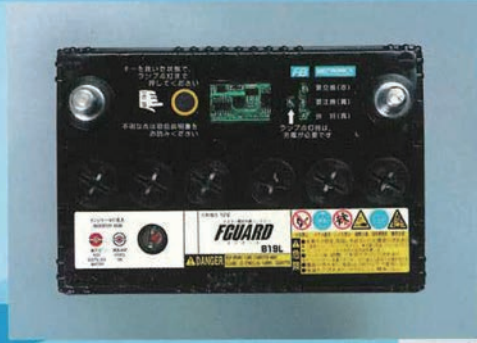


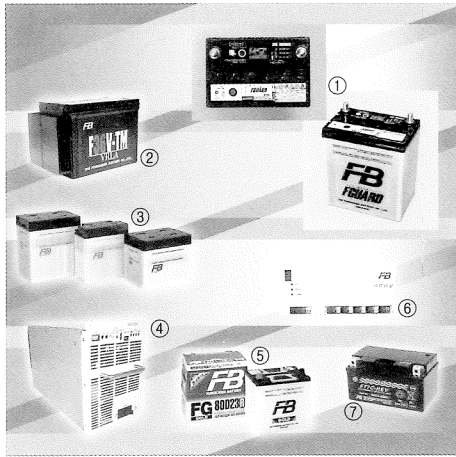
FB

2003.11
No. 59

テクニカルニュース



表紙の写真説明



- ① テスター機能内蔵自動車用バッテリー
- ② 42V自動車用36V制御弁式鉛蓄電池
- ③ 鉄道車両用MT形バッテリー
- ④ 地上波デジタル放送・中継局用スイッチングユニット
- ⑤ C-21特殊合金を採用したGOLDシリーズ
- ⑥ 12V制御弁式鉛蓄電池対応診断装置用センサ BCW6
- ⑦ ハイブリッド自動車用VRLA電池

FBテクニカルニュース No.59号

2003年(平成15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2-4-1

編集 集 FBテクニカルニュース編集委員会

編集委員長 志賀 章二

編集委員 緒方 有二、佐藤 秀一、塩井 佳行

富田 行雄、松井 良輔、三柳 弘

米本 俊郎

非売品(無断転載を禁じます)

*お問い合わせは、営業企画部(☎045-336-5078)までお願い致します。

目次

巻頭言

鉛電池正極格子の腐食とグロース	大塚 正久	1
-----------------------	-------------	---

報文

C-21 合金を用いた GOLD シリーズの開発	根兵 靖之、尾崎 正則、本間 徳則、古川 淳、新妻 滋	8
テスター機能内蔵自動車用電池「FGUARD™」の開発	竹島 修平、白川 亮偕、田口 仁、瀬尾 秋男	15
電気二重層キャパシタとの組み合わせによる鉛電池の性能改善の可能性 —簡易型バッテリーキャパシタモジュール (BCM) について—	坂本 光、古川 淳	22
UPS 用小形制御弁式鉛蓄電池正極活物質利用率の SQC 的解析	星野 耕一、三浦 優、小宮山 亮二	27
鉛電池の化成における温度の影響	阿部 英俊、齋田 耕作、本間 徳則、緑川 淳、飯塚 博幸	35
据置用 VRLA 電池への触媒効果とその反応機構の検討	加納 哲也、萬ヶ原 徹	41
長寿命サイクルユース用制御弁式鉛蓄電池の分散電源システムへの適用	藪本 俊昭、加納 哲也、竹島 修平、白川 亮偕、熊谷 枝折	47
新開発の鉄道車両用 MT 形バッテリー	江黒 高志、鈴木 孝光、白井 隆、阿部 勲	53
鉄道車両用バッテリー状態監視システムの開発	長谷川 和則、江黒 高志	59

技術解説

電池の国際標準化について	富田 行雄	64
--------------------	-------------	----

トピックス

サイアムフルカワ製バッテリーがホンダ車に搭載され日本へ	加藤 勝久	68
リチウム電池搭載 MUSES-C 「はやぶさ」 打上げ成功 !!	大登 裕樹、山本 真裕、吉田 浩之、江黒 高志	69
ハイブリッド自動車用 VRLA 電池 (FT7C-HEV 形電池) の紹介	矢吹 修一	71
ベル 412 機等汎用回転翼航空機用電池の開発	岩淵 剛志	72
インテレック'03 の紹介	宮田 康二	73
42V 自動車用 36V 制御弁式鉛蓄電池の開発進展	古川 淳	74
200kVA UPS 及び電源監視システムを納入	浅見 啓介	76

新商品紹介

地上波デジタル放送・中継局用スイッチングユニット	78
12V 制御弁式鉛蓄電池対応診断装置用センサ BCW6	79
二輪車用高出力 VRLA 形 (制御弁式) バッテリーのラインアップ拡大	80
防衛庁殿にバッテリーアナライザ (FB-BAT-2050) を納入	81
世界初 テスター機能内蔵自動車用電池 FGUARD™ (エフガード) シリーズ	82
バイオトイレ用ハイブリッド方式太陽光発電システム納入	84
電気防食用直流電源装置の紹介	85

Contents

Opening Remarks

Corrosion and Growth of Positive Grids in Lead-Acid Battery	Masahisa Otsuka	1
---	-----------------------	---

Technical Papers

Development of C-21 Alloy for Positive Grid and Its Application to High-Performance Automotive Battery "Gold Series"	Yasuyuki Nehyo, Masanori Ozaki, Tokunori Honma, Jun Furukawa, Shigeru Niitsuma	8
Development of FGUARD™: an Automotive Battery with Tester Function	Shuuhei Takeshima, Ryoutomo Shirakawa, Hitoshi Taguchi, Akio Seo, Hisashi Oouchi, Takashi Mizuno, Takehiro Gotou, Syuuichi Yabuki	15
Possibility of Performance Improvement of Lead Acid Batteries by Incorporating Double-layer Capacitors --On Prototype Model of Battery Capacitor Module--	Hikaru Sakamoto, Jun Furukawa	22
Analysis of Positive Active Material Utilization of Small-sized Valve Regulated Lead Acid Battery for UPS Use by Statistic Quality Control Method	Koichi Hoshino, Masaru Miura, Ryoji Komiyama	27
Effects of Temperature on the Formation Process of Lead- Acid Battery	Hidetoshi Abe, Kosaku Saita, Tokunori Honma, Kiyoshi Midorikawa, Hiroyuki Iizuka	35
Effects of Catalyst on Stand-by Use VRLA Battery and Their Implications on Oxygen Recombination Reactions	Tetsuya Kanou, Tooru Mangahara	41
Applications of Cycle-Use VRLA Batteries for Distributed Power Supply	Toshiaki Yabumoto, Tetsuya Kanou, Shuuhei Takeshima, Ryoutomo Shirakawa, Shiori Kumagai	47
Development of New MT-Battery Series for Train Application	Takashi Eguro, Takamitsu Suzuki, Takashi Sirai, Isao Abe	53
Development of Battery Monitoring System for the Auxiliary Power Source of Electric Train	Kazunori Hasegawa, Takashi Eguro	59

Technological Analysis

International Battery Standardization	Yukio Tomita	64
---	--------------------	----

Topics

MF Batteries Made by SIAM FURUKAWA (Thailand) to be Imported into Japan on Board the Honda	Katsuhisa Kato	68
Successful Launching of MUSES-C (Hayabusa) Powered with Li-Ion Battery	Hiroki Ohto, Masahiro Yamamoto, Hiroyuki Yoshida, Takashi Eguro	69
VRLA Batteries FT7C-HEV for Hybrid Electric Cars	Shuuichi Yabuki	71
Development of the Battery for "Bell 412 Helicopter"	Takashi Iwabuchi	72
The 25 th INTELEC in YOKOHAMA	Kohji Miyata	73
Progress on 36V-VRLA Battery for 42V Automobiles	Jun Furukawa	74
Delivery of a 200kVA UPS and Its Supervisory System	Keisuke Asami	76

New Products

Switching Unit for the Relay Station · The Ground Wave Digital Broadcasting	78
SOH Monitoring Sensor Unit "BCW6" 12V-VRLA Battery for a Variety of Industrial Power Sources	79
Lineup Expansion of the High Output VRLA Type (Valve Regulated Type) Battery for Motorcycles	80
Battery Analyzer FB-BAT-2050 Has Been Delivered to Defense Agency	81
The World's First Release "FGUARD™ Series" Automotive Batteries with Tester Function	82
Delivery of a Hybrid Photovoltaic Generation System for Bio-Lavatory	84
DC Power Supply for Cathodic Protection	85

鉛電池正極格子の腐食とグロース

Corrosion and Growth of Positive Grids in Lead-Acid Battery

芝浦工業大学
工学部教授
大塚正久
Masahisa Otsuka



Abstract

With regard to the performance and reliability of the lead-acid battery, one of major intrinsic causes is growth of positive grids that is understood as a type of creep induced by the surface stress due to corrosion of lead and lead alloys. Reviewing literatures, the growth mechanism and factors working therein were scrutinized in the relationship with the phenomenological classification and kinetics of creep in the metallic material. Lastly the remedy for grid growth was delineated from viewpoint of alloy, crystalline structure and grid design.

1. はじめに

鉛蓄電池の寿命は正極格子の性能で決まるといっても過言でない。格子合金に求められる機能を順不同に列挙すれば以下のとおりである¹⁾。

- ①放電 - 充電中の電流コレクタとなる
 - ②活物質を保持し脱落を防止する
 - ③活物質との接合を維持する程度にわずかに腐食する
 - ④外部と活物質との間の電気伝導を確保する
 - ⑤製造が容易である
 - ⑥リサイクルの妨げとなる元素成分を含有しない
 - ⑦格子と活物質の界面の電気伝導度を改善する合金元素 (Sb、Sn など) を含む
 - ⑧腐食や放電 - 充電反応に由来する応力に耐えられるだけの機械的強度をもつ
 - ⑨格子寸法の経年変化が少ない
 - ⑩格子の断面積減少をもたらす腐食を起こしにくい
- このうち⑧～⑩は腐食環境下での格子の低速クリープ変形、すなわちグロース (growth) に関わり、これが多発すると②と③、したがって①の機能が果たせなくなる。このため、グロースの抑制は、電池

の信頼性を確保するための大前提となる。図1にグロースにより水平方向に約12%伸びた正極の実例を示す²⁾。

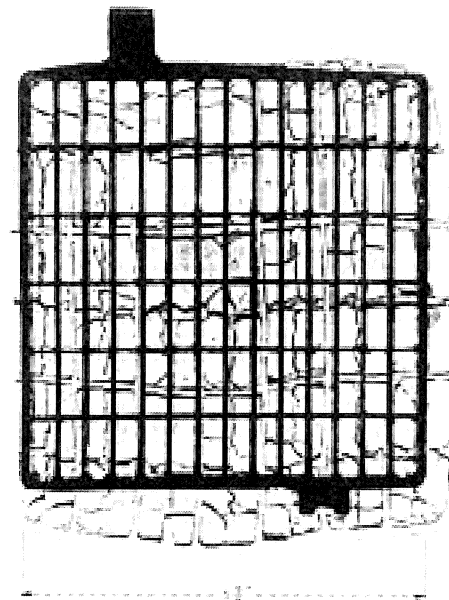


図1 初期形状と腐食後の正極格子基板形状
Fig.1 Corroded positive plate with original grid overlaid to initial dimensions.

本稿では、まず鉛電池の正極格子のグロースの現象論的特徴を関連文献に基づいて整理する。ついで、

著者略歴： 大塚正久 1971年東京大学大学院工学系研究科博士課程終了、工学博士。83年芝浦工業大学工学部助教授、85年芝浦工業大学工学部教授、現在芝浦工業大学先端工学研究機構長。72年日本金属学会論文賞、2001年エレクトロニクス実装学会MES2000シンポジウムベストペーパー賞などを受賞。主著：「材料の評価技術」東京大学出版会(87)、「セル構造体」内田老鶴圃(93)、「ウッドセラミックス」内田老鶴圃(96)、「鉛フリーはんだ技術」日本工業新聞社(99)、「物質構造」内田老鶴圃(03)など。

グロースを理解するためのバックグラウンドとしてクリープの基礎を述べる。更に、正極格子の性能改善の可能性を2、3の実例に即して紹介する。

2. 腐食による酸化物生成と格子のグロース

電池の正極における腐食は充放電中にも放置中にも起こる。腐食反応生成物は多層構造をなし、格子界面の薄いPbO(正方晶)と厚いPbO_x(x = 1.4 ~ 2)の外、βPbO₂、αPbO₂、PbSO₄などからなる³⁾。各層の厚さは充放電条件にも依存するが、格子への負荷(引張応力)が大きいのは主成分の密着性PbO_x(体積膨張約21%)相と考えられている。

以下では、先ずPb-6%Sb、Pb-0.05%Caまたは99.99%Pb(いずれも鑄造材)から成る正極格子のグロースの挙動を、Cannoneら²⁾の実験の結果を中心に定量的に述べる。実験は、活物質を充填した(または充填しない)5枚の矩形電極格子(正極2枚、負極3枚)と比重1.21のH₂SO₄浴とで構成される電池を(反応を加速する目的で)所定の高温(49~93℃)に保持し、正極に80mVの定電圧を印加する方法で行われた。グロース量は水平方向のグロース率で評価した。この論文は、Pb-Ca合金実用化初期のグロースを実務的観点から解析した代表的成果である。

次に、90年代の米国で大量生産される車載用電池の故障モードを調査した結果⁴⁾について紹介する。グロース問題の重大性、並びにグロースと格子製法、即ち結晶組織との関連につき興味ある結果が述べられている。

2.1 グロースの時間依存性

図2²⁾に82℃におけるグロース量と時間の関係を示す。図中の白記号は活物質の充填なし、黒記号は充填ありを意味する。図から以下のことがわかる。

①純PbとPb-Caの格子のグロースは次の放物線則に従う。ただし k_p は材料定数。

$$\text{グロース率} = k_p t^2 \cdot \dots \cdot (1)$$

②Pb-Sb格子のグロースは次の線形則に従う。ただし k_L は材料定数。

$$\text{グロース率} = k_L t \cdot \dots \cdot (2)$$

③活物質充填の影響はほとんどない。

④純PbよりもPb-Ca格子のグロースがはるかに大きい。

純PbとPb-Caにおける放物線則は、時間がたつほどグロース速度が増し、結果的に格子の寿命を縮めるため好ましくない。また、純PbよりPb-Ca合金のグロースが著しいのは次の3要因の効果の総合結果であると考えられる。

- i) 結晶粒径 (Pb-CaはPbの約1/40) : 転位運動の盛んな小粒径はクリープを促進する
- ii) 腐食速度 (Pb-Ca >> Pb) : 腐食層はクリープを起こす応力発生源である
- iii) 分散粒子相 (Pb-Ca > Pb) : 分散相は転位の運動を止めるのでクリープを抑制する

これら要因の作用については、3節で更に説明する。活物質の充填の有無がグロースに影響しないことは、格子表面近傍での酸化物成長(Pb → PbO₂)が引張応力発生の主因であることを示唆する。

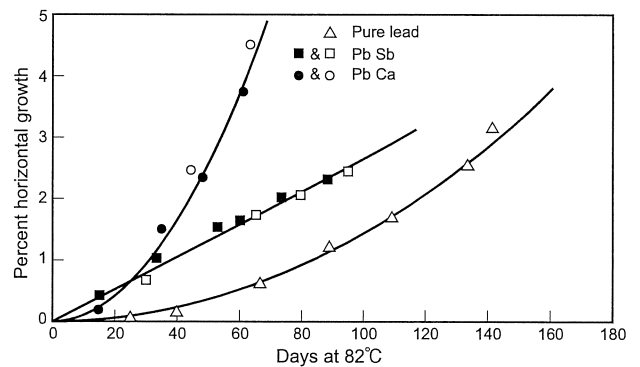


図2 82℃におけるPbCa、PbSb、Pb極板の水平方向グロースの経時変化
Fig. 2 Percent horizontal growth vs days at 82℃ for 5-5/8" × 5-7/8" × 1/4" thick PbCa, PbSb, and pure Pb pasted plates.

表1²⁾は各合金の室温25℃における材料定数 k の値を高温データから外挿したものである(単位は%/day)。これより、 k_p 及び k_L は温度に強く依存することがわかる。純Pb格子とPb-Ca格子のグロース速度(すなわち図2の曲線の接線勾配)は時間とともに急増する。他方、Pb-Sb格子のそれは時間によらず一定だが、60℃での $1.0 \times 10^{-2}\%$ /day(3.65%/year)から93℃での $7.6 \times 10^{-2}\%$ /day(27.7%/year)まで、温度差33℃で8倍に上昇する。なお、

これらを s^{-1} 単位に換算するとそれぞれ $1.2 \times 10^{-9}s^{-1}$ (60℃)、 $8.0 \times 10^{-9}s^{-1}$ (93℃) となる。

表 1 各種温度における純鉛、PbSb、熱処理 PbCa 格子のグロース率定数
Table.1 Growth rate constants at various temperatures for 5-5/8" × 5-7/8" × 1/4" thick pure Pb, PbSb and heat treated PbCa grids

T(°C)	k_P (%/day ²)			k_L (%/day)
	Pure Pb	PbCa	PbCa (heat treated)	PbSb
93	7.7×10^{-4}	2.0×10^{-3}	1.9×10^{-3}	7.6×10^{-2}
82	1.5×10^{-4}	1.1×10^{-3}	5.5×10^{-4}	2.7×10^{-2}
71	2.5×10^{-5}	4.2×10^{-4}	9.0×10^{-5}	2.0×10^{-2}
60	4.0×10^{-6}	1.2×10^{-4}	2.0×10^{-5}	1.0×10^{-2}
49		1.0×10^{-5}		

図 3²⁾ は、他の温度でのデータも加えて、純 Pb と Pb-Ca 合金のグロース定数 (k_P) の対数と試験温度の逆数 ($1/T$) の関係をアーレニウスプロットしたものである。直線近似できるので、 PbO_2 生成が熱活性化過程であり、定数 k_P は次式に従うことがわかる。

$$k_P \propto \exp(-Q/RT) \dots (3)$$

ここに、 Q は活性化エネルギー、 R は気体定数である。Pb-Sb 合金でも同様の関係が成立つ。

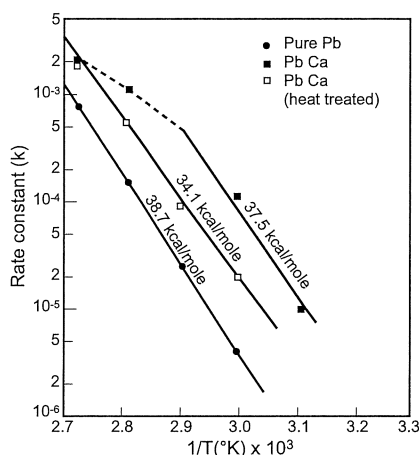


図 3 純鉛、PbCa、熱処理 PbCa、に対する $1/T$ とグロース率定数の関係

Fig.3 Rate constant(k) on log scale vs $1/T$ (°K) for 5-5/8" × 5-7/8" × 1/4" thick pure Pb, PbCa and heat treated PbCa grids.

図の直線勾配から求まる活性化エネルギー Q は、純 Pb : 38.7kcal/mol, Pb-Ca (鑄放し) : 37.5kcal/mol,

Pb-Ca (熱処理) : 34.1kcal/mol となる。いずれも Pb の自己拡散の活性化エネルギー 26.0kcal/mol⁵⁾ よりかなり大きい。この差の原因は不明だが、いずれにせよ正極格子表面における PbO_2 の生成は拡散支配であると思われる。なお、表 1 に記載の k_P 及び k_L 値は図 3 を室温 298K まで外挿して求めたものである。

図 3 で Pb-Ca 合金熱処理材のグロース率が熱処理前の約 1/5 に低下しているが、これは熱処理によって分散相 Pb_3Ca の析出が促進されて強化されたこと (粒子数増加と間隔減少) に起因する (上述 iii の効果)。

2.2 格子の結晶組織

格子は鑄造法の外、圧延条をエキスパンド加工して製造される。後者では厚さ数 10mm の鑄塊が 1mm 前後まで圧延されるので、微細な繊維組織となる。図 4 は、90 年代に米国で行われた車載電池の寿命モードの調査結果である⁴⁾。短絡故障とは、正極格子の伸びによる正極格子と負極ストラップとの接触短絡である。グロースに起因する故障で、圧延条を用いるエキスパンド格子に集中して発生している。鑄造格子では、グロースは全故障の 12% に留まるのに対してエキスパンド格子では 50% に達している。他方、鑄造格子の故障の 30% は腐食による格子の破損・消耗である。エキスパンド格子では 6% 程度に留まっている。

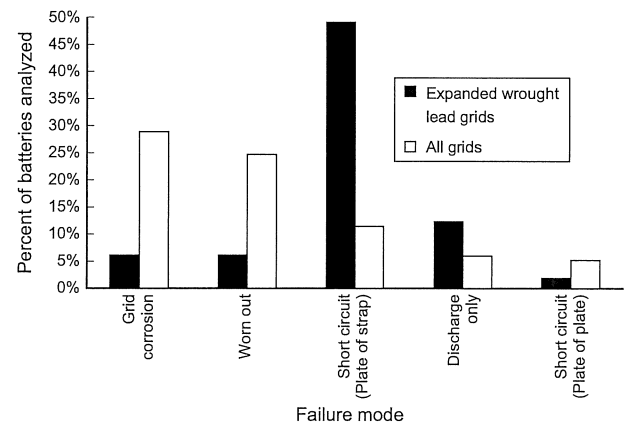


図 4 正極格子基板の各種製法における故障モード
Fig.4 Comparison of failure modes for different positive grid technologies

鑄造格子の粒界腐食に対して、エキスパンド格子は均一腐食を起こす。腐食の差異もあるが、グロース速度の大きな違いは結晶組織（前項 i の効果）によるものである。紙面の都合で図の引用を省略したが、この短絡故障が経年的に増加傾向にあり、車載電池の温度上昇傾向との一致が指摘されている。自動車の電力需要と高密度配置によって電池の搭載されるエンジンコンパートメントの高温化が続いているので、図3の大きな活性化エネルギーからも明らかなおと、グロース問題のますます増大する重要性が示唆されている。

3. クリープ (Creep) の基礎

クリープとは一定の温度、応力、雰囲気（通常は大気圧）のもとで材料が示すきわめて遅い変形をいう。低速ではあっても1年、2年、・・・と長い時間を経て無視できない歪や欠陥を生じ、材料の破損をもたらすことがある。クリープ現象は原子拡散に律速された転位の運動に支配されるのが普通で、金属や合金の場合、拡散の寄与が顕在化する絶対温度融点の約4割の温度より高温側で問題になる⁶⁾。これを電池用Pb格子（融点327°C = 600K）に適用すると、およそ600K × 0.4 = 240K = -33°C以上でクリープが問題になり得る。いい換えれば、応力一定のとき、合金のクリープ速度は絶対温度ではなく相対温度（融点で規格化した温度、 T/T_m ）で決まる。

ヒマラヤや南極の氷河は-50°Cの極寒でも相対温度に換算すると(273-50)K/273K = 223/273 = 0.82の高温にさらされていることになり、クリープ流動が起こって当然といえる。

同様の理由で、室温のPb格子（相対温度 $T/T_m = 300K/600K = 0.5$ ）でも十分クリープが起こり得るのである。極板のグロース機構を検討する場合、クリープの基礎的知識が不可欠となる。そこで以下に金属のクリープ変形について概説する。

3.1 クリープ曲線

図5⁶⁾にクリープ試験の概要（左図）と金属の代表的なクリープ曲線の模式図（右図）を示す。クリープ曲線は逆S字形を呈し、上に凸の第1段階を「遷

移クリープ」、直線的な第2段階を「定常クリープ」、下に凸の第3段階を「3次クリープ」という。

3つのクリープ段階の現れ方は材料やクリープ条件によって異なる。すなわち、定常クリープがほとんど現れない場合や、3次クリープが支配的な場合、などがそれである。ちなみに図2のグロース曲線を見ると、純Pb格子とPb-Ca格子では3次クリープ、Pb-Sb格子では定常クリープが支配的といえる。なお、同じ合金でも前処理によってクリープ形状が劇的に変化することはあり得る。

クリープ特性の定量的解析は、次節で述べるように、定常クリープ速度（ $\dot{\epsilon}_{ss}$ ）と温度・応力との関係式で記述されることが多い。

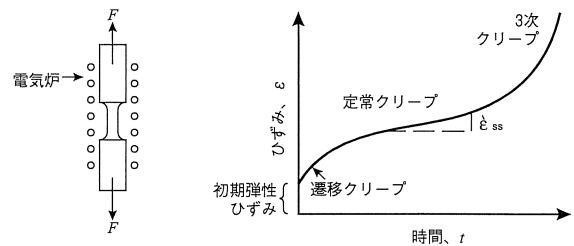


図5 クリープ試験とクリープ曲線
Fig.5 Creep test and creep curve

3.2 定常クリープ速度式

図6⁶⁾に定常クリープ速度（ $\dot{\epsilon}_{ss}$ ）と応力（ σ ）及び温度（ T ）との関係を模式的に示す。まず、一定温度で種々の応力を付加したときの定常クリープ速度と応力の関係を両対数にプロットすると図6-1のような直線が得られる。よって、次式が成立つ。

$$\dot{\epsilon}_{ss} \propto \sigma^n \cdots \cdots (4)$$

ここに、 n は直線の傾き（応力指数）で、クリープの機構によって決まる材料定数である。このような直線を種々の温度について求めてから、一定応力でクロスカットし、定常クリープ速度の対数と温度の逆数とをアーレニウスプロットすれば、図6-2のような直線が得られる。このことは、式(4)の比例係数がボルツマン型の指数関数、すなわち $\dot{\epsilon}_{ss} \propto \exp(-Q/RT)$ で表せることを意味する。以上をまとめれば、定常クリープ速度は次の式(5)で表される。この関係を指数則クリープ（power law creep）ともいう。

$$\dot{\epsilon}_{ss} = A \sigma^n \exp(-Q/RT) \dots \dots (5)$$

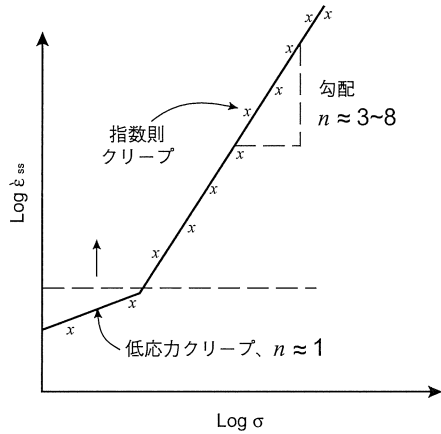


図 6-1 クリープ速度の応力による変化
Fig.6-1 Change of creep rate caused by stress

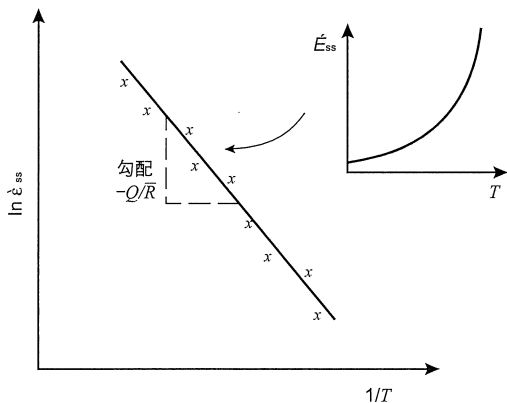


図 6-2 クリープ速度の温度による変化
Fig.6-2 Change of creep rate caused by temperature

ここに、 A は材料定数で結晶粒径、合金組成、弾性率などによって決まる。上述のように、 n や Q の大きさは変形機構と密接に関連する。任意の温度と応力における変形機構を予測できるマップが用意されている。例として粗大結晶粒の純Pb、及び粒径 $50\mu\text{m}$ のPb-Sb合金の変形機構マップをそれぞれ図7⁷⁾及び図8⁷⁾に示す(細い多数の曲線は等歪速度線)。両金属とも室温近傍で前述の指数則クリープに支配されることがわかる。なお $10\mu\text{m}$ 程度以下の微細結晶粒材料では、指数則クリープに代わって粒界すべりや拡散クリープといった粒径と負の相関にある変形機構がマップの低応力側で支配的となる。

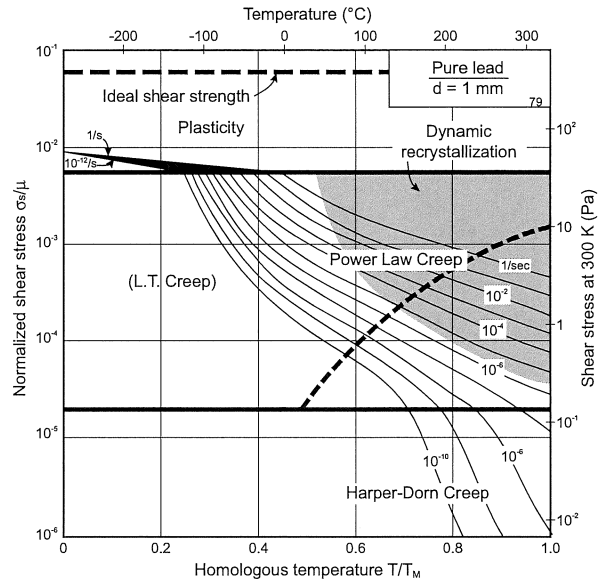


図 7 純鉛 (結晶サイズ 1mm) の変形機構マップ
Fig.7 Pure lead of grain size 1mm. Harper-Dorn creep has displaced diffusional flow. (Courtesy of Prof.H.J. Frost, Dartmouth College, NH.)

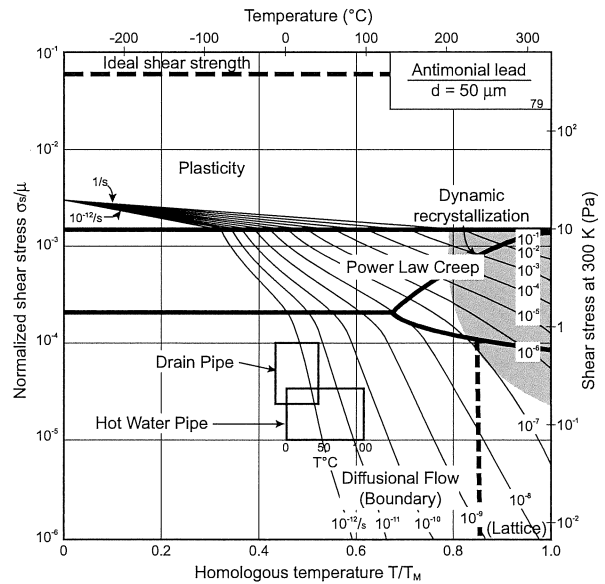


図 8 PbSb (結晶サイズ 50 μm) の変形機構マップ
Fig.8 Antimonial lead with a grain size of $50\mu\text{m}$. If the pipes had this grain size, they would deform much more slowly than they do. (Courtesy of H.J. Frost, Dartmouth College, NH.)

材料のクリープ抵抗を改善する一般的な方法は、合金元素を添加するなどして粒子分散強化や時効硬化により定数 A を減らすとともに、応力指数 n を増すことである(次節参照)。この観点から見れば、Pb-0.05%Ca合金中の分散相 Pb_3Ca の体積率は十分でなく、熱的に安定な粒子を形成する第3元素の添加が望まれる。

4. 格子寿命の改善に向けて

最後に主として材料組織学的観点から、正極格子材料の信頼性と寿命を改善するための方途を検討する。

4.1 第3元素の添加

前述(2.1節)のPb-Caに替わり、今日では安定な(PbSn)₃Caを析出するPb-Ca-Sn系合金が普及している¹⁾が、更に第3元素を用いる合金開発が続いている。これらはCaの析出を促進する元素と新規な分散相を析出する元素に別けられる⁸⁾。実用化の進んでいるAgは後者に属するが、リサイクル(1節⑥)で蓄積するので欧米では問題となっている⁹⁾。

最近、後者に属するBa添加合金が開発されたが、グロースを抑制する分散効果に優れ、かつリサイクルの障害とならない点で大きな前進である¹⁰⁾。

4.2 組織制御と粒界性格分布制御

(Grain Boundary Engineering:GBE)

前述のとおり、圧延エキスパンド格子はグロースし易いが、圧延条件と熱処理条件をうまく組み合わせれば原子のマッチングが良好な粒界(対応粒界)を優先的に配することができる。この種の粒界は一般の大角粒界より界面エネルギーが低く、したがって腐食が遅いため格子の長寿命化に寄与するものと期待される。その実例を以下に示す。図9¹¹⁾は4種のPb基合金(Pb-1.7Sb、Pb-0.06Ca-1.0Sn、Pb-0.03Ca-0.7Sn-0.06Ag、Pb-0.06Ca-1.7Sn(HiSn))に特殊な加工熱処理を施す前と後の対応粒界の存在比を比較したものである。どの合金でも加工熱処理により多数の対応粒界が導入されている。図10¹¹⁾はグロース率の測定結果で、各合金とも粒界制御の効果が著しい。

以上のGBEは未だ実用化に至っていないが、圧延組織、鋳造組織に関らず結晶組織を最適化することは重要である。

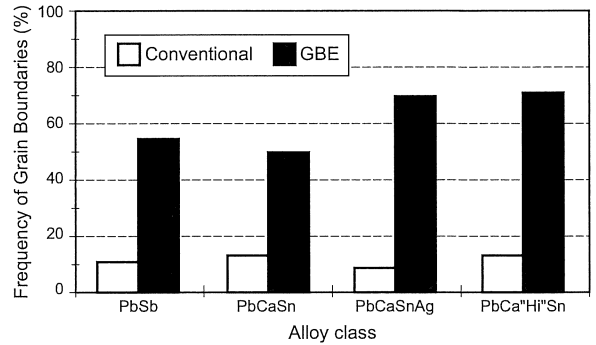


図9 各種正極合金の特殊加工熱処理前後における対応粒界の存在比較
Fig.9 Increases in special boundary frequency achievable among various commercially significant positive grid alloys by Grain Boundary Engineering.

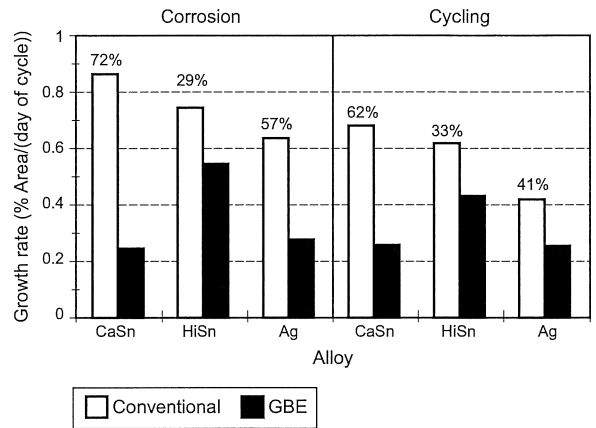


図10 各種PbCaSn合金における対応粒界存在比のグロースへの影響
Fig.10 Effect in increasing the frequency of special boundaries on grid resistance to geometric area growth among the three PbCaSn alloys considered. Grid thicknesses are 0.59mm (0.023"). [Test Conditions : 200mV over-potential, 1.27 s.g. H₂SO₄ at 70°C. Note : Units of growth for satatic and cycling tests are normalized against days and cycles, respectively].

4.3 格子形状因子の影響

グロースは腐食反応生成物の体積変化に起因する力が格子断面に作用して生じる1種のクリープ変形である。よって、グロース率は格子の材質のみならず幾何学にも依存する。前出のCannoneら²⁾によれば、純Pb及びPb-Ca合金では式(1)との類推から、幾何学因子の影響は次式で整理できる。

$$\text{グロース率} = k_{PM} (SA/CS) t^2 \dots (6)$$

ここに、 k_{PM} は材質のみで決まる定数(材料定数)、SAは格子の表面積、CSは格子の横断面積、 t は負荷時間である。式(6)から、「同じ材質でグロース

率を下げるには、格子のSA/CS比を下げればよい」ことになり、実際、彼らも矩形の正極格子でこれを実証している。

格子形状はこれまで矩形が基本であるが、「矩形がベスト」を裏づける科学的な根拠はないように思われる。Cannoneらは式(6)の検討に基づいて、どの部位も同じSA/CS比をもち、したがって局所的なゆがみによる活物質の剥落の少ない格子形状として「円形格子」を考案して実用化した(SA/CS比は410)。

なお、SAは腐食によって生成する酸化物の体積、したがって格子に作用する力に比例し、CSは格子断面積だから、SA/CSは格子に働く応力に相当する無次元量である。いいかえれば、式(6)はグロース率が作用応力そのものに比例することを前提にしている。しかし、3.2で述べたように(図6の変形機構マップ参照)、Pb合金でも広い応力範囲でクリープ速度は応力の n 乗($n > 1$)に比例するはずなので、式(6)の右辺は(SA/CS)から(SA/CS) n に代わる可能性がある。これについては、更なる検証が必要であろう。

格子の縦方向、横方向のいずれかにグロースを制御することは既に普及しているが、今後はコンピュータ・シミュレーション(CAE)を用いて高精度の予測や最小最適に分散させる設計技術に発展するであろう。

5. おわりに

鉛蓄電池の信頼性と寿命を左右する正極格子のグロース現象について、酸化腐食反応及びクリープ変形の観点から解説した。今後の格子設計に活かしていただくため、平易かつ定量的な記述を心がけた。私見では、グロースに代表される腐食環境下での変形現象を「腐食クリープ(corrosion creep)」と位置づけ、材料工学的にしっかり取り組むことが重要と思われる。本稿が鉛電池の寿命改善に少しでも役立てば幸いである。

(参考文献)

- 1) R. D. Prengaman, "The Battery Man," 23 (1997)
- 2) A.G. Cannoe, D.O. Feder and R.V. Biagetti, "The Bell System Tech. J.," 1279 (1970.9)
- 3) 曾我部幸蔵、古川淳、FB テクニカルニュース、No.58、14 (2002)
- 4) D.Barron, SAE Technical Paper 1999-01-1084 (1999)
- 5) N.H. Nachtrieb, H.A. Resing and S.A. Rice, "J. Chem. Phys.," **31**, 135 (1959)
- 6) M.F. Ashby and D.R.H. "Jones, Engineering Materials I," 2nd edition, Butterworth-Heinemann, 173 (1996) (邦訳：堀内 良、金子純一、大塚正久訳、材料工学入門、内田老鶴圃、185 (1999))
- 7) H.J. Frost and M.F. Ashby, "Deformation Mechanism Maps," Pergamon Press, **28**, 144, (1982)
- 8) N.E.Bagshaw, "J.Power Sources," **85**, 9 (2000)
- 9) M.W.Stevenson, J.E.Manders, S.Eckfeld, R.D.Pregaman, "J.Power Sources," **107**, 146 (2002)
- 10) 根兵靖之、尾崎正則、本間徳則、古川淳、新妻滋、本誌、8 (2003)
- 11) E.M. Lehouckey, D. Limoges, G. Palumbo, J. Sklarchuk, K. Tomantschger and A. Vincze, "J. Power Source," **78**, 79 (1999)

C-21 合金を用いた GOLD シリーズの開発

Development of C-21 Alloy for Positive Grid and Its Application to High-Performance Automotive Battery “Gold Series”

根兵 靖之^{*1}
Yasuyuki Nehyo尾崎 正則^{*1}
Masanori Ozaki本間 徳則^{*1}
Tokunori Honma古川 淳^{*2}
Jun Furukawa新妻 滋^{*3}
Shigeru Niitsuma**Abstract**

In the current automotive SLI, the mainstream is maintenance-free (MF) battery utilizing Pb-Ca-Sn alloys as a grid material, which can reduce the necessity to replenish battery electrolyte with water. However, MF battery is suffering from shorter cycle life due to its positive grid corrosion under high temperatures, because the engine room temperature tends to rise due to lowered bonnet height and densely mounted engine and devices which are intended to meet today's demands for drivability, fuel economy, safety and so on. The corrosion causes growth or creep in positive grid and both phenomena synergistically bring about a catastrophic effect on battery life. Since 1990s, as reported in the US and Europe, Pb-Ca-Sn-Ag alloys began to be used so rapidly and widely to improve battery's cycle life against rising temperatures. It should be noted that Ag content of recycled lead is rising to as high as 50ppm which is set as the upper limit for Ag in varied industrial standards.

Successfully developed and commercialized for SLI is a new alloy (C-21) for positive grid utilizing an optimized combination of Pb-Ca-Sn and addition of Ba which is easily removable through the existing recycling process of batteries. C-21 alloy has successfully doubled the resistance against both corrosion and growth. Compared to the conventional Pb-Ca-Sn alloy, C-21 alloy realized extending battery life by 150% or more according to hot SAE J240 tests and furthermore reducing corrosion weight and growth of positive grids by as much as 50% or more. These performance was demonstrated by taxi-driving tests in Japan and Thailand, and the tests are still in continuation.

1. はじめに

近年、自動車用鉛電池を取巻く環境は益々厳しくなっている。その要因として、快適装備の増加、車両全体の高度な電子制御化、更には電池の小型・軽量化が挙げられ、自動車用鉛電池に対する負荷は増大の一途を辿っている。また、エンジンの高出力化やエンジンコンパートメントの低背・高密搭載化と外気流入低下、更には都市部での渋滞走行により、これまで以上に高温化する傾向にある。

その結果、自動車用鉛電池はこれまで以上に正極格子の腐食が進み易い状況にある。また、メンテナンスフリー化に伴い、従来使用していた正極用

Pb-Sb 系合金に代わって、Pb-Ca-Sn 系合金への代替が進んできているが、腐食生成物の引張応力に起因するクリープ現象であるグロス問題が起きる¹⁾。鉛電池の格子には充放電反応における集電体としての機能や活物質の保持などの役割がある。しかし、過度の腐食によって通電機能を失なったり、電池反応に伴う腐食層の体積変化によって格子が変形して負極と接して短絡したり、格子と活物質の接触が不十分になるなどして容量低下を招き、最終的には寿命となる。高温化は腐食とグロスを相乗的に加速するので、電池寿命にとって重大である。

この高温対策として、90年代から欧米で Pb-Ca-Sn 系に Ag を 0.01 ~ 0.03 質量% 添加した合金が普及してきた^{2) 3)}。この結果、リサイクル回収される二次鉛の Ag 不純物濃度がそれ以前の

¹ NP チーム² MV チーム³ 自動車電池事業部 技術部

C-21 合金を用いた GOLD シリーズの開発

約 15ppm から急上昇して 50ppm 前後に達している⁴⁾とされている。新地金が 10% しか占めない米国では、早晚 70ppm レベルに落ち着くと言う試算もある⁵⁾。JIS をはじめ多くの国々の工業規格では 50ppm が上限と制限されているので、電池性能への影響が懸念される。Ag に代わる合金として Ba 合金が検討されてきたが、本格的な実用化に至っていない^{6) 7)}。

弊社では、①高温耐久性には耐食性と機械的強度の両方が不可欠②リサイクルで蓄積しない添加元素 (Ba)、の 2 点に着目して新合金の開発を進め、一群の合金開発を確立し、その一種を昨年から実用化した^{8) 9)}。高い要求性能と環境にやさしいリサイクル性に優れた特徴によって 21 世紀の顧客満足度を担うものとして『C-21』合金と呼称している。

本報告では、C-21 合金の特性とこれを用いた電池の試験結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 合金評価

合金評価に当たっては比較材として、従来公知の Pb-Ca-Sn、Ag 添加、Ba 添加合金を使用した。

2.1.1 試料

本検討では表 1 に示した合金を調整した。調整した合金はステンレス製のつぼ中で 500℃ にて大気中で溶解し、150℃ で予熱した 2 種類の鉄製鋳型に鋳込んだ。一方は L200mm × W15mm × T1.5mm の短冊状、他方は JIS に基づいたダンベル状に鋳造した。短冊状試験片は 70mm に切断して定電位腐食試験に使用した。また、ダンベル状試験片は標点間距離 40mm、標点間幅 15mm、厚み 1.5mm で、これは高温下での時効特性試験やクリープ特性試験に用いた。

なお、試料の化学組成は ICP 発光分析装置 (島津製作所製 ICPS-7500) で決定した。

表 1 試料の合金組成 (質量 %)
 Table.1 Compositions of test alloys (mass.%)

	ベース合金	添加元素
従来合金 (a)	高 Sn Pb-Ca 合金	—
C-21 合金 (b)	Pb-Ca-Sn	Ba
Ag 合金 (c)	Pb-0.04Ca-0.60Sn	0.03Ag
Ba 合金 (d)	Pb-0.06Ca-1.60Sn	0.016Ba

2.1.2 試験

(1) 腐食試験

切断加工して得た L70mm × W15mm × T1.5mm の短冊状試験片をエタノール洗浄して試料電極とした。この電極を 60℃ の 4.88kmol/m³ H₂SO₄ 水溶液中に浸漬した状態で 720 時間の定電位腐食試験を実施した。対極には純 Pb 板 (純度 99.99 質量%) を、参照極には Hg/Hg₂SO₄ 電極を、電源にはポテンシヨガルバナスタット (北斗電工製、HA-151) を用い、設定電位は 1350mV vs. ref とした。試験終了後は腐食生成物をアルカリ性マンニット液で溶解・除去して腐食に伴う質量変化を計測した。また、設定電位と腐食減量の関係、及び腐食生成物についても調査した。腐食生成物の同定には XRD (Rigaku 製、Geigerflex) により決定した。

なお、そのときの測定条件は target: Cu-Kα、Voltage:40kV、Current:40mA、Scan speed: 4deg/min である。

(2) 高温特性

JIS Z 2201 に基づいて鋳造したダンベル状試験片は金属材料引張試験片 No.6 に準じる。この試験片について 100℃ で 50、100、200 時間処理後、室温で引張試験を行い、そのときの耐力変化を測定した。試験には引張圧縮試験機 (NMB ニネベア製、TG-20kN) を用い、そのときの測定条件はクロスヘッド速度 1.67 × 10³mm/s、温度 25℃ とした。

(3) クリープ特性

高温試験で使用したものと同様のダンベル状試験片を自作クリープ試験装置に装着して高温下で試験を行った。試験条件は荷重 16.5MPa、温度 100℃ とし、ダンベル状試験片が破断するまでの時間を測定した。

2.2 電池評価

C-21 合金を正極格子に用いた 12V ベント形電池を試作して高温での寿命特性を中心に電池性能を評価した。

なお、正極格子はブックモールドを用いた重力鋳造法によって鋳造し、負極は連続鋳造法の格子を用いた。

(1) 75℃ JIS 軽負荷寿命試験

本試験では C-21 及び従来合金からなる正極格子を用いて、55D23 形電池を試作し、75℃ 環境下で JIS D 5301 に定められている軽負荷寿命試験を行い、サイクル寿命を評価した。また、試験後に電池を解体して正極格子を調査した。

なお、SEM 観察するサンプルは極板をエポキシ樹脂に埋め込み、硬化後に切断、研磨を行い作製した。

(2) 実車搭載試験

JIS D 5301 に準じる初期性能試験を従来合金 (a) を使用した電池と比較した後に、90D26 形電池を国内とタイのタクシーに搭載し、現在試験継続中である。ここでは途中降車した電池を調査した結果を従来合金と比較して報告する。

3. 結果及び考察

3.1 合金評価

3.1.1 合金の特性比較

C-21 合金の特性を従来合金 (表 1 (a)) と比較して表 2 に示す。

表 2 合金特性の比較
Table.2 Properties of conventional alloy (a) and C-21 alloy (b)

	従来合金 (a)	C-21 合金 (b)
融点 (°C)	327	326
凝固点 (°C)	(322) ※	318
導電率 (%SCS)	7.5	7.6
密度 (g/cm ³)	11.2	11.2

※推定値

各特性ともに従来合金と同等レベルであり、従来合金から C-21 合金へ変更した場合の製造上の問題は無いものと考えられる。

3.1.2 腐食試験

表 1 の 4 種類の合金について、定電位腐食試験を実施した。図 1 に示すように、C-21 合金は公表されている各種合金より優れた耐食性を示し、電池での高耐食性が期待できる。

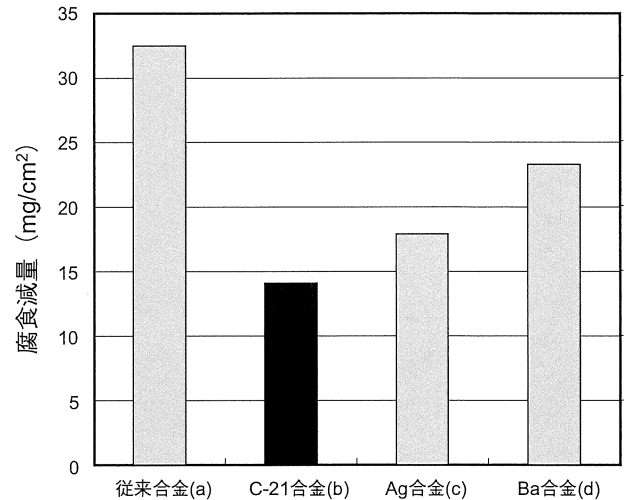


図 1 定電位での各種合金の腐食量比較
Fig.1 Comparison of corrosion weight loss among 4 alloys at constant potential (720 hours, 1350mV vs. Hg/Hg₂SO₄, 4.9M H₂SO₄, 60°C)

電位—腐食速度の関係を図 2 に、XRD による腐食生成物の調査結果を図 3 に示す。

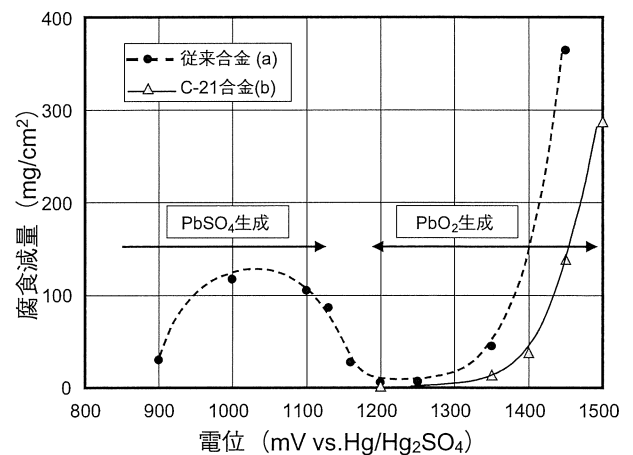


図 2 電位と腐食減量の関係
Fig.2 Relationships between corrosion potential and corrosion weight loss (720 hours, 1350mV vs. Hg/Hg₂SO₄, 4.9M H₂SO₄, 60°C) for (a) conventional alloy and (b) C-21 alloy

図 3 の XRD の結果から、図 2 の電位—腐食速度の関係は次のようになる。放電側 1000 ~ 1100mV

C-21 合金を用いた GOLD シリーズの開発

の腐食減量大の領域は全面腐食型の $PbSO_4$ であり、充電側の 1200mV 超では安定な皮膜の $\alpha-PbO_2$ で腐食は極小化するが、より貴な電位で液拡散性の高い $\beta-PbO_2$ となり腐食が増加する。

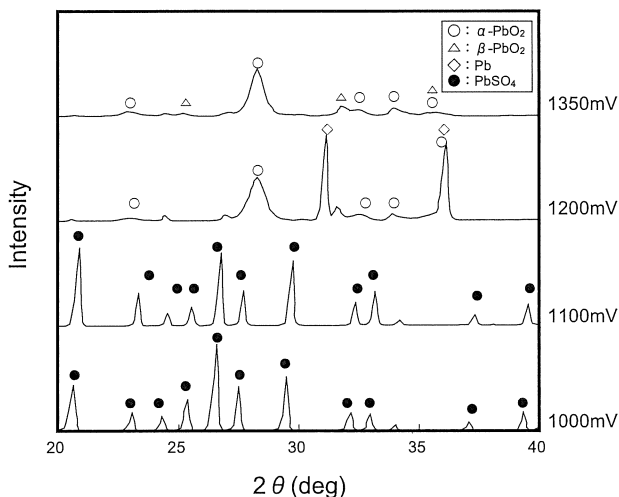


図3 XRD による腐食生成物の調査結果
Fig.3 X-ray powder diffraction pattern of corrosion products at different constant potentials (720 hours, 4.9M H_2SO_4 , 60°C)

図2に示すように、1350mVにおいてC-21合金は従来合金と比較して1/2~1/3の腐食減量であり、耐食性が著しく向上している。また、腐食電位を高電位側にシフトしてもこの傾向は変化せず、電池の過充電に対し $\alpha-PbO_2$ 皮膜が安定して形成されるため優れた耐食性が期待できる。

3.1.2 高温特性

図4に100°Cで長時間暴露した場合の耐力推移を示す。

従来合金では短時間で過時効を生じるのに対し、C-21合金は長期安定性を示すことがわかった。このことから、高温下での機械的強度の安定性が維持され、集電体と活物質保持機能の安定性が期待できる。

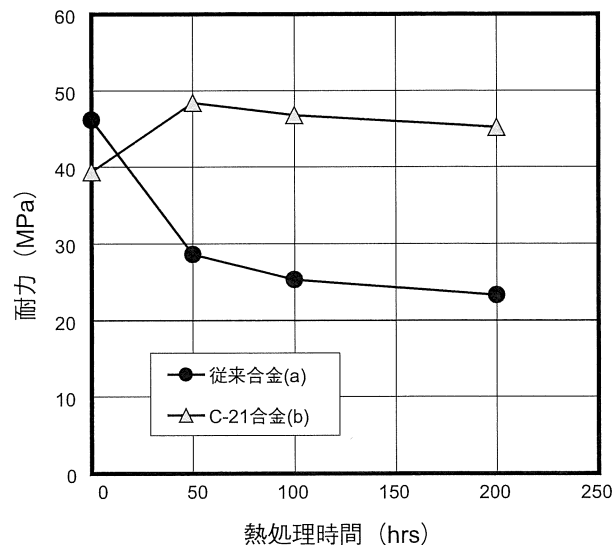


図4 100°Cにおける強度変化の比較
Fig.4 Comparison of yield strength-time relationship at 100°C

3.1.3 クリープ特性

図5に4種類の合金における高温クリープ(100°C、16.5MPa一定荷重) 破断時間を示す。

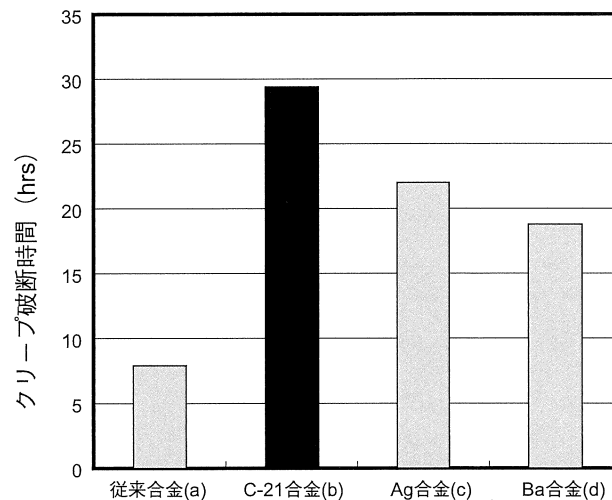


図5 高温クリープ試験の破断時間の比較
Fig.5 Comparison of time-to-rupture among 4 alloys in constant-load creep test at 100°C

C-21合金は優れた長時間耐久性を示しており、電池のグロスに対して優れた抵抗性を期待できる。

以上の結果から、C-21合金は高温環境下で優れた耐食性を有し、電池の正極格子において格子腐食による集電機能の低下、格子変形による活物質保持機能の低下及び負極との短絡が抑制され、電池寿命の大幅な向上を期待できる。

3. 2. 電池評価

3. 2. 1 75°Cにおける JIS 軽負荷寿命試験

図 6 に 75°C における JIS 軽負荷寿命試験の結果を示す。

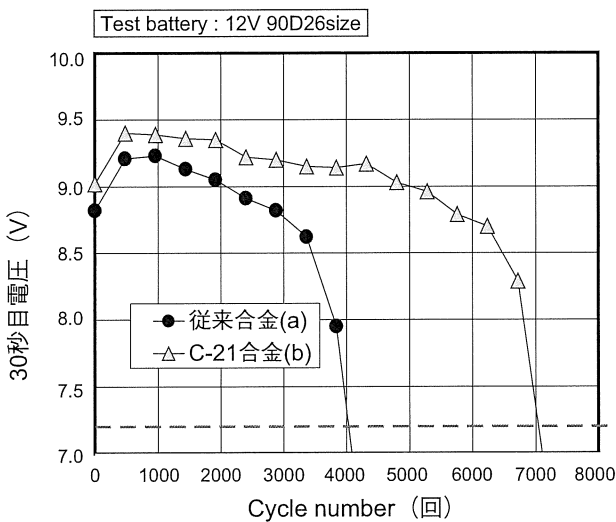


図 6 75°Cにおける JIS 寿命試験結果
Fig.6 Results of JIS shallow cycle endurance test at 75°C

C-21 合金を使用した電池は従来合金を使用したものに比べ大幅に寿命が向上されている。また、図 7 に試験終了後に電池を解体したときの正極格子の外観を示す。

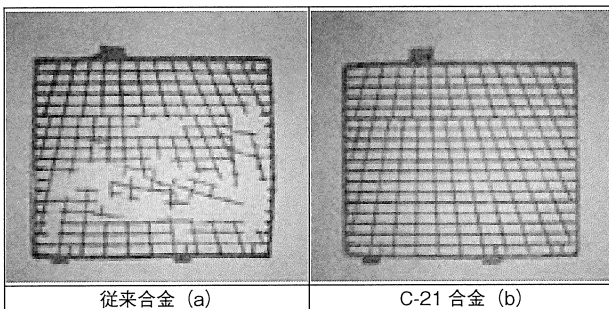


図 7 寿命試験終了後の正極格子外観
Fig.7 Appearance of positive grids after JIS shallow cycle endurance test at 75°C

C-21 合金を使用した正極格子は従来合金を使用した電池より、長期間に亘る寿命試験において、正極格子の著しい腐食や折損、グロス率は観察されなかった。このときの寿命原因は正極活物質の軟化及び脱落によるもので、正極格子自体はまだ寿命試験に

耐え得る状態であった。各種合金を使用した電池について 75°C における軽負荷寿命試験を行い、試験後の正極格子における腐食減量とグロスの関係を調べた結果を図 8 に示す。

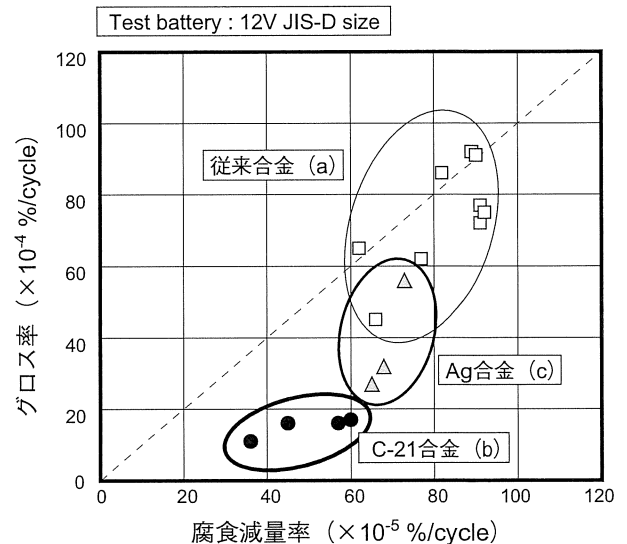


図 8 75°C JIS 軽負荷寿命試験における腐食減量率とグロス率の関係
Fig.8 Relationships between corrosion rate and growth rate of positive grid by JIS shallow cycle endurance test at 75°C

従来合金に比べ Ag 添加合金はグロス低減が認められる。これに対し、C-21 合金ではグロス、腐食減量ともに大幅に低減できることを確認した。

次に、75°C における JIS 軽負荷寿命試験において、2,400 サイクル経過後の正極格子腐食層断面について、SEM 観察を実施した。図 9 に示すように、従来合金では格子の腐食や伸びに起因するクラックや PbSO₄ の縞状構造の発生によって劣化が進行し機械的性質の低下や内部抵抗の増大を招き寿命に至っている¹⁰⁾。

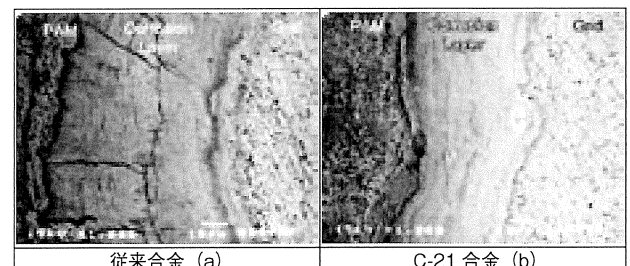


図 9 2400 サイクル経過時の正極格子腐食層断面
Fig.9 SEM micrographs of grid/PAM corrosion interface after 2400 test cycles.

C-21 合金を用いた GOLD シリーズの開発

これに対し、C-21 合金格子は腐食層が薄く緻密でクラックも僅かであり、正極格子の導電体機能が維持され、かつ正極格子/活物質界面が長期に亘り良好な状態に維持され、電池の長寿命を実現したものと考えられる。

3.2.2 実車搭載試験

表3に示すように実車搭載前に実施した初期性能試験結果では、従来合金の電池と同等であり、仕様を満足するものであった。

表3 初期性能試験の結果
Table.3 Results of initial performance tests

90D26 形蓄電池	仕様	従来合金 (a)	C-21 合金 (b)
5時間率容量 (Ah)	58 以上	66.0	65.4
低温高率放電特性 5秒目 (V) 持続 (min)	9.6 以上 3.5 以上	9.92 3.99	9.91 4.00
充電受入性 (A)	6.5 以上	19.5	19.4
リザーブキャパシティ (min)	—	124	133

表4に国内、タイのタクシー実車搭載試験途中で降車した電池について正極板を評価した結果を示す。

表4 国内・タイにおけるタクシー実車搭載試験途中で降車した電池の試験結果
Table.4 Results of taxi-driving test in Japan and Thailand : both batteries were sampled before the end of life span

90D26 形蓄電池	従来合金 (a)		C-21 合金 (b)	
	タイ	国内	タイ	国内
使用場所	タイ	国内	タイ	国内
搭載期間 (月)	4.5	6.6	4.5	6.6
走行距離 (km)	53,683	48,707	67,960	52,389
腐食減量率 (質量%)	21.3	16.3	11.6	12.9
グロス率 (%)	1.12	0.82	0.57	0.26

国内、タイの何れにおいても C-21 合金は腐食減量率、グロス率が従来合金の 1/2 から 2/3 程度であることが確認された。現在、実車搭載試験は継続しており、最終寿命まで確認する予定としている。

4. まとめ

1)C-21 合金は高温環境下において、高耐食性・機械的特性の長期安定性に優れることがわかった。

2)75℃における JIS 軽負荷寿命試験において、従来合金と比べ寿命を大幅に向上できることがわかった。

3)実車搭載試験 (国内、タイ) 途中降車評価において、高耐食性・低グロス性が確認され、継続評価中である。

以上のとおり、C-21 合金を用いた電池は高温耐久性を大幅に向上できる。欧米で普及している Ag 添加合金より性能に勝るとともに、リサイクルにおいて不純物蓄積を起こさないの地球環境保護の観点にも合致したものである。

なお、今回報告した C-21 合金は『GOLD』シリーズに搭載され、2002年10月から販売を開始している。図10に電池外観、表5にラインナップを示す。



図10 『GOLD』シリーズ電池の外観
Fig.10 Outside view of new batteries, "Gold Series"

表5 『GOLD』シリーズの製品ラインナップ
Table.5 Line up of new batteries, "Gold Series"

形式		電圧 (V)	5時間率容量 (Ah)	液入質量 (約 kg)	その他
R	L				
44B19R	44B19L	12	34	10.0	・取手 ・インジケータ ・防爆栓 ・端子保護キャップ
60B24R	60B24L		38	12.7	
80D23R	80D23L		54	16.6	
90D26R	90D26L		58	18.9	
115D31R	115D31L		72	22.7	

謝辞

最後に、本開発で合金の試作・評価に協力して頂いた、東邦亜鉛株式会社 生産技術部 技術課の森豊氏、平城智博氏、八杉貴雄氏、並びに合金クリープ評価についてご指導いただいた芝浦工業大学 工学部 材料工学科 大塚正久教授に深く感謝申し上げます。

(参考文献)

- 1) 大塚正久、FB テクニカルニュース、No.59、1 (2003)
- 2) R.D.Prengaman, J.Power Sources, **78**, 123 (1999)
- 3) 特許登録、GNB 社、US 5, 298, 350、Mar 17 (1992)
- 4) M.W.Stevenson, J.E.Manders, S.eckfeld, R.D.prengaman, J.Power Sources, **107**, 146 (2002)
- 5) R.D.Prengaman, BCI 115th Convention, "Silver in the Lead Recycling Stream", May 18-21, 2003
- 6) 特許登録、メタルヨーロッパ、US 6, 267, 923、EP 956, 370、Feb 16 (1996)
- 7) E.Jullian, L.Albert, J.L.Caillere, J.Power Sources, **116**, 185 (2003)
- 8) FB テクニカルニュース、No.58、58 (2002)
- 9) Jun Furukawa, Yasuyuki Nehyo, 10th Asian Battery Conf., Sept. 3, 2003, Bangkok
- 10) 曾我部幸蔵、古川淳、FB テクニカルニュース、No.58、14 (2002)

テスター機能内蔵自動車用電池「FGUARD™」の開発

Development of FGUARD™: an Automotive Battery with Tester Function

竹島 修平^{*1}
Shuuhei Takeshima

白川 亮偕^{*1}
Ryoutomo Shirakawa

田口 仁^{*2}
Hitoshi Taguchi

瀬尾 秋男^{*3}
Akio Seo

大内 久士^{*3}
Hisashi Oouchi

水野 隆司^{*3}
Takashi Mizuno

後藤 武廣^{*3}
Takehiro Gotou

矢吹 修一^{*3}
Syuuichi Yabuki

Abstract

Diagnosis of automotive batteries has so far been performed manually by using either load testers or conductance/impedance testers.

With the deployment of a miniaturized conductance tester called onGUARD™ by Midtronics Inc., USA and its compact and reliable assembling into battery lid, the smart battery “FGUARD™” was developed. The battery condition, such as SOC/SOH can be checked easily and safely in a short time which enables to avoid sudden battery troubles on the road because the accurate battery condition is known beforehand. Various bench scale and fleet tests were carried out for 2 years and its high reliability was proved in the field. Also FGUARD uses new high corrosion resistant grid alloy which assures longer battery life and together with the built in tester, the battery can be utilized up to more reasonable life with high reliability and safety contributing for the maximized economy through its appropriate exchange in the field.

1. はじめに

近年、自動車用電池の負荷が増大する傾向にあり、容量不足、劣化に気づかず電池トラブルになる場合が多くある。JAF 殿の一般道路におけるロードサービスの出動件数でも「過放電バッテリー」が第一位になっている¹⁾。電池の充電状態 (SOC: State Of Charge) と劣化状態 (SOH: State Of Health) を知ることにより、未然に電池トラブルを防ぐことができる。自動車用電池の SOC は開路電圧や電解液比重の測定で知ることができ、比重球を内蔵したインジケータが多く使用されている。SOH を診断する方法としては、実際に放電し電圧の下がり具合で判断するロードテスターが多く使用されてきた。一方、海外では、米国の MIDTRONICS 社のコンダクタンス法テスターが普及している。

ロードテスターの欠点は SOC が低い時には判定できないことである。また、数十～150A の電流で放電するために、一般にガソリンスタンド、電装店、

カーディーラ、修理工場等に行く必要がある。

本開発電池 FGUARD™ (エフガード) は MIDTRONICS 社が開発した電池搭載用テスター回路 (オンガード: onGUARD™) を蓋に内蔵し、ユーザがボタンを押すことで容易に SOC と SOH がわかるテスター機能を備えている。この機能により、ユーザは電池の充電状態を知り、かつ劣化状態がわかるので交換時期を容易に知ることができる。本稿はテスター回路を搭載したエフガードの開発について概要を述べる。

2. 開発内容

2.1 コンダクタンス測定

コンダクタンスの測定原理は以下のとおりである。4端子法で微小の交流電圧 (V_{AC}) を電池端子に印加し、得られる交流電流 (I_{AC}) を測定し、 $G = I_{AC} / V_{AC}$ からコンダクタンス (G) を求めている²⁾。図 1 に測定時に流れる電流波形を示す。周波数 100Hz で、約 1A の矩形波が流れている。テスターで示される値は CCA コンダクタンスが用いられ、極板状態に対応した情報が得られる。CCA コ

*1 技術開発部

*2 自動車電池営業本部 市販営業部

*3 自動車電池事業部 技術部

コンダクタンスはコンダクタンス（ジーメンズ：S）をCCA（Cold Cranking Ampere）に変換した値で、電池の始動性能がわかり易くなっている。コンダクタンスをより正確に測定するために、温度補正が行われる。

コンダクタンス測定は放電状態でも測定が可能であることと大電流で放電しないので安全であることの特徴を持っている。

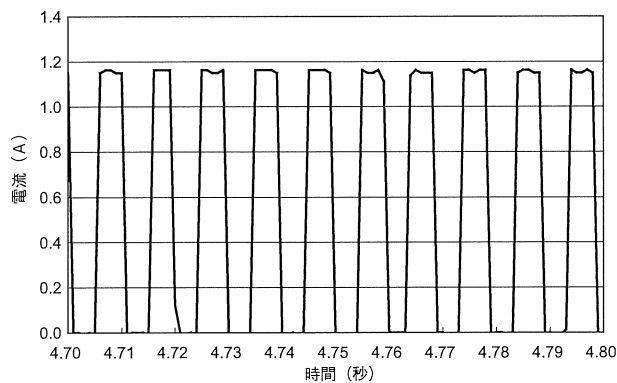


図1 コンダクタンス測定の電流波形
Fig.1 Current wave of conductance measurement

2.2 エフガード開発品 (B24)

2.2.1 開発機の仕様と構造

電池の蓋に内蔵可能な厚みとしたテスター回路と端子を接続するブッシングと蓋の開発を行った。B24サイズ電池用に開発したテスター回路の仕様を表1に、ブロックダイアグラムを図2に示す。4端子法接続部、測定を行う押しボタンスイッチ、電圧測定回路、コンダクタンス測定回路、温度測定回路、測定値の取り込み・アルゴリズムの適用・電池状態の判定を行うマイクロプロセッサ、判定結果を表示するLED4個（SOC1個、SOH3個）で構成されている。

図3にテスター回路（開発機）外観を示す。PCB（Print Circuit Board）は透明樹脂ケースにエポキシ樹脂で封止されている。上部にはLEDを確認するための押しボタンが設けられ、中央部は電池固定ステーの下になるので、ステーにより隠れない位置にSOC判定表示用のLED1個とSOH判定用LED3個を配置した。押しボタンには熱可塑性エラストマで作られたボタンカバーが設けられ、外部から水や電

解液が入らないようにしてある。

表1 テスター回路（onGUARD）の仕様
Table.1 Specification of onGUARD

寸法 (mm)	20W × 120L × 11H
質量 (g)	約 35.5
動作電圧範囲 (V)	7 ~ 20
使用温度範囲 (°C)	-40 ~ 85
SOC (充電状態)	2段階 ・LED無点灯 正常 ・黄色LED 要充電
SOH (劣化状態)	3段階 ・緑色LED 良好 ・黄色LED 要注意 ・赤色LED 要交換

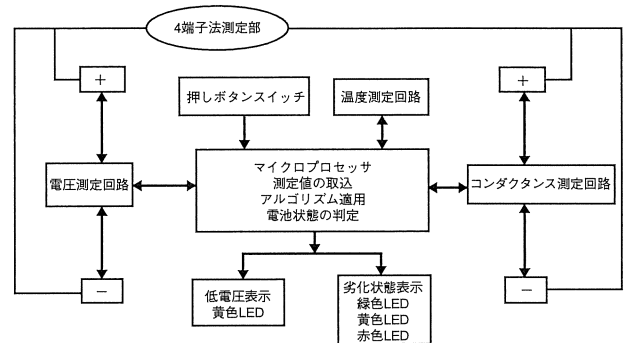


図2 テスター回路（onGUARD）のブロックダイアグラム
Fig.2 Block diagram of onGUARD

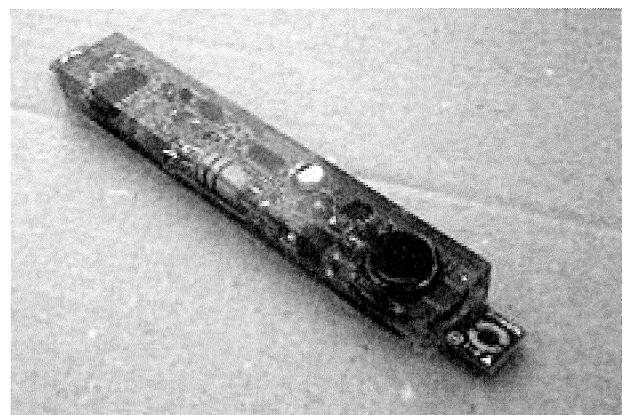


図3 テスター回路（onGUARD）開発機の外観
Fig.3 External view of onGUARD for development

接続方法は図4に示すように、ブッシングアーム部に設けた突起（ピン）に、テスター回路（図3参照）のPCBの両端に設けられ周囲にSnメッキが施された孔を嵌め込み、ハンダ溶接する方法を採用した。テスター回路は蓋の凹み部に搭載後、エポキシ

樹脂で接着封止される。図5にオンガードを組み込んだエフガード試作品 (B24) の外観を示す。

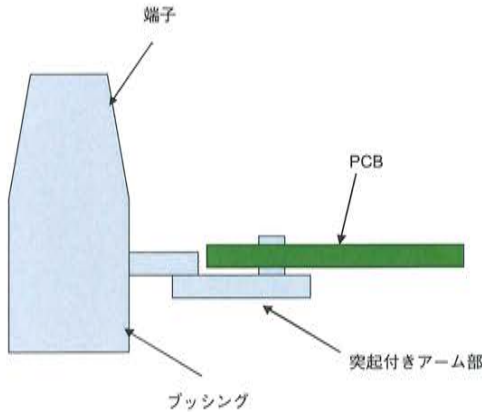


図4 テスター回路 (onGUARD) の4端子法接続構造
Fig.4 Kelvin-style connection for onGUARD



図5 エフガード (B24) 試作品外観
Fig.5 External view of FGUARD (B24) for development

2.4.2 判定表示

SOC 及び SOH の判定は端子電圧と温度補正された CCA コンダクタンスを組み合わせたアルゴリズムで決められる。図6に判定で表示される SOC 及び SOH の LED 点灯の組み合わせを示す。开路電圧が低い場合は SOC の LED (黄色) が点灯する。市場から回収した B24 電池を用いて性能と CCA コンダクタンスの関係を調査し、「要交換」などの判定値を決めた。判定値の設定は BCI「バッテリーマニュアル」で交換目安としている常温の 1/2CCA を基準とした³⁾。「要交換」レベルは電池温度と SOC に

より始動性能が変化するので、赤色 LED が点灯しても直ぐ始動不良にならないように設定した。

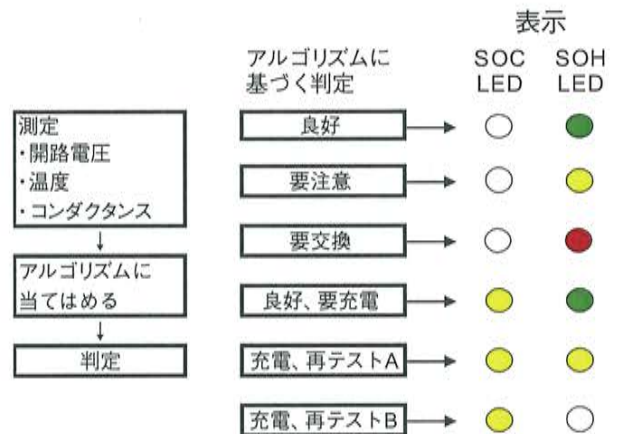


図6 テスター回路 (onGUARD) の LED 表示
Fig.6 Indication of onGUARD's LED

2.4.3 ベンチ試験評価

(1) 信頼性評価試験

テスター回路単体及び電池組込み状態で各種信頼性を評価した。表2に主な環境試験項目と試験条件を示す。環境試験は JASO D001「自動車用電子機器の環境試験方法通則」を準拠して実施した。-40℃～100℃の温度サイクル試験時の電池に組み込まれたオンガード上面の表面温度変化を図7に示す。環境試験によりテスター回路本体、接続部に熱的なストレスを与えたが、何れも、環境試験後の動作に異常は認められなかった。また、接続部の信頼性を確認するため、温度サイクル終了品を用いて比重 1.28 (20℃) の硫酸を滴下し、シール性を確認した。

機械的な耐久性としては、振動試験、締付強度試験を実施した。振動条件は JIS 及びカーメーカー殿の試験条件を参考とした。締付強度試験もカーメーカー殿の試験条件を参考にした荷重で固定ステーを上面で締付け、周囲温度 80℃の恒温槽内に所定時間放置した。何れの試験後もエフガード電池は正常に動作した。

また、オンガード判定回路の静電気負荷に対する耐久性を確認した。図8に静電気をオンガード回路上面に印加している状況を示す。30kVの静電気をオンガード上面、正極・負極端子に接触・非接触で印加したが、テスター回路は十分に静電気に対して耐久性を備えていることを確認した。

表2 テスター回路 (onGUARD) とエフガードの信頼性評価試験項目例

Table.2 Quality test item for onGUARD and FGUARD

評価項目	サンプル形状	試験条件
低温放置試験	単体	-40°C × 72h
低温作動試験	電池	-30°C × 70h
高温放置試験	単体	85°C × 94h
高温作動試験	電池	85°C × 118h
温度サイクル試験	単体、電池	-40°C ⇄ 85°C、 1 サイクル / 8h、30 サイクル
温湿度サイクル試験	単体、電池	-40°C ⇄ 85°C、湿度条件* 1 サイクル / 24h、10 サイクル
振動試験	電池	JIS D5301 及び カーメーカー殿条件
締付強度試験	電池	JIS D5301 及び カーメーカー殿条件

*湿度条件 JASO D001

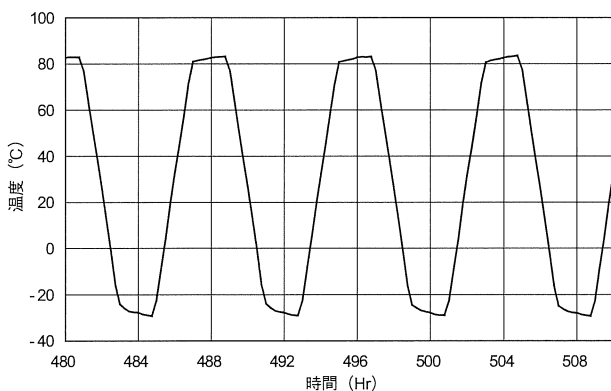


図7 電池搭載テスター回路表面の温度サイクル試験時の温度変化
Fig.7 Top surface temperature profile of onGUARD in battery during temperature cycle test



図8 静電気印加試験
Fig.8 Static electricity test

(2) 保存特性

エフガード電池は測定ボタンを押す (ON) と、1秒弱間、約 1A のパルスが流れるが、OFF 時の暗電流は十数 μA と極僅かで、保存特性には影響を与

えない。図9に25°C、約150日間放置時の開路電圧変化を示す。テスター回路の装着有無の差がない。また、エフガード電池の開路放置時の CCA コンダクタンスの変化例を図10に示す。25°C、1年放置状態でも低下は20%以下であり、1年間「良好」の緑色 LED が点灯することがわかる。

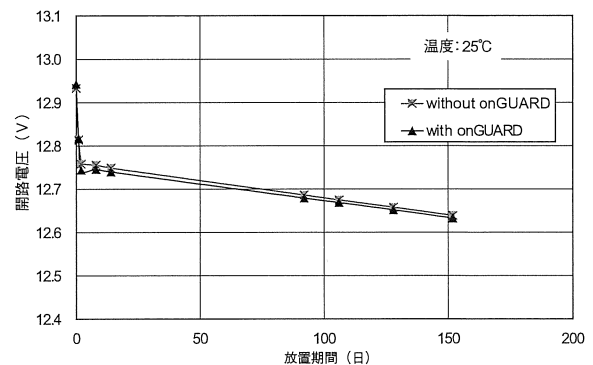


図9 放置時の開路電圧特性
Fig.9 Open circuit voltage characteristics during storage discharge

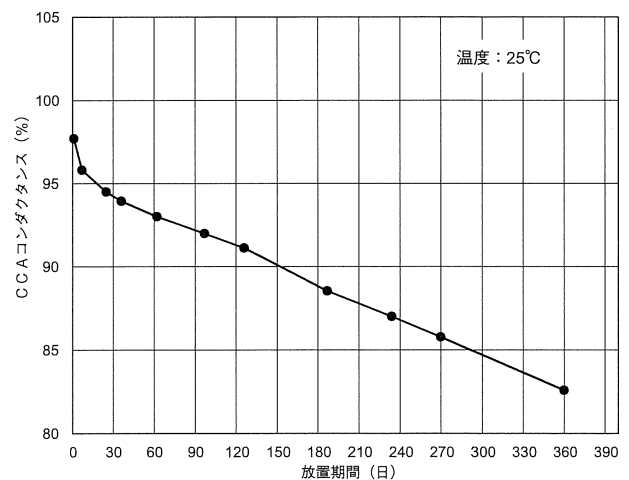


図10 放置時の CCA コンダクタンス特性
Fig.10 CCA conductance characteristics during storage discharge

(3) ベンチ寿命評価

75°Cと40°Cの気相雰囲気中で JIS D5301、軽負荷寿命評価を行い、判定電流放電による30秒目電圧と CCA コンダクタンスの経時変化を調査した。図11に示すとおり、両者は並行して低下するのを確認した。性能低下が小さい時は「良好」を表す緑色 LED が点灯し、性能低下に伴い黄色 LED の点灯に変わり、寿命末期には赤色 LED の点灯を確認した。

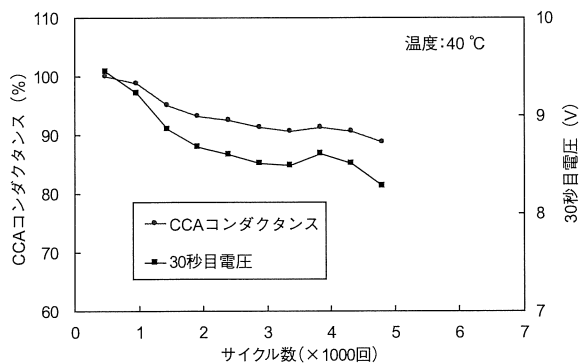


図 11 JIS 軽負荷寿命試験時の CCA コンダクタンスと 30 秒目電圧特性
 Fig.11 Characteristics of CCA conductance and 30 sec voltage during JIS light load endurance test at 40°C

2.4.4 実車試験評価

エフガードをタクシー実車、オーナー実車試験に供試し、実使用時の耐久性評価を行っている。タクシー実車時の CCA コンダクタンス変化例を図 12 に、搭載状態を図 13 に示す。供試電池のテスター回路上面に貼ったサーモラベルからテスター部の温度が約 75℃ まで上昇することを確認した。走行距離の増加に伴い、CCA コンダクタンスが緩やかに低下していくのがわかる。ベンチ試験と同様に、テスター回路の判定が「良好」から「注意」「要交換」に変化するのが確認できた。

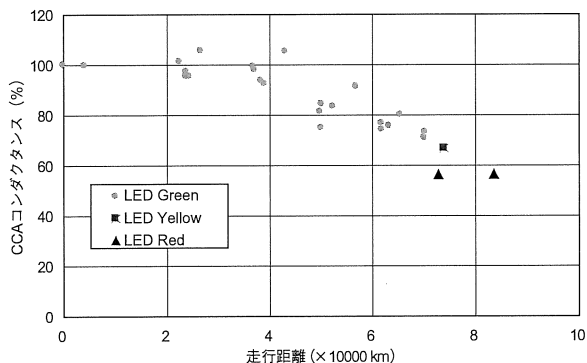


図 12 タクシー実車試験時の CCA コンダクタンス特性
 Fig.12 CCA conductance characteristics during Taxi fleet test

走行試験後は、電池からテスター回路部を取り外し正常電池に取り付け、「赤色」を表示したオンガードの機能が正常であることを確認した。2 回目実車試験は電池数 10 個で実施し、1 回目の評価と同

様に平均約 8 万 km 走行し、SOC 及び SOH 判定機能は正常に動作した。

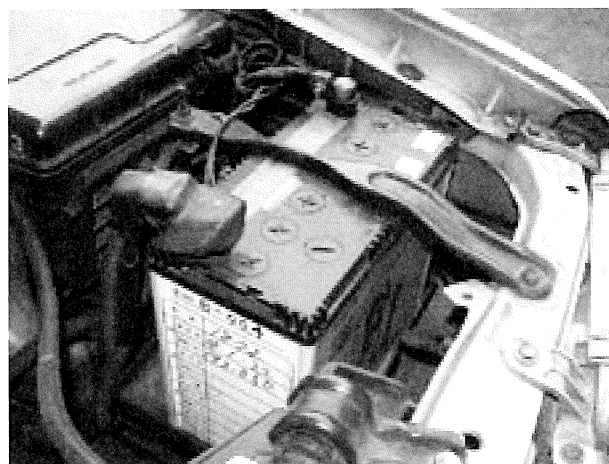


図 13 開発仕様エフガードのタクシー実車搭載状態
 Fig.13 Installed FGUARD for development on taxi car

タクシー実車とは別に、20 個のオーナー実車試験を実施しており、エフガードは正常に動作することが確認されている。図 14 に初期搭載品の CCA コンダクタンスの経時変化を示す。36 ヶ月使用後も CCA コンダクタンスが高いことが推測される。

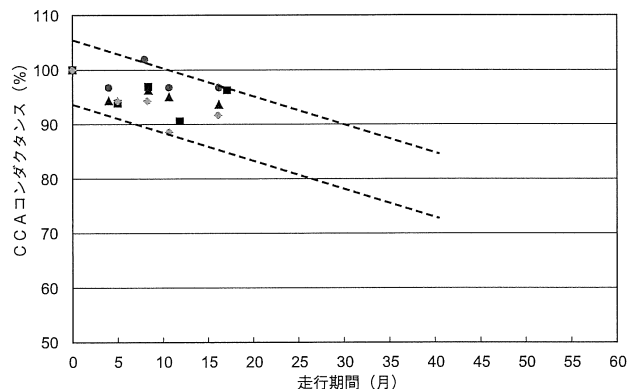


図 14 オーナー実車試験時の CCA コンダクタンス特性
 Fig.14 CCA conductance characteristics during owner car fleet test

2.4.5 CCA コンダクタンス特性

「交換」の赤色 LED が点灯しても、必ずしもエンジン始動はできないことではないが、SOC や環境温度によっては、始動困難が予想される。CCA コンダクタンスの温度及び SOC の影響を図 15 に示す。温度 25℃ において、SOC80% は SOC100% に比

べ約 2%と僅かな低下であるが、SOC80%で温度が 0℃に下がると、CCA コンダクタンスは約 7%低下する。温度の影響は大きく、低温になる程 CCA コンダクタンスは小さくなる。SOC100%において、-15℃で 25℃比約 20%低下、-25℃で約 30%低下することから、「交換」判定の CCA コンダクタンスの値を SOC、温度のマージンをみて設定した。

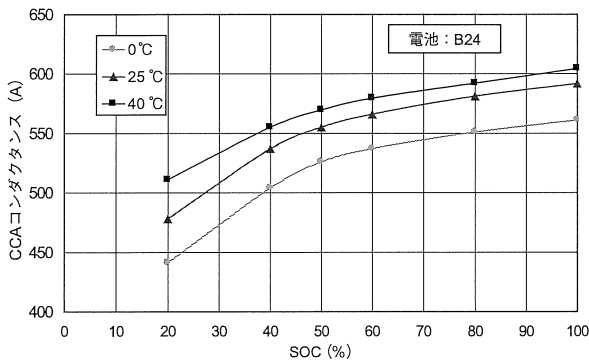


図 15 SOC と CCA コンダクタンスの関係
Fig.15 Relationship between SOC and CCA conductance

2.5 エフガード量産品の開発

2.5.1 テスター回路の形状と搭載方法

前節の結果に基づき、B19～D31の5形式の電池開発を行った。電池形式が異なってもテスター回路を同一サイズにして共通化し、テスター回路接続方法の簡易化を図り、また各電池の CCA コンダクタンスの定格値 (100%) を設定した。

接続方法はワイヤ方式に変更し、電池形式で異なる接続距離に対して、ワイヤの長さを調整することで対応が可能になった。これに合わせてブッシングアームの形状を変更した。図 16 に量産タイプのテスター回路を内蔵したエフガードを示す。寸法、質量についての新旧の差を表 3 に示す。開発機と比較し、高さで 64%、容積で 47%に小形化され、質量も約 1/2 に軽くなった。

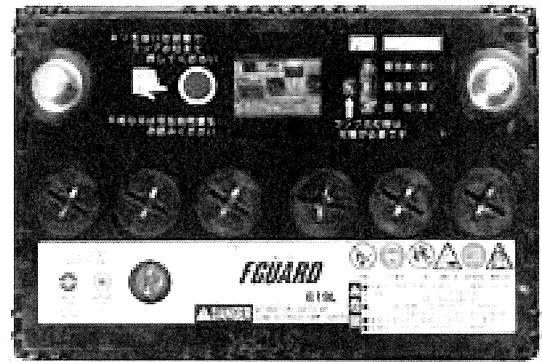


図 16 量産タイプのエフガード (B19)
Fig.16 Mass-production FGUARD (B19)

表 3 新旧テスター回路の比較
Table.3 Comparison of two type onGUARD

	開発機	量産機
長さ (mm)	120 (100%)	80 (67%)
幅 (mm)	20 (100%)	22 (110%)
高さ (mm)	11 (100%)	7 (54%)
容積 (cm ³)	26.4 (100%)	12.3 (47%)
質量 (g)	35.5 (100%)	17.5 (49%)
接続部形状	PCB 延長部	ワイヤ方式

エフガード電池形式の 5 種類について、新たに CCA コンダクタンスの定格値を決めるため、市場から B19、B24、D23、D26、D31 の電池を回収し、1/2CCA に相当する CCA コンダクタンスを求め定格値を決定した。

2.5.2 エフガード量産品仕様

表 4 に本年 10 月発売のエフガードの主な仕様を示す。正極板の格子には耐食性が良好な C-21 合金を使用し、低鞍電槽により極板上電解液量を多くして、長寿命化を図った⁴⁾。

従来自動車電池と異なり、「要充電」を SOC 用 LED の点灯で知ることができるので、電解液比重により充電状態を示す必要がなくなり、インジケータは液面確認用のみとなった。テスター部上部を覆うラベルは操作と判定表示内容を記載し、一部回路が透けて見えるデザインにした。製品化されたのは、B19、B24、D23、D26、D31 の R/L、5 形式 10 品種である⁵⁾。

表4 エフガード量産品仕様
Table.4 Specification of FGUARD for mass-production

項目	仕様
正極板	C-21 高耐食性合金 (ブックモールド格子)
負極板	Pb-Ca-Sn 合金 (連続鑄造格子)
セパレータ	ポリエチレン袋セパレータ
電槽	低鞍電槽
液口栓	防爆栓
インジケータ	液面確認用インジケータ

(参考文献)

- 1) 日本自動車連盟 (JAF) ホームページ
<http://www.jaf.or.jp/>
平成 14 年度のロードサービス救援内容
- 2) Michael Cox, Mike Fritsch, SAE Paper #2003-01-00-99
- 3) Battery Service Manual, Battery Council International
- 4) 根兵靖之、尾崎正則、本間徳則、古川淳、新妻滋、
本誌、8 (2003)
- 5) 本誌、83 (2003)

2.5.3 量産機テスター回路とエフガード量産品の評価

開発機と同様に、量産機においても環境試験等を実施し、耐久性、信頼性を評価し、問題がないことを確認した。実車評価としてタクシー実車試験を実施中である。

3. まとめ

JAF 殿の報告にも見られるとおり、自動車運転障害の最大要因の1つに電池トラブルがあるが、電池メーカーとして性能、信頼性の向上に努めている。この度、安全性を飛躍的に高める方法として、テスター機能を保有するスマート電池として FGUARD (エフガード) を世界に先駆けて開発した。コンダクタンス法により回路を小型化すると共に、SOH 及び SOC 判定のアルゴリズムをソフト化することにより、電池蓋部への搭載が可能となった。

エフガードは本文にも記載したとおり、高耐食性合金を採用しており、電池自体の高信頼性、長寿命化が図られている。テスター機能により充電不足、寿命末期などの情報を活用することにより、電池に起因するトラブルを未然に防止できる。適正な交換時期を知ることにより経済的に電池を有効利用できると共に、資源の有効活用と環境負荷の観点からも 21 世紀の地球環境時代に寄与できるものとする。

謝辞

本電池は米国 MIDTRONICS 社と共同開発されたものです。また、実車試験の種々のデータ採取にご協力をいただきました、平和交通株式会社 整備課の皆様へ深く感謝致します。

電気二重層キャパシタとの組み合わせによる 鉛電池の性能改善の可能性

—簡易型バッテリーキャパシタモジュール (BCM) について—

Possibility of Performance Improvement of Lead Acid Batteries
by Incorporating Double-layer Capacitors
--On Prototype Model of Battery Capacitor Module--

坂本 光 *
Hikaru Sakamoto

古川 淳 *
Jun Furukawa

Abstract

In order to meet with the evolving demands of very-high-rate charge & discharge capability, growingly considered are synergetic combinations of lead acid battery and double-layer capacitor, so-called BCM (Battery Capacitor Module), where capacitor can work for high-rate short time period while lead acid battery can play a role of energy reservoir. In case of modern automotive power train, power-assist and regenerative braking are essential for fuel-economy-conscious power source therein. In case of IT, current interruption must be perfectly preventable through backup power systems. In this report a simple BCM was assembled to evaluate and to demonstrate its characteristics, showing that regenerative charging was enhanced substantially.

1. はじめに

鉛電池は、各種の性能改善が進みその経済性とあいまって自動車及び産業用途に確固たる地位を築いている。しかし近年、例えば低排出ガスや低燃費を目的としたアイドルストップや始動アシスト、制動エネルギー回生といった新しい機能が重要となりつつある自動車用電池においては、極めて高い充放電性能を要求される。ここで、鉛電池と他の電池、並びに電気二重層キャパシタ（以下、キャパシタという）の特徴の比較を図1に示す。この図から鉛電池の経済性、エネルギー特性とキャパシタのパワー特性との組み合わせ効果が期待される。このような観点から鉛電池とキャパシタを組み合わせたBCM (Battery Capacitor Module) で新しい要求に応えようとする試みが、従来の12V電源や新たな36V電源で行われている^{1)~4)}。これらは主に、スイッチング回路で鉛電池とキャパシタを切り替え、始動アシストや制動エネルギー回生のような短時間の充放電はキャパシタでまかない、アイドルストップのような比較的長い時間の放電は鉛電池でまかなうと

いうものである。

本報では、最も単純なBCMである鉛電池とキャパシタとの並列接続について充放電特性を試験し、特性を支配する要因や有用性を明らかにしたので報告する。

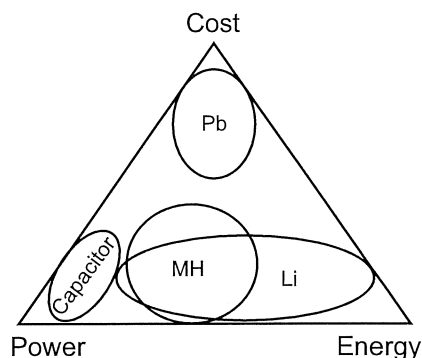


図1 電池、キャパシタの特徴
Fig.1 Characterization of Batteries and Capacitor

2. 試験サンプル

鉛電池は、容量が各々 4Ah・7Ah・14Ah・16Ah・19Ah の5種類の12V-VRLA電池を用いた。またキャパシタは、静電容量1300F、定格電圧2.5Vの

* MV チーム

セルを6個直列に接続し、静電容量 211F、定格電圧 15V のキャパシタモジュールとした。このキャパシタモジュールには各セルの電圧を調整するバランス回路を設けた。簡易型 BCM (以下、BCM という) は上記 12V-VRLA 電池と 15V キャパシタモジュールを単純に並列接続することで構成した。

なお、これらの試験は 25°C で行い、また特に断りのない場合は容量 19Ah の電池を用いた。この場合、キャパシタの容量は電池の約 1/20 となった。

3. 結果及び考察

3.1 キャパシタの特性

3.1.1 キャパシタの充放電特性

本報で用いた電気二重層キャパシタは、小さな抵抗とキャパシタの集合体と考えられ、従来の電解コンデンサなどと異なり充放電の初期に秒単位の過渡的な電圧変化が現れるなど、電池と類似した挙動を示すことが知られている。一例としてキャパシタと VRLA 電池の放電カーブを図 2 に示す。

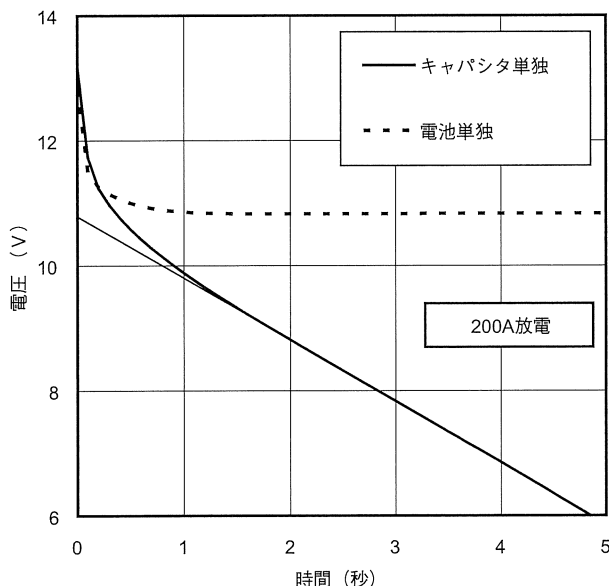


図 2 キャパシタの放電特性
Fig.2 Discharge Behavior of Capacitor

3.1.2 キャパシタの直流内部抵抗

本報の簡易 BCM はキャパシタと VRLA 電池を単純に並列接続しているため、BCM の性能はオーム則に従い、キャパシタと VRLA 電池の直流内部

抵抗に依存すると考えられた。そこでまず、キャパシタの直流内部抵抗を測定した。直流内部抵抗は過渡期以降の安定した電圧傾斜から外挿した Y 切片と開路電圧との差から求めた。ここでは、充電 13mΩ、放電は 12mΩ の測定値が得られた。

3.2 BCM の充放電挙動

3.2.1 BCM の直流内部抵抗

VRLA 電池及び BCM の直流内部抵抗は、JEVS D713 (2002)、「ハイブリッド電気自動車用密閉形ニッケル-水素電池の出力密度及び入力密度試験方法」を参考に、放電及び充電の 10 秒目電圧を電流を変えて測定し、電流に対する電圧プロットの傾きから求めた。SOC (State Of Charge) 70%での測定結果を図 3 に示す。充電では、BCM の直流内部抵抗は電池単独と比較してかなり低く、特に容量の小さな電池との組み合わせで顕著であった。しかし、放電では BCM の効果は小さい。BCM の性能はキャパシタと電池の直流内部抵抗の差に関係しているようである。

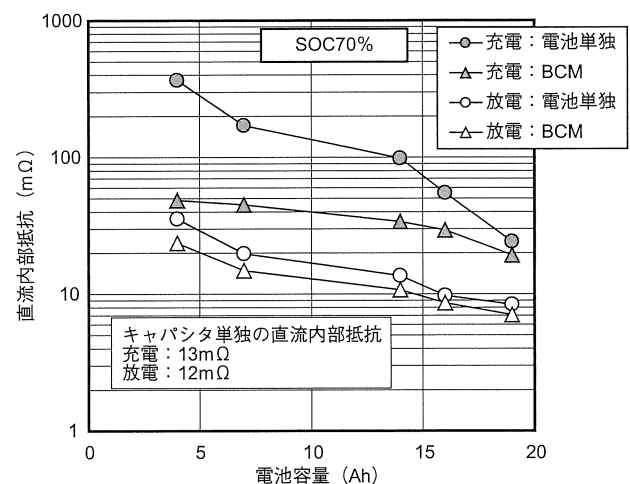


図 3 電池容量と直流内部抵抗の関係
Fig.3 Relationship between Battery Capacity and DC Resistance

3.2.2 直流内部抵抗の経時変化

前項で求めた BCM の直流内部抵抗値は、キャパシタと電池の測定値にオーム則を当てはめた場合とは大きく異なった。そこで、直流内部抵抗と充放電時間の関係を調べた。結果を図 4 に示す。充放電とも 0.5 秒目の値は測定値と計算値が接近していたが、

報文

電気二重層キャパシタとの組み合わせによる鉛電池の性能改善の可能性 —簡易型バッテリーキャパシタモジュール (BCM) について—

時間の経過とともに差が広がり、計算値よりも大きい電池単独の値に近づく傾向を示した。以上の理由を調べるため、次に BCM の放電、充電中の電圧並びに電流挙動を調べた。

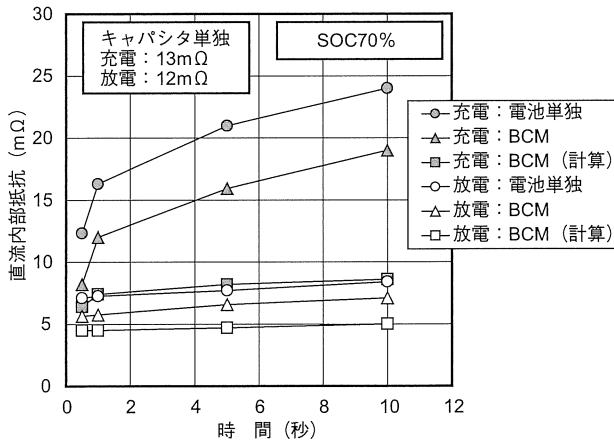


図4 直流内部抵抗の時間変化
Fig.4 Relationship between Time and DC Resistance

3.2.3 放電時の電圧・電流挙動

放電は SOC70%、200A で行った。BCM の電圧挙動を図5、電流挙動を図6に示す。キャパシタは電池のようにプラトー状の高い放電電圧を持たないため (図2)、BCM の電圧挙動は電池電圧の制約を受ける。そのため、電圧は放電開始から0.5秒以内で最も大きく変化し、キャパシタの放電電流も電圧変化が最大であるこの間にピークを示し、その後電池電圧の変化が小さくなるのに伴い漸減した。

すなわち、放電開始直後は電池とキャパシタの電圧特性が類似しているため (図2)、BCM の直流内部抵抗はオーム則から求めた値と近い値を示したと考えられる。しかし、電池電圧の変化が少ないプラトー領域では、電池電圧の変化がキャパシタの放電電流を制限するためオーム則からのずれが生じたと考えられる。

なお、放電から休止に入ると、電池の復極に伴い電池がキャパシタを充電する現象が見られた。

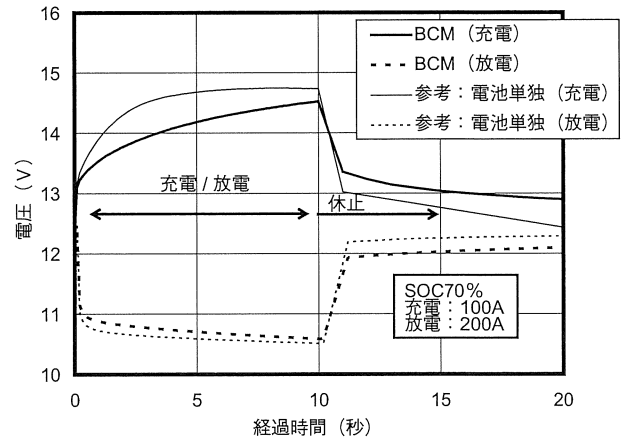


図5 充放電電圧挙動
Fig.5 Charge and Discharge Voltage Behavior

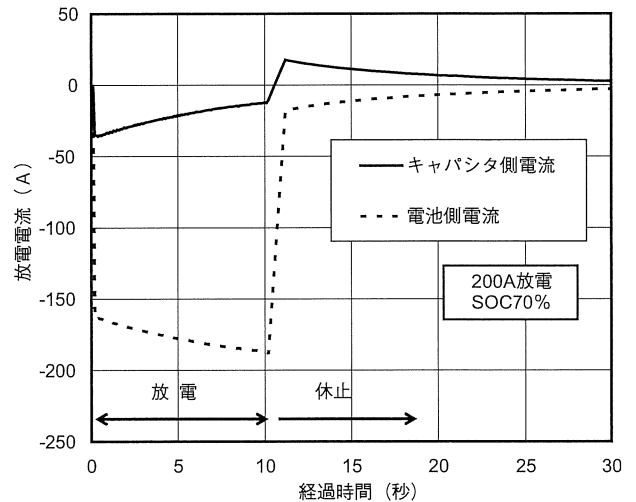


図6 放電電流挙動
Fig.6 Discharge current behavior

3.2.4 充電時の電圧・電流挙動

充電は、SOC70%、最大電流100A、最大電圧15Vの定電流・定電圧条件で行った。BCMの電圧挙動を図5、電流挙動を図7に示す。この場合も放電の場合と同様、充電開始直後を除き、BCMは電池電圧の制約を受けるため、直流内部抵抗は電池の値に向かってずれが生じると考えられる。

なお、充電から休止に入ると、放電の場合とは逆にキャパシタが電池を充電する現象が見られた。

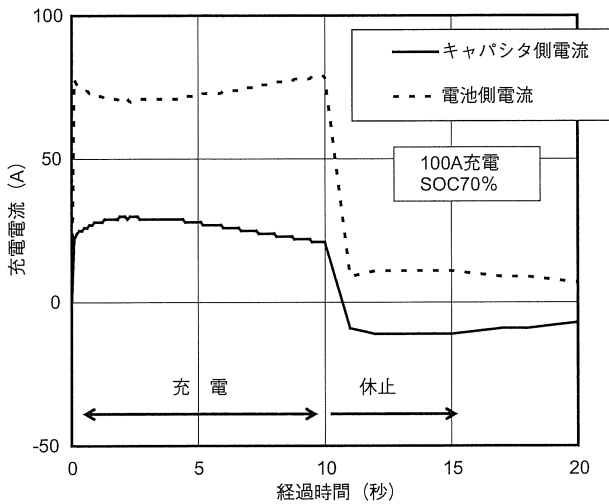


図7 充電電流挙動
Fig.7 Charge Current Behavior

3.3 BCMの充放電特性

以上のようにBCMの特性は電池の電圧特性に制約されることが分った。そこで、電池の電圧特性に影響の大きい、電池のSOCを変化させてBCMの充放電特性を調べた。また、BCMにキャパシタをもう1モジュール並列に接続し、キャパシタの直流内部抵抗を半分（容量は2倍）にした場合の充放電特性の改善効果を調べた。

3.3.1 放電特性

BCMの放電特性を図8に示す。キャパシタが1並列の場合は低いSOCでも効果は小さかったが、キャパシタを2並列にすると全てのSOCで電圧の向上が見られた。

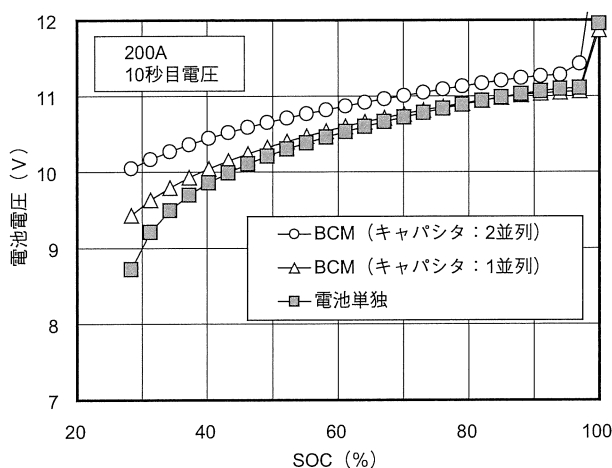


図8 SOCと放電電圧の関係
Fig.8 Relationship between SOC and Discharge Voltage

3.3.2 充電特性

試験は3.2.4項と同じ条件で行い、100Aで10秒間充電できた場合（充電電気量：0.28Ah）を充電効率100%とした。結果を図9に示す。充電特性は、キャパシタが1並列の場合でも大きな改善効果が得られ、2並列ではSOC100%でも40%の効率が得られた。これは充電電気量に対するキャパシタ容量の割合が高くなったためである。

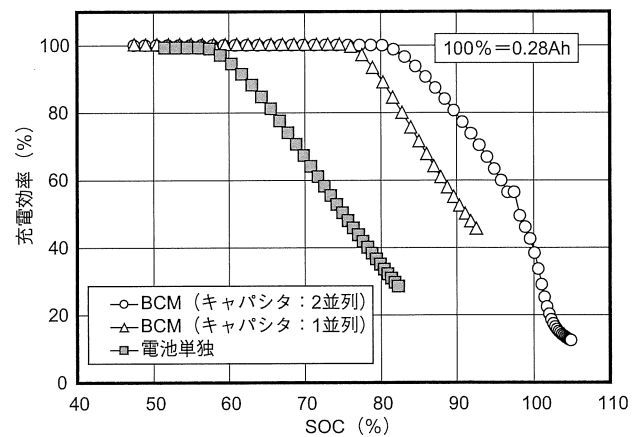


図9 SOCと充電効率の関係
Fig.9 Relationship between SOC and charge efficiency

4. まとめ

- 1)簡易BCMでは、充電特性の大幅な向上が認められた。これはキャパシタ単独の充電特性が電池単独のそれよりも優れているためと考えられた。
- 2)簡易BCMの放電特性への寄与は、キャパシタ単独の放電特性が律速となり、電池容量が小さい場合や低SOC領域に限定された。
- 3)簡易BCMの充放電特性は、0.5秒以内の充電開始直後はキャパシタと電池の直流内部抵抗が支配したが、それ以降は電池電圧がキャパシタを制約し、電池の直流内部抵抗の影響が大きくなった。

このように、簡易BCMでも充電特性への寄与が大きいため、今後キャパシタの内部抵抗が低減されれば、更なる特性の改善が期待される。

報文

電気二重層キャパシタとの組み合わせによる鉛電池の性能改善の可能性
—簡易型バッテリーキャパシタモジュール (BCM) について—

謝辞

本報の実験に当たり電気二重層キャパシタモジュールを提供いただいた、旭硝子株式会社 新事業・技術企画室の平塚和也氏、池田克治氏に心から感謝致します。

(参考文献)

- 1) R. Knorr, H. M. Graf, P. Skotzek, 1st Advanced Automotive Battery Conf., February 2001, Las Vegas
- 2) G. Lugert, R. Knorr, H. M. Graf, 2nd Advanced Automotive Battery Conf., February 2002, Las Vegas
- 3) H. M. Graf, 3rd Advanced Automotive Battery Conf., June 2003, Nice
- 4) D. Sebillé, MIT Consortium, March 2003, Dearborn

UPS 用小形制御弁式鉛蓄電池正極活物質利用率の SQC 的解析

Analysis of Positive Active Material Utilization of Small-sized Valve Regulated Lead Acid Battery for UPS Use by Statistic Quality Control Method

星野 耕一^{*}
Koichi Hoshino

三浦 優^{*}
Masaru Miura

小宮山 亮二^{*}
Ryoji Komiya

Abstract

The advantage of UPS (Uninterrupted Power Supply) is increasingly recognized nowadays due to rapidly advancing information technology and its applications in our society. Hence, better battery performance, namely, smaller size and better high rate discharge characteristics are in strong demand. An analytical investigation deploying statistic quality control (SQC) method was carried out to increase utilization of positive active material (PAM) to improve high rate discharge property by finding correlations between the total pore volume, particular pore diameter range and its distribution and the resulting PAM utilization. Also the cause of their fluctuation was examined. The result of this study was applied to actual manufacturing process and it showed approximately 20% better PAM utilization.

1. はじめに

近年のコンピュータを中核とする情報・通信分野の発展にともない、ネットワークサーバ等における UPS (無停電電源装置) の重要性は非常に高くなっている。更に市場ニーズとしてその小型化が求められ、その使用される電池には、出力は維持したままの小型化、すなわち高率放電 (以下、HRD という) 特性の向上と、更に、主に組電池として使用されることから電池間の性能ばらつき低減が求められる。

常温での HRD 特性の向上には、活物質、特に支配極である正極の利用率を上げることが最も有効であり、弊社他報文¹⁾の電荷移動抵抗と気孔率の関係の考察からの示唆もあるように、活物質多孔度、細孔容積の増大がその達成の大きな手段である。

今回、活物質の細孔容積を目的変数とし、工程諸条件等を説明変数にして SQC (Statistic Quality Control: 統計的品質管理) 的な解析を行い、細孔全容積、細孔径範囲別の HRD (5C) 利用率に対する寄与度を再確認し、それらの変動要因を解明できたので、以下その内容について報告する。

2. 常温 HRD 特性の支配極の確認

UPS 用小形制御弁式鉛蓄電池 (以下、小形 VRLA 電池という) の HRD 特性を図 1 に示す。活物質の放電時の結晶構造の変化、液の拡散等の関係から正極電位がセル電圧と同様の挙動を示し放電終止に至っており、高率放電時の容量支配極は正極であることを示している。

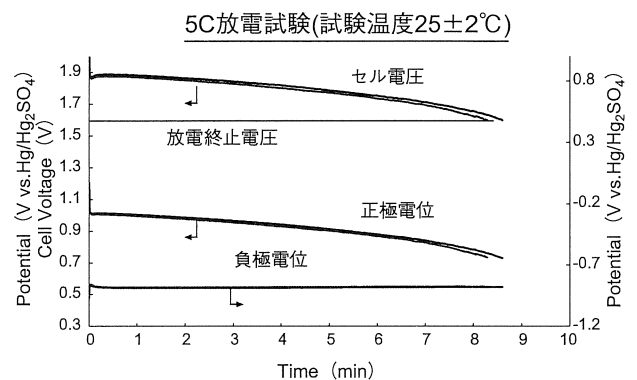


図 1 UPS 用小形 VRLA 電池の放電特性
Fig.1 Discharge Characteristics of Small-sized VRLA Battery

3. データの収集

3.1 評価用代表品種の選定

弊社の小形 VRLA 電池の中でより高い HRD 特

^{*}Kチーム

性を要求される 12V 電池に使用される正極充填板 S を選定した。

3.2 細孔容積の変動要因の抽出

図 2 の特性要因図から変動要因を抽出する。

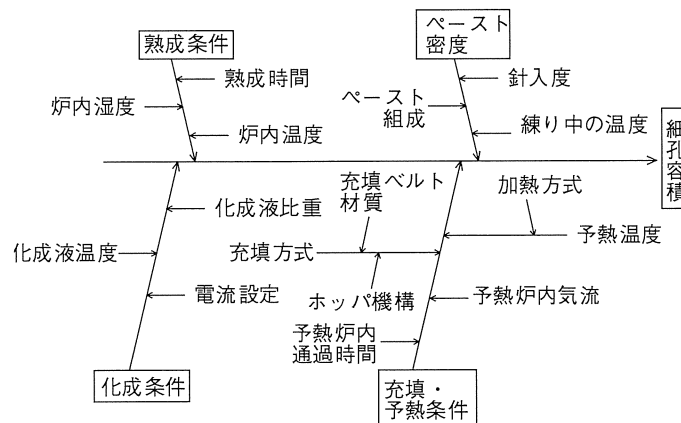


図 2 細孔容積の特性要因図
Fig.2 Fishborn Chart of Total Cumulative Pore Volume

ペースト密度、予熱条件、熟成条件の各代表特性に、ペーストと予熱後充填板の含水率、熟成中充填板発熱ピーク温度・格子へのペースト付着率等を選んだ。寄与度が小さいと推定される化成条件については今回は除いた。

3.3 データの収集、解析方法

工程での再現性を考慮し、工程品の測定データを用いたが、その工程品の中には今回の解析中に効果が明

らかになった要因、水準について順次取入れていったものもある。細孔分布測定には水銀ポロシメータ、含水率測定には遠赤外線式自動水分計を用いた。利用率については、群圧を一定にし、液量の影響を取り除く目的で液を過剰にして試験を行い算出した。

3.4 データ

得られたデータを表 1 に示す。

表 1 解析用データ
Table.1 Data for Analysis

充填日	P1	P2	P3	利用率 (%)	細孔容積 (mm ³ /g)	P4	P5	P6
10月 29日		13.96	9.46	14.19	116.0	1.91	64.1	
11月 4日	4.05	13.37	9.73	14.41	118.1	1.93	67.2	
11月 5日	3.94	13.79	9.98	15.80	122.9	2.06	62.9	
11月 6日	3.96	14.11	9.01	15.64	117.4	1.70	67.9	
11月 7日	3.93	14.49	9.58	15.19	120.7	1.70	57.5	
11月 8日	3.80	14.48	10.68	18.22	133.1	2.66	54.7	
11月 8日			10.70	18.64				
11月 12日	3.87	14.59	10.64	18.37	126.9	1.48	57.8	
11月 14日	3.92	14.01	10.55	17.98	128.1	1.66		
11月 15日	3.86	15.08	10.86	19.16	138.1	2.46		
11月 18日	3.89	13.80	10.16	17.54	131.9	1.89	55.7	
11月 19日	3.88	15.04	9.75	17.80	120.8	1.61	64.9	3
11月 20日	3.93	14.47	9.17	16.10	119.3	1.56	72.2	1
11月 25日	3.90	14.29	8.35	17.01	115.7	1.65	69.7	1
11月 28日	3.90	14.68	9.33	17.16	121.4	1.67	66.5	2
12月 2日	3.89	14.66	9.45	16.21	121.1	1.94	68.1	3
12月 3日	3.89	14.65	10.37	15.86	122.6	1.80	65.2	5
12月 4日	3.86	14.50	9.16			1.92	66.0	1
12月 6日	3.84	14.81	9.835	16.98	125.0	2.17	60.3	3
12月 9日	3.89	15.46	10.085	15.93	118.3	1.60		3
12月 11日	3.92	15.20	9.695	15.49	116.3	1.71	63.6	3
12月 12日	3.89		9.94	17.50	119.0		64.2	2
12月 13日	3.95			15.16	113.3	1.50	60.5	3

4. 解析

4.1 解析 1

4.1.1 連関図、相関係数行列の作成

得られたデータからの各要因間の多変量連関図を
図 3 に示す。また、相関係数行列を表 2 に示す。

多変量連関図:

各変数のヒストグラムや変数間の散布図，層別ヒストグラムなどを一覧性があるように一面面に並べた連関図。

相関係数行列:

各変数（ただし，量的変数）間の相関係数を並べた行列。これによって，変数間の相関の有無が一覧できる。

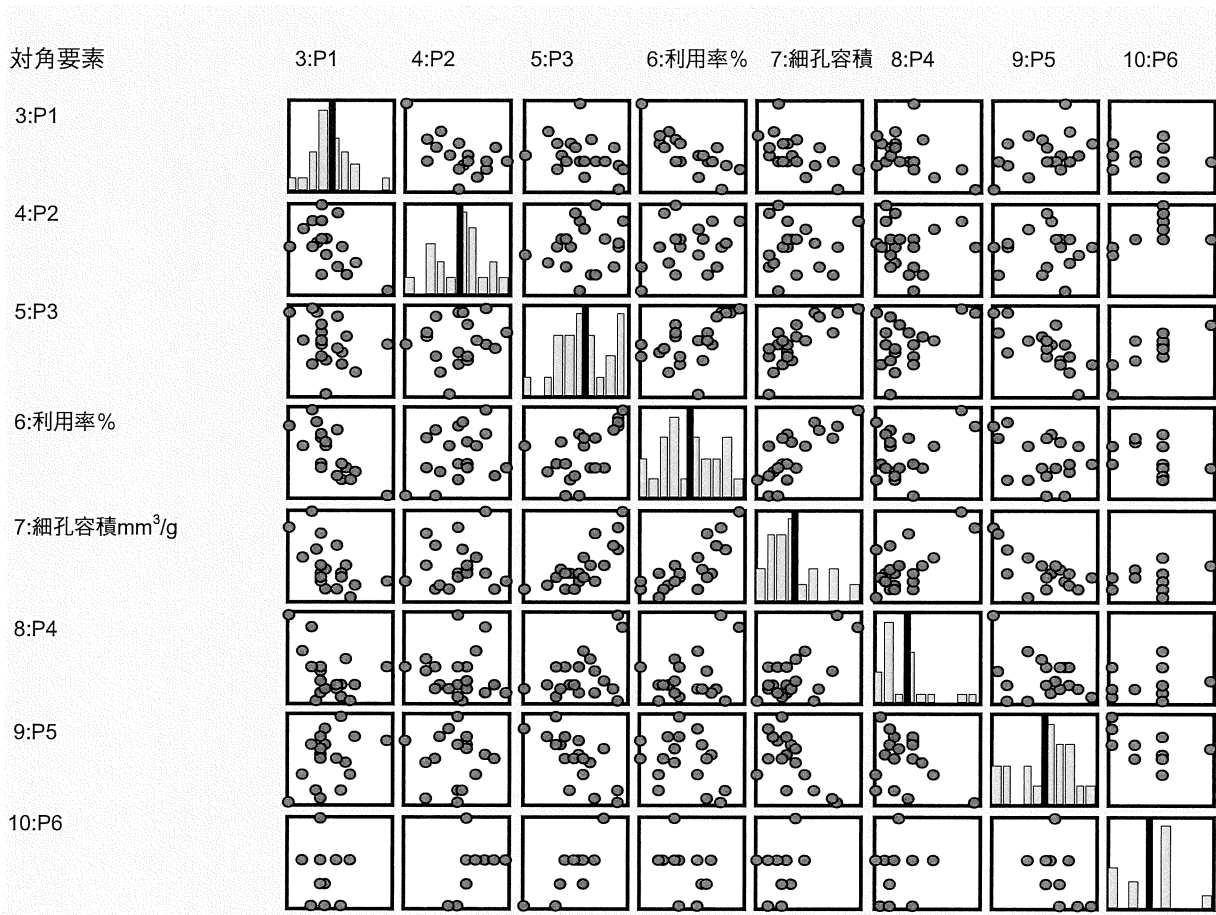


図 3 多変量連関図
Fig.3 Multivariate Association Chart

表 2 相関係数行列
Table.2 Correlation Coefficient Matrix

No.	変数名	P1	P2	P3	利用率 (%)	細孔容積 (mm ³ /g)	P4	P5	P6
3	P1	1	-0.565	-0.334	-0.741+	-0.571	-0.440	0.409	-0.053
4	P2	-0.565	1	0.149	0.316	0.048	-0.061	-0.009	0.482
5	P3	-0.334	0.149	1	0.550	0.769+	0.411	-0.735+	0.814++
6	利用率 (%)	-0.741+	0.316	0.550	1	0.761+	0.303	-0.327	-0.339
7	細孔容積 (mm ³ /g)	-0.571	0.048	0.769+	0.761+	1	0.651+	-0.649+	0.325
8	P4	-0.440	-0.061	0.411	0.303	0.651+	1	-0.378	0.150
9	P5	0.409	-0.009	-0.735+	-0.327	-0.649+	-0.378	1	-0.523
10	P6	-0.053	0.482	0.814++	-0.339	0.325	0.150	-0.523	1

+: 相関係数 >0.6 ++: 同 >0.8

4.1.2 細孔容積と利用率の相関の有意性の確認

表 3 の分散分析により、相関は危険率 $\alpha = 1\%$ 有意である。

危険率:
正しい判定を正しくないとする確率。

4.1.3 解析 1 のまとめ

- ・利用率と細孔容積は有意 ($\alpha=1\%$) な相関がある。
- ・細孔容積は因子 P3、P4、P5 と関係がある。

分散分析表:
目的変数 (利用率) を説明変数 (細孔容積) の 1 次式で表わすことが有意であるか、否かの判定。

表 3 分散分析表
Table.3 Analysis of Variance Table

要因	平方和	自由度	分散	分散比	検定
回帰	25.243	1	25.243	32.1723	**
残差	15.693	20	0.785		
計	40.936	21			
相関係数	0.785	寄与率	0.617		

4.2 解析 2

4.2.1 径範囲別細孔量と利用率の連関図、相関係数

細孔分布から細孔径範囲別の細孔量を求め、それらと利用率の関係を求める。図 4 に細孔分布の一例、図 5、表 4 にそれぞれ連関図、相関係数を示す。

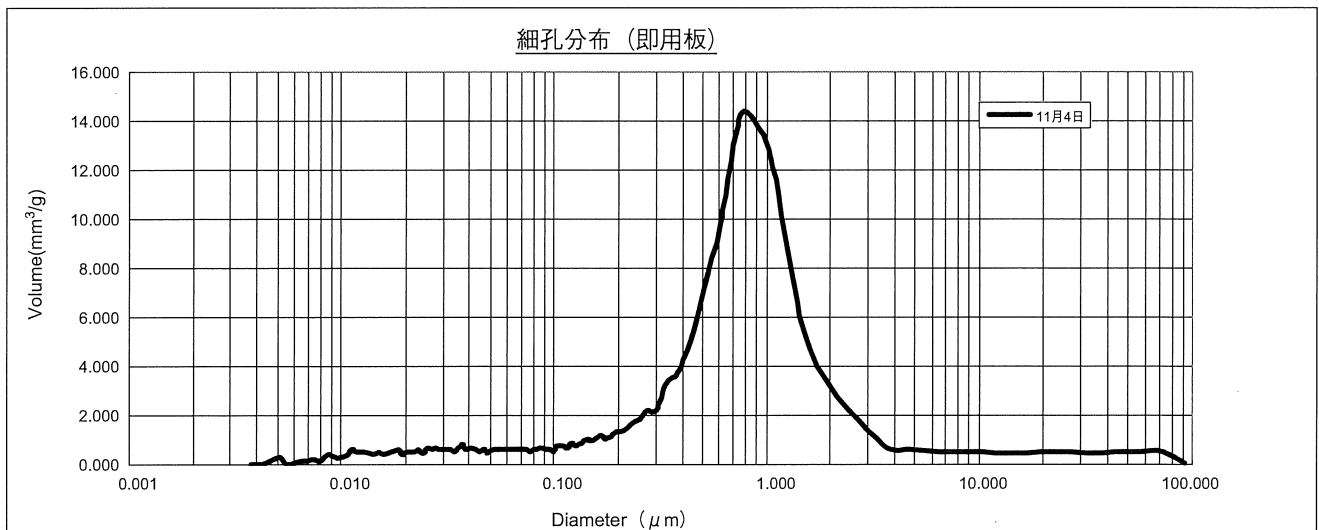


図 4 細孔分布の一例
Fig.4 Example of Pore Volume Distribution

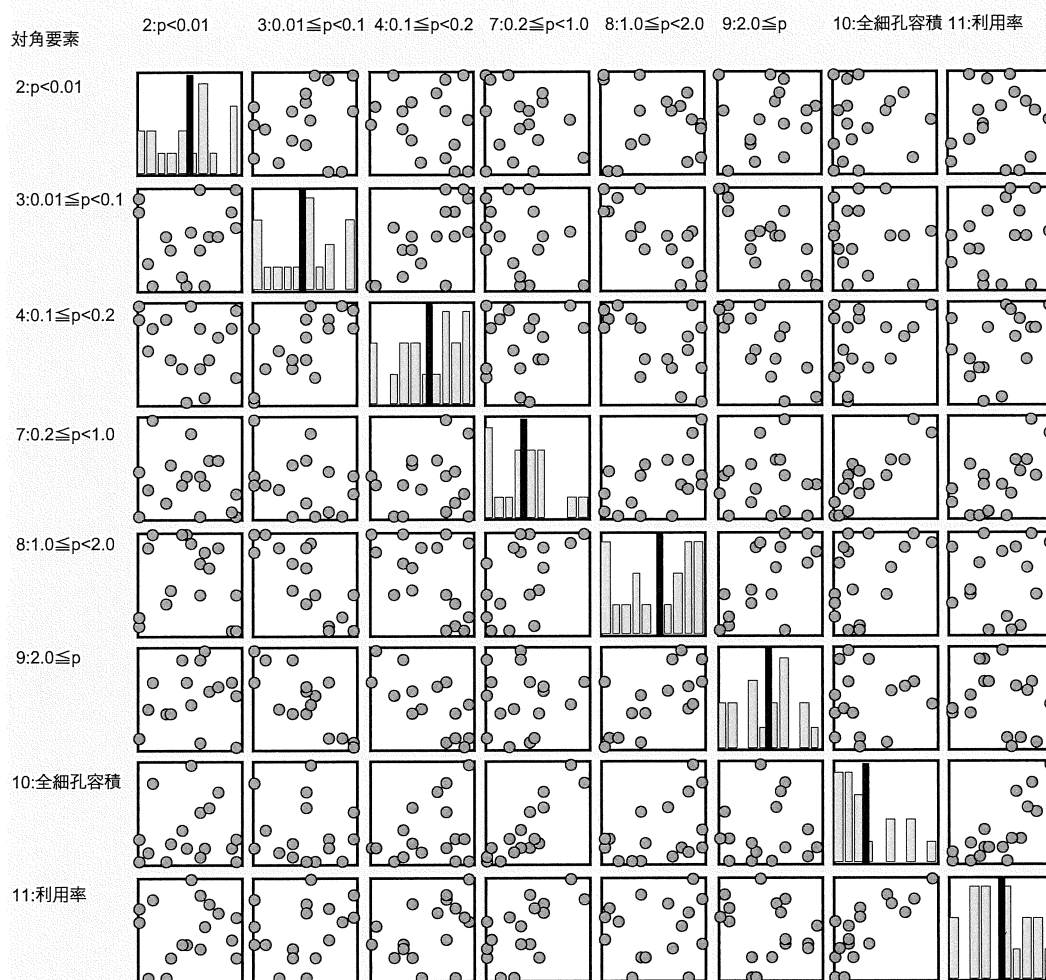


図 5 多変量連関図
Fig.5 Multivariate Association Chart

表 4 相関係数行列
Table.4 Correlation Coefficient Matrix

No.	変数名	p<0.01	0.01 ≤ p<0.1	0.1 ≤ p<0.2	0.2 ≤ p<1.0	1.0 ≤ p<2.0	2.0 ≤ p	全細孔容積 (mm ³ /g)	利用率 (%)
2	p<0.01	1	0.245	-0.217	-0.241	-0.150	0.204	0.057	0.049
3	0.01 ≤ p<0.1	0.245	1	0.674+	-0.360	-0.817++	-0.781+	-0.076	0.256
4	0.1 ≤ p<0.2	-0.217	0.674+	1	0.122	-0.505	-0.671+	0.320	0.426
7	0.2 ≤ p<1.0	-0.241	-0.360	0.122	1	0.525	0.055	0.858++	0.616+
8	1.0 ≤ p<2.0	-0.150	-0.817++	-0.505	0.525	1	0.656+	0.446	0.065
9	2.0 ≤ p	0.204	-0.781+	-0.671+	0.055	0.656+	1	0.050	-0.189
10	全細孔容積 (mm ³ /g)	0.057	-0.076	0.320	0.858++	0.446	0.050	1	0.781+
11	利用率	0.049	0.256	0.426	0.616+	0.065	-0.189	0.781+	1

4.2.2 細孔径範囲 0.2 ≤ p<1.0 μm の量と

利用率の相関の有意性の確認

表 5 の分散分析により、相関は危険率 α=1% 有意である。

表 5 分散分析表
Table.5 Analysis of Variance

要因	平方和	自由度	分散	分散比	検定
回帰	12.748	1	12.748	9.1848	**
残差	20.82	15	1.388		
相関係数	0.616	寄与率	0.38		

4.2.3 解析 2 のまとめ

径範囲 $0.2 \leq p < 1.0 \mu\text{m}$ の細孔量と利用率の相関は全細孔径範囲中、最も高度で $\alpha=1\%$ 有意である。

4.3 解析 3

4.3.1 連関図、相関係数行列の作成

解析 2 の結果から、解析 1 の因子に $0.2 \leq p < 1.0$

細孔量を入れ、更に平均細孔径を入れて再解析する。

表 6 にその相関係数行列を示す。

表 6 相関係数行列
Table.6 Correlation Coefficient Matrix

No.	変数名	P1	P2	P3	利用率 (%)	細孔容積 (mm ³ /g)	$0.2 \leq p < 1.0$	P4	P5	P6	平均孔径 (μm)
3	P1	1	-0.565	-0.334	-0.741+	-0.571	-0.553	-0.440	0.409	-0.053	0.081
4	P2	-0.565	1	0.149	0.316	0.048	0.201	-0.061	-0.009	0.482	-0.314
5	P3	-0.334	0.149	1	0.503	0.769+	0.833++	0.411	-0.735+	0.814++	0.567
6	利用率 (%)	-0.741+	0.316	0.503	1	0.785+	0.625+	0.303	-0.327	-0.339	-0.069
7	細孔容積 (mm ³ /g)	-0.571	0.048	0.769+	0.785+	1	0.808++	0.651+	-0.649+	0.325	0.338
10	$0.2 \leq p < 1.0$	-0.553	0.201	0.833++	0.625+	0.808++	1	0.639+	-0.833++	0.648+	0.465
11	P4	-0.440	-0.061	0.411	0.303	0.651+	0.639+	1	-0.378	0.150	0.506
12	P5	0.409	-0.009	-0.735+	-0.327	-0.649+	-0.833++	-0.378	1	-0.523	-0.421
13	P6	-0.053	0.482	0.814++	-0.339	0.325	0.648+	0.150	-0.523	1	0.769+
14	平均孔径 (μm)	0.081	-0.314	0.567	-0.069	0.338	0.465	0.506	-0.421	0.769+	1

4.3.2 重回帰分析

(1) 重回帰分析

前項の解析結果から、目的変数を $0.2 \leq p < 1.0$ の細孔量、説明変数を P5、P4、更に、関係は取れないが、初期の細孔の生成に影響すると思われる P2 を取り入れ重回帰分析を行う。因子間で相関が強いものは片方の変数のみ採用した。

なお、平均細孔径については関係が取れなかった。

表 7 に重回帰分析の結果を示す。

表 7 重回帰分析の結果
Table.7 Result of Multiple Regression Analysis

目的変数名	残差平方和	重相関係数	寄与率 R ²	R ^{**2}
$0.2 \leq p < 1.0$	54.495	0.92	0.847	0.808
	R ^{**2}	残差自由度	残差標準偏差	
	0.774	12	2.131	

vNo.	説明変数名	残差平方和	変化量	分散比	偏回帰係数
0	定数項	79.354	24.859	5.4742	49.395
12	P5	172.933	118.439	26.0809	-0.617
11	P4	96.857	42.363	9.3285	6.758
4	P2	71.009	16.514	3.6365	2.21

次に重回帰式を求める。

表 8 回帰係数
Table.8 Regression Coefficient

目的変数名	残差平方和	重相関係数	寄与率 R ²	R ^{**2}	R ^{**2}	残差自由度
$0.2 \leq p < 1.0$	54.495	0.92	0.847	0.808	0.774	12
変数名	偏回帰係数	標準誤差	t 値	P 値 (両側)	標準偏回帰	トレランス
定数項	49.395	21.112	2.34	0.037		
P5	-0.617	0.121	-5.107	0	-0.655	0.778
P4	6.758	2.213	3.054	0.01	0.399	0.749
P2	2.21	1.159	1.907	0.081	0.221	0.948

表 8 より回帰式は

$$y = 49.395 + 2.210x_1 - 0.617x_2 + 6.758x_3$$

(x_1 、 x_2 、 x_3 はそれぞれ変数 P2、P5、P4 を示す)

となり、自由度調整済み寄与率 R^{**2} が 0.808 であるのでこの式が有意であることは自明であり、 x_1 、 x_2 、 x_3 で全変動の 80% を説明していることを示している。

(2) 残差 (回帰式からの予想値と実測値の差) の
検討

求められた回帰式は、モデルどおりの仮定が成り立っているか、否かの検討を行う。

表 9 に残差とテコ比の検討結果を示す。

表 9 残差とテコ比
Table.9 Residual and Leverage

sNo.	実測値	予測値	残差	t 値	テコ比	予測残差
6	50.5	53.595	-3.095	-1.655	0.118	-3.509
7	53.5	50.513	2.987	2.014	0.392	4.915
11	67	65.615	1.385	1.112	0.651	3.974
17	57	53.461	3.539	2.102	0.198	4.413

テコ比 > 平均値の [2.5] 倍以上 or | t 値 | > [1.5]

テコ比、t 値とも大きいものもあるが、予想残差は他と比較し小さくなく、問題はなさそうである。

テコ比、t 値:

予想値と実測値の差の大きさの度合を測るもの。異常値の判断材料とする。

図 6、7 に残差のヒストグラム、正規確率プロットを示す。正規確率プロットもほぼ直線で問題はない。

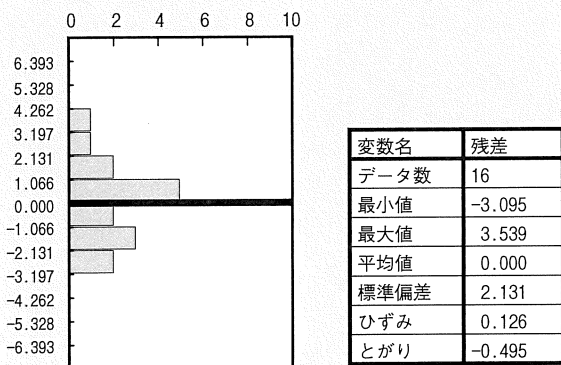


図 6 残差のヒストグラム
Fig.6 Histogram of Residual

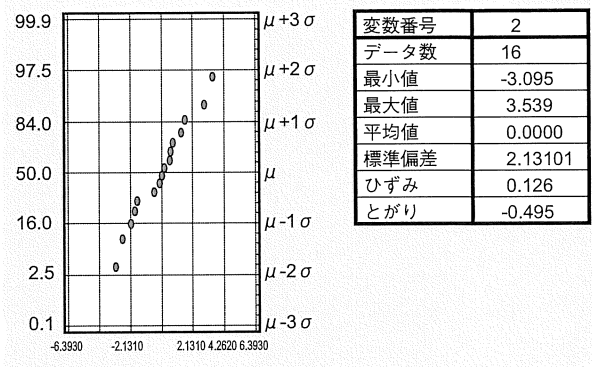


図 7 正規確率プロット
Fig.7 Plots of Normal Probability

図 8、9 に残差の時系列プロット、変数と残差の散布図を示す。ダービン・ワトソン比からも残差はランダムで、くせもない。

重回帰式ができた判断できる。

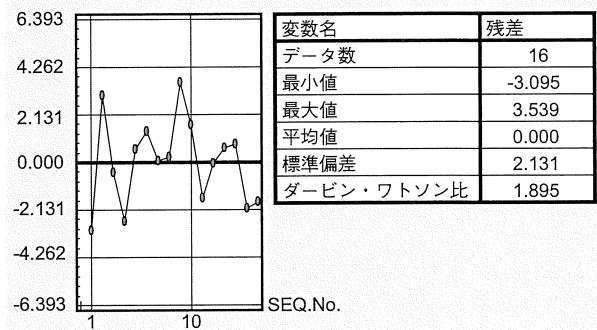


図 8 残差の時系列プロット
Fig.8 Time Series Plots of Residual

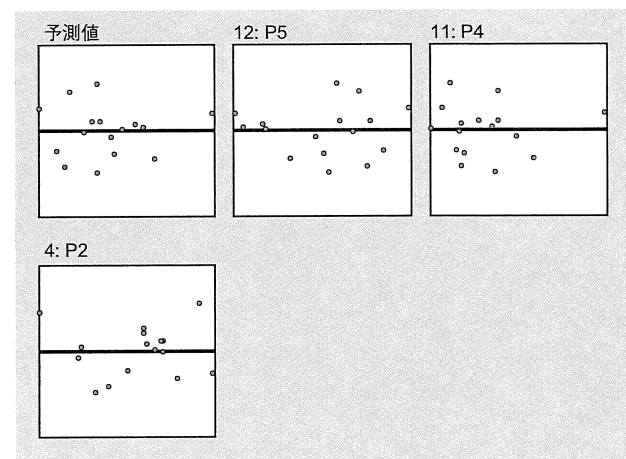


図 9 各変数と残差の散布図
Fig.9 Residual Scatter Diagram by each Factor

ダービン・ワトソン比:
 残差のランダム性を測るもの。0～4.0 を取り 2.0 がランダム。

り、今回解析の中間結果をもとに工程条件を変更したデータの中には従来利用率の 20% アップを達成しているものもある。また、今後は放電率別利用率の変動要因をそれぞれ解析し、他用途電池の利用率向上も図りたい。

**5. 解析結果の工程展開後の正極利用率の
 平均値アップ、ばらつき低減**

(参考文献)

本解析結果に基づき、変数 P2、P4、P5 の最適化を実施した前後のヒストグラムを図 10 に示す。
 平均値はアップし、ばらつきは小さくなった。

- 1) 小宮山亮二、阿部英俊、FB テクニカルニュース NO.58、9 (2002)

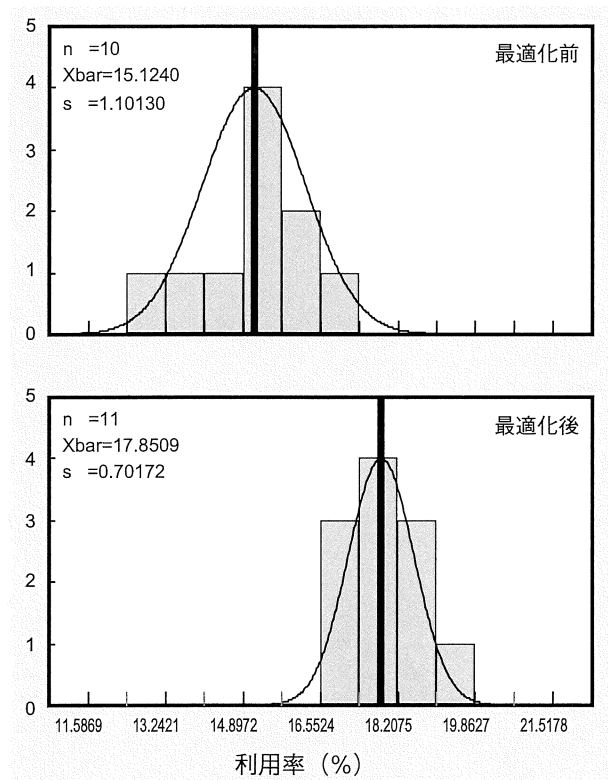


図 10 最適化前後の利用率ヒストグラム
 Fig.10 Histogram of Pam Utilization before and after Improvement

6. まとめ

高率放電 (5C) に対する正極活物質の利用率は細孔容積との相関が高度で有意であることを工程データから再確認し、細孔径範囲別で特に利用率への寄与度が高い範囲、更に、その範囲の細孔量の変動要因を特定できた。

それらの変動要因の 1 次要因には工程条件もあ

鉛電池の化成における温度の影響

Effects of Temperature on the Formation Process of Lead- Acid Battery

阿部 英俊
Hidetoshi Abe

齋田 耕作
Kosaku Saita

本間 徳則
Tokunori Honma

緑川 淳
Kiyoshi Midorikawa

飯塚 博幸
Hiroyuki Iizuka

Abstract

Formation of lead-acid battery is not charging process but chemical forming process in nature, in which unformed active materials or paste are transferred to completely different both chemical and physical structures. Formation process includes chemical reactions of soaking and recombination, and electrochemical reactions of charging and water decomposition. Their reaction rate depends deeply on temperature along with heat generation which occurs due to enthalpy change and joule heat.

Thermodynamic model of the process was proposed based on thermodynamic calculations and electrochemical measurements were conducted. Positive and negative active materials formed at different temperature were investigated, which demonstrated critical effects of temperature on their structure and stoichiometry as well as battery performance. Temperature control is essential through the formation process.

1. はじめに

鉛電池の化成は名前が示すとおり、化成であって初充電ではない。これは三塩基性硫酸鉛を主体とする未化成活物質が注液による化学反応、充電による電気化学反応等により、組成や構造が全く異なる正負極活物質へ変化することによる。それゆえに化成は電池の生涯特性を決定づける重要な工程の一つである。

化成条件には大きく分類して、温度、通電パターン、活物質及び電解液組成等がある。これらの条件は互いにリンクしており、反応速度及び発生熱量に影響を及ぼす。反応として、硫酸との反応（ソーキング反応）、溶解析出を伴う電気化学反応、拡散（固相内も含む）、化成末期の酸素再結合反応（特にVRLA電池）が挙げられる。化成条件が変化すると、化成終了時の活物質組成や結晶構造、及び格子-活物質界面状態に影響すると考えられる。

化成条件の中で温度は特に重要な因子であり、各反応速度、拡散速度・量、及び水分解電位を支配する。よって化成中の温度管理が重要であり、構造や組成が異なる正極と負極では適正化成温度が異なる

こと¹⁾や、両極の適正温度として55℃から60℃が望ましいこと²⁾等が報告されている。また急な温度上昇が見られる注液から通電時までのソーキング反応による発熱を抑制するために、冷却した電解液を注液する方法も提案されている³⁾。

本研究では化成温度に着目して、正極及び負極の組成、構造、化成効率との関係について明らかにすることを目的とした。

2. 化成での発熱について

2.1 化成中の正負極電位と温度変化

鉛電池の化成では熱発生量が多く、通常は適正温度で化成を行なうために水冷又は空冷を行なう。

図1はベント形鉛電池の試験セルに25℃の電解液を注液してから化成終了までの正負極電位と電解液温度の変化を示したものである。通電は定電流で正極の理論容量に対して230%の電気量を17.3時間で充電した。

電解液温度は注液と同時に約25℃上昇した。通電を開始すると更に上昇し、通電後約1.5時間でピークを示した後に下降し、7.0時間頃の負極電位の大きな変化とともに再度上昇した。

* NP チーム

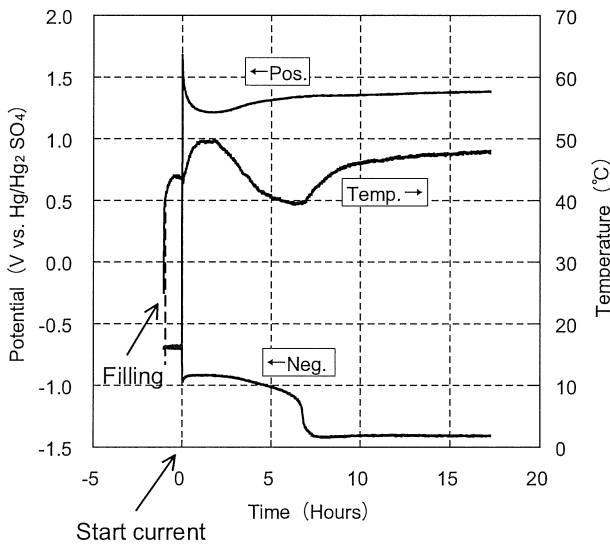


図1 化成中の正負極電位と温度変化
Fig.1 Change of positive and negative potentials, and temperature during formation

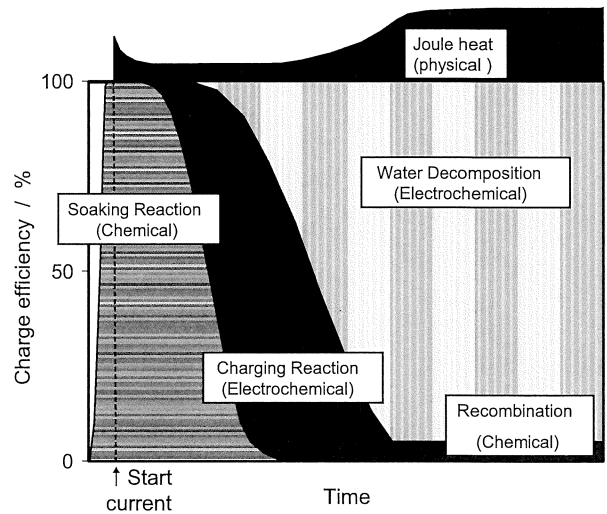


図2 化成の熱力学モデル (横ストライプが発熱に関与)
Fig.2 Thermodynamic model of formation process : Horizontal stripe for exothermic, vertical stripe for endothermic

2.2 化成中の熱発生メカニズム

化成中の温度及び正負極電位変化から、化成での熱発生メカニズムを解析した。図2は筆者らが化成での熱収支をモデル化したものである。

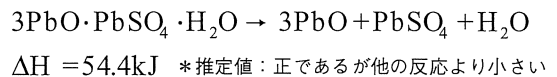
熱の種類としては、①化学反応熱、②電気化学反応熱、③物理熱がある。

①化学反応熱

化学反応は下式に示す三塩基性硫酸鉛と一酸化鉛を主体とする未充電活物質と硫酸の中和及び残存金属鉛の酸化である。ペースト組成によっては多少の差はあるが、この熱量は化成で発生する全熱量の約半分以上に達し、化成前期は高度な温度管理が必要とされる。

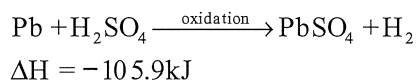
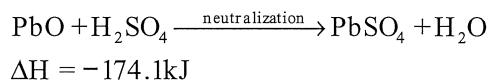
これらの化学反応の生成熱は熱収支（エンタルピー変化が負）により発熱し、電池の温度上昇に関与する。

・三塩基性硫酸鉛の分解

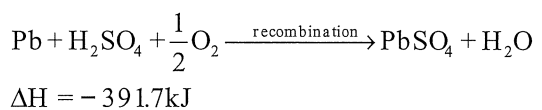


・注液による硫酸との反応（ソーキング反応）

組成的に一酸化鉛との中和は主反応になる。

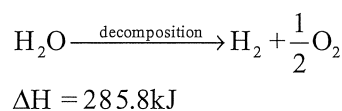
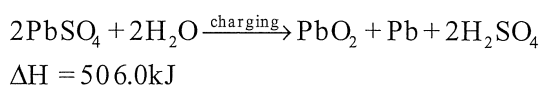


VRLA 電池は化成後期に酸素再結合反応が起こる。



②電気化学反応熱

電気化学反応は各活物質の充電反応と水分解反応である。これらの反応は吸熱反応であるが、エネルギー差を電気エネルギーで補完するため、収支は0になり発熱には関与しない。



③物理熱

物理熱は下式で表されるジュール熱である。ジュール熱は抵抗や電流値によるオーミックな部分と、電流やその応答である分極によるファラデーな部分から構成される。このために活物質の抵抗が大きい通電直後と、ガス発生期に大きくなる。よって分極が大きい領域での大電流化成はジュール熱が増大し、電池温度を上昇させる原因になる。

$$Q = I^2 R t + I \eta t$$

Q:ジュール熱(J) I:電流(A),
R:抵抗(Ω) η :分極(V)
t:時間(sec.)

2.3 化成初期温度管理の重要性

化成初期は活物質の基本構造が形成される時期であるので、均一な活物質特性を得るためには通電時の温度変動を抑制する必要がある。しかし、ソーキング熱及びジュール熱発生が重なる領域であるので、発熱量が大きく適切な温度コントロールを実施しなければ、電池特性劣化や性能ばらつきが増大する恐れがある。

3. 実験

3.1 実験用セルの作製

Pb-Sn-Ca 系合金の寸法 86mm × 38mm の鋳造格子に各極のペーストを充填して正負極を作製した。正極 2 枚と負極 3 枚を自動車用電池で使用されるポリエチレンセパレータで挟んでスタックして極板群とした。正極活物質 (Positive Active Material: 以下 PAM) 質量 41.4g、負極活物質 (Negative Active Material: 以下 NAM) 質量 36g として試験セルを構成した。セル内部には熱電対と参照極を設置した。

電解液は密度 1.240g/cm³ (20℃) の硫酸 49ml を 25℃ に調整してから注液した。

3.2 化成実験

注液後、直ちに 30℃、55℃、80℃ に設定した恒温水槽に投入して、1 時間後に通電を開始した。

通電条件は定電流で正極の理論容量に対して

230% の電気量を 17.3 時間で充電した。また化成初期の影響を調査するために、一部のセルについては化成途中の電気量 120% で通電を終了して解体した。

化成中の温度推移は通電によるジュール熱の影響も多少あったが、熱交換効率が高い試験セル設計のため、概ね設定温度で推移することを確認した。

3.3 活物質の物性確認

各活物質の物性調査は未化成分として硫酸鉛の定量分析、SEM (JEOL 製 JSM-5310LV) による活物質構造の観察、及び比表面積計 (Micromeritics 製 Gemini 2360) により BET 比表面積を測定した。正極は X 線回折装置 (Rigaku 製 RAD-C) により XRD パターンを測定し、 α -PbO₂ 比率と β -PbO₂ 結晶子サイズを求めた。孔径分布は水銀圧入式ポロシメータ (Thermo Finnigan 製 PASCAL 140、440 型) により測定した。PbO_x の X 値の定量は熱分析装置 (Seiko Instruments 製 TG/DTA320) を使用した。

3.4 電池特性の確認

化成を終了したセルの一部は電池試験として、25℃ で 0.2C 放電と、-15℃ で 40B19 タイプの電池で 150A 相当の電流密度で低温高率放電を実施した。

4. 結果

4.1 化成中の正負極電位変化

化成中で特に電位変化の大きい通電後 9 時間までの正負極電位変化を図 3 に示した。なお 9 時間の通電は正極の理論容量に対して約 120% に相当する。

化成前期温度により、正極の充電プラトーと酸素発生電位が影響を受け、温度が高いほど卑側にシフトした。また充電プラトーとの電位差が小さくなったことから、化成効率の低下が示唆された。

負極電位は正極電位ほど顕著な影響を受けなかったが、前期温度が高いほど充電プラトーが延びて充電効率の向上が見られた。

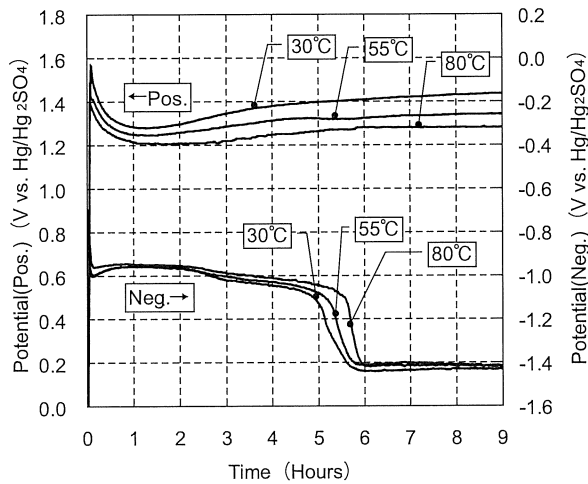


図3 化成温度による正負極電位変化
Fig.3 Change of positive and negative potentials during formation at various temperatures

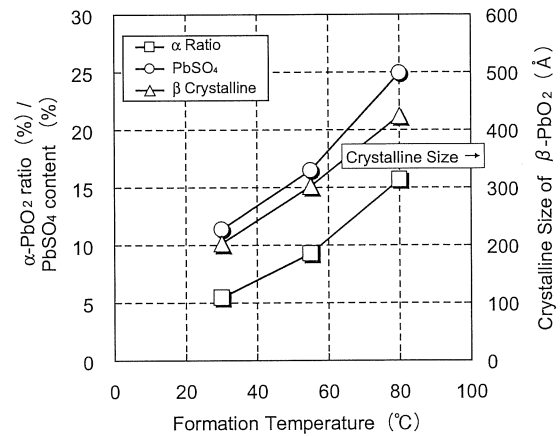


図4 化成温度によるPAM中の未化成PbSO₄量、α-PbO₂比率、及びβ-PbO₂結晶子の変化（正極理論容量の120%まで通電）
Fig.4 Effects of formation temperature on PbSO₄ content, α-PbO₂ ratio, and crystalline size of β-PbO₂ at 120% of theoretical PAM coulomb capacity

4.2 化成途中の活物質変化

化成電気量が正極の理論容量に対して約120%で通電を停止し、化成途中でセルを解体して正負極活物質を調査した。

正負極板の目視観察では、正極はまだ未化成活物質であるPbSO₄の白色部が目立つ状態で、温度が高いほど白色部が多い傾向があった。負極は殆ど白色部が見られない状態だった。

図4に化成前期温度とPAM中の未化成PbSO₄量、X線回折パターンから求めたα-PbO₂比率（α+β-PbO₂ピーク面積に対するα-PbO₂面積比）、及びβ-PbO₂結晶子サイズ（2θ=25.4°付近のβ-PbO₂ピークからScherrer式で算出）の関係を示した。

化成温度が高いほど、α-PbO₂比率及び未化成PbSO₄は増加した。これは温度上昇によって正極の酸素過電圧が低下したため、より貴側で起こるβ-PbO₂の生成反応効率が減少したこと、充電反応に対する水分解反応比率が増加したことによると推定される。

高温化成によるα-PbO₂量増加についてKiesslingはソーキング反応速度の上昇により、表面が硫酸鉛で覆われやすくなるため、極板内部がアルカリ性になることで増加すると報告している⁴⁾が、今回測定した正極電位の推移により、生成電位の影響も関係していると推定される。

β-PbO₂の結晶子サイズも温度上昇とともに増大し、80℃では30℃の約2倍の大きさに成長することが判明した。これは過剰な溶解析出反応による結晶成長が起こるものと推定される。結晶子サイズはPAM寿命モードの一つである軟化の指標ともされており、高温化成は軟化を作り込み、寿命特性を劣化させる恐れがあると推察される。

NAM中の未化成PbSO₄量は化成温度に関係なくほぼ4%であり、PAMと比較すると高い化成効率のためであると考えられる。

図5に活物質のSEM写真を示した。PAM及びNAMともに温度が高いほど粗大化する傾向が観察された。

これらの調査により、化成途中（PAM理論容量の120%）で既に活物質の基本物性、特に正極の結晶学的な構造が決定され、化成前半の温度により大きな影響を受けることが判明した。

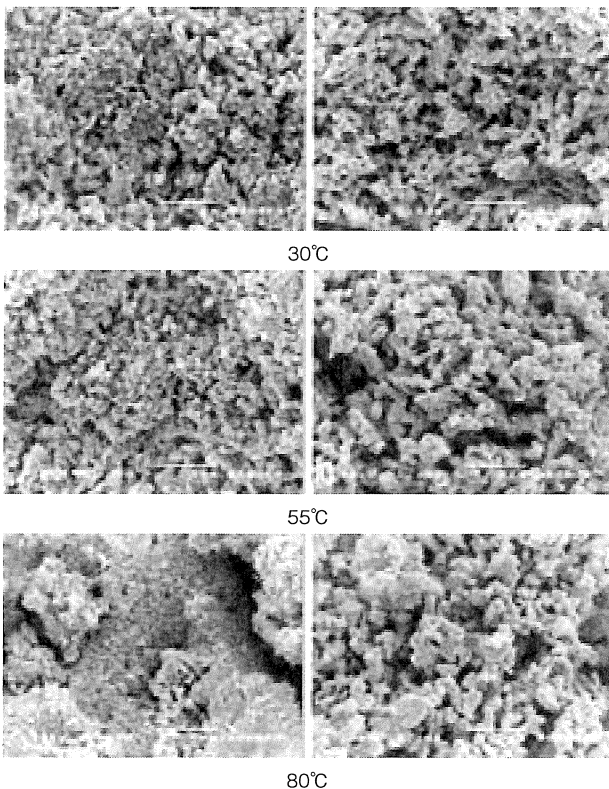


図 5 化成温度による PAM と NAM の SEM 像 (正極理論容量の 120% まで通電)
Fig.5 SEM photos of PAM and NAM at 120% electricity of theoretical coulomb capacity at various temperatures

4.3 化成終了時の活物質変化

化成終了後に一部のセルを解体して正負極活物質を調査した。

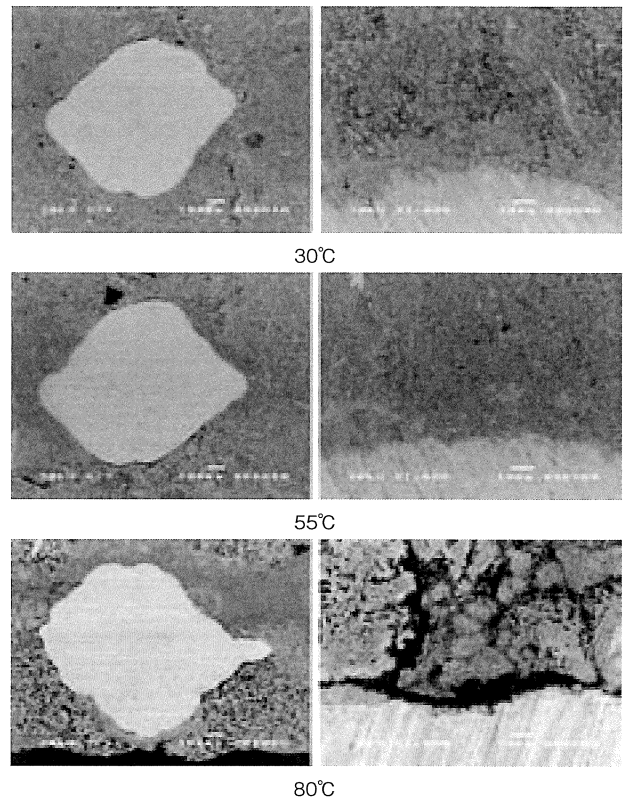
極板の目視観察では、正極は残存 PbSO₄ の白色部が薄く表面のみに見られる程度だった。負極は殆ど白色部が見られない状態だった。

表 1 に化成終了後の PAM 及び NAM の平均細孔径、BET 表面積の測定結果、PAM の目視での色彩観察結果、及び PbO_x の X 値の測定結果を示した。

表 1 化成終了後の活物質物性測定結果
Table.1 Results on structural characteristics of PAM and NAM formed at various temperatures

Formation Temperature (°C)		30	55	80
Average pore diameter (Micron) :	PAM	0.10	0.35	0.62
	NAM	1.75	1.53	1.39
BET surface area (m ² /g)	PAM	10.20	6.36	5.35
	NAM	0.88	0.64	0.60
Color of PAM		redbrown	brown	blackblown
Stoichiometry : x of PbO _x		1.92	1.95	1.99

化成温度が高いほど、表面積は正負極ともに減少傾向が認められた。平均細孔径は正極では増加、負極では低下傾向が見られた。



Low magnifications White line length=100 μm High magnifications White line length=10 μm

図 6 化成温度による格子-PAM 界面の BEI 像
Fig.6 BEI images of the interface between grid and PAM formed at various temperatures

表面積は温度が高いことによって、充電反応時における Pb²⁺ の溶解や拡散量が増大し、過剰な溶解析出反応による平滑化により、減少したと考えられる。

細孔径の変化は、正極では Pb²⁺ から PbO₂ への酸化析出、負極では Pb²⁺ から Pb への還元析出により、各々の形態が異なったために違いが見られたと推定される。

PAM 色彩にも違いが見られた。これは構造が異なることと、PbO₂ の化学量論比の違い、つまり PbO_x の X 値が異なるためと推定される。温度が高いほど、X 値は大きくなって 2 に近づくことにより、この測定でも高温化成による軟化促進が確認できた。

図 6 は正極断面の格子-PAM 界面を観察した反

射電子像である。55℃までは界面の剥離やPAM粗大化は見られないが、80℃では明らかなPAMの剥離と粗大化が見られた。この状態では電解液が格子-PAM界面へ容易に侵入し、早期容量低下や放置での電圧低下の原因になると考えられる。

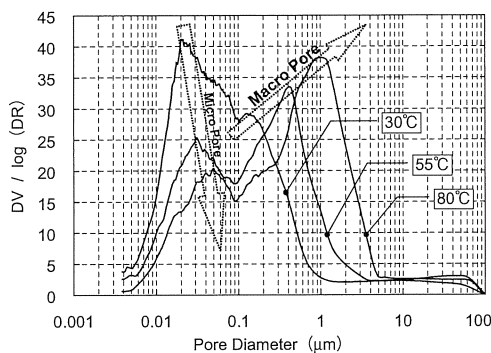


図7 化成温度による孔径分布変化
Fig.7 Pore diameter distributions of PAM formed at various temperatures

図7にPAMの孔径分布を示した。同じ未化成正極を使用しても化成温度によって構造が大きく変化した。化成温度が高いほど、ミクロポアが減少してマクロポアが増加する傾向を示した。また孔径は大きい方にシフトした。

以上の調査から、化成温度により活物質構造が変化することを確認した。

4.4 化成後の電池性能変化

放電試験結果を図8に示した。

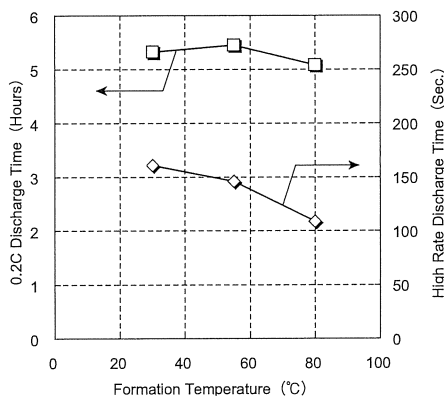


図8 化成前期温度による0.2C及び低温高率放電時間の変化
Fig.8 Effects of formation temperature on low-rate (0.2C at 25°C) and high-rate discharge time at -15°C

放電試験の結果、0.2C放電では傾向が見られなかったが、低温高率放電では明らかな差が見られ、前期温度が高いほど、放電時間が短くなった。この差は図6と図7に示したように、PAMとNAMの粗大化による反応面積低下及び構造変化により活物質中の電解液分布状態が変化したことにより生じると考えられる。

5. まとめ

化成温度による活物質への影響を調査した結果、以下の知見が得られた。

- 1) 化成初期から前半の温度により、活物質物性が決定される。
- 2) PAMは化成温度が高いほど、化成効率の低下、 α -PbO₂比率の増加、及び β -PbO₂結晶子サイズの増大が起こる。またマクロ構造は粗大化する。
- 3) NAMは化成温度が高いほど、マクロ構造が粗大化する。
- 4) これらの活物質の物性・構造変化は電池特性に影響する。

鉛電池の化成は未充電活物質から、主に溶解析出反応を経て、化学組成や構造が異なる正極及び負極活物質を作り込むプロセスである。このために反応条件が適切でない場合は充放電特性低下や短寿命の原因になる。

化成反応は化学反応、電気化学反応、及び通電電流に伴う拡散等、多くの因子から成っており、これら因子の適正化及び管理により、更なる鉛電池の均質化・高性能化が期待される。

(参考文献)

- 1) R.Kiessling, "Lead Acid Battery Formation Techniques," Digatron firing circuits, p20 (1992)
- 2) M.Weighall, B.Nelson, "A Guide To VRLA Battery Formation Techniques," Digatron firing circuits, p8 (2001)
- 3) R.Kiessling, "Lead Acid Battery Formation Techniques," Digatron firing circuits, p21 (1992)
- 4) R.Kiessling, "Lead Acid Battery Formation Techniques," Digatron firing circuits, p4 (1992)

据置用 VRLA 電池への触媒効果とその反応機構の検討

Effects of Catalyst on Stand-by Use VRLA Battery and Their Implications on Oxygen Recombination Reactions

加納 哲也^{*1}
Tetsuya Kanou

萬ヶ原 徹^{*2}
Tooru Mangahara

Abstract

While VRLA (Valve-Regulated Lead Acid) battery has oxygen recombination reaction as essential process, its efficiency is not 100% in fact and some hydrogen generation might be considered in nature. Catalysts containing small amounts of Pd were placed at the open space of VRLA battery and examined at varied float charge voltages and temperatures up to 2 years. Negative plates were so substantially polarized to the cathodic direction that float current was depressed along with reduced water loss and internal resistance, which was a reasonable evidence for the longer life span of floated stand-by VRLA battery. Polarization measurements made clear on related electrode reactions and gas diffusions, which is informative to understand and develop high-performance VRLA battery itself.

1. はじめに

据置用 VRLA 電池は、通信電源、UPS、また電力系統など各種電源のバックアップ電源として広く用いられており、その期待寿命は7～8年から近年では15年、又は、15年以上となっている。しかし、環境温度や使用状況に大きく依存するため、特に高温条件下での短寿命化が問題となっている。据置用 VRLA 電池の長寿命化の高信頼性化を図るには、その反応機構について理解を深める必要がある。

据置用 VRLA 電池は、酸素サイクルによって充電時に発生した酸素ガスを負極で還元する機能を有しているが、実際には水素ガスの発生や格子腐食等を伴い、密閉反応効率は100%とはならない。正負極それぞれの並行する複数反応によって電位が決まり、フロート電流となる。触媒栓は直接作用するので、酸素サイクルに電極電位を制御できると考えられる。

即ち、据置用 VRLA 電池では、ベント形電池とは異なり酸素サイクルを有するため、微量の触媒量でも大きな効果が期待できる^{1) 2)}。

2. 試験方法

2.1 VRLA 電池用触媒とその構造

試験に用いた触媒は、米国 Philadelphia Scientific 社製のカーボン担体とした Pd 触媒である。触媒粉末は、耐熱樹脂製容器に収められ、セラミック板で蓋をする構造となっている。図1にその構造と電池への設置状況を示す。実験には触媒量の異なる2種の触媒を用いた。

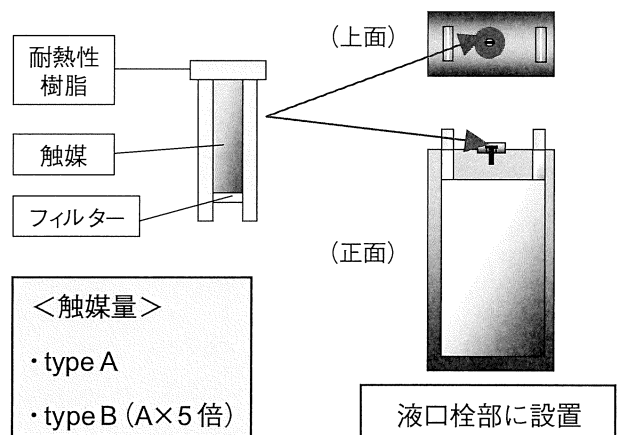


図1 VRLA 電池用触媒構造と電池への設置状況
Fig.1 Structure of VRLA catalyst and its location inside VRLA valve

一般的なベント形電池用の触媒は Al_2O_3+Pd の構造で Pd 含有率は 0.47w/o となっている (ICP 分析

*1 技術開発部

*2 マル M チーム

値)。一方、今回用いた VRLA 電池用触媒 (C+Pd) 中の Pd の含有率は 0.23w/o と、通常のベント形用に比べ約半分の Pd 含有率となっており、必要な触媒量自体は 1/10 以下となっている。図 2, 3 に EPMA 及び SEM による触媒観察結果を示す。

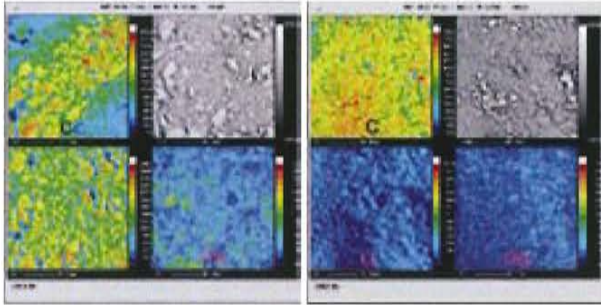


図 2 EPMA 測定によるベント形電池用触媒 (左) と VRLA 電池用触媒 (右) の元素マッピング
Fig.2 EPMA element-mappings of catalysts for flooded (left) and VRLA (right)

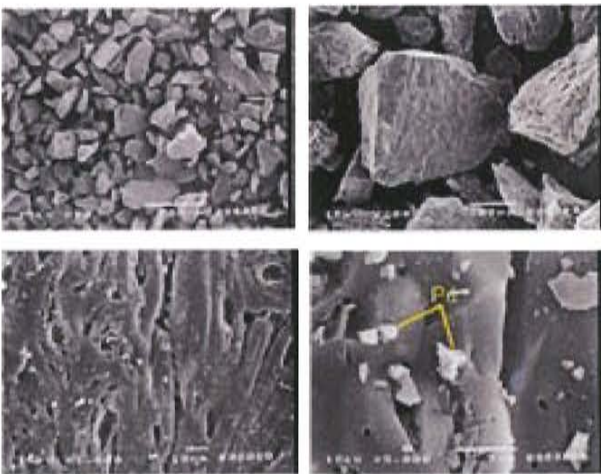


図 3 VRLA 電池用触媒の表面 SEM 写真 (左上×50, 右上×200, 左下×1000, 右下×5000)
Fig.3 SEM photos of VRLA-catalyst surface

2.2 フロート充電試験

フロート充電試験は、MSE 形据置用 VRLA 電池 (2V 200Ah) の内部に触媒を設置し、25、35、65℃ の気相環境下において 2.23V 及び 2.30V の定電圧充電により試験を行い、触媒なしの電池と比較を行った。試験期間は 1 ヶ月～2 年の範囲で行っている。表 1 に試験条件と試験期間を示す。

表 1 試験条件及び試験期間
Table.1 Test conditions and test periods

試験温度 (°C)	電圧 (V)	試験電池	触媒量	試験期間(日)
25	2.23	MSE-200	typeA	550
25	2.30	↑	↑	550
35	2.23	↑	↑	530
35	2.30	↑	↑	530
35	2.23	↑	typeB	37
35	2.30	↑	↑	82
65	2.23	↑	↑	64

試験時には、フロート電流、正負極電位 (Hg/Hg₂SO₄ 参照電極設置)、質量 (減水量確認)、内部抵抗 (AC 1kHz) の測定を定期的に行い、それらの推移を観察した。また、正負極単極について 25、35、65℃での電流-電位関係 (tafel-plot) を測定し、フロート電流と正負極電位の関係を解析して再結合反応における素反応過程を考察した。

2.3 過充電試験

室温条件下 (約 25℃) において、触媒設置電池を SOC100% から 0.1～0.15C にて 8h の過充電試験を行い、電池表面温度、触媒内部温度推移の測定を行った。

3. 試験結果

3.1 フロート充電試験結果

触媒栓の設置により全水準において、フロート電流の減少及び正負極電位のカソード方向への分極が確認された。この傾向は環境温度が高い、充電電圧が高い水準ほど顕著に効果が現れた。代表例として、図 4、5 に 35℃、2.30V の触媒 typeB のフロート電流及び正負極電位の推移を示す。図より判るように、フロート電流は試験後約 20 日で安定し、その後は安定した電流を維持する。触媒栓の設置によりフロート電流は、82 日経過時点で 588mA から 140mA まで減少し、正負極電位については、約 46mV カソード方向に分極している。表 2 に全水準における触媒栓の設置有無による安定した状態でのフロート電流及びフロート電流比を示す。

全水準において触媒栓の設置によりフロート電流が減少している。特に温度の高い水準、充電電圧の高い水準、触媒 typeB の水準においては、大きくフロート電流が減少し、最大で約 1/5 にまで減少した。

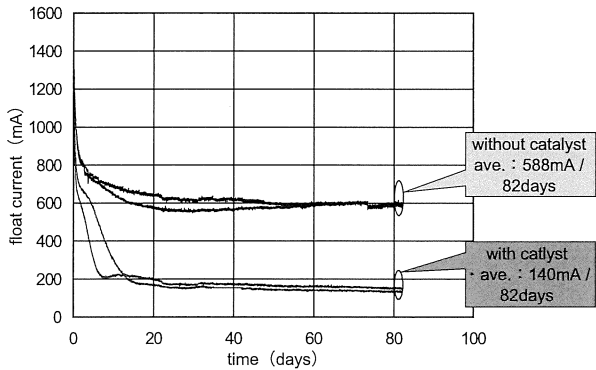


図4 触媒栓有無による35℃、2.30Vでのフロート電流推移
Fig.4 Effect of catalyst on float current : 2.30V,35℃ ,catalyst B (n=2)

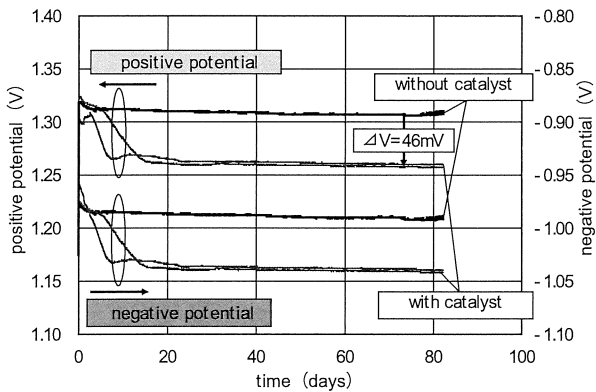


図5 触媒栓有無による35℃、2.30Vでの正負極電位推移
Fig.5 Effect of catalyst on positive and negative potentials : 2.30V,35℃ ,catalyst B (n=2)

表2 フロート電流及びフロート電流比の結果
Table.2 Comparative results on float current with and without catalyst

試験温度 (°C)	電圧 (V)	フロート電流 (触媒無) (mA)	フロート電流 (触媒有) (mA)	フロート電流比 (%)
25	2.23	72	65 *	90.9
25	2.30	319	195 *	61.1
35	2.23	127	106 *	83.5
35	2.30	873	469 *	53.7
35	2.23	132	56 **	42.4
35	2.30	588	140 **	23.8
65	2.23	1069	220 **	20.6

* : typeA

** : typeB

$$\left[\text{フロート電流比}(\%) = \frac{\text{フロート電流(触媒あり)}}{\text{フロート電流(触媒なし)}} \times 100 \right]$$

図6に触媒栓設置有無による減液率の推移を示す。また、図7に1kHzACインピーダンスの推移を示す。図6、7より触媒栓設置により減液の抑制

及び内部抵抗の上昇を抑制することができることが判る。環境温度、充電電圧が高いほど、つまりガス発生がしやすい条件ほど効果が認められた。

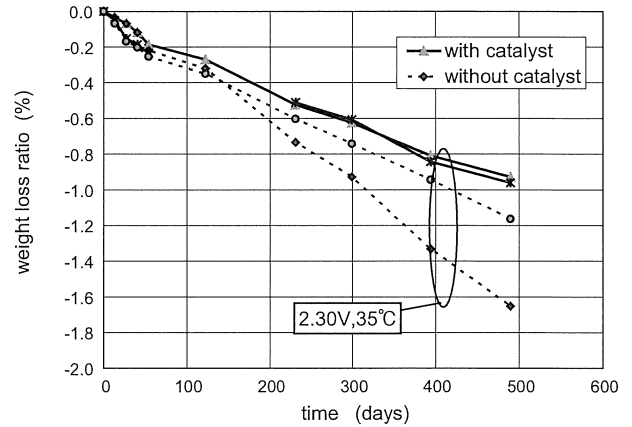


図6 触媒栓設置有無による減液率の推移
Fig.6 Effect of catalyst on water loss ratio : 2.23V and 2.30V,25℃ and 35℃ ,catalyst A

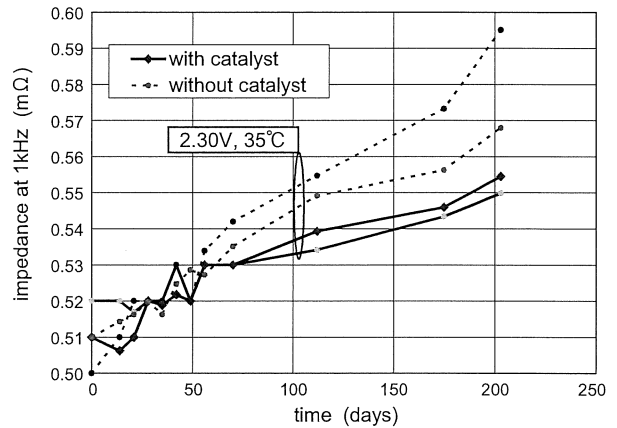


図7 触媒栓設置有無による1kHz ACインピーダンスの推移
Fig.7 Effect of catalyst on AC impedance at 1kHz : 2.23V and 2.30V,25℃ and 35℃ ,catalyst A

3.2 過充電試験結果

過充電試験として、過充電時における触媒温度の上昇を観察する試験を行った。図8にその結果を示す。どの水準についても過充電直後に触媒温度は急上昇するが、約75℃にてほぼ触媒温度が安定し、それ以上温度が上昇しないことが判った。これは、ベント形用の触媒に比べ、Pd含有率が少なく、かつ、触媒量自体も少ないため、触媒能力以上の過剰酸素が触媒上に存在しても、反応が起これないと考え

られる。また、通電終了後に3~4℃触媒温度が上昇しているが、これは、対流していたガスによる冷却が止まったため、一時的に温度が上昇したものと考えられる。

以上より、過剰酸水素環境下でも触媒温度の上昇は低い温度で飽和することが判った。

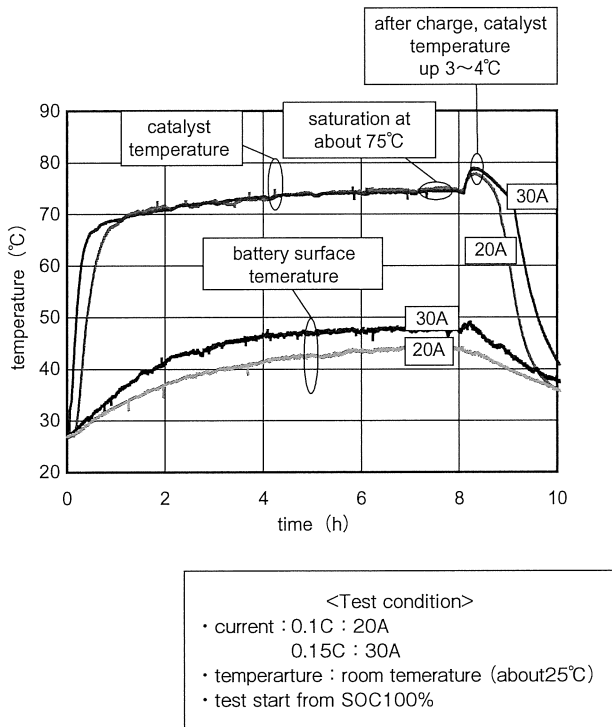


図8 過充電時における電池温度と触媒温度の推移
Fig.8 Temperature changes battery and catalyst during overcharging

4. 考察

図9に35℃で2.23V、2.30Vにおける触媒設置有無による正極電位分極量とフロート充電電流の対数の関係である tafel-plot を示す。

なお、プロットしている水準は2.23V、2.30V、触媒は type A、B の4水準である。図より触媒の設置により、正極分極量及びフロート電流が同一線上で減少している。

このように正極に関しては触媒の有無に依らず同一の tafel-plot 上で推移しているのが判る。

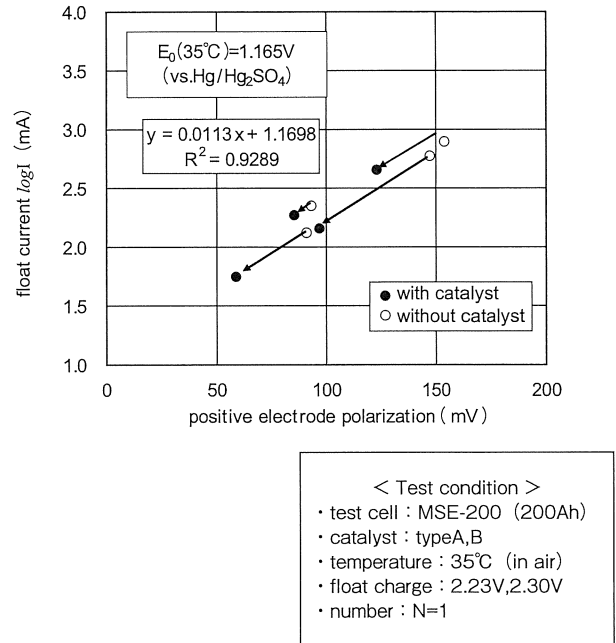
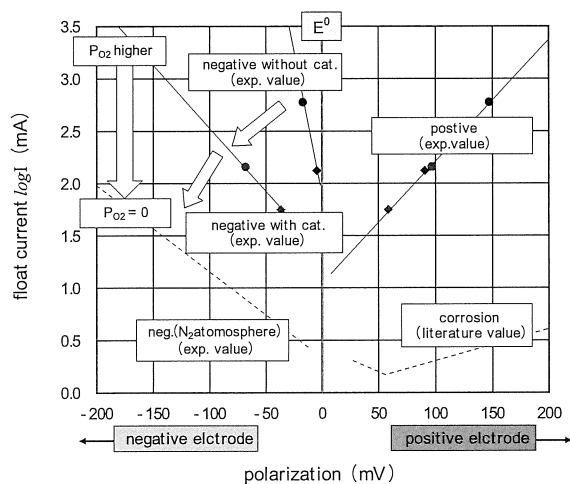


図9 35℃における触媒有無のフロート電流と正極分極量の関係
Fig.9 Correlation of float current and positive polarizations with and without catalyst at 35℃

図10に35℃での触媒設置有無での正負極の各成分の tafel-plot を示す。

負極の tafel-plot に着目すると、tafel-plot は3水準に分かれており、①触媒を設置していない水準(酸素分圧大)、②触媒を設置した水準(酸素分圧小)、③窒素脱気中で酸素を除去した状態で測定した負極単極試験による水準(酸素分圧0)となっている。この理由は、正極と異なり負極では正極で発生した酸素を還元する反応(酸素サイクル)が起こるため、負極表面に存在する酸素量によって、負極分極量に対して流れるフロート電流が変動する。このため、tafel-plot も3水準に分かれたと考えられる。

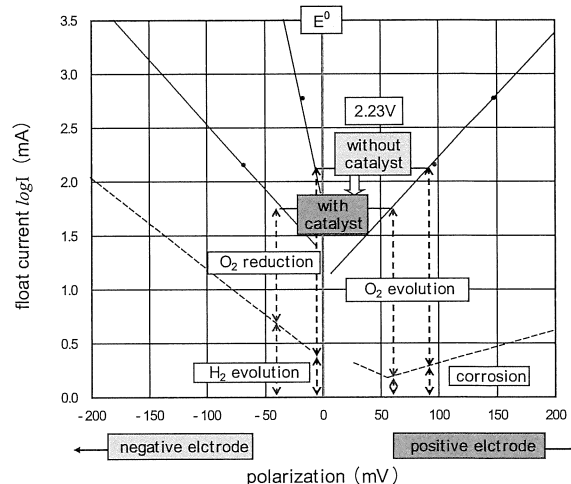
このことより触媒栓の設置により、電池内での酸素量(酸素分圧)が減少することが明らかとなった。



< Test condition >
 • test cell: MSE-200 (200Ah)
 • catalyst : typeB
 • temperature : 35°C (in air)
 • float charge : 2.23V, 2.30V

E_p^0 (35°C) = +1.1650V
 E_n^0 (35°C) = -0.9765V
 E^0 (35°C) = 2.142V (vs. Hg/Hg₂SO₄)

図 10 35°Cにおける正極、負極各成分の tafel-plot
 Fig.10 Tafel-plot about positive and negative electrodes at 35°C



< Test condition >
 • test cell: MSE-200 (200Ah)
 • catalyst : typeB
 • temperature : 35°C (in air)
 • float charge : 2.23V
 • number : N=1

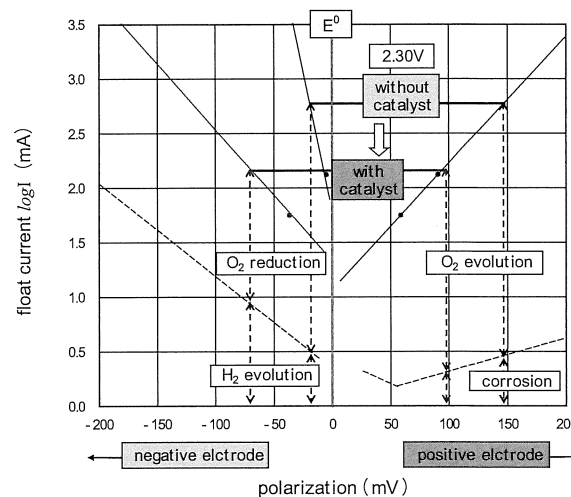
E_p^0 (35°C) = +1.1650V
 E_n^0 (35°C) = -0.9765V
 E^0 (35°C) = 2.142V (vs. Hg/Hg₂SO₄)

図 11 35°C、2.23V での触媒有無による Tafel-plot (触媒量 : type B)
 Fig.11 Tafel-plot at 2.23V and 35°C with and without catalyst B

ここで、フロート電流は以下の構成で示される⁶⁾。

$$I(\text{float}) = \underbrace{I(\text{O}_2\text{evo}) + I(\text{corr})}_{\text{正極}} = \underbrace{I(\text{O}_2\text{red}) + I(\text{H}_2\text{evo})}_{\text{負極}}$$

この関係を基に tafel-plot 上での 35°C、触媒 typeB、2.23V の試験結果を図 11 に、2.30V の試験結果を図 12 示す。



< Test condition >
 • test cell: MSE-200 (200Ah)
 • catalyst : typeB
 • temperature : 35°C (in air)
 • float charge : 2.30V
 • number : N=1

E_p^0 (35°C) = +1.1650V
 E_n^0 (35°C) = -0.9765V
 E^0 (35°C) = 2.142V (vs. Hg/Hg₂SO₄)

図 12 35°C、2.30V での触媒有無による Tafel-plot (触媒量 : typeB)
 Fig.12 Tafel-plot at 2.30V and 35°C with and without catalyst B

図より触媒栓の設置により正極においては、酸素ガス発生電流の減少、腐食電流の減少、負極においては、酸素還元電流の減少、水素発生電流の増加が起こっていることが判る。

これらのことより、触媒栓の設置により、正極格子腐食量の低減、減水の抑制、負極ストラップ腐食の抑制などの効果があると考えられる。なお、負極において水素発生量は増加しているが、大部分は触媒により酸素と結合して水に戻されていると考えられる。

以上において明らかになったもう一つの知見は、極板上で発生したガスの拡散移動が極板近傍に限定されず、広範囲に渡ることである。特に正極で発生した酸素ガスの相当量が電極群外のオープンスペースに拡散して触媒反応に関与していることが判った。図 13 に VRLA 電池への触媒栓の設置による電池寿命延長のメカニズムをまとめた。

応などの素反応過程を定量的に把握することができた。今後、VRLA 電池の改善開発の知識ベースとして活用していく。

(参考文献)

- 1) Harold A. Janasse, Daniel Jones, BATTCON 2003, p13 (Apr. 28 ~ 30, 2003)
- 2) D. Berndt, W. E. M. Jones, INTELEC 19-2, 19-4 (1998)
- 3) William E. M. Jones, Dr. D. O. Feder, "Float Behavior of VRLA cells," Proc. INTELEC (1995), p154
- 4) H. A. Kiehne, D. O. Feder, INTELEC, p27 (1987)
- 5) D. Berndt, E. Meissner, INTELEC, p148 (1994)
- 6) D. Berndt, "Maintenance Free Batteries," John Wiley and Sons, New York

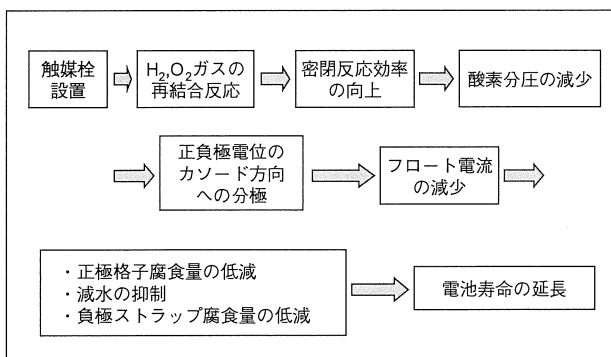


図 13 VRLA 電池への触媒栓の設置による電池寿命延長のメカニズム

Fig.13 Mechanism on float life extension of stand-by use VRLA battery by catalyst

5. まとめ

微量触媒を VRLA 電池に設置すると、負極 tafel-plot の傾きが減少し、正負極両電位がカソード方向へ分極し、フロート電流の大幅な低下が起こることが認められた。特に高温環境下になるほどに、これらの触媒効果は顕著となった。

現在、最長 2 年近くの試験設置において、安定した触媒効果が続いている。

本試験を通じて、VRLA 電池の酸素サイクル反

長寿命サイクルユース用制御弁式鉛蓄電池の 分散電源システムへの適用

Applications of Cycle-Use VRLA Batteries for Distributed Power Supply

籾本 俊昭^{*1} 加納 哲也^{*1} 竹島 修平^{*1}
 Toshiaki Yabumoto Tetsuya Kanou Shuuhei Takeshima
 白川 亮偕^{*1} 熊谷 枝折^{*2}
 Ryoutomo Shirakawa Shiori Kumagai

Abstract

There are many non electrified areas in the world. To electrify these areas, RAPS (Remote Area Power Supply) system with renewable energy sources and energy storage devices such as VRLA are so hopeful that many plans are progressing.

In "RAPS" plant constructed in Viet Num in 2000, our long life cycle use VRLA batteries were applied and operated for over 2 years. without any clues of deterioration.

1. はじめに

アジア、中南米、アフリカ等の発展途上国においては電力網（送電網）の未整備から無電化地域が多数点在している。この地域に住む人口は図1に示すように2000年統計で全世界人口約60億人のうち約16億人強であり、全世界人口の約27%に当たる¹⁾。更にこの地域での人口増加率が高いため、この比率は増加する傾向にある。

この対策として、限定した地域単位あるいは集落単位で小規模な独立した電力網（RAPS: Remote Area Power Supply）を構築し、無電化地域を電化して地域住民の生活レベル向上を目指す活動が進められている。従来これらシステムでの発電手段としてディーゼルエンジン発電機等の内燃機関が適用されていたが、購入・輸送費用の問題、燃料入手の困難性などから普及促進の障害となっていた。

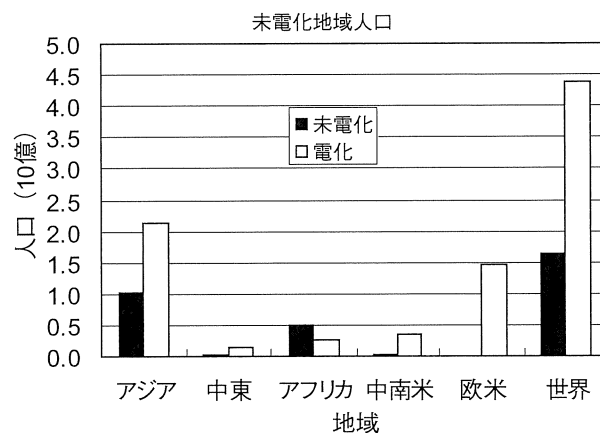


図1 未電化地域人口 (2000年)
Fig.1 Non electrified population

このような背景から、地球環境問題にも対応できかつ燃料を必要とする内燃機関に替わる再生エネルギーの活用が提案されてきている。

再生（自然）可能エネルギーの主な構成は、太陽光発電、風力発電、小規模水力発電等を単独ないしは複合したシステムである。

これらの発電方式は自然エネルギーを利用することから環境に優しく無限である特徴を有するが、一方では「お天気次第」であり、必要な時に必要な発電量の確保が困難であると同時に、需要と発電に時

*1 技術開発部

*2 東北支店

間のズレなどがあり、安定供給の面から大きな課題がある。これらの課題を解決し安定供給できるシステムとするためには電力貯蔵手段が不可欠である。

電力貯蔵手段としては各種のものが提案されているが、蓄電池を利用するシステムが最も現実性が高く技術的にも確立されている。

電力貯蔵としての蓄電池はどの電池でも適用可能であるが、150年の実績を持つ鉛蓄電池がコスト面、入手の容易さ、適用例の多さの面で優れている。更に駆動系が無く待機電力を必要とせず、自己放電も極めて少ない利点から無電化地域の電化システムへの適用は最も適している。

鉛蓄電池ではベント形あるいは制御弁式（シール形）のいずれも適用可能であるが、補水を必要とせず保守が不要であることから制御弁式鉛蓄電池（VRLA）を採用することが進んでいる。

しかし、充放電を繰り返すサイクルユース用途では従来の制御弁式鉛蓄電池は相対的に短寿命であったが、超寿命化の開発によって、障害は解消されている⁴⁾。

南米ペルー アマゾン川流域で進行中の大規模な導入計画「IRP: ILZRO RAPS PERU」では、現在ディーゼル発電により1日当たり5時間の電力供給を行っている地域に、太陽光発電設備と鉛蓄電池による大規模な蓄電設備を追加することにより、24時間給電可能なシステムとする計画である。

本計画は90kWの太陽光発電と1日当たり900kWh放電可能な鉛蓄電池の組み合わせにより、2つの村落に合計900kWh/日の電力が安定供給できるものであり、更に、夜間の電力の供給に利用されていた既設のディーゼル発電機（300kW）は、夜間の電力供給に加え、蓄電池の充電に使用されている。このシステムの運用により地域住民の生活レベルの向上や経済活性化につながるとともに、従来の運用方法と比較して排出される二酸化炭素が削減できるという試算もあり、地球環境にも優しいシステムである。なお、本計画は現在一部試運転を開始した段階にある^{2) 3)}。

以上の再生可能エネルギー利用の分散電源は、生活用電力としてばかりでなく、通信用電源などとし

てむしろ電化地域に分散される先進国で、山岳や島礁地域で有力視されている。

2. システム適用例

弊社での開発成果を踏まえて製作した長寿命サイクルユース用制御弁式鉛蓄電池⁴⁾を適用し、規模や構成の異なる幾つかのシステムを構成し、運用評価を継続している。

その一つであるハイブリッドシステムについては本誌No.58に概要を紹介した⁵⁾。

本報ではそれ以外の①150W太陽光発電システム、②ベトナムでの部落電化システムの2例について、これまでの途中経過や運転実績について報告する。

2.1 小規模独立電源システム

(1) システム構成

モンゴル地域のように遊牧生活をする人たちを対象とした可搬式の小規模太陽光発電システムとして、表1に示す小規模独立電源システムを構築し運用評価を実施している。このシステムは戸別単位での電力供給を目指す小規模なものである。

表1 基本仕様
Table.1 Specification

項目	仕様
太陽光発電	単結晶シリコン 12V 75W 2並列
蓄電池	サイクルユース用VRLA電池 12V 50Ah 2並列
制御	充放電コントローラ (DC12V 12A)
システム	DC12V系 模擬負荷 55W 電灯
計測項目	データロガー PV出力電流 電池電圧、電流、温度

(2) 運転状況

55Wのハロゲン電灯を模擬負荷とし、点灯時間を調整することにより発電量と負荷量を整合させるような条件で運用試験を継続している。太陽光発電量の少ない冬季でも6時間の点灯の実績がある。

平均発電量は約310Wh/日であり、照明、ラジオ、テレビ等の電源をまかなうことは充分可能である。また、戸別での電力供給を目的とする可搬式小型独立電源としての有効性を検証した。

2.2 ベトナムでの部落電化

(1) 計画概要

ベトナム電力公社殿と東北電力株式会社殿との間で平成12年度に開始された共同研究「ベトナムにおける地方電化の促進などを目的として、太陽光と風力発電および蓄電池を組み合わせた分散型電源による電力供給方式についての実証試験」の中で採用された蓄電池は、弊社製長寿命サイクルユース用VRLA電池である。

現地で2年間の実証運転試験を行い、システムが所期の性能を安定して満足できることが確認された。現在は共同研究も完了し、設備はベトナム電力公社殿へ引渡され実用運転中である⁶⁾。

2年間の実証運転試験におい弊社も蓄電池に関するデータ収集・解析に参加し、蓄電池が2年間にわたり正常に動作していることを確認した。

あわせて、今後のシステム設計のための有用な知見を得た。

このシステムの基本仕様を表2に、またシステム構成模式図を図2に示す。

現地での設置状況を図3に示す。

表2 基本仕様
Table.2 Plant Specification

仕様	
風力発電機	定格出力：1.8kW 羽根：3枚羽根(直径3.6m)
太陽光発電	最大出力：6.72kW 種類：多結晶シリコン
蓄電池	種類：VRLA電池 容量・電圧：1200Ah (1000Ah + 200Ah 並列) DC100V (50セル直列)
システム	パワーコンディショナ (10kVA) DC120V インバータ (7.5kVA) DC100V/AC220V (50Hz) 供給電力：5kW AC220V 50Hz 単相
計測	気象観測：風向・風速、日射量、外気温度 電力計測：風力発電出力、太陽光発電出力、負荷出力 電池計測：充放電電流、電池電圧、電池温度

設置場所は中部ベトナム山間部のコントゥム省コングの2村(39戸)であり、太陽光発電と風力発電により発電された電力を蓄電池に貯蔵し、研究期間の中で朝夕1時間・夜間3時間の合計4時間、最大5kWの電力(20kWh)を供給するシステムとしてスタートしたが、発電量や蓄電池の性能から現在の運用としては、夜間6時から11時までの5時間運用としている。用途は主に照明、ラジオ、テレビ等の電源である。

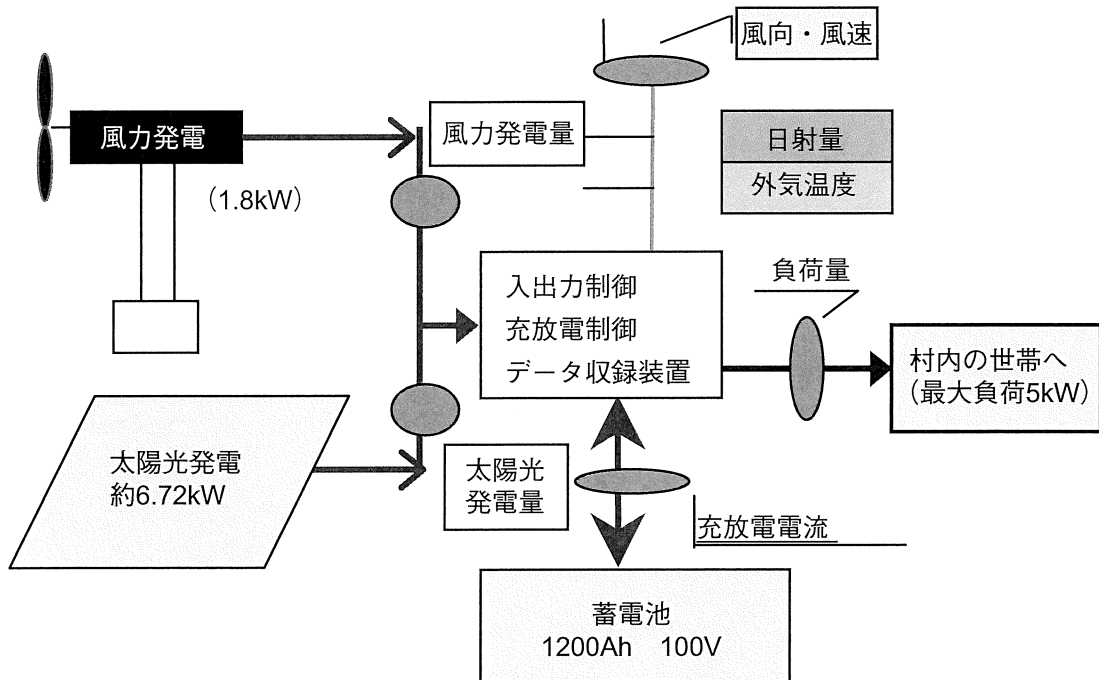
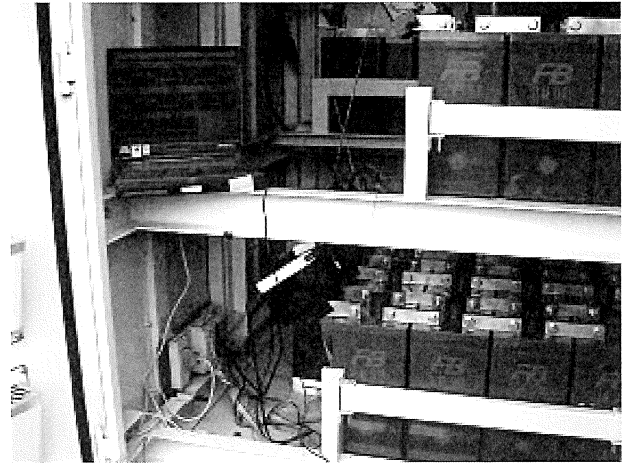


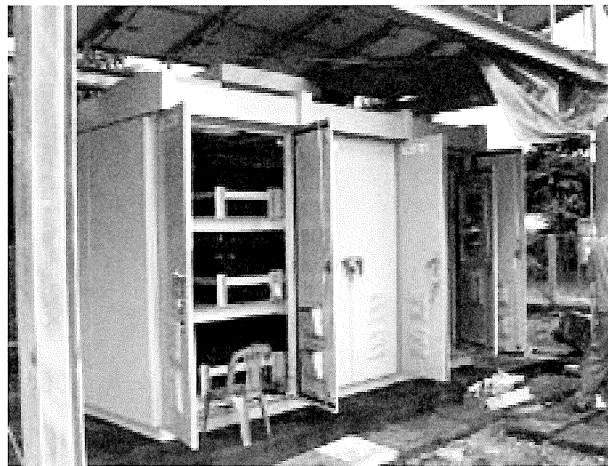
図2 システム構成
Fig.2 System Configuration



システム外観 (System View)



蓄電池 (Battery Module)



点検状況 (Battery Checking)

図3 現地設置状況
Fig.3 Outside View Of the Plant

(2) システム設計

現地の気象条件を調査し、平均日照時間と不日照日数より必要な太陽光発電パネル容量、蓄電池容量を算出し、蓄電池容量としては1200Ah、電圧としては直流100Vが必要であることから、1000Ahセルと200Ahセルを並列接続したものを50組直列接続した電池構成である。1000Ahセルは500Ahセルを2個並列接続したものを一つの電槽に収納した構成であることから並列接続での各セル間の容量比率は2.5倍であり、3倍以内となるため電流分配に問題のない範囲としている。特に、長期間の運用を図ることから電流分配を更に完全とするためセル間接続用ブスバーの抵抗値を容量比相当の電流分配となるよう設計した。

(3) 運転状況

代表的な一日の運転状況を図4、5に示す。図4は晴天時、図5は曇天時の状況である。晴天時は正午頃までの日照で前日の放電分を充電することができるが、曇天時は太陽光発電量が少ないため、日中充電が継続しても前日の放電分を充電できない。このような天候が続けば充電不足状態 (PSOC: Partial State Of Charge) となり、特に蓄電池の寿命に悪影響を与えることとなるが、図6に示すように月間での充放電量収支はほぼ均衡しており、前記の問題は認められなかった。逆に過充電も抑制されている。現地日照時間が最小の条件をもとに太陽光発電パネル容量を設計したことから雨季においても著しい充電不足にはならないことも確認できた。

図5において深夜に発電が確認されているがこれは風力発電によるものである。風況の影響もあり、風力発電の寄与が小さいことも確認できた。

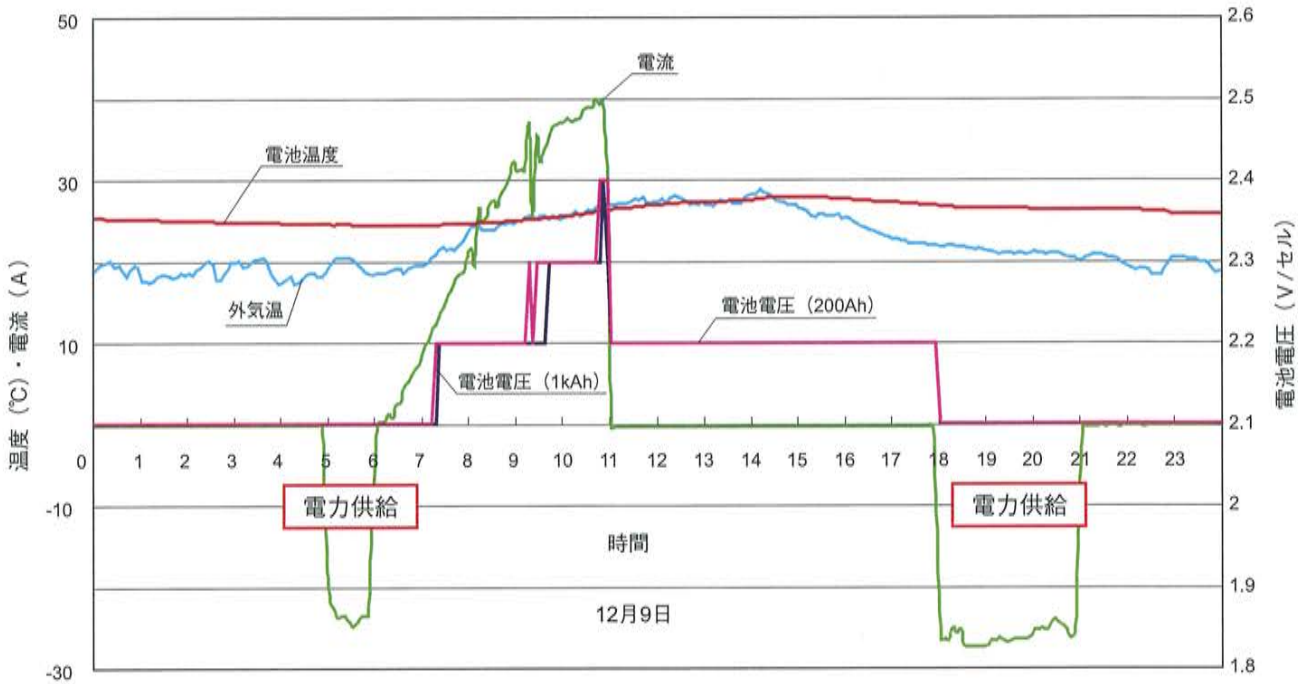


図4 運転状況 (晴天時)
Fig.4 Operation Profile (fair)

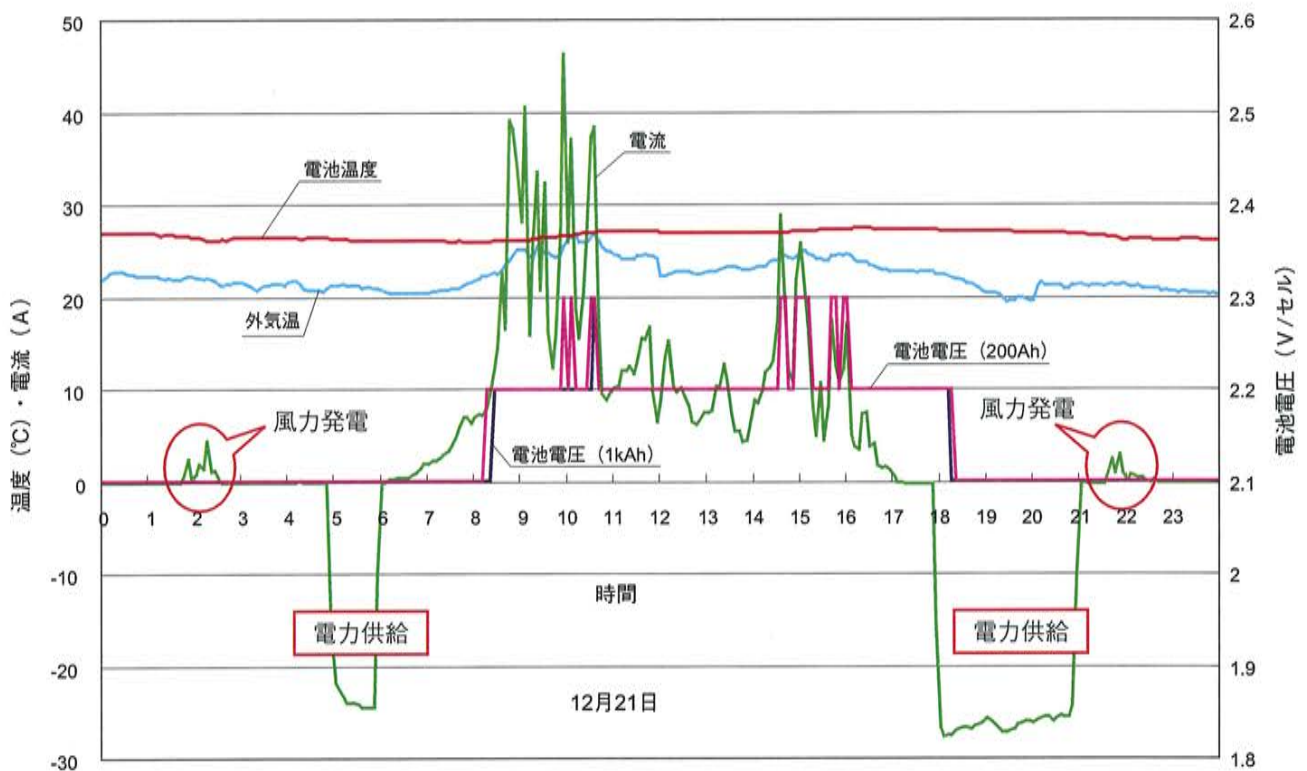


図5 運転状況 (曇天)
Fig.5 Operation Profile (cloudy)

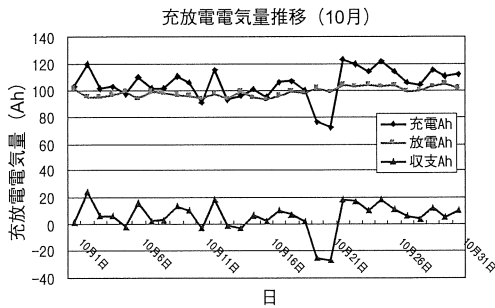


図6 月間電力バランス
Fig.6 Electricity Balance (Monthly)

(4) 電池性能確認

2年間の実証運転後、現地で個別電池データの取得、外観検査等を実施した。

外観等に特に異常は認められず、また充放電時の並列セル間の電流バランスも初期値と同レベルに維持できていることも確認できた。

各セルの開路電圧の測定結果を図7に、内部抵抗測定結果を表3に示す。

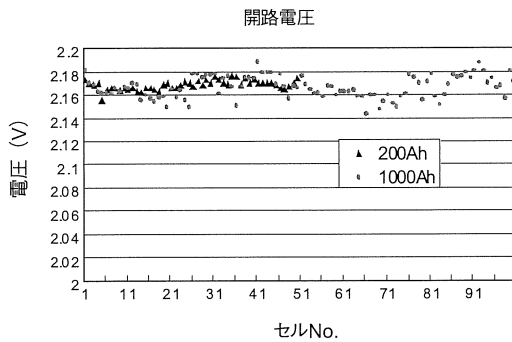


図7 セル開路電圧 (2年経過後)
Fig.7 Cell Voltage (after 2 years operation)

表3 内部抵抗*
Table.3 Cell Inner Resistance

電池容量	平均値 (mΩ)	最小 (mΩ)	最大 (mΩ)
1000Ah	0.378	0.340	0.406
200Ah	0.609	0.585	0.631

* : HIOKI ハイテスターで測定
** : 1000Ah 電池は 500Ah 電池の並列接続構成であるため 500Ah 電池の値で表示 (100 セルデータ)

図表より明らかなように、各セル電圧・内部抵抗ともばらつきは少なく、組電池として安定した特性を維持していることが確認できた。

なお、内部抵抗については出荷時データより若干低下傾向にあった。これはサイクルユース運用による活性化の影響と考えられる。

3. まとめ

各種規模での独立型自然エネルギー利用発電システムを構築し、安定的な運転を継続しており、実運用評価を実施している。

特にベトナムでのハイブリッドシステムの実運用において2年間以上にわたり所期の性能が維持されていることは、適用した蓄電池が安定した性能を発揮していることが大きいことを確認できた。

今後とも自然エネルギーを利用した発電システムの重要な構成要素となるサイクルユース用 VRLA 電池のサイクル性能改善に取り組み、環境に優しい自然エネルギー利用拡大に向けて努力を継続していく。

謝辞

ベトナム電化システムでの蓄電池設計及び運用評価にあたり、ご指導いただきました東北電力株式会社海外事業プロジェクトチーム及び研究開発センターの皆様へ心より感謝申し上げます。

なお、本件につきましては平成13年度地球温暖化防止活動 大臣表彰〔国際貢献部門〕を東北電力株式会社殿が受賞されております。

(参考文献)

- 1) IEA World Energy Outlook 2003
- 2) <http://www.ilzrorapsperu.org/index.htm>
- 3) J.F.Cole, Journal of Power Source, **116**, 243 (2003)
- 4) 野口 博正、菊池 大介、高田 利通、松本 正幸、萬ヶ原 徹、飯塚 博幸、根兵 靖之、FB テクニカルニュース、No.57、13 (2001)
- 5) 藪本 俊昭、FB テクニカルニュース、No.58、57 (2002)
- 6) 東北電力(株) 広報部、電力情報、No.68 (平成13年12月5日)

新開発の鉄道車両用 MT 形バッテリー

Development of New MT-Battery Series for Train Application

江黒 高志^{*1}
Takashi Eguro

鈴木 孝光^{*2}
Takamitsu Suzuki

白井 隆^{*1}
Takashi Sirai

阿部 勲^{*1}
Isao Abe

Abstract

MT-battery series of vented alkaline battery for train application were developed, applying a pasted Cd plate for negative side to realize both maintenance-freeness and high -dischargability performance. There occurred so very little water consumption through the float-charging that the interval of water replenishment was expected to exceed the practical life span in effect.

The high-rate dischargability at low temperature and mechanical durability in applying a pasted Cd plate were enhanced up to the level same to the conventional sintered by introducing hydrophobic and electrolyte-adsorptive PP unwoven cloth separator and reinforcing the cut edge of plate by enameling. The reliability test covering train application was conducted. Also, New MT series with redesigned dimensions were developed in order to enhance the volume energy density, in particular, in smaller-capacity members.

1. はじめに

鉄道車両用ベント形アルカリ（ニッケルカドミウム）蓄電池の保守工数低減のためこれまでに多くの開発を行なってきた^{1), 2)}。

1998年にコストパフォーマンスに優れた専用モノブロック電槽を用いたローメンテナンスタイプ鉄道車両用蓄電池であるMT形蓄電池を商品化し、更にその後の市場ニーズ（大容量化、補水間隔の延長）に対応するため、極板添加物の検討、極板仕様の最適化などにより、2000年にMT形の4年間無補水化、2001年にMT形の8年間無補水化、更には2002年にモノセルタイプのAHMS形の4年間無補水化を達成し、車両用蓄電池全品種の補水間隔の大幅延長を実現した。これらの商品は現在多くのユーザーに使用されている。

今回、この鉄道車両用蓄電池に関し、より一層の顧客満足の獲得を図るため、新たな展開として、

- 1) 「完全無補水」に近い超低保守蓄電池
 - 2) 新サイズのMT形蓄電池
- を開発したので、その結果を報告する。

2. 超低保守蓄電池の開発

鉄道車両用蓄電池の究極の低保守化は密閉化であるが、これは専用の充電制御装置が必要となり大幅なコストアップとなる。そこで、鉄道車両用蓄電池の実用寿命がこれまでの実績から概ね12～15年間であることを考慮して、「15年以上の補水間隔」を得ることで実質的な無補水化を図った。

既報²⁾で述べたようにベント形アルカリ蓄電池の減液量抑制は、正・負極における水電解反応の酸素・水素過電圧の増大がポイントである。今回、「15年以上の補水間隔」を達成するため、従来から使用している焼結式カドミウム負極に代わり、水素過電圧の大きいペースト式カドミウム負極の適用を検討した。

以下、鉄道車両用蓄電池へのペースト式カドミウム負極の適用に関する開発内容を述べる。

2.1 ペースト式負極の製法と構造

図1に焼結式とペースト式カドミウム極の製法フローの概要を示す。焼結式カドミウム負極は、金属ニッケル粉末を焼結したニッケル焼結体に化学含浸法によってカドミウム活物質を充填したものである。一方、ペースト式カドミウム負極は、結着剤によってペースト化したカドミウム活物質を多孔板に

*1 LE チーム

*2 産業機器事業部 アルカリ電池部

塗布し、乾燥・プレスしたものである。

図2に両者の構造の違いをEDS断面元素分布観察により示す。焼結式カドミウム負極は細密なニッケル焼結体にカドミウム活物質が包み込まれる構造をしており、導電性と機械耐久性に優れている反面、極板の活物質密度がやや低い。

一方、ペースト式カドミウム負極は添加物としてNi化合物や金属Cdが含まれているものの極板のほとんどがカドミウム活物質で占められており、極板中の活物質密度が高い反面、導電性と機械耐久性がやや劣る。

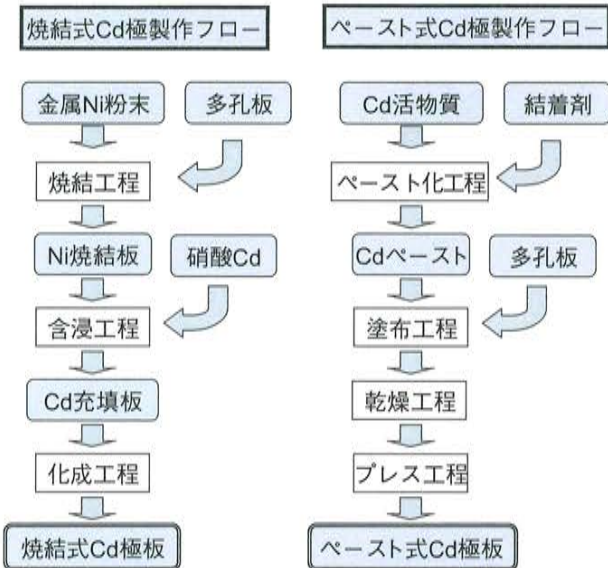
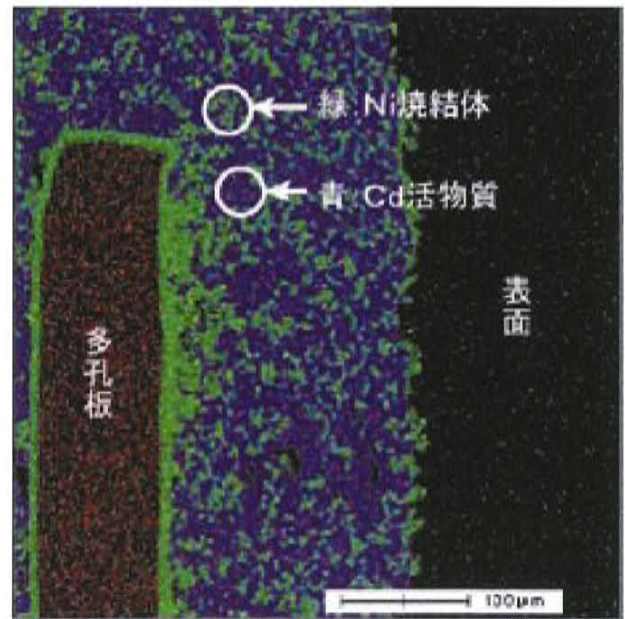
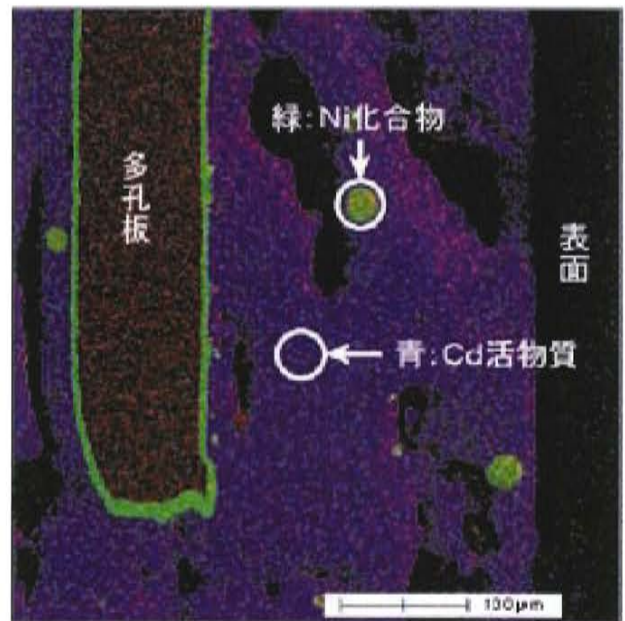


図1 焼結式とペースト式カドミウム極の製法
Fig.1 Process flow of sintered and pasted-type cadmium plates.



焼結式極板の断面



ペースト式極板の断面

図2 焼結式とペースト式カドミウム極の構造 (EDS 像)
上：焼結式負極板の断面
下：ペースト式負極板の断面

Fig.2 Sectional views of sintered and pasted-type cadmium plates(EDS image).
Top : sintered-type.
(Green : a nickel sintered plaque.
Blue: Cadmium hydroxide active material)
Bottom: pasted type.
(Green : a nickel compound.
Blue: Cadmium hydroxide active material)

2.2 補水間隔の延長 (15年間無補水化)

図3にペースト式負極と焼結式負極の定電流充電時の単極電位挙動を、図4に過充電時(水素発生時)の充電V-I特性を示す。

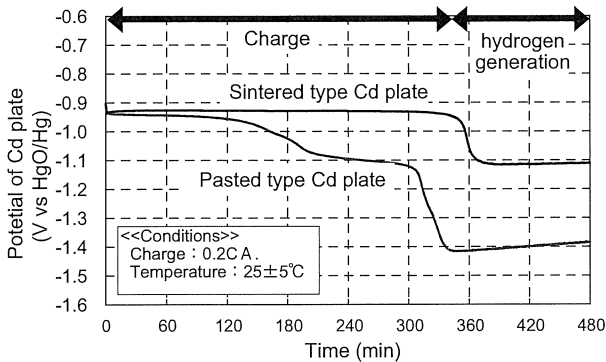


図3 焼結式とペースト式カドミウム極の単極電位挙動
Fig.3 Cathodic potential of sintered and pasted-type cadmium plates.

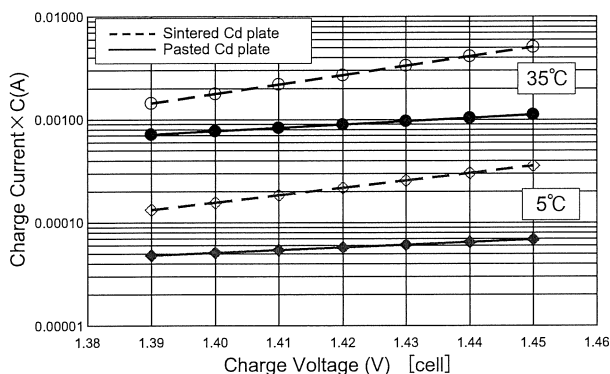


図4 焼結式とペースト式カドミウム極を用いた電池の充電V-I特性
Fig.4 Charge voltage-current characteristics of the cells with sintered and pasted-type cadmium plates.

図2で示したようにペースト式負極は焼結式負極に比べて水素過電圧の小さいNiが少なく、水素過電圧の大きいCdが極板表面を覆っているため、充電から水素発生へ移行した際の電位シフトが大きい。その結果、定電圧充電した場合、ペースト式負極を用いた電池は充電電流が小さく、なお且つ、電圧の変化に対する電流の変化が小さい。このことは幅広い浮動(定電圧)充電電圧において電解液消費量を抑制する可能性があることを示唆している。

図5にペースト式負極を用いた新MT形蓄電池

と焼結式負極を用いた従来型MT形蓄電池の、35℃連続定電圧充電試験における減液特性を示す。

1.43V/セルの定電圧で連続充電した場合、新型MT形蓄電池の減液量は従来型MT形の1/4~1/5と大幅に少なく、また1.46V/セルの場合でも減液量は1.43V/セルの場合とほとんど変わらず、充電V-I特性の改善による減液量の抑制効果が明瞭である。

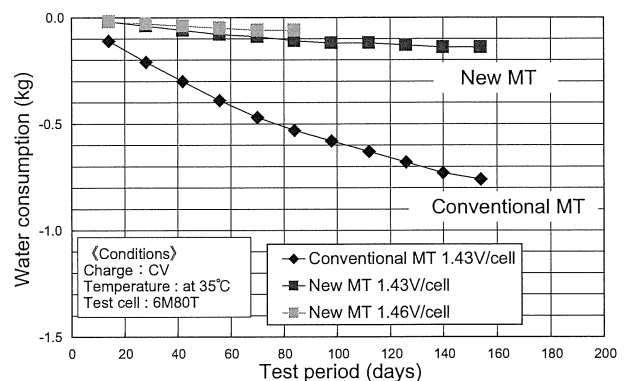


図5 定電圧充電時の減液量変化 (35℃-1.43V/cell, 1.46V/cell)
Fig.5 Changes of water consumption during constant voltage charging (35℃-1.43V/cell, 1.46V/cell)

図6に35℃連続定電圧充電を続けた場合の補水間隔のシミュレーション結果を、また図7に、既報²⁾で報告した月別平均最高気温データによる方法で求めた東京で運用した場合の補水間隔のシミュレーション結果を示す。図からペースト式負極を用いるこ

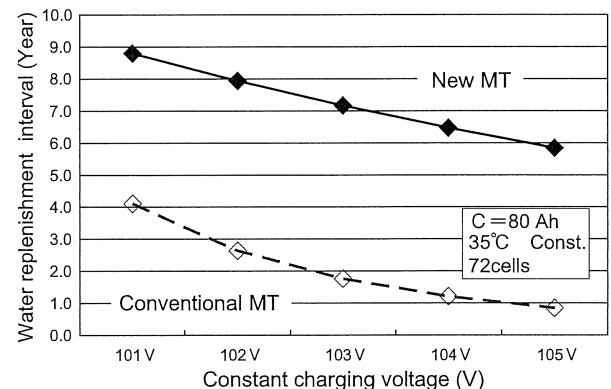


図6 種々の充電電圧において予想される補水間隔 (35℃定温環境)
Fig.6 The expectation maintenance interval about the various charging voltage (about the fixed temperature environment at 35℃).

とにより大幅な補水間隔の延長が可能となり、開発目標である「15年以上の補水間隔」を達成できる予想を得た。

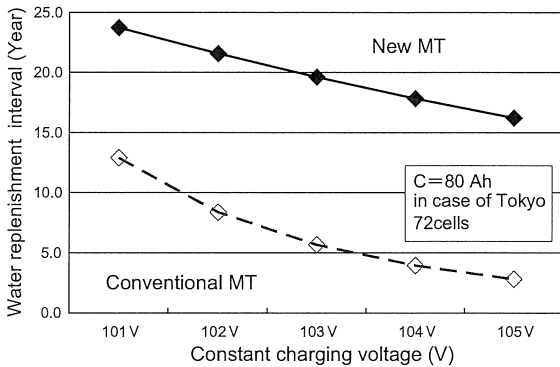


図7 種々の充電電圧において予想される補水間隔
Fig.7 The expectation maintenance interval about the various charging voltage

2.3 放電性能の向上

先に述べたようにペースト式負極は、焼結式負極に比べて活物質が高密度に充填されていることから高容量であるが、Ni焼結体のような細密な支持体がないため導電性が低く、また電解液の拡散性も悪い。このため、特に低温時の高率放電性能が焼結式負極に比べて劣る。

この課題解決のためセパレータの改良による電解液の拡散性の向上を図った。従来の鉄道車両用蓄電池には保液体としてのナイロンまたはポリプロピレンの織布か不織布とガスバリアとしてのセルロースまたはポリプロピレンのフィルムが組合わせて用いられている。検討の結果、ペースト式負極はより保液性の高い保液体を用いることで放電性能が向上することが判り、保液体として高保液性構造のポリプロピレン不織布を適用することとした。

図8に各種のセパレータを用いた電池の低温高率放電特性(-15°C, 2C)を示す。現行品と同じナイロン織布を用いたペースト式負極電池は放電初期に大きな電圧低下があり、現行の焼結式負極電池に比べ放電電圧特性がかなり劣る。一方、保液性の高い特殊なポリプロピレン不織布を用いたペースト式負極電池は、放電初期の電圧低下がほとんど無く放電特性は焼結式負極電池と遜色ないレベルまで改善さ

れた。更に放電容量は焼結式負極電池を上回る特性を示した。

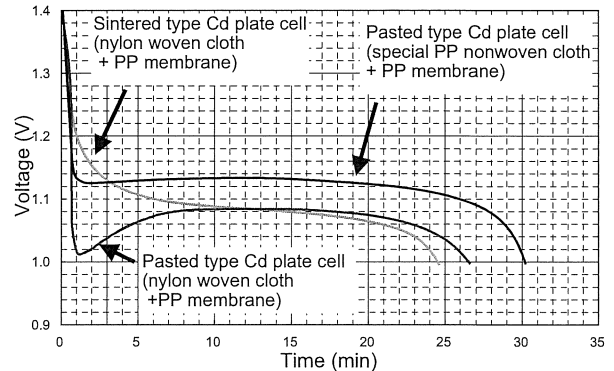


図8 焼結式とペースト式カドミウム極を用いた電池の低温高率(-15°C, 2C)放電特性

Fig.8 High rate discharge characteristics of the cells with sintered and pasted-type cadmium plate at low temperature(-15°C, 2C).

2.4 耐久性の向上

ペースト式負極は活物質支持体が多孔板と結着剤のみであり焼結式のような強固な活物質支持体を持たないため機械耐久性が劣る。また、ペースト式負極は活物質の多くが露出していることから、結晶成長によるソフトショートを起こし易い。

そこでこれらの対策として、①切断加工面の樹脂補強、②セパレータ仕様の最適化、による耐久性の向上を図った。

図9に切断加工面の樹脂補強を施したペースト式負極電池によるサイクル加速寿命試験結果を示す。評価は1250サイクルを経過したが容量低下は見られない。

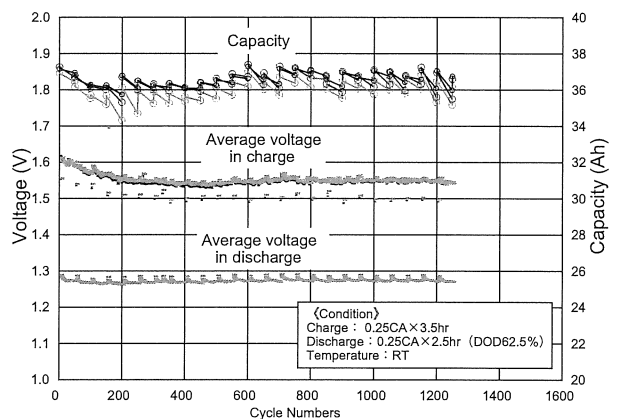


図9 サイクル寿命試験
Fig.9 Cycle life test at room temperature.

図 10、図 11 に、種々のセパレータによる Cd 結晶成長の抑制効果の比較を調べるため行なったペネトレーションセルによる加速評価結果を示す。

評価の結果、仕様を最適化した PP 不織布と PP フィルムの組合せによって Cd 結晶成長を大幅に抑制できる見通しを得た。

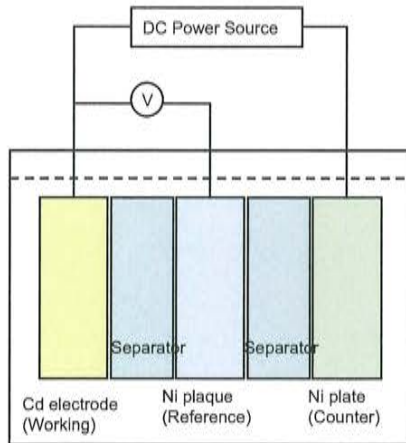


図 10 ペネトレーションセル
Fig.10 Penetration test cell.

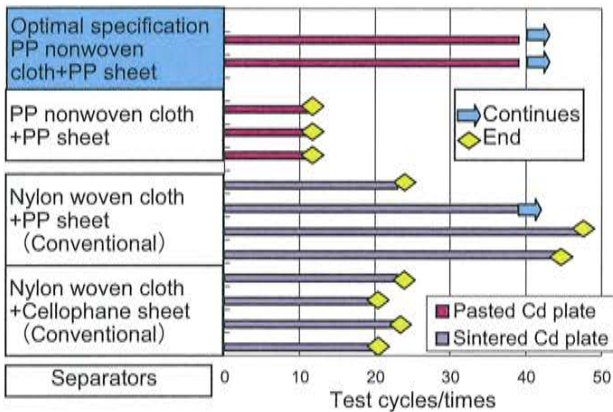


図 11 種々のセパレータによる Cd 結晶成長抑制効果の加速試験評価
Fig.11 The acceleration test result on the effect of various separators on Cd dendrite growth.

図 12 に最適仕様のセパレータを用いた電池による 45℃ トリクル加速寿命試験結果を示す。評価は 14 ヶ月を経過し容量低下はほとんど無く、現行焼結式電池と同等以上の良好な寿命特性を示している。

その他、容量保存性能、定電圧充電受入れ性能、耐振性能などの鉄道車両用蓄電池に求められる性能も問題なくクリアした。

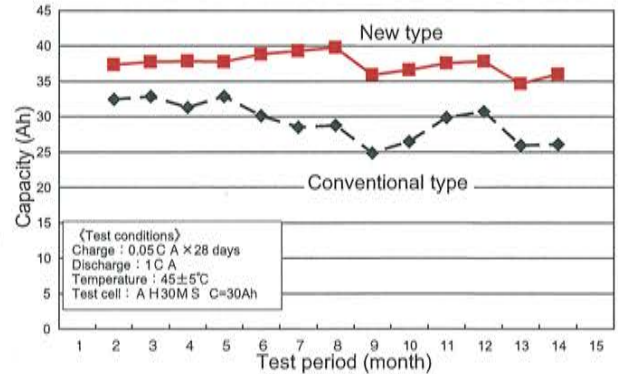


図 12 新型電池と現行電池の高温トリクル寿命性能比較
Fig.12 Accelerated tests of float charge life at high temperature.

3. 新サイズの MT 形蓄電池の開発

MT 形鉄道車両用蓄電池はこれまで 1 サイズで 20Ah から 100Ah の容量ランクをラインナップしていたが、新サイズの MT 形蓄電池の開発により小容量ランクの容積効率を向上させた。新たにラインナップ化したのは、従来サイズの「MT (B) 形^{*}」よりも長さ、幅、高さ全ての寸法を小型化した「MTA 形」と、高さを大幅に低くした「MTC 形」で、それぞれユーザーのニーズに合わせて収納の利便性向上を図った。表 1 に要項を、図 13 に新ラインナップの MT 形蓄電池の外観写真を示す。

表 1 新 MT シリーズのラインナップ
Table.1 Summary of New MT series

Model	Cap. [Ah]	Dimension [mm]			Volume efficiency [Wh/dm ³]	Space efficiency [Wh/dm ²]
		L	W	H		
MTB20	20	255	170	306	10.9	33.2
MTB30	30	255	170	306	16.3	49.8
MTB40	40	255	170	306	21.7	66.4
MTB50	50	255	170	306	27.1	83.0
MTB60	60	255	170	306	32.6	99.7
MTB80	80	255	170	306	43.4	132.9
MTB100	100	255	170	306	54.3	166.1
MTA20	20	230	115	276	19.7	54.4
MTA30	30	230	115	276	29.6	81.7
MTA40	40	230	115	276	39.5	108.9
MTA50	50	230	115	276	49.3	136.1
MTC20	20	255	170	235	14.1	33.2
MTC30	30	255	170	235	21.2	49.8
MTC40	40	255	170	235	28.3	66.4
MTC50	50	255	170	235	35.3	83.0

^{*}: MT 形 (焼結式負極) と、MTB 形 (ペースト負極) は同サイズ

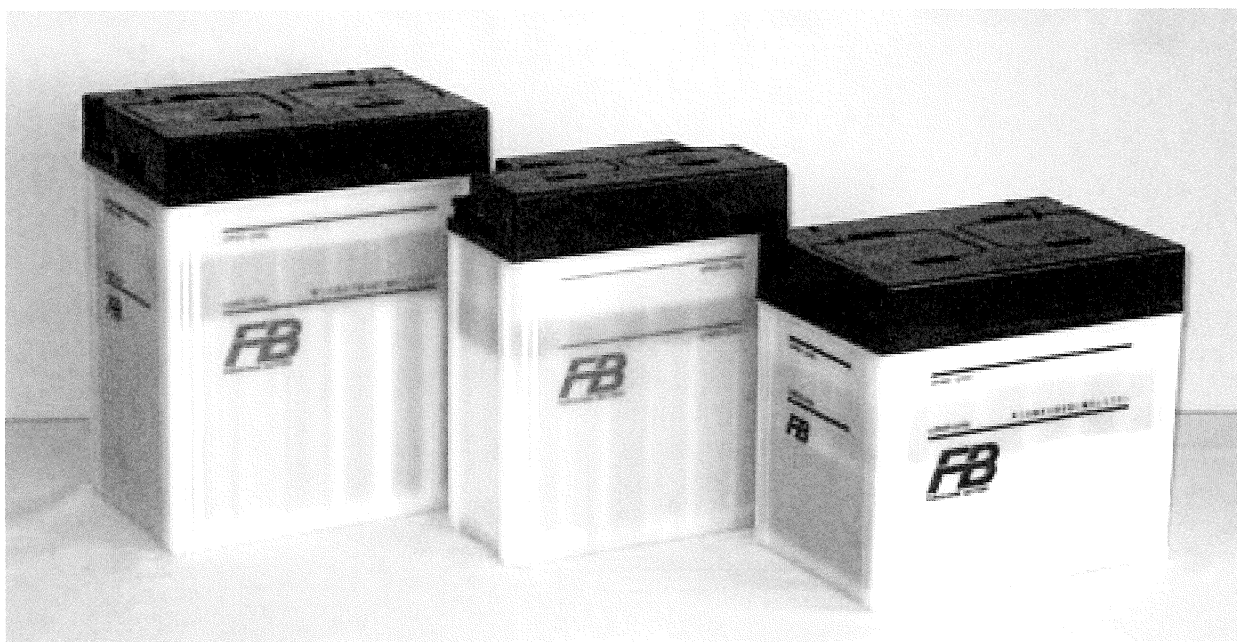


図 13 新ラインナップの MT 形電池 (左: MTB 形、中央: MTA 形、右: MTC 形)
Fig.13 New MT series (Left:MTB,Center:MTA,Right:MTC)

4. まとめ

以上の報告内容をまとめると以下のとおりである。

- (1) 鉄道車両用蓄電池の実用寿命期間 (12～15 年) において実質的な無補水による無保守化を実現するため、水素過電圧が非常に高いペースト式負極の適用を試みた結果、定電圧充電時の減液特性が大幅に改善され、15 年以上の補水間隔の予想を得ることができた。
- (2) ペースト式負極の低温高率放電性能を改善するため、保液性の高いセパレータの適用を検討した結果、現行蓄電池と同等以上の低温高率放電性能を得ることができた。
- (3) 極板端部の補強やセパレータ仕様の最適化により耐久性を向上させた結果、サイクル加速寿命試験及び高温トリクル加速寿命試験において現行蓄電池と同等以上の寿命性能を得ることができた。
- (4) 小型サイズの MTA 形、MTC 形をラインナップ化し、小容量ランクの容積効率向上により、収納の利便性を向上させた。

5. あとがき

現在、鉄道車両用蓄電池と並行して航空機用蓄電池などについてペースト式負極の適用による減液性能や放電性能の改善を進め良好な結果を得ている。

この開発成果を早期に市場製品に展開すると共に、更に他品種への水平展開を進め、アルカリ蓄電池のより一層のトータルコスト低減を図る所存である。

(参考文献)

- 1) 富田行雄、石川幸嗣、鈴木孝光、小野秀伸 “鉄道車両用低保守タイプ MT 形アルカリ電池の開発”、FB テクニカルニュース、No.55、5 (2000)
- 2) 江黒高志、鈴木孝光、阿部勲、白井隆 “鉄道車両用 MT 形アルカリ蓄電池の減液特性改善”、FB テクニカルニュース、No.57、24 (2001)

鉄道車両用バッテリー状態監視システムの開発

Development of Battery Monitoring System for the Auxiliary Power Source of Electric Train

長谷川 和則^{*1}
Kazunori Hasegawa

江黒 高志^{*2}
Takashi Eguro

Abstract

The battery monitoring system was developed for the electric train equipped with the auxiliary power source, in particular, incorporating NiCd battery. Both SOC and SOH of the battery was detected so automatically that overdischarge troubles were preventable through the alarming system, which was demonstrated by the bench and field tests.

This development was conducted for Advanced Commuter Train system of JR East Corporation under the collaboration with JRE R&D Center.

1. はじめに

鉄道車両用バッテリーは、停電時の予備灯・列車無線・各種制御機器など DC 負荷のバックアップと、SIV (Static Invertor : 静止形逆変換装置) 起動といった重要な役割を担っている。しかしながら、従来の鉄道車両ではこのバッテリーの状態を監視する手段として電圧を測定し表示する程度の手段しかなかったため、過去において停電時にバッテリーを過放電し、停電復旧後に SIV を起動することができず、輸送障害を招いた事例があった。

このような輸送障害の発生を未然に防ぐため、バッテリーの残存容量や状態を監視し、的確な情報の伝達と警報の報知を行う手段が求められている。今回の報告では 2002 年から東日本旅客鉄道株式会社で行われている AC トレイン (Advanced Commuter Train : E993 系車両) の研究開発の一環として、これらの課題解決の手段として実施したバッテリー状態監視システムの開発について述べる。

2. システムの位置付け

図 1 に鉄道車両電源系統におけるバッテリー状態監視装置の位置付けについて概略を示す。

鉄道車両用バッテリーは補助電源回路の補助整流

装置に DC 負荷と共に並列に接続されていて、通常の運行時には補助整流装置から DC 負荷への出力と共に浮動充電 (定電圧充電) が行われ、停電時にはバッテリーから DC 負荷へ電力供給が行なわれる。また、起動時には、バッテリーから各種制御装置へ DC 電源が供給され、SIV が起動し架線への接続が行われる。開発したバッテリー監視装置はこの DC 電源により動作し、バッテリーの状態監視、残存容量判定、容量警報出力、異常警報出力を行う。

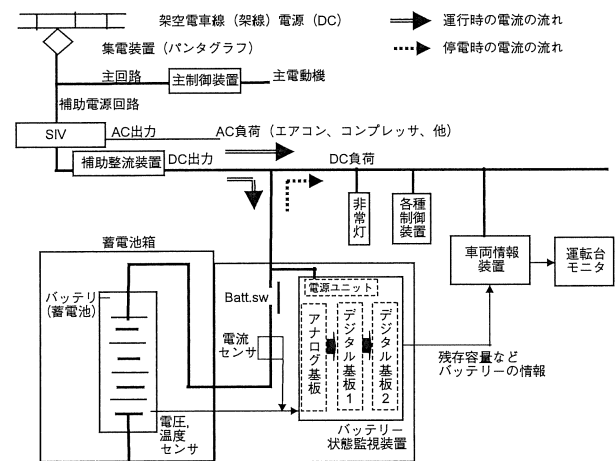


図 1 鉄道車両電源系統におけるバッテリー状態監視装置の位置付け

Fig.1 Electric power supply system incorporating the auxiliary power source and battery monitoring system.

*1 産業機器事業部 アルカリ電池部

*2 LE チーム

3. システムの構成

図2に開発したバッテリー状態監視装置のシステム構成の概略を示す。

3.1 電源ユニット

電源ユニットは、バッテリー電源を入力として+5V及び±15Vを他のユニットに供給する。

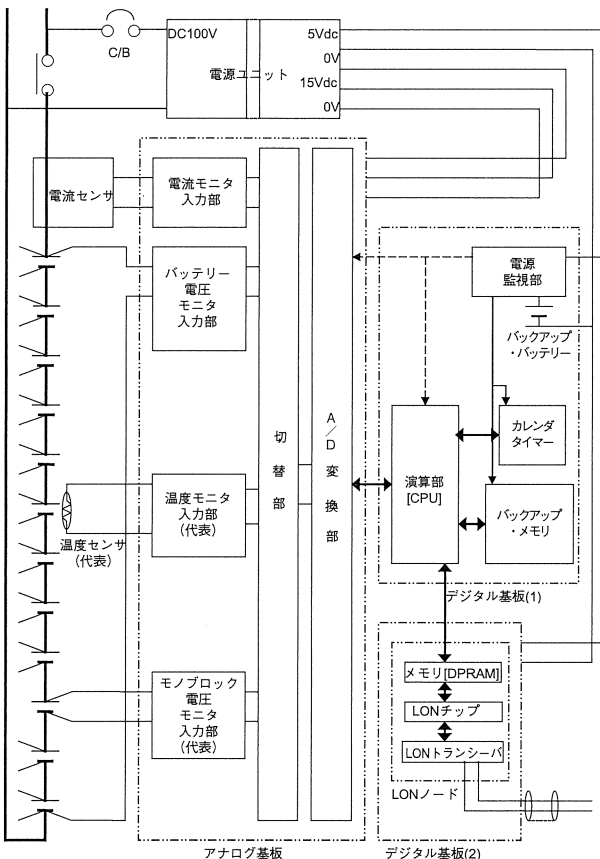


図2 システム構成の概要
Fig.2 Schematic diagram of monitoring system.

3.2 アナログ基板

アナログ基板上にはバッテリーの入出力(充放電)電流を測定する電流モニタ入力部と、バッテリーの電圧を測定する電圧モニタ入力部、バッテリー温度と周囲温度を測定する温度モニタ入力部がある。測定した電流・電圧・温度のバッテリー情報はAD変換器でデジタル化されてデジタル基板(1)に出力される。

3.3 デジタル基板(1)

デジタル基板(1)には電源監視部、CPU、ROM、カレンダータイマー、バックアップメモリがある。AD変換器でデジタル化された電流・電圧・

温度のバッテリー情報と、カレンダータイマーの時間データ、ROMに収録された制御用プログラムと各種パラメータのデータテーブルにより、CPUにおいて、演算・補正・解析が行われ、バッテリーの残存容量やバッテリーの異常の有無の判定が行われる。そしてバックアップメモリとデジタル基板(2)に判定結果が出力される。バックアップメモリには最新の残存容量と時間データが記憶され再起動時の自己放電補正演算に使用される。

3.4 デジタル基板(2)

デジタル基板(2)には、メモリ、通信制御部、送受信部があり、送受信部は図1の車両情報装置との間で各種データを送受信し、送信された残存容量などのデータや容量警報などが運転台のモニタに表示される。

4. システムの機能

表1にバッテリー状態監視装置の主要諸元と機能を、図3に車両に艤装された外観を示す。

4.1 モニタ機能

本バッテリー状態監視装置は、バッテリー電圧、モノブロック電圧、バッテリー電流、バッテリー温度、収納箱内部温度をモニタし出力する機能を有する。

バッテリー電圧は、12個が直列接続されたモノブロック電池全体(72セル)の電圧、モノブロック電圧は各々の(6セル)モノブロック電池の電圧である。

バッテリー電流は、バッテリーとバッテリーSWの間に設置したDCCT電流センサによって電圧データに変換したものである。

バッテリー温度は、所定のモノブロック電池の接続板に設置したサーミスタ温度センサにより温度に応じた抵抗値/電圧データに変換したものである。収納箱内部温度センサは、収納箱奥中央部に設置されている。各々の一連のモニタは、100msec周期で行われる。

表 1 バッテリー監視装置主要仕様
Table.1 Major specification of the monitoring system

項 目	内 容	
適用蓄電池	種 類	鉄道車両用ベント形アルカリ蓄電池 (80Ah)
計測項目	バッテリー電圧	計測範囲 : 0V ~ 150V 計測点数 : 1 点
	モノブロック電圧	計測範囲 : 0V ~ 10.0V 計測点数 : 12 点
	バッテリー電流	計測範囲 : -100A ~ 0 ~ +100A 計測点数 : 1 点
	バッテリー温度	計測範囲 : -20 ~ 80°C 計測点数 : 1 点
	収納箱温度	計測範囲 : -20 ~ 80°C 計測点数 : 1 点
	精度・モニタ周期	精度 : 1% FSR モニタ周期: 100msec
モニタリング項目	容量状態	0 ~ 100%、1% / bit
	給電可能時間	容量状態 (残存容量) と放電電流から給電可能時間を求める
	容量警報	3 段階 (給電停止警報、容量低警報 (1)、容量低警報 (2))
	異常警報	充電電圧異常、電池電圧異常、電池温度異常、充電電流異常
	寿命報知	経年劣化予測による寿命予測計算
	出力方式	LON メモリ結合ノードによる通信
記録	バックアップメモリ	電源 OFF 時に、カレンダーデータ、容量状態を保存
その他機能	入力電源	DC70 ~ 125V
	環境温度	作動中: -10°C ~ +60°C、非作動中: -20°C ~ +70°C

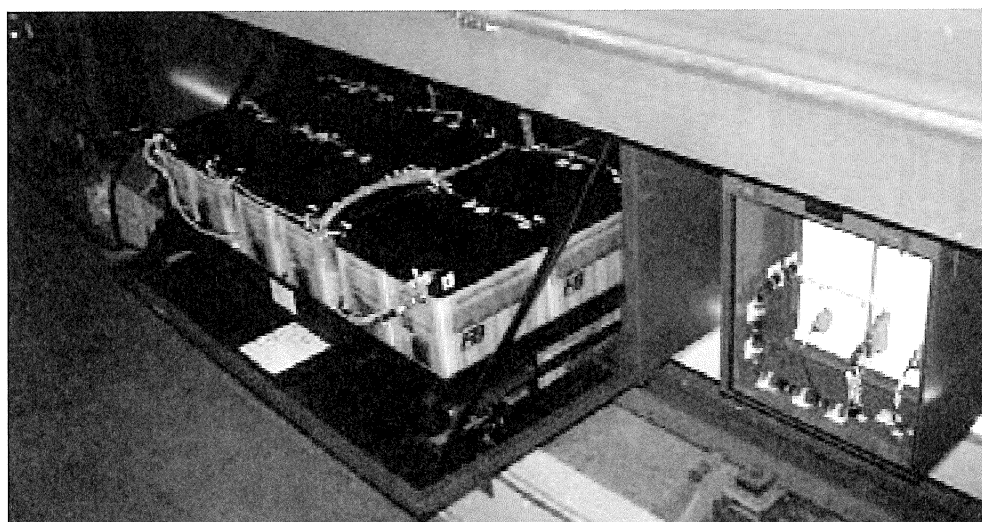


図 3 艦装されたバッテリー (左) とバッテリー状態監視装置 (右)
Fig.3 Ni-Cd monoblock batteries (left) and monitoring system (right).

4.2 SOC 判定機能

鉄道車両に多く用いられているアルカリ蓄電池は、放電電圧特性が平坦で、放電中の内部抵抗の変化も極めて小さく、電池電圧や内部抵抗による SOC 判定は精度が低い。一方、充放電 Ah 収支を積算する方式は、演算の精度は良いが演算の繰返しにより充放電効率などの誤差が蓄積し実際の残存容量からずれてしまう問題がある。

そこで、精度が良く、なおかつ信頼性の高い

SOC 判定方式として以下の方式を採用した。

- 1) Ah 方式により残存容量を演算する
- 2) 演算した残存容量を電流・温度により定めた補正係数で補正し放電可能容量を求める
- 3) 放電末期には電池電圧検出により容量低警報をバックアップする (4.3 項)
- 4) 充放電電流量収支演算で蓄積された演算誤差は、電流検出方式による容量補正機能によって補正する (4.4 項)

4.3 容量低警報機能

SOC判定で演算された放電可能容量を基に、次の3段階のレベルで容量低警報が発令される。

- (a) 給電停止警報：車両を再起動するのに必要な最少のバッテリー残存容量まで低下し、蓄電池からの給電を直ちに停止する必要があるレベル
- (b) 容量低警報 (1)：給電停止警報が間もなく出ることの予告が必要なレベル
- (c) 容量低警報 (2)：残存容量が少なくなっていることの注意が必要なレベル

容量低警報の内、「給電停止警報」と「容量低警報 (1)」は、バックアップ機能として電圧検出による警報発令機能を付加されている。

図4にベンチ及び実車における停電試験データを示す。

停電試験前の開回路状態での容量状態（放電可能容量）は98%であったが、停電開始直後にバッテリー電流と温度により定められた放電係数により、容量状態は82%に補正された。

その後、容量状態はほぼ一定の割合で減少し、残り25%（放電可能時間35分）の時点で「容量低警報2」が、残り16%（放電可能時間23分）の時点で「容

量低警報1」が出力された。最後に残り9%、放電可能時間13分の時点で「給電停止警報」が出力され、試験を終了した。この停電試験と同一条件によるシミュレーションをベンチ評価において実施した結果を、図4中の点線の電圧挙動で示す。ベンチ評価において確認した「給電停止警報」出力時の放電可能容量は14%で放電可能時間は20分であり、実車評価におけるSOC判定の誤差は-5%であることを検証した。これは開発目標を満足する結果であった。

4.4 容量補正機能

長期にわたり残存容量の充放電 Ah 収支演算を繰返す間に、充放電効率や補正係数の誤差が蓄積するため、適宜、残存容量を補正する必要がある。

鉄道車両においてバッテリーは、浮動充電（定電圧充電）が行なわれており、初期に大きな電流が流れ、充電の進行と共に電流が減少する。

そこで、この特性を利用し、所定の条件で放電が行なわれた時に容量補正機能を作動させ、充電電流が所定値に達したか否かを検出し、バッテリー電流とバッテリー電圧、及び温度により予め定めた容量状態に更新する方式を採用した。

この容量補正機能の実車評価における検証結果を

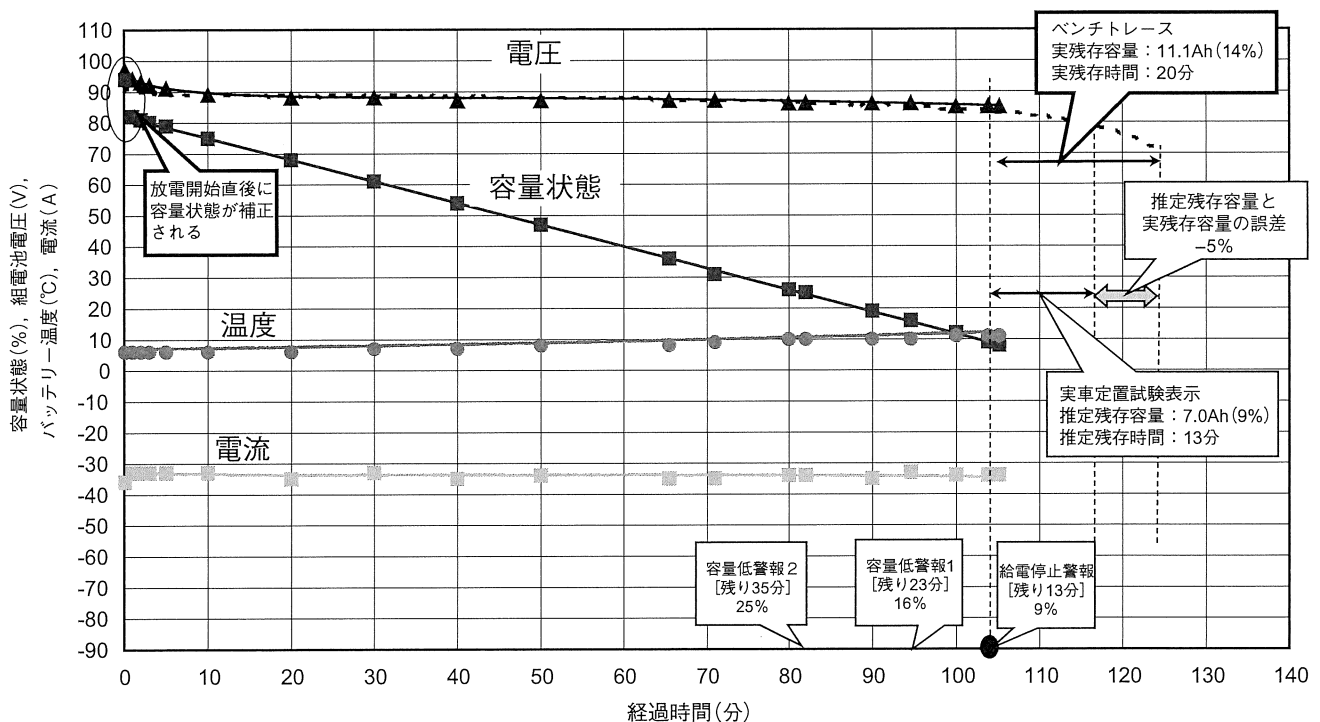


図4 停電試験における残存容量判定精度の検証

Fig.4 Verification of the accuracy of remaining discharge capacity (SOC) of battery in case of main power supply interruption.

図5に示す。評価の結果、容量補正機能が正しく行なわれることを確認した。

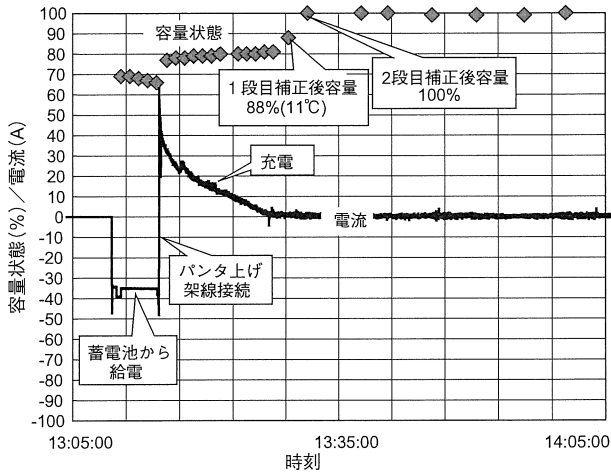


図5 実車試験における容量補正機能の検証
Fig.5 Verification of the capacity correcting function during charging after discharge.

4.5 自己放電・寿命劣化補正機能

本バッテリー状態監視装置では、起動直後に、休車・放置されていた間の自己放電量の補正が行われる。自己放電補正は休車前の残存容量と時間データ(年月日)、及び起動直後の時間データ(年月日)から推定される気温変動を考慮して演算を行う。

寿命劣化補正は、鉄道車両用のような浮動充電用途ではバッテリーは長期間の間にゆっくりと劣化するため、年率劣化予測による補正を行なっている。

4.6 異常警報機能

バッテリーの状態異常としては、電圧異常、温度異常、電流異常があり、バッテリーの故障(短絡、液涸れ、接続不良)や寿命劣化(容量低下、内部抵抗増加、ばらつき増加)、充電電圧の異常(補助整流装置の故障)などが原因となって引起される。

ベンチ評価においてこれらの異常を模擬したシミュレーションを実施し、それぞれの異常を検知し、所定の警報を出力することを確認した。

5. まとめ

Ah収支演算により残存容量を演算し、放電電流と温度係数による放電係数で補正し、更に復電時の充電電流検出による容量補正により演算の誤差を適宜補正するSOC判定方式を備えたバッテリー状態

監視装置を開発し、鉄道車両用バッテリーの残存容量を±5%の精度で把握することができた。

このSOC判定機能と判定結果に基づいた容量警報出力機能を、ベンチ評価、実車評価によって検証し、バッテリーの過放電による輸送障害を確実に防ぎ得る機能であることを検証した。

バッテリー電圧、バッテリー温度、通電電流の状態を診断しバッテリーの寿命・故障などによる異常を検知し、輸送障害の可能性を事前に知らせることができる機能を有することを確認した。

謝辞

本研究は東日本旅客鉄道株式会社 JR 東日本研究開発センター殿との共同研究により実施されたものであり、本研究の遂行にあたり、多大なご指導とご教示をいただいた東日本旅客鉄道株式会社 JR 東日本研究開発センター殿に厚くお礼申し上げます。

(参考文献)

- 1) 神孫子博、安井義隆、長谷川和則、江黒高志：第39回鉄道サイバネ・シンポジウム論文集、論文番号501(2002)

電池の国際標準化について

International Battery Standardization

富田 行雄 *
Yukio Tomita

1. はじめに

工業製品の標準化は、使用者の利便性をもたらし、またその製品の基本的事項等が明確化されるため、生産活動にも有用である。従来国ごと・地域ごとでなされていた標準化も、国際化の進展につれ、生産活動や消費が国の垣根を乗り越えてしまい、国際的に整合するものが強く求められている。電池においても同様で日本の工業規格である JIS 規格の制定・改訂であっても、国際規格である IEC 規格との整合性が重要事項になっている。

本文では、電池の国際標準化の状況と動向の概要について述べる。

2. 一般

国際標準化の動きは、度量衡などで 19 世紀から始まり、電気機器の用語や定格の標準化などの審議を目的に 1906 年に IEC (International Electrotechnical Commission : 国際電気標準会議) が 13 ヶ国で発足し、この後 IEC が電気・電子分野の技術分野における国際標準化について推進するようになった。1947 年には ISO (International Organization for Standardization : 国際標準化機構) が、IEC の担当する電気・電子技術を除いたすべての分野の標準化を目的とする新しい国際機関として設立された。1987 年には IEC と ISO とで JTC (Joint Technical Committee) を設置し、情報技術分野の標準化の推進を開始した。

日本における電池の標準化に関しては、(社)電池工業会 (前身は、(社)日本蓄電池工業会、(社)日本乾電池工業会) で、1997 年に統合し現電池工業会へ。以下 BAJ (Battery Association of Japan) と

称す} が、その団体規格として作成、又は原案作成委員会の中心となり、電池の JIS 規格化を行ってきた。特に近年、国内規格であっても国際規格との整合性が重要事項となり、IEC の国際標準化作業への参画を行い、国内外の規格の整合性について十分な配慮がなされるようになってきている。

特に 1990 年初めに日本で実用化された新種電池であるニッケル水素電池とリチウムイオン電池などについては、当初より国際規格である IEC 規格と JIS 規格が整合性のとれたものとなるように同時進行した。

3. IEC について

上記に述べたように、各種電池の国際標準化は、IEC 規格へと結実される。ここでは、IEC と国際標準化について述べる。

- (1) IEC は非政府機構であり、スイス民法に従った社団法人で、ジュネーブに事務局を置く。
- (2) 1906 年に 13 カ国で発足し、2003 年 1 月現在の会員数は、正会員 52 カ国、準会員 11 カ国の計 63 国である。ちなみに日本は発足当時から加盟し、1941 年脱退、1953 年に復帰している。
- (3) IEC に加盟する国は、NC (National Committee : 国内委員会) を組織しなければならない。
- (4) 正及び準会員は、総会が決定した年次分担金を支払わなければならない。分担金は国民総生産、人口、電力使用量を勘案し計算されるが、分担により A、B、C のグループに分類され、最大割合を分担するグループ A の会員は 8.35% を負担し、グループ C は 0.835% で、グループ B はその中間を担う。グループ A は日本を始めに、アメリカ、ドイツ、フランス、イギリスの 5 カ国である。ちなみに中国は 2.253%、韓国は 1.402% である。

* 産業機器営業本部 営業推進部

- (5) IEC の 2003 年予算は 1,980 万スイスフラン (約 15.8 億円) で、分担金の他に刊行物売上などが財源となっている。
- (6) IEC の公用語は、英語、仏語、露語であるが、会議などでは英語のみで通常運用される。
- (7) 運営組織は、NC、管理組織、執行委員会、諮問機関及び役員によって構成される。
- (8) IEC の役員は、会長、副会長、財務監事、事務総長である。

ちなみに会長は、日本の高柳誠一氏 (東芝技術顧問) が 2002 年 1 月から 2004 年 1 月まで、第 30 代 IEC 会長を務める。

- (9) 国際規格を作成するのは、専門委員会 (TC : Technical Committee) であり、必要に応じて、分科委員会 (SC : Subcommittee) 及び作業グループ (WG : Working Group) などを設置し、国際規格を作成する。

ちなみに、電池に係る専門委員会は以下の 3 つである。

- ・ TC21 : 蓄電池
- ・ SC21A : アルカリ蓄電池及び酸を含まない蓄電池
- ・ TC35 : 一次電池

上記に関連する日本の審議団体は、BAJ である。

- (10) TC へは、全ての NC が参加する権利を有するが、会議への出席等に積極参加する P メンバー (Participating member) かオブザーバー参加する O メンバー (Observer member) かの届出を行う。
- (11) TC は、標準化作業に積極参加する NC に幹事国を割り当て、幹事を任命し業務を推進させる。ちなみに、現在日本は 7 つの TC/SC の幹事国となっており、一次電池の TC35 も幹事国になっている。
- (12) IEC 規格は、原則として表 1 に示す 7 つのステップを経て規格化がなされる。

表 1 IEC 規格化の段階

プロジェクトの段階	関連文書	
	名称	略語
0. 予備段階	予備業務項目 (Preliminary work item)	PWI
1. 提案段階	新業務項目提案 (New work item Proposal)	NP
2. 作成段階	作業原案 (Working Draft)	WD
3. 委員会段階	委員会原案 (Committee Draft)	CD
4. 照会段階	投票用委員会原案 (Committee Draft for Vote)	CDV
5. 承認段階	最終国際規格案 (Final Draft International Standard)	FDIS
6. 発行段階	国際規格 (International Standard)	IS

- ・ 提案段階では、提案された NP に対して、担当する TC または SC で P メンバーによる投票が行われ、承認されると新プロジェクトとして登録される。
- ・ 作成段階では、担当する TC または SC の P メンバーが指名するエキスパートが WD を作成する。
- ・ 委員会段階では、TC または SC の P 及び O メンバーの NC によって、CD が審議される。
- ・ 照会段階と承認段階ですべての IEC 正メンバー国の NC による意見の提出と賛否の投票を経て、発行段階へ進む。
- ・ 照会段階では、CO (Central Office : 中央事務局) からすべての NC に CDV が回付され、5 ヶ月投票が行われる。各国の投票結果と意見書は、TC または SC に送付され、議長と幹事国が処理方法を決定し、RVC (Report of Voting on CDV : CDV 投票結果報告) を作成し、CO から正会員の NC に通知される。CDV は P メンバーの 3 分の 2 以上の賛成で承認され、意見などにもとづき修正され FDIS として登録される。
- ・ 承認段階では、すべての NC に FDIS が回付され、2 ヶ月投票が行われる。上記と同様 3 分の 2 以上の賛成などの基準を満たしたときに、CO は 2 ヶ月以内に印刷発行を行う。
- (13) IS の見直しは、従来は「少なくとも 5 年ごとに見直しを行う」としていたものを、1998 年からメンテナンスサイクルをその技術の成熟度、市場の動き等から戦略的に決定できるような新

技術解説

電池の国際標準化について

方式に改められた。MT (Maintenance Team : メンテナンスチーム) を設置し、発行済み規格の保守更新を行う。

(14) 近年は、インターネットや電子文書を用いた審議や回覧を取り入れ標準化作業の迅速化を図っている。

4. 電池の国際標準化について

(1) 電池の国際標準化作業は、前にも述べたが IEC の TC21、SC21A、TC35 で行っている。それ

ぞれの TC 又は SC は、それぞれの電池系や内容に関連する専門家などから構成される WG を設置し、各種電池についてその国際規格作成作業を行っている。

表 2 に現在設置されている WG と取組みを示す。なおその内容が複数の TC または SC にまたがる場合は、JWG (Joint Working Group : 合同 WG) を設置している。

表 2 電池関連の専門委員会とその取組み

専門委員会	作業グループ	取組み内容	備考
TC21 : SECONDARY CELLS AND BATTERIES (二次電池)	WG2	Starter batteries	始動用電池
	WG3	Traction and stationary batteries	電気車用及び据置用電池
	MT6	Maintenance of IEC61056 series	制御弁式電池
	JWG21A	Secondary batteries for aircraft and aerospace applications	航空宇宙用電池
	JWG35	IEV Chapters 481 and 486	電池用語
	JWG69	Secondary batteries for propulsions of electric and hybrid-electric road vehicles	電気自動車及びハイブリッド車駆動用電池
	JWG82	Secondary Lead-Acid and Nickel-Cadmium batteries for photovoltaic electricity storage systems	光発電貯蔵用電池
SC21A : CONDARYCELLS AND BATTERIES CONTAININGALKALINE OR OTHER NON-ACID ELECTROLYTE (アルカリ蓄電池及び酸を含まない蓄電池)	WG1	Vented secondary cells and batteries containing alkaline electrolyte	ベント形アルカリ電池
	WG2	small sealed secondary cells and batteries containing alkaline electrolyte	小形密閉形アルカリ電池
	WG3	lithium secondary cells and batteries	リチウム二次電池
	WG4	Safety and mechanical tests on secondary batteries	小形二次電池の安全性及び機械試験
	PT62133	Portable sealed secondary cells and batteries-Safety requirements	小形密閉電池の安全性要求
TC35 PRIMARY CELLS AND BATTERIES (一次電池)	WG4	Performance tests and dimensions	一次電池の性能試験と寸法
	WG8	Lithium batteries	リチウム一次電池
	WG9	Safety	安全性
	WG10	Documents harmonization	規格間の調和
	JWG12	Safety of primary and secondary lithium batteries during transport	一次及び二次のリチウム電池の輸送時の安全性
	MT13	Watch batteries	時計用電池

(2) 日本における取組み

電池に関する国際標準化へは、日本においては先にも述べたが BAJ が対応審議団体にあたり、組織的対応を行っている。

a) TC35 では、幹事国を引き受け、一次電池分野の標準化作業を推進している。

b) TC21、SC21A、TC35 に関しては、一部例外があるが、それぞれ BAJ 内の二次電池部会、小形二次電池部会、一次電池部会の技術委員会が対応している。また内容がまたがる

ものは IEC と同様に関連する部会の技術委員会合同で対応する。

c) 各技術委員会は、電池系ごとまたは項目ごとに分科会を組織しており、この分科会が基本的に相当する WG への対応を行っている。

d) 分科会にて、規格化のそれぞれの段階の文書が検討・精査され、日本意見として、集約される。

e) 各技術委員会は、IEC の WG、JWG に参加するメンバーを IEC 委員して登録し、この

IEC 委員にも国内分科会での討議に参加を願い、IEC 国際会議に参加してもらい、日本意見が規格へ反映されるよう努めている。

- f) 現在複数の電池に関する IEC の WG で、日本の IEC 委員が Convenor (会議主催者) となり、標準化を主導している。

(3) 電池に関する最近の動向について

表 2 の取組みにも示されているが、制御弁式鉛電池などの従来からの電池規格のメンテナンスを行っているほか、電気自動車用やハイブリッド車用の標準化などを行っているが、最近の電池の国際標準化の特徴をまとめると以下のとおりである。

- a) リチウム電池など新種電池に関連する標準化
1990 年代初めに実用化されたニッケル水素電池やリチウムイオン電池は、その後急速に普及した。そのためこれらの電池の標準化作業を行っている。

これらの電池は、日本で初めて実用化されたことやその生産に占める割合が大きいことから、国際規格原案は日本が実用的な草案を準備して、標準化を推進した。単電池の規格に加え、組電池規格の制定もなされている。

- b) ポータブル機器用小形二次電池の統一規格化
ニカド電池、ニッケル水素電池、リチウムイオン電池などの小形充電式電池は、電池系が異なっても使用用途は同じポータブル機器であることから、機械特性や安全性は用途に照らし統合されたものであるべきとのことで、電池系を超えた統合規格の作成がなされている。

c) 安全性への取組み

電池は、エネルギーを貯蔵したり、受渡しを行うため安全性への配慮は欠かせない電気機器であり、安全性に関する標準化に力が入られている。リチウム電池の輸送時の安全性や、電気・電子機器に使用された場合にシステムとしての安全確保のための標準化が検討されている。

サイアムフルカワ製バッテリーがホンダ車に搭載され日本へ

MF Batteries Made by SIAM FURUKAWA (Thailand) to be Imported into Japan
on Board the Honda

今タイでは自動車用バッテリーがMFバッテリー（カルシウムバッテリー）に移行しつつあります。サイアムフルカワ社は、タイでの自動車用MFバッテリーの先駆的メーカーとして、2001年秋より日本向け補修用SBシリーズバッテリーの生産を開始し、その後タイの日系自動車メーカー各社殿へ次々と新車組付け用としてMFバッテリーを納入しております。

タイの新車搭載バッテリーは、長らくアンチモンバッテリーが主体でしたが、日本車搭載バッテリーの国際展開により日系自動車メーカー各社殿からMFバッテリーの要望をいただき、2002年1月のタイホンダ自動車殿のCR-Vへの採用を皮切りに、3月にはタイトヨタ殿のカムリ、2002年秋～末には、ホンダ殿シテイ、トヨタ殿ソルーナ、いすゞ殿ピックアップと次々に弊社のMFバッテリーを採用いただいております。

この中で、ホンダ殿シテイ（日本のフィットをベースとしたセダントイプ）の日本向け（フィットアリア）に38B19L-MFバッテリーが採用され、日本のお客様のもとに届いております。

このバッテリーは、日本のFBより日本のホンダ殿へ納入している38B19L-MFバッテリーと同等の品質・性能のもので、日本のお客様にも十分満足いただけるものであります。

注) タイの自動車メーカー殿の正式社名

文中での記載	正式社名
タイホンダ自動車殿又はホンダ殿	Honda Automobile (Thailand) Co., Ltd.
タイトヨタ殿又はトヨタ殿	TOYOTA MOTOR THAILAND CO., LTD.
タイいすゞ殿又はいすゞ殿	Isuzu (Thailand) Co., Ltd.



写真1 タイホンダ自動車殿へ納入の38B19L-MFバッテリー



写真2 タイトヨタ殿へ納入の55D23L-MFバッテリー



写真3 タイいすゞ殿へ納入の95D31L-MFバッテリー

(サイアムフルカワ社 加藤 勝久)

リチウム電池搭載 MUSES-C 「はやぶさ」 打上げ成功 !!

Successful Launching of MUSES-C (Hayabusa) Powered with Li-Ion Battery

去る 2003 年 5 月 9 日、宇宙科学研究所（現：宇宙航空研究開発機構）鹿児島宇宙観測センター（内之浦）において小惑星探査用工学実験衛星「Muses（ミューゼス）-C」の打上げが無事成功し、愛称「はやぶさ」と命名されました。（図 1, 2）

本衛星には、宇宙科学研究所のご指導の下で開発された衛星用リチウムイオン電池が搭載されております。弊社は宇宙研究用 Ni-Cd 電池、Ni-MH 電池の豊富な開発、製造実績に基づきリチウムイオン電池の高性能化・高信頼性化を目指した開発を更に推進致します。

1. MUSES-C 搭載用電池の性能

MUSES-C には、耐用期間 5.4 年以上、定格容量 13.2Ah、0℃環境下において 1.34C (A) の高い負荷で良好な放電特性を有する高出力角形リチウムイオン電池（図 3）が 11 個直列接続されて搭載されています。

電極端子の封口にハーメティックシール技術を採用し、耐宇宙環境用の高真空シール構造を実現しました。

また世界で最高レベルの機械強度が要求される M-V ロケットの打上げ時の振動・衝撃にも十分に耐えられる機械環境特性を有します。

2. MUSES-C の運用と展望

MUSES-C ミッションは、小惑星「1998SF36」の土壌をサンプリングして地球に持ち帰り、小惑星の観測と土壌の分析から太陽系の生い立ち、成り立ちを解明する世界初の試みです。

2005 年秋に小惑星「1998SF36」に到着し、小惑星表面の観測とサンプル採取を行い、2007 年 6 月に地球に帰還します。

（図 4）



図 1 M-V5 号機による MUSES-C 打上げ
(写真提供：宇宙科学研究所殿)

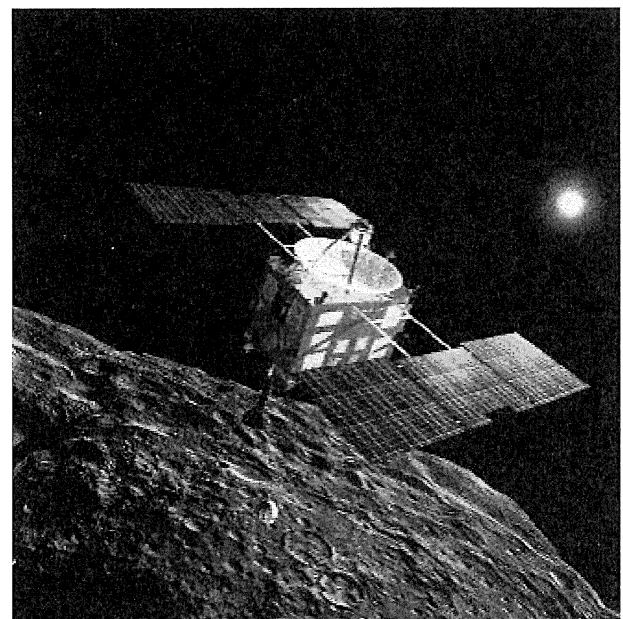


図 2 小惑星を調査する MUSES-C (イメージ画像)
(写真提供：宇宙科学研究所殿)

トピックス

リチウム電池搭載 MUSES-C 「はやぶさ」 打上げ成功 !!

搭載した電池は地球帰還時の探査機の姿勢制御まで、全ミッション期間に亘り利用されます。

ミッション期間は、打上げまでの待機状態を含め5.4年の長期計画であり、その大部分を占める軌道運行中の4年間は、緊急時に備え電池を充電した状態で運用します。また電池の寿命特性を良好に維持するため、緊急時の運用に必要な電池容量だけ充電する特殊な運用パターンを開発しました。

打上げ後に電池を放電するイベントは小惑星の観察とサンプル採取など、4回のみと少ないながら、いずれも大出力が要求されています。

現在、軌道上の運用特性調査と地上試験とを並行して進めており、開発したリチウムイオン電池の衛星用電池としての実用検証を行ないます。

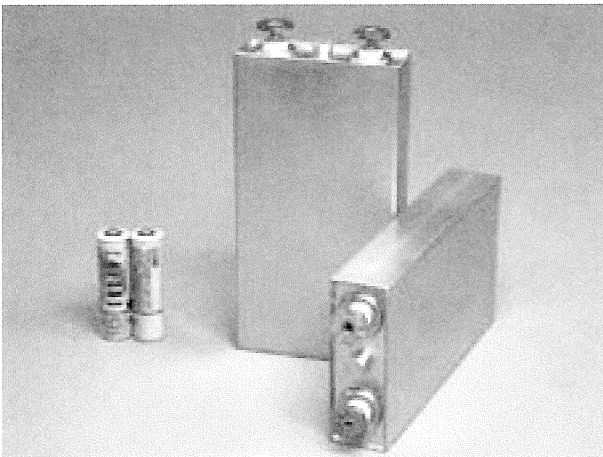


図3 MUSES-C 搭載用リチウムイオン電池

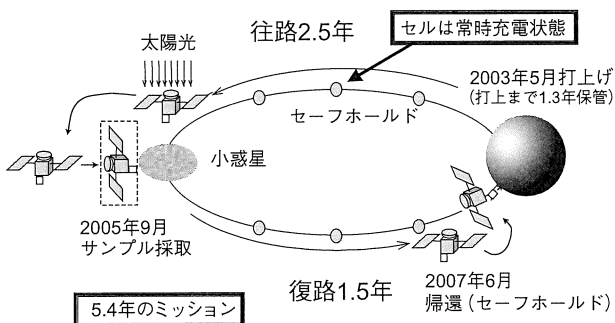


図4 MUSES-C ミッション

(LE チーム 大登 裕樹・山本 真裕・
吉田 浩之・江黒 高志)

ハイブリッド自動車用 VRLA 電池 (FT7C-HEV 形電池) の紹介

VRLA Batteries FT7C-HEV for Hybrid Electric Cars

弊社では、スズキ株式会社殿と共同で従来の SLI 用小型 VRLA 電池に比して①入力特性（回生能力）が 2.2 倍、②ハイブリッド車シミュレートパターン寿命が約 4 倍以上のハイブリッド自動車用 VRLA 電池を開発しましたので、紹介致します。

1. 商品の特長

- (1) 小型で高出力
- (2) 回生能力が高い
- (3) 寿命が長い

ハイブリッド走行パターンを模した PSOC パターン寿命において、従来形 SLI 用小型 VRLA と比較して 4 倍以上の寿命を達成

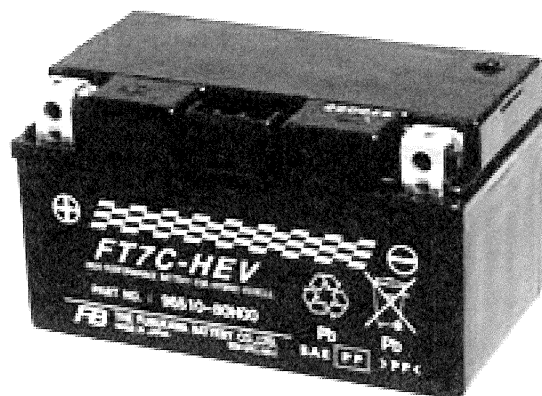
2. 諸元・性能表

		HEV 用 FT7C-HEV	SLI 用 小型 VRLA
タイプ		VRLA	←
電圧 (V)		12	←
外形寸法	長さ (mm)	150	150
	幅 (mm)	87	87
	高さ (mm)	83	93
容積 (L)		1.08	1.21
質量 (kg)		2.8	2.8
3 時間率容量 (Ah)		6.3	5.4
出力 (DOD50%、2s) (W)		1300	1300
入力 (DOD50%、2s) (%)		220	100
PSOC パターン寿命 (%)		400 以上 (3 年以上)	100

3. 改良点

- ①セパレータ : 高圧迫化対応セパレータの採用
- ②負極活物質 : 添加剤の最適化による充電受入性向上
- ③正極活物質 : 活物質密度の最適化による耐久性向上
- ④排気構造 : 外部排気用パイプ装着可能構造
- ⑤その他 : 温度センサ装着可能構造

4. 電池外観



(自動車電池事業部 技術部 矢吹 修一)

ベル 412 機等汎用回転翼航空機用電池の開発

Development of the Battery for “Bell 412 Helicopter”

この度弊社の航空機用 Ni-Cd 蓄電池がベル 412 機等、汎用機（回転翼航空機 TA/TB 級）用として、国土交通省航空局（以下 JCAB という）の仕様承認を取得しましたのでここに紹介します。

1. 航空機搭載用の資格と適用仕様書

航空機に搭載する電池は、安全性、品質安定性及び信頼性が要求され、適用仕様書に基づく技術確認試験又は認定試験を実施し、搭載する機体への適合性及び耐空性の立証を行う必要があります。

航空機に搭載する電池は、過酷な環境条件下での高い信頼性を求められ、適用仕様書に基づく仕様承認により、耐空性の立証を行う必要があります。

2. ベル 412 機用電池の開発

ユーザより、ベル・ヘリコプタ社製ベル 412 型機に搭載する電池の国産化要求が高まってきたため、適用仕様書を作成の上 JCAB へ仕様承認を申請し、所定の承認試験を受験した結果、装備品仕様承認書（第 465 号）を受けました。

この電池は、MA-5A 形蓄電池を 20 セル組化し、温度感知装置を装備したものです。

また、環境試験条件は、RTCA/DO-160 の最新版を適用しました。この電池の仕様を以下に述べます。

- (1) 装備品仕様承認書番号：第 465 号
- (2) 蓄電池名称：古河電池式 MA-5A-20T 型
(部品番号 505120)
- (3) 準拠規格
MIL-B-26220C、MS24498C
耐空性審査要領 第 V 部 6-3-2-3
RTCA/DO-160D
図面 B-562891,A-563360
- (4) 公称電圧：24V

- (5) 公称容量：34Ah/2HR
- (6) 最大質量：84.21Lbs/38.2kg
実質量：80Lbs/36.28kg 以下)



MA-5A-20T

(産業機器事業部 岩淵 剛志)

インテレック '03 の紹介

The 25th INTELEC in YOKOHAMA

本年 10 月横浜で第 25 回 INTELEC が開催されましたので、その概要について紹介致します。

1. 国際会議の名称

和文名：第 25 回国際電子通信エネルギー会議

英文名：The 25th International

Telecommunications Energy Conference

(略称 INTELEC'03)

2. 会議の目的

今日の高度情報化社会を支える情報通信システムで用いられる通信用エネルギーとその関連技術分野において、システム・回路・デバイスに関する多面的な観点から学術論文の発表並びに討論を行い、併せて最新の情報と意見交換を行なうことにより、この分野の研究・開発の進むべき方向を探り、かつその発展を促進することを目的とする。

3. 会議の主催

社団法人 電子情報通信学会

IEEE Power Electronics Society (PELS)

(産業電池技術部 宮田 康二)

4. 開催日・会場

開催日：2003 年 10 月 19 日～23 日 (5 日間)

会場：パシフィコ横浜 (横浜市)

5. 論文発表

世界各国から多数の論文が発表されました。

・ 総論文数	： 44 セッション	140 件
・ 分野別論文数		
方式関係	： 8 セッション	24 件
DC-DC コンバータ関係	： 13 セッション	43 件
バッテリー関係	： 7 セッション	21 件
整流器・UPS 関係	： 13 セッション	41 件
建物・EMC 関係	： 3 セッション	11 件

*10 月 23 日には、弊社 RM チームより「Development of Battery Condition Monitoring System」の論文の発表を致しました。

6. 展示関係

論文発表とは別に、国内外各社から特徴ある製品が展示されました。

・ 出展会社	： 約 30 社 (内国内 12 社)
・ バッテリーメーカー	： 7 社
	(国内は弊社を含めて 3 社)

*弊社から通信用電源・バッテリー及び UPS 用バッテリー等を出展致しました。

42V 自動車用 36V 制御弁式鉛蓄電池の開発進展

Progress on 36V-VRLA Battery for 42V Automobiles

1. 42V 化の背景

42V 自動車の研究は、装備の電動化による利便性や安全の向上とそこで生じる電力不足に対応する目的で始まりました。その後、低排出ガスや低燃費への要求が高まり、アイドリングストップ、始動アシスト、制動エネルギー回生などのハイブリッド機能を備えた、次世代自動車の有力候補として開発が進み、一部実用化が始まっています。弊社では、近い将来の本格的普及に備えて多方面から進めている開発の一端を紹介します。

当社では更に電池性能の向上に努め、新システムの拡大に貢献してまいります。

表1 主な仕様

電 圧	36V
容 量	20Ah (25°C、5HR)
寸 法	D26 (257 × 172 × 200 mm)
質 量	25kg
出 力	7.5kW (-15°C、SOC70%、300A、5sec)
入 力	4.5kW (40°C、SOC70%、5sec)

2. 36V 電池の開発

42V 自動車用 36V 電池は、低い内部抵抗と高出力、良好な可逆性と充電受入れ性、そして長寿命が求められます。そのため、正極、負極、セパレータ、電解液などあらゆる要素の改良を行い、優れた性能を実現しました。(表1)



図1 36V-NCC (自然対流) 方式

3. TM (サーマルマネジメント) の開発

36V 電池は従来の3倍の18セルが集合した構造であるため温度が上昇し易く、寿命に大きな影響を与えます。これには、電池内部で発生する熱を効率よく外部に放熱する TM 技術が有効です。当社では電池の中央に自然対流で熱放出を行う通気口を設けた 36V-NCC 方式 (図1) と、フラットヒートパイプとフィンを採用し、更に TM を強化した 36V-HPF 方式 (図2) を開発し大幅な長寿命化を実現しました (図3)。



図2 36V-HPF (ヒートパイプフィン) 方式

電池自体に高性能 TM 機能を組み込んだ世界初の技術として、これらの成果は米国での国際会議や横浜での自動車技術展で発表を行い、内外の高い評価を得ています (写真1~3)。

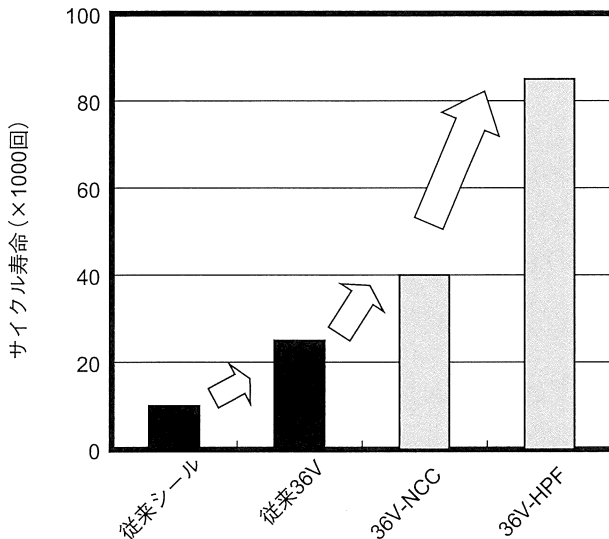


図3 サイクル寿命性能の比較 (PSOC・加速条件)



写真2 自動車技術展 (2003年・横浜) 古河電工ブースに出展

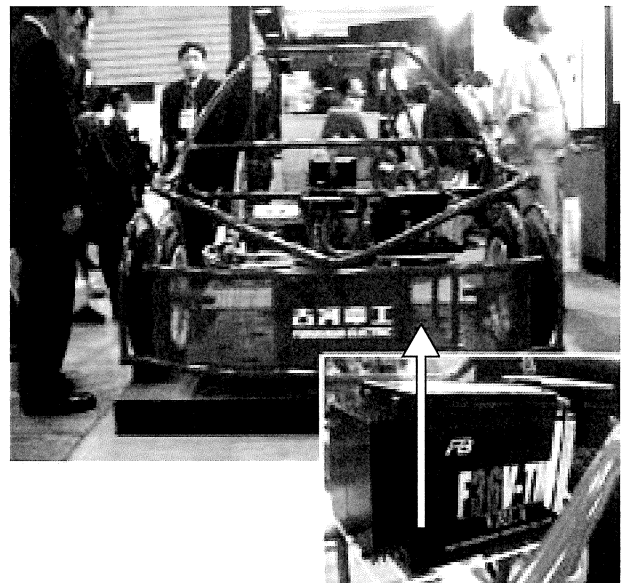


写真3 自動車技術展 車型モックに搭載



写真1 The 2nd Advanced Automotive Battery Conference (2002年・米国ラスベガス) 36V鉛電池セッションの発表及びパネルディスカッション風景 Battery International 誌 (April,2002) に掲載



Heat is one of the big killers of VRLA technology and Funakawa Battery, whom I was fortunate enough to meet last year, have made big advances in its design of 36-volt technology which mitigates the problem.

200kVA UPS 及び電源監視システムを納入

Delivery of a 200kVA UPS and Its Supervisory System

この度弊社は、200kVA UPS、直流電源、蓄電池及びそれらの状態をパソコンのモニタ上にて監視することができるシステムを通信事業者殿に納入しましたので、その概要をご紹介致します（表 1）。

UPS は、WEB 機能を標準装備した最新機種（GBT200X）を納入しました。WEB 機能搭載により、UPS の運転状態履歴等をホームページ形式にて閲覧することが可能となりました。

また、入出力盤を介し予備の UPS との冗長運用を行うことで、より高い信頼性を実現しております。

表 1 納入機器仕様の構成

品名	仕様・型式	蓄電池
UPS	200kVA	FVL-700 × 180
	100kVA	FVL-400 × 180
	50kVA	FVL-100-6 × 64
直流電源装置	DP5048T 形 (2100A)	FVL-6000 × 24
	DP5048T 形 (2400A)	FVL-4000 × 24
蓄電池診断装置	BCWT / BCW3	

電源監視システムは、図 1 に示すように集中監視センタ及び各端末監視センタにて、社内 LAN を介してパソコンのモニタ上にてそれぞれの局に設置されている UPS、整流器の出力電圧及び負荷電流、蓄電池の内部抵抗、電圧等の状態を監視することができるシステムです。

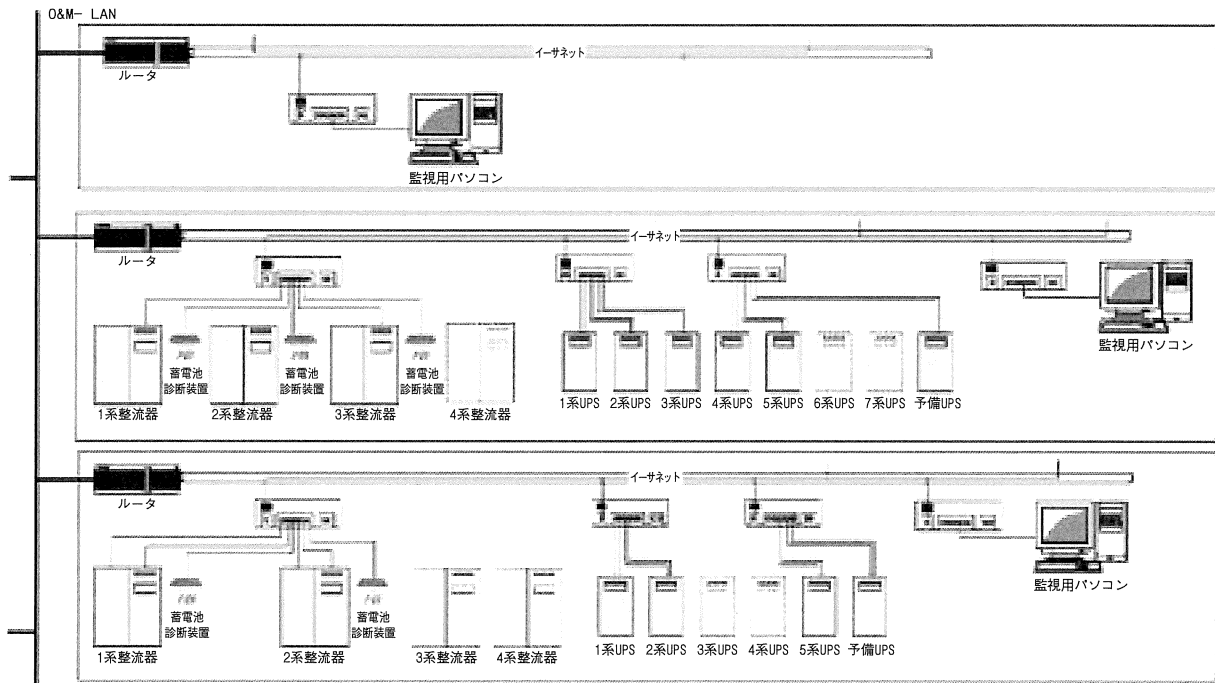


図 1 電源監視システムの構成図

更に、各装置の運転状況がひとめでわかるように、
 図2に示したスケルトン表示を行い、ひとつの画面
 上で俯瞰的に監視することが可能となっております。

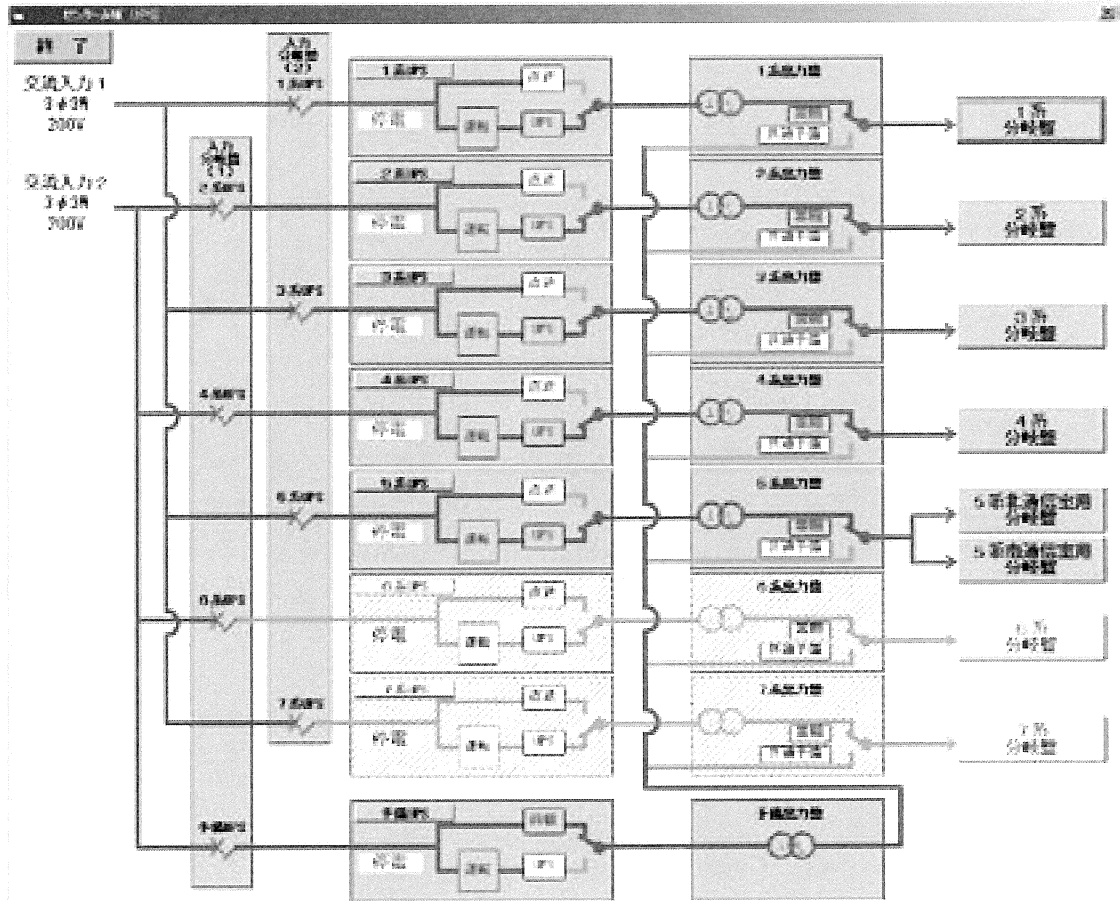


図2 UPS 監視画面 (スケルトン表示)

(産業機器事業部 電源技術部 浅見 啓介)

地上波デジタル放送・中継局用スイッチングユニット

Switching Unit for the Relay Station · The Ground Wave Digital Broadcasting

地上波デジタル放送は情報流通時代のキーとなるインフラ事業として、2003年末の東京・大阪・名古屋の3大都市圏からスタートし2011年には全てデジタル放送に切り変わる予定です。このような新たな市場を生み出すメディアに注目し、全国デジタル送信設備検討会「地上デジタル放送用送信設備共通仕様書」（通称オレンジブック）を基に地上波デジタル放送中継局用の直流スイッチングユニットを開発製品化しました。

また、本ユニットは汎用性を持たせデジタル放送用だけではなく、情報通信機器、電力関連にも使用可能な設計としており、幅広い分野用途にも使用可能です。

<特長>

- 電源ユニットのラインアップ化
小容量のユニットをラインアップし、規模に応じた最適システムが構築可能
- 省力化と遠隔監視機能
遠隔監視機能をオプションで付加可能
- 高信頼性
並列冗長（N + 1）システムにより高い信頼性を確保
- 高効率・高力率
入力力率 99%以上、ユニット効率 90%以上
- 小型・軽量・低価格

表1 ユニット諸元表

ユニット種類	48V-10A	48V-30A	48V-50A
入力電源	1Φ 2W 85～231V 47～63Hz		1Φ 2W 180～231V 47～63Hz
入力力率	遅れ 0.99以上（定格入出力時）		
出力電圧	48V～53.5V		
出力電流	10A	30A	50A
効率	90%以上（定格入出力時）		93%以上（定格入出力時）
冷却方式	強制風冷		
寸法	幅	80mm	130mm
	高さ	141mm	187.5mm
	奥行	240mm	300mm

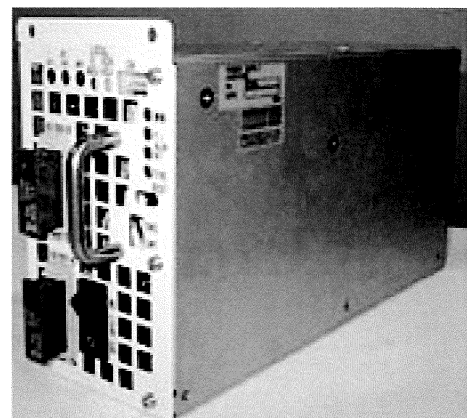


図1 10Aユニット
Fig.1 10A unit

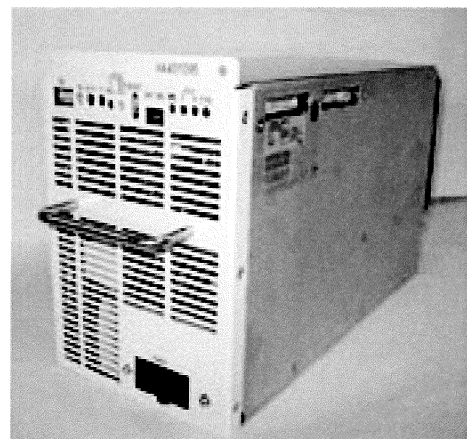


図2 30/50Aユニット
Fig.2 30/50A unit

（産業機器事業部 電源技術部 島山 寿雄）

12V 制御弁式鉛蓄電池対応診断装置用センサ BCW6

SOH Monitoring Sensor Unit “BCW6” 12V-VRLA Battery for a Variety of Industrial Power Sources

平成 14 年 12 月に 2V セル制御弁式鉛蓄電池群を対象にセンサユニットの BCW3 とシステムコントローラの BCW-T からなる連続自動モニタリングシステムを発売しました。(詳細はテクニカルニュース No.58, p44-50, 2002 参照)

続いてこの度容量 200Ah 以下の 4～12V のモノブロック電池を用いる各種電源用モニタとして BCW6 を開発致しました。UPS、その他各種制御装置用電源にはコンパクトで施工性に優れたモノブロック電池が多く用いられておりますので、この BCW6 の製品化により広い産業用途の電源モニタリングが可能となります。この BCW6 は BCW3 と同様に BCW-T と組み合わせることで動作します。また、BCW6 を直列接続することで最大 72 個の電池まで計測できます。特に、UPS などの用途では蓄電池に高リップル電流が流れていることも多く、従来は内部抵抗 (AC インピーダンス) を正確に測定することが不可能とされておりましたが、本開発ではここに力点を置き新規な回路構成を導入することにより実現することができました。

主な仕様を表 1 に、外観写真を図 1 にそれぞれ示します。

表 1 BCW6 の仕様

項目	仕様
蓄電池電圧	計測範囲 : 0 ~ 16.50V (typ.) 分解能 : 0.01V 計測点数 : 連続接続時 9 点、任意接続時 5 点
蓄電池内部抵抗	計測範囲 : 0 ~ 40.93m Ω 分解能 : 0.01m Ω 計測点数 : 連続接続時 9 点、任意接続時 5 点
蓄電池温度	計測範囲 : - 20 ~ 70°C 分解能 : 0.1°C 計測点数 : 4 点
通信 インターフェース	マルチドロップ方式
表示ランプ	LED (運転 : 緑 計測 : 黄 通信 : 赤)
使用環境条件	温度 : - 10.0 ~ 50.0°C 湿度 : 80% 以下 (結露無きこと)
電源	DC10 ~ 18V
寸法	219mm × 99mm × 25mm (取付部含まず)
質量	約 350g

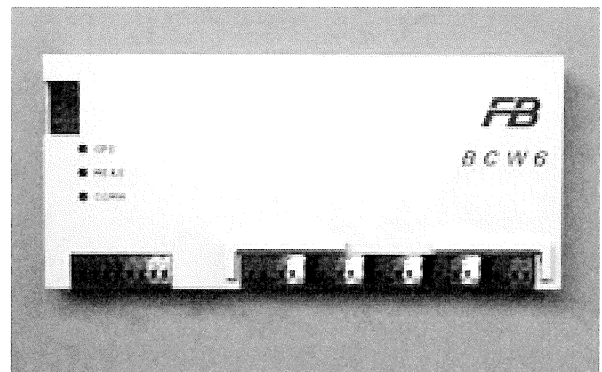


図 1 BCW6

(今市開発センター 長嶋 茂)
(RM チーム 高橋 清)

二輪車用高出力 VRLA 形（制御弁式）バッテリーの ラインアップ拡大

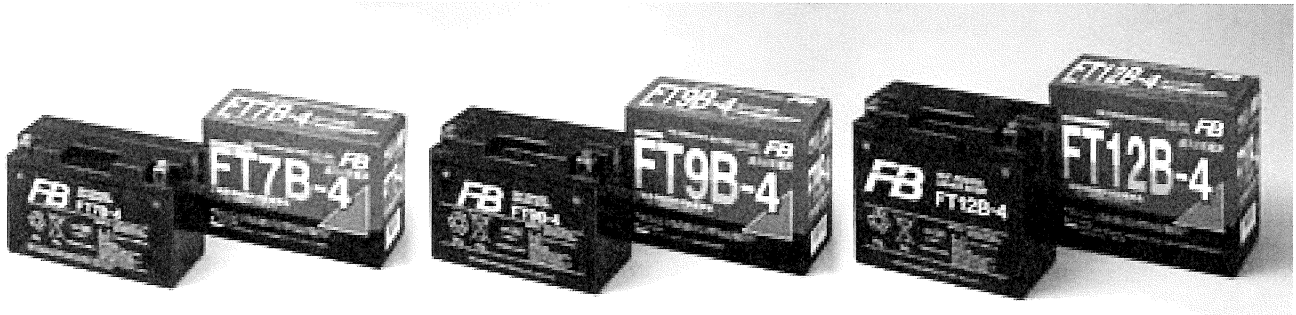
Lineup Expansion of the High Output VRLA Type (Valve Regulated Type) Battery for Motorcycles

オートバイメーカーからは排ガス規制対策や、燃費向上の一環として、二輪車用のバッテリーに対し小型化・高出力化のニーズが強く求められています。

当社では客先からの要求に応じ、従来の液無し充電済み（ドライ）タイプの高出力化に加え、より小型化が可能な液入り充電済み（ウェット）タイプの開発を行ってきました。

近年は、環境負荷低減の観点から電解液容器が不要のウェットタイプのラインアップが拡大しています。

今回、小型・高出力のウェットタイプバッテリーである FT7B-4、FT9B-4、FT12B-4 を新発売するにあたり、当社の高出力化バッテリーのラインアップを紹介致します。



<最近の小型・高出力化したドライ、ウェットタイプのバッテリー仕様一覧>

	液無し充電済み（ドライ）タイプ				液入り充電済み（ウェット）タイプ			
	FTZ5L-BS	FT12A-BS	FTZ14-BS	FTZ16-BS	FT7B-4	FT9B-4	FT12B-4	FTZ12S
公称電圧 (V)	12	←	←	←	←	←	←	←
外形寸法 (mm)	長さ	113	150	150	150	150	150	150
	幅	70	87	87	87	65	69	87
	高さ	105	105	145	161	93	105	110
液入り質量 (kg)	1.9	3.5	5.0	6.1	2.7	3.5	4.1	4.2
10 時間率容量 (Ah)	4.5	10	14	18	6.5	8	10	11
適合車種	<スズキ> ・アドレス V100 ・アドレス 110 ・DR250	<スズキ> ・スカイウェーブ 250,400 ・ハヤブサ ・GSX-R1000	<カワサキ> ・ZRX1200R ・ZRX1200S	<カワサキ> ・バルカン 1500	<ヤマハ> ・TT250R レイド ・TTR250R レイド ・マジエスティ (~H14)	<ヤマハ> ・マジエスティ (H14 ~) ・T-MAX ・YZF-R6/R7	<ヤマハ> ・FZ400/R ・XVS400 ・FZS1000 ・YZF-R1	<ホンダ> ・フォルツァ ・シルバーウイング 400,600 ・CBR1100XX
他形式との互換性	FTX5L-BS	—	FTX14-BS	FTH16-BS	—	—	—	—
発売時期 (年 / 月)	H14/2 ~	H14/11 ~	H13/5 ~	H11/4 ~	H15/8 ~	H15/8 ~	H15/8 ~	H14/9 ~

(自動車電池事業部 技術部 外崎 直人)

防衛庁殿にバッテリーアナライザ (FB-BAT-2050) を納入

Battery Analyzer FB-BAT-2050 Has Been Delivered to Defense Agency

このほど、防衛庁殿にバッテリーアナライザ FB-BAT-2050 形を納入致しました。本機は、従来のバッテリーアナライザ (FB テクニカルニュース No.56 参照) の改良品で航空機用ニッケル・カドミウムバッテリーの点検整備を自動化するとともに、劣化の兆候のあるセルを検出する装置です。

主な特長は以下のとおりです。

- ①全ての弊社製航空機用ニッケル・カドミウムバッテリーに対応
- ②専用試験治具をセットアップすることで各セルごとのデータを自動的に取得
- ③セル単位での良否判定を行い、劣化の兆候のあるセルも含め要交換セルを表示
- ④取得データはコンピュータに保存され、必要時に表示及び印刷可能
- ⑤異常時は、自動的に装置を停止させ異常内容を表示

今回、上記特長に加え、新たな改良点として以下の事項を追加しました。これにより、従来の機能を損なわずにバッテリー試験時間の短縮化を図ることができるようになりました。

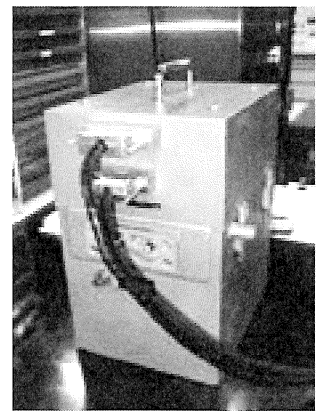
- ①今までの通常充電モード (充電時間 7～8 時間) に対し短縮充電モード (充電時間 4～5 時間) を追加
- ②充電を途中で停止し、残りの充電を時間差で行なえる分割充電モードを追加
- ③セル温度測定の際、液口栓を外さず脱着できる新型専用治具の開発でセットアップ時間を大幅短縮

仕様

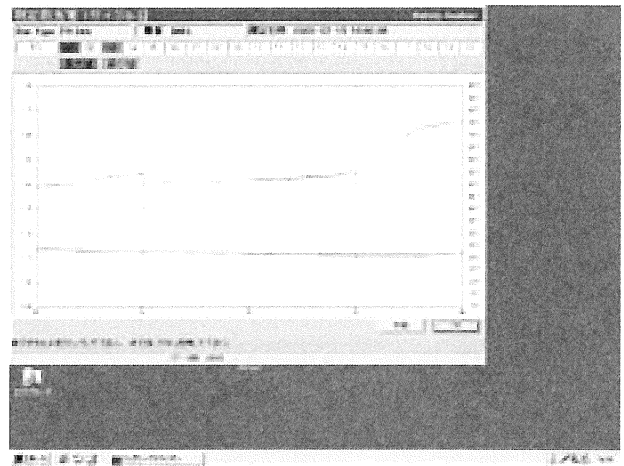
項目	仕様
適用バッテリー	航空機用 Ni-Cd バッテリー (20 セル組以下)
入力電源	AC100V ± 10% (50/60Hz)
充電能力	電圧：0～35V、電流：0～20A
放電能力	電圧：1.5V～120V、電流：0～120A (最大負荷電力：600W)
データローガー	測定点数：全 45 点 (温度：24 点/電圧 21 点) サンプリング速度：5ms/点 サンプリング精度：± 0.1%
コンピュータシステム	OS：Windows 2000 液晶ディスプレイ、レーザープリンタ



アナライザ本体



専用治具



短縮充電試験結果

(産業電池事業部 アルカリ技術 2 グループ
深沢 正利)

世界初 テスター機能内蔵自動車用電池 FGUARD™ (エフガード) シリーズ

The World's First Release “FGUARD™ Series” Automotive Batteries
with Tester Function

突然のエンジン始動不能を未然に防止するには、バッテリーの充電状態、劣化状態を定期的にチェックすることが有効です。しかしながら、従来の自動車用バッテリーは外観では充電状態、劣化状態を判断することができないため、一般ユーザーは販売店まで行って点検をしてもらうしかありませんでした。このため、適宜チェックをすることができずバッテリートラブルが後を絶たないことは皆様ご承知のとおりです。JAFのデータでも近年の出動理由は毎年「バッテリーの過放電」が第一位に上げられています。

また、弊社で定期的実施している一般ユーザー対象のバッテリー意識調査でも「バッテリーの交換時期を知りたい」と言うご意見が全体の51%を占めています。

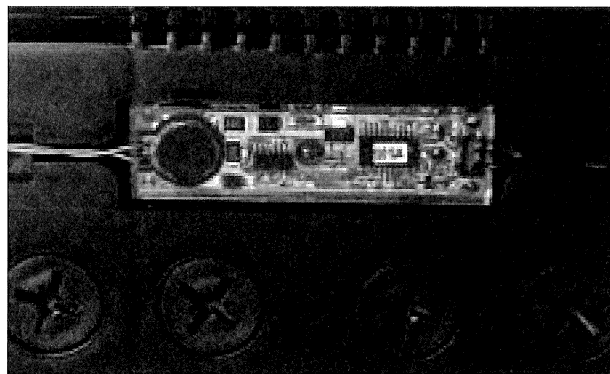
そこで、弊社ではこのような要望に応えバッテリー本体にミドトロニクス社（本社：米国）のコンダクタンス技術※を応用した小型テスターを内蔵した自動車用電池FGUARD™（エフガード）シリーズを発売しましたので紹介致します。

このFGUARD（エフガード）シリーズはバッテリーを車に搭載した状態で何時でも、手軽にワンタッチでSOC（充電状態）とSOH（劣化状態）の両方を同時にチェックができます。

この世界初の機能をもった電池で需要の拡大を期待しています。

（特長）

- バッテリー本体に小型テスターを内蔵（世界初）
ユーザー自身が簡単にバッテリー状態をチェックでき、正確な良否判定と充電状態を瞬時に判定することが可能。



○C-21 特殊合金採用による長寿命化

エンジンルームの過密化などにより、バッテリーの置かれる環境はますます高温化されています。この対策として高温耐食性に特に優れたC-21 特殊合金を採用し、特に高温の環境下における耐久性の向上を図りました。（高温にさらされる使用条件を考慮した75℃におけるJIS軽負荷寿命試験において、従来合金を使用したものに比べ、大幅に寿命が向上されました。

○安全設計

防爆栓を全サイズに採用し、安全に配慮しました。

○長期補償期間を設定

全サイズとも36ヶ月又は6万キロ（どちらか早いほうまで）を設定しました。安心してご使用いただけます。

○充実したアクセサリ

- ・持ち運びに便利な取っ手を全サイズに装備。
- ・安全に配慮した端子キャップを全サイズに装備。
- ・液面状態が一目でわかる液面専用インジケータを全サイズに装備。



(商品構成・・・5機種 10タイプ)

形式	電圧 (V)	5時間 率容量 (Ah)	総高 (mm)	箱高 (mm)	幅 (mm)	長さ (mm)	液入質量 (約kg)
B19R/L	12	34	227	200	125	185	9.8
B24R/L	12	38	227	200	126	236	12.6
D23R/L	12	54	225	200	169	230	16.7
D26R/L	12	58	225	200	170	257	18.7
D31R/L	12	72	225	200	171	304	23.5

※コンダクタンス技術…報文 P.15 を参照

(自動車電池営業本部 市販営業部 田口 仁)

バイオトイレ用ハイブリッド方式太陽光発電システム納入

Delivery of a Hybrid Photovoltaic Generation System for Bio-Lavatory

弊社はこの度広島県芸北地域事務所農林局殿が同県山県郡戸河内町三段峡黒淵に設置した住金プラント株式会社殿製バイオトイレ4台に電力を供給するハイブリッド方式太陽光発電システムを納入致しましたので、その概要をご紹介します。

今回のバイオトイレ4台が設置された場所は、西中国山地国定公園内の三段峡黒淵（登山口からは徒歩約1時間の距離）で、秋の紅葉シーズンには近隣から大勢の観光客が訪れる名所ですが、付近には清潔な公衆トイレが無く、多くの観光客からトイレの設置が望まれていた場所です。

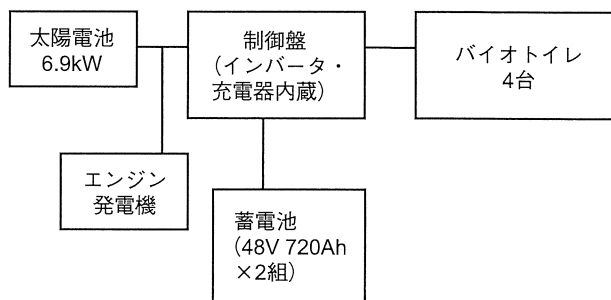
このような国立公園内では商用電源の確保が難しく、独立式の発電システムの設置が必要となり、今回の独立型ハイブリッド方式太陽光発電システムの採用が決定しました。

仕様（バイオトイレ4台分）

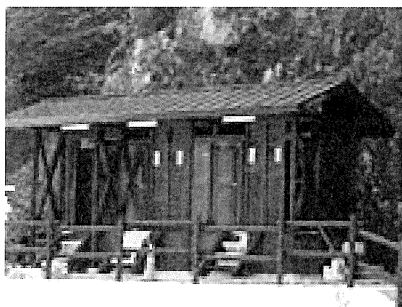
- ①平均負荷 : 12.5kWh / 日
- ②最大負荷 : 17.3kWh / 日
- ③太陽電池容量 : 6.9kW
- ④蓄電池容量 : 48V 720Ah 2組
(太陽光発電システム専用制御弁式鉛蓄電池)
- ⑤エンジン発電機容量 : 15kVA

今回弊社が納入したシステムは、環境に調和した（排泄物を出さない）4台のバイオトイレへ交流100V電源を供給するものですが、このような観光地では季節や曜日で来場者の増減が激しく、繁忙期の最大負荷でシステム設計を行なうと、閑散期や普通の日には過剰設備となってしまうことから、小型エンジン発電機とのハイブリッド方式で太陽光発電システムを採用し、最適なシステムを設計を行ない設置したものです。

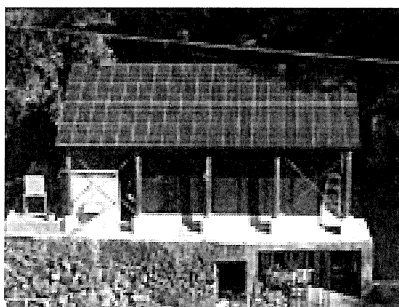
今回納入致しましたシステム仕様及び系統図は下記のとおりです。



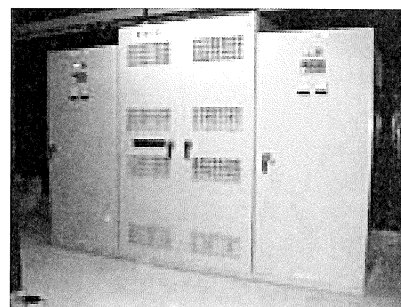
システム系統図



バイオトイレ写真



ハイブリッド方式太陽光発電システム写真



(産業機器営業本部 営業推進部 佐藤 秀一)

電気防食用直流電源装置の紹介

DC Power Supply for Cathodic Protection

電気防食用直流電源装置の役割

金属の腐食は、海水や土壌などの電解質中において金属表面のキズ及び異物の付着等より発生する電位差及び、状況により発生する自然電位による電流（腐食電流）の流出によって生じるものであります。電気防食用直流電源装置は、その腐食電流に打ち勝つだけの電流（防食電流）を人為的に継続して供給するシステムとして用いられます。主に「外部電源方式」と「選択排流方式」があります。

弊社では、下記の装置を日本防蝕工業株式会社殿に納入しておりますので、紹介致します。

製品概要と用途

1. 定電位式自動制御電源盤

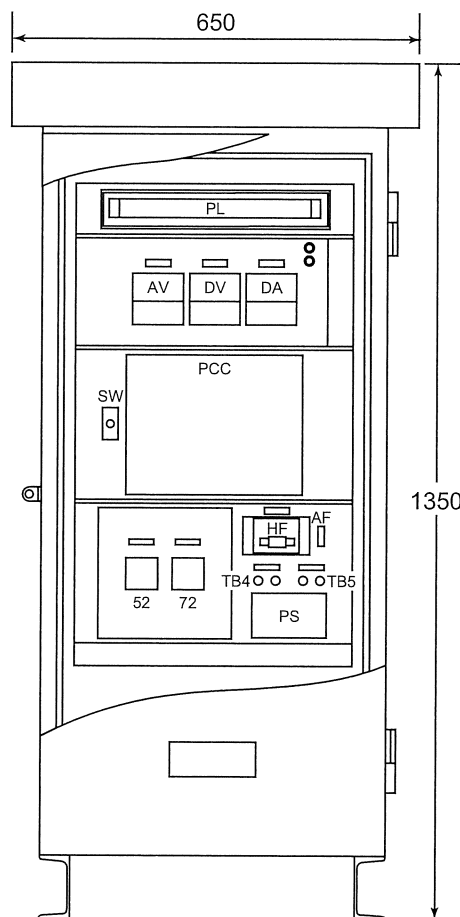
外部電源方式の直流電源盤で、使用環境が変化する対象物に対して常に防食電位を一定に制御することができます。海水を使用する火力発電所の復水器、クーラ、及び取水設備等に広く採用されています。

当社製品；CRIP15-150×4、CRLP60-20等

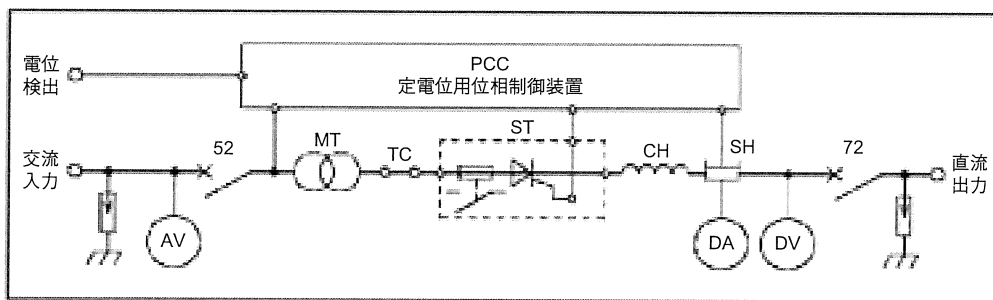
2. 定電流／定電位式自動制御電源盤

双極型鉄電極の直流電源盤として使用します。定電流回路は、鉄イオン発生用、定電位回路は電気防食用として使用します。海水を使用し銅合金細管を用いた復水器及びクーラ等に使用します。

当社製品；CRIW35/25-70×2/10×4等



例；CRLP60-20 外観図



例；CRLP60-20 単線結線図

新商品紹介

電気防食用直流電源装置の紹介

3. 選択排流器及び強制排流器

地中埋設管が直流電鉄の迷走電流によって電食を受けるような場合、埋設管から帰線へ向う電流のみ選択通過させる装置です。直流電鉄の影響を受け易いガス管及び、水道管等に有効です。限流用の抵抗器盤とともに設置されます。強制排流器は、埋設管と帰線を結ぶ回路に直流電源装置を入れる事により、埋設管から帰線に対して強制的に排流する方式で、一般に定電流式自動制御電源盤が用いられます。

当社製品；300A 排流器、CRIC150-50 等

4. コンクリート鉄筋電気防食用定電流式自動制御電源盤

日本防蝕工業株式会社殿製品の遠隔監視制御システムを内蔵し、電話回線を用いて防食装置の稼働状況や、コンクリート中の鉄筋等の復極量等を監視するとともに、必要に応じて防食電位等の設定をし、防食電流を供給する装置です。

当社製品； CRLC30-15 × 6

CRLC30-10 × 4/ 0.1 × 4 等

(産業機器営業本部 営業推進部
電源技術グループ 鬼窪 潔)

古河電池株式会社

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

本社・支店

本 社	〒240-0006	横浜市保土ヶ谷区星川2-4-1（星川SFビル）	TEL.045-331-1221
東京事務所	〒153-0043	東京都目黒区東山1-1-2（東山ビル）	TEL.03-3793-3291
北海道支店	〒003-0808	札幌市白石区菊水8条4-2-27	TEL.011-842-2931
東北支店	〒980-0821	仙台市青葉区春日町7-19（仙台エフビービル）	TEL.022-224-1231
北陸支店	〒920-0968	金沢市幸町8-5（金沢エフビービル）	TEL.076-233-1475
中部支店	〒461-0005	名古屋市東区東桜1-14-25（テレピアビル）	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	〒730-0812	広島市中区加古町1-6（広島エフビービル）	TEL.082-240-8001
四国支店	〒760-0017	高松市番町5-9-11（高松エフビービル）	TEL.087-833-5771
九州支店	〒810-0011	福岡市中央区高砂2-10-4（福岡エフビービル）	TEL.092-521-6151

事業所・工場

今市事業所	〒321-2336	栃木県今市市荊沢字上原597	TEL.0288-22-3111
いわき事業所	〒972-8501	福島県いわき市常磐下船尾町杭出作23-6	TEL.0246-43-0080
開発センター	〒972-8501	福島県いわき市常磐下船尾町杭出作23-6	TEL.0246-44-6881
エフビー工場	〒321-2331	栃木県今市市針貝字茅場1066-22	TEL.0288-26-8061

FB FURUKAWA BATTERY

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