

ハイレート長寿命制御弁式鉛蓄電池HD形の開発

Long Life Valve Regulated Lead Acid Battery HD Type for High Rate Discharge

武部智紀* Tomonori Takebe 木村隆之* Takayuki Kimura
佐野伸一** Shinichi Sano 福田峰樹** Takaki Fukuta

2003年の地上デジタル放送開始にともない、中継局や親局で無停電電源装置（以下UPS）の需要が高まっている。そこで当社では、地上デジタル放送局向けのUPSに搭載される高率放電用の長寿命制御弁式鉛蓄電池HD形を開発した。電池の長寿命化のために、正極格子に高耐食性Pb-Ca-Sn合金を採用し、電解液濃度と充電電圧を適正化することにより、正極格子の腐食、変形を抑制した。また、負極板の添加剤であるリグニンの種類と添加量の適正化により、高率放電使用においても耐久性を有する負極板を開発した。これらにより、高率放電（2CA）使用での期待寿命が13年相当（25℃使用）という長寿命化を可能にした。

Since 2003 the demand for UPS (uninterruptible power supply) at relay station or key station has been increasing with the start of ground-wave digital broadcasting in Japan. Based on this requirement, we have developed the long life VRLA battery HD type for high rate discharge performance. For this battery, we use positive plates with Pb-Ca-Sn alloy of highly corrosion resistant, select the concentration of electrolyte and adopt the suitable charging voltage. And we apply some kinds and quantity of lignin to negative active material to keep the durability for high rate discharge. In consequence, developed battery has excellent life performance of 13 years (at 25℃) at high rate discharge of 2CA.

〔1〕 緒 言

2003年に開始された地上デジタル放送は、関東広域圏、中京広域圏、近畿広域圏の一部地域から年々受信地域を広げ、2006年末にはほぼ全国で受信可能になる予定である。また、現在のアナログ放送は、2011年7月をもって終了し、すべてデジタル放送となる。地上デジタル放送化にともない、中継局や親局でのUPSの需要が高まり、これらの電源に使用する電池には、高率放電（大電流・短時間放電）での寿命特性に優れた制御弁式鉛蓄電池の開発が必要となった。

従来の長寿命形の制御弁式鉛蓄電池は、低率放電での使用において13～15年という優れた寿命性能を有しているが、高

率放電での使用においては、使用可能な期間が大幅に短くなってしまふ。これは高率放電で使用された場合、鉛蓄電池の寿命原因が、正極板の格子腐食だけでなく、負極板の高率放電性能の低下が含まれるためである。

筆者らは、正極板、および負極板について上記課題を検討し、高率放電（2CA）使用において、13年という優れた長寿命性能を有する制御弁式鉛蓄電池HD形を開発することにした。

以下にHD形電池の概要、正極格子の長寿命化、高率放電における負極板の長寿命化の方策、および高率放電性能の劣化メカニズムなどについて報告する。

*電池研究開発センター **名張事業所

〔2〕 開発目標

一般的に小形制御弁式鉛蓄電池の期待寿命は、3時間率(0.25CA)放電容量の変化で表している。高率放電(2CA)使用においても長寿命化を可能にする電池の開発を目標とした。以下に開発目標を示す。

- (1) 2CAでの放電時間が初期で10分以上、寿命時で5分以上
- (2) 期待寿命は25℃の使用温度で13年
- (3) 電池は65Ah-12V, 38Ah-12V, 24Ah-12V, 15Ah-12Vの4機種

〔3〕 開発の内容

3.1 正極格子の長寿命化

UPSなどで使用される鉛蓄電池の大きな寿命要因は、正極に依存するものが多い。特に正極格子の腐食は電池の寿命特性だけでなく、放電性能の低下にも影響を及ぼすため、耐腐食性、耐変形性に優れた正極格子が必要となる¹⁾。

開発電池は長寿命化を実現するために、正極格子合金のCa, Sn量を適正化し、耐腐食性に優れたPb-Ca-Sn合金²⁾を採用した。また、正極格子腐食に影響する要因として、電解液の硫酸濃度がある。電解液の硫酸濃度を変えた電池でトリクル寿命試験結果を図1に示す。電解液の硫酸濃度が低いほど、電池寿命が長くなる関係がある。一方、電解液の硫酸濃度を下げると放電容量は小さくなる関係があるため、本開発電池では、寿命性能と必要な放電性能のバランスを考慮し、電解液の硫酸濃度約36.5%とした。

トリクル使用時における充電設定電圧が、適切な充電電圧より高いと、正極格子の腐食量の増加や熱逸走が生じて、電池寿命が短くなり、一方、低すぎると充電不足を起こすため電池の長寿命化には、電池仕様に対して適切な充電電圧にする必要がある。選定した硫酸濃度の電池でのトリクル寿命試験の充電電圧とトリクル寿命の関係を図2に示す。充電電圧が高いほど、電池寿命が短くなる傾向があり、図2の結果より充電設定電圧を13.38Vとした。

3.2 高率放電使用における負極板の寿命性能向上

負極活物質の添加剤であるリグニンには、放電性能の向上や寿命を延ばす効果があることが分かっている^{3) 4)}。負極板の放電性能が向上するのは、リグニンの微細化効果により負極活物質の比表面積が増加し、充放電に作用する反応の場が多くなるため、負極活物質の比表面積が大きいほど、高率放電に有利になると考えられる。

負極板の高率放電性能を長期間維持するために、小形試験用電池を使用し、リグニンの種類と添加量を検討した。リグニンの種類は、クラフトリグニン、合成リグニン、およびリグニンスルホン酸の3種類を使用した。リグニンの種類とトリクル寿命の比較結果を図3に示す。2CA放電における寿命性能は、リグニンスルホン酸がもっとも良く、従来仕様のクラフトリグニンの約1.4倍となった。これは、リグニンの抽出(合成)方法の違いが大きく影響すると考えられる。サルファイト蒸解により、リグニンの分子構造を比較的保護したまま溶解抽出されるリグニンスルホン酸は、複雑な鎖状構

造を維持しているために寿命試験中の安定性が高いと考えられる。一方、クラフト蒸解により、主にエーテル結合をランダムに切断して低分子化させることで抽出されるクラフトリグニンは、ベンゼン環単位で分解されやすい構造をしているために寿命特性が劣ると考えられる。また、合成リグニンもその分子構造からクラフトリグニンと同様にベンゼン環単位で分解されやすい構造を有しており寿命特性が劣ると考えられる。

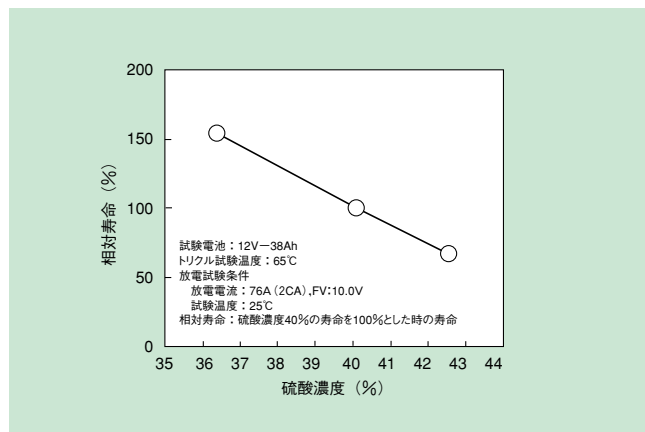


図1 電解液の硫酸濃度とトリクル寿命の関係

Fig.1 Relation between Concentration of Electrolyte and Life in Float Charge.

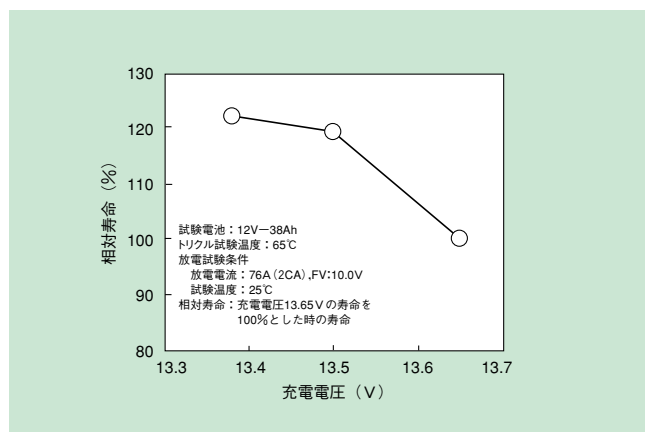


図2 トリクル寿命試験の充電電圧とトリクル寿命の関係

Fig.2 Relation between Voltage and Life in Float Charge.

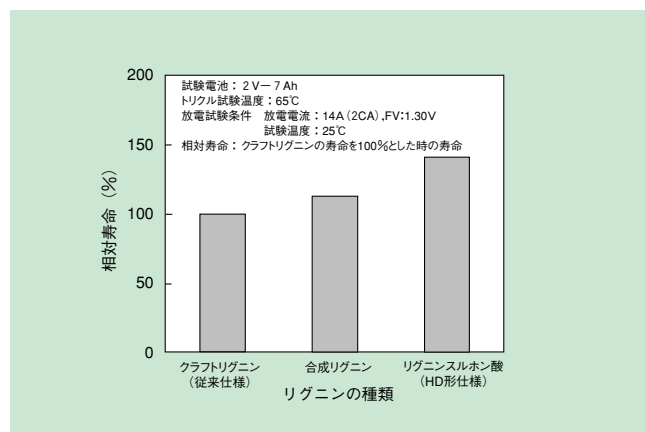


図3 リグニンの種類とトリクル寿命の比較

Fig.3 Comparison of Life in Float Charge with Various Lignin.

次に、リグニンスルホン酸を使用した場合のリグニン添加量とトリクル寿命の関係を図4に示す。リグニン添加量が多いほど、電池寿命が長くなる傾向があり、リグニン添加量は、従来仕様の2倍量とした。電池寿命が長くなる理由として、リグニンが従来仕様量よりも多く添加されていることで、リグニンが持つ鉛粒子の粗大化抑制の効果が長期に維持されたためと考える。

以上の効果より、高率放電性能を長期間維持するHD形電池の仕様内容と目的を表1に示す。

[4] HD形電池の概要

開発したHD形電池の要項を表2に、HD65-12形、およびHD38-12形の外観写真を図5に、25℃での各率放電の標準特性を図6に示す。また、当社の長寿命タイプ従来型電池と開発電池のトリクル寿命試験中の2CA放電時間の推移を図7

に示す。従来型電池と開発電池の寿命予測は、試験温度が10℃上昇するごとに、正極板の格子の腐食量が2倍（寿命が1/2）となるアレニウスの法則により25℃での寿命予測をした⁵⁾。その結果、従来型電池は、0.25CA放電において期待寿

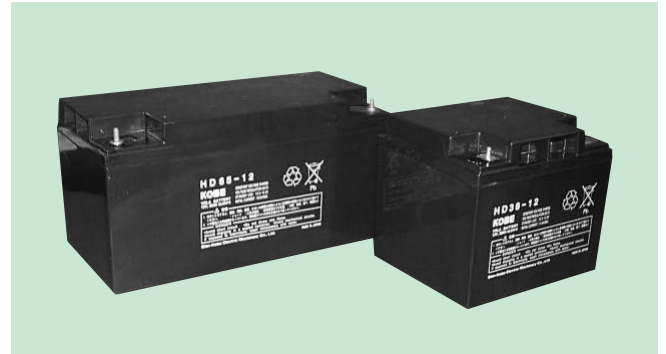


図5 開発したHD65-12形、およびHD38-12の外観写真
Fig.5 Appearance of HD65-12 and HD38-12.

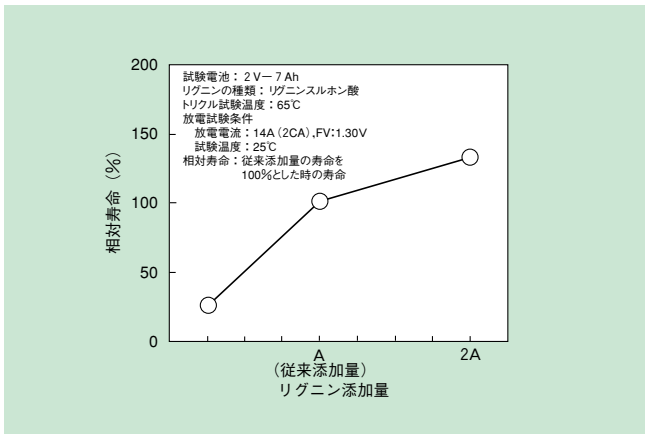


図4 リグニン添加量とトリクル寿命の関係
Fig.4 Relation between Quantity of Lignin and Life in Float Charge.

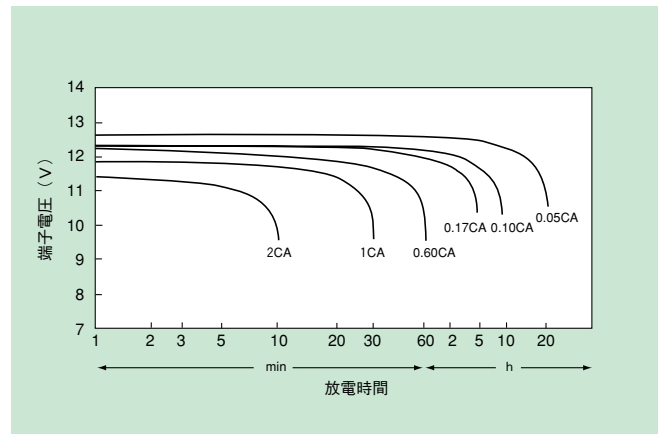


図6 HD38-12形電池の25℃における各放電率標準特性
Fig.6 Discharge Characteristics of HD38-12 at 25°C.

表1 HD形電池の内容と目的

Table 1 Content and Purpose of HD Type.

項目	内容	目的
正極格子	高耐食性合金 (Pb-Ca-Sn合金)	正極格子の腐食, 変形の抑制
電解液の硫酸濃度の調整	約 36.5 %	
充電電圧の調整	13.38 V	
リグニン仕様の変更	リグニンスルホン酸	負極板の高率放電の寿命性能向上
リグニン添加量の変更	2倍量 (従来量に対し)	

表2 HD形電池の要項

Table 2 Specifications of HD Type.

形式	HD65-12	HD38-12	HD24-12	HD15-12 ^{*1}	備考	
公称電圧 (V)	12	12	12	12	—	
25℃各率放電容量 (Ah)	20 HR (0.05 CA) ^{*2}	65	38	24	15	F.V.=10.5 V
	10 HR (0.10 CA)	60	35	22	13	F.V.=10.5 V
	5 HR (0.17 CA)	55	32	20	12	F.V.=10.5 V
	1 HR (0.6 CA)	39	23	14	9.0	F.V.=10.2 V
	30 MR (1 CA)	32	19	12	7.5	F.V.=9.6 V
	10 MR (2 CA)	21	12	8.0	5.0	F.V.=9.6 V
寸法 (±2 mm)	総高さ (H)	175	170	175	167	—
	長さ (L)	350	197	166	181	—
	幅 (W)	166	165	125	76	—
質量 (約 kg)	25.0	15.5	11.0	6.4	—	
期待寿命 (年)	13 ^{*3}				—	

^{*1} : 06年3月製品化, ^{*2} : 定格容量

^{*3} : 25℃使用, 放電電流値: 2 CA, 放電末期電圧: 10V/個, 寿命判定5分とした場合

命13年の性能を持つ電池であるが、2CA放電のような高率放電では、25℃換算にして6～7年相当の寿命であった。一方、開発電池は、高率放電性能を長期に維持できており、2CA放電において25℃換算にして約13年相当の寿命性能であった。

また、寿命試験終了後、開発電池を解体したところ、寿命原因は、正極の格子腐食であった。

〔5〕負極板の高率放電性能の劣化に対する温度による加速倍率、およびHD形電池の負極板の寿命推定

UPSなどで使用される鉛蓄電池の寿命原因は、主に正極板の格子腐食などである。電池の寿命性能を実際に使用される条件で評価するには、非常に長い時間を要する。そのため、鉛蓄電池の寿命評価は、〔4〕で述べた寿命予測が行われている。

しかし、本開発電池のような高率放電で長期間使用する鉛蓄電池の劣化モードには、正極板の格子腐食だけでなく、負極板の高率放電性能の劣化も含まれるようになる。負極板の高率放電性能の劣化については、〔4〕で述べたような高温

加速試験方法が適用できるかどうか確認されておらず、従来の試験では、高率放電用電池の寿命評価が正確に把握できない状況にあった。そこで、高温加速試験による負極板の高率放電性能の劣化に対する加速倍率を求め、HD形電池の高率放電に対する負極板の寿命推定をした。

高温加速試験による負極板の加速倍率を求めるにあたり、早期に負極板の加速倍率を求める検討をした。図8にリグニンを添加した時と添加しなかった時の負極活物質のSEM(Scanning Electron Microscope:走査型電子顕微鏡)写真を示す。図8のSEM写真から、リグニンを添加しないと負極活物質粒子が粗大化しており、比表面積が小さくなっていると考えられる。この結果より、負極板の劣化は、リグニンの減少にともなう比表面積の減少が大きく影響していると推測し、リグニン添加量が少ない系で検討することで、その影響を早く確認できると考えた。そこで、リグニン添加量の少ない(従来量の1/4量)小形試験用電池を用いて、温度による負極板の高率放電性能の劣化に対する加速倍率を検討した。

図9にリグニン添加量の少ない電池による各試験温度でのトリクル寿命試験中の放電容量の推移を示す。すべての試験温度において、経過日数とともに2CA放電容量が低下しており、試験温度が高くなるほど、2CA放電容量の低下が大き

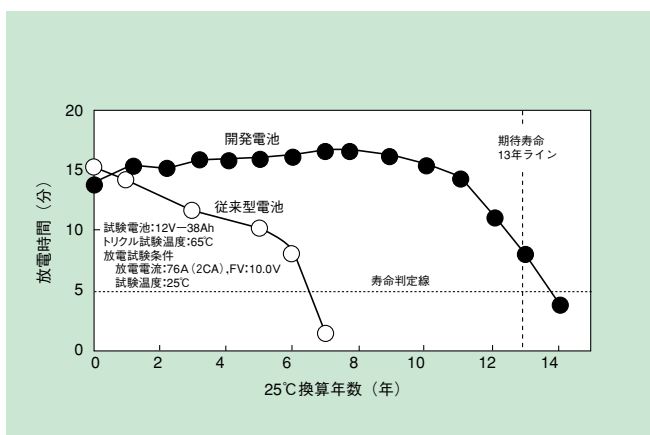


図7 トリクル寿命試験中の2CA放電における放電時間の推移
Fig.7 Change of 2CA Discharge Time with Accelerated Life Test.

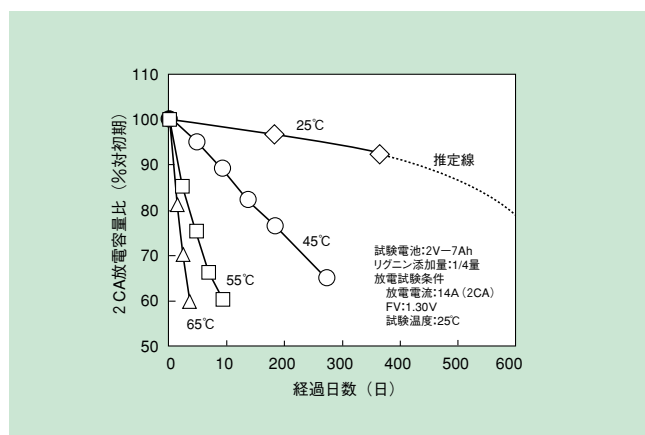


図9 各試験温度でのトリクル寿命試験中の放電容量の推移
Fig.9 Change of Discharge Capacity with Accelerated Life Test at Various Temperature.

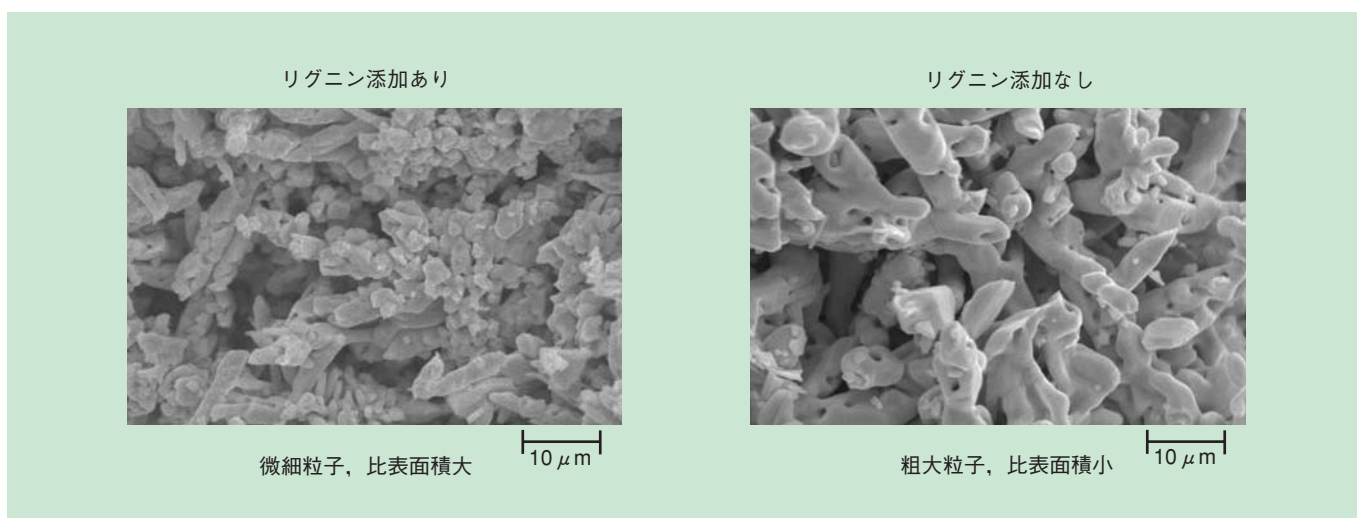


図8 負極活物質のSEM写真 (×1000倍)
Fig.8 SEM Image of Negative Active Material. (×1000)

い傾向が見られた。また、25℃の試験温度では、大きな容量低下が見られないため、試験途中の容量推移から推定曲線を引き、UPS用の制御弁式鉛蓄電池の寿命判定基準⁶⁾である放電容量比80%までの寿命経過日数から負極板の加速倍率を計算した。図10に温度と負極板の加速倍率の関係を示す。45℃以上の温度では、負極板の高率放電性能の劣化が、10℃上昇するごとに2倍の加速倍率を持つ正極の格子腐食の劣化よりも大きい。とくに45℃と55℃の温度を境に負極板の劣化が急激に大きくなることが分かった。これは、45℃以上の温度領域では、負極活物質中のリグニンが温度の影響によって変性あるいは分解したためだと考える。

また、温度による負極板の加速倍率をもとに、65℃トリクル寿命試験によるHD形電池の負極板の寿命推定結果を表3に示す。HD形電池の負極板の寿命は36年と推定され、HD形電池は、図7の寿命試験で劣化原因となった正極の格子腐食が寿命支配となり、HD形電池の高率放電使用の寿命は、13年以上を満足すると考える。現在のところ、リグニン添加量が1/4量と少ない仕様のみ結果であるが、通常量でも検討しており、その結果から温度による負極板の高率放電性能の劣化に対する加速倍率を確認する予定である。

〔6〕 負極板の高率放電性能の劣化メカニズム

負極板の高率放電性能の劣化メカニズムを検討するために、リグニン添加量が従来量に対して1/4量、従来量、および2倍量で作製した小形試験電池を使用し、トリクル寿命試験により、寿命試験経過日数とともに負極活物質中にどのような変化が見られるのか調査した。

図11にトリクル寿命試験の経過日数による負極活物質中のリグニン含有量の推移を示す。リグニン含有量は経過日数とともに減少しており、その減少する割合は、添加量が多いものほど大きくなる傾向にあるが、添加量が1/4量と少ない仕様では、活物質中のリグニン含有量の変化が見られなかった。また、寿命試験温度が高い方がリグニン含有量の減少が大きくなっていった。

次に、負極活物質中のリグニン含有量とトリクル寿命試験中の2CA放電時間の関係を図12に示す。リグニン含有量は寿命試験の経過日数とともに減少するが、図12中のよう

定量まで減少すると、リグニン含有量の減少にともない2CA放電容量が減少する結果が得られた。

次に、負極活物質中のリグニン含有量と比表面積の関係を図13に示す。電池作製初期、および寿命試験途中に関係なく、負極活物質中のリグニン含有量と比表面積の間に比例関係があることから、負極活物質はリグニン含有量の減少にともない、リグニンによる活物質粒子の粗大化抑制の効果が弱まり、比表面積が小さくなると考えられる。しかしながら、比表面積とリグニン含有量は、図13中の丸で囲んだ領域まで減少すると、一定の値より小さくならなかった。この囲んだ領域では、寿命試験中の電池だけでなく、寿命となった電池

表3 HD形電池の負極板の寿命推定

Table 3 Estimated Life of Negative Electrode of HD Type Battery.

項目	負極板の加速倍率	格子腐食の加速倍率
温度	25℃	1.0
	45℃	4.0 (推定)
	55℃	16.7
	65℃	44.4

HD形電池の負極板の寿命推定計算
25℃⇒65℃の加速倍率
・正極の格子腐食：16.0倍
・負極板の劣化：44.4倍
HD形電池の負極板の寿命 = (44.4/16) × 13 = 36.1年

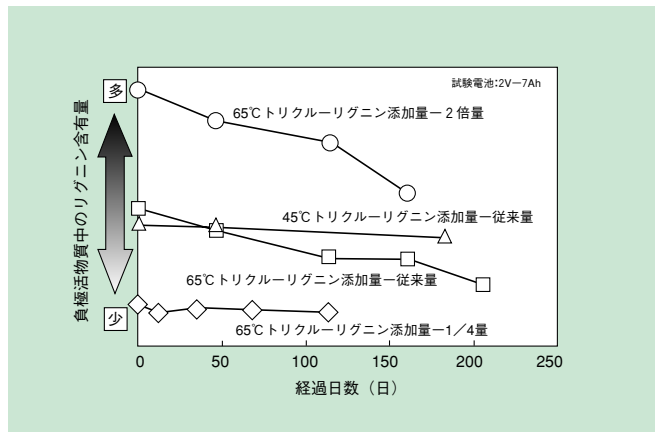


図11 トリクル寿命試験の経過日数による負極活物質中のリグニン含有量の推移

Fig.11 Change of Remaining Amount of Lignin in Negative Active Material with Accelerated Life Test.

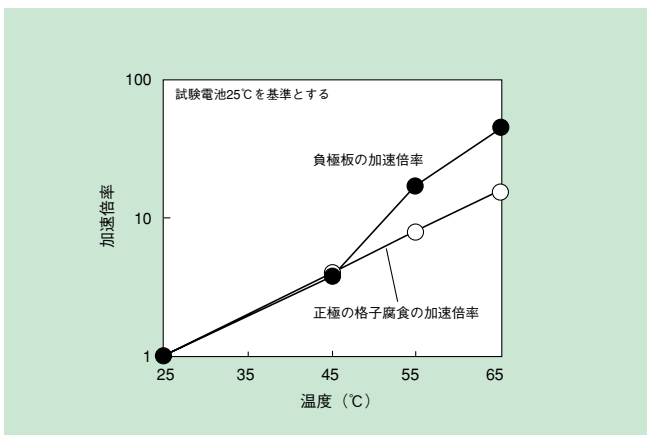


図10 温度と負極板の加速倍率の関係

Fig.10 Relation between Temperature and Acceleration Coefficient of Negative Electrode.

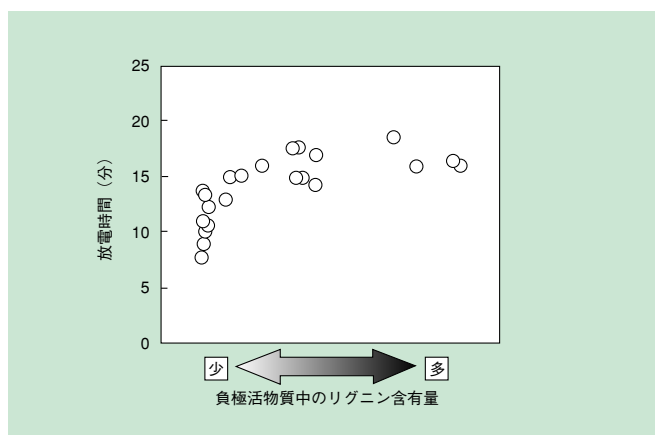


図12 負極活物質中のリグニン含有量と2CA放電時間の関係

Fig.12 Relation between Amount of Lignin in Negative Active Material and 2CA Discharge Time.

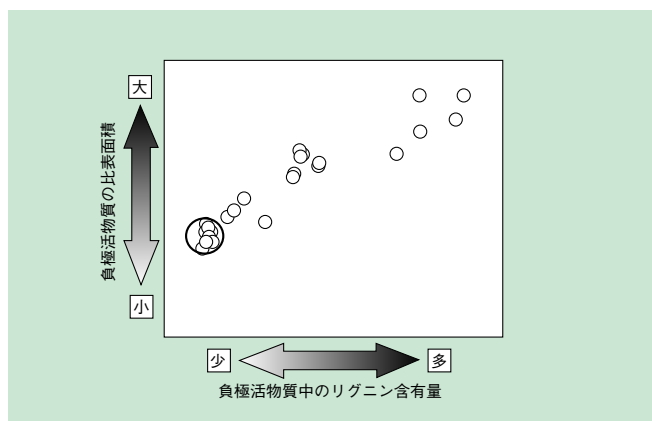


図13 負極活物質中のリグニン含有量と比表面積の関係
Fig.13 Relation between Amount of Lignin and Specific Surface Area in Negative Active Material.

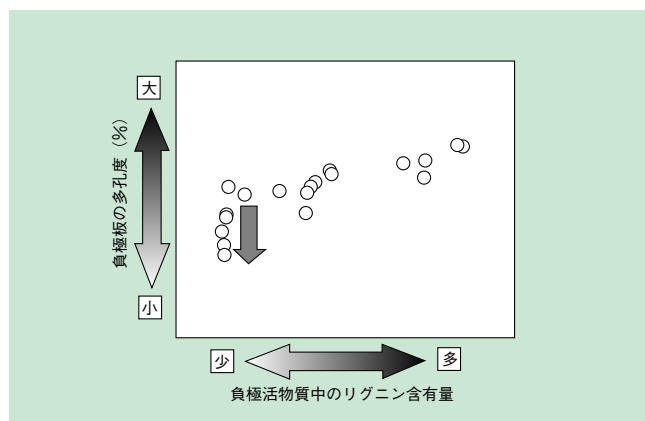


図14 負極活物質中のリグニン含有量と多孔度の関係
Fig.14 Relation between Amount of Lignin and Porosity in Negative Active Material.

も混在しているため、負極板の比表面積だけが高率放電性能に影響しているわけではないことが分かる。

その他の劣化要因として、寿命試験中の負極板の多孔度を調査した。負極活物質中のリグニン含有量と多孔度の関係を図14に示す。リグニン含有量の減少にともない多孔度も減少している傾向があり、また、リグニン含有量の減少速度が遅くなった後も、多孔度が減少していることが確認された。負極活物質中のリグニン含有量の減少にともなう活物質粒子の粗大化、および負極活物質の収縮による細孔構造の変化によって、負極活物質の多孔度が小さくなり、電解液中の硫酸イオンの拡散性が悪化し、負極板の高率放電性能の低下が引き起こされると思われる。

以上の解体調査結果から、負極板の高率放電性能の劣化は、負極活物質中のリグニン含有量の減少にともない、以下の要因により劣化を引き起こされると思われる。

- ① 比表面積の減少=充放電に作用する反応場の減少
- ② 多孔度の減少=硫酸の拡散性の低下

〔7〕 結 言

地上デジタル放送局向けハイレート長寿命制御弁式鉛蓄電池HD形を開発した。

- 1) ①腐食変形が小さい高耐食性合金格子の使用, ②寿命と放電性能のバランスのとれた電解液濃度の選択, ③電池仕様に適した充電設定電圧の選定による正極板の長寿命化, ④負極添加剤として、リグニンスルホン酸の採用と添加量の適正化により高率放電での長寿命性能を向上させた負極板により、高率放電（2CA）使用での寿命が、13年（25℃使用）を有するハイレート長寿命の小形制御弁式鉛蓄電池を開発した。
- 2) 電池使用温度が高いと寿命が短くなる関係があり、温度に対して負極板の高率放電性能の劣化は、正極格子の腐食よりも影響を受けやすく、10℃上昇するごとに2倍以上の加速倍率を取ることを確認した。
- 3) 高温加速寿命試験による負極板の加速倍率からHD形電池の負極板の寿命性能は36年と推定され、HD形電池は正極板の格子腐食が寿命支配となり、高率放電（2CA）使用で、13年の要求性能を満たすことを確認した。

〔参考文献〕

- 1) 向谷一郎 他：“鉛蓄電池正極格子の腐食変形予測による長寿命設計とMU,LL形電池への適用”，新神戸テクニカルレポート，No.15, P.23 (2005) .
- 2) 武政有彦 他：“軽量化据置シール鉛蓄電池MST形の開発”，新神戸テクニカルレポート，No.10, P.25 (2000) .
- 3) 寺田正幸 他：“42V高電圧システム自動車用制御弁式鉛蓄の開発”，新神戸テクニカルレポート，No.13, P.23 (2003) .
- 4) David P. Boden et al:” The effect of organic expander materials on the performance, life, surface area and crystal of negative electrodes in valve regulated cells” , J. Power Sources, 95, p277 (2001) .
- 5) D. Reid et al:” Accelerated life testing at valve regulated lead-acid batteries, Intelec, 90, p468 (1990) .
- 6) 日本電機工業会技術資料 JEM-TR215：UPS用制御弁式据置鉛蓄電池ユーザーズガイドライン (2001) .