

# サイクルユース用超長寿命 (4000 サイクル) 電池の開発

## Development of Ultra Long-life (4000cycles) VRLA Battery for Deep Cycle-Use

野口 博正 \* 菊地 大介 \* 吉田 英明 \*  
Hiromasa Noguchi Daisuke Kikuchi Hideaki Yoshida

高野 秀夫 \* 萬ヶ原 徹 \*  
Hideo Takano Tohru Mangahara

### Abstract

Based on the formerly reported achievement of 3000 cycles, battery elements and their cycle-life-affecting factors of VRLA were scrutinized and upgraded that DOD cycle performance was enhanced up to over 4000 cycles. Major items pursued herein were for positive grid corrosion, charge acceptance of negative electrode and mechanical elasticity of AGM separator. Capacity turn-over obtained was compared with those of lead-acids of flooded and VRLA and Ni-MH in a current literature.

## 1. はじめに

昨今、地球規模で資源リサイクルや温暖化防止など環境問題に対する意識が高まっている。特に、温暖化防止に対しては気候変動枠組条約第3回締約国会議（京都議定書）において、世界各国の温室効果ガスの排出目標が定められるなど、国家を取り巻く環境が厳しくなりつつある<sup>1)</sup>。

また、世界的に見てもアジア・アフリカなど急激な経済発展に伴い、地球全体のエネルギー消費は増加する傾向にある。

このような環境下でエネルギーの効率的な利用が求められる中、日本を始めとして欧米諸国では電力の自由化などの規制緩和もあって、官民を挙げて分散型電源システムの開発が進んでいる<sup>2)</sup>。

システムとしては、発電特性により①太陽光や風力などの自然エネルギーを利用するタイプ、②燃料電池や自家発電型のコージェネレーションなどの燃料を投入するタイプ、③バイオマスなど廃棄物を利用した再生エネルギーを使用するタイプ、④蓄電池を利用して電力を貯蔵するタイプなどに分けられるが、現在の所、最後の電力貯蔵タイプが蓄電池使用の実績から見て実現性が高く、技術的に確立されていると言える<sup>3)</sup>。

この蓄電池を利用する電力貯蔵システムは、商用電源から割安な深夜電力を利用して電池に蓄電し、需要が多い昼間に電力を供給して、負荷の平準化を行うもので、ユーザーとしては電気コストの削減、またはUPS（無停電電源装置）の代替として利用できるなどのメリットがある。これまで、蓄電池としては従来から多くの分野で使用されている鉛蓄電池に加えて、リチウムイオン電池、ナトリウム硫黄電池、レドックスフロー電池、キャパシタなどが検討されているが、導入するシステムの規模や出力特性、用途により選定する必要がある<sup>4) 5)</sup>。

この中で鉛蓄電池はITバブルがはじけて以来、コストダウンの要求が強い中、低価格に加えて保守性及び安全性に優れ、またリサイクルシステムが確立しているため環境負荷が小さく、LCA（ライフサイクルアセスメント）に優れるなど高い信頼性を有している<sup>6)</sup>。

タイプとしては従来のベント形から、補水を必要としない保守不要の制御弁式が主流になっている。通信機器のバックアップなどのフロートユース用に対し、電力貯蔵のため深い充放電を繰り返すサイクルユース用に耐えうるよう改良が進められ、現在ではDOD（放電深度）70%で3000サイクルの寿命を有するまでになっている<sup>7)</sup>。

\* 技術開発部 今市開発センター

今回、DOD70%で4000 サイクル以上のサイクル寿命を有する制御弁式鉛蓄電池を開発したので報告する。

2. 開発の経緯

制御弁式鉛蓄電池は、正極板と負極板をセパレータ、すなわち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。

電池の寿命の要因としては、用途や使い方によって異なるが、サイクルユース用では表1に示すA～Iのような項目が挙げられる。

当社では、先に3000 サイクルレベルの長寿命を有する制御弁式鉛蓄電池を開発し、社内では太陽光発電や風力発電と蓄電池を組み合わせた小規模独立電源システム及び12V-50Ah電池、26個を4並列に接続した工場内負荷10kWの小型蓄電システムの実証運転を行っている<sup>8) 9)</sup>。

前回開発品の寿命モード解析のため、寿命電池の解体調査を基に当社ラインアップ電池と劣化モード比較を行った。寿命への影響度を3段階に分け、劣化状況を比較した結果を表1に示す。

表1 従来品と前回開発品とのサイクル時の劣化モード比較  
Table 1 Comparison of deterioration mode in cycle-use between common battery and the last developed one

構成要素	対象 (組合せ)	劣化内容	寿命への影響度	
			従来品	前回開発品
正極	A 格子	腐食劣化	×	○
	B 活物質	軟化、泥状化	○	△
	C 格子/活物質	活物質剥離	○	△
負極	D 活物質	硫酸鉛化	×	△
	E	収縮	×	△
電解液	F 液	枯渇	×	×
	G 液/セパレータ	成層化	△	×
セパレータ	H 材質	へたり	×	△
	I	短絡(ショート)	×	×

※影響度○：十分ある、△：ややある、×：ほとんどない  
…従来品で寿命に影響を与えた要素  
…前回開発品で寿命に影響を与えた要素

前回開発品は、従来品と比べ、正極活物質の軟化、泥状化 (B)、正極格子に対する活物質剥離 (C) 等の課題点を解決できていることが分かった。今回の劣化モード比較により、さらなる寿命延伸に対し、下記の課題点が明らかとなった。

[サイクル寿命延伸に対する新たな課題点]

- 1) 正極格子の腐食劣化 (A)
- 2) 負極活物質の硫酸鉛化 (D)  
(=サルフェーション)
- 3) 負極活物質の収縮 (E)
- 4) セパレータ材質のへたり (H)

3. 目標と対策

今回の開発の目標と対策を表2に示す。次に、正極、負極、セパレータ各々に施した対策について詳述する。

表2 今回の開発の目標と対策  
Table 2 Development target and step for ultra long-life battery

構成要素	目標	対策
正極	格子腐食劣化抑制	高耐食性合金の適用
負極	充電特性の改善	カーボン、リグニン、硫酸バリウムの種類、添加量の組合せの見直し
		電解液への添加剤添加
セパレータ	へたりの抑制	ガラス繊維高密度品の適用

3.1 正極格子腐食対策

表1に示される活物質の軟化、泥状化 (B) 対策として活物質の高密度化を、格子/活物質の活物質剥離 (C) 対策としては、活物質の高密度化に加え極板群の高圧迫化を行った。さらに、今回新たに格子の腐食劣化 (A) 対策に当社が先に開発した新合金を適用した<sup>10) 11)</sup>。

従来のPb-Ca-Sn合金に対し、新合金としてPb-Ca-Sn合金にAg元素を添加したものはグロスを改善することができ、また同様にPb-Ca-Sn合金にBa元素を添加したものは腐食量、グロス共に大幅に改善することができた。

次に上記従来合金と新合金 (Pb-Ca-Sn合金にBa元素を添加したもの) を正極格子用合金に用いて作製した小形2V-33Ah電池のサイクル試験結果を図1に示す。対10時間率容量で70%を下回って寿

命に至った従来合金仕様の電池を解体して正極格子腐食層断面をSEM観察した。また、新合金仕様の電池はこのサイクルでは寿命には至っていないが、同サイクル数での正極格子腐食の程度を比較するため、2200サイクルの途中で解体して同様にSEM観察を行った。

図2に示すように従来合金では腐食層が厚い上に、格子内部まで侵食した粒界腐食モードである。

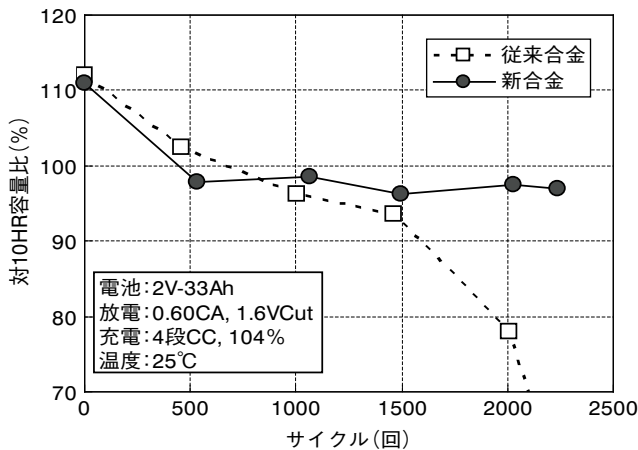


図1 試験用セルによるサイクル寿命試験結果  
Fig.1 Results of cycle endurance test by test cell

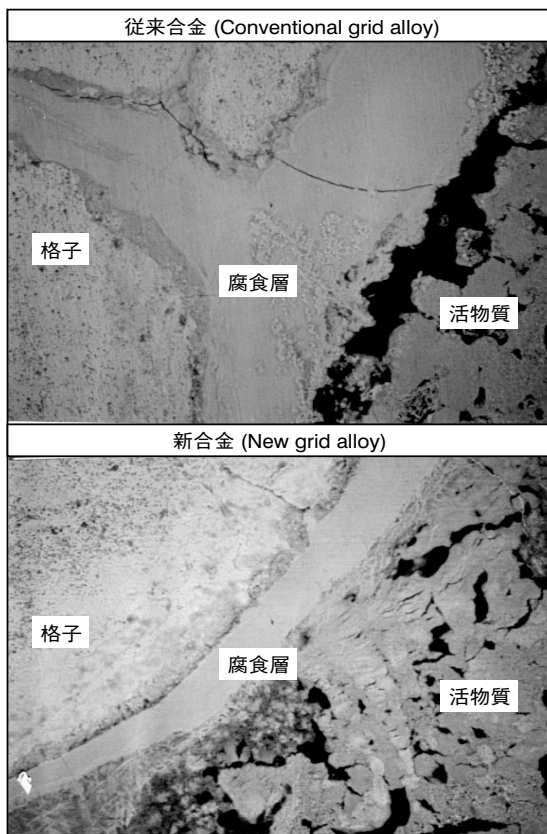


図2 正極格子腐食層のSEM写真(500倍)  
Fig.2 SEM images of grid corrosion layer in positive plate at a magnification of 500

一方、新合金では緻密な腐食層を有する界面腐食モードであり、厚さも従来合金のほぼ半分と薄く、クラックもあまり見られず、良好な耐食性を示している。

### 3.2 負極充電特性の改善

表1に示される活物質の硫酸鉛化(D)及び活物質の収縮(E)対策として、負極添加剤の最適化を図った。一般的に、負極には充放電時の可逆性や耐久性の向上を目的として、カーボンやリグニン、硫酸バリウムが適宜添加されており、各添加剤は下記の特徴を有する。充放電サイクルを繰り返すと、不可逆性の硫酸鉛が徐々に蓄積し電子伝導性が低下してくるが、カーボン添加により導電ネットワークを構築して、充電受入性を向上させることができる。

また、活物質が収縮してくると反応面積が低下し、微細なクラックの発生により放電特性に影響を及ぼしたりするが、リグニンの添加によりこれを抑制することができる。硫酸バリウムについては硫酸鉛と結晶構造が似ていることから、放電時に生成する硫酸鉛の核になり、粗大な硫酸鉛の成長を抑制することができる。

これら添加剤は相互に作用しており、負極の充電特性を改善するためには、それぞれの効果を踏まえた上でバランス良く配合することが必要である。前回開発品の解体により、さらなるサイクル寿命の延伸のためにはサルフェーションの抑制と共に耐久性の向上が不可欠であることが明らかになった。そこで、今回はリグニン種の検討を中心にカーボンと硫酸バリウムの添加量を見直し、最適な組合せを試みた。このときに使用したリグニンの特徴を表3に、リグニンの種類と負極活物質利用率の関係を図3に示す。

小型のテストセルを用いて深い放電条件でサイクル試験を繰り返した結果、分子量が小さく、水に溶解したときの液性が中性のリグニンBの負極活物質利用率の低下が少なく、これを選択することで耐久性を向上できることが確認された。

また、カーボン添加による充電受入性向上に関しては、多く添加しすぎると充電時の水素過電圧が低下し減液特性に影響を及ぼすため、特に液量が制限された制御弁式鉛蓄電池では問題になり、サイクル

表3 添加したリグニンの特徴  
Table 3 Characteristics of added lignin

	リグニン A	リグニン B	リグニン C
分子量比	1	0.3	1
液性	中性	中性	酸性

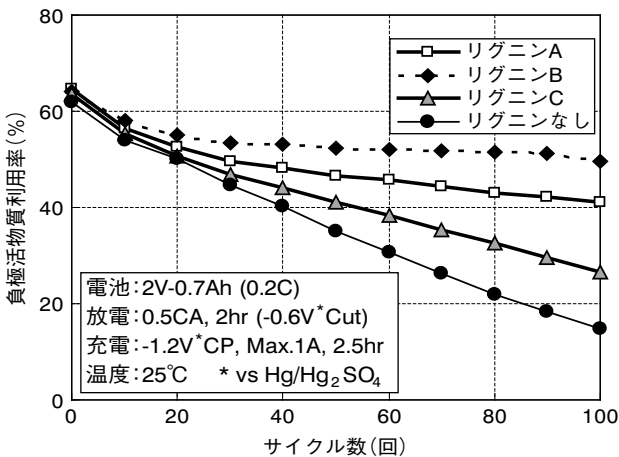


図3 リグニンの種類による負極活物質利用率の比較  
Fig.3 Comparison of 0.5C discharge utilization rate in negative active material with several lignins

数が長い程顕著である。そこで、見かけの充電量ではなく、実質的な充電効率を向上させるための検討を行った。

図4に示すように、電解液に添加剤Aを加えたものはサイクルごとの充電量は少ないにもかかわらず、容量の低下が少なく、容量維持の点で有効である。図5に示すように添加剤Aを加えたものは初期と比較して負極活物質が微細な形態を維持しており、比表面積もほぼ同じであった。このことから、充放電反応が効率良く行われているものと推測される<sup>12)</sup>。

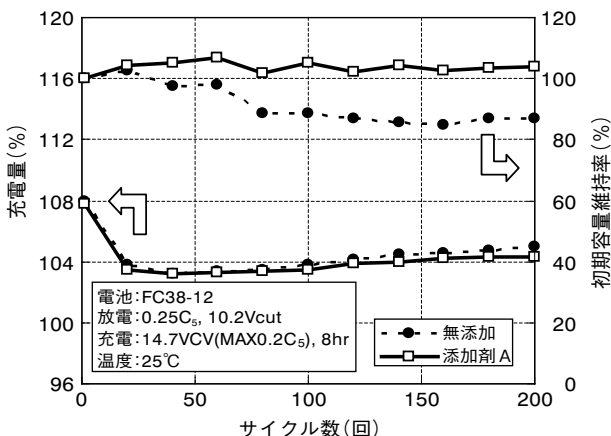


図4 電解液添加剤による充電効率の比較  
Fig.4 Comparison of charge efficiency between non additive and additive A

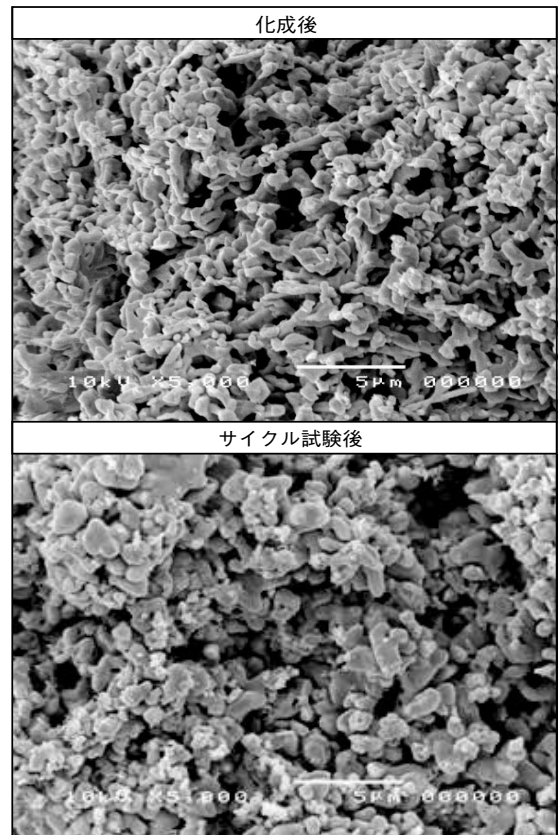


図5 負極活物質のSEM写真 (5000倍)  
Fig.5 SEM images of negative active material at a magnification of 5000

### 3.3 セパレータのへたり対策

遊離電解液が存在しない制御弁式鉛蓄電池では、セパレータは正・負極板の隔離だけでなく電解液の含浸、保持といった目的も担っている。そのため、放電時にセパレータ中の電解液を極板に拡散させるには十分密着している必要があり、極板群は適度な群圧をかけて電槽内に挿入されている。また、最近では正極活物質の軟化、泥状化を抑制し、格子と活物質の密着性を向上させるために高圧迫状態の適用が増えてきている。しかしながら、サイクルの当初は高圧迫でも、サイクルが経過してくるにつれてセパレータはへたり、反発性が弱くなることが認められている。

そこで、セパレータの材質による検討を行った。このときに使用したセパレータの特徴を表4に、サイクル寿命試験結果を図6に示す。

小型のテストセルを用いて深い放電条件でサイクル試験を繰り返した結果、高密度のセパAが優れていることが分かり、これを採用することでへたり

の耐久性を向上させることができた。セパBとセパCは、繊維密度が同じにもかかわらずサイクル寿命に差が出たのは、添加剤の量による反発性の差が影響を及ぼしていると考えられる。一方、セパAはセパCと同じような特性を有しているものの、繊維密度が高いため長期サイクルにわたってへたりが少なく、反発性を維持していたものと推測される。

表4 使用したセパレーターの特徴  
Table 4 Characteristics of used separator

種類	密度	反発性	添加剤
セパA	高	○	少
セパB	中	×	多
セパC	中	○	少

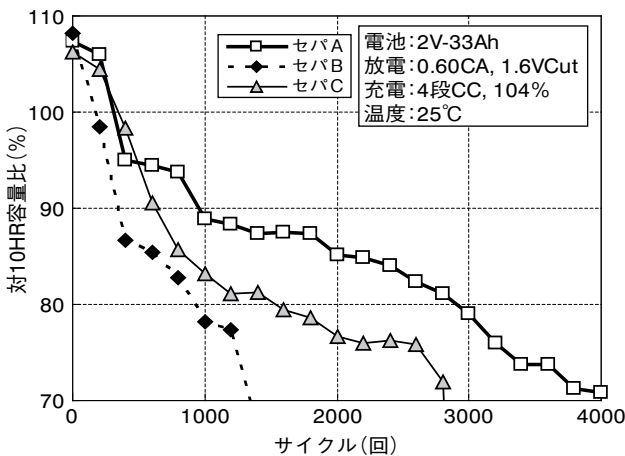


図6 セパレーター材質によるサイクル寿命の比較  
Fig.6 Comparison of cycle life among three separator materials

#### 4. 電池特性

以上の長寿命化課題要因の適正化を基に、12V-50Ahの電池を構成し、室温において放電(0.25CA、DOD70%)、充電(3段CC、104%)のサイクル試験を実施した。

その結果、放電特性やエネルギー密度や効率等は従来開発品と同じ性能を持ちながら、図7に示すように4000サイクル以上のサイクル寿命を有することが確認できた。

#### 5. まとめ

前回開発品の劣化モード解析を基に、さらなる長寿命化に向け、下記要因の適正化を行った。

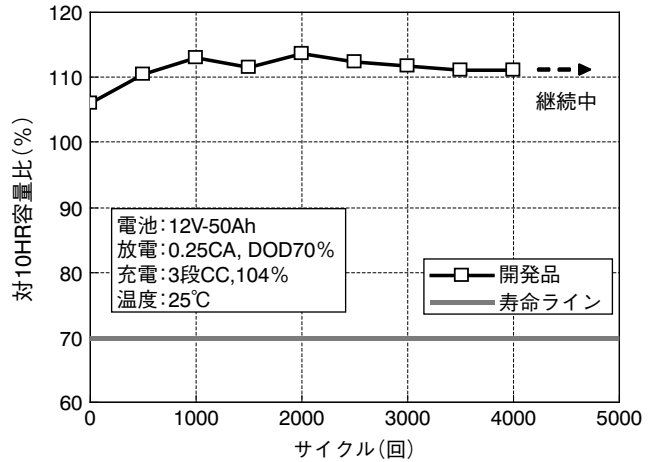


図7 開発電池のサイクル経過  
Fig.7 Cycle endurance test progress of development battery

- 1) 当社開発の高耐食性合金を採用
- 2) 負極添加剤の適正化 (材質、配合比)
- 3) セパレータの適正化 (材質)

適正化要因を組み合わせた12V-50Ahの電池を製作し、DOD70%、室温でのサイクル試験を実施した結果、4000サイクル以上の寿命を有するサイクルユース電池であることが確認できた。

図8はDODとDOD100%におけるサイクル数との関係からCapacity turn-over (DOD100%で何回放電できるかということ)を示した図である。これは各放電深度でその放電深度におけるサイクル数をDOD100%、すなわち10時間定格容量放電相当分に換算したときのサイクル数であり、ここではそのサイクル数を容量回転比として示している。この図から明らかのように、他の電池系と比較して今回

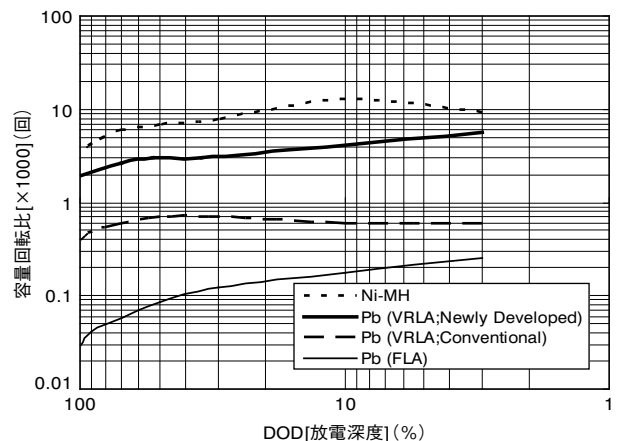


図8 DOD (放電深度) とサイクル数 (容量回転比) の関係  
Fig.8 Relation between DOD (Depth of Discharge) and capacity turn-over based on cycles

開発した電池の容量回転比は、まだ一桁低いレベルにあるものの、従来の VRLA 電池からは大幅に進歩しており、Ni-MH のレベルに近づけるべく、さらなる改良を進める予定である<sup>13)</sup>。

今後、本開発電池の最終寿命確認と共に他用途への適用検討を進めていく予定である。

### (参考文献)

- 1) 堀江利夫, 石田靖仁, 藤岡秀彰, NTT 建築総合研究所 2004 年度研究報告書:「電力貯蔵システムの最新動向」, P.1-6 (2004)
- 2) 山下隆司, NTT 技術ジャーナル:「エネルギービジネスの取り組み」, Vol.16, No.2, 31-36 (2004)
- 3) 池内貞広, 高橋光男, 総合設備コンサルタント 技術年報:「分散型電源設備の動向と省エネルギー対策」, Vol.28, 12-16 (2003)
- 4) 野崎健, 工業材料:「電力貯蔵用大型二次電池の技術動向と展望」, Vol.52, No.2, 22-25 (2004)
- 5) 内山洋司, エネルギー・資源:「電力貯蔵技術の役割と展望」, Vol.25, No.6, 12-15 (2004)
- 6) エネルギー・資源学会 第 18 回エネルギーシステム・経済・環境コンファレンス 講演論文集, 297-314(2002)
- 7) 野口博正, 菊地大介, 高田利通, 松本正幸, 萬ヶ原徹, 飯塚博幸, 根兵靖之, FB テクニカルニュース, 「長寿命サイクルユース用制御弁式鉛蓄電池の開発」, No.57, 13-19 (2001)
- 8) 藪本俊昭, 加納哲也, 竹島修平, 白川亮啓, 熊谷枝折, FB テクニカルニュース, 「長寿命サイクルユース用鉛蓄電池の分散電源システムへの適用」, No.59, 47-52 (2003)
- 9) 新井努, 藪本俊昭, 程塚康明, 稲庭克己, 熊谷枝折, 伊藤高之, FB テクニカルニュース, 「小型蓄電システムの運用と評価」, No.60, 29-34 (2004)
- 10) Jun Furukawa, Y.Nehyo, S.Shiga, Journal of Power Sources, Development of new positive grid alloy and its application to long-life batteries for automotive industry Vol.133 25-31 (2004)
- 11) 根兵靖之, 尾崎正則, 本間徳則, 古川淳, 新妻滋, FB テクニカルニュース, 「C-21 合金を用いた GOLD シリーズの開発」, No.59, 8-14 (2003)
- 12) 吉田英明, 析窪和弘, 萬ヶ原徹, FB テクニカルニュース, 「サイクルユース制御弁式鉛蓄電池 (FC38-12) の開発」, No.60, 24-28 (2004)
- 13) D.A.J.Rand, P.T.Moseley, J.Garche, C.D.Parker, Valve-Regulated Lead-Acid Batteries, 350 (2004)