

制御弁式据置鉛蓄電池MSJ-Sシリーズの開発

Valve Regulated Stationary Lead-Acid Batteries MSJ-S Series

吉山行男* Yukio Yoshiyama 福田峰樹* Takaki Fukuta

延山弘一** kouichi Nobeyama 庄司 馨** Kaoru Syouji 小幡篤史** Atsushi Obata

エンジン始動用や無停電電源装置（UPS）用途として、大電流での短時間バックアップに適した制御弁式据置鉛蓄電池MSJ-Sシリーズを開発した。

MSJ-Sシリーズは高形極板を使用し、10時間率(10HR)容量で200, 300, 600, 800, 1200Ahの容量を有する単電池がラインアップされており、低形極板を使用する従来のMSE形電池に比べ、設置工数および設置面積の低減、耐震性向上、点検作業の容易化を図った組電池構造としている。

これらの電池は活物質の特性向上および電池構造の改良により、UPS用として必要とされる10分間率（10MR）放電時の容量を、従来のMU形電池に比べ10%以上向上させることができた。

We have developed new designed Stationary Valve Regulated Lead-Acid Battery "MSJ-S" series with performance of large current discharge in short period suitable for the application of engine starter and UPS etc.

High height plates are introduced and being advantage on reducing installation space and working time for assembling unit, improving quake resistance and easier inspection compared with the conventional MSE series. There are various types 200Ah, 300Ah, 600Ah, 800Ah and 1200Ah at 10 hour-rate.

This new series are employing also the latest technology in active materials and cell structure, and it can achieve discharge capacity at 10 minute-rate more than 10%, which is key rate in the field of UPS application.

〔1〕 緒 言

当社では通信用バックアップ電源として汎用の制御弁式据置鉛蓄電池MSE形に比べ、省スペース化、耐震性向上、設置時間の短縮を実現したMU形電池を1997年製品化し販売している。MU形電池は長時間（1時間以上）のバックアップ用途の電池であるが、近年UPS用などの短時間（10～30分）バックアップの要求が増えている。

MU形電池の特長は、高型構造の単電池を金属枠に複数個挿入したユニット構造とし、このユニットを複数段積み上げて組電池としたことにより省スペース化、耐震性向上、設置時間の短縮などの利点がある。

一方、MSE形電池は短時間のバックアップに適用可能であることから、この特長も備えたMU形電池の開発が望まれてきた。

そこで、これらの要求を満たすために活物質の改良と電池

構成の最適化を検討し、大電流放電時の電池電圧特性を向上させ、MU形電池の形状で、短時間放電時の電圧特性がMSE形電池の標準特性を有する制御弁式据置鉛蓄電池MSJ-Sシリーズを開発した。開発した電池は大電流を必要とする始動用にも適用できる。

〔2〕 開発の内容

2.1 開発品の特長

開発の目標は、省スペースで設置時間を短縮したことを特長とするMU形電池（バックアップ時間：1時間以上）を、UPS用に適用するため、高率放電時（バックアップ時間10～30分）の電圧特性をMSE形電池同等以上とすることである。そのためには従来のMU形電池の高率放電性能を10%以上向上させることが必要であり、その手段として活物質の改良と電池構成の最適化を行うこととした。

開発する製品の特徴を以下にまとめる。

- (1) 従来のMU形電池は1時間以上の長時間負荷対応である。開発するMSJ-S新形電池は短時間負荷（10分間率まで）にも対応可能にする。
- (2) 従来のMU形電池と同じユニット構造を採用する。すなわち単電池を4～12個単位で金枠に収納し、金枠を連結して設置する構造とする。MSE形電池と比べ設置工数を40～50%減少し、設置面積を約1/2に縮小し（当社従来比）、剛性の向上と耐震性の向上もめざす。
- (3) 端子面が前面に並ぶ構造にする。これにより電圧測定等の点検を容易として、点検作業の短縮をさらに図る。

2.2 高率放電特性向上の方策

電池構造および放電反応の進み方について説明し、高率放電特性向上のための方策について考える。

(1) 制御弁式据置鉛蓄電池の構造を図1に示す。制御弁式据置鉛蓄電池は、正極板と負極板および両極板間にセパレータとしてリテーナと称するガラス繊維の不織布が複数枚配置された極板群からなり、極板群には電解液としての希硫酸が含浸されている。極板は、鉛合金製の格子体に活物質が保持された構成となっている。活物質は多孔質、組成は正極が二酸化鉛（PbO₂）、負極が鉛（Pb）である。

鉛蓄電池の放電反応は式（1）のように進み、活物質は硫酸電解液と反応し、その硫酸が消費されてしまったときか、リテーナ側から極板側への硫酸の拡散が追いつかなくなったところで放電は終了する。



図1 制御弁式据置鉛蓄電池形の構造
Internal Structure of Stationary Valve-Regulated Lead-Acid Battery.

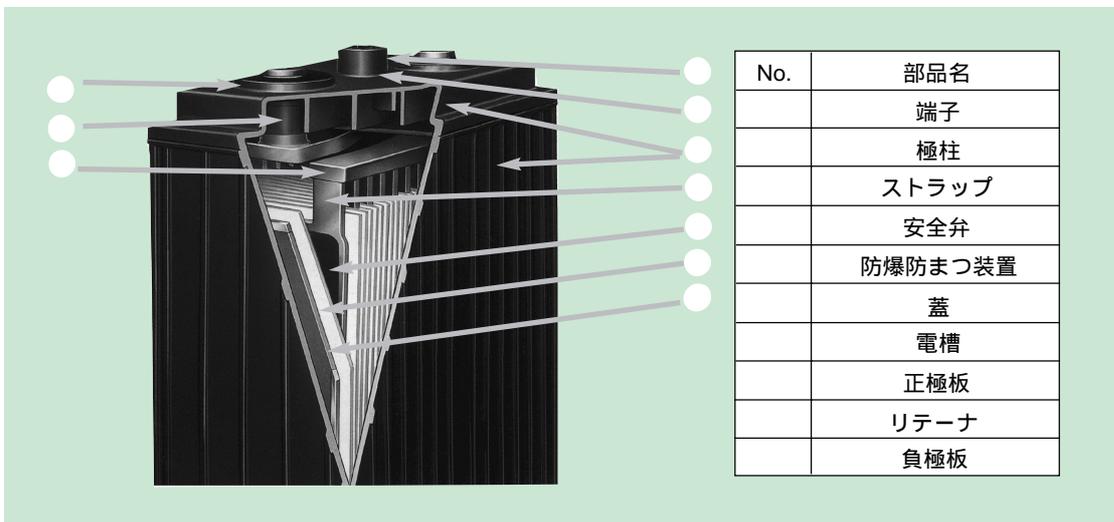


表1 放電特性の向上のための方策

Table 1 Method of Improving High Rate Discharge Characteristics.

目的	方法	具体的方策	
極板の容量向上	極板内の電解液含有量を向上	極板の多孔質化 (大きな空孔を極板内に形成する)	ベスト水分量の増加(正極・負極) 空孔を形成する物質の添加(正極)
	活物質と電解液との反応促進 (PbO ₂ あるいはPbからPbSO ₄ への溶解反応促進)	活物質表面積の増加	四酸化三鉛(鉛丹)の添加(正極) リグニンの選定(負極)
放電時の電圧特性向上	放電中の電気伝導性の低下を抑制 (放電時に絶縁体である硫酸鉛(PbSO ₄)が生成するため)	導電助剤の添加	カーボンの添加(負極) 黒鉛粉末の添加(正極)
	放電時の電圧降下を抑制	内部抵抗を抑制	極板間距離の低減 極板 - 極柱間の距離低減

- (2) 活物質と電解液の急速な反応が必要である高率放電では、リテーナ側から極板への電解液の拡散が間に合わないため、放電時には主に極板内の電解液が消費されることになる。従って放電性能を向上させるには極板内に電解液を多く保持する必要がある。
- (3) 次に電池構造面から考えると、正極板群および負極板群を一体化して集電するストラップや端子に由来する内部抵抗が放電特性に影響を与える。内部抵抗が大きいと放電時の電圧が低くなるため放電容量が低下する。
- (4) 以上のことから高率放電特性を向上させる方策として次のことを検討した。

- (a) 高率放電容量向上のための活物質の改善
- (b) 電圧特性向上のための電池構造の最適化

表1に放電性能の向上のための方策を示す。まず容量向上の方策として、正極は高多孔質化することで活物質内の電解液保持量の増加と極板内部への電解液の拡散性向上を図ることとした。負極ではこれまでの研究成果¹⁾²⁾を生かして、添加剤であるリグニンの選択による活物質の反応性向上とカーボン添加による導電性の向上を検討した。

次に高率放電時の電圧特性向上のための方策として、抵抗過電圧の低減を図るため正負極板間の距離を減少して適正化を図ることとした。また、大容量機種の高率放電では極板間の距離を縮めるだけでは十分な電圧特性は得られない。大容量機種になると極板の積層枚数が多く、端側の極板になるほど極柱からの距離が遠くなり、抵抗が増加するため、極柱本数を多くすることで放電時のストラップに流れる電流を分散させ電圧降下の低減を図ることとした。

〔 3 〕 正極活物質の改善による放電特性の向上

正極活物質の放電特性の向上のための方策としては、表 1 に示す項目の中で多孔質化することが最も効果があった。その多孔質化の方策として、水分量の増加と極板中に空孔を形成させることを目的とした黒鉛粉末の添加を行った。今回は黒鉛粉末の添加による放電特性向上について報告する。

試験には、従来のMU形電池の高形極板を用い、正極活物質量に対して負極活物質量が過剰となる極板構成とした。放電特性は 25℃ で30分間率相当 (1CA) の電流で放電した時の容量で比較した。

3.1 黒鉛粉末添加による放電特性向上

黒鉛粉末は、硫酸を黒鉛の層間に取り込んで黒鉛の厚み方向に膨張する性質があり^{3) 4)}、この性質を利用して極板中に空孔を形成する方法を用いることにした。このような反応は高酸化状態の酸化鉛のような酸化剤と硫酸が存在する場合は、正極側と負極側の電極を硫酸中で通電して、それぞれ二酸化鉛と鉛に酸化、還元するような化成工程で発生する。

黒鉛粉末は平均粒径約500 μmのものをを用い化成中の黒鉛粉末の膨張を促進するため、ペースト練合中の黒鉛粉末の酸化反応や硫酸との反応を抑制する特殊な練合処理を行った。黒鉛粉末の添加と特殊な練合処理の 1CA 容量の関係を 図 2 に示す。黒鉛粉末を添加すると容量が11%向上し、特殊な練合処理を行うとさらに6%向上した。この特殊処理を施した黒鉛粉末の添加量と放電容量比との関係を 図 3 に示す (無添加品の容量を100とする)。添加量の増加とともに容量が増え、添加量を1.5%にすると、無添加のものに比べ容量が最大で約17%向上する。

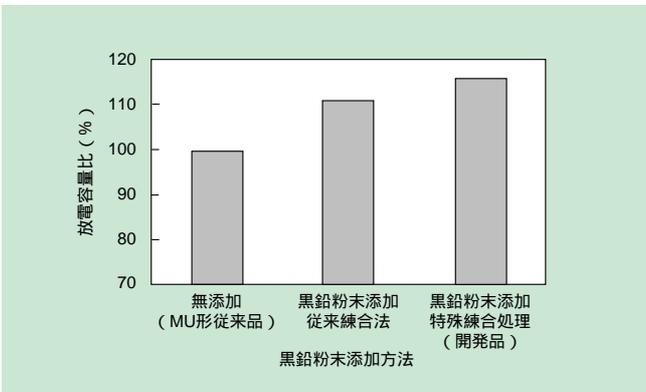


図 2 黒鉛粉末添加方法と1CA容量比

Fig.2 Capacity at C/1 rate by Addition of Graphite Powder.

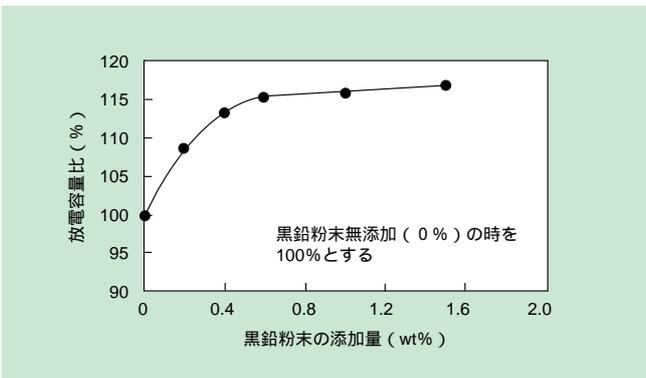


図 3 黒鉛粉末の添加量と放電容量比

Fig.3 The Relationship between Amount of Graphite Powder and Capacity of Positive Plate.

次に、黒鉛粉末の添加量と正極板の極板厚み変化との関係を 図 4 に示す。添加量を増すことにより極板厚み変化が大きくなるのがわかり、添加量を増やすことにより容量が増える関係に一致する。

3.2 開発した正極板の放電特性

開発品に適用する正極仕様は、黒鉛粉末の添加に加え、ペースト水分量の増加、四酸化三鉛 (鉛丹) の添加を組み合わせたものとし、放電容量、寿命性能を考慮して仕様を決定した。1CA放電時の正極の容量を黒鉛粉末添加ペーストの特殊な練合処理により従来のMSE形電池用正極板に比べて17%向上し、MU形電池用正極板に比べ6%向上できた。

〔 4 〕 負極活物質の改善による放電特性向上

4.1 リグニンの種類およびカーボンの影響

負極活物質にはリグニンを添加している。リグニンは充放電反応の起点を分散させて負極容量の低下を招く活物質の粗大化を防いでいると考えられ⁵⁾、リグニンの添加には負極活物質の放電特性を維持して寿命を延ばす効果がある。

そこでリグニンの種類と放電容量との関係を調べた。多くのリグニンの中から絞り込み実験を行い、部分脱スルホン化したリグニスルホン酸、クラフトリグニン、高分子量リグニスルホン酸の3種類を選択した。

容量が向上する要因として活物質表面積の増加が考えられるため、負極板の活物質比表面積と放電容量比との関係を 図 5 に示す。リグニンの種類により比表面積が変わり(カーボン添

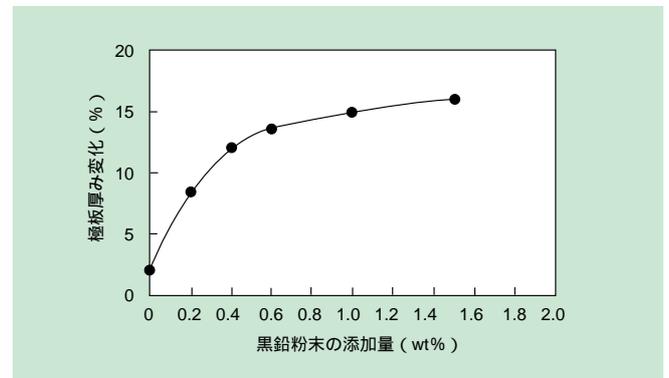


図 4 黒鉛粉末の添加量と正極板の厚み変化との関係

Fig.4 The Relationship between Amount of Graphite Powder and Change of Positive Plate Thickness.

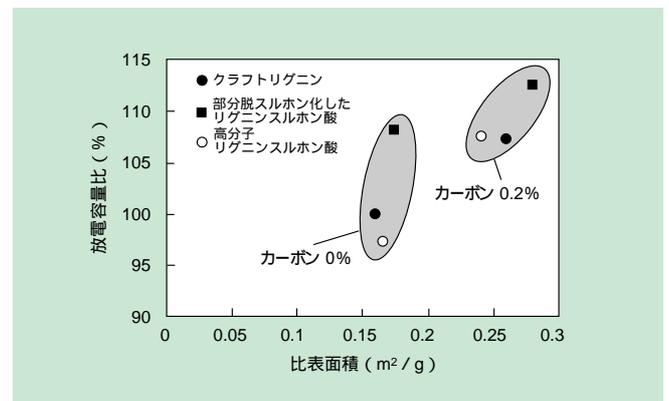


図 5 リグニンの種類が異なる負極板の活物質比表面積と放電容量比

Fig.5 The Relationship between Surface Area of Each Negative Active Material Added Various Lignin and Capacity of Negative Plate.

加品はカーボンの比表面積を含む),リグニン種類で比較した場合,部分脱スルホン化したリグニンスルホン酸を添加すると負極活物質の比表面積が大きく,容量が大きい傾向にある。

リグニンは凝集しやすく,リグニンが局部的に存在しないところでは粗大化する現象が見られる。そこでペースト中にリグニンおよびカーボンを均一分散したときの効果についても検討した。

4.2 開発した負極板の放電特性

開発品に適用する負極活物質には,カーボンと部分脱スルホン化したリグニンスルホン酸を添加することとした。従来品と開発品に1時間率放電時の負極板の放電容量を比較した結果を図6に示す。従来のMU形電池用負極板に比べ容量を約11%向上することができた。

さらにリグニンおよびカーボンを活物質中に均一分散させ高容量化の検討を行った。結果を図7に示す。負極添加剤を均一分散させた場合は30%の高容量化が確認された。図7は実験室レベルの結果である。工程での実現が今後の課題である。

〔5〕電池の内部抵抗低減

5.1 極間距離の低減

電池が放電している場合,正極板と負極板の間のリテーナ内部でプロトンの移動が起こっている。この移動のしにくさが電池の内部抵抗となる。極板間のプロトンの移動距離が長くなると抵抗が増加する。これが放電時の電圧特性を降下させて放電容量を減少させる。

高形極板で最も極間距離による内部抵抗の影響が大きい低

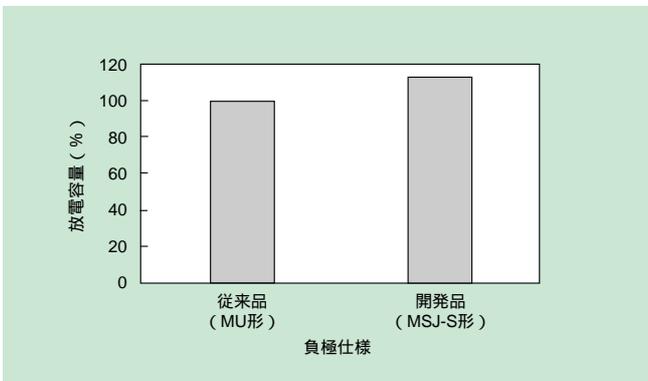


図6 開発した負極板と従来品との放電容量
Fig.6 Comparison of Capacity between Developed and Former Negative Plate.

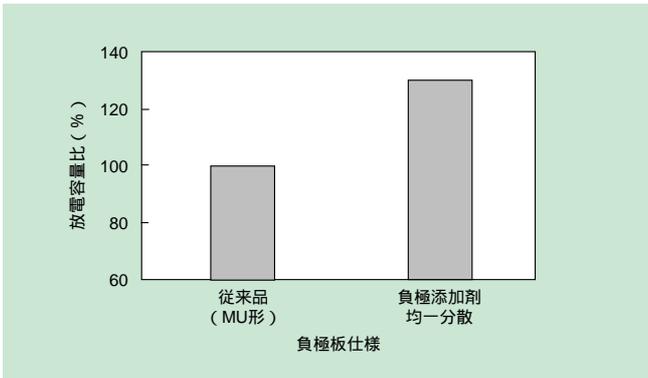


図7 負極添加剤を均一分散した負極板と従来品との放電容量
Fig.7 Comparison of the Capacity between Negative Plate which dispersed Additives Uniformly and Former Negative Plate.

温(-5)高率放電(2CA:定格容量の2倍の電流値:10分間率)特性を選び,放電開始直後の電圧降下を測定した。その結果を図8に示す。開発品であるMSJ-S形電池では極間距離をMU形電池の80%とすることにより電圧降下が20mV向上した。300Ahクラスの開発品(MSJ-300S)の高率放電(25,10分間率:2CA)特性を図9に示す。この図からわかるようにMSE形電池の標準特性を上回る特性が得られている。200AhクラスのMSJ-S新形電池も同様な特性を有する。

5.2 極板 - 極柱間距離の低減

図10に極柱増加による内部抵抗減少イメージを示す。極板で発生した電気は極板からストラップへ,さらに端子に集電される。この際にストラップや端子への電流の流れ難さが

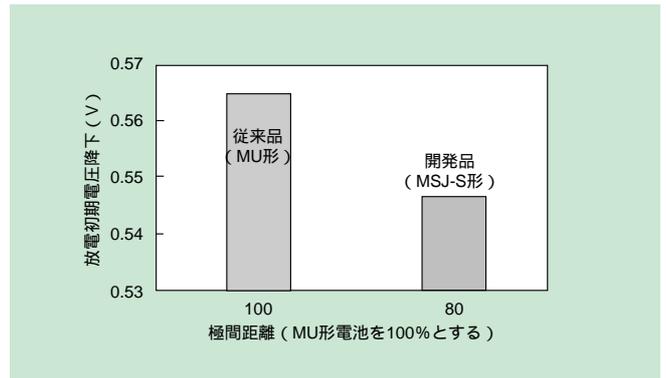


図8 極間距離と低温(-5)高率放電(2CA)開始直後の電圧降下特性
Fig.8 The Comparison of Drop Voltage in High Rate Discharge(2C) at the Low Temperature(-5) by Distance between Electrodes.

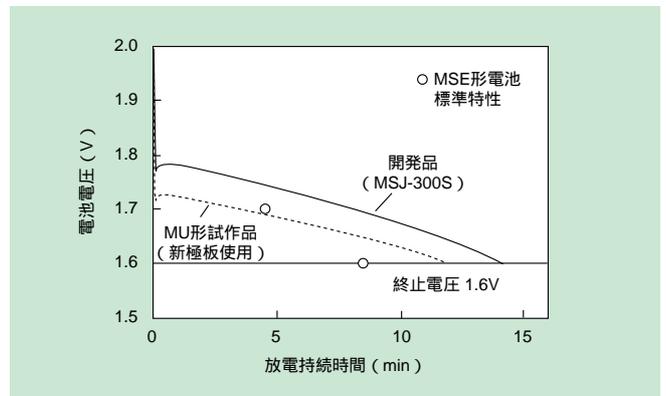


図9 開発品(MSJ-300S)の高率放電(25 2CA)特性
Fig.9 The Discharge Characteristic of Developed Product (MSJ-300S) at 2C Rate in 25.

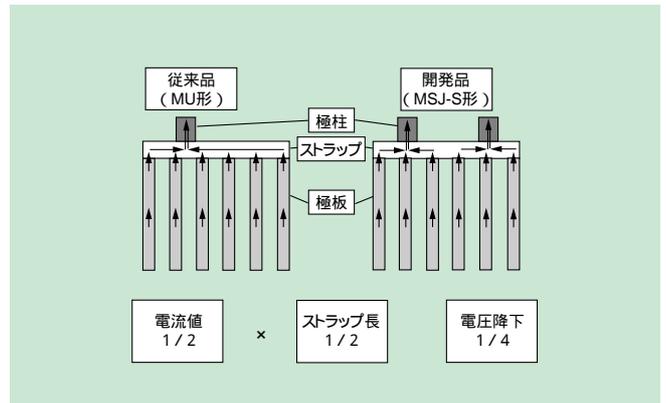


図10 極柱増加による内部抵抗減少イメージ
Fig.10 The Image of the Internal Resistance Decrease by Increasing the Pole.

抵抗である。定格容量が600Ah以上の容量の大きい電池では多数積層するためストラップが長く、極板から極柱までの距離が長くなるため抵抗が大きくなる。そこで極板から極柱までの距離低減のため極柱を増加した。

表2に開発したMSJ-S形電池の極柱構成を示す。極柱の増加により極柱に対する電流の集中が分散され、さらに内部抵抗の減少や発熱の減少の効果が表れた。新仕様の極板を用いたMU形電池の試作品と、開発したMSJ-S新形電池の1200Ah

表2 開発品 (MSJ-S形) 電池の極柱構成
Table 2 The Arrangement of the MSJ-S type Battery.

電池	極柱数
MSJ - 200S	2本 (正負極 1本ずつ)
MSJ - 300S	2本 (正負極 1本ずつ)
MSJ - 600S	4本 (正負極 2本ずつ)
MSJ - 800S	4本 (正負極 2本ずつ)
MSJ - 1200S	6本 (正負極 3本ずつ)

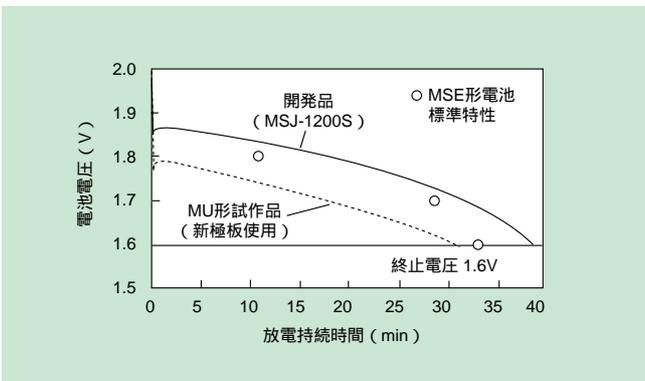


図11 1200Ah容量クラス電池の高率放電 (25 1CA) 特性
Fig.11 The Discharge Characteristic of the 1200Ah Battery at C/1 Rate in 25

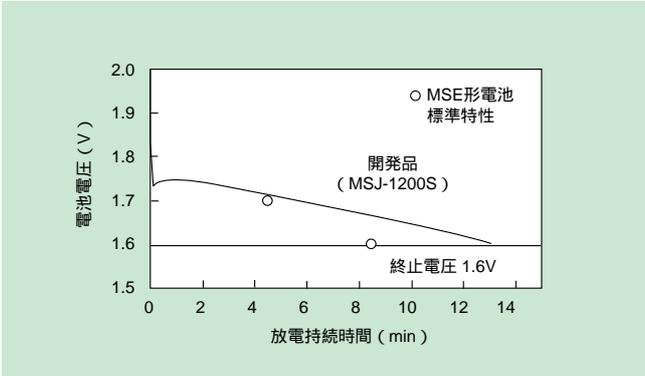


図12 1200Ah容量クラス電池の高率放電 (25 2CA) 特性
Fig.12 The Discharge Characteristic of the 1200Ah Battery at 2C Rate in 25

表3 開発品 (MSJ-S形) 単電池のラインアップ
Table 3 MSJ-S Type Batteries.

蓄電池型式		MSJ-S					
		200	300	600	800	1200	
公称電圧	V	2	2	2	2	2	
放電率	10HR (0.1CA)	Ah	200	300	600	800	1200
	5HR (0.16CA)	Ah	160	240	480	640	960
	1HR (0.6CA)	Ah	130	195	390	520	780
	10MR (2CA)	Ah	62	94	188	251	377
総高さ	mm	497	497	513	513	513	
箱高さ	mm	489	489	489	486	486	
長さ	mm	92	126	230	303	437	
幅	mm	172	172	172	172	172	
質量	約kg	15	22	42	67	97	

クラス電池の放電特性(25 1CA)を、MSE形電池の標準特性とともに図11に示す。従来のMU形電池では2CA高率放電は使用範囲外である。また、開発したMSJ-S新形電池の1200Ahクラス電池の放電特性(25 2CA)をMSE形電池の標準特性とともに図12に示す。これらの図からわかるように開発品の特性はMSE形電池の標準特性以上の特性を保有している。

〔 6 〕 開発品の構造と特性

6.1 単電池

開発したMSJ-200S形電池と従来品のMSE200形電池の外観を図13に示す。MSJ-S形はMU形と同様、MSE形に比べ高型構造をしており、端子部が前面に位置するように電池を金枠内に挿入して横置きで設置する。

開発した電池は表3に示すように10時間率で200, 300, 600, 800, 1200Ah容量の電池をシリーズ化しており、10分間率容量をMSE形電池に比べ10%以上向上した。図14にMSJ-Sシリーズの単電池を示す。

6.2 組電池

開発したMSJ-S形のユニット例を図15に、組電池の外形例を図16に示す。MSE形電池は金属製の架台の上に電池を載せるラック形式の構造をとっているが、MSJ-S形の組電池は1組の金属枠に単電池を複数個挿入したユニット構造としている。この金属枠ユニットは端子部、弁部が前面に配置されるように設置され、このユニットを複数段積み上げて組電池としている。



図13 200Ahタイプ単電池外観図
Fig.13 200Ah Type Batteries.

図14 開発品 (MSJ-S形) 単電池のラインアップ
Fig.14 MSJ-S Type Batteries.

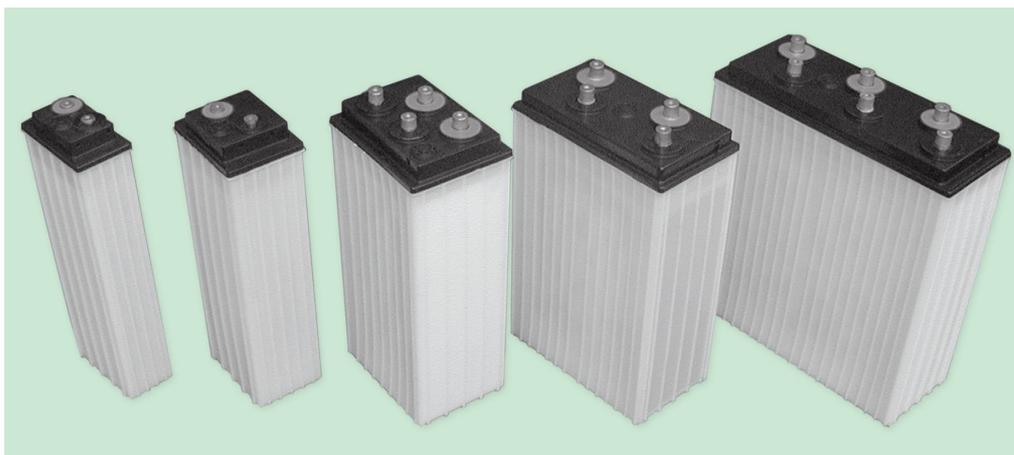


図15 MSJ-200Sユニット例 (12個)
Fig.15 Unit of the MSJ-200S battery(12 Pieces).



図16 MSJ-200S組電池例 (24個)
Fig.16 Set of the MSJ-200S Battery(24 Pieces).

〔7〕 結 言

エンジン始動用やUPS用途などとして、大電流での短時間バックアップに適した次のような特徴を有する制御弁式据置鉛蓄電池MSJ-Sシリーズ (200~1200Ah / 10HR) を開発した。

- (1) 高率放電性能を向上させ、10分間率 (2 CA) までの放電特性を、MSE形電池の標準特性以上とした。
- (2) 放電特性の向上は以下の手段により達成した。
 - (a) 正極板の黒鉛粉末の添加による多孔質化
 - (b) 新リグニン添加による負極板の表面積増加
 - (c) 極間距離の減少による内部抵抗の減少
 - (d) 極柱増加による極板 - 極柱間の内部抵抗減少
- (3) これらの電池は従来のMU形電池の構造上の特長を生かし、金属枠ユニット構造の採用により架台が不要となり、設置工数の低減、設置面積の低減、剛性向上による耐震性向上、点検作業の短縮を図ることができた。

〔参考文献〕

- 1) 武政有彦 他：“高容量制御弁式鉛蓄電池MST形の開発”，新神戸テクニカルレポート，No.12，p.23 (2002)。
- 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) 渡辺信淳他：グラファイト層間化合物，近代編集社，(1986)。
- 4) 炭素材料学会編：黒鉛層間化合物，リアライズ社 (1990)。
- 5) E.J.Ritchie:Research and Development of Organic Expanders Applicable to Lead-Acid Storage Batteries, J.Electrochem.Soc., 92, 229(1947)。

〔執筆者紹介〕



吉山 行男
1994年入社
技術開発本部電池技術開発所 所属
現在，制御弁式鉛蓄電池の開発に従事



福田 峰樹
1997年入社
技術開発本部電池技術開発所 所属
現在，制御弁式鉛蓄電池の開発に従事



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



庄 司 馨
1994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



小幡 篤史
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