

小容量サイクル長寿命制御弁式鉛蓄電池LL50-12形の開発

Long-Life VRLA Battery for Cycle Use LL50-12 Type

川越智夫* Tomoo Kawagoe 松村康司* Yasuji Matsumura 延山弘一* Koichi Nobeyama
尾上晃一** Koichi Onoue 高林久顕** Hisaaki Takabayashi

近年の住宅用太陽光発電システムの普及や、離島・山間における自然エネルギーを有効活用した独立電源の導入によって、小容量のサイクル長寿命制御弁式鉛蓄電池への要望が高まってきた。そこで12V-50Ah/10HRの容量で長寿命、かつ低温下において充電受入性に優れた小形制御弁式鉛蓄電池LL50-12形を開発、製品化した。開発にあたって通常のサイクル寿命試験のほか、低温サイクル、低充電状態サイクル、さらに過充電サイクル試験等の季節変動による環境試験や太陽光発電と組み合わせた実機試験を行った結果、開発品は放電深度(DOD)70%(25℃)で寿命3000サイクル、-20℃の低温下および充電状態(SOC)30~50%の低充電状態で3ヶ月(90サイクル)連続使用しても性能が回復するといった特性を有しており、太陽光発電システムに適用できることが確認できた。

Photovoltaic (PV) generation systems for houses are being popular and independent power supply systems are introduced at islands and mountain ranges, and so smaller size batteries but having longer life capability are required. We have developed new designed battery Type LL50-12 to meet such demands. This new type battery has an excellent capability on long life and charge acceptance at low temperature.

After various severe examinations, related to seasonal variations such as cycle tests under low temperature, cycle tests at low state of charge (SOC), life test with over charge in every cycle and real cycle test in the combination with PV system, we have confirmed it can be applied satisfactorily to the PV system.

And it has an further excellent capability of cycle life over three months (90 cycles) on capacity recovery even if at low SOC (30-50%) and low temperature (-20℃) and the repetition of charge and discharge over 3000 cycles at standard temperature (25℃、DOD70%).

〔1〕 緒 言

現在、電力の負荷平準化や環境保護の面から、夜間の余剰電力を蓄積し、昼間に放電使用するための電力貯蔵用の電池とシステムの開発が進められている。電力貯蔵用に使用する電池として、制御弁式鉛蓄電池¹⁾、Na-S電池²⁾、レドックスフロー電池³⁾およびリチウムイオン電池⁴⁾が開発されているが、実用化の最大要因となっているコストや保守不要という有利さから、制御弁式鉛蓄電池は長寿命化ができれば実用化できる可能性が最も高いと考えられている。

当社では2001年7月にDOD70%、3000サイクルの寿命性能を有する大容量制御弁式鉛蓄電池(LL1000形およびLL1500形)を開発、製品化し、すでに国内外数十箇所に納入・稼動し実績をあげている。今後、電力貯蔵システムのほかに住宅用太陽光発電システムや離島・山間における自然エネルギーを有効活用した独立型電源など、小容量のサイクル長寿命制御弁式鉛蓄電池の用途が広がるものと考えられる。そこで大容量制御弁式鉛蓄電池の技術を適用し、小容量サイクル長寿命制御弁式鉛蓄電池LL50-12形を開発、製品化を行ったので、その内容および試験結果について報告する。

*名張工場 **電池技術開発所

〔 2 〕 開発の概要

長寿命化にあたって、大容量LL形電池のもつ長寿命化要素技術を適用するとともに、電槽等の部材はトリクル期待寿命13年の小形制御弁式鉛蓄電池LHM形⁵⁾と共用することにより開発初期よりコストダウンをはかった。また、さまざまな使用環境を想定し可能な限り環境試験を実施して信頼性の確保をはかった。

2.1 開発目標

目標は以下の3点とした。

- (1) 容量12V-50Ah, DOD70% (25)で寿命3000サイクル
- (2) 蓄電池にとって過酷な条件下(低温, 低SOCおよび過充電サイクル)での信頼性の確保

- (3) 太陽光発電システムへの適用

2.2 LL形電池の基本仕様

これまでに開発した大容量LL形電池の基本仕様を表1に示す。特徴としては正極活物質に高密度・高強度活物質を採用して耐久性を向上させている。また負極活物質の添加剤を改良することで充電受入性の向上やサルフェーションの抑制等をおこなっている。さらに電池を横置き(極板が水平になる方向)に設置して電解液の成層化を抑制している。

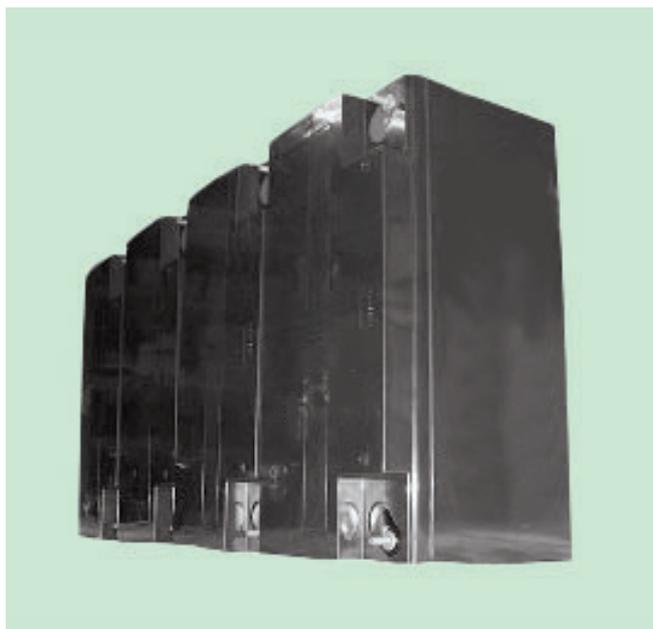


図1 開発品LL50-12形電池(4個)の外観

Fig.1 Appearance of LL50-12 x 4.

表1 制御弁式鉛蓄電池LL形の概要

Table 1 Specifications of the LL Type VRLA Battery.

項目	内容	目的
正極格子	高耐食性合金 (Pb-Ca-Sn合金)	正極格子腐食変形抑制
正極活物質	高密度・高強度活物質	泥状化・崩壊抑制
負極活物質	添加剤の改良 ・リグニン ・カーボン	充電受入性向上 サルフェーション抑制 充放電効率向上 充電電流量抑制による正極格子腐食抑制
電池構成・使用条件	横置き(極板水平方向) 横置きに適したリチーナ採用 添加剤の使用	成層化抑制
	電流量管理による充放電制御	過充電量制御による正極格子腐食抑制 電力効率向上

〔 3 〕 開発品LL50-12形の概要

3.1 開発品の概要と主な特性

図1に開発品の外観写真, 表2に仕様を示す。また, 図2に25における各放電率での特性を示す。さらに図3にLL50-12形と従来品(HC形)の25, 0, -5および-10における各電流値での15V到達時の充電受入性の比較を示す。25においては従来品と開発品の充電率(対放電量比)に大きな差は認められないが, 0以下の低温領域では差が大きくなり開発品の充電受入性が大幅に改善された。

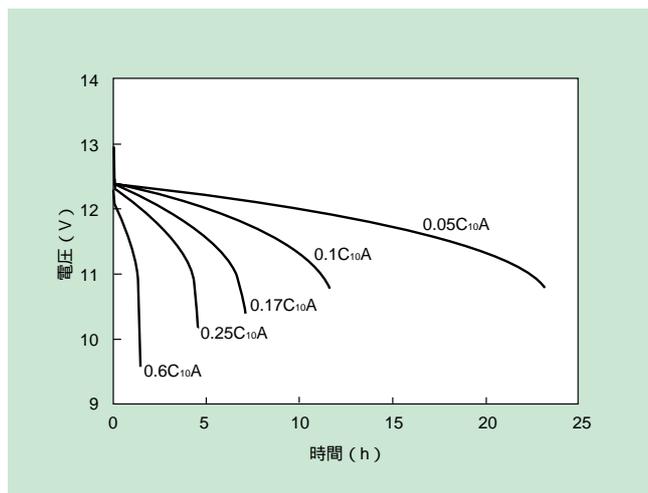


図2 各放電率における特性(25)

Fig.2 Discharge Characteristics at 25 .

表2 LL50-12形電池の仕様

Table 2 Specifications of LL50-12.

形式		LL50-12
公称電圧(V)		12
容量	Ah / 10HR	50
	Ah / 5HR	40
	Ah / 3HR	38
	Ah / 1HR	29
	Ah / 1CA	25
寸法	総高さ(mm)	175 ± 2
	高さ(mm)	175 ± 2
	長さ(mm)	350 ± 2
	幅(mm)	166 ± 2
質量(約kg)		27
電槽の難燃性		UL94V-0
端子形状		M6ボルト
期待寿命		3000サイクル*

*25 , 横置き, DOD70%, 充放電制御を実施した場合

3.2 サイクル寿命

(1) 試験用単電池によるサイクル寿命試験

2V-12.3Ahの試験用セルを試作し、DOD70%まで放電した後、放電量の102%を充電するサイクル寿命試験の結果を図4に示す。電池は成層化を抑制するために、極板が水平になるように設置した。現在3000サイクルを経過したが寿命に至っていないため試験を継続中である。3000サイクル経過時点での容量は初期に対し0.1CA容量で約94%、0.25CA容量で約96%、1CA容量で約87%を維持している。このように基本仕様の電池は3000サイクル以上の長寿命を有することを確認できた。

(2) 開発品の寿命試験

開発電池(LL50-12形)でのサイクル寿命試験(DOD70%)の結果を図5に示す。現在、1700サイクルを経過しており、1500サイクル時点での0.1CA容量試験では初期の100%以上の放電容量を維持していた。このまま推移すると横置きでの使用の場合、図の点線のように推移すると思われるので目標の3000サイクルを十分達成可能と考えられる。

3.3 信頼性試験

(1) 低温における充放電サイクル試験

冬場の環境を考えた場合、低温状態で充放電が繰り返されるので、充電不足になることが懸念される。そこで-20において3ヶ月間(90サイクル)充放電サイクル試験を実施した。図6は-20における連続使用での電池容量変化を示している。この条件では低温で連続使用しているため、満充電まで到達しにくい状態が続いて容量が徐々に低下する。しかしながら約85%程度の所で容量が安定する。これは電池の充電状態(SOC)が下がったため、放電量に対してほぼ同じ量の充電量が確保できているためと考えられる。3ヶ月の試験後、25℃中で回復充電すると初期以上まで電池容量が回復している。この結果より、3ヶ月程度(日本の冬場を想定)低温で使用されたとしても、その後気温が上がり日照日が続けば容量が回復し、継続して使用が可能であると考えられる。

(2) 低いSOCでのサイクル試験

太陽光発電システムと組み合わせて使用した場合、天候により発電量(充電量)が変動するため、天候によっては充電不足が続き、低いSOCで使用し続けられる可能性がある。そこで、45℃の高温においてSOCが30~50%に下がった状態で

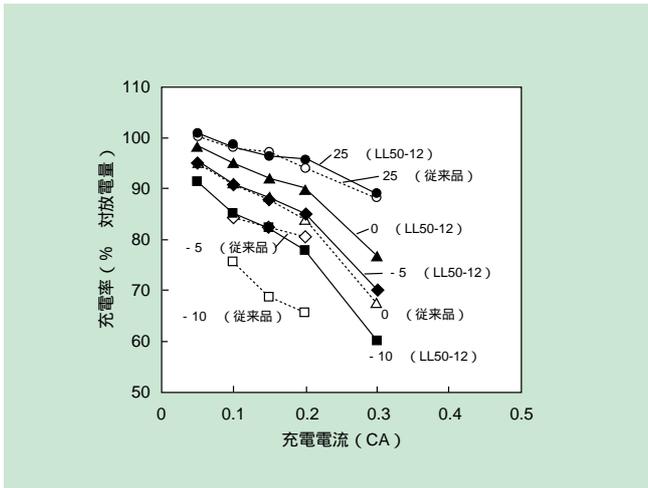


図3 15V到達時の充電受入性
Fig.3 Charge Efficiency at 15V Reaching.

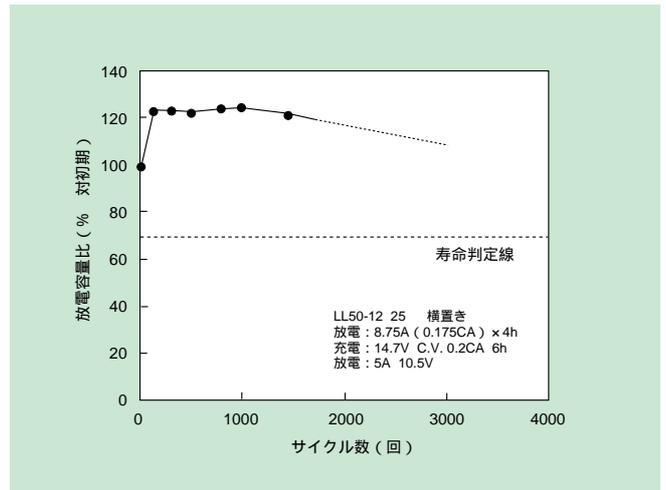


図5 開発電池(LL50-12形)のサイクル寿命試験
Fig.5 Cycle Test of LL50-12.

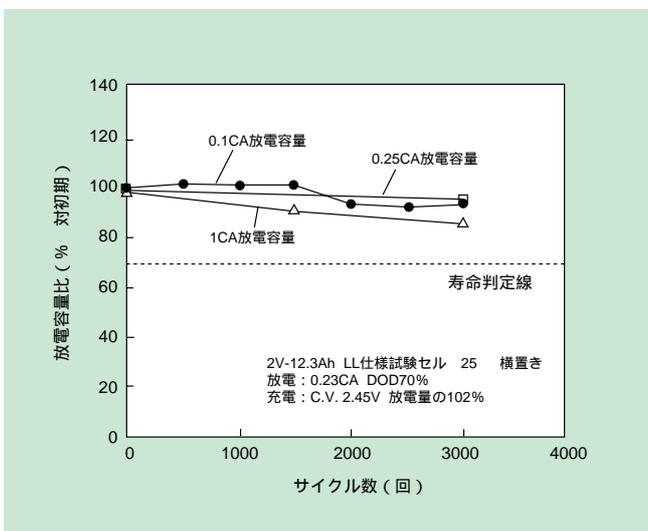


図4 試験セルのサイクル寿命試験
Fig.4 Cycle Test of the Single Cell.

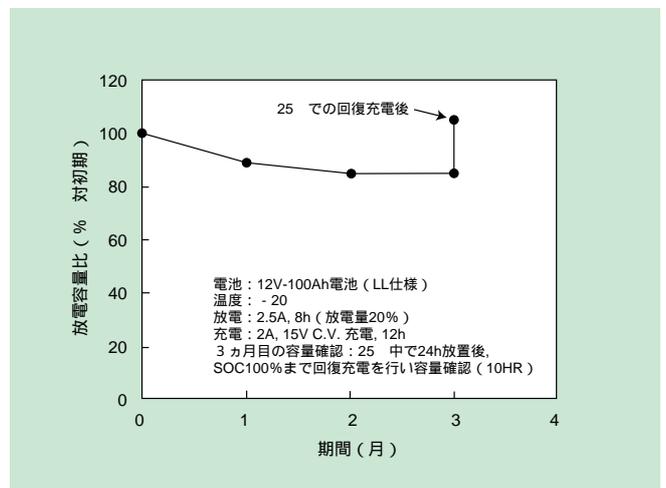


図6 低温サイクル試験
Fig.6 Cycle Test at -20 .

連続使用した場合の評価を行った。図7に45℃中でSOCが30～50%の間で連続使用した時の電池容量変化を示した。容量確認は0.5, 1, 2, 3ヶ月の時期に、それぞれ別な電池を取り出して回復充電後に試験を行った。図7のように3ヶ月経過した時点では充電後の電池容量(10HR)は初期の100%以上であり、電池容量の低下は認められなかった。このように太陽光発電システムと制御弁式鉛蓄電池(LL形電池)を組み合わせ使用した場合、3ヶ月程度であれば不日照日が続いて充電不足になったとしてもその後日照日が続く、充電量が確保できれば容量が回復し、継続して使用が可能であると考えられる。

(3) 過充電サイクル試験

夏場の環境を考えた場合、高温状態で充放電が繰り返され過充電が懸念される。そこで通常LL形電池においては放電量に対して102%充電を通常の条件としているが、LL形電池にとっては過充電となる120%でのサイクル寿命試験を実施した。図8に過充電サイクル試験の推移を示す。試験は現在も継続中であるが1000サイクル時点での放電容量は初期の100%以上を維持していた。今後容量は低下してゆき、やが

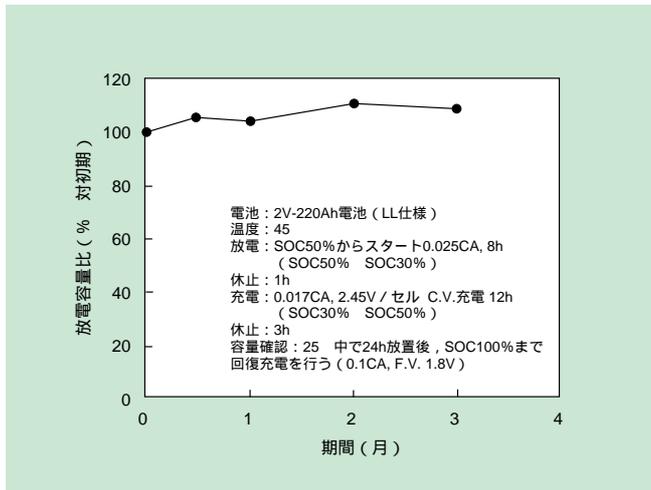


図7 低SOCにおけるサイクル試験

Fig.7 Cycle Test in Low SOC at 45℃

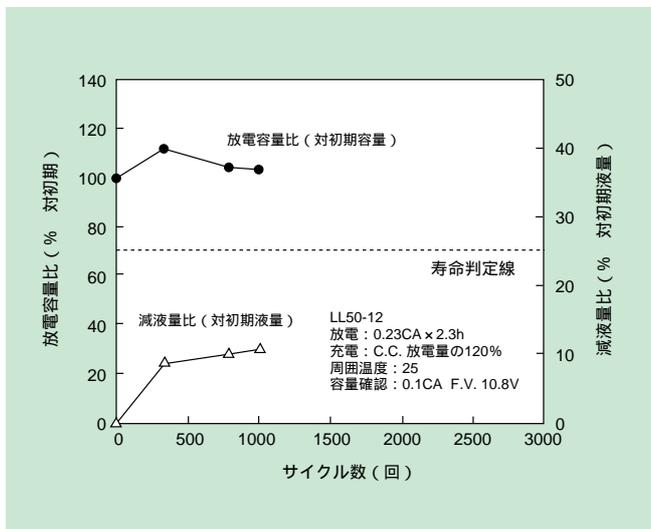


図8 過充電サイクル試験

Fig.8 Over Charge Cycle Test.

て減液により寿命になるものと思われるが120%までの過充電であれば少なくとも1000サイクル以上の寿命を期待できる。

(4) 太陽光発電と組み合わせた実機でのサイクル試験

開発品を用いて表3に示す条件で、太陽光発電パネルからの充電による実機試験を実施した。試験回路の概要を図9に示す。電池はタイマーによって夜間、電子負荷装置で放電し、昼間57W太陽光発電パネル(南向き、仰角約30°)から充電するものである。充電方法として太陽光発電パネルと組み合わせ使用する場合の比較的簡単な方法(電池電圧による充電電流のON-OFF制御)を採用した。充電時は電池電圧15Vで充電回路を遮断し、電池電圧13.2Vで接続した。また試験中の電池電圧、太陽電池パネル出力電圧、充放電電流はデータロガを使用して測定した。図10に2001年3月～2002年3月までの日々の充放電電流量の測定結果を示す。また、図11に放電量から計算した電池のSOCの推移を示す。さらに毎月の平均充放電量、最大充電量、最小充電量の結果を図12に示す。太陽光発電パネルの発電量は天候、季節により影響を受けるため、日々の電池への充電量は図10のように大きく変動し、雨天や曇天時の発電量は晴天時の1/10以下になる場合もある。したがって電池のSOCも図11のように大きく変動する。また、図12のように季節による発電量も大きく変動し、冬場は晴天時でも日照時間が少なく発電量が小さくなる。夏場の最大充電量が少ないのは、発電量が豊富で電池

表3 太陽光発電と組み合わせた実機試験条件

Table 3 The Condition of Real Cycle Test with the Solar Cell.

項目	要項
太陽光発電パネル	36セルモジュール 公称最大出力：57W 公称最大出力動作電流：3.29A
使用電池	LL50-12 50Ah-12V 横置き 25
試験条件	放電：(2001年3月23日～2001年12月24日) 3.13A x 4h, 12.5Ah (定格の25%) (2001年12月28日～2002年4月11日) 2.71A x 4h, 10.8Ah (定格の21.6%) 充電：(2001年3月23日～2002年4月11日) 上限電圧 15V 復帰電圧 13.2V

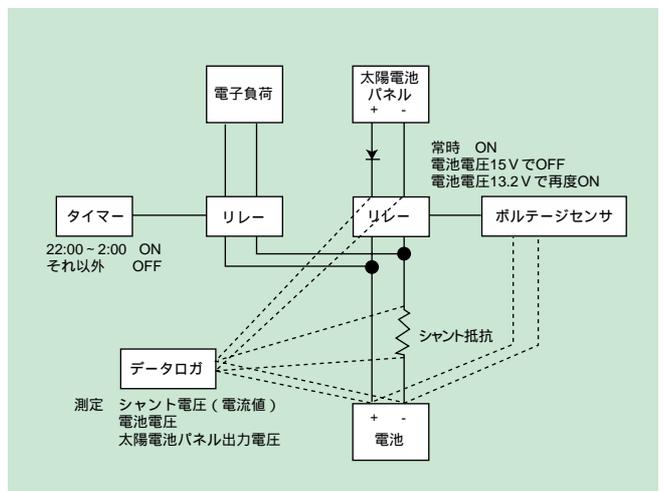


図9 試験回路の概要

Fig.9 Test Circuit.

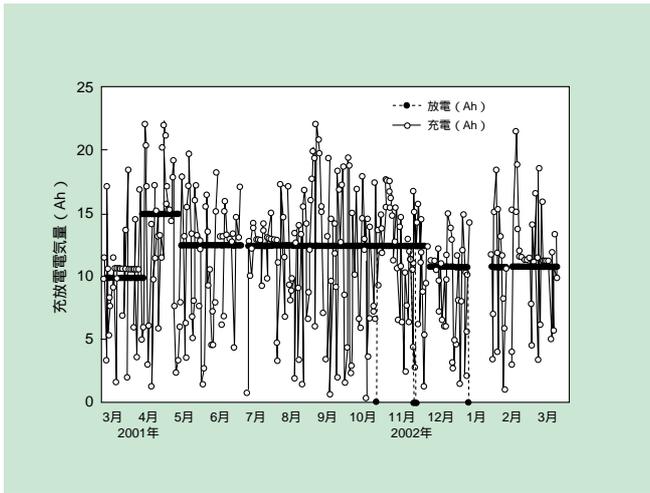


図10 日々の充放電電気量
Fig.10 Daily Amount of Charge and Discharge.

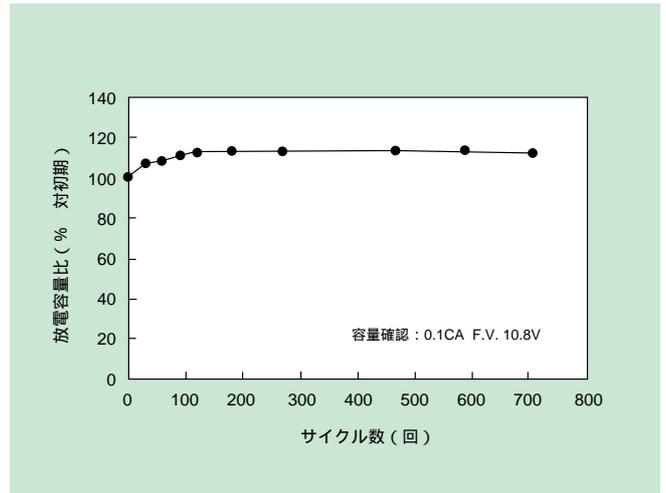


図13 開発品LL50-12形の容量試験
Fig.13 Cycle Test of LL50-12 of the Solar System.

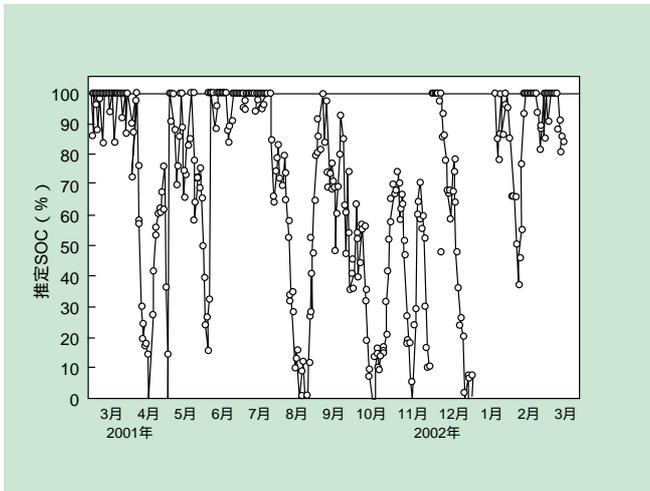


図11 放電量から計算した電池のSOC (推定)
Fig.11 SOC (Estimation) Calculated from the Amount of Discharge.

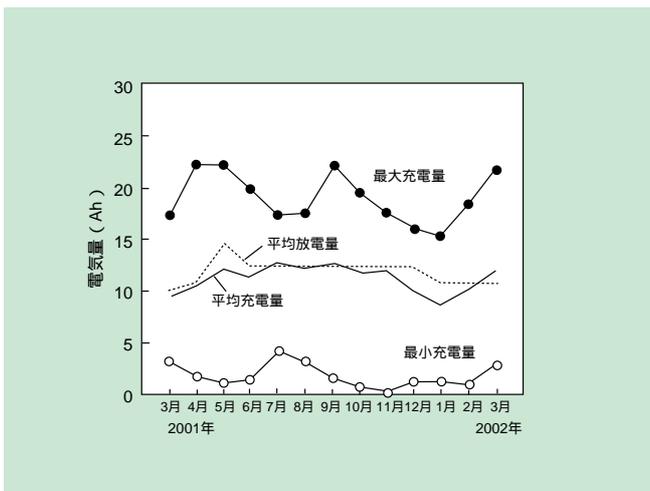


図12 毎月の充放電電気量
Fig.12 The Amount of Charge-Discharge Every Mouth.

が満充電に近い状態が保たれるため、過充電防止の充電制限がかかったためである。真夏以外の時期は、曇天が続き、電池のSOCが下がった後の晴天時に太陽光発電パネルの発電量を、電池がほぼ完全に受け入れたために、最大充電量が大きくなっている。このように放電量が同じであっても電池のSOCが大きく変わることがわかる。当初は放電量12.5Ahで太陽光発電パネルの最大出力作動電流(3.29A)の約3.8倍程度の負荷量の設定で試験を行ってきたが、冬場は充電不足のためSOCが低下し、回復しなくなった。そこで表3のように、2002年1月以降、負荷量を10.8Ahと通常太陽光発電パネルに対して設定する程度の負荷量(最大出力動作電流の約3.3倍)に設定したが、この条件でも充電不足になった。これは単に日々の発電量が少なくなることに加え、曇天が続いた後の回復に必要な充電量を確保できないためである。

しかしながら、図13に示すように試験中の完全充電後の電池容量は、不日照が続いて充電不足になったとしても、700サイクル(約2年)時点でも低下は認められないことがわかり、太陽光発電システムとの組み合わせ使用でも問題はないといえる。

〔4〕結 言

小容量サイクル長寿命制御弁式鉛蓄電池(LL50-12形)を開発した。

- (1) 開発品の寿命性能は、目標としたDOD70%(25%)で3000サイクルを満足するものと期待できる。
- (2) 開発品は当社従来品と比較して低温下での充電受入性が優れているほか、国内において想定される低温や低SOCが3ヶ月程度連続しても容量が回復することがわかった。また、過充電に対しても1000サイクル以上の寿命が確認できた。
- (3) 太陽光発電システムと組み合わせた開発品のサイクル試験は現時点で700サイクルを経過したが、容量低下は見られず、開発した電池は太陽光発電システムと組み合わせた使用に適用できると考えられる。

〔 5 〕 謝 辞

本開発にあたりご指導，ご討議いただいた(株)エヌ・ティ・ティファシリティーズ殿に対して深く感謝申し上げます。

〔参考文献〕

- 1) 高林久顕 他：“電力貯蔵シール鉛蓄電池の開発”，新神戸テクニカルレポート，第11号，p.35 (2001)。
- 2) 佐藤晃一：“電力貯蔵用電池（NAS電池）”，電気設備学会誌，Vol.19，No.6，p.357 (1999)。
- 3) 徳田信幸 他：“電力貯蔵用電池（レドックスフロー電池）”，電気設備学会誌，Vol.19，No.6，p.361 (1999)。
- 4) 石津竹規 他：“電力貯蔵用大型リチウム二次電池の開発”，新神戸テクニカルレポート，第12号，p.11 (2002)。
- 5) 石踊 彰 他：“長寿命小形シール鉛蓄電池LHM形の開発”，新神戸テクニカルレポート，第8号，p.19 (1996)。

〔執筆者紹介〕



川越 智夫
1996年入社
名張工場電池設計部 所属
現在，制御弁式鉛蓄電池の開発に従事



松村 康司
1985年入社
名張工場電池設計部 所属
現在，電力貯蔵用等サイクル用制御弁式鉛蓄電池の開発・設計に従事



延山 弘一
1987年入社
名張工場電池設計部 所属
現在，制御弁式鉛蓄電池の開発に従事



尾上 晃一
2001年入社
技術開発本部電池技術開発所 所属
現在，電力貯蔵用制御弁式鉛蓄電池の開発に従事



高林 久顕
1988年入社
技術開発本部電池技術開発所 所属
現在，電力貯蔵用制御弁式鉛蓄電池の開発に従事