

アイドリングストップ車による高性能制御弁式鉛蓄電池の実車試験

Road Tests of Advanced Valve-Regulated Lead-Acid (VRLA) Battery Using Idling-Stop Vehicle

沢 井 研* 大 前 孝 夫** 洲 脇 弘 典*
塩 見 正 昭* 大 角 重 治*

Ken Sawai Takao Ohmae Hironori Suwaki
Masaaki Shiomi Shigeharu Osumi

Abstract

Idling-stop (stop and go) system with lead-acid battery is a simple way to improve fuel economy of automobiles and is expected to spread widely from an environmental perspective. Therefore, the performance in road tests with an idling-stop vehicle has been investigated using advanced valve-regulated lead-acid (VRLA) battery compared with the case of conventional one and flooded type batteries. The advanced battery was found out to be suited to idling-stop applications because it showed a smaller capacity loss than the other type of batteries during partial-state-of-charge (PSOC) operation. Furthermore, after the three-year road test, it appeared that the positive grid was corroded with lamellar structure since the corrosion proceeds mainly under PSOC conditions unlike the usually observed grain boundary corrosion of SLI battery grid. The corrosion rate was verified to be suppressed by potential control of positive plates.

Key words: VRLA; Idling stop; Service life; Road test

1 緒言

近年、自動車のシステムに非常に大きな変化の流れ

- * (株)ジーエス・ユアサ パワーサプライ
自動車電池事業本部 技術開発本部 研究開発部
** (株)ジーエス・ユアサ パワーサプライ
自動車電池事業本部 生産本部 自動車電池技術部

がある。ハイブリッド自動車^{1,2)}、42 Vマイルドハイブリッド^{2,3)}、アイドリングストップシステム (Idling-stop system, 以下 ISS という.)⁴⁾、ハイワイヤシステム⁵⁾ および燃料電池車⁶⁾などが発表、報告されてきている。

二次電池はこれらの次世代システムの鍵となる。例えば市販のハイブリッド自動車は、パワートレイン用のニッケル・水素電池と補機用の制御弁式鉛蓄電池(以下 VRLA 電池という。)との、2種類の二次電池を搭

載している。ISSは、車両の停止時にエンジンを止めるという、燃費改善の最もシンプルな方法のひとつである。自動車の排気量削減と燃費改善のために、日本ではその必要性が高まってきている⁴⁾。ISSは配送トラックやバスが停車中および駐車中に手動または自動でエンジンを停止させるために発展してきているが、近年は乗用車が交差点や渋滞などで比較的短時間の停車中に自動でエンジンを停止させるシステムが開発されている。

アイドリングストップ (Idling-stop, 以下ISという。)車が広く普及するためには車両本体の低コスト化が求められるので、この用途には鉛蓄電池が適していると考えられる。鉛蓄電池は自動車のSLI用途に半世紀以上にわたり使用されてきており、各種電池の中で最もコストパフォーマンスにすぐれているといえる。従来の開放形鉛蓄電池は、格段の温度制御をすることなく、氷点下から100℃に近い状況におよぶ、自動車の厳しい環境で使用されてきている。一方、VRLA電池の特長は、開放形電池と違って補水の必要がないということである。すなわち、不織布のガラス繊維マットに硫酸電解液を含ませてあり、遊離液がほとんどないために、充電中に正極で水の分解により発生した酸素は、負極表面で還元されて水に戻るため、VRLA電池は制御弁で閉じた形にできる。その弁は、セル内の圧力が所定値よりも高くなれば、開弁して所定圧以下にする。

IS車では停車中にエンジンが停止するので、電池は車両で必要な電力をすべて供給しなければならない。そのために、電池は従来よりも放電の機会が多くなり、頻繁に中間充電状態 (Partial state of charge, 以下PSOCという。)で使用される^{7,8)}。したがって、劣化していなくても充電状態 (State of charge, 以下SOCという。)が低下してエンジンが再始動できなくなる可能性がある。このIS車では制動時の回生充電がないことから、電池はエンジンが動いている間にすばやく充電して回復しなければならない。このような環境下における電池性能への影響についての知見を得るために、実際に各種の鉛蓄電池をIS車に搭載して調査することにした。

2 実験

2.1 IS実車試験

2.1.1 IS車用鉛蓄電池

IS車に適した電池を開発するため、種々のベンチ

試験のほかに、実車試験も実施している。今回の試験では、従来の自動車用開放形、補機用VRLA、高性能VRLAの3種類の電池を自動IS車に搭載して性能評価をおこなった。なお、高性能VRLA電池は、使用条件が類似しているマイルドハイブリッド車用に開発した、36V VRLA電池の高性能化技術を取り入れている。ハイブリッド車 (HEV) 用電池は、回生充電を受け入れられるようにPSOCで運用するが、この状態においても高出力、高信頼性が求められる。そのため、今回の高性能VRLA電池に採用した技術は、マイルドハイブリッド車用高性能VRLA電池に適用したつぎの項目のものである。

(1) 正極板

活物質の劣化を抑えるため、従来のサイクル用途に適用しているものよりもさらに高密度の活物質を採用した^{3,9)}。なお、高密度活物質は利用率が低く、容量が低下するので、利用率を向上させる添加剤を加えて放電性能を改善した³⁾。

(2) 負極板

PSOC使用での負極サルフェーションを抑えるため、高密度で、かつカーボン添加剤を増量した活物質を適用した。カーボンの粒子は活物質中で鉛と導電パスを形成し、絶縁体である硫酸鉛の大きな粒子が形成されるのを防ぐ⁹⁻¹⁴⁾。さらに自動車用途では耐高温性能が求められるので、他の負極活物質添加剤も最適化して反応サイトを活性化して充電を受け入れやすくした。

2.1.2 試験車両

試験車両には、排気量1.1Lのガソリンエンジン式無段変速 (Continuously variable transmission, 以下CVTという。)の自動IS車を使用した。ISSは車速が0 km h⁻¹の場合にエンジンを停止し、運転者がアクセルを踏み込むと自動的にスタータモーターでエンジンが始動する。なお、CVTなので、車両はエンジン始動時に急発進しない。電池の充電条件は、オルタネーターの設定電圧を変えて制御した。エンジン始動時の最大電流は500Aで、その始動時間は約0.7秒であった。

2.1.3 試験電池

実車試験に供した電池は以下の3種類である。

電池A：従来の自動車用開放形電池

電池B：従来の自動車用VRLA電池

電池C：HEV用電池技術を適用した高性能VRLA電池

5時間率容量：27 Ah (上記の3種類の電池は同容量)。

正極格子：開放形はエキスパンド格子、VRLAは

鑄造格子であり、その格子合金種はいずれも Pb-0.06%Ca-1.4%Sn である。

負極格子：従来の Pb-Ca-Sn 合金格子

2.1.4 オルタネータ設定電圧と電池の SOC との関係

IS 車では電池が頻繁に放電されるので、使用中に充電不足状態になる可能性がある。そこで、オルタネータの設定電圧を変えて実車試験し、SOC を高い状態に維持できる充電電圧値を求めるとともに、電池 A、B および C の性能の違いを求めた。

試験条件

オルタネータ電圧設定(電池電圧)：15.0, 14.4, 13.8, 13.2 V

試験期間：1 週間

試験コース：通勤経路片道 15 km, 週 10 回走行(往路は朝, 復路は夜, 平日 5 日間)。残りの時間は駐車状態とした。

試験後の電池の放電容量を測定し、初期容量に対する SOC を計算した。

2.1.5 2 ヶ月使用後の SOC 測定試験

電池 A および C を使用して、以下の条件で比較的長期間の実車試験を実施した。

試験条件

オルタネータ電圧設定(電池電圧)：

電池 A は 13.4 V, 電池 C は 13.2 V で、前節の試験結果において、A と C の電池で SOC が等しくなった電圧を設定した。

試験期間：2 ヶ月

試験コース：2.1.4 と同条件

試験後の電池の放電容量を測定し、初期容量に対する SOC を計算した。

2.1.6 電池寿命試験

電池 C を使用して、以下の試験条件でさらに長期間の実車寿命試験を実施した。

試験条件

オルタネータ電圧設定(電池電圧)：14.0 V

3.1.4 節の試験結果において、SOC を高い状態で保つことができる、最低の電圧を設定した。

試験期間：3 年

試験コース：市街地走行, 1 回 15 km, 週 15 回走行(平日昼間に 3 回走行)

残りの時間は駐車状態とした。この条件は、2.1.4 節の条件とほぼ同等になるように設定した。試験後の電池の放電容量を測定し、初期容量に対する SOC を計算した。また、試験後の電池を解体して調査した。

なお、京都市街地の日中の最高気温の月平均値は、

夏 35 °C, 冬 8 °C 程度であり、1 日の最低気温の月平均値は、夏 24 °C, 冬 1 °C 程度、年間平均気温は約 16 °C である。

2.2 IS 使用条件での鉛合金の腐食特性

定電位法を用いて鉛合金の腐食の電位とその形態との関係を調査するとともに、IS 車の実車搭載状況を模擬した電位ステップ法を用いて、腐食量を比較した。

2.2.1 測定セル

測定セルは通常の三極式セルを用いた。

作用極 (WE)：Pb-0.06%Ca-1.4%Sn 鑄造板

対極 (CE)：Pb 板

参照極 (RE)：Pb/PbSO₄ (5.26 M H₂SO₄)

以下に示す電位は、この参照極基準で示す。

2.2.2 定電位腐食試験

検討項目

腐食電位：2.02, 2.12, 2.22, 2.32 V

なお、4.50 M H₂SO₄ 中の PbSO₄ / PbO₂ の平衡電位は 2.12 V である。

電解液：4.50 M H₂SO₄

温度：90 °C

試験期間：2 週間

試験後、WE の断面を観察した。

2.2.3 電位ステップ腐食試験

電位ステップパターンは、酸化電位 50 sec., 還元電位 10 sec. を 1 サイクルとして、10000 サイクル繰り返した。

検討項目

酸化電位：2.24 または 2.30 V ;

還元電位：1.70, 1.80, 1.90, 1.95, 2.00, 2.05 V

電解液：3.94 M H₂SO₄

温度：40 °C

なお、腐食量は、パターンサイクル前後の WE の質量を測定して計算した。

3 結果および考察

3.1 IS 実車試験

3.1.1 走行パターンの例

Fig. 1 に走行中の車速、エンジン回転数、電池の電圧および電流の推移の例を示す。車速が 0 km h⁻¹ になった場合にアイドリングストップしてエンジンが停止し、同時に電池が放電して電圧が徐々に低下した。つぎの始動時には大電流で放電し、エンジン始動後は充電された。この例ではオルタネータの設定電圧は 13.2 V に保持した。

Table 1に平均放電電流とアイドリングストップ頻度の解析結果を示す。往路の平均放電電流は13 A、復路は29 Aであった。エアコンのプロアファンは往復ともオンとしたが、ヘッドライトは復路のみオンであったので、このような差がでたものと考えられる。アイドリングストップの頻度は往路が1.1回/km、復路は1.5回/kmで、それぞれ、総走行時間の29.5%および20.5%であった。

3.1.2 オルタネータ電圧と1週間実車試験後の電池のSOCとの関係

Fig. 2に1週間実車試験後の電池のSOCを示す。充電電圧が14.4 V以上ではどの電池もSOCは100%

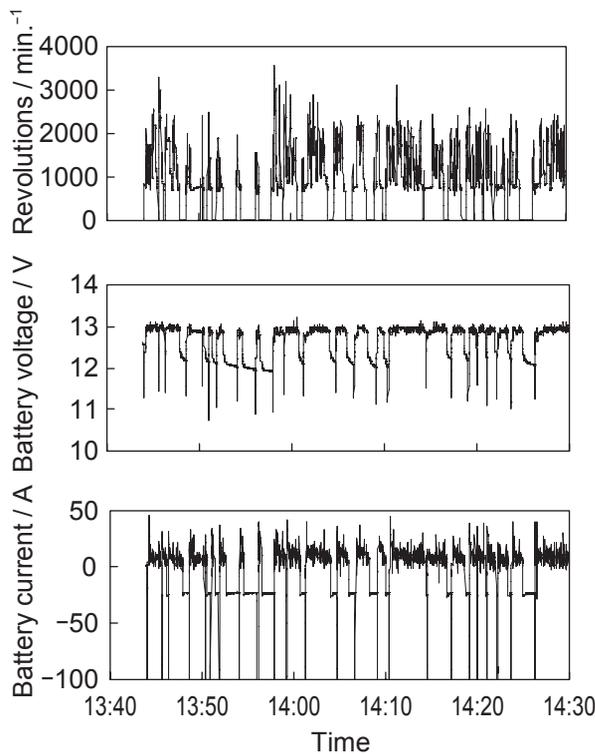


Fig. 1 Examples of commuter driving data of a vehicle with idling stop system.

を維持したが、それ以下ではSOCが低下した。充電電圧を13.2 Vに設定した場合には、開放形でSOCは76%、VRLAでは79%であった。これに対し、高性能VRLAでは88%と高い状態であった。高性能正負極処方によって低い充電電圧においてもSOCが高く保てることがわかった。

3.1.3 2ヶ月間の実車試験

開放形電池と高性能VRLA電池について、SOCが低い状態での寿命性能を比較するために、低い電圧設定で実車試験した。Fig. 2の試験結果から両者の目標SOCが等しくなるように、開放形電池で13.4 V、高性能VRLA電池で13.2 Vに設定した。2ヶ月実車試験後の電池試験結果を以下に示す。

まず、残容量について調べるために、電池の残容量と満充電後の容量を測定した。その結果をFig. 3に示す。実車試験後の容量は開放形で初期の43%、高性能VRLAで67%であった。満充電後は、開放形が85%、高性能VRLAは102%であった。

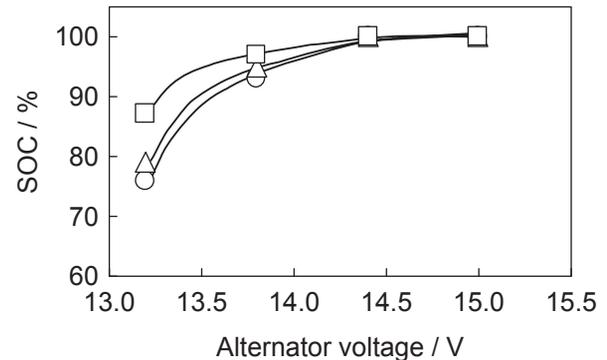


Fig. 2 Change in SOC for various lead-acid batteries after one-week road test with different alternator voltages.

○ Conventional-flooded type, △ Conventional-VRLA, □ Improved-VRLA

Table 1 Frequency and duration time of idling stops and the average discharge current of the lead-acid battery during a road test.

Items		From office	To office	Full day in total
Driving time	/ min.	67	73	140
Driving distance	/ km	15	15	30
Average discharge current	/ A	29	16	22
Number of idling stop	/ times	22	16	38
Accumulated idling stop duration	/ min.	13.7	21.5	35.2
Idling stops per km	/ times	1.5	1.1	1.3
Idling stops per min.	/ times	0.33	0.22	0.27
Total idling stop rate*	/ %	20.5	29.5	25.1

*: Accumulated idling stop duration time/driving time

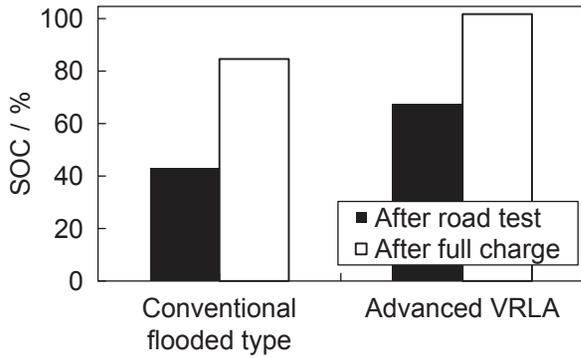


Fig. 3 Comparison of SOC of conventional flooded type lead-acid battery and advanced VRLA battery after two-month road test.

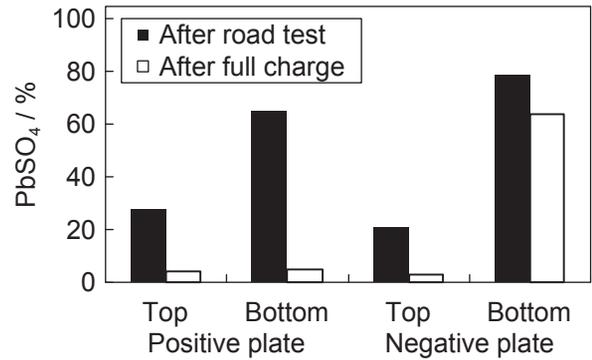


Fig. 4 Accumulated PbSO₄ in plates of conventional flooded type lead-acid battery after two-month road test followed by full charge.

つぎに、電池を解体して調査したところ、外観上、どちらの電池も著しい正極格子腐食は見られなかった。この原因は、実車試験期間が2ヶ月と短かったことに加え、PSOC使用であったので、正極が格子腐食をおこすような高い電位にさらされる機会が少なかったことが考えられる。Fig. 4に開放形電池の活物質中の硫酸鉛量の分析結果を示す。正負極とも下部の硫酸鉛の蓄積量が60~80%と多かった。また、正極活物質は上部で軟化が激しかった。その理由として、極板下部に硫酸鉛が蓄積して反応できなくなり、充放電反応が上部に偏っていたことが考えられる。このように満充電することによって正極板の硫酸鉛の蓄積を解消できるが、負極板下部では解消されなかった。Fig. 5に高性能VRLA電池の硫酸鉛量分析結果を示す。実車試験直後には正負極板とも約20%の硫酸鉛が蓄積していたが、極板の上下で開放形電池ほど大きな差はなくまた、正極板上部の軟化も見られなかった。

3.1.4 3年間の実車試験

高性能VRLA電池を搭載して実車寿命試験を3年間にわたって実施した。できるだけ低い電圧設定で、しかも3年間高いSOCを維持できるように、オルタネータ電圧設定は14.0Vとした。電池は6ヶ月おきに取り外して容量試験を実施した。また、3年、32,000km走行後の電池を解体調査した。

まず、電池の容量推移をFig. 6に結果を示す。3年間走行後の電池容量は初期の70%であった。つぎに、電池を解体したところ、正極活物質は下部を除いて軟化が激しかった。その理由は、高性能VRLA電池においても、長期間PSOC状態で使用されると極板下部に硫酸鉛が蓄積して反応できなくなり、充放電反応が上部に偏っていたものと考えられる。Fig. 7に実車

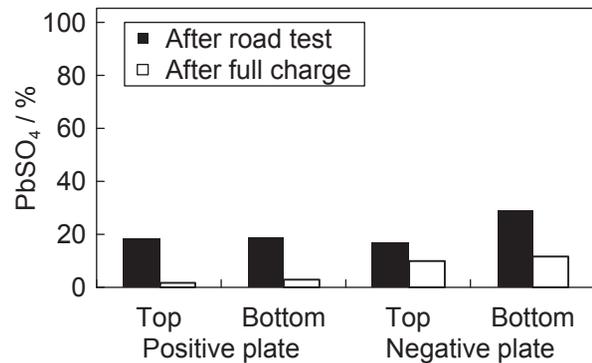


Fig. 5 Accumulated PbSO₄ in plates of advanced VRLA battery after two-month road test followed by full charge.

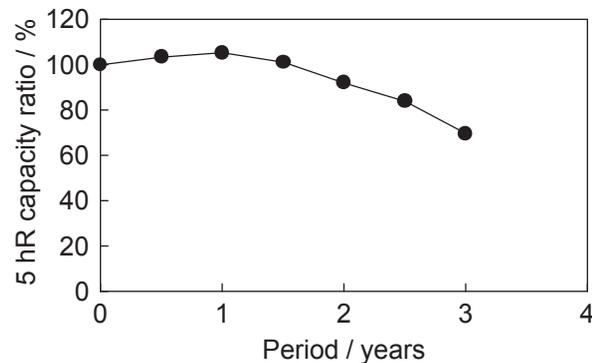


Fig. 6 Change in discharge capacity of advanced VRLA battery during the three-year idling stop road test.

試験前後の正極格子の断面写真を示す。正極格子に腐食が見られたが層状に腐食しており、従来の自動車用電池で観察されるような粒界腐食¹⁵⁻¹⁸⁾ではなかった。低いSOCで使用されたので、粒界腐食をおこす高い

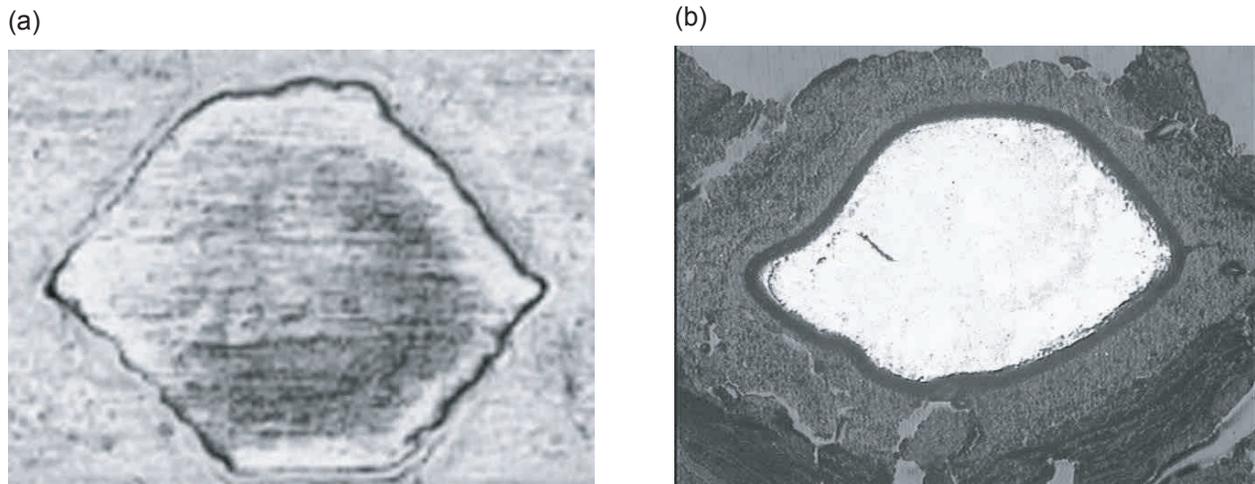


Fig. 7 Change in photograph of cross-sectional positive plate (cast grid) of advanced VRLA battery after the three-year road test.

(a) Initial, (b) After

電位にさらされる機会が少なかったのが原因と考えられる。

高性能 VRLA 電池は開放形電池よりも低い充電電圧で高い SOC を保つことができるが、2ヶ月間の実車試験結果では、高性能 VRLA の負極においても硫酸鉛が 20% 蓄積していた。このことから、PSOC で使用した場合には、定期的に回復充電して硫酸鉛の蓄積を解消し、過剰な充電不足状態を避ける必要があると考えられる。このとき、回復充電時の過充電量を制御すれば格子腐食を抑えられると考えられることから、IS 使用条件下での格子合金の腐食特性について検討した。

3.2 合金腐食試験

3.2.1 定電位腐食試験

過充電になる用途での正極鑄造格子の腐食形態は粒界腐食¹⁵⁻¹⁸⁾であるが、Fig. 7に示したように IS 実車試験後には層状腐食が観察された。そこで定電位法を用いて腐食の電位と形態との関係を調査するとともに、IS 車への搭載状況を模擬した電位ステップ法を用いて、鉛合金の腐食量を比較した。

Fig. 8 に定電位腐食試験後の電極表面部の断面写真を示す。PbSO₄/PbO₂ 平衡電位よりも酸化側で腐食した場合 (Fig. 8 (c), (d)) には、粒界に沿って腐食が進むが、PbSO₄/PbO₂ 平衡電位よりも還元側で腐食した場合 (Fig. 8 (a), (b)) には、層状に腐食することがわかる。したがって、PbSO₄/PbO₂ 平衡電位よりも還元側に制御すれば、粒界腐食は抑制できることになる。

3.2.2 電位ステップ腐食試験

Fig. 9 に酸化電位と還元電位を変えた電位ステップ試験後の電極の質量減を示す。酸化電位が 2.24 V と 2.30 V では、2.30 V の方が腐食量は多くなっている。また、還元側のステップ電位は、1.90 V から 1.95 V で腐食量は極大となり、それより酸化側においても還元側においても少なくなっている。このことから、サイクル中の正極電位を、大きく酸化側にならないように、また還元側では 1.90 V から 1.95 V にならないように制御することによって、腐食量を抑制できるものといえる。

これらの腐食試験の結果から、電池を PSOC 状態で運用すれば、正極の電位は PbSO₄/PbO₂ 平衡電位よりも還元側にある時間が長くなるので、粒界腐食は抑制できる。また、粒界腐食と層状腐食で、腐食量が等しい状態を比較すれば、層状の方が正極格子の破断や抵抗増加を少なくできる。すなわち、PSOC サイクル中に正極格子がさらされる酸化電位と還元電位を制御することによって、腐食量を抑制できることがわかった。例えば、IS 車に搭載する電池の容量を大きくすることや、充電電圧を低く制御することなどによって、正極電位を充電時に比較的 low 放電時には高くでき、正極格子腐食速度を低く保てる可能性がある。

4 結論

アイドリングストップ (IS) 車に搭載する鉛蓄電池の性能について調査した。42 V マイルドハイブリッ

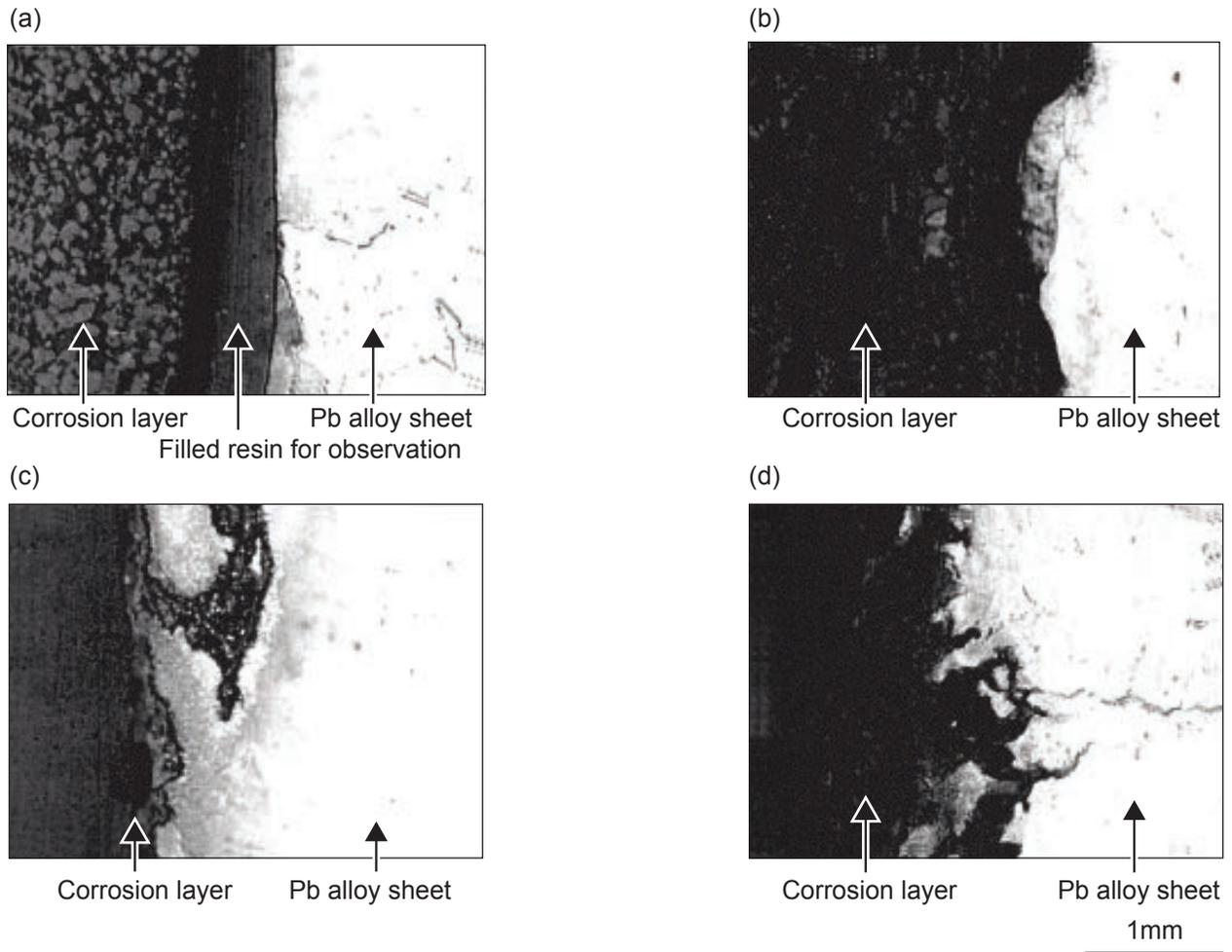


Fig. 8 Photographs of cross-sectional Pb-Ca-Sn alloy book-mold cast sheet after constant potential corrosion test at 2.02 (a), 2.12 (b), 2.22 (c), and 2.32 V (d) vs. Pb/PbSO₄ (5.26 M H₂SO₄).

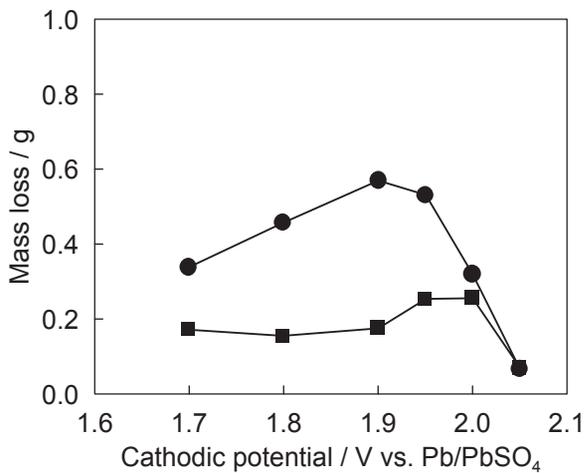


Fig. 9 Dependence of mass loss of Pb alloy cast sheet after the potential step corrosion test on cathodic potential during the cycles.
Anodic potential : ● 2.30 V ; ■ 2.24 V

ト車用電池向けに開発した極板技術を適用した高性能の制御弁式鉛蓄電池 (VRLA 電池) は, IS 車用途においても非常に良好な性能を示した. さらに, 以下に示す電池種類や制御方法を適用することによって, IS 車用途での電池寿命を改善できるものと考えられる.

- (1) 大容量の電池
- (2) 低い充電電圧の PSOC 制御
- (3) 定期的な回復充電

上述のように, 充放電条件制御と高性能 VRLA 電池とを組み合わせることによって電池の長寿命化をはかり, IS 車の普及に貢献できると考えている.

文 献

- 1) 国土交通省発表資料, 自動車燃費一覧 (H19.3), 国土交通省, 2007, <http://www.mlit.go.jp/jidosha/>

- nenpi/nenpulist/nenpulist0703.pdf.
- 2) 佐々木正一, *Toyota Technical Review*, **54** (1), 12 (2005).
 - 3) 山中健司, 秦公樹, 野田正, 藤本直生, 山口耕平, 坪田正温, *GS News Technical Report (Currently GS Yuasa Technical Report)*, **60** (2), 8 (2001).
 - 4) The Energy Conservation Center, Japan, 'Idling-Stop' Campaign, 2003, <http://www.eccj.or.jp/idstop/eng/031110note.pdf>.
 - 5) 金井喜美雄, *自動車技術*, **58** (5), 80 (2004).
 - 6) 丹下昭二, *自動車技術*, **58** (1), 52 (2004).
 - 7) T. Ohmae, T. Hayashi, and N. Inoue, *J. Power Sources*, **116**, 105 (2003).
 - 8) G.J. May, D. Calasanzio, and R. Aliberti, *J. Power Sources*, **144**, 411 (2005).
 - 9) 小池哲夫, 林俊明, 比嘉直樹, 西田一美, 坪田正温, *GS News Technical Report (Currently GS Yuasa Technical Report)*, **54**, 6 (1995).
 - 10) 北條英次, 山下讓二, 岸本健二郎, 中島博人, 笠井勝夫, *Yuasa Jiho (Currently GS Yuasa Technical Report)*, (72), 23 (1992).
 - 11) K. Nakamura, M. Shiomi, K. Takahashi, and M. Tsubota, *J. Power Sources*, **59**, 153 (1996).
 - 12) M. Shiomi, T. Funato, K. Nakamura, K. Takahashi, and M. Tsubota, *J. Power Sources*, **59**, 147 (1997).
 - 13) 北條英次, 小池哲夫, 中山恭秀, *Yuasa Jiho (Currently GS Yuasa Technical Report)*, (87), 11 (1999).
 - 14) D. Berndt, *Maintenance-free batteries, lead-acid, nickel/cadmium, nickel/metal hydride, Handbook of battery technology*, Second Edition, Research studies press Ltd., Taunton, Somerset, England, p.318 (1997).
 - 15) 小原英雄, 小西健一, 南部彰, 辻野尚宏, 大角重治, *GS News Technical Report (Currently GS Yuasa Technical Report)*, **46** (2), 8 (1987).
 - 16) 浅賀雅之, 北川勝美, 吉田隆正, 鬼頭薫, 田中進, 古川宏, *Yuasa Jiho (Currently GS Yuasa Technical Report)*, (79), 21 (1995).
 - 17) R. D. Prengaman, in: D. A. J. Rand, P. T. Moseley, J. Garche, and C. D. Parker (Eds.), *Valve-regulated lead-acid batteries*, Elsevier B. V., Amsterdam, p.15 (2004).
 - 18) E. M. L. Valeriotte, *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 1423 (1981).