

サイクル専用小形制御弁式鉛蓄電池HC形の開発

Cyclic Small VRLA Batteries with Toughness and Long Life: HC Type

向谷一郎* Ichiroh Mukaitani 林 晃司* Koji Hayashi 辻井伸長* Nobunaga Tsujii

川越智夫** Tomoo Kawagoe 三谷 桂** Katsura Mitani 延山弘一** Kouichi Nobeyama 野村洋一*** Youichi Nomura

高齢者や身障者が使用する電動車いすは、高い信頼性が要求されるので、この用途に供する小形制御弁式鉛蓄電池の高信頼性を実現する開発に着手した。電動車いすの用途は、通常のサイクル劣化のほかに、想定よりも少ないサイクル数で寿命に達する、PCL (Premature Capacity Loss) と呼ばれる現象が起こりやすい。そこで、通常のサイクル長寿命化に加えて、PCL現象の起こりにくい蓄電池を提供することを目的として開発を進めた。その結果、以下の知見を得た。

正極集電体/活物質界面の腐食層が活性化し、この部分が最初に放電して絶縁体である放電生成物(硫酸鉛)の抵抗層が形成されるため、それ以降の放電が阻害されることによりPCL現象が起こる。

この知見をもとにPCL現象の加速評価方法を確立し、この手法を各種電池仕様の評価に応用することによって、小形電動車輦用途においてPCL現象の起こりにくい高密度活物質を有したサイクル専用小形制御弁式鉛蓄電池HC形(HC38-12形、HC24-12形)を開発した。

The elderly and the physically wish to enjoy pleasant and comfortable life and being increased the population who will use battery operated electric wheelchairs. It teaches us high reliable batteries should be introduced.

Now it is known the phenomenon PCL (Premature Capacity Loss) will be a cause of short life of battery and required to develop new designed batteries not to be happened such PCL easily.

Consequently, we obtained the following knowledge.

The PCL phenomenon occurs because, as the corrosion layer between the positive collector and the active material interface is activated and this portion discharges electricity first to form a resistive layer of a discharge product (lead sulfate) which is an insulator, the discharge is blocked thereafter.

We established an accelerated evaluation method for the PCL phenomenon and applied this technique to evaluation of various battery specifications, and then new designed cyclic VRLA batteries (HC-38 and HC-24) with toughness and long life are introduced.

〔1〕 緒 言

環境調和性や省エネルギー - などの社会的な要求が高まり、小形制御弁式鉛蓄電池を搭載した小形電動車輦が注目されている¹⁾。その例として、公道を走ることのできる小形の電気自動車や電動バイクがあり、また、環境に優しい乗用ゴルフカート(たとえば当社製キャリ - ECO5)などがある。その中で、高齢化社会への移行や人権意識の高揚などにより、高齢者や身障者の使用する電動車いすの市場は毎年二桁成長を続けている²⁾。

電動車いすは、ジョイスティックで操作する自操用標準形と、スクーター形の自操用ハンドル形に区分され、前者は歩行不能な身障者、後者は歩行困難な高齢者用に供されるため、安全性と信頼性が最も重要である。従って、これに使用される蓄電池にも高い信頼性が要求されることになる。

充放電を多数回繰り返す使い方のサイクル用途(以下サイクル用途と称する。)では、正極活物質の劣化や正極集電体(正極格子)の腐食といった一般的な劣化モードだけでなく、通常期待されるサイクル数よりも短いサイクル数で寿命に達するPCL (Premature Capacity Loss) と呼ばれる現象が起こり

*電池技術研究所 **名張工場 ***事業本部

やすい。そこで、高信頼性のサイクル専用小形制御弁式鉛蓄電池の開発の一環として、本用途におけるPCL現象の解明とそれを再現する加速評価方法を開発し、これを応用してPCL現象の起こりにくい蓄電池の開発を進めたので以下に報告する。

〔2〕開発コンセプト

当社のサイクル専用の制御弁式鉛蓄電池としては、乗用ゴルフカート用に開発されたHC100-12形、電力貯蔵用に開発されたLLシリーズがある³⁾。

本報告の開発対象は小形電動車輛用途に改良されたサイクル専用小形制御弁式鉛蓄電池HC24-12形、及びHC38-12形電池である。

小形制御弁式鉛蓄電池の用途の大半を占めるバックアップ用途では、あらかじめ設定された負荷から大きく逸脱することは少なく、充電条件もほぼ一定である。これに対し、充放電を多数回繰り返す使い方のサイクル用途では、負荷や充電条件ともまちまちであるのが普通である。特に小形電動車輛

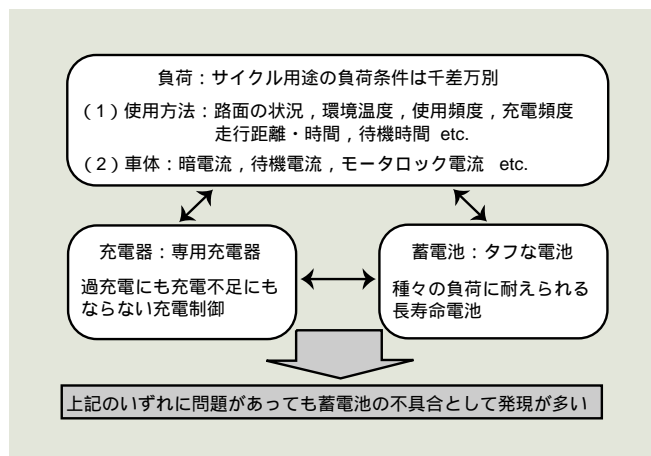


図1 小形電動車輛用蓄電池における負荷・充電器・蓄電池の適合性
Fig.1 Correlation of Battery Reliability for Compact Electric Vehicle Use.

表1 小形電動車輛用蓄電池の課題と対応策

Table 1 Subject and Countermeasure for Compact Electric Vehicle Use.

項目	課題	対応策
使用条件・環境	・季節等によりユーザの使用状況が変わる。 (一様でない) ・顧客が充電を忘れるなど、必ずしも適切な使用方法ばかりではない。	・車輛メ - カと共同でユ - ザに注意喚起のお願いをする。
充電器との適合性	・深い放電を行った場合を想定した充電仕様を設定すると、浅い放電の場合過充電が起こりやすくなる。	・過充電に対する電池の耐久性を高め、過充電気味の充電条件とする。 ・電圧・電流検知に加え、温度・電気量等で制限する充電制御とする。 ・充電器と電池の適合性の検証を行う。
蓄電池	・蓄電池の劣化は、泥状化、格子腐食変形、及び減液によるものが多く、長寿命化の検討が必要である。	・正極活物質の高密度化により、泥状化の進行を遅らせる。 ・全極板群の加圧力を高くした。 ・電解液添加剤を使用し、減液による群加圧力減少に伴う容量低下を抑制する。
PCL現象	・特定の使用方法・環境においてPCL現象が起こることがある。	・格子 / 活物質の密着を高める製造方式とする。 ・PCL現象を解明し対策を行う。 (a) 再現試験方法確立 (b) メカニズムの推定 (c) 高密度活物質 (d) 格子 / 活物質密着性

用途では、使用方法は千差万別であるので、図1に示したように負荷(使用方法)、充電器、電池の三者の適合性がきわめて重要となる。また、三者のうちいずれに問題があっても、現象としては蓄電池の不具合として現れてくることが多い。これらの状況をふまえ、表1に小形電動車輛用蓄電池の課題と対応策を示した。本報告では、その中の本用途におけるPCL現象の解明と対応策について述べる。

〔3〕検討内容

3.1 PCL現象の解明と加速評価方法の開発

3.1.1 概略

サイクル用途では、PCL現象と呼ばれる正極板の格子/活物質界面に存在する腐食層(以下“格子/活物質界面に存在する腐食層”を単に“腐食層”と称する。)が放電時に優先反応し、硫酸鉛を含む高い抵抗性皮膜が生成して早期に容量低下する場合があることが知られている⁴⁾⁵⁾⁶⁾⁷⁾。高信頼性を確保するためには本用途におけるPCL現象の解明と、開発品の評価方法の一手段としてPCL現象加速評価方法の確立が不可欠である⁶⁾。

そこで、次の検討を行った。

- (1) モニタ試験調査
- (2) PCL現象再現試験方法の開発
- (3) 電池仕様とPCL現象発生の関係
- (4) PCL現象発生メカニズムの推定
- (5) PCL現象の起こりにくい電池の開発

3.1.2 モニタ試験調査

開発に先立ち実機モニタ試験を行った。図2は実機モニタ試験電池の5時間率放電特性で、比較的早期に容量低下したものの(サンプルB)と正常品(サンプルA)の放電曲線を示したものである。いずれも正極支配(正極電位により放電特性が支配される状態)であるが、容量低下しているサンプルBでは放電曲線に僅かなショルダーが見られ、通常のサイクル劣化とは異なった挙動を示している。これはPCL現象の一つの特徴であると考えられる。

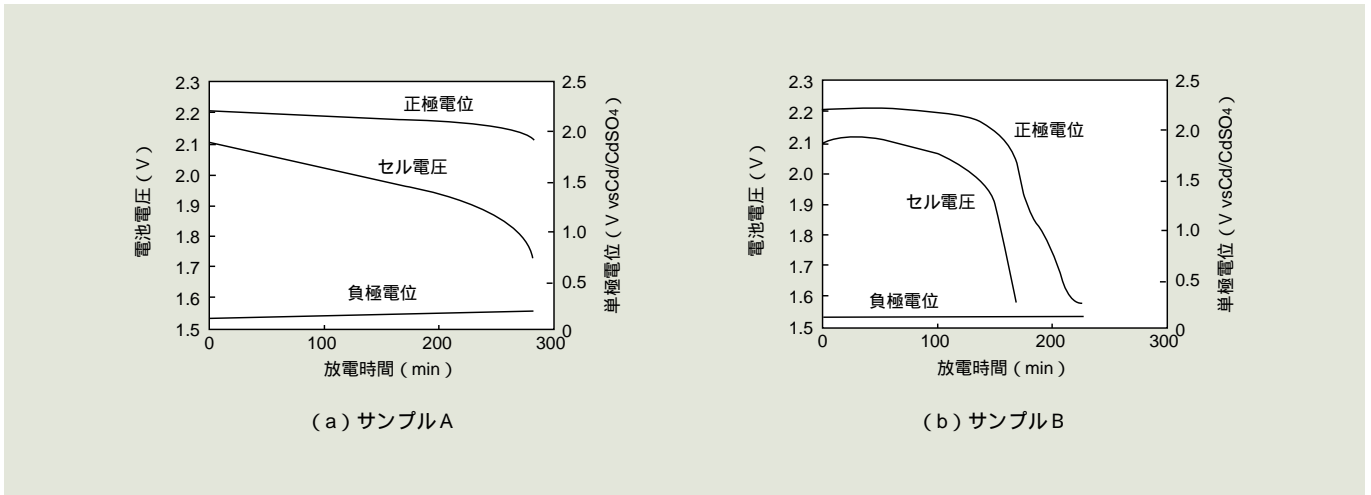


図2 実機モニタ試験電池の0.2C5 放電特性曲線
Fig.2 Discharge Characteristic Curves of 0.2C5 on the Monitoring Test.

項目	未使用	サンプルA (正常品)	サンプルB (容量低下品)
反射電子像 2mm			
S像 2mm			

図3 実機モニタ試験電池の放電状態の正極板の硫酸鉛分布 [格子周辺]
Fig.3 PbSO₄ Distribution on Cross Section of Positive Plates around Grid Wires in Discharge State of Monitoring Test.

図3は未使用電池及びサンプルA, Bの放電状態における正極板断面の硫酸鉛分布について、EPMA (Electron Probe Microanalysis: X線マイクロアナリシス) 測定を示したものである。S像はイオウ、すなわち放電生成物である硫酸鉛の分布を示している。

未使用電池では正極表面に反応が集中しているのに比べ、正常に劣化が進んでいるサンプルAは正極内部まで硫酸鉛が存在している。これに比べ、サンプルBは、放電時間が短い

ため硫酸鉛の存在そのものは少ないが、格子/活物質界面に集中して硫酸鉛が生成していることがわかる。これもPCL現象のひとつの特徴である⁸⁾⁹⁾。

3.1.3 PCL現象の再現試験方法の開発

放電深度、放電電流値による寿命特性の違いを調べるため、当社汎用電池について表2に示した条件で試験を行い、このときの容量推移を図4に示した。

車輛用電池の標準電流値である0.2C5Aの電流値では、放

表2 PCL現象再現実験の試験条件
Table 2 Test Condition of PCL Growing Cycle Life Test.

種類	放電条件	充電条件
条件1	電流 0.2 C5 × 3時間 (DOD 60% / 5HR)	電流 0.2 C5 - 0.043 C5 放電量の120 %
条件2	電流 0.2 C5 × 1.5 時間 (DOD 30% / 5HR)	同上
条件3	電流 0.2 C5 × 20 分 (DOD 6.7% / 5HR)	同上
条件4	電流 1 C5 間欠放電合計 12分 (DOD 20%)	同上

電深度が浅いほどサイクル数が増加した。しかし、放電電流値が大きく放電深度が浅い場合は、図4に示すように、放電深度から想定するよりも早い時期に容量低下が起こりやすかった。また、この電池は3.1.2項で述べたPCL現象の特徴を示していた。

表3に示した試験条件をPCL現象の加速評価試験として以後の検討に用いた。

3.1.4 電池仕様とPCL現象発生との関係

電池仕様とPCL現象発生との関係を知るため、種々の仕様の電池(7Ah-12V)を試作し、3.1.3項で述べたPCL現象の加速評価試験に供した。

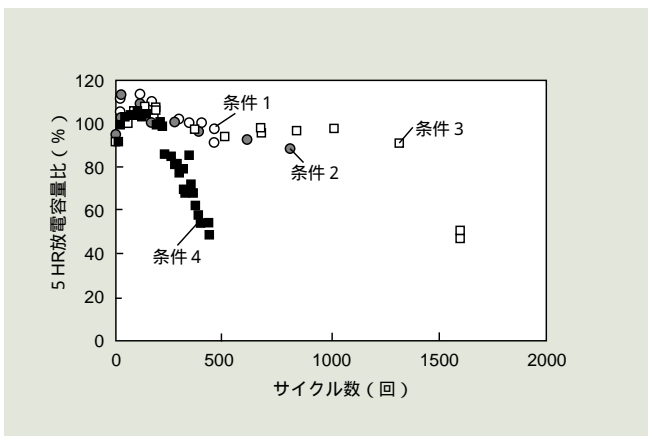


図4 PCL現象再現実験の各仕様条件における0.2C5容量推移
Fig.4 Change in Discharge Capacity of 0.2C5 during Various PCL Cycle Test.

表3 PCL現象の加速評価試験の試験条件

Table 3 Test Condition of Accelerated PCL Cycle Test.

項目		内容
寿命試験	条件	表2の条件4
容量確認	放電	0.2 C5 A F.V=9.6 V
	充電	設定電圧: 14.7 V (2.45 V/セル)
		最大電流: 0.2 C5 A x 16h
	休止	1 h
容量確認間隔		寿命試験 12サイクル毎

表4 正極活物質利用率に着目した試験電池仕様

Table 4 Specification of Battery of Comparison with Positive Active Material Utilization.

種類	活物質	格子 / 活物質処理	活物質利用率	備考
仕様1	低密度	あり	大	汎用仕様
仕様2	低密度	あり	小	活物質増加による利用率抑制仕様

表5 電池仕様とPCL現象発生への影響

Table 5 Effect of Battery Specification on Happening of P.C.L Phenomenon.

検討項目		PCL現象発生への影響	
		影響大	影響小
正極	活物質利用率	高い	低い
	活物質密度	低い	高い
	熟成方法	高利用率活物質形成仕様	高強度活物質形成仕様
	格子 / 活物質界面処理	なし	あり
負極	添加剤	影響しない	影響しない
	厚さ	影響しない	影響しない
	利用率	影響しない	影響しない
電解液	成層化抑制剤	なし	あり
	電解液比重	高い	低い

その一例として、活物質利用率に着目した評価結果を以下に示す。試験電池の仕様を表4に、PCL現象加速評価試験の容量の推移を図5に、容量低下した仕様1を含む24サイクル目の電池の放電特性曲線を図6に示す。さらに、この電池の

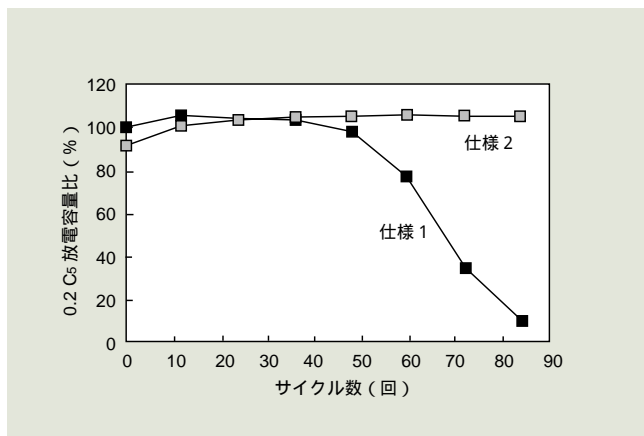


図5 PCL現象加速評価試験の0.2C5容量推移
Fig.5 Change in discharge capacity of 0.2C5 during Accelerated PCL Cycle Test.

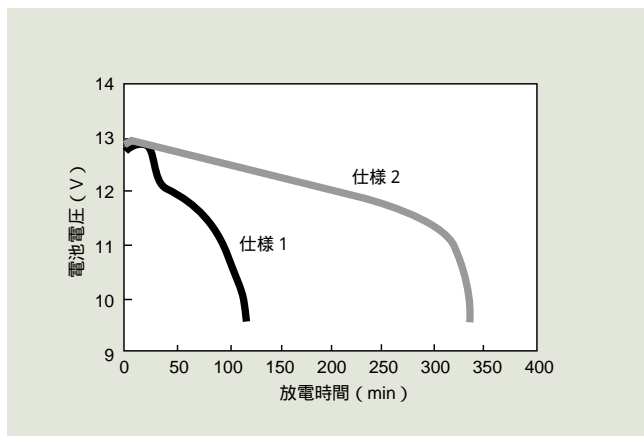


図6 PCL現象加速評価試験の0.2C5放電特性曲線(24サイクル時)
Fig.6 Discharge Curves of 0.2C5 on the Accelerated PCL Cycle Test. (at 24th cycle)

満充電状態、30%放電状態及び終止電圧まで放電した状態の正極板EPMA測定を実施した。その結果を図7に示す。仕様1の電池は40サイクルを過ぎたところから容量低下が始まり、容量低下後の放電特性曲線には明確なショルダ - が発生している。また、EPMA測定の結果から、容量低下した仕様1の電池では30%放電の状態では格子 / 活物質界面が硫酸鉛の層で覆われており、終止電圧まで放電した状態では緻密な硫酸鉛層が形成されていることがわかる。一方、初期容量を維持している仕様2の電池では、30%放電状態では格子 / 活物質

界面の一部に硫酸鉛が生成しているだけであり、終止電圧まで放電した時点でも硫酸鉛の層は、それほど緻密ではない。

このように仕様1ではPCL現象の特徴である 放電特性曲線にショルダ - の発現^{5) 8) 9)}、 格子 / 活物質界面への放電反応の集中の二点が再現されており^{4) 5) 8) 9)}、活物質利用率の高い仕様ではPCL現象が起こりやすいと考えられる。

同様の評価試験を、種々の仕様項目に着目して実施した評価結果を表5に示す。

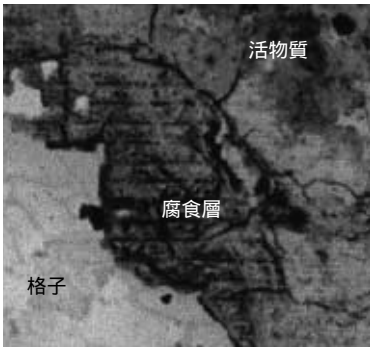
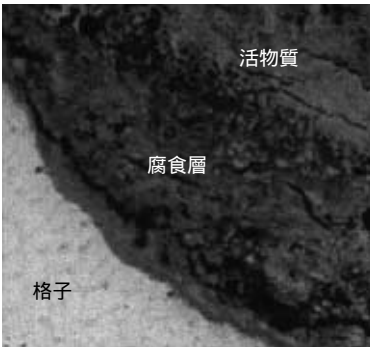
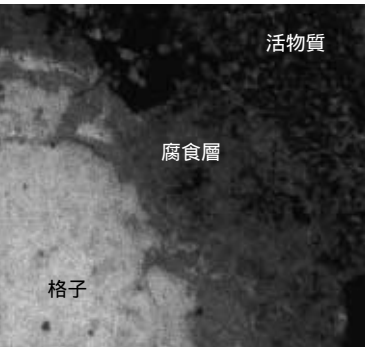
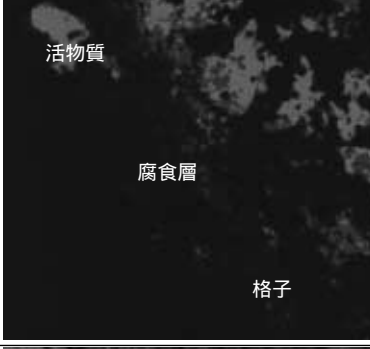
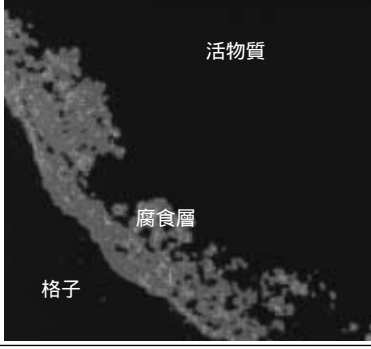
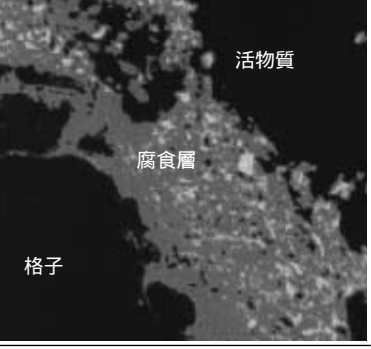


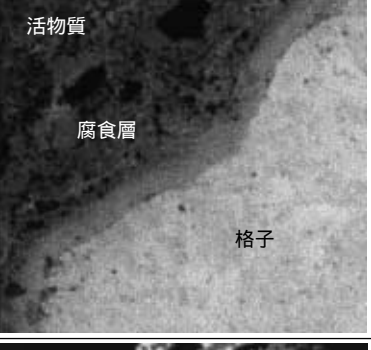
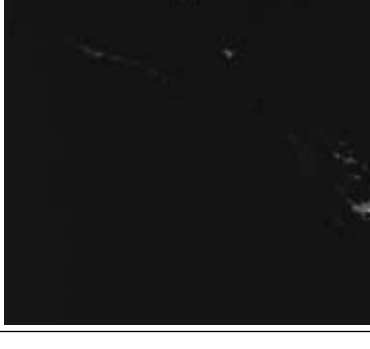
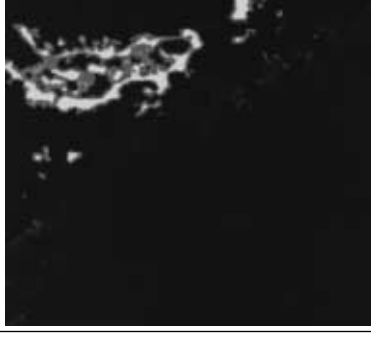
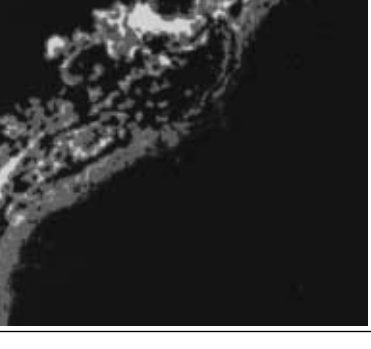
項目		充電状態	DOD 30%放電	終止電圧まで放電
仕様1	反射電子像			
	S分布			
仕様2	反射電子像			
	S分布			

図7 PCL現象加速評価試験に供した電池の正極板断面のEPMA測定 (格子/活物質界面拡大)

Fig.7 EPMA Analysis of Positive Plates in Cross Section with Various Discharge State of Accelerated PCL Cycle Test.

3.1.5 PCL現象発生メカニズムの推定

上述の検討により本用途におけるPCL現象について以下の知見が得られた。発生メカニズムのモデル図を図8に示した。

(1) PCL現象発生電池の特徴

- (a) 放電特性は正極支配である。
- (b) 正極格子 / 活物質界面に放電反応が集中している。

(2) PCL現象が発生しやすい充放電条件

- (a) 浅い放電であり、大電流間欠放電で発生しやすい。
- (b) 過充電気味である。

(3) PCL現象が発生しやすい電池仕様

- (a) 正極活物質の利用率が大きい、正極活物質密度が低い、成層化抑制剤が添加されていないなど、いずれも極板内部への電解液の拡散条件(拡散が良いほど、PCL現象がおこりやすい)が影響している。
- (b) 格子 / 活物質の密着性の良い高強度活物質を形成する熟成方式や、格子 / 活物質界面処理を実施することで、PCL現象の発生が抑制される。すなわち、格子 / 活物質界面の性状が影響を与えている。

以上のことから、本用途におけるPCL現象発生メカニズムは以下の様に推定される。

(1) 過充電により格子表面が腐食し、格子 / 活物質界面に腐食(二酸化鉛)層が形成される。

(2) 放電時に腐食層が放電する。充放電に伴う体積変化のストレスにより、腐食層は多孔質になり活性化する。

- (a) 大電流放電の場合、急激なストレスが発生するが、通常は電解液の拡散が追いつかず放電はそれ以上進行しない。しかし、間欠的な大電流放電では、電解液の拡散が放電反応に追従できるため、腐食層の放電が促進され活性化が進行する。
- (b) 浅い放電の場合、格子(集電体)に近い腐食層に反応が集中する。

(3) 格子 / 活物質界面に活性化腐食層が形成されると、放電開始とともに腐食層が放電して硫酸鉛化し、高抵抗の層を形成する。この時点で抵抗損失のため出力電圧が低下し、放電特性曲線にショルダ - ができる。

3.2 PCL現象の起こりにくい電池の開発

3.1節の検討結果をもとに開発したPCL現象の起こりにくい電池仕様Bを比較のため汎用品仕様Aとともに表6に示し、38Ah-12V(20HR)サイズの電池を試作した。図9は一般的なサイクル寿命試験結果を示したもので、約2倍の寿命特性を有している。また、図10は試作電池のPCL現象加速評価試験結果を示したもので、試作電池BではPCL現象が発生していないことがわかる。

[4] 開発電池の概要

以上のように開発したPCL現象を加速再現する評価方法等を用い、サイクル寿命特性を向上させた小形電動車輛用のサイクル専用小形制御弁式鉛蓄電池を開発した。開発電池の外観を図11に示した。また、表7に開発電池の要項を示した。

ここに示すように従来の汎用電池に比べ、放電特性が同等でサイクル長寿命の小形電動車輛に適した高信頼性のサイク

ル専用小形制御弁式鉛蓄電池HC形(HC24-12形, HC38-12形)シリーズを開発することができた。

表6 評価試験用電池仕様

Table 6 Specification of Test battery.

種類	正極活物質	格子 / 活物質処理	備考
仕様A	低密度	なし	汎用電池の仕様
仕様B	高密度	あり	今回開発のHC形電池仕様

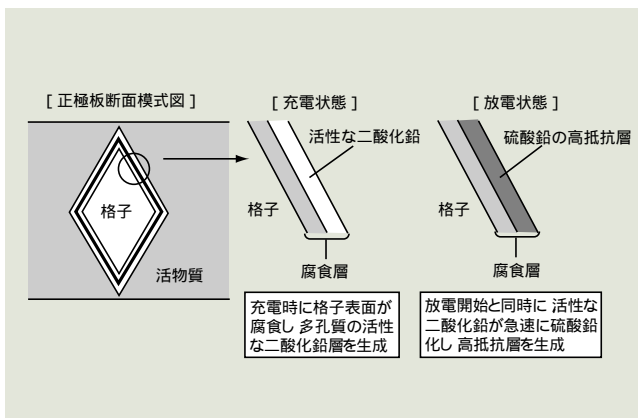


図8 PCL現象の発生メカニズム

Fig.8 Schematic Model of PCL Growing Mechanism.

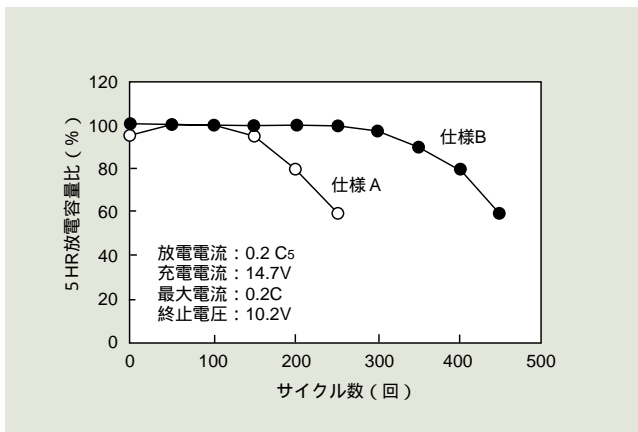


図9 開発品の一般的なサイクル寿命試験結果

Fig.9 On Newly Development Battery Change in Discharge Capacity of 0.2Cs during General Life Cycle Test.

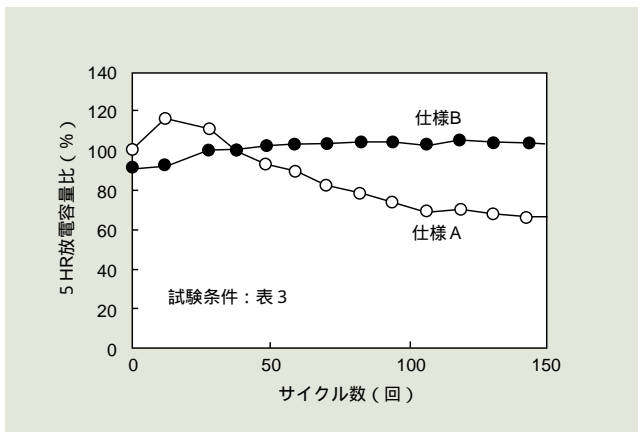
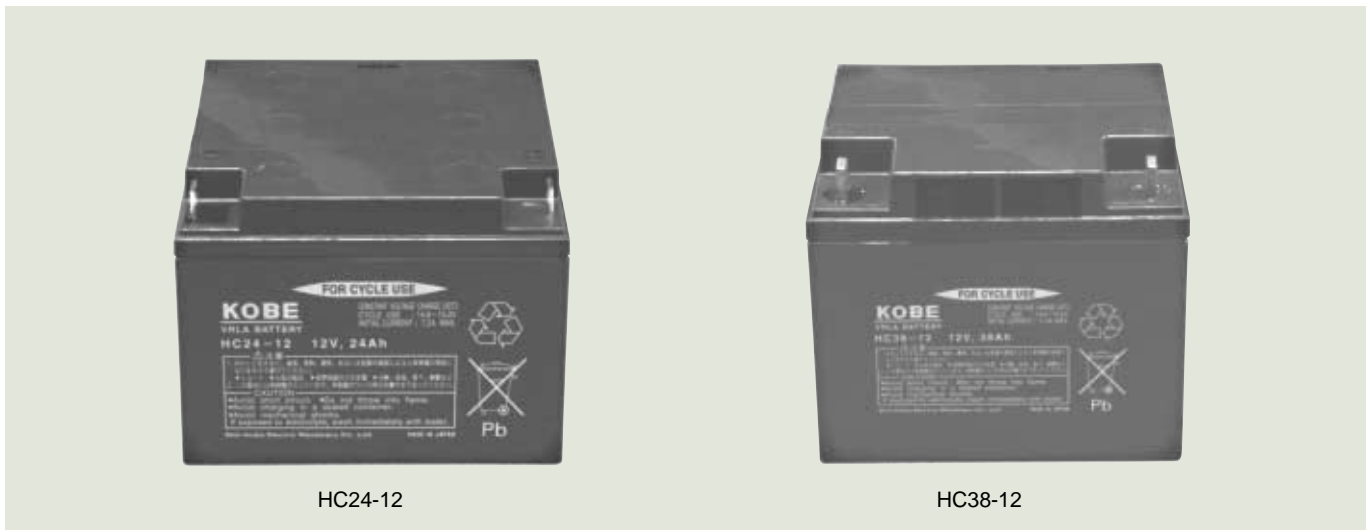


図10 開発品のPCL耐久性検証試験結果

Fig.10 On Newly Development Battery Change in Discharge Capacity of 0.2Cs during Confirmatory Accelerated Cycle Test.



HC24-12

HC38-12

図11 開発電池の外観写真

Fig.11 External View of Newly Developed Battery.

表7 開発電池の要項

Table 7 Main Characteristics of Newly Developed Battery Specifications.

蓄電池形式			開発品		汎用品
			HC24-12	HC38-12	HP38-12
公称電圧		V	12	12	12
容量 (25)	20 HR (0.05C) 1.75 V/セル	Ah	24	38	38
	10 HR (0.1C) 1.75 V/セル	Ah	22	35	35
	5 HR (0.17C) 1.75 V/セル	Ah	20	32	32
	1 HR (0.6C) 1.60 V/セル	Ah	14	23	23
	1 C 1.60 V/セル	Ah	12	19	19
寸法	総高さ	mm	125 ± 2	170 ± 2	170 ± 2
	箱高さ	mm	125 ± 2	170 ± 2	170 ± 2
	長さ	mm	166 ± 1	197 ± 1	197 ± 1
	幅	mm	175 ± 1	165 ± 1	165 ± 1
質量		約kg	9.0	15	15
端子		-	M 5 ボルト・ナット		
電槽の燃焼性		-	UL94HB		
内部抵抗 (25)		約m	10	8	
サイクル寿命 DOD100%		サイクル	400		200
使用温度範囲	充電		0 ~ 40		
	放電		- 15 ~ 50		
	保存		- 15 ~ 40		

〔 5 〕 結 言

- (1) 小形電動車輛用途で発生するPCL現象を加速再現する評価方法を開発した。この方法を用いて、各種仕様の電池を評価すると共に 本用途におけるPCL現象発生のメカニズムを解明した。
- (2) (1) の知見をもとに、PCL現象の起こりにくい高信頼性のサイクル専用小形制御弁式鉛蓄電池(HC24-12形、HC38-12形) を開発した。

〔 参考文献 〕

- 1) 井上友子：大学で作られたユニークな研究用電気自動車たち，電気学会誌，122巻，6号（2002）。
- 2) 国民生活センタ - 編：電動三・四輪車：確かな目，No.176，p.6（2001）。
- 3) 高林久顕 他：電力貯蔵用制御弁式鉛蓄電池の開発，新神戸テクノカルレポ - ト，No.11，p.35（2001）。
- 4) 岡田祐一 他：鉛蓄電池の早期容量低下（PCL）発生原因の解明，GS News Technical Report，61巻（第2号），p.7（2002）。
- 5) AF.Hollenkamp: When is capacity loss in the lead/acid batteries "premature"?, J. Power Sources, 53, p.9(1995).
- 6) 向谷一郎 他：電動車輛用制御弁式鉛蓄電池の早期容量低下とその判定方法，第42回電池討論会要旨集，1C14，p.370（2001）。
- 7) 中山恭秀 他：サイクル用小形シール鉛蓄電池，YUASA-JIHO，No.71，p.46（1991）。

- 8) A.F.Hollenkamp et.al. :Effects of grid alloy on the properties of positive-plate corrosion layers in lead/acid batteries. Implications for premature capacity loss under repetitive deep-discharge cycling service, J. Power Sources, 48, p.195 (1994).
- 9) R. David Prengaman: The Impact of ALABC Research Results on Battery Design, The Battery Man, 42, p.16 (2000).