

One of the most well-known and investigated

gelling additives is the antimony. It has a positive effect on the formation and the stabili zation of gel zones. Burbank stated that the antimony slows down the volume growth of the PbO₂ agglomerates (aggregation of spheres = AOS) and suppresses their crystallinity (Fig.1), thus, stabilizes the gel zone².

It accelerates the processes of formation of the PAM skeleton structure which effects are explained based on the concept of a gelcrystal structure for the PAM. Antimony also improves the electron conductivity of gel zones. However, its effect depends significantly on the type and valency of the antimony ions, and on the density of the PAM ³.



Fig. 1 Blocking of AOS theory by gelling additives

- *1 Furukawa Electric Institute of Technology Ltd., Budapest, Hungary
- *2 Department of Physical Chemistry, Eötvös University, Budapest, Hungary
- *³ Department of Physical Chemistry and Material Science, Budapest University of Technology and Economics, Budapest, Hungary
- *4 The Furukawa Battery Co., Ltd., Yokohama City, Japan

To replace antimony because of its negative side effects on the behaviour of the negative electrode (decreasing of the overvoltage of hydrogen gas evolution), using bismuth and arsenic compounds are possible. Bismuth oxide as an additive for PAM have been spread in battery industrial materials in the last decades. The introduction of bismuth compound to the PAM (grid alloying by Bi, Bi₂O₃, Bi³⁺-solution, etc.) was also studied by Pavlov et al 4). There are many other possible choices for replacing antimony, however, the behaviour and characteristics of these materials in PAM are not found in the literature. It is also worth to study insoluble materials with active surface groups as gelling additives as they are widely spread in industrial applications. In many papers, it has been found that very stable gels can be formed from these materials.

2. Experimental

A regular method was used for making PAM pastes, positive electrodes and cells. A standard leady-oxide, ion-exchanged water and sulfuric acid were mixed by hand during paste preparation. Hand-pasting was carried out without any additional pressing (by rollers, etc.). The curing process was taken place in a heat chamber in a usual way. One positive and two negative plates (Furukawa Battery factory electrodes) were compressed to each other by using acrylic plates. The cells were soaked and formed in less dense sulfuric acid and the electrolyte was changed after formation to a denser one.

Capacity test was used to measure the utilization of the positive active material with the current of C/5. To study the aging properties of the positive electrode, a regular DOD100% cycle life test was used.

An own-designed mechanical (punching) test was also developed to be able to characterize the electrodes mechanically. The schematic figure of this experiment is shown in Fig.2.

For carrying out this test, the investigated electrode was washed with ion-exchanged water and held in it for 1 hour and then both of their sides have been wiped carefully with paper towels. The electrode was positioned and fixed inside the two stainless steel plates shown in **Fig.2**. Then, the puncher item (rectangle shaped or circular) was placed into the right position and pressed to measure the force vs. displacement curve by using a Zwick Roell machine.



Fig. 2 Experimental system for own-designed mechanical test (left) and the real system during the execution of the test (right)

Study of Gelling Additives for Positive Active Material of Lead-acid Battery

In every paste preparation and pasting process, four electrodes were made. All of them were formatted and their capacities were measured. Two of them were tested by DOD100% cycle life test and another one was characterized by mechanical test.

3. Results and discussion

3.1 General results

Our goal was to investigate the effects of using possible gelling agents on the electrical and mechanical properties of the positive electrodes. These additives are used in the same amount of substance as the reference gelling additive ("Additive A"), the other components of the paste were used in the same amount in all cases. All gelling additives are introduced into the system by powder form during dry or wet mixing of the leady-oxide.

The results of electrical tests (capacity and DOD100% life cycle test) are shown in Fig.3.



Fig. 3 Results of electrical tests

After the measurements of the capacities of the electrodes, mechanical tests were carried out. The results (maximum force required to press out the electrode window) of mechanical (punching) tests are presented in Fig.4.



Fig. 4 Results of mechanical tests

The different processes which has effects on these properties are listed in Table1.

Table 1	Effects of	different	processes	on	the	electrical
	and mecha	nical pro	perties of P	AM		

Draagaa	Effects on the test*			
Process	Capacity	Durability	Mechanical	
Additive crystals dissolve from PAM creating micropores	+		_	
α/β ratio of PbO ₂ increases	_	+	+	
Higher extent of gel zones	—	+	-	
Existence of local acid reservoirs	+			
Creating micro composites by insoluble additives	(—)	(+)	+	

Increasing and decreasing values are indicated by + and - sign, respectively; signs in parenthesis means that the effect is only expected but not proved; if the cell is empty, the process has no significant effect; question mark means that the effect is not known).

These results of electrical and mechanical experiments are discussed in more detail in some cases in the following chapters.

3.2 Effects of using different types of "Additive A"

Three types of "Additive A" compounds were studied as gelling additives: Type-I, II, III and IV. SEM experiments have been carried out (Fig.5 (a) and (b), Fig.6 (a) and (b)) to get to know the structures/morphologies and somewhat the size distribution of the crystals. The producer of Type-II "Additive A" provides the following information: +325 mesh screen (particles greater than 44 μ m) is 0.041%, coulter D50% (half of the particles are higher than) is 5.92 μ m and the surface area is 0.31m²/g. No information is provided from Type-I "Additive A".

The results of SEM, electrical and mechanical experiments is summarized in Table2.



Fig. 5 (a) SEM photos taken from Type-I "Additive A" (b) SEM photos taken from Type-II "Additive A"



Fig. 6 (a) SEM photos taken from Type-III "Additive A" forming from Type-I "Additive A" (b) SEM photos taken from Type-IV "Additive A" forming from Type-II "Additive A"

Table 2 Summary of results

Process	Capacity	Life cycle	Mechanical	SEM
No gelling additive	6.35 Ah	12.9	71 N	-
Type-I "Additive A"	6.48 Ah	12.8	82 N	Oblique prism-like crystals
Type-II "Additive A"	6.36 Ah	12.1	64 N	Spherical crystals, significantly lower surface area
Type-III "Additive A"	6.30 Ah	18.1	121 N	Prism-like crystals, much higher surface area
Type-IV "Additive A"		*		Very similar to previous one, forming from Type-I "Additive A"

* Electrical and mechanical tests have not been performed due to the very high degree of similarity to the material of Type-III "Additive A" based on the results of SEM experiments.

Study of Gelling Additives for Positive Active Material of Lead-acid Battery

It can be stated that there is a positive correlation between surface area of the crystals and the mechanical and durability properties, using "Additive A" compounds with higher surface results in better aging characteristic. Electrodes containing Type-II "Additive A" shows very similar behaviour to the electrodes containing no gelling additives, it can be concluded that such type of additive has no significant impact on the properties of PAM in this concentration region. Using Type-III "Additive A" with much higher surface are instead of Type-I or II "Additive A", the increases in aging and mechanical properties are really remarkable. It means that the formation of gelled regions and their stabilization are highly supported by this additive. This phenomenon can be explained by the significantly higher surface are and also the fact that the solubility of these compounds is also better than the solubility of Type-I and II "Additive A", thus, much more homogeneous gelling additive distribution may have developed in the PAM.

3.3 Mechanical tests results

The main goal of this study is to compare the results of capacity, life cycle and mechanical punching tests to be able to understand deeply the behaviour of PAM containing different gelling additives.

Based on results of mechanical tests, the electrodes containing "Additive B" and Type-III "Additive A" show outstandingly good mechanical properties. 1.5–2 times higher maximal force values characterize these electrodes than the other ones. This phenomenon can be explained by many parallel processes (not necessarily play them all):

• These electrodes may contain more *a*-PbO₂

than the other ones, which forms more robust crystals, therefore, it improves mechanical stability and aging parameters (increases life cycles) of the PAM but decreases its utilization.

- Small inert or semi-inert (hardly/slowly soluble) crystals can discontinuously reinforce the matrix creating a micro composite.
- The additive can slightly dissolve in the sulfuric acid solution, leaving fewer pores in its initial place of the additive powder. The initial particle size of the additive can be also smaller than that of other ones creating much smaller pores during its dissolution.

However, the cycle lives of the electrodes gelled by "Additive C"-compounds are the highest, the capacities and mechanical properties are very poor. "Additive C" ions have a very high hydration energy and very good solubility even in the media of such types of concentrated acids. Due to these facts, "Additive C" ions are highly capable of incorporating into the gel-zones resulting in thicker gelled surface layers on the surface of the crystals and the increasing of gel/crystalzones ratio. The results of this process are the followings:

- Worse electrical conductivity
 - \rightarrow lower utilization of the PAM
- Lower extent of crystal-zones
 - \rightarrow poorer mechanical properties
- Higher extent of gel-zones
 - \rightarrow very good aging characteristic.

3.4 Optimization of the amount of "Additive D"

The concentration of the gelling additives in the PAM has very significant impact on the properties of the PAM. In **Fig.7**, the dependency of the initial capacity of the electrodes from the "Additive D" content is shown.



Fig. 7 Capacities of electrodes containing different amounts of "Additive D"

It is stated that increasing the amount of "Additive D" increases the utilization of PAM in smaller amount, however, further increasing decreases the utilization. It has an optimal value to achieve the maximum capacity. This phenomenon can be explained by the acid reservoir property of these particles or it can be the consequence of a softening effect on the average PbO₂ crystal particle size because of its very high active surface. The reason of the further decreasing is assumed to be similar to the other gelling additives, the gelled layer thickness increasing causes higher electrical resistance of PAM resulting in smaller utilizations.

The results of life cycle tests are presented in Fig.8.



Fig. 8 Cycle life tests of electrodes containing different amounts of "Additive D"

"Additive D" addition has an opposite effect on life cycles than on the capacities. There is an initial decrease and then an increase when larger amount of "Additive D" is added. It can be stated that the gelling properties of "2x" and "5x" samples are almost the same, above a certain value it no longer improves the aging properties of the electrodes.

Based on this study, it can be concluded that in the case of "2x" samples, we achieved higher initial capacity values and higher durability properties than in the case of reference samples.

4. Conclusion

In this paper, the applicability of different gelling additives and their effects on the electrical and mechanical behaviour of PAM are discussed. It is stated that the addition of different types of "Additive A" compounds in the same amount of substance result in significantly different properties depending on the particle size distribution, morphology, etc. The impacts of these materials on the mechanical properties of the electrodes are

Study of Gelling Additives for Positive Active Material of Lead-acid Battery

also described via the reinforcing / weakening mechanisms. The study of using "Additive D" in different concentrations is carried out, it is showed that there is an optimal amount at which better capacities and aging properties are experienced than in the case of the reference material.

References

- D. Pavlov, The Lead-Acid Battery Lead Dioxide Active Mass: A Gel-Crystal System with Proton and Electron Conductivity, Journal of The Electrochemical Society, 139 (1992) 3075-3080
- Ritchie, E. J. and Burbank, J. PbO₂ in the Lead-Acid Cell (II. Cycling and Overcharge on Pure and Antimonial Lead Grids). Journal of The Electrochemical Society, 117 (1970) 299-305
- D. Pavlov, Dakhouche, A., Rogachev, T., Influence of antimony on the electrochemical behaviour and the structure of the lead dioxide active mass of lead/acid batteries. Journal of Power Sources, 42 (1993) 71-88
- D. Pavlov, Dakhouche, A., Rogachev, T., Influence of arsenic, antimony and bismuth on the properties of lead/acid battery positive plates. Journal of Power Sources, 30 (1990) 117-129

JIS D 5301 (始動用鉛蓄電池) 改正

The Revision of JIS D 5301 Lead-Acid Batteries

小森山 裕恭 * Komoriyama Hiroyasu

2019年3月20日付でJIS D 5301:2006(始動用鉛 蓄電池)は改正され、JIS D 5301:2019が発行され ました。その改正の趣旨と概要について以下に解説 致します。

1. 今回改正の趣旨

この規格は、自動車などの始動・点灯・点火な どに使用する公称電圧が12Vの鉛蓄電池について 規定したものであるが、2006年に改正後、始動用鉛 蓄電池市場では大きな技術的環境の変化があった。 こうした変化に対処すべく、日本は対応する国際規 格(IEC 60095-1)の改訂作業に積極的に参画し、現 在の技術の実態に即した性能規定、試験方法などの 追加、変更などの提案をし、多くの部分で我が国の 主張が取り入れられた。市場環境の変化に対応すべ く、いち早く改定内容を取り入れたJISを改正した。

2. 主な改正点

主な改正点は、次のとおりである。細別符号及び 許容差の表し方は、JIS Z 8301:2011 (規格票の様式 及び作成方法)に準じて見直した。

2.1 引用規格

JIS K 6999 (プラスチック―プラスチック製品の 識別及び表示)を追加した。

2.2 用語および定義

IEC規格との整合化のため、50%DOD寿命試験、 腐食試験を追加した。

2.3 種類

種類については生産数量の増加に伴い、新たに 型式40B19L、80D23L及び115D31Lを追加し、型式 170F51を将来廃止予定の型式一覧表(以下表B.2) より型式一覧表(表B.1)へ記載を変更した。また、 表B.2から50B24、32C24、48D26を削除した。また、 蓄電池の形状について型式一覧表から削除し表A.2 に規定した。

なお、IEC規格との整合化のため、従来JISでは 規格値としていた5時間率容量と高率放電特性と を、今回の改正で参考値とした。

2.4 安全標識

IEC規格との整合化のため、記号をISO7010に従い、変更した。

2.5 分別回収のための材料表示

材料表示の表記方法を規定した。

2.6 出荷条件

IEC規格との整合化のため、電解液密度の基準温 度は、25℃とした。

2.7 性能

IEC 規格との整合化のため、容量保存性、減液性 を追加した。

2.8 充電

IEC規格との整合化のため、定電圧―定電流充電 法を規定した。

^{*} 自動車生産統括部 技術部

技術解説

JIS D 5301 (始動用鉛蓄電池) 改正

2.9 20時間率容量

IEC規格との整合化のため、20時間率容量を追加 した。

2.10 充電受入性試験

試験制限電流を新たに規定した。

2.11 軽負荷寿命試験

IEC規格との整合化のため、水槽温度を41±3℃ より40±2℃に変更した。

2.12 重負荷寿命試験

IEC規格との整合化のため、水槽温度を41 ± 3℃ より40 ± 2℃に変更した。また、寿命判定は、容 量試験が5時間率容量(以下C₅)基準から20時間率 容量(以下C₂₀)基準に変わったことを受け、容量が C₂₀を1.155で除した数値の50%となる回数とした。 この1.155 はC₂₀とC₅との相関関係から算出した。

2.13 耐振動性試験

IEC規格との整合化のため、放電電流を5時間率 電流より20時間率電流に変更した。複振幅の規定 を削除し、周波数を規定した。

2.14 容量保存性能試験

IEC規格との整合化のため、保存期間について "減液量が少ない蓄電池…14日間、減液量が非常に 少ない蓄電池…49日間"を"21日間"に統一した。

3. 懸案事項

国際規格との整合化の審議の過程において、今回 の改正JISには次に示す課題があった。

- a) 型式一覧表についてはIEC規格に規定されてい ないものの、使用者の判断材料となることを考 慮して付属書Bに規定した。次回改正時はIEC 規格との整合を図るための検討の必要がある。
- b) 1993年に自動車技術会電装部会及び電池工業会 合同による"IEC機種統合委員会"にてEサイズ 以下の型式は10年間を目標に端子位置の標準 (極性)は、"L"に統合することの技術指針が報告 された。現在、新車搭載品の約80%が極性"L" となってきたが、機種統合及び国際規格との整 合化の観点からも、100%の極性"L"化を推進し ていく。

EN 規格LN3 形蓄電池 トヨタ自動車株式会社様に採用

Adoption of 380 LN 3 Lead Acid Battery for TOYOTA MOTOR CORPORATION

この度、トヨタ自動車株式会社様が2018年12月 に発売した北米、欧州、豪州向けRAV4に、当社の LN3形蓄電池が搭載されました。

本品は、欧州のEN (European Norm) 規格及び高 い品質要求であるトヨタ規格を満足したアイドリン 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、2015年からプリウス向けLN1、2017年からLEXUS向けLN4を納入開始しており、これらで 培った技術を織り込んだ高品質、高安全性の電池で す。

概要を以下に示します。

1. 製品名及び外観※1

380LN3形蓄電池



380LN3形蓄電池外観

2. 主な特長

①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 液減りに対して補水を可能としました。
- ・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。
- 液面線を設けることにより、側面から液面の確認が可能な構造としました。
- ②高性能・長寿命・低メンテナンス性
- ・正/負極板、セパレータ、電解液の設計最適化
 により、高容量、高始動性、長寿命化を達成しました。
- ③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	20時間率	外形寸法 (mm) ** ²			液入質量
(V)	容量(Ah)	総高さ	幅	長さ	(約 kg)
12	65	190	175	277	19.6

※1、2 外観、外形寸法はEN 規格 (EN-50342) に準拠

PT.SUZUKI INDOMOBIL MOTOR 向け 四輪車用 34 B 19 L、38 B 19 L 形鉛蓄電池の紹介

Introduction of type 34 B 19 L and 38 B 19 L Batteries for Automobile for PT.SUZUKI INDOMOBIL MOTOR

この度、PT. SUZUKI INDOMOBIL MOTOR様 のERTIGA及びCARRY向けに34B19L、38B19L形 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 (PT.Furukawa Indomobil Battery Manufacturing)で生産し、インドネシアの PT.SUZUKI INDOMOBIL MOTOR様に納入して います。 以下に商品性能を紹介いたします。

表1 電池仕様

		34B19L形蓄電池	38B19L形蓄電池	
5時間率容量 (Ah)		27	28	
液入り質量	(約 kg)	9.2	9.5	
	長さ	185		
外観寸法	幅	125		
(mm)	箱高さ	200		
	総高さ	22	27	



FIBM 製 34 B 19 L



FIBM 製 38 B 19 L

図1 電池外観

(自動車生産統括部 技術部 渡邉寿夫)

水星磁気圏探査機「みお」!水星へ向けて運航中!

The Mercury Magnetospheric Orbiter "MIO" is Operating Towards Mercury

1. はじめに

2018年10月19日、宇宙航空研究開発機構 宇宙科 学研究所の水星磁気圏探査機「みお」が、フランス 領ギアナのギアナ宇宙センターよりアリアン5型ロ ケットによって打ち上げられました。

「みお」は水星の磁場やプラズマ、大気、ダストな ど、水星の周辺環境を観測し、惑星磁場が太陽風に 対して果たす役割の解明や、水星の地質情報の入手 を目的としております。

この「みお」には、「はやぶさ2」や「あかつき」と 同様、当社が開発した宇宙用リチウムイオン電池が 搭載されています。

2. 電池の概要

「みお」に搭載されている電池は、金星探査機「あ かつき」と同スペックのものであり、23.5Ahの定格 容量を有しております。「高気密性」および「振動耐 性」を備え、「あかつき」にて宇宙空間での運用を約 9年間経験した、実績のある電池です。



図1 水星磁気圏探査機 「みお」用リチウムイオン電池

「みお」には、この宇宙用リチウムイオン電池が 12個、直列に接続した組電池の形で搭載されてい ます。用途としては、水星到着後において、探査機 が水星の影に入る『日陰』と呼ばれる現象中に、探 査機の各種機器を動かすための電源として使用され ます。



図2 水星磁気圏探査機「みお」イメージ画像(©JAXA)

3. 今後のスケジュール

「みお」はヨーロッパ宇宙機関(ESA)の探査機で あるMPOと共に母船に乗った状態で水星に向か い、打ち上げから約7年後の2025年12月に水星へ 到着する予定です。

水星到着までの7年間、「みお」用の電池は使用さ れず、電源から切り離された状態で保持されます。 その間、低温・低充電状態にて劣化を抑え、静かに 使われる時を待ちます。

水星到着後、母船から切り離された「みお」は、 水星の周回軌道に乗り、1年以上の間、観測を行う 計画です。

探査機「みお」がその役目を終えるまで、当社の 電池がその成功を影で支えます。

(技術開発本部 開発統括部 LM開発部 近藤宏篤)

FCR 形制御弁式鉛蓄電池、大型貨物船へ搭載

Large Cargo Ship Carries Valve-regulated Lead-acid Batteries (FCR type)

古河電池株式会社製のデュアルユース電池FCR-50-12が、エコマリンパワー株式会社(本社:福岡 市博多区、代表取締役社長:Greg Atkinson、以下 EMP)がコンサルタントを手掛けている大型貨物船 MV.Pelicanaへ搭載されました。

MV.Pelicanaは株式会社大島造船所(本社:長崎 県西海市、代表取締役社長:平賀 英一)によって日 本で竣工され、70メトリックトンの大型ガントリー クレーンを2基備えた非常に高仕様なオープンハッ チタイプの大型貨物船です。

当該船においてFCR-50-12は、非常時に船内の機器やシステムへ安定した電力を供給するバックアップ用途として使用されています。

船舶向けに搭載されている一般的な蓄電池と比較 して、FCRシリーズは非常に長寿命である上、電解 液補充等の大掛かりなメンテナンスも不要です。 よって、船舶が港に一時停泊した際に限られた時間 で船内機器の点検・交換作業が必要な場合でも、こ れらの作業時間の短縮に大幅に貢献することが期待 できます。さらに当社とEMPが共同で行った研究 プロジェクトでは、船上での FCRシリーズの使用 により、バッテリー交換コストを50%以上削減でき ることが示されました。

また、2019年7月にFCRシリーズは日本海事協 会(ClassNK)の等級船や、今後等級船となる船で 使用する承認を取得しました。今後、FCRシリーズ のバッテリーは、EMPのプロジェクト用に使用さ れ、必要に応じて交換用バッテリーとして供給され ます。なお船舶用や洋上用としての使用は、当初は FCR-50-12 と FCR-100-6が推奨されますが、シリー ズの他のバッテリーも順次、当認証を取得する予定 です。

エコマリンパワー社 (EMP) について エコマリンパワー株式会社 (EMP) は、国際性に焦 点をあてたテクノロジー企業で、旅客フェリーや調 査船、オイルタンカー、貨物船などの船舶用に、再 生可能エネルギーを基にした燃料節約と排ガス低減 ソリューションを開発しています。これらテクノロ ジーやソリューションには、Aquarius マリンソー ラーパワーや EnergySail[®] や Aquarius MAS[™]、 AquariusMRE[®] があります。



デュアルユース電池 FCR-50-12



大型貨物船 MV.Pelicana

(海外営業部 小高康弘)

電池処理に関する動向と FB リサイクルシステム

Storage Battery Disposal Trend and Recycling System of FB

1. はじめに

蓄電池は現代の人間社会にとって必要不可欠であ り、その寿命が尽きた後も大半がリサイクルされて 再び電池として生まれ変わる大変便利な物である。 我が国では一般的な自動車始動用鉛蓄電池、小型二 次電池については、業界が主導する団体 (SBRA・ JBRC) が回収・リサイクルを行っている。また、 産業界での利用される蓄電池については、商習慣の 観点から電池メーカー各社による広域的処理システ ムが構築されていたが、法により自社品のみしか扱 えないという問題点を抱えるスキームであった。し かし現在は、業界主導による共同申請を経て利便性 の良いシステムに改善されている。

国内のみならず蓄電池のリサイクルは世界的な活 動ではあるが、我が国で製造・販売・使用された物 が海外でリサイクルされる過程で環境問題を発生さ せている事や、資源のない我が国から金属原料とし て有用資源が流出している2つの大きな問題解決が 必要であった。以後はその問題解決とそれ沿って見 直された古河電池の産業電池リサイクルシステムに ついて筆を進める。

2. 海外流出防止による問題解決

2.1 適正な処理方法の確認

我が国から輸出された使用済み電池(鉛蓄電池) が、輸出先にて土壌汚染・大気汚染を引き起こして いるのみならず不適切な梱包による船舶火災を発生 させていること、一部の資源のみが取り出され、他 の有用物は不適切に処分されている事等が問題視さ れていたが、2018年10月バーゼル条約に基づく特 定有害廃棄物等の輸出入等の規制に関する法律の見 直しにより対策が講じられた。

まず、買取り行為により有価物として法の網目を

潜る使用済み蓄電池を全て特定有害廃棄物として扱 う。次に、輸出入双方の行政機関が「移動からリサ イクル方法まで」を詳しく確認することとなり、海 外リサイクルを進めようとする者は、事前に安全性 を証明しなければならず、安全で環境汚染のない活 動が行われるようになった。

3. リサイクルシステム見直しによる 海外流出減少への対応

前項の法改定により、海外での不適正処理による 環境汚染と非効率的なリサイクル活動は減少でき た。その結果、輸出にブレーキが掛り、国内のリサ イクル活動にはキャパシティーアップと業務効率化 が求められることになった。

当社では、産業電池について前述した共同申請後 にシステムの見直しを行い、実証試験を進めてきた が、排出時の情報不足により対応に苦慮することが しばしば確認された。

排出時の情報には安全かつ効率的にリサイクルを 進めるうえで確実性が求められるがシステムの不良 な個所の発見と改善が遅れていたことに加えて、リ サイクルの主な受付窓口となる営業部門各担当者の 一部には排出者からそれらの情報を入手する力量を 向上させることが必要な者も散見された。

事象実験の中では、排出情報の確認以外にも、回 収車両の台数問題、リサイクルにより生まれる再生 資源の利用に関する問題、一つの依頼に対する重複 したサービス提供の問題等が顕在化し、それらの原 因を究明した後システムを見直し、根気強い関係者 への教育を行うことにより改善を図ってきた。

4. FBリサイクルシステムの紹介と改善状況

4.1 広域認定第234号について

国内電池メーカーらが各自取得した広域認定許可

トピックス

電池処理に関する動向とFBリサイクルシステム

は業許可の面では大きな効果を見込める半面、自社 品しか扱えないという利便性の悪さから、使用が限 定されていた事は前述したが、この不具合を解決し あうために互いのシステムを持ち寄り、状況に応じ て自社品のリサイクルを依頼しあうことになる共 同申請により得た広域認定第234号が現在の国内電 池メーカー共通のシステムとなっている。対象品目 は、「国内電池メーカー5社が製造販売した産業用 鉛蓄電池、アルカリ蓄電池、電源装置及びそれら付 属品」であることから、それ以外の海外製品等は少 量の混在を除き処理できない。

そのような背景の下、当該広域認定制度を活用したFBリサイクルシステムとして、2018年3月から 実証実験を終えて本格的な産業リサイクルシステム の運用を開始した。

4.2 実証実験後の課題解決

2015年度より運用をしていく中、当社では以下の課題があった。

①時期により発生する回収車両不足

②FB以外へ売却委託していた再生鉛の完全自社利用

③引取依頼における運用管理の難しさ

①~③の課題を解決するために以下の施策を実施 した。

4.2 ①車両不足への対策

広域認定の収取運搬業者及び搬送先一覧(回収拠 点)に路線トラック便において強みを持つ運送業者 (その傘下協力会社含む)を追加登録した。これに より、日本の広範囲において車両を多く確保できる ようになったほか、少量での引取りにも対応しやす くなり、相乗効果で総合的な回収における運送費節 約にも繋がった。

4.2 ②再生資源の利用率向上

過去の習慣から再生資源の売却までを依頼してい た契約書を見直し、全国共通の取り決めを定めた。 これにより、各エリアから得られる再生資源の利用 率を向上するため、処理業者と新たに業務委託契約 を締結、産業リサイクルシステムで委託処理される 使用済み鉛畜電池の再生資源(再生鉛・再生樹脂) の利用率が向上した。

4.2 ③引取依頼方法の統一

同じ産業用蓄電池にも関わらず引取依頼方法が複 数存在していた事により、運用管理が複雑になっ ていた。この方法を統一した後、システム部が開発 した、引取依頼の専用ソフトを活用し依頼方法を統 一、運用管理を効率的に行えるように改善した。

さらに今まで手書き対応となっていたマニフェス ト(処理証明書)の発行もデジタル化し、各関係者 の業務負担も軽減した。

5. 新たな課題と今後の取組

2019年度は、昨年度の運用や関係者各位から抽 出された新たな課題への対策として、引取依頼の専 用ソフトの改訂を中心に運用面の改善を行ってい る。

今後の取組みとしては、引取先によって対応でき る協力収集運搬業者が少なく、引取手配が困難な地 域があることから、対応可能な協力業者の増強を推 進していくとともに、システム運用の中で関係各位 の意見を取り込み、より良いリサイクルシステムへ 改善を実施していく。

6.おわりに

本稿にて紹介したFBリサイクルシステムを構築 するに当たり、協力いただいた関係各位に対してお 礼を申しあげるとともに、本リサイクルシステム で、適正な使用済み蓄電池処理が進み、地球環境保 護に寄与できることを望む。

(環境推進部 野口勲、鈴木智覚)

サイクルユース用制御弁式鉛蓄電池 "FC 38-12 S 型"

Valve Regulated Lead-Acid Battery for Cycle Use "FC 38 - 12 S"

1. 背景

商用電源の確保が難しい場所で電源が容易に得ら れるという利便性から独立電源システムが従来から 普及しています。その用途は従来の街路灯や電光掲 示板に加え、自然環境の計測用途や通信用途(独立 Wi-Fi)、農業用途などに拡大しており、今後ますま す独立電源システムの需要は増加するものと考えら れます。このような用途に最適なサイクルユース用 制御弁式鉛蓄電池FC38-12S型を開発しましたので、 その概要を紹介します。



4. 電池特性

下記に放電特性図を示します。



下記に充電特性図を示します。



(産業機器生産統括部 産業機器技術部)

2. 諸元

型	式	FC 38 - 12 S		
公称電	注E(V)	12		
20時間率定相	各容量(AH)*	38		
5時間率容	^家 量(AH) [※]	32		
	総高さ (Max.)	172		
め 形 ナ 注 (mm)	高さ (±2)	170		
クトルシーコ 広(11111)	長さ (±2)	197		
	幅 (±2)	165		
質量(約 kg)		16		

※25℃における容量

3. 特長

- ●独立電源システム用途に最適な設計
- ●正極:高密度化、負極:添加剤最適化により 従来品の2倍のサイクル寿命性能
- ●期待寿命

DOD50%サイクル→2000サイクル DOD100%サイクル→1000サイクル ※DOD:放電深度

アフターマーケット向け EN 規格車用バッテリーの紹介

Introduction of Battery for EN Car for Aftermarket

欧州規格を採用した ECHNO [エクノ] EN シリー ズのモデルチェンジをしました。

EN (European Norm) 規格とは、EU (欧州連合) 地域の統一規格であり、日本市場においても、新車 メーカーのグローバル調達思想により、EN規格電 池が採用され始めています。

ECHNO[エクノ] ENシリーズは、EN規格に、更 に安全を考慮した日本車に最適な仕様を採用し、設 計開発しました。EN電池は世界基準であり、日本 市場においても主流となる流れとなるため、今後も 市場の変化に、柔軟に対応したバッテリーを開発し ていきます。

1. 商品名

ECHNO[エクノ]EN 3機種3タイプ

2. 商品特長

①日本車仕様設計ならではの機能が充実

エンジンルーム、室内どちらにも搭載可能な 「一括排気構造」、室内へのガス拡散を防止でき 補水も可能な「液口栓(密封栓)」、液面を確認 できる「液面線」と「白電槽」など、日本車仕様 設計ならではの機能が充実しています。

②高容量

純正品の性能ランクと比べ、当社独自技術により、更なる高容量化を実現しました。

③長寿命

正極活物質の最適化(高耐久ペースト)、耐久 性・耐食性に優れた合金の採用により、長寿命 化を実現しました。

④始動性・充電受け入れ性の向上

負極活物質に導電性に優れた添加剤を採用。ま

た、ブックモールド製法の格子デザイン (ラジ アル格子)の最適化により、エンジンが始動し やすく、充電回復がスピーディーになります。

- ⑤液減りによる爆発のリスクを軽減する安全設計 UPPER LEVEL とLOWER LEVELの間隔を 広くとることで、充分な液量を確保し、過酷な 使用環境での使用やメンテナンス不足による液 減りが原因の爆発防止に配慮しています。
- ⑥安心設計

プラス側に端子カバーが付いているため、交換 時の極性間違いを防ぎます。また、車両側排 気チューブが、どちらの位置からでも対応でき る両側一括排気構造を採用しています。

⑦アイドリングストップ車対応(375LN2-IS) バッテリーの充電回復性を向上させるプレミア ムアルミを電解液に添加。放電傾向使用におい ても長寿命を実現し、アイドリングストップ車 にも最適な仕様です。

3. ラインアップ一覧

345LN0、355LN1、375LN2-IS

4. 外観(パッケージ)



(自動車営業統括部 自動車営業部)

Alkaline Storage Battery for ATS "TYPE: AH 6 MC-19"

鉄道車両のATS 補助電源用として使用されてい るアルカリ蓄電池 (5H120JR-19形、6Ah/5HR、19セ ル組)の代替としてアルカリ蓄電池 (AH6MC-19形、 6Ah/5HR、19セル組)を商品化しましたので、紹介 いたします。

AH6MC形は、当社が2004年に開発した鉄道車 両用MT形蓄電池としてラインナップ化したもの を、小形・軽量形状にし、ATS 補助電源用に適用 したもので、2016年からAH6MC-19形を一部の鉄 道会社様へ納入開始しました。また、民間鉄道会社 様においても、同蓄電池を使用した防護無線用とし ても採用実績があります。

2. 主な仕様

	蓄電池	アルカリ蕃電池 (ニッケル・カドミウム蕃電池)		
ī	蓄電池種類	ベント形アルカリ蓄電池		
蓄電池形式		5H120JR-19 (現行品)	AH 6 MC -19	
Ī	蓄電池容量	6 Ah/ 5 HR	6 Ah/ 5 HR	
	内部耐圧力試験	適合	適合	
JRS	耐衝撃試験	適合	適合	
スペック	放電性能試験	適合	適合	
	振動試験	適合	適合	

3. 外観



① JRS スペック準拠

 ②AH6MC形は、現行品5H120JR形と寸法互換 性を維持しています。

③補水間隔の延長

MT形蓄電池で使用している極板の採用により、補水間隔が現行品よりも延長されます。

(産業機器生産統括部 アルカリ電池部)





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

本社·支店

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

事業所・工場

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

