

FB

2015.11
No. 71

テクニカルニュース



FBテクニカルニュース No.71号

2015年(平成27年)11月発行

発 行 所 古河電池株式会社
横浜市保土ヶ谷区星川二丁目4番1号

編 集 FBテクニカルニュース編集委員会

編集委員長 小野 眞一

編 集 委 員 井奈福 浩之、加納 哲也、久保田 昌明、坂井 幹之、
櫻井 正人、柴野 具文、秋山 浩範、岩田 正範、宅見 理

非売品(無断転載を禁じます)

*お問い合わせは、企画部(☎045-336-5078)までお願い致します。

目 次

総説

- ナトリウム貯蔵性化合物の創製とその二次電池負極への応用 薄井 洋行、坂口 裕樹 1

報文

- バナジウムレドックス電池への汎用セパレータ適用の可能性
増田 洋輔、久保田 昌明、阿部 英俊 9
- リチウム二次電池用多孔質集電体正極の開発 (2)
根本 美優、久保田 昌明、阿部 英俊、田中 祐一、金村 聖志 16
- 難燃性Mg空気電池を用いた可搬型非常用電源の開発
小野 陽洋、阿部 勲、平 芳延、齋田 耕作、小出 彩乃、菅野 賢、齊藤 隆、柴田 浩幸、小濱 泰昭 22
- マイクロハイブリッド車用第二世代UltraBatteryの開発
佐藤 和義、柴田 智史、赤阪 有一、本間 徳則、古川 淳 28
- 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
橋本 健介、古河 浩明、古川 淳 33

技術解説

- SBA S 0102 (欧州規格形始動用鉛蓄電池) 制定 櫻井 正人 39

トピックス

- 中国 Shandong Sacred Sun Power Sources Co., Ltd.へのFCP形電池製造技術支援 41
- 小惑星探査機「はやぶさ2」打上げ成功! 42
- MgBOX用USB電源の性能改善 43
- ホンダ ステップワゴンがN-55液式UltraBatteryを搭載 44

新商品紹介

- 補修市場向けハイブリッド車用補機S55D23R/L形電池の紹介 45
- 非常用自家発始動用据置鉛蓄電池“FG形電池” 46

製品紹介

- 自動車バッテリー用ポータブルテスターFBT-7000Pの紹介 47
- ベント形ニッケル・カドミウムバッテリーの整備用バッテリー・アナライザの紹介 48
- AP3000 インバータ制御装置リニューアル品の紹介 49

Contents

Introduction

Development of Novel Na-storage Compounds and Their Application to Rechargeable Battery Anode Hiroyuki Usui, Hiroki Sakaguchi.....1	1
--	---

Technical Papers

The Possibility of a General-Purpose Separators Application in Vanadium Redox Batteries Yosuke Masuda, Masaaki Kubota, Hidetoshi Abe.....9	9
Development of the Cathode with Porous Current Collector for Lithium Secondary Batteries (2) Miyu Nemoto, Masaaki Kubota, Hidetoshi Abe, Yuichi Tanaka, Kiyoshi Kanamura..... 16	16
Development of the Portable Power Source for Emergencies Using Non-combustible Magnesium-Air Battery Akihiro Ono, Isao Abe, Yoshinobu Taira, Kosaku Saita, Ayano Koide, Masaru Kanno, Takashi Saito, Hiroyuki Shibata, Yasuaki Kohama.....22	22
Development of Second Generation UltraBattery for Micro Hybrid Electric Vehicle Katsuyoshi Sato, Satoshi Shibata, Yuichi Akasaka, Tokunori Honma, Jun Furukawa.....28	28
Effect of Cured Plate Density and Amount of Tribasic Lead Sulfate on Utilization and Deep Cycle Ability of Positive Active Material in Lead/Acid Batteries Kensuke Hashimoto, Hiroaki Furukawa, Jun Furukawa.....33	33

Technological Analysis

The Enactment of SBA S 0102 Lead Acid Starter Batteries-European Norm Type Masato Sakurai.....39	39
---	----

Topics

Technical Collaboration of Manufacturing FCP Type Battery to Shandong Sacred Sun Power Sources Co., Ltd. in China41	41
Asteroid Explorer “HAYABUSA 2” Successfully Launched.42	42
Performance Improvement of USB Power for MgBOX43	43
HONDA STEPWGN Powered by the N-55 Flooded-type UltraBattery 44	44

New Products

Introduction of Sub Battery for Hybrid Car for Aftermarket.....45	45
Stationary Lead Acid Battery for Emergency Diesel Generator.....46	46

Products

Introduction of Portable Battery Tester FBT-7000P for Automotive Batteries47	47
Introduction of Battery Analyzer for Vented Nickel Cadmium Battery.....48	48
Introduction of Renewal Controller for AP3000 Inverter Series49	49

ナトリウム貯蔵性化合物の創製と その二次電池負極への応用

Development of Novel Na-storage Compounds and Their Application to Rechargeable Battery Anode

鳥取大学大学院工学研究科 化学・生物応用工学専攻 准教授 博士(工学)

薄井 洋行

Hiroyuki Usui



鳥取大学大学院工学研究科 化学・生物応用工学専攻 教授 工学博士

坂口 裕樹

Hiroki Sakaguchi



Abstract

Na-ion battery (NIB) operates by storage/extraction reactions of Na ions similarly to Li-ion battery (LIB), while it requires a different material design from LIB due to larger ionic size of Na ions than Li ions. With respect to LIB, we have developed various anodes of metal-, alloy-, and oxide-based materials. Taking advantage of the knowledge about our LIB anodes, we have recently developed Nb-doped rutile TiO_2 , SnO , Sn-P , and SiO as new NIB anode materials. In this report, we suggest new material design from the view point of various physical properties of these anode materials.

1. はじめに

ナトリウムイオン電池 (NIB) は、リチウムイオン電池 (LIB) と同様に一価のアルカリ金属イオンが電荷移動担体となり電解質中を移動し正極・負極に吸蔵されることで充放電を行う蓄電池である。NIB は、資源が偏在しないナトリウムを電荷移動担体を使用し、コバルト等の希少元素を使用せずに安全性の高い正極活物質を用いて構成できる特長を持つ。LIB に比べ大型化・低コスト化に適するため、電力平準化用の大型電源としての利用が大いに期待され

ている。実用化を考えると希少元素を含まない活物質の開発が望ましく、NIB の正極活物質に関しては有望な候補が国内の研究者らにより既に報告されてきている。代表的な候補としては岡田らが開発した NaFeO_2 ¹⁾、藪内・駒場らの $\text{Na}_x[\text{Fe}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}]\text{O}_2$ ²⁾、山田らの $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ³⁾ などが挙げられる。負極活物質については難黒鉛化性炭素 (ハードカーボン) やスズを用いた材料の検討が行われている。特に、駒場らは $250\text{--}300\text{mA h g}^{-1}$ の可逆容量を示すハードカーボンを負極材の第一候補と位置付け、種々の結着材や電解質との適応性を調査している⁴⁾。ただ

著者略歴:

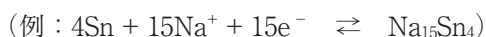
薄井 洋行 (鳥取大学大学院工学研究科化学・生物応用工学専攻・准教授)
1975 年生。2003 年 9 月鹿児島大学大学院理工学研究科博士課程修了、博士 (工学)。2003-2005 年 (独) 産業技術総合研究所・博士研究員、2005-2007 年神戸大学・研究機関研究員、2007-2009 年 (財) 電気磁気材料研究所・研究員を経て、2009 年 4 月より現職。平成 23 年度電気化学会論文賞、第 2 回新化学技術研究奨励賞を受賞。専門分野: 電気化学・固体化学・半導体工学。趣味: 読書、秘境巡り。

坂口 裕樹 (鳥取大学大学院工学研究科化学・生物応用工学専攻・教授)
1960 年生。1988 年 3 月大阪大学大学院工学研究科博士課程修了、工学博士。1988-89 年日本学術振興会特別研究員。1989 年より大阪大学助手、1995 年同講師、1996 年鳥取大学助教授を経て、2005 年 10 月より現職。平成 23 年度電気化学会論文賞受賞。専門分野: 無機材料化学・電気化学・希土類化学。趣味: 絵画鑑賞、読書、スキー、ゴルフ。

し、正極活物質に比べ負極活物質の候補はまだ多くは登場しておらず、NIBの開発においては負極材料の探索が重要な課題の一つとなっている。

筆者らは、負極活物質をその反応機構により下記の3種類に分類するのが適当であると考ええる。

i) 合金化-脱合金化反応



(P等の非金属元素がNaを吸蔵-放出する反応も本稿では合金化-脱合金化反応として扱う。)

ii) コンバージョン反応



iii) インサージョン反応



合金化-脱合金化反応を示す元素としてリン(P)⁵⁾、スズ(Sn)^{6)、7)}、およびアンチモン(Sb)⁸⁾などが挙げられる。それぞれの理論容量は2596mA h g⁻¹、847mA h g⁻¹、660mA h g⁻¹であり、ハードカーボンの可逆容量に比べ圧倒的に高い。しかしながら、Naと合金化した際の体積膨張率はそれぞれ490%、520%、390%と非常に大きい。このため充放電の繰り返しにより容量が急減してしまう。これらの元素を化合物化させる試みも行われておりNiP₃⁹⁾やCu₂Sb¹⁰⁾などが報告されているものの、本質的な性能改善には未だ至っていないように見受けられる。コンバージョン反応系の活物質も高い理論容量を有する。Fe₃O₄¹¹⁾とCuO¹²⁾の理論容量はそれぞれ926mA h g⁻¹と674mA h g⁻¹である。ただし、初回サイクルの容量可逆率が低く、充放電電位プロファイルのヒステリシスが大きいという重要な課題を抱えている。インサージョン反応では母体となる活物質の結晶構造は維持されたまま格子内へのNaの吸蔵-放出が起こるため、高い理論容量は望めないものの充放電時の体積変化が小さく可逆性に優れる傾向にある。ただし、黒鉛のように、従来のLIB負極をそのままNIBに用いてもNa⁺を可逆的に吸蔵-放出しないことが多い¹³⁾。これは、電荷移動担体であるNa⁺の体積がLi⁺に比べ2.4倍も大きく、結晶格子内へのNa⁺の挿入が起こりにくいためと考えられている。しかしながら、Liのインサージョン反

応を示す黒鉛やLi₄Ti₅O₁₂¹⁴⁾がその容量可逆率とサイクル安定性の高さからLIB負極として実用に供するものとなったように、NIB負極においてもインサージョン反応系の活物質は重要な候補であると筆者らは考える。

酸化チタン中のTiの3d軌道のエネルギー準位は他の遷移金属酸化物に比べ高いため、低い電極電位でTiの還元・酸化反応が起こりこれにともないLi⁺やNa⁺の吸蔵・放出が行われる。このため酸化チタン系材料は有用な負極活物質になり得る。これまでにアナターゼ型TiO₂¹⁵⁾、ブロンズ型TiO₂¹⁶⁾、NaTiO₂¹⁷⁾、Na₂Ti₃O₇¹⁸⁾、Na_{2+x}Ti₆O₁₃¹⁹⁾などがNIB負極として報告されている。ところが、ルチル型TiO₂の研究例は筆者らの知る限り無かった。これは、LIB負極においてはアナターゼ型の方がルチル型よりも活物質に適するとされてきたためと推察する。アナターゼ型TiO₂の結晶構造の中では三次元方向にLi⁺の拡散経路が存在し、c軸に沿った一次元方向にのみLi⁺が拡散するルチル型TiO₂に比べLiに対する活性が高くサイクル安定性に優れると考えられている。しかしながら、ルチル型のab面内方向のLi⁺拡散係数(D_{Li+})は10⁻¹⁴cm² s⁻¹と非常に低いものの、c軸方向の値(10⁻⁶cm² s⁻¹)はアナターゼ型のそれ(10⁻¹³-10⁻¹⁰cm² s⁻¹)に比べ格段に高い値である。筆者らはこの異方的なLi⁺拡散能の高さに注目した。ルチル型TiO₂の形状を制御することで高速でのLi⁺拡散を可能とする活物質が得られたら、それはNIB負極としても有用なものになると着想し、まずはLIB用TiO₂系負極の開発を行ってきた^{20)、21)}。その結果、TiO₂の粒子サイズの減少にともない負極性能が改善されることがわかった。特に、粒子サイズをその結晶子サイズの2倍程度(約30nm)としたときに、同程度のサイズのアナターゼ型TiO₂を上回るLIB負極性能を示すことを確認している²¹⁾。また、このTiO₂に対しNbをドーピングすると高速充放電性能が飛躍的に向上することを最近見出してきた²¹⁾。そこで、本稿ではこのNbドーピングTiO₂(Nb-doped TiO₂)をNIB負極に適用した結果について紹介する。また、他の反応機構に基づく活物質として、筆者らが最近明らかにしてきたSnO²²⁾、

Sn-P²³⁾ および SiO²⁴⁾ の負極特性についても概説する。

2. ニオブをドーブしたルチル型酸化チタン (Nb-doped rutile TiO₂)

負極活物質の調製にはゾル-ゲル法を用いた²¹⁾。この手法におけるTiO₂生成反応の一部は工業プロセスが確立された硫酸法と同じであるため、実用化に適用しやすい特長がある。チタンテトライソプロポキシドとニオブエトキシドを希塩酸に加えた溶液を55℃で攪拌し、得られたゾルを洗浄し大気中での400℃の熱処理を経て活物質粉末を得た。一次粒子のサイズは30nm程度であった。X線回折(XRD) 測定の結果により、試料が単相のルチル型結晶構造を有するTi_{1-x}Nb_xO₂ (x = 0-0.18) であることを確認した。Nbの固溶限界はx = 0.06であることがわかった。

電極の作製は、筆者らの独自の蓄電池電極作製法であるガスデポジション (GD) 法^{25)~27)} により実施した。GD法は導電助剤や結着剤を一切用いずに

電極を作製できる特長を持つ。キャリアガス (He) の圧力を 4.0×10^5 Paとし、ノズル径0.5mm、ノズルと基板との距離10mmの条件で、チタン箔基板上に厚さ約14μmのNb-doped TiO₂を製膜した。これを試験極に用い、対極にNa箔を、電解液に1M NaClO₄/propylene carbonate (PC) を使用した2032型コインセルを構築し定電流充放電試験を行った。測定は30℃、電流密度50mA g⁻¹ (0.15C)、電位幅0.005-3.000V vs. Na/Na⁺の条件で実施した。

これまでにルチル型TiO₂負極の報告はなかったため、まずはドーブしていないTiO₂の負極特性を調べた。100-200nmの粒径を有する市販のルチル型TiO₂を用いて作製した電極では充放電反応がほとんど起こらなかったのに対し、ゾル-ゲル法により粒径・結晶子サイズを最適化したものを使用したところ、筆者らの期待通り100mA h g⁻¹程度の可逆容量が得られることを確認した。XRD解析の結果、Na⁺挿入 (充電) により結晶性の低下をともしながら結晶格子が広がり、Na⁺脱離 (放電) を行うとこれらの変化が元に戻ることを確認した (図1)。Na⁺

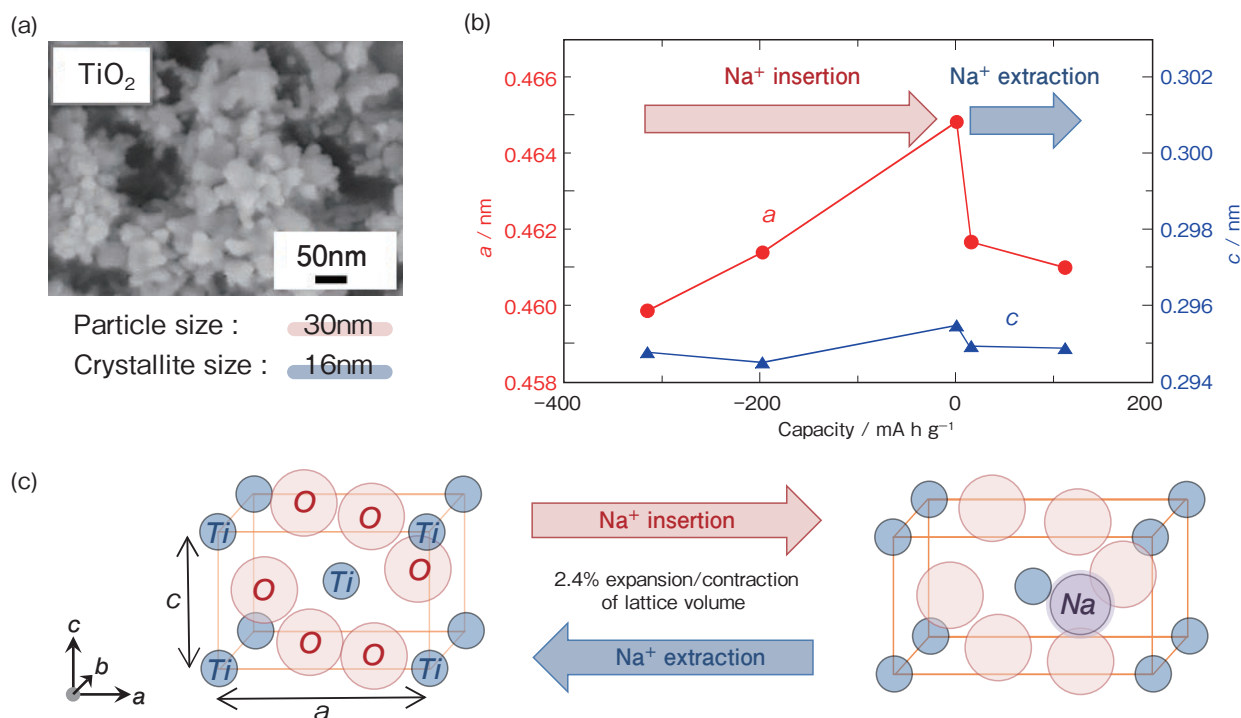


図1 (a) ゾル-ゲル法で調製したルチル型TiO₂粒子のSEM像。(b) 充放電試験途中のXRD解析により求めたルチル型TiO₂の格子定数の変化。(c) Na⁺の挿入-脱離にともなう結晶格子の変化を示した模式図。Li⁺よりも2.4倍大きいNa⁺が結晶格子内に可逆的に吸蔵-放出されることを見出した²¹⁾。

Fig. 1 (a) SEM image of rutile TiO₂ synthesized by a sol-gel method. (b) Changes in lattice parameters of rutile TiO₂ during the first charge-discharge cycle²¹⁾. (c) Schematic configuration of TiO₂ crystal structure during Na-insertion/extraction.

挿入により c 軸長はほぼ変化しないのに対し、 a 軸長のみが増大する異方的な格子の変形が起こることを明らかにした。この結果より、格子中の Na^+ 吸蔵サイトは、 Li^+ の場合と同様に、頂点共有する TiO_6 八面体で形成される空間であると考えられる(図2)。このサイトは c 軸方向に沿って連なるため、 Na^+ はこのサイト間の移動により拡散可能である。このように、LIB負極において極めて優れた高速充

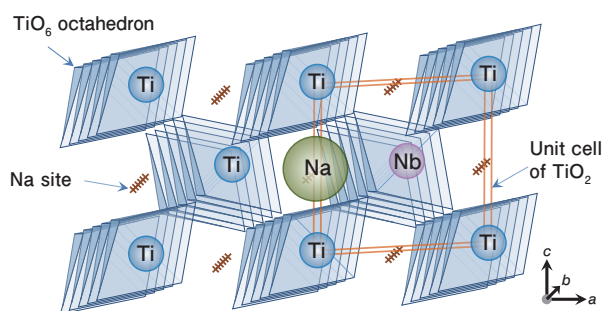


図2 Na^+ を吸蔵するルチル型 TiO_2 の構造。 Li^+ の場合と同じく、 TiO_6 八面体の隙間に Na^+ が吸蔵されると考えられる。 Na^+ の挿入により結晶格子は ab 面内方向に強い歪みを受けるため、 TiO_2 の a 軸長と b 軸長が増大する²¹⁾。

Fig. 2 Possible occupation sites of Na in Nb-doped rutile TiO_2 structure. Na occupies an octahedral oxygen-coordinated interstitial site. The Na^+ insertion results in strong distortion of lattice along ab in-plane direction, leading to the anisotropic lattice expansion²¹⁾. Nb atoms randomly substitute for Ti atoms.

放電性能を与えた c 軸方向へのイオン拡散経路は Na^+ に対しても利用できることを新たに見出すことができた。

この TiO_2 に対しNbをドーピングした活物質の評価を行った。Nbのドーピングにより放電容量が増加した(図3(a))。活物質の圧粉体の電気抵抗率測定により、Nbをドーピングすることで電子伝導性が1000倍以上にも高まることを確認した。したがって、充放電容量の増加は電子伝導性の向上によるものと推測できる。Nb量 x が0.06の活物質からなる電極は50サイクル後でも 160mA h g^{-1} の容量を維持し、導電性カーボンを使用したアナターゼ型 TiO_2 負極¹⁵⁾をも上回る性能を示した。筆者らが評価した電極の活物質層は導電助剤を一切含まない厚さ $14\mu\text{m}$ の厚膜であるにもかかわらず、このような性能を達成できたことは注目に値する。Nbのドーピングは高速充放電特性の改善にも効果を示し、 $x = 0.06$ の電極において 3.0C のレートで 90mA h g^{-1} の容量が得られた(図3(b))。

LIB負極としても $x = 0.06$ の電極が最も良い性能を示すことを確認している。この電極のNIBおよびLIB負極としての性能を図4に示す。市販のルチル型 TiO_2 のみ粒子サイズが大きく、それ以外ではそれぞれの粒子サイズは同程度(約 30nm)である。まず注目したい事項は、LIB負極としてはNbドー

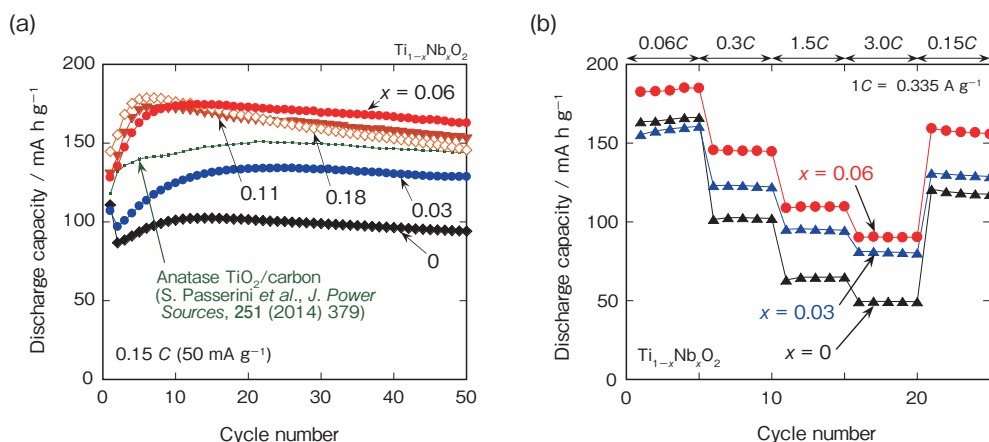


図3 導電助剤を使用せずに作製した厚さ約 $14\mu\text{m}$ のNb-doped TiO_2 電極の(a)充放電サイクル性能と(b)レート性能。Nbのドーピングにより活物質の電子伝導性が1000倍以上に増大し、これにともない放電容量が増加した。 $x = 0.06$ の電極では性能が最も向上し、導電助剤を使用したアナターゼ型 TiO_2 電極¹⁵⁾をも上回る性能が得られた。レート性能試験においても、 $x = 0.06$ の電極が最も良い特性を示した。

Fig. 3 (a) Cycling performances of the rutile $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$ thick-film electrodes cycled at 50mA g^{-1} (0.15C). (b) Rate capability of the $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$ electrodes under various rates from 20mA g^{-1} (0.06C) to 1.0A g^{-1} (3.0C).

ブなしのアナターゼ相よりもルチル相の方が高容量を示したにもかかわらず、NIB負極ではそうでない点である。この結果から、LIB負極としてのルチル型TiO₂はそのc軸方向の高いLi⁺拡散能のため粒子サイズの減少にともない性能が向上するが、NIB負極に適用した場合にはNa⁺がLi⁺よりもイオンサイズが大きく拡散しづらいため三次元的な拡散が可能なアナターゼ型TiO₂に劣る性能しか示さなかったものと考えられる。これに加えて、ルチル相のNIB負極性能はNbドーブにより大幅に向上したが、アナターゼ相では全く改善されなかったことにも注目すべきである。Tiよりもイオンサイズが大きいNbのドーブによりルチル型TiO₂のNa⁺の拡散チャンネルサイズがわずかながら増大していることを構造解析により確認した。したがって、Nb-doped TiO₂では電子伝導性の改善だけでなく格子中のチャンネルサイズの増大によりNa⁺の拡散能も向上したことで、充放電容量の増加と高速充放電性能の改善が達成されたものと推測できる。

3. 酸化スズ(SnO) とリン化スズ(Sn-P)

SnOをLIB負極に適用した際には第1回目のLi挿入過程でSnOがLi₂Oと単体のSnに分相し、それ以

降はこのSnがLiとの合金化反応を示す。Li₂Oの形成は不可逆反応であり、これがSnの体積変化で生じる応力を緩和するマトリックスとして機能することでSn単体の負極で見られる容量衰退が改善されることが知られている。このメカニズムはNa吸蔵-放出反応においても成り立つものと考え、SnOのNIB負極への適用を行った。GD法で作製したSnO電極はPC電解液中において20サイクル後でも260mA h g⁻¹の高い容量を維持し、Sn負極の性能を大きく上回った²²⁾。これは、期待通り初回充電過程において形成されたNa₂OがSnの膨張-収縮時に発生する応力を緩和したためと考えられる。しかしながら、サイクル経過にともない容量が激しく減少し、50サイクル後ではその容量をほとんど失った。これに対し、フルオロエチレンカーボネート(FEC)を添加剤として電解液に加えた場合ではサイクル性能が顕著に改善され、50サイクル後においても250mA h g⁻¹の高い放電容量を達成できた。これは、初期サイクルでのFECの分解により負極表面に形成されたNa₂CO₃がPCの継続的な還元分解を抑制することで³⁰⁾、活物質の利用率の低下を防げたためと考えられる。

Naを吸蔵する元素同士の化合物であるSn-Pの負極特性の調査も行っている²³⁾。メカニカルアロ

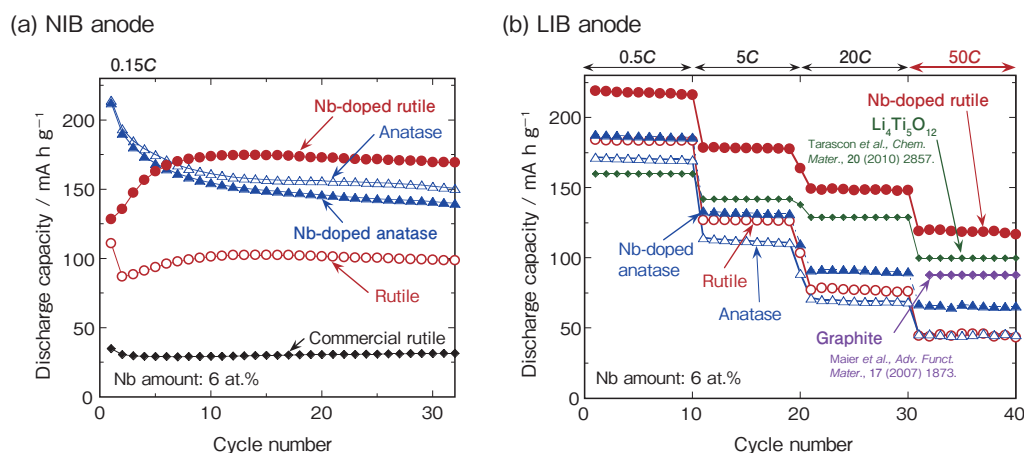


図4 ギャング法で合成したルチル型のNb-doped TiO₂およびドーブなしのTiO₂を用いた電極の性能：
(a) NIB負極としてのサイクル特性と(b) LIB負極としてのレート特性。比較のため、アナターゼ型のNb-doped TiO₂とドーブなしのTiO₂の結果も示す。LIB負極としてのルチル型Nb-doped TiO₂では実用化された材料であるGraphite²⁸⁾やLi₄Ti₅O₁₂²⁹⁾を上回る高速充放電性能が得られた。
Fig. 4 Electrode performances of thick-film electrodes consisting of Ti_{1-x}Nb_xO₂ with rutile and anatase structure as (a) Na-ion battery anode and (b) Li-ion battery anode. For comparison, the figures show results for thick-film electrodes of commercial rutile and anatase TiO₂.

イング法によりSnとPからなる化合物の調製を試みたところ、 Sn_4P_3 と SnP_3 が単一相として得られた。そこでGD法によりこれらを電極化しNa吸蔵-放出特性を調べた。Sn単独およびP単独の電極と比較して、 Sn_4P_3 の組成の化合物を用いた電極は25サイクルまでの容量維持率に優れることがわかった(図5)。充電時には、まず Sn_4P_3 がSnと Na_3P に分相し、続いてSnがNaと合金化し $\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$ 相を形成する。このときに、充電時には Na_3P 相がSnの凝集を防ぐマトリックスとして働き、放電時には電子伝導性が低い Na_3P に対しSnが電子伝導パスとして機能するような相補的な効果が生じたことがサイクル安定性の向上につながったものと推察する²³⁾。しかしながら、依然として25サイクル以降では容量の衰退が見られた。そこで、従来の有機溶媒に替わり電気化学的安定性に優れるイオン液体を電解質溶媒に用いた評価を行った。1-ethyl-3-methylimidazolium bis(fluorosulfonyl)amide (EMI-FSA) と N-methyl-N-propylpyrrolidinium bis(fluorosulfonyl)amide (Py13-FSA) を電解液に使用した結果、有機溶媒であるPCを用いた場合に比べ容量衰退が軽減された。Py13はEMIに比べ還元分解に対してより安定であり、これを用いたイオン液体電解液の場合では50サイクル後において 280mA h g^{-1} の可逆容量を維持する良好なサイクル性能が得られることがわかった²³⁾。

アルカリ金属は周期表での周期が大きくなるほど結合解離エネルギーが減少し反応性に富む傾向があるため、NIB負極ではLIBの場合よりもさらに電解質の還元分解が起こりやすい。特に、合金化反応を示すNa吸蔵物質はその大きな体積膨張率のため、負極表面に形成される不動態被膜が充放電の繰り返しにより破壊されることでサイクル特性の劣化を招きやすい。したがって、溶媒の還元分解を防ぐための適切な方策が求められることになるが、添加剤やイオン液体の使用が極めて有効であることを筆者らの結果が如実に示している。

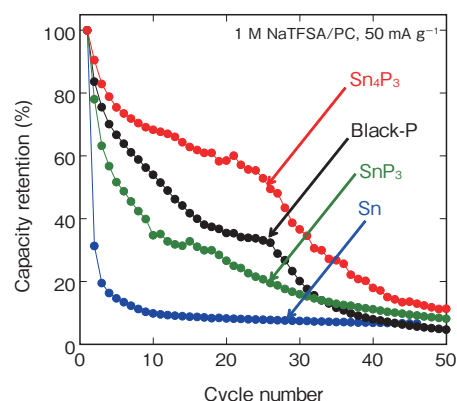


図5 Sn-P化合物(Sn_4P_3 , SnP_3)からなる電極の初回容量維持率の推移。比較のため、P電極とSn電極の結果も併せて示す。これらの中で Sn_4P_3 電極が最も良好なサイクル安定性を示すことがわかった²³⁾。

Fig. 5 Capacity retention of thick-film electrodes consisting of Sn-P compounds (Sn_4P_3 , SnP_3)²³⁾. For comparison, this figure shows the results of P electrode and Sn electrode.

4. 酸化ケイ素(SiO)

LIB負極としてのケイ素(Si)はLiとの可逆的な合金化反応を示し非常に高い理論容量を有する。他方、Naとは反応しにくく、可逆的にNaを吸蔵-放出した報告例はこれまでになかった。第一原理分子動力学法による計算結果では、結晶性Siの場合はNa-Si合金相の形成エネルギーは正の値となり合金化が起こらないが、アモルファスSiの場合では負の値を取り合金化反応が起こり得ることが示唆されている³¹⁾。また、その際の最も安定な合金の組成は $\text{Na}_{0.76}\text{Si}$ であると予想されている³¹⁾。もしSiが $\text{Na}_{0.76}\text{Si}$ 相を形成するまで電気化学的にNaを吸蔵できれば 725mA h g^{-1} の高い理論容量を有することになる。このときのSiの体積膨張率は220%となりSnやSbと比較すると低い値である³¹⁾。これらに加え、Siは豊富に存在する元素であるため有望なNIB負極活物質となり得る。

筆者らはSiのNa吸蔵-放出特性を調査する上で SiO に着目した。 SiO はSiと SiO_2 からなる混合相であり、クラスター状のSiが SiO_4 四面体マトリックス中に微分散した構造³²⁾を有する(図6(a))。そこで、このクラスター状Siがバルク(塊)状のそれよりも高活性であろうと推測し、 SiO を負極に用いることでSiのNa吸蔵-放出特性の発現を検討した²⁴⁾。

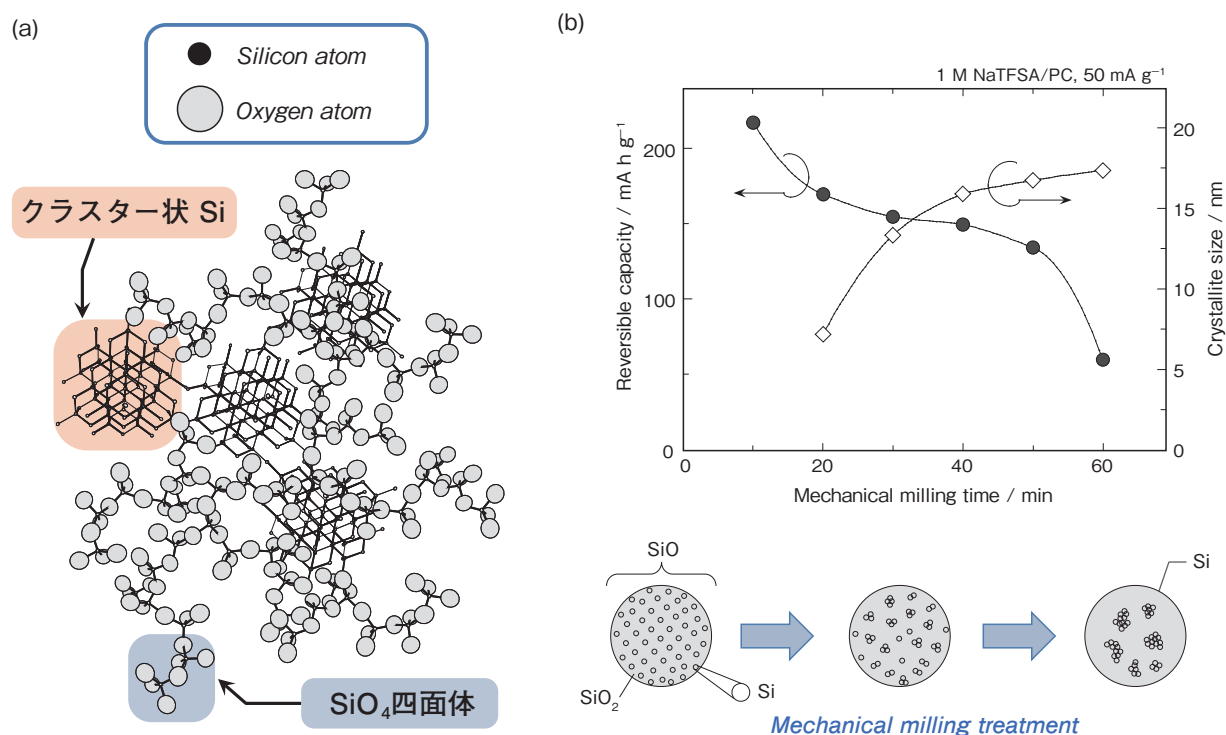


図6 (a) SiOが、SiとSiO₂からなる混合相であることを示す模式図。クラスター状SiがSiO₄四面体マトリックス中に微分散した状態で存在する³²⁾。(b) 顆粒状のSiOをミリング処理した粉末からなる電極の可逆容量とSiクラスターの結晶子サイズの関係²⁴⁾。

Fig. 6 Schematic illustration of SiO with silicon clusters and SiO₂. Our group previously reported that SiO being an amorphous material is composed of three-dimensional SiO₄ tetrahedral network similar to silica (SiO₂) glass and metallic Si clusters, and that the Si clusters are finely dispersed in the SiO₄ matrices³²⁾. (b) Correlation between crystallite sizes of Si and reversible capacities obtained from the SiO electrodes at the first cycle²⁴⁾.

顆粒状のSiO粉末に対し10分から60分間のメカニカルミリング処理を行い、クラスター状Siのサイズが充放電特性に与える影響を調べた。ミリング時間が増えるにつれ単体のSiの結晶化が徐々に進行し、Siの結晶子サイズは7nm以下の状態から17nmまでに増大した。これらのSiO粉末を用いたGD電極に対し充放電試験を行った。比較のために作製した塊状のSi粉末を用いた電極では充放電反応がほぼ進行しなかったのに対し、SiO電極では充電側0.2 V以下に電位プラトーが見られた²⁴⁾。これは、塊状のSiよりも高い比表面積を有するクラスター状のSiを用いたことでSiのNaに対する反応性が増大し、SiとNaの合金化反応が進行したためと考えられる。充放電容量はSiの結晶子サイズが小さくなるにつれ増大することがわかった(図6(b))。この容量はSiOのコンバージョン反応によるものかもしれないと筆者らは考えたが、もしそうなら

ミリング時間が長くなるにつれ、つまりSiのサイズの減少にともない容量が増えるはずである。しかしながら、実際にはその逆の結果が得られている。充放電試験で得られた可逆容量をSiO中に含まれるクラスター状のSiの重量当たりの値に換算すると689mA h g⁻¹となり、これはNa_{0.76}Si相の理論容量である725mA h g⁻¹に非常に近い値である。以上の結果は、SiO中のクラスター状のSiが電気化学的にNaを吸蔵-放出する反応が起きていることを強く裏付けるものである。

5. おわりに

本稿では、筆者らが取り組むNIB用負極活物質の開発において得られた最近の成果を紹介した。特に、インサージョン反応と合金化-脱合金化反応を示す活物質の性質についてLIB負極のそれと対比さ

せながら解説した。LIBに代表される蓄電池産業は日本経済を支える基幹産業の一つであるが、現在では中国・韓国企業の台頭により脅かされているのは周知の事実である。かつて吉野彰氏をはじめとする日本の化学者・企業によりLIBが開発され実用化に至ったように、NIBもまた本国で開発され産業の礎となるべきと考える。蓄電池産業の再興のためにはNIB技術の国産化に加え、希少元素が含まれない低コスト部材を用いることが求められる。はじめに述べたように、正極については非常に有望な候補が日本の研究者の手により次々と開発されてきている状況にある。これに加え、低コストかつ良好な性能を示す負極の登場によりNIBの実用化と普及が一気に進むものと筆者らは考える。本稿で紹介した知見が次世代蓄電池の負極材料開発に貢献することを期待したい。

参考文献

- 1) J. Zhao, L. Zaho, N. Dimon, S. Okada, T. Nishida, *J. Electrochem. Soc.*, **160** (2013) A 3077-A 3081.
- 2) N. Yabuuchi, J. Iwatate, H. Nishikawa, S. Hitomi, R. Okuyama, R. Usui, Y. Yamada, S. Komaba, *Nat. Mater.*, **11** (2012) 512-517.
- 3) P. Barpanda, G. Oyama, S. Nishimura, S.-C. Chung, A. Yamada, *Nat. Commun.*, **5** (2014) 4358-1-8.
- 4) S. Komaba, W. Murata, T. Ishikawa, N. Yabuuchi, T. Ozeki, T. Nakayama, A. Ogata, K. Gotoh, K. Fujiwara, *Adv. Funct. Mater.*, **21** (2011) 3859-3867.
- 5) J. Qian, X. Wu, Y. Cao, X. Ai, H. Yang, *Angew. Chem.*, **125** (2013) 4731-4734.
- 6) S. Komaba, Y. Matsuura, T. Ishikawa, N. Yabuuchi, W. Murata, S. Kuze, *Electrochem. Commun.*, **21** (2012) 65-68.
- 7) T. Yamamoto, T. Nohira, R. Hagiwara, A. Fukunaga, S. Sakai, K. Nitta, S. Inazawa, *J. Power Sources*, **217** (2012) 479-484.
- 8) A. Darwiche, C. Marino, M. T. Sougrati, B. Fraisse, L. Stieveno, L. Monconduit, *J. Am. Chem. Soc.*, **134** (2012) 20805-20811.
- 9) J. Fullenwarth, A. Soares, B. Donnadieu, L. Monconduit, *J. Mater. Chem. A*, **2** (2014) 2050-2059.
- 10) D.-H. Nam, K.-S. Hong, S.-J. Lim, H.-S. Kwon, *J. Power Sources*, **247** (2014) 423-427.
- 11) S. Hariharan, K. Saravanan, V. Ramar, P. Balaya, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15** (2013) 2945-2953.
- 12) F. Klein, B. Jache, A. Bhide, P. Adelhelm, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15** (2013) 15876-15887.
- 13) M. Dahbi, N. Yabuuchi, K. Kubota, K. Tokiwa, S. Komaba, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16** (2014) 15007-15028.
- 14) T. Ohzuku, A. Ueda, N. Yamamoto, *J. Electrochem. Soc.*, **142** (1995) 1431-1435.
- 15) L. Wu, D. Buchholz, D. Bresser, G. L. Chagas, S. Passerini, *J. Power Sources*, **251** (2014) 379-385.
- 16) J. P. Huang, D. D. Yuan, H. Z. Zhang, Y. L. Cao, G. R. Li, H. X. Yang, X. P. Gao, *RSC Adv.*, **3** (2013) 12593-12603.
- 17) D. Wu, X. Li, B. Xu, N. Twu, L. Liu, G. Ceder, *Energy Environ. Sci.*, **8** (2015) 195-202.
- 18) P. Senguttuvan, G. Rousse, V. Seznec, J.-M. Tarascon, M. R. Palacin, *Chem. Mater.*, **23** (2011) 4109-4111.
- 19) K. Shen, M. Wagemaker, *Inorg. Chem.*, **53** (2014) 8250-8256.
- 20) H. Usui, K. Wasada, M. Shimizu, H. Sakaguchi, *Electrochim. Acta*, **111** (2013) 575-580.
- 21) H. Usui, S. Yoshioka, K. Wasada, M. Shimizu, H. Sakaguchi, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7** (2015) 6567-6573.
- 22) M. Shimizu, H. Usui, H. Sakaguchi, *J. Power Sources*, **248** (2014) 378-382.
- 23) H. Usui, T. Sakata, M. Shimizu, H. Sakaguchi, *Electrochemistry*, **83** (2015) in press.
- 24) M. Shimizu, H. Usui, K. Fujiwara, K. Yamane, H. Sakaguchi, *J. Alloys Compd.*, **640** (2015) 440-443.
- 25) H. Sakaguchi, T. Toda, Y. Nagao, T. Esaka, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **10** (2007) J 146-J 149.
- 26) 坂口裕樹ら, リチウム二次電池用電極及びその製造方法, 国立大学法人鳥取大学他1社, 特許4626966号(平22.11.19).
- 27) H. Usui, Y. Kiri, and H. Sakaguchi, *Thin Solid Films*, **520** (2012) 7006-7010.
- 28) Y.-S. Hu, P. Adelhelm, B. M. Smarsly, S. Hore, M. Antonietti, J. Maier, *Adv. Funct. Mater.*, **17** (2007) 1873-1878.
- 29) A. S. Prakash, P. Manikandan, K. Ramesha, M. Sathiya, J.-M. Tarascon, A. K. Shukla, *Chem. Mater.*, **22** (2010) 2857-2863.
- 30) L. O. Vogt, M. E. Kazzi, E. J. Berg, S. P. Villar, P. Novák, C. Villevieille, *Chem. Mater.*, **27** (2015) 1210-1216.
- 31) S. C. Jung, D. S. Jung, J. W. Choi, Y.-K. Han, *J. Phys. Chem. Lett.*, **5** (2014) 1283-1288.
- 32) Y. Nagao, H. Sakaguchi, H. Honda, T. Fukunaga, T. Esaka, *J. Electrochem. Soc.*, **151** (2004) A 1572-A 1575.

バナジウムレドックス電池への汎用セパレータ適用の可能性

The Possibility of a General-Purpose Separators Application in Vanadium Redox Batteries

増田 洋輔* 久保田 昌明* 阿部 英俊*
Yosuke Masuda Masaaki Kubota Hidetoshi Abe

Abstract

We studied whether ion-exchange membranes can be replaced by general-purpose separators for the purpose of reducing the material costs of the flow-less vanadium redox batteries. Generally, it has been considered that it is impossible to replace these materials because of the completely different functions. However, we found that it is possible to replace general-purpose separators to ion-exchange membranes by using porous polyethylene separators for lead-acid battery.

1. 緒言

レドックス電池とは、両極に不活性電極を使用し、正負極2種類の活物質の酸化還元反応を電極表面上にて起こして起電力を発生させ、イオン交換膜にて活物質を隔てる構造を有する電池である。

レドックス電池は、一般にはレドックスフロー電池という形で使用される¹⁾。活物質が溶解した液体(以下、極液)を電解液として使用するという他にはない大きな特徴を持つため、一般的な固体活物質電池のように、セル内に活物質を閉じ込めておく必要はない。セルの外側にタンクを設置し、ポンプによってセル内に循環させる構造を有するため、電池容量はタンクの大きさにより自由に変化させることが可能である。このため、電池の大型化が容易であり、海外を中心に再生可能エネルギー貯蔵といった産業用大型蓄電池としての用途がある。

しかしながら、レドックスフロー電池は、他の電池と異なり、タンク及びポンプといった付帯設備が必要であることに加えて、極液を循環させる関係上、ポンプを動かす電力が常に必要となる。このため、導入コスト及び運用コストが大きいという欠点がある。

当社では、これらの欠点を鑑みた上で、極液静止

型レドックス電池(以下、フローレスレドックス電池)に着目し、その実用化に向けて検討を行っている。フローレスレドックス電池とすることで、上記コストの削減が可能となるが、セルの隔膜として使用されているイオン交換膜(図1参照)が非常に高価であり、実用化の大きな妨げとなっている。このため、国内外を含めて、フローレスレドックス電池の実用化例は報告されていない。

本報では、コストダウンを目的とし、イオン交換膜の代替品として汎用電池用セパレータが本電池系に適用可能かどうかを検討したので報告する。

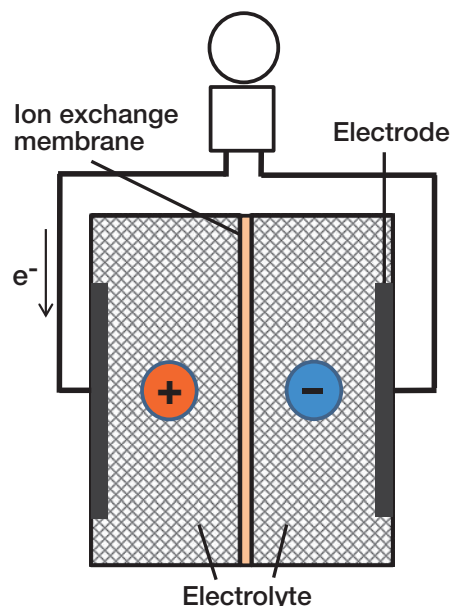


図1 フローレスレドックス電池の概略図
Fig. 1 Schematic view of flow-less redox battery

* 技術開発本部 開発統括部 研究部

2. レドックス電池について

2.1 レドックス電池の構造

図1にレドックス電池の構造を示す。大きくは、電極、極液、イオン交換膜の3種類にて構成されている。

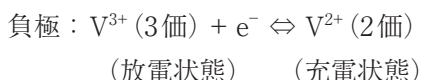
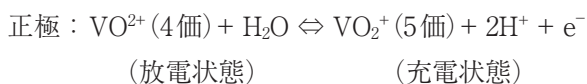
電極は、金属集電板、炭素集電板、カーボンフェルトを物理的に接合させたものであり、カーボンフェルト内に極液を浸透させて用いる。

極液は正負極2種類からなり、各酸化還元電位の差より起電力を発生させ、電荷を取り出す役割がある。

イオン交換膜は、極液を隔てるために用いられる。極液成分は通さずに、両極の酸化還元反応にて生成するプロトンのみを通過させることが必要となるため、機能性が要求される。イオン交換膜は、フッ素系高分子あるいはポリオレフィン系高分子に、イオン性置換基が修飾された化学構造を有しており、置換基の種類によって、陽イオン交換膜、陰イオン交換膜に大別される。

2.2 バナジウムレドックス電池の反応原理

レドックス電池の中でも、最もよく使用されるのが、バナジウムを活物質に用いた系である。バナジウムは、2価から5価までの価数をとることができるため、次式で示されるように、2価と3価、4価と5価の酸化還元反応を利用することにより起電力を発生させることができる。



バナジウムレドックス電池の良い点は、正負極に同一元素を使用できることにあり、仮に正負極液が混ざってしまったとしても電池性能への影響はない。2価と3価の場合はバナジウムイオン (V^{2+} , V^{3+})、4価の場合はバナジルイオン (VO^{2+})、5価の場合はジオキソバナジウムイオン (VO_2^+) と、それ

ぞれ化学種が異なっているが、これはバナジウムの価数によりエネルギー的に安定な錯形成状態がそれぞれ異なることに起因しており、これらの反応は電子の授受により自発的に進行する。

このため、クロスオーバーによりバナジウムがイオン交換膜を通過して対極側に移動したとしても、その中で上記反応が局部電池反応として行われるのみで活物質自体の劣化は起こらず、充電をすればイオンはまた元通りになる。

現状では、イオン交換膜だけではクロスオーバーを防ぐことは困難であるため、両極液が混ざってしまった問題がないバナジウム系は扱いやすく、このことがレドックス電池の中で最もよく使用される理由となっている。

2.3 レドックス電池の特徴

以下に、レドックス電池の主な特徴を示す。

- ①サイクル寿命が長い
- ②高率充放電が可能
- ③安全性が高い

①と②は、活物質が液体として存在していることに起因している。本電池系は、溶液内のイオンの状態が変化しているだけなので、溶解析出反応系の電池のような充放電による活物質の相転移は伴わない。このため、活物質が溶液として存在している限り、充放電に関与しない物質に変化することはなく、理論上は、活物質は半永久的に使用することができる。

また、イオンの状態が変化するのみの反応であるため、溶解析出を伴う酸化還元反応と比べて反応速度が速く、高率充放電に適している。

③は、極液が水溶液系であることに起因している。リチウムイオン電池に代表されるような有機系電解液ではないため、基本的に発火のリスクはない。レドックス電池は、産業用大型電池として用いられるケースがほとんどであり、本質的な部分での安全性が確保されている意味は大きい。

2.4 レドックス電池のコスト

2.4項にて述べたように、レドックス電池には

様々なメリットがあるにもかかわらず、コスト採算性が合わないため、普及に至っていないのが現状である。

表1に、各電池の材料コストの比較結果を示す²⁾。鉛蓄電池、NAS電池、Ni-MH電池は約50円/Whであるのに対し、フローレスレドックス電池は1,000円/Wh以上と非常に高コストであることがわかった。また、表2に3Ahのフローレスバナジウムレドックス電池の各部材のコストを示す。イオン交換膜がコストの半分以上を占めており、大幅な隔膜コストの削減が必須であることがわかった。検討を始めるに際し、イオン交換膜の種類の検討によるコストダウンも考えたが、種類によって差はあるものの、どの種類であってもイオン交換膜は高価であることに変わりはないため、大幅なコストダウンは期待できない。

表1 各電池の材料コストの比較
Table 1 Comparison of the cost of several secondary batteries

電池の種類	コスト (円 / Wh)
鉛蓄電池	30 - 50
NAS 電池	30
Ni-MH 電池	50
フローレスレドックス電池	1000 以上

表2 レドックス電池の各部材のコスト
Table 2 Material costs of the 3.0 Ah redox cell

各部材	コスト比 (%)
イオン交換膜	60
電極板	30
極液	10
トータル	100

※ 3Ah フローレスバナジウムレドックス電池

このため、イオン交換膜以外の安価な材料でレドックス電池を構築する方法はないかと考え、我々はイオン交換機能を有しない汎用電池用セパレータを用い、その可能性について検討を行うに至った。

3. 汎用電池用セパレータ適用可能性の検討

3.1 原理

図2にセパレータ適用の原理を示した模式図を示す。理論上は、イオン交換膜とセパレータでは機能が異なるため、代替は不可能である。しかしながら、イオン交換膜もその機能は完璧ではなく、プロトン以外の成分も通してしまうのが実情である。

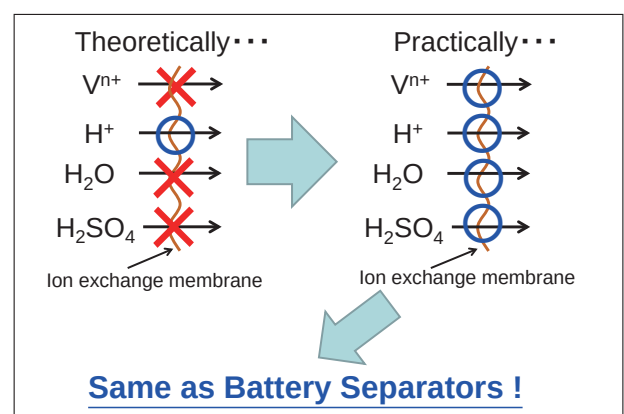


図2 セパレータ適用の原理
Fig. 2 Principles of separators application

このため、成分の通過の大小はあるものの、実質的にはイオン交換膜もセパレータも機能は同じであり、この点がセパレータ適用の鍵となる。

3.2 セパレータの種類とコスト

表3に汎用電池用セパレータの種類とコストの比較を示す。セパレータのコストは、イオン交換膜のコストの1割にも満たないほど安価である。現行のレドックス電池にて使用されているイオン交換膜を汎用電池用セパレータに置き換えることによるコスト削減効果は非常に大きいことが予想される。

表3 セパレータのコストの比較
Table 3 Comparison of the cost of separators

セパレータ	用途	コスト比
イオン交換膜	燃料電池	100
パルプセバ	鉛蓄電池	3.2
多孔性PEセバ	鉛蓄電池	0.4
ポリオレフィン不織布	Ni-Cd	0.8
多孔性PEセバ	LIB	1.6

※イオン交換膜を100とした場合

3.3 小型セルによる充放電試験

汎用電池用セパレータがレドックス電池に適用可能かどうかを確認するため、試験用小型セルによる充放電試験を行った。外観を図3、仕様を表4に示す。

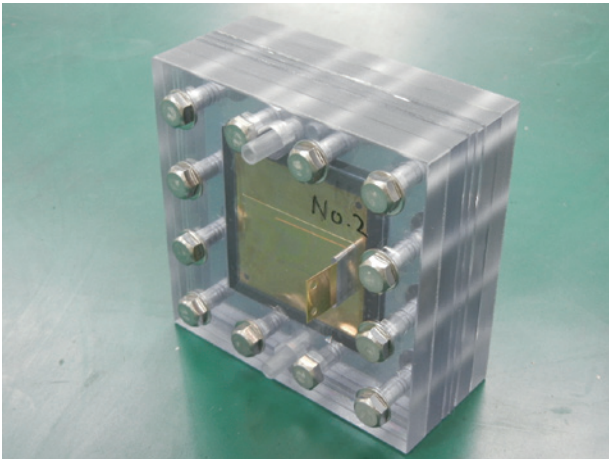


図3 試験用小型セル外観
Fig. 3 Test cell of the small size

表4 試験用小型セルの仕様
Table 4 Specification of the test cell

電池形式	小型フローレス
セル数	1
電極－隔膜間距離 (mm)	3.0
反応面積 (cm ²)	25 (5 cm × 5 cm)
バナジウム濃度 (mol/L)	2.4
注液量 (片極) (ml)	10

試験は、表5に示すサンプルを用いたセルをそれぞれ作製し、表6に示す条件にて行った。

表5 試験水準
Table 5 Test samples

水準	セパレータ	用途
a	陽イオン交換膜	燃料電池
b	バルブセパ	鉛蓄電池
c	多孔性PEセパ	鉛蓄電池
d	ポリオレフィン不織布	Ni-Cd
e	多孔性PEセパ	LIB

表6 試験条件
Table 6 Charge-discharge conditions

No.	モード	電流 (mA/cm ²)	終止条件
1	充電	30	1.7 V/セル
2	休止		10 min
3	放電	30	1.0 V/セル

充放電試験結果を図4、表7に示す。水準e) のリチウムイオン電池用セパレータを用いたセルは、高抵抗のため充放電ができなかったが、それ以外の水準は全て充放電可能であった。特に、鉛蓄電池用セパレータを用いたセル (水準b、c) は、充放電効率も陽イオン交換膜を用いたセル (水準a) と遜色のない結果であり、これらのセパレータを用いることによるフローレスバナジウムレドックス電池の構築の可能性を示唆する結果と考えられる。

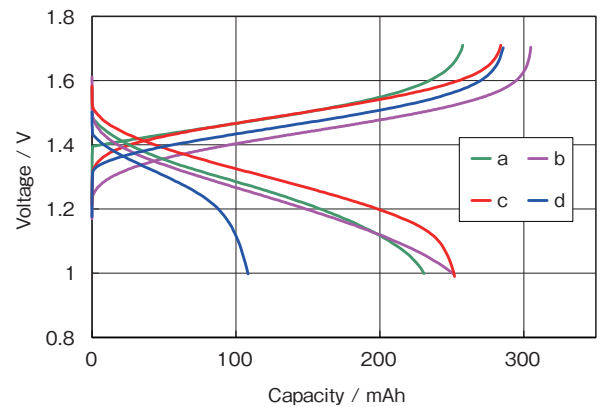


図4 充放電試験結果
Fig. 4 Charge-discharge behaviors of the test cells at 30 mA/cm²

表7 充放電効率
Table 7 Coulombic efficiencies at 30 mA/cm²

水準	セパレータ	充放電効率 (%)
a	陽イオン交換膜	90
b	バルブセパ	89
c	多孔性PEセパ	83
d	ポリオレフィン不織布	38
e	多孔性PEセパ	—

4. 考察

先ほどの充放電試験において、セパレータの種類を変えたときに充放電効率に違いがみられたが、その理由について考察する。

まず、リチウムイオン電池用ポリエチレンセパレータを用いたセル(水準e)は、充電開始直後に上限電圧カットに達してしまい、試験ができなかった。リチウムイオン電池用セパレータは、有機電解液成分の浸透性を良くするため、表面は疎水性を有する。また、細孔径も小さいため、水溶液系のバナジウム極液は、セパレータに浸透することができないと考えられる。図5は、リチウムイオン電池用セパレータに極液を滴下して1時間放置後に極液を除去した状態の写真であるが、極液がセパレータに浸透した形跡は見られず、上記考察を裏付ける結果が得られている。



図5 リチウムイオン電池用セパレータ(極液滴下1時間後)
Fig.5 Permeation test of the PE separator for Lithium ion battery (after 1 hour)

結果として、リチウムイオン電池用セパレータを用いたセルでは、極液がセパレータに浸透しないため導電パスを形成することができず、充放電ができなかったと推察される。

充放電効率の低かったNi-Cd電池用ポリオレフィン不織布は、リチウムイオン電池用セパレータとは逆に、表面は親水性で細孔径が大きい特徴があり、バナジウム極液の浸透性は非常に高いことが予想

される。このため、セパレータは正負極液を隔てる役割を果たすことができず、正負極液混合による自己放電反応が起きていたと考えられる。図6は、Ni-Cd電池用ポリオレフィン不織布に極液を滴下した写真であるが、極液は滴下後すぐにセパレータに浸透しており、上記考察を裏付ける結果となった。



図6 Ni-Cd電池用ポリオレフィン不織布(極液滴下直後)
Fig.6 Permeation test of the polyolefin non-woven fabric for Ni-Cd battery

結果の良かった鉛蓄電池用ポリエチレンセパレータは、硫酸水溶液を扱うようにできており、表面は親水化処理がなされている。図7は鉛蓄電池用ポリエチレンセパレータに極液を滴下して1時間放置後に極液を除去した状態の写真であるが、バナジウム極液がセパレータ内に浸透した痕跡がみられた。しかし、Ni-Cd電池用ポリオレフィン不織布の場合と異なり、滴下後すぐに浸透することはなく、1時間後も極液はセパレータ上に残っていた。本電池系では、セパレータ内へ極液が浸透するため、充放電は可能である。その上、過度な極液の浸透もないため、両極液が混合することによる自己放電も少ない。結果として、鉛蓄電池用ポリエチレンセパレータは、極液の浸透性が適度な材料であり、本電池系に適した材料といえる。

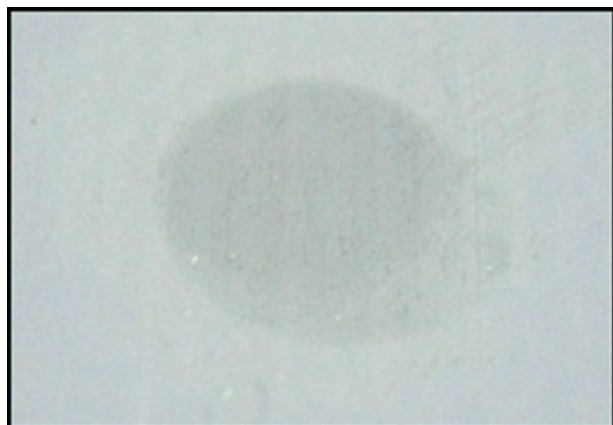


図7 鉛蓄電池用ポリエチレンセパレータ
Fig.7 Permeation test of the PE separator for Lead-acid battery (after 1 hour)

5. 実電池への応用(フローレスラミネートセル)

小型セルによる試験にて、鉛蓄電池用のポリエチレンセパレータが本電池系に適用可能であることを示唆する結果が得られたので、より実用電池に近い形であるフローレスラミネートセルを作製し(図8参照)、1Cサイクル試験(SOC 0-100%)を行った。



図8 フローレスラミネートセル外観
Fig.8 Laminated flow-less vanadium redox cell

結果を図9に示す。500サイクルに到達しても初期と遜色ない容量を示した。水溶液系電池では、1C, SOC 0-100 %という厳しい試験条件にて上記結果が得られる例はほとんどなく、本電池がサイクル特性に優れていることを裏付ける結果といえる。

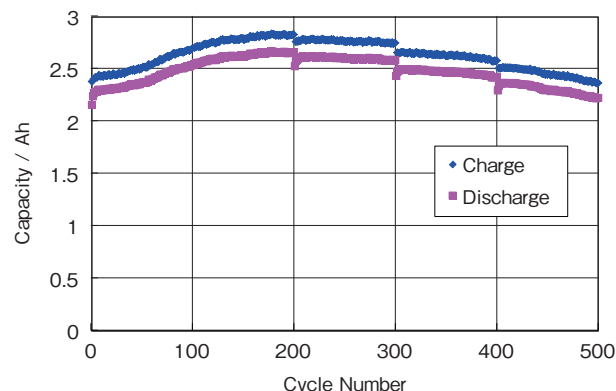


図9 サイクル試験結果
Fig.9 Cycle performance of the laminated cell

以上より、汎用電池用セパレータである鉛蓄電池用ポリエチレンセパレータをイオン交換膜の代替品として用いても、フローレスバナジウムレドックス電池の構築が可能であることが示された。

6. 総括

本報では、フローレスバナジウムレドックス電池の事業化可能性検討の一環として、イオン交換膜の代替品として汎用電池用セパレータが適用可能であるかどうかを検討した。主な結果を以下に示す。

- 小型セルを用いた試験にて、水系電池用セパレータであれば電池として機能することが確認できた。特に、鉛蓄電池用のポリエチレンセパレータとパルプセパレータを用いたセルは、イオン交換膜使用時と遜色ない結果。
- リチウムイオン電池用ポリエチレンセパレータは本電池系には使用できなかったが、極液がセパレータに浸透しなかったことが原因と推察される。
- Ni-Cd電池用ポリオレフィン不織布を用いた際に充放電効率が低い結果となったが、極液の浸透性が高すぎて正負極液が混合することによる自己放電が原因と推察される。
- 鉛蓄電池用のポリエチレンセパレータを用いたラミネートセルは、1Cサイクル試験において、

500サイクル後も初期と遜色ない容量を示した。

以上より、フローレスバナジウムレドックス電池への汎用電池用セパレータの適用は可能であり、性能を落とすことなく、その材料コストを現行の10分の1以下にすることができる見通しを得た。この方法は、フローレスバナジウムレドックス電池の実用化に貢献できるものと期待される。

参考文献

- 1) 電気化学会エネルギー会議 電力貯蔵技術研究会編, 大規模電力貯蔵用蓄電池, 日刊工業新聞社, 63 (2011)
- 2) 電力中央研究所 HP, <http://criepi.denken.or.jp/result/event/forum/2010/pdf/SD06.pdf>
- 3) 増田洋輔, 中井貴之, 細淵馨, 久保田昌明, 阿部英俊, 電気化学会第82回大会予稿集, 1K07 (2015)

リチウム二次電池用多孔質集電体正極の開発 (2)

Development of the Cathode with Porous Current Collector for Lithium Secondary Batteries (2)

根本 美優 ^{*1} 久保田 昌明 ^{*1} 阿部 英俊 ^{*1, *3}
 Miyu Nemoto Masaaki Kubota Hidetoshi Abe
 田中 祐一 ^{*2} 金村 聖志 ^{*3}
 Yuichi Tanaka Kiyoshi Kanamura

Abstract

A high capacity thick cathode is expected a one of methods to improve energy density of lithium secondary battery. Thick cathodes were prepared by using porous aluminum current collector. We investigated the electrochemical properties of thick cathodes using $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ filled into porous aluminum current collector. The cathodes had several times larger capacity than conventional cathodes using aluminum foil as current collector and also exhibited a good rate capability and a high charge-discharge cycle performance.

1. はじめに

現在、携帯用電子機器の電源としてリチウム二次電池が使用されているが、機器の小型化、高機能化により、リチウム二次電池の更なる高エネルギー密度化が強く要求されている。リチウム二次電池の高エネルギー密度化の方法として、高容量活物質・高電圧（高電位正極/低電位負極）活物質の開発が活発である。負極の活物質としてはSi（理論容量：4200mAh g⁻¹）やSn（理論容量：990mAh g⁻¹）といった高容量の金属・合金系材料が候補として挙げられるが、正極は理論容量が最大でも350mAh g⁻¹と負極と比べ高容量活物質候補が乏しいのが現状である。そこで、高容量負極と組み合わせ可能な高容量正極を得ることが必要となる。そのため正極では、単位面積当たりの活物質量を増やして高容量化する手法が考えられており、当社では、活物質の保持力及び厚さ方向の導電性に優れた多孔質アルミニウムを集電体に使用した厚型正極の開発を実施している。これまでに、多孔質アルミニウムに活物質とし

てリン酸鉄リチウム（ LiFePO_4 ）を使用した正極とグラファイト負極からなるラミネートセルの評価を行い、0.5 C 充放電サイクル試験では、従来のアルミニウム箔を使用したセルに比べ約4倍の容量を持ち、かつ優れた充放電サイクル特性を示すことを確認している（図1 参照）。

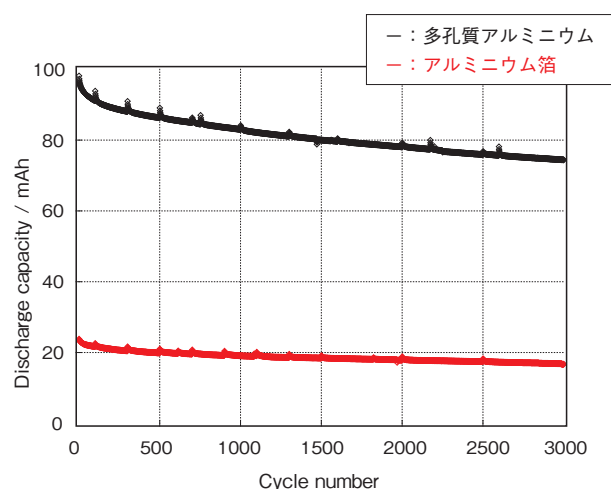


図1 ラミネートセルの充放電サイクル特性
 Fig. 1 Cycle performances of the laminate-type lithium ion cells

^{*1} 古河電池株式会社 技術開発本部

^{*2} 株式会社 UACJ 技術開発研究所

^{*3} 首都大学東京大学院都市環境科学研究科

本報では、多孔質アルミニウム集電体に、リン酸鉄リチウムに比べ高エネルギー密度のリチウムニッケルコバルトマンガン酸化物 ($\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$; 以下NCMと略す) を充填した正極と、銅箔集電体にグラファイトを塗工した負極を用い、より高エネルギー密度の電池を設計し、評価を行った結果について報告する。

2. 多孔質アルミニウム集電体

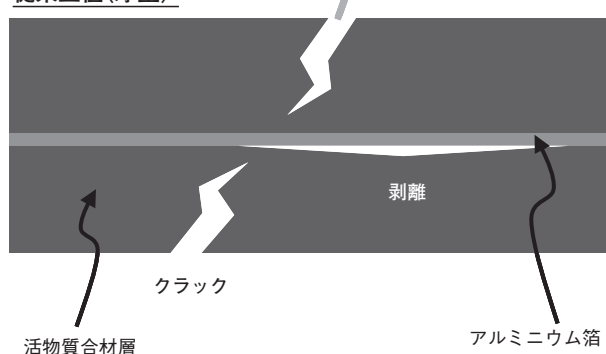
従来、リチウム二次電池の正極集電体には高電位環境下でも電気化学的に安定な厚さ $10 \sim 30 \mu\text{m}$ のアルミニウム箔が使用されている。電極は、活物質、導電剤、及びバインダーを分散した合材スラリーを、アルミニウム箔集電体に塗布した後、乾燥、プレスして作製される。しかし、高容量化のために塗布量を上げると、電極厚みが増大し、剥離、クラック、及び脱落が生じやすく、更に集電体と活物質間の導電パスの距離が長くなることによる電気抵抗の増大が起こる。

そこで、集電体に株式会社UACJが開発した三次元多孔質構造を有するファスポーラス[®]を用い、集電体内部に活物質合材を充填することで、従来の正極よりも単位面積当たりの正極合材担持量を増やすことを見出した(図2参照)。また、電極の厚膜化及び単位面積当たりの高容量化により、セパレータや電極枚数の低減によるコストダウン、活物質比率の向上による高エネルギー密度化が可能となる。更に、高容量の負極を組み合わせることにより、電池の高エネルギー密度化が期待される。

従来正極



従来正極(厚型)



多孔質アルミニウム集電体正極

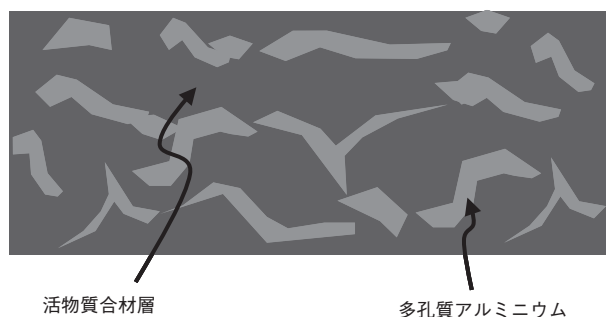


図2 正極の概念図
Fig.2 Schematic of the cathode

3. 多孔質アルミニウム集電体正極の特性評価

3.1 リチウムニッケルコバルトマンガン酸化物正極の作製

ファスポーラス[®]を集電体に使用し、活物質としてNCMを使用した正極を調査した。正極の作製は以下の手順で行った。

- ①ファスポーラス[®]のプレス
- ②活物質、導電剤、及びバインダーを混練機にて調製。

③調製した合材にファスポーラス®を浸漬し、減圧含浸。

④合材を含浸したファスポーラス®を乾燥。

⑤所定の密度にプレス。

①のプレス時に圧力を変える事で、多孔質アルミニウム集電体の空孔率を制御し、充填量の異なる3つのサンプルを作製した。作製した多孔質アルミニウムNCM正極及び比較としてアルミニウム箔にNCMを両面塗布した正極の仕様を表1に示す。

表1 正極の仕様
Table 1 Specification of cathodes

	集電体	充填量 (g/m ²)	厚さ (mm)	容量 (mAh/cm ²)
正極①	Al 箔	190	0.10	2.8
正極②	多孔質 Al	275	0.18	4.0
正極③	多孔質 Al	550	0.30	8.0
正極④	多孔質 Al	1000	0.45	14.5

このようにして得られたNCM電極は、単位面積当たり2.8mAh cm⁻²から14.5mAh cm⁻²の容量を有する正極となった。

3.2 リチウムニッケルコバルトマンガン酸化物正極のSEM観察

「3.1」に記載の製法により作製した電極の断面のSEM観察を実施した。図3-(a)に示すように、集電体にAl箔を使用している正極①は、活物質合剤層に挟まれる形で、中心にAl箔が見られる。多孔質アルミニウム集電体を使用している正極②から正極④(図3-(b)、(c)、(d))は、多孔質集電体内部に活物質合剤が充填されているのが分かる。また、正極②、正極③、正極④と充填量が増加するに連れて、電極は厚くなり、電極における多孔質アルミニウムの割合が低くなっているのが確認できた。

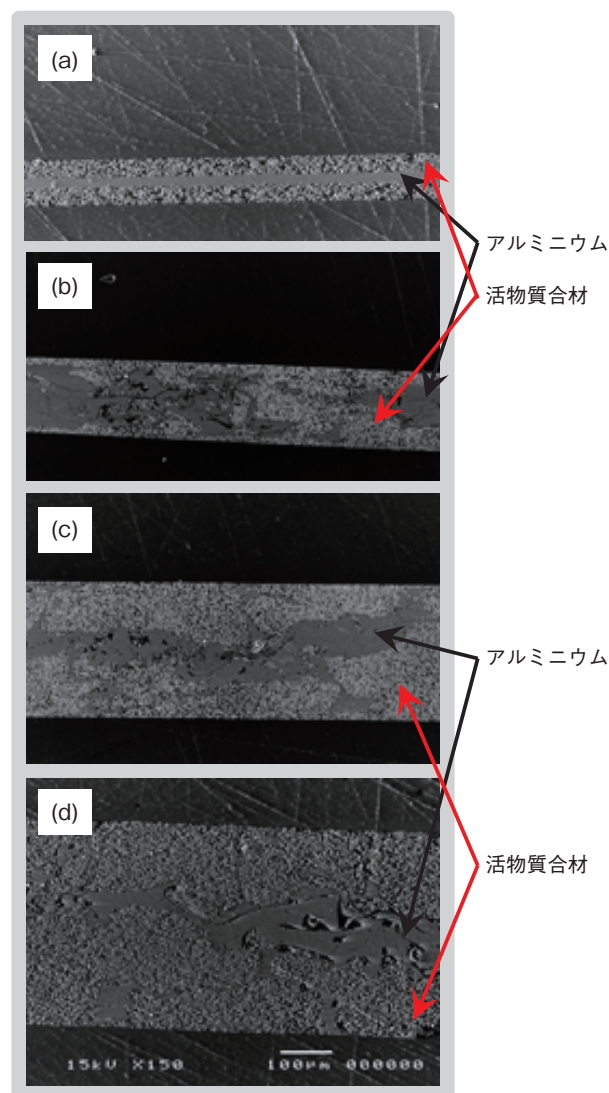


図3 (a) 正極①、(b) 正極②、(c) 正極③、(d) 正極④の断面SEM像

Fig.3 Cross section SEM images of (a) Cathode ①, (b) Cathode ②, (c) Cathode ③, and (d) Cathode ④

4. 多孔質アルミニウム集電体正極を使用したりチウム二次電池の電池特性評価

4.1 ラミネートセルの構成

正極として、ファスポーラス®を集電体とした多孔質アルミニウムNCM正極を「3.1」に記載の製法により作製した。負極は、活物質としてグラファイトを使用した合材を、銅箔集電体に塗布した後、乾燥、プレスすることにより作製した。なお、多孔質アルミニウムNCM正極は非常に大きい容量を有するため、正極1枚に対して負極2枚の構成とした。また、

従来のアルミニウム箔集電体を使用したNCM正極は、両面塗布電極を作製し、正極1枚に対して負極2枚の構成とした。このようにして作製した電極群をアルミニウムのラミネートフィルム外装体でパックし試験用電池とした。表2にラミネートセルの仕様を示す。ファスポーラス®を使用したセル（水準BからD）は、箔を使用したセル（水準A）のおよそ1.5倍から5倍の容量である。

表2 ラミネートセルの仕様
Table 2 Specification of the laminated cells

水準	正極	負極	充填量 (g/m ²)	セル容量 (mAh)
A	正極①	グラファイト	55	40
B	正極②	グラファイト	65	60
C	正極③	グラファイト	135	100
D	正極④	グラファイト	240	200
電解液		LiPF ₆ / EC+EMC+DMC+VC		
セパレータ		ポリオレフィン微多孔膜		

4.2 ラミネートセルのレート特性評価

0.2C放電試験、1.0C放電試験の結果を図4に示す。補足として、1Cにおける電流値を表3に示す。最高容量の水準Dは水準Aに比べ5倍の電流値を使用している。試験の結果、セル容量の増加に伴い、レート特性の低下が見られた。原因のひとつとして、負極側の影響が考えられる。今回、負極には銅箔にグラファイトを塗布した電極を使用した。多孔質アルミニウムを用いた高充填量の正極と組み合わせるためには、一般的に用いられる塗布量に比べ格段に多く塗布しなければならず、正極の充填量が増えるにつれ、負極の電極厚みが増加する傾向となっている。そのため、負極側でセルのレート特性に影響を与えていると推測し、負極の単極試験を実施した。

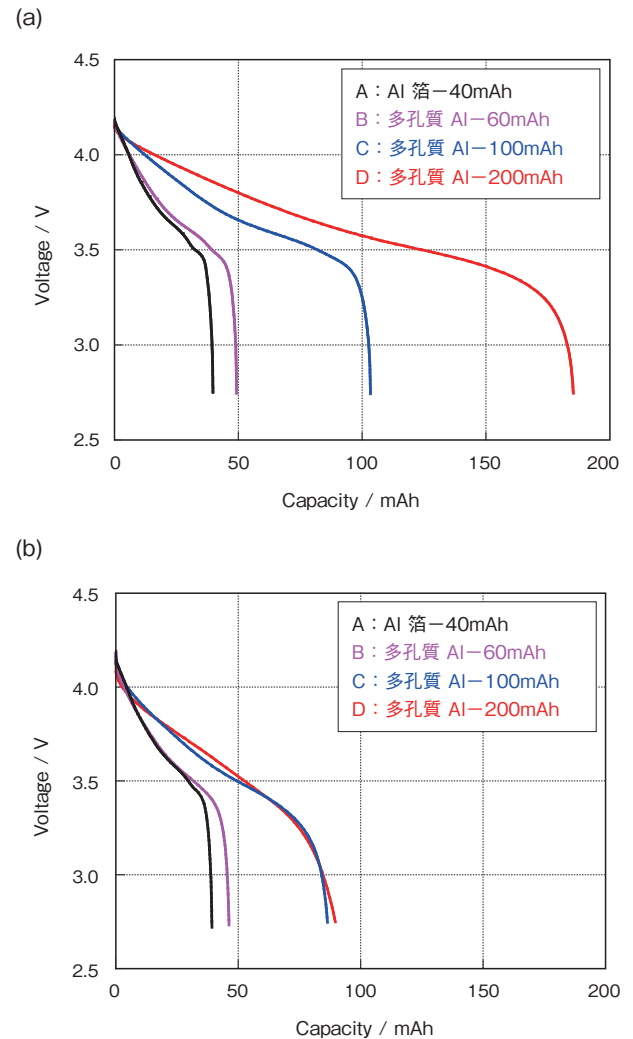


図4 ラミネートセルの放電挙動
(a) 0.2C 放電 (b) 1.0C 放電
Fig. 4 Discharge behaviors of the laminated cells
(a) 0.2C discharge (b) 1.0C discharge

表3 1Cにおける電流密度
Table 3 The current density at 1C

水準	容量	電流値
A	40 mAh	2.5 mA/cm ²
B	60 mAh	3.75 mA/cm ²
C	100 mAh	6.25 mA/cm ²
D	200 mAh	12.5 mA/cm ²

4.3 負極の充放電特性評価

ラミネートセルで使用した負極の単極試験を実施した。0.5C充電、1C放電結果を図5に示す。水準A、Bで使用した負極の性能に差はあまりなかったが、水準C、Dで使用した負極のように電極が厚くなるにつれ、電極性能の低下が見られた。

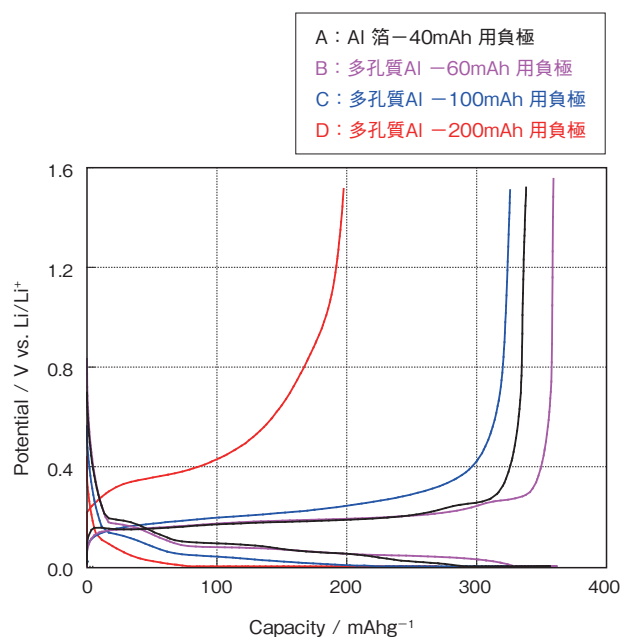


図5 負極の充放電挙動
Fig. 5 Charge-discharge behaviors of anode

また、表3に示したように、高容量になるにつれ電流密度が高くなる傾向があるため、このことも電極性能に影響を与えていると思われる。

以上の結果から、厚型負極による性能低下が、電池性能全体に影響を与えたと推定した。

4.4 ラミネートセルのサイクル特性評価

図6に示す充放電サイクル試験の結果、全水準において500サイクルに渡って良好に容量を維持していることがわかった。多孔質アルミニウムNCMを使用したセル(水準BからD)においても、70%以上と高い容量維持率を示した。これは、多孔質アルミニウムが活物質層を良好に保持できるためと推察される。一方で、高容量セルになるにつれ、容量維持率の低下が見られるが、これは負極側の電極厚みによる影響と考える。

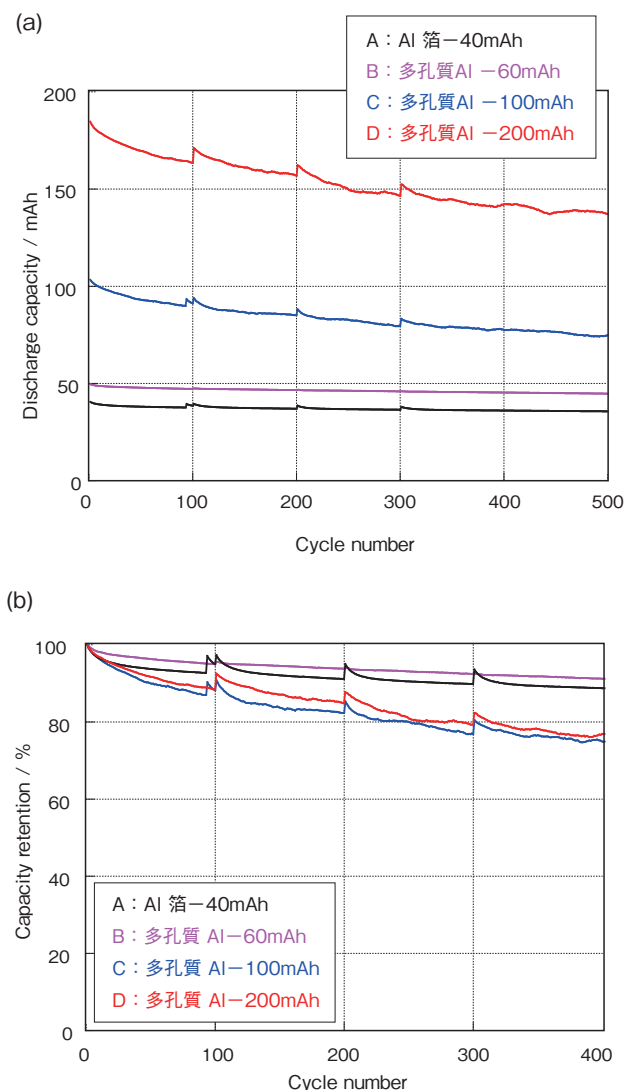


図6 ラミネートセルの充放電サイクル特性
(a) 放電容量 (b) 放電容量維持率
Fig. 6 Cycle performances of the laminated cells
(a) Discharge capacity (b) Discharge capacity retention

5. まとめ

- ・株式会社UACJ製のファスポーラス®を集電体として使用した多孔質アルミニウムNCM正極を作製したところ、従来のアルミニウム箔を集電体とする正極の1.5倍から5倍の容量を有する電極が作製可能であることがわかった。
- ・多孔質アルミニウムNCM正極/グラファイト負極からなるラミネートセルは、優れた放電レート特性と充放電サイクル特性を示した。

- ・多孔質アルミニウムNCM正極/グラファイト負極からなるラミネートセルは、負極側の電極厚みによる影響と思われる電池性能低下が見られた。

以上の結果、多孔質アルミニウムを使用することにより、正極の高容量化が可能であり、将来、薄い高容量負極と組み合わせることで、低コスト及び高エネルギー密度を持つ電池の作製が期待できる。

参考文献

- 1) M. N. Obrovac, Leif Christensen, Dinh Ba Le, J. R. Dahn, Journal of The Electrochemical Society, 154 (9) A 849-A 855 (2007)
- 2) H. Uono, Bong-Chull Kim, T. Fuse, M. Ue, J. Yamaki, Journal of The Electrochemical Society, 153 (9) A 1708-A 1713 (2006)
- 3) 久保田昌明, 阿部英俊, 江黒高志, 西村健, 谷俊夫, 西久保英郎, 幡谷耕二, 島田道宏, FB テクニカルニュース, No.66, p24-29, (2011.1)
- 4) 久保田昌明, 阿部英俊, 西村健, 西久保英郎, 谷俊夫, 幡谷耕二, 樋上俊哉, FB テクニカルニュース, No.67, p23-28, (2011.12)
- 5) 久保田昌明, 阿部英俊, 西村健, 西久保英郎, 谷俊夫, 幡谷耕二, 樋上俊哉, FB テクニカルニュース, No.68, p25-31, (2012.12)
- 6) 久保田昌明, 根本美優, 阿部英俊, 田中祐一, 金村聖志, FB テクニカルニュース, No.70, p28-32, (2014.11)
- 7) C. Iwakura, Y. Fukumoto, H. Inoue, S. Ohashi, S. Kobayashi, H. Tada, M. Abe, Journal of Power Sources, 68, 301-303 (1997)
- 8) K. Tachibana, Y. Sato, T. Nishina, T. Endo, K. Matsuki, S. Ono, Electrochemistry, 69, 670-680 (2001)
- 9) A. Okamoto, N. Niwa, M. Egashira, M. Morita, N. Yoshimoto, Electrochemistry, 81, 906-911 (2013)
- 10) 芦澤公一, 山本兼滋, Furukawa-Sky Review, No.5, 2009
- 11) 久保田昌明, 根本美優, 田中祐一, 阿部英俊, 金村聖志, 2014年電気化学秋季大会, 2P18, p253, (2014)
- 12) 阿部英俊, 久保田昌明, 根本美優, 田中祐一, 金村聖志, 第55回 電池討論会, 3C23, p265, (2014)
- 13) 根本美優, 久保田昌明, 田中祐一, 阿部英俊, 金村聖志, 電気化学会第82回大会, 3I21, (2015)
- 14) H. Abe, M. Kubota, M. Nemoto, Y. Tanaka, H. Munakata, K. Kanamura, 227th ECS Meeting, 554 (2015)

難燃性 Mg 空気電池を用いた可搬型非常用電源の開発

Development of the Portable Power Source for Emergencies
Using Non-combustible Magnesium-Air Battery

小野 陽洋 ^{*1} 阿部 勲 ^{*1} 平 芳延 ^{*1} 齋田 耕作 ^{*1} 小出 彩乃 ^{*2}
Akihiro Ono Isao Abe Yoshinobu Taira Kosaku Saita Ayano Koide

菅野 賢 ^{*3} 齊藤 隆 ^{*3} 柴田 浩幸 ^{*4} 小濱 泰昭 ^{*4}
Masaru Kanno Takashi Saito Hiroyuki Shibata Yasuaki Kohama

Abstract

In the Great East Japan Earthquake, we were aware of necessity of the portable power source for emergencies. At the same time, we developed non-combustible Magnesium-air battery, having good points; light weight, large capacity, long storage time, zero emission, and generates electricity only by filling water. In this project, we developed Magnesium power source combined with Lithium-ion battery for AC 100 V equipment. Water supply is easy, completed in 20 cells by only twice. It is confirmed this system is possible to operate from 0 °C to 45 °C.

1. はじめに

2011年3月に発生した東日本大震災では、東北電力管内で最大約466万戸、東京電力管内で最大約405万戸が停電した^{1), 2)}。被害が甚大であった地域ほど復旧に時間を要し、停電が約90%解消されるまで1週間を要した。

大震災の際は各地に避難所が開設されたが、大規模停電に伴い電源確保が課題となった。避難所に発電機がないか、若しくはあったり持ち込まれたりしても、機器そのものの被災や燃料確保の影響で活用できない状況もあった。このような被災経験の中で、確実に使用できる可搬型の非常用電源の必要性を認識した。

同時期、東北大学と当社が共同で難燃性マグネシウム空気電池（以下、Mg空気電池）を開発し、軽量、大容量、長期保管性、化石燃料を使用しないクリーン性、給水するだけで発電するという特長が、新たな非常用電源の素材として有効ではないかと注目した。

我々は、JST復興促進センターの産学連携事業「研究成果最適展開支援プログラム A-STEPハイリスク挑戦タイプ（復興促進型）【マッチング促進】」にて採択された課題「難燃性マグネシウム空気電池を用いた可搬型小規模非常用電源の開発」により、難燃性Mg空気電池を用いた可搬型の非常用電源を開発した。本報では、当開発プロジェクトにおける取り組みと成果について報告する。

2. システム構成

当プロジェクトで開発した可搬型非常用電源は、図1に示すようにMg電池部とLi電源部からなる。1500Whの難燃性Mg空気電池が発電し、専用に開発したDC-DCコンバーターを介して500Whのリチウムイオン二次電池（以下、Li電池）を充電する。Li電池に蓄えた電力を、DC-ACインバーターを介してAC100V機器に供給する。このような構成にして、容量総計2000Whの非常用電源を実現した。

^{*1} 技術開発本部 開発統括部 商品開発部

^{*2} 技術開発本部 開発統括部 研究部

^{*3} セレスティカ・ジャパン株式会社

^{*4} 東北大学 多元物質科学研究所

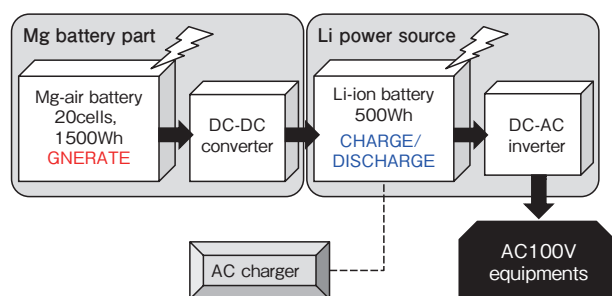


図1 システム構成
Fig.1 System components

Mg空気電池は一次電池であり、単電池の電圧は無負荷でも1.5Vしかなく、可搬型を実現するにはセル数が限られる。また、2014年12月より発売を開始した、非常用マグネシウム空気電池MgBOX（以下、MgBOX）における評価試験の結果から、Mg空気電池は高負荷（大電流）の発電より低電流で長時間動作させることが適していることが明らかとなっている³⁾。このため、Mg空気電池単体でAC100V出力の電源とせず、Li電池をバッファとして組み込んだ。

通常はAC充電器を用いてLi電池を充電し使用する。災害等で商用電源が断たれた際に、Mg空気電池に給水して発電し使用する。

3. システム検討

3.1 Mg電池部の検討

Mg空気電池のセルは、電槽にMgBOXにて採用した紙製容器を、負極にアルミニウムとカルシウムを含有する「難燃性マグネシウム合金」を使用した。正極は空気中の酸素を透過する「空気極」を使用し、本電源システムに組み込みやすく改良を行った。

Mg空気電池を20セル収容するため、以下の2構成に分けた。このMg空気電池を入れ替えることで、電源システムを繰り返し使用することを可能にした。

・カートリッジ (図2)

樹脂製のケースに、背中合わせにしたMg空気電池2セルを直列に結線して入れ込むようにした。外側に設けた正、負極の端子を用いてカートリッジ同

士を電氣的に接続できるようにした。このとき空気極へ吸気できるように、カートリッジの空気極面を一部切り欠いた。

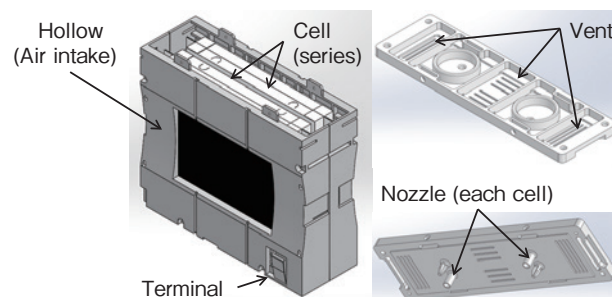


図2 Mgカートリッジと上蓋
Fig.2 Mg cell cartridge and upper cover

上蓋にはそれぞれのセルに刺さるノズルを設けており、ここからセルに給水できるようにした。また、発電時に発生する水素が拡散しやすいようにスリットを設けた。

・モジュール (図3)

アルミニウム製のケースにカートリッジを5個入れ込み、端子同士が接触することによって、容易にMg空気電池10セルを直列にすることができるようにした。



図3 Mgモジュール
Fig.3 Mg cell module

アルミニウム製のMg電池部筐体は、専用設計したDC-DCコンバーターを内蔵しており、Mgモ

ジュールを2個収容するようにした。乾燥状態の総重量は約24kg、給水後の発電時は約35kgである。図4にシステム全景を示す。筐体外周には吸気用の丸穴と、出力端子を備えた。トップカバーは全体にルーバー状の通気口を設け、筐体内部の水素が拡散しやすい設計とした。



図4 非常用電源
Fig. 4 Power source for emergency

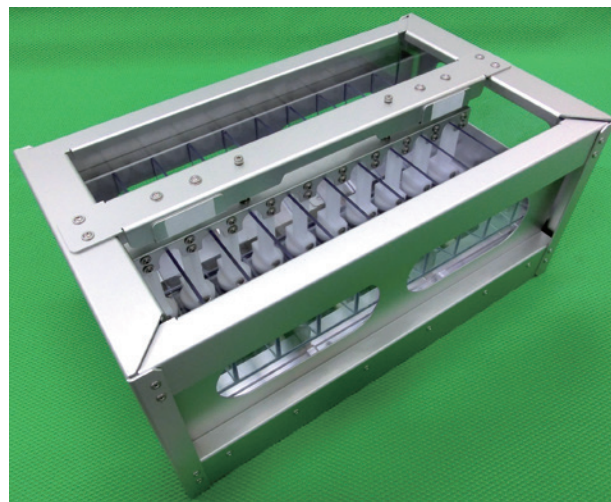
当プロジェクトで開発した非常用電源は試作機レベルであって、現在、材質や構造上の見直しにより、堅牢性と軽量化の両立を図っているところである。

3.2 給水機構の検討

MgBOXはMg空気電池4セルの製品であって、給水する際は500mlのペットボトルを使用して、計4回（約3～4分）で完了する。しかし、開発した非常用電源はその5倍の20セルに給水する必要がある。MgBOXと同様に一つ一つペットボトル給水を行っていくと、給水完了までに15分以上を要する。また、セル数が多いため、給水忘れや重複のおそれがある。そのため、簡易に、確実に給水できることが開発課題に挙がった。

Mg空気電池の構成単位として、先述の通り10セルモジュールとしており、10セル同時に一括給水できる設計とした。このとき、セル毎に水量がばらつかないことを条件とした。

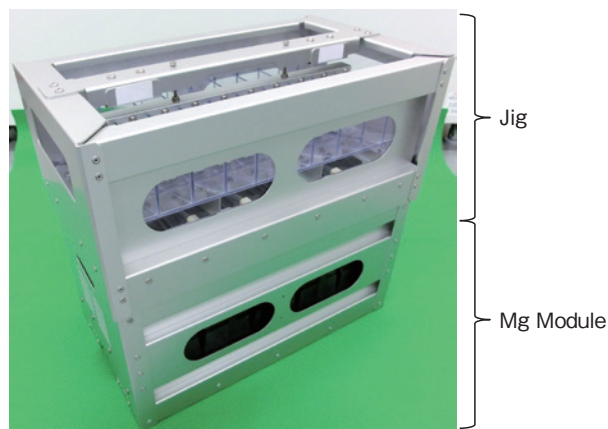
開発した給水治具を図5に示す。アルミニウム製の筐体で保護した水槽は、隔壁を設けて10室に分



(a)



(b)



(c)

図5 給水治具
(a) 外観 (b) 底部構造 (c) Mg モジュールに嵌合
Fig. 5 Water supply jig
(a) Appearance (b) Bottom structure
(c) Set on the Mg module

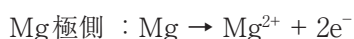
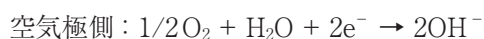
けた。水槽底部に備えた止水栓は、筐体の上部で連結されており、保持機構を有するトリガーを引き上げると10セル同時に給水できる。一度に1モジュール分給水できるので、給水操作は2回で完了し、給水時間はMgBOXと同等まで短縮した。

治具底部には、Mgモジュールに収容したMgカートリッジの上蓋と嵌合するように円形の窪みを設けたガイドを装着した。ガイドはそれぞれフローティングナットによって微小な移動を許容しており、モジュールへの嵌合をより容易にした。

4. システム評価

4.1 水素放出の評価

Mg空気電池の放電は以下の反応式で表される。



この反応と同時に、酸素が寄与しない以下の反応も進行し、水素が発生する。



Mg空気電池20セルを一つの筐体に収容して発電するため、水素の濃度分布をコンピュータシミュレーション(流体解析)⁴⁾により予測した。図6に無風状態下での2A放電及び6A放電を仮定した解析結果を示す。

水素の引火下限値とされる4%を超える領域は赤で示している。2A相当の場合、Mg空気電池セルの上部からカートリッジ上蓋にかけて水素の高濃度領域が認められたが、カートリッジ上蓋のスリットや筐体トップカバーの通気口より水素が滞りなく放出し拡散している様子が分かる。6A相当になると筐体内上部の濃度は全体的に上昇しているが、トップカバーの通気口より拡散が進行していることや、現実的に風の流れによっても水素が拡散することから、引火の可能性は低いと考えられる。

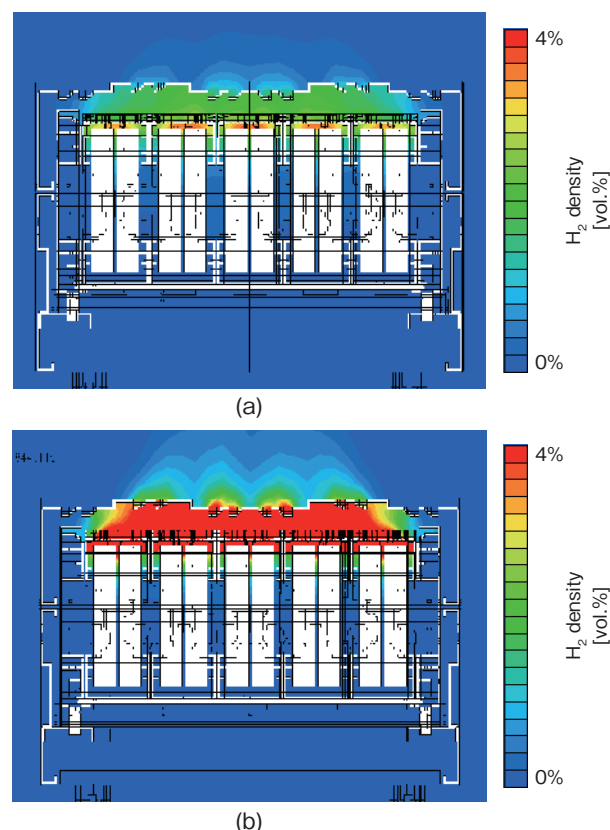


図6 水素濃度の解析結果
(a) 2A相当 (b) 6A相当

Fig.6 Calculation result of hydrogen density
(a) Equivalent 2 A (b) Equivalent 6 A

4.2 温度別の実機評価

実用上想定される温度条件として、常温(25℃)、高温(45℃)、低温(0℃)環境下で評価試験を行った。これらはMg空気電池20セルを直列接続(30V)にして行った。また、DC-DCコンバーターの設計上、2モジュール並列接続(10セル直列・2並列接続、15V)でも動作する可能性があり、常温環境下で並列接続試験も行った。

高温環境下では、あらかじめシステム全体と給水する水を恒温槽に投入し45℃まで昇温させた。低温環境下では、システムを0℃まで降温させ、給水する水は寒冷時の水温を想定し10℃とした。

熱電対を用いて、Mg電池部トップカバー内上部、中央カートリッジ間、外側セル電解液、中央セル電解液、DC-DCコンバーター内部、Li電池上部の温度をモニターした。データロガーを用いてMg空気電池電圧、Mg出力電流、DC-DCコンバーターの変換

後電流、Li電池電圧、Li出力電流を取得した。水素濃度計をカートリッジ上蓋のスリット直上に配置して、水素濃度の変化をモニターした。

実機評価の結果を表1に、試験の様子を図7に示す。

表1 実機評価試験の結果
Table 1 Result of product evaluation test

Test condition	25℃ series	45℃ series	0℃ series	25℃ parallel
Mg voltage	Approx. 11 V	Approx. 11 V	Approx. 11 V	Approx. 10.5 V
Mg current (density) *Maximum	6.73 A (58.67 mA/cm ²) ~ 2 hr	7.71 A (67.19 mA/cm ²) ~ 1 hr	7.17 A (62.50 mA/cm ²) ~ 2.5 hr	3.71 A (16.18 mA/cm ²) ~ 5 hr
Mg output *Maximum	76.7 W	89.8 W	84.1 W	38.7 W
DC-DC current *Maximum	1.22 A 61.1 W	1.40 A 68.9 W	1.28 A 65.8 W	0.58 A 29.5 W
Exchange efficiency	79.7 %	76.7 %	78.2 %	76.2 %
Electrolyte temperature *Maximum	90℃ ~ 3 hr	95℃ ~ 3 hr	90℃ ~ 5 hr	68℃ ~ 8 hr
Mg output energy	740 Wh 16 hr	743 Wh 19 hr	723 Wh 12 hr	598 Wh 20 hr
H ₂ density *Maximum	3.5 vol. %	3.1 vol. %	3.7 vol. %	3.9 vol. %
Li charge energy	576 Wh	579 Wh	560 Wh	460 Wh



図7 実機評価試験の様子
Fig. 7 Condition of product evaluation test

直列接続の試験では、電流7A前後（電流密度61mA/cm²）の高負荷発電によって、Mg空気電池の電圧が11V前後まで降下することが確認された。このため電解液温度の上昇、蒸発、乾燥が顕著に現れた。なお、発電開始直後の水素濃度は図6 (b)の結果とほぼ一致しており、発電が進行するにつれてその濃度は1%前後まで低下した。

並列接続の試験では、電流密度が4分の1程度に抑えられ、電解液温度の上昇は緩やかで最高温度も低く抑えられた。ただし、Mg空気電池の出力（電力）そのものが抑えられているため、発電時間に対して発電量が少なかった。

この非常用電源においてMg空気電池の発電状態を決定するのは、DC-DCコンバーターの設計である。現在、Mg空気電池の発電特性により適合し、Li電池の充電効率が向上するように、最適化を行っているところである。

5. まとめ

- ・ 難燃性Mg空気電池とLi電池を組み合わせ、AC100V機器が使用できる可搬型非常用電源を開発した。
- ・ Mg電池部をカートリッジ化、モジュール化することで、電池同士の接続を容易にし、また電源システムの繰り返し使用を可能にした。
- ・ Mg空気電池20セルに対して、簡易に、短時間で、確実に給水できる治具を開発した。
- ・ 2A相当及び6A相当での水素拡散シミュレーションを行い、筐体の通気性を確認した。
- ・ 0℃～45℃環境下で実機評価試験を行い、Mg空気電池の発電、DC-DCコンバーターの動作、Li電池の充電、Li電池の放電、DC-ACインバーターの動作に問題ないことを確認した。

謝辞

当開発プロジェクトは国立研究開発法人科学技術振興機構JST復興促進センター殿の御指導及び各種関係機関の御協力により遂行することができた。ここに、御指導、御協力を賜った関係各位に感謝を申し上げます。

参考文献

- 1) 東北電力, 東日本大震災後の当社の状況 (2012)
- 2) 東京電力, 東北地方太平洋沖地震に伴う電気設備の停電復旧記録 (2013)
- 3) 伊藤彩乃、阿部英俊、久保田昌明、平芳延、飯塚博幸、齋田耕作、高原努、小野陽洋, FB テクニカルニュース, No.70, 23 (2014)
- 4) 飯塚博幸、齋田耕作, FB テクニカルニュース, No.64, 26 (2008)

マイクロハイブリッド車用第二世代 UltraBattery の開発

Development of Second Generation UltraBattery for Micro Hybrid Electric Vehicle

佐藤 和義 *
Katsuyoshi Sato

柴田 智史 *
Satoshi Shibata

赤坂 有一 *
Yuichi Akasaka

本間 徳則 *
Tokunori Honma

古川 淳 *
Jun Furukawa

Abstract

We have developed second generation UltraBattery corresponding to severe charge-discharge condition of micro hybrid electric vehicle equipped with acceleration assist function. Second generation UltraBattery have achieved more than three times long lifetime in comparison with previous UltraBattery for lifetime test under the assumption that micro hybrid electric vehicle driving with acceleration assist because of improvement of positive electrode durability and charge acceptance.

1. はじめに

現在から近い未来にかけて、地球環境保護、持続可能な社会への寄与を目的に、自動車における温室効果ガスの排出規制が世界各国で制定されている。このCO₂排出規制に対応するため、各自動車メーカーにおいて自動車の電動化が推進されている。EVやPHEV、Strong-HEVは高い燃費効果を期待できるが、大容量のLi-ionバッテリーと大出力のモータ等の高コストの部品を必要とするためシステムコストが大幅に増加する。また、EVにおいては充電インフラや充電スピード、航続可能距離などの問題から普及が伸び悩んでいる。Strong-HEVはトヨタ自動車のプリウス、アクアが日本国内において売り上げを伸ばしたが、欧州等の国外では日本国内ほど売り上げを伸ばしていない。一方で、システムコストの増加が小さく燃費効果を期待できるアイドリングストップシステムや減速時のエネルギーによりオルタネータで発電を行う回生充電システムを搭載したマイクロハイブリッド車が市場に投入され、シェアを拡大している。マイクロハイブリッド車は、アイドリングストップ中はオルタネータによる発電が行われないため、その間の電気負荷は全てバッテリーから供給することになる。更にエンジン始動回

数も従来車に比べて多くなり、大電流での放電回数も増加するため、大電流放電に強いバッテリーが求められる。一方で、回生ブレーキによる充電を効率良く受け入れるためにバッテリーの充電受入性も重要であり、バッテリーにはPSOC (Partial State of Charge：部分充電状態) 環境下での高い充電受入性と耐久性が求められる。

そこで、当社は同一セル内に鉛蓄電池と非対称キャパシタを組み込んだUltraBatteryを商品化した。UltraBatteryの構成を図1に示す。UltraBatteryは2013年11月からホンダ オデッセイ アブソルートに採用され、2015年4月からホンダ ステップワゴンに採用されている。UltraBatteryは、①優れた充電受入性、②PSOC条件下におけるサルフェーション抑制効果による高耐久性、③成層化の抑制といった特長を有している¹⁾。

* 経営戦略企画室 UB事業化部

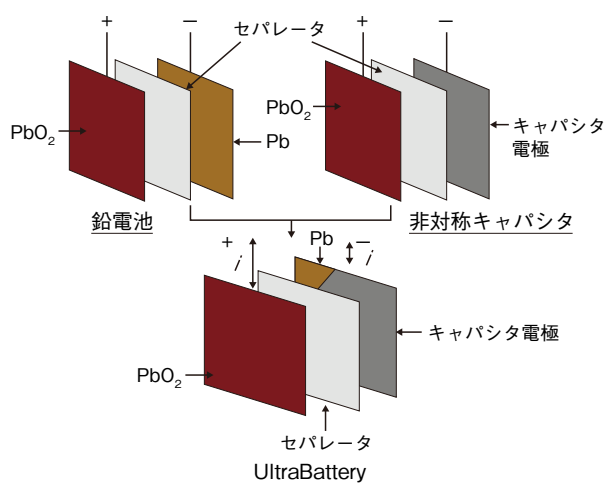


図1 UltraBatteryの構成
Fig.1 Schematic of UltraBattery

UltraBatteryはマイクロハイブリッド車に対しての電源構成の1つの解だが、マイクロハイブリッド車における最適な電源構成については、各自動車メーカーにおいて様々な開発がなされている。代表的な例としてはスズキ エネチャージの12V鉛バッテリーと12V Li-ionバッテリーの構成^{2),3)}やマツダ i-ELOOPの12V鉛バッテリーと24V電気二重層キャパシタ、降圧のためのDC-DCコンバータを備えた構成⁴⁾がある。これらのシステムはLi-ionバッテリーや電気二重層キャパシタの高い充電受入性をいかして燃費効果を高めるシステムではあるが、部品増によるコストアップが免れない。

更なる燃費効果を求めて、スタータ、モータ、ジェネレータの3つの機能を備えたISG (Integrated Starter Generator) を使用したS-エネチャージを搭載した車種がスズキから発売されている。このS-エネチャージシステムでは発進、加速時にモータによるアシストを行い、エンジン負荷を低減し、燃料消費を削減するシステムである。このハイブリッドシステムに対応するためには、モータアシストによる大電流での放電性能と、より少なくなる充電時間に確実に充電する高い充電受入性が要求される。

本報ではモータによる加速アシスト機能が付き、更に過酷な充放電条件となったマイクロハイブリッドシステムに対応する第二世代UltraBatteryの開発について報告する。

2. 加速アシスト付マイクロハイブリッド走行パターン寿命試験

2.1 寿命試験概要

本報の寿命試験ではNEDC (New European Driving Cycle) の走行モードに合わせて、加速アシスト機能付きマイクロハイブリッド車での走行時の鉛バッテリーの充放電電流を想定した充放電パターンにより評価を実施した。その充放電パターンの特徴は図2で示すように、加速時はモータアシストによる大電流放電を行い、定速度走行時はオルタネータによる発電を行わず、減速時は回生充電を行う。停止時はアイドリングストップに伴う放電となる。このように通常のアイドリングストップ車に比べても大電流放電での使用頻度が高く、通常充電はほとんど行われず、ほぼ減速回生のみの充電で運用するという鉛バッテリーにとって非常に過酷な条件の試験である。

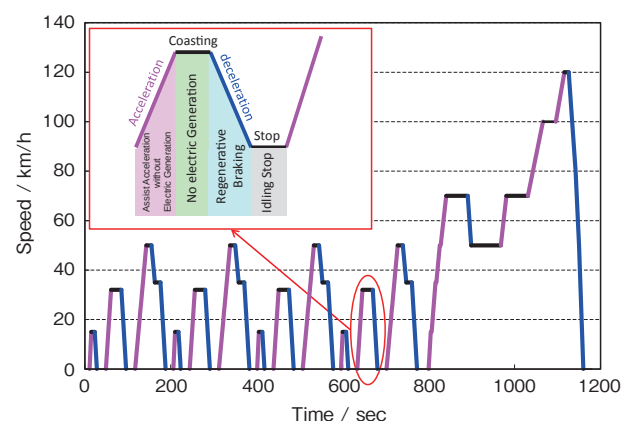


図2 NEDC 走行パターンと加速アシスト付マイクロハイブリッドの充放電制御

Fig.2 NEDC and charge-discharge control for Micro hybrid system with acceleration assist

このような加速アシスト機能付きマイクロハイブリッド車の走行を想定し、優れた燃費性能が期待できる充放電パターンによりUltraBatteryの性能を評価した。なお、評価に使用したバッテリーは液式DIN LN3 UltraBatteryで5時間率容量は63Ahである。比較として使用したのは、DIN LN3と規格は異なるがほぼ同サイズの液式S-95 UltraBattery及び、

液式S-95 他社製EFB (Enhanced Flooded Battery : ISS車用液式鉛バッテリー) で5時間率容量は64Ahである。

2.2 寿命試験結果

寿命試験の結果として、達成サイクルの比率を図3に示す。改良前のUltraBatteryの寿命サイクルを100として改良後の第二世代UltraBatteryと比較試験を行ったいくつかのEFBの寿命サイクル比率を示した。改良後の第二世代UltraBatteryは改良前に比べて、3倍以上の寿命サイクル数を達成した。比較したEFBに比べても、その優位性を確認できた。

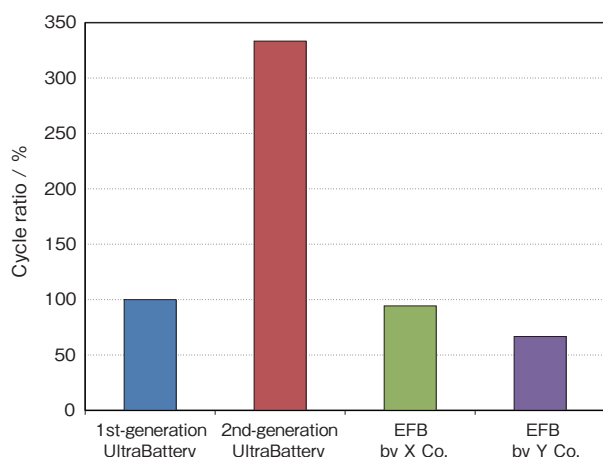


図3 NEDC 寿命試験の達成サイクル比率 (他社比較)
Fig.3 Cycle ratio for NEDC Lifetime test (comparison to other companies)

改良にあたっては、いくつかの課題があり、目標とするサイクル数を達成するため対策を実施した。その効果の検証も行いながら、最終的に目標とするサイクル数を達成し、UltraBatteryの性能向上を実現した。次項より、その改良にあたっての課題と改良の効果について述べていく。

2.3 改良前の課題

改良前のUltraBatteryが寿命試験サイクルを継続できず、短寿命になってしまう原因を分析し、課題を洗い出した。その結果、下記の3つの課題に対して重点的に対策を講じることとした。

【3つの課題】

- ①正極の耐久性が低く、容量低下によりサイクルを維持できない。
- ②絶対的な充電受入量が不足しているため、SOCの低下が早く、サイクルを継続できない。
- ③負極に比べ正極が充電されにくいいためSOCが低下しやすく、サイクルを継続できない。

まず、1つ目の課題は正極の耐久性が低く、大電流での充放電を繰り返す試験に耐えられず早期に容量低下してしまうという問題である。対策として、正極活物質の密度を最適値に高め、正極の耐久性を向上させた。

2つ目の課題は、絶対的な充電受入性能が不足しているため大電流での充電において早期に電流が垂下し、限られた回生充電時間に十分な充電量が確保できず、SOCが低下してしまう問題である。対策としては、前述した正極活物質密度の向上に加えて、負極活物質中の添加剤の変更や、正極及び負極の活物質質量比の最適化、極板枚数構成の最適化による内部抵抗低減などの設計改良を実施し、充電受入性能の底上げを狙った。

3つ目の課題としては、改良前のUltraBatteryでは正極への充電がされにくく、正極SOCの低下が顕著であった。このとき正極と負極への充電バランスが崩れ、正極容量が早期に失われるのに対して負極の容量は変化が小さかった。この対策も1つ目同様、正極の活物質密度を最適値に増加し、正極の耐久性を向上させ、正極の分極を抑えて、正極への充電がなされるよう設計を変更するとともに、正極及び負極の活物質質量比を最適化することで容量バランスの改善を実施した。

2.4 改良の効果

試験サイクル中の回生充電ポイントの充電電流を比較することにより、改良後のUltraBatteryが充電受入性において優位性があることを確認した。図4は寿命試験サイクル中の同等SOCと推定される充電ポイントでの、回生充電電流を比較した結果であり、図5は充電電流量を比較した結果である。改良後のUltraBatteryはEFBよりも最大電流での受

入時間が長く、サイクル中の充電受入性についての優位性を示した。また、改良前のUltraBatteryもEFBよりも充電受入性能が良い結果となっており、改良後に比べても悪い結果ではないが、前述した正極の問題によりサイクルを継続できていなかった。

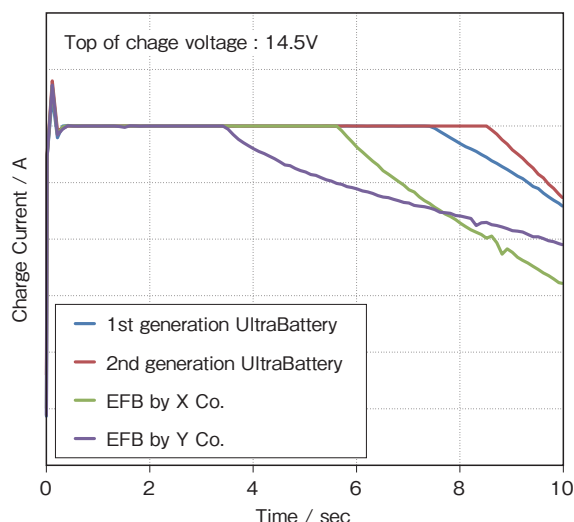


図4 試験サイクル中の充電電流比較
Fig. 4 Comparison of charge current during test cycle

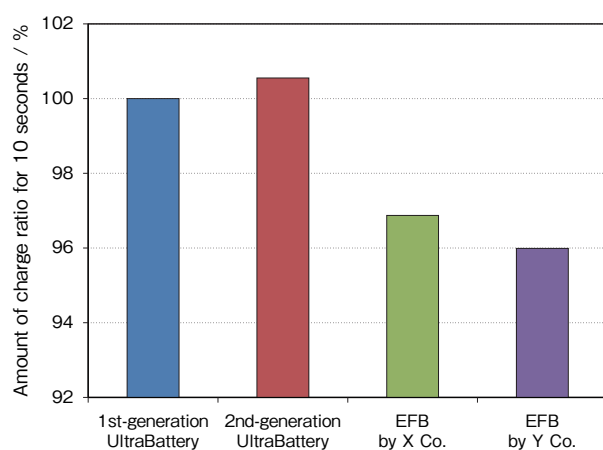


図5 試験サイクル中の10秒間充電電流量比較
Fig. 5 Comparison of amount of charge for 10 seconds during test cycle

UltraBatteryの特性として、サイクル中の大電流の充電受入性が優れているが、正極の耐久性が問題となりサイクルが継続できていないことが明らかとなったため、正極改善を最優先の課題とし、正極改善に取り組んだ。正極改善の効果を調査する方法と

して、試験前後において正極、負極の容量を個別に測定した。この測定によって正極へ充電されにくい状態が解消されたか確認を行った。

図6に測定結果から求めた正極負極それぞれの単極SOCを示した。試験スタート時のSOCを80%とし、一定のサイクル試験を継続させた電池の単極容量を測定して初期状態容量との比からSOCを算出した。結果として、改良後は正極、負極ともにSOC低下が改良前の約1/3に抑えられており、正極と負極の容量差は11%から2%に改善された。改良の結果、正極の性能だけでなく、正極負極ともに充電受入性能が底上げされ、改良前よりも大幅にSOCを維持し、正極に充電がされにくい状態も解消できた。

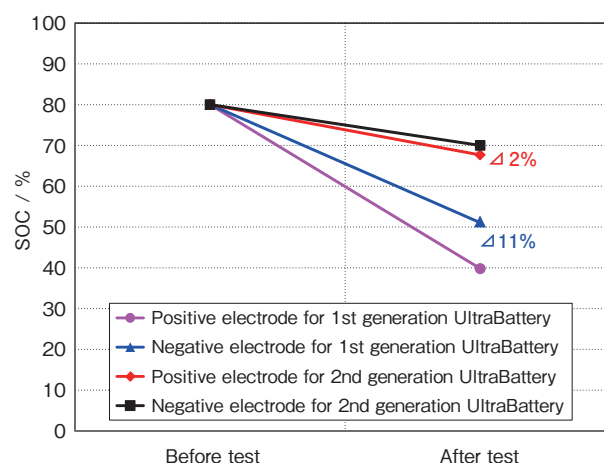


図6 試験前後の単極SOC測定結果
Fig. 6 Result of single electrode SOC measurement before and after test

充電受入性能の改善についての確認試験として、SOC別及び温度別での充電受入性を評価した。本寿命試験は、通常の鉛バッテリーの寿命試験に比べて試験パターン中の充電時間が放電に対して少ないため、サイクルをより長く継続させるためには回生充電の大電流をより効率よく取り込む能力が求められる。実際、改良前はこの寿命試験において、サイクルを経過するとともにSOCが著しく低下してサイクルを継続できないという問題があった。

図7にSOC別の充電受入性試験結果を、図8に温度別の充電受入性試験結果をそれぞれ示した。SOC

別の充電受入性の結果ではSOCが低くなるほど充電受入性は高くなっており、第二世代UltraBatteryは第一世代に比べて、全てのSOCにおいて大きく充電電流が上回っていることを確認した。特に低SOCになるほど、第二世代の充電受入性における優位性が確認できる。温度別の充電受入性については、温度が低くなることで充電受入性は大きく落ち込んでしまうが、第二世代UltraBatteryは第一世代に比べて、全ての温度において充電電流が上回っていることを確認した。

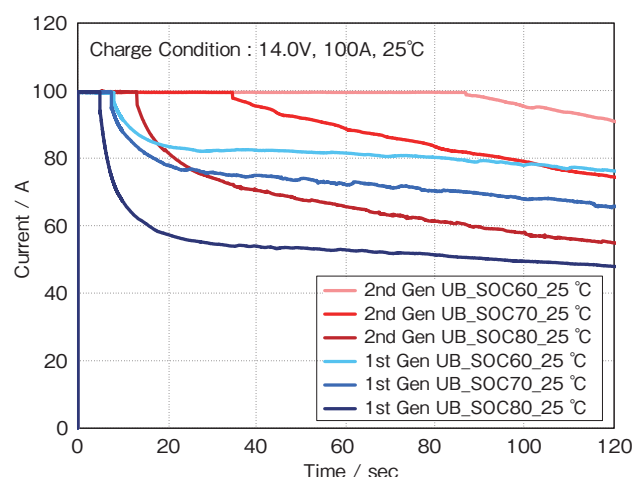


図7 SOC別の充電受入性試験
Fig.7 Charge acceptance test at several SOC

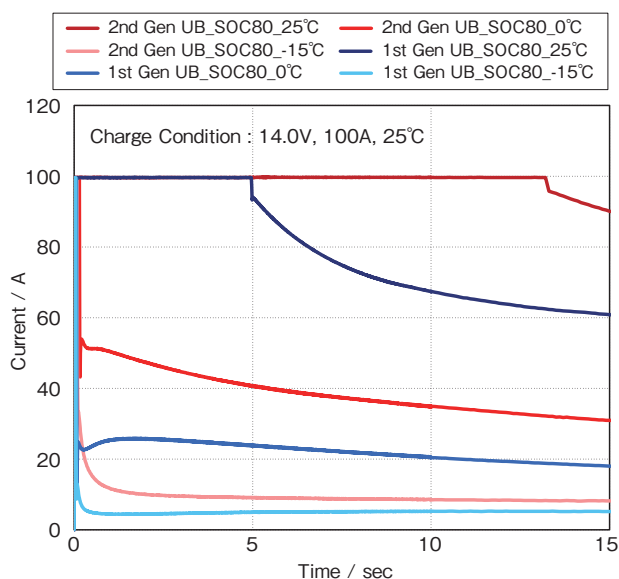


図8 温度別の充電受入性試験
Fig.8 Charge acceptance test at several temperature

改良を実施したことにより、課題となっていた①正極の耐久性向上、②充電受入性の向上、③正極の充電されにくさ解消、を実現することができた。

3. まとめ

加速アシスト機能付きマイクロハイブリッドシステムの厳しい充放電に耐える第二世代UltraBatteryの開発について報告した。

改良の結果、加速アシスト機能付きマイクロハイブリッド車の走行を想定した充放電パターンの寿命試験において、第一世代UltraBatteryに比べて3倍以上の長寿命を実現した。改良のポイントは主に正極の性能向上にあり、改良によって正極の耐久性が向上し、負極に比べて充電されにくい状態が解消された。正極の性能が負極の性能に追いつき、第一世代UltraBatteryを大幅に上回る性能を実現できた。

自動車の電動化が進む現在において、UltraBatteryがマイクロハイブリッド車用電源の最適解の1つになるものと確信している。

参考文献

- 1) 柴田智史, 中島秀仁, 荻野由涼, 西村章宏, 赤阪有一, 本間徳則, 古川淳, FBテクニカルニュース, No.70, 9 (2014)
- 2) 向井 徹, 片岡 準, 淡川拓郁, 駒田節子, Suzuki Technical Review, Vol.39 No.39, 17 (2013)
- 3) 宇都宮大和, 長井友樹, 片岡準, 淡川拓郁, デンソーテクニカルレビュー Vol. 19, 66 (2014)
- 4) 高橋正好, 高橋達朗, 北木義正, 山下丈晴, 北川浩之, 平野晴, マツダ技報 No.30, 37 (2012)

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

Effect of Cured Plate Density and Amount of Tribasic Lead Sulfate on Utilization and Deep Cycle Ability of Positive Active Material in Lead/Acid Batteries

橋本 健介 *
Kensuke Hashimoto

古河 浩明 *
Hiroaki Furukawa

古川 淳 *
Jun Furukawa

Abstract

The effect of cured plate density and amount of tribasic lead sulfate on utilization and deep cycle ability of positive active material (PAM) in lead/acid batteries was investigated. By measuring the distribution of the pore volume in PAM, it was found that the volume of the macropores with diameters larger than $0.1\mu\text{m}$ is increased in association with the depression in cured plate density. While on the other hand, it was found that the volume of the micropores with diameters smaller than $0.1\mu\text{m}$ is increased in association with amount of tribasic lead sulfate. The increment in pore volume made improvement of the active material utilization and degraded the cycle ability.

1. はじめに

現在、CO₂排出量低減に向けアイドリングストップ車の普及が急激に広がっている。アイドリングストップ車向けの電池は従来の鉛蓄電池よりも深い充放電が頻繁に行われる過酷な環境にさらされるため、重負荷特性の向上が要求される。

深い充放電が繰り返された場合、特に正極活物質の軟化と呼ばれる劣化モードが進行する。充放電を繰り返すと、正極活物質である二酸化鉛粒子の結晶化が進んで反応性が低下するとともに、二酸化鉛粒子間の結合力が弱くなる。粒子間の結合力が弱くなった活物質の状態を軟化と呼んでいる。活物質の軟化は、鉛蓄電池の電極反応が溶解・析出反応であることに起因しており、充放電のたびに活物質粒子の形や大きさが変わることと密接な関係がある。軟化がさらに進むと活物質個々の粒子の結合が切れて脱落する場合もある。脱落した活物質は電池下部に堆積して短絡の原因となる。なお、活物質の軟化や脱落は極板に圧力をかけることによって抑制することができる¹⁾。また、活物質同士の結合をより強化

し軟化を抑制する手段として、活物質を高密度化する方法がある^{2), 3), 4)}。その他に代表的な技術として、熟成後頑強な骨格構造を形成する四塩基性硫酸鉛の結晶を用いる技術や、化成時の電解液比重を下げ活物質中の α -PbO₂ の生成比率を高める方法などが報告されている^{2), 5), 6)}。 α -PbO₂ は低比重の化成液を用いる場合や比較的厚い極板に多く存在し、 α -PbO₂ の多い極板は長寿命の傾向がある。

上記の様々な技術の中でも、特に信頼性が高い技術として、正極活物質の高密度化が挙げられる。この方法は、ペースト中の水分量と鉛粉量の比率を変化させることで調整できる⁷⁾。また、ペースト中の鉛粉量に対する純硫酸量の比率についても現在まで多くの研究がなされ、寿命特性に対する効果が報告されている^{2), 3), 4)}。これらはともに、ペースト処方を検討する上で重要な知見であり、低コストである。

ところで、活物質の高密度化を図るとその多孔性が損なわれ、利用率が低下することが知られている。この問題に関して、利用率の向上を目的とした様々な正極添加剤が現在まで報告されている。代表的なものとして、①活物質の多孔度を増加させる材料、②導電性を付与する材料などが挙げられる^{4), 8)}。しかしながら、利用率を向上させる反面、寿命特性

* 経営戦略企画室 UB事業化部

を損なうといった結果も報告されているため、寿命試験を含めた検証が要求される。

本報では、正極活物質の利用率と重負荷特性の向上を目的として、正極熟成板の密度とペースト中の純硫酸量と鉛粉重量の比率によって、生成量に変化する三塩基性硫酸鉛量が、利用率と正極重負荷特性に及ぼす効果について調査した。

2. 正極熟成板密度の活物質利用率と重負荷特性に及ぼす影響

ペースト中の水分量を調整し密度を $4.3\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 、 $4.5\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 、 $4.7\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ とした熟成板を試作し電池試験を実施した。なお、この検討におけるペースト中の鉛粉量に対する純硫酸量の割合は3.1%とした。

2.1 実験方法

ペースト調整は、硫酸水溶液を30分間均一に滴下しながら混練して行った。ペースト調整後、Pb-Ca-Sn合金基板に各ペーストを充填し、恒温槽の中で熟成を行った。熟成条件は、雰囲気温度 40°C 、相対湿度95%、熟成時間48時間とした。その後、含水率が0.1%以下になるまで 60°C で乾燥させた。

表1は試作した熟成板の密度を示している。全ての水準が狙い値に近い密度で調整することができた。なお、粉末X線回折による組成解析の結果、熟成板密度の変化に伴う組成の変化は見られなかった。

表1 熟成板の密度
Table 1 Cured plate density

Cured plate type		1	2	3
Density	$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	4.30	4.51	4.66

試作した正極熟成板を用い、正極4枚、負極5枚の構成で、5時間率容量28Ahの液式2Vセルを試作した。なお、化成は電池内部温度を一定に制御して電槽化成を行い正極理論容量の300%充電した。また、化成後に各セルの電解液比重を1.285に調整した。

化成後、正極活物質について以下の分析を行った。

- 1) ガス吸着法による比表面積測定（島津製作所製、比表面積/細孔分布測定装置 アサップ 2020)
- 2) 水銀圧入法による細孔分布測定（島津製作所製、自動ポロシメータ オートポア VI 9500)
- 3) 粉末X線回折による組成解析（リガク製、RINT-2000/PC)
また、試作した2Vセルで下記の電池試験を実施した。
- 4) 5時間率容量試験：5時間率電流5.60Aでセル電圧が1.75Vに到達するまで放電させたときの容量を算出した。
- 5) 20時間率容量試験：20時間率電流1.75Aでセル電圧が1.75Vに到達するまで放電させたときの容量を算出した。
- 6) 放電深度40%重負荷サイクル寿命試験：各水準の5時間率容量の40%を1時間かけて放電した後、放電量の125%を5時間かけて充電する。これを24サイクル繰り返した後、25サイクル目に11.2Aで1.75Vまで放電させ、容量を確認する。この放電容量が5時間率容量の50%を下回るまで、一連のサイクルを繰り返す。試験は恒温槽内で行い、雰囲気温度は 41°C とした。

2.2 実験結果

図1に正極活物質の比表面積と熟成板密度の関係を示す。この図より、密度にかかわらず比表面積はほとんど変化しないことが分かる。

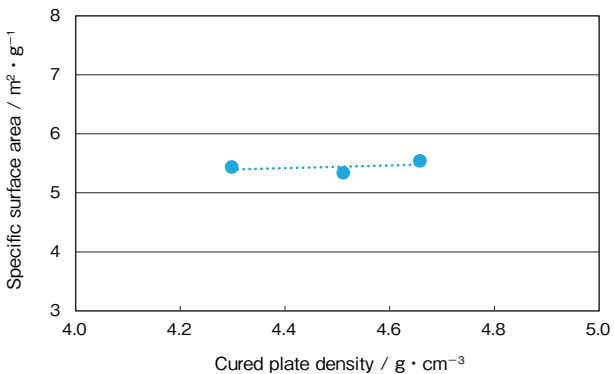


図1 活物質の比表面積と熟成板密度の関係
Fig. 1 Relationship between cured plate density and specific surface area of active material.

一方、図2は密度変化に伴う細孔分布の変化を示している。

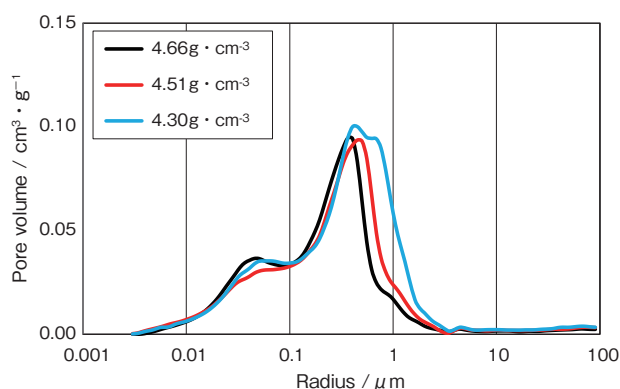


図2 活物質の細孔分布と熟成板密度の関係
Fig.2 Relationship between cured plate density and pore distribution of active material.

この図より、異なる細孔径の細孔体積ピークが、 $0.1\mu\text{m}$ を境に2つ存在することが分かった。細孔分布に関して、正極活物質内には $0.1\mu\text{m}$ 以上のマクロポアと $0.1\mu\text{m}$ 以下のミクロポアの異なる2種類の細孔が存在することが報告されている⁹⁾。このマクロポアは極板内部へ電解液を供給する働きがあり、ミクロポアは充放電時の電気化学反応が起こる反応表面を増加させる働きがあると報告されている⁹⁾。図2から、ミクロポアはほとんど変化せず、マクロポアは密度が低いほど増加している。密度を変えても比表面積は変化しなかったのは、ミクロポアの細孔体積が変化しなかったためと考えられる。また、密度が低いほどマクロポアのピークは高さを変えずより細孔径の大きい方向にブロードに広がっていく変化を示した。水分量が多いほどマクロポアの細孔径は大きくなることから、ペースト中の水分がマクロポアを形成すると考えられる。

図3に活物質中の $\alpha\text{-PbO}_2$ 量と熟成板密度の関係を示す。図より、熟成板密度の増加に伴い $\alpha\text{-PbO}_2$ の量が増加した。

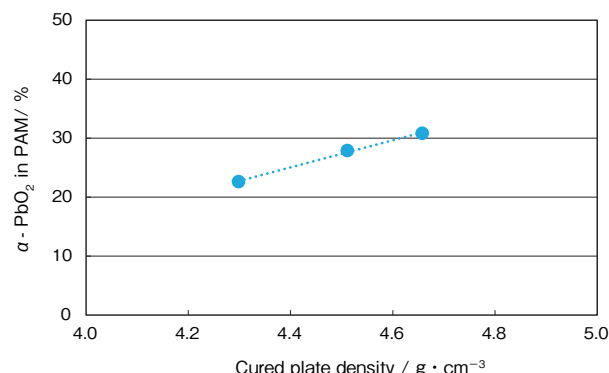


図3 活物質中の $\alpha\text{-PbO}_2$ 量と熟成板密度の関係
Fig.3 Relationship between cured plate density and $\alpha\text{-PbO}_2$ ratio in positive active material (PAM).

図4に活物質利用率と熟成板密度の関係を示す。この図より、密度が高いほど、5時間率容量と20時間率容量の利用率が低下する結果となった。最も密度の高い $4.66\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ は、最も低い $4.30\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ に比べ、5HRで5.8%, 20HRで4.4%利用率が低下した。このことから、マクロポアの体積が大きいほど、利用率が向上することが分かった。

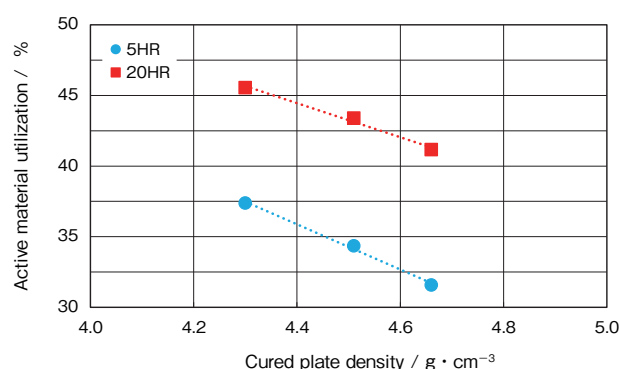


図4 活物質利用率と熟成板密度の関係
Fig.4 Relationship between cured plate density and active material utilization.

図5に放電深度40%重負荷サイクル寿命と熟成板密度の関係を示す。この図より、密度が高いほどサイクル寿命が向上していることが分かる。最も長寿命であった $4.66\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ は、最も短寿命であった $4.30\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ に比べて1.3倍程度サイクル寿命が向上した。一般に、高容量化と長寿命化はトレード・オフ

の関係があると言われており、本実験でもそれと一致する結果となった。すなわち、ペースト中の水分量を大きくして密度を下げるとマクロポアが増加し、これは利用率を向上させるが、サイクル寿命を低下させた。

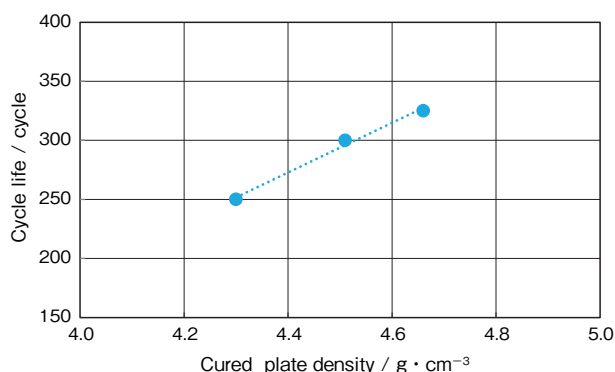


図5 サイクル寿命と熟成板密度の関係
Fig.5 Relationship between cured plate density and cycle life.

なお、図3に示すように正極活物質の高密度化に伴い、活物質中の α - PbO_2 量が増加することは既に知られているが、本実験でも同じ傾向が観察された。 α - PbO_2 は活物質の機械的強度を維持する骨格構造として働くという報告もあるため、本実験の結果に寄与したと考えられる^{6), 10)}。

3. 三塩基性硫酸鉛の生成量が活物質利用率と重負荷特性に及ぼす影響

熟成反応において、一酸化鉛と硫酸鉛が反応して生じる三塩基性硫酸鉛(以降、3BSと称す)は、原料である鉛粉量に対する純硫酸量の比率・ペースト温度・混練時間によってその結晶形態が異なることが報告されている⁷⁾。本検討では、鉛粉量に対する純硫酸量の比率を3.1%–6.8%の範囲で変化させて、3BSを生成させた。また、3BS量以外の条件を統一するために、熟成板密度を同程度に揃えるようペースト処方を調整した。

3.1 実験方法

表2に、各水準の熟成板密度を示した。この

表より、各水準の熟成板密度は $4.30\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ から $4.45\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ の範囲に収まっているため、水準間の密度をほぼ同程度に統一できたと判断した。

表2 熟成板の密度
Table 2 Cured plate density

Cured plate type		1	2	3	4	5	6
Acid-to-oxide ratio	%	3.1	4.1	4.8	5.4	6.1	6.8
Density	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	4.37	4.30	4.32	4.45	4.45	4.35

また、表3は、各水準の粉末 X 線回折で分析した3BS量を示している。この表より、鉛粉量に対する純硫酸量を増加させることにより、3BS生成量も増加していることが分かった。以上より、試作した熟成板を用いて2Vセルを試作し、正極熟成板の検討と同様に活物質の分析調査と電池試験を行った。

表3 三塩基性硫酸鉛(3BS)の生成量
Table 3 Amount of tribasic lead sulfate (3BS) in cured plate

Cured plate type		1	2	3	4	5	6
Acid-to-oxide ratio	%	3.1	4.1	4.8	5.4	6.1	6.8
3BS in cured plate	%	19.9	26.4	36.7	42.5	49.6	55.7

3.2 実験結果

図6に正極活物質の比表面積と3BS生成量の関係を示す。この図より、3BSの生成量が増加するほど、正極活物質の比表面積が増加することが分かる。一方、図7は3BS生成量の変化に伴う細孔分布の変化を示している。この図より、細孔径が $0.1\mu\text{m}$ より小さいミクロポアが3BS量の増加に伴って増加することが分かる。この結果より、比表面積の増加は、ミクロポアの増大が原因であると考えられる。

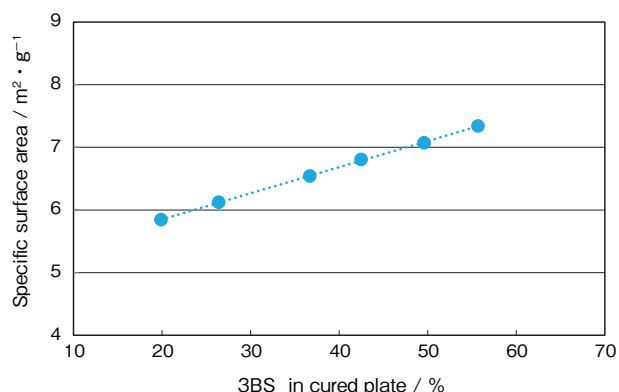


図6 活物質の比表面積と三塩基性硫酸鉛 (3BS) 生成量の関係

Fig.6 Relationship between amount of tribasic lead sulfate (3BS) and specific surface area of active material.

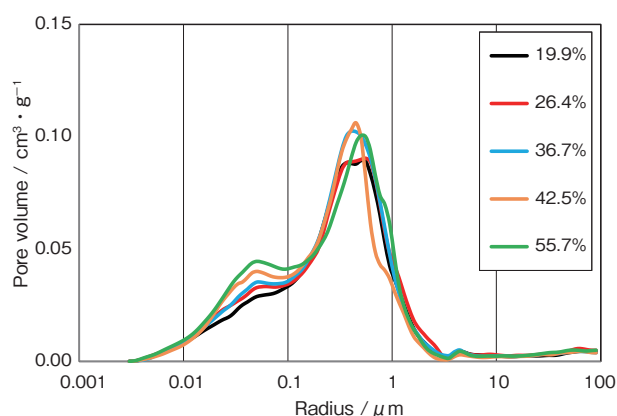


図7 活物質中の細孔分布と三塩基性硫酸鉛 (3BS) 生成量の関係

Fig.7 Relationship between amount of tribasic lead sulfate (3BS) and pore distribution of active material.

図8は正極活物質中の α -PbO₂ 量と 3BS 生成量の関係を示す。3BS 量の減少に伴い、 α -PbO₂ の量が増加した。

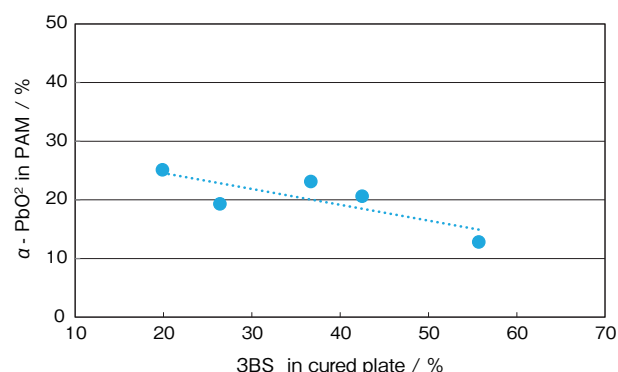


図8 活物質中の α -PbO₂ 量と三塩基性硫酸鉛 (3BS) 生成量の関係

Fig.8 Relationship between amount of tribasic lead sulfate (3BS) and α -PbO₂ ratio in positive active material (PAM).

図9に活物質利用率と 3BS 生成量の関係を示す。この図より、3BS の生成量が多いほど 5 時間率・20 時間率いずれの利用率も増加する傾向を示した。各水準の中で 3BS 生成量が最も多い 55.7% は、最も少ない 19.9% と比較して 5HR で 1.8%、20HR で 1.6% の利用率が向上した。これは、3BS 生成量の増加に伴い 0.1 μ m 以下の細孔が増加し、活物質の比表面積も増加したことが原因と考えられる。

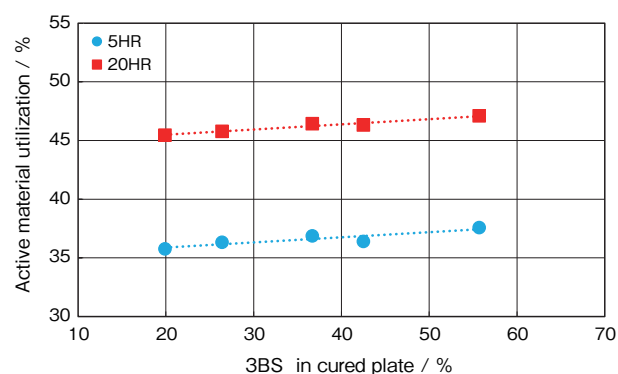


図9 活物質利用率と三塩基性硫酸鉛 (3BS) 生成量の関係
Fig.9 Relationship between amount of tribasic lead sulfate (3BS) and active material utilization.

図10にサイクル寿命と 3BS 生成量の関係を示す。この図より、3BS 生成量が少ないほどサイクル寿命が改善した。各水準の中で最も長寿命であった 3BS 量 19.9% は、最も短寿命であった 3BS 量 55.7% に比べて 1.25 倍程度サイクル寿命が改善した。

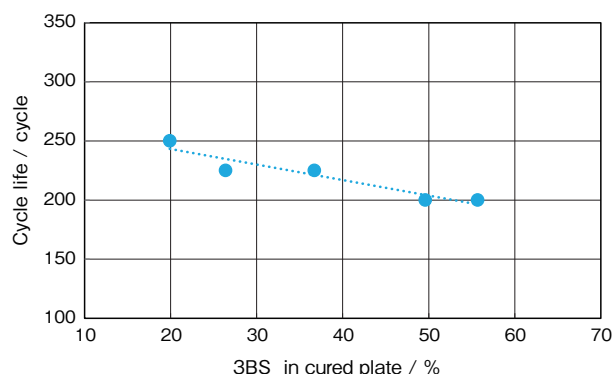


図10 サイクル寿命と三塩基性硫酸鉛 (3BS) 生成量の関係
Fig. 10 Relationship between amount of tribasic lead sulfate (3BS) and cycle life.

上記分析結果より、3BS生成量が多い水準ほど比表面積とミクロポア体積が大きく、より短寿命な傾向であった。このことから、寿命試験中の正極活物質の軟化は、充放電による電気化学反応が起こるミクロポア近傍で進行すると考えられる。ところで、熟成板密度の検討でも、マクロポア体積が増加した結果、サイクル寿命が低下した。従って、細孔構造の最適化は、重負荷特性を改善するために重要であると考えられる。なお、図8に示すように鉛粉量に対する純硫酸量が多いほど、活物質中の α -PbO₂が減少することは論文で報告されており、本実験でもその傾向が再現された¹¹⁾。上記熟成板密度の検討と同様、 α -PbO₂が活物質の骨格構造をより強固にし、重負荷特性の改善に寄与した可能性も示唆された。(図8と図10を参照)

4. まとめ

試験結果を以下にまとめる。

- (1) 密度を $4.3\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ から $4.7\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ の範囲で熟成板を試作した場合、密度が高いほど活物質利用率は低くなるが、重負荷特性はこれとは逆に向上する。(図4と図5を参照)
- (2) 3BSの生成量が19.9%から55.7%の範囲で熟成板を試作した場合、3BS生成量が多いほど活物質利用率は高くなるが、重負荷特性は低下する。(図9と図10を参照)

- (3) 長寿命と高利用率の両立には、正極活物質の細孔構造を最適化する必要がある。

参考文献

- 1) 電気化学会 電池技術委員会編, 電池ハンドブック 第1版, オーム社, 281 (2010)
- 2) D. Pavlov, Lead-Acid Batteries Science and Technology, Chapter 6, 253 (2011)
- 3) H. Ozgun, L. T. Lam, D. A. J. Rand, S. K. Bhargava, J. Power Source, **52**, 159 (1994)
- 4) L. T. Lam, O.Lim, H.Ozgun, D. A. J. Rand, J. Power Source, **48**, 83 (1994)
- 5) D. Pavlov, N. Kapkov, J. Electrochem.Soc, **137**, 16 (1990)
- 6) V. H. Dodson, J. Electrochem.Soc, **108**, 401 (1961)
- 7) D. Pavlov, G.Papazov, J. Applied Electrochemistry, **6**, 339 (1976)
- 8) K. McGregor, J. Power Source, **59**, 31 (1996)
- 9) D. Pavlov, E. Bashtavelova, J. Electrochem. Soc, **133**, 241 (1986)
- 10) V. H. Dodson, J. Electrochem. Soc, **108**, 406 (1961)
- 11) D. Pavlov, Lead-Acid Batteries Science and Technology, Chapter 10, 443 (2011)

SBA S 0102 (欧州規格形始動用鉛蓄電池) 制定

The Enactment of SBA S 0102 Lead Acid Starter Batteries-European Norm Type

櫻井 正人 *
Masato Sakurai

2015年6月23日にSBA S 0102:2015 (欧州規格形始動用鉛蓄電池) が制定されました。制定の趣旨と概要について以下に解説致します。

1. 今回制定の趣旨

2012年、自動車技術会様より電池工業会に対して欧州規格 (EN) 品の国内標準化の要求があり、JIS規格の始動用鉛蓄電池 (JIS D 5301:2006 版) への追加について審議を重ねてきました。

その結果、JISの改正については、審議検討期間にかなりの時間を要することから、アイドリングストップ車用鉛蓄電池 (SBA S 0101:2014) と同様、電池工業会 (SBA) 規格として新規制定することに決まりました。

今回制定の主な趣旨は、EN規格形始動用鉛蓄電池の世界的な普及により、日本国内でも標準化が必要であること。また日本市場で流通しているEN形状品に対する規定の必要性、特に安全性、商品性に関わる主要寸法、性能、試験方法、表示について規定することを目的としています。

2. 制定の概要

2.1 適用範囲

この規格の適用範囲は、EN及びJISを参考とし、主に欧州で普及している公称電圧が12Vの始動用鉛蓄電池を日本市場に適合させるよう規定しました。

2.2 引用規格

本家EN規格であるEN 50342-1:2006 (一般要求

と試験方法)、EN 50342-2:2007 (電池寸法と端子のマーキング)、EN 50342-5:2010 (電池筐体と取っ手の特性) の3つを参考、引用し、規格作成を進めてきました。

2.3 用語及び定義

JIS形状品にはない、レッチ、ノッチ、ロボットグリップについて定義しました。

またJISの考え方を取り入れ、性能ランクの算出方法についても定義しました。

2.4 種類

EN 50342-2 より引用しました。

2.5 出荷条件

JIS D 5301 より引用しました。

2.6 性能

EN 50342-1 より引用しました。

2.7 構造

EN 50342-5 より引用しました。特にJISに規定のない取っ手について明記しました。

2.8 試験条件

ENの定電流定電圧充電法 (16.00 ± 0.10 V) を採用しました。

2.9 試験方法

ENに従い、5時間率容量試験ではなく、20時間率容量試験を採用しました。またリザーブキャパシティは除外しました。

コールドクランキング性能試験及び充電受入性試験は、JISとは異なるENの規定に、減液特性試験及び保存特性試験はJISの附属書に、電解液保持性試験及びレッジ締付試験はENに従うこととしました。なお、寿命試験については除外しました。

2.10 試験の順序

試験電池は4個に規定し、項目と順序は寿命試験を除外したEN方式を採用しました。

* 自動車生産統括部 技術部

2.11 検査

検査項目は、JIS D 5301 に従うこととしましたが、容量は20時間率容量、始動性能はコールドクランキング性能としました。また、減液特性、容量保存性、レッジ締付強度、耐衝撃性及び取っ手強度を追加し、寿命と締付強度は除外しました。

2.12 製品の呼び方

ENにはありませんが、JISに従いました。

2.13 表示

欧州法規制による容量表示に従い、定格20時間率容量及び定格コールドクランキング電流を追加しました。また、分別回収のための材料表示は、ISO 1043-1に従うこととし、極性の表示は、EN 50342-2に従うこととしました。

2.14 附属書 A

EN 50342-5の附属書 Dにある電槽の衝撃試験について規定しました。

3. 審議中に特に問題となった事項

3.1 性能ランクの表示及び計算方法について

ENにはJISに記載の性能ランクがないことから、その取り扱いについて議論しました。日本国内の使用者が蓄電池を購入する際には、この性能ランク表示が判断情報の1つになっているため、この規格においても性能ランクを記載することとしました。ただし、性能ランクの表示は任意としました（一例 355 LN 2）。

計算方法については、この規格ではリザーブキャパシティを定義していないため、20時間率容量を用いました。また、JIS規格品との違いを明確にするため、数値が300以上となるように定義しました。

3.2 充電について

充電に関しては、JISが定電流充電法であるのに対し、ENは定電圧充電法であることから、どちらを採用すべきか幾多の議論を重ねました。

最終的にENの定電圧充電法をそのまま採用することとしましたが、寿命への影響が懸念されるため、この充電方法に関しては、今後の課題となります。

3.3 強度試験について

レッジ締付試験及び耐衝撃性試験について、ENでは23℃の常温に加えて、-30℃の極低温及び90℃の高温での試験を要求していますが、検証データが不十分であったため、蓄電池として最低限必要なものとして常温の23℃のみ規定することとしました。

4. 懸案事項

4.1 排気構造について

ENとの整合を考え、蓄電池は一括排気構造をもつものとしたのですが、今後市場において、JIS形蓄電池のような各セル排気構造のものが普及していった場合、課題となります。

4.2 耐振動性試験の条件について

耐振動性試験の条件として、JISと同一の条件を採用しましたが、今後市場において、商用車及び建機用途に欧州規格形蓄電池が普及していった場合、ENのように用途別に試験条件を規定するべきかを検討することが課題となります。

4.3 規定項目について

この規格には、蓄電池として最低限必要な項目だけを取り入れることとし、寿命試験のようなJIS形蓄電池の特性から推定が不可能な試験は規定しませんでした。今後複数の蓄電池製造業者が開発し、販売に至った場合、試験内容を検証し、この規格でそれを扱うべきかを検討することが課題となります。

4.4 本規格の改正について

EN規格の改正によって、この規格との不整合が発生した場合、この規格を改正することが望ましいと考えます。

中国 Shandong Sacred Sun Power Sources Co., Ltd. への FCP 形電池製造技術支援

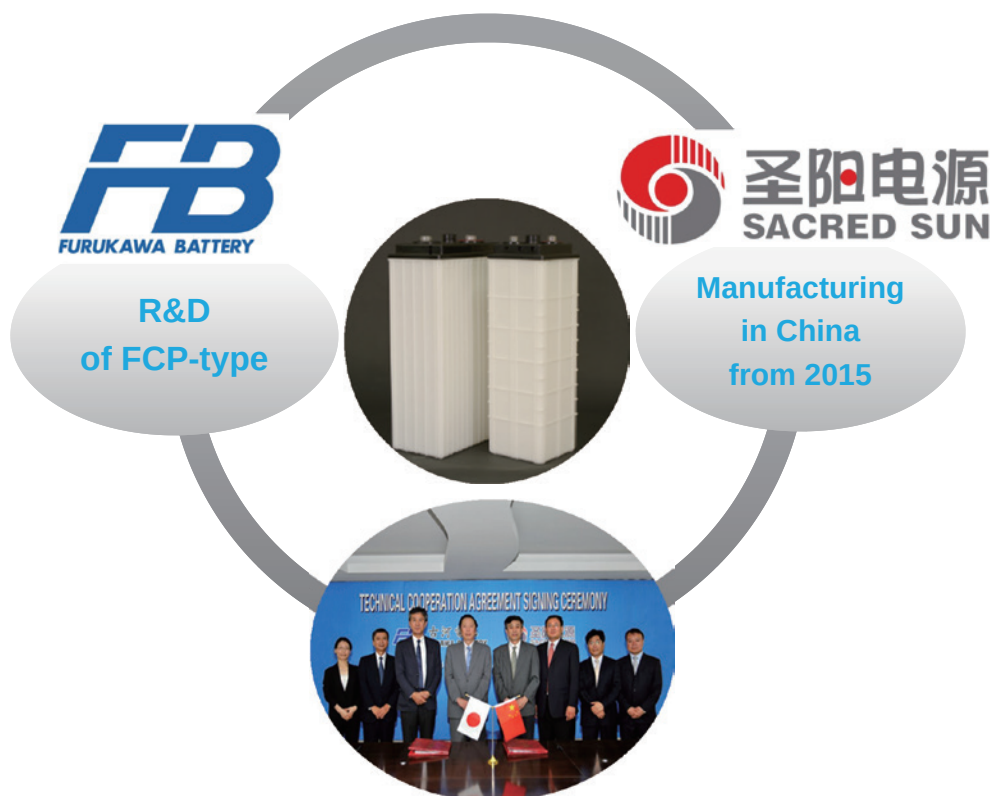
Technical Collaboration of Manufacturing FCP Type Battery to Shandong Sacred Sun Power Sources Co., Ltd. in China

温室効果ガス排出抑制のため、地球規模で再生可能エネルギーへの関心が高まり、また導入が加速されています。このような背景の中、当社は2014年6月に中国の鉛蓄電池メーカーである Shandong Sacred Sun Power Sources Co., Ltd. (以下 SPS) と当社サイクル用制御弁式鉛蓄電池 FCP 形に関する技術援助契約を締結致しました。FCP 形電池は、放電深度 (DOD) 70% のサイクル試験において 4000 サイクルを超えるサイクル特性を有しています。既に日本では上市し、再生可能エネルギー併設蓄電システム及び電力貯蔵用蓄電システムなどに導入され

ています。

約1年間にわたり技術支援活動を実施し、2015年度から、SPSはFCP形電池の量産を開始しました。SPSは年間6百万kVAhの電池生産能力を有し、中国国内のエネルギー貯蔵市場において重要な役割を担っています。

地球規模で、今後ますます導入が加速すると考えられる再生可能エネルギーに対応すべく、両社で生産体制を強化し、地球環境に貢献してきたいと考えています。



(産業機器生産統括部 産業機器技術部 吉田 英明)

小惑星探査機「はやぶさ 2」打上げ成功！

Asteroid Explorer “Hayabusa 2” Successfully Launched.

2014年12月3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」が種子島宇宙センターよりH-II A ロケット 26号機によって打上げられました。「はやぶさ 2」は、2010年6月に小惑星イトカワのサンプルを地球に持ち帰った小惑星探査機「はやぶさ」の後継機にあたり、地球近傍小惑星 1999 JU 3「Ryugu」の探査を行い、そのサンプルを回収して地球に帰還することを目的としています。

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。この電池は「はやぶさ」に搭載したリチウムイオン電池と同じ13.2 Ahの定格容量を有しますが、「はやぶさ」以来、十年以上の技術開発で培った成果から次の改良を施しています。

- ・電池寿命は「はやぶさ」用の2倍。
- ・満充電電圧を4.1 V から4 V に低減した設計で、実力容量は「はやぶさ」用から10%アップ。
- ・マイナス40℃環境下で保管が可能。
- ・安全弁機構の設置。

「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、「はやぶさ 2」の打上げにおいて、探査機の主電源である太陽電池パドルが展開するまでの間、電源機器を動かすための電力を供給しました。現在は、「はやぶさ 2」が姿勢を崩して太陽電池が使用できなくなる時に備え、非常用の容量を充電した状態で、宇宙で運用を続けています。



図1 小惑星探査機「はやぶさ 2」用リチウムイオン電池

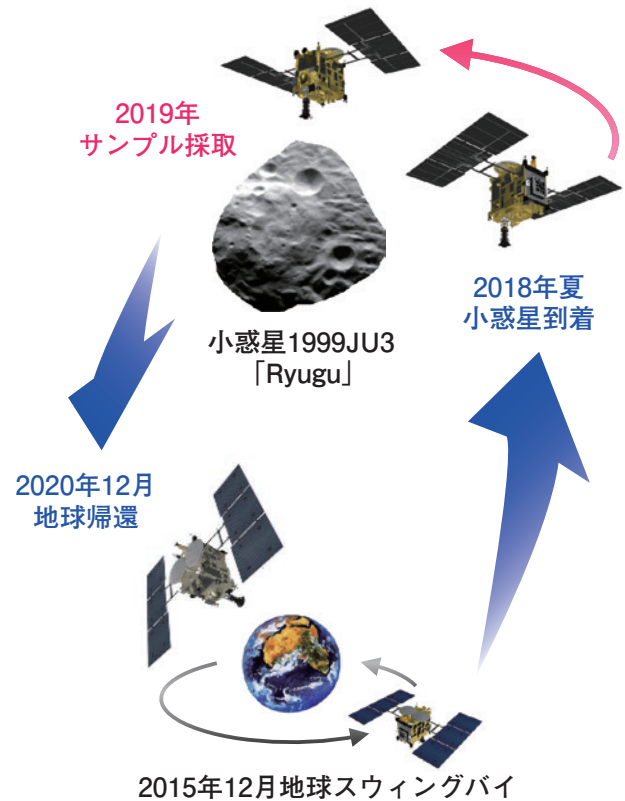


図2 小惑星探査機「はやぶさ 2」の運用計画
（「はやぶさ 2」CGモデル提供 JAXA 殿）

「はやぶさ 2」探査機は打上げから1年後の2015年12月、地球スウィングバイによって小惑星へ向かう軌道に投入され、2018年夏に目的の小惑星 1999 JU 3「Ryugu」に到着し、小惑星の探査と、小惑星表面に降下するタッチダウンを行ってサンプルの回収に挑戦します。サンプルを回収した後は2019年末に小惑星を出発し、2020年12月に地球帰還の予定です。

「はやぶさ 2」に搭載されたリチウムイオン電池は、地球スウィングバイで探査機が地球の陰に入る時間や、小惑星へのタッチダウンで探査機の姿勢が傾き太陽電池が充分発電できない瞬間など、探査機の電源として利用される他、ミッション完了まで非常用の電源として探査機の運用を助ける働きをします。

（技術開発本部 開発統括部 研究部 大登 裕樹）

MgBOX 用 USB 電源の性能改善

Performance Improvement of USB Power for MgBOX

昨年度発売を開始したマグネシウム空気電池『MgBOX』には、USB 出力端子を備えた「USB 電源」が同梱されています。ユーザーは本電源に USB 機器を接続し、機器への電力供給およびスマートフォン等への充電が行えるようになっています。

マグネシウム空気電池は、総発電電力量はある程度持っていますが、発電後にある程度の時間使用を停止していると不動態膜が生成され、放電が出来なくなることが知られています。

現在の「USB 電源」は、この不動態膜を除去するための「リフレッシュスイッチ」を装備しており、状況に合わせてユーザーがこのスイッチを操作して不動態膜の除去をする仕様としています。

しかし、本製品は非常用途であり、その使用場面は主に災害時を想定しているため、ユーザーの負担を極力減らすことが理想であると考えています。

そこで、「USB 電源」の動作仕様を再度検討し、不動態膜生成への対応を含め、次のような機能を持たせました。

●不動態膜除去の自動化

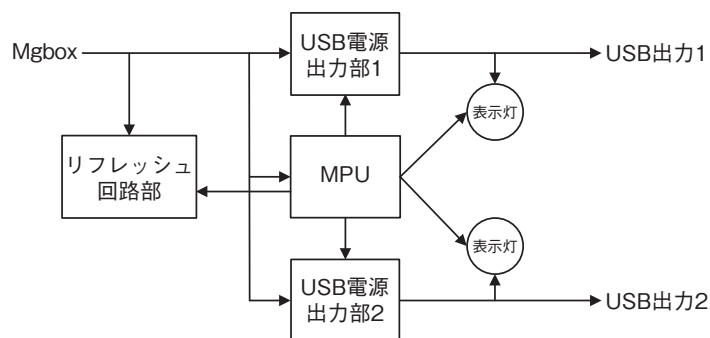
一定時間間隔で自動的に不動態膜の除去を行う動作を組み込むこととしました。これにより、リフレッシュスイッチが不要となるため、ユーザーがスイッチの操作をするという負担が無くなります。

●発電初期から発電中の表示制御

注水後に電池が十分な発電状態となり、USB 機器への電力供給および充電が可能になった時点で、初めて表示灯（インジケータ）を点灯させるように制御を追加しました。これにより、電池が使用可能状態になったことをユーザーが簡単に判断できるようになりました。

●放電末期の表示制御

総発電電力量を超えたときに表示灯を点滅させ、電池が寿命に達したことをユーザーに知らせる制御を追加しました。ユーザーはこれを目安に使用を終了することができます。



ホンダ ステップワゴンが N-55 液式 UltraBattery を搭載

HONDA STEPWGN Powered by the N-55 Flooded-type UltraBattery

当社が開発したN-55 液式 UltraBattery が新型「ホンダ ステップワゴン」に搭載されています。ステップワゴンは本田技研工業株式会社が2015年4月に発売したアイドリングストップシステムを備えた低燃費車です。

アイドリングストップ車用電池では、優れた充電受け入れ性能と高い充放電耐久性能が求められます。これらの要求に応えるために、新製品であるN-55 液式 UltraBattery では、負極板改善の取り組みとして、負極表面にキャパシタ層を設けることにより、充電受け入れ性を向上させています。これにより、充電不足になりやすく、かつPSOC（部分充電状態）で使用されることが多いアイドリングストップ環境下においても、負極のサルフェーションを抑制することが可能となり、負極の耐久性が大幅に改善されています。また、正極板改善の取り組みとしては、正極活物質の高密度化及び、正極格子のファインメッシュ化と高耐久性合金「C-21 合金」の採用により、正極の耐久性を向上させ、正極活物質の軟化・脱落や格子のグロースを抑制しています。

これらの優れた電池技術を取り入れたN-55 液式 UltraBattery は、ステップワゴンの燃費改善と地球温暖化の原因の一つとされるCO₂の排出低減に貢献しています。

当社は、今後も高い電池技術力を通して、人と車と地球環境が調和した社会の実現に貢献していきます。

表1 N-55 液式 UltraBattery の仕様

型式		N-55
公称電圧		12 V
質量		約13.6 kg
寸法	総高さ	224 mm
	箱高さ	200 mm
	長さ	236 mm
	幅	128 mm



図1 N-55 液式 UltraBattery の外観



図2 ホンダ ステップワゴン スパーダの外観

補修市場向けハイブリッド車用補機 S55D23R/L 形電池の紹介

Introduction of Sub Battery for Hybrid Car for Aftermarket

2015年度燃費基準に向け各自動車メーカーはハイブリッド車等の環境対応車を次々に市場投入しております。

当社はこのようなニーズに応えるため、2012年よりハイブリッド車用補機バッテリーECHNO[エクノ]HV S34B20R/L、S46B24R/L 形電池をアフターマーケット向けに発売致しましたが、ミニバンや大型セダン等のハイブリッド車両に対応した電池を新たに開発し、ラインナップを充実させました。

1. 商品名

ハイブリッド車用補機バッテリー
ECHNO[エクノ] HV S55D23R/L

2. 商品特徴

①専用排気構造・防爆フィルターの採用

充電中に発生したガスを車外に排出できるように、車両に搭載されている排気ホースをつなぐことができる専用排気構造を採用しております。また、排気口内には外部からのスパーク（火花）による引火爆発を防ぐために、防爆フィルターを採用しております。

②制御弁式（VRLA）バッテリーの採用

充電中に正極より発生した酸素ガスを負極で反応吸収する機能を有しているため、使用中に電解液量が減少し難く液量の点検や補水は不要です。

③高容量

正極活物質質量および電解液量の適正化により高容量化を図りました。これにより、車両使用頻度が少ない場合や停車中の暗電流による放電状態で放置されても、高い残存容量を維持します。

④バッテリー温度センサーを付属

一部の車種にはバッテリー温度を感知して充電電をコントロールするために温度センサー接続コネクタが装着されております。また本商品には純正品と互換性のある温度センサーを付属しております。

3. 補償期間

36ヶ月または6万km

4. 発売日

2015年4月より発売開始

5. 販売ルート

専門店、カー用品店、修理工場等



■要項表

型式		電圧 (V)	5時間率容量 (Ah)	外形寸法 (約 mm)				液入質量 (約 kg)	アクセサリ
L タイプ	R タイプ			総高	箱高	幅	長さ		
S55D23L ^{※1}	S55D23R ^{※2}	12	43	225	200	170	219	15.3	取っ手 取付年月日 シール

※1 排気口封口シール+温度センサー付き

※2 排気口封口シール付き

(自動車生産統括部 技術部)

非常用自家発始動用据置鉛蓄電池
“FG 形電池”

Stationary Lead Acid Battery for Emergency Diesel Generator

1. 背景

震災後、非常用自家発電装置の市場が拡大しています。更にコスト面から蓄電池の小形化へのシフトが加速しています。

今回、非常用自家発電装置のエンジン始動用性能に最適な新機種 FG 45-12 形蓄電池 (45 Ah/10 HR) を開発したので、その概要について紹介します。

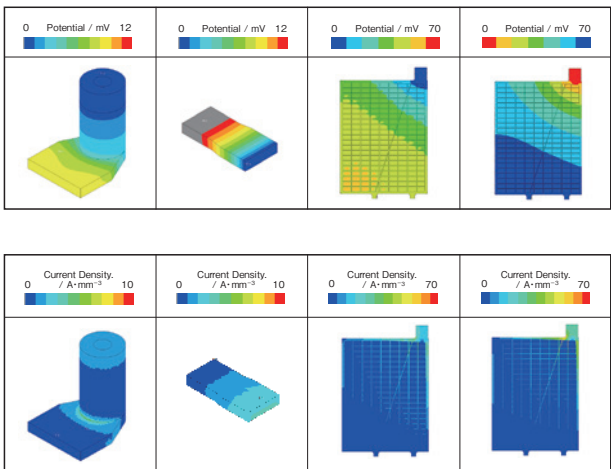
2. 諸元

単電池仕様

形式	FG 形
定格容量	45 Ah/ 10 HR
公称電圧	12 V
公称電力量	540 Wh
寸法 高さ×長さ×幅	213 mm × 235 mm × 128 mm
最大許容電流	630 A (5 秒以内)
質量	約 17 kg

(端子形状)・ナットインサート端子

3. 極板・ストラップの解析

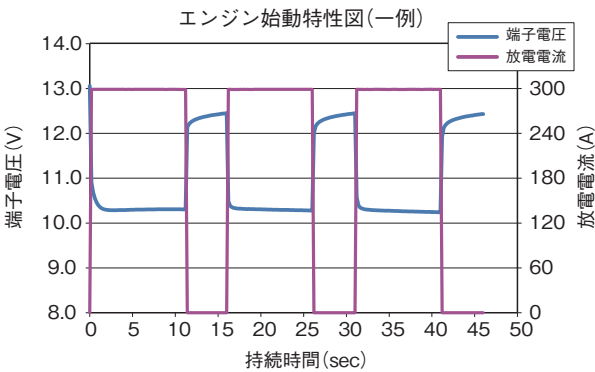


4. 特長

- ・非常用自家発始動用に最適な設計
- ・CAE による解析結果を元に寸法形状を最適化
- ・ナットインサート方式で放電性能向上
- ・期待寿命：5 ～ 6 年 (周囲温度 25℃)
- ・消防認定取得



5. エンジン始動性能試験



エンジン始動試験条件

- ・放電電流：300A
- ・最低終止電圧：9V (1.5V/セル)
- ・周囲温度：-5℃
- ・試験パターン：
10 秒放電 - 5 秒休止を 3 回繰り返す。

規格を満足し、
異常発熱や
溶断もなく問題なし。

(産業機器生産統括部 産業機器技術部)

自動車バッテリー用ポータブルテスター FBT-7000 P の紹介

Introduction of Portable Battery Tester FBT-7000 P for Automotive Batteries

2015年10月に発売のポータブルバッテリーテスター「FBT-7000 P」を以下にご紹介します。

【特長】

1. 販売をサポートする機能搭載

- 業界初の3.5インチカラー画面を採用し、さらにアイコンを用いているため見やすくわかりやすい仕様となります。
- IS、HV 補機、JIS 形式にて診断が可能です。
- 測定結果にバッテリーの状態や、車両に合ったバッテリーを推奨するコメントが入るため、お客様への説明が容易となります。
- バッテリー判定に“注意(劣化)ゾーン”を設定しており、予防交換が可能です。
- お店情報やお客様情報を入力することで、テスト結果と一緒にプリントアウトすることが可能です。
- テスター内蔵のSDカードに測定結果が記録されるため、パソコンにて過去の測定データを閲覧可能です。
- 12V車のスタータ及びチャージングシステムテスト機能を搭載しています。
- 24V車のスタータ・充電システムのテストが可能です。
- Wi-Fiチップを搭載しています。

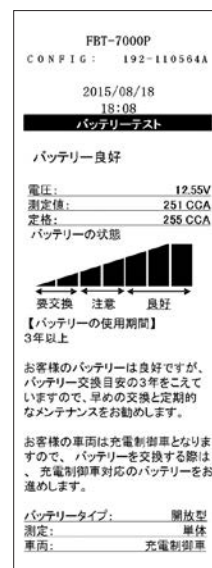
2. 幅広い自動車用バッテリーに対応

- JIS以外にIEC、EN、DIN、SAE (BCI) 規格電池にも対応しています。
- CCA入力でも判定が可能です。

【外観写真】



【プリントアウト例】



【主な仕様】

外寸	幅 114 × 長さ 292 × 高さ 67 (mm)
質量	約 1.4 kg
使用温度範囲	0℃～50℃
測定対象電池	JIS 形式 26A17～245H52 IS 形式 K-42～T-110 HV 補機形式 S34B20～S75D31
	SAE (BCI) : 100 - 2000 CCA
	IEC : 100 - 1200 A
	DIN : 100 - 1200 A
	EN : 100 - 2000 A
電圧計	1VDC～30VDC
判定表示	「バッテリー良好」「注意(放電)」 「注意(劣化)」
	「バッテリー要交換」「セル不良+要交換」

ベント形ニッケル・カドミウムバッテリーの 整備用バッテリー・アナライザの紹介

Introduction of Battery Analyzer for Vented Nickel Cadmium Battery

ベント形ニッケル・カドミウムバッテリーは、エンジン始動用電源として、あるいは負荷のバックアップ用電源として使用されており、運用上、極めて重要な役割を担っています。

このバッテリーの運用においては、定期整備を実施することが取扱説明書で規定されており、バッテリーを構成するセル毎に評価を行う必要があるため、多くの労力と時間を要しているのが現状です。

当社では、このバッテリーの定期整備を自動で実施する機能を有し、かつ劣化の兆候のあるセルを検出し、運用中のバッテリーによるトラブルを未然に防止する機能を有する「整備用バッテリー・アナライザ」を開発しましたので、紹介いたします。

1. 特長

- 充電試験・放電試験を同時に実施できます。
- 当社製ベント形ニッケル・カドミウムバッテリーの定期整備に対応できます。
- 専用試験治具をバッテリーに装着することにより、定期整備中の各セル毎のデータを自動的に取得できます。
- 取得データは、コンピュータに保存され、数値データ表示及びグラフ表示ができます。
- 劣化の兆候のあるセルを含め、セル単位での合否判定を行い、要交換セルを表示できます。
- 異常時には、自動的に装置を停止させるとともに、異常内容を表示できます。

2. 主な仕様

項 目	仕 様
適用バッテリー	ベント形ニッケル・カドミウムバッテリー (20 セル組以下)
入力電源	単相 AC 200 V (50 / 60 Hz) 及び 単相 AC 100 V (50 / 60 Hz)
消費電力	単相 AC 200 V: 4.0 kVA 以下 単相 AC 100 V: 0.3 kVA 以下
充電能力	充電電流: 0 ~ 46 A
放電能力	放電電流: 0 ~ 46 A
コンピュータ部	CPU: 3.3 GHz メモリー: 2 GB HDD: 500 GB

3. 外観写真



＜アナライザ本体＞



＜専用試験治具＞

4. 実施例－充電試験・放電試験同時実施



(産業機器生産統括部 アルカリ電池部)

AP 3000 インバータ制御装置リニューアル品の紹介

Introduction of Renewal Controller for AP 3000
Inverter Series

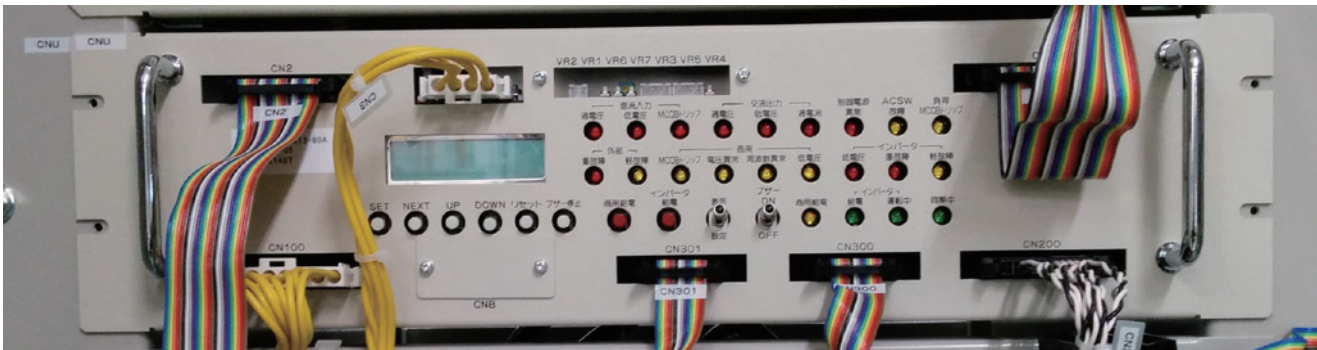
2015年6月にAP 3000 インバータ制御装置をリニューアルしましたのでご紹介します。

AP 3000 インバータは、直流入力電力を交流出力電力に変換する電力変換器として長い間ご愛顧いただいておりますが、これを制御する制御装置の部品統廃合や多様化する顧客ニーズに対応するため、新設計しました。開発コンセプトは、完全互換性の維持、周辺機器機能との整合、給電信頼性の向上を目標とし、右に記すように達成しています。

- 外形寸法、フロントパネルの完全互換
- コネクタ形状および信号 I/F の完全互換
- 周辺機器（整流器装置）に搭載される故障履歴などの機能を搭載し、電源システムとしての機能整合
- 重故障時非同期直送給電切換機能による給電継続
- 顧客個別仕様に対応

写真、制御装置新旧比較を以下に紹介します。

コントローラ写真(フロントパネル)



制御装置新旧相違表

	機能・性能	旧制御装置	新制御装置
1	出力電圧波形歪（線形負荷時）	5 %以下	2 %以下
2	周波数追従範囲	2 %	4 %
3	故障履歴表示	無	有（64 点時系列表示）
4	重故障時非同期切換機能	無	有（重故障 / 過電流時）機能選択 SW 有
5	機能切換 SW（周波数、制御設定）	内部配置	前面配置（切換容易）
6	キー操作時のクリック音	無	有
7	LCD メニュー方式	表示 / 設定のみ	表示 / 設定の階層メニュー化
8	時計機能	無	有
9	I Z 補償（配線ドロップ電圧補償）	電流依存性有	電流依存性無（全電流領域対応）

（産業機器生産統括部 電源製造部／電源技術部）



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

本社・支店

本 社	〒240-0006	横浜市保土ヶ谷区星川二丁目4番1号（星川SFビル）	TEL.045-336-5034
東京事務所	〒141-0021	東京都品川区上大崎4-5-37（本多電機ビル3F）	TEL.03-3492-2971
北海道支店	〒003-0021	札幌市白石区栄通14-1-20	TEL.011-855-3061
東北支店	〒980-0803	仙台市青葉区国分町3-6-1（仙台パークビル8F）	TEL.022-224-1231
北陸支店	〒921-8171	金沢市富樫2-2-12（STビル2F）	TEL.076-281-6651
中部支店	〒461-0005	名古屋市東区東桜1-14-25（テレビアビル）	TEL.052-973-0791
関西支店	〒530-0004	大阪市北区堂島浜2-1-29（古河大阪ビル）	TEL.06-6344-0017
中国支店	〒730-0051	広島市中区大手町2-11-2（グランドビル大手町8F）	TEL.082-240-8001
四国支店	〒760-0023	高松市寿町1丁目1-12（パシフィックシティ高松5F）	TEL.087-811-5980
九州支店	〒810-0004	福岡市中央区渡辺通1-1-1（サンセルコビル7F）	TEL.092-762-8050

事業所・工場

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



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