

FB テクニカルニュース

No.76 2021.1

古河電池 創立70周年 記念号

FBテクニカルニュース No.76

2021年1月(令和3年)発行

発行所 古河電池株式会社
横浜市保土ヶ谷区星川二丁目4番1号

編集 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 樋上 俊哉、緑川 淳、武田 雄一、手塚 渉、程塚 康明、
渡邊 寿夫、加納 哲也、長屋 大地、秋山 浩範、宅見 理

●非売品(無断転載を禁じます)

●問い合わせ先 戦略企画部 Tel : 045-336-5078

目次

巻頭言

FBテクニカルニュース 創立70周年記念号発刊にあたって	小野 真一…………… 1
------------------------------	--------------

総説

固体高分子形燃料電池用の電極触媒の高活性・高耐久化	内田 裕之…………… 3
---------------------------	--------------

報文

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 -2-	鈴木 智統、井上 智哉、今 紀裕、星野 大助、今 聖子、坂本 智彦、田淵 順次…………… 11
----------------------------------	---

高安全性に向けたリチウムイオン電池の限界試験調査	小林 勇太、井上 智哉、竹口 直希、今 聖子…………… 17
--------------------------	--------------------------------

Finite Element Simulation of Deformation of Battery Grid Plates	Attila Kossa, László Urbán, Kornél Szelingner, Attila Pálfalvi, Gábor Varga Jun Furukawa, Keizo Yamada, Atsushi Sato, Toru Mangahara…………… 23
---	---

Li ₇ La ₃ Zr ₂ O ₁₂ /Li金属界面における電解液中間層へのリチウムボロハイドライドの添加効果	竹本 嵩清、若杉 淳吾、久保田 昌明、阿部 英俊、金村 聖志…………… 30
--	--

電池容量と充放電耐久性を両立させた高性能鉛蓄電池の開発	西村 章宏、荻野 由涼、田井中 亮、梅木 誠、本間 徳則…………… 36
-----------------------------	--------------------------------------

トピックス

黎明期と成長期の人工衛星用蓄電池について……………	42
---------------------------	----

小惑星探査機「はやぶさ2」 カプセルリエントリ成功!……………	44
---------------------------------	----

ベント形ニッケル・カドミウムアルカリ蓄電池 国際規格“IEC 60623” 認証を取得……………	45
--	----

インドネシア 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社製四輪車用34B19L形鉛蓄電池 PT. MITSUBISHI MOTORS KRAMA YUDHA INDONESIA様に採用……………	46
--	----

タイ サイアム・フルカワ社製 EN規格LN2形鉛蓄電池 HONDA AUTOMOBILE (THAILAND) Co., Ltd様に採用……………	47
--	----

インド エキサイド社製二輪車用ETZ6形制御弁式鉛蓄電池 HONDA MOTORCYCLE AND SCOOTER INDIA様に採用……………	48
---	----

モーリタニアの蓄電システムにFCP型制御弁式鉛蓄電池を納入 ～オフグリッド太陽光発電設備と組み合わせ～……………	49
---	----

新商品紹介

サイクルユース用制御弁式鉛蓄電池“FC24-12S型”……………	50
----------------------------------	----

アフターマーケット向け四輪車用バッテリー Altica [アルティカ] シリーズの紹介……………	51
--	----

アフターマーケット向け二輪車用バッテリー Unleashシリーズの紹介……………	52
--	----

製品紹介

大規模な系統安定化用サイクル電池“FCP-1000S型”……………	53
-----------------------------------	----

新技術紹介

バイポーラ型鉛蓄電池のご紹介 ～次世代型の電力貯蔵用蓄電池で、持続可能な未来を目指す～……………	54
---	----

特集

古河電池 創立70周年 技術の歩み……………	55
------------------------	----

Contents

Opening Remarks	Shinichi Ono.....	1
Introduction		
Research and Development of Highly Active and Durable Electrocatalysts for Polymer Electrolyte Fuel Cells	Hiroyuki Uchida.....	3
Technical Papers		
Development of LTO Lithium-ion Secondary Battery with Excellent Low Temperature Input/Output Characteristics Part2 Tomonori Suzuki, Tomoya Inoue, Norihiro Kon, Daisuke Hoshino Kiyoko Kon, Tomohiko Sakamoto, Junji Tabuchi.....		11
Marginal Tests Investigation of Lithium Ion Batteries for Excellent Safety Yuta Kobayashi, Tomoya Inoue, Naoki Takeguchi, Kiyoko Kon.....		17
Finite Element Simulation of Deformation of Battery Grid Plates Attila Kossa, László Urbán, Kornél Szeling, Attila Pálfalvi, Gábor Varga Jun Furukawa, Keizo Yamada, Atsushi Sato, Toru Mangahara.....		23
The Effect of LiBH ₄ Additive to a Liquid Electrolyte Interlayer at Li ₇ La ₃ Zr ₂ O ₁₂ /Li Interface Koshin Takemoto, Jungo Wakasugi, Masaaki Kubota, Hidetoshi Abe, Kiyoshi Kanamura.....		30
Development of High-Performance Lead Acid Battery that Has Both Battery Capacity and Charge-Discharge Durability Akihiro Nishimura, Yusuke Ogino, Ryo Tainaka, Makoto Umeki, Tokunori Honma.....		36
Topics		
Ni-based Alkaline Storage Batteries for the Artificial Satellite Applications in the Early and Growing Stages.....		42
The Asteroid Explorer “Hayabusa 2” Succeeded in Capsule Reentry.....		44
Vented Nickel-Cadmium Rechargeable Single Cells Obtain IEC 60623 Certification.....		45
Supply Type 34B19L Automobile Lead-Acid Battery Made by PT.FURUKAWA INDOMOBIL BATTERY MANUFACTURING for PT. MITSUBISHI MOTORS KRAMA YUDHA INDONESIA.....		46
Supply Type LN2 Lead Acid Battery Produced by SIAM FURUKAWA Co., Ltd. for HONDA AUTOMOBILE (THAILAND) Co., Ltd.....		47
Supply Type ETZ6 Valve Regulated Lead Acid Battery for Motorcycle Produced by EXIDE INDUSTRIES LIMITED for HONDA MOTORCYCLE AND SCOOTER INDIA.....		48
Contribution to Low-carbon-society in Islamic Republic of Mauritania PV Off-Grid System with FCP.....		49
New Products		
Valve Regulated Lead-Acid Battery “FC24-12S” for Cycle Use.....		50
Introduction of New Automotive Battery Series “Altica” for Aftermarket.....		51
Introduction of New Motorcycle Battery Series “Unleash” for Aftermarket.....		52
Products		
Cycle Battery for Large-Scale Grid Stabilization “FCP-1000S”.....		53
New Technology Introduction		
Introduction of Bipolar Storage Lead-Acid Battery ~Our company aim for sustainable future by next-generation type power storage battery~.....		54
Special Edition		
Furukawa Battery 70th Anniversary ~The history of technology~.....		55

FBテクニカルニュース

創立70周年記念号発刊にあたって

代表取締役社長 小野 眞一
Shinichi Ono



弊社は2020年9月1日をもって、古河電池として独立してから70年の節目を迎えることができました。これもひとえに、弊社製品・技術をご愛顧頂いた顧客の皆様、株主各位のご支援、そして多くの先輩を含む社員の努力あってのことと、この場を借りて厚く御礼申し上げます。

弊社は、古河電池としては1950年9月1日から歩み出したわけですが、技術・研究開発は1911年（明治44年）、親会社である古河電気工業株式会社の電池部門として鉛蓄電池の研究を開始したことにルーツを持ちます。ここから百有余年、今日まで蓄電池メーカーとして生き延びることができた背景について思いを巡らせると、常に新しい技術に挑戦し続けてきた歴史にたどり着きました。まず、古河電池として始動して間もない1952年には、2つの日本初を世に出しました。ひとつ目は、低温性能を向上した耐寒性鉛蓄電池です。これは1956年の南極観測隊向け超耐寒電池として採用されました。ふたつ目は、ガスフィルターを装着した密閉式据置蓄電池です。その後、1956年には防衛省向け航空機用鉛蓄電池の型式認定を取得、1958年にはクラッド式極板を米国に輸出するなど、積極的に新しい分野への進出を図ってまいりました。次に、前身の古河電気工業

電池製作所時代から継続している自動車用鉛蓄電池事業についてですが、1982年にはメンテナンスフリー自動車用鉛蓄電池の量産化開始、2002年には高耐食性合金（C21）を用いた長寿命自動車用鉛蓄電池を発売、2006年にはキャパシタ機能内蔵のウルトラバッテリー開発、近年ではアイドルストップ用蓄電池やハイブリッド車用補機電池など、世の中の動向や社会のニーズに合わせ、着実な技術革新を続けてきました。

さて、鉛蓄電池のイメージが強い弊社ではありますが、鉛蓄電池以外の技術の導入や革新にも力を注いできました。1960年には、米国より焼結式アルカリ蓄電池の技術導入を果たしました。この技術は現在も据置用、航空機、人工衛星、鉄道車両用など幅広い分野で使用されており、技術導入当初から今日まで、日本社会を支えると同時に、弊社の事業成長の重要な一翼を担っています。リチウムイオン電池については、2010年に地球に帰還した小惑星探査機「はやぶさ」に弊社製の世界初の宇宙用リチウムイオン電池が搭載されたことをはじめ、金星探査衛星「あかつき」や2020年12月に帰還予定の「はやぶさ2」、ベビ・コロンボ計画水星磁気圏探査機「みお」に搭載されるなど、数々の実績を積み上げてきまし

た。現在は、小型月着陸実証機 (SLIM) など次期衛星用電池にも継続的に取り組んでいます。同時に、宇宙空間という極限の環境で磨いてきた技術力と品質力、ノウハウを活かし、リチウムイオン電池の技術展開、用途拡大も進めていく考えです。そして、弊社の最もユニークな電池のひとつが、2011年3月11日の東日本大震災を教訓として生まれたマグネシウム空気電池「マグボックス」です。これは水を入れるだけで発電し、スマホや携帯電話を充電できる世界初の紙製の電池として話題になりました。

このように、弊社は新しい技術への挑戦を続けることで成長してきましたが、昨今は事業活動を通じて社会課題を解決することも重視しています。特に地球温暖化を含む環境問題については、グローバルレベルの課題として掲げられて久しく、弊社はエネルギーに携わる企業としてこの課題に対し積極的に取り組みを進めています。弊社グループの主力製品である蓄電池ならびに電源製品は、その名の通り、電力を一時的に蓄え、必要な時に取り出すことができるデバイスです。電力というエネルギーに対して、供給側と需要側で異なっているニーズの差を補完するという非常に重要な役割をすでに担っていますが、中長期的な研究・技術開発についても、社会課題の解決に向け何ができるかを常に考えるとともに、「安全安心な社会の実現に貢献する」という意志を持って推進しています。一例として、今年の6月に古河電気工業株式会社と共同で発表した「バイポーラ型蓄電池」の開発についてご紹介します。このバイポーラ型蓄電池は、太陽光発電や風力発電などグローバルに拡大する再生可能エネルギー（再エネ）と組み合わせて使用し、再エネを無駄なく活用するための新しい電力貯蔵用鉛蓄電池です。変動要素の多い再エネ発電の仕組みをしっかりと支えるために最適なエネルギー密度、寿命、安全性、そしてよ

り適切なコストを実現することを目指し、開発を進めてきました。詳しくは本誌54ページをご参照ください。

余談ですが、弊社には基本理念と行動指針があり、その下に社長メッセージを掲げています。基本理念は要約すると「永年にわたり培って来た技術力を核とし、絶え間ない革新により、真に豊かで持続可能な社会の実現に貢献する」という製造業らしい内容です。一方、行動指針の冒頭には従来の「私たちは、挑戦者である。」を据え、社長メッセージについては「誠意」「真勇」「貢献」という3つの言葉を明示しています。この3つの言葉の真意は、「誠意」をもってお客様のご要望に応え、お客様から信頼されること、真の勇氣「真勇」をもって新しいことに挑戦し、社会に「貢献」し続けることにより、なくてはならない100年続く会社になろうということです。

今年は新型コロナウイルス感染症が世界規模で流行し、経済も大きく影響を受け、世の中の変化のスピードがいっそう急激でありました。弊社においてもリモートワークなど働き方や生活様式が短期間に大きく変化しました。伝統や歴史を重んじるだけで生き残っていける時代ではないと、切に感じています。変化に機動的に対応し、100年先も続く存在であるために。そして社会に長く貢献していくために。弊社は今後も、理念や指針、そして「誠意」「真勇」「貢献」が示す方向を見つめ、技術力をさらに高めてまいります。加えて、様々な分野で絶えず新しい挑戦を続けることにより、事業を通じて社会にもたらす付加価値を最大化し、古河電池らしく、環境や社会の課題解決に貢献して行く所存です。

皆様におかれましては、引き続きご支援、ご鞭撻の程、心よりお願い申し上げます。

固体高分子形燃料電池用の電極触媒の高活性・高耐久化

Research and Development of Highly Active and Durable Electrocatalysts for Polymer Electrolyte Fuel Cells



山梨大学クリーンエネルギー研究センター
特任教授

内田 裕之
Hiroyuki Uchida

For widespread commercialization of fuel cell vehicles, it is essential to enhance the performance and durability of polymer electrolyte fuel cells (PEFCs), which have been used together with rechargeable batteries. In this report, the research and development of electrocatalysts for PEFCs are reviewed.

1. はじめに

固体高分子形燃料電池 (Polymer Electrolyte Fuel Cell: PEFC) は、室温あるいは氷点下から起動可能で、小型軽量、高出力密度化が期待できる。これを電源とした燃料電池自動車 (Fuel Cell Vehicle: FCV) や定置用コージェネレーション (熱電併産) システムが市販されている。

PEFCの電解質はNafionなどの強酸性高分子膜であり、直接メタノール型燃料電池 (DMFC) を除き、アノードでは水素酸化反応 (HOR: Hydrogen Oxidation Reaction) が進行する。



カソードでは酸素還元反応 (ORR: Oxygen Reduction Reaction) が進行する。



このうち ORR 速度が遅く、100℃ 以下で強酸への耐食性と実用的 ORR 活性を併せ持つカソード触媒は、Pt とその合金に限定されている。

2019 年には世界で約 15,000 台の FCV が生産された。FCV 用スタック量産により、図 1 のようにコスト減少が期待される¹⁾。最も大きな割合を占めるのは Pt 系電極触媒と触媒層形成であり、この部分のコスト削減が必要である。

高価な Pt の使用量を削減するには、ORR 活性を向上させ、有効に機能させる触媒層の設計が必要である。Pt 質量当たりの活性 (質量活性 Mass Activity: MA) は以下のように表される。

$$MA (\text{A g}_{\text{Pt}}^{-1}) = j_{\text{S}} (\text{A m}^{-2}) \times ECA (\text{m}^2 \text{g}_{\text{Pt}}^{-1}) \quad (3)$$

ここで、 j_{S} は活性表面積当たりの電流密度 (比活性 Specific Activity: SA)、 ECA は Pt 質量当たりの電気化学的活性表面積 (Electrochemically Active Area) である。

著者略歴: 1979年3月 大阪大学大学院修士課程応用化学専攻修了
1979年4月 鳥取大学工学部 助手
1984年11月 工学博士取得 (京都大学)
1989年3月 大阪大学工学部 専任講師
1993年4月 山梨大学工学部 助教授
2001年10月 山梨大学工学部 教授
2008年4月 山梨大学クリーンエネルギー研究センター教授
2020年4月より現職

専門分野: 電気化学、固体化学、工業物理化学
受賞歴: 2003年 電気化学会学術賞
2008年 文部科学大臣表彰・科学技術賞
2017年 電気化学会学会賞・武井賞
2018年 ECSフェロー
2020年 電気化学会功績賞

総説

固体高分子形燃料電池用の電極触媒の高活性・高耐久化

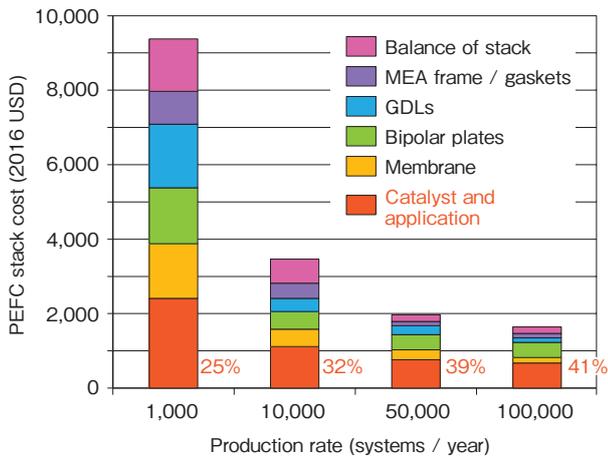


図1 FCV用PEFCスタックコストに対する量産効果。参考文献1のデータをもとに作成。

Fig.1 PEFC stack cost for a FCV at various production rate. Data were cited from ref. 1.

j_s を増加させるには、後述するようにPtとFe、Co、Niなどとの合金化が有効である。触媒粒子を球形近似すると、ECAは粒径 d に反比例して大きくなるため、実用触媒ではPtやPt合金ナノ粒子を高比表面積のカーボンブラック担体などに高分散している。しかし、触媒種、粒径、担体と担持率については、相反する議論が多い。

本稿では、FCVの本格的な普及への最重要課題の電極触媒の高活性・高耐久化の研究開発の現状と課題について述べる。余談ではあるが、FCV走行中の回生や出力補助には蓄電池が必要不可欠である。蓄電池駆動の電気自動車(EV)とFCVは航続距離や用途によって棲み分けがなされて競合しないため、この機会に、PEFCの現状と課題を知っていただきたい。なお、以下の文章、図表で、電位は全て測定温度での可逆水素電極(RHE)基準で示すことにする。

2. Pt触媒の耐久性に対する粒子サイズ効果

従来は、Ptの粒径を小さくしすぎると j_s や耐久性が低下すると広く信じられていた。ただし、粒径が小さいほど不純物を吸着しやすいので、活性サイトのブロックによる j_s 低下と混同している可能性がある。また、熱処理による凝集で大粒径化している場合も多く、粒径の効果と熱処理による安定化効果は判別できなかった。

我々は、独自のナノカプセル法^{2,3)}により同じ熱処理温度で粒径のみが異なるPtをカーボンブラックに高分散したn-Pt/CBを合成し、前電解で極限まで不純物除去した0.1M HClO₄電解液中、実用温度域での耐久性を調べた⁴⁾。比較として市販c-Pt/CBを含む4種の触媒を同一の温度と電解液で同時に評価可能なマルチチャンネルフロー二重電極(M-CFDE)法を用いた⁵⁾。

FCVの負荷変動を模擬した加速劣化試験ADT_{load}(0.6↔1.0Vの電位ステップサイクル⁶⁾)でのn-Pt/CBとc-Pt/CB触媒の65°C、0.85Vにおける速度論支配の比活性 j_k と質量活性 MA_k の変化を図2に示す。全ての触媒の j_k の初期値($N=0$)は同じであり、 MA_k はECAの序列(d に反比例)の通りであった。 N の増加とともにECAと MA_k は減少したが、 j_k はほとんど変化がなかった。 $N=30,000$ で全ての触媒の MA_k はほぼ定常値に達した。通説とは異なり、最も粒径が小さなn-Pt_{2nm}/CBが $N=0$ から30,000まで

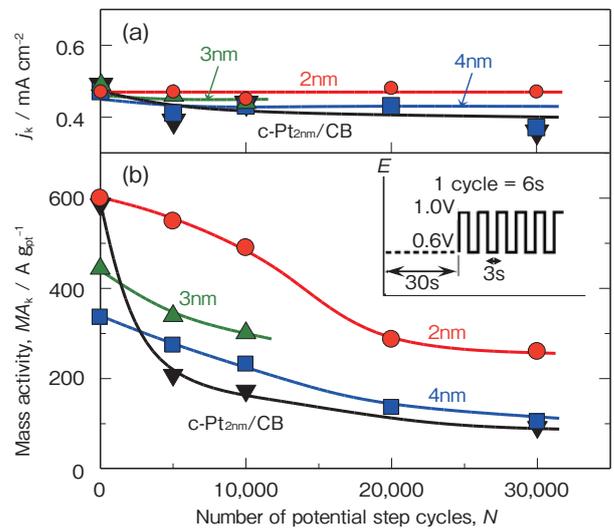


図2 Nafion被覆したn-Pt_{2nm}/CB (●: $d=2.1 \pm 0.2$ nm), n-Pt_{3nm}/CB (▲: $d=2.8 \pm 0.3$ nm), n-Pt_{4nm}/CB (■: $d=3.7 \pm 0.4$ nm), c-Pt_{2nm}/CB ($d=2.2 \pm 0.5$ nm)の速度論支配の比活性 j_k (a)と質量活性 MA_k の変化。 j_k と MA_k はO₂飽和0.1M HClO₄、65°C、0.85V vs. RHEで測定。電位ステップサイクル (b)の図中)はN₂飽和溶液中で実施。参考文献4より許可を得て複製。

Fig.2 Changes in j_k and MA_k at Nafion-coated n-Pt_{2nm}/CB, n-Pt_{3nm}/CB, n-Pt_{4nm}/CB, and c-Pt_{2nm}/CB in the ADT (inset of (b)). The values of j_k and MA_k were evaluated at 0.85V vs. RHE and 65°C in O₂-saturated 0.1M HClO₄. The ADT was performed in N₂-saturated solution. Reprinted from ref. 4 with permission of Elsevier Ltd.

最も高い MA_k 値を維持し続けた。他方、c-Pt_{2nm}/CBの初期 MA_k は、n-Pt_{2nm}/CBと同等であったが劣化速度が極めて速く、最終的にはn-Pt_{2nm}/CBの半分以下の値まで減少した。

ADT_{load}では、Pt粒子の移動凝集とPtの溶解・再析出を伴うOstwald熟成により粒径が増大してECAが減少する。Ptの粒子間距離の計算値は両触媒でほぼ同じであり、移動凝集速度に差異はないと考えられる。他方、後者は、 d が小さいほど化学ポテンシャル μ が大きくなってPtⁿ⁺として溶解し、 μ の小さな大粒子に析出する機構で進行する⁷⁾。c-Pt_{2nm}/CBの d の標準偏差 $\sigma_d=20\%$ に対して、n-Pt_{2nm}/CBは $\sigma_d=10\%$ で単分散に近いのでPt粒子間の μ の差異が小さくなって、Ostwald熟成が抑制されたと考えられる。

すなわち、初期質量活性と耐久性を高く維持するには、粒径を小さく均一に制御し、担体全体に高分散することが極めて重要である。

3. Pt合金のORR活性向上指針の解明

Ptを合金化するとORR比活性 j_s が向上することは、りん酸形燃料電池(運転温度 約200℃)用電極触媒で研究されてきた。我々は、より温和な条件下で作動するPEFC用の合金触媒を探索した。表面組成と結晶構造がよく規制されたPt合金薄膜電極(Pt-Ni、Pt-Co、Pt-Feなど)を調製し、これらがPtよりも非常に高い j_k を示すことを見出した⁸⁾。複合解析により、合金表面に生成した数原子層の厚さのPtスキン層の電子状態が下地合金により修飾されていること、電気化学-光電子分光法によりPtスキン表面に吸着した原子状酸素の被覆率が純Ptのその数倍大きいことを初めて明らかにした^{9), 10)}。

最近、Pt合金のORR活性向上機構の解明に繋がる顕著な進展があった。Pt系ナノ粒子表面は、(111)、(100)、(110)などの基本低指数面から構成されている(図3の挿入図)。そこで任意組成のPt-Co合金単結晶電極を作製し、 j_k と表面構造を解析した。

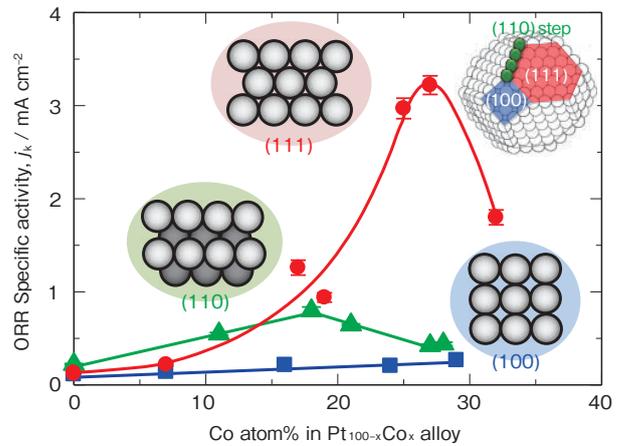


図3 Ptスキン/Pt_{100-x}Co_x単結晶回転電極の j_k (0.9V)の組成依存性。空気飽和0.1M HClO₄、27℃、1500rpm。参考文献11より許可を得て複製。

Fig.3 Dependence of j_k at 0.9V of Pt skin/Pt_{100-x}Co_x RDEs on Co content in air-saturated 0.1M HClO₄ at 27℃ and 1500rpm. Reproduced from ref. 11 with permission of ACS.

Pt-Co単結晶表面の原子配列を良く規定するために水素中でアニール処理した。低速電子線回折(LEED)と低エネルギーイオン散乱(LEIS)により、全ての指数面で1×1構造のPtスキン層の生成が確認できた¹¹⁾。空気飽和した0.1M HClO₄中でのPt-Co合金単結晶回転電極(RDE)の j_k の組成依存性を初めて示すことができた(図3)。 j_k は(100)<(110)<<(111)の序列であり、純Pt単結晶の活性序列[Pt(100)<Pt(111)<Pt(110)]とは異なっていた。Pt₇₃Co₂₇(111)でPt(111)のその27倍の最大活性に達した。別に測定した表面酸素種(OH_{ad}、O_{ad})の被覆率が組成にはほぼ依存しないことから、Pt合金での活性増大機構として提案されていた“表面のOH被毒抑制”説は明確に否定された¹¹⁾。

図3での活性増大は、Pt合金単結晶で従来報告された値よりも数倍大きかったので、さらに詳細に解析した¹²⁾。まず、電気化学走査トンネル顕微鏡(STM)により、Pt₃Co(111)電極最表面が原子的に平坦なPtスキン層であることを初めて観察した。その直下の第二層にはCoが98atom%まで濃縮されていることを、その場表面X線散乱(SXS)測定により明らかにした(図4)。角度分解低角入射・光電子分光法(ARGI-XPS)を用いてPt₃Co(111)の表面電子状態を解析すると、表面近傍のCoが金属と酸

化物の中間的な特異な正電荷状態となっていることがわかった。第2層のCoからPtスキン層に電子が移動したことを強く示唆しており、DFT計算結果とも良く一致した。

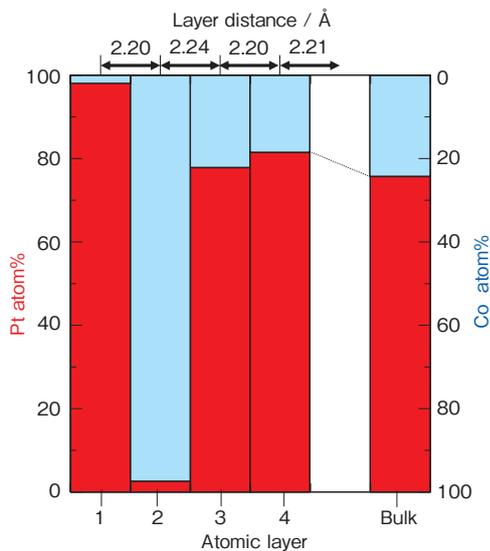


図4 Ptスキン/Pt₃Co(111)単結晶電極の層毎の合金組成。N₂飽和0.1M HClO₄、0.4V、25°C。参考文献12より許可を得て複製。

Fig.4 Layer-by-layer composition of Pt skin/Pt₃Co(111) electrode in N₂-saturated 0.1M HClO₄ at 0.4V and 25°C. Reproduced from ref. 12 with permission of ACS.

これらのことから、合金表面層組成制御による電子状態の修飾が高活性化の重要指針となることを明らかにできた。

4. 高活性・高耐久性Pt-Co/C触媒の開発

これまでに、Pt合金高分散カソード触媒は精力的に研究されてきたが、実用温度域で活性と耐久性を両立できた例はほとんどない。形態制御したPt-Ni合金(正八面体¹³)や中空ナノフレーム¹⁴)は室温でc-Pt/Cの10~30倍高い初期MAを示すと報告されたが、電位変動を繰り返すと失活した。運転中の脱合金を防ぐため、予め強酸中でCoを溶出後に熱処理したPt-Co/C触媒が使用されつつあるが、特に高電位でCoが溶出し続ける問題がある¹⁵)。

我々は、ナノカプセル法で組成と粒径を均一に制御したPt_xCo/C触媒を合成した。高い初期MAを確

認できたが、高温域で脱合金した⁵)。この原因が合金表面に自然に生成するPtスキン層の不均一性¹⁰)にあると考え、PtCo粒子表面に1~2原子層厚さのPtスキン(Pt_{xAL})を制御析出したPt_{xAL}-PtCo/GCB(GCB:黒鉛化カーボンブラック担体)を合成し、65°Cでc-Pt/Cの約2.5倍のMA_k及びADT_{load}と起動停止模擬ADT_{ss}に対する耐久性の両立に成功した¹⁶)。

最近、Pt_{xAL}-PtCoの特異なナノ構造を複合解析した¹⁷)。まず、ナノカプセル法でPtCo/GCBを合成した。合金表面にPtリッチ層を形成することを意図して、5% H₂中、400°C、4時間熱処理した(PtCo_{H₂-HT}/GCB)。比較対象として熱処理雰囲気を変えたPtCo_{N₂-HT}/GCBも調製した。PtCo_{H₂-HT}/GCBを所定量のPt錯体を含む水中に分散後、5% H₂ガスをバブリングして還元し、1~2原子層のPtスキン層を制御析出してPt_{xAL}-PtCo/GCBを調製した。

通常、PtやPt合金触媒のORR活性を電解液中でRDE法やCFDE法により評価する際には、予めN₂飽和した電解液中、室温で0.05~1.00Vの間をボルタモグラムが安定するまで電位掃引する。本研究では、0.5V s⁻¹で50回の電位掃引(EC処理)前後の各触媒の粒径分布、組成、結晶構造をTEM観察、XRD、TG、ICP分析、制限視野電子線回折により評価した。

これらの評価結果を表1にまとめて示す。以後、この節の文章と表では、GCB担体の表記を省略して議論する。調製直後(pristine)のPtCo_{N₂-HT}とPtCo_{H₂-HT}

表1 GCB担体に高分散したPtCo触媒の特性¹⁷)。
Table 1 Properties of PtCo_{N₂-HT}/GCB, PtCo_{H₂-HT}/GCB, and Pt_{xAL}-PtCo/GCB¹⁷)

Catalyst	Condition	Particle size, d_{TEM}^a (nm)	Co atom% in PtCo	Crystal structure ^b
PtCo _{N₂-HT}	pristine	2.5 ± 0.2	50.0	fcc
	after EC ^c	2.4 ± 0.3	10.2	fcc
PtCo _{H₂-HT}	pristine	2.5 ± 0.2	50.0	fct
	after EC ^c	2.4 ± 0.2	11.6	fct
Pt _{xAL} -PtCo	pristine	3.0 ± 0.3	31.0	fct (+3% fcc)
	after EC ^c	2.9 ± 0.4	12.6	fcc

^a The average particle size and standard deviation were obtained among 300 particles in several TEM images. ^b The average crystal structure was estimated by electron diffraction patterns and XRD patterns with Rietveld refinements. ^c The catalyst powder deposited on the Au plate was subjected to cyclic voltammetry between 0.05V and 1.00V at a scan rate of 0.5V s⁻¹ in N₂-saturated 0.1M HClO₄ solution for 50 cycles.

の粒径分布はほとんど同じであり、GCBへの担持率、Co含有量も仕込み値通りであった。調製直後のPt_{xAL}-PtCoでは、粒径分布の標準偏差はほぼ変わらずに、1原子層Pt相当分だけ d が大きくなり、担持率とPt含有量の増加分は計算値によく一致していた。

EC処理によりPtCo_{N₂-HT}とPtCo_{H₂-HT}のCo成分が酸性電解液中に溶解し、Co残存率はそれぞれ20%、23%まで著しく減少したが、Ptの溶解は無視できた。この脱合金により d は2.5nmから2.4nmに減少した。他方、Pt_{xAL}-PtCoにおけるCo残存率は約40%であり、制御析出したPtスキン層による耐食性の向上が示唆された。

電子線回折(ED)とXRD-Rietveld解析によって同定した結晶構造において、極めて興味深い現象が明らかになった。PtCo_{N₂-HT}はEC処理後もL1₂型面心立方(face-centered cubic, fcc)構造の不規則合金であった。PtCo_{H₂-HT}はEC処理前後ともにL1₀型面心正方(face-centered tetragonal, fct)構造の規則合金であった。バルクPt-Co合金の相図でfccからfct構造への相転移は800℃以上と報告され¹⁸⁾、 $d=4\text{nm}$ のPtCo/CBでは従来のXRDで検出できる相転移温度は約650℃であった¹⁹⁾。本研究での $d=2.5\text{nm}$ のPtCo_{H₂-HT}では400℃でのfct相生成がEDとXRD-Rietveld解析によって初めて同定された。他方、PtCo_{H₂-HT}にPtスキン層を析出させたPt_{xAL}-PtCoの構造はEDでfctとfcc構造に帰属され、XRD-Rietveld解析からfct 97%、fcc 3%で最も良くFittingできた。すなわち、fct構造のPtCo_{H₂-HT}コアにfcc構造のPt_{xAL}が形成されたと考えられる。この触媒のEC処理により、fct構造が完全に消滅してfcc単一相に転移することがわかった。比較対照実験として、同じ電解液に同一時間浸漬して電位掃引を行わなかった場合は、fct相が70%残っていた。すなわち、PtCoコアのfctからfccへの相転移は電位掃引により誘起されており、これによって高いORR活性と耐久性がもたらされている可能性が高い。

その場X線吸収分光法(in situ XAS)により、このPt_{xAL}の結晶性が極めて高いことがわかった。電解液中での水素吸着やCO吸着によりPt-Pt結合長

はほとんど変化せず、Pt-COの配位数や結合距離がFittingできないほどCO吸着が弱められていた²⁰⁾。

ごく最近、Pt-Co/Cの簡便な熱処理によって不規則構造合金表面に強固なPtスキン層を生成し、これまでよりも更に厳しい80℃での負荷変動ADTに対しても脱合金が抑制される高耐久性Pt-Co (fcc構造)触媒の開発に成功した。

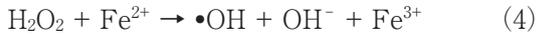
5. Ptスキン-PtCo/Cのアノード触媒作用とH₂O₂生成の抑制

純水素を燃料とするPEFCでは、ごく少量のPt/CBアノード触媒($\leq 0.05\text{mgPt cm}^{-2}$)で数A cm^{-2} の電流密度まで十分な水素酸化(HOR)性能が得られる。それゆえ、HOR触媒に関する最近の研究はほとんどなかった。

我々はカソード用に開発した上記のPt_{xAL}-PtM/C (M=Fe, Co, Ni; C:高比表面積アセチレンブラック担体)触媒が、市販c-Pt/Cの約2倍のHOR質量活性(序列はM=Fe>Co>Ni)を持つことを初めて見出した²¹⁾。さらに、改質燃料ガスに含まれる微量のCO存在下でもHOR活性を維持できる高いCO耐性と耐酸化性(0.02↔0.95Vの繰り返し電位掃引でHOR活性とCO耐性維持)も併せ持つことを初めて示した²¹⁾。純H₂を燃料とするFCVにはCO耐性は必要が無いように思われる。ただし、再生可能エネルギーによるCO₂フリーのH₂製造・供給が確立されるまでは、化石燃料の改質によってH₂製造される。FCV用純H₂燃料中のCO濃度は0.2ppm未満に厳しく制限されているが、循環使用でH₂のみが消費されてCO濃度が上昇してパージが必要である。制御の簡略化からもCO耐性は高い方が望ましいと考えられる。

最近、この触媒の新しい機能を見出した²²⁾。PEFCの電解質膜(PEM)は、オーム損の低減とカソード生成水の逆拡散促進のため、益々薄膜化が進んでいる。しかし、薄膜化によりH₂とO₂の透過速度が大きくなり、電圧の損失のみでなく、PEMの劣化が加速されるデメリットがある。図5のように、PEMを透過したO₂がアノード触媒上の吸着水

素H_{ad}と反応してH₂O₂が副成する。H₂O₂がFe²⁺などの不純物と接触すると・OHラジカルが発生する。



また、H₂O₂がPEMと接触するだけでも少量の・OHラジカルが発生する(酸触媒作用)²³⁾。・OHラジカルは酸化力が強く、PEMやアイオノマー(触媒利用率を高めるために触媒層に添加する電解質バインダー)を分解する。

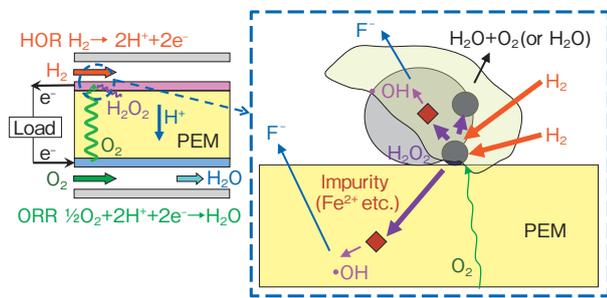
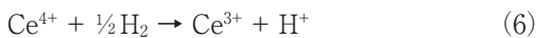


図5 PEFCアノードへのO₂透過によって誘起されるフッ素系電解質膜(PEM)の化学劣化。

Fig.5 Chemical decomposition of PFSA polymer electrolyte membrane (PEM) induced by crossover of O₂ at the anode of PEFC.

そこで、PEMの化学劣化を抑制するためにCe³⁺などのラジカル捕捉剤がPEMに添加されている²⁴⁾。式(5)によりラジカルが無害化され、式(6)では透過H₂によりCe³⁺が再生される。



しかし、H⁺型PEMをCe³⁺でイオン交換すると、プロトン伝導率σ_Hが低下してオーム損が増大する²⁵⁾。さらに、運転中にCe³⁺/Ce⁴⁺イオンがカソード側へ移動してラジカル捕捉効果が低下するのみならず、カソード側アイオノマーのσ_H低下によりORR活性が低下する²⁶⁾。

我々は、アノード触媒でのH₂O₂発生速度j(H₂O₂)自体を抑制することが本質的な解決法と考えた。まず、アノード触媒でのHOR中のj(H₂O₂)を実際に測定する方法を開発した。

CFDEセルのグラッシーカーボン基板に触媒をNafion薄膜で固定化した試験極にH₂飽和0.1M HClO₄電解液を供給してHOR電流密度j_w-電位特性を測定した。この時、試験極の下流に位置するPt検出極の電位を1.4Vに設定し、検出極でのHOR電流密度(background値, j_{c,b})を最小化した。PEMからのO₂透過を模擬した10% air/H₂飽和電解液に替えると、試験極でHOR(アノード反応)に加えてORR(カソード反応)が進行するため、j_wが僅かに減少した。同時にPt検出極のj_cが正側に増加し、試験極で発生したH₂O₂の酸化反応が確認できた。実験的に求めた検出極の捕捉率*N*を用い、試験極でのH₂O₂発生電流密度j(H₂O₂)を求めた。

$$j(\text{H}_2\text{O}_2) = (j_c - j_{c,b})/N \quad (7)$$

種々のアノード触媒のj(H₂O₂)の電位依存性を図6に示す。全ての触媒で、j(H₂O₂)は電位低下とともに増加して0Vで最も大きくなった。アノード電位0Vは開回路状態(Open-Circuit Voltage: OCV)に相当し、単セルのOCV保持試験でPEMの劣化が最も加速されるという報告と良く一致している²⁷⁾。

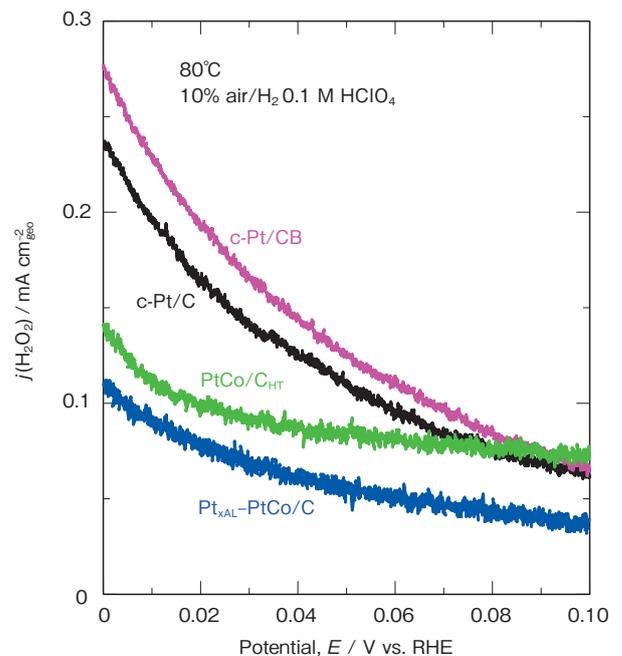


図6 種々のアノード触媒でのH₂O₂生成速度j(H₂O₂)の電位依存性²²⁾。10% air/H₂飽和0.1 M HClO₄、80°C。

Fig.6 Potential dependence of j(H₂O₂) at various anode catalysts in 10% air/H₂-saturated 0.1 M HClO₄ at 80°C²²⁾.

Pt_{xAL}-PtCo/Cの $j(\text{H}_2\text{O}_2)$ は0～0.06Vの実用HOR電位域でc-Pt/Cの半分以下に抑制されることがわかった。0Vにおける $j(\text{H}_2\text{O}_2)$ の序列は、c-Pt/C>c-Pt/C>PtCo/C_{HT}>Pt_{xAL}-PtCo/Cであった。なお、CB担体は比表面積800m² g⁻¹のカーボンブラックであり、c-Pt/C以外3触媒の炭素担体は比表面積780m² g⁻¹のアセチレンブラックである。PtCo/C_{HT}は、共同研究を実施している田中貴金属工業(株)で簡便な方法で量合成された触媒であり、 $j(\text{H}_2\text{O}_2)$ 、HOR活性ともにPt_{xAL}-PtCo/Cと同等の特性を示したことから、表面にPtスキン層が形成されていると考えられる。

そこで、PtCo/C_{HT}をアノード触媒に用いた単セルで加圧OCV試験を90℃で行った。PEMにはNRE211(厚さ25μm)、空気極触媒には熱処理された市販Pt/GCBを用い、日本自動車研究所(JARI)標準セルに組み込んだ。200時間毎に空気極側に同じ加湿度のN₂を流し、Linear sweep voltammetryにより水素透過速度 $j(\text{H}_2)$ を測定した。図7に示すように、比較対照のc-Pt/CBアノードを用いたセルのOCVは約160時間後に急激に低下し、 $j(\text{H}_2)$ が

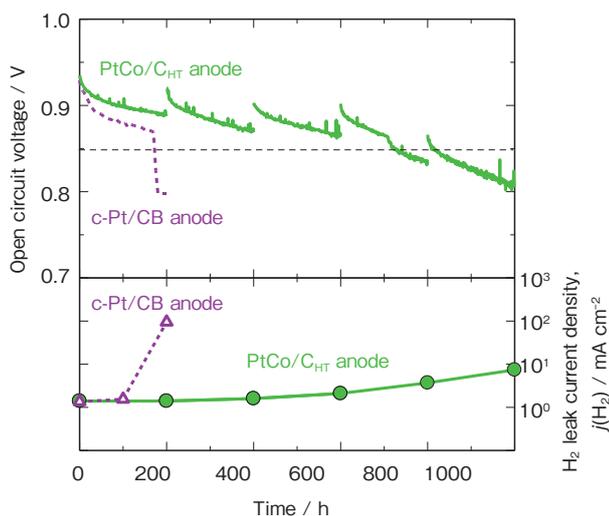


図7 PtCo/C_{HT}とc-Pt/CBアノード触媒を用いた単セルの開回路電圧とH₂リーク電流密度 $j(\text{H}_2)$ の経時変化。温度90℃、H₂(76%RH)、air(86%RH)、活性面積29.2cm²。参考文献22より許可を得て複製。

Fig.7 Time course of open-circuit voltage (OCV) and H₂-leak current density $j(\text{H}_2)$ for single cell with PtCo/C_{HT} and c-Pt/CB anode operated with H₂(76%RH) and air (86%RH) at 90℃ and 160kPaG. Active area of the cell was 29.2cm². Reproduced from ref. 22 (open access) with permission of RSC.

100倍以上に急増した。試験後の解体調査で、PEM中央付近に小さな穴あきが観察された²⁸⁾。他方、PtCo/C_{HT}アノードを用いたセルでは、OCVの低下は非常に緩やかであり、600時間後の $j(\text{H}_2)$ は初期値の1.5倍の増加に留まった。約720時間後にOCVが0.85Vに達するまでのPEMの寿命は4倍以上に向上した。DFT計算により、表面にPtスキン層が存在するPtCo合金では水素原子の吸着が弱められて、H₂O₂を生成しにくくなる作用機構が解明できた²²⁾。

このようにPtスキン-PtCo/Cアノード触媒の使用により、Pt質量当たりのHOR活性は従来のc-Pt/C以上に高く保ちつつ、H₂O₂発生抑制によりPEMの耐久性を顕著に向上できることを明確に示すことができた。

6. おわりに

PEFCを用いたFCVと定置用コージェネレーションシステムは、長年の国家的研究プロジェクトが実り、我が国で最初に商用化された。自動車会社、システムメーカー、材料メーカーなどからなる燃料電池実用化推進協議会(FCCJ)が開発課題を抽出し、公開した。本稿でも述べたADT_{load}やADT_{ss}などの加速試験法も制定し、国内のみならず海外研究機関でも採用されたことが、全体の研究開発を加速していると考えられる。2019年からNEDOと自動車会社が協調し、次世代FCVに向けた課題を多くの研究者と共有する大きな機会があった。前節で述べたH₂O₂抑制アノード触媒をはじめ、課題解決に向けた新しい研究が開始されている。今後も、産官学の密接な協力関係が極めて重要である。本稿で述べた電極触媒は、触媒会社で実用化が始まっているものもある。さらに研究開発を進めて実用化し、FCVや定置用燃料電池の耐久性の飛躍的な向上に貢献したい。

結びに、研究推進でもう一つ重要なことを述べたい。それは、文献などの研究情報の有効活用である。10年以上前あるいは数年前に報告があった結果を引用せずに新規な発想として有力誌に掲載されている例が結構見られる。本当に知らないのであれ

ば、文献検索を真面目に行わないために、貴重な時間と研究資源が失われている。意図的に無視していれば、残念ながら研究倫理の欠如である。先達に敬意を払い適切に引用した上で、自身の独創性を堂々と述べて頂きたい。図書室で分厚いChemical Abstractsに目を凝らしていた時代とは異なり、自室で多くの有益な情報が瞬時に得られるようになった。ぜひ、心にとめて頂ければ幸いである。

参考文献

- 1) D. Papageorgopoulos, "Fuel Cell R&D Overview", 2019 DOE Annual Merit Review, https://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/review19/plenary_fuel_cell_papageorgopoulos_2019.pdf
- 2) H. Yano, M. Kataoka, H. Yamashita, H. Uchida, M. Watanabe, *Langmuir*, 23, 6438 (2007)
- 3) K. Okaya, H. Yano, H. Uchida, M. Watanabe, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2, 888 (2010)
- 4) H. Yano, M. Watanabe, A. Iiyama, H. Uchida, *Nano Energy*, 29, 323 (2016)
- 5) H. Yano, J. M. Song, H. Uchida, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. C*, 112, 8372 (2008)
- 6) "固体高分子形燃料電池の目標・研究開発課題と評価方法の提案", 燃料電池実用化推進協議会 (2011), http://fccj.jp/pdf/23_01_kt.pdf
- 7) A. V. Virkar, Y. Zhou, *J. Electrochem. Soc.*, 154, B540 (2007)
- 8) T. Toda, H. Igarashi, H. Uchida, M. Watanabe, *J. Electrochem. Soc.*, 146, 3750 (1999)
- 9) M. Watanabe, D. A. Tryk, M. Wakisaka, H. Yano, H. Uchida, *Electrochim. Acta*, 84, 187 (2012)
- 10) H. Uchida, *Electrochemistry*, 85, 526 (2017)
- 11) S. Kobayashi, M. Wakisaka, D. A. Tryk, A. Iiyama, H. Uchida, *J. Phys. Chem. C*, 121, 11234 (2017)
- 12) S. Kobayashi, M. Aoki, M. Wakisaka, T. Kawamoto, R. Shirasaka, K. Suda, D. A. Tryk, J. Inukai, T. Kondo, H. Uchida, *ACS Omega*, 3, 154 (2018)
- 13) V. Beermann, M. E. Holtz, E. Padgett, J. F. Araujo, D. A. Muller, P. Strasser, *Energy Environ. Sci.*, 12, 2476 (2019)
- 14) C. Chen, Y. Kang, Z. Huo, Z. Zhu, W. Huang, H. L. Xin, J. D. Snyder, D. Li, J. A. Herron, M. Mavrikakis, M. Chi, K. L. More, Y. Li, N. M. Markovic, G. A. Somorjai, P. Yang, V. R. Stamenkovic, *Science*, 343, 1339 (2014)
- 15) R. L. Borup, A. Kusoglu, K. C. Neyerlin, R. Mukundan, R. K. Ahluwalia, D. A. Cullen, K. L. More, A. Z. Weber, D. J. Myers, *Curr. Opin. Electrochem.*, 21, 192 (2020)
- 16) M. Watanabe, H. Yano, D. A. Tryk, H. Uchida, *J. Electrochem. Soc.*, 163, F455 (2016)
- 17) H. Yano, N. Takao, M. Arai, M. Matsumoto, T. Itoh, H. Imai, A. Iiyama, J. Inukai, H. Uchida, *ACS Appl. Nano Mater.*, 2, 7473 (2019)
- 18) M. Hansen, *Constitution of Binary Alloys*, 2nd ed. (McGraw-Hill: New York, 1958)
- 19) H. Yano, I. Arima, M. Watanabe, A. Iiyama, H. Uchida, *J. Electrochem. Soc.*, 164, F966 (2017)
- 20) G. Shi, H. Yano, D. A. Tryk, M. Matsumoto, H. Tanida, M. Arai, H. Imai, J. Inukai, A. Iiyama, H. Uchida, *Catal. Sci. Technol.*, 7, 6124 (2017)
- 21) G. Shi, H. Yano, D. A. Tryk, A. Iiyama, H. Uchida, *ACS Catal.*, 7, 267 (2017)
- 22) G. Shi, D. A. Tryk, T. Iwataki, H. Yano, M. Uchida, A. Iiyama, H. Uchida, *J. Mater. Chem. A*, 8, 1091 (2020)
- 23) M. Aoki, H. Uchida, M. Watanabe, *Electrochem. Commun.*, 8, 1509 (2006)
- 24) E. Endoh, *ECS Trans.*, 16 (2), 1229 (2008)
- 25) A. M. Baker, S. K. Babu, R. Mukundan, S. G. Advani, A. K. Prasad, D. Spornjak, R. L. Borup, *J. Electrochem. Soc.*, 164, F1272 (2017)
- 26) K. H. Wong, E. Kjeang, *J. Electrochem. Soc.*, 166, F128 (2019)
- 27) E. Endoh, S. Terazono, H. Widjaja, Y. Takimoto, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 7, A209 (2004)
- 28) R. Shimizu, J. Tsuji, N. Sato, J. Takano, S. Itami, M. Kusakabe, K. Miyatake, A. Iiyama, M. Uchida, *J. Power Sources*, 367, 63 (2017)

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 -2-

Development of LTO Lithium-ion Secondary Battery
with Excellent Low Temperature Input/Output Characteristics Part2

鈴木 智統*¹
Tomonori Suzuki

井上 智哉*¹
Tomoya Inoue

今 紀裕*¹
Norihiro Kon

星野 大助*¹
Daisuke Hoshino

今 聖子*¹
Kiyoko Kon

坂本 智彦*¹
Tomohiko Sakamoto

田淵 順次*²
Junji Tabuchi

We have developed a lithium-ion battery with lithium titanate anode, which is compatible with lead-acid battery, and has excellent input / output capability and long cycle life and high safety as a candidate for 12V lithium-ion battery.

As a result of performance evaluation of the prototype 10Ah laminate cell, it was possible to 10ItA discharge at -30°C. After 1,000 cycle test under the environmental temperature of 25°C and 60°C, no degradation of cycle performance at 25°C was observed, while the internal resistance increase and the capacity loss at 60°C was observed. Moreover, it showed an excellent safety without rupture or fire at the nail penetration safety test.

1. はじめに

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のみならず、産業機器、車載用途への導入が進んでいる。

近年、自動車の燃費改善、CO₂排出量削減のためにアイドリングストップ車、ハイブリッド車、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排出量の抑制効果は少ないが、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が搭載されている。

アイドリングストップ車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、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高まってきており、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性を有する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。前報では0.1Ahラミネートセルによる要素検討を実施した。その結果、セルの劣化は正極電極が大きく影響していることを明らかにし、正極活物質のリチウム・ニッケル・コバルト・マンガン酸化物（以下、NCM）の一部を他元素で置換した正極活物質を適用することにより、高温サイクル特性の改善につながることを報告した¹⁾。本報では、高温耐久性が向上したNCM正極の適用並びに、正負極の容量比の最適化²⁾を行い、10Ahラミネート型リチウムイオン電池（以下、10Ahラミネートセル）の作製・評価を行ったので、その結果を報告する。

2. 実験

正極電極は正極活物質にNCM粉末、炭素系導電剤、及び結着剤を溶剤中で混合したスラリーをアルミニウム箔に塗布、乾燥した後に、所定の厚みまでプレスして作製した。負極電極は、負極活物質に表

*1 古河電池株式会社 研究開発本部

*2 宇部興産株式会社 化学カンパニー 機能品事業部

面改質LTO粉末（宇部興産株式会社製）、炭素系導電剤、及び結着剤を溶剤中で混合したスラリーをアルミニウム箔に塗布、乾燥した後に、所定の厚みまでプレスして作製した。これら正極電極と負極電極とポリオレフィン系微多孔膜からなるセパレータで電池素子を形成し、アルミラミネートフィルムからなる外装体に挿入した。その後、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に添加剤を加えた電解液を注入し、10Ahラミネートセルを作製した。表1に10Ahラミネートセルの仕様、図1に10Ahラミネートセルの外観を示す。

表1 10Ahラミネートセルの仕様
Table1 Specification of 10Ah laminate cell

項目	仕様
公称容量	10Ah
公称電圧	2.3V
外形（タブ除く）(mm)	W 194 × H 162 × T 10
重量	約 435g



図1 10Ahラミネートセル外観
Fig.1 Appearance of 10Ah laminate cell

3. 結果

3.1 容量確認

作製したラミネートセルの容量試験を実施した。容量試験は、0.5ItA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0.2ItAで1.5Vまで定電流放電を実施した。

図2に充放電曲線を示す。作製したラミネートセルは電池容量として10Ahを有することを確認した。

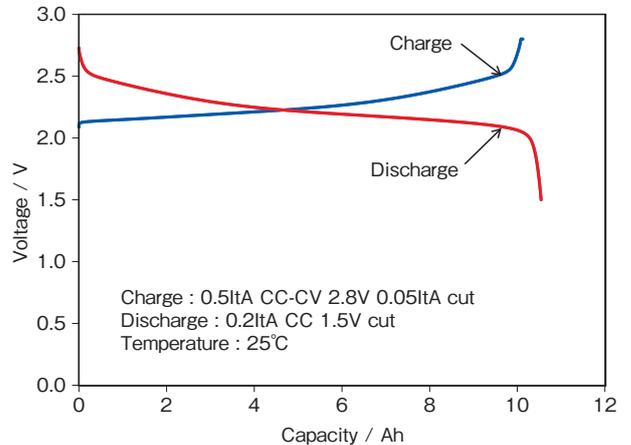


図2 10Ahラミネートセル充放電曲線
Fig.2 Charge/discharge curve of 10Ah laminate cell

3.2 充電特性

10Ahラミネートセルの充電特性を評価した。充電条件として25℃環境下において充電電流を0.2ItA～5.0ItAまでの充電レートで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った。図3に充電特性を示す。

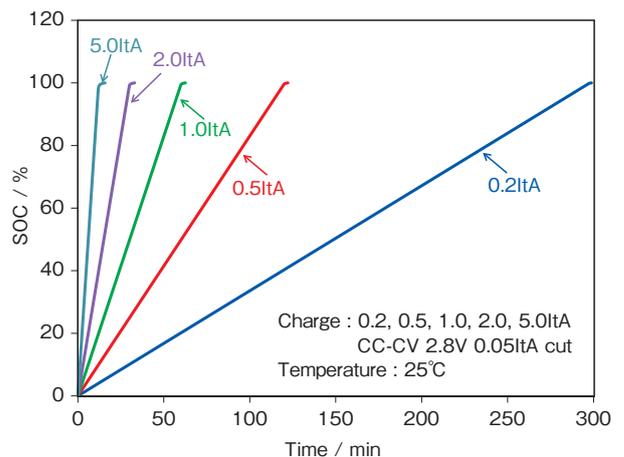


図3 10Ahラミネートセルの充電特性
Fig.3 Charge characteristics of 10Ah laminate cell

5.0ItAにおいて、約12分でSOC 95%まで到達しており、充電特性に優れたセルであることを確認できた。

3.3 放電特性

10Ahラミネートセルの放電特性を評価した。所定の充電条件にてSOC100%まで充電し、0.2ItA～5.0ItAの放電レートで1.5Vまで定電流放電を行った。図4に10Ahラミネートセルの放電曲線を示す。放電レートの上昇に伴う分極増加がほとんど見られず、放電特性に優れたセルであることが確認できた。また、0.2ItAの放電容量を100%として、放電容量比を算出した。表2に放電容量比の算出結果を示す。5.0ItA放電時において、0.2ItA容量比に対して84.5%となり、10Ahラミネートセルにおいても前報の0.1Ahラミネートセルで得られた結果と同じ傾向を示した。

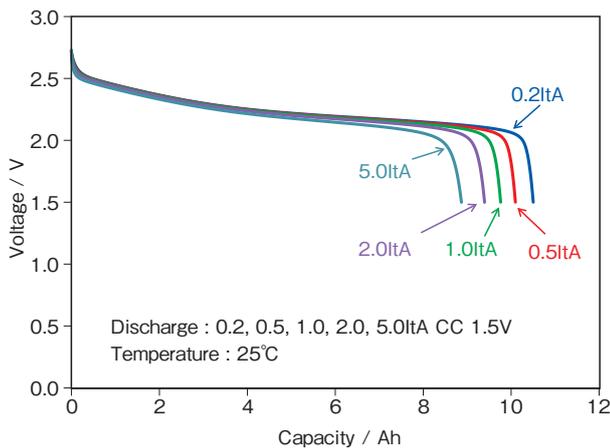


図4 10Ahラミネートセル放電曲線
Fig.4 Discharge curve of 10Ah laminate cell

表2 10Ahラミネートセル放電容量比
Table2 Discharge rate capability of 10Ah laminate cell

放電レート (ItA)	放電電容量 (Ah)	0.2ItA 放電容量比 (%)
0.2	10.50	100.0
0.5	10.10	96.2
1.0	9.76	93.0
2.0	9.40	89.5
5.0	8.87	84.5

3.4 低温放電特性

低温でのエンジン始動を想定し、SBA S0101:2014のコールドクランキング電流試験を参考に、低温放電特性の評価を実施した。なお、規格では-18℃環

境下での試験となっているが、より低温環境下での運用を考慮し、-30℃環境下での放電特性の評価を実施した。また、本試験は本来12Vの組電池での試験となるが、セルレベルの試験条件に変換して実施した。

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、セル温度を安定させた。その後、1.0、2.0、5.0、10ItAの電流値で30秒間放電し、低温放電特性の評価を行った。図5に-30℃環境下における、各放電レートの30秒間の放電特性を示す。放電レートが大きくなるに伴い、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が確認できた。

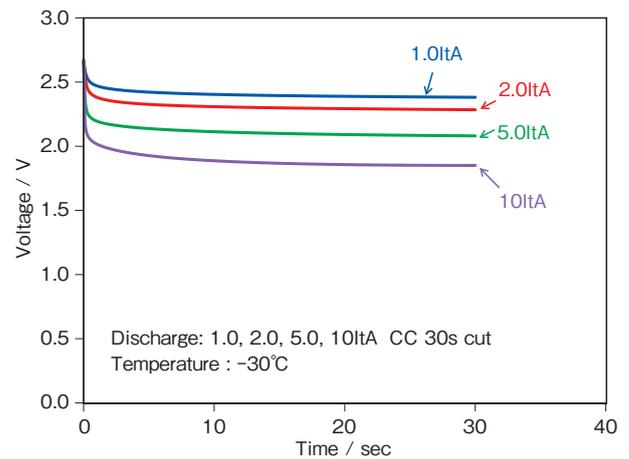


図5 -30℃環境下における放電曲線
Fig.5 Discharge rate capability of 10Ah laminate cell at -30℃

続いて、図6に各放電レートと30秒後の放電終止電圧の関係を示す。得られた4点を最小二乗法で直線近似することにより、CCA最大値を算出した³⁾。なお、SBA S0101:2014では、セルの下限電圧を7.2Vに設定されている。今回の試験では5直列で組電池を構成すると仮定し、単セルの下限電圧を7.2V/5直列=1.44Vとした。得られた近似式より、10Ahラミネートセルは-30℃環境下で、最大16.4ItAでの放電が可能であることが分かった。

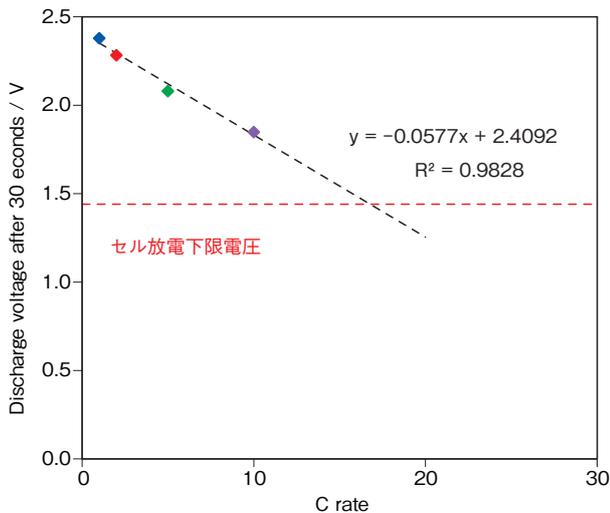


図6 各放電レートでの放電30秒後のセル電圧の関係
Fig.6 Relation between various discharge rate and cell voltage after 30 seconds

3.5 サイクル寿命特性

10Ahラミネートセルのサイクル寿命試験を実施した。

サイクル寿命試験の環境温度は、車載用途を想定し25℃と60℃とした。図7に充放電サイクル寿命特性を示す。

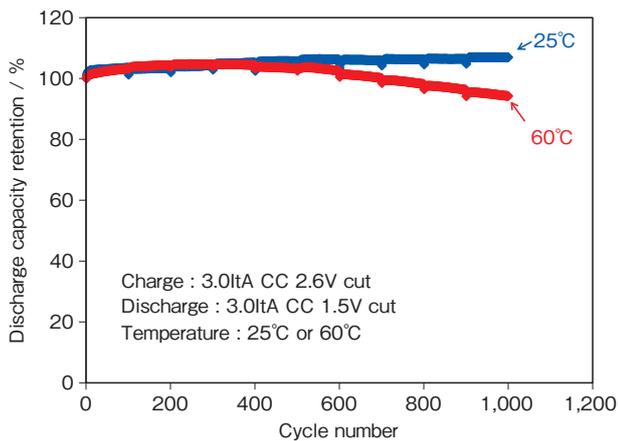


図7 充放電サイクル寿命特性 (25℃、60℃)
Fig.7 Cycle performance of 10Ah laminate cell at 25°C or 60°C

各環境温度の1サイクル目の放電容量を100%として、1,000サイクル経過時の放電容量維持率を算出した。25℃環境下では107%、60℃環境下では94.2%となった。

サイクル試験前のCCAと、各温度での1,000サイクル経過後のCCAの比較から、内部抵抗の変化の有無を確認した。

図8にサイクル試験前後のCCAの比較を示す。サイクル試験前のCCAが16.4ItAであったのに対し、25℃の1,000サイクル後も16.4ItAとなり、内部抵抗の増加はみられなかった。60℃で1,000サイクル後は14.4ItAであり、約13%の内部抵抗の増加を確認した。

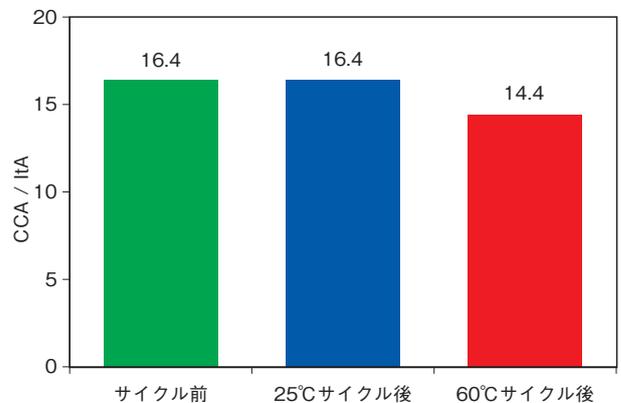


図8 サイクル試験前後のCCAの比較
Fig.8 Comparison of CCA before and after cycle test

3.6 アイドリングストップ寿命試験

前項の25℃、60℃環境下でのサイクル寿命試験に加えて、アイドリングストップに使用された際の寿命評価として、SBA S0101に規定されるアイドリングストップ寿命試験に一部準拠した評価を実施した。図9にSBA S0101に規定される試験パターンを示す。本試験は①放電： $I_D+1A \times 59s$ ⇒②放電： $300A \times 1s$ ⇒③充電14V or Max100A $\times 60s$ の3つのパターンを1サイクルとして、3,600サイクル毎に40～48時間放置した。本試験では②300A $\times 1s$ パルス放電時の電圧が7.2V以下となった時点をも寿命とする。

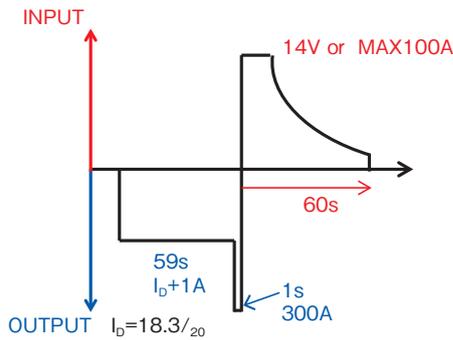


図9 アイドリングストップ寿命試験パターン
Fig.9 Profile of idling state/stop life test

10Ahラミネートセルに対して、このアイドリングストップ寿命試験を実施した。

セル単位で評価するために、実際の規格値から5直列化による上下限電圧設定とセル容量に対する電流値を試験セルに合わせて変更し試験を実施した。

図10に1秒パルス放電時のセル電圧の推移を示す。72,000サイクル経過時点においても1秒パルス放電時のセル電圧の低下はみられず、長期にわたり、優れたアイドリングストップ寿命特性を示すことが分かった。

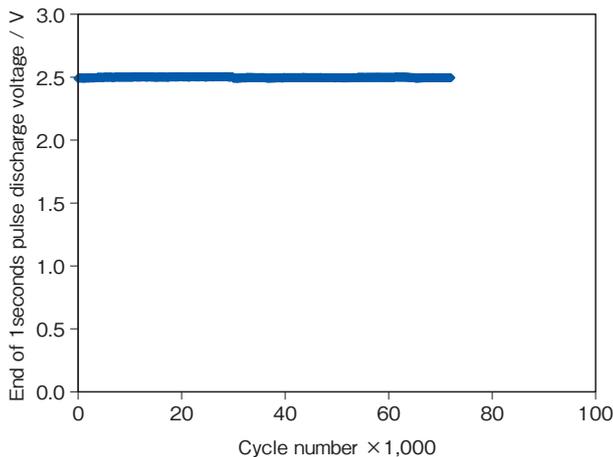


図10 1秒パルス放電時のセル電圧の推移
Fig.10 Change of 1second discharge voltage

3.7 安全性評価試験

10Ahラミネートセルの安全性評価として釘刺し試験を実施した。釘刺し試験の条件は、25℃環境下で、SOC100%に調整した試験セル中央部に、直径

5mmの釘を降下速度1mm/秒で突き刺して、セルの電圧と温度を測定した。

図11に釘刺し試験中のセル電圧、セル表面の中央部、正極タブ近辺、負極タブ近辺の温度変化を、図12に釘刺し試験前後のセル外観を示す。セルの中心部に釘を刺した直後は急激なセル電圧低下がみられ、わずかに火花と白煙が生じたが直ぐに収束した。試験セルの表面温度変化を見ると、釘刺し直後から徐々に温度が上昇し、約10分後に約90℃に到達したが、その後徐々に低下し、熱暴走を伴う急激な温度上昇は見られなかった。また、試験後のセルは破裂、発火もなく原形をとどめており、今回作製した10Ahラミネートセルは安全性に優れることが確認できた。

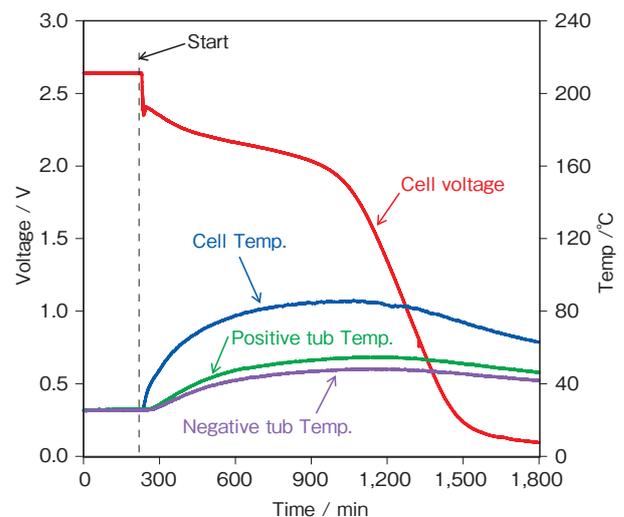


図11 釘刺し試験中のセル電圧・温度変化
Fig.11 Change of cell voltage and temperature on nail penetration test

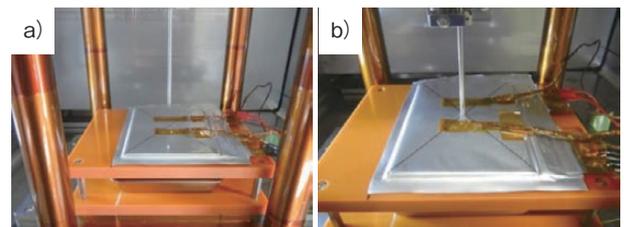


図12 釘刺試験セルの試験前後の比較
a) 試験前 b) 試験後

Fig.12 Cell appearance of before/after on nail penetration test
a) before b) after

4. 総括

作製した10Ahラミネートセルの特性評価を実施し、以下の内容を確認した。

- (1) 作製した10Ah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。また、各放電レートにおける30秒後の放電末期電圧値から最小二乗法得られた近似直線より、-30℃環境下CCAは最大16.4ItAと算出された。
- (2) 25℃および60℃環境下におけるサイクル寿命試験において、1,000サイクル経過時の放電容量維持率は、25℃環境下で107%、60℃環境下では94.2%となった。
- (3) サイクル寿命試験前後のCCAの結果から、25℃の1,000サイクル後も内部抵抗の増加はみられなかったが、60℃で1,000サイクル後は14.4ItAであり、約13%の内部抵抗の増加を確認した。
- (4) アイドリングストップ寿命試験では72,000サイクル経過時点においても、1秒パルス放電末期電圧の低下が見られず、優れたアイドリングストップ寿命を示した。
- (5) 釘刺し試験による安全性評価では、セルの表面温度が最大で約90℃まで上昇したが、破裂、発火はみられなかった。また、試験後のセルは原型をとどめており、安全性に優れていることを確認した。
- (6) 60℃での高温サイクル試験後に、セルの容量減少、ならびに内部抵抗の増加がみられた。

今後、リチウムイオン電池を用いた始動用蓄電池を実現するために、高温耐久性の向上が必要であり、引き続き検討を進める。

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』で得られたものです。

参考文献

- 1) 鈴木智統, 井上智哉他: 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, FBテクニカルニュース, No. 75, p. 15 (2019)
- 2) Min-sang Song, Yong-Min Choi, et al., Nanotechnology 2010: Bio Sensors, Instruments, Medical, Environment and Energy, vol3, 785-788 (2010)
- 3) NEDO調査研究: 委託先・(株)東芝, 自立型12V鉛代替リチウムイオン電池による自動車用省エネルギーバッテリーシステムの技術開発課題の調査, (2016)

高安全性に向けた リチウムイオン電池の限界試験調査

Marginal Tests Investigation of Lithium Ion Batteries
for Excellent Safety

小林 勇太*
Yuta Kobayashi

井上 智哉*
Tomoya Inoue

竹口 直希*
Naoki Takeguchi

今 聖子*
Kiyoko Kon

Safety improvement of lithium ion batteries with ternary cathode material (NCM) and its accurate evaluation are highly demanded for further application. In our investigation, we have developed 3 types of harsh marginal tests method for the safety evaluation. The marginal tests were conducted on our lithium ion battery cells with NCM cathode. Safety improvement by ceramic-coating separator and addition of olivine materials was also evaluated by the marginal tests. While the addition of olivine materials was proved to have certain effect on the safety on high-temperature environment, there is still room for the improvement in the safety against over-charge and nail-penetration. These results also indicate the intense necessity of harsh and multilateral marginal tests to accurate evaluation of lithium ion batteries safety.

1. はじめに

リチウムイオン電池は現代において、PCやスマートフォンなどの電源、電力貯蔵システム用電源、電気自動車用蓄電池などに広く用いられている。中でも電気自動車用蓄電池としての需要は年々高まっており、要求される性能も一段と厳しくなる傾向にある。

近年では電気自動車以外にもドローンやAGVなどの産業用途においてもリチウムイオン電池の採用が進んでいる。これらの用途ではエネルギー密度や寿命特性、広い温度範囲での動作に加えて、高安全性が強く要求されている。オリビン鉄正極材(LFP)を用いたリチウムイオン電池は高安全性を有することが知られているが、エネルギー密度や温度特性などを高レベルで両立させることが難しい。一方で三元系正極材は電池性能のバランスが良いという特徴を有するが、熱暴走時の安全性に大きな課題がある。特に高安全性・高信頼性が求められる用途においては、大きな懸念点となっている。

そこで我々は三元系正極材であるリチウム・ニッ

ケル・コバルト・マンガン酸化物正極(以下、NCM正極)を用いて、高エネルギー密度、優れた温度特性を有し、LFP並みの安全性を有するリチウムイオン電池の開発に取り組んでいる。NCM正極を用いたリチウムイオン電池の課題である安全性の確保に向けてセラミックコートセパレータの採用や正極への他活物質の混合といったアプローチを試みている。

上記のアプローチはリチウムイオン電池の高安全性において一定の効果を有することは知られているが、実用化に耐えうるレベルの安全性が達成できるかという点に関しては調査が必要である。また、リチウムイオン電池が熱暴走に至る要因としては短絡や過充電、高温などがあり、高安全性へのアプローチは多角的に評価されることが望ましい。本報ではリチウムイオン電池の高安全性に向けてNCM正極、セラミックコートセパレータ、及びオリビン化合物混合NCM正極を検討項目とし、3種類の限界試験を行い、効果と課題を抽出したので、その結果を報告する。

* 研究開発本部 LM開発部

2. 熱暴走メカニズムとその対策

一般的なりチウムイオン電池が熱暴走し発火に至るまでのメカニズムを図1に示す¹⁾。短絡や過充電などによって温度上昇が発生すると電解液と負極の反応、次いでセパレータのシャットダウン・メルトダウンが連鎖的に発生すると考えられる。ここで正極がLFPのように安定な結晶構造を有する活物質である場合は反応が進行しにくく発火・爆発に至る可能性が低い。しかし、NCM材料のように充電状態で熱的に不安定な正極活物質を用いた場合は、正極の熱分解及びそれに続くAl正極箔の溶融が発生し発火・爆発に至りやすい。したがって、十分な安全性を確保するためには上記のようなメカニズムに沿った対策が必要となる。

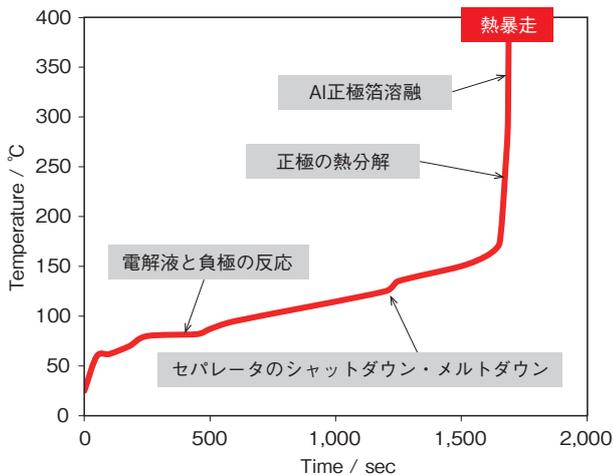


図1 一般的なりチウムイオン電池熱暴走メカニズム
Fig.1 Mechanism of thermal runaway of usual lithium ion batteries

また、リチウムイオン電池における熱暴走の有無はセルの容量や構造などほかにも多くの要素が関係している。そのため、セルの安全性、及び、その評価手法の妥当性は実際にセルを作製して試験を行い確認する必要がある。そこで、今回の検討では、まず初めにNCM正極、LFP正極それぞれを用いて作製したセルを使用して限界試験を行い、その評価手法としての妥当性を検証した。

3. セル仕様及び初期特性

3.1 セル仕様

本報の検討で用いた5Ah級のラミネートセルの2水準の仕様を表1に、外観を図2に示す。正極にはNCM正極、LFP正極をそれぞれ採用した。両水準において負極は人造黒鉛、セパレータはポリオレフィン系微多孔膜、電解液は六フッ化リン酸リチウムを溶解したエチレンカーボネート系混合溶媒を使用している。

表1 5Ah級ラミネートセルの仕様
Table1 Specifications of 5Ah laminate-type lithium ion batteries

	NCM	LFP
Anode	Graphite	
Rated capacity (Ah)	4.7	5.1
Nominal voltage (V)	3.7	3.2
Mass (g)	<152	<161
Cell size (mm) (exclude lead tabs)	W194 × D163 × H3.1	



図2 5Ah級ラミネートセルの外観
Fig.2 Appearance of 5Ah laminate-type lithium ion battery

3.2 セル初期特性の確認

前項の仕様に沿ったセルを試作し、充放電試験による初期特性の確認を行った。試験条件として、NCM-Graphiteセルは25℃の環境下で0.5C、上限電圧4.2V、カットオフ電流0.05Cの定電流定電圧充電

を行い、0.2C、下限電圧2.7Vの定電流放電を行った。またLFP-Graphiteセルは上限電圧3.6V、下限電圧2.0Vとした以外は同様の条件で充放電試験を行った。

図3に充放電曲線を示す。両水準とも設計容量である約5Ahの充放電容量を有することが確認された。

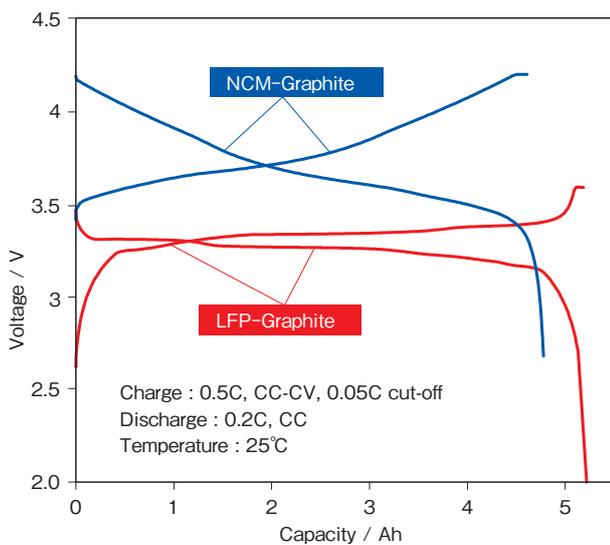


図3 セルの初期充放電特性
Fig.3 Initial Charge-discharge behaviors of cells

4. 限界試験による調査

4.1 限界試験調査の方法

前項で作製したセルについて、「未貫通釘刺し試験」「過充電限界試験」「加熱限界試験」の3種類の限界試験によって調査を行った。各試験ともに1水準あたり3セルの試験を行った。

(1) 未貫通釘刺し試験

上限電圧4.2V、SOC100%に調整した試験セル中央部にステンレス製、直径2.5mmの釘を降下速度1mm/秒で、セル表面から約3mmの深さまで突き刺して微小短絡状態を維持し、セル温度が室温に戻るまで釘を突き刺した状態で静置した。

(2) 過充電限界試験

SOC0%に調整した試験セルを1Cの電流で定格容量の250%に達するまで上限電圧無制限で充電を行った。

(3) 加熱限界試験

上限電圧4.2V、SOC100%に調整した試験セルを10℃/分で200℃の温度まで上昇させ、3時間保持をした。

4.2 NCM正極とLFP正極の比較

NCM-GraphiteセルとLFP-Graphiteセルのそれぞれについて前項の3種類の限界試験調査を行った。その結果を集約したものを表2に示す。

表2 NCM-Graphiteセル・LFP-Graphiteセルの限界試験調査結果
Table2 Results of marginal test investigation of NCM-Graphite and LFP-Graphite cells

	NCM-graphite	LFP-graphite
Nail-penetration test	Fire (1 / 3), Smoke (2 / 3)	None (3 / 3)
Over-charging test	Fire (3 / 3)	Smoke (3 / 3)
Heating test	Fire (2 / 3) None (1 / 3)	Smoke (2 / 3), None (1 / 3)

LFP-Graphiteセルは過充電限界試験、加熱限界試験では発煙が見られたのみで、未貫通釘刺し試験においては発煙も確認されなかった。その一方でNCM-Graphiteセルでは全ての試験において発火に至るセルが確認された。各試験でのセル電圧・温度の推移を図4に示す。

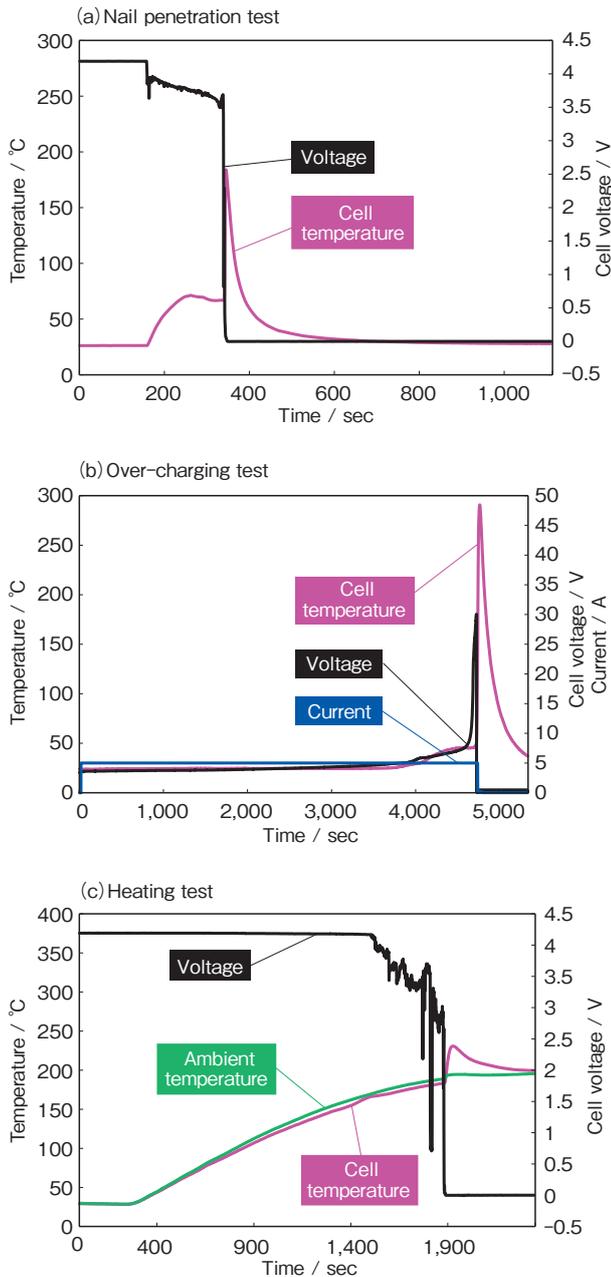


図4 NCM-Graphiteセルの各種限界試験調査におけるセル電圧・温度推移
Fig.4 Cell voltage and temperature changes in the marginal tests of NCM-Graphite cells

この結果は、正極以外が同じ設計のセルであっても正極活物質にNCMを用いたセルでは危険性が大幅に上昇することを示すものである。

4.3 セパレータ見直しによる効果の検証

前述のとおり、正極活物質にNCMを使用した場合はセパレータのメルトダウン後に正極の熱分解が

起こりやすいため、高い確率で熱暴走に至ると考えられる。NCMの熱分解前のセパレータのメルトダウンを防ぐために、セパレータの見直しを行った。具体的には、ポリオレフィン系微多孔膜の上にセラミックコートをしたセパレータ（以下、コートセパレータ）を採用することでメルトダウンを防ぎ、熱暴走に至る前に反応を抑制することを目的とした。セパレータ以外の仕様は表1と同様とした。

一般的なポリオレフィン系微多孔膜セパレータ（以下、未コートセパレータ）、コートセパレータを使用したセルのそれぞれにおいて各種限界試験調査を行った。各種限界試験調査におけるセル電圧・温度推移の結果を図4と表3に示す。

表3 コートセパレータを用いたNCM-Graphiteセルの各種限界試験結果
Table3 Marginal test results of the NCM-Graphite cells with ceramic coat separator

	without ceramic coat	with ceramic coat
Nail-penetration test	Fire (1 / 3), Smoke (2 / 3)	Smoke (3 / 3)
Over-charging test	Fire (3 / 3)	Fire (3 / 3)
Heating test	Fire (2 / 3) None (1 / 3)	Fire (3 / 3)

未貫通釘刺し試験では未コートセパレータを用いたセルが3セル中1セルで発火が確認されているのに対して、コートセパレータを用いたセルでは3セルとも発煙のみという結果が得られた。

未コートセパレータを用いた場合に発火したセルと発火しなかったセルがあったのは、セルの個体差などによって釘と電極およびセパレータとの接触状態がわずかに異なり、結果として短絡状態に差異が発生したからであると考えられる。例えば、釘刺し深さが異なるだけでも微小短絡状態の違いにより釘刺し試験の結果に影響するという結果も報告されている²⁾。今後の開発では、このような試験条件の影響について掘り下げていくとともに、強制内部短絡試験など他の手法とも合わせた検討を進めていく必要がある。

過充電限界試験及び加熱限界試験ではコートセパレータを用いた場合でも同様に発火が確認された。

過充電限界試験にて発火したセルを解体し内部の残存物を確認したところ、図5のように正極が燃焼しほぼ焼失していた様子が見て取れた。



図5 過充電限界試験後のコートセパレータNCM-Graphiteセル内部
Fig.5 Cell inside of NCM-Graphite cell with ceramic coat separator after over-charging test

この結果から、主に正極において熱暴走による激しい反応が発生していると考えられるため、セパレータだけでなく正極活物質に対する安全性向上のアプローチが必要であることが示唆された。

4.4 オリビン化合物混合による効果

次にNCM正極にオリビン系化合物を20重量%混合し熱的安定性を向上させたオリビン系化合物混合NCM正極 (Olivine-material-mixed NCM、以下、OmNCM) を用いて、セルを作成した。正極以外のセル仕様は表1と同様とした。

OmNCM正極を用いたセルの各種限界試験調査の結果を表4に示す。

表4 OmNCM正極を用いたセルの各種限界試験調査結果
Table4 Marginal test results of the cells with Om-NCM cathode and NCM cathode

	NCM-graphite	OmNCM-graphite
Nail-penetration test	Fire (1 / 3) , Smoke (2 / 3)	Fire (1 / 3) , Smoke (2 / 3)
Over-charging test	Fire (3 / 3)	Fire (3 / 3)
Heating test	Fire (2 / 3) None (1 / 3)	Smoking (1 / 3) , None (1 / 3)

未貫通釘刺し試験においてOmNCM正極を用いたセルはNCM単体の正極を用いたセルと同様に1セルにて発火が見られた。この結果から、短絡時の安全性に関してはオリビン化合物を正極に混合して熱安定性を向上させるのみならず、他の高安全性へのアプローチも合わせて行うことが必要であると考えられる。

過充電限界試験においてはOmNCM正極を用いたセルにおいても3セル全てで発火が確認された。過充電限界試験時のOmNCM正極を用いたセルのセル電圧・温度特性を図6に示す。

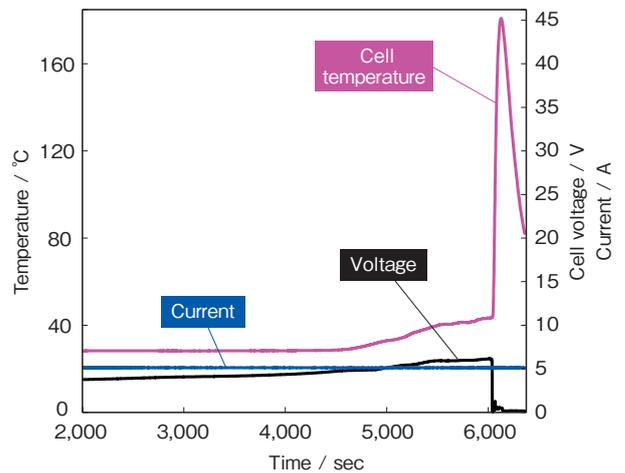


図6 OmNCM正極を用いたセルの過充電試験におけるセル電圧・温度推移
Fig.6 Cell voltage and temperature changes in the over-charging test of OmNCM-graphite cell

過充電状態ではNCMからリチウムイオンが脱離する際に結晶構造の崩壊による酸素放出が起きて熱暴走しやすいことが一般に知られている³⁾。つまり、NCMにオリビン系化合物を混合した状態でも過充電による酸素放出はオリビン系化合物を混合しない場合と同様に発生したために発火が生じたと考えられる。そのため、過充電に対する安全性を向上させるためには更なる改善が必要である。

加熱限界試験におけるNCM単体の正極とOmNCM正極を用いたセルの比較を図7に示す。NCM単体の正極を用いたセルが180℃付近まで昇温した時点で発火による温度ピークが見られるのに

対して、OmNCM正極を用いたセルは200℃まで昇温し温度を保持しても発火・発煙などの現象は確認されなかった。このことから、NCM正極に熱的に安定な他の活物質を混合することによって、高温環境下における熱安定性を向上することが示唆された。

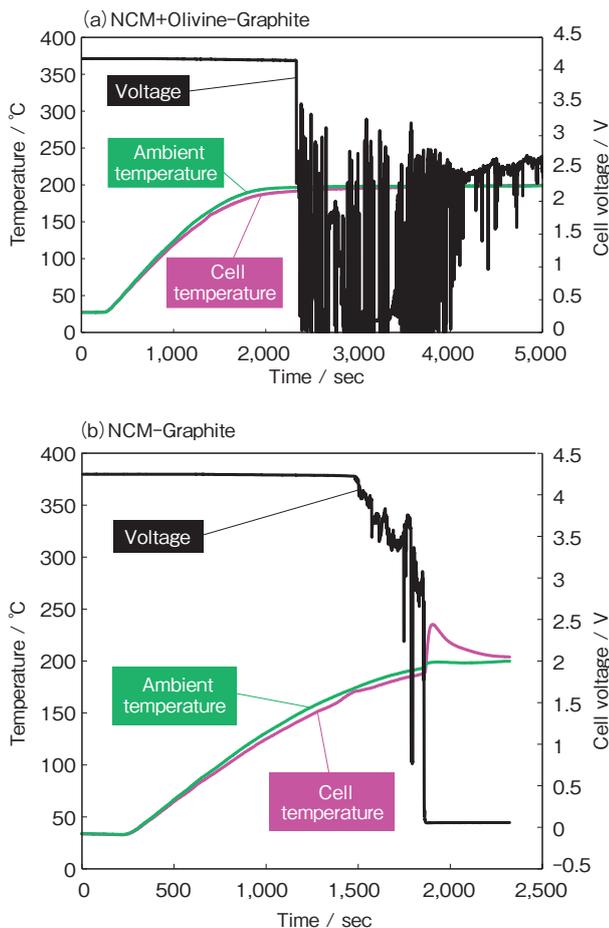


図7 OmNCM正極及びNCM正極を用いたセルの加熱限界試験におけるセル電圧・温度推移
Fig.7 Cell voltage and temperature changes in the heating tests of OmNCM-Graphite cell and NCM-Graphite cell

5. まとめ

本報ではリチウムイオン電池の高安全性に向けて3種類の限界試験を行い、NCM正極の使用、コートセパレータの使用、及びNCM正極へのオリビン化合物の混合による効果を検証した。今回の検討では、コートセパレータ単体では極度の過充電や加熱における安全性への効果は確認されなかった。また、コートセパレータは内部短絡に対する効果を期待したが、釘刺し試験において、期待する効果を検証することは難しく、強制内部短絡試験等の他の方法での調査が必要である。一方で、オリビン系化合物混合NCM正極を用いたセルは熱的安定性に一定の効果をもつことが確認された。ただし過充電や短絡への耐性という点では依然として安全性向上の余地があるため、更なる改善を行っていく予定である。

リチウムイオン電池が発火に至る要因は短絡・過充電・温度上昇と様々であり、更に本報の結果からそれに対するアプローチの効果も一様でないことが示された。そのため、複数の観点からリチウムイオン電池の高安全性に向けた取り組みを行うとともに、その効果を適切な試験方法・条件によって多角的に評価することが重要である。

参考文献

- 1) 向井孝志, 境哲男, 柳田昌宏, リチウムイオン電池の熱暴走メカニズムと高安全性技術, 表面技術, Vol.70, No.6, 301 (2019)
- 2) 荒川正泰, 市村雅弘, 磯部武文, 市販リチウムイオン電池の釘刺し試験方法に関する考察, NTTファシリティーズ総研レポート, No.21, 8 (2010)
- 3) D. Ren, X. Feng, L. Lu, M. Ouyang, S. Zheng, J. Li, X. He, J.Power Sources, 364, 328 (2017)

Finite Element Simulation of Deformation of Battery Grid Plates

Attila Kossa^{*1,3} László Urbán^{*1} Kornél Szelinger^{*1} Attila Pálfalvi^{*1}
 Gábor Varga^{*1,4} Jun Furukawa^{*2} Keizo Yamada^{*2}
 Atsushi Sato^{*2} Toru Mangahara^{*2}

1. Introduction

One of the common goals of manufacturers in the battery industry is to design and produce batteries with extended lifetime without failures. The chemical and physical processes behind the regular operation of lead-acid batteries obviously imply the lifetime cannot be unlimited. There are several different failure modes in lead-acid batteries. Among these the undesired deformation of the positive plates also reduces the lifetime of the batteries. Severe deformation of the positive plates may cause contacts between the parts of the battery and the corrosion of the lead material together with the deformation can result separation of the positive active material (PAM) from the grid^{1),2)}. These phenomena are illustrated in Fig.1.

Another undesired deformation mode is the out-of-plane bending of the positive plates. During operation the plates are deforming, but the container cell constrains their motion which can cause this type of deformation. Fig.2 illustrates the out-of-plane deformation (bending) for one cell.



Fig.1 Deformation of the positive plate

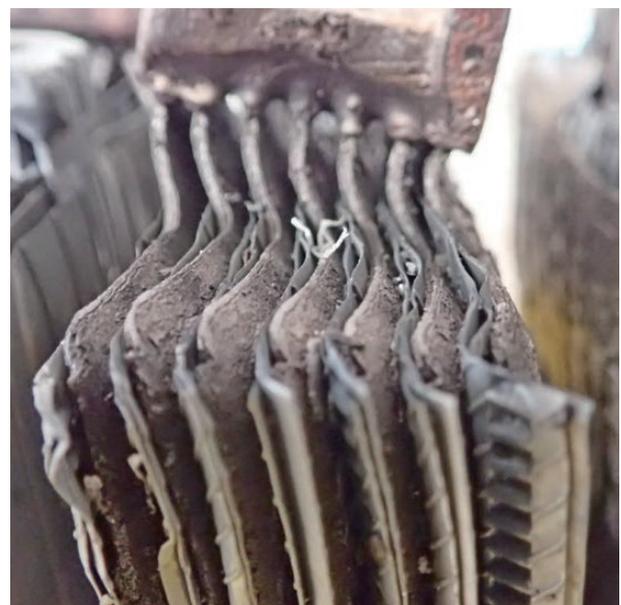


Fig.2 Out-of-plane deformation of positive plates

*1 Furukawa Electric Institute of Technology Ltd., Budapest, Hungary
 *2 The Furukawa Battery Co., Ltd., Yokohama City, Japan
 *3 Budapest University of Technology and Economics, Faculty of Mechanical Engineering, Department of Applied Mechanics
 *4 Budapest University of Technology and Economics, Faculty of Natural Sciences, Department of Physic

Extending the lifetime of lead-acid batteries requires the complete understanding of the electrical, chemical and physical processes during operation. Once we can describe accurately every mechanism and processes, we can use numerical simulations during the design process in order to design and create more durable batteries. Most of the simulations in the literature are dealing with the simulation of the electrical current distribution in the plates. The number of scientific papers presenting simulations for the deformation of the plates is extremely limited. The authors of the paper have not found any paper in the literature, where numerical simulations are presented for the deformation of the plates.

This contribution presents novel finite element simulation results for the deformation of positive plates. The primary goal of the numerical simulations is to build an accurate finite element modelling technique for the analysis of the deformation of positive plates (grids) used in lead-acid batteries. Our goal is to use the numerical simulation results together with the classical design tools in order to design more durable batteries.

2. Mechanical tests

The material of the positive plates (grids) is a lead alloy, which shows significant viscoplastic behavior, especially at elevated temperature^{3), 4)}. But the viscoplastic characteristic is also dominant in room temperature as well. A typical strain-stress response is depicted in Fig.3 for a uniaxial tensile test involving tensile loadings and relaxation phases. One can conclude the dominant relaxations after each cycle.

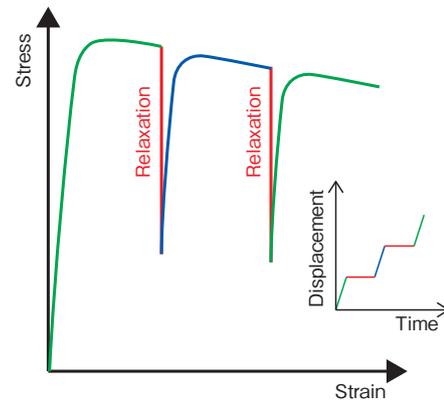


Fig.3 Typical strain-stress response in uniaxial loading test

The finite element simulations of the deformation of grids require the accurate representation of the material behavior in the finite element models, therefore, a material model representing accurately the viscoplastic behavior of the material is needed.

Another important feature of the material behavior is its temperature-dependent nature. The mechanical characteristics of the lead alloy used for grids is temperature-dependent. Since the temperature during the operation of batteries are changing it is important to include the temperature-dependency in the material modelling. Uniaxial tensile tests were performed to reveal the temperature-dependent property of the material behavior. Fig.4 illustrates the effect of the increasing temperature on the stress values.

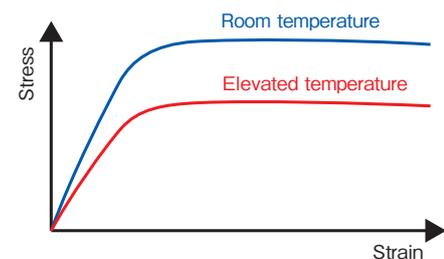


Fig.4 Illustration of the effect of temperature on the material behavior

The grids are cut out from a rolled lead sheet, which shows anisotropic mechanical behavior due to the rolling process. The anisotropic plastic behavior of the lead material was also analyzed. Tensile test specimens with different orientation were cut out from the lead sheet as illustrated in Fig.5.

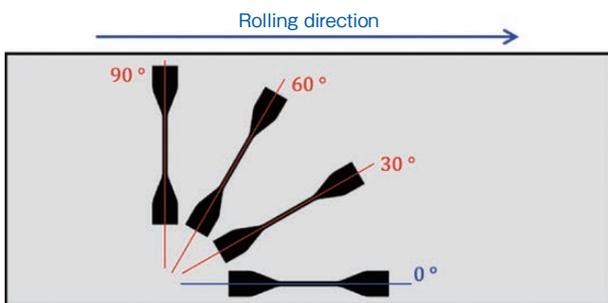


Fig.5 Uniaxial tensile test specimens with different orientation

The yield stress corresponding to the end of the first relaxation phase depicted in Fig.1 was measured and the orientation-dependent yield stresses were identified for room temperature (blue data) and for elevated temperature (red data) as they are shown in Fig.6.

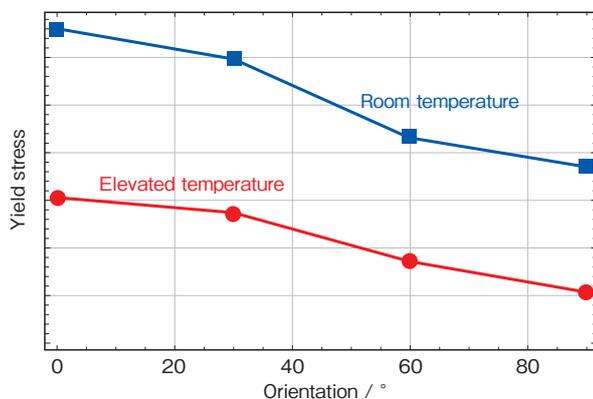


Fig.6 Illustration of the plastic anisotropy

3. Constitutive modelling with anisotropic plastic model

The uniaxial tensile mechanical tests revealed the plastic anisotropic behavior of the lead plates. Modelling the anisotropic behavior in the finite element simulations leads to more accurate results compared to the case, when the anisotropy is completely neglected and isotropic material model is used. The number of plastic anisotropic models in the literature is very limited due to their complex description. Including anisotropy in the material model involves more material parameters which makes the parameter fitting process more difficult.

The most widely-used plastic anisotropic model utilizes the so-called Hill's yield criterion⁵⁾. This model is implemented in almost all commercial finite element solvers. In Comsol multiphysics, the model is denoted as "Hill Orthotropic Plasticity" model as they present a version, which is formulated for orthotropic case⁶⁾.

The main difference between the classical isotropic plasticity model and the anisotropic one is briefly summarized below.

First, the isotropic Mises plasticity model is introduced. The Mises yield criterion is given by the relation

$$F = \sigma_{eq} - \sigma_Y \leq 0,$$

where σ_{eq} denotes the equivalent stress, whereas σ_Y is the yield stress of the material. The equivalent stress is related to the norm of the deviatoric stress \mathbf{s} tensor as

$$\sigma_{eq} = (3/2)^{1/2} \cdot \|\mathbf{s}\|.$$

The deviatoric part of the total stress is defined by $\mathbf{s} = \text{dev}\boldsymbol{\sigma} = \boldsymbol{\sigma} - \frac{1}{3}(\text{tr}\boldsymbol{\sigma})\mathbf{I}$.

Thus, the equivalent stress can be expressed with the help of the component of the stress

matrix as

$$\sigma_{eq} = \left(\frac{1}{2}(\sigma_y - \sigma_z)^2 + \frac{1}{2}(\sigma_z - \sigma_x)^2 + \frac{1}{2}(\sigma_x - \sigma_y)^2 + 3\tau_{yz}^2 + 3\tau_{xz}^2 + 3\tau_{xy}^2 \right)^{1/2}$$

In this model we use only one material parameter (namely the yield stress) in order to formulate the yield criterion.

In contrast, the Hill's model involves 6 different yield stresses corresponding to the six main deformation modes illustrated in Fig.7. $\bar{\sigma}_x, \bar{\sigma}_y, \bar{\sigma}_z, \bar{\tau}_{xy}, \bar{\tau}_{xz}, \bar{\tau}_{yz}$ denote the yield stresses.

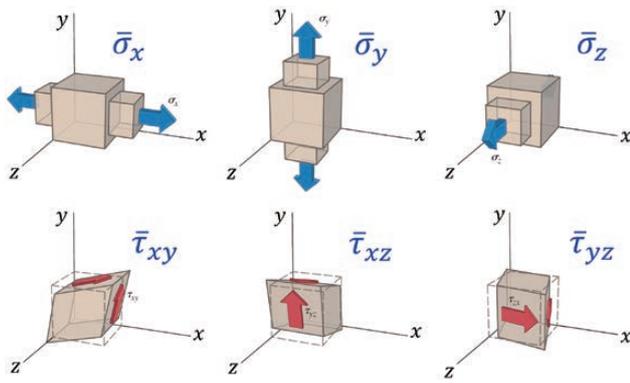


Fig.7 Yield stresses along main deformation modes

With the yield stresses above we can define the following dimensionless parameters:

$$F = \frac{\sigma_Y^2}{2} \left(\frac{1}{\bar{\sigma}_y^2} + \frac{1}{\bar{\sigma}_z^2} - \frac{1}{\bar{\sigma}_x^2} \right),$$

$$G = \frac{\sigma_Y^2}{2} \left(\frac{1}{\bar{\sigma}_z^2} + \frac{1}{\bar{\sigma}_x^2} - \frac{1}{\bar{\sigma}_y^2} \right),$$

$$H = \frac{\sigma_Y^2}{2} \left(\frac{1}{\bar{\sigma}_x^2} + \frac{1}{\bar{\sigma}_y^2} - \frac{1}{\bar{\sigma}_z^2} \right),$$

$$L = \frac{1}{2} \frac{\sigma_Y^2}{\bar{\tau}_{yz}^2}, M = \frac{1}{2} \frac{\sigma_Y^2}{\bar{\tau}_{xz}^2}, N = \frac{1}{2} \frac{\sigma_Y^2}{\bar{\tau}_{xy}^2}$$

It is noted here that the reference yield stress σ_Y can be arbitrary, thus it is not an independent material parameter in the model. For simplicity it is convenient to use $\bar{\sigma}_x$ as the reference yield stress σ_Y . The parameters F, G, H, L, M, N are

used to modify the equivalent stress definition to the following form:

$$\sigma_{eq} = \left(F(\sigma_y - \sigma_z)^2 + G(\sigma_z - \sigma_x)^2 + H(\sigma_x - \sigma_y)^2 + 2L\tau_{yz}^2 + 2M\tau_{xz}^2 + 2N\tau_{xy}^2 \right)^{1/2}$$

The model above can be applied to rolled sheets, where the principal directions of the anisotropy directions coincide with the principal directions of the sheet as illustrated in Fig.8.

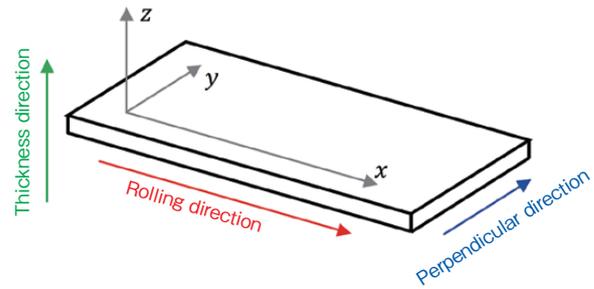


Fig.8 Principal directions for the rolled sheet

However, it is important to emphasize that measurements of some of the yield stresses are difficult as it is listed in the following Table. However, those components can be approximated with the help of the other components. Furthermore, the important yield stress components for the simulations are those which correspond to the xy plane. These yield stresses can be measured.

Table List of yield stresses

$\bar{\sigma}_x$	It is possible to measure	✓
$\bar{\sigma}_y$	It is possible to measure	✓
$\bar{\sigma}_z$	Difficult to measure	✗
$\bar{\tau}_{xy}$	It is possible to measure	✓
$\bar{\tau}_{xz}$	Difficult to measure	✗
$\bar{\tau}_{yz}$	Difficult to measure	✗

The yield stress σ_x corresponding to a particular X direction in the xy plane can be expressed as

$$\sigma_x = 1/\left(-\frac{\cos 2\varphi \cdot \sin^2 \varphi}{\bar{\sigma}_y^2} + \cos^2 \varphi \left(\frac{\cos 2\varphi}{\bar{\sigma}_x^2} + \left(\frac{1}{\bar{\tau}_{xy}^2} + \frac{1}{\bar{\sigma}_y^2}\right) \sin^2 \varphi\right)\right)^{1/2}$$

where the approximation $\bar{\sigma}_z = \bar{\sigma}_y$ is utilized.

The meaning of the stress components in the rotated coordinate system is illustrated in Fig.9.

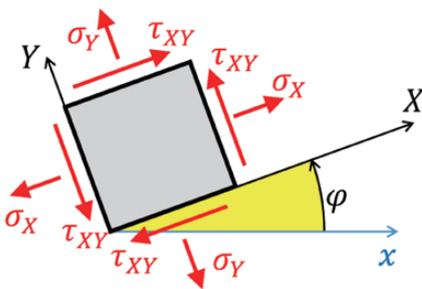


Fig.9 Illustration of the coordinate system XY

The yield stress along direction ϕ is assumed to be between $\bar{\sigma}_x$ (rolling direction) and $\bar{\sigma}_y$ (perpendicular direction). Consequently, $\bar{\tau}_{xy}$ can be written as

$$\bar{\tau}_{xy} = \frac{1}{\sqrt{3}} [(1 - \alpha) \cdot \bar{\sigma}_x + \alpha \cdot \bar{\sigma}_y],$$

where the dimensionless parameter α is used to express the linear interpolation. Thus the yield stress along direction ϕ is a function of parameter α , which is restricted to be between 0 and 1.

4. Fitting of Material Parameters

The main difficulty in the fitting of the material parameters associated with the plastic anisotropic model is the proper identification of the variation of yield stress in the primary plane of the sheet. The yield stress measurements along several directions can be used to identify the required yield stresses.

The fitted material model is illustrated in Fig.10, where dots represent the measurement

data, whereas the solid curves show the model response. The values with blue corresponds to room temperature, whereas the values with red correspond to the elevated temperature.

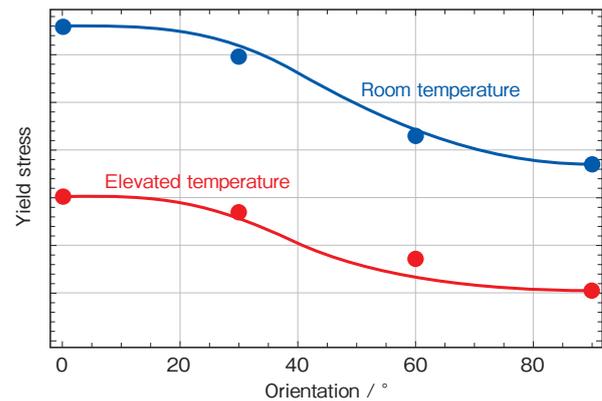


Fig.10 Comparison of the fitted model (solid curves) and the measurements (dots)

5. Finite Element Simulations

Multiple finite element simulations were performed in order to analyze different aspects of the grids. One of the key questions is how do the grids deform as they are subjected to geometry change due to the design. Another analysis is the effect of plastic anisotropy on the overall behavior of the positive grid plates. Different criteria are proposed to evaluate the results. Both the stress and strain values are analyzed, especially at the interface of the grid material and the positive active material. Furthermore, the overall deformations of the grid are also measured based on the numerical simulations.

The complete description (element type, element size, solver settings, contact formulation, boundary conditions, loadings, etc.) of the FE model is not provided here due to the limit of the length of the manuscript. But two simulation results are shown in the followings.

Fig.11 shows the overall deformation of one

single positive grid sitting in a container. The colors represent the vertical displacement of the material points. One can observe the similarity in the nature of the deformations of the measured configuration (see Fig.1) and the FE results.

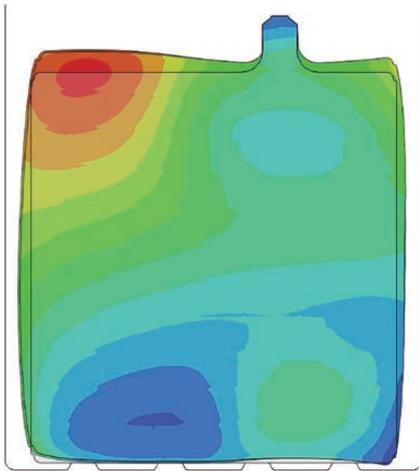


Fig.11 Illustration of the deformation of a plate, where the colors represent the vertical displacement

The second example (see Fig.12) demonstrates the out-of-plane deformation of the grid plates for a particular loading case (not discussed here). The out-of-plane bending mode of the grids can be simulated in the FE environment.

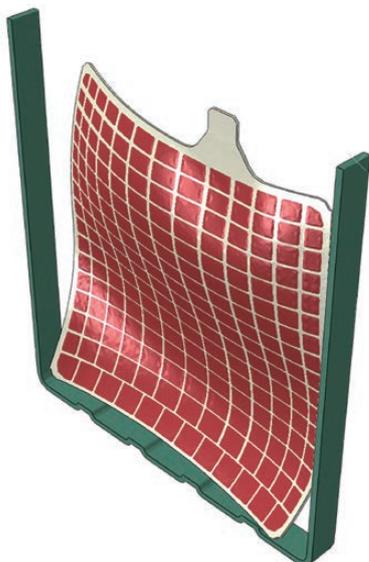


Fig.12 Out-of-plane deformation of one single positive grid

6. Advanced Material Modelling

It is noted here the viscoplastic behavior of the lead material was eliminated in the material modelling as the real deformation process in the battery is relatively slow, therefore the steady-state response can be used to approximate the material characteristics. However, it is important to emphasize there exist more advanced viscoplastic material model, which can be used together with the Hill's anisotropic plastic potential. A good candidate is the so-called two-layer viscoplastic (TLVP) model, which is a built-in material model in the commercial finite element software ABAQUS⁷. The model consists of a Maxwell-type nonlinear viscoelastic branch connected with an elastic-plastic part in parallel manner. The 1D representation of the TLVP model is depicted in Fig.13.

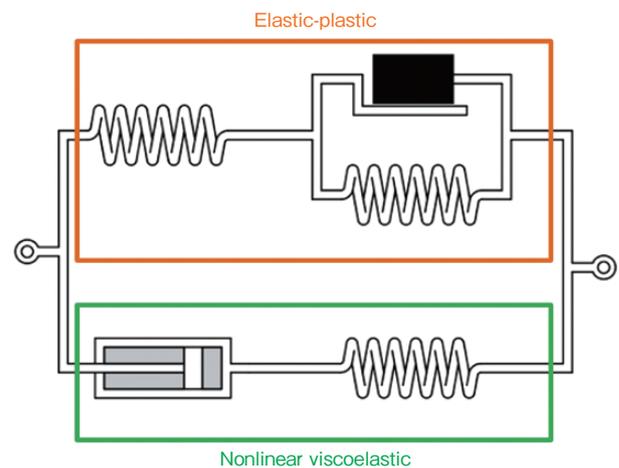


Fig.13 Schematics of the TLVP model

For illustration purposes, Fig.14 shows a comparison between the model prediction and the experimental data for a uniaxial tensile test. Blue dots indicate the experimental data, whereas red curve shows the model prediction. One can conclude the superior performance of this advanced model. The main drawback of using

this model in the finite element simulations is the presence of more material parameters, which have to be fitted at several temperature values.

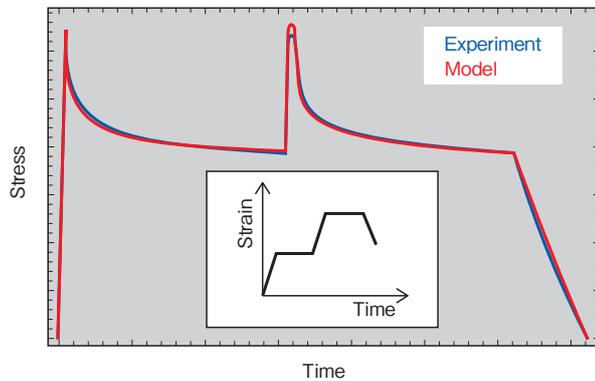


Fig.14 Comparison of the experimental data and model prediction for a uniaxial tensile test using the TLVP model

References

- 1) J. Garche, E. Karden, P.T. Moseley and D.A.J. Rand (Eds.). Lead-Acid Batteries for Future Automobiles. Elsevier. 2017
- 2) M. Otsuka. Corrosion and growth of positive grids in lead-acid battery. Furukawa Battery Technical News 59, 1-7. 2003.
- 3) S. Guruswamy. Engineering properties and application of lead alloys. Marcel Dekker Inc. 2000
- 4) H. Warlimont, W. Marienssen (Eds.). Springer Handbook of Materials Data. Springer. 2018
- 5) E.A. de Souza Neto, D. Perić, D.R.J. Owen. Computational Methods for Plasticity: Theory and Applications. Wiley. 2008
- 6) COMSOL Multiphysics. COMSOL AB, Stockholm, Sweden. www.comsol.com
- 7) Dassault Systemes, ABAQUS 2019 Documentation. <https://www.3ds.com/products-services/simulia/products/abaqus/>

7. Conclusions

This paper presented a brief overview of the possibility of using finite element simulations in the analysis of the deformation of positive grid plates used in lead-acid batteries. Advanced material models with advanced finite element simulation techniques were combined in order to get more realistic results. The simulations have proven that finite element simulations can be an excellent tool in the design process of new grids. However, it should be emphasized that finite element simulations cannot be used to replace real measurements on batteries as the FE simulations usually are focusing on particular aspect of the real phenomena involving chemical, electrical and mechanical processes.

Li₇La₃Zr₂O₁₂/Li金属界面における 電解液中間層への リチウムボロハイドライドの添加効果

The Effect of LiBH₄ Additive to a Liquid Electrolyte Interlayer
at Li₇La₃Zr₂O₁₂/Li Interface

竹本 嵩清^{*1, 2}
Koshin Takemoto

若杉 淳吾^{*1}
Jungo Wakasugi

久保田 昌明^{*1}
Masaaki Kubota

阿部 英俊^{*1}
Hidetoshi Abe

金村 聖志^{*1, 2}
Kiyoshi Kanamura

The combination of Li₇La₃Zr₂O₁₂ (LLZ) and Li anode encounters a very serious problem, which is a huge interfacial resistance between LLZ and Li anode, leading to poor battery performance. Firstly, in this study, we have studied the effect of LiBH₄ additive to a liquid electrolyte on Li metal plating/stripping performance. Secondly, we have evaluated electrochemical performance with Li/LLZ/Li symmetric cell using the liquid electrolyte interlayer containing LiBH₄ at LLZ/Li interface. The additive of LiBH₄ provides an improved coulombic efficiency of Li stripping/plating and an excellent reductive stability against Li metal. Moreover, the liquid electrolyte interlayer with LiBH₄ provides a very stable interface for high current density usage and a long-term cycle. Our findings suggest that the interfacial conditions on LLZ/Li anode could be effectively improved.

1. はじめに

化石エネルギー（石油、石炭及び天然ガスなど）は現在の速度で使用を続けると2060年には枯渇すると予想されている。また地球温暖化の原因となる温室効果ガスである二酸化炭素を生成するため、世界中でその排出量を削減することが強く要求されている。近年、エネルギー不足や環境汚染問題を改善するために、地熱発電、水力発電、風力発電、バイオマスなどの再生可能エネルギーや電気を動力源としたモビリティなどが積極的に導入されている。同時にそれらに用いられる高効率かつ高性能なエネルギー貯蔵（蓄電池）の研究開発が活発化している。リチウムイオン電池は既に多くのデバイスに普及しており、注目されている電池の1つである。2019年度に旭化成（株）名誉フェローの吉野彰氏が、リチウムイオン電池の開発でノーベル化学賞を受賞され日本でも一躍注目を浴びた。しかしながら、エネ

ギー密度、コスト、安全性など、更なる電池性能の向上が必要とされている中、リチウムイオン電池の性能は頭打ちになりつつある。そのため、ポストリチウムイオン電池（次世代型電池）の開発が急務である。

ポストリチウムイオン電池の1つとして注目されているリチウム硫黄電池は正極材料に硫黄、負極材料にリチウム金属を用いており、各材料が高い理論容量（硫黄：1675mAh g⁻¹、リチウム金属：3681mAh g⁻¹）を有しているために、従来のリチウムイオン電池と比較して高いエネルギー密度が期待できる¹⁾。しかしながら、リチウム硫黄電池の実用化にはいくつかの課題がある。(i) 硫黄極では充放電中に生成する中間体生成物であるリチウムポリスルフィド (Li₂S_x, 4 ≤ x ≤ 8) は電極内部から電解液に溶解し、そしてリチウム金属負極側に拡散し還元される（レドックスシャトル²⁾。これにより容量低下やクーロン効率の低下を引き起こす。(ii) 非常に高い還元力を有するリチウム金属は電解液の分解を促進させ、結果的に充放電時のクーロン効率の低下、また十分なサイクル寿命が得られていない。更

*1 株式会社 ABRI

*2 東京都立大学

に充電時にデンドライド状に析出されるため、電池の安全性も懸念される³⁾。

従来の課題を解決するための対策として、電解質に固体材料（以下、固体電解質）を適用することが報告されている⁴⁾。正負極間に固体電解質を設置することでリチウムポリスルフィドの拡散やデンドライド成長を物理的に防ぐことができるとされている。しかしながら、硫黄極またはリチウム金属極/固体電解質の界面は固体同士の接触になるため高い界面抵抗を発現してしまう⁵⁾。高い抵抗は分極を増大させて電池特性を低下させることのみならず、固体電解質の粒子界面へのデンドライド成長も促進させて限界電流密度を低下させる。この課題を解決するためにも、電極/電解質の界面設計は非常に重要となる。

2018年度よりガーネット型酸化物系固体電解質 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ （以下、LLZ）を適用したリチウム硫黄電池の研究開発に着手した（図1）。本電池は硫黄の融点よりも高い120℃を作動温度とし、熔融硫黄を正極材料（カソライト）として用いることを特徴としている。熔融硫黄の適用により、硫黄極/LLZ界面を液体/固体とし界面接触の改善をはかり、更に高担持化が困難とされる硫黄極において高い担持量での充放電を可能にした⁶⁾。またリチウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド（以下、LiTFSI）、ジメトキシテトラエチレングリコール（以下、Tetraglyme）からなる溶媒和イオン液体をLLZ/リチウム金属負極界面の中間層として用いている。これら材料は、熱的安定性に非常に優れており、120℃という高い温度でも安定に存在できるため選択した⁷⁾。流動性のある液体を中間層として用いることで界面の高い密着性を長期的に維持できる。しかしながら、LiTFSI/Tetraglyme 溶媒和イオン液体は還元安定性が乏しくリチウム金属に還元されてしまうため、改善する必要があった。そこで本研究では添加剤としてリチウムボロハイドライド（以下、 LiBH_4 ）に着目した。 LiBH_4 は熱的安定性だけでなく、高い還元安定性を有する材料であり、リチウム金属に対して分解しにくいことが報告されている⁸⁾。本研究ではLiTFSI/Tetraglymeに LiBH_4

を異なる量で添加し、電解液組成とリチウム金属溶解/析出サイクル特性への影響について調査した。更に、添加量が最適化された電解液をLLZ/リチウム金属負極界面の中間層として用いて電気化学特性を評価した。

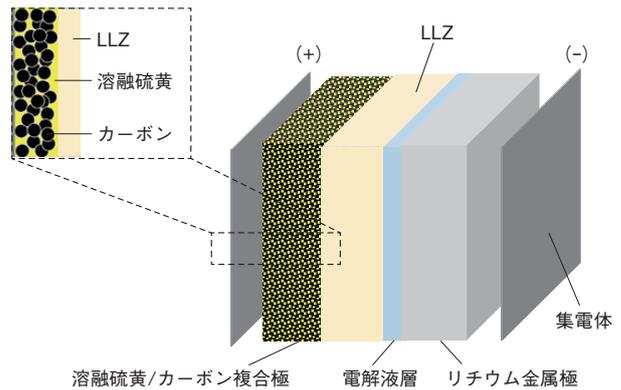


図1 ガーネット型酸化物系固体電解質LLZを適用したリチウム硫黄電池の概要図
Fig.1 Schematic diagram of Li-S battery with hybrid-electrolyte system at High operating temperature

2. 実験

2.1 電解液中間層の作製

表1に示す通り、異なるモル量でLiTFSI/ LiBH_4 をTetraglymeに溶解させて電解液を作製した。作製した電解液をポリイミド製セパレータ⁹⁾に含浸させたものを電解液層として用いた。なお、本文中で各電解液層の表記は表1に示すとおりとする。

表1 電解液組成
Table1 The liquid electrolyte compositions

LiTFSI / LiBH_4 / Tetraglyme	表記
1 / 0 / 1	Ref.
0.99 / 0.01 / 1	0.99 / 0.01
0.97 / 0.03 / 1	0.97 / 0.03
0.95 / 0.05 / 1	0.95 / 0.05
0.9 / 0.1 / 1	0.9 / 0.1

* 単位は mol

2.2 リチウム金属溶解/析出サイクル特性の評価

作用極に銅箔、対極にリチウム金属、両極間に電解液層を設置した2032型コインセルを評価セルと

して用い(以下、Cu/Liセル)、リチウム金属の溶解/析出サイクル試験を行った。電流密度1.0mA cm⁻²で一定の電気量(0.5mAh cm⁻²)のリチウム金属を銅箔に析出させ、その後銅箔に析出したリチウム金属をセル電圧が1.0Vに達するまで溶解することでリチウム金属の溶解/析出特性を評価した。下記に示される計算式により算出した値をクーロン効率として定義し、クーロン効率推移を評価した。

$$\text{Coulombic efficiency (C.E.)} = \frac{\text{The amount of Li stripped}}{\text{The amount of Li plated on Cu foil}} \times 100$$

2.3 還元安定性の評価

作用極に銅箔、対極にリチウム金属、両極間に電解液層を設置した2032型コインセルを評価セルとして用い、サイクリックボルタンメトリ(以下、CV)により電解液の還元安定性を評価した。掃引速度は5mV min⁻¹、電位範囲は-0.001~2.8Vとした。

2.4 物性評価

電解液組成がリチウム金属の析出形態に与える影響を調査するために走査型電子顕微鏡(以下、SEM)により銅箔に析出させたリチウム金属を観察した。また、析出させたリチウム金属の表面分析をX線光電子分光法(以下、XPS)により調査した。

2.5 LLZ/リチウム金属界面における中間層としての評価

Li/LLZ/Li対称セルを用い、限界電流密度(リチウム金属が短絡せずに動作できる最大電流値)、また、溶解/析出サイクル試験を行った。LLZ/リチウム金属界面にLiTFSI/LiBH₄電解液中間層として用いた。限界電流密度測定では溶解/析出容量を0.4mAh cm⁻²と固定し、電流密度を1.0mA cm⁻²から15mA cm⁻²まで増加させた。溶解/析出サイクル試験では電流密度は3mA cm⁻²で溶解/析出容量を1.0mAh cm⁻²と固定した。

なお、すべての電気化学試験は120℃で行った。

3. 結果と考察

3.1 LiTFSI/LiBH₄電解液組成が溶解/析出サイクル特性に与える影響

図2(a)(b)はCu/Liセルを用いたリチウム金属の溶解/析出サイクル試験における1サイクル目の電圧曲線及びクーロン効率の推移を示す。1サイクル目のクーロン効率はRef. 53.2%に対し、LiBH₄を添加した電解液では0.99/0.01が57.7%、0.97/0.03が59.3%、0.95/0.05が63.2%、そして0.9/0.1が61.2%を示し、LiBH₄を添加量が増加することで初期クーロン効率は増加した。さらにLiBH₄の添加により過電圧が減少しており、低抵抗であることが分かる。Ref.は100サイクル手前で急激なクーロン効率の低下が見られたが、LiBH₄を添加した電解液はRef.を超えるサイクル数を示し、特に0.95/0.05は長期的に安定したサイクルを示した。図2(c)はLiBH₄の添加量と平均クーロン効率の相関を示す。LiBH₄の添加量と平均クーロン効率には相関が見られ、添加量の増加に伴い、平均クーロン効率も増加することが分かった。これらの結果からLiBH₄の添加はリチウム金属溶解/析出サイクルにおけるクーロン率を向上させるが、より安定したサイクル特性を得るためには添加量に最適値があることが示唆された。

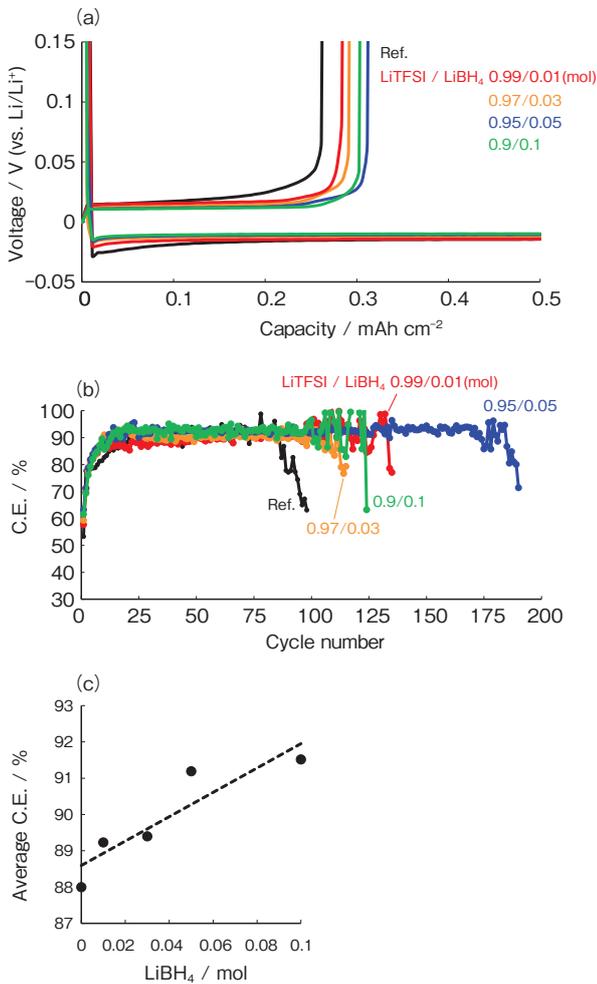


図2 (a) 1サイクル目の電圧曲線
 (b) Cu/Liセルを用いた溶解析出サイクル特性
 (c) LiBH₄添加量と平均クーロン効率の相関グラフ
 Fig.2 (a) Voltage profiles of Li plating/stripping test at 1st cycle
 (b) Coloumbic efficiency on Li plating/stripping test with Cu/Li cells
 (c) The relationship between the amount of LiBH₄ and average coulombic efficiency

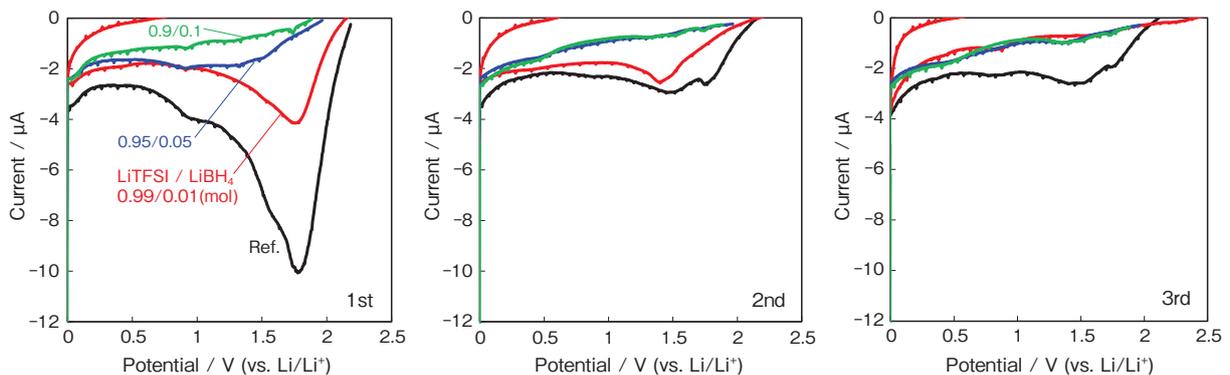


図3 異なる電解液を用いたCu/Liセルにおけるサイクリックボルタモグラム
 Fig.3 Cyclic voltammograms with Cu/Li cells using different liquid electrolytes

図3はRef.及びLiBH₄を添加した電解液 (LiTFSI/LiBH₄ 0.99/0.01、0.95/0.05、0.9/0.1) を用いたCu/Liセルの1サイクルから3サイクルまでのサイクリックボルタモグラムを示す。なお、還元側だけに注目している。Ref.は1サイクル目に1.7V付近に大きな還元ピークが観察され、このピークはLiTFSIの還元分解に帰属される。さらに2及び3サイクル目でもこのピークは観察されていることから、サイクルに伴い、絶えずLiTFSIが分解していることが考えられる。一方、この還元ピークはLiBH₄を添加することで小さくなり、これはLiTFSIの還元分解が抑制されていることを意味する。また添加量が多いほどこの効果は顕著である。更に興味深いことに、LiBH₄を添加することでリチウム金属の析出形態に変化が見られた(図4)。LiBH₄を添加した電解液は、Ref. (a)と比較して大きな粒径であり、また丸みを帯びているリチウム析出形態であることがわかる。粒径の大きな形態はリチウム金属の比表面積を小さくし、結果的にリチウム金属と電解液の接触面積が小さくなるため電解液の分解が抑制される。注意深く見ると、溶解/析出サイクル特性が特に優れていたLiTFSI/LiBH₄ 0.95/0.05は最も粒径が大きく理想的な析出形態であることが確認できる。また、LiBH₄濃度が最も高いLiTFSI/LiBH₄ 0.9/0.1は粒径が不均一であり、小さな粒径の析出が見られる。明確な理由は不明であるが、LiBH₄の過剰な添加は析出形態が不均一になり、結果的に電解液の分解が促進され、サイクル特性の低下を招いたと推察できる。

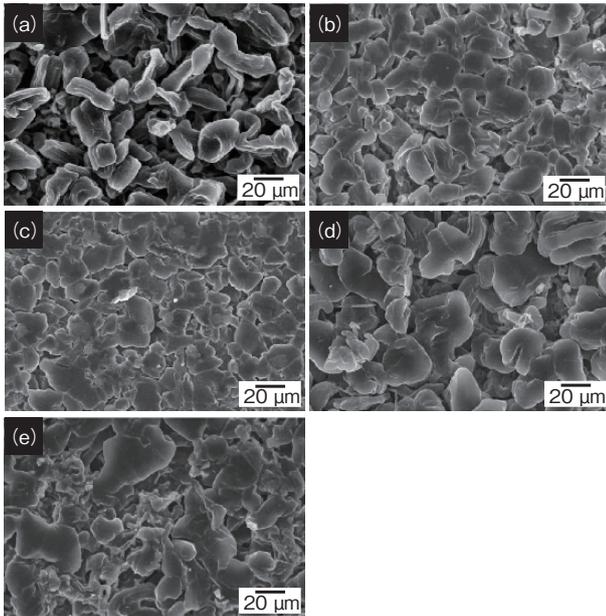


図4 各電解液層におけるリチウム金属の析出形態
(a) Ref., (b) LiTFSI/LiBH₄ 0.99 / 0.01, (c) 0.97 / 0.03, (d) 0.95 / 0.05, (e) 0.9 / 0.1
Fig.4 The surface morphologies of plated Li on Cu foil for each liquid electrolyte. (a) Ref., (b) LiTFSI/LiBH₄ 0.99 / 0.01, (c) 0.97 / 0.03, (d) 0.95 / 0.05, (e) 0.9 / 0.1

一般的に、リチウム金属表面には電解液の分解により形成された被膜が絶えず存在すると言われている。この被膜はSolid Electrolyte Interphase (SEI) と呼ばれる¹⁰⁾。リチウム金属のサイクル特性を向上するためにはSEIの性質が重要であることが明らかとなっている。XPSにより分析したリチウム金属の表面分析の結果においてRef.とLiTFSI/LiBH₄ 0.95/0.05を比較した。図5 (a)はSEIに含まれる

元素比率を示す。LiBH₄が添加されることで、LiTFSI由来のフッ素、窒素、硫黄の元素比率が減少した。これはLiTFSIの分解が抑制されていることを意味し、CVの結果と一致する。更にホウ素に関し定性分析を行った結果を図5 (b)に示す。約191eVのピーク強度が増加しており、このピークはLiBO₂に帰属される⁸⁾。LiBO₂の性質として、リチウムイオンの拡散を促進する緩衝層や電解液の副反応を抑制する物理的バリアとして機能することが近年報告されている^{11), 12)}。表面分析の結果から、LiBH₄の添加によりLiBO₂が生成したことで、電解液の過剰な分解が抑制され溶解/析出サイクル特性が向上したと考えられる¹³⁾。

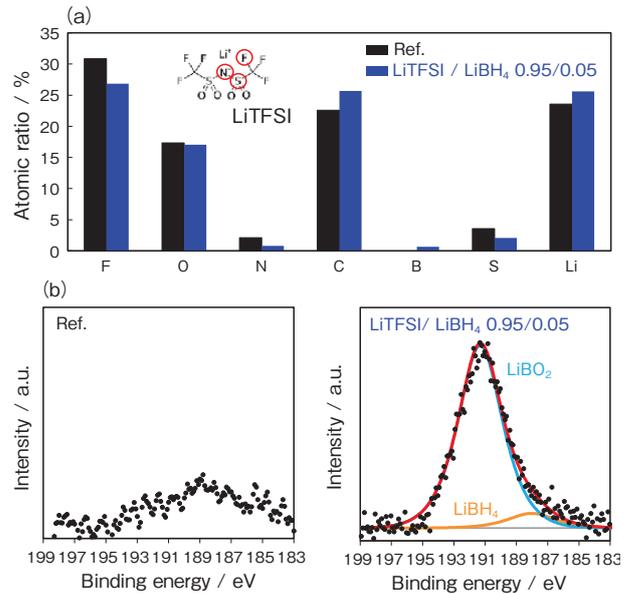


図5 (a) リチウム金属表面に形成したSEIの元素定量分析
(b) B1s XPS スペクトル
Fig.5 (a) Atomic ratios of SEI formed on the Li metal surface in the liquid electrolytes of 100 / 0 and 95 / 5
(b) XPS spectra of B1s of SEI formed on the Li metal surface

3.2 LLZ/リチウム金属界面におけるLTFSI/LiBH₄ 電解液中間層としての電気化学特性

LiTFSI/LiBH₄ 0.95/0.05電解液中間層として用いたLi/LLZ/Li対称セルの電気化学特性を図6に示す。LiTFSI/LiBH₄ 0.95/0.05電解液中間層を有する対称セルは13mA cm⁻²の非常に高い電流密度まで短絡せずに溶解析出できることが分かった(図6 (a))。更にサイクル試験では、200サイクル付近まで安定し、長期的に安定してサイクルできることが示された(図6 (b))。

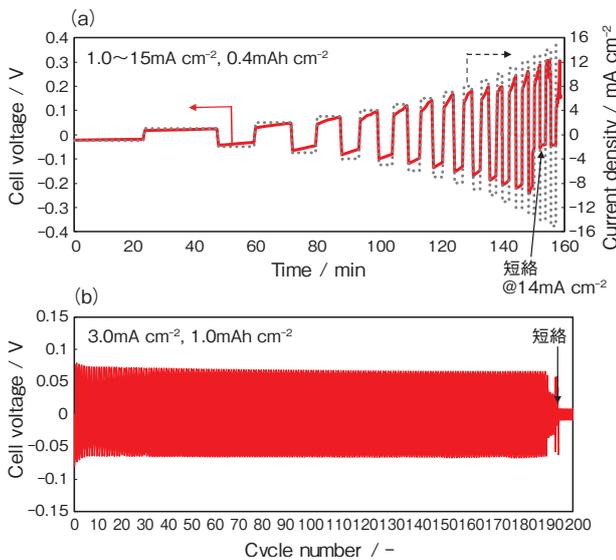


図6 (a) Li/LLZ/Li対称セルを用いた限界電流密度測定の電圧曲線
 (b) Li/LLZ/Li対称セルを用いた溶解析出試験の電圧曲線
 Fig.6 (a) Voltage profile of Li/LLZ/Li symmetric cell undergoing a critical current density measurement
 (b) Voltage profile of Li/LLZ/Li symmetric cell on Li plating/stripping test

4. まとめ

本研究ではLiBH₄の添加及び添加量がリチウム金属の溶解/析出サイクル特性に与える影響、またLLZ/リチウム金属界面においてLiBH₄を添加した電解液中間層を用いた対称セルの電気化学特性について調査した結果、以下の知見を得た。

- (1) LiBH₄の添加により、溶解/析出サイクル特性のクーロン効率及びサイクル安定性が向上した。
- (2) LiBH₄の添加により、リチウム金属への還元安定性を強化させる効果をもたらした。
- (3) LiBH₄の添加量は、優れたリチウム金属の溶解/析出特性を引き出すための最適値が存在する。
- (4) LLZ/リチウム金属界面にLiBH₄を含む電解液を中間層として用いることで13mA cm⁻²の限界電流密度を示し、更に長期的に安定したサイクルを可能とした。

本研究で得られた結果は、リチウム金属の溶解/析出サイクル特性の向上、更にLLZ/リチウム負極界面の課題を効果的に改善できることを示している。

参考文献

- 1) S. S. Zhang, Liquid electrolyte lithium/sulfur battery: Fundamental chemistry, problems, and solutions. *J. Power Sources.*, 2013, 231, 153
- 2) R. Chen, T. Zhao, and F. Wu. From a historic review to horizons beyond : lithium-sulphur batteries run on the wheels. *Chem. Commun.*, 2015, 51, 18
- 3) J. Qian, W. A. Henderson, W. Xu, P. Bhattacharya, M. Engelhard, O. Borodin, and J. G. Zhang. High rate and stable cycling of lithium metal anode. *Nat. Commun.*, 2015, 6, 6362
- 4) M. Nagao, Y. Imade, H. Narisawa, T. Kobayashi, R. Watanabe, T. Yokoi, T. Tatsumi, and R. Kanno. All-solid-state Li-sulfur batteries with mesoporous electrode and thio-LISICON solid electrolyte. *J. Power Sources.*, 2013, 222, 237
- 5) A. Manthiram, X. Yu, and S. Wang. Lithium battery chemistries enabled by solid-state electrolytes. *Nature Reviews Materials*, 2017, 2, 16103
- 6) 若杉淳吾, 道畑日出夫, 竹本嵩清, 久保田昌明, 阿部英俊, 金村聖志: 熔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, *FBテクニカルニュース*, No. 75, p. 21 (2019)
- 7) K. Ueno, K. Yoshida, M. Tsuchiya, N. Tachikawa, K. Dokko, and M. Watanabe. Glyme-Lithium Salt Equimolar Molten Mixtures: Concentrated Solutions or Solvate Ionic Liquids? *J. Phys. Chem., B* 2012, 116, 11323
- 8) H. Sonoki, M. Matsui, and N. Imanishi. Effect of Anion Species in Early Stage of SEI Formation Process. *J. Electrochem. Soc.*, 2019, 166 (15), A3593
- 9) Y. Shimizu, and K. Kanamura. Effect of Pore Size in Three Dimensionally Ordered Macroporous Polyimide Separator on Lithium Deposition/Dissolution Behavior. *J. Electrochem. Soc.*, 2019, 166 (4), 754
- 10) 小久見善八, 編集: 書籍, リチウム二次電池
- 11) X. D. Zhang, J. L. Shi, J. Y. Liang, L. P. Wang, Y. X. Yin, K. C. Jiang, and Y. G. Guo. An effective LiBO₂ coating to ameliorate the cathode/electrolyte interfacial issues of LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂ in solid-state Li batteries. *J. Power Sources.*, 2019, 426, 242
- 12) W. Hua, C. Zhanga, H. Jianga, M. Zhenga, Q. H. Wub, and Q. Donga. Improving the electrochemistry performance of layer LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O₂ material at 4.5V cutoff potential using lithium metaborate. *Electrochim. Acta.*, 2017, 243, 105
- 13) K. Takemoto, J. Wakasugi, Y. Maeyoshi, H. Michibata, T. Matsushita, M. Kubota, H. Abe, K. Kanamura. Evaluation on hybrid-electrolyte structure using the liquid electrolyte interlayer containing LiBH₄ at Li₇La₃Zr₂O₁₂ | Li interface at high operating temperature, *Journal of Power Sources*, 478, 2020, 228751

電池容量と充放電耐久性を両立させた 高性能鉛蓄電池の開発

Development of High-Performance Lead Acid Battery
that Has Both Battery Capacity and Charge-Discharge Durability

西村 章宏*
Akihiro Nishimura

荻野 由涼*
Yusuke Ogino

田井中 亮*
Ryo Tainaka

梅木 誠*
Makoto Umeki

本間 徳則*
Tokunori Honma

There is an increasing demand for lead-acid batteries with high capacity and long life. Generally, there is a trade-off between battery capacity and charge discharge durability, so increasing battery life tends to reduce battery capacity. Therefore, we have developed a high-performance lead acid battery that has both battery capacity and charge discharge durability by improving the positive active material. In this report, we report the results of the improvement study of the positive active material and the life test results of the prototype battery using the active material.

1. 緒言

昨今、世界的に環境問題や異常気象が懸念される中、その主な原因として考えられている地球温暖化対策のため、自動車からの温室効果ガスの更なる排出規制が各地域で議論されている。排出ガスや燃費に関する規制に関しては、企業別燃費基準 (CAFE) 方式が世界的に採用されており、EUでは2021年に乗用車のCO₂排出ガス規制値を95g/km以下に、日本では2030年度目標燃費基準としてWLTCモード測定で25.4km/Lという高い値を自動車メーカーへ要求している¹⁾。

これらの高い要求を達成するため、各社EVやxEVといった電動車両の導入を進めているが、ICEと比較してコスト高となるため、タイヤインドといった自動車が急速に普及している新興国への本格的な導入までには至っていない。そのため新興国の環境規制を達成するため、これまで採用が少なかったアイドリングストップスタート (ISS) システムを搭載したマイクロハイブリッド車が増加している。

ISSシステムは、信号待ちなどでエンジンが停止した後、電装部品への電力供給を全てバッテリーが負担することで、オルタネータの発電を休止させガソリン消費を抑える機能となっている。バッテリーからは比較的大きな電力を供給することになるため、バッテリーは深い放電と充電を繰り返すことになりバッテリーを構成する正極板と負極板の耐久性が電池寿命に大きく影響する。加えて、高温環境下では充放電反応による活物質の劣化が早く進むため、これまで以上に正負極の活物質耐久性が重要となっており、中でも正極活物質の耐久性が重要な因子となっている。

通常、繰り返し充放電を行うと、正極では活物質の軟化が進行するため活物質が極板から脱落し、容量を取出せずに寿命となる。ここで言う軟化とは正極活物質の主構成物質であるPbO₂の結晶粗大化が進行し、PbO₂粒子間の結合力が弱くなった状態を指す。活物質耐久性を向上させる方法として、活物質の高密度化や、PbO₂の骨格構造を高耐久性構造へと選択的に生成させるなど様々な手法があるが、耐久性向上の確実な手法としては活物質の高密度化が最も期待できる²⁾。

しかしながら、活物質の密度を高めると利用率が

* 電池技術開発本部 鉛電池開発部

減少し電池容量が低下するという問題がある。今後、新興国においても簡易的な先進運転支援システム (ADAS) を搭載した車両の増加が見込まれるため、アイドリングストップ中においても安定的に電力を供給できる大容量の高性能鉛蓄電池のニーズが高まっており、電池の大容量化の検討はこれまで以上に重要となっている。

本報では、電池容量の向上と電池寿命の延長という2つの課題に対して検討した結果について報告する。

2. 課題と対策

2.1 課題

一般的に電池容量と電池寿命はトレードオフの関係となるため、一般特性が良好な電池でも繰り返し充放電を行うと短期間で寿命となる傾向にある。これは、電池から大容量を取り出すために正極活物質の密度を低密度とすることで、比表面積や細孔径を大きくしたり、 PbO_2 の骨格構造をコントロールしたりすることで大容量を取出し易くしているが、その反面活物質の耐久性が著しく低下するためである。

2.2 対策

これらの課題を解決するため、電池容量対策として正極活物質に新規添加剤を添加することで活物質の改善を試みた。本添加剤を添加することで、 PbO_2 の骨格構造を高容量となる構造に選択的に形成できるメリットがある。その一方、添加量が多いと耐久性が低下するというデメリットが判明したことから、添加量を最適化した上で活物質の物性を調査した。

更に、電池寿命対策としては、これまでの知見から得られている電解液比重の最適化や低抵抗セパレータ採用による内部抵抗低減、正極活物質密度の最適化の観点から改善を図った³⁾。

3. 正極活物質の物性調査

図1に添加剤の有無による活物質の比表面積の分析結果を示す。比表面積の測定は、ガス吸着法 (島津製作所製、比表面積/細孔分布測定装置 アサップ2020) により測定した。添加剤を添加した水準は、添加無し水準と比較して比表面積が約1.1倍増加することが分かった。

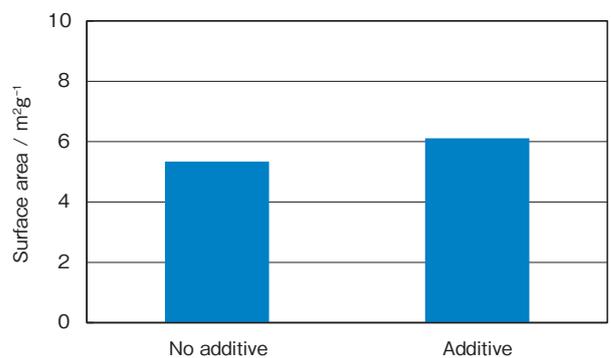


図1 比表面積測定結果
Fig.1 Results of specific surface area

図2に細孔分布の分析結果を示す。細孔分布の測定は、水銀圧入法 (島津製作所製、自動ポロシメータ オートポア IV 9500) により測定した。測定の結果、添加剤の有無により細孔分布は大きく変化しなかったが、細孔容積が増加する結果となった。

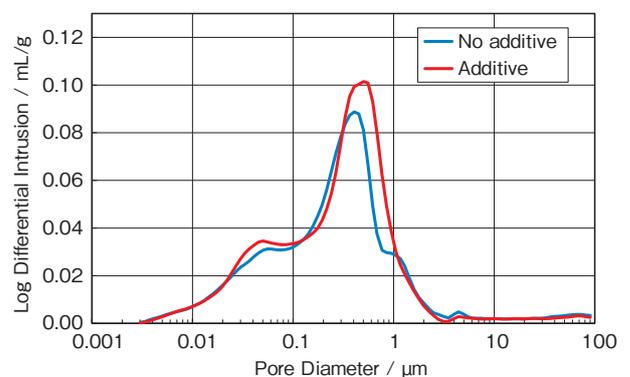


図2 水銀圧入法による細孔分布測定結果
Fig.2 Result of pore distribution measured by mercury intrusion porosimetry

比表面積と細孔分布の測定結果から、添加剤を添加することで活物質と硫酸電解液との反応面積が増

加するため、活物質利用率が増え、電池容量が向上すると考えられる。

添加剤の有効性が確認されたため、電池容量と充放電耐久性を両立するべく、利用率と活物質密度の関係を検討した。その結果、図3に示す通り、本添加剤は正極活物質密度が高いほど利用率を高める効果があり、繰返し充放電を伴うISS用鉛蓄電池に適した添加剤であることが分かった。

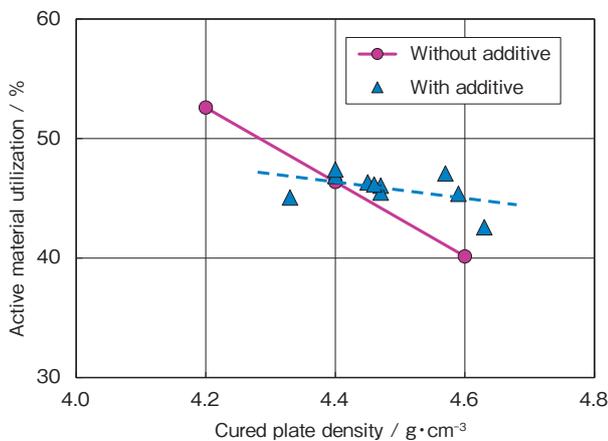


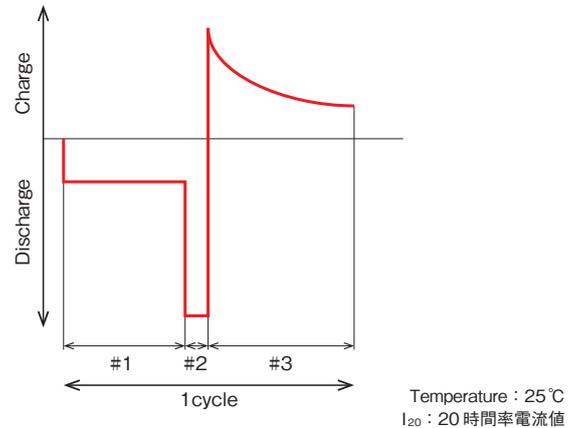
図3 添加剤有無による正極活物質密度と利用率の関係
Fig.3 Relationship between positive active material density and utilization rate with and without additives

4. 電池評価方法

正極活物質の改善検討結果とこれまでの知見から得られている改善策を基に、20時間率容量を従来の45Ahから50Ahに増やした12V改良液式鉛蓄電池を開発し、各種寿命試験を評価した。

4.1 充放電耐久性の評価(SBA 寿命試験)

図4にSBA規格の寿命試験方法を示す。全試験期間を通じて電池を25℃の気相中に静置し、下記の充放電を繰り返し実施することで充放電耐久性性能を評価した。なお寿命の判定は、試験中の放電末期時電圧が7.2V未満となった際を判定基準としている。



Mode	Time (sec)	Current (A)	Voltage (V)
# 1 Discharge	59	18.3 × I ₂₀	-
# 2 Discharge	1	300	-
# 3 Charge	60	100	14.0

図4 SBA 寿命試験条件
Fig.4 SBA cycle life test profile

図5にSBA 寿命試験中の放電末期電圧推移を示す。本開発電池は、SBA 規格の目標サイクル参考値である30,000サイクルに対して、2倍以上となる61,200サイクルを示した。また、他品種の電池と比較したところ、約1.2倍以上の長寿命となることを確認した。本結果より、正極活物質を改善させたことで、電池容量を増加させても、活物質の軟化および脱落が従来よりも抑制されていることが確認できた。

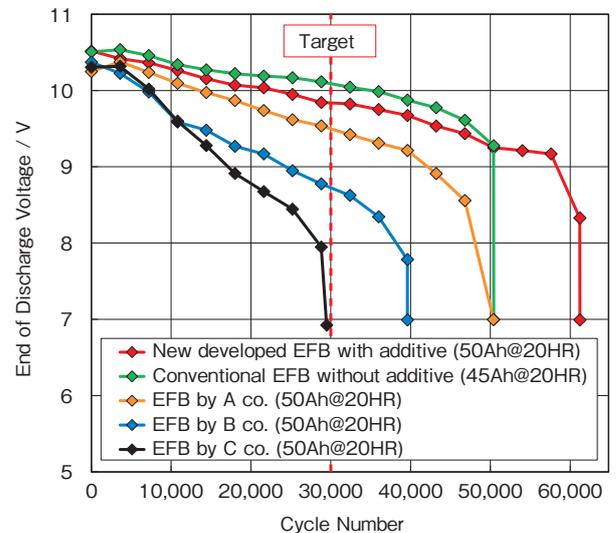


図5 SBA 寿命試験中の放電末期電圧推移
Fig.5 Behavior of end of discharge voltage under SBA cycle life test profile

図6に試験中の内部抵抗推移を示す。他品種電池と比較して、本開発電池は内部抵抗が低く推移していることが分かる。これは低抵抗セパレータ採用による効果と、試験中のサルフェーション生成が抑制されたためと考える。試験中のサルフェーションが抑制された要因については、正極活物質に高密度活物質を採用したことで活物質の軟化、脱落が抑制され、正負極活物質間の充電効率の低下が抑制されたためと考える。

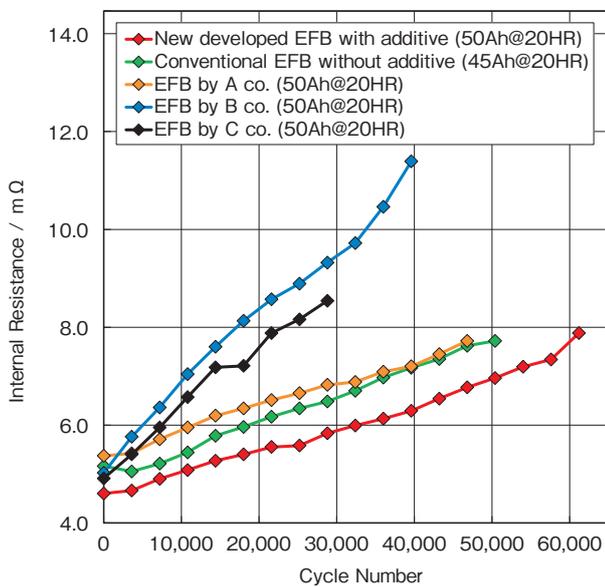


図6 SBA寿命試験中の内部抵抗推移
Fig.6 Behavior of internal resistance under SBA cycle life test profile

SBA寿命試験の結果から、本開発電池は充放電試験中においても内部抵抗が低いため、実車搭載を想定した際、エンジン再始動時の大電流放電に安定して対応できると考えられる。

4.2 PSOC条件下でのサイクル試験

図7にマイルドハイブリッド車を模擬した耐久試験パターンを示す。本試験では充電制御パターンを模擬するため、サイクルの初めにSOCを90%まで放電させ、PSOCで充放電を100回繰返した後SOC100%まで充電する試験となっている。PSOCにおける充放電中の放電は、アイドリングストップによるエンジン停止後の電装部品への電力供給を模

擬した25A (0.5CA)の放電と、エンジン始動を模擬した300Aの放電となっており、PSOCにおける最大DOD (Depth of Discharge : 放電深度) は約1.3%となっている。一方充電は減速による回生充電を模擬した14.5VのCC/CV充電を放電容量分のみ充電する条件であり、PSOCサイクル中は高い充放電効率が要求される試験となっている。

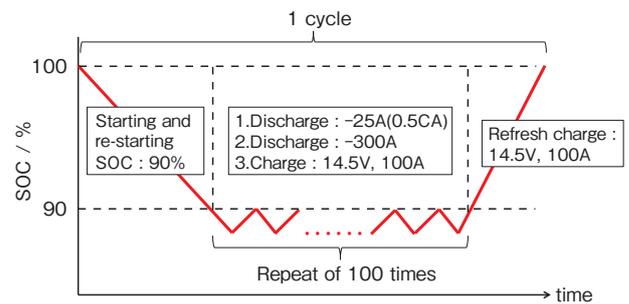


図7 PSOCサイクル寿命試験条件
Fig.7 PSOC cycle life test profile

本試験では1サイクルの中でSOC90%へのSOC調整が入るため、PSOCでの100回繰返し充放電に加え、DOD10%の繰返し充放電が課せられている。そのため正極活物質の軟化・脱落や、電解液比重が上下で異なる成層化現象が生じ易い試験となっている。また、高温環境を模擬するため電池内の液温を常に50℃に保ち試験を実施した。

図8にサイクル試験中の放電末期電圧推移を示す。本開発電池は他社EFBと比較して約1.5倍の寿命性能を有する結果となった。長寿命となった要因を調査したところ、図9に示すように、本開発電池は試験後の上下比重差が他電池と比較して小さかった。これは、試験中の充電効率の低下が抑制されたままサイクルが進んだため成層化が抑制されたと考えられる。

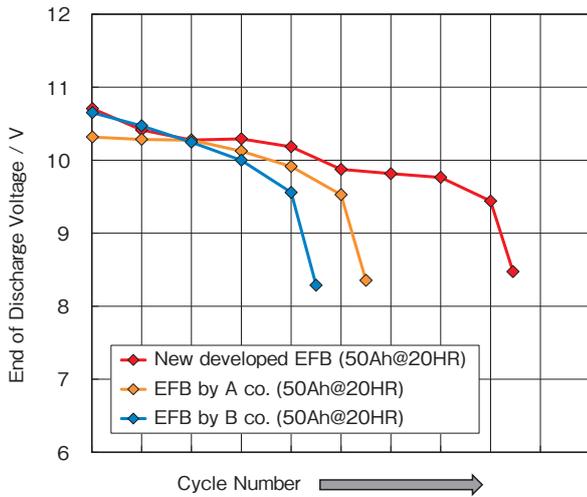


図8 PSOCサイクル試験中の放電末期電圧推移
Fig.8 Behavior of end of discharge voltage under PSOC cycle life test profile

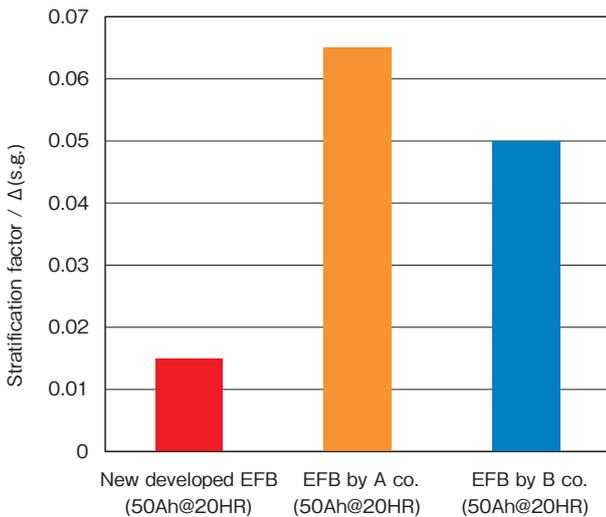


図9 PSOCサイクル寿命試験後の上下比重差
Fig.9 Stratification factor after PSOC cycle life test

また、試験中の減水量推移を確認したところ、図10に示すように本開発電池の減水量は今回比較した電池の中で最も少ない結果となった。そのため成層化が抑制された要因は、充電時に生じる電解液の電気分解に伴う過剰なガス発生ではなく、正極活物質の改善による正負極の充放電収支の低下を抑制できたことが電解液の成層化抑制に働いたと考える⁴⁾。

電解液の成層化や減液が抑制されることで、電池の長寿命化の他に、バッテリー状態検知センサーの検知精度が向上する効果がある。バッテリー状態検

知センサーは開回路電圧等をモニターし充電制御やISSの可否を判断しているが、開回路電圧は硫酸濃度に影響を受けるため、セル内の硫酸濃度が均一なほど実際のSOCを高精度に検知する。そのため本電池は、バッテリー状態検知センサーとの相乗効果によっても更なる燃費向上に貢献するものと考え⁵⁾。

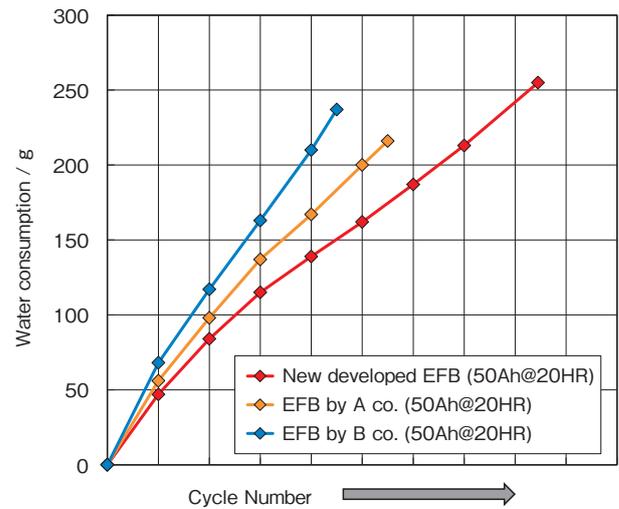


図10 PSOCサイクル寿命試験中の減水量推移
Fig.10 Behavior of water consumption under PSOC cycle life test

5. まとめ

ISSシステムによる高頻度の繰返し充放電に耐え、電装品の増加に伴う大容量の電力供給に対応できる高性能電池の市場要求に対応するため、電池容量と充放電耐久性を両立させた高性能鉛蓄電池を開発した。

電池を開発するにあたり、正極活物質の物性を検討し、新規添加剤を添加することで比表面積と細孔容積が大きくなるよう制御した。また、添加量と正極活物質密度を最適化することで、充放電耐久性を向上させた。

改良した正極活物質を用いた12V改良液式鉛蓄電池を試作し、SBA寿命試験で評価したところ、目標サイクル30,000サイクルに対して、2倍以上となる61,200サイクルを示し、他品種の電池と比較して、約1.2倍以上の長寿命となることを確認した。

また、より厳しいPSOC試験を評価したところ、他電池よりも約1.5倍以上長寿命となることを確認した。

正極活物質を改善させた本開発電池の評価結果から、ISS車用鉛蓄電池の基礎技術のボトムアップを図ることができた。今後、本電池をベースにUltraBattery技術を加えた更なる次世代高性能電池の量産開発に弾みがつくものとする。

参考文献

- 1) 国土交通省, 乗用車の2030年度燃費基準に関する最終とりまとめ(2019)
- 2) 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)
- 3) 荻野由涼ほか: マイクロハイブリッド車用第二世代UltraBatteryの開発第二報, FBテクニカルニュース, No. 72, p. 28 (2017)
- 4) 柴田智史ほか: 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, FBテクニカルニュース, No. 74, p. 23 (2018)
- 5) 岩根典靖: 鉛バッテリー状態検知センサ～抵抗比を用いたバッテリー満充電検知技術の開発～, 古河電工時報第139号, p. 41 (2020)

黎明期と成長期の 人工衛星用蓄電池について

Ni-based Alkaline Storage Batteries for the Artificial Satellite Applications
in the Early and Growing Stages

1. はじめに

1957年にソ連が世界初の人工衛星スプートニク1号の打ち上げに成功した。その翌年にはアメリカが打ち上げに成功し、アメリカとソ連の宇宙開発競争が始まった。

ところで、人工衛星は任務を遂行するためのミッション機器と衛星本体の機能を維持しミッション機器の運用を支援するバス機器からなっている。人工衛星のミッションは、通信衛星、放送衛星、地球観測衛星や軍事衛星などで代表される。一方、バス機器は構造系、電源系、通信系、姿勢制御系、熱制御系、二次推進系から構成されている。人工衛星の寿命は低軌道の周回衛星で2年～3年、静止衛星で5年～10年が要求されるとともに、人工衛星は一度打ち上げると故障しても修理のできない非修理系の代表格であることから、任務を完了するためにミッション機器とバス機器には高い信頼性が要求される。中でも人工衛星のエネルギーをまかなう電源系は、太陽電池で発電した電力の配分を制御し、二次電池に電力を蓄えるという重要な機能を有し、しかも蓄電池は故障や寿命劣化により致命的となりうる部品とされ、特に高い品質と信頼性が求められている^{1), 2)}。人工衛星で信頼性が重視されるもう一つの理由は、150億円～300億円といわれる開発コストにある³⁾。これらのことからアメリカでは、1960年代から人工衛星の信頼性と品質の確保のために、品質プログラムや信頼性プログラムが用いられるようになった。これは日本にも導入され信頼性工学として発展し、FMEA/FTA、デザインレビュー、教育訓練などは産業分野で広く用いられるようになった⁴⁾。

2. 古河電池の人工衛星用密閉型 ニッケル・カドミウム蓄電池

我が国における最初の人工衛星は、1970年2月に東京大学宇宙航空研究所が打ち上げ、「おおすみ」と命名された。これはソ連、アメリカ、フランスに次ぐ4番目の成功であった。当社の最初の蓄電池は、翌1971年9月に打ち上げられた3機目の人工衛星であり、日本初の科学衛星である「しんせい」に搭載された。これに向け、当社は科学技術庁宇宙開発推進本部と東京大学宇宙科学研究所の委託を受け、1965年に人工衛星用密閉型ニッケル・カドミウム蓄電池の開発に着手し、翌1966年に完成させた。ここで開発した蓄電池は、1セルの電圧が1.2Vで、直径は同じだが高さの異なる1.2Ah、2Ahと3Ahの3種類の円筒形ニッケル・カドミウム蓄電池であった。そして搭載されたのは1.2Ahと2Ahの蓄電池であった。この蓄電池は過酷な宇宙環境でも信頼性を確保するよう、端子蓋のシールはゴム製ガスケットに代えて金属製フィードスルーをガラスとセラミックで封着・絶縁した専用のハーメチックシール端子が用いられていた。

その後、1969年に設立された宇宙開発事業団でも採用され、1975年に打ち上げられた技術試験衛星1号「きく」に、5Ahの円筒形ニッケル・カドミウム蓄電池が搭載された。また、同年宇宙開発事業団から角形ニッケル・カドミウム蓄電池の開発を受託し、開発した3Ahから15Ahの角形ニッケル・カドミウム蓄電池が人工衛星用の共通部品として認定され、その後数多くの人工衛星に搭載されることとなった。人工衛星用角形ニッケル・カドミウム蓄電池の写真を図1に示す。



図1 開発した人工衛星用角形ニッケル・カドミウム蓄電池

1987年に打ち上げられた海洋観測衛星1号「もも1号」、1990年に打ち上げられた技術試験衛星5号「きく5号」と、海洋観測衛星1b号「もも1号b」により、これまで海外への依存度が高かった技術の国産化が完成した²⁾。これらに搭載された角形ニッケル・カドミウム蓄電池の開発、製造と認定試験に筆者も技術者の一人としてかかわったことから、忘れられない人工衛星である。1998年に打ち上げられた日本初の火星探査機「のぞみ」には負極に水素吸蔵合金電極を用いた角形ニッケル・水素蓄電池が搭載された。人工衛星の打ち上げ時期と当社製蓄電池の種類とセル容量を図2に示す。

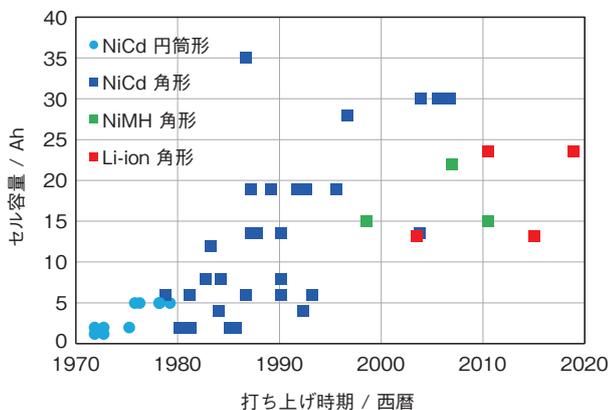


図2 人工衛星の打ち上げ時期と当社製蓄電池の種類とセル容量

以上のように、当社の人工衛星用ニッケル・カドミウム蓄電池は厳しい信頼性プログラムの下で開発、製造と評価試験を行った結果、常に高い品質と信頼性を維持し、これまで当社蓄電池に起因する人工衛星の故障は皆無であった。この高い品質と信頼性は、現在の人工衛星用リチウム・イオン蓄電池に引き継がれている。

参考文献

- 1) 下平勝幸, 衛星システムにおける信頼性技術, 情報処理, 28, 9 (1987) 1192-1207
- 2) 下平勝幸, 人工衛星の信頼性状況, 日本信頼性技術協会誌, 9, 4 (1988) 9-20
- 3) 齋藤宏文, 人工衛星の軌道上信頼性-その現実と展望-, 日本信頼性学会, 35, 5 (2013) 323-330
- 4) 市田崇, 信頼性プログラムと信頼性技術, 日本信頼性技術協会誌, 12, 2 (1990) 4-8

(顧問 古川 淳)

小惑星探査機「はやぶさ2」 カプセルリエントリ成功！

The Asteroid Explorer “Hayabusa 2” Succeeded in Capsule Reentry

1. はじめに

2020年12月6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、小惑星1999 JU 3「リュウグウ」のサンプルが格納されたカプセルを地球へ放出する『カプセルリエントリ運用』に成功いたしました。

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が搭載されています。

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、「高气密性」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（図1）。この電池は打ち上げ時におけるパドル展開や地球スイングバイ時の電力供給を行い、数々のミッション実現に貢献してきました。



図1 宇宙用リチウムイオン電池（「はやぶさ2」用）
Fig.1 Lithium-ion battery for the Asteroid Explorer “HAYABUSA 2”

3. カプセルリエントリ運用における 電池の位置づけ

『カプセルリエントリ運用』の際、「はやぶさ2」は数十分の間、地球の影に入り、探査機への太陽光が遮られる「日陰」と呼ばれる状態になりました。この期間中、「はやぶさ2」の主電源である太陽電池パドルは十分な光が当たらなくなり、発電される電力がミッション機器を動かすために必要な電力を下回りました。

当社の宇宙用リチウムイオン電池は上記の期間中、「はやぶさ2」の電源としての役割を果たし、カプセルリエントリ運用におけるミッション機器の動作に貢献しました。

4. 「はやぶさ2」の今後

「はやぶさ2」は、カプセルリエントリ運用後、地球圏離脱軌道へと入り、次なる目的地を目指して地球を離れます（図2）。次のミッションにおいても、当社の宇宙用リチウムイオン電池は第二の電源としての役割を果たし、ミッションの成功を支えます。

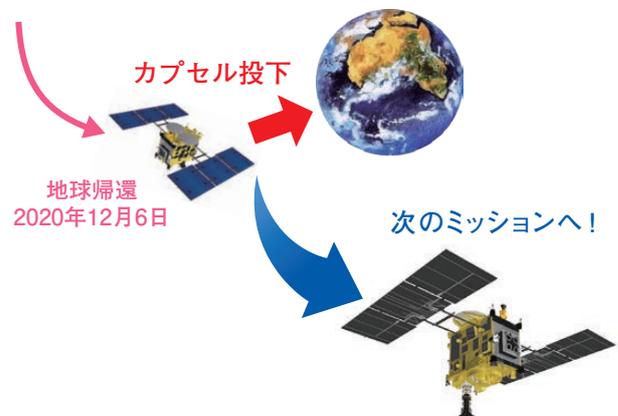


図2 カプセルリエントリ運用の概略図
（「はやぶさ2」CGモデル ©JAXA）
Fig.2 Image of the capsule reentry operation

（研究開発本部 LM開発部 近藤宏篤）

ベント形ニッケル・カドミウムアルカリ蓄電池 国際規格“IEC 60623” 認証を取得

Vented Nickel-Cadmium Rechargeable Single Cells
Obtain IEC 60623 Certification

当社アルカリ電池部にて製造しているベント形ニッケル・カドミウムアルカリ蓄電池は高率放電性能や低温放電性能に優れ、主に鉄道車両や建物の非常時用バックアップとして使用されています。近年は海外からの需要も高まっていますが、必要条件として国際規格IEC 60623の認証取得が付されている場合が多く、参入の障壁となっていました。

当社ではIEC 60623の認証を取得するための性能試験を2015年8月から1年間にわたって実施しました。その後、試験結果報告書の審査期間を経て2017年3月1日付けで正式に認証登録されました。

認証機関はノルウェー・オスロに本拠地を置き、第三者認証機関として世界的に広く実績をもつ「DNV GL」によるものです。

IEC 60623の認証を取得したことにより、国内外において弊社のベント形ニッケル・カドミウムアルカリ蓄電池の性能を広く証明することができるようになり、国際的な競争力を高めることができたと考えられます。

1. IEC 60623とは

IEC 60623 (Secondary cells and batteries containing alkaline or other non-acid electrolytes - Vented nickel-cadmium prismatic rechargeable single cells) は国際電気標準会議によって制定された、ニッケル・カドミウムアルカリ蓄電池の要求事項を定めるもので、JIS C 8706(据置ニッケル・カドミウムアルカリ蓄電池)が日本産業規格での対応規格となります。

2. 認証登録内容

適合規格：IEC 60623:2001

認証機関：DNV GL

登録番号：TAE00001NR

登録日：2017年3月1日

登録社名：古河電池株式会社

The Furukawa Battery Co., Ltd.

登録製品：AH-S/MC, MA, MB, LPH

MF, ESMA, MMB & AHH-S



IEC 60623 認証取得証明書

(産業機器生産統括部 アルカリ電池部 柳沢宏太郎)

インドネシア 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社製

四輪車用 34B19L 形鉛蓄電池

PT. MITSUBISHI MOTORS KRAMA

YUDHA INDONESIA 様に採用

Supply Type 34B19L Automobile Lead-Acid Battery
Made by PT.FURUKAWA INDOMOBIL BATTERY MANUFACTURING
for PT. MITSUBISHI MOTORS KRAMA YUDHA INDONESIA

この度、PT. MITSUBISHI MOTORS KRAMA YUDHA INDONESIA 様の XPANDER 向けに 34B19L 形鉛蓄電池が搭載されました。

この電池は、インドネシア共和国にある当社の海外子会社、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社 (PT. FURUKAWA INDOMOBIL BATTERY MANUFACTURING) で生産し、インドネシアの PT. MITSUBISHI MOTORS KRAMA YUDHA INDONESIA 様に納入しております。

以下に電池仕様及び外観をご紹介します。

表 1 電池仕様
Table 1 Specification of Battery

型式	34 B 19 L 形鉛蓄電池	
5 時間率容量 (Ah)	27	
液入り質量 (kg)	9.2	
外観寸法 (mm)	長さ	185
	幅	125
	箱高さ	200
	総高さ	227



FIBM 製 34 B 19 L 電池外観

(自動車電池生産統括部 技術部 小野遥平)

タイ サイアム・フルカワ社製 EN規格LN2形鉛蓄電池 HONDA AUTOMOBILE (THAILAND) Co., Ltd様に採用

Supply Type LN2 Lead Acid Battery Produced by SIAM FURUKAWA Co., Ltd. for HONDA AUTOMOBILE (THAILAND) Co., Ltd.

この度、タイ王国にあるHONDA AUTOMOBILE (THAILAND) Co., Ltd. (HATC) 様が2019年11月に発売したCITYに、タイ王国の当社関連会社、サイアム・フルカワ社 (Siam Furukawa Co., Ltd.) のアイドリングストップ車用LN2形蓄電池が搭載されました。

当社は、2015年から国内新車メーカーへEN (European Norm)蓄電池の納入を開始しております。

本品は、当社が国内で培った本田技研工業株式会社様向けのアイドリングストップ車対応電池の技術を織り込んだ高品質、高安全性の電池であり、欧州のEN規格及び高い品質要求である本田技研工業株式会社様の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、本田技研工業株式会社様にご採用頂いたものです。

また、HATC様へのアイドリングストップ車対応電池の納入は、サイアム・フルカワ社として初となります。

概要を以下に示します。

1. 製品外観*



LN2形蓄電池外観

2. 主な特長

- ①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。
 - ・長寿命化のため、正極板の最適化を行い、深い放電及び放電傾向の耐久性を向上させました。
 - ・内部抵抗を低減させるため、構成部品の最適化を行い、アイドリングストップ後のエンジン始動性を向上させました。
- 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。
 - ・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。
- ③高性能・長寿命・低メンテナンス性
 - ・当社が培ってきたアイドリングストップ車用電池の最適設計を展開し、高容量、高始動性、長寿命化を達成しました。

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	60	189	174	241	17.4

* 外観、外形寸法はEN規格 (EN-50342) に準拠

インド エキサイド社製二輪車用ETZ6形制御弁式鉛蓄電池 HONDA MOTORCYCLE AND SCOOTER INDIA様に採用

Supply Type ETZ6 Valve Regulated Lead Acid Battery for
Motorcycle Produced by EXIDE INDUSTRIES LIMITED
for HONDA MOTORCYCLE AND SCOOTER INDIA

この度、HONDA MOTORCYCLE AND SCOOTER INDIA様のShine 125 BS6向けにETZ6形制御弁式鉛蓄電池が搭載されました。

本品は当社の技術を用いて二輪アイドリングストップ車両対応品として開発した製品で、当社の技術援助先であるインドのエキサイド社(EXIDE INDUSTRIES LIMITED)で生産し、インドのHONDA MOTOR CYCLE AND SCOOTER INDIA様に納入しております。

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

また、本品は液入り充満タイプで、工場出荷時に注液、充電されており、車両搭載後、すぐにエンジン始動が可能な状態で、お客様で電解液を注液する手間を省いた鉛蓄電池です。以下に電池仕様及び外観をご紹介します。

表1 電池仕様
Table1 Specification of Battery

型式		ETZ6形制御弁式鉛蓄電池
定格10時間率容量(Ah)		5
CCA値		90CCA
外観寸法(mm)	長さ	113
	幅	70
	高さ	105



EXIDE製ETZ6 電池外観

(自動車電池生産統括部 技術部 西村直人)

モーリタニアの蓄電システムにFCP型 制御弁式鉛蓄電池を納入 ～オフグリッド太陽光発電設備と組み合わせ～

Contribution to Low-carbon-society in Islamic Republic of Mauritania
PV Off-Grid System with FCP

当社は、政府開発援助（ODA）案件における電気設備設計・コンサルティングを行う有限会社宏電社を通じて、モーリタニアの漁業団体施設のオフグリッド（独立型）太陽光発電設備向け蓄電システムに、サイクルユース用鉛蓄電池FCPを納入しました。

当社は、長年培ってきた鉛蓄電池の技術力・開発力を活かし、再生可能エネルギー（以下、再エネ）発電設備向けなど充放電を繰り返す蓄電用途（サイクルユース）においても、長寿命で高いパフォーマンスを発揮する蓄電池の開発に注力してきました。その中でも特にサイクルユースを広範囲で網羅するFCPシリーズは、一般的な蓄電池と比べて非常にサイクル寿命が長く、電解液補充等の大掛かりなメンテナンスも不要です。ユニット構造による多段積み設置であることから、短時間での施工や設置面積の省スペース化が可能になります。また当社マニュアルに基づいて現地作業員だけでの設置作業が可能であり、取扱いが大変簡単な製品です。今回FCPの採用に至った理由はこれらの特長だけでなく、アフリカの砂漠地帯という過酷な環境下で長時間にわたる運搬に耐えうる堅牢さもまた高く評価されたことにあります。

本件ではFCP-1000×24個×3セット（48V-3000Ah）を納入しました。現地では海外製三相インバーターと連携し運用されています。今回はフォークリフト等重機の持ち込みや使用が困難な設置場所であったことから、運搬や設置作業を考慮し、電池とユニットを分けて輸送しました。こうしたフレキシブルな対応により、電力事情に問題を抱え、再エネ蓄電システムを必要とするリモートエリアにおいても、製品の能力を発揮することが可能となります。

モーリタニアでは、商用電源がなく発電機で電力供給している地域も未だ多く、コスト面や環境負荷

面での課題を抱えています。今回システムが導入された施設では、以前より現地漁業関係者向けにワークショップなどが行われておりましたが、システム導入により、オフグリッド太陽光発電設備の出力安定化につながり、施設内の電気使用がスムーズになりました。今後、さらなる地域産業の活性化および環境保全につながることを期待しています。

なお、古河電池はこれまでも、アフリカのカーボベルテ島、マダガスカル島におけるオフグリッド（独立型）太陽光発電設備向け蓄電システムに、サイクルユース用鉛蓄電池を納入しています。



現地の様子



蓄電システムに組み込まれた
サイクルユース用鉛蓄電池FCP

（新規市場拡販営業部長 小高康弘）

サイクルユース用制御弁式鉛蓄電池 “FC24-12S型”

Valve Regulated Lead-Acid Battery “FC24-12S” for Cycle Use

1. 背景

従来から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普及しています。その用途は従来の街路灯や電光掲示に加え、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います。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。既に製品化したFC38-12Sに加えて、この様な用途に最適なサイクルユース用制御弁式鉛蓄電池FC24-12S型を製品化したので、その概要を紹介します。

2. 諸元

型式	FC24-12S	FC38-12S
公称電圧 (V)	12	12
20時間率定格容量 (25℃)	24Ah	38Ah
5時間率容量 (25℃)	20Ah	32Ah
外形寸法 (mm)	総高さ (Max.)	127
	高さ (±2)	125
	長さ (±2)	175
	幅 (±2)	166
質量 (約kg)	9.6	16



FC24-12S外観図

3. 特長

- ・独立電源システム用途に適した外形寸法
- ・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
DOD*50%サイクル→2,000サイクル
DOD100%サイクル→1,000サイクル

4. 電池特性

図1に放電深度と寿命の関係を示します。

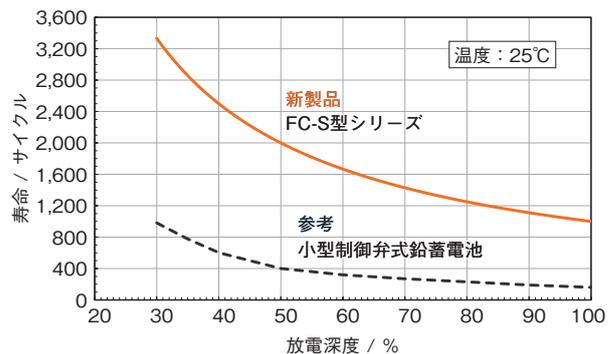
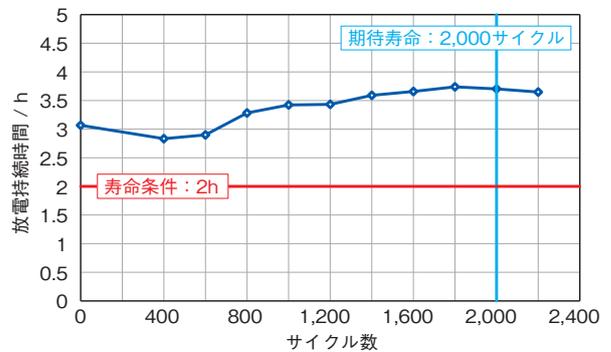


図1 放電深度と寿命の関係

図2にDOD50%サイクル試験容量推移を示します。



- ・試験電池：FC24-12S (24Ah / 20HR)
- ・容量試験条件
0.25C₂₀A (6A)、放電終止電圧：10.2V
- ・サイクル試験条件
周囲温度：25℃
- ・放電：0.25C₂₀A (6A)、
終止時間 2h (定格容量比 DOD50%)
- ・充電：0.25C₂₀A (6A) CV14.7V、終止時間 6h
周囲温度：25℃
- ※C₂₀は20時間率容量の数値を示す

図2 DOD50%サイクル試験容量推移

* DOD：放電深度

アフターマーケット向け 四輪車用バッテリー Altica [アルティカ] シリーズの紹介

Introduction of New Automotive Battery Series “Altica” for Aftermarket

専門店向け主力シリーズ Altica [アルティカ] シリーズを新発売しました。(従来品FB9000、FB7000、FB5000、FBSPシリーズからのモデルチェンジとなります) 今回のリニューアルにあたり、ハイグレードクラスは、正極/負極活物質量の最適化を図り、容量及び始動性能を大幅に向上させました。またスタンダードクラスにおいて、充電受け入れ性向上を図り充電制御車対応としました。



Altica [アルティカ] HIGH-GRADE



Altica [アルティカ] STANDARD



Altica [アルティカ] TRUCK, BUS

1. 商品名

Altica [アルティカ] HIGH-GRADE

(6機種12タイプ)

Altica [アルティカ] STANDARD

(5機種10タイプ)

Altica [アルティカ] TRUCK, BUS

(15機種22タイプ)

2. 商品特長

<充電受け入れ性の向上>

①負極カーボン最適化

該当シリーズ【HIGH-GRADE】【STANDARD】

負極活物質のカーボンの種類および量を最適化することで、電気が流れやすくなり、充電受け入れ性を向上しました。

②低抵抗セパレーターの採用

該当シリーズ【HIGH-GRADE】【STANDARD】

(40B19除く)

素材の配合を見直し低抵抗化を実現しています。また、バッテリーの内部抵抗を減らすことで充電受け入れ性を向上しました。

③新デザイン格子の採用

該当シリーズ【HIGH-GRADE】【STANDARD】

シミュレーション技術を活用することで、充電受け入れ性および使用中の劣化による格子の伸びを抑制しています。

<大容量化>

充電受け入れ性正極/負極活物質量の最適化

該当シリーズ【HIGH-GRADE】

正極活物質量と負極活物質量のバランスを最適化することで、活物質を最大限に活用し大容量化を実現しています。

(自動車営業統括部 自動車営業部)

アフターマーケット向け 二輪車用バッテリー Unleashシリーズの紹介

Introduction of New Motorcycle Battery Series “Unleash” for Aftermarket

二輪車用バッテリーUnleashシリーズを新発売しました。装飾性の高いパッケージデザインを起用し、市場のニーズに合わせラインナップした商品を以下にご紹介いたします。

1. 商品名

Unleash (アンリーシュ) 6機種6タイプ

2. 商品特長

①高品質の実績

弊社には国内外を問わず多くの新車採用実績があり、70年以上の経験とノウハウを結集した、高品質バッテリーを提供しています。

②圧倒的なエンジン始動性 (FTZ8V 除く)

独自に開発した極板設計を採用することで、キレのある始動性を実現し、ストレスのないスタートを自然にサポートします。

③卓越した耐久性能 (FTZ8V 除く)

徹底的な自己放電対策により、不使用時のバッテリーへの負担を軽減。カルシウム合金と特殊電解液添加剤の採用で充電回復性を向上しています。

④装飾性の高いパッケージ

鮮やかな赤を基調としたインパクトのあるパッケージへ。「情熱」を感じさせる赤と、「風・光」を感じさせるカウルをイメージしており、高級感のあるオフセット印刷を採用しています。また、バッテリー交換手順をイラスト付きで表記しています。

3. ラインアップ一覧

FTZ4V、FTZ6V、FTZ8V

FTZ10S、FTZ12S、FTZ14S



Unleash (アンリーシュ) FTZ 12S

(自動車営業統括部 自動車営業部)

大規模な系統安定化用サイクル電池 “FCP-1000S型”

Cycle Battery for Large-Scale Grid Stabilization “FCP-1000S”

1. 背景

今後、新電力の導入が加速されることが予想され、大規模な系統安定化用蓄電池開発がLiBやレドックスフローなど各種電池において加速しています。顧客から“寿命20年”というこれまでにない高い寿命性能が求められており、このような用途に最適で大規模な系統安定化用サイクル電池FCP-1000S型を開発しましたので、その概要を紹介します。

2. 諸元

型式		FCP-1000S
公称電圧 (V)		2
10時間率定格容量 (Ah) *1		1,000
外形寸法 (mm)	高さ (±2)	508
	長さ (±2)	303
	幅 (±2)	172
質量 (約kg)		78

3. 特長

- (1) 高容量・長寿命であり、大規模な系統安定化用途に最適
- (2) 正極の格子体積の増加により、超長寿命
 - ・期待寿命20年
 - ・サイクル数6,000サイクル
(DOD *2 70% / 0.23C₁₀ *3 A 放電時)
 - ・総放電電気量3,150kAh
- (3) ユニット構造で多段積み設置
 - ・設置面積の省スペース化
 - ・施工時間の短縮
 - ・保守性の向上 (単電池の端子を手前前面に配置)
 - ・仕様に応じてカスタマイズ可能



FCP-1000S 6個組 外観図

4. 電池特性

図1に放電特性図を示します。

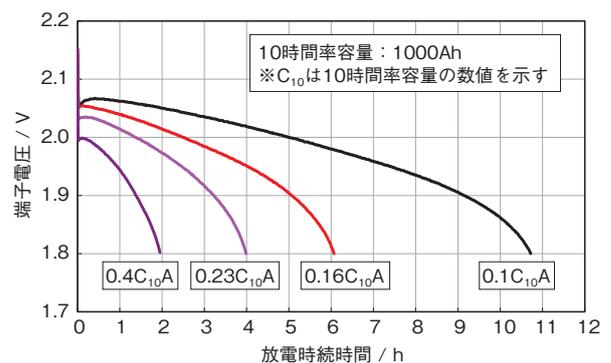


図1 FCP-1000Sによる各率放電特性図 (25°C)

図2に充電特性図を示します。

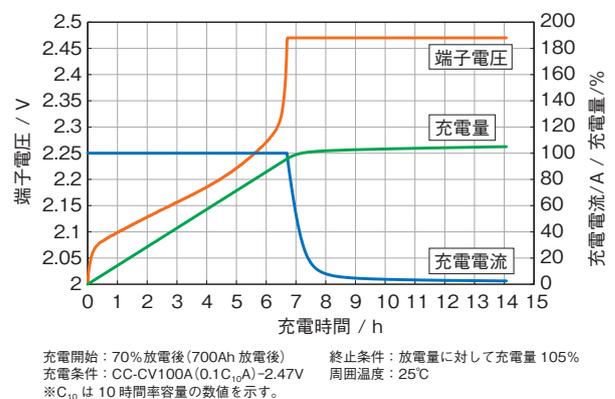


図2 FCP-1000Sによる充電特性図 (一例)

*1 25°Cにおける容量
*2 DOD: 放電深度
*3 C10: 10時間率容量の数値

バイポーラ型鉛蓄電池のご紹介

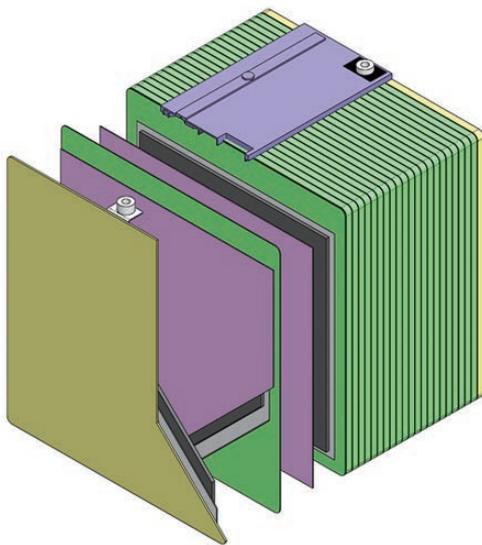
～次世代型の電力貯蔵用蓄電池で、持続可能な未来を目指す～

Introduction of Bipolar Storage Lead-Acid Battery

～Our company aim for sustainable future by next-generation type power storage battery～

当社は再生可能エネルギー導入時に課題とされる出力変動抑制に寄与する蓄電池として、バイポーラ型鉛蓄電池の開発を進めています。

この電池は、図に示すように、縦300×横300×厚さ250mmのサイズで、容量は50Ah、定格電圧は48V、寿命は4500サイクル（15年相当）であり、複数セルでの組合せでメガワット級の容量にも対応可能です。



バイポーラ型鉛蓄電池の概略図

多くの一般的な電池の極板が、それぞれ正極板、負極板、別々に構成されているのに対し、このバイポーラ型鉛蓄電池の極板は、1枚の極板の表と裏に、それぞれ正極と負極とを有した一対型の極板構造となっていることが、バイポーラ型の大きな特長のひとつです。

このような形態の極板構造をとることで、正極と負極とを接続する鉛部品を廃止することが可能となり、また電流の通過経路が極板全面と大きく、かつ均一となるため、活物質の利用率が高くなり、使用する活物質である鉛量も大幅に削減することができます。その結果、エネルギー密度向上につなげることができます。

また電極は平坦なプラスチックの枠内に、1段2V構成で収められているため、これを段積みで積層化していけば、積み重ねるだけで容易に段数に応じた24Vや48Vなど、所定の電圧で電池を構成することができ、設計に対して非常に高い自由度も有しております。

上述の利点を有するバイポーラ型鉛蓄電池については、これまでも世界で数多くの企業、研究機関などが手掛けてきましたが、鉛箔の薄箔化と長寿命の両立、樹脂プレートの成型・接合技術、鉛箔と樹脂プレートの異種材料接合技術などの課題を十分に克服、解決できなかったことから、製品化へ踏み出せなかったのが現実であります。

当社はこれらの解決策として、古河電工グループのコア技術とコラボして、各種製品群で培ったメタル-ポリマ技術などを活用することにより、製品化へ向けて大きく歩み出せたと考えております。

(電開・鉛開発統括部長兼BIP推進部長 萬ヶ原 徹)

古河電池 創立70周年

技術の歩み

古河電池は2020年で創立70周年を迎えた。
そこで古河電工時代にまでさかのぼって当社の研究開発の歴史をたどり、
当社の技術がどのように進歩してきたのかを見る。

前史～古河電工時代～

古河電工にて電池の研究・製造を開始。自動車や航空機など様々な用途に向けた電池のほか、乾電池や空気電池も製造した。

- 1911年 古河電気工業(株)が鉛蓄電池の研究を開始。
- 1914年 兵庫県尼崎市に電池製作所を設立、鉛蓄電池の製造を開始。
- 1921年8月 大阪電池製作所が独立の事業所になる。据置用、自動車用、移動用などの電池を製造していた。
- 1922年6月 陸軍に電池の納入を開始。
- 1930年6月 古河電工の理化試験所にて新しい鉛粉製造方法が完成し、特許を得て工業化に成功。性能の向上が図られた。
- 1930年12月 陸軍から輸入品にかわる飛行機用蓄電池を製造するよう依頼され、成功したので翌年から大量に納入。
- 1932年3月 逓信省の製造指名工場に加入。
- 1932年4月 理化試験所にて製造を開始した古河ソーダ電池の製造が移管された。また商品品目も列車点灯用、オートバイ用、船舶無線用に拡大。写真は戦前の自動車用電池。右からシボレー、ニッサン、フォード用。↓



- 1934年9月 室戸台風により工場が被災し、隣の住友金属から復旧のため土地を譲渡するように申し込まれたこと、工業用水の確保が難しく工場の拡張ができないこと、関西には電池メーカーが多く競争が激しいことから、尼崎から関東に移転することを決定。
- 1935年8月 AD乾電池の製造を開始。
- 1936年10月 横浜市保土ヶ谷区星川に工場用の土地を取得。

- 1937年5月 星川工場の建設を開始。
- 1937年9月 星川工場の操業を一部開始。
- 1937年11月 空気電池の製造開始。陽極が炭素、陰極が亜鉛、塩化アンモニウムが電解液。戦争で乾電池の材料であるマンガンの枯渇が心配されたため古河電工で開発した。↓→



- 1938年4月 星川工場、本格稼働。
- 1938年 空気ソーダ電池(陽極が炭素、陰極が亜鉛、NaOHが電解質の亜鉛空気電池)の電解液として蒸留水の代わりに海水を使用しても性能に影響がないことを確認。→
- 1940年 鉄道信号機用電池としてソーダ電池の代わりに空気電池の適用を検討。
- 1945年4・5月 横浜空襲により星川工場の大部分を焼失。



1950年代 古河電池発足

古河電工から独立し米企業と提携して技術を導入しながら、電槽をガラスからエポナイト(ゴムの一種)に替えるなど電池の改良を行い米国への輸出もおこなった。優れた耐寒性は南極でも証明された。

- 1950年9月 古河電池が発足。
- 1951年7月 米国ゴールドナショナルバッテリー社と鉛蓄電池に関する技術援助契約および株式4万株(10%)の無償交付による資本提携契約を結び、技術発展の基礎を固めた。
- 1952年5月 日本初の低温性能の優秀な耐寒性蓄電池を実用化。

特集 古河電池 創立70周年 技術の歩み

1952年6月 防爆、防酸霧構造のエポナイト槽入密閉形据置蓄電池を開発。

防爆性能、防酸霧性能の磁器製ガスフィルターを実用化。



1952年10月 日本で初めてガスフィルター付き硝子槽入密閉型据置蓄電池を実用化。➔

1953年5月 輸出用、二輪車用に初充電不要の即用式蓄電池の工業化。↓



1954年5月 オートバイ用蓄電池のプラスチック電槽の工業化に成功。

1954年10月 据置蓄電池の自動比重・温度測定・警報装置の実用化。

1955年2月 自動車用部品の合理化の一環として自動車用蓄電池の小型軽量化に成功。

1955年3月 航空機用蓄電池の工業化に成功。➔



1955年5月 日本で初めて古河式化学強化セパレーターの実用化に成功。

1956年1月 長寿命の古河クラッド式極板（編組縦糸補強方式極板）電気車蓄電池の量産化に成功。➔



1956年10月 南極観測隊向け超耐寒即用蓄電池を生産、南極越冬で優秀性が立証される。↓



1956年11月 T-33Aジェット機用特殊蓄電池が防衛庁技術研究所の認定試験に合格。

1957年8月 1000Ah級大容量硝子電槽密閉型据置蓄電池の量産開始。

1958年11月 古河クラッド式極板（編組縦糸補強方式極板）が米最大の電池メーカー、グールド社へ輸出される。技術提携先へ逆に輸出したことは当社の技術水準の高さを示した。

1959年3月 1000Ahの大容量電気車（工場内のフォークリフト）用蓄電池の量産開始。

1959年8月 銀・コバルト入り極板使用の蓄電池「シルコバット」を実用化。従来品より寿命が25%長く、自己放電が少なく高率放電特性が優れる。↓



1960年代 販売会社設立

米社と提携しアルカリ電池の製造を開始。電槽はプラスチックになった。完全密封式の電池を開発し、人工衛星用電池やアルミ空気電池などの新型電池も登場。東京オリンピックでも当社の電池が活躍した。

1960年 中容量以下の据置用鉛蓄電池にAS樹脂電槽を実用化。

1960年10月 アメリカ・ソノトーン社と焼結式アルカリ蓄電池の技術提携。

1961年 大型の据置用蓄電池でも硝子槽やエポナイト槽に代わりプラスチック槽を採用。➔



焼結式アルカリ蓄電池の生産を開始し、外国のタンカー用電源として輸出する。

自動車用の電池の充電を短時間（1～2時間）で簡単に行える「古河急速充電器」を開発。

1962年 焼結式アルカリ蓄電池と整流器一体の新製品、「古河RA形直流電源装置」発売。従来の蓄電池室が不要に。

焼結式アルカリ蓄電池を内蔵し、充電すれば何度でも使用できる「フルカライト」発売。

年末に乗用車の貿易自由化を控え、自動車メーカーは外車に対抗すべく次々と新車を市場に投入。当社も新車対応のため12V型シルコバット電池を開発。➔



1963年7月 東海原子力発電所の原子炉非常電源用に1000Ah級の大容量プラスチック電槽入り密閉型据置蓄電池を開発し納入。

充電不要の酸素・水素常温型燃料電池を開発（極板はニッケル、電解液は苛性カリ）。➔



1963年8月 古河開放形焼結式アルカリ蓄電池を用いた水中撮影用携帯ライト「マリンプライト」の点灯実験に成功。

1964年2月 自動車用バッテリーケースのプラスチック化が促進され、NS形シリーズとしてつぎつぎ開発された。➔



1964年 古河コラム電池（密閉形焼結式アルカリ蓄電池）の用途としてライターやシェーバーを開発。

東京オリンピックで古河電池の製品が活躍。新幹線にも採用。

- ・国立競技場のOCB操作
用、電話用電源
- ・日本武道館の非常用電源
- ・競技場のSEIKO時計の
電源 ➔
- ・マラソン競技計時装置
- ・バスケットボール計時装置
- ・プリンティングタイマー（競技時間自動記録装置）
- ・NHKの取材カメラのモーター、照明用電源



1965年8月 本多電機とスウェーデンのユングナー社が技術提携してユングナーシステムによるポケット式アルカリ蓄電池を開発、古河ブランドで発売開始。

1966年1月 極柱やコネクター不要のダイレクトコネクション（DC）構造で始動性能に優れたハイダッシュ自動車用蓄電池の実用化に成功。鉛量を大幅に削減でき、極柱がないぶん抵抗が少なく、液量が3割増しで寿命が伸び、液面が見えるので保守が便利など革命的な電池であった。➔



インターセルコネクション（IC）構造のモノパック自動車用蓄電池を開発。

1966年5月 東京大学と科学技術庁から依頼された人工衛星用蓄電池が完成。➔



1967年1月 トランジスターを採用した交直自動切替の「無接点式小型電源装置」を開発。リレー式と異なり作動不良が無く非常時も安心。

1967年 当社のコラム電池（完全密閉形焼結式ニッケル・カドミウム・アルカリ蓄電池）を用いた充電式の写真撮影用のストロボを開発。1回の充電で60回以上使用可能。

1968年4月 東京理科大加藤研究室との共同で「アルミニウム・空気電池」を開発。アルミニウムを陰極、カーボン陽極、発熱を抑える添加剤入りの苛

性カリを電解質とした。注液式と注水式の2種あり40時間作動し、単一乾電池50個分の容量がある一次電池。長期間の保存に耐え非常用やレジャー用の携帯電源として期待された。（6V、300mA、重さ350g）➔



1968年5月 コラム電池の充電時間を短縮する「クーロメーター」を開発。

1968年9月 富士電機製造と共同で鉛蓄電池を使った電気自動車を試作。

焼結式PVCセパレーター製造技術の確立、量産開始。

1968年 日本初の超高層ビル「霞が関ビル」に電話用電源として当社の蓄電池が納入される。

1969年1月 国産技術だけで「クーロメーター」を応用した完全無保守の「RSA直流電源装置」を開発。

1969年8月 セル間の接続を冷間圧着し、電槽の封口を熱圧着した熱融着電槽（ポリプロピレン）を使った自動車用鉛蓄電池の製造に成功。

1969年10月 ガス吸収電極を採用した完全密閉方式の据置用鉛蓄電池「キングシール」を開発。水分解に伴う酸霧発生、電解液の補液などの保守点検作業をなくした。➔



1970年代 いわき・今市に工場建設

即日でメンテナンスフリーの電池が次々登場。当社の電池が人工衛星に搭載され宇宙に進出。電気自動車や空気電池への関心が高まり鉛蓄電池以外の電池の研究が行われた。

1970年2月 水を入れるだけで使える注水即式蓄電池「ハイダッシュキング」を開発。

1970年11月 マラソン社と焼結式アルカリ蓄電池技術援助契約締結。

1970年 焼結式ニッケル・カドミウム蓄電池のボタン電池の製品化に成功。携帯用無線機電源などに使用。

1971年7月 非常照明設備、排煙設備等の防災設備用電源を開発。

1971年8月 据置鉛蓄電池を密閉化する気相触媒栓を開発、シール型据置鉛蓄電池の量産を開始。

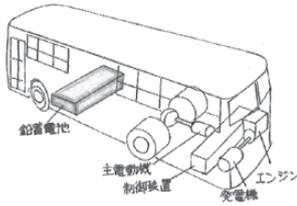
1971年9月 国産科学衛星1号「しんせい」にセラミックシール完全密閉型ニッケルカドミウム蓄電池を搭載し打ち上げ。当社初の人工衛星用電池。

1971年10月 熱融着方式の航空機用アルカリ蓄電池の製品化に成功。

特集 古河電池 創立70周年 技術の歩み

1972年5月 完全シール方式の完全即用品自動車用蓄電池「ハイダッシュドライ」を開発。

1972年6月 大気汚染対策として川崎重工、富士電機と共同でハイブリッドバスを試作し、9月から4台が東京都で営業運転に。➔



1973年7月 1年間補水不要・二括注液構造の完全即用品メンテナンスフリー自動車用蓄電池「ハイダッシュサンダー」を開発。➔



1974年5月 グリーンシール形即用品自動車用蓄電池「ハイダッシュドライ」を開発。



1975年1月 二括注液構造、自動液面停止装置付き即用品自動車用蓄電池「ハイダッシュスター」を開発。➔

1975年6月 宇宙開発事業団からニッケルカドミウム電池の業務委託を受ける。
焼結式アルカリ蓄電池自動充填装置が完成。
作業人員(70%減)、水(70%減)、陰極板原料(30%減)の大幅な節約により合理化が期待できる。

1975年11月 電気抵抗の小さい薄型、微多孔のセパレータを開発、高始動性能化した自動車用蓄電池を「F」シリーズとして量産開始。➔



1976年9月 亜鉛空気電池を電気自動車用として研究していたが、エネルギー密度が小さいことから断念した。(単セルで106Wh/kg、組電池で85Wh/kg)

1977年4月 特殊合金極板と薄型低抵抗セパレーター(レミポール)を採用、寿命末期まで補水不要のメンテナンスフリー自動車用蓄電池「ハイダッシュMFZ」を開発。

1977年9月 低コスト・高容量を目指したカーボン陽極を開発してマグネシウム空気海水電池を作り、海難救助用「AF型救命灯」として商品化。

1977年11月 古河電工と共同で電気自動車用「ニッケル・亜鉛蓄電池」を開発。

1978年1月 大型ディーゼル車用メンテナンスフリー自動車用蓄電池「ハイダッシュMFZ」を開発。

1978年2月 耐食性の特殊鉛カルシウム合金極板と薄型低抵抗セパレーター(レミポール)を採用、寿命末期まで補水不要のメンテナンスフリー自動車用蓄電池「カルダッシュ」を開発。従来品より30%以上寿命が長く、高い始動性能がある。↓



1978年7月 特殊合金極板採用、即用品自動車用蓄電池「ハイダッシュスターMF」を開発。

電気自動車用蓄電池の補水作業を簡易化するためのワンタッチ液口栓を開発。

電解液比重・液面検知装置を開発。

1979年3月 古河電工と共同で打抜法による自動車用蓄電池基板の製造技術を開発。

電気自動車用の高出力鉛蓄電池を開発、日本電動車輛協会へ納入。

1980年代 横浜工場撤収

省エネや再生可能エネルギーに関心が高まり、太陽光発電所用の電池や太陽光を利用した商品の開発が行われる。メンテナンスフリーの電池が改良され産業用など用途が拡大した。

1981年1月 打抜法で製造したパンチング極板採用のメンテナンスフリーバッテリー「カルダッシュPとハイダッシュP」を開発。↓



据置鉛蓄電池の陰極吸収式シール形を開発。

1982年4月 新エネルギー総合開発機構(NEDO)のサンシャイン計画において蓄電池を担当、富士電機製造(株)総合研究所内に太陽光発電の実験設備を建設。

1982年7月 特殊カルシウム合金極板採用の「カルダッシュ」高始動性能「ハイダッシュFF」、即用品「ハイダッシュMFD」の各種メンテナンスフリー自動車用蓄電池の量産を開始。

1982年 バッテリーフォークリフト用一括補水装置を開発、補水時間が従来の1/5と短縮。液量の補水状況が一目でわかるセンサー付き。

即用式の「ハイダッシュMF」の自動車用蓄電池を開発。注液後のエンジン始動性能が優れ、液減りが少ないので通常は補水が不要。

省エネルギーのため新車メーカーからバッテリーの小型軽量化を求められ、重量や体積を減らした小型軽量化バッテリーを開発。

1983年4月 自動車用蓄電池「ハイダッシュサンダーMF」の充電済及び乾式即用蓄電池を開発。

1983年6月 充電して300回以上使えるニッケル・カドミウム蓄電池（コラム電池）と専用充電器を「コラムパック」として発売。

1983年 太陽光発電システム用「PS-TL形」鉛蓄電池を開発。富士電機製造（株）で実験中の「太陽光利用海水淡水化装置」に当社の太陽光発電専用蓄電池が採用される。

古河電工と共同で電力貯蔵用として亜鉛・塩化物電池の開発を開始。

蓄電池個数を自由に選べるブロック形のポケット式アルカリ蓄電池を開発。

陰極吸収式シール形据置鉛蓄電池の大容量化に成功。

1984年12月 本田技研工業と共同で二輪車用完全密閉型メンテナンスフリー鉛蓄電池「FT4L-12B」を開発。

1984年 鉄道車両用に小型軽量の焼結式ニッケル・カドミウム蓄電池「AH-MSシリーズ」。

補水や液比重・液温測定の際、液口栓を外す必要がない新型の据置鉛蓄電池用ガスフィルタを開発。

1985年10月 メンテナンスフリー自動車用蓄電池「ニューカールドッシュ」と「ダッシュエクストラ」（極板格子に耐食性の特殊鉛カルシウム合金）を発売。↓



1985年11月 フォークリフト用蓄電池「ハフノーバ」発売。ドイツの「ハーゲンバッテリー社」から銅格子に鉛を被覆する技術を導入。

1986年11月 メンテナンスフリーの高容量シール形据置鉛蓄電池「MSE」シリーズを発売。寿命が2年ほど伸び、容積比で30%減ってコンパクトになった。

1987年 ムーンライト計画による電力貯蔵用60KW亜鉛・塩化物電池が完成、実証評価を開始。

据置鉛蓄電池で大型（2500Ah以上）はエポナイト電槽を使用していたが、成形技術の進歩により、全て合成樹脂にすることが可能になった。

太陽電池を利用した蓄電池の自己放電防止用充電器「FBソーラ・バッテリーチャージャー」を開発。

1988年 富士通のワープロ用電源として小型シール鉛蓄電池を納入開始。

高始動性能、長寿命、メンテナンスフリーを特長とする自動車用蓄電池「FH、FF、F1」を商品化。

太陽電池式散水制御装置（FBサンスプリングラ）を開発。

1989年3月 横浜博覧会のリニアモーターカー、バス、カプセルカー、観覧車、気球の電源として当社の電池が採用される。

1989年6月 ソーラー式点滅道路保安灯「ピカソーラー」を開発。

1989年9月 スペースシャトルの実験計画「SEPAC」用電源電池を受注。

1989年 シャープのVTR用小型シール鉛蓄電池を商品化。充電の効率をあげるため、電解液攪拌装置付き太陽光発電用鉛蓄電池を開発。

電気自動車用負極吸収式鉛シール電池を開発。

1990年代 タイに進出

ニッケル・水素電池に参入し携帯電話向けなどに販売したが撤退。タクシーや宅配車などニッチな市場へ挑戦。電気自動車が東北電力で実用化された。

1990年4月 UPS専用電池として、高出力シール型鉛蓄電池「HHS15」「HHS20」を商品化。

1990年8月 宅配車専用電池を開発し、「TTX」シリーズとして、「LYDEN」の愛称で新発売。

1990年10月 太陽電池付き踏切遮断竿用夜間警告灯「シャットアウトLPA-1形」発売。

当社液式で2倍の寿命を有する軽自動車用密閉式蓄電池「シールドMF」発売。➡



1990年12月 相模鉄道の8000系車両に当社製「車両用無補水直流電源装置」を搭載。

1991年2月 東北電力（株）と共同で電気自動車用鉄・ニッケル電池を開発。

東北電力（株）が開発した電気自動車「MYLD」に搭載し試験走行を実施。➡



特集 古河電池 創立70周年 技術の歩み

1991年6月 単三型ニッケル・水素電池の開発を発表。↓



1991年10月 東日本旅客鉄道と共同で「ポイント明示灯」を開発。

1991年 [LYDEN]シリーズでタクシー用電池「TCH-5」を開発。

日産自動車・空港グランドサービスとの3社共同プロジェクトにより空港用電源牽引車（TT車）の試作車を開発。

日本で初めて連続鋳造法を実用化。負極板の軽量化に成功。

1992年6月 自動車用蓄電池「FZ GOLD」「FZ」「FD」シリーズを新発売、主力機種「FZ」シリーズには、画期的な「Fエレメント」構成を採用。

1992年10月 角型ニッケル・水素電池を開発。主に携帯電話用として発売。

1992年 太陽電池と蓄電池を組み合わせた独立電源を持つ道路用警標灯を開発。

1993年10月 東北電力（株）と共同で電気自動車用ニッケル水素電池を開発。東北電力（株）が開発したハイブリッド電気自動車「WAVE」に搭載し、1度の充電で鉛の1.3倍の106Km走行。➡



1993年 円筒密閉型ニッケル・水素電池を市場に投入。

1994年4月 電気自動車用充電スタンドを製作し、東北電力仙台営業所に設置。

1994年 アイドルストップバス用バッテリーの「比重液面センサー」量産開始。

このころ、CDプレーヤーやコードレス電話、シェーバーに当社の電池が搭載されていた。

福島県いわき市小名浜に蓄電池付きソーラー街灯16基を設置。設置後3年は保守の必要が無く、日照が無い日が5日続いても1日6時間点灯可能。

1995年4月 アイドルストップトラック用バッテリーの「比重液面センサー」の納入開始。

1995年6月 自動車用蓄電池「RV/4WD車用カーバッテリー」を新発売。欧州車用蓄電池「Maregl」シリーズを新発売。

1995年7月 自動車用バッテリー検索システム「FBバッテ

リーナビ」を開発。

1995年 撮影機材で野外ロケに使うポータブル照明用バッテリー残量計を開発。

1996年4月 ユニット構造で横置対応のシール形据置鉛蓄電池「FMUシリーズ」を発売。省スペースと耐震性向上、長寿命化。

1996年 太陽光発電システム専用のシール形鉛蓄電池「SLMシリーズ」を発売。補水不要で長寿命。

UPSに最適な長寿命高率放電タイプの小型シール鉛蓄電池「FPXシリーズ」を発売。

1997年4月 15年以上の長寿命が期待できるシール形据置鉛蓄電池「FVLシリーズ」発売。

1997年8月 第三世代直流電源装置「DP2000シリーズ」を発売。

通信用高力率形ソフトスイッチング式直流電源装置「DP5000シリーズ」を発売。蓄電池の劣化判定を行うバッテリハイチェッカー「BIT-2000」を発売。

1997年 電気自動車用シール形鉛蓄電池「EV-80S」を開発。東北電力（株）の寒冷地向け小型電気自動車「EV-MAX」に搭載。東北電力（株）の各支店、営業所で15台稼働。➡



1998年7月 当社製世界初の「宇宙用ニッケル・水素電池」を搭載した日本初の火星探査機「のぞみ」打ち上げ成功。➡



1999年2月 モノブロック電槽を採用したローメンテナンス鉄道用アルカリ蓄電池「MTシリーズ」を発売。数年間補水が不要で保守点検を低減。

1999年 スタンバイユース用長寿命小型シール鉛蓄電池「FLHシリーズ」を発売。

高率放電用制御弁式据置鉛蓄電池「FVHシリーズ」を発売。

2000年代 インターネット時代へ

人工衛星用電池としてリチウムイオン電池を開発。その一方でウルトラバッテリー、36V鉛蓄電池、テスター付き鉛蓄電池などを次々開発し、古くからある鉛蓄電池も新しい可能性を秘めていることを証明した。

2000年 フジテックと共同でニッケル水素電池を使ったエレベーター電力アシスト用電源装置を開発。消費電力の削減、停電時の救出を可能に。

2001年8月 当社製ニッケルカドミウム電池を載せた「H2A

型ロケット」の打ち上げ成功。

2001年10月 配電工用高所作業車向けニッケル・水素蓄電池を東北電力と共同開発。↓



2002年10月 耐食性合金C-21を用いた自動車用蓄電池を発売 (GOLDシリーズ)。

据置用鉛蓄電池の状態監視と寿命予測ができる「蓄電池診断装置BCW」を発売。

2002年

車の装備の電動化による電力不足に対応した36V鉛蓄電池を開発。温度上昇による短寿命を防ぐため、ヒートパイプフィン方式で放熱し、長寿命化を実現。➔



2003年1月 スズキ(株)が当社の小型制御弁式鉛蓄電池「FT7C-HEV」を搭載した小型ハイブリッド車「Twin」を発売。ハイブリッド車のメイン電池として初めて制御弁式鉛蓄電池が搭載された。

2003年5月 当社製リチウムイオン電池を載せた小惑星探査機「はやぶさ」打ち上げ成功。↓



2003年10月 世界初テスター機能内蔵自動車用バッテリー「FGUARD」を発売。↓



2004年2月 15年以上無補水の鉄道車両用アルカリバッテリー「新MTシリーズ」を発売。

2004年3月 通信用高効率スイッチング式直流電源装置「DP7000シリーズ」を発売。

2004年8月 「鉄道車両用ニッケル・カドミウム蓄電池状態監視装置」を開発。

2004年 サイクルユース用制御弁式鉛蓄電池「FC38-12」を開発。

2005年4月 UPS用にコンパクト化したモノブロックタイプのFVH形蓄電池を発売開始。

2006年2月 二輪車用テスター「FBT-50」を製品化、プラジルホンダなどに納入。

2006年8月 鉛蓄電池の負極に鉛とキャパシタを使った「UltraBattery」を開発。➔



2006年10月 JR東日本向けに「保守車両自動停止装置」を開発。

2007年1月 長寿命サイクルユース用制御弁式鉛蓄電池を用いた50KW蓄電システムを開発。

2008年6月 自然エネルギーの有効利用の実証試験を行うため、日立産機システム、日立製作所などと共同で、「風力発電併設蓄電システム」の運用開始。

2008年7月 補水が必要ない二重蓋構造(セミシールドタイプ)を採用した自動車用蓄電池「FB9000シリーズ」を開発。↓



2009年11月 7000サイクルのサイクルユース用長寿命鉛蓄電池「FCシリーズ」を発表。

2010年以降 注目される技術

震災をきっかけにマグネシウム空気電池を開発し大きな反響を得る。リチウムイオン電池やウルトラバッテリーの普及を進める。バイポーラ鉛蓄電池に期待が寄せられている。

2010年8月 従来品と比較して寿命が2.5倍、充電受入性が1.5倍のアイドリングストップ車用制御弁式鉛蓄電池「SM-44」を開発、スズキの軽乗用車「ワゴンR」に搭載。

2010年 ピークカット、ピークシフト対応蓄電池システムなどに対応したサイクルユース専用長寿命形制御弁式据置鉛蓄電池「FCP-1000形」を開発。

特集 古河電池 創立70周年 技術の歩み

2012年6月 ハイブリッド車用補機バッテリー「ECHNO HV」を新発売。
 アイドリングストップ車用バッテリー「ECHNO IS」を新発売。

2012年7月 いわき事業所に据置用UltraBatteryを用いた蓄電システムを設置。↓



2012年12月 マグネシウム空気電池を搭載したトライクがいわき-仙台間110キロを走破。

2012年 小型リチウムイオン蓄電システム「CUBOX」発売開始。
 産業用リチウムイオン電池を開発し、北九州市の「いのちのたび博物館」に設置。

2013年2月 アフターマーケット向け「LYDEN」シリーズ、タクシー専用バッテリーをリニューアル。

2013年4月 アイドリングストップ車用バッテリー「ECHNO IS」にキャパシタ機能を融合した「ECHNO IS UltraBattery」を発売。↓



2013年5月 サイクルユース用制御弁式鉛蓄電池「FCPシリーズ」、「UltraBattery UBシリーズ」を追加。

2013年12月 日光市の市役所で車載式移動電源の実演を行う。

2014年8月 世界初、紙製容器でできた非常用マグネシウム空気電池「MgBOX」を開発。12月から発売。➔



2014年9月 軌陸車専用可搬型特殊信号発光機「MF-84R」を発売。

2014年12月 「ECHNO IS UltraBattery」をモデルチェンジ。

2015年12月 自動車バッテリー用ポータブルテスター「FBT-7000P」を発売。

非常用マグネシウム空気電池を小型化した「MgBOX slim」を翌年2月に発売。➔



2015年 100V機器が使用できるMg空気電池を試作。

2016年10月 JR東日本のエキナカ自販機向け、リチウムイオンバッテリーユニットを開発。

2016年11月 子会社のサイアム・フルカワ社が開発した2輪車用制御弁式蓄電池「FTZ5S」、「FTZ6V」を日本で発売。

水平加速度2Gまで耐えられる耐震性に優れたバックボーンフレーム式ユニット型蓄電池を開発。

2017年5月 欧州(EN)規格車用「ECHNO EN」シリーズを発売。

2017年6月 古川淳シニアフェローがブルガリア科学アカデミーよりガストンブランテメダルを受賞。➔



2017年8月 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。

2018年11月 AC100V機器に対応した大型マグネシウム空気電池「MgPack」を発売。

2019年 サイクルユース用制御弁式鉛蓄電池「FC38-12S型」を開発。

2020年6月 古河電気工業と共同でバイポーラ型鉛蓄電池を共同開発。

FB 古河電池株式会社

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

本社・支店

本社	〒240-0006	神奈川県横浜市保土ヶ谷区星川二丁目4番1号(星川SFビル)	TEL.045-336-5034
東京事務所	〒141-0021	東京都品川区上大崎4-5-37(本多電機ビル3F)	TEL.03-3492-2971
東北支社	〒980-0803	宮城県仙台市青葉区国分町3-6-1(仙台パークビル8F)	TEL.022-224-1231
東北支社 北海道支店	〒003-0021	北海道札幌市白石区栄通14-1-20	TEL.011-855-3061
中部支社	〒450-6643	愛知県名古屋市中央区名駅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.0288-22-3111

