

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。

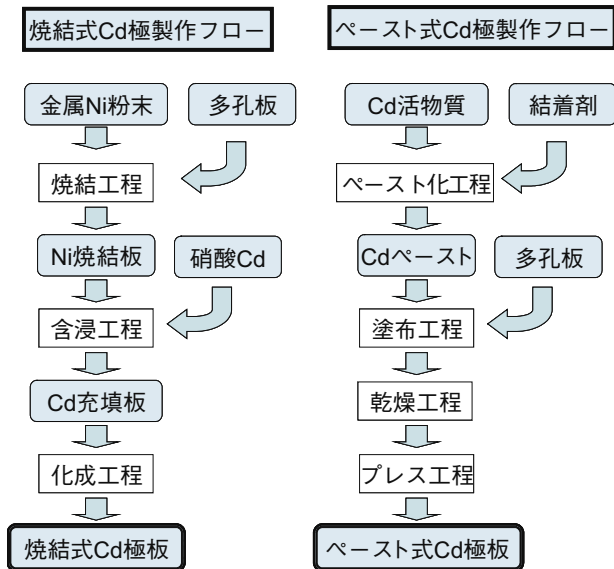
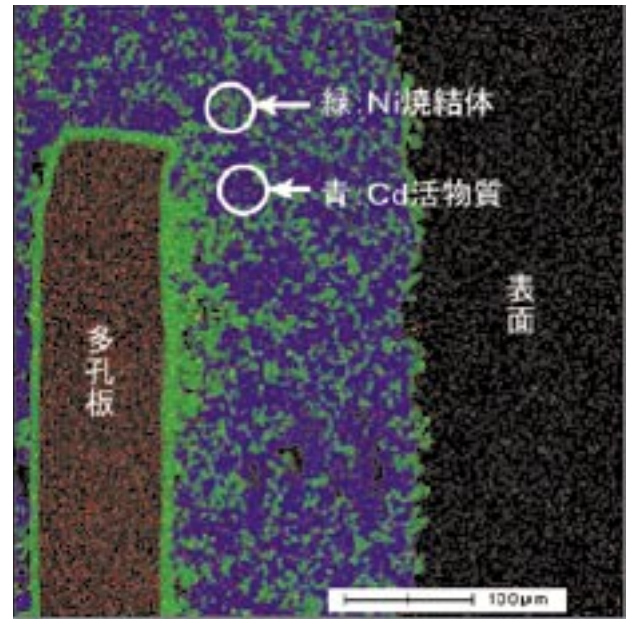
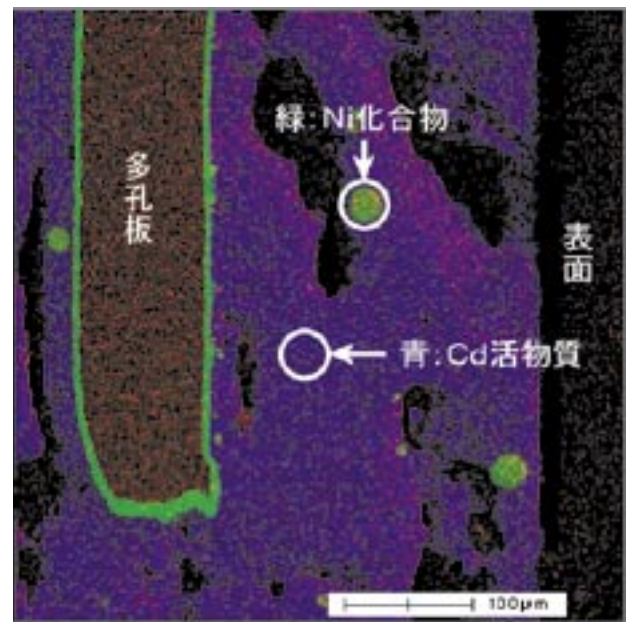


図1 焼結式とペースト式カドミウム極の製法
Fig.1 Process flow of sintered and pasted-type cadmium plates.



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。

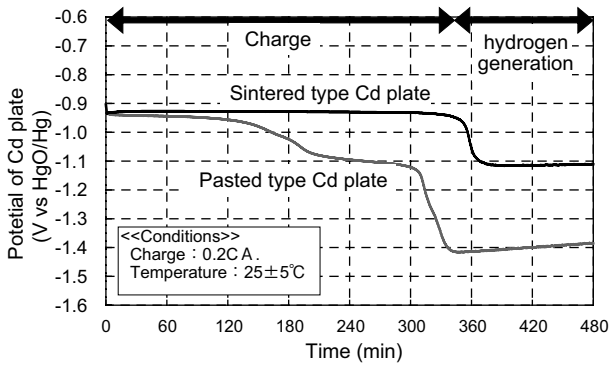


図3 焼結式とペースト式カドミウム極の単極電位挙動
Fig.3 Cathodic potential of sintered and pasted-type cadmium plates.

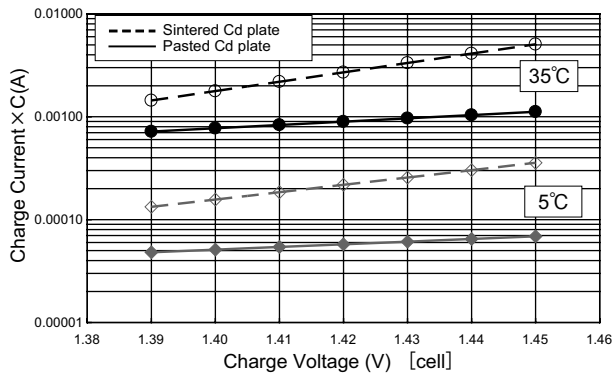


図4 焼結式とペースト式カドミウム極を用いた電池の充電V-I特性
Fig.4 Charge voltage-current characteristics of the cells with sintered and pasted-type cadmium plates.

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。

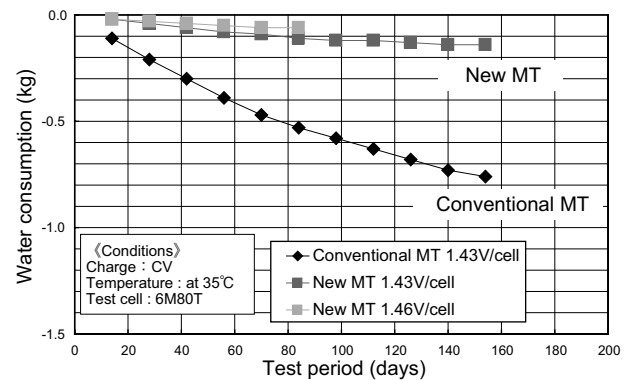


図5 定電圧充電時の減液量変化 (35℃-1.43V/cell, 1.46V/cell)
Fig.5 Changes of water consumption during constant voltage charging (35℃-1.43V/cell, 1.46V/cell)

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

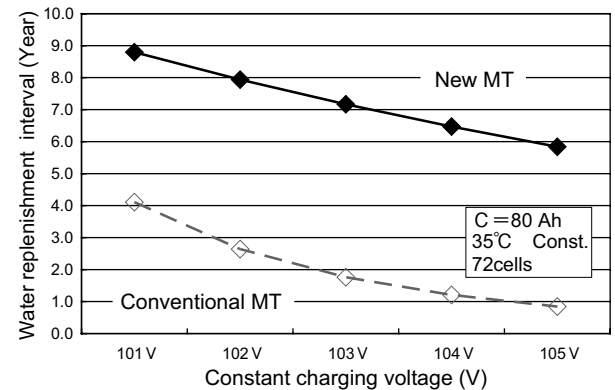


図6 種々の充電電圧において予想される補水間隔 (35℃定温環境)
Fig.6 The expectation maintenance interval about the various charging voltage (about the fixed temperature environment at 35℃).

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。

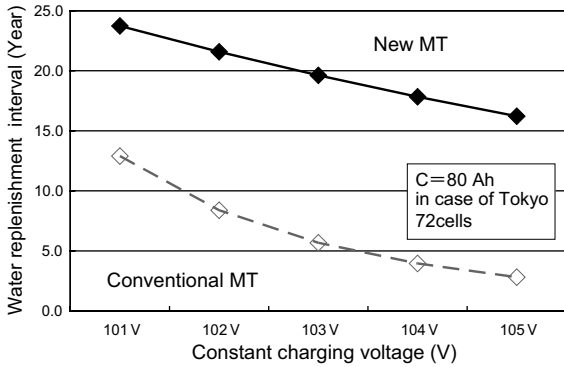


図7 種々の充電電圧において予想される補水間隔
Fig.7 The expectation maintenance interval about the various charging voltage

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。

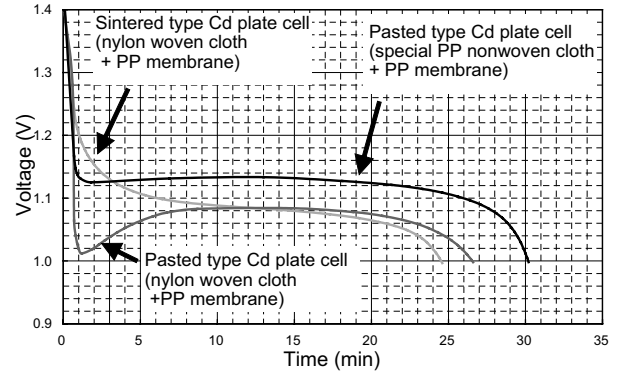


図8 焼結式とペースト式カドミウム極を用いた電池の低温高率 (-15°C, 2C) 放電特性
Fig.8 High rate discharge characteristics of the cells with sintered and pasted-type cadmium plate at low temperature(-15°C, 2C).

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。

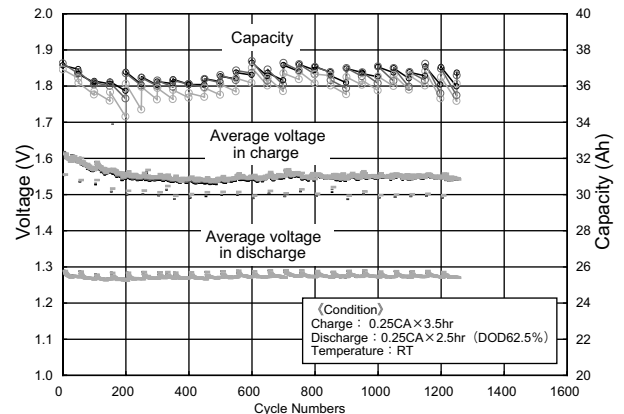


図9 サイクル寿命試験
Fig.9 Cycle life test at room temperature.

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。

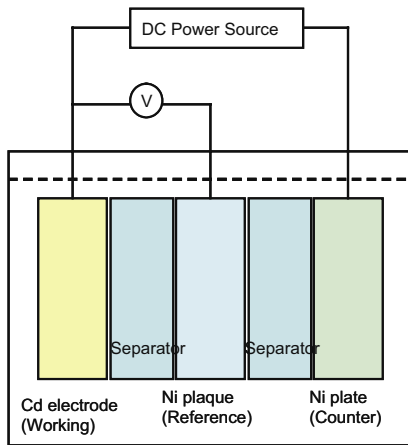


図 10 ペネトレーションセル
Fig.10 Penetration test cell.

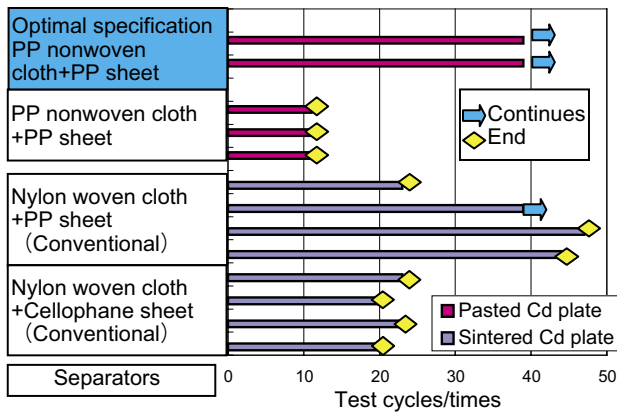


図 11 種々のセパレータによる Cd 結晶成長抑制効果の加速試験評価
Fig.11 The acceleration test result on the effect of various separators on Cd dendrite growth.

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。

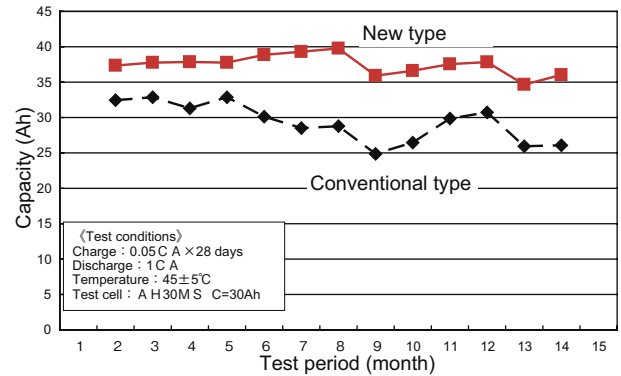


図 12 新型電池と現行電池の高温トリクル寿命性能比較
Fig.12 Accelerated tests of float charge life at high temperature.

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

	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)