

# 長寿命サイクルユース用制御弁式鉛蓄電池の開発

## Development of Long-Life VRLA Battery for Cycle Use

野口博正\*1 菊地大介\*1 高田利通\*1 松本正幸\*1  
Hiromasa Noguchi Daisuke Kikuchi Toshimichi Takada Msayuki Matsumoto

萬ヶ原徹\*1 飯塚博幸\*2 根兵靖之\*3  
Tohru Mangahara Hiroyuki Iizuka Yasuyuki Nehyoh

### Abstract

Based on the experience of development and production of varied high-performance VRLA (valve-regulated lead acid battery) used for backup power sources and solar-related power storage, we have developed a new version of AGM (absorptive glass mat)-type VRLA enabling longer-life deep-cycle operation, which was increasingly demanded for various electric power systems in this environment-conscious society. Cycle-life was demonstrated as over 3000 cycles at 70% DOD.

### 1. はじめに

近年、温暖化防止のための炭酸ガス排出規制など地球環境保護の観点から、クリーンな電力を効率的に利用できる「蓄電」機能を内包する分散電源システムの開発が活発化している。例えば、負荷平準化のために深夜電力を蓄電池に貯蔵し、昼間に放出して使用する電力貯蔵システム、また発展途上国や島礁などの未電化・難電化地域において自然エネルギー（太陽光、風力、波力、水力発電など）を蓄電池に貯蔵し、夜間に電力を供給するRAPS（Remote Area Power Sources）などのハイブリッドシステムの実用化が始まっている<sup>1)2)3)</sup>。

これらのシステムに使用する電池として、これまで広く通信や電力などの非常用電源として用いられてきた、メンテナンスフリーの制御弁式鉛蓄電池（VRLA）が注目されており、長期間充放電を繰り返すサイクルユース用電池の開発が進められている。弊社は“SLM形”電池を太陽光発電システム用として1997年5月に上市し、現在30～3000Ah（10HR）まで11形式をラインアップしている。深い放電で

1000サイクル以上の寿命性能を有しているが、昨今は経済性から、さらに長寿命化や効率化などの高性能化の要求がある。これに応える、3000サイクルの長寿命電池を開発したので報告する。

### 2. 要素技術の内容

制御弁式鉛蓄電池は、正極板と負極板を主にガラス繊維を抄造した不織布からなるリテーナマットを介して交互に積層した極板群を電槽内に収納し、この極板群内に電解液を保持した構造となっている。極板は鉛合金製の格子に各極の活物質（正極；二酸化鉛、負極；海面状鉛）を保持させたものである。

制御弁式鉛蓄電池はサイクルユースに使用した場合、表1に示す劣化モードが挙げられるが、個々の要因と電池全体のバランスを図り、改善を行ったものである。長寿命化及び高信頼性電池の開発には前述の劣化を抑制することが不可欠で、その対策及び期待効果を表2に示す。

表1 サイクルユースでの劣化モード  
Table 1 Modes of deterioration in cycle-use

構成要素	劣化モード
正 極	活物質の軟化、格子腐食
負 極	サルフェーション（＝硫酸鉛化）
電 解 液	水分減少

\*1 マルMチーム

\*2 技術開発部

\*3 MVチーム

表2 長寿命化のための対策とその期待効果  
Table 2 Measure and effects to improve lifespan

構成要素	対策	期待効果
正極	高密度化	軟化防止
	高耐食性合金適用	腐食抑制
負極	添加剤の最適化 (カーボン他)	充電受入性向上 サルフェーション抑制
	ストラップ溶接技術	信頼性の確保
セパレータ	高圧迫セパの適用	へたり防止
群圧力	適性管理	セパへたり防止
電池配置	水平置き	成層化防止

前記対策の要素技術について具体的な検討内容を以下に示す。

- 1) シミュレーション評価技術の適用
  - ・ 基板設計 : 電位分布, 格子の伸び
  - ・ 電槽設計 : 発熱温度分布, 応力歪解析
  - ・ 電池群設計: 振動及び強度解析
- 2) 材料技術
  - ・ 高耐食性合金の開発
  - ・ 正・負極活物質の最適化
  - ・ 高圧迫セパレータの開発
- 3) 評価方法
  - ・ 加速寿命試験方法の確立
  - ・ 最適充電方法の開発

### 3. 要素技術の検討

#### 3.1 シミュレーション評価技術の利用

ANSYS Multiphysics システム<sup>4)</sup>により, 解析した極板の電位分布を図1に示す。この結果によれば, 放電初期には $PbSO_4$ の生成が少なく, 正極板の内部抵抗は $0.3 \Omega \cdot mm$ と小さいが, 放電が進むにつれ活物質の多くの部分が不導体である $PbSO_4$ に変化するので, 放電末期には約100倍の $30 \Omega \cdot mm$ まで増加する。この結果, 各放電状態における極板の各位置での電位ドロップは図1のように表現できる。このシミュレーション結果を踏まえて電位分布の均一化を図るため, 格子デザインの改善はもとより活物質の最適化を行った。

この他にも例えば, サイクルユース特有の極板厚さ変化に伴う電槽の応力歪解析を熱解析と併せて行い, 変形を抑えた電槽構造条件を求めたが, ここでは報告を省略する。

#### 3.2 高耐食性鉛合金の開発

鉛合金については, 以下の各種スクリーニング評価を実施し,  $Pb-Ca-Sn$ 系3元合金から4元合金にすることにより, 耐食性が15~30%, 耐クリープ性が160~270%向上した合金を開発した。これらの

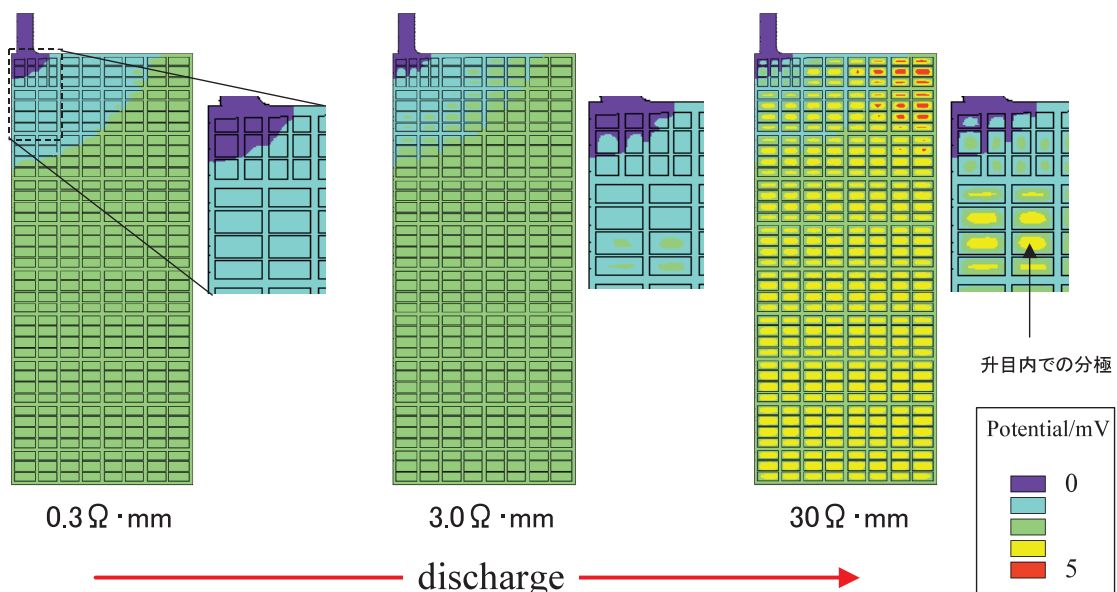


図1 活物質の比抵抗の影響シミュレーション  
Fig.1 Simulation of positive plate potential distributions by different resistivities of active materials

スクリーニング評価結果を図2及び3に示す。

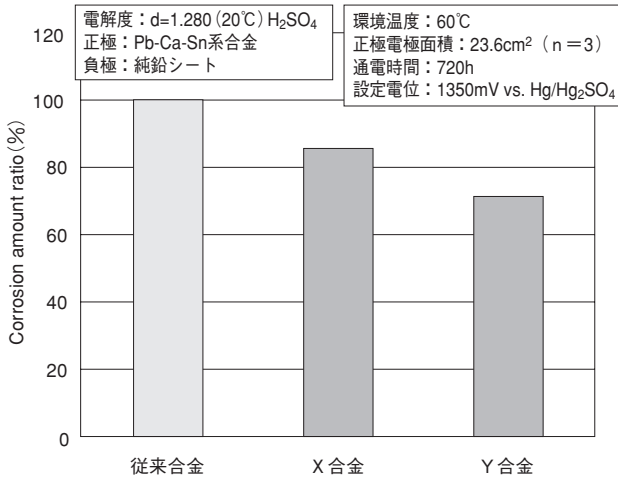


図2 CV腐食試験における腐食量比較  
Fig.2 Comparison of corrosion rates of 3 alloys in CV corrosion test

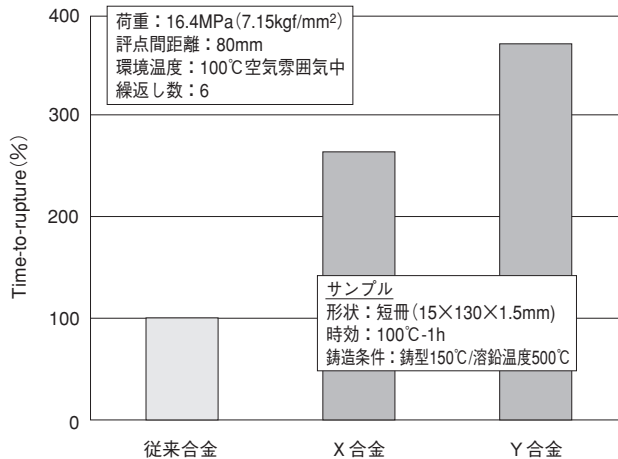


図3 耐クリープ試験における破断時間の比較  
Fig.3 Comparison of time-to-rupture of 3 alloys in constant-load creep test

### 3.3 活物質の改良

#### 3.3.1 正極

正極は活物質の高密度化と添加剤により軟化抑制を図り、長寿命化を実現した。この結果、図4に示す通り4000サイクル時においても初期と比べ容量の低下がなく、標準品に対して初期容量比で約20%向上している。

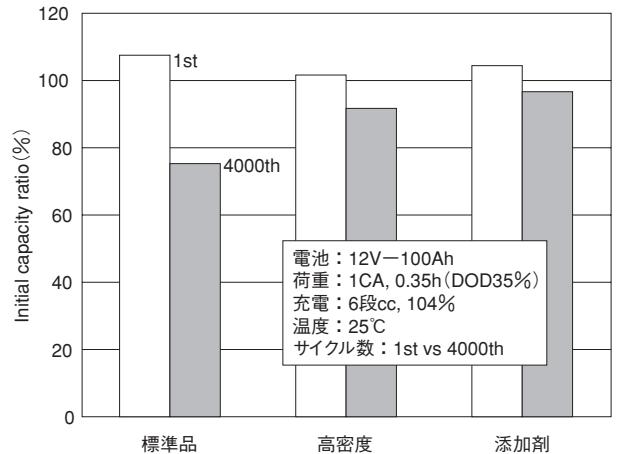


図4 サイクル試験における容量維持率の比較  
Fig.4 Comparison of capacity retention ratios of different active materials

#### 3.3.2 負極

負極に関しては、添加剤の検討を行った。サルフェーションを抑制するために、カーボンの種類と添加量をはじめ各種負極添加剤の最適化を試みた<sup>5)</sup>。図5～7に示すように、最適化を図ることにより充放電サイクル後もPbSO<sub>4</sub>結晶の粗大化を抑えることができた。

また、最適化仕様のもは後述するサイクル加速寿命試験条件で大電流である第1段充電時の充電量が約5%向上した。これは充電受入性が改善された結果である。このことはWh効率とも関連して、充電時の電圧が低く、制限された液量しか保持していない密閉式電池にとっては、電解により消失される水分量を抑制できるので電池寿命改善に働くことを示している。

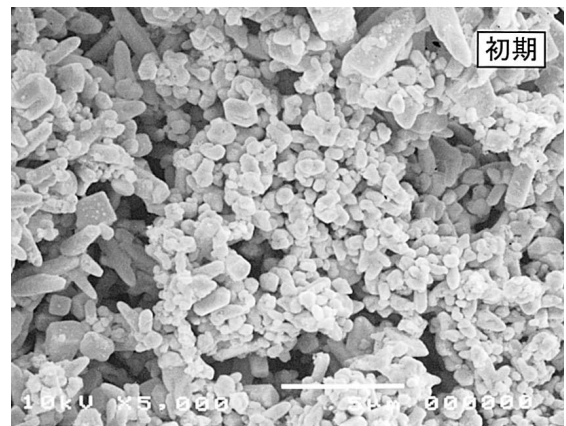


図5 サイクル初期のPbSO<sub>4</sub>結晶  
Fig.5 PbSO<sub>4</sub> crystals at initial 10 cycles

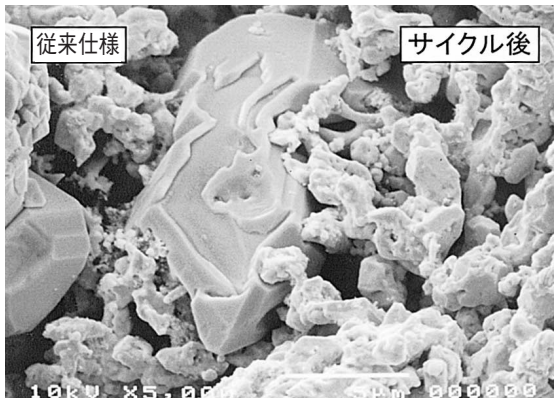


図6 従来仕様のサイクル経過後のPbSO<sub>4</sub>結晶  
Fig.6 PbSO<sub>4</sub> crystals after 4000 cycles in case of conventional negative plate

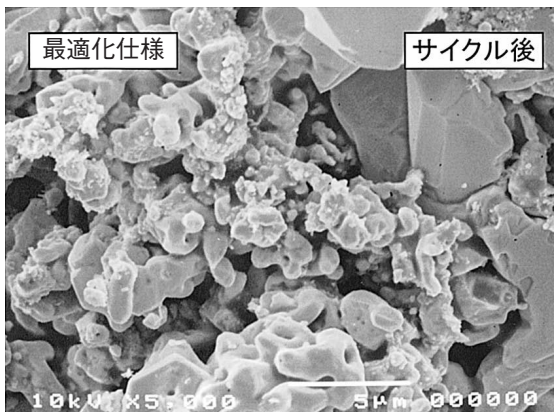


図7 最適化仕様のサイクル経過後のPbSO<sub>4</sub>結晶  
Fig.7 PbSO<sub>4</sub> crystals after 4000 cycles in case of optimized negative plate

### 3.4 セパレータと群圧力の最適化

セパレータに関しては以下の点に着目して材料の選定を行い、へたりが小さく且つガス透過性に優れたセパレータAを採用した。電極の反応面積拡大のためには、常に極板との密着性を確保するために表面平滑で、且つサイクル経過後もへたりが小さい材質である必要がある。このことを確認するために、理論空間量に相当する水を浸透させたセパレータを準備し、1⇔50kPaで、加圧-開放を10サイクル繰り返した後の復元性を比較した。なお、ここでいう復元性とは初期厚み（20kPa加圧時の厚み）に対して、1⇔50kPaでの厚み変化の割合（%）を示す。図8及び9に示すように、セパレータAの厚み変化及び復元性はセパレータBに対して約10%大きく、寸法の変化があっても圧力を保持できることが分かった。

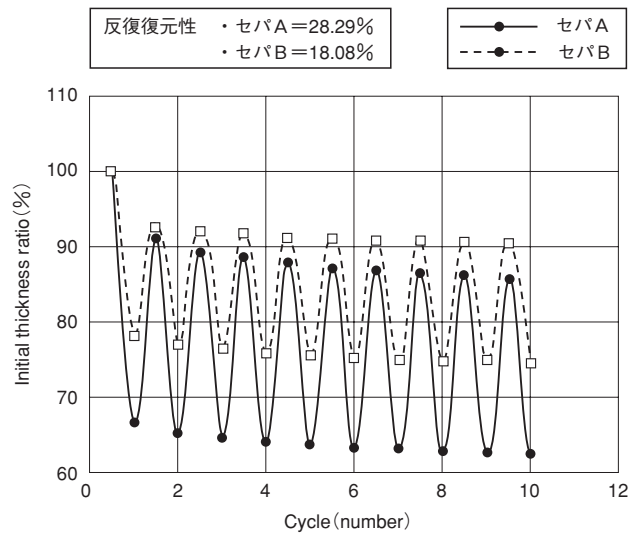


図8 1⇔50kPa サイクル間の復元性の比較  
Fig.8 Comparison of restoration capabilities of separator thickness

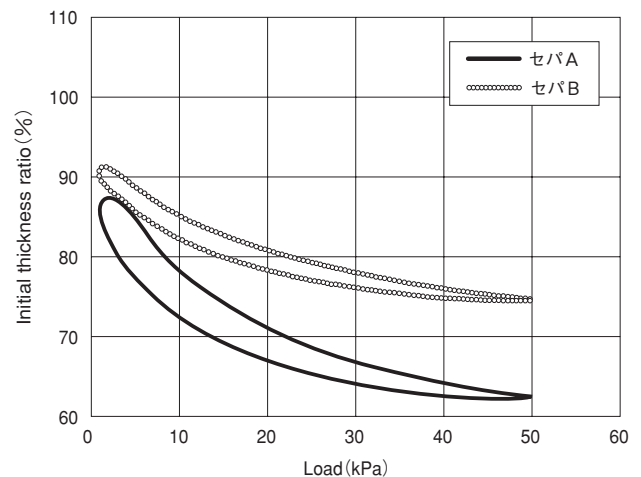


図9 1⇔50kPa サイクル間のセパ厚み変化  
Fig.9 Change in separator thickness by pressure cycle between 1-kPa and 50-kPa

また、サイクル中の電解液の減液を抑えるためにはガス透過性が優れている必要があるが、比較を行ったところ、セパレータAはセパレータBと比較して、約20%程度優れていることが分かった。

また、組込み時の群圧と寿命の関係を調査した結果の一例を図10に示す。群圧が高いほど長寿命化の傾向にあるが、組込み作業性を考慮して40~60kgf/dm<sup>2</sup>にコントロールすることにした。

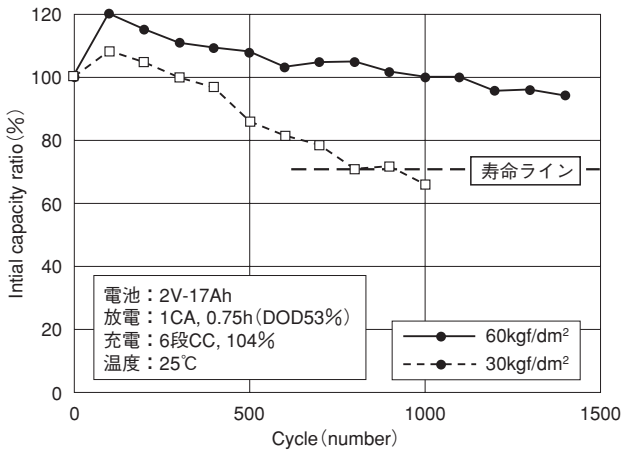


図10 群圧によるサイクル寿命の比較  
 Fig.10 Comparison of cycle-life of cells assembled with different group pressures

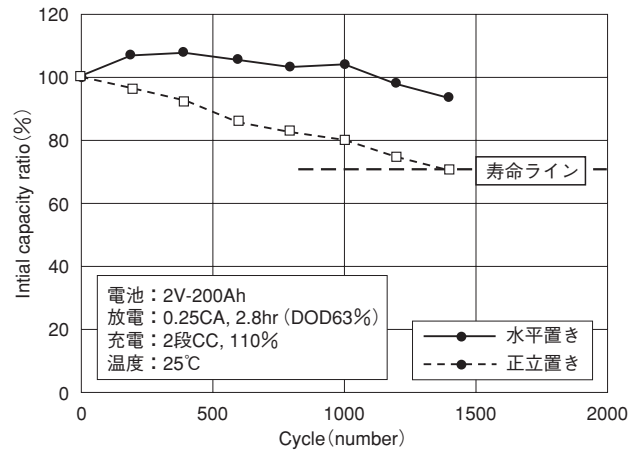


図12 電池配置によるサイクル寿命の比較  
 Fig.12 Comparison of cycle-life between vertical and horizontal arrangements of cell

### 3.5 電池の配置

電池の配置については、電解液の成層化防止及びサイクル経過後のセパレータのへたりによる極板との密着性の低下を防止するために、水平置きとした。正立置きと比較した結果を図11及び12に示す。水平置きでは極板の上部と下部で電解液濃度の差が小さく、また、その結果、電極が均一に反応することにより、極板が良好に充電されて、サイクル寿命が向上したことが分った。

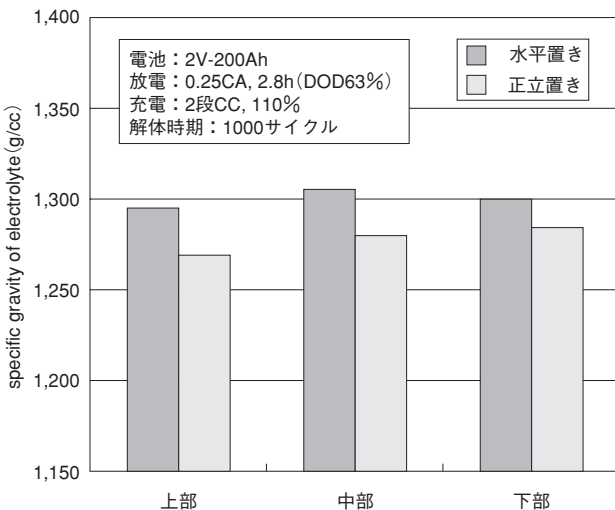


図11 配置によるセパ上下方向での液比重の比較  
 Fig.11 Comparison of specific gravity distribution of electrolyte in various separators positions between vertical and horizontal arrangements of cell

## 4. 電池特性

### 4.1 放電特性

以上の各要素技術の開発成果をもとに、12V－100Ah電池を作製した。開発電池の放電特性は、図13及び14に示すように正極の高密度化にも関わらず従来品と比較して優れ、特に高率の1C放電では約26%容量が向上している。これは負極添加剤の最適化によるところが大きいと推測される。

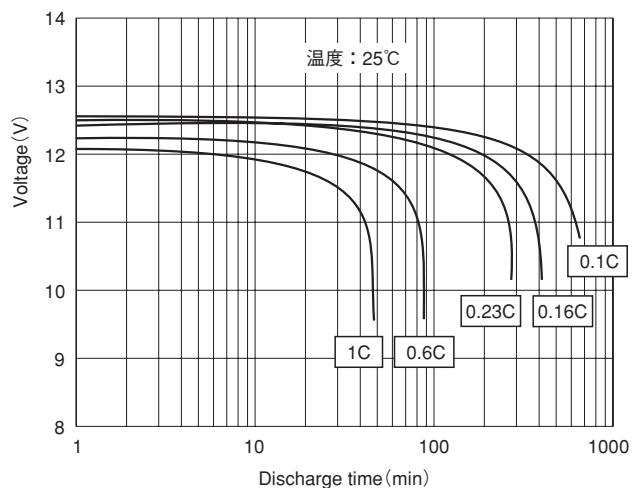


図13 開発電池の放電特性  
 Fig.13 Discharging characteristics of developed battery

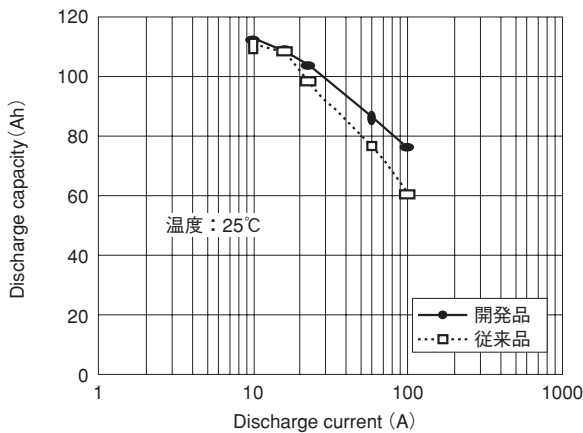


図14 放電電流と容量との関係  
Fig.14 Relationship between discharge current and capacity

4.2 充電特性

充電方法や条件は電池性能に与える影響が大きく、特に充電条件は寿命性能にとって最も重要な要因の1つである。

このため、電池に悪影響を与えずに最短時間で充電できる条件として、充電パターンを2～6段のマルチステップ方式にする方法<sup>6)7)</sup>について種々検討した。その結果、電解液の減少をできるだけ抑制し短時間で効率良く充電できる条件として、4～6段のマルチステップを基本とする方式が良好であることが分かった。

図15に4条件の充電に要する時間の比較を示す。

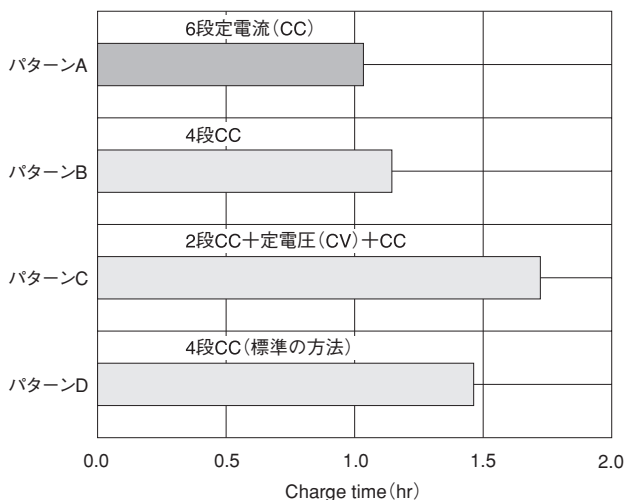


図15 充電パターンによる充電時間の比較  
Fig.15 Comparison of charging times of 4 charging algorithms

この時間は、充電電流量が放電量の104%となる値である。パターンDの充電時間を100とした時、パターンAはその約70%にまで短縮できたので充電条件はパターンA (図16参照)を採用した。

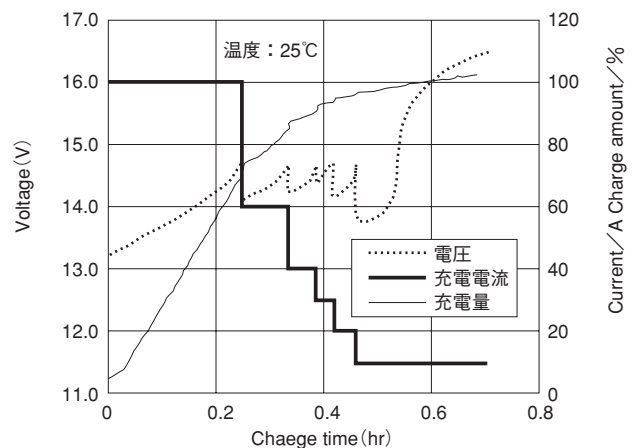


図16 パターンAの充電曲線  
Fig.16 Charging curve of pattern A

4.3 サイクル寿命特性

開発電池を前述のマルチステップ方式の充電を用いたサイクル加速寿命試験に供した。試験条件は表3に示す通りである。

表3 サイクル加速寿命試験条件  
Table.3 Condition of accelerating cycle-life test

種別	段数	電流 (CA)	備考
放電	—	1.0	0.35hr DOD35%
充電	1段目	1.0	2.45Vで次ステップ移行
	2段目	0.6	↑
	3段目	0.4	↑
	4段目	0.3	↑
	5段目	0.2	↑
	6段目	0.1	総充電量：104%

1Cサイクル試験において、開発電池は約7000サイクル経過時点でも初期容量の83%を維持している。これはDOD35%の加速試験で、実使用のDOD70%放電量に見合うサイクル数に変換すると、約3500サイクルとなる。標準サイクル試験(0.23C：DOD70%)は、1000サイクル継続中である。DOD70%サイクルの経過を図17に示す。以上

の経過から判断すると、標準サイクルでも目標を十分達成できるものと思われる。

#### 4.4 エネルギー効率

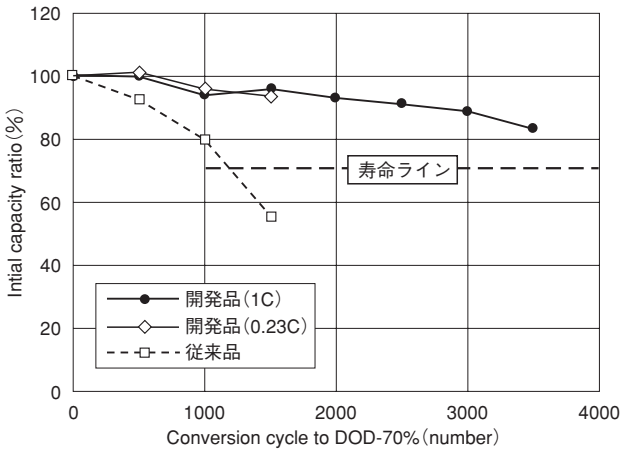


図17 従来品と開発品のサイクル寿命の比較  
Fig.17 Comparison of cycle-life between the newly-developed and conventional batteries

カーボンをはじめとする負極添加剤の最適化を含めた材料の改善、極板製造プロセスの管理・徹底、および充電方法の最適化などによって、開発電池の充放電効率は86%であり、従来電池で一般にいられている80%という値に比較して、大幅に向上させることができた。

#### 5. まとめ

DOD70%で3000サイクルレベルの長寿命電池を開発し、充電受入性の改善などにより充放電効率が86%と従来値(80%前後)を大きく改善できたので、省エネ電力システム用鉛蓄電池にとって好適である。

今後、さらに長寿命電池の開発と各種実証試験を続け、各種用途に供する商品ラインアップを図る予定である。

#### 謝辞

AGMセパレータの復元性評価についてご指導をいただいた芝浦工業大学・工学部・材料工学科 大塚正久教授に感謝申し上げます。

#### (参考文献)

- 1) Kazuhiro KUROZUMI, Takeru TAWARA, Toshikazu TANAKA, Yuji KAWAGOE, Takashi YAMANAKA, Hiroaki IKEBE, Kazuhiko SHINDOU, Tetsuo MIYAZATO, *intelec'98*, 785-789(1998)
- 2) 森勇, 川原裕之, 中谷文俊, *N T T技術ジャーナル*, 10, 30-33(1998)
- 3) 鉛と亜鉛, 204, 7-11(1998)
- 4) 飯塚博幸, *FBテクニカルニュース*, No.56, P35-41(2000)
- 5) 阿部英俊, 小宮山亮二, 曾我部幸蔵, *FBテクニカルニュース*, No.57, (2001)
- 6) 佐藤真也, 河村篤男, 平成12年電気学会産業応用部門大会, 361-362(2000)
- 7) 池谷知彦, 石原薫, 三田裕一, 沢田信之, 高木左加枝, 村上純一, 小林和幸, 坂部哲也, 上坂英一, 吉岡晴樹, 加藤悟, 山下昌紀, 足立和之, 成底勇人, 西山和夫, *電力中央研究所報告*, 研究報告:T97011, 1-12(1997)