

UPS 用小形制御弁式鉛蓄電池正極活物質利用率の SQC 的解析

Analysis of Positive Active Material Utilization of Small-sized Valve Regulated Lead Acid Battery for UPS Use by Statistic Quality Control Method

星野 耕一* 三浦 優* 小宮山 亮二*
 Koichi Hoshino Masaru Miura Ryoji Komiya

Abstract

The advantage of UPS (Uninterrupted Power Supply) is increasingly recognized nowadays due to rapidly advancing information technology and its applications in our society. Hence, better battery performance, namely, smaller size and better high rate discharge characteristics are in strong demand. An analytical investigation deploying statistic quality control (SQC) method was carried out to increase utilization of positive active material (PAM) to improve high rate discharge property by finding correlations between the total pore volume, particular pore diameter range and its distribution and the resulting PAM utilization. Also the cause of their fluctuation was examined. The result of this study was applied to actual manufacturing process and it showed approximately 20% better PAM utilization.

1. はじめに

近年のコンピュータを中核とする情報・通信分野の発展にともない、ネットワークサーバ等における UPS (無停電電源装置) の重要性は非常に高くなっている。更に市場ニーズとしてその小型化が求められ、その使用される電池には、出力は維持したままの小型化、すなわち高率放電 (以下、HRD という) 特性の向上と、更に、主に組電池として使用されることから電池間の性能ばらつき低減が求められる。

常温での HRD 特性の向上には、活物質、特に支配極である正極の利用率を上げることが最も有効であり、弊社他報文¹⁾ の電荷移動抵抗と気孔率の関係の考察からの示唆もあるように、活物質多孔度、細孔容積の増大がその達成の大きな手段である。

今回、活物質の細孔容積を目的変数とし、工程諸条件等を説明変数にして SQC (Statistic Quality Control: 統計的品質管理) 的な解析を行い、細孔全容積、細孔径範囲別の HRD (5C) 利用率に対する寄与度を再確認し、それらの変動要因を解明できたので、以下その内容について報告する。

2. 常温 HRD 特性の支配極の確認

UPS 用小形制御弁式鉛蓄電池 (以下、小形 VRLA 電池という) の HRD 特性を図 1 に示す。活物質の放電時の結晶構造の変化、液の拡散等の関係から正極電位がセル電圧と同様の挙動を示し放電終止に至っており、高率放電時の容量支配極は正極であることを示している。

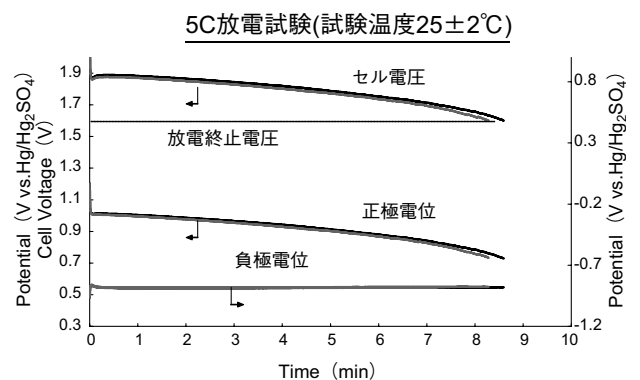


図 1 UPS 用小形 VRLA 電池の放電特性
 Fig.1 Discharge Characteristics of Small-sized VRLA Battery

3. データの収集

3.1 評価用代表品種の選定

弊社の小形 VRLA 電池の中でより高い HRD 特

*K チーム

性を要求される 12V 電池に使用される正極充填板 S を選定した。

3.2 細孔容積の変動要因の抽出

図 2 の特性要因図から変動要因を抽出する。

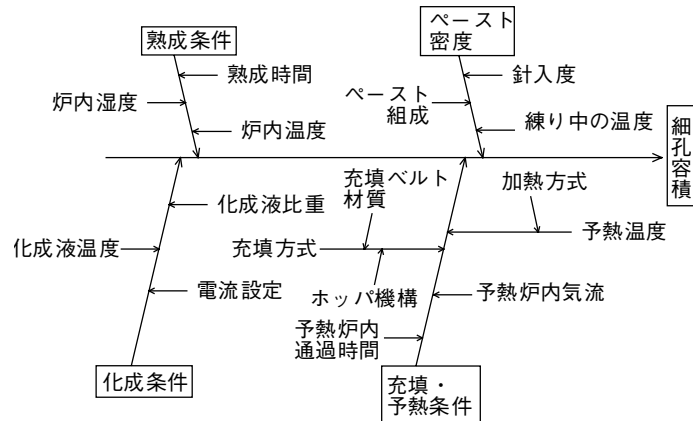


図 2 細孔容積の特性要因図
Fig.2 Fishborn Chart of Total Cumulative Pore Volume

ペースト密度、予熱条件、熟成条件の各代表特性に、ペーストと予熱後充填板の含水率、熟成中充填板発熱ピーク温度・格子へのペースト付着率等を選んだ。寄与度が小さいと推定される化成条件については今回は除いた。

3.3 データの収集、解析方法

工程での再現性を考慮し、工程品の測定データを用いたが、その工程品の中には今回の解析中に効果が明

らかになった要因、水準について順次取入れていったものもある。細孔分布測定には水銀ポロシメータ、含水率測定には遠赤外線式自動水分計を用いた。利用率については、群圧を一定にし、液量の影響を取り除く目的で液を過剰にして試験を行い算出した。

3.4 データ

得られたデータを表 1 に示す。

表 1 解析用データ
Table.1 Data for Analysis

充填日	P1	P2	P3	利用率 (%)	細孔容積 (mm ³ /g)	P4	P5	P6
10月 29日		13.96	9.46	14.19	116.0	1.91	64.1	
11月 4日	4.05	13.37	9.73	14.41	118.1	1.93	67.2	
11月 5日	3.94	13.79	9.98	15.80	122.9	2.06	62.9	
11月 6日	3.96	14.11	9.01	15.64	117.4	1.70	67.9	
11月 7日	3.93	14.49	9.58	15.19	120.7	1.70	57.5	
11月 8日	3.80	14.48	10.68	18.22	133.1	2.66	54.7	
11月 8日			10.70	18.64				
11月 12日	3.87	14.59	10.64	18.37	126.9	1.48	57.8	
11月 14日	3.92	14.01	10.55	17.98	128.1	1.66		
11月 15日	3.86	15.08	10.86	19.16	138.1	2.46		
11月 18日	3.89	13.80	10.16	17.54	131.9	1.89	55.7	
11月 19日	3.88	15.04	9.75	17.80	120.8	1.61	64.9	3
11月 20日	3.93	14.47	9.17	16.10	119.3	1.56	72.2	1
11月 25日	3.90	14.29	8.35	17.01	115.7	1.65	69.7	1
11月 28日	3.90	14.68	9.33	17.16	121.4	1.67	66.5	2
12月 2日	3.89	14.66	9.45	16.21	121.1	1.94	68.1	3
12月 3日	3.89	14.65	10.37	15.86	122.6	1.80	65.2	5
12月 4日	3.86	14.50	9.16			1.92	66.0	1
12月 6日	3.84	14.81	9.835	16.98	125.0	2.17	60.3	3
12月 9日	3.89	15.46	10.085	15.93	118.3	1.60		3
12月 11日	3.92	15.20	9.695	15.49	116.3	1.71	63.6	3
12月 12日	3.89		9.94	17.50	119.0		64.2	2
12月 13日	3.95			15.16	113.3	1.50	60.5	3

4. 解析

4.1 解析 1

4.1.1 連関図、相関係数行列の作成

得られたデータからの各要因間の多変量連関図を
図 3 に示す。また、相関係数行列を表 2 に示す。

多変量連関図:

各変数のヒストグラムや変数間の散布図、層別ヒストグラムなどを一覧性があるように一画面に並べた連関図。

相関係数行列:

各変数（ただし、量的変数）間の相関係数を並べた行列。これによって、変数間の相関の有無が一覧できる。

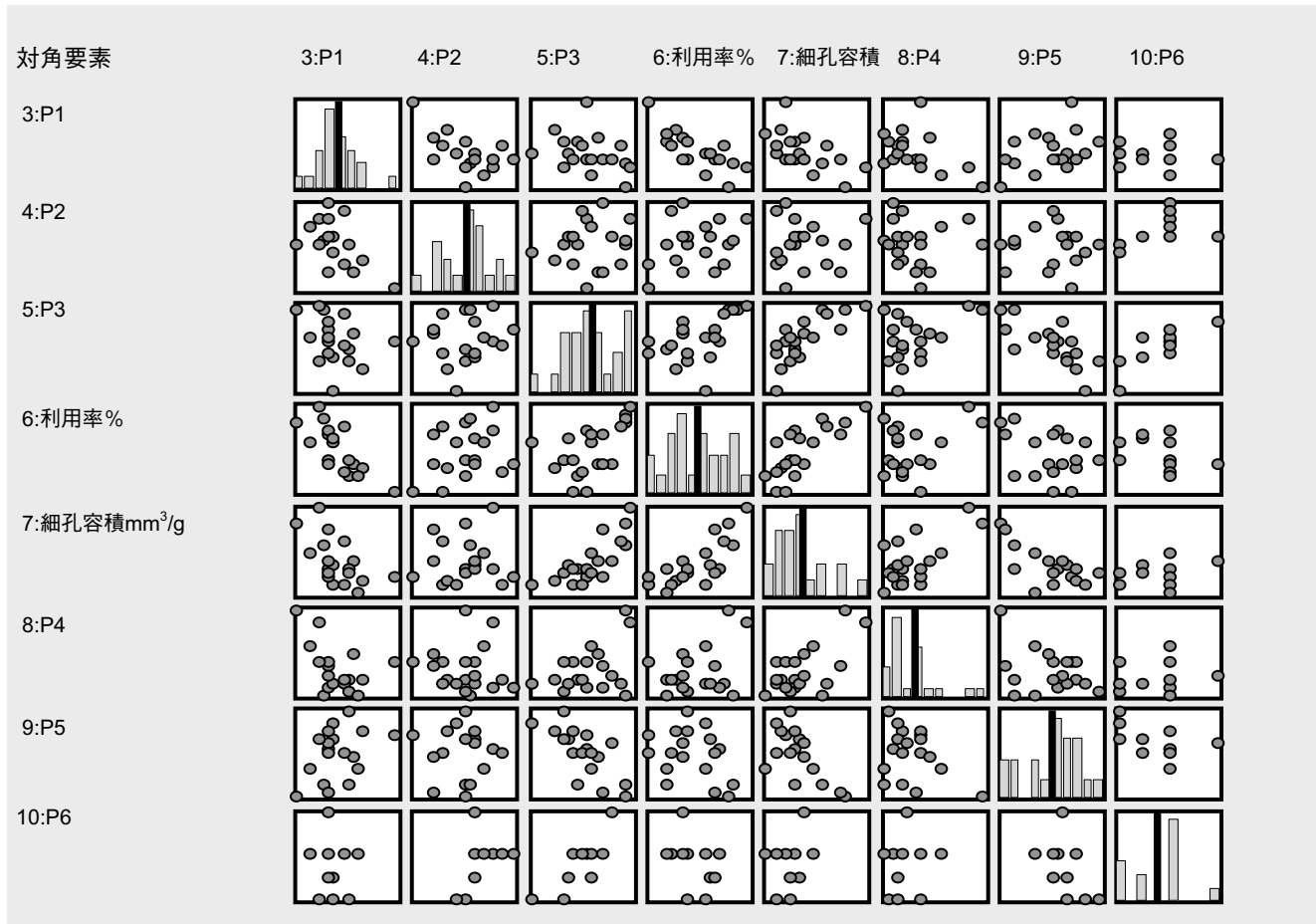


図 3 多変量連関図
Fig.3 Multivariate Association Chart

表 2 相関係数行列
Table.2 Correlation Coefficient Matrix

No.	変数名	P1	P2	P3	利用率 (%)	細孔容積 (mm ³ /g)	P4	P5	P6
3	P1	1	-0.565	-0.334	-0.741+	-0.571	-0.440	0.409	-0.053
4	P2	-0.565	1	0.149	0.316	0.048	-0.061	-0.009	0.482
5	P3	-0.334	0.149	1	0.550	0.769+	0.411	-0.735+	0.814++
6	利用率 (%)	-0.741+	0.316	0.550	1	0.761+	0.303	-0.327	-0.339
7	細孔容積 (mm ³ /g)	-0.571	0.048	0.769+	0.761+	1	0.651+	-0.649+	0.325
8	P4	-0.440	-0.061	0.411	0.303	0.651+	1	-0.378	0.150
9	P5	0.409	-0.009	-0.735+	-0.327	-0.649+	-0.378	1	-0.523
10	P6	-0.053	0.482	0.814++	-0.339	0.325	0.150	-0.523	1

+: 相関係数 >0.6 ++: 同 >0.8

4.1.2 細孔容積と利用率の相関の有意性の確認

表 3 の分散分析により、相関は危険率 $\alpha = 1\%$ 有意である。

危険率:
正しい判定を正しくないとする確率。

4.1.3 解析 1 のまとめ

- ・利用率と細孔容積は有意 ($\alpha=1\%$) な相関がある。
- ・細孔容積は因子 P3、P4、P5 と関係がある。

分散分析表:
目的変数 (利用率) を説明変数 (細孔容積) の 1 次式で表わすことが有意であるか、否かの判定。

表 3 分散分析表
Table.3 Analysis of Variance Table

要因	平方和	自由度	分散	分散比	検定
回帰	25.243	1	25.243	32.1723	**
残差	15.693	20	0.785		
計	40.936	21			
相関係数	0.785	寄与率	0.617		

4.2 解析 2

4.2.1 径範囲別細孔量と利用率の連関図、相関係数

細孔分布から細孔径範囲別の細孔量を求め、それらと利用率の関係を求める。図 4 に細孔分布の一例、図 5、表 4 にそれぞれ連関図、相関係数を示す。

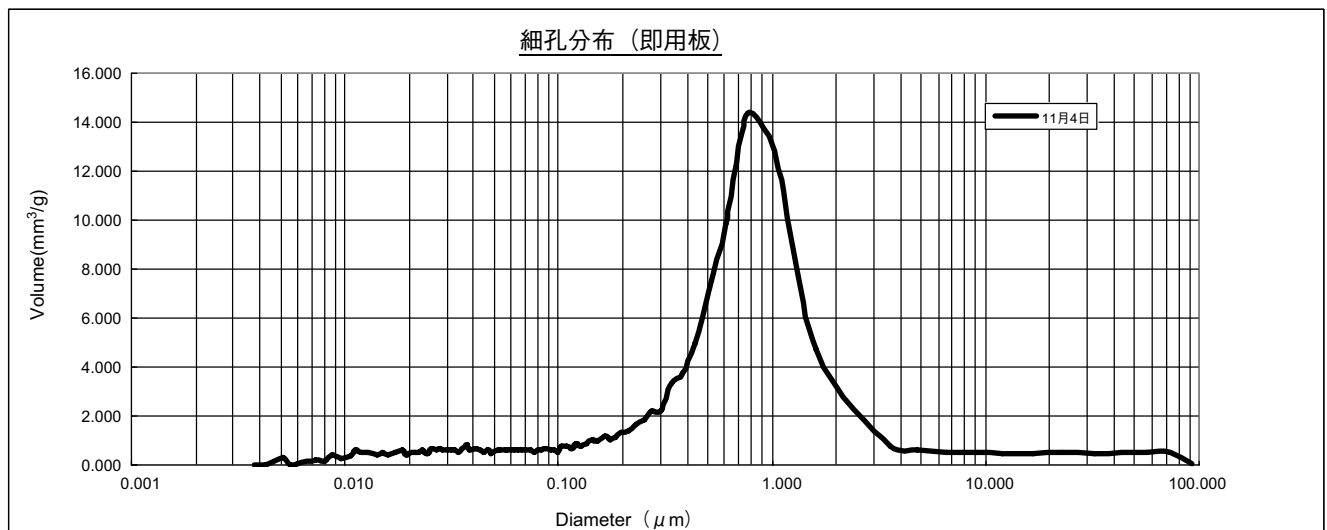


図 4 細孔分布の一例
Fig.4 Example of Pore Volume Distribution

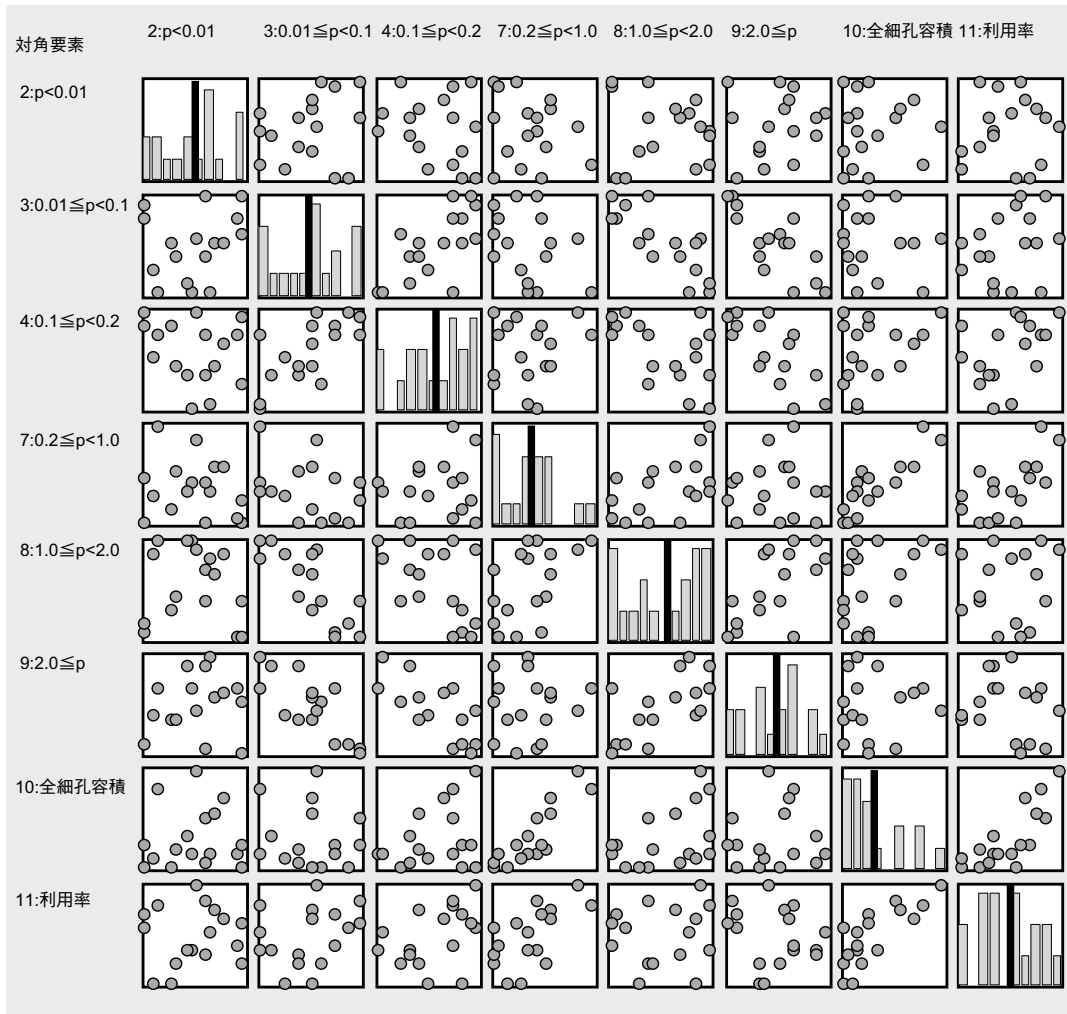


図5 多変量連関図
Fig.5 Multivariate Association Chart

表4 相関係数行列
Table.4 Correlation Coefficient Matrix

No.	変数名	p<0.01	0.01 ≤ p<0.1	0.1 ≤ p<0.2	0.2 ≤ p<1.0	1.0 ≤ p<2.0	2.0 ≤ p	全細孔容積 (mm ³ /g)	利用率 (%)
2	p<0.01	1	0.245	-0.217	-0.241	-0.150	0.204	0.057	0.049
3	0.01 ≤ p<0.1	0.245	1	0.674+	-0.360	-0.817++	-0.781+	-0.076	0.256
4	0.1 ≤ p<0.2	-0.217	0.674+	1	0.122	-0.505	-0.671+	0.320	0.426
7	0.2 ≤ p<1.0	-0.241	-0.360	0.122	1	0.525	0.055	0.858++	0.616+
8	1.0 ≤ p<2.0	-0.150	-0.817++	-0.505	0.525	1	0.656+	0.446	0.065
9	2.0 ≤ p	0.204	-0.781+	-0.671+	0.055	0.656+	1	0.050	-0.189
10	全細孔容積 (mm ³ /g)	0.057	-0.076	0.320	0.858++	0.446	0.050	1	0.781+
11	利用率	0.049	0.256	0.426	0.616+	0.065	-0.189	0.781+	1

4.2.2 細孔径範囲 0.2 ≤ p<1.0 μm の量と

利用率の相関の有意性の確認

表5の分散分析により、相関は危険率 α=1% 有意である。

表5 分散分析表
Table.5 Analysis of Variance

要因	平方和	自由度	分散	分散比	検定
回帰	12.748	1	12.748	9.1848	**
残差	20.82	15	1.388		
相関係数	0.616	寄与率	0.38		

4.2.3 解析 2 のまとめ

径範囲 $0.2 \leq p < 1.0 \mu\text{m}$ の細孔量と利用率の相関は全細孔径範囲中、最も高度で $\alpha=1\%$ 有意である。

4.3 解析 3

4.3.1 連関図、相関係数行列の作成

解析 2 の結果から、解析 1 の因子に $0.2 \leq p < 1.0$

細孔量を入れ、更に平均細孔径を入れて再解析する。

表 6 にその相関係数行列を示す。

表 6 相関係数行列
Table.6 Correlation Coefficient Matrix

No.	変数名	P1	P2	P3	利用率 (%)	細孔容積 (mm ³ /g)	$0.2 \leq p < 1.0$	P4	P5	P6	平均孔径 (μm)
3	P1	1	-0.565	-0.334	-0.741+	-0.571	-0.553	-0.440	0.409	-0.053	0.081
4	P2	-0.565	1	0.149	0.316	0.048	0.201	-0.061	-0.009	0.482	-0.314
5	P3	-0.334	0.149	1	0.503	0.769+	0.833++	0.411	-0.735+	0.814++	0.567
6	利用率 (%)	-0.741+	0.316	0.503	1	0.785+	0.625+	0.303	-0.327	-0.339	-0.069
7	細孔容積 (mm ³ /g)	-0.571	0.048	0.769+	0.785+	1	0.808++	0.651+	-0.649+	0.325	0.338
10	$0.2 \leq p < 1.0$	-0.553	0.201	0.833++	0.625+	0.808++	1	0.639+	-0.833++	0.648+	0.465
11	P4	-0.440	-0.061	0.411	0.303	0.651+	0.639+	1	-0.378	0.150	0.506
12	P5	0.409	-0.009	-0.735+	-0.327	-0.649+	-0.833++	-0.378	1	-0.523	-0.421
13	P6	-0.053	0.482	0.814++	-0.339	0.325	0.648+	0.150	-0.523	1	0.769+
14	平均孔径 (μm)	0.081	-0.314	0.567	-0.069	0.338	0.465	0.506	-0.421	0.769+	1

4.3.2 重回帰分析

(1) 重回帰分析

前項の解析結果から、目的変数を $0.2 \leq p < 1.0$ の細孔量、説明変数を P5、P4、更に、関係は取れないが、初期の細孔の生成に影響すると思われる P2 を取り入れ重回帰分析を行う。因子間で相関が強いものは片方の変数のみ採用した。

なお、平均細孔径については関係が取れなかった。

表 7 に重回帰分析の結果を示す。

表 7 重回帰分析の結果
Table.7 Result of Multiple Regression Analysis

目的変数名	残差平方和	重相関係数	寄与率 R ²	R ^{**2}
$0.2 \leq p < 1.0$	54.495	0.92	0.847	0.808
	R ^{***2}	残差自由度	残差標準偏差	
	0.774	12	2.131	

vNo.	説明変数名	残差平方和	変化量	分散比	偏回帰係数
0	定数項	79.354	24.859	5.4742	49.395
12	P5	172.933	118.439	26.0809	-0.617
11	P4	96.857	42.363	9.3285	6.758
4	P2	71.009	16.514	3.6365	2.21

次に重回帰式を求める。

表 8 回帰係数
Table.8 Regression Coefficient

目的変数名	残差平方和	重相関係数	寄与率 R ²	R ^{**2}	R ^{***2}	残差自由度
$0.2 \leq p < 1.0$	54.495	0.92	0.847	0.808	0.774	12
変数名	偏回帰係数	標準誤差	t 値	P 値 (両側)	標準偏回帰	トレランス
定数項	49.395	21.112	2.34	0.037		
P5	-0.617	0.121	-5.107	0	-0.655	0.778
P4	6.758	2.213	3.054	0.01	0.399	0.749
P2	2.21	1.159	1.907	0.081	0.221	0.948

表 8 より回帰式は

$$y = 49.395 + 2.210x_1 - 0.617x_2 + 6.758x_3$$

(x_1 、 x_2 、 x_3 はそれぞれ変数 P2、P5、P4 を示す) となり、自由度調整済み寄与率 R^{*2} が 0.808 であるのでこの式が有意であることは自明であり、 x_1 、 x_2 、 x_3 で全変動の 80% を説明していることを示している。

(2) 残差 (回帰式からの予想値と実測値の差) の 検討

求められた回帰式は、モデルどおりの仮定が成り立っているか、否かの検討を行う。

表 9 に残差とテコ比の検討結果を示す。

表 9 残差とテコ比
Table.9 Residual and Leverage

sNo.	実測値	予測値	残差	t 値	テコ比	予測残差
6	50.5	53.595	-3.095	-1.655	0.118	-3.509
7	53.5	50.513	2.987	2.014	0.392	4.915
11	67	65.615	1.385	1.112	0.651	3.974
17	57	53.461	3.539	2.102	0.198	4.413

テコ比 > 平均値の [2.5] 倍以上 or | t 値 | > [1.5]

テコ比、t 値とも大きいものもあるが、予想残差は他と比較し小さくなく、問題はなさそうである。

テコ比、t 値:
 予想値と実測値の差の大きさの度合を測るもの。異常値の判断材料とする。

図 6、7 に残差のヒストグラム、正規確率プロットを示す。正規確率プロットもほぼ直線で問題はない。

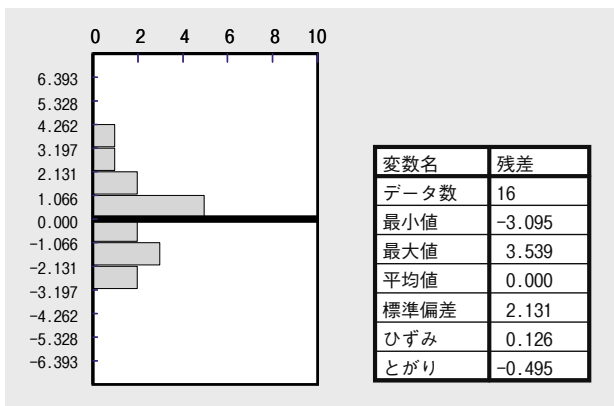


図 6 残差のヒストグラム
Fig.6 Histogram of Residual

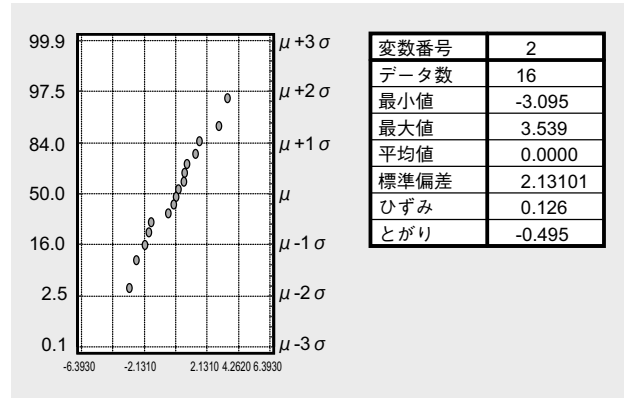


図 7 正規確率プロット
Fig.7 Plots of Normal Probability

図 8、9 に残差の時系列プロット、変数と残差の散布図を示す。ダービン・ワトソン比からも残差はランダムで、くせもない。

重回帰式ができたと判断できる。

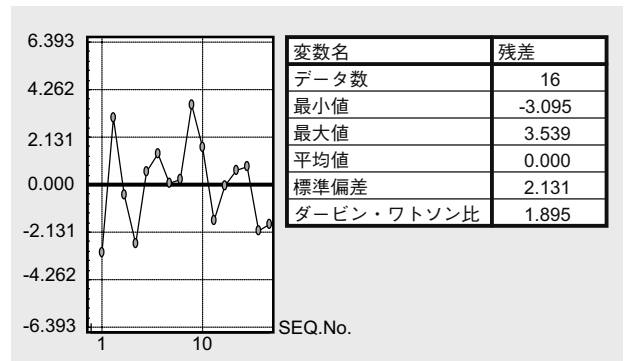


図 8 残差の時系列プロット
Fig.8 Time Series Plots of Residual

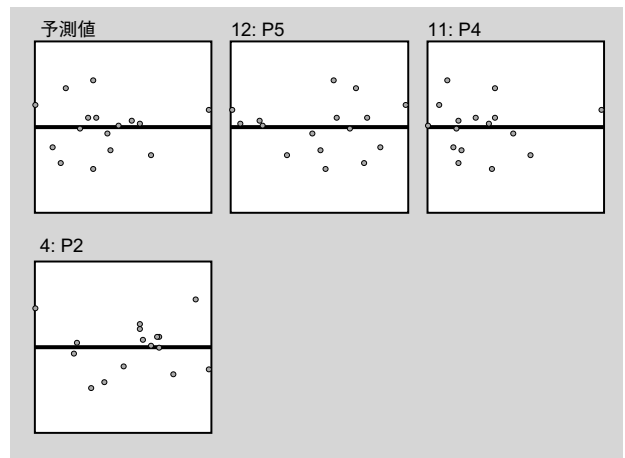


図 9 各変数と残差の散布図
Fig.9 Residual Scatter Diagram by each Factor

ダービン・ワトソン比:

残差のランダム性を測るもの。0～4.0 を取り 2.0 がランダム。

り、今回解析の中間結果をもとに工程条件を変更したデータの中には従来利用率の 20% アップを達成しているものもある。また、今後は放電率別利用率の変動要因をそれぞれ解析し、他用途電池の利用率向上も図りたい。

5. 解析結果の工程展開後の正極利用率の 平均値アップ、ばらつき低減

本解析結果に基づき、変数 P2、P4、P5 の最適化を実施した前後のヒストグラムを図 10 に示す。

平均値はアップし、ばらつきは小さくなった。

(参考文献)

- 1) 小宮山亮二、阿部英俊、FB テクニカルニュース NO.58、9 (2002)

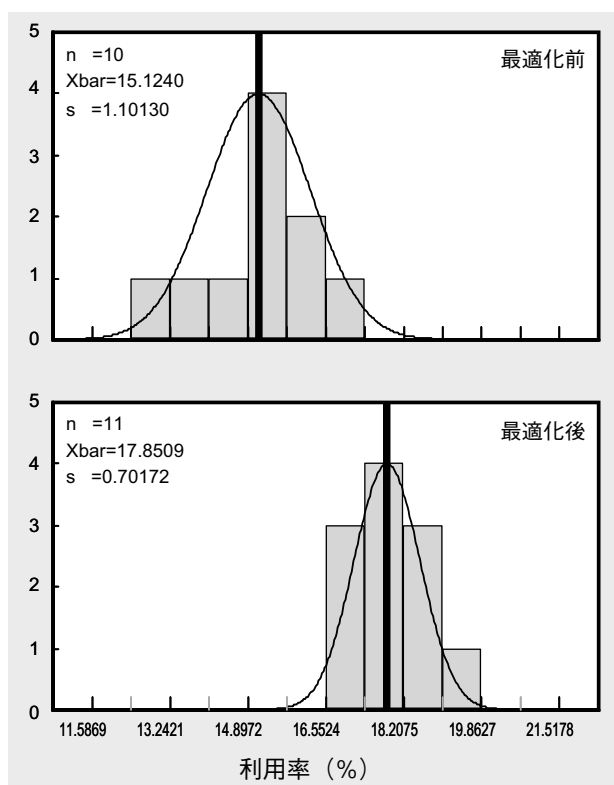


図 10 最適化前後の利用率ヒストグラム
Fig.10 Histogram of Pam Utilization before and after Improvement

6. まとめ

高率放電 (5C) に対する正極活物質の利用率は細孔容積との相関が高度で有意であることを工程データから再確認し、細孔径範囲別で特に利用率への寄与度が高い範囲、更に、その範囲の細孔量の変動要因を特定できた。

それらの変動要因の 1 次要因には工程条件もあ