

触媒デバイスを搭載した 自動車用 EN 型液式鉛蓄電池の開発

Development of Automotive Flooded Lead-acid Batteries for European Norm Type with Catalytic Device

関 家 一 樹* 山 下 弘 登* 稲 垣 賢**
堤 誉 雄* 坪 井 裕 一*** 山 中 健 司*

Kazuki Sekiya Hiroto Yamashita Satoshi Inagaki
Takao Tsutsumi Yuichi Tsuboi Kenji Yamanaka

Abstract

The electrolyte in flooded lead-acid battery decreases with use. The causes of decreasing electrolyte are electrolysis of water due to overcharging and evaporation of water. The new developed sealing plug in which the catalytic device developed by “W. L. Gore” is attached can decrease water consumption significantly in combination with double lid technology. Catalytic device and double lid improved water consumption characteristic in wide temperature range and life performance.

Key words : Lead-acid battery; Catalytic device; Water consumption

1 はじめに

鉛蓄電池は、使用にともない電解液中の水分が減少する（以下、減液）。液式鉛蓄電池の場合、減液が過度に進むと、液枯れによる破裂のリスクが生じるため、定期的な液面点検や補水等のメンテナンスが必要となる。また、鉛蓄電池は、減液により電解液比重（電解液密度）が高くなる。電解液比重は、電池性能や構成

部品の劣化に大きく影響し、電解液比重が高すぎる場合、たとえば、電池性能では、充電受入性能の低下や低温ハイレート放電性能の低下¹等が挙げられ、構成部品の劣化では、正負極活物質のサルフェーション、正極板の格子腐食や活物質軟化・脱落の加速²等が挙げられる。そのため、減液を抑制することは、メンテナンス頻度の軽減と併せて、電池の寿命性能に良好な影響を及ぼすと考えられる。

鉛蓄電池には、液式電池と VRLA (Valve Regulated Lead-Acid) 電池があり、VRLA 電池は、減液特性に優れた電池である。欧州では、アイドリングストップ車両には VRLA 電池の搭載が主流であったが、液式電池と比較して高価であることが課題となっている。一方

* 自動車電池事業部 技術部

** グローバル技術統括センター 技術戦略室付 湯浅蓄電池（順徳）有限公司

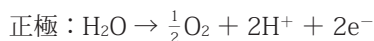
*** グローバル技術統括センター 技術開発本部

で、日本の自動車用鉛蓄電池は、液式電池が主流である。また、日本の自動車用鉛蓄電池は、JIS型が主流であったが、調達部品のグローバル化の流れの中で、欧州規格 (European Norm, EN) 型の液式電池の採用が増えており、欧州規格を日本市場に適合するように変更した規格である「欧州規格形始動用鉛蓄電池 SBA S 0102³⁾」が制定されている。

当社では、日本においても EN 型の液式電池の採用が増えていることから、“SBA S 0102” に適合した電池として、“ECO.R ENJ” シリーズを販売している⁴⁾。当社の“ECO.R ENJ”は、二重蓋構造を採用することで単蓋構造と比較して蒸発による減液を抑制するなど、日本の環境に適した電池設計としている。本報では、触媒デバイスを搭載し減液特性を大幅に改善した“ECO.R ENJ”について報告する。

2 設計構想

鉛蓄電池が減液する要因は、過充電による水の電気分解と蒸発である⁵⁾。二重蓋は、蒸発による減液を抑制する機能はあるが、水の電気分解による減液を抑制する機能はない。過充電による水の電気分解は、以下の反応式で表され、生成した酸素ガスと水素ガスが電池外部へ放出された結果、減液する。



本開発では、鉛蓄電池の減液を抑制するために、過充電による水の電気分解で電池外部へ放出される酸素ガスと水素ガスに着目し、方策を検討した。具体的には、触媒作用を利用し、酸素ガスと水素ガスを再結合させ電池内部へ水として還流させることである。当社は、日本ゴア合同会社が開発を進めていた触媒デバイスを二重蓋に用いる封口栓へ装着することで電池に実装し、日本ゴア合同会社と共同で本開発品の評価を進めた。

開発目標は、“ECO.R ENJ”の LN2-IS 電池[※]にて、「EN 50342-1:2015⁶⁾ 6.9 項 Water consumption test」の減液性能の最高レベルである W5 を満足することとした。Table 1 に Water consumption の要求レベルを示す。W5 は、一般的には VRLA 電池でのみ達成できるレベルであり、液式電池での達成は難しい。当社の“ECO.R ENJ”の LN2-IS 電池の従来品は、W3 も

しくは W4 を満足するレベルであった。

3 電池評価

従来の“ECO.R ENJ” (以下、従来品) と“ECO.R ENJ”に触媒付き封口栓を装着した電池 (以下、開発品) で電池評価をおこなった。

3.1 減液特性

触媒付き封口栓の減液抑制効果を、「EN 50342-1:2015 6.9 項 Water consumption test」, 実際に電池が使用される状況を想定した広い温度域での熱冷サイクル減液試験, および過充電サイクル試験で検証した。詳細をつぎに示す。

3.1.1 Water consumption test

(EN 50342-1:2015 6.9 項)

LN2-IS 電池で Water consumption test を実施した。試験条件をつぎに示す。なお、EN 50342-1 では、Water consumption test の前に 20 時間率容量と CCA を実施することになっているが、本試験ではそれらを実施せず評価した。

(1) 充電条件: 14.40 V ± 0.05 V

(2) 試験温度: 60°C (水槽)

(3) 試験期間: 84 日

減液量の推移を Fig. 1 に示す。84 日目時点で、開

Table 1 Requirement level for water consumption test defined in EN 50342-1.

Requirement level	Duration / days	Weight Loss / g Ah ⁻¹
W1	21	< 24
W2	21	< 16
W3	42	< 8
W4	42	< 4
W5	84	< 4

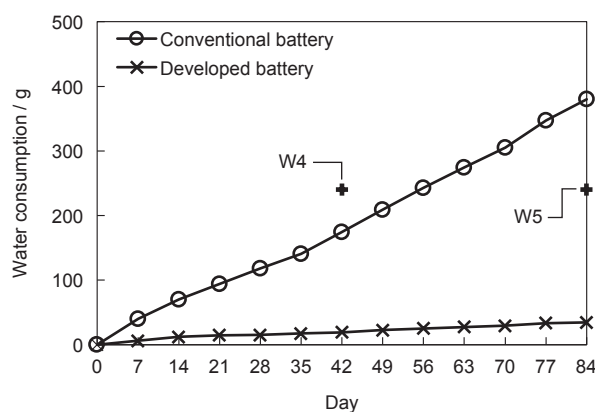


Fig. 1 Change in water consumption during water consumption test of LN2-IS type lead-acid batteries.

※ IS 電池: アイドリングストップ車両向けの電池

発品は従来品に対して減液量が約9%となり、大幅な減液抑制効果を確認した。Water consumption test 単独での試験結果ではあるが、W5相当の結果となった。また、サイズが大きい電池での効果を確認するために、LN5-IS電池で同様の試験をおこなった。その結果をFig. 2に示す。開発品は従来品に対して約37%の減液量となり、LN5-ISでもW5相当の結果を得た。電池サイズによらず高い減液抑制効果があることを確認した。

3.1.2 熱冷サイクル減液試験

LN2-IS電池で熱冷サイクル減液試験を実施した。試験条件をつぎに示す。

- (1) 充電条件：14.40 V ± 0.05 V
- (2) 試験温度と期間：(a) 75℃（気槽），24時間
 (b) -25℃（気槽），24時間 (c) 60℃（気槽），118時間を連続して実施し，(a)～(c)を1ユニットとして，合計12ユニット（合計充電時間83日）実施した。

減液量の推移をFig. 3に示す。12ユニット終了時点で、開発品は従来品に対して減液量が約28%となり、高温と低温が組み合わされた環境下でも、高い減液抑制効果があることを確認した。

3.1.3 過充電サイクル試験

LN2-IS電池で連続した充電のみならず、放電もされる場合における減液抑制効果を検証するために過充電サイクル試験を実施した。試験条件をつぎに示す。

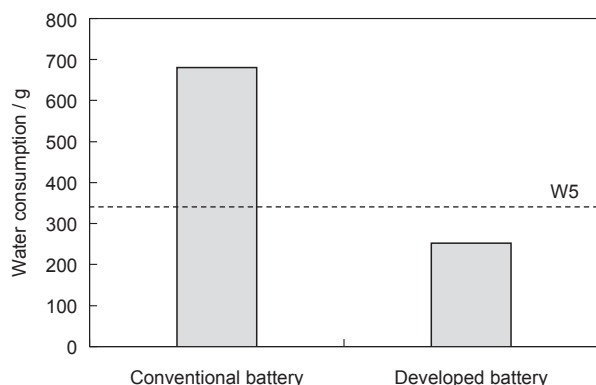


Fig. 2 Result of water consumption test after 84 days of LN5-IS type lead-acid batteries.

- (1) 充放電サイクル条件：つぎの①，②を繰り返し実施した。
 - ①放電 25 A，1分
 - ②充電 14.8 V / Max. 25 A，10分
- (2) 試験温度：つぎの3つの温度とした。
 - (a) 25℃（気槽）
 - (b) 60℃（気槽）
 - (c) 75℃（気槽）
- (3) 寿命判定条件：充電電流が上昇し，内部短絡の挙動が見られた時点

Table 2に寿命と判定したサイクル数と寿命判定時点の減液量を示す。寿命と判定したサイクル数は、いずれの温度でも開発品が従来品を上回り、減液量もいずれの温度においても開発品が従来品より少なく、充放電が繰り返されるパターンにおいても開発品に高い減液抑制効果があることを確認した。

3.2 耐久性試験

減液抑制が電池の耐久性へ良好な影響を与えることを確認するためにつぎの試験を実施した。

3.2.1 評価方法

3.2.1.1 アイドリングストップ寿命試験 (JIS D 5306:2021⁷ 10.6.1 項)

- (1) 試験電池：LN2-IS
- (2) 充放電サイクル条件：つぎの①～⑤を寿命判定電圧に到達するまで実施した。

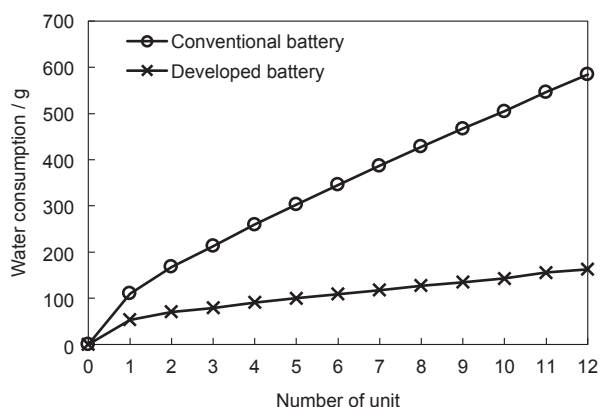


Fig. 3 Change in water consumption during heat and cool cycle water consumption test of LN2-IS type lead-acid batteries.

Table 2 Results of over charge life test of LN2-IS type lead-acid batteries.

Test temperature	25℃		60℃		75℃	
Test battery	Conventional	Developed	Conventional	Developed	Conventional	Developed
Cycle life / cycle	32104	35131	19791	21178	7101	8152
Water consumption after cycle test / g	1095	157	1118	181	1004	622
Water consumption / g 1000cycles ⁻¹	34.1	4.5	56.5	8.5	141.4	76.3

- ① 放電 54.9 A, 59.0 秒
 - ② 放電 300 A, 1.0 秒
 - ③ 充電 14.00 V / Max. 100A, 60.0 秒
 - ④ ①～③を 3600 回繰り返した後 40～48 時間 休止
 - ⑤ ①に戻る
- (3) 試験温度：25℃（気槽）
 (4) 寿命判定条件：電圧 7.2 V 以下

3.2.1.2 軽負荷寿命試験

(JIS D 5301:2019⁸ 10.5 a 項)

- (1) 試験電池：LN2（充電制御車・通常車・ハイブリッド車用の電池）
- (2) 充放電サイクル条件：つぎの①～⑤を寿命判定電圧に到達するまで実施した。
- ① 放電 25 A, 4 分
 - ② 充電 14.8 V / Max. 25 A, 10 分
 - ③ ①, ②を 480 回繰り返した後 56 時間休止
 - ④ 判定放電 345 A^{※1}, 30 秒
 - ⑤ ①に戻る
- (3) 試験温度：40℃（水槽）
 (4) 寿命判定条件：判定放電時の電圧 7.2 V 以下^{※2}

3.2.2 試験結果

アイドリングストップ寿命試験の 300 A 放電末電圧の推移を Fig. 4, 軽負荷寿命試験の判定放電末電圧の推移を Fig. 5, 各試験の寿命と判定したサイクル数および寿命判定時点の減液量を Table 3 に示す。開発品は、いずれの試験でも従来品の寿命判定サイクル数を上回り、減液量も少なかった。寿命試験後の電池を解体し調査した結果を Fig. 6～Fig. 9 に示す。Fig. 7 および Fig. 9 で示すレーダーチャートは、各構成部品の劣化進行状態を 6 段階にわけて評価する当社の従来からの解析手法であり、数字が大きいほど劣化が進

※1 55D23L～65D23L 相当

※2 JIS D 5301 では、電圧が 7.2 V 以下となり再び上昇しないことを確認した場合に寿命と判定するとされているが、本試験では一度でも 7.2 V 以下になった場合に寿命と判定した

んでいることを表している。アイドリングストップ寿命試験での主要な劣化は、従来品と開発品のどちらも負極活物質の硫酸鉛蓄積であった。軽負荷寿命試験での主要な劣化は、従来品と開発品のどちらも正極活物質の軟化と負極活物質の収縮であった。試験後の正負極活物質の硫酸鉛量を定量分析し、1000 サイクル当たりの硫酸鉛蓄積速度を比較した結果を Fig. 10, 11 に示す。開発品の硫酸鉛蓄積速度は、どちらの試験においても従来品より若干改善される傾向にあった。

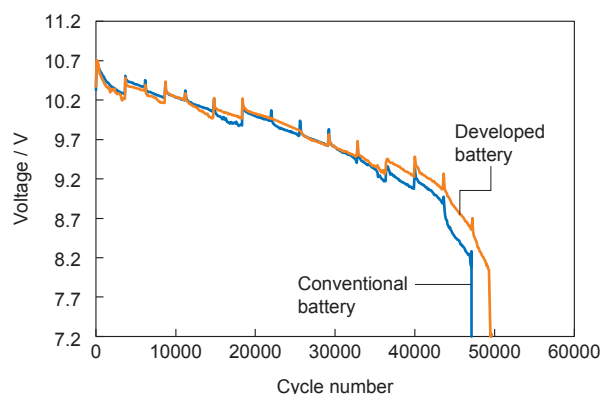


Fig. 4 Change in voltage at the end of 300 A discharge during stop and start cycle endurance test of LN2-IS type lead-acid batteries.

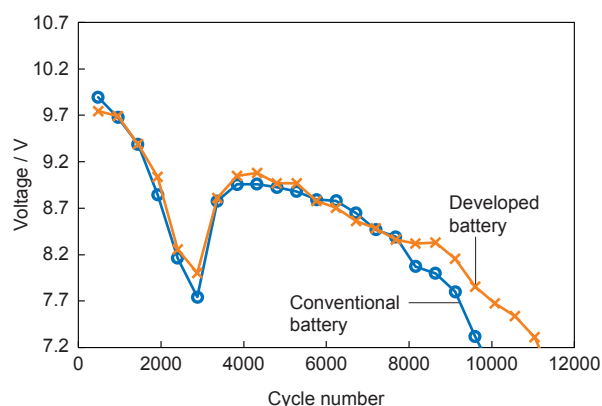


Fig. 5 Change in voltage at the end of 345 A discharge during shallow cycle endurance test of LN2 type lead-acid batteries.

Table 3 Results of stop and start cycle endurance test and shallow cycle endurance test.

Test items	Stop and start cycle endurance test		Shallow cycle endurance test	
	LN2-IS		LN2	
Test battery	Conventional	Developed	Conventional	Developed
Cycle life / cycle	47112	49525	9750	11150
Water consumption after cycle test / g	451	192	502	270

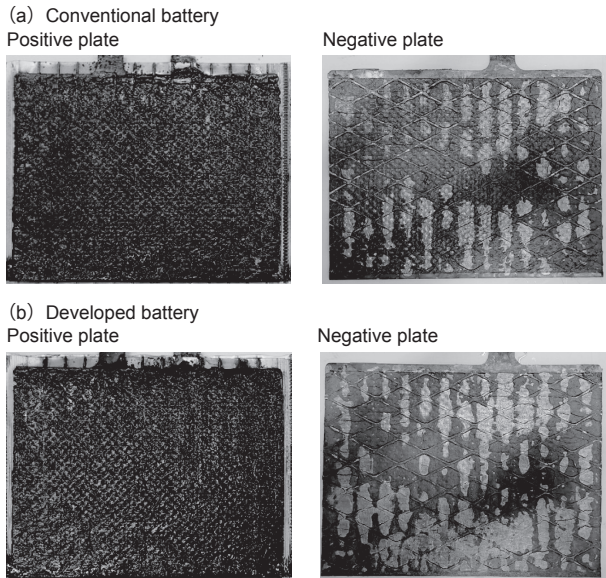


Fig. 6 Appearance of plate after stop and start cycle endurance test of LN2-IS type lead-acid batteries.

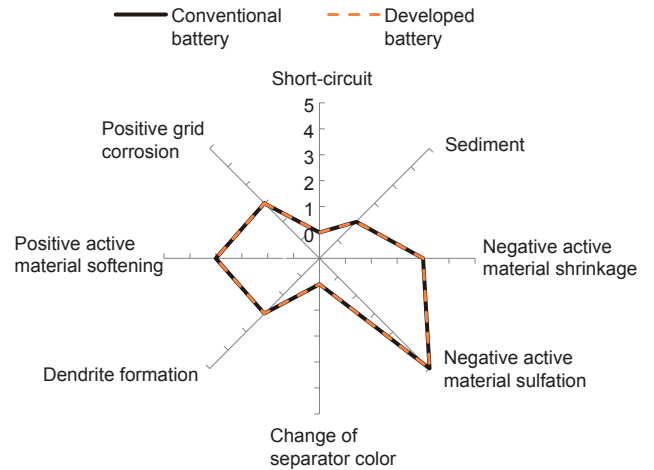


Fig. 7 Failure mode analysis of stop and start cycle endurance test of LN2-IS type lead-acid batteries.

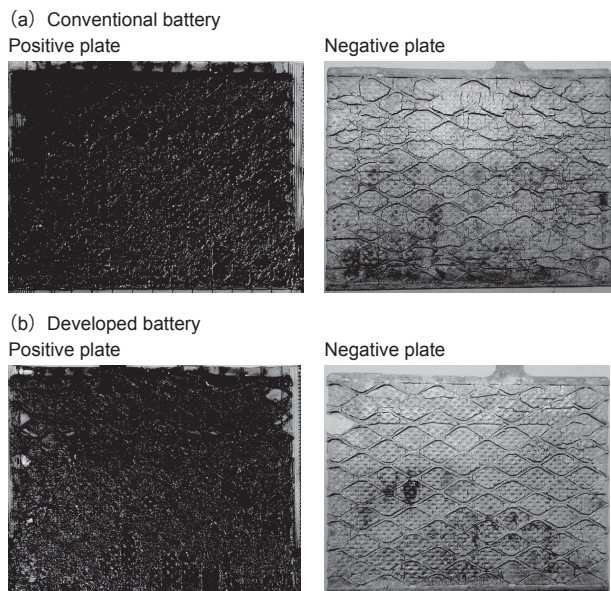


Fig. 8 Appearance of plate after shallow cycle endurance test of LN2 type lead-acid batteries.

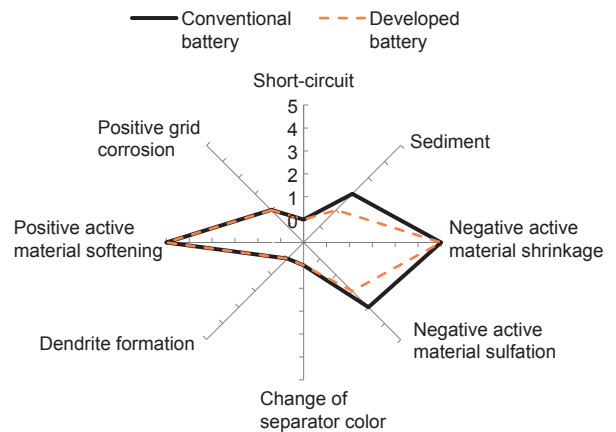


Fig. 9 Failure mode analysis of shallow cycle endurance test of LN2 type lead-acid batteries.

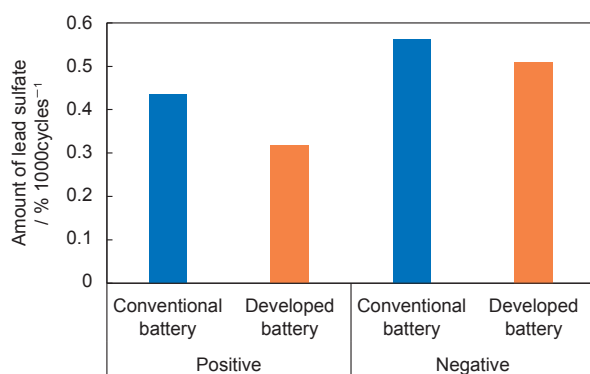


Fig. 10 Amount of lead sulfate after stop and start cycle endurance test of LN2-IS type lead-acid batteries.

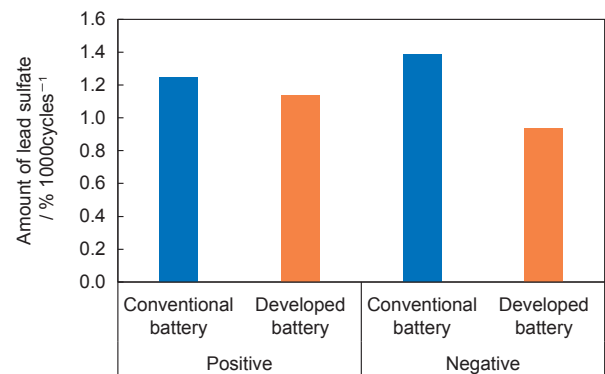


Fig. 11 Amount of lead sulfate after shallow cycle endurance test of LN2 type lead-acid batteries.

3.2.3 変則軽負荷寿命試験

3.2.2にて、開発品は従来品よりも寿命と判定したサイクル数が上回り、また、硫酸鉛蓄積速度が改善される傾向にあった。この理由として、開発品が従来品よりも減液を抑制し電解液比重上昇を抑制したことが影響しているものと考えられる。そこで、開発品のサイクル性能が従来品を上回ることの再現性確認と、寿命試験途中の充電受入性能と低温での始動性能も併せて調査することとした。

3.2.3.1 試験方法

充放電サイクル条件と試験温度を3.2.1.2と同じとし、サイクル途中で「JIS D 5306 10.5 項 回生充電受入試験」と「JIS D 5301 C.4 項 高率放電特性試験(-15℃)」をLN2-IS電池で実施した。

3.2.3.2 試験結果

判定放電末電圧の推移を Fig. 12、寿命判定サイクル数と12960サイクルでの減液量および電解液の上部比重ならびに特性試験結果を Table 4 に示す。LN2-IS電池でも、開発品は、前項のLN2の軽負荷寿命試験と同様に、従来品に対し寿命と判定したサイクル数が14%上回った。寿命判定後の劣化状態は、従来品と開発品のどちらも前項のLN2と同様の劣化で

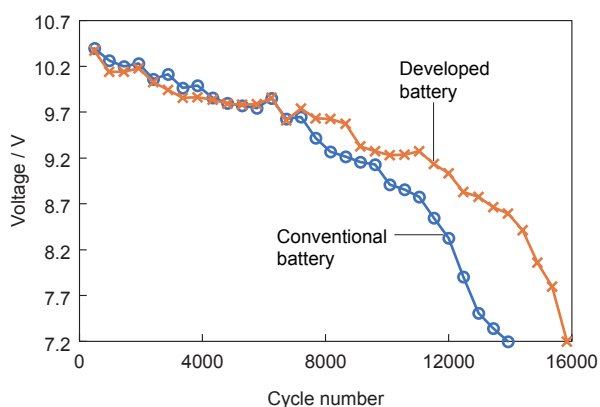


Fig. 12 Change in voltage at the end of 345 A discharge during shallow cycle endurance test of LN2-IS type lead-acid batteries.

あった。12960回での回生充電受入特性と高率放電特性は、どちらも開発品が従来品よりも高い性能を示した。回生充電受入特性と高率放電特性が従来品よりも良好であった要因として、減液抑制による電解液比重上昇の抑制と、それによる極板の劣化速度の低減によるものと考えられる。また、電解液比重上昇の抑制により極板の劣化速度も低減できたため、開発品の耐久性も従来品より向上したものと考えられる。

4 車両に搭載しての調査

触媒付き封口栓が車両に搭載され使用された場合でも減液抑制効果があるかを調査するために、当社の試作電池であるLN1-IS電池をタクシーに2～10ヶ月間搭載し、実車試験をおこなった。従来封口栓を搭載した電池と触媒付き封口栓を搭載した電池の減液量を Fig. 13 に示す。触媒付き封口栓を搭載した場合の減液量は、従来品と比較して約30%となった。車両に搭載された場合においても、触媒デバイスに高い減液抑制効果があることを確認した。

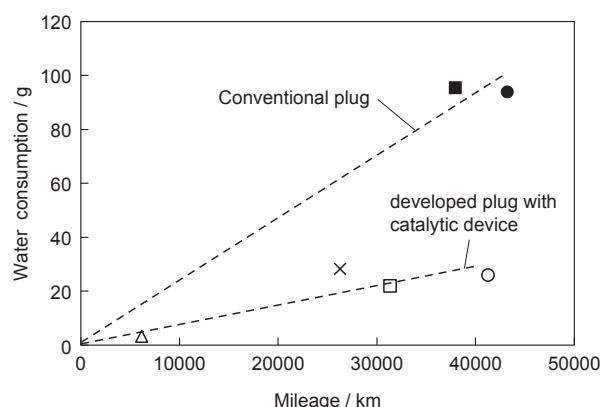


Fig. 13 Water consumption of field test in taxi of prototype LN1-IS type lead-acid batteries with conventional plug and developed plug with catalytic device.

Table 4 Results of modified shallow cycle endurance test of LN2-IS type lead-acid batteries.

Test battery		Conventional	Developed
Cycle life / cycle		13920	15840
Characteristics after 12960 cycles	Water consumption / g	621	427
	Specific gravity at top of electrolyte	1.331	1.313
	Regenerative charge acceptance / %*	100	119
	High rate discharge duration at low temperature / %*	100	144

* Relative ratio with the conventional battery as 100%

5 まとめ

日本ゴア合同会社製の触媒デバイスを封口栓に装着し、触媒付き封口栓として電池に搭載することで、試験室での調査と車両に搭載しての調査のいずれにおいても高い減液抑制効果を確認でき、さらには各種性能および耐久性も向上することを確認した。

この触媒付き封口栓を採用し、リニューアルしたECO.R ENJ シリーズは、2023年6月より販売開始となる。

謝 辞

本電池を開発するにあたり、長期の共同開発で多くのご支援をいただきました日本ゴア合同会社様、実車試験に際しご協力いただきました関係各位に深く感謝申し上げます。

文 献

1. A. WINSEL, U. HULLMEINE, E. VOSS, *Journal of Power Sources*, **2**, 369–385, (1977/78).
2. 河野 研, 山根 三男, 中島 博人, YUASA Jihō, (44), 32 (1977).
3. 一般社団法人電池工業会, 欧州規格形始動用鉛蓄電池, SBA S 0102 (2015).
4. *GS Yuasa Technical Report*, **15** (1), 34 (2018).
5. 寺田 哲也, 河田 裕泰, 川北 健三, 田中 進, ユアサ時報, 第 92 号, 9 (2002).
6. BSI, Lead-acid starter batteries Part 1: General requirements and methods of test, BS EN 50342-1 (2015).
7. 一般財団法人日本規格協会, アイドリングストップ車用鉛蓄電池, JIS D 5306(2021).
8. 一般財団法人日本規格協会, 始動用鉛蓄電池, JIS D 5301(2019).