

欧州市場向け 高性能始動用鉛蓄電池の開発

Development of High Performance
Lead-acid Starter Battery for European Market

栢 晃法* 秋本 尚* 鈴木基行* 大前孝夫**

Emre Özermiş*** Sibel Eserdağ*** 梅谷博文***

Akinori Haze Takashi Akimoto Motoyuki Suzuki Takao Ohmae

Emre Özermiş Sibel Eserdağ Hirofumi Umetani

Abstract

In recent years, required performances of lead-acid starter battery by automotive manufacturers around the world has been further enhanced. In Europe, in particular, European Norm (EN) and Verband der Automobilindustrie (VDA) norm are regarded as important. These standards have different requirements from Japanese Industrial Standard (JIS) and SBA standard widely known in Japan. Therefore, starter batteries different from conventional ones in Japanese market are demanded for European market. Newly developed starter battery adopted technologies which cultivated in the developments of batteries for Start-Stop system vehicle to achieve high performance ranks in durability, water consumption, charge retention and vibration resistance which are listed in EN. In addition, new double lid was adopted, which design enabled batteries to pass “Handling test” and “Rollover test” specified in VDA norm and it achieved high safety performance.

Key words: Lead-acid starter battery; European Norm; VDA norm

1 はじめに

欧州系自動車メーカーの車両に搭載される始動用鉛蓄電池には、欧州規格 (European Norm, EN) に準拠することが求められるが、日本市場で幅広く認識されている JIS 規格や一般社団法人電池工業会 (以下, BAJ) が定める SBA 規格とは大きく異なるために、欧

州市場向け始動用鉛蓄電池を開発する際には規格の理解が重要である。Fig. 1 に各種規格の関係性を、Table 1 に、自動車用鉛蓄電池に関係する欧州規格一覧を示す。

始動用鉛蓄電池に関わる欧州規格は、性能に関する要求事項や試験方法について規定した EN50342-1、形状を規定した EN50342-2、また、電槽やハンドル等について規定した EN50342-5 からなっている。これらの規格は欧州市場で一般的に普及された規格であり、欧州市場で販売される始動用鉛蓄電池はこれらの規格に適合することが要求される。

EN50342-1 は 2015 年に改正され、サイクル寿命

* 自動車電池事業部 技術部

** 自動車電池事業部

*** İnci GS Yuasa Akü Sanayi ve Ticaret A.Ş. R&D center

試験方法の統一や、過放電放置試験の追加など、多くの変更が行われた。また、サイクル寿命特性、減液特性、自己放電特性および耐振動性において、液式鉛蓄電池およびVRLA電池を対象に各性能レベルに応じたランクが設定され、それらを表示することが規定された。その内容および表示例について、Table 2 および Fig. 2 に示す。このランクを電池に表示することで、消費者が電池性能の特性を判断することが可能になり、電池製造業者としては商品設定を明確にすることができる利点がある。

また、従来の始動用鉛蓄電池の規格に加え、近年急速に増加しているアイドリングストップシステム車（以下、IS車）用に搭載することを想定した鉛蓄電池の性能に関する要求事項および試験方法が規定された

EN 50342-6 が 2015 年に新たに制定された。この規格では、IS車特有の使用方法に対応するため、実車での充電受入性を模擬したDCA（Dynamic charge acceptance）試験、微小な充放電を繰り返すMHT（Micro-hybrid Test）、ならびに充電受入れ性とサイクル耐久性を同時に評価する17.5% depth of discharge（DoD）寿命試験が規定された。これら要求に対する性能にもレベルに応じてランクが設定された（Table 3）。レベルM1, M2はIS車用液式鉛蓄電池（以下、EFB：Enhanced Flooded Battery）を想定した性能で、レベルM3はIS車用VRLA電池を想定した性能となっている。

一方、上記の欧州規格と密接な関係を持っている規格としてドイツ自動車工業会（VDA）が制定している

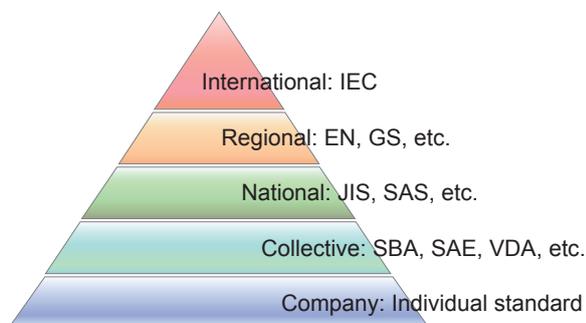


Fig. 1 Hierarchy of standards for automotive battery application.

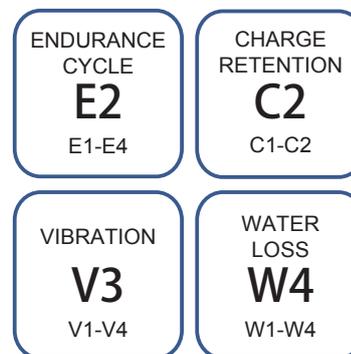


Fig. 2 Example of performance marking in EN50342-1.

Table 1 European norm for Lead-acid starter batteries.

Name	Content
EN50342-1	General requirements and methods of test
EN50342-2	Dimensions of batteries and making of terminals
EN50342-4	Dimensions of batteries for heavy vehicles
EN50342-5	Properties of battery housing and handles
EN50342-6	Batteries for Micro-Cycle Applications
EN50342-7	General requirements and methods of test for motorcycle batteries

Table 2 Performance ranks defined in EN50342-1.

Items from EN50342-1		Ranks				
Endurance in cycle: 50%DoD	Requirement Level	E1	E2	E3	E4	-
	Number of cycle	80	150	230	360	-
Water consumption	Requirement Level	W1	W2	W3	W4	W5
	Duration (days)	21	21	42	42	84
	Weight Loss (g / Ah)	< 24	< 16	< 8	< 4	< 4
Vibration resistance	Requirement Level	V1	V2	V3	V4	-
	Max. acceleration (ms ⁻²)	30 (2h)	60 (2h)	60 (20h)	Random	-
	Direction (horizontal: X, Y, vertical: Z)	Z	Z	Z	X, Y, Z	-
Charge retention	Requirement Level	C1	C2		-	
	U _{30s} after self discharge period (V)	> 8.0		> 8.5		-

規格（以下、VDA規格）がある。この規格はドイツの業界規格であるが、欧州市場では広く認知されているものである。このVDA規格は、欧州規格より詳細な要求項目が規定され、電池性能に関しては高いレベルを要求している。先述した17.5% DoD寿命試験に関して環境温度を変化させて性能を確認する項目、BAJが制定した規格であるSBA S 0101¹で規定されているアイドリングストップ寿命試験などが盛り込まれている。更には、電解液の漏液に対する安全性評価について規定されているのが特徴で、車両搭載前の取り扱いでの耐転倒漏液性を規定したハンドリングテストや、車両搭載時に車両自体が横転もしくは上下反転してしまった場合の耐漏液特性を規定したロールオーバーテストなどがあり、これらは欧州市場で幅広く認知されている。

近年、日本においてもEN型式の電池が普及し始めているが、これらは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 0102²”に準拠しており、厳密に言えば欧州規格には適合していない。当社はこれまで、“SBA S 0102”に対応する電池“ECO. R ENJ”を日本市場向けに開発した³。しかし、欧州市場では上記に述べた欧州規格やVDA規格に対応した始動用鉛蓄電池が要

望されていることを受け、これら規格の要求を高いレベルで達成する高性能始動用液式鉛蓄電池を欧州市場向けに開発した。本稿ではそれら規格の要求内容および対応結果について示す。

2 開発目標

本開発は当社のトルコ拠点であるİnci GS Yuasa Akü Sanayi ve Ticaret A.Ş. (IGYA)にて進めた。型式および主な目標性能をTable 4に示す。開発型式はLN2, LN3, LN5の3機種とし、各性能に対して高度な目標を設定した。

20時間率容量、コールドクランキングアンペア（以下、CCA）性能については、欧州市場での要求を受け、従来の日本市場向け“ECO. R ENJ”より大幅な向上を狙った。耐久性の指標である50% DoD寿命サイクル数については、IS車向けではない始動用鉛蓄電池であるが、EFBの規格であるEN50342-6のM1に相当するE2（150サイクル）とした。減液特性は、通常の液式電池としては最高性能レベルと考えられるW4とした。耐振動性は、2015年の改正で新たに採用され、特に高度な振動耐久性が必要な場合に要求されるV3とした。保存特性は最高性能であるC2を目標性

Table 3 Performance ranks defined in EN50342-6.

Items from EN50342-6		Ranks		
		M1	M2	M3
Endurance in cycle: 50%DoD	Requirement Level Number of cycle	150	240	360
Endurance in cycle: 17.5%DoD	Requirement Level Number of unit	> 9	> 15	> 18
Micro-hybrid test (MHT)	Requirement Level	Meet voltage and capacity requirements		

Table 4 Target performance of developed batteries.

Target items	Reference	Developed batteries			Ref. ECO. R ENJ	
		LN2	LN3	LN5	ENJ-380LN3	ENJ-400LN5
Capacity (C20, Ah)	EN50342-1, JIS D 5301	65	80	100	70	85
CCA (A)	EN50342-1 JIS D 5301	640	740	900	600	795
Endurance in cycle: 50%DoD	EN50342-1: 2015	E2				
Water consumption	EN50342-1: 2015	W4				
Vibration resistance	EN50342-1: 2015	V3				
Charge retention	EN50342-1: 2015	C2				
Electrolyte retention	EN50342-1: 2015	No leakage for all direction				
50%DoD endurance cycle test after deep discharge	EN50342-6: 2015	≥ 10 cycle				
Handling test	VDA	No leakage for all direction				
Rollover test	VDA	No leakage for all direction				

能とした。また、安全性向上の為、VDA規格にあるハンドリングテストおよびロールオーバーテストで評価される耐漏液性についても達成すべき目標とした。

3 評価試験の方法と目標を達成するための手段

特に難度の高かった性能要求に対して、その評価試験方法と達成するために採用した手段について示す。

3.1 CCA

EN50342-1で規定されるCCA (EN) と日本市場で幅広く認知されているJIS D 5301で規定されるCCA (JIS) の試験方法を次に示す。両者は放電条件および要求が異なる。EN50342-1では、定格コールドクランキング電流 (I_{cc}) でおこなう放電時の10秒目電圧値、および I_{cc} の60%の電流値でおこなう放電の持続時間を計測する。一方、JIS D 5301では、 I_{cc} でおこなう放電時の30秒目電圧値を計測する。本開発はいずれの試験方法でも満足することを目標とした。

3.1.1 評価試験方法

(1) CCA (EN50342-1)

- (a) 試験環境： $-18 \pm 1^\circ\text{C} \times 24\text{ h}$ 静置，(冷却槽から電池を取出し，2分以内に放電を開始する)
- (b) 放電1： $I_{cc} (\text{A}) \times 10\text{ s}$
- (c) 休止：10 s
- (d) 放電2： $I_{cc} \times 0.6 (\text{A})$ ，カットオフ電圧 6.0 V
- (e) 要求：放電1の10秒目電圧： $U_{10} \geq 7.5\text{ V}$ ，
放電2の持続時間： $t'_{6v} + 17\text{ s} \geq 90\text{ s}$

(2) CCA (JIS D 5301)

- (a) 試験環境： $-18 \pm 1^\circ\text{C} \times 24\text{ h}$ 静置，(同上)
- (b) 放電： $I_{cc} (\text{A}) \times 30\text{ s}$
- (c) 要求：放電30秒目の電圧 $U_{30} \geq 7.2\text{ V}$

3.1.2 目標を達成するための手段

CCAは、従来の日本市場向け“ECO. R ENJ”に比べ極板を大型化することで20～30%向上させた。本開発電池のために新たに設計した極板をFig. 3に示す。一般的にCCAは正負極板が対向している面積に比例して増加する。従来の面積をもつ極板を使用し、多枚数構成とすることでCCAは達成することは可能であるが、正負極板間の間隔が従来品より狭くなり、耐久性に悪影響を与えることから、本開発では1枚当たりの極板面積を拡大することで対応した。

3.2 耐久性 (50% DoD 寿命試験)

本試験は、Fig. 4に示すように、JIS D 5301で規定

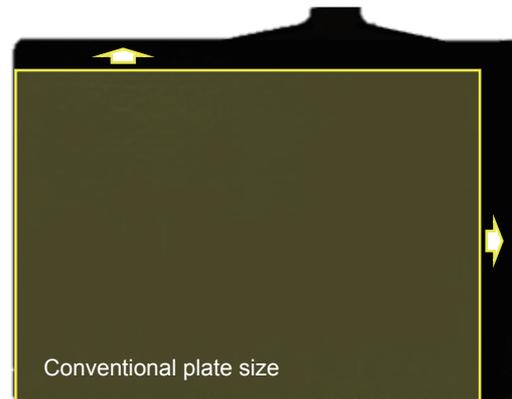


Fig. 3 Appearance of newly developed plate comparing with conventional one in size.

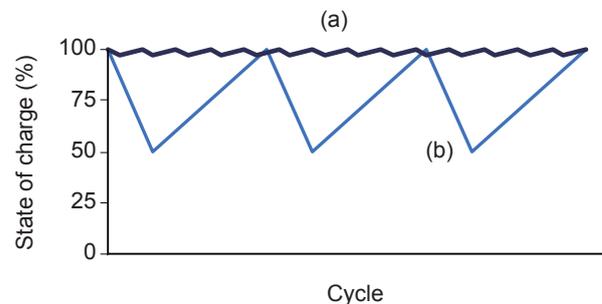


Fig. 4 State of charge changes during endurance cycle, (a) Light load test in JIS D 5301 and (b) EN50342-1, 50%DoD endurance cycle test.

されている軽負荷寿命試験と比べ、比較的深い放電領域でのサイクル特性を評価するものであり、本試験の故障モードは正極活物質の軟化劣化であることが想定される。

3.2.1 評価試験方法

試験はEN50342-1に従い、下記条件にて実施した。

(1) 充放電サイクル

(a) 放電： $5 \times I_n$ (定格20時間率電流) $\times 2\text{ h}$

(b) 充電： $15.6\text{ V} \times 5\text{ h}$ (制限電流： $5 \times I_n$)*

* 充放電収支が108%を下回る場合は、定格20時間率電流にて追加充電を行う。上記の(a)、(b)を1サイクルとし、寿命までサイクル試験を実施する。

(2) 寿命判定

寿命は放電時の電圧が10.5 V未満となった場合

(2) 試験環境

水槽 $40 \pm 2^\circ\text{C}$ で実施

3.2.2 目標を達成するための手段

開発目標の E2 ランクを達成するために、当社が IS 車用鉛蓄電池のために開発してきた技術を利用することとした。

当社では日系車両メーカー向けに IS 車用鉛蓄電池の開発を継続して進めており、第5世代まで量産化に成功している⁴。Table 5 に各世代で採用した技術について示す。主にサイクル寿命耐久性ならびに回生受入性能（車両の減速時に発生する電流の回収能力、短時間での充電受入性を示す）の向上を目的として開発を進め、これらの性能を大幅に向上させてきた。これらの技術のうち、正極活物質の高密度化とその添加剤は軟化劣化を抑制できる技術のため、本開発品に適用することとした。ただし、初期性能と寿命耐久性のバランスを考慮し、最適な処方とした。正極活物質処方の密度の関係について Fig. 5 に示す。

3.3 減液特性

減液特性は自己放電特性とならび重要なメンテナン

スフリー（MF）特性である。

3.3.1 評価試験方法

以下に試験条件を示す。JIS D 5301 の減液試験に比べて充電条件は同一であるが、試験期間および環境温度が異なる。減液量は、実際の質量減少量を定格 20 時間率容量で割った値 (g / Ah) として算出する。

- (1) 充電条件：14.40 V ± 0.05 V （JIS：同一）
- (2) 試験期間：42 days （JIS：500 h）
- (3) 試験環境：60℃水槽 （JIS：40℃水槽）

3.3.2 目標を達成するための手段

当社は従来から減液抑制のため二重蓋を採用した電池を商品化している⁵。代表的な構造について Fig. 6 に示す。電解液の減少は、電池反応によって起こる水の電気分解の他に、電池の発熱や使用環境に応じた水の蒸発によって起こる。二重蓋は蒸発した水分を二重蓋内部で凝縮させて回収することができることから減液抑制に効果を発揮する。また、蓋内に配置された迷路構造により、その効果を増大させることができ、

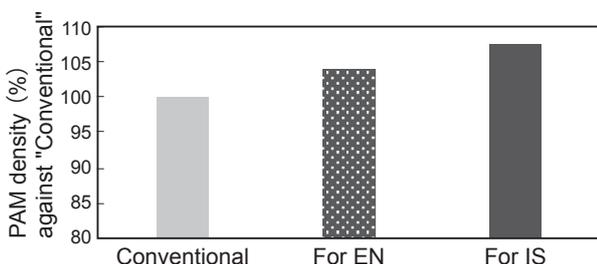


Fig. 5 Comparison of density of positive active material for conventional, Idling stop vehicle and for EN specification.

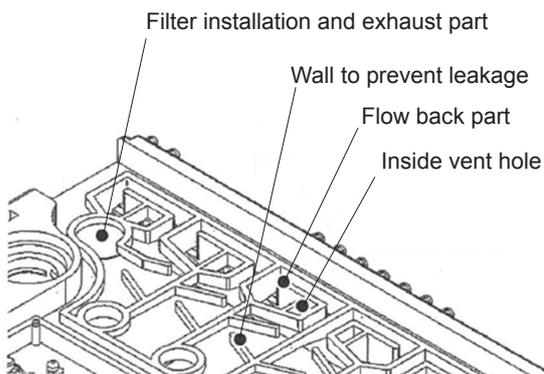


Fig. 6 Typical structure of double lid part.

Table 5 Development items in each generation of lead-acid battery for idling stop system.

Items	Development history				
	1st Generation [1st G]	2nd Generation [2nd G]	3rd Generation [3rd G]	4th Generation [4th G]	5th Generation [5th G]
Launched	2009~	2010~	2011 ~	2012~	2017~
Cell design (Increasd surface area)	✓	✓	✓	✓✓	✓✓
Optimized grid design	✓	✓✓	✓✓	✓✓✓	✓✓✓
New additive for electrolyte			✓	✓	✓
Special processing negative grid	✓	✓✓	✓✓	✓✓	✓✓
High density of positive active material	✓	✓✓	✓✓	✓✓	✓✓
New additive in positive active material	✓	✓	✓	✓✓	✓✓
Optimized additives in negative active material	✓	✓	✓	✓	✓✓
Carbon technology	✓	✓	✓	✓	✓✓

✓ : Improvement as compared with conventional batteries.
 ✓✓ : Additional improvement as compared with ✓.
 ✓✓✓ : Additional improvement as compared with ✓✓.

通常の各セル排気構造（6栓式）をもつ電池に比べ大幅な減液抑制効果が期待できる⁶。本開発でも同様の迷路構造を有した二重蓋を採用した。

3.4 耐漏液性

耐漏液性として、VDA規格のハンドリングテストおよびロールオーバーテストを満足することを目標とした。

3.4.1 評価試験方法

(1) ハンドリングテスト

試験方法を Table 6 に示す。ハンドリングテストは、電池が車両に搭載される前に誤って転倒した場合に加え、その後、正立した状態で充電された場合での耐漏液特性を評価するものである。Fig. 7 に示すように、4方向の90度転倒状態に加え、180度上下反転も想定した評価試験である。

(2) ロールオーバーテスト

試験方法を Table 7 に示す。ロールオーバーテストは、車両搭載時に車両自体が、横転もしくは反転した場合での耐漏液特性を評価するものであり、ハンドリ

ングテストと同様に、Fig. 7 に示す 180度上下反転も想定した評価試験である。

3.4.2 目標を達成するための手段

当社従来品に採用されている二重蓋は、傾斜、転倒などで流出した液が、正立状態でセル内部に戻る構造を特徴とする。当社従来品の二重蓋設計では、90度転倒時の耐漏液性は確保できていた。しかしながら、ハンドリングテスト、ロールオーバーテストで要求される180度上下反転させた場合については対応できていなかった。上下反転させた状態では、二重蓋の各セルに設置された還流部（Flow back part）と排気口（Vent hole）での電解液と空気の置換、いわゆる気液置換によって断続的に液が流出する。これらのテストを満足するためにはこの気液置換を抑制することが必要であり、本開発にて還流部と排気口部の構造を変更することで対応した。

また、ハンドリングテストの最後に行われるリターンテスト（充電での漏液確認試験）では、転倒時に蓋内に流出した電解液をセル内へ全て戻す必要がある

Table 6 Handling test procedure quoted from VDA.

STEP	Handling test
1	Pre-aging, 50%DoD endurance cycle-48cycles
2	Fully charged
3	Adjustment of acid level to 148mm (Max.)
4	Tilt position at 90° for each surface, 30min
5	Rest at the original position, 5min between each position
6	Tilt position at 180° (upside down), 30min
7	Return test, 20A as constant current charge, 10min at the original position
Requirement	Acid must not leak

Table 7 Rollover test procedure quoted from VDA.

STEP	Rollover test
1	Pre-aging, 50%DoD endurance cycle-48cycles
2	Fully charged
3	Adjustment of acid level to 148mm (Max.)
4	Discharge: 4*I ₂₀ (A) for 1h
5	Charge: 14.0V / 50A, 5min
6	Tilt position at 90° for each surface with charge, 2min
7	Tilt position at 180° (upside down) with charge, 2min
Requirement	Acid must not leak

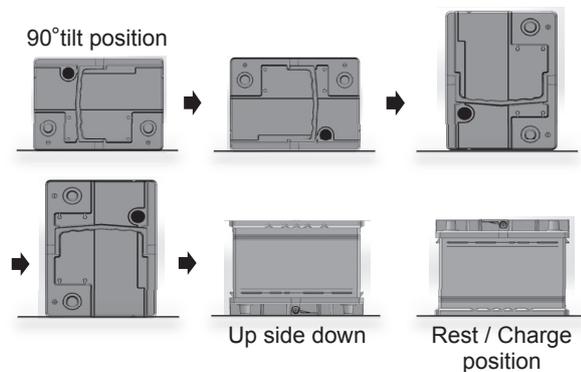


Fig. 7 Battery positions of Handling test and Rollover test from VDA norm.

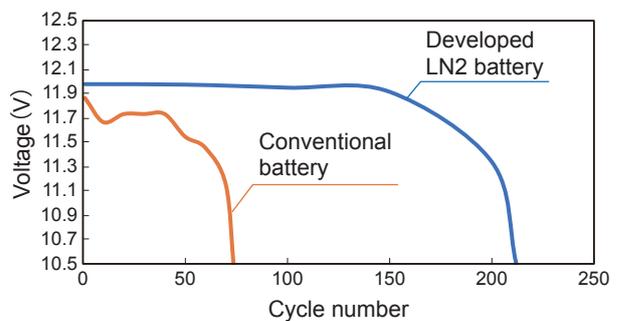


Fig. 8 Changes in voltage at the end of discharge during 50% DoD endurance cycle test.

が、本開発品では液の表面張力を緩和させる構造とすることで速やかな還流を可能にし、耐漏液性能を向上させた。

4 試験結果

Table 8 に示すように、全ての項目について開発目標を達成することができた。

今回開発した LN2 の 50% DoD 寿命試験の結果を Fig. 8 に示す。開発品は、目標の E2 (150 サイクル) を十分に超え 220 サイクルを達成し、従来の一般的な始動用鉛蓄電池に比べ、約 2 ~ 2.5 倍という優れた寿命性能を示した。試験後に電池を解体して寿命要因を確認した。その結果を Fig. 9 および Fig. 10 に示す。Fig. 10 で示すレーダーチャートは、当社で従来から用いている解析手法であり、各部材の劣化進行状態を半定量化したものである。解体結果から、想定通り正極活物質の軟化が顕著に認められた。極板上部では軟化による脱落が確認されたが、正極格子の腐食はわずかであった。正極活物質の軟化劣化を更に抑制させることで、E3 (230 サイクル) を狙うことも可能

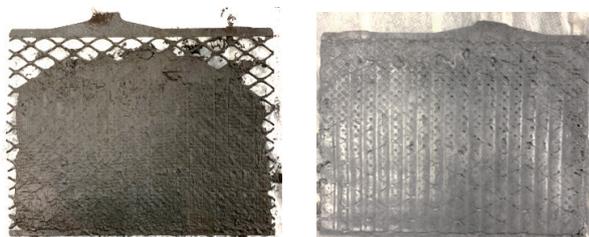


Fig. 9 Appearance of plates after 50% DoD endurance cycle.

である。

減液特性について、42 日経過後の質量減少は全ての型式でも 2 g / Ah 以下が確認され、目標ランク W4 を十分満足する結果となった。振動耐久性および保存特性においても、それぞれランク V3, C2 を満足し、目標を達成した。

耐漏液性試験であるハンドリングテストについて、傾倒時に見られる蓋内への電解液の流出は一定時間後に止まり、規定時間の 30 分以上経っても液漏れは見られなかった。また、正立状態に戻した時、蓋内の電解液は速やかに各セル内へ戻り、続くリターンテストでも液漏れが起こることはなかった。ロールオーバーテストでは、180 度上下反転を含む、各方向への傾倒で規定時間の 2 分を超えて充電しても液漏れは確認されず、目標性能を十分に満足した。

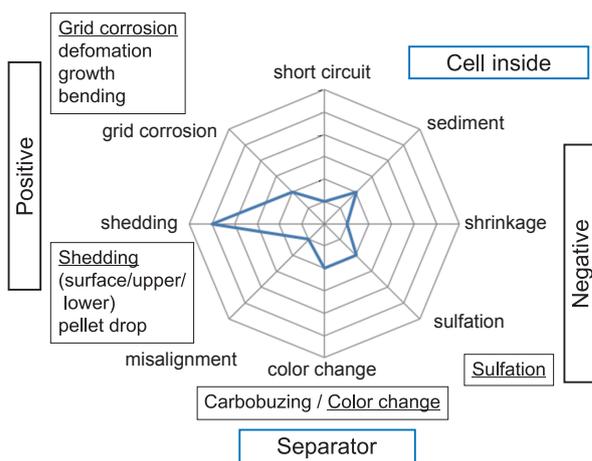


Fig. 10 Failure mode analysis of 50%DoD endurance test.

Table 8 Performance test results for developed batteries.

Target items	Reference & Requirement	LN2	LN3	LN5
Capacity (C20, Ah)	EN50342-1, JIS D 5301	> 65	> 80	> 100
CCA (A)	EN50342-1	> 640	> 740	> 900
	JIS D 5301	> 640	> 740	> 900
Endurance in cycle: 50%DoD	EN50342-1, E2	Pass E2	Pass E2	Pass E2
Water consumption	EN50342-1, W4	Pass W4	Pass W4	Pass W4
Vibration resistance	EN50342-1, V3	Pass V3	Pass V3	Pass V3
Charge retention	EN50342-1, C2	Pass C2	Pass C2	Pass C2
50%DoD endurance test after deep discharge	EN50342-6, > 10 cycle	Pass	Pass	Pass
Electrolyte retention	EN50342-1, No leakage	Pass	Pass	Pass
Handling test from VDA norm	VDA, No leakage	No leakage at every positions		
Rollover test from VDA norm	VDA, No leakage	No leakage with charging condition		

5 まとめ

当社は海外拠点 IGYA において、従来の IS 車用電池開発における技術と新規に開発した二重蓋を採用することで、欧州市場向けの高性能始動用鉛蓄電池の開発に成功した。当該電池は、EN50342-1 の各要求試験における高ランク性能、および VDA 規格の耐溢液性を満足した。今回開発した技術を用いた電池を、2019 年から欧州市場において販売を開始した (Fig. 11)。今後も、市場のニーズに基づき、技術の統合と最適化を進め、幅広く普及する新形電池の開発を図っていく所存である。

参考文献

1. 一般社団法人電池工業会, アイドリングストップ車用鉛蓄電池, SBA S 0101 (2014).
2. 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 (2016).
3. *GS Yuasa Technical Report*, **15** (1), 34 (2018).
4. 小淵晋, 京真観, 稲垣賢, 竹内泰輔, 和田秀俊, *GS Yuasa Technical Report*, **13** (2), 15 (2016).
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. 桐林基司, 益子涉, 前田満紀, 中村憲治, 今村智宏, 石本信二, 大角重治, *GS Yuasa Technical Report*, **3** (2), 34 (2006).



Fig. 11 High performance starter battery for European market.