

フロート用制御弁式鉛蓄電池の早期容量低下への対応

About Premature Capacity Loss (PCL) of Valve Regulated Lead-Acid Batteries in Float Applications

野口 博正^{*1} 三浦 優^{*1} 阿部 英俊^{*2} 尾崎 正則^{*1}
Hiromasa Noguchi Masaru Miura Hidetoshi Abe Masanori Ozaki

Abstract

In the back-up power usage of VRLA stationary battery, a somehow new type of premature capacity loss has been reported in fields and its relating factors and reaction mechanism were presented in recent literatures. The occurrences are classified into two types of usages and areas, electric power supply in uncertainly or frequent outage and periodic discharge/charge cycle, both of which are so due to the globalization of VRLA usages and the tendency of energy-saving and system security that considerations on this phenomenon is thought as growingly important to VRLA industry. Literature review was conducted and a test condition was developed to the reproduction and acceleration. Survey of VRLA lined up started and interim results are reported.

1. はじめに

制御弁式鉛蓄電池（VRLA）は、据置用途の過半数を占める各種 IT（テレコム、UPS）はもとより電力や各種制御電源に使用されるが、近年のグローバル化、技術革新と共に省エネ・環境志向の元で使用環境・条件の大きな変化に曝されている。開発途上地域では電力の需給ギャップから定常的停電が不可避なことも稀ではなく、また先進地域でも省エネルギーなどの目的から計画的充放電が一部で実施されている。例えば、全国平均 10% の電力不足問題を抱えるインドの例では、繰り返される充放電が据置電池の寿命特性に大きく影響している¹⁾。90 年代にモバイルや IP 通信で多数の非空調型分散局の配置が進んだ米国で電池の短寿命問題が起こった²⁾。高温環境や充電条件が主要因とされ、改善策が採られてきた。充電不足は主要な寿命モードの 1 つで、充電方法により回復するが多い。他方、充電によっても完全復帰の困難な寿命例が報告されている^{3)~5)}。定常的なフロート充電状態にある種の充放電条件（深度や放電率など）が加わったこと

が原因とされ、関係する要因や電極界面反応が各方面で検討され、いわゆる早期容量低下（Premature Capacity Loss；以下 PCL と称する）の一種とされている^{4) 6) 7)}。IEC では、試験法の標準化を取り上げ、2004 年に IEC60896-21 として発表している⁸⁾。

欧米大手各社はこれに沿って自社電池を評価した結果を報告しその有用性を述べ、また発生状況としては電力事情と、計画放電によるものを挙げている^{7) 9) 10)}。

本報では、PCL の発生要因とメカニズムをレビューし、再現方法を中心に発生メカニズムについて、検討した結果を報告する。

2. 据置電池の PCL のレビュー

2.1 ALABC の PCL 分類

ALABC（Advanced Lead-Acid Battery Consortium）は 90 年代前半から続く VRLA の技術開発コンソーシアムであるが、図 1 に示すように PCL を 3 分類している¹¹⁾。発生条件の概要を表 1 に示す。

PCL 自体は 70、80 年代に始まった液式の自動車始動電池のメンテナンスフリー化、即ち正極基板格子の Pb-Sb 合金から Pb-Ca 合金への転換において経験され、当初 Sb フリー効果と呼ばれた^{12) 13)}。正極基板と活物質との界面に生じる抵抗層に起因する

*1 技術開発本部 今市開発センター

*2 技術開発本部 いわき開発センター

表 1 PCL の 3 つのカテゴリー
Table 1 Three categories of PCL

分類	劣化内容	発生時期	放電種類
PCL-1	正極格子 / 活物質界面の抵抗増加	数~数10 サイクル	深放電
PCL-2	膨張及び結合不足による正極活物質の軟化	数100 サイクル	深放電
PCL-3	負極サルフェーション	1000 程度サイクル	高率 PSOC

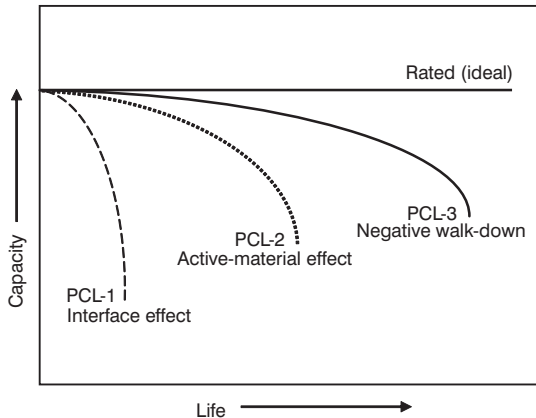


図 1 深放電サイクルにおける PCL の 3 つのカテゴリー
Fig.1 Three categories of PCL in deep-cycling applications

ことから、PCL-1 の一種に相当する。

PCL-2 は正極活物質の PbO_2 が充放電で $PbSO_4$ との相転移反応を繰り返すうちに変質して粒子の結合性を失い、活性を低下する軟化現象である。メカニズムの詳細については諸説があるが、次の 4 つの概念が主流を占めている¹⁴⁾。

- ① Kugelhaufen model : 正極活物質粒子を球体集合と見なし、結合状態の変化 (孤立化) に関係した考え方
- ② Hydrogen-loss model : 放電過程でのゲルゾーンのプロトン伝導に関係したモデル
- ③ α - PbO_2 / β - PbO_2 比率変化 : PbO_2 結晶とゲルゾーンの平衡状態変化に関係した考え方
- ④ PAM/ 腐食層間の強度、電子伝導性変化 : ゲル / 結晶比率、PAM/ 腐食層界面の強度、導電性に関係した考え方

PCL-2 の抑制には極板群の圧迫が有効で、ガラス不織布である AGM の機械的特性が有効である。

PCL-3 は負極のサルフェーション、即ち不可逆性の粗大 $PbSO_4$ 結晶の発生に起因する。放電で生成する $PbSO_4$ を放電状態に長時間キープすると、再

結晶で粗大化するので据置用途でも生じる。部分放電状態 (PSOC) で VRLA を用いようとする次期自動車電池では大きな問題となっている。

2.2 据置電池の PCL 発生メカニズム

後述するように据置用途で起こる PCL は正極界面の抵抗層 ($PbSO_4$) に起因するので、PCL-1 に分類される。電解液濃度、群圧迫、 PbO_2 結晶形態 (α/β)、基板合金組成、利用率、活物質などの要因について検討されているが^{4) 5) 15)}、放電深度や放電率などの放電条件との定量的関係は経験の域を出ないようである。

2.3 IEC 規格 (IEC60896-21)⁸⁾

2004 年版では、通信、UPS、電源切替装置、非常用電源用の制御弁式据置型鉛蓄電池に対し、テスト条項 6.13 として「日々の放電に伴う浮動充電稼動」を設け、試験を規定している。ただし、車両搭載エンジン始動用、太陽光発電用、一般向けの鉛蓄電池は適用されない。

停電が頻繁に起こる場合の充電の予定を計画することを目的として、主電源から供給される電力品質を 3 段階に分類し、使用できる電池の領域を設定している。これを表 2 に示す。

表 2 日常的な放電を伴う浮動充電稼動寿命に関する要件

Table 2 Requirement for float service with daily discharges

電力品質	1.80V/セルに達するまでの 2 時間放電サイクル数
信頼性の高い主電源 (高電力品質)	> 50 サイクル
信頼性の低い主電源 (中電力品質)	>150 サイクル
信頼性の非常に低い主電源 (低電力品質)	>300 サイクル

3. PCL 発現条件についての検討

表 3 は欧州 O 社が放電深度と放電率について報告している結果である⁷⁾。中間放電深度の特定放電率で発生しやすい。これを参考に小型の実験室試作電池を試験した結果を表 4 に示す。電池条件で多少異なるが、特定条件に強い発生傾向が認められる。

図 2 に実験試作の電池 (電池 A) と通常工程品 (電池 B) を対比した放電末期電圧の推移を示す。サイクル特性は最も発生しやすい $3I_{10}$ 、DOD40% である。

表3 欧州O社の電池におけるDOD及び放電電流に対する電池のサイクル寿命と総放電容量
 Table 3 Total elapsed cycle and accumulated capacity until failure with a variation of the DOD and the discharge current on stationary batteries of O company in Europe.

電流 \ DOD	30%DOD	40%DOD	60%DOD	80%DOD
1.0 I ₁₀	>110 (>33·C ₁₀)	>110 (>44·C ₁₀)	—	—
1.5 I ₁₀	67 (=20·C ₁₀)	>110 (>44·C ₁₀)	>110 (>66·C ₁₀)	—
2.0 I ₁₀	>110 (=33·C ₁₀)	67 (=27·C ₁₀)	>107 (=64·C ₁₀)	—
3.0 I ₁₀	>110 (=33·C ₁₀)	50 (>20·C ₁₀)	>110 (>66·C ₁₀)	105 (=84·C ₁₀)

表4 実験電池におけるDOD及び放電電流に対する電池のサイクル寿命と総放電容量
 Table 4 Total elapsed cycle and accumulated capacity until failure with a variation of the DOD and the discharge current on experimental batteries.

電流 \ DOD	30%DOD	40%DOD	60%DOD	80%DOD
1.0 I ₁₀	>300 (>90·C ₁₀)	>300 (>120·C ₁₀)	—	—
1.5 I ₁₀	>300 (>90·C ₁₀)	>300 (>120·C ₁₀)	—	—
2.0 I ₁₀	40 (=12·C ₁₀)	>300 (>120·C ₁₀)	—	—
3.0 I ₁₀	34 (=10·C ₁₀)	66 (=26·C ₁₀)	—	—

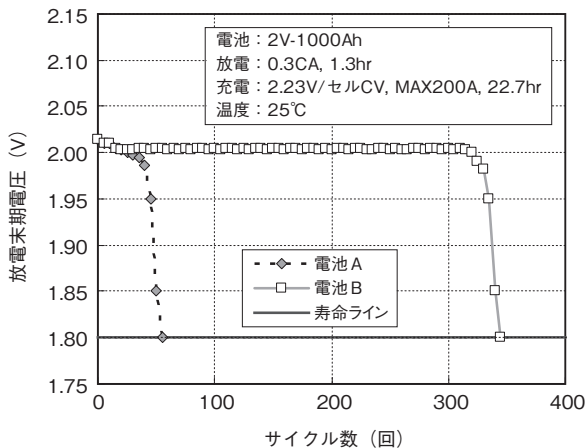


図2 PCLが発生しやすい条件でのサイクル試験結果
 Fig.2 Results of cycle test in condition that PCL occurs easily.

300サイクル以上の電池Bに対して同一条件で1/6の短寿命に終わっている。

電池Aが寿命に達したときに両電池の正極のインピーダンス測定と断面EPMA観察(S元素マッピング)を実施した結果を図3, 4に示す。

正極板Aでは、格子/活物質界面に連続した硫酸鉛層が存在しバルク中の活物質は不均一に使用

されることが分かった。一方、正極板Bでは、界面での硫酸鉛は不連続であり、活物質はバルク中で均一に使用されている。この結果は、インピーダンスの測定結果でも正極板Aの電荷移動抵抗(R_{ct}: Charge Transfer Resistance)に相当する円弧が正極板Bと比較して大きいことも抵抗層の存在を支持している。

以上の結果から、前述の諸要因の複合により正極基板格子/活物質界面に硫酸の拡散が進み、高抵抗のバリア層(PbSO₄)が形成され、分極が増大し、PCLに至ることが推定された。

また、正極基板格子/活物質界面に硫酸鉛が多いことから、放電がこの領域に集中し硫酸鉛蓄積により抵抗がある値に達すると、放電継続が不可能となり、PCLが発現するものと推定される。

4. 当社製品の耐PCL性

先に検討したPCL条件(3I₁₀, DOD40%)で、当社の製品群を広範囲に試験する計画を進めている。一部につきサイクル試験の結果を表5に示す。

試験途上ではあるが、現段階では全て150サイクルをクリアしており、電池#5(2V-1000Ah)レベルの345サイクルが期待される。この結果を表2のIEC60896-21ガイドラインと比較すると、電力品質の非常に低い主電源に対しての適用も視野に入ってきている。

本試験については今後更に継続し、工程品の評価と共に電池設計および工程条件との関連を明らかにしていく所存である。

5. まとめ

近年、電力事情や使用環境が変化し、また電池の使用条件、即ち充放電条件が用途により大きく変化してきたので、VRLAのフロート充電用途においても充放電頻度アップが避けられない状況となり、各種の据置電源システムでもPCL事例が報告されるようになってきた。PCLメカニズムや要因をレビューし、国際試験規格を参考にPCL発現条件や再現試験法を検討し、工程品のPCL寿命について系統的な試験を進めている。

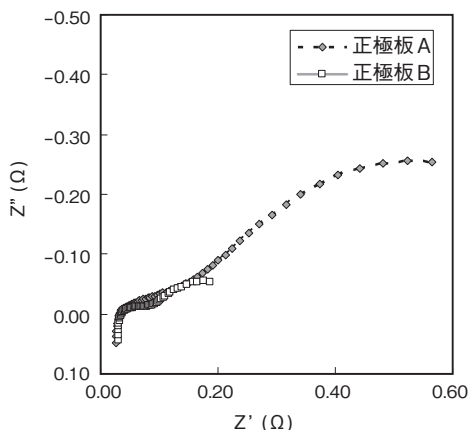


図3 正極板A及びBの放電状態での Cole-Cole plot
Fig.3 Cole-Cole plot for positive plate A and B in state of discharge.

表5 当社製品におけるサイクル試験結果
Table 5 Results of cycle test on our batteries of product under condition that PCL occurs.

種類	容量 (Ah)	電圧 (V)	サイクル
電池 #1	100	6	230 (接続中)
電池 #2		12	180 (接続中)
電池 #3	200	2	150 (接続中)
電池 #4	300		210 (接続中)
電池 #5	1000		345

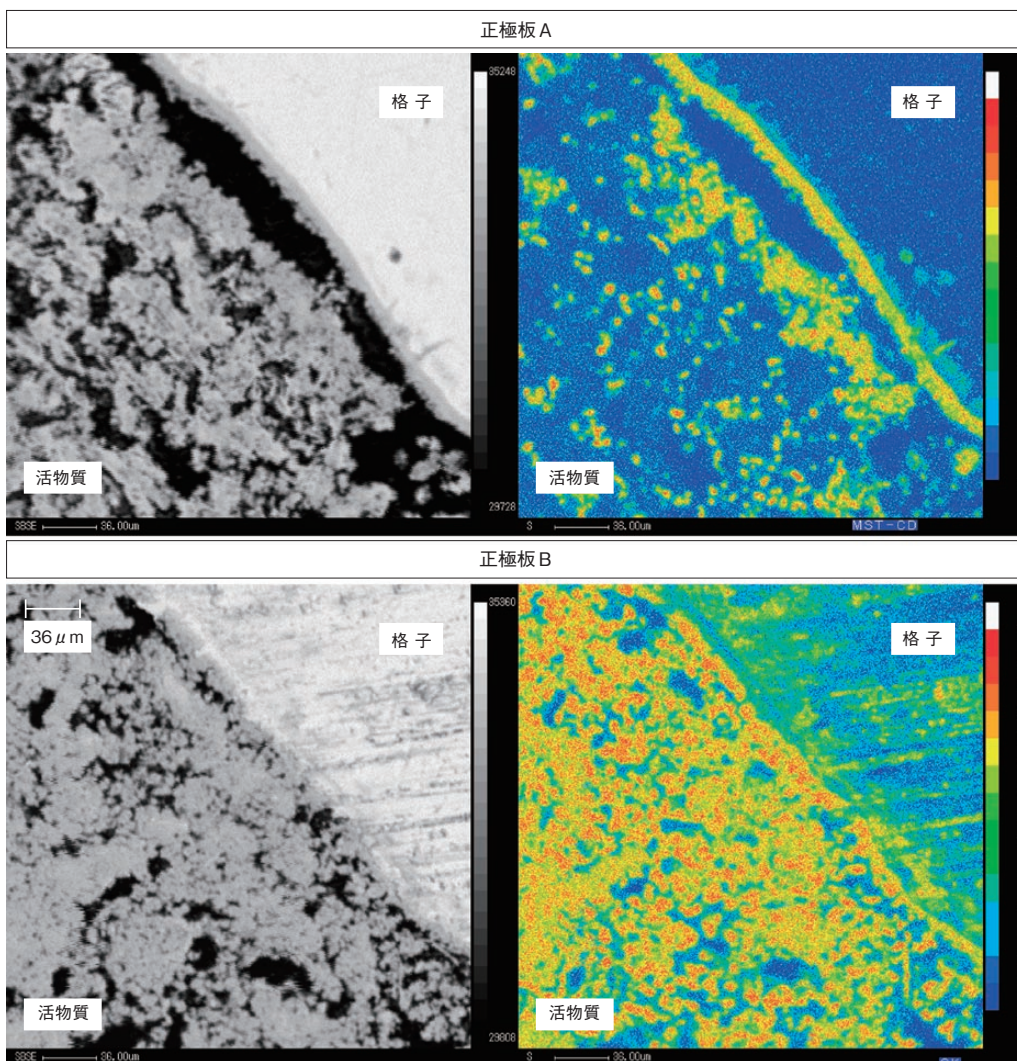


図4 正極板A及びBの放電状態での極板断面の S (PbSO₄) 分布
Fig.4 S (PbSO₄) distribution in cross section of positive plate A and B in state of discharge.

今回の検討結果を以下に示す。

- 1) PCL の発現領域は、放電深度 30% では放電電流 $2 I_{10}$ 以上、放電深度 40% では $3 I_{10}$ 以上である。
- 2) 正極基板格子 / 活物質界面に高抵抗層 ($PbSO_4$) が形成され、PCL に至ることが推定される。
- 3) 試験途上ではあるが、現段階では全て 150 サイクルをクリアしており、IEC60896-21 で規定する電力品質の低い電源への使用が可能な状況にある。

今後、更に系統的試験を推進し、PCL 特性を試験し、広範囲な用途での実用性と制約要因を明らかにし、顧客満足度の高い製品作りに努める所存である。

(参考文献)

- 1) D. S. Choudhury, Proc.10th European Lead Battery Conf., Sept. 27-29 (2006)
- 2) D. O. Feder et al., Proc.14th INTELEC (1992), pp.218-233
- 3) G. Karlsson, Proc.21th INTELEC (1999), 21-2
- 4) Y. Okada et al., Proc.25th INTELEC (2003), 19-1
- 5) I. Mukaitani et al., Proc.10th Asian Battery Conf., Sept. 7-9 (2005) 1.11
- 6) T. Shibahara et al., Technical Report of IEICE EE2003-51, CPM2003-156 (2004-1), 19-246
- 7) Pascal Haering, Proc.9th European Lead Battery Conf. Sept. (2004) 6.3
- 8) International Standard 60896-21, Stationary lead-acid batteries, Part21 : Valve regulated types-Methods of test, February 2004
- 9) R. W. Evans, Proc.26th INTELEC (2004), pp.356-360
- 10) R. Newnham et al., Proc.10th Asian Battery Conf., Sept. 7-9 (2005) 1.6
- 11) P. T. Moseley, J. Power Sources, **95** (2001) 218-233
- 12) A. Hollenkamp, J. Power Sources, **36** (1991) 567-585
- 13) D. Pavlov, J. Power Sources, **42** (1993) 345-363
- 14) D. Pavlov, J. Power Sources, **46** (1993) 171-190
- 15) M. Shiomi et al., J. Power Sources, **113** (2003) 271-276