

# アイドリングストップ車用開放形鉛蓄電池の開発

## Development of Vented Lead-acid Battery for Idling-stop Vehicles

秦 公 樹\* 沢 井 研\*\* 石 本 信 二\*\* 近 藤 猛\*\*\*  
鈴 木 基 行\*\*\* 稲 垣 賢\* 大 角 重 治\*

Kohji Hata Ken Sawai Shinji Ishimoto Takeshi Kondo  
Motoyuki Suzuki Satoshi Inagaki Shigeharu Osumi

### Abstract

Automotive manufactures have been trying the development of idling-stop vehicles capable of improving fuel efficiency with easier systems and lower cost than the case of EVs and HEVs to reduce carbon dioxide discharge as countermeasures against the global warming. The battery in idling-stop vehicles, however, is usually used under PSOC (Partial state of charge) condition for the purpose of its effective charging. Accordingly, it becomes obvious that negative plate lugs of vented lead-acid battery are corroded, and the battery life performance is deteriorated under that condition. Thus, the corrosion rate of Pb-Sn alloy has been investigated by potential step cycles under specific potential condition around equilibrium potential in the range of +40 to -80 mV vs. Pb/PbSO<sub>4</sub>/3.39 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. The corrosion rate turned out to be drastically suppressed with Pb-Sn alloys more than or equal to 10 mass% of Sn content. Moreover, we successfully developed new vented lead-acid battery with main three technologies: Pb-Sn rich alloy layer formed on negative lug surface, higher density positive active material, and moderate amount of carbon additive for negative active material. This battery was verified to have a good cycle life performance under idling-stop pattern test.

*Key words*: Lead-acid battery; Idling-stop; Negative lug corrosion

### 1 はじめに

地球温暖化対策の一つとして、CO<sub>2</sub>の排出抑制は世

\* (株)ジーエス・ユアサ パワーサプライ  
インダストリー事業本部 技術開発本部

\*\* (株)ジーエス・ユアサ コーポレーション  
経営戦略室

\*\*\* (株)ジーエス・ユアサ インターナショナル  
自動車電池事業推進本部

界的規模での重要課題である。CO<sub>2</sub>の排出量については、自動車からの排出によるものが多く、たとえば日本ではCO<sub>2</sub>排出量11.9億トン(2006年度)の内の約2.5億トン(21%)が運輸部門によるものであり<sup>1)</sup>、その内の87%が自動車からのものである<sup>2)</sup>。このため、自動車からのCO<sub>2</sub>排出量や燃費について、各国で規制が大変厳しくなってきている。ますます強化されつつあるこれらの規制目標を達成するために、自動車製造各社では、CO<sub>2</sub>排出量を抑制し、燃費を改善する環境対応車の開発が急務となっている。とりわけ、電気自

動車、ハイブリッド車（以下、プラグインハイブリッド車を含む）に注目が集まっており、各社から発表が相次いでいる。これらの車はCO<sub>2</sub>排出量の削減効果は大きい反面、モーターやインバーター、制御装置、電池などのデバイスが高コストとなり、また車の設計が既存のエンジン車と大きく異なるために、価格が高くなることが普及を阻害している。CO<sub>2</sub>排出総量を抑えるには、多くの車が環境対応であることが望ましく、既存のエンジン車についても環境対応技術の開発が進められ、車の軽量化、エンジンのダウンサイジングや燃焼の効率化、駆動系の改良などが取り組まれている<sup>3)</sup>。そのひとつであるアイドリングストップ&スタートシステムは、信号待ちなどで停車した際にエンジンを止め、つぎの発進時に素早く再始動させるシステムで、停車中のCO<sub>2</sub>排出をなくす技術である。このアイドリングストップ車（アイドリングストップ&スタート車ともよばれる）はCO<sub>2</sub>排出量の削減効果が電気自動車、ハイブリッド車とくらべると小さいものの、システムのコストが抑えられ、また既存車両への付加が比較的容易である。そのために、今後広く普及し、すべての車両がアイドリングストップ車に切り替わるとの予測もある。アイドリングストップ車においては、既存のエンジン車両とくらべて始動回数が増加するだけでなく、エンジン停止中は電装品への電力供給がおこなわれるため、電池の充放電量は飛躍的に増加する。また、再始動後は速やかに充電されなければ、充電不足になることも考えられる。これらの観点から、アイドリングストップ車用電池としては、従来の始動用電池にくらべて、高い充放電耐久性やすぐれた充電受入性が求められる。このようなアイドリングストップ車の用途には、開放形鉛蓄電池よりもVRLA電池が適していることがわかっている<sup>4)</sup>。しかしながら、VRLA電池は開放形とくらべてコストの点で不利であり、開放形鉛蓄電池の改良が期待されていた。われわれはこのたび、アイドリングストップ車に適した開放形鉛蓄電池を開発したので、その内容を報告する。

## 2 アイドリングストップ車の電池寿命評価

### 2.1 寿命試験方法

近年、電池の充電状態を把握すると共に車両の走行状態に応じて電池の充電電圧を制御し、過剰な充電を抑制する他、積極的に回生充電をする、いわゆる充電制御システムが普及しつつある。一方、アイドリングストップ車では従来車両とくらべてエンジン始動の回

数が増加するだけでなく、エンジン停止中は電装品への電力供給がおこなわれるために、電池の放電電氣量が大幅に増加し、電池の劣化が進むものと考えられる。さらに、アイドリングストップ車ではアイドリングストップ後の再始動時の性能を確保するために、電池の状態を常時把握する必要がある。上述の充電制御システムでは、電池の状態を常時把握しているため、アイドリングストップ車には、この充電制御システムが併用されることが多い。このような背景から、アイドリングストップ車用電池を適切に評価するために、従来の評価方法とは異なった寿命評価方法が必要となる。このために、自動車技術会と電池工業会とで評価方法の検討がおこなわれ、2006年に電池工業会規格SBA S 0101（アイドリングストップ車用鉛蓄電池）が制定された。SBA S 0101での寿命試験パターンをFig. 1に示す<sup>5)</sup>。また、従来の始動用電池の一般的な寿命評価として、JIS D 5301（始動用鉛蓄電池）で規定される軽負荷寿命試験パターンをFig. 2に示す<sup>6)</sup>。アイドリングストップ寿命試験パターンでは、従来の始動用電池の寿命試験パターンとくらべて、サイクルごとに高率放電があり、また、その後の回復充電電圧も低く、時間も短いという特徴がある。われわれは従来の始動用電池をアイドリングストップ車に用いた場合、どの程度の実力があるのか、またどのような劣化モードとなるのかを、この寿命試験を用いて検証した。

### 2.2 従来の始動用鉛蓄電池の評価

従来の始動用鉛蓄電池としてJISの55D23形式相当のものを用いて、SBA S 0101にしたがい、アイドリングストップ寿命試験を実施した。

#### (1) 充放電サイクル

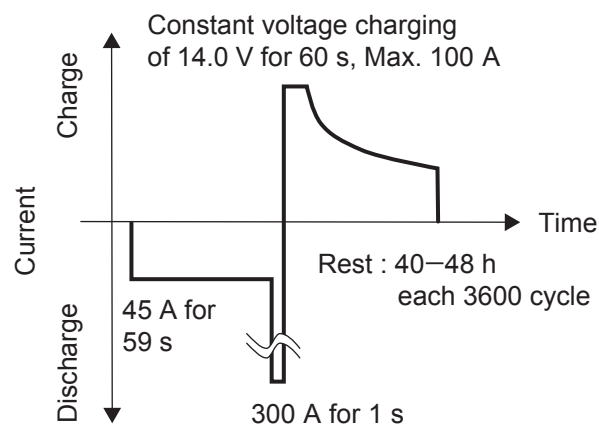


Fig. 1 Current profile of idling-stop life test for lead-acid battery according to SBA S 0101.

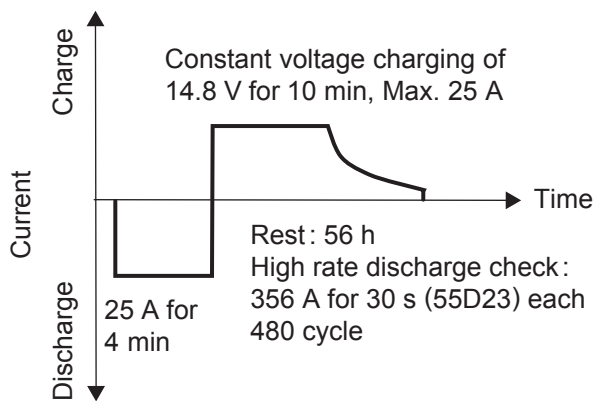


Fig. 2 Current profile of light load endurance test for lead-acid battery according to JIS D 5301.

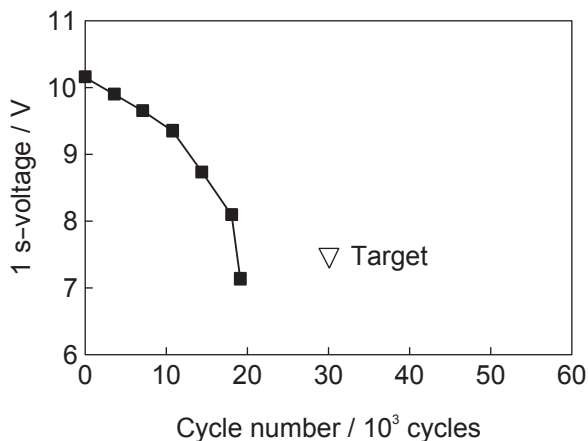


Fig. 3 Change in 1 s-discharge voltage of conventional SLI 55D23 type lead-acid battery at 300 A during idling-stop life test according to SBA S 0101.

- (a) 放電1 45 A × 59 s
- (b) 放電2 300 A × 1 s
- (c) 充電 14.0 V × 60 s (制限電流 100 A)

上記の(a)～(c)を1サイクルとし、3600サイクルごとに40～48時間休止し、再びサイクルを繰り返す。

(2) 寿命判定

寿命は放電時の電圧が7.2 V未満となった場合とする。

(3) 試験環境

試験環境は25℃恒温槽で実施した。

試験結果をFig. 3に示す。従来の始動用電池は、SBA S 0101で参考として示される寿命サイクル数の3万回に満たずに寿命と判定された。試験後に電池を解体して劣化モードを確認した。その結果をFig. 4に、極板の外観写真をFig. 5に示す。Fig. 4で示すレーダー

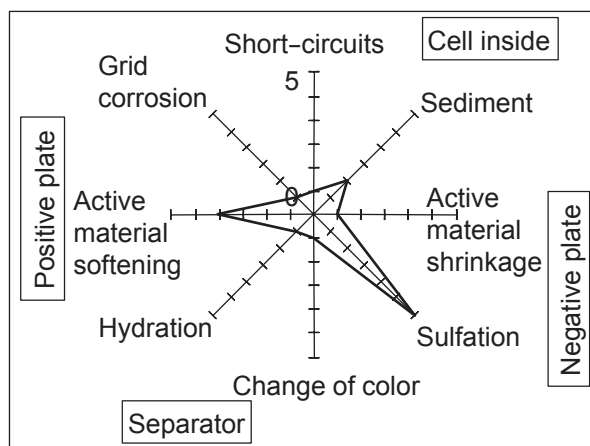


Fig. 4 Representative failure mode analysis of conventional SLI lead-acid battery after idling-stop life test.

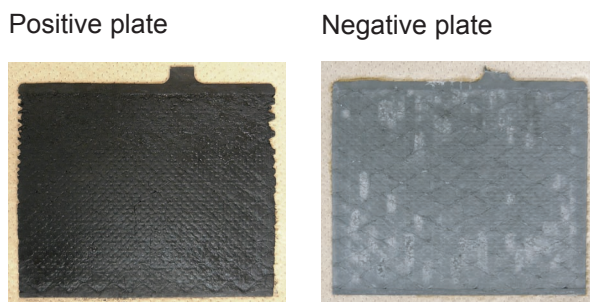


Fig. 5 Representative outside view of plates of conventional SLI lead-acid battery after idling-stop life test.

チャートは、当社で従来から用いている解析手法であり、解体した正負極板およびセパレータ、セル内部を目視または触診で観察し、それぞれの劣化進行状態を半定量化したものである。あらかじめ定めた基準に基づき、劣化の認められない状態をランク0とし、劣化の最大をランク5とする6段階に分類している。正極に関しては格子腐食および活物質の軟化、負極に関しては収縮（海綿状鉛の多孔性が失われた状態）および硬化（結晶性硫酸鉛の蓄積であるサルフェーション）の程度を判定している。セパレータに関しては内部への鉛および硫酸鉛の浸透と変色、セルの状態に関しては短絡の程度と正負極活物質の脱落による沈殿物量とをそれぞれ判定している。なお、後述の負極耳部のやせはこれまでは認められなかった劣化モードであり、このレーダーチャートでは定義していない。

観察結果から、正極活物質の軟化と負極活物質の硬化（サルフェーション）が認められた。一方、従来の

軽負荷寿命試験で見られる正極格子の腐食はわずかであった。正極活物質の軟化は充放電量が多いことに起因し、負極活物質のサルフェーションは充電量が不足していることに起因しているものと思われる。また、負極板の集電基部である耳部が厚み方向に対して著しくやせ細っていた（以下、耳やせという）。この負極耳部の断面写真を Fig. 6 に示す。この耳やせは、アイドリングストップ車の用途での最も特徴的な劣化モードの一つであると考えられる。以上の結果から、アイドリングストップ車の用途において、従来の始動用電池からの改善が必要な主要要素は、つぎの3項目であることが明らかになった。

- (1) 正極活物質の耐久性の向上
- (2) 充電受入性の向上
- (3) 負極耳のやせ抑制

### 3 アイドリングストップ寿命試験中の負極の耳やせについて

#### 3.1 耳やせのメカニズム

われわれはこれまでに、Pb-Ca-Sn 負極合金の電位ステップサイクルにおける腐食挙動に関して研究し、Pb-Ca-Sn 合金電極で Pb/PbSO<sub>4</sub> 平衡電位付近の特定電位へのステップを繰り返すと、Pb の PbSO<sub>4</sub> への酸化と PbSO<sub>4</sub> 不働体層の部分的な還元とが繰り返しておこり、著しく腐食が進行することを見出している<sup>7,8)</sup>。そのときの腐食形態と今回の耳やせの形態とが類似していることから、アイドリングストップ寿命試験においてこの現象がおきているものと推測した。そこで、アイドリングストップ寿命試験中の負極耳部の電位を測定することにした。また、比較として軽負荷

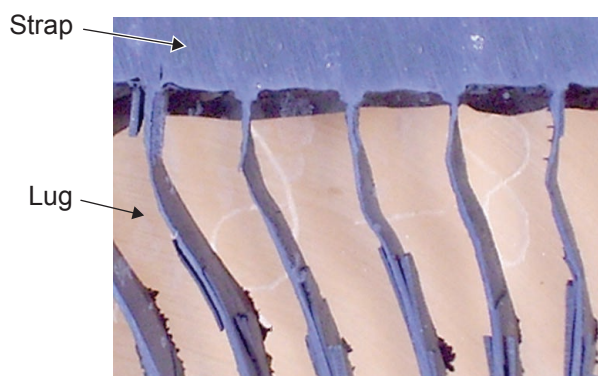


Fig. 6 Representative cross-sectional view of negative strap and lugs in conventional SLI battery after idling-stop life test.

寿命試験中の場合の電位測定もあわせて実施した。なお、参照極として Pb/PbSO<sub>4</sub>/3.39 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 電極を用いた。その負極電位の測定結果を Fig. 7 および Fig. 8 に示す。既報の電位ステップサイクル試験では、酸化電位 +40 mV と還元電位 -120 ~ -40 mV との電位ステップを繰り返した場合に著しく腐食が進んでおり、測定したアイドリングストップ寿命試験中の負極電位はこれに近い。これらのことから、試験中に、負極の耳表面がサイクル中の放電時に硫酸鉛に酸化され、充電時においても完全には鉛に還元されず、この繰り返しのよって、徐々に耳の内部に腐食が進行するものと考えられる。一方、軽負荷寿命試験中の充電時の電位は、アイドリングストップ寿命試験での電位よりも卑

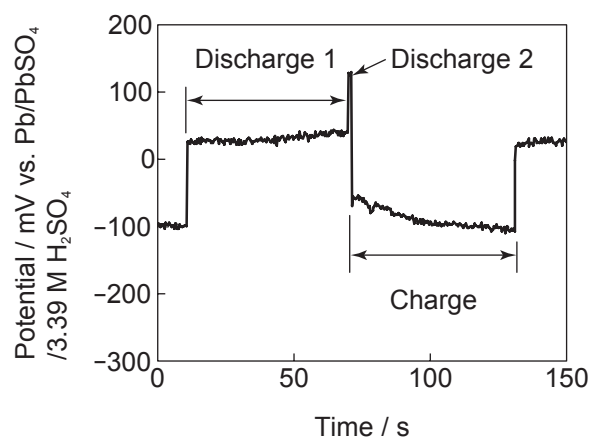


Fig. 7 Representative potential behavior of negative lug for lead-acid battery during idling-stop life test according to SBA S 0101.

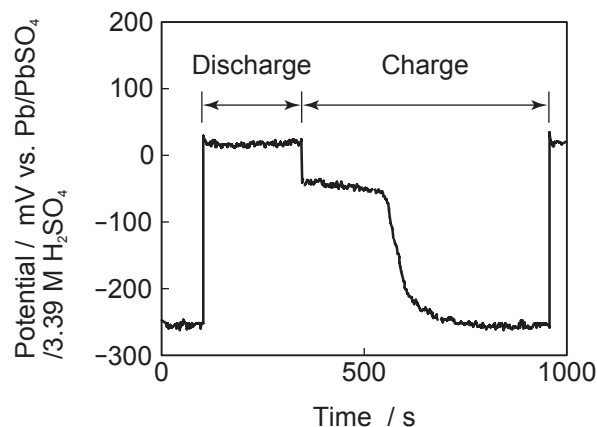


Fig. 8 Representative potential behavior of negative lug for lead-acid battery during light load endurance test according to JIS D 5301.



になっており、硫酸鉛が十分に還元され、耳内部への腐食は進まないものと考えられる。そのメカニズムの概略を Fig. 9 に示す。

### 3.2 Pb-Sn 合金中の Sn 量の影響

電位ステップサイクルにおける負極耳部の腐食は鉛の酸化還元によるものであることから、合金組成の Sn 量を変えることによって腐食の進行を抑制できるものと考えられる。そこで、Pb-Sn 合金を用いて腐食進行速度への影響を調査した。

まず、Pb-Sn 合金圧延シートの Sn 組成を 0, 3, 10, 20, 30, 40, 50 mass% と種々変えて、厚さ 0.8 mm、片側表面積 24 cm<sup>2</sup> の作用極を製作した。つぎに、作用極よりも大きな純 Pb シート、電解液に 3.39 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> および参照極に Pb/PbSO<sub>4</sub>/3.39 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 電極を用いた三極式セルとした。

腐食試験は、電位ステップ法でおこなった。その条件は、つぎのとおりである。そのステップの模式図を Fig. 10 に示す。

周囲温度：40 °C

酸化電位：+40 mV vs. Pb/PbSO<sub>4</sub>/3.39 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

(以下、電位は参照電極を基準とする。)

還元電位：-80 mV

設定電位保持時間：酸化電位、還元電位ともに 30 s で 168 時間

腐食量は、試験終了後に腐食層をアルカリマンニット溶液で除去した電極の質量変化から求めた。なお、作用極は、前処理として、40 °C、3.39 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 中、

30 mA で 2 時間の還元をおこなった。

合金の腐食量とその組成との関係を Fig. 11 に示す。図から、Sn 量が 10 mass% を超えると腐食量が著しく低減することがわかる。すなわち、一般的に負極に用いられている Pb-Ca-Sn 合金の Sn 量(およそ 1 mass% 以下) よりも高い濃度の領域で、腐食の進行速度を抑制できる可能性を示している。

## 4 アイドリングストップ車用電池の開発

### 4.1 電池の開発要素

前述の試験結果からアイドリングストップ車用電池は既存の始動用電池に、つぎのような改善技術を適用した。

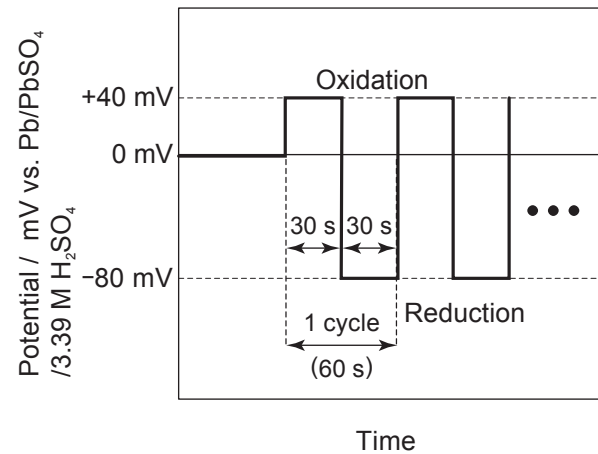


Fig. 10 Potential step cycle patterns for the corrosion test of Pb-Sn alloy electrode for lead-acid battery.

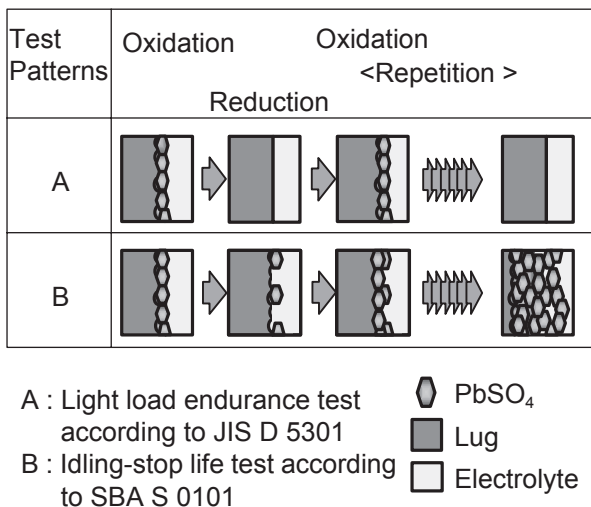


Fig. 9 Schematic diagram of corrosion mechanism of negative lug for lead-acid battery during idling-stop life test.

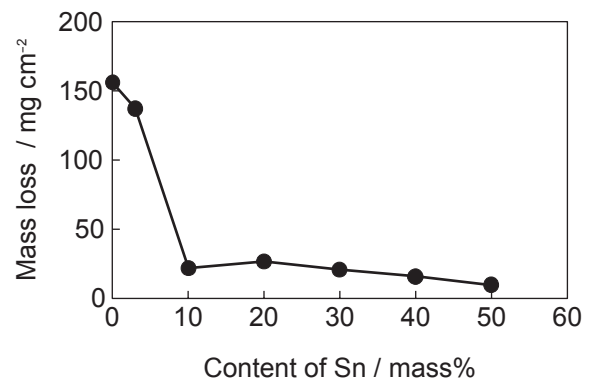


Fig. 11 Mass loss of Pb-Sn alloy sheet working electrodes with various contents of Sn during potential step corrosion test for lead-acid battery.

- (1) 正極活物質の耐久性向上のための、正極活物質の高密度化（従来比 約120%）
- (2) 充電受入性の向上のための、負極活物質の添加剤カーボン増量（従来比 約200%）
- (3) 負極耳やせ抑制のための、耳表面へのPb-高濃度Sn合金層形成

正極活物質は充放電時に溶解析出を繰り返すため、徐々に元の多孔質構造が失われ、軟化をひきおこす。EV用電池などのサイクル用途向けで適用されている密度と同等に活物質密度を高くし、骨格部分を強化した。

充電制御車やアイドリングストップ車では、鉛蓄電池はPSOC（Partial state of charge: 不完全充電状態）で使用される。このような用途では、劣化原因として負極のサルフェーションがおこりやすい。その抑制には、負極活物質へのカーボン添加が有効であり、これによって放電時に負極で生成した硫酸鉛が充電されやすくなる<sup>9,10)</sup>。

負極耳やせの改善としては、耳部表面をPb-高濃度Sn合金層で被覆する目的で、その表面に特殊加工処理を施すこととした。

#### 4.2 開発電池の寿命試験

前述の要素技術をJIS D 5301に規定されるD23サイズ電池に適用して電池を試作し、5時間率容量や高率放電特性などの初期性能試験を実施したところ、JIS D 5301に規定される性能値を満たしていた。さらに、SBA S 0101のアイドリングストップ寿命試験を実施し、改善の効果を確認できた。その寿命試験結

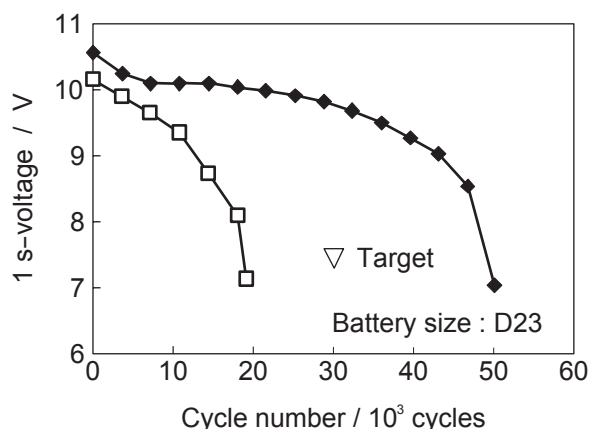


Fig. 12 Representative change in 1 s-voltage at 300 A discharge for newly developed idling-stop vented lead-acid battery (◆) and conventional SLI one (□) during idling-stop life test according to SBA S 0101.

果の一例として300 A放電の1秒目電圧変化をFig. 12に示す。開発品はSBA S 0101で参考として示される寿命サイクル数の3万回を大きく超え、従来の始動用電池の2倍以上の性能を達成していることがわかる。また、試験後に電池を解体して劣化モードを調査した。その結果をFig. 13に、極板の外観写真をFig. 14に示す。電池は、主に正極活物質の軟化で寿命に至っており、正極格子の腐食、負極のサルフェーションの進行も従来の始動用電池と同等レベルで認められるが、全体的にバランスよく劣化が進んでおり、寿命サイクル数を考慮すると、正極活物質の密度アップとカーボン増量の改善要素技術が有効に作用しているものと考えられる。

負極耳部の断面写真をFig. 15に示す。負極耳部のやせ細りが若干認められるが、機能上問題がないものと考えられる。

以上の結果から、開発電池はアイドリングストップ車用電池として、十分な寿命性能があるものといえる。

## 5 まとめ

今後のCO<sub>2</sub>排出規制の強化に際し、普及が見込まれるアイドリングストップ車では、従来エンジン車とくらべて電池の充放電の挙動が大きく異なり、従来の始動用電池では期待される寿命性能を満たすことができず、特にこれまでの始動用電池では認められなかった負極の耳やせという劣化モードを生じることが明らかになった。今回、その対策として、正負極板の仕様を最適化したアイドリングストップ車用電池を新たに

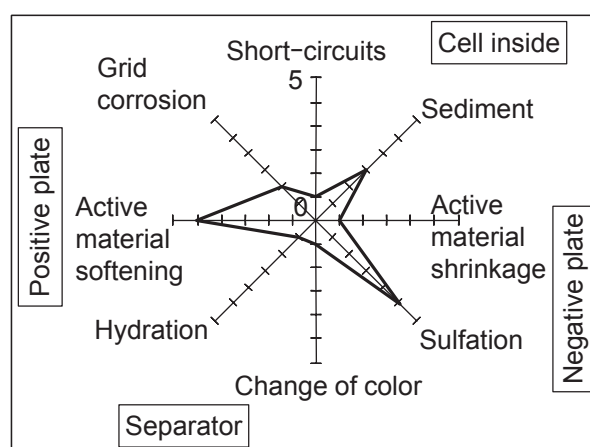


Fig. 13 Representative failure mode analysis of newly developed idling-stop lead-acid battery after idling-stop life test.

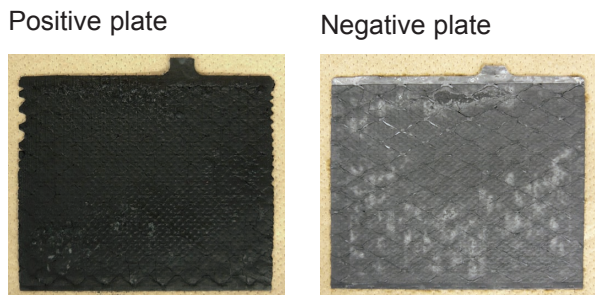


Fig. 14 Representative outside view of plates for newly developed idling-stop lead-acid battery after idling-stop life test.

開発することができた。この電池には、正極活物質の耐久性アップ、負極の充電受入性の改善、負極の耳やせ抑制のための、新規技術を採用している。これらの新技術の採用によって、アイドリングストップ寿命試験で従来の始動用電池とくらべて、2倍以上の寿命を達成することができた。

当社では、この新形電池の納入を一部の自動車製造会社向けに開始しており、今後は、より多くの自動車製造各社へ提案していきたいと考えている。アイドリングストップ車の用途はまだ開発の途上にあり、寿命評価パターンは変化し続けると推測されることから、さらに電池の開発を進め、変化するニーズにこたえて行く所存である。

## 文 献

- 1) 環境省, Website, <http://www.env.go.jp/earth/ondanka/ghg/2006figs.pdf>, 2006年度(平成18年度)温室効果ガス排出量 確定値.
- 2) 国土交通省, Website, [http://www.mlit.go.jp/sogoseisaku/environment/sosei\\_environment\\_tk\\_000006.html](http://www.mlit.go.jp/sogoseisaku/environment/sosei_environment_tk_000006.html).

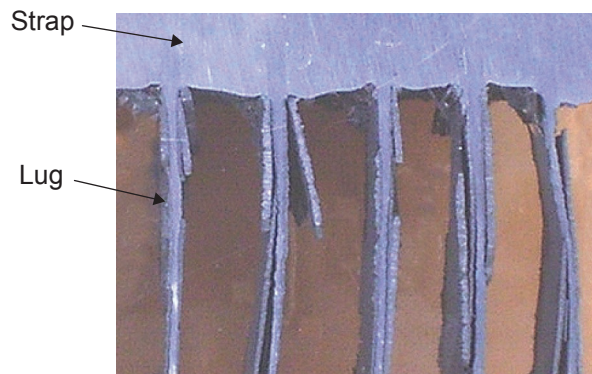


Fig. 15 Representative cross-sectional view of negative strap and lugs for newly developed idling-stop lead-acid battery after idling-stop life test.

- 3) S. Osumi and M. Shiomi, *GS Yuasa Technical Report*, **5** (1), 9 (2008).
- 4) K. Sawai, T. Ohmae, H. Suwaki, M. Shiomi, and S. Osumi, *GS Yuasa Technical Report*, **4** (1), 14 (2007).
- 5) 電池工業会, アイドリングストップ車用鉛蓄電池 SBA S 0101, (2006).
- 6) 日本規格協会, 始動用鉛蓄電池 JIS D 5301, (2006).
- 7) Y. Tsuboi, K. Sawai, M. Shiota, N. Hirai, and S. Osumi, *GS Yuasa Technical Report*, **4** (2), 10 (2007).
- 8) T. Takeuchi, K. Sawai, Y. Tsuboi, M. Shiota, S. Ishimoto, N. Hirai, and S. Osumi, *Journal of Power Sources*, **189**, 1190 (2009).
- 9) K. Yamanaka, K. Hata, T. Noda, N. Fujimoto, K. Yamaguchi, and M. Tsubota, *GS News Technical Report* (presently *GS Yuasa Technical Report*) **60** (2), 8 (2001).
- 10) T. Takeuchi, K. Sawai, M. Matsumura, T. Imamura, S. Ishimoto, and S. Osumi, *GS Yuasa Technical Report*, **4** (1), 22 (2007).