

軽自動車向け ISS 車用バッテリー

ISS Lead-Acid Battery 'M-42' for Light Cars

大津公二* *Koji Otsu* 瀬和 格* *Itaru Sewa* 大越哲郎* *Tetsuro Okoshi*
箕浦 敏** *Satoshi Minoura* 高橋 悟** *Satoru Takahashi* 戸塚正寿** *Masatoshi Toduka*

軽自動車向け ISS 車用バッテリー「M-42」を開発した。軽自動車においては、バッテリーの寸法が小さいにもかかわらず、普通自動車と同じ放電負荷環境下で使用されるため、深いところまで放電して部分充電状態 (PSOC) となり、耐久性が短くなるという課題があった。PSOC での耐久性向上のため、充電受入性能の向上とサルフェーション抑制技術を検討した。充電反応における正極過電圧を低下させることに着目し、表面積が大きい高密度な活物質を採用し、充電受入性能を向上させた。負極添加剤に新カーボンを採用することで、充放電サイクルにともなう充電受入性能の低下を抑制し、PSOC での耐久性を大幅に向上させた。開発品「M-42」は従来の始動用バッテリー「B20」と比べて充電受入性が約2倍、耐久性が約5倍に向上した。

The ISS lead-acid battery 'M-42' has been developed for light cars. The battery for light cars is smaller than that for standard-sized cars. But when the light car battery is used at a discharge load condition comparable to that for a standard-sized car, there has been some concern about short life. This is because the battery is exposed to PSoC (Partial State of Charge) operation. For the purpose of enhancing the durability of the 'M-42' under PSoC conditions, technology investigations were undertaken to improve the charge acceptance performance and to inhibit sulfation. Development work focussed on depressing the positive plate overvoltage during charging, and in order to improve charge acceptance a high density active material with a large surface area was adopted. At the same time, a new carbon additive was adopted for the negative plate to reduce charge acceptance decline during charge-discharge cycle and thus the durability under PSoC conditions was remarkably enhanced. As a result, the newly developed 'M-42' achieves superior performance: the charge acceptance is almost doubled and the durability is about 5 times that of the conventional battery 'B-20'.

〔1〕 緒 言

近年の環境問題、化石燃料の枯渇問題に 대응するため、各自動車メーカーは、CO₂ 排出量低減に向けた燃費改善のための開発を加速させている。CO₂ 排出量低減の効果が大きい自動車として電気自動車 (EV)、燃料電池車 (FCV)、ハイブリッド電気自動車 (HEV) などが挙げられるが、利便性、技術面、コスト面などで依然として多くの課題を抱えている。HEV の普及は目覚ましいが、異なる二つ以上の動力源を持つため制御システムが複雑であることと、使用されている電池

(ニッケル水素、リチウムイオン) のコストが高いため、一般的なガソリン車と比べて大幅な設計変更と追加コストが必要である。

このような背景のなか、制御システムの変更が小さくて済むアイドリングストップ車 (以下、ISS 車と記す) が注目されている。ISS 車は、停車中にエンジンを停止させることで排ガスを抑制する制御システムを搭載した自動車であり、制御システムおよび部品設計変更を最小限に抑えながら、約 10% の燃費改善が期待できる。しかし、ISS 車は停車中に自動でエンジンが止まるため、バッテリー充放電の頻度が大幅に増加

* 埼玉事業所 電池開発設計部 ** 技術開発本部 電池研究開発センター

し、バッテリーにとっては過酷な使用環境となる。これに対してはバッテリーサイズを大きくすることが望ましいが、特に軽自動車では車両の寸法制約が大きく、バッテリースペースを大きくするのは困難である。そのため、軽自動車向け ISS 車用バッテリーには、普通自動車向け ISS 車用バッテリーに比べ、より高い寿命耐久性と充電受入性能が求められている。

本報告では、軽自動車向け ISS 車用バッテリー「M-42」を開発したので報告する。

[2] 開発課題

アイドリングストップ中は、ライトやオーディオ等にバッテリーから電力を供給するためにバッテリーの放電量が多くなる。さらにアイドリングストップの度にエンジンを再始動するため、大電流での放電回数も増加する。従来、一般的なガソリン車のバッテリーは、ほぼ満充電状態で使用されていたが、ISS 車のバッテリーは放電状態で使用されることが多くなる。

このように ISS 車では放電量が多くなり、充電が不足した状態になりやすいことから、充電受入性能に優れたバッテリーが必要である。また、一般的なガソリン車に比べて部分充電状態 (PSOC) で使われることが多く、さらに頻繁なエンジン始動による大電流放電が入ることから、このような使われ方に耐えることの出来る寿命性能も必要になる。当社では、これらの課題を解決するために高い充電受入性能と寿命性能を有する普通自動車向け ISS 車用バッテリーを開発した (以下、第1世代品と記す)¹⁾。

しかし、軽自動車では、オーディオ類の補機負荷は普通自動車と変わらないにもかかわらず、寸法制約によりバッテリーサイズを大きくできない。そのため、軽自動車向け ISS 車用バッテリーには、第1世代品に比べ、さらに高い充電受入性能と PSOC での耐久性向上が求められる。

そこで、電池開発課題を以下の2点に定め、開発を進めた。

- 1) 充電受入性能の向上
- 2) PSOC での耐久性向上

[3] 性能向上の検討

3.1 充電受入性能の向上

これまでの検討で第1世代品での充電受入性能の向上に対しては、負極の電池反応過電圧を低下させることが効果的であった¹⁾。本開発では、更に充電受入性能を向上させるため正極の充電受入性能向上に取り組んだ^{2)~4)}。

図1は従来品のバッテリー「B20」(以下、従来品「B20」と記す)と第1世代品の正負極の過電圧測定結果を示す。過電圧とは電極に対して印加電流を加えた時の平衡電位からのずれを示す。負極では印加電流を上げていくと、所定のレベルで過電圧が急激に大きくなる変曲点をもつものに対し、正極ではこの変曲点をもたない。両者の違いは活物質の比表面積に由来するものと考えられる。負極活物質の海綿状鉛の比表面積は 0.5

～ 0.8 m²/g、正極活物質の二酸化鉛の比表面積は結晶系の異なる α 型と β 型の比率により変化するが 4.0～7.5 m²/g の範囲であり⁵⁾、両者には約5～15 倍の差がある。比表面積の小さい負極では充電反応が抑制されて過電圧が上昇しやすく、その後電極上で水素が発生する電位に到達して過電圧が急激に大きくなると推定できる。これに対して、第1世代品は従来品「B20」に比べて負極の充電反応を早め、過電圧の変曲点が7Aから14Aに増大し、充電受入性能を約2倍に向上することができた。

図1から分かるように、負極の充電受入性能を大幅に向上した第1世代品においても正極は負極より過電圧が大きくなっている。充電受入性能のさらなる向上のためには、負極の過電圧を下げるよりも正極の過電圧を下げる方が効果的である。過電圧の低減には第1世代品の負極で検討したように充電反応を速めるために電極の表面積増大が有効である。単位体積あたりの活物質を増大させ、表面積増大を図れる高密度な活物質を検討した。高密度な活物質は活物質同士の結合力が強いため、深い充放電での使用環境においても、軟化脱落しにくい特長も有する。図2に開発品「M-42」で採用した高密度な正極活物質と、従来品「B20」で採用している正極活物質の SEM 写真を示す。

3.2 PSOC での耐久性向上

ISS 車における PSOC 環境下では、鉛蓄電池の特性として活物質中に不活性な硫酸鉛が蓄積し粗大化するサルフェーションが発生し耐久性が低下する。サルフェーション発生時は、不

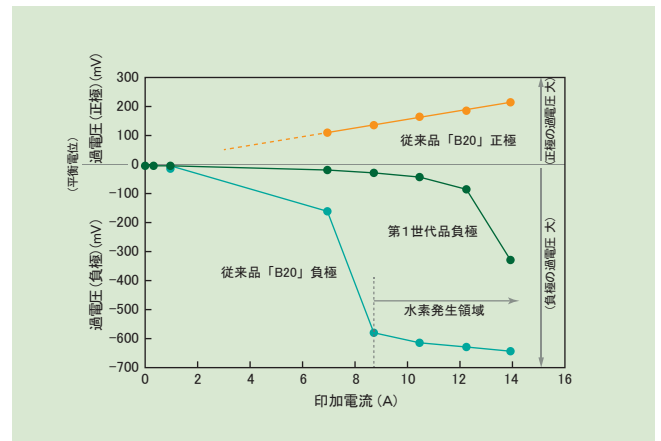


図1 正極、負極の過電圧測定結果

Fig.1 Over potential measurement results of positive and negative plates

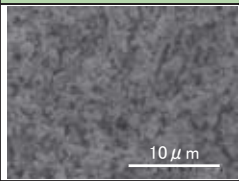
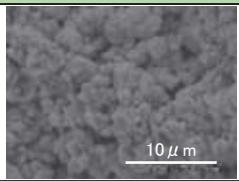
項目	開発品「M-42」	従来品「B20」
SEM 写真 (×5000)		
ペースト密度	110%	100%
活物質表面積	120%	100%

図2 開発品「M-42」と従来品「B20」正極活物質の SEM 写真および物性

Fig.2 SEM photographs and characteristics of newly developed "M-42" and conventional "B20"

導体である硫酸鉛により電極の導電性が低下し、充電受入性能が低下する。負極へカーボン添加することで、サルフェーションを抑制する効果があることが知られている。カーボン添加によるサルフェーション抑制には、二つのメカニズムが検討されている。第一は、カーボン粒子が放電時に生成する硫酸鉛結晶の内部に取り込まれ、硫酸鉛表面へ導電性を付加することで充電反応を速め、硫酸鉛の蓄積を抑制するという考え方である⁶⁾⁷⁾。活物質中に存在するカーボン粒子により導電性ネットワークを形成しやすく活物質自体の導電性を向上させ、耐久性能を向上させる。第二は、カーボン自体が硫酸鉛結晶の成長を阻害することにより、微細な硫酸鉛を生成し、サルフェーションを抑制するという考え方である⁸⁾。

本研究では、PSOCでの耐久性向上に向けてカーボン材料の検討および最適化を行った。カーボンの製法や形状により効果の発現が異なり、またカーボン材料には非常に多くの種類がある。カーボンの選定に関して開発期間を短縮するためにL18直交表(実験計画法)にて選定した。

開発品「M-42」で採用したカーボンは、従来品「B20」で用いているカーボンブラックに対して導電率が10倍高い特長を有する。この特性がカーボン粒子の重なり合いによる導電性ネットワーク形成と硫酸鉛結晶成長阻害によるサルフェーション抑制をもたらすと考えている。

カーボンによる耐久性向上効果をサイクル試験中の充電受入性能の低下度にて評価した。試験には2Vバッテリーを用いた。

表1はサイクル試験方法およびサイクル中の充電受入性能確認方法を示す。サイクル条件は日本工業規格 JIS D 5301 の軽負荷寿命とし、480サイクル毎に充電受入性能を確認した。充電受入性能は充電開始5秒間の充電容量で評価した。

図3は本評価方法でのサイクル経過に伴う充電受入性能の5秒間充電容量の推移を示す。ISS車用の第1世代品に対して、開発品「M-42」に採用された新カーボンは充電受入性能低下を大幅に抑制することができた。初期充電容量と3840サイクル経過時の充電容量の差から充電性能低下率を算出すると開発品「M-42」の充電性能低下は、第1世代品と比較して1/2以下に抑制できたことがわかる。

〔4〕 開発品「M-42」の特性評価

これらの検討結果を基に、軽自動車向けISS車用バッテリー「M-42」を開発した。表2に開発品「M-42」の諸元を示す。

表1 試験方法およびサイクル中の充電受入性能確認方法
Table 1 Test and evaluation method of charge acceptance during cycling test

項目	内容	
サイクル条件	放電	25A, 4分
	充電	2.46V(制限電流値 25A), 10分
充電受入性	温度	40℃
	温度	25℃
	SOC	90%
	充電電圧	2.33V(制限電流 100A)
	充電時間	10分

4.1 充電受入性試験

実車両では定電圧で充電されるため、定電圧充電で流れる電流値が充電反応の起こりやすさを示し、電気エネルギーをバッテリーの化学エネルギーへ変換する効率を示す指標となる。特性評価条件は車両の減速時にバッテリーに蓄えられる回生エネルギー量を評価することを目的に設定した。図4は定電圧充電における電流値の時間変化を示す。従来品「B20」の充電電流値に対して、開発品「M-42」の充電電流値は高い水準で維持しているのが分かる。

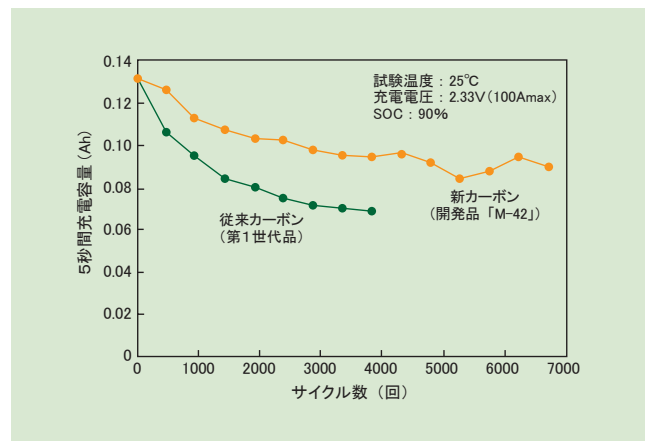


図3 5秒間充電容量の推移
Fig.3 Change in charge capacity for 5 seconds

表2 開発品「M-42」の諸元
Table 2 Specification of newly developed "M-42"

項目	開発品「M-42」	従来品「B20」
電圧 (V)	12	12
外形寸法	長さ (mm)	195
	幅 (mm)	127
	高さ (mm)	225
質量 (kg)	11.3	9.4
極板枚数構成 (枚 / セル)	正極	6
	負極	7
充電受入性※ 10秒間電流量 (Asec)	520	240
5時間率容量 (Ah)	32	35
コールドクランキング電流 (A)	410	350

※: SOC90%, 14.4V (100Amax), 25℃

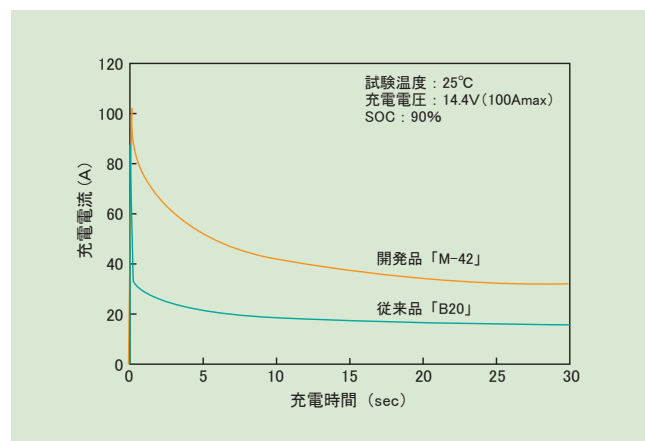


図4 開発品「M-42」の充電受入性能
Fig.4 Charge acceptance of newly developed "M-42"

4.2 アイドリングストップ寿命試験

ISS 車用バッテリーの寿命評価方法には、電池工業会規格 SBA S0101 : 2006 で規定されるアイドリングストップ寿命試験方法を採用した。図5はその結果を示す。この図は再始動時のクランキングを想定した 300 A 放電時の1秒目電圧をプロットしたものであり 7.2 V 以下で寿命と判断する。寿命までのサイクル数は、従来品「B20」が 3100 サイクルであったのに対して、開発品「M-42」では約5倍の 15000 サイクルを達成した。従来品「B20」は充電受入性能が低いため、頻繁な充放電環境に耐えられず、充電不足により電圧特性が急激に低下している。一方、開発品「M-42」は充電受入性能が高く、サイクル劣化特性も優れているため、頻繁な充放電環境に強く、耐久性が優れていることが確認された。

[5] 結 言

軽自動車向け ISS 車用バッテリー「M-42」を開発した。

- (1) 充電反応時の過電圧抑制のために、正極活物質を検討した。開発品「M-42」では従来品「B20」に対し高密度の活物質を開発することで、比表面積の増加と充電反応促進を図ることができた。
- (2) PSOC 環境下でのサルフェーション抑制のために、負極へのカーボン添加を検討した。開発品「M-42」で採用したカーボンは、導電性が従来品「B20」で採用されているカーボンに対して 10 倍高い特長を有する。
- (3) (1) (2) の新技術を導入し、開発品「M-42」は従来品「B20」に対し、充電受入性能は約2倍、電池工業会規格 SBA S0101 で規定されるアイドリングストップ寿命試験は約5倍の性能を有する。

[参考文献]

- 1) 和田圭一 他：ISS 車両専用バッテリー，新神戸テクニカルレポート，No.20, p.17 (2010)。
- 2) 国際公開公報 WO2011/142072A1。
- 3) 国際公開公報 WO2011/108175A1。
- 4) 国際公開公報 WO2011/108056A1。
- 5) 電池便覧編集委員会編：電池便覧 第3版，丸善 (2001)。
- 6) Ken Sawai et al. :Development of additives in negative active-material to suppress sulfation during high-rate partial-state-of-charge operation of lead-acid batteries, Journal of Power Sources, Volume 158, Issue 2, 2006, P.1084-1090.
- 7) Masaaki Shiomi et al.:Effects of carbon in negative plates on cycle-life performance of valve-regulated lead/acid batteries, Journal of Power Sources, Volume 64, Issues 1-2, 1997, P.147-152.
- 8) D. Pavlov et al.:Mechanism of action of electrochemically active carbons on the processes that take place at the negative plates of lead-acid batteries, Journal of Power Sources, Volume 191, Issue 1, 2009, P.58-75.

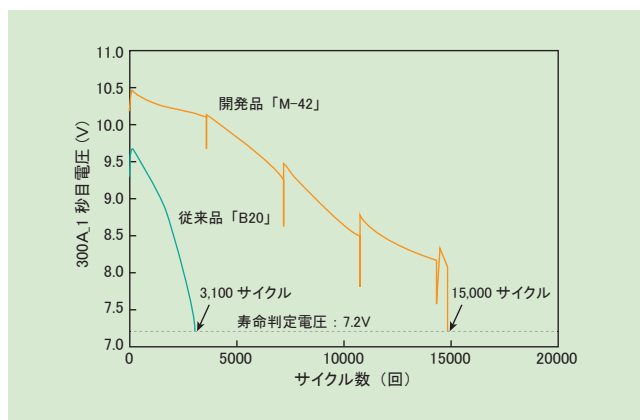


図5 開発品「M-42」のアイドリングストップ寿命試験（電池工業会規格 SBA S0101 : 2006）

Fig.5 ISS test results of newly developed "M-42"