

# オルタネータ回生車両用バッテリーの開発

## Automotive Battery for Alternator Regenerative System

近藤隆文\* Takafumi Kondo 大越哲郎\* Tetsuro Okoshi  
船田厚樹\* Atsuki Funada 佐々木一哉\* Kazuya Sasaki 釘野智史\*\* Satoshi Kugino

近年、環境問題が深刻化するなか自動車メーカーは、燃費向上、CO<sub>2</sub>排出量削減の技術開発に注力している。日産自動車株式会社殿は、すでに一部の車種にオルタネータ回生車両システムを搭載し、販売を開始している。

当社は本システムで必要な充電特性とパルスのなな充放電耐久性を満足するオルタネータ回生車両用バッテリーを開発し、日産自動車株式会社殿に納入を開始した。

本電池の充電特性は、新規開発した負極添加剤により、従来品に対して1.5倍以上に向上した。耐久性は、正極活物質の高密度化と新規開発した負極添加剤による成層化抑制の効果により、従来品に対して1.5倍以上に向上した。

Auto-makers have been taking much time to develop any possible systems to improve fuel efficiency and meet the current CO<sub>2</sub> regulations. Nissan Motors Co., Ltd has developed a new alternator regenerative system, which has been already loaded on their some low emission cars in Japanese market. Shin-Kobe Electric Machinery Co., Ltd cooperated with Nissan Motor and developed an advanced battery with improved charge acceptance to meet severe requirement on their developed system. The charge acceptance of the developed battery is improved more than 1.5 times higher than that of our conventional battery by employing newly developed additives for its negative plates. Its life is also improved 1.5 times longer than that of our conventional battery by adopting high-dense positive active materials and by countermeasure on stratification.

### 〔1〕 緒 言

地球温暖化、オゾン層破壊、酸性雨、森林破壊など環境問題が深刻化するなか、世界中で地球環境保全への取り組みが進められている。

地球温暖化の原因となるCO<sub>2</sub>排出量低減のために、自動車メーカーに対して燃費改善の要求が強い。2007年7月に、2004年実績比平均で23.5%の燃費改善となる「2015年規制」が公示された。本規制では乗用車の平均燃費で、13.6km/l (2004年) から16.8km/l(2015年) への改善が求められている<sup>1)</sup>。

このような背景のもと自動車メーカーは環境対応車の市場投

入を進めている。環境対応車としては、エンジンと電気モータを併用して走行するハイブリッド自動車が車種拡大が続けているが、同時に世界の自動車の大半を占める低電圧 (14V) エンジン車の燃費向上およびCO<sub>2</sub>排出量削減も急務である。

日産自動車株式会社殿は、キューブなどコンパクトカー6車種に従来の発電制御システムを改良したオルタネータ回生車両システムを搭載し、燃費向上、CO<sub>2</sub>排出量削減を達成した。このシステムの電源には高い充電性能が必要とされる。今回、当社は本システムの電源の基盤となる新たなオルタネータ回生車両用バッテリーを開発したので、その内容について報告する。

\*埼玉事業所 \*\*産業リチウムイオン電池開発センタ

## 〔2〕オルタネータ回生車両システムの概要

図1はオルタネータ回生車両システムの模式図を示す。バッテリーの充電状態が良好な時には、車両減速時は走行する車両の持っている運動エネルギーによりオルタネータを回転させると同時にバッテリーの充電電圧を上げ、バッテリーを充電する。この際、車両の運動エネルギーが電気エネルギーとしてバッテリーに蓄えられる(エネルギー回生)。一方、加速、走行時は、オルタネータを停止させ、蓄えたエネルギーを電装品などに供給する。このようにオルタネータ回生車両システムは、現状の車両システムで減速時浪費されている運動エネルギーをバッテリーに蓄え、この蓄えたエネルギーを利用することで、エンジンの負荷を減らし燃費を向上させるシステムである。

図2はオルタネータ回生車両システムにおけるバッテリーの充放電パターンを示す。現状の車両システムでは、バッテリーは自動車の走行中、エンジンと連動するオルタネータから常に充電されていたが、本システムでは減速時の回生充電とオルタネータ停止中の電装品への電力供給で生じる放電とからなる、パルスのな充放電サイクルが加わる。

## 〔3〕開発方針および課題

上述のようなパルスのな充放電サイクルの条件下に従来品を適用すると回生時の充電特性が不十分で燃費改善効果が小

さく、寿命も短くなることが予想される。表1はオルタネータ回生車両用バッテリーの開発課題を示す。充電特性の向上には負極充電特性の改善、長寿命化には成層化の抑制と正極活物質軟化抑制が開発課題となった。

## 〔4〕バッテリーの構造および充放電反応

図3はバッテリーの構造を示す。正極板と負極板を多数枚積層し、両極板間にポリエチレン製セパレータを配置した構造である。極板は鉛合金からなる格子体に活物質を保持した構成で、活物質の主組成は、正極が二酸化鉛(以下 $PbO_2$ と記す)、負極が金属鉛(以下 $Pb$ と記す)であり、いずれも多孔質体である。図4はバッテリーにおける正極、負極での充放電反応を示す。上記活物質は、放電時に正極、負極とも硫酸鉛(以下 $PbSO_4$ と記す)に変化する。

## 〔5〕特性向上の検討

### 5.1 充電特性向上のためのアプローチ

過去の種々の検討により、バッテリーの充電反応では負極の分極が大きく、負極が充電反応の支配因子になっていることがわかっている<sup>2)</sup>。負極の充電反応は $PbSO_4$ が溶解したのち、 $Pb$ に還元される過程が進むが、電氣的に不導体である $PbSO_4$ の溶解速度および溶解度積が小さいため、溶解の過程が律速

図1 オルタネータ回生車両システムの模式図

Fig.1 A Model of Alternator Regenerative System.

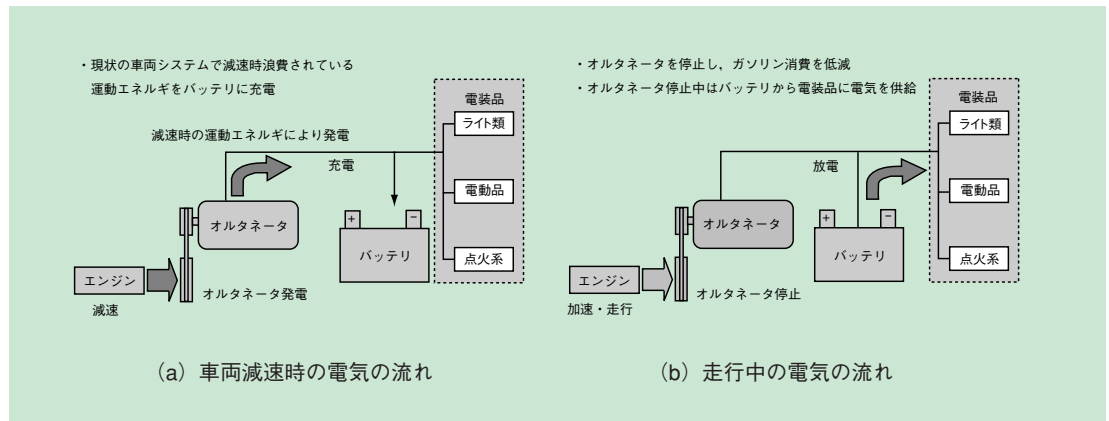


図2 オルタネータ回生車両システムでのバッテリーの充放電パターン

Fig.2 Charge and Discharge Patterns of Alternator Regenerative System.

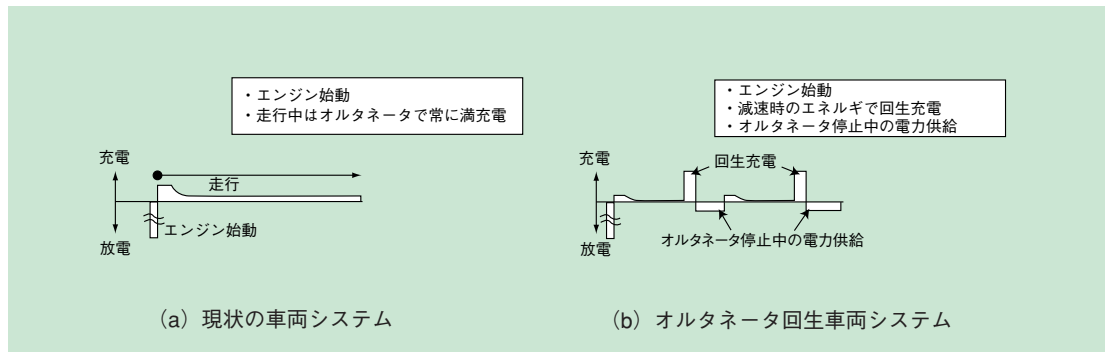


表1 オルタネータ回生車両用バッテリーの開発課題

Table 1 Issues for Development of Automotive Batteries for Alternator Regenerative System.

開発項目	課題	検討内容
充電特性の向上	負極充電特性の改善	負極添加剤(リグニン、カーボン)
長寿命化	成層化の抑制 サイクルに伴う正極活物質軟化抑制	負極添加剤(リグニン、カーボン) 正極活物質高密度化
放電特性の向上	IR損失の低減	極板構造

になる<sup>3)</sup>。一方、放電反応は電気化学反応としてのPbの溶解速度が大きく、充電反応と対照的に速度が大きい。以上より負極の充電特性向上には、PbSO<sub>4</sub>の溶解促進と導電性付与が重要である。したがって本開発では、負極添加剤としてのリグニンおよびカーボンを中心に検討した。

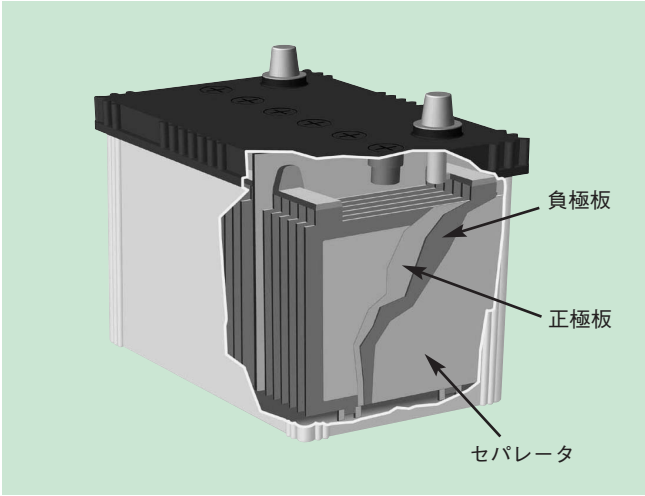


図3 バッテリーの構造  
Fig.3 A Structure of an Automotive Battery.

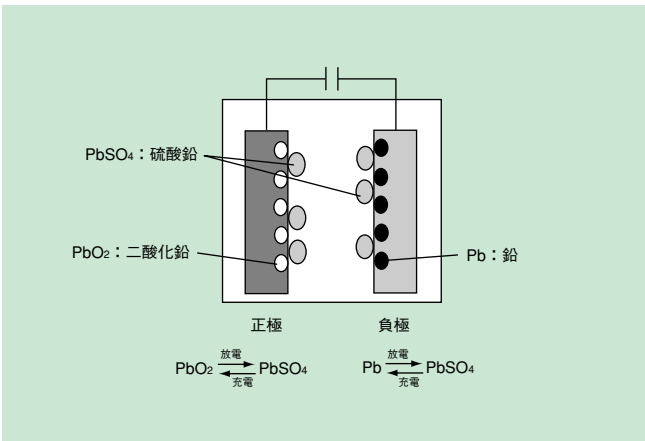


図4 バッテリーの充放電反応  
Fig.4 Chemistry of Lead-Acid Battery.

## 5.2 リグニンおよびカーボンの検討

リグニンは、界面活性剤の作用により、放電時に生成するPbSO<sub>4</sub>粒子を微細化させ、電解液との有効接触面積を増大させる。カーボンは、活物質に導電性を付与し、絶縁体であるPbSO<sub>4</sub>の大きな粒子の形成、成長を防ぐ。リグニンについては分子量や官能基を、カーボンについては反応面積と関係する比表面積を検討した。充電特性向上の必要性が高まった2002年以降、新規リグニン、カーボンの開発に取り組み、その成果を開発品に適用した<sup>2) 4)</sup>。

図5は大電流充放電時における活物質粒子の変化を電位ステップ法によるin-situ AFM (Atomic Force Microscope; 原子間力顕微鏡) を用いて従来品と比較、観察した結果を示す<sup>4)</sup>。充電後の表面観察写真において、従来品には粒径の大きい不導体であるPbSO<sub>4</sub>が充電されず残っているのに対し、開発品には金属鉛の細かい粒子が観察された。開発品では活物質が微細化するとともにPbSO<sub>4</sub>の溶解速度が上がり、充電反応の効率が向上したことを示している。

図6は充電電流密度と単極電位の測定結果を示す。図6より、正極では全充電電流密度領域で、従来品と開発品に電位差が見られない。しかし、図から明らかのように、負極では

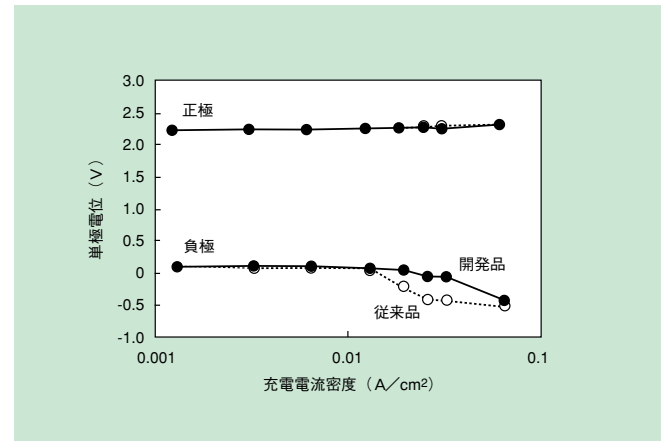


図6 充電電流密度と単極電位の測定結果  
Fig.6 Characteristics of Charge Acceptance of Negative and Positive Electrodes.

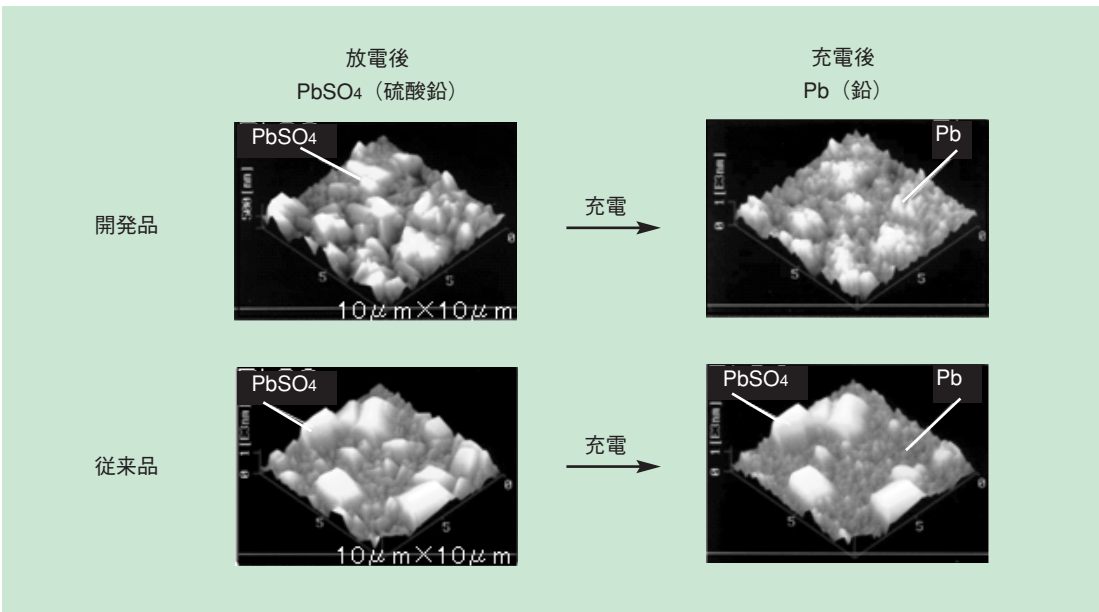


図5 大電流充放電時の活物質粒子の表面形態変化  
Fig.5 Surface Morphology Changes of Negative Active Materials during Charge and Discharge Cycles.

表2 一般的なバッテリーの劣化因子

Table 2 Deterioration Modes of Lead-Acid Battery.

劣化因子		現象
正極	格子腐食	充電時のガス発生など副反応に伴う、正極格子の腐食 格子変形による集電性低下および短絡
	活物質軟化	充放電の繰り返しによる活物質粒子間における結合力低下 活物質が脱落することによる容量低下
負極	活物質凝集	充放電時のPb粒子凝集、反応面積が小さくなることによる充放電特性低下
	サルフェーション	充放電に伴う硫酸鉛の溶解・析出反応の繰り返し 不導体物質であるPbSO <sub>4</sub> の蓄積に伴う充放電特性低下
電解液	成層化	バッテリー上下での硫酸濃度の濃淡差が生じ、高濃度の硫酸が下部に蓄積、 PbSO <sub>4</sub> が不均一に生成することによる充放電特性低下

高充電電流密度領域で明確な差が生じている。すなわち、開発品の高充電受入性能は、高充電電流密度領域における負極の優れた充電受入性能によるものと考えられる。

### 5.3 耐久特性の向上

表2は一般的なバッテリーの劣化因子を示す。本システムのように大電流でのパルスのな充放電サイクルが増える場合は、正極の活物質軟化と電解液の成層化が劣化因子となることが考えられた。

開発品の正極では、活物質の密度を高めることで、活物質軟化の抑制を図った。図7は正極活物質の細孔分布の測定結果を示す。開発品の正極活物質は、従来のものと比べて細孔

径が小さく、密度が高いことを示している。

電解液成層化は電池の上下方向に濃度分布が生じ、下部に高濃度の硫酸が蓄積する現象であり、パルスのな充放電サイクルによる反応分布の不均一化に起因する。上述した新規リグニン、カーボンは、負極の充電特性の向上とともに反応分布の均一化による電解液成層化抑制の効果も有する。

## 〔6〕 開発品の特性評価

### 6.1 充電特性

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表す指標となる。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。その際の設定電圧は、ガス発生が起これないように各温度で適正に設定した。図8は定電圧充電における電流値の時間変化を示す。従来品の充電電流値は、充電開始から早期に減衰し小さいのに対し、開発品の充電電流値は高い水準を推移した。図9は充電開始から5秒目の充電電流値を比較した結果を示す。開発品は従来品に対して約1.5倍の充電特性を示した。

### 6.2 寿命特性

図10は開発品と従来品の寿命試験における充電特性の推移を示した結果である。サイクル数を従来品の寿命を100としたときの指数で示している。開発品は、従来品に対して2倍以上の期間にわたり、充電特性を維持できることを示した。

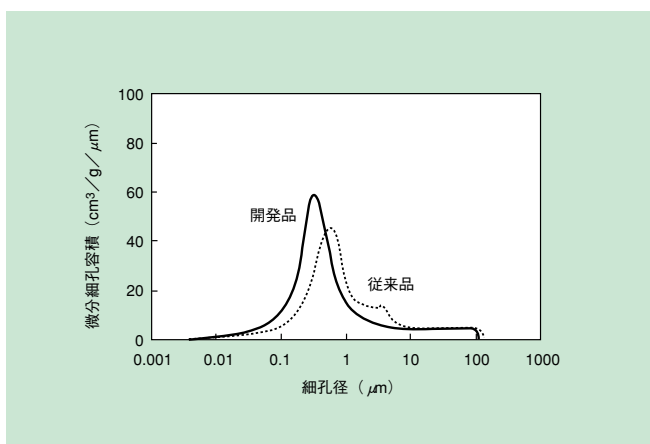


図7 正極活物質の細孔分布

Fig.7 Pore Distributions of Positive Active Material.

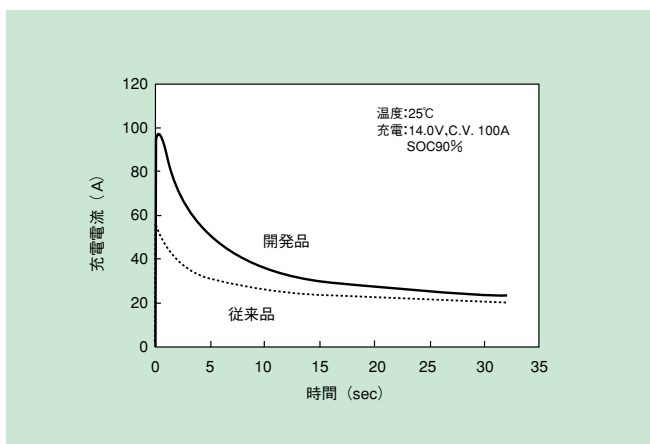


図8 開発品の充電特性

Fig.8 Comparison of Charge Acceptance between Developed and Conventional Battery.

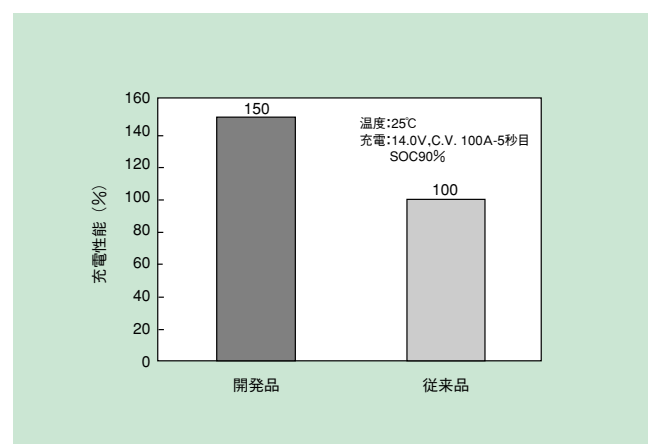


図9 開発品の5秒目の充電特性

Fig.9 Charge Characteristics for Developed and Conventional Battery at 5seconds.

図11は寿命試験後の従来品，開発品の劣化因子に関するレーダーチャートと極板の外観写真を示す。従来品は，正極板上部の活物質が軟化，崩落が原因で，寿命になっていることがわかった。これは成層化により極板の上部と下部で反応分布が生じ，上部が集中的に使われたことと，正極活物質の密度が低く軟化しやすかったことが原因であると考えられる。一方，開発品は，従来品に対し2倍以上サイクルが経過した時点でも，極板外観は活物質の軟化が小さく，劣化が小さい状態に保たれていた。

図12はサイクル数100（従来品の寿命）で従来品と開発品の負極活物質をSEM（走査型電子顕微鏡）にて観察した結果を示す。従来品は，結晶成長して粗大化したPbSO<sub>4</sub>が多いのに対し，開発品は細かい粒子が主成分であり，反応性が低下していない様相を示している。

以上の結果から，開発品は成層化が抑制され極板全体が均一に使われるとともに，活物質自体の改善の効果も加わることで寿命が向上したと考えられる。開発品で採用した，新規

リグニン，カーボンは充電特性の向上とともに，サイクル時の成層化の抑制に対しても効果が認められる。

〔7〕 諸 元

表3は開発品の諸元を示す。

表3 開発品の諸元  
Table 3 Specifications of the Developed Battery.

項目	内容
電圧	12V
高さ	225 mm
幅	127 mm
長さ	236 mm
質量	約 13 kg
5時間率容量	36 Ah
25℃充電受入性 (SOC90%, 5秒目)	50 A
コールドクランキング電流 (CCA)	468 A

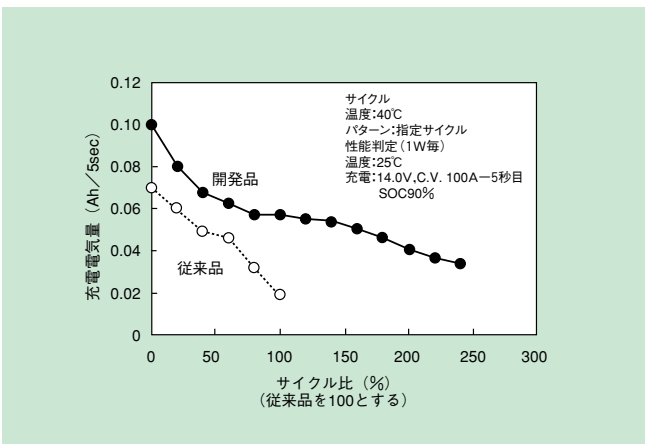


図10 開発品のサイクル特性

Fig.10 Relationship between Cycle Life and Charge Acceptance of Developed Battery Comparing with those of the Conventional One.

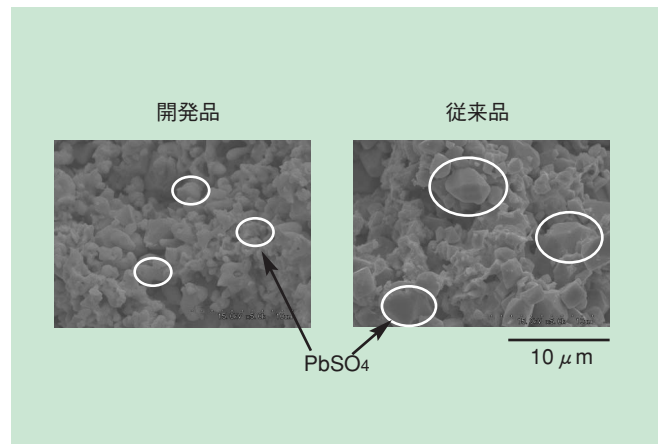


図12 サイクル数100での負極活物質SEM像

Fig.12 SEM Images of Negative Active Materials After Cycle Life Test.

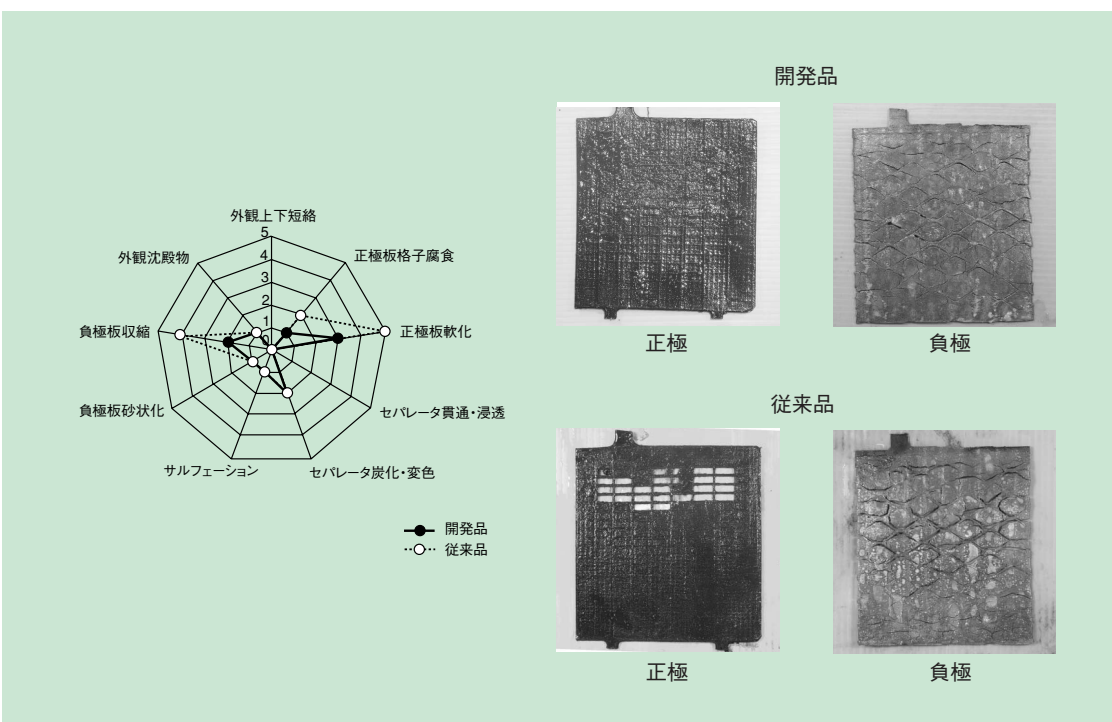


図11 寿命試験後の電池解体結果

Fig.11 Tear Down Result of Battery after Cycle Life Test.

## 〔8〕 結 言

燃費向上およびCO<sub>2</sub>排出量削減に貢献できるオルタネータ回生車両システムに適応したバッテリーを開発した。

- (1) 新規開発した負極添加剤により、充電特性が従来品に対して1.5倍以上向上した。
- (2) 新規開発した負極添加剤による成層化抑制と正極活物質の高密度化により、従来品に対して1.5倍以上の耐久性を得た。

今回、オルタネータ回生車両用バッテリーの開発で得られた技術は、本システムへの適用にとどまらず、今後拡大が予想されるISS（アイドリングストップシステム）やBy-Wireなどのシステム用バッテリーへの適用も自動車メーカーから期待されている。

## 〔9〕 謝 辞

本開発は日産自動車株式会社殿との共同開発として実施されたものであり、関係各位のご支援、ご指導に感謝申し上げます。

## 〔参考文献〕 .....

- 1) 自動車次世代電源システム調査委専門員会：“自動車用次世代電源システムのロードマップ”，技術報告第1049号，電気学会（2006）.
- 2) K. Saito et al.:"Reaction between lead oxide and lignin in aqueous solution", J.Power Sources, **124**, 266(2003).
- 3) 寺田正幸 他：“42V高電圧システム自動車用制御弁式鉛蓄電池の開発”，新神戸テクニカルレポート，No.13, p.23（2003）.
- 4) 本棒享子 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, p.3（2002）.