

# サイクルユース制御弁式鉛蓄電池 (FC38-12) の開発

## Development of VRLA Battery FC38-12 for Deep Cycle Use

吉田 英明<sup>\*1</sup>  
Hideaki Yoshida

栃窪 和弘<sup>\*2</sup>  
Kazuhiro Tochikubo

萬ヶ原 徹<sup>\*1</sup>  
Tohru Mangahara

### Abstract

In addition to formerly reported cycle use VRLA for energy storage, new version of deep cycle use VRLA with rated capacity of 38Ah in 12V was developed, which met varied mobile applications of small vehicles and carts such as carts for elderly or handicapped people, golf cart, sweeper (floor cleaning machine) and so on. Through introducing newly-developed materials and their combination along with the improvement of assembly technology, cycle life was enhanced, coping with various charge and discharge conditions.

## 1. はじめに

制御弁式鉛蓄電池 (VRLA) は、ローメンテナンスであり、通信・電力・防災等のバックアップ電源用フロートユース、及び充放電を繰り返すサイクルユースとして広く用いられている。電力貯蔵などのサイクルユース電池は既に開発し報告しているが<sup>1) 2)</sup>、最近、省エネルギー、排気ガス、騒音等の課題に対応した HEV 自動車<sup>3)</sup> の他、各種電動車両・カート (以下、モバイル用途) が増加傾向にあり<sup>4)</sup>、小形 VRLA 電池の適用も増えてきている。これらの用途では、上記特徴に加え高率充放電特性と共に深放電サイクル長寿命の要求が強い。本開発では、この要求を満たすために、電池材料及び組立の要素技術開発を進めモバイル用サイクル電池、FC38-12 を開発した。

FC38-12 の外観写真を図 1 に示す。

## 2. 開発内容

一般的に、VRLA 電池は表 1 に示す劣化モードにより寿命に至ることが知られている。サイクルユースの場合その充放電の使用方法により大きく異なるが、

主な劣化モードは、正極の活物質の軟化と格子腐食、負極のサルフェーション (硫酸鉛化)、電解液の水分減少や成層化がある。



図 1 FC38-12 外観写真  
Fig.1 Appearance of FC38-12.

表 1 サイクルユースでの劣化モード  
Table.1 Deterioration modes of cycle use battery.

構成要素	劣化モード
正極	活物質の軟化脱落、格子腐食
負極	サルフェーション
電解液	成層化、水分減少
セパレータ	へたり

各種要素技術開発を基に、充電方式を含めた BMS 技術の適用により DOD70% サイクル試験で 3000 サイクル級の長寿命電池を開発した<sup>1)</sup>。しかし、モバイル用途の小形 VRLA 電池では、高率充放電

<sup>1</sup> 技術開発部 今市開発センター

<sup>2</sup> 産業電池技術部

パターンで使用され、また車載充電器との組合せで使われる場合が多いので、用途によって負荷条件や充電条件が異なる。このような使用条件下で長寿命を図るには長期に亘り安定した放電性能（極板全体での均一反応の維持）と、充電受け入れ性を向上させることが特に重要である。このような観点から、本開発では、極板群の高圧迫化による長寿命化、電解液成層化に代表される極板各部位での異なる不均一反応防止、そして充電時の充電効率向上について検討を行った。

### 3. 極板群高圧迫化によるサイクル寿命向上

サイクルユースの寿命原因の1つに正極活物質の軟化による極板からの脱落がある。これは正極活物質粒子がサイクル中の充放電の繰り返しにより粗大化し、結合力低下により極板から脱落する現象である。活物質軟化とセパレータのへたりを防止し、極板全体の均一反応を促進するため、電槽内での極板群圧迫効果について検討を行った。

セパレータは極板群高圧迫時に活物質の充放電による体積変化への追従性に優れたものを選定するため、理論空間量に相当する水を浸透させたセパレータを2種類（A、B）選定し、1 ⇄ 50kgf/dm<sup>2</sup>の開放、加圧を10サイクル繰り返し、復元性を比較した。図2に示すように反復復元性（%）はセパレータAがセパレータBに比べ10%大きく、体積変化への追従性に優れることが確認できた。

次に、セパレータAを使用し電槽内での極板群圧迫の影響について調査を行った。群圧迫とサイクル寿命の関係を図3に示す。低圧迫電池（25kgf/dm<sup>2</sup>）に比べ高圧迫電池（55kgf/dm<sup>2</sup>）では約3倍の寿命が得られることが分かった。

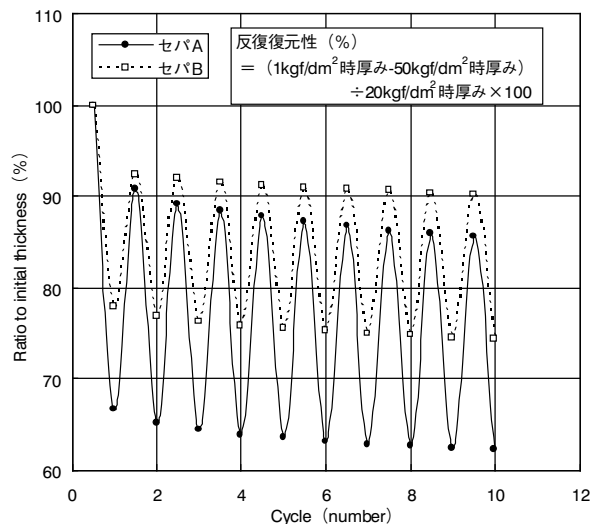


図2 1 ⇄ 50kgf/dm<sup>2</sup> サイクル間のセパレータ厚さの反復復元性の比較  
Fig.2 Comparison of thickness change by repeated compression test of separators.

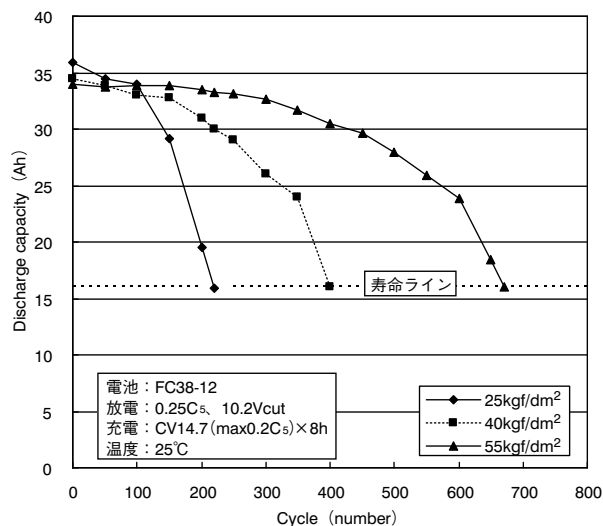


図3 極板群圧迫とサイクル寿命の関係  
Fig.3 Relation between plate group pressures and cycle life.

## 4. 電解液添加剤によるサイクル寿命向上

### 4.1 サイクル寿命向上

サイクルユースのVRLA電池で容量低下の原因の1つとして電解液の成層化がある。

成層化は充放電サイクルによって極板群内に含まれた硫酸濃度に分布が生じ、下部ほど高濃度、上部ほど低濃度の液が存在するようになり、電池および極板サイズが大きくなるほど、これらの現象が起こり易い。特に、常時満充電に近い状態でスタンバイ

しているフロートユースに比し、サイクルユースではこの傾向が顕著である。この成層化が生じると充電しても極板下部で正負極板とも著しいサルフェーションが起こり、極板の一部しか充放電反応に関与しなくなるため、著しい容量低下を引き起こすことになる。また、極板下部の高濃度域に接する極板では格子腐食も進行し短寿命の原因ともなる。VRLA電池の場合、必要最小限の電解液しか電池内には保持されておらず、過充電で成層化を防止しようとすると液枯れなどによる短寿命を招くことになる。このため、本開発では電池内の電解液を極板全体において一様に保持させ成層化を抑制することを目的に、添加剤による液の移動度を抑える検討を行った。図4に無機添加剤Cの有無によるサイクル寿命への影響を示す。添加剤Cを加えることにより寿命が向上することが確認できた。また、試験後の電池について極板活物質の組成分析、電解液比重を調べた結果を表2に示す。以上の結果、添加剤Cを加えることにより、極板上下での電解液比重差が生じにくくなり、長期に亘り極板全体での均一な充放電が保持され長寿命化に有効なことが分かった。

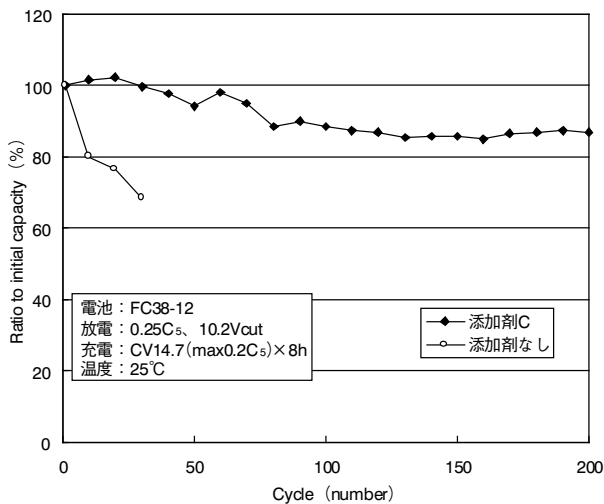


図4 電解液添加剤Cとサイクル寿命の関係  
Fig.4 Effect of electrolyte additive C on cycle life.

表2 サイクル寿命後のPbSO<sub>4</sub>割合と電解液比重分布  
Table.2 Distribution of PbSO<sub>4</sub> and electrolyte specific gravity with and without additive C after cycle life.

PbSO <sub>4</sub> 割合 (%)			添加剤C添加電池		
極板部位	正極板	負極板	極板部位	正極板	負極板
上	0.88	5.30	上	1.29	2.12
中	0.66	4.23	中	2.11	2.99
下	47.88	13.89	下	4.93	5.11

電解液比重分布

無添加電池		添加剤C添加電池	
極板群部位	電解液比重	極板群部位	電解液比重
上	1.16	上	1.30
中	1.21	中	1.30
下	1.30	下	1.31

#### 4.2 充電効率向上

次に、充電効率を上げるために電解液への添加剤付与の効果进行调查した。図5に電解液添加剤と放電容量との関係を示す。添加剤Cと添加剤Dを併用することにより、放電容量の低下を抑制できる。試験後の負極活物質のSEM写真を図6に示す。添加剤D併用では、充放電を繰り返しても負極活物質の表面形態は微細な状態が維持されている。このことから、充放電反応に関与する活物質の比表面積が減少せずに長期に亘り保持されたために、充電効率、放電性能が向上したものと推測される。

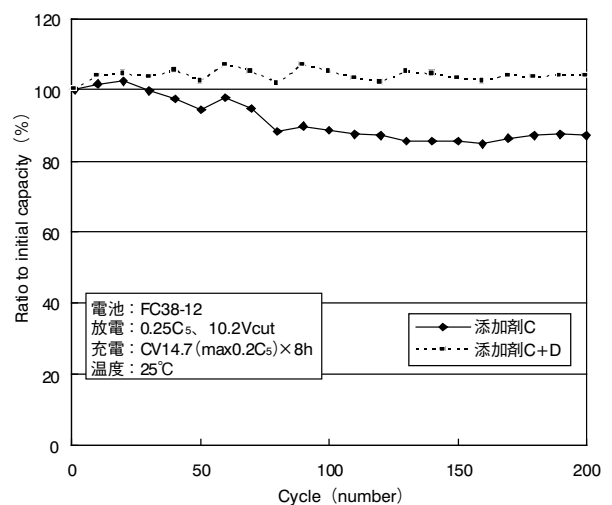


図5 電解液添加剤Dと放電容量の関係  
Fig.5 Comparison of additive effects on discharge capacity.

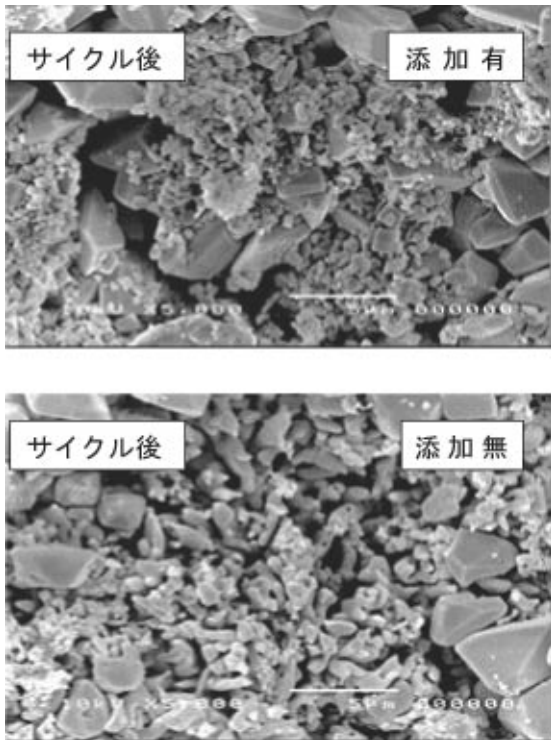


図6 電解液添加剤Dの有無による負極活物質表面形態の比較  
Fig.6 SEM images of NAM surface with (upper) and without (bottom) additive D.

また、図7には添加剤Cを加えたものをベースに、さらに添加剤Dの有無の各状態におけるサイクル試験時の充電率、いわゆる充電量/放電量の推移を示す。添加剤Dを加えたものは少ない充電率であり、これは充電効率が良いことを示している。

以上のことから、添加剤Dを添加することにより、充電効率を高め放電特性を向上させることが確認できた。

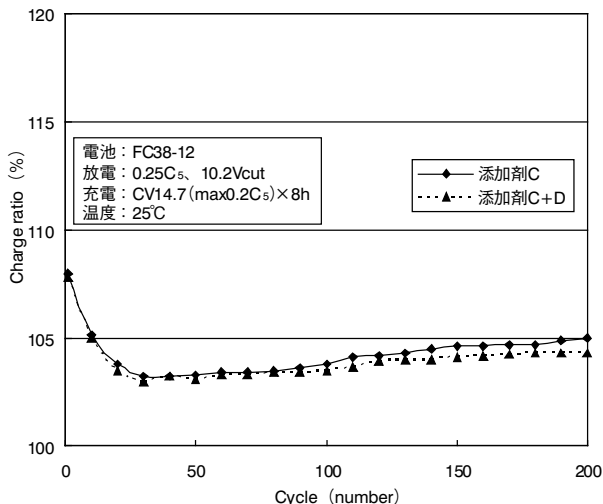


図7 電解液添加剤Dとサイクル充電率の関係  
Fig.7 Effect of electrolyte additive D on charging efficiency.

## 5. FC38-12 電池特性

以上の結果を組み合わせた開発電池について、25℃における各率放電特性を図8に、放電電流と放電持続時間特性(25℃)を図9に示す。

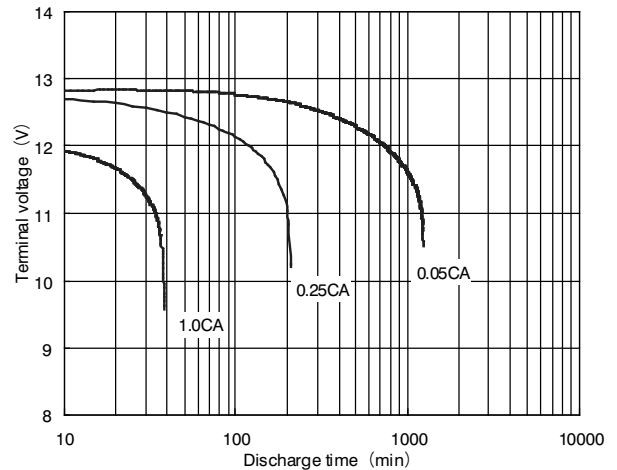


図8 FC38-12 各率放電特性 (25℃)  
Fig.8 Discharge characteristics of FC38-12 at various current rate (25℃).

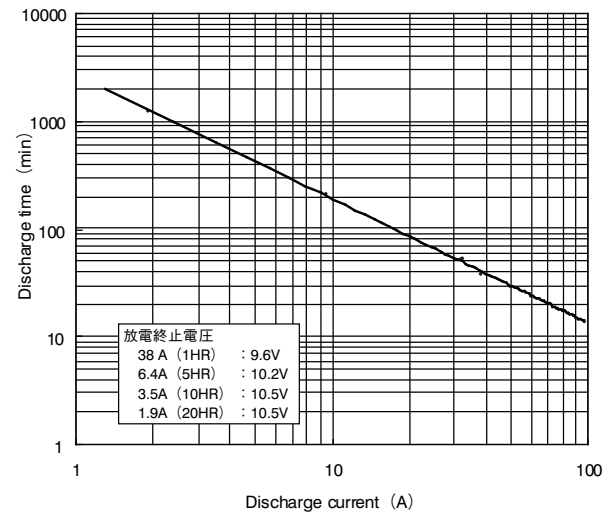


図9 FC38-12 放電電流と放電持続時間の関係 (25℃)  
Fig.9 Relation between discharge current and discharge time of FC38-12 (25℃).

サイクルユースの場合、特に電動車に搭載される電池ではユーザーにより放電深度 (DOD) は様々であり、また充電不足の危険性を低減するため、過充電気味の充電がなされる充電器設計になっている場合が多い。この場合電池にとっては過充電で電解液枯れ等により短寿命になる恐れがある。これらを想定して充電量130%充電サイクル試験を行ったときの電池容量推移と減液量の推移を図10に示す。FC38-12では上述のような検討の他、電解液量の適

### (参考文献)

正化、高耐食性合金の適用により過充電サイクル試験での寿命向上も図った。その結果、過充電サイクル試験で 500 サイクルの寿命が確認できた。

今回開発した FC38-12 の電池仕様を表 3 に示す。

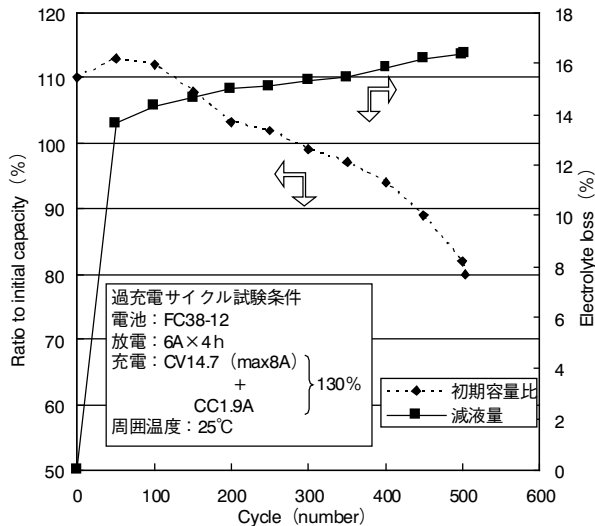


図 10 過充電サイクル試験における 50 サイクル毎の電池容量と減液量の推移

Fig.10 Discharge capacity and electrolyte loss during deep cycle test with 130% charging.

表 3 FC38-12 電池仕様  
Table.3 FC38-12 battery specification.

形式		FC38-12
公称電圧 /V		12
公称容量 /Ah (25°C)	20HR	38
	10HR	35
	5HR	32
質量 /kg		約 15.5
外形寸法 /mm	総高さ	170 ± 2
	高さ	170 ± 2
	長さ	197 ± 1
	幅	165 ± 1
端子形状		ボルト / ナット型
使用温度範囲		-15°C ~ 45°C (充電: 0°C ~ 40°C)
期待寿命		600cycle*

\*at 25°C、DOD100%、CV14.7

## 7. まとめ

極板群高圧迫化や、電解液添加剤による早期容量低下の防止、充電効率の改善により DOD100% サイクル試験において 600 サイクル以上の FC38-12 電池を開発した。