

ウルトラバッテリーの開発

Development of Ultrabattery

古川 淳^{*1} 高田 利通^{*1} 加納 哲也^{*1} 門馬 大輔^{*1}
 Jun Furukawa Toshimichi Takada Tetsuya Kanou Daisuke Monma

L. T. Lam^{*2} N. P. Haigh^{*2} O. V. Lim^{*2} R. Louey^{*2}

C. G. Phyland^{*2} D. G. Vella^{*2} L. H. Vu^{*2}

Abstract

Ultrabattery is a hybrid energy device between lead-acid battery and asymmetric supercapacitor, electrodes of which were so synergetically integrated into one device with two terminals that battery size could be kept. H₂ evolution from capacitor electrode during charging was inhibited in effect with additives.

Prototype of VRLA-type ultrabattery was constructed and elemental and preliminary tests were conducted. In comparison to conventional VRLA, it showed superior input and output power through wide SOC range and PSOC cycle life. Furthermore two types of typical HEV cycle tests successfully suggested its vehicle performance highly surpassing lead-acid battery.

1. はじめに

近年、地球温暖化対策の一環として自動車は排出ガス抑制や燃費向上が強く求められている。これに伴い、従来 SLI（始動、照明、イグニッション）と言われた自動車用鉛蓄電池の使用条件は大きく変わると言われている。例えば、アイドリングストップや充電エネルギー制御機能を備えたマイクロハイブリッド車、更にはこれに制動エネルギー回生やパワーアシスト機能を加えたマイルドハイブリッド車やストロングハイブリッド車では、鉛蓄電池の充電状態は常に PSOC（Partial State of Charge）と呼ばれる充電不足状態に保たれ、しかも大電流のパルス充電が行われるなど、従来にない過酷な使用条件が要求される^{1)~4)}。

他方、産業用鉛蓄電池でも地球温暖化対策として注目される風力や太陽光発電の普及には蓄電池を利用した効率的電力利用が必要とされている。レバリ

ングやストレージ機能に PSOC 運用は不可欠であるので、産業用鉛蓄電池においても自動車用鉛蓄電池と類似の要求特性が予想される。

しかし、硫酸鉛の再結晶成長が避けられない PSOC にとって、鉛蓄電池は本質的課題を抱えているばかりでなく、充放電パワー特性の向上が必要とされる。これらの性能改善策として電気二重層キャパシタを並列接続したバッテリーキャパシタモジュールが提案されている^{5)~7)}。電気二重層キャパシタは、正極と負極の作用物質として 1000m²/g 以上の巨大な表面積を有する活性炭を用い、活性炭と電解液の界面に生じる電気二重層容量を利用したキャパシタである。従来のキャパシタと比較して容量が著しく大きいことからスーパーキャパシタやウルトラキャパシタと呼ばれている^{8) 9)}。しかし、電気二重層キャパシタはコストが高い、体積エネルギー密度が低い、電池とのハイブリッド化には制御回路が必要で更にコストと体積で不利になるなど、バッテリーキャパシタモジュールの実用化には課題が多い。

「ウルトラバッテリー」は鉛蓄電池とスーパーキャパシタを極板レベルで結合したハイブリッドバッテリーであり、前述の PSOC 課題を一挙に解決で

^{*1} 技術開発本部 いわき開発センター

^{*2} Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization (CSIRO), Division of Energy Technology, Melbourne, Australia

きる。本報では CSIRO との共同開発の現状を報告する^{10) 11)}。

2. ウルトラバッテリーの構成

ウルトラバッテリーの構成を図1に示す。ウルトラバッテリーは鉛蓄電池と非対称キャパシタを同一セル内に組み込んだハイブリッドバッテリーである。鉛蓄電池は、正極が二酸化鉛、負極は海綿状鉛からなる。一方、非対称キャパシタは、正極は鉛蓄電池の正極と同じ二酸化鉛であり、負極は多孔質カーボンからなる。これらは共通の正極を持つため、鉛負極とキャパシタ負極を並列に接続して正極と共に同一のセル内に入れることができ、その結果キャパシタ電極は鉛電極の負荷の一部を負担することになる¹¹⁾。

従って、PSOC 特性や大電流充放電など、これまでの鉛蓄電池では十分に対応できなかった用途への適用が期待できる。もちろん、ウルトラバッテリーは一つのセル内に鉛蓄電池と非対称キャパシタを組み込んだ構成であるため、特別な電子制御回路などは必要ない。

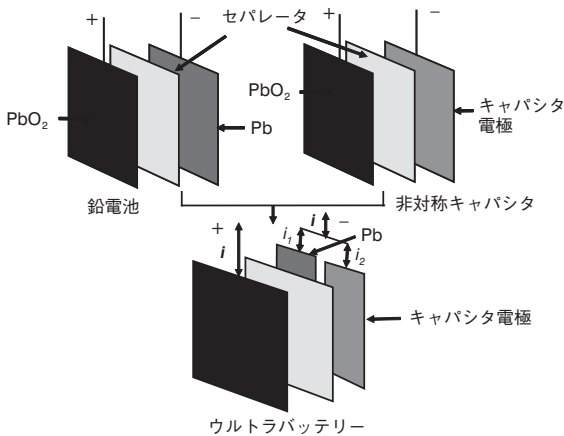


図1 ウルトラバッテリーの構成
Fig.1 Construction of Ultrabattery

3. キャパシタ電極

3.1 充電時の水素ガス発生について

キャパシタ電極は多孔質カーボンで構成されるため、特に、充電時の水素ガス発生の抑制が要求される。そこで、キャパシタ電極の水素発生を抑制する添加剤を開発した。

水素発生量の測定結果を図2に示す。添加剤を

用いないキャパシタ電極の高い水素発生量に比して、添加剤を用いたキャパシタ電極は鉛電極のそれとほとんど同じであった。このことから、開発した添加剤を用いたキャパシタ電極をウルトラバッテリーに適用することで、水素ガス発生による問題は抑えられると考えられる。

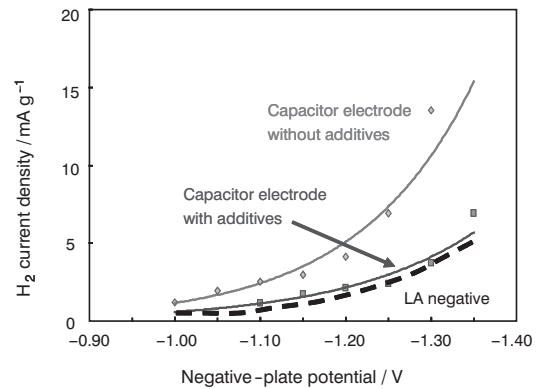


図2 鉛電極とキャパシタ電極の Tafel プロットと添加剤の効果
Fig.2 Tafel plots of H₂ evolution capacitor electrodes with and without additives in comparison of lead-acid negative

3.2 サイクル特性について

種々の放電電流密度におけるキャパシタ電極のサイクル特性を図3に示す。キャパシタ電極の容量は放電電流密度が 3Ag⁻¹ と 4Ag⁻¹ の場合は非常に安定であり、1Ag⁻¹ では容量が徐々に増加する傾向を示し、5000 サイクルを越えても良好な状態を維持している。また、1Ag⁻¹ の放電電流密度は自動車用鉛蓄電池のクランキング電流に相当する。この放電電流密度におけるキャパシタ電極の容量は鉛電極と比較してはるかに大きく、優れた放電特性を有する

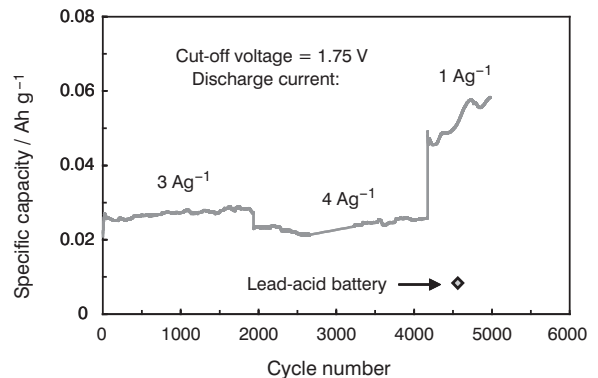


図3 異なる放電電流密度におけるキャパシタ電極のサイクル特性
Fig.3 Capacitor-cycling number relationship of capacitor electrode with different discharge current densities

ことも分かる。

4. ウルトラバッテリーの性能

正極に二酸化鉛電極、負極に海綿状鉛電極とキャパシタ電極を用い、AGM セパレータを組み合わせて2Vの制御弁式ウルトラバッテリーを試作し、従来の制御弁式鉛蓄電池と入力および出力性能、並びにサイクル寿命特性を比較した。

4.1 入力及び出力特性

一般に放電深度が深くなるに伴い、出力は低下し入力は増加するが、マイルドハイブリッド車や風力発電では、電池の放電深度が30%から70%の範囲で使用されるため、PSOC 領域における優れた入力と出力特性が要求される。図4にウルトラバッテリーと鉛蓄電池の入力および出力特性を示す。ウルトラバッテリーは鉛蓄電池と比較して、広い範囲で優れた入力と出力特性を示し、PSOC用途に適した性能を有することが分かる。また、このことはバッテリーの小型化への寄与を示唆している。

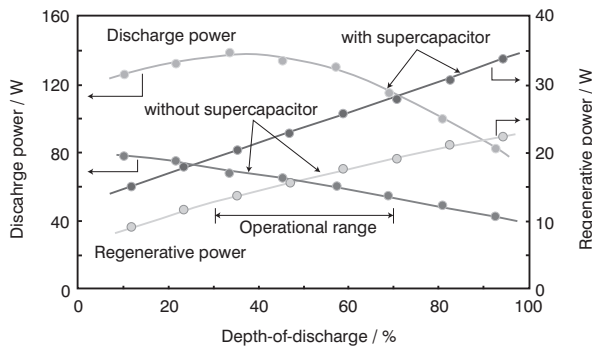


図4 入力及び出力特性
Fig.4 Relationship between depth of discharge and charge / discharge power

4.2 単純サイクル寿命試験

ウルトラバッテリーと鉛蓄電池のサイクル寿命を単純な充放電サイクル試験で比較した。ここでは周囲温度を40℃に維持し、2.5C₅Aで30秒間の充電と31秒間の放電を、セル電圧が1.77Vに低下するまで繰り返した。単純サイクル試験の結果を図5に示す。鉛蓄電池は8,000サイクルまでに寿命に達したが、ウルトラバッテリーは17,000サイクルと約2倍のサイクル寿命を達成できた。

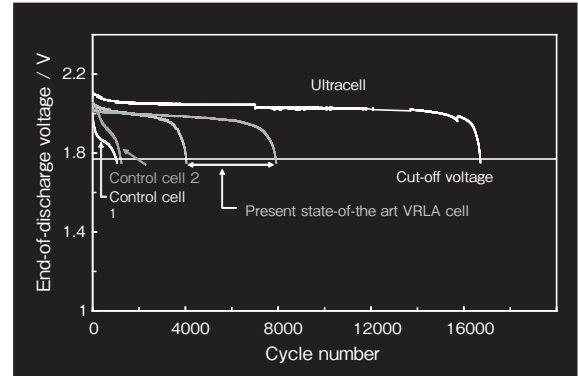


図5 単純サイクルパターンにおけるサイクル特性
Fig.5 Cycling lives of ultrabattery and conventional VRLA under simplified pattern

4.3 EUCAR (The European Council for Automotive R & D) プロファイルによるサイクル寿命試験

制動エネルギー回生機能を有する自動車の市街地走行条件をシミュレートしたEUCARプロファイルによるPSOCでのサイクル寿命試験を行った。このプロファイルは5C₂A・18秒間の放電と19秒間の休止、そして回生ブレーキによる充電を模した、4.5C₂・4秒間、2.5C₂・8秒間、1C₂・54秒間の3段階の充電で構成されており、1サイクルは約2分間である。また、サイクル寿命試験全体の構成は次のとおりである。

- 1) 2時間率電流でSOC60%まで放電する。
- 2) 40℃でEUCARプロファイルを1万サイクル繰り返す。
- 3) 2.45V、20時間の定電圧充電で満充電とし、次いで2時間率容量を測定する。
- 4) 2)に戻り、再度1万サイクル繰り返す。
- 5) セル電圧が1.4Vに達するか、2時間率容量が初期値の50%に達したら寿命とする。

結果を図6に示す。ウルトラバッテリーは200,000サイクルを経過して、まだ良好な状態を維持している。この試験条件における従来鉛蓄電池の寿命は、160,000サイクルから220,000サイクルであるから、ウルトラバッテリーの寿命がこれらを大きく上回ることが期待できる。

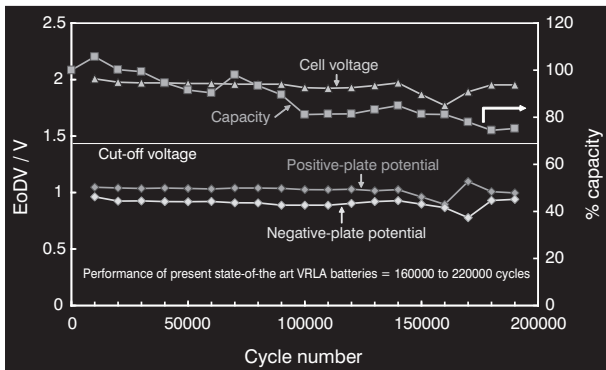


図6 EUCAR プロファイルにおけるサイクル特性
Fig.6 Results of EUCAR test

4.4 RHOLAB (Reliable, Highly Optimised Lead Acid Battery) プロファイルによるサイクル寿命試験

マイルドハイブリッド車の高速走行と丘陵登坂走行条件の組み合わせをシミュレートしたRHOLABプロファイルによるPSOCでのサイクル寿命試験を行った。このプロファイルは英国フォアサイトベークルプログラムによって開発された。このプロファイルでは容量が約8Ahのセルに対して、最大7Cの充電と15Cの放電が行われ、放電によるDODは1サイクルのプロファイル当たりで45%に達する過酷な試験である。図7にRHOLABプロファイルにおける充放電々流と充放電容量の変化を示す。

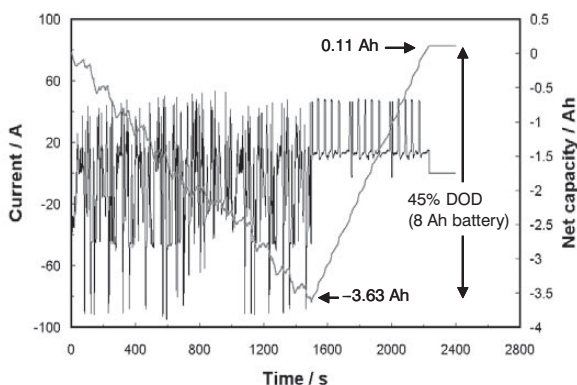


図7 RHOLAB 試験プロファイル
Fig.7 RHOLAB test profile

RHOLAB 試験の手順は、まずセルのSOCが80%になるまで放電し、その後RHOLABプロファイルによる充放電を行い、セル電圧が0Vに達するまで繰り返される。図8にRHOLABプロファイルによるサイクル寿命試験の結果を示す。比較の従来鉛蓄電池2個は夫々150サイクルと180サイクルで寿

命となり、比較的良く一致する結果となった。一方、ウルトラバッテリーは1個が750サイクルで寿命となったが、残りの2個は400サイクルを経過中で、良好な状態を維持している。

このようにウルトラバッテリーは、最も過酷と思える試験で従来鉛蓄電池のサイクル寿命を大幅に上回る良好な結果が得られた。

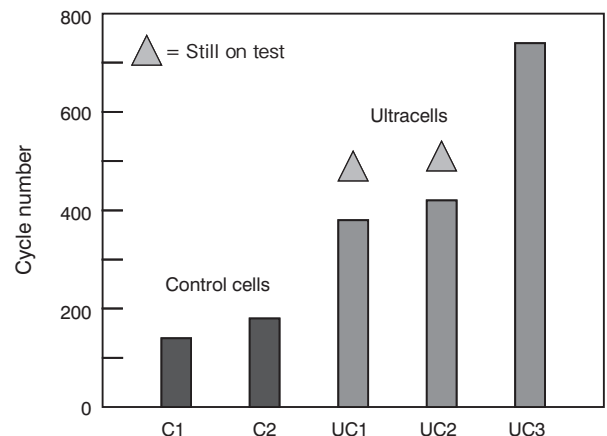


図8 RHOLAB プロファイルによるサイクル寿命
Fig.8 Comparison of life span under RHOLAB profile

5. まとめ

電気二重層キャパシタと鉛蓄電池のハイブリッドバッテリーである「ウルトラバッテリー」の開発を行い、以下の成果を得た。

- (1) キャパシタ電極からの水素ガス発生を抑制する添加剤を開発した。
- (2) 鉛蓄電池と比較して広いSOC領域で優れた入力および出力特性を有することが分かった。また、優れたサイクル特性が確認された。
- (3) マイルドハイブリッド車をシミュレートしたEUCARプロファイルやRHOLABプロファイルによるPSOCでのサイクル寿命試験で鉛蓄電池を大幅に上回る優れた耐久性を有することが分かった。

以上のように、ウルトラバッテリーは従来の鉛蓄電池を大幅に上回る性能を有することから、これまで鉛蓄電池では適用が難しいと思われたマイルドハイブリッド車などの次世代自動車用途や風力発電システムの蓄電など新たな産業用途への展開が期待できる。

今後、実用電池の製作と実用性評価を進め、設計条件と性能の改善・向上を図り、鉛蓄電池のコストやインフラの優位性を活かした新市場の開拓を計画している。

参考文献

- 1) M. Anderman, 6th Advanced Automotive Battery Conf., May 2006, Baltimore
- 2) 電気学会・42V電源化調査専門委員会、自動車電源の42V化技術、第1版第1刷、オーム社、8 (2003)
- 3) 竹島修平、小浦方智樹、松本健之、清水博文、矢吹修一、FBテクニカルニュース、No.60, 13 (2004)
- 4) J. Furukawa, S. Takeshima, M. Ozaki, S. Shiga, 4th Advanced Automotive Battery Conf., June 2004, San Francisco
- 5) 坂本光、古川淳、FBテクニカルニュース、No.59, 22 (2003)
- 6) H. Ollhauser, 6th Advanced Automotive Battery Conf., May 2006, Baltimore
- 7) A. Schwake, 2nd Int. Symp. Large Ultracapacitor (EDLC) Technology and Application, May 2006, Baltimore
- 8) 田村英雄監修、大容量電気二重層キャパシタの最前線、第1刷、エヌ・ティー・エス (2002)
- 9) B.E. Conway、電気化学キャパシタ、第1刷、エヌ・ティー・エス (2001)
- 10) L. T. Lam, N. P. Haigh, O. V. Lim, R. Louey, C. G. Phyland, D. G. Vella, L. H. Vu, J. Furukawa, T. Takada, D. Monma, T. Kano, 2nd Int. Symp. Large Ultracapacitor (EDLC) Technology and Application, May 2006, Baltimore
- 11) L. T. Lam, R. Louey, J. Power Sources, **158**, 1140 (2006)