

サイクル長寿命電力貯蔵用制御弁式鉛蓄電池LL-S形の開発

Valve-Regulated Lead-Acid Batteries with a Long Cycle Life for Power Storage System

高林久顯* Hisaaki Takabayashi 下浦一郎* Ichiro Shimoura
尾上晃一* Koichi Onoue 松村康司** Yasuji Matsumura 近藤 悟*** Satoru Kondo

自然エネルギーや夜間電力の有効利用に適したサイクル長寿命の電力貯蔵用制御弁式鉛蓄電池を開発した。①耐腐食性格子合金，腐食による変形が小さくなるように設計した格子，および高密度活物質で構成した正極，②負極充電性能を向上させるカーボンを用いた負極，③組電池使用時の電池温度上昇と電池間の温度差の発生を抑制できる金枠構造の開発，および採用により，サイクル寿命4500サイクル（放電率70%，25℃）充放電電力効率87%という，従来にない優れた特性を有する電池を開発した。開発電池は，系統連系された実規模の電力貯蔵システムを用いた実機試験での2年6ヶ月の連続運転により，実用上問題のないことが確認された。

We developed new designed VRLA (Valve-Regulated Lead-Acid) Batteries LL-S Series with long cycle life for power storage system to meet the significant utilization of natural energy and nighttime electric power. The cycle life of this new designed batteries is much improved by the adoption of the specifications as follows. ① positive plates with grid of high corrosion resistance alloy, designed to reduce deformation and high density active material, ② negative plates using new carbon for increasing charge performance, ③ new metal frame structure for decreasing of temperature rise and dispersion of cell temperature as used a set of battery. It has excellent characteristic on cycle life performance of 4,500 cycles and charge-discharge efficiency of 87%. In demonstration test by running for over 2 and half years, it is confirmed that there are no problems in use of the system.

[1] 緒 言

近年，地球温暖化など環境問題への注目度が高く，気候変動枠組条約第3回締約国会議（COP3）で採択された京都議定書の中で，炭酸ガスを初めとする温室効果ガスの削減目標が定められたことなどから，具体的な対策が講じられつつある。

わが国の電力需要は産業分野での省電力化が進む一方で民生用の消費電力が増加し，全体では増加する傾向にあるため，削減目標達成のためには抜本的な対策が必要である。また，電力需要は日中に集中しているため，電力需要全体の削減とともに，昼夜の電力需要差を小さくすることが重要である。夜間の余剰電力を蓄電し，昼間のピーク時にその電力を使用する電力貯蔵システムは，昼間の電力消費ピーク時の発電量

を減少できるので，昼夜の電力の負荷平準化と炭酸ガスの排出量を削減する有効な手段となりうる。消費者にとっては安い夜間電力を昼間の電力消費のピーク抑制に使うことによって，電気料金が削減できるメリットがある。

電池による電力貯蔵システムとしては，鉛蓄電池をはじめ，ナトリウム-硫黄電池，レドックスフロー電池，リチウムイオン電池等を使用したシステムが開発されているが，寿命性能，コスト，設置スペース等の様々な課題がある¹⁾。

制御弁式鉛蓄電池は低価格，取扱いやすさ，信頼性，および安全性の高さ等の点で優れており，実用化にむけて電力貯蔵用の長寿命電池の開発が進められてきた^{2)~6)}。また，近年，太陽光発電や風力発電等と蓄電池の組み合わせによる使用も注目されており，サイクル長寿命の制御弁式据置鉛蓄電池は，今後大きな需要があると考えられている。

*電池技術開発所 **技術開発本部 ***名張工場

当社はこれまでに3000サイクル寿命の電池（LLシリーズ）^{4)~6)} および、この電池を使用した電力貯蔵システム（seflaシステム[®]）⁷⁾を開発した。その後、電力貯蔵用制御弁式鉛蓄電池のさらなる長寿命化の開発が2001年度から2003年度の独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の産業技術実用化開発費助成事業に採択され、4500サイクル寿命電池の実用化開発を行なった。以下にその開発内容について報告する。

〔2〕開発目標

開発の目標を以下に示す。

- (1) 2V-1000Ah, 2V-1500Ahの大容量単セル電池
- (2) サイクル寿命は4500サイクル（放電量70%, 25℃）
- (3) 電池の充放電電力効率は87%

〔3〕電池の長寿命化

制御弁式据置鉛蓄電池の構造を図1に示す。電槽内に正極板、負極板、ガラス繊維不織布からなるリテーナと称するセパレータから構成された極板群が収納され、電解液である希硫酸が極板群に保持された構造となっている。極板は鉛合金製の格子体に多孔質な活物質（正極：二酸化鉛、負極：海綿状鉛）を保持させたものである。

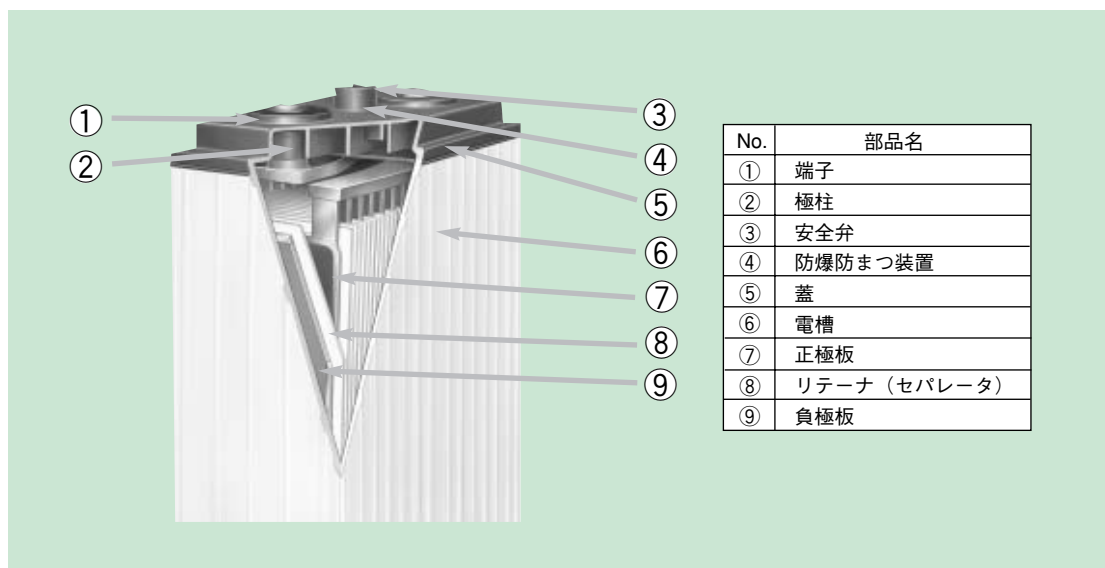
据置鉛蓄電池の主な用途は、非常用電源やUPSなどのスタンバイ用途であったが、これに比べ既存のLL形電池（3000サイクル寿命）は、正極活物質の高密度化、負極添加剤の改良、電池の横置き設置と横置き使用に適したリテーナの採用、充電条件の最適化等を行なってサイクル寿命性能を向上させている^{4) 5)}。この3000サイクル寿命の電池の寿命試験結果を図2、寿命に至った電池の解体調査の結果を表1に示す。

サイクル寿命試験で3000サイクルを経過し、寿命となった電池を解体した結果、寿命に係わる要因として正極格子の腐食・変形、正極活物質の泥状化、負極板における硫酸鉛の蓄積（サルフェーション）が認められた。

電池のサイクル寿命性能を向上させるために、これらの項目を中心に改良を行なった結果について述べる。

図1 制御弁式据置鉛蓄電池の構造

Fig.1 Internal Structure of Stationary VRLA Battery.



3.1 正極板

正極格子の耐久性向上には、格子の腐食抑制と腐食に伴う変形を小さくすることが必要となる。格子合金には格子腐食が少なく腐食を均一化し変形を小さくできる、Ca量とSn量を最適化したPb-Ca-Sn合金⁸⁾を使用した。

また、正極格子の腐食による変形を少なくするために、格子の腐食変形シミュレーションを実施し、格子デザインを決定した。

実際の格子腐食による変形は表面層が多く膨張することにより生じるので、実際の現象に近いシミュレーションを行うために、外部加熱による温度分布を利用した内部と表面の熱膨張量の差をモデルとした。格子に外部から熱を加え、熱の格子内部への伝達具合から格子に温度分布を作り、この格子の温度上昇分から導かれる膨張量を鉛の腐食による体積膨張

表1 寿命電池の解体調査結果

Table 1 Result of Battery Disassemble Survey.

項目		評価	
正極	格子腐食	×	格子腐食・変形が大きい
	活物質泥状化	×	泥状化あり
負極	サルフェーション	×	硫酸鉛の蓄積あり
電解液	成層化	○	問題なし
	減液	○	問題なし
短絡		○	発生なし

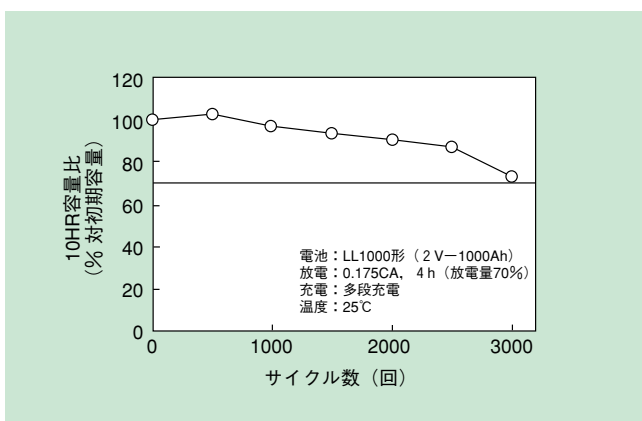


図2 LL形電池（3000サイクル寿命）の寿命試験結果

Fig.2 Result of Cycle Test of LL Type Battery (2V-1000Ah, 3000 Cycle Life) at 25℃.

量とみなすことで、腐食変形シミュレーションを実施した。解析時の格子の温度分布を図3に示す。

格子の断面積や断面形状、太骨と細骨の割合を変えてシミュレーションを実施した結果の一例を図4に示す。これにより格子重量の増加を最小限にし、且つ、従来の格子に比べ腐食による変形が小さな格子デザインとしている。

従来の3000サイクル電池と開発電池のサイクル試験における格子腐食量を比較した。その結果を図5に示す。開発品は従来品の約65%の腐食量であり、格子の期待寿命は従来品の1.5倍以上で、4500サイクルの寿命を実現できると考えられる。

正極活物質は、充放電による体積変化等により、活物質間の結合が弱くなり、導電性ネットワークが崩壊（活物質が軟化・泥状化）して容量が低下する。正極活物質の軟化・泥状化の抑制には、活物質の高密度化により、活物質粒子間の結合点を多くし、強固な活物質とすることが有効である。

活物質の評価を行うために腐食変形の小さい格子集電体を使用した評価試験用小形電池で高密度活物質を使用して、電池のサイクル寿命試験を行った結果を図6に示す。4500サイクル以上の充放電に耐える活物質であることが確認できた。

以上により、腐食変形が小さな格子集電体と高密度活物質とすることにより4500サイクル寿命が可能な正極とすることができた。

3.2 負極板

鉛蓄電池の負極活物質は、充放電サイクルを繰り返すことによる活物質のサルフェーション（硫酸鉛化）や活物質粒子の粗大化による表面積の低下が生じて容量低下がおきる。これを防ぐ目的で、カーボン、リグニン、硫酸バリウムなどの添加剤が用いられる。これらの添加剤は種類や量により、放電特性、充電受入性、寿命などの負極性能に大きく影響する⁹⁾。

カーボンは硫酸鉛の核として作用し、硫酸鉛内部に取り込まれて硫酸鉛表面の導電性を高めると報告^{10) 11)}されており、カーボンの表面が反応に係わっていると考えられる。これまでに微細粒子のカーボンや添加量の増加が充電性能を向上させる傾向があることが知られている^{4) 12)}。カーボンは種類に

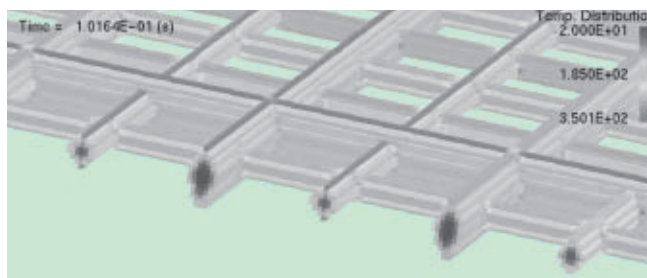


図3 解析時の格子の温度分布
Fig.3 Temperature Distribution in Simulation Model of the Grid.

項目	従来格子 (3000サイクル用)	開発格子 (4500サイクル用)
格子形状		
解析結果		
変形量比較 (従来品 (LL形) 比)	縦方向：100 横方向：100	縦方向：73 横方向：71

図4 正極格子腐食変形シミュレーション結果の一例
Fig.4 The Illustration of Simulated Corrosion Deformation in Positive Grid.

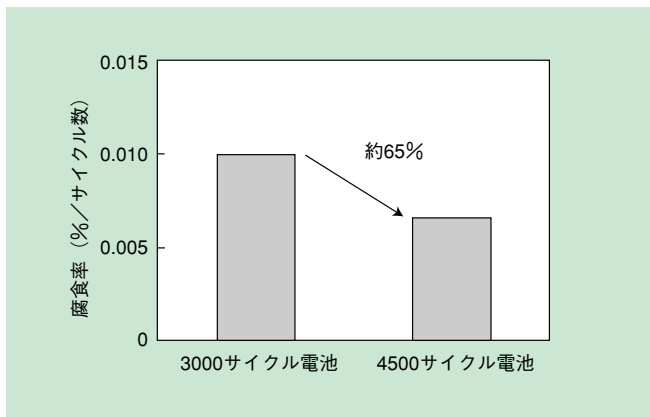


図5 正極格子腐食量の比較
Fig.5 Comparison of Corrosion Rate of Positive Grids.

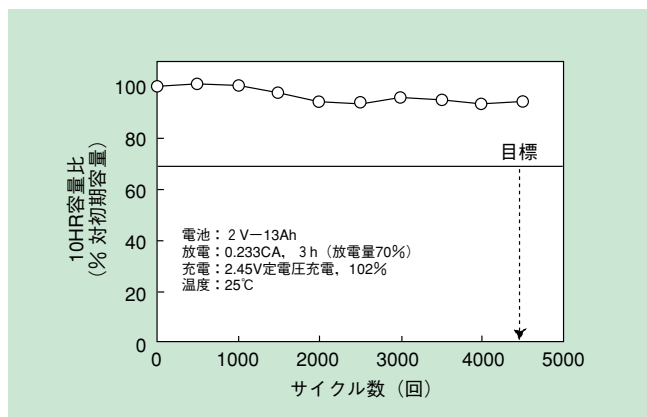


図6 試験用電池によるサイクル寿命試験結果
Fig.6 Results of Cycle Endurance Test by Test Cell.

よって物性が大きく異なるため、カーボンの種類により効果が異なると考えられる。

カーボンの種類による負極の充電性能への影響を早期に比較するために、表2に示す6種類のカーボンを使用した評価試験用の小形電池で充電量を制限したサイクル試験（放電量70%、定電圧充電で放電量の101%充電）を行い、1000サイクル後の負極に残留している硫酸鉛量とカーボンの種類との関係を調べた。その結果を図7に示す。カーボンの種類により硫酸鉛の蓄積量に差が認められ、D、Eのカーボンでは従来使用しているカーボンAに対し硫酸鉛量が少なく、負極の充電性能を向上させることができた。

表2に示したカーボンの物性と負極の充電性能についての相関は見られておらず、カーボン粒子の表面官能基の量や種類により効果が異なると考えられる。カーボンの作用機構については現在検討中である。

[4] 開発電池の構造と特性

4.1 単電池

4500サイクルの長寿命を達成したLL-S形電池の改良内容と目的を表3に示した。電池構成・使用条件の電池の横置き設置、リテナー、電氣量管理による充放電制御については、これまでのLL形電池の技術を踏襲した。

表2 検討に用いたカーボンの比較

Table2 Comparison of Carbon Used for the Test.

試料	A (現行)	B	C	D	E	F
粒子径	1.0	0.1	0.5	1.0	1.0	短繊維
表面積	1.0	23.0	16.0	4.0	1.0	—
見かけ密度	1.0	1.7	1.5	2.0	6.0	5.0

備考：現行仕様品を1.0として、これに対する比で表示

表3 制御弁式鉛蓄電池LL-S形の内容と目的

Table3 Content and Purpose of the Developed Battery.

項目	内容	目的
正極	高耐食性合金 (Pb-Ca-Sn) 格子 格子の腐食変形が小さいデザイン	正極格子の腐食変形抑制
	高密度・高強度活物質 高加圧による活物質保持	活物質泥状化・崩壊抑制
負極	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 充電電氣量抑制による正極格子腐食抑制
電池構成 使用条件	電池の横置き設置 (極板水平方向) 横置きに適したリテナー採用 添加剤の使用 封口剤・ブッシング形状変更	成層化抑制 耐漏液信頼性向上
	電氣量管理による充放電制御	過充電制御による正極格子腐食抑制 電力効率向上

表4 開発電池 (LL-S形) と従来電池 (LL形) の比較

Table4 Comparison of Specifications with Developed Batteries and the Before.

型式	電圧 (V)	定格容量 (Ah)	外形寸法 (mm)			重量 (約kg)	期待寿命* (サイクル)	
			高さ	長さ	幅			
開発電池	LL1000-S	2	1000	507	303	172	72	4500
	LL1500-S	2	1500	507	437	172	106	4500
従来電池	LL1000	2	1000	507	303	172	67	3000
	LL1500	2	1500	507	437	172	98	3000

※：DOD70%，25℃，推奨充電条件

開発電池と従来電池の比較を表4に、外観写真を図8に示す。従来の3000サイクル寿命の電池と比較して、電池サイズは同じで電池重量が約8%増加しているが、電池の期待寿命は1.5倍の4500サイクルである。

電槽材料には耐薬品性、耐湿透性に優れているポリプロピレンを使用した。また、端子部はナットインサート端子で、蓋にインサート成型した鉛合金製ブッシングと端子部をTIG溶接し、エポキシ系接着剤で封口することで電解液の滲み上がりを防止する構造とした。

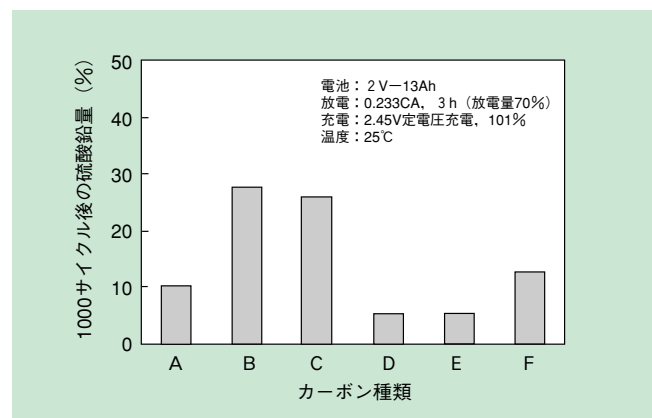


図7 カーボンの種類による硫酸鉛蓄積量の比較

Fig.7 Comparison of Amount of Lead Sulfate in Negative Active Material Using Different Carbon.

この電池の推奨充電方法は図9に示す。充電は電池電圧が設定電圧(2.42V/セル)になると充電電流値を小さくする多段充電とし、過充電を防ぐために充電量を制御する方式を採用した。

開発電池の各率放電特性を図10に示す。従来のLL形電池と比べて同等の放電性能であった。また、70%放電後に推奨充電パターンで充電を行う充放電サイクルにおける充放電電力効率を図11に示す。本開発電池の充放電時の電力効率は約87%である。



図8 開発電池の外観写真
Fig.8 Appearance of Developed Batteries.

4.2 組電池

電力貯蔵用の電池は多数の電池を使用するため、金枠を使用したユニットとして使用される。この方式にしたLL1500-S組電池の一例を図12に示す。この場合、電池の位



図12 LL1500-S組電池の一例
Fig.12 Set of LL1500-S Battery. (12 Pieces)

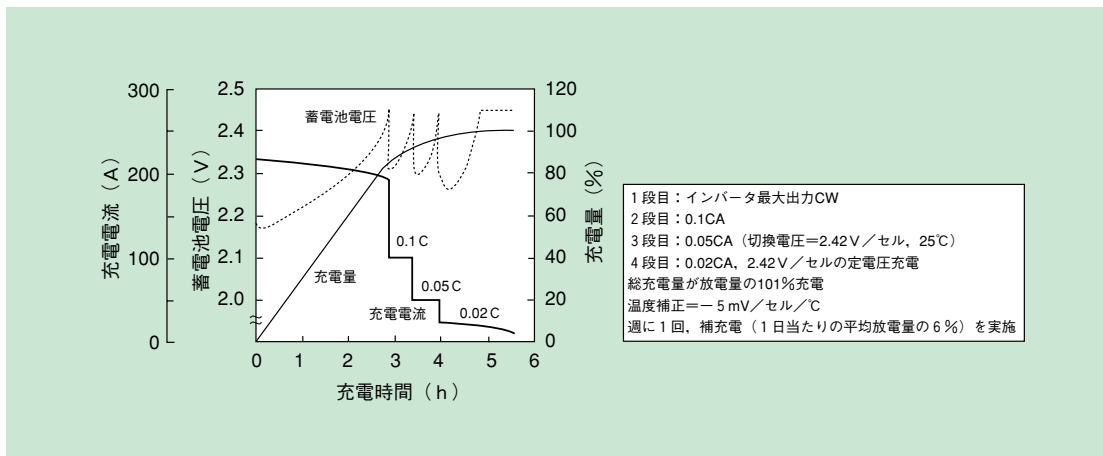


図9 推奨充電方法
Fig.9 Recommendation Charging Pattern.

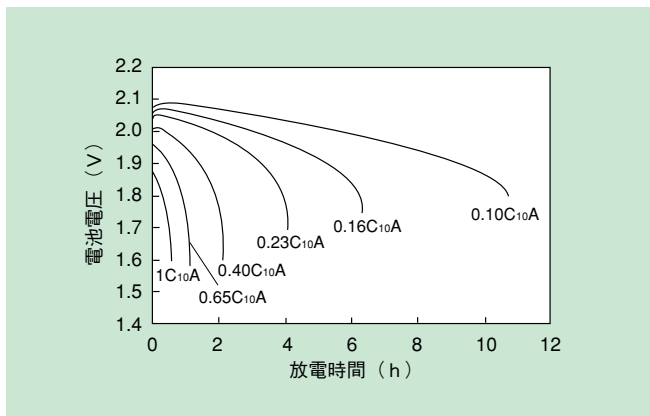


図10 LL1000-S形電池の各率放電特性(25°C)
Fig.10 Discharge Characteristics of LL1000-S at 25°C.

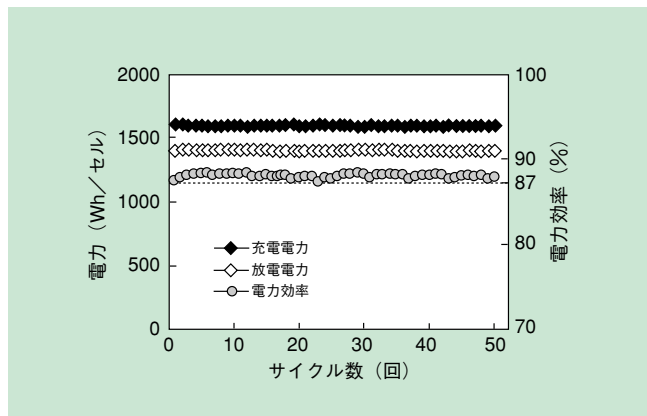


図11 LL1000-S形電池の充放電サイクル時の電力効率
Fig.11 Power Efficiency During Cycle Test at 25°C.

置により電池間に温度差が生じる。電池の寿命原因の一つである正極格子の腐食量は温度が高くなると増加する。サイクル試験時の温度と正極格子腐食量の関係を図13に示す。各電池の温度上昇、および電池間の温度差を小さくすることが組電池として使用する場合に重要となる。

組電池での充放電時の電池温度上昇と電池間の温度ばらつきを抑制するために、熱伝導解析と熱流動解析を連成させたシミュレーションと模擬金枠を使用した組電池における実測データから検討した。その結果を表5に示す。電池間に隙間を開ける金枠構造、電池への送風、図9に示した多段充電の第1段目充電電力を小さくすること、浅い放電深度での使用が温度上昇と温度ばらつき抑制に対して効果があることがわかった。充電電力や放電深度はシステムの運用条件に係わるため、電池間に隙間を設ける金枠構造の改良を行なった。改良金枠の使用と空気の流れにより、サイクル使用時の電池の温度上昇を約7℃抑制し、電池間の温度バラツキを約8℃低減することが期待できる結果が得られた。

1500Ah電池の改良金枠を使用した組電池（1ブロック12個組み、4個入り金枠3段積み）で充放電を行い、従来金枠を使用した場合と比較した結果を図14に示す。電池の温度

上昇を平均で約6℃、電池間の温度バラツキを約4℃小さくすることが出来た。なお、電池間の隙間を通る空気の流れを最適化することにより、さらに効果が大きくなると考えられる。

〔5〕電力貯蔵システムによる実用化試験

現在、当社名張工場内に3台の電力貯蔵システムを設置して系統連系によるピークシフト運転を行い実規模システムによる実用化試験を実施している。実用化試験中の電力貯蔵システムの構成を表6に示す。1号機と2号機は最大100kW、3号機は最大400kWの充放電が可能なシステムである。

図15に電池の稼働期間が最も長い1号機の写真を、図16に実用試験中の放電末期電圧の推移を示す。これまで約2年6ヶ月間の連続運転を行なっているが、電池電圧の低下、ばらつきが増大等もなくシステムとして良好な結果が得られた。2号機、3号機についても同様の結果が得られており、電力貯蔵システムとして実用上問題のないことが確認できた。

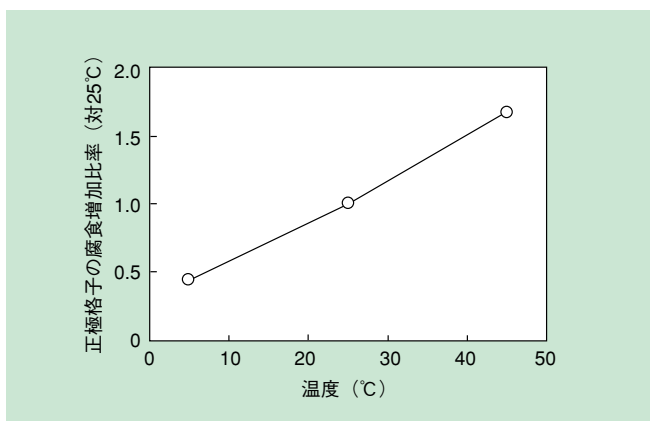


図13 サイクル試験時の温度と正極格子腐食量の関係
Fig.13 Relationship Between Temperature and Corrosion Rate of Positive Grid.

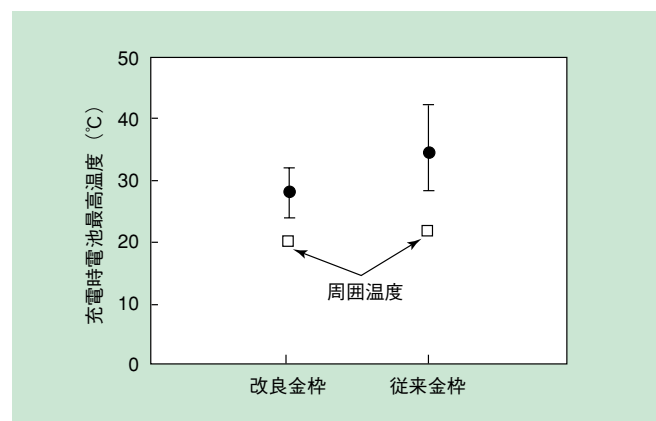


図14 金枠の効果
Fig.14 Effect of Metal Frame Structure .

表5 組電池における電池温度上昇と電池間温度ばらつき抑制に関する検討結果
Table 5 Results for Decrease of Temperature Rise and Dispersion of Set Battery.

項目	結果	期待効果	
		温度上昇	温度ばらつき
電池間隔	20mm以上必要	約4℃低下	約5℃減少
送風	20cm/sec以上必要	約3℃低下	約3℃減少
充電条件（第1段目充電電力）	充電電力値が小さい程効果大	約3℃低下	約2℃減少
放電条件（放電深度）	浅い程効果大	約3℃低下	約2℃減少

表6 実用試験中の電力貯蔵システムの構成
Table 6 Outline of Power Storage System for Demonstration Test.

項目		1号機 (図15)	2号機	3号機
システム容量		100kW	100kW	400kW
方式		系統連系双方向コンバータ		
使用電池		2000Ah電池 (1000Ah電池—2並列) 144セル直列	1500Ah電池 192セル直列	4000Ah電池 (1500Ah—1500Ah— 1000Ah電池—3並列) 240セル直列
稼働開始		2002年4月	2002年11月	2003年11月
稼働条件	放電	50kW, 8h (月～土)	50kW, 8h (月～土)	150kW, 8h (月～土)
	充電	推奨充電方式 (多段充電) 101%充電 (月～土, 22:00～8:00)		
	補充充電	6% (日曜)		



100kWシステム



電池 (2000Ah-144セル)

図15 電力貯蔵システム1号機 (100kW)
Fig.15 Power Storage System for Demonstration Test.

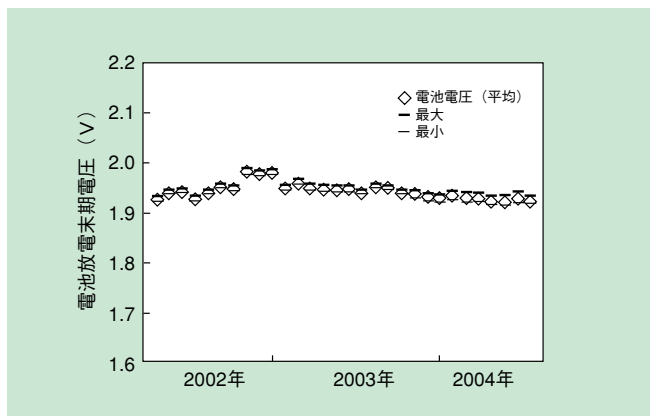


図16 システム試験における電池の放電末期電圧の推移
Fig.16 Change in Discharge End Voltage of Batteries During the System Test.

〔6〕 結 言

サイクル長寿命の電力貯蔵用制御弁式据置鉛蓄電池LL-S形を開発した。

- (1) 耐腐食性合金と腐食による変形が小さい格子と高密度活物質の正極，カーボンの変更により充電性能の向上した負極，封口部等の改良による信頼性向上により4500サイクル（放電量70%，25℃）のサイクル長寿命性能と87%の高い充放電電力効率を有する電池を開発した。
- (2) 組電池使用時の電池温度の上昇，電池間の温度ばらつきを小さくする金枠構造を開発した。
- (3) 電力貯蔵システムによる2年6ヶ月にわたる実用化試験においても特に問題は認められず，安定した運用が可能であることが確認できた。

〔7〕 謝 辞

本開発は，独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構の産業技術実用化開発事業費補助事業の助成を受けて実施したものである。関係各位の御支援，御指導に感謝申し上げます。

〔参考文献〕

- 1) 堀江利夫他：“電力貯蔵システムの最新動向”，NTT 建築総合研究所，2004年度研究報告（2004）。
- 2) 山野佳哉：“電力貯蔵用鉛蓄電池の動向”，太陽エネルギー，vol.28, No.1, p.31（2002）。
- 3) 清川一郎他：“サイクル用シール鉛蓄電池とその応用システム”電子情報通信学会 技術報告，EE2001-44, p.59（2002）。
- 4) 高林久顯他：“電力貯蔵用制御弁式据置鉛蓄電池の開発”，新神戸テクニカルレポート，No.11, p.35（2001）。
- 5) Hisaaki Takabayashi, et al :Development of Valve Regulated Lead Acid Batteries for Power Storage, Proceedings of INTELEC'03, p.383, (2003).
- 6) 川越智夫他：“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）。
- 7) 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）。
- 8) 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）。
- 9) 寺田正幸他：“42V高電圧システム自動車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.13, p.23（2003）。
- 10) 本棒享子他：“鉛蓄電池用負極の充放電反応におけるin-situ 観察”，第42回電池討論会要旨集，p.376（2001）。
- 11) 本棒享子他：“鉛蓄電池用負極の充放電反応におけるin-situ AFM観察”，新神戸テクニカルレポート，No.12, p.23（2002）。
- 12) M.Shioimi et al :Effect of carbon in negative plates on cycle-life performance of valve-regulated lead/acid batteries, Journal of Power Sources, 64, p147 (1997).

