

# 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

## Long-Life Design by the Corrosion Deformation Prediction of VRLA Battery Positive Electrode Grid and Application to the MU, LL Type Batteries

向谷一郎\* Ichiroh Mukaitani 林 晃司\* Koji Hayashi  
下浦一朗\* Ichiro Shimoura 坂本剛生\* Takeo Sakamoto 高橋 勇\*\* Isamu Takahashi

制御弁式鉛蓄電池の特性向上のためには、電池の寿命の主要因である腐食変形の少ない正極格子を開発することが重要である。

筆者らは、正極格子合金材料の結晶制御により耐食性に優れた均一に腐食する特徴を有した合金を開発すると共に、格子腐食の影響を最小限にとどめるための予測技術として、格子腐食変形シミュレーション技術を開発した。

このシミュレーション技術は腐食変形を熱膨張に置換するもので、これにより汎用機械系CAEソフトウェア(ANSYS®)での解析が可能となった。

今回開発したシミュレーション技術を適用し、格子の設計段階より腐食変形を考慮した格子設計を行い、軽量化・長寿命化した電池を製品化することができた。

For the characteristic improvement of VRLA batteries, it is the key technology to develop positive electrode grids with less corrosion deformation which is considered the main factor to affect the life of batteries.

Our group found out grid corrosion deformation simulation technology as a prediction technique for keeping the deformation of the corrosion grids at a minimum, and developed the new alloy which is excellent in corrosion resistance by material control of the positive grid alloy.

This simulation technology made it possible to analyze by general-purpose CAE structural software using a theory of substituting chemical expansion for corrosion deformation. With this simulation technology, it is now possible to make grids considered the corrosion deformation from the design stage of grid, which can be expected to introduce the batteries of long-life and light weight.

### [1] 緒 言

制御弁式鉛蓄電池の用途は、停電時に通信用や制御系などのバックアップ電源として機能するトリクル用途と、電動車輛用や電力貯蔵用として充放電を繰り返すサイクル用途の二つに大きく分けられる。

これらの制御弁式鉛蓄電池に対する主な要求として、“長寿命”、“大容量”、“軽量”及び“安価”であるといったことがあげられる<sup>1)</sup>。

鉛蓄電池は発電要素とそれ以外の要素に分けられるので、鉛蓄電池に対する軽量化の要求は、発電要素である活物質では高利用率化、発電要素ではない集電体兼活物質の保持体である格子では軽量化である。

通信用のバックアップ電源などに使われる制御弁式据置形鉛蓄電池は常時充電状態で曝されており、この電池の故障モ

ードは正極格子の酸化による腐食変形に起因する活物質と格子の電気的接触の阻害であるので、正極格子の設計段階において、期待寿命期間の腐食劣化を織り込んだ設計が必要である<sup>2)</sup>。しかしながら、制御弁式鉛蓄電池で使用される正極格子合金は鉛を主成分とするPb-Ca-Sn合金からなっており、一般的に粒界腐食により不均一な腐食をするので<sup>3)</sup>、正極格子に関しては格子骨を太くするなどの余裕度を大きく採らなければならず、このことが軽量化の妨げになっていた。

筆者らは、組織制御技術により均一に腐食するPb-Ca-Sn系合金を開発し、格子の耐食性を向上させて軽量化に結びつけることにした。また、格子腐食変形をシミュレーションする技術を開発して、電池開発のリードタイムの短縮及び開発コストの削減に結びつけることにし、当社と(株)日立製作所との共同開発を進めた。

これらの技術を組み合わせて寿命に達する時の格子の腐食

\*電池技術開発所 \*\* (株)日立製作所 材料研究所

変形を予測することにより、設計段階から電池の寿命時における格子の腐食変形を予測することができ、格子デザインを最適化することにより電池の軽量化、長寿命化につなげる事が可能になった。

今回は格子腐食変形シミュレーションの考え方とその応用例を以下に報告する。

## 〔2〕開発概要

鉛蓄電池のシミュレーションに関して、格子（集電体）の電圧降下あるいは電流分布などの電気特性解析<sup>4)~7)</sup>、電槽変形や振動解析などの機械系解析及び熱解析<sup>8)</sup>が行なわれているが、格子の腐食変形に関するシミュレーション技術は検討例が少ない<sup>9)</sup>。そこで、格子の腐食変形についてのシミュレーションについて検討した。

この開発概要は下記の2点である。

- (a) 3D-CADで作成した格子の形状情報が、STLなどの汎用のデジタルファイルを通してシミュレーションソフトに適用できること。
- (b) 格子の腐食変形をANSYS<sup>®</sup>等の汎用シミュレーションソフトで解析可能な方法であること。

上記の(b)について簡単に実現するための、形状や境界条件の設定を行なった。

## 〔3〕腐食変形解析とシミュレーションへの展開

### 3.1 正極格子の腐食解析

鉛蓄電池の正極格子は充電時の酸化腐食により体積膨張して変形することが知られている。変形は相似形でなく不均一に起こるので、この原因を解明するために、格子の腐食割合（腐食率：正極格子の断面積と腐食割合）と格子の変形度合い（変形率：正極格子の元の大きさに対する線膨張割合）の関係調べた。

表1は2種類の合金材料の比較である。

開発品は材料組織制御した（結晶粒をそろえ結晶粒界のすべりを抑制した）Pb-Ca-Sn合金であり、従来品は通常のPb-Ca-Sn合金である。また、図1がPb-Ca-Sn合金の状態図である。

図2は腐食率（格子断面積に占める腐食部分の割合）と変

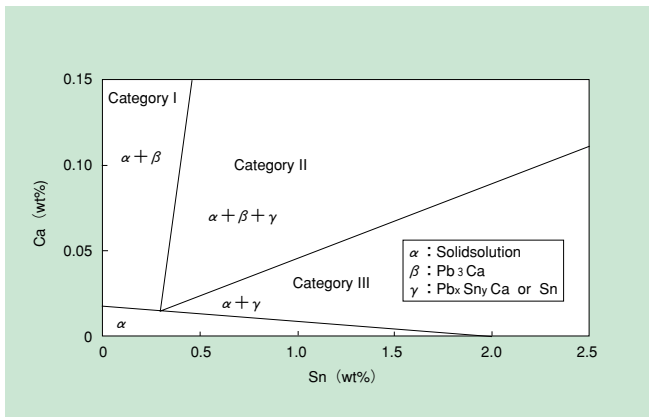


図1 Pb-Ca-Sn合金の状態図  
Fig.1 Phase-Diagram of Pb-Ca-Sn Alloy.

形度合い（変形率：正極格子の元の大きさに対する線膨張割合の関係）の関係を示したものである。この図より開発品は腐食率と変形率の間に指数関数的な関係が見られるが、従来品では、このような関係が認められないということが判った。この原因を調べるために、それぞれの合金の腐食断面を観察した。図3は開発品と従来品の腐食形態比較図である。この図より、開発品は均一な全面腐食を起こしており、腐食率と変形率が強い相関を示した。従来品は粒界腐食により不均一な予測しにくい変形を起こしており、このような関係は認められにくいことがわかった。この理由として開発品は結晶粒界にのみPb<sub>3</sub>Caの不連続析出が起こり、粒内はPb<sub>3-x</sub>Sn<sub>x</sub>Caの連続析出が起こり結晶は安定であるが、従来品は粒界がPb-Sn二元系の不連続析出により脆化し選択的に粒界腐食が起こるためと考えられる<sup>10)</sup>。

ここに示すように腐食変動シミュレーションに関して材料の選択も重要であることがわかった。なお、これまでの実験で、同じ使用期間では断面積が大きいほど変形度合いが少ないことがわかっている<sup>2)</sup>。

### 3.2 腐食変形シミュレーションの考え方

#### 3.2.1 正極格子の腐食度合いと伸びの関係

鉛蓄電池の格子に関しては図2に示したような腐食度合い（ $\eta$ ：腐食率）とのび（ $\delta$ ：変形率）の間に相関が見られた。筆者らは、格子の腐食変形に規則性があることに着目して、材料、断面積に依存する次式を推定した。

$$\delta = \{ (L' - L) / L \} \times 100 = A * \exp(B) \dots (1)$$

$\delta$ ：変形率（%）                      L：腐食前の格子長さ（mm）

L'：腐食後の格子長さ（mm）

A：材料による係数

B：格子腐食率（%）；格子断面積での腐食層断面積比率  
腐食が進むと指数関数的に変形が生じ、同じ升目を持ったデザインでは、その構成される格子の断面積比率（格子を異なる断面積の棒が直交する形状と考えた時、それを構成する棒の断面積について、最小の断面積に対する最大の断面積比

表1 合金材料の比較

Table 1 Comparison of Material Properties Between Development and Conventional.

種類	状態図での区分	結晶粒	結晶粒界
開発品	Category-I	中程度	ジグザグ状
従来品	Category-II	中程度	直線的

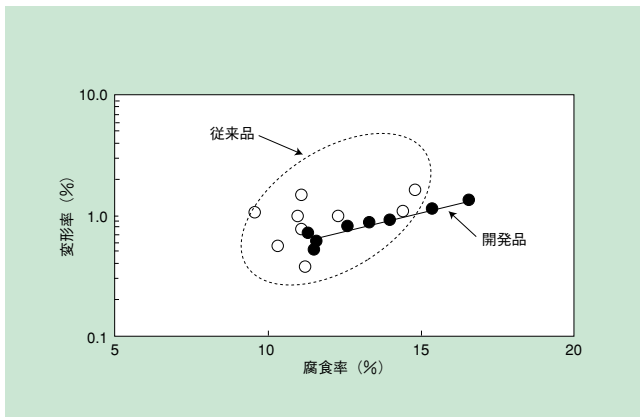


図2 腐食率と変形率の関係  
Fig.2 Relationship Between Corrosion Rate and Strain Rate of the Grid.

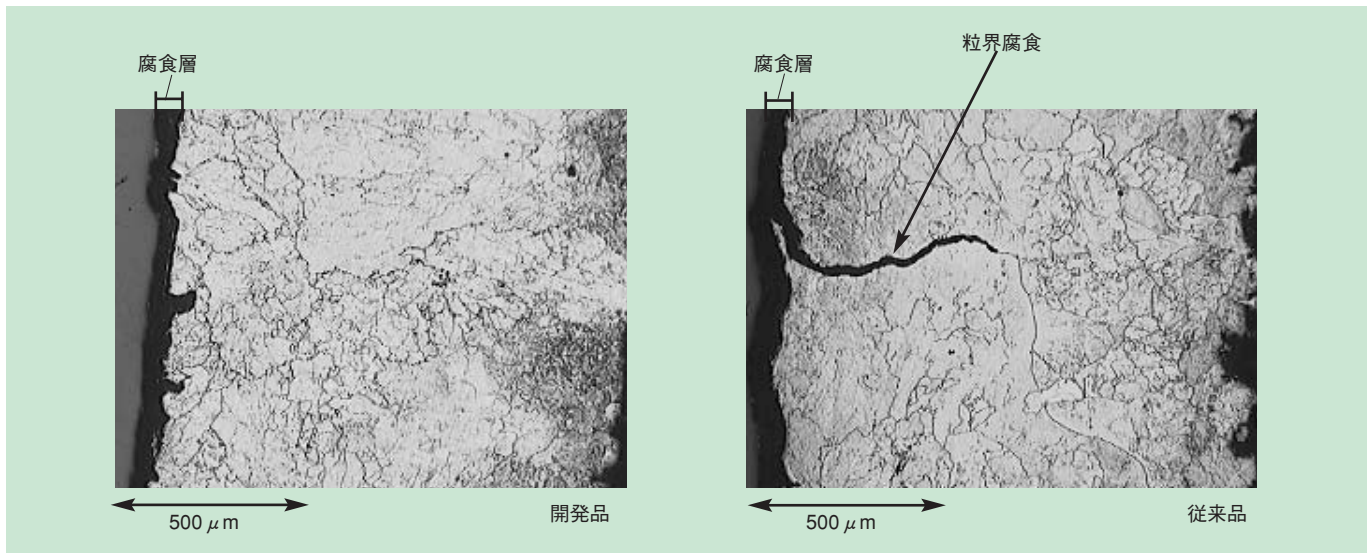


図3 開発品と従来品の腐食形態比較  
Fig.3 Comparison Corrosion Metallurgical Structure Between Development and Conventional. (Left: Development Right: Conventional)

率)が高いほど格子の腐食形態が相似形ではなく不均一に生じることを示している。この結果より、材料の選択が適切な範囲では、格子腐食は予測できることが判った。

### 3.2.2 格子変形のモデル化

格子(鉛)が腐食すると腐食生成物の硫酸鉛と二酸化鉛は元の鉛よりも比容積が大きく体積膨張が生じる<sup>12)</sup>。この格子は活物質で充填されているので、この格子の体積膨張が格子を延ばす応力になる。最終的に格子の腐食が進み腐食層が厚くなると、格子体である金属(鉛)部分に対する腐食部分の比率が急激に高くなるため、腐食率が高くなるほど急速に大きく変形すると考えられる。

図4は制御弁式鉛蓄電池のカットモデルである。ここに示すように、制御弁式鉛蓄電池の極板群は正極板、リテーナ及び負極板を交互に重ね合わせ、正極板、負極板それぞれをストラップで束ねたものである。制御弁式鉛蓄電池は、極板群の積層方向に圧縮力が働いている特長がある。

図5は極板の腐食変形の概念図である。ここに示すように制御弁式鉛蓄電池は極板の積層方向(Z軸)に圧縮力が働いているので、極板の平面方向(X-Y平面)に伸びやすいと考えられる。

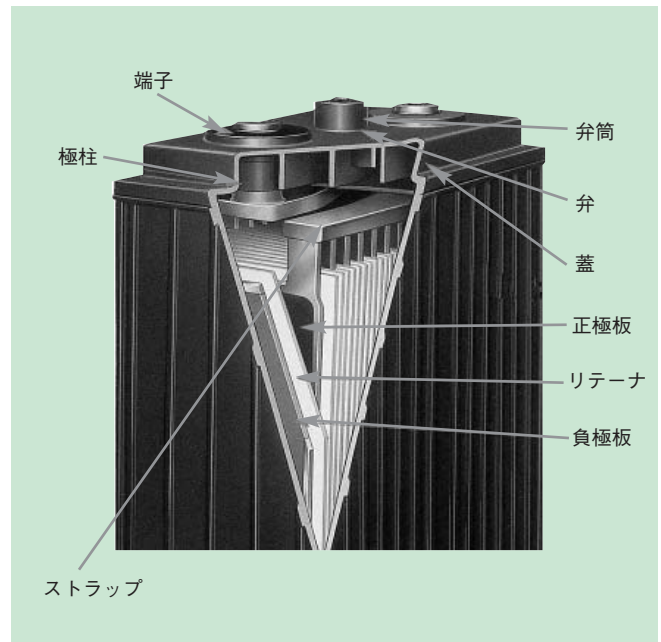


図4 制御弁式鉛蓄電池のカットモデル  
Fig.4 Cut- Model of VRLA Battery.

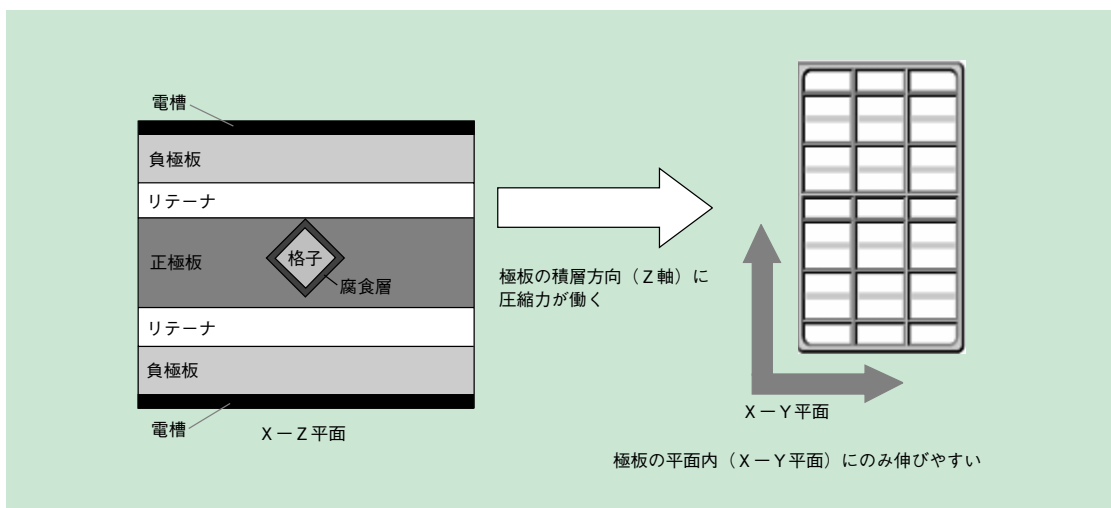


図5 極板の腐食変形モデル  
Fig.5 Schematic Model of Corrosion Deformation.



図6は格子腐食層の概念図である。

トリクル用途の鉛蓄電池では、正極板の格子腐食厚さは、電流分布による影響が少なく、つまり腐食層厚さは部位による差異が少なく、ほぼ均一と考えられる<sup>2)</sup>。

$$d = \text{const} \quad \dots (2)$$

d：腐食層厚さ (mm)

ここで、図6について考える。格子の断面を擬似的に正方形として考え、左側の断面の大きな格子を格子A、右側の断面の小さな格子を格子Bとする。それぞれの格子の初期状態の1辺をLa, Lbとする。(但しLa ≥ Lb)

ここで、腐食率：ηを初期の格子断面に対する腐食後の断面の比率と定義する。

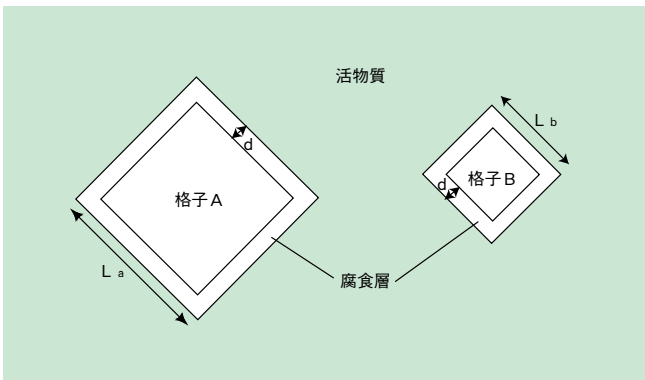


図6 極板の腐食変形モデル図  
Fig.6 Schematic Model of Positive Plate Cross Section.

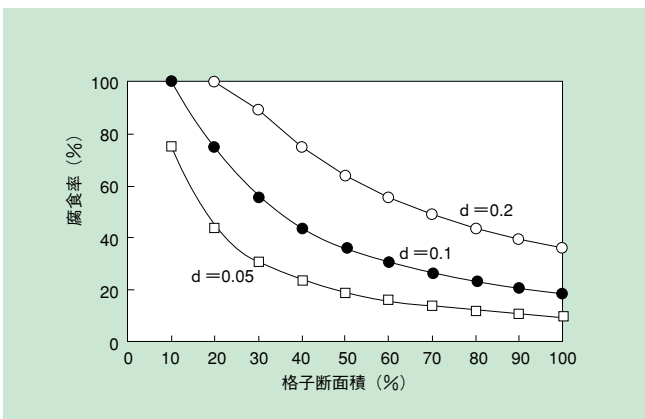


図7 格子断面積と腐食率の関係 (計算値)  
Fig.7 Relationship Between Area of Cross Section and Corrosion Rate of Grid. (Calculated)

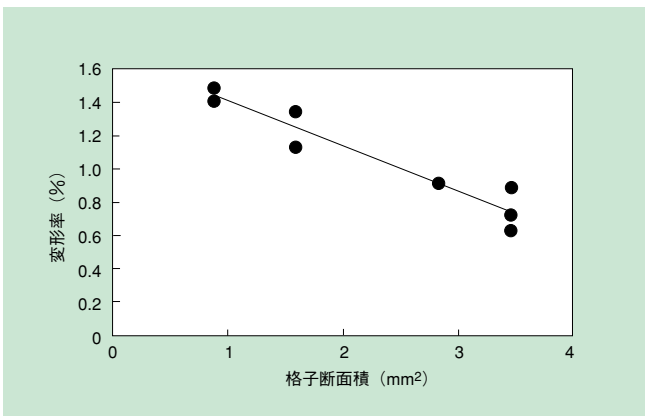


図8 格子断面積と変形率の関係  
Fig.8 Relationship Between Area of Cross Section and Strain Rate of the Grid.

$$\eta = \{(L-2d) / L\}^2 \quad \dots (3)$$

ここで、La=1, d=0.05, 0.1, 0.2と仮定したときに、Lbを1から0.1まで変えた場合の腐食率の計算結果を図7に示した。ここから判るように、同じ腐食層厚さでは格子断面積が小さいほど、同じ格子断面積では、腐食層厚さが厚いほど腐食率が大きくなると考えられる。

図8は格子断面積と変形率の関係の測定結果である。この図から断面積が大きいほど変形率は小さくなることがわかる。図6に示すように格子の腐食層厚さは均一に進むとしても、実電池では格子は異なる断面積を有する棒の複合体であり、図6、図8の例から判るように断面積によって腐食率が異なるので、不均一な変形が生じると考えることができる。

実際の設計では断面積、形状毎の腐食率を計算で求めた。これらの結果より、腐食の進行過程、つまり格子の腐食層厚さを使用期間・サイクル数などの関数で示せば、使用期間・サイクル数と腐食率の関係が求まり、これを格子デザインと組み合わせれば、格子の腐食変形は容易に求めることができる。

### 3.2.3 格子伸びの熱変形問題への置き換え

前項で格子の腐食に関して断面積ごとに異なる伸び率(膨張係数)を持つ要素に分類できることがわかった。つまり、この要素の組み合わせで膨張問題としてシミュレーションを扱えば、腐食変形の予測が可能と考えられる。今回はANSYS®で扱うために、熱膨張問題として扱った。表2に腐食問題を熱変形問題で扱うためのパラメータの関係を示す。この表から腐食変形も熱変形問題に置き換えることが可能といえる。図9はANSYS®を使用した格子変形シミュレーション解析方法を示したものである。この図に示す手順を用いれば、格子の設計時点で格子の腐食後の変形を容易に推測することが可能である。

表2 熱変形と腐食変形の関係

Table 2 Correlation Thermal Expansion and Corrosion Deformation.

項目	熱変形	腐食変形
示量性変数	熱膨張係数	腐食膨張係数
示強性変数	温度勾配	サイクル数/使用期間

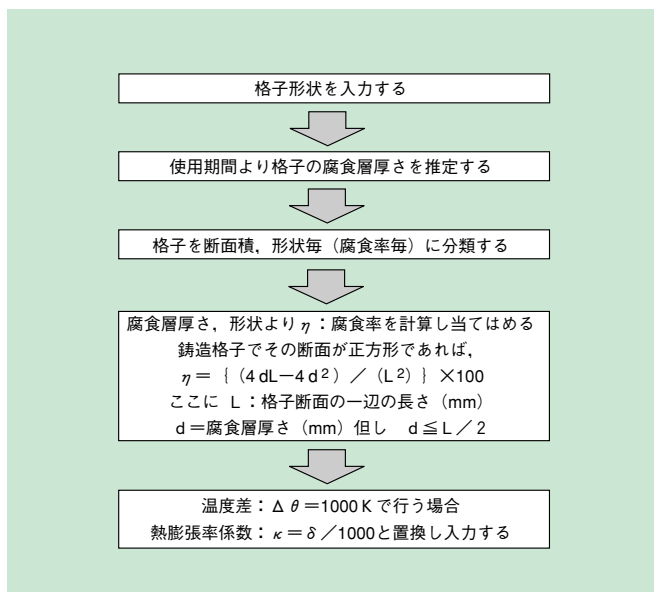


図9 ANSYS®を使用した格子変形シミュレーション解析手法  
Fig.9 Method of Grid Deformation Forecast with ANSYS®.

## 〔4〕 格子腐食変形シミュレーションの適用

### 4.1 格子腐食変形シミュレーションの精度

格子腐食変形シミュレーションの精度を確認するために、寿命後の電池の正極格子と格子腐食変形シミュレーションを適用した解析結果との比較を行なった。図10にその適用例を示す。この図から、寿命極板の格子と、そのシミュレーション結果のいずれの場合も枠格子が節を持ったタイコ型に湾曲する状況が再現されており、実使用の極板の格子腐食とシミュレーション結果がほぼ一致していることが確認できた。

すなわち、これまで立てた腐食変形のモデルはシミュレーション可能なレベルといえる。

### 4.2 格子設計が腐食変形に及ぼす影響

格子の腐食変形が格子のデザインによって抑制できることを検討するため、小形制御弁式鉛蓄電池で使用されている格子を例に設計と変形について調べた。

今回は基本となる極板体積（格子+活物質）を一定として、活物質体積を10%増やすことを想定しシミュレーションを行った。図11は腐食変形シミュレーションの計算例であり、元の格子形状に対し、シミュレーション適用例の解析結果を

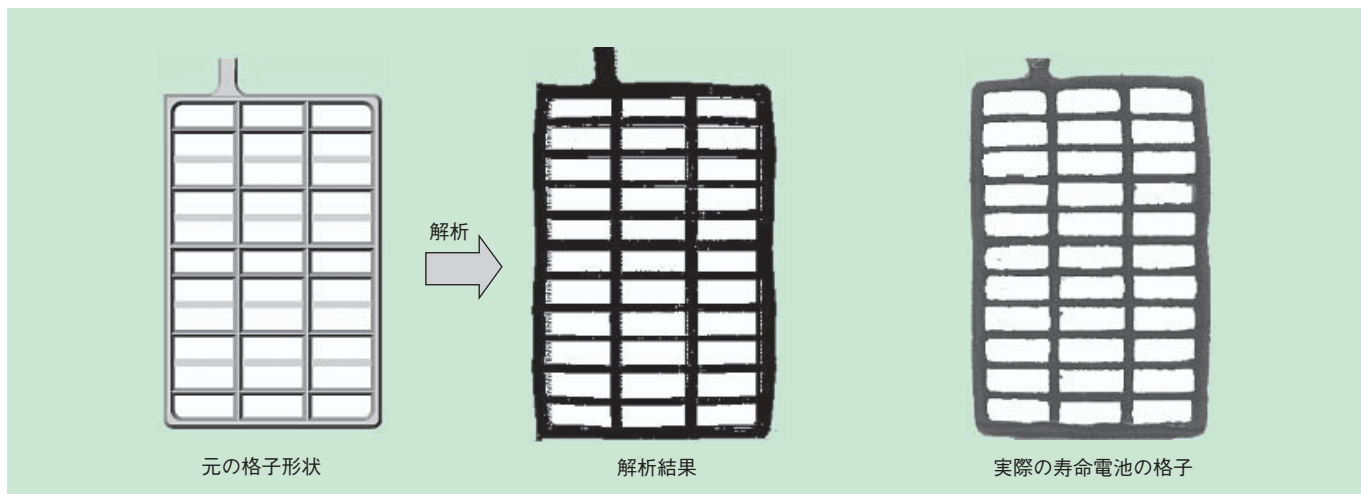


図10 実電池への腐食変形シミュレーションの適用例  
Fig.10 Typical Result of the Corrosion Deformation Simulation to an Actual Battery.

項目	A：基準		B：内骨断面積減少		C：マス目変更（類似均等分割）	
	初期	解析結果	初期	解析結果	初期	解析結果
図						
変形度	1.0		2.6		1.6	
項目	D：均等断面積減少		E：枠骨断面積減少		F：内骨形状変更（相似最適化）	
	初期	解析結果	初期	解析結果	初期	解析結果
図						
変形度	3.0		3.0		1.1	

解析条件			
メッシュ分割形状	分割数	ヤング率	ポアソン比
一辺0.5mmの立方体	13.4万メッシュ	7000 MPa	0.3

図11 腐食変形シミュレーションの計算例  
Fig.11 Typical Simulation Analytical Result of Corrosion Deformation.

示している。(A)は基準(格子)であり、(B)、(D)は格子の周囲にある枠骨を変えないで内部にある内骨の体積を減らした場合であり、(C)、(E)は内骨を変えないで枠骨の体積を減らした設計である。ここで、(A)、(B)、(D)は格子のマス目を横長に分割している設計であり、(C)、(E)、(F)はマス目を枠格子と相似形に分割した設計である。この結果より枠格子と相似形に分割した設計において変形度合いが少なくなる傾向が見られた。

ここに示すように同じ格子重量(体積)であっても適切なデザインを選択することによって格子(極板)の変形を最小限と定めることが可能であると考えられる。

この結果は腐食変形のみを考慮したものであるが、実際は極板群の形状・余裕度などの他の設計パラメータ、格子の铸造性など生産性も含めた格子デザイン設計が必要である。

#### 4.3 格子腐食変形シミュレーション技術の製品への適用

これまで述べたシミュレーション技術の製品への適用例を以下に示す。

##### 4.3.1 据置電池MU形への応用

MU形電池は1997年に製品化した主に通信用バックアップ電源に使われている電池であり、それまでの電池に比べて寿命を約2倍の15年にした長寿命の電池である。開発当初この電池は1000Ahタイプで65kg、1500Ahタイプで95kgという質量であったが、正極格子を20%軽量化し全体重量を10%軽量化するためにシミュレーション技術を適用したものである<sup>1) 2)</sup>。

図12は従来品と開発品の格子デザインを示したものである。ここに示すように変形シミュレーションを行なうことによって格子重量を20%削減することができた。

従来のデザインは、極板の長手方向に対して垂直な内骨(Y方向の内骨)が多く配置されている形状であり、また、長手方向(X方向の内骨)が横骨に比べて太く、断面積も大きい特徴があった。このような格子を軽量化するにあたり次のような課題がある。

- (a) 細いY方向の内骨が多く、これが腐食変形することにより外の枠格子を突き曲げる動きをとるため、格子変形が起りやすくなる。
- (b) 铸造時は最初にY方向の内骨を通して溶融鉛の流動にて铸造が行なわれるので、軽量化するために細いY方向の内骨をさらに細くすると铸造性が悪くなる。
- (c) 格子は集電体でもあるので、格子重量の減少に伴い、極板の電気的特性が低下する。

そこで、これらを考慮に入れながら軽量化格子の設計として細いY方向の内骨を減らし、X方向の内骨本数を増やして、それぞれの断面積比率の適正化を行い、耐変形特性、铸造性及び電気的特性に影響が出ないような形状をとり、正方形に近いマス目の設計に変更した。

図13はMU形電池のJIS加速寿命試験結果(350日経過後)における格子形状を示した<sup>12)</sup>。この図より格子全体が腐食により膨張しており、電池特性に悪影響を与える格子のX方向の伸びも最低限に抑えられていることがわかる。

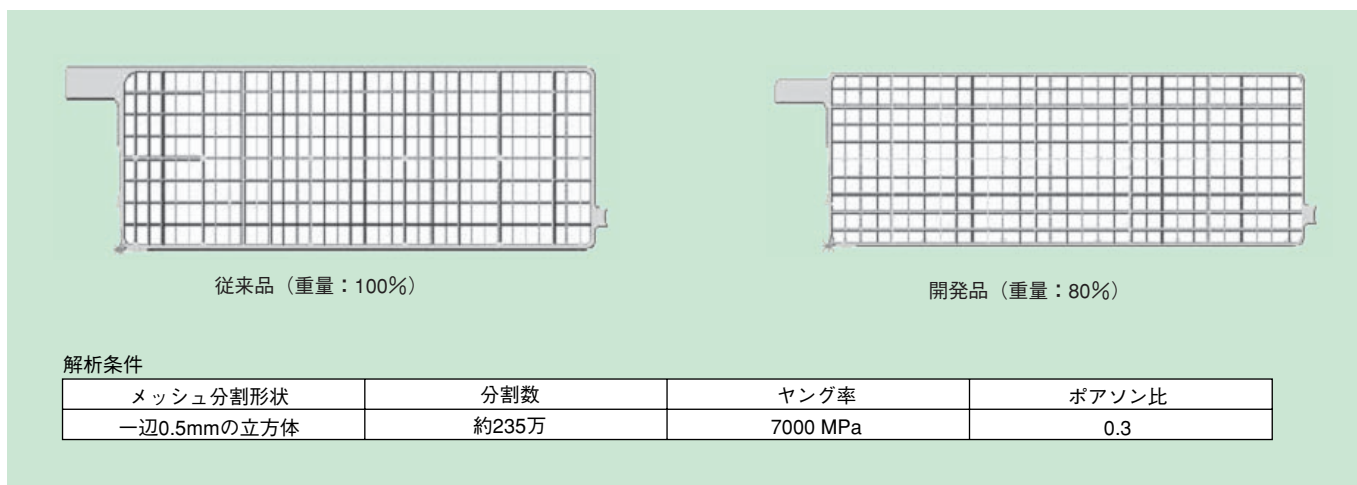


図12 MU形電池でのシミュレーション結果に基づく格子設計  
Fig.12 Grid Design from Basis on Corrosion Deformation Simulation in MU Type VRLA.

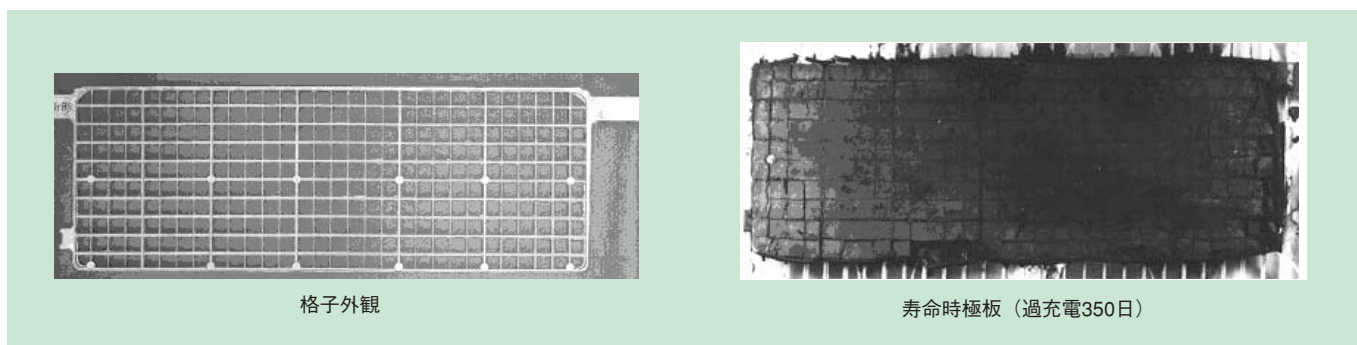


図13 MU形電池のJIS加速寿命試験特性(350日経過後)  
Fig.13 Constant Current Overcharge Accelerated Life Test Result. (After 350days)

図14にMU形電池の従来品と開発品の高温加速トリクル寿命試験における容量推移を示す。この図に示すように、開発品は格子重量を20%軽減しているが、大幅な寿命特性の低下がなく必要とする寿命を満足できることがわかった。

#### 4.3.2 電力貯蔵用電池LL形への応用

電力貯蔵用電池（LL形）は2000年に製品化され、夜間電力の貯蔵あるいは太陽電池や風力発電設備との組み合わせによる独立電源用などに用いられる期待寿命3000サイクルの長寿命電池である<sup>13)~15)</sup>。この電池をさらに長寿命化（目標4500サイクル）するに当たって、従来の格子形状では腐食変形が故障原因になると推定されたので、この部分に着目して格子を設計した<sup>16)</sup>。図15は従来品と開発品の格子デザインと腐食変形シミュレーション結果を示したものである。

従来の格子形状では4500サイクル進んだ時点での変形が大きく、寿命と判断される変形限界を超えている。

そのため、格子の枠骨の断面積の増加、Y方向の内骨の削減、X方向の枠骨及び内骨の断面積の適正化を行ない、腐食変形を小さくすることができた。少ない増加量（約50%）にて従来よりも変形を小さくすることができた。

図16は従来品と開発品の格子を使用した電力貯蔵用電池

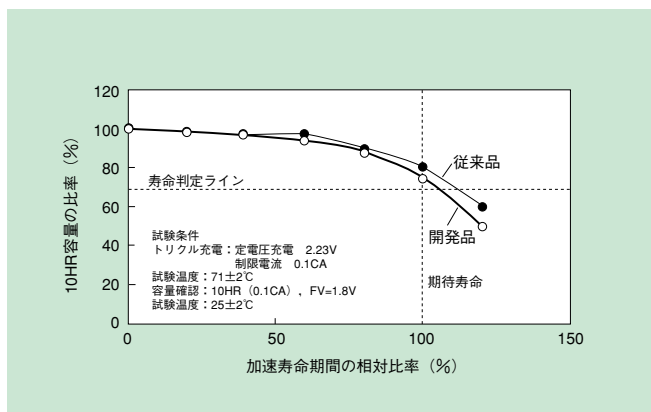


図14 MU形電池の加速寿命試験特性  
Fig.14 Accelerated Life Test Result.

(LL形)のサイクル寿命試験結果である。この図が示すように、シミュレーション技術を適用した新しい設計技術の適用によって、サイクル寿命を約35%増加させることができた。

#### 〔5〕 結言

制御弁式鉛蓄電池の故障原因の一つである正極格子の腐食変形を最小限に抑えるための予測技術として、腐食変形シミュレーション技術の検討を行い、以下の結論を得た。

- (1) 格子の腐食変形挙動の解析のために、また目的として腐食変形現象を熱変形問題に置き換えることでANSYS®を使用した格子腐食変形シミュレーションを開発することができた。
- (2) 材料組織制御した合金を用いることで、全面腐食をさせることにより格子の腐食と変形が関係付けられることがわかり、腐食変形シミュレーションが可能となった。
- (3) 格子腐食変形シミュレーション技術を適用した格子設計により、電池の軽量化、長寿命化の製品開発に結びつけることが出来た。

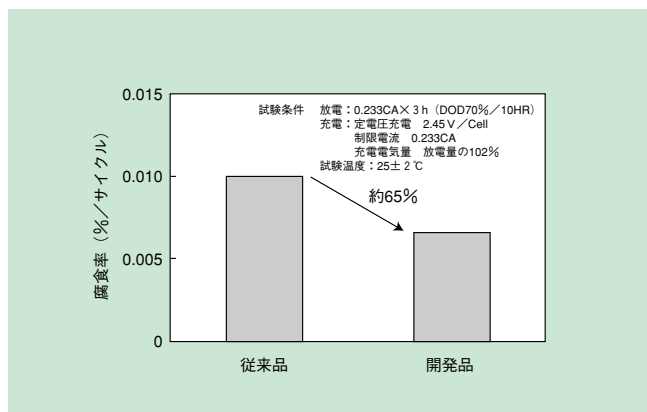


図16 サイクル寿命試験時の格子腐食比較図  
Fig.16 Comparison Grid Corrosion Ratio with the Conventional and Developed in Life Cycle Test.

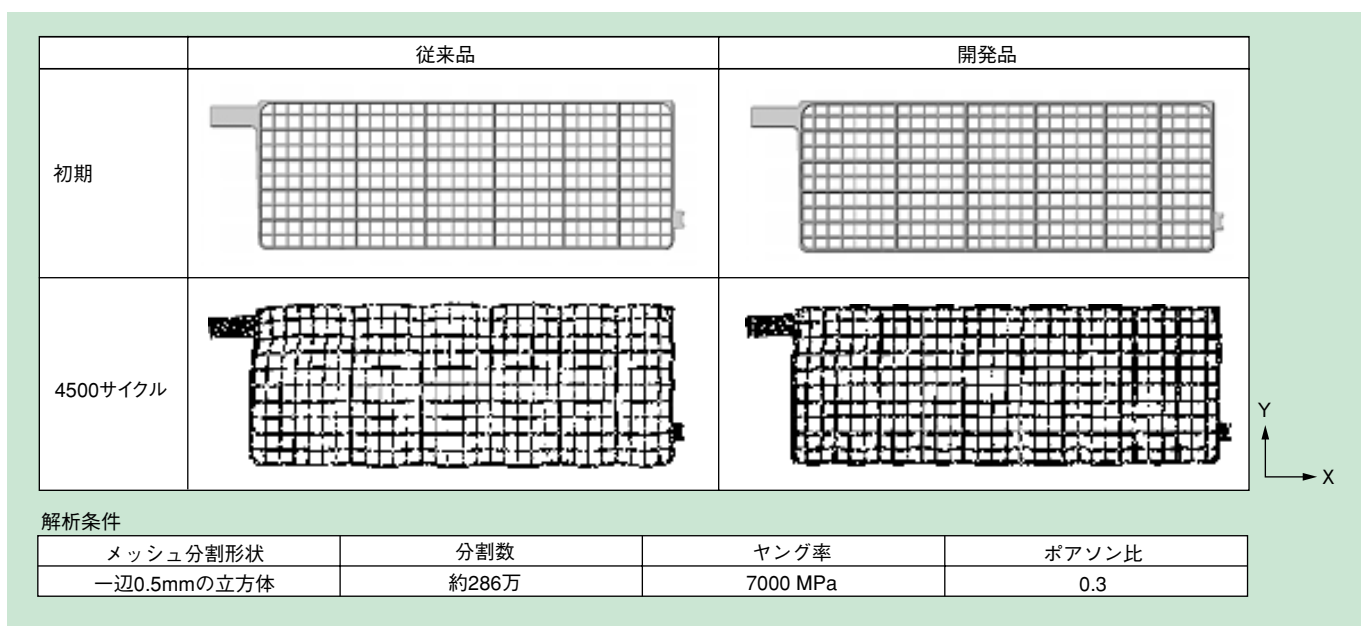


図15 LL形電池でのシミュレーション結果  
Fig.15 Typical Simulation Result of Corrosion Deformation in LL Type VRLA Batteries.



〔参考文献〕 .....

- 1) 武政有彦 他：“長寿命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.9，p.11，(1999)。
- 2) 武政有彦 他：“軽量化据置シール鉛蓄電MST形の開発”，新神戸テクニカルレポート，No.10，p.25 (2000)。
- 3) D. Kelly et.al：The influence of Composition and Microstructure on the Corrosion Behavior of Pb-Ca-Sn Alloy in sulfuric Acid Solutions, Journal of Electrochemical Society, 132, p.2533(1985).
- 4) W.H. Tiedemann et al：Potential Distribution in the Lead-Acid Battery Grid, Journal of Power Sources, 6, p.15 (1976).
- 5) Sunu et al：Mathematical Model for Design of Battery Electrode, Journal of Electrochemical Society, 131, p.1 (1984).
- 6) Y. Morimoto et al：Computer Simulation of the Discharge Reaction in Lead-Acid Batteries, Journal of Electrochemical Society, 135 , p.293 (1988).
- 7) 山田恵造 他：“高出力形自動車用鉛蓄電池の開発”，新神戸テクニカルレポート，No.10，p.9 (2000)。
- 8) K.W. Choi et al：Thermal Analysis of Lead-Acid Cells for Load-Leveling Applications, Journal of Electrochemical Society, 125, p.1011 (1978).
- 9) 林 晃司：“長寿命鉛蓄電池開発のための腐食変形シミュレーションの適用”，第44回電池討論会予稿集，p.652 (2003)。
- 10) H. Tsubakino et al：Precipitation in Lead-Calcium Alloys Containing Tin, Metallurgical and Materials Transactions, 27A, p.1975 (1996).
- 11) Hans Bode：Lead-Acid Batteries, Section 2 Fundamentals of the Preparation of Active Materials, John Wiley & Sons, 1977.
- 12) 日本規協会：据置鉛蓄電池—一般的要求事項及び試験方法—第2部：制御弁式：JIS C 8704-2：1999.
- 13) 高林久顯 他：“電力貯蔵用制御弁式鉛蓄電池の開発”，新神戸テクニカルレポート，No.11，p.35 (2001)。
- 14) 佐々木清久 他：“制御弁式鉛蓄電池による電力貯蔵システムの開発”，新神戸テクニカルレポート，No.12，p.27 (2002)。
- 15) 川越智夫：“小容量サイクル長寿命制御弁式鉛蓄電池LL50-12形の開発”，新神戸テクニカルレポート，No.14，p.19 (2004)。
- 16) I. Mukaitani et al：“Postive Grid Elongation Analysis Using Computer Aided Engineering with Corrosion Elongation Transformed into Thermal Elongation”，9th European Lead Battery Conference Abstract, 6.4-1 (2004).