

粉末圧延集電体を用いた高出力鉛蓄電池

A High Specific Power Lead-Acid Battery Using a Powder-Rolled Lead Alloy Sheet

箕浦 敏* Satoshi Minoura 小林真輔* Shinsuke Kobayashi 町山美昭* Yoshiaki Machiyama

鉛合金粉末を直接圧延して得られた粉末圧延シート（以下、粉末圧延シート）は腐食による変形量が非常に小さく、高温度での強度低下が小さいという特性が明らかとなってきた。粉末圧延シートの実電池レベルでの特性は、粉末圧延シートを捲回型シール鉛蓄電池の正極集電体に適用して確認した。集電体の厚みは0.2mmとし、活物質ペーストを塗布した極板の厚みは0.8mmとなった。従来の液式鉛蓄電池で使用されている極板の1/2以下となり、電池体積あたりの極板面積は飛躍的に増大した。

従来法である鋳造圧延法で作製される鋳造圧延シート（以下、鋳造圧延シート）と信頼性を比較した結果、開発材である粉末圧延シートは局部腐食、腐食伸びを大幅に抑制できることを確認した。出力密度は、従来液式鉛蓄電池の約2.1～2.7倍を達成した。

Newly developed lead alloy sheets manufactured by a powder rolling process have been found to demonstrate high robustness against corrosion elongation and mechanical degradation under high temperature conditions. A spiral wound VRLA battery using a powder-rolled current-collector, Pb-1.5%Sn, was prepared and the corrosion resistance of the alloy applied to the VRLA battery was verified. The thickness of the current-collector was 0.2mm. The specific area of the electrodes for the volume of the spiral wound VRLA battery was increased dramatically, because the thickness of the electrodes after the coating with positive active mass pastes was less than 1/2 of those of conventional flooded lead acid batteries. According to the results of the bench mark examination for the developed powder-rolled sheet and the conventional cast-rolled sheet, it was found that localized corrosion and corrosion elongation of powder-rolled sheets were suppressed much more than those of conventional sheets.

〔1〕 緒 言

近年、環境意識の高まりから、燃費向上、排気ガスの削減を進めた環境対応車両の開発が活発である¹⁾。アイドリングストップ対応車両や充電制御車両、ハイブリッド自動車などの開発が中心である。さらに、快適性の追求や、より安全な車両の開発も重要である。油圧制御のモーター類を電気で制御する車両や、繊細で微妙なコントロールを可能にする車両や、安全性の予知などを可能にできる車両の開発が進められている。油圧制御のモーター類を電子制御することを、一般にX-By-Wireと呼び、ブレーキやステアリングなどのBy-Wire化が良く知られている。

このような電子制御車両においては、電源として、特に低温での出力特性が重要である。低温でも常温と同様のプ

レーキ特性（出力特性）が求められるからである。このような状況に因應するため、当社は42Vシステム用電源²⁾、鉛バッテリーの状態検知技術^{3) 4) 5)}、高性能自動車用バッテリー GENERETY⁶⁾、オルタネータ回生車両用バッテリー⁷⁾等を開発してきた。

一方、鉛蓄電池の正極集電体は使用中に腐食によって変形するという大きな課題を有している。この腐食変形に耐えるために、自動車用途では1mm前後、産業用においては3～5mm程度の厚みの集電体を使用されている。このことから、一定体積に詰め込める極板枚数には限度があり、極板面積を増加させることができず、鉛蓄電池を高出力化する上での大きな問題になっている。

当社は(株)日立製作所日立研究所と共同で高耐食性集電体の検討を行い、粉末圧延法からなるプロセスを適用した鉛合金

*電池研究開発センター

圧延シートの耐食性が飛躍的に向上することを見いだすなど、粉末圧延法により得られた試験片による基礎データを蓄積してきた^{8) 9) 10) 11)} その結果、粉末圧延シートは特に局部腐食を抑制し、腐食伸びの抑制力が铸造圧延シートに対して圧倒的に優れていた。さらに、高温で保存しても材料強度の変化が少ないなど、鉛蓄電池集電体として従来にない優れた特性を有するものであった。

そこで、鉛-スズ合金製の粉末圧延シートを用いた巻回型シール鉛蓄電池（以下、粉末仕様巻回電池）を試作し、粉末圧延シートの特性を電池の特性面から確認することとした。ベンチマーク材としては、粉末圧延シートと同じ組成、同じ集電体厚みの铸造圧延シートを用いて、同じ構造の巻回型シール鉛蓄電池（以下、従来仕様巻回電池）を作製し検討した。本報告では、試作した粉末仕様巻回電池の出力等の諸特性に基づき、粉末圧延シートの特性を明らかにする。

〔2〕粉末圧延シートの作製

図1に粉末圧延装置を示す。第1ホッパーに投入された原料の鉛合金粉末はベルトコンベアで第2ホッパーまで運ばれ、2つの圧延ローラーで圧延される。引き出された粉末圧延シートは、巻き取りローラーにて巻き取られる。表1は鉛合金粉末の組成、製法、粒径を示す。鉛合金粉末は急冷凝固組織を有するアトマイズ鉛合金粉末を用いた。図2に作製した粉末圧延シートを示す。金属光沢を有し、铸造圧延シートとの外観上の差はない。シート厚みは0.8mmである。最終厚みである0.2mmのシートは再圧延により作製した。

〔3〕粉末仕様巻回電池の作製

図3に0.2mm厚みの粉末圧延シートを示す。粉末仕様巻回電池に使用する集電体は、このシートを所定寸法に切断し、集電タブを切り出し、作製した。その後、活物質ペーストを集電体の両面に薄く塗布した。0.2mm厚みの集電体は非常に柔らかいため、酸化鉛を水と硫酸で混練した通常の高粘度のペーストでは、集電体の変形・破断が発生した。そこで、活物質ペーストは集電体に塗布できるように低粘度のものを

いた。さらに、集電体と活物質の密着性を考慮し、水溶性バインダを少量添加した。水溶性バインダは、活物質ペーストの性状、集電体との密着性、活物質利用率の検討結果に基づき選定した。さらに、添加量、重合度、添加方法についても検討し、添加条件を決定した。正極活物質ペーストは酸化鉛、鉛丹を主原料とし、添加剤と水、および水溶性バインダを加えて作製した。負極活物質ペーストは酸化鉛を主原料とし、添加剤と水を加えて作製した。

このようにして作製した活物質ペーストを集電体に塗布し、ガラス不織布製のリテーナを介して巻回し、極板群を作製した。図4に極板群外観、図5に2V単セル電池のカットモデルを示す。端子にはボルト端子を採用した。図6に12V巻回電池を示す。2V単セル電池を銅板で直列に6個接続する構成とした。表2に12V巻回電池の諸元を示す。電池質量は8kg、電池体積は3.8Lである。

表1 鉛合金粉末の特徴

Table 1 Composition, manufacturing process and particle size of lead alloy powder.

項目	内容
組成	Pb-1.5%Sn
製法	アトマイズ法
粒径	200メッシュアンダー



図2 粉末圧延シート

Fig.2 Lead alloy rolled sheet manufactured by powder rolling test machine.

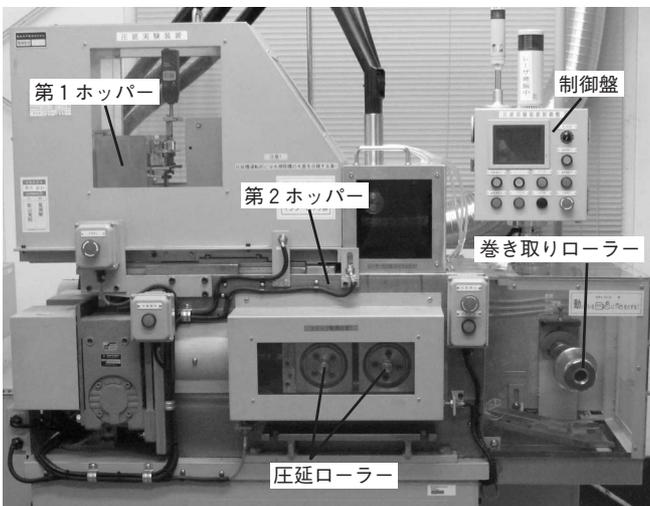


図1 粉末圧延装置の外観

Fig.1 Test machine for powder rolling process.



図3 0.2mm厚みの粉末圧延シート

Fig.3 Secondary rolled powder-rolled sheet with 0.2mm thickness.

〔 4 〕 作製した捲回電池の特性

4.1 耐食性の検討

耐食性は2V単セル電池で検討した。表3に試験条件を示す。正極集電体の腐食を加速するために、75℃の水槽中で、



図4 極板群のカットモデル
Fig.4 Photograph of assembled 2V battery element.



図5 2V単セル電池のカットモデル
Fig.5 Structure cut-model of 2V battery element.



図6 12V捲回電池
Fig.6 12V battery design of spiral wound battery using developed powder-rolled Pb-1.5%Sn alloy current collector.

充放電収支が過充電側になるように充放電電流と充放電時間を設定した。図7にサイクル試験中の出力特性の推移、図8に内部抵抗の推移を示す。従来仕様捲回電池は、1440サイクル時点から出力特性が低下し始め、また内部抵抗の増加が見られた。2400サイクルになると、内部抵抗は初期の約4倍以上に達し、出力特性も大きく低下した。一方、粉末仕様捲回電池の内部抵抗は大きく増加することなく、安定して低く

表2 12V捲回電池の諸元

Table 2 Specifications of 12V spiral wound battery.

項目		12V捲回電池
質量		8.0 kg
サイズ	長さ	180 mm
	高さ	175 mm
	幅	120 mm
内部抵抗		3.3 mΩ
容量		12.0 Ah

表3 2V単セル電池での耐食性評価試験条件

Table 3 Test conditions of 2V spiral wound battery.

項目	内容
水槽温度	75℃
放電	25 A, 1分
充電	2.467V, 25 A, 10分
性能チェック (出力性能)	480サイクル毎に150A 5秒間放電

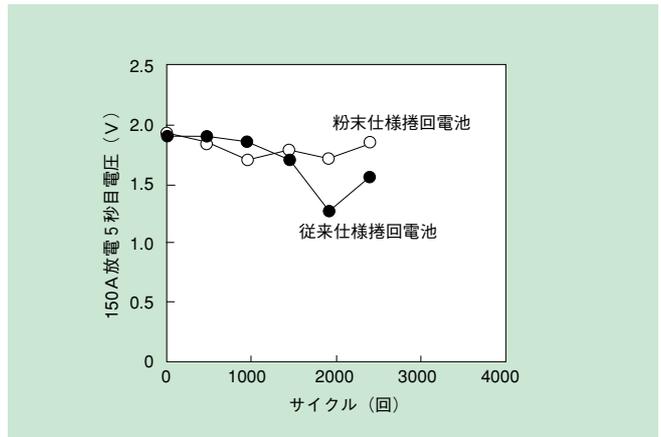


図7 サイクル試験中の出力特性の推移
Fig.7 Changes in output power of 2V spiral wound battery under cycle endurance test conditions.

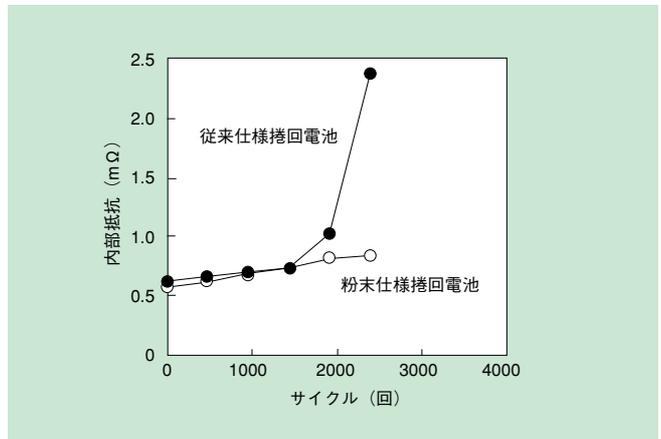


図8 サイクル試験中の内部抵抗の推移
Fig.8 Changes in internal resistance of 2V spiral wound battery under cycle endurance test conditions.

推移した。さらに出力特性の大幅な低下も見られなかった。

従来仕様巻回電池の出力特性が大きく低下したことから2400サイクルで全てのサイクル試験を終了し、解体調査をした。上蓋を取り除いたところ、従来仕様巻回電池は集電タブの破損が激しく、全ての集電タブが破断してしまった。

図9は加速腐食試験後の正極集電体の観察写真を示す。鑄造圧延シートの図中Aで示した部分(集電タブと集電タブの間)では、腐食のため集電体が波状に変形していた。図中Bで示した部分では集電タブが破断していた。図中Cの部分では集電体が波状に変形した結果、リテーナを突き破って短絡した跡が観察できる。図中Dの部分はクラックが発生していた。これはこの部分が巻回群の巻き始めに近いために極率がきつことが影響していると考えられる。このように、鑄造

圧延シートは腐食により著しく損傷していた。一方、粉末圧延シートでは集電タブの一部で破断が観察されたが、ペーストが塗布された領域では鑄造圧延シートのような損傷は観察されず、良好な集電体状態を示していた。

図10に加速腐食試験後の集電体断面の金属顕微鏡写真を示す。鑄造圧延シートは結晶粒界が選択的に腐食された結果、腐食が不均一に進行し貫通している部分も多く観察された。一方、粉末圧延材シートの腐食は粒界腐食が抑制され、非常に均一な腐食層が形成されていた。

このように、試験片で確認されていた粉末圧延シートの優れた腐食特性を実電池レベルで確認することができた。また、粉末仕様巻回電池においては0.2mm厚みの集電体が実用可能であることを確認することができた。

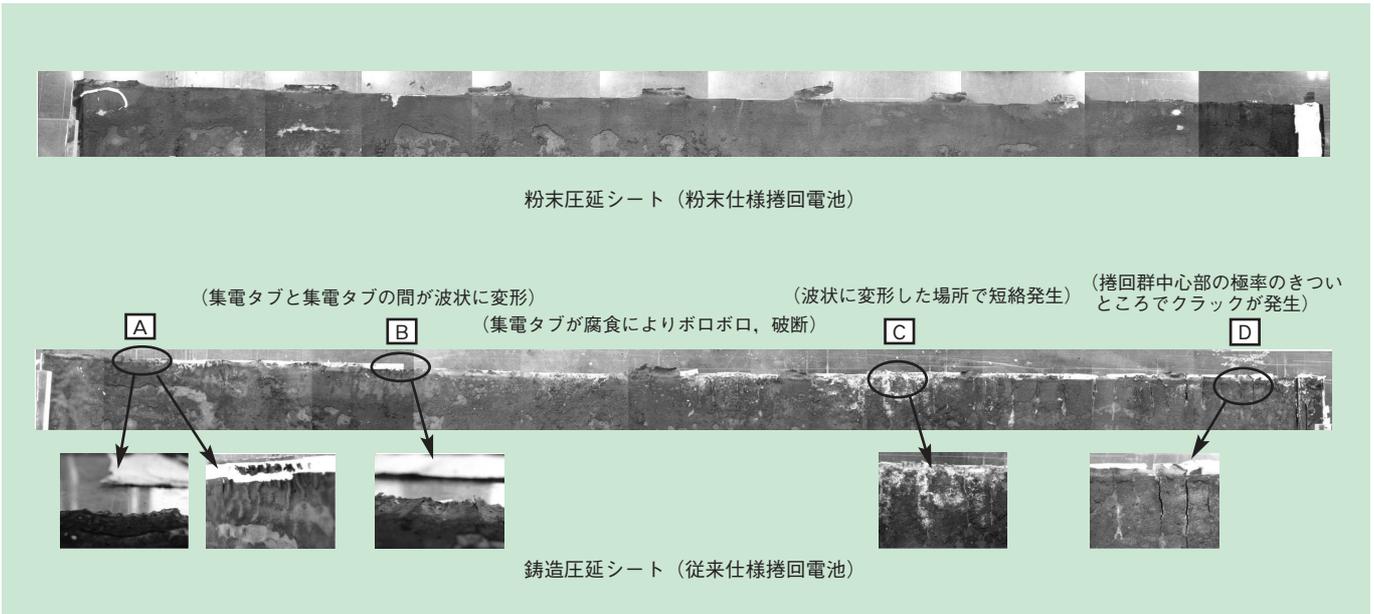


図9 加速腐食試験後の正極集電体の観察写真

Fig.9 Overview of positive current collectors of 2V spiral wound batteries after accelerated corrosion tests.

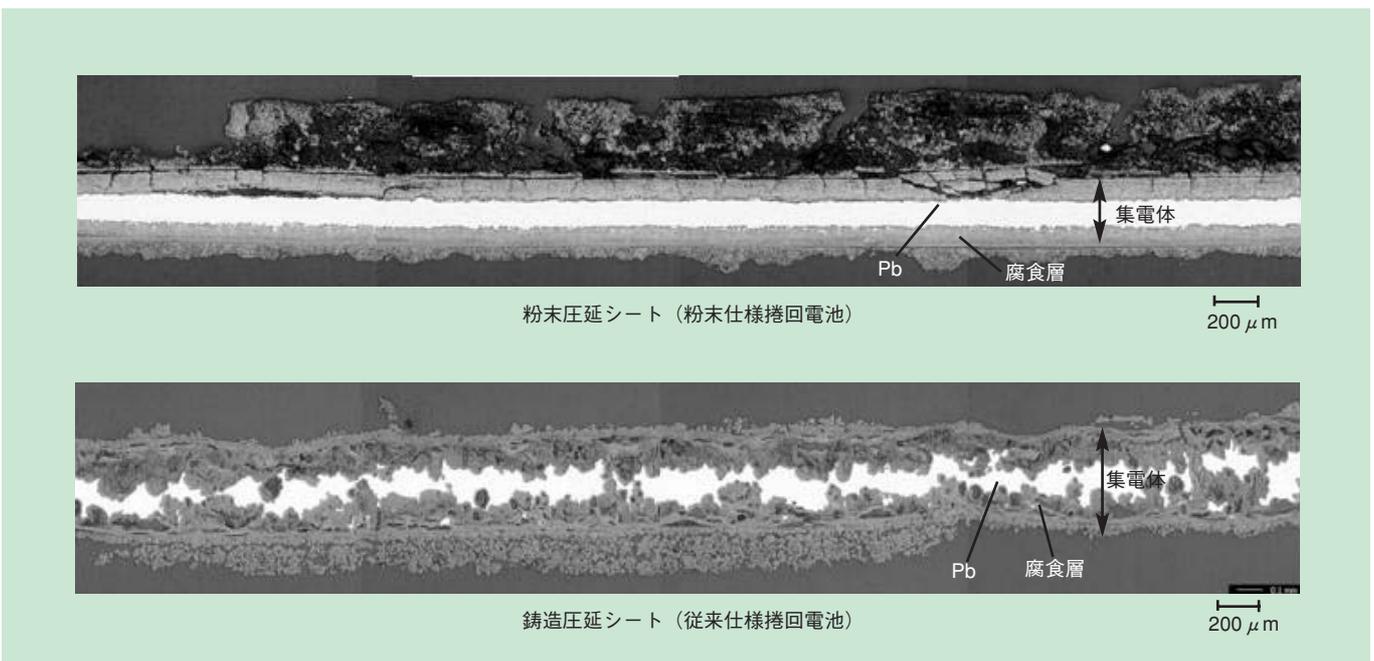


図10 加速腐食試験後の集電体断面の金属顕微鏡写真

Fig.10 Cross sectional views of corroded positive current collectors of 2V spiral wound batteries after accelerated corrosion tests.

4.2 出力特性

図11に粉末仕様捲回電池の25℃での放電I-V特性を示す。比較として従来の液式鉛蓄電池を示す。粉末仕様捲回電池は電圧が高く、出力特性が良好であった。図12に-30℃での放電I-V特性を示す。また、これらの電池特性を比較するために、放電電流値を電池体積で除した数値(単位:A/L)を求めた。図13に放電電流値を電池体積で除した数値(単位:A/L)に対して、放電電圧をプロットした結果を示す。縦軸の電圧は12V電池に換算してプロットした(2V単セル電池で測定した)。表4に特性比較をまとめて示す。粉末仕様捲回電池は電圧特性が高く、従来の液式鉛蓄電池と比較すると、-30℃の低温下で約2.1~2.7倍の優れた出力特性であることがわかった。図14は粉末仕様捲回電池の極板断面のモデル図を示す。このように集電体と活物質間の導電パスが短くなったことが出力特性に大きく影響していると考えられる。

[5] 今後の展開

粉末仕様捲回電池は、2006年に開発したGENERETYに対し、集電体をさらに薄型化した鉛蓄電池である。使用した0.2mm厚みの粉末圧延シートは、粉末圧延技術の進歩により達成できたものである。この粉末仕様捲回電池は、2007年東京モーターショーの(株)日立製作所ブースに展示した電動レーシングカートの電源に採用したものである。

今後、粉末圧延技術については、様々な形態の鉛蓄電池への適用を検討していく。集電体以外の要素技術の検討も行っており、産業用、アイドリングストップ車、X-By-Wire車などを含めた車用、および高安全率設計が必要な特殊用途などへの展開が可能である。

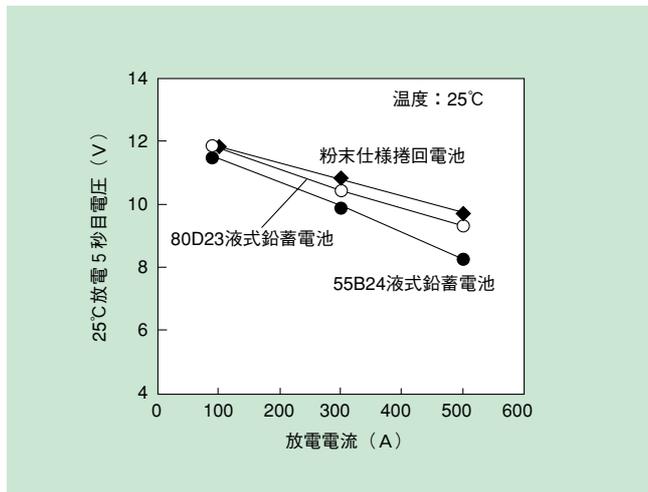


図11 粉末仕様捲回電池と液式鉛蓄電池の25℃における〔電流〕-〔電圧〕特性

Fig.11 Comparison between powder-rolled and conventional battery. —discharge performance at 25°C—

項目	単位	粉末仕様捲回電池	55B24 液式鉛蓄電池
エネルギー密度	Wh/L	60	100
	Wh/kg	50	100
25℃出力密度	W/L	205	100
	W/kg	165	100
-30℃出力密度	W/L	270	100
	W/kg	215	100

表4 粉末仕様捲回電池と55B24液式鉛蓄電池との特性比較
Table 4 Comparison of battery performance between powder-rolled and conventional battery.

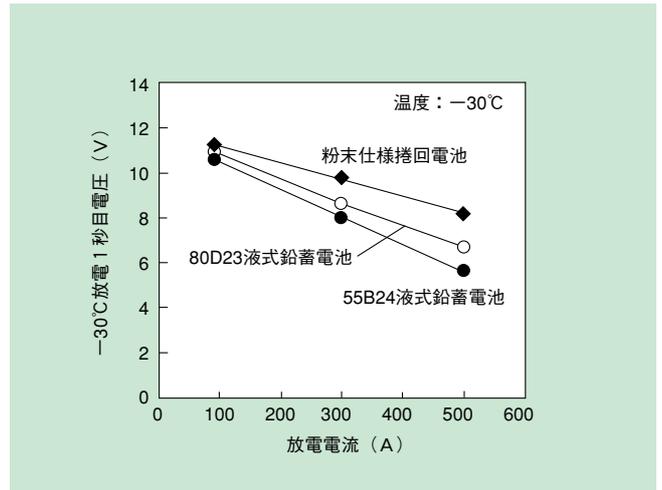


図12 粉末仕様捲回電池と液式鉛蓄電池の-30℃における〔電流〕-〔電圧〕特性

Fig.12 Comparison between powder-rolled and conventional battery. —discharge performance at -30°C—

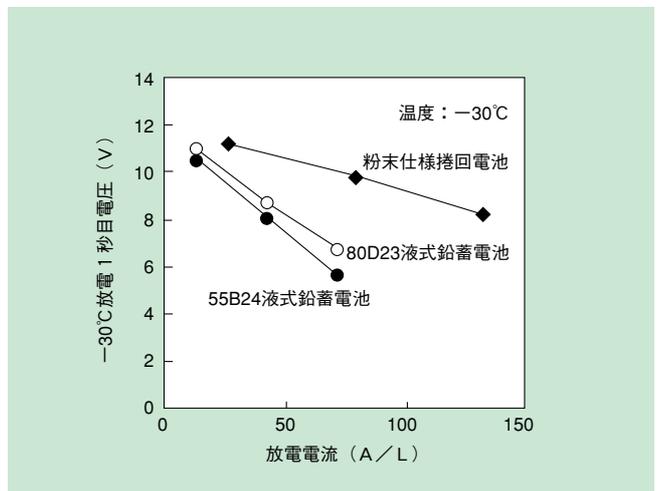


図13 粉末仕様捲回電池と液式鉛蓄電池の-30℃における〔電流/体積〕-〔電圧〕特性

Fig.13 Comparison between powder-rolled and conventional battery. —discharge performance at -30°C—

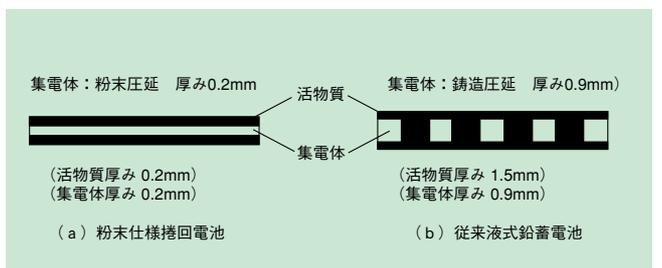


図14 粉末仕様捲回電池極板断面のモデル図

Fig.14 Model of cross-sections of electrodes for powder-rolled and conventional battery.

〔6〕 結 言

- (1) 粉末圧延シートは鋳造圧延シートに対して、特に局部腐食と腐食伸びに関して優れた特性を有することを、捲回電池で実証した。
- (2) 粉末仕様捲回電池は電圧特性が高く、従来の液式鉛蓄電池と比較すると2.1～2.7倍の優れた出力特性の実用設計が可能であることがわかった。

〔参考文献〕

- 1) 自動車次世代電源システム調査委専門員会：“自動車用次世代電源システムのロードマップ”，技術報告第1049号，電気学会(2006)。
- 2) 寺田正幸 他：“42V高電圧システム自動車用制御弁式鉛蓄電池の開発”，新神戸テクニカルレポート，No.13，p.23 (2003)。
- 3) 大越哲郎 他：“鉛蓄電池状態検知技術の開発”，新神戸テクニカルレポート，No.14，p.7 (2004)。
- 4) 山田恵造 他：“自動車用AIバッテリー《CYBOX》の開発”，新神戸テクニカルレポート，No.15，p.18 (2005)。
- 5) 大越哲郎 他：“自動車用次期AIバッテリーの開発”，新神戸テクニカルレポート，No.16，p.22 (2006)。
- 6) 箕浦敏 他：“高性能自動車用バッテリーGENERETYの開発”，新神戸テクニカルレポート，No.17，p.11 (2007)。
- 7) 近藤隆文 他：“オルタネータ回生車両用バッテリーの開発”，新神戸テクニカルレポート，No.18，p.3 (2008)。
- 8) 町山美昭 他：“粉末圧延を用いた鉛電池用高耐食性集電体の開発 (1)”，第48回電池討論会要旨集，p.310 (2007)。
- 9) 箕浦敏 他：“粉末圧延を用いた鉛電池用高耐食性集電体の開発 (2)”，第48回電池討論会要旨集，p.312 (2007)。
- 10) 箕浦敏 他：“粉末圧延を用いた鉛電池用高耐食性集電体の開発 (3)”，第49回電池討論会要旨集，p.246 (2008)。
- 11) M.Sakai et al：“A New Lead Alloy Current-Collector Manufactured by a Powder Rolling Process and Its Corrosion Behavior under Lead-Acid Battery Conditions”，J. Power Sources, 185, 559(2008).