

42V高電圧システム自動車用制御弁式鉛蓄電池の開発

The VRLA Battery for 42V High Voltage Automotive System

寺田正幸* Masayuki Terada 下浦一朗* Ichiro Shimoura 坂本剛生* Takeo Sakamoto
木村隆之* Takayuki Kimura 傳馬寛一* Kanichi Denma 本棒享子** Kyoko Honbo

急速な普及が予想されている次世代自動車に搭載される42V系高電圧システム用の36V制御弁式鉛蓄電池を開発した。この電池は、低抵抗薄形集電体と薄形セパレータの採用、および新規負極添加剤の開発と活物質構造の最適化によって、従来の自動車用電池に比べて、出力性能、入力性能、およびパーシャルSOC領域でのパルス充放電サイクル性能を大幅に改善することができた。開発電池を搭載した車輛の燃費シミュレーションを実施した結果、18%以上の燃費改善効果が期待でき、次世代自動車用電池として十分な性能を有していることが分かった。

It is expected that the 42V high voltage system for vehicles will come into wide use. Therefore, We developed the VRLA Battery for this use. This battery has low resistive electrodes and newly developed thin separator. We developed new agent of the negative active material and structure of the positive active material for use of 42V system.

In the result, we were able to improve a performance of output input power and pulse charge discharge cycle life in comparison with a usual battery for a vehicle.

From the result of fuel efficiency simulation and actual battery examination, it can be expected that the developed battery has 18% and more of fuel efficiency improvement.

〔1〕 緒 言

自動車用電源システムの消費電力は快適な装備の増加や従来、油圧等で駆動させていた補機類の電動化等により、電力負荷が増大し、年々増加している。その結果、従来の14V系システムにおいては、車輛側ハーネスに流れる電流は100Aを大きく越える状況となっている。その解決策として、車輛の電力システム電圧を3倍の42Vに上げることが、MITコンソーシアムを中心として自動車メーカー、部品メーカー、電池メーカー等で国際的に進められている¹⁾。

一方、地球温暖化防止や環境保護の観点から、自動車の燃費向上によるCO₂排出量低減が望まれている。これを実現するために、車輛停止時のアイドリングストップ、再発進時の

エンジンスタート、およびパワーアシスト、減速時のエネルギー回生が行われている。この用途における電源の電池には、高い入出力性能、およびパーシャルSOC (state of charge: 充電状態) 領域におけるパルスサイクル性能が要求される。これを実現するためには、現在の14V系システムでは電圧が低すぎるため十分なエネルギー回生が期待できず、この点においても42V化が望まれている²⁾。

上述の用途に適した電池が備えるべき特性は、広いSOC領域での高い出力性能と入力性能、およびエネルギー回生充電を含んだサイクルパターンにおける高い寿命性能である。

そこで、次世代自動車の高電圧システム用途に適した製品として36V制御弁式鉛蓄電池を開発した。以下にその開発内容について報告する。

*電池技術研究所 **株式会社日立製作所日立研究所

〔 2 〕 開発課題

42V系システム用電池の開発課題を表1に示す。燃費改善効果を備える42V系システムに用いる電池は、回生充電性能の向上が不可欠である。このシステムでは、車輛が減速するときのエネルギーをどれだけ効率よく回収するかで燃費改善効果が決まる。この場合の入力パターンは大電流短時間充電になるため、急速充電性の向上が必要であり、そのためには、新規リグニンやカーボン等の負極添加剤の開発が重要と考えられる。

出力性能に関して、この電池は通常の使用状態では満充電 (SOC100%) ではなく定格容量の60~80% (SOC60~80%) の範囲で用いられるため、充電量が少ない状態でもアイドリングストップ時からの確実なエンジン始動性能が必要であり、高い始動性能を得るため低抵抗化の電池設計が重要となる。また、寿命性能の向上に関しては活物質の改善、バッテリーマネージメント技術、およびバッテリー状態検知技術の開発が挙げられる。

表1 開発課題

Table 1 Requirements and Means.

性能	課題
回生充電性能	急速充電性の向上 負極添加剤の開発
出力性能	低抵抗化のための電池設計
寿命性能	活物質の改善 バッテリーマネージメント技術の開発 バッテリー状態検知技術の開発

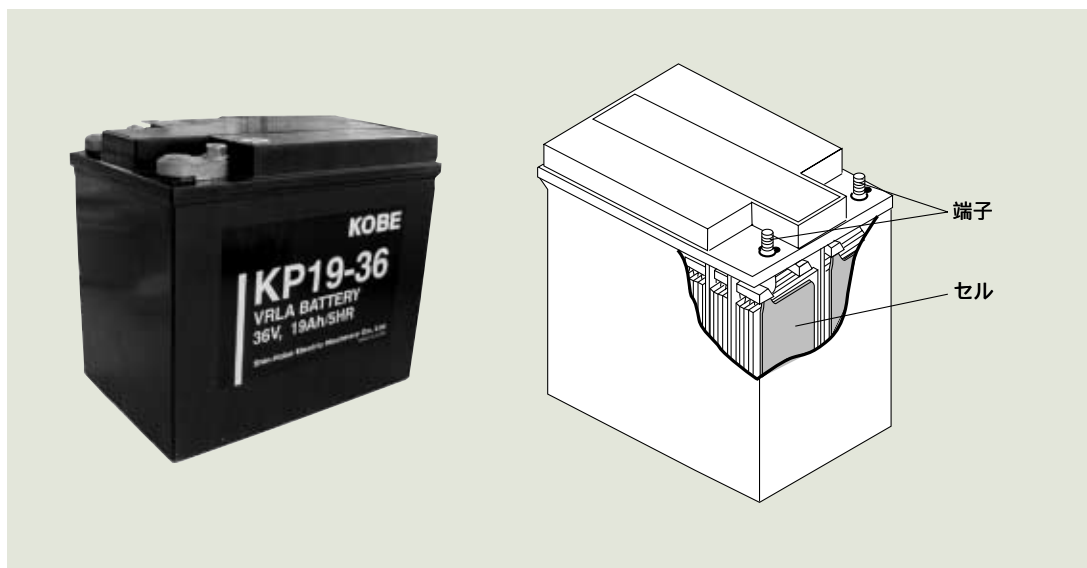
表2 開発電池の諸元

Table 2 The Specification of the Developed 36V VRLA Battery.

公称電圧	36V
定格容量	19Ah (25, 5HR)
サイズ	(H) 225 x (W) 172 x (L) 259 mm
重量	27 kg
出力	9.6 kW (25, SOC100%, 300A, 1s)
入力	3.7 kW (25, SOC60%, 100A, 5s)

図1 開発電池の外観,
および構造

Fig.1 The Figure, and
Structure of the Developed
36V VRLA Battery.



本報では、回生充電性能向上を目的とした負極添加剤の開発、および寿命性能向上を目的とした正極活物質の改善について以下に説明する。

〔 3 〕 開発電池の構造、および性能

開発電池の外観、および構造を図1に、主要諸元を表2に示す。

電池電圧は36V、25 5HR容量は19Ahである。満充電状態であるSOC100%での300A、1秒目出力は9.6kW、SOC60%での43V定電圧充電5秒目入力は3.7kWである。

電池構造は放熱を考慮し、2x9セル構造とした。また、高い出力性能を確保するため、耐短絡性能を高めた薄形リテナー、シミュレーションによる低抵抗格子デザイン、薄形極板を採用した。

開発電池の出力特性を図2に示した。満充電 (SOC100%) 時における出力は300Aで32V (9.6kW) であり、SOC60% 時においても300Aで30V以上の放電電圧と9kWの出力を確保している。

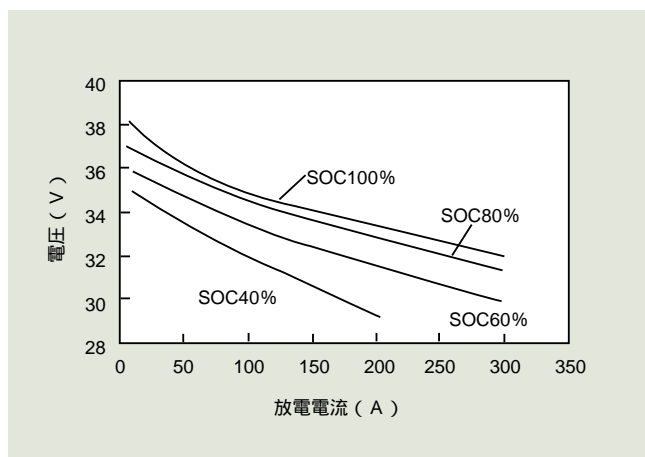


図2 開発電池の出力特性

Fig.2 Discharge Characteristics of the Developed Battery.

〔 4 〕 回生充電性能の向上

4.1 回生充電性能向上の考え方

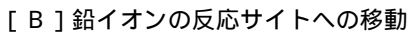
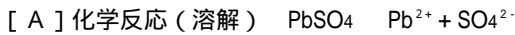
図3に汎用の制御弁式鉛蓄電池における充電電流と電池電圧、および正・負極電位の関係を示す。充電電流が大きくなると電池電圧が急激に上昇する。このときの極板電位の変化は、正極ではなだらかに上昇するのに対して、負極では充電電流30 A付近から急激に電位が低下していることがわかる。これは、大きな電流で充電すると、負極表面で水素ガスが発生するためである。

回生充電性能を改善するには、この急激な負極電位変化を抑制する必要がある。この方法として負極の充電過電圧を下げるのが有効である。その充電過電圧にかかわる負極充電反応のモデルを図4に示す。

負極の充電反応は



で表される。この反応は



の3段階にわけることが出来る。

回生充電性能の向上に必要な負極充電反応を促進するには、硫酸鉛の溶解促進 [A], 溶解したイオンの拡散促進 [B], イオンへの電子供給 (還元) 促進 (電気化学反応の促進) [C] が必要となる。

このプロセスを促進する方法として、負極添加剤としてのリグニン、およびカーボンの検討を行った。

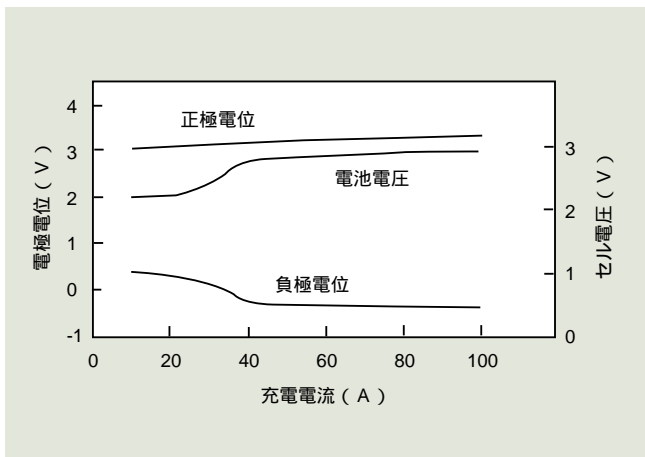


図3 充電電流と電池電圧、および正・負極電位の関係

Fig.3 Electrode Potential Charge With the Change Current for Conventional 36V VRLA Battery.

4.2 リグニン、およびカーボンの検討

表3にリグニン、およびカーボンの負極充電反応の促進に対する役割 (推定) を示す。

リグニンには、放電時に生成する硫酸鉛結晶の大きさを小さくする作用のあることが知られている³⁾。その結果として、充電時における硫酸鉛の溶解を促進すると考えられる。これはリグニンの構造、とくに官能基に起因していると考えられる。このことはリグニンが鉛イオンや硫酸イオンと相互作用があることを示しており、硫酸鉛の溶解を促進している可能性が考えられる。また、同様の理由から鉛イオンの反応サイトへの移動速度向上、Pb粒子の微細化に効果を持つことも考えられる。

AFM (Atomic Force Microscope : 原子間力顕微鏡) 観察によると、カーボンは硫酸鉛の核として作用し、硫酸鉛内部に取り込まれ、硫酸鉛表面の導電性を高めると報告されている⁴⁾。このことはカーボン表面が反応の場となる可能性を示しており、カーボンの存在によって、反応面積の増大による硫酸鉛溶解速度の向上や、鉛イオンの移動距離の減少が期待できる。また、カーボンの導電性が電気化学反応の進行を促進することも考えられる。

これらの役割を考慮し、リグニンは分子量や官能基、カーボンは、硫酸鉛の核としての作用に関係すると考えられる表面官能基、反応面積の増大に関係すると考えられる比表面積、および電気化学反応促進に関係すると考えられる電子伝導性に着目し選択した。

それらを用いた負極板を作製し、液式単板セルにて25%でのSOC90%からの1CA充電性能の比較を行った。

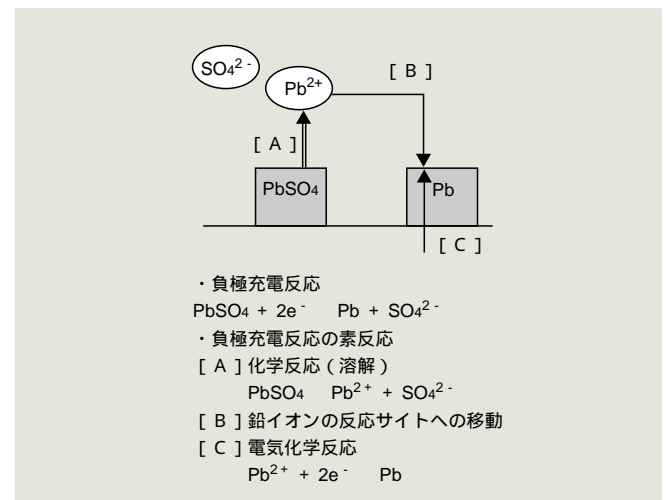


図4 負極の充電反応のモデル

Fig.4 The Charge Reaction Model on the Negative Electrode.

表3 リグニン、およびカーボンの負極充電反応促進に対する役割

Table 3 The Part of Carbon and Lignin for the Negative Charge Reaction Facilitation.

負極充電反応の過程	反応式	リグニンの役割 (推定)	カーボンの役割 (推定)
[A] 硫酸鉛の溶解	$\text{PbSO}_4 \rightarrow \text{Pb}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	放電時に生成する硫酸鉛の不安定化、微細化 硫酸鉛の溶解速度向上	放電時に生成する硫酸鉛の不安定化 反応面積増加による硫酸鉛溶解速度の向上
[B] 鉛イオンの反応サイトへの移動	-	鉛イオンの移動速度向上	反応面積増加による鉛イオンの移動距離減少
[C] 電気化学反応	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}$	Pb粒子の微細化	電子伝導性向上

リグニン検討の結果を図5，カーボン検討の結果を図6に示す。これらの結果より，今回新たに開発したリグニン，およびカーボンは，従来のものと比べて急激に電圧上昇するまでの時間を長くすることができた。

リグニンについて，分子量や官能基の種類とこれらの性能には明確な関係は見られなかった。現在，これについては検討を続けている。

今回開発したカーボンは，AFM観察により，硫酸鉛の核としての作用があること，および硫酸鉛内部に取り込まれることにより，その表面の導電性を高める働きがあることを確認している。また，従来品に使用しているカーボンより比表面積が大きく，電子伝導性に優れていた。

こうして開発したカーボン，リグニンを導入した制御弁式鉛蓄電池を作製し，充電特性，および回生充電エネルギーを調べた。

図7に25℃，SOC60%での3CA定電流充電曲線を示す。開発品の充電時の電圧上昇は小さくなっている。水素発生電圧は約45Vであり，従来品は約3秒で水素発生が起こっているのに対して，開発品は5秒目でも水素発生が起こっておらず，充電受け入れ性が大幅に向上している事がわかる。

図8に従来品と開発品の回生エネルギーの比較を示す。この試験の充電電圧は43Vであり，実際の車輛に搭載された使用条件に近い値とした。従来電池の回生エネルギーが充電5

秒目で8kJ程度であるのに対して，開発品では約17kJのエネルギー回生が可能となり，従来品の2倍以上の性能を達成できた。

この結果は，開発品をエネルギー回生を含む42Vシステムに用いることで大きな燃費改善効果が期待できることを示している。

〔5〕パルスサイクル寿命の向上

42V系システムにおける充放電パターンは，短い時間での大電流充放電であり，充放電電流はパルスのように電池に加えられる。このようなパルスサイクルにおける寿命劣化として，正極活物質の軟化，および負極活物質のサルフェーションの進行が考えられる。ここでは正極活物質軟化の抑制について説明する。

図9に電位ステップ法による大電流充放電時のIn-situ AFM観察結果を示す。サイクル前の状態では，活物質表面は小さな粒子の集合体で，その表面は比較的平坦である。しかしながら，3サイクル後の状態では，従来品は活物質粒子が粗大化し，表面の凹凸が大きくなっている。それに対して開発品は3サイクル後においても初期とほとんど差がなく，粒子が小さい状態で保たれていることがわかる。

これは活物質の粒子間の隙間を小さくすると共に粒子間の

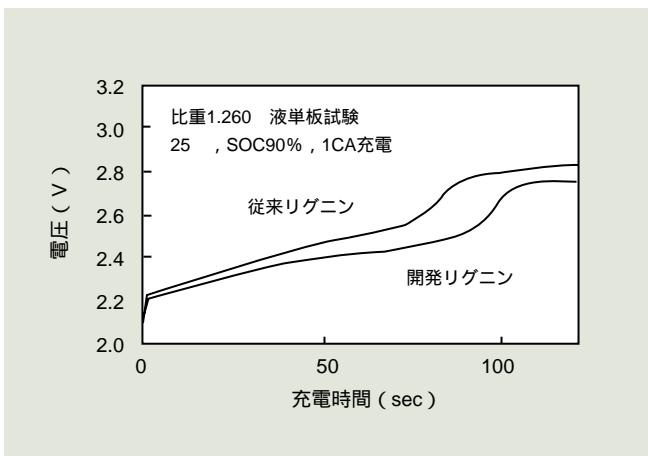


図5 リグニンの選定
Fig.5 The Selection of Lignin.

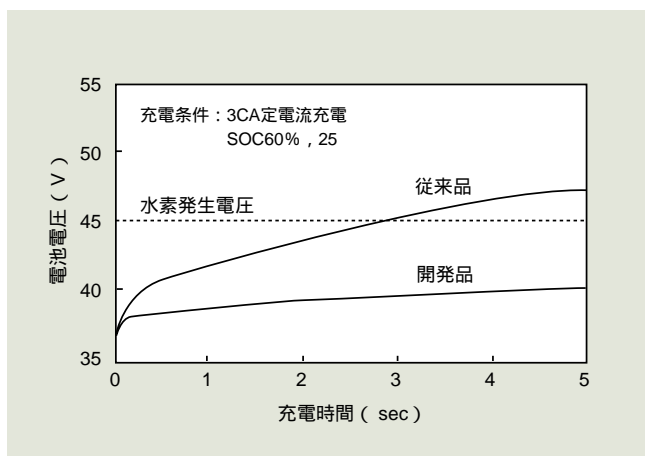


図7 開発電池の充電特性
Fig.7 The Charging Characteristics of the Developed Battery.

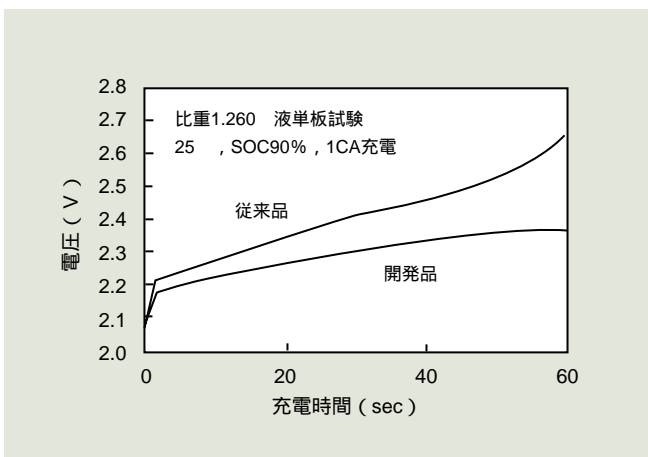


図6 カーボンの選定
Fig.6 The Selection of Carbon.

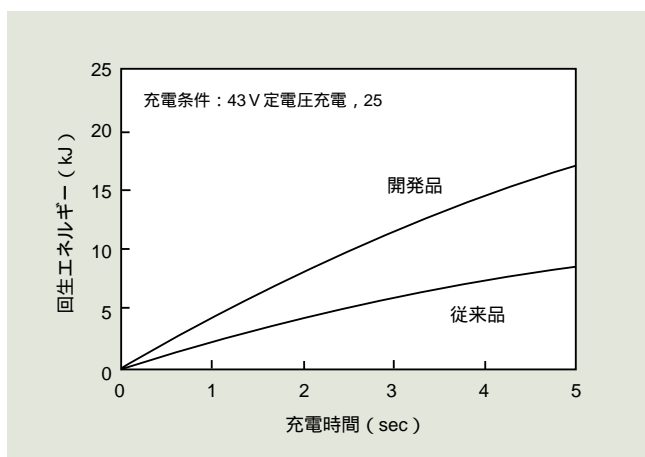


図8 回生充電エネルギーの比較
Fig.8 The Comparison of the Regenerative Energy.

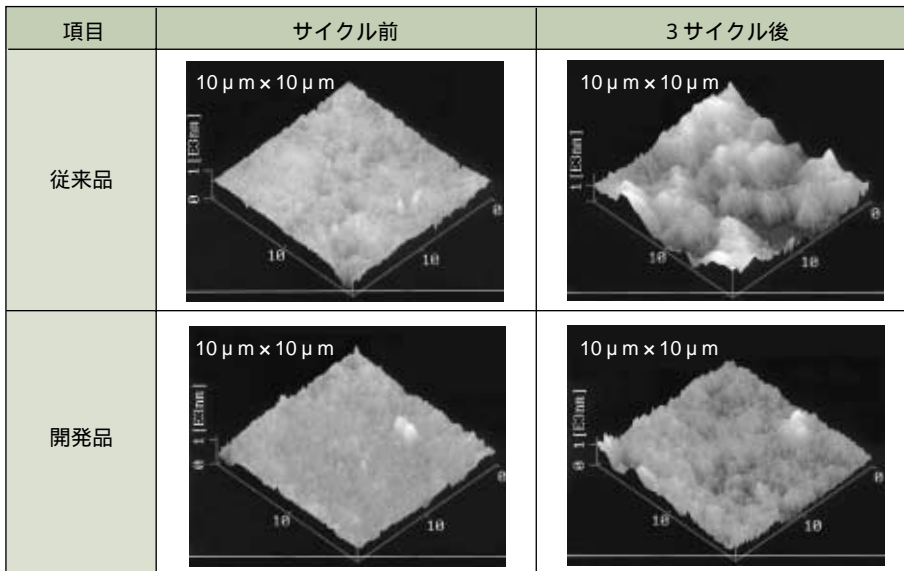


図9 電位ステップ法による大電流充放電時のIn-situ AFM像

Fig.9 In-situ AFM Images of Positive Active Material.

空隙の大きさを均一化したマイクロポア構造にすることにより、以下の効果が得られたためと考えられる。

- 活物質粒子間の接触面積が増大し電気抵抗が減少
- 反応面積の増大による実電流密度の減少

活物質細孔を小さくする(マイクロポア化)ことで細孔内の電解液濃度変化を大きくし、充電受け入れ性を改善。このマイクロポア構造を持つ活物質を採用した開発品について、図10に示す回生充電を含んだパターン充放電サイクル寿命試験を行った結果を従来品と比較して図11に示す。

大電流での短時間充電である回生充電を含んだパターンにおいて、本開発品は従来品の約3倍以上の寿命性能をもっていることが確認できた。

〔6〕 燃費改善効果

開発品は、新たに開発した負極添加剤、および正極活物質を採用することによって、入力特性を従来の2倍以上に改善することができ、その結果、大きな燃費改善効果が期待できることをすでに述べた。ここでは、開発した36V制御弁式鉛蓄電池を実際の車輻に用いた場合の燃費改善効果について、シミュレーションにより検討した。その条件を表4に示す。

車輻クラスは1.9Lガソリンエンジン(セダンタイプ)、車輻重量1600kg、M/Gは4kWマグネティックモータである。

走行パターンは10-15モード、バッテリーの電圧制御範囲は30~45V、電池の初期SOCは70%とした。ベース車輻の燃費は11.6 km/Lである。なお、計算には燃費計算に広く用いられている汎用プログラムであるADVISOR3.1を使用した。

計算結果を表5に示す。アイドルストップのみの燃費改善率は10%であるのに対して、従来品をアイドルストップに加え回生充電を行うと14.4%の燃費改善が可能となる。4.4%が電池へのエネルギー回生による改善部分になる。

さらに従来品を開発品に置き換えることで燃費改善率は18%以上となることがわかる。電池による改善効果は8.6%

表4 燃費シミュレーション条件

Table 4 Simulation Condition of Fuel Efficiency.

項目	内容
クラス	1.9L ガソリンエンジン(セダンタイプ)
車輻重量	1600 kg
M/G	マグネティックモータ(4kW)
走行パターン	10 - 15モード
バッテリー	電圧制御範囲(30~45V) 初期SOC70%
燃費	11.6 km/L(ベース車輻)

(使用ソフトウェア: ADVISOR3.1)

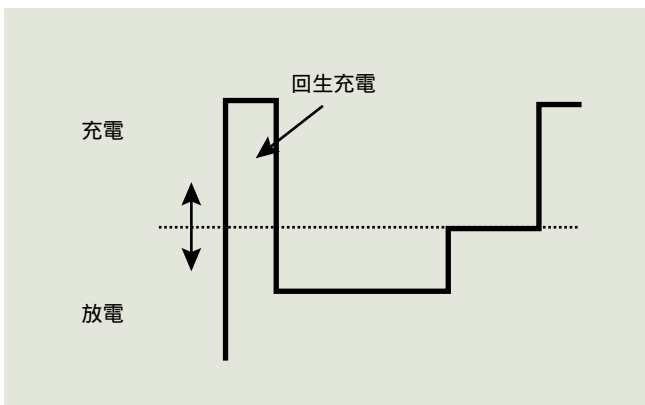


図10 回生充電を含んだパターンサイクル

Fig.10 Cycle Pattern of Including a Regenerative Charge.

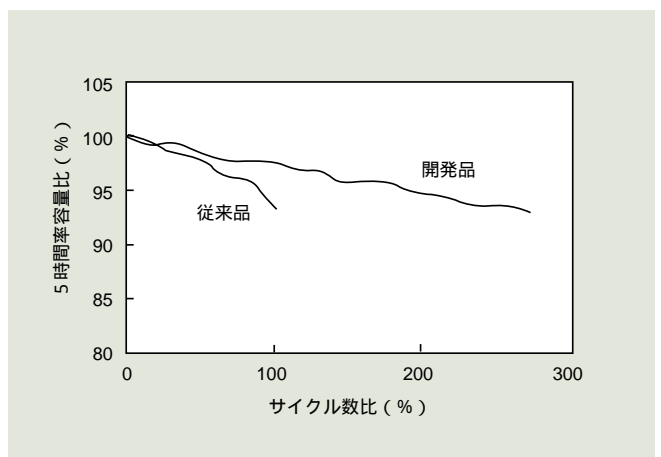


図11 回生充電を含んだパターンサイクル寿命試験経過

Fig.11 The Test Result of Cycle Life Including a Regenerative Charge.

表5 燃費シミュレーション計算結果

Table 5 The Result of Simulation.

電池	シミュレーションの条件		結果		
	アイドルストップ	回生充電	燃費 (km/l)	燃費改善効果 (%)	回生充電の効果 (%)
従来品	なし	なし	11.6	-	-
	あり	なし	12.9	10.0	-
	あり	あり	13.6	14.4	4.4
開発品	あり	あり	14.3	18.6	8.6

【参考文献】

- 1) 日経BP社：日経メカニカル，No573，P75 (2002)。
- 2) 寺谷達夫：“自動車用電源の現状と展望”，電気学会誌，Vol.122，P356 (2002)。
- 3) Boden et al: "The effect of organic expander materials on the performance, life, surface area and crystal structure of negative electrodes in valve regulated cells", J. Power Sources, 95, p.277 (2001)。
- 4) 本棒 他：“鉛蓄電池用負極の充放電反応におけるin-situ AFM 観察”，新神戸テクニカルレポート，No.12，P3 (2002)。

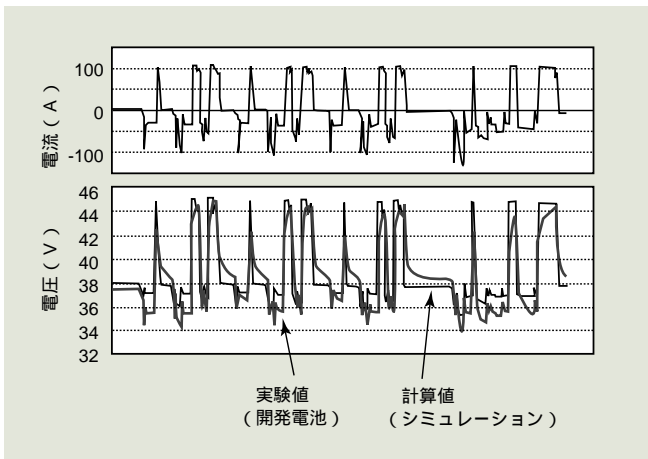


図12 開発電池と計算結果の充放電プロファイルの比較

Fig.12 Voltage Profile of Developed Battery for Simulated Charge / Discharge Current Pattern.

になり，従来品の約2倍の改善効果が期待できる。図8に示したように，開発品は充電受け入れ性能が従来品の約2倍であり，入力性能が燃費改善性能に大きく寄与していることを示唆している。

次に，表5のシミュレーション結果を検証するために開発品を用い，10-15モード走行時の電流パターンにおける電池の電圧特性を調べた。その結果を図12に示す。

図12のグラフは日本における10-15モードで走行した際に電池に流れる電流値の変化，および電池端子間電圧の計算値（シミュレーション値）と実験値（開発品）を示している。この結果は，計算値と実験値がほぼ一致することを示している。特に充電サイドでの電圧値が計算値より実験値が小さくなっており，開発品を搭載した車輜はシミュレーションで得られたのと同等の燃費改善効果が期待できる。

【7】結 言

- (1) 自動車用42V系システム用として高い入出力特性をもつ36V制御弁式鉛蓄電池を開発した。
- (2) 高性能化実現のため新技術を開発した。
 - 急速充電を可能とする負極添加剤（高回生入力）
 - 新正極マイクロポア活物質構造（耐パルスサイクル）
- (3) 燃費シミュレーションの結果と実際の電池性能実測結果を比較し，開発品を用いることにより，18%以上の燃費改善効果が期待できることを明らかにした。