

アイドリングストップ車用鉛蓄電池の開発

Development of Lead-Acid Battery for Idling-Stop Vehicle Application

高田 利通 *
Toshimichi Takada

門馬 大輔 *
Daisuke Monma

古川 淳 *
Jun Furukawa

Abstract

From viewpoint of the global warming and energy conservation, auto-vehicle's fuel economy is so growing issue that a variety of measures are developed and under development. While idling-stop system is already operated in some vehicles like taxi and bus, the wider application is envisaged near future. Battery test method was studied and proposed by the relevant industries and organizations.

Through the idling-stop tests of battery experienced were not only NAM (negative active mass) sulfation but also negative lug thinning and PAM (positive active mass) softening and shedding, all of which were analyzed to clearing up causing factors. New battery was designed and tested with proposed method and its cycle life surpassed the target value substantially.

1. はじめに

近年、地球温暖化問題により、自動車は燃費改善や排出ガス削減が強く求められている。世界的な自動車の排出ガス規制としては、2004年の米国トラックアイドル規制、2008年の欧州炭酸ガス規制などがあり、国内は2010年以降に乗用車のトップランナー基準による燃費改善を義務付けている。その結果、環境負荷の少ないハイブリッド車、電気自動車、燃料電池車と並んでアイドリングストップ車への関心が高まった。

信号待ちや渋滞停車時に一時的にエンジンを停止するアイドリングストップは首都圏のタクシーや路線バスで始まっている。タクシーはアイドリングストップにより燃費が9%向上したとの報告¹⁾がある。また、東京都が行った路線バスのアイドリングストップ試験では燃費が14%向上したと報告²⁾されている。また、2002年の地球温暖化対策推進大綱³⁾は運輸部門の対策にアイドリングストップを挙げ、国内自動車メーカーに普及を働き掛けている。

2. アイドリングストップ寿命試験の標準化

2003年から自動車技術会42V分科会はアイドリングストップ用鉛蓄電池の寿命試験法標準化の検討を電池工業会と開始し、様々な評価試験を経て2006年に電池工業会規格(SBA S 0101)となった⁴⁾。

従来自動車用鉛蓄電池の寿命要因は図1に示す通り主に正極(PCL-1、PCL-2)であったが、アイドリングストップ寿命試験では負極サルフェーション(PCL-3)が優先的に進み、更に進行すると負極の耳が細るといふ現象が出現した。

本報では負極の耳細りの原因を解明すると共に、負極サルフェーションの抑制、更には正極の改良によりアイドリングストップ寿命を大幅に改善したので報告する。

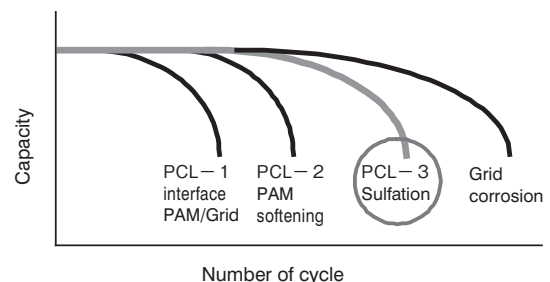


図1 鉛蓄電池の寿命要因
Fig.1 Life-limiting modes of lead-acid battery

* 技術開発本部 いわき開発センター

3. 実験

3.1 アイドリングストップ寿命試験 (SBA S 0101)

アイドリングストップ寿命試験パターンを図2に示す。試験は、放電電流 45A・59秒と 300A・1秒の放電、それに続く上限電流 100A・充電電圧 14.0V・60秒の定電流・定電圧充電から構成される。これを、3,600 サイクル繰り返す毎に 40～48 時間放置し、再びサイクルを繰り返す。試験環境は 25℃ の気槽中で一定であるが、電池近傍の風速 2.0m/s 以下であるため、サイクル中の電池温度はジュール発熱により上昇する。寿命判定は放電時の電圧が 7.2V 以下であり、目標サイクル寿命は 30,000 サイクル以上である。

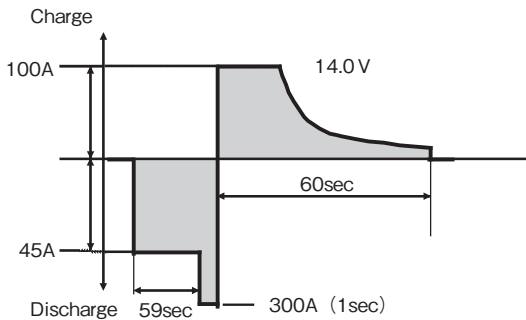


図2 アイドリングストップ寿命試験パターン
Fig.2 Life cycle test profile for idling-stop by SBA S 0101

3.2 負極耳細りメカニズムの検討

負極の耳が細くなる原因を解明するため、Hg/Hg₂SO₄ 参照電極を耳と電極近傍に配置し、アイドリングストップ寿命試験中の単極挙動を調べた。電位測定位置を図3に示す。

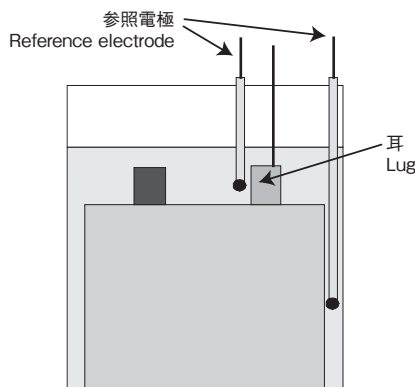


図3 負極電位測定位置
Fig.3 Potential measurement of negative electrodes and lug by neighboring reference electrodes

3.3 JIS 重負荷試験 (JIS D 5301)

アイドリングストップ寿命試験で負極サルフェーションを抑制すると、正極劣化が次の寿命要因となり改善を行った。その効果の確認を JIS 重負荷試験で行った。

4. 結果と考察

4.1 アイドリングストップ寿命試験

JISD23 サイズの従来鉛蓄電池を用いてアイドリングストップ寿命試験を行った。図4に試験中の電圧変化と電解液比重の変化を示す。試験中、300A 放電電圧は次第に低下し、特に 3,600 サイクル毎の放置後に大きく低下した。また、電解液比重は試験開始時の 1.285 から終了時には 1.244 まで低下し、充電効率の低いことが示唆された。試験中の電池温度は約 50℃ に達した。この従来電池の寿命は 15,000 サイクル以下であった。この電池を解体調査した結果、劣化モードは負極サルフェーションであったが、同時に負極集電部である耳の細りが観察された。写真を図5に示す。

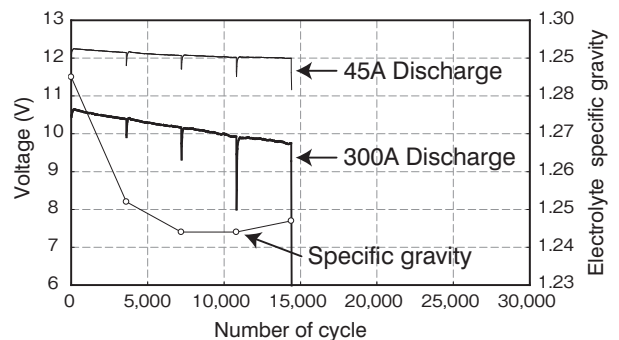


図4 アイドリングストップ寿命試験中の電圧、電解液比重の推移
Fig.4 Behavior of voltage and specific gravity of conventional battery under idling-stop test

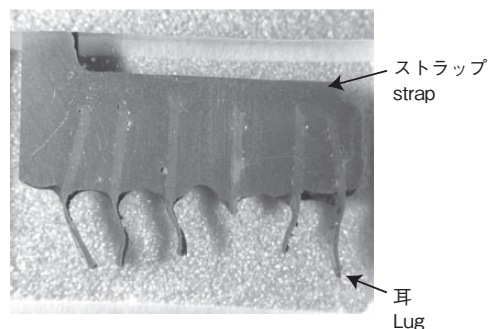


図5 負極耳細り
Fig.5 Thinning of negative lugs

4.2 負極耳細りメカニズムの検討

負極耳細りメカニズムを解明するためにアイドリングストップ寿命試験中の負極と耳の電位挙動を調査した。結果を図6に示す。サイクル試験初期、負極と耳は放電時にはほぼ同じ電位挙動を示したが、寿命末期では300A放電開始直後から負極電位が立ち上がったのに対し、耳は約0.5秒遅れて徐々に立ち上がった。また、化学分析による負極中のPbSO₄は極板下半分により多く存在していた。

以上の結果から、耳細りのメカニズムを次のように推定した。負極のサルフェーションは集電体から離れた極板下部で発生、徐々に上部に向けて進行、反応面積が減少して分極が大きくなった結果、負極より分極の小さくなった耳も放電反応に関与して活物質化、海綿状鉛の成長と脱落を繰り返し、徐々に細くなった。図7にその様子を図示する。

また、このことから耳細りの防止には負極サルフェーションの抑制が必要であることがわかった。

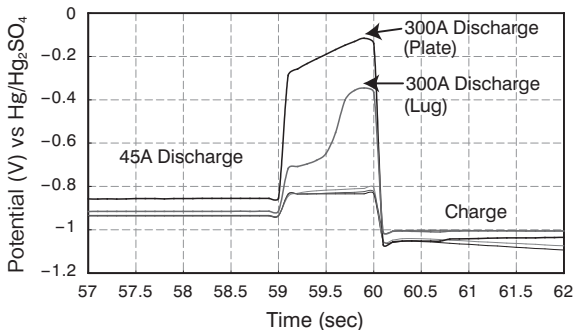


図6 アイドリングストップ寿命試験中の負極電位推移
Fig.6 Behavior of potential of negative electrode and lug during idling-stop test

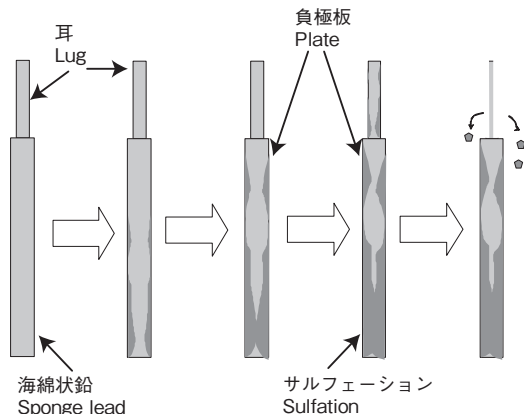


図7 負極耳細りメカニズム
Fig.7 Schematic mechanism of negative lug thinning

4.3 改善策

4.3.1 負極サルフェーションの改善

負極サルフェーション抑制には添加するカーボンを増量して硫酸鉛の周囲に導電ネットワークを形成して硫酸鉛を還元し易くすることなどが行われている^{5~8)}。しかしアイドリングストップ寿命試験では効果不十分だったので、更に新添加剤による負極サルフェーション抑制を試みた。

新添加剤を用いたD23サイズの鉛蓄電池で試験を行った結果、従来電池よりも電解液比重の低下が少なく、サイクル寿命も25,000サイクルと75%向上したが、目標の30,000サイクルには及ばなかった。この電池を解体し、負極中のPbSO₄を定量分析した。結果を図8に示す。新添加剤を用いた電池は従来よりも1,000サイクル毎のPbSO₄の生成量が少なく、負極サルフェーション抑制に効果のあることが分かった。

一方、この電池の寿命要因は正極活物質の軟化であり、更なる寿命延長には正極の改善が必要となった。

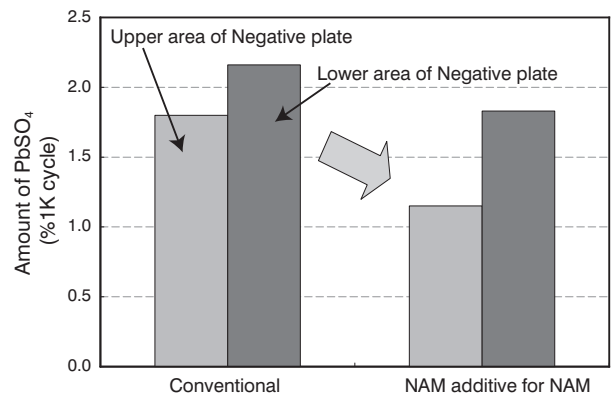


図8 アイドリングストップ寿命試験終了後の負極活物質中に含まれる硫酸鉛量
Fig.8 Amount of PbSO₄ in upper and lower halves of negative electrodes after idling-stop tests

4.3.2 正極の改善

まず、正極活物質の軟化を抑制するため、活物質密度の最適化を検討した。また新添加剤による軟化抑制、更に軟化・脱落抑制のため、セパレータの改善も検討した。以上の改善効果はJIS重負荷試験で確認した。結果を図9に示す。密度の最適化、新添加剤そして新型セパレータにより、正極活物質の軟化・脱落を抑制して、寿命を35%向上した。

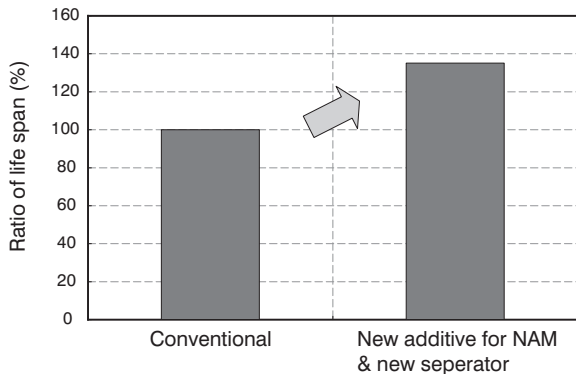


図9 JIS 重負荷寿命回数比較
Fig.9 Comparison of JIS deep cycle endurance tests

4.3.3 開発電池

改善諸策を施した D23 サイズの鉛蓄電池を試作した。5 時間率容量や -15℃ における高率放電特性等の一般性能は従来鉛蓄電池と同等であった。また、アイドリングストップ寿命試験の結果を図 10 に示す。電解液比重の低下は抑制され、目標の 30,000 サイクルを大きく越える寿命延長を達成した。そして試験後の解体調査では、負極サルフェーションと耳の細りはほとんど認められなかった。

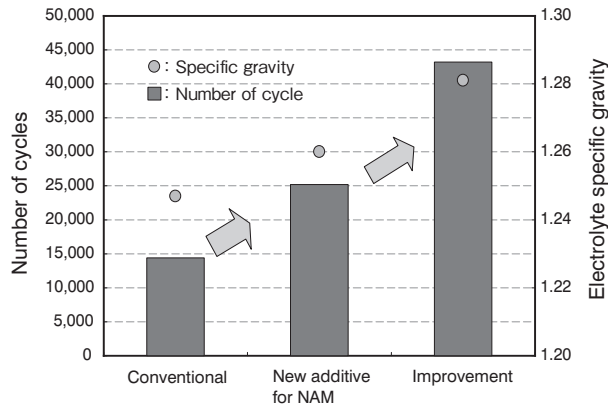


図10 アイドリングストップ寿命試験回数と電解液比重
Fig.10 Improvement in idling-stop cycle life and electrolyte specific gravity though the development

5. まとめ

本研究により、アイドリングストップ車に適した長寿命電池を開発できた。

- (1)新添加剤により負極サルフェーションとこれに起因する耳細りを抑制し、電池を長寿命化した。
- (2)耳細りのメカニズムを解明した。
- (3)正極密度の最適化、新添加剤及び新型セパレー

タを開発し、目標を大きく越える長寿命化を達成した。

6. 今後の予定

タクシーやオーナー実車試験を行い、フィールド特性確認するなど、実用上のデータの蓄積を続ける。

参考文献

- 1) 財団法人 省エネルギーセンター, アイドリングストップ普及・促進事業 (<http://www.eccj.or.jp/>)
- 2) 国部裕次郎, 路線バス用アイドリングストップ&スタートシステムの技術紹介, 自動車技術, No.12, 49, (2000)
- 3) 地球温暖化対策推進本部, 地球温暖化対策推進大綱 (2002)
- 4) 電池工業会, アイドリングストップ車用鉛蓄電池: 試験方法, 性能, 寸法及び表示 (2006)
- 5) K.Nakamura, M. Shiomi, K. Takahashi, M. Tsubota J. Power Sources, **59**, 153 (1996)
- 6) Shiomi, T. Funato, K. Nakamura, K. Takahashi, J. Power Sources, **64**, 150 (1997)
- 7) 阿部英俊, 小宮山亮二, 曾我部幸蔵, FB テクニカルニュース, No.57, 29 (2001)
- 8) 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)