

# アイドリングストップ車用鉛蓄電池の開発 (第2報)

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

高田 利通\*  
Toshimichi Takada

古川 淳\*  
Jun Furukawa

### Abstract

The heat-trapping gas exhaust restriction has become severe because of the sudden rise of global warming and a worldwide gas price. The automaker is starting the product launch of the charge control car and the idling stop car as an effective gas-sniper in the CO<sub>2</sub> exhaust reduction. In this report, negative pole Sulfation that optimizes the separator, controls making of the electrolyte generated by a deep electrical discharge in the idling stop a stratification, and happens easily in the state of charge shortage because of a new additive is controlled, and it reports on the development situation of the lead accumulator that improves durability more than the lead accumulator for the start of the past and the lead accumulators for the idling stop car of the first report.

### 1. はじめに

近年、地球温暖化による気候変動が世界的に深刻化してきており、温室効果ガスを抑制する取り組みが強化されつつある。燃費規制の動きとして、国内では2015年までに2010年燃費基準と比較して23.5%改善するように義務づけている。米国では平均燃費基準を強化する法案を可決し、2020年までに車種を問わず35MPG(マイル/ガロン)まで伸ばす内容で強化が進められている。一方、欧州では2015年までに炭酸ガス排出量を平均で120g/km以下にする検討が行われている<sup>1),2)</sup>。

このような背景から、第1報では、地球温暖化の原因となる炭酸ガス排出抑制や燃費向上に寄与できるアイドリングストップ車用液式鉛蓄電池の開発について報告した<sup>3)</sup>。

ところで、自動車の炭酸ガス排出抑制や低燃費化の手段としては、オルタネータを制御してエンジンの負荷を軽減する発電制御や信号待ちなどでエンジンを停止させるアイドリングストップが挙げられる。アイドリングストップ中はオルタネータによる発電が行われないため、電動装備への電力は全て電池から供給され、従来より深い放電が行われる。ま

た走行中もオルタネータの発電が制御されるため、充電不足状態となる。このため、深い放電と充電不足が繰り返されることになり、サルフェーションに加えて液式鉛蓄電池では致命的とされる成層化が寿命要因として顕在化してきた(図1)。

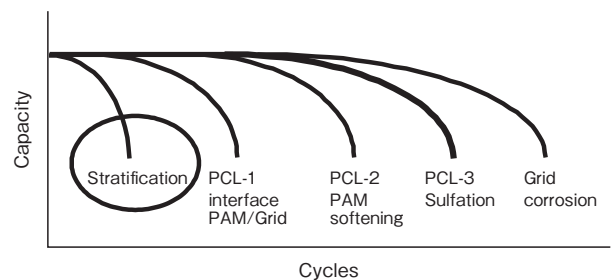


図1 鉛蓄電池の寿命要因  
Fig.1 Life-limiting modes of lead-acid battery

そこで本報では、セパレータの最適化による成層化の抑制、並びに新添加剤による負極サルフェーション抑制を可能とし、前報を上回る耐久性を持つアイドリングストップ車用鉛蓄電池を開発したので報告する。

\* 技術開発本部

2. 実験方法

2.1 要素検討

2.1.1 成層化対策

(1) 成層化について

液式鉛蓄電池は、放電中や充電中に電解液の上部と下部に比重差が生じる成層化が発生する。放電初期は極板の上部が優先的に放電されるため、電解液の上部の比重は下部よりも低くなる。次に充電では、放電で生成した硫酸鉛は金属鉛と硫酸に変化するので電解液中へ高濃度の硫酸が放出される。そのため、放出された硫酸は下部に向かって沈降し、電解液の上部と下部に比重差が生じる成層化が発生する。この比重差は放電開始から充電末期に極板からガスが発生するまで拡大する。通常は充電末期に極板から発生する酸素ガスや水素ガスが電解液を攪拌するので成層化は解消される。図 2 には 0.2C<sub>5</sub> 定電流放電中及び 0.1C<sub>5</sub> 定電流充電中の比重の変化を示す。この図から、放電中よりも充電中に電解液の比重差が拡大し、充電末期のガス発生により電解液が攪拌され、比重差が縮小することが分かる。一方、定電圧充電の場合は充電末期にガスがほとんど発生せず、電解液は攪拌されない。図 3 に SOC50% から定電圧充電と定電流充電を行った場合の電解液の比重差の変化を示す。定電圧充電の場合、SOC が 100% を超えても電解液の比重差は拡大した。一方、定電流充電の場合は SOC が 97% に達した付近で電解液の比重差が最大となり、その後はガス発生による攪拌効果で比重差は急激に解消された。このように、ガス発生による電解液の攪拌が成層化解消に効果があることが分かる。しかし、自動車のオルタネータによる発電は定電圧充電であるとともに、アイドリングストップ中に深く放電されるにもかかわらず、その後の充電が制御されるため、成層化は拡大することになる。

(2) セパレータによる成層化抑制の検討

前述のようにガス発生による成層化解消は期待できない。そこで、先ず成層化発生メカニズム調査として、透明セルを用いて充電中の電解液の動きを観察した。次に、充電中に発生する高濃度の硫酸の沈

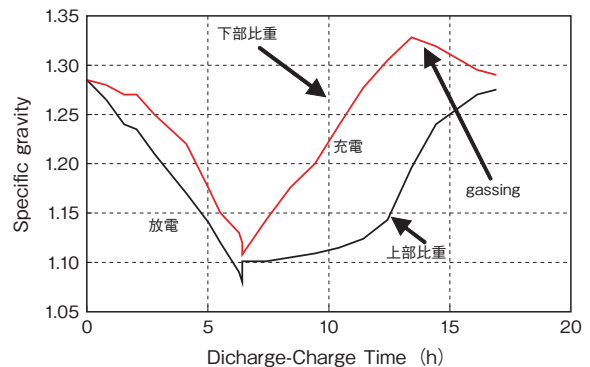


図 2 5HR 充放電中の電解液比重推移  
Fig.2 Change of specific gravity of electrolyte of 5HR electrical charge and discharge

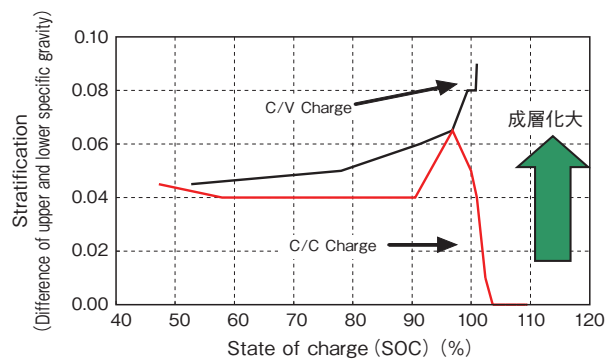


図 3 定電圧充電中の電解液比重推移  
Fig.3 Change of specific gravity of electrolyte of constant voltage

降を抑えるため、細孔径の異なるセパレータを用いて 2V セルを試作し、成層化抑制効果を確認した<sup>4)</sup>。

以下の条件で充放電を 240 サイクル繰り返す間の、電解液の上部と下部の比重を(株)SKC 製 S10-601 光学比重計を用いて測定した。

試験温度：25℃ 気槽中

放電：50A、6分

充電：14.0V (制限電流 80A)、6分

2.1.2 添加剤によるサルフェーション抑制効果の検討

鉛蓄電池では、充電不足状態が続くと負極の硫酸鉛の結晶が粗大化するサルフェーションが進行する。図 4 に化成後の負極活物質と 10µm 以上に成長した硫酸鉛の結晶を示す。これまで負極サルフェーションの抑制には、活物質中に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、硫酸鉛を還元しやすくすることなどが行われて

いた<sup>5)~9)</sup>。一方、本報では添加剤によるサルフェーション抑制効果を確認するため、添加剤を加えた2Vセルを試作し、加速試験により硫酸鉛の結晶を成長させて効果を比較した<sup>10)~13)</sup>。試験は40℃の気槽中で0.1C5電流で放電を10分間行い、次に0.1C5電流で放電容量の90%の充電を行うことを1サイクルとし、これを200サイクル行った後、60℃で4日間放置することで行われた。次に試験後の活物質を水洗乾燥し、生成した硫酸鉛の結晶を日本電子(株)製JSM-5310L走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した。

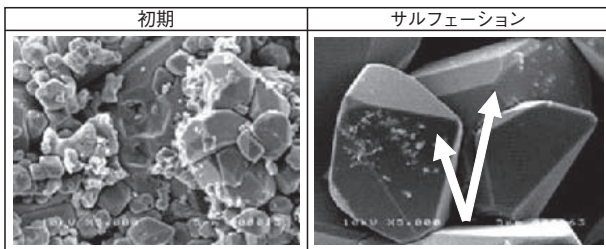


図4 初期負極活物質とサルフェーションで粗大化した硫酸鉛  
Fig.4 Early NAM and Large-size PbSO<sub>4</sub> grown by sulfation

## 2.2 電池評価

要素検討の結果を基に、12V改良アイドリングストップ車用鉛蓄電池(改良ISS)、従来アイドリングストップ車用鉛蓄電池(従来ISS)及び従来始動用鉛蓄電池(従来SLI)をJIS D 23サイズで試作した。

### 2.2.1 初期性能

電池の初期性能を確認するため、JIS D 5301に基づき、5HR容量試験と高率放電試験を行った。

### 2.2.2 軽負荷寿命試験(JIS D 5301)

始動用鉛蓄電池はエンジンルーム内に搭載されるので高温における耐久性と優れた減液特性が求められる。そこで、75℃の軽負荷寿命試験を行った。

### 2.2.3 重負荷試験(JIS D 5301)

アイドリングストップ中は電池から電力を供給するため、深い放電になることが予想され、重負荷寿命試験によりその影響を確認した。

### 2.2.4 アイドリングストップ寿命試験(SBA S 0101)

充電不足状態の耐久性を確認するため、アイドリングストップ寿命試験を行った。試験パターンを図5に示す。試験は、45A・59秒と300A・1秒の放電、それに続く上限電流100A・14.0V・60秒の定電流・定電圧充電を1サイクルとする。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℃気槽中、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以下となった時点とする。

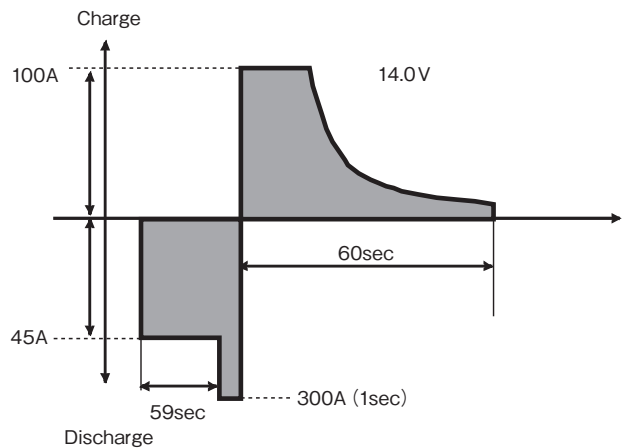


図5 アイドリングストップ寿命試験パターン  
Fig.5 Life cycle test profile for idling-stop by SBA S 0101

### 2.2.5 変形アイドリングストップ寿命試験

変形アイドリングストップ寿命試験を行い、細孔径の異なるセパレータによる成層化抑制効果を確認した。この試験はSBA S 0101を基本とするが、成層化を加速するため、放電時間を長くして放電深度を増やす一方、充電電流を小さくして充電不足になるようにした<sup>7)</sup>。試験条件を以下に示す。

試験温度：40℃気槽中

放電①：50A、359秒

放電②：300A、1秒

充電：14.0V(制限電流50A)、365秒

放電及び充電を1サイクルとし、放電電圧が7.2Vを下回った時点寿命と判定した。また試験

中は電解液の上部と下部の比重を測定した。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 要素検討

##### 3.1.1 成層化対策

###### (1) 電解液の挙動

充電時に電極で生成した硫酸の挙動を図 6 に模式図で示す。生成した硫酸は、①電極表面を高速で滑落、②電極から弧を描くように放出され沈降、③ガスとともに液面まで上昇した後、拡散しながらゆっくりと沈降、という 3 通りの沈降挙動を示した。実際の電池は極板間隔が狭いので、生成した硫酸は①のように、電極表面に沿って沈降すると考えられる。

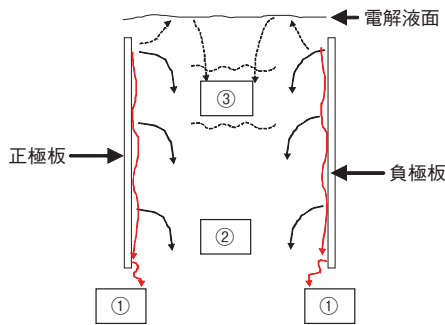


図 6 放出された硫酸の挙動  
Fig.6 Behavior of generated sulfuric acid

###### (2) セパレータによる成層化抑制効果

ここでは、液式鉛蓄電池で一般的に用いられるポリエチレン (PE) セパレータ (リブ間隔 7mm、細孔なし)、多孔質セパレータ A (細孔径 125 $\mu$ m)、多孔質セパレータ B (同 3 $\mu$ m) を用いて 2V セルを試作し、充放電サイクル試験により成層化抑制効果を比較した。結果を図 7 に示す。PE セパレータとセパレータ A では急速に成層化が進行し、成層化抑制効果がないことが分かった。一方、セパレータ B を用いたセルは、ほとんど成層化が起らなかった。セパレータ B は細孔径が小さいため、生成した硫酸が電極表面を滑落するように沈降することを抑制したと考えられる<sup>2)</sup>。

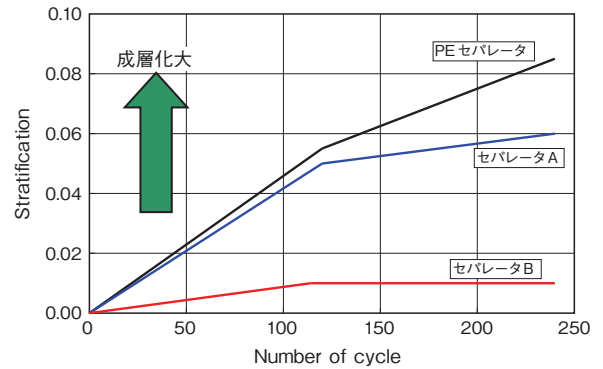


図 7 セパレータと成層化の関係  
Fig.7 Relation between separator and stratification

##### 3.1.2 負極サルフェーション抑制効果

電解液に添加剤を加えた 2V セルを用いて試験を行い、無添加の場合と負極サルフェーションの抑制効果を硫酸鉛の結晶成長状態により比較した。添加剤には従来から制御弁式鉛蓄電池などで使用される硫酸ナトリウムのほか、新たな添加剤 A と B を用いた。生成した硫酸鉛の結晶の SEM 写真を図 8 に示す。無添加及び硫酸ナトリウムを添加した場合は、10 $\mu$ m 以上に粗大化した硫酸鉛の結晶が多数観察された。一方添加剤 A は粗大化した硫酸鉛はほとんど認められず、オストワルド成長を阻害して、結晶を微細に維持し、サルフェーションを抑制する効果

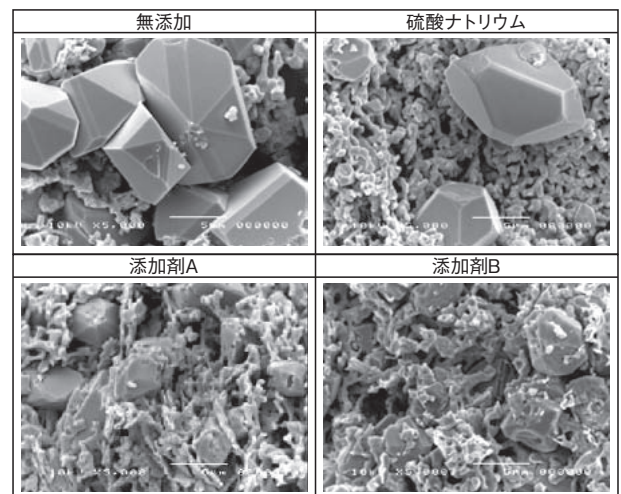


図 8 添加剤による硫酸鉛結晶の比較  
Fig.8 Comparison of sulfuric acid lead crystals with additive



が認められた<sup>14)</sup>。また、添加剤 B は硫酸鉛結晶の粗大化防止とともに、結晶を不規則化する効果も認められ、可逆性の向上が期待された。

### 3.2 電池評価

#### 3.2.1 初期性能

5時間率容量試験と高率放電特性試験を行い、改良ISS電池は従来SLI電池及び従来ISS電池と同等の性能を持つことを確認した。

#### 3.2.2 軽負荷寿命試験 (JIS D 5301)

図9にサイクル寿命比と1サイクル当たりの減液量を示す。改良ISS電池は、従来SLI電池よりも寿命が60%向上し、1サイクル当たりの減液量は同等であった。

#### 3.2.3 重負荷寿命試験 (JIS D 5301)

試験結果を図10に示す。改良ISS電池は従来SLIよりも寿命が75%向上し、深い放電にも優れ

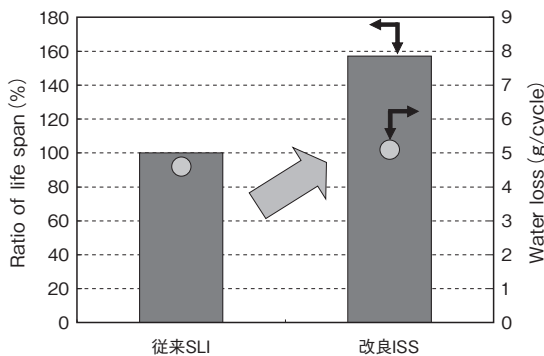


図9 軽負荷寿命試験結果と減水量  
Fig.9 Improvement in light load endurance cycle life and water loss

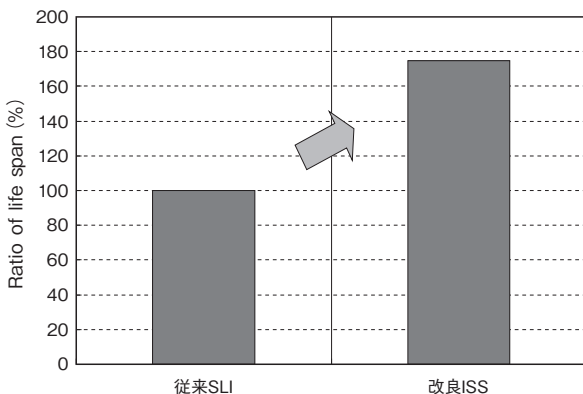


図10 重負荷寿命試験結果  
Fig.10 Improvement in heavy load endurance cycle life

た耐久性を持つことが分かった。

#### 3.2.4 アイドリングストップ寿命試験

従来SLI電池、従来ISS電池及び改良ISS電池についてSBA S 0101寿命試験を行った。図11に寿命回数とサイクル中の電解液平均比重を示す。図に示す通り改良ISS電池は、従来ISS電池と同等の耐久性を持ち、また電解液比重の低下も小さく、サルフェーションが起こりにくいことが分かった。

#### 3.2.5 変形アイドリングストップ寿命試験

変形アイドリングストップ寿命試験により、成層化抑制効果を比較した。結果を図12に示す。硫酸の沈降が早いPEセパレータを用いた従来SLI電池は、サイクル試験初期に成層化が起り、早期に寿命となった。セパレータAを用いた従来ISS電池

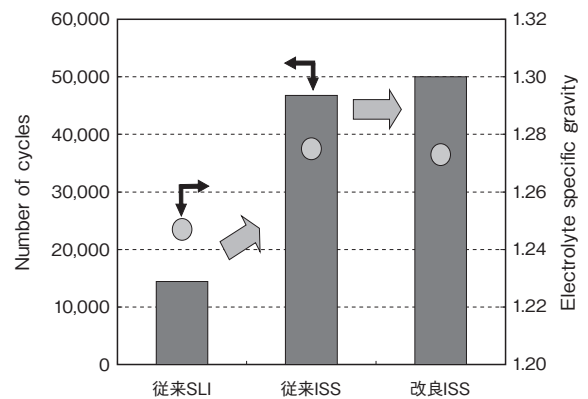


図11 アイドリングストップ寿命試験結果と電解液比重  
Fig.11 Improvement in idling-stop cycle life and electrolyte specific gravity through the development

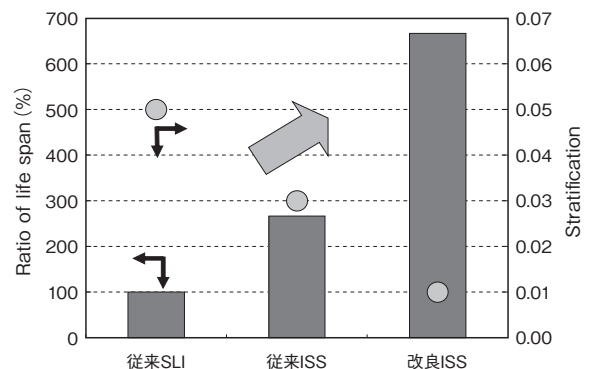


図12 変形アイドリングストップ寿命試験結果と電解液比重  
Fig.12 Improvement in modified idling-stop cycle life and electrolyte specific gravity through the development

は、従来 SLI 電池よりも成層化は小さく、寿命が3倍延長した。一方、細孔径の小さいセパレータ B を使用した改良 ISS 電池では、成層化はほとんど起こらず、寿命を従来 SLI 電池の6倍以上に延長することができた。

#### 4. まとめ

本検討により、以下の結果を得た。

(1) 第1報で報告した従来 ISS 電池のセパレータを最適化することにより、液式電池の欠点であった成層化を抑制し、より過酷な使用条件に耐えられるアイドリングストップ車用鉛蓄電池を開発することができた。

(2) 添加剤による負極サルフェーションのメカニズムを解明し、新添加剤による負極サルフェーション抑制効果を明らかにした。

#### 5. 今後の予定

タクシーやオーナー実車試験などのフィールド試験を継続して実用データの蓄積を進めるとともに、国内外の自動車メーカー殿へサンプル供給を進め、次世代車の燃費改善と炭酸ガス排出削減に貢献する所存である。

#### 参考文献

- 1) C. Diegelmann, J. Stauber, M. Hafkemeyer, S. Wolff, AABC (2007), Long Beach.
- 2) 電気学会技術報告, 第1121号, 67 (2008) .
- 3) 高田利通, 門馬大輔, 古川淳, FB テクニカルニュース, No.62, 15 (2006) .
- 4) 中山恭秀, 岸本健二郎, 杉山昌司, 坂口修平, ユアサ時報, No.92, 27 (2002) .
- 5) M. Shiomi, T. Funato, K. Nakamura, K. Takahashi, J. Power Sources, 64, 147 (1997) .
- 6) 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) .
- 7) 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) .
- 8) S. Osumi, M. Shiomi, K. Nakayama, T. Funato, M. Watanabe, H. Wada, ALABC プロジェクト No. N5.2 (2004) .
- 9) 本棒享子, 星栄二, 三浦朝比古, 平沢今吉, 新神戸テクニカルレポート, No12 (2002) .
- 10) S. Afifi, A. Saba, F. Heikal, A. Shenouba, LABAT 2005.
- 11) H.Vermesan, N. Hirai, M. Shiota, T. Tanaka, J. Power Sources, 133, 52 (2004) .
- 12) 塩田匡史, 亀田毅, 松井一真, 平井信充, 田中敏宏, 原茂太, 電気化学および工業物理化学, 71, 873 (2003) .
- 13) K. Nakamura, M. Shiomi, K. Takahashi, M. Tsubota, J. Power Sources, 59, 153 (1996) .
- 14) D. Pavlov, I. Pashmakova, J. Appl. Electrochem., 17, 1075 (1987) .