2 鉛蓄電池の最近の話題

大前 孝夫

1 はじめに

近年、気候変動枠組条約京都議定書の締結およびその法案化や、環境保全に関する法的整備が進む中、様々な分野で環境保護の取り組みが始められている。温暖化の原因である石油を大量に使用している電力産業や自動車産業関連では、その動きは特に顕著である。電力分野では太陽光発電や風力発電の導入が急速に進められており、自動車分野では環境に優しい低公害車やハイブリッド車が普及しつつある。

電力分野においては、日本を含む欧米諸国での電力の自由化といった流れに、電気事業に関する規制緩和ともなっており、エネルギーの効率的利用や環境対策を狙ったコージェネシステムや燃料電池発電システムなど、自家発電設備のエネルギー市場への投入もはじまった。こうした動きは今後さらに活発になっていくことが予測される。ところで、これらの用途に対し、蓄電池を介することで、システムの機能が向上することはあまり知られていない。太陽光や風力発電の用途では、変動電力の平滑化や電力供給調整に役立ち¹⁾、自家発電設備の場合には発電余剰電力の保存や、瞬時ピークの電力補償などに有効である。鉛蓄電池は、建物などに据え置いて使用する場合には、質量はあまり問題とならないために、長年の実績や安価といった点から、最も適した電池といえる。

自動車分野においても、環境やエネルギー問題への関心がこれまで以上に高まり、今後の車には、燃費・排ガス・動力性能・快適性の一層の向上が求められている²⁾。その実現のために多くの新システムが提案されているが、それらの多くは電動化と電力使用量の増加を伴うものである。今後の電力使用量の増加に対して、従来の14 V電源系(電池電圧12 V)では発電・配電全てにおいて限界が指摘され、新しい電源システムとして42 V電源システムが提案されている。日本では2001年8月に世界初の42 V電源車(トヨタクラウンマイルドハイブリッド)が商品化、市場導入されたが、ここには36 V鉛蓄電池が搭載されている³⁾。

これらの用途においては、鉛蓄電池は完全には充電されていない状態、いわゆるPSOC(Partial State of Charge)条件下で使用されることが特徴としてあげられる。完全充電状態の蓄電池に電力を供給しても水分解や熱発生に無駄に捨ててしまうことになってしまうが、不完全な充電状態に置くことで、供給される電力を効率よく充電反応に取り込むことができる。

従来から鉛蓄電池は完全充電状態で使用されてきており、PSOC使用するとサルフェーション等によって早期に劣化すると言われてきた。本稿では、PSOC適用のための技術を中心に各用途の鉛蓄電池について述べる。

2 鉛蓄電池について

鉛蓄電池は、1859年にプランテによって発明された。その優れたコストパフォーマンスと種々の改良の積み重ねにより、150年近く経過した現在においても二次電池の重要な地位を保っている。また、その用途も自動車、サイクルサービ

ス、通信などあらゆる分野にわたっている。

鉛蓄電池には大きく分けて、自動車用などに主に用いられている液式(Flooded)タイプと、通信用途などで主に用いられている流動電解液を有しないVRLA(Valve Regulated Lead Acid)タイプとの2種類がある。VRLAタイプでは硫酸は特殊なセパレータに吸収保持されている。VRLA電池では、過充電時に水分解により正極から発生する酸素は、負極板で水に還元されるために(ガス吸収反応)、理論的には水の減少はなく密閉化が可能になっている。また、各セルにはゴム製の弁が取り付けられており、電池内圧上昇時にはこの弁が開いて内部圧力の上昇を防ぐ構造となっている。

いずれのタイプの鉛蓄電池においても充放電反応は次式で示される⁴⁾。

鉛蓄電池の正極活物質は二酸化鉛(PbO_2)、負極は鉛(Pb)であるが、電解液である硫酸も活物質としての役割を果たす。放電時には硫酸が消費され、充電時には逆に放出される。充放電に伴って硫酸濃度が変化するため、起電力は充電状態に応じて変化する。このように、硫酸イオンが充放電反応に関与していることが鉛蓄電池の様々な特性を決定づけている。

電池の主要構成要素である正負極活物質は鉛化合物、集電体は鉛合金といったように全て鉛からできているため、鉛蓄電池はコストが安く、リサイクルが容易であるという特徴を有している。環境対応という観点から、電池のリサイクルは重要な課題である。鉛蓄電池は、古くから各種用途に用いられてきた経緯があり、リサイクルルートや処理方法は完全に確立されている。現在、自動車用鉛蓄電池のリサイクル率は、ほぼ100%となっている。回収電池から再度鉛蓄電池を作製可能であるということは、特筆すべきである。一方、鉛からできているため他の電池と比べると質量は大きい。

3 電力用途での鉛蓄電池のPSOC使用

電力貯蔵用途や太陽光発電などへの鉛蓄電池の適用は、古くから検討されている。これらの用途では前述のように電力を効率よく受け入れるためにPSOCで使用される。電気量的に完全充電された電池の状態をSOC(State of Charge)100%、完全放電状態をSOC 0%とすると、PSOC使用とはこの間で電気の出し入れを行うことを意味する。

鉛蓄電池をPSOC使用することの長所としては、(1)充放電エネルギー効率の向上、(2)正極腐食低減による長寿命化などがあげられる。一方懸念事項としては、(3)電解液の成層化、(4)負極サルフェーション、(5)均等充電が必要、といったことがあげられる。

Fig. 1 フィールド試験における VRLA 電池の 1 日の充放電スケジュール。

Fig. 2 フィールド試験中の VRLA 電池のエネルギー効率。

3. 1 PSOC 使用時のエネルギー効率

太陽光発電用途で行ったフィールド試験の一例を示す¹⁾。Fig. 1 は電池の一日の充放電スケジュールである。昼間の太陽光での電池への充電 (9-19 時)、夜間消費電力供給のための電池からの放電 (19-23 時)、深夜電力による電池の充電 (1-5 時)、というのが通常運転パターンである (図中実線)。定期的に行われる均等充電では、深夜電力により電池を満充電状態に戻している (図中点線)。

このパターンで夏から冬にかけて連続的に試験を行った際の、電池に対するエネルギー効率 (Wh 効率) の推移を Fig. 2 に示す。Wh 効率は、季節によらず 80% 以上の高い値を示していることがわかる。

3. 2 正極格子腐食

正極格子腐食は、鉛蓄電池の大きな寿命制限因子のひとつである。この腐食は過充電などで正極が高い電位に置かれた際に激しく進行する。PSOC 使用においては、過充電になりにくく高い正極電位におかれることが少ないので、腐食が低減することがわかっている⁵⁾。Fig. 3 は、PSOC 使用時の電池の正極電位実測値を元に行った定電位腐食試験の結果であ

Fig. 3 正極電位と格子腐食量との関係。

Fig. 4 VRLA 電池の寿命試験中の容量推移。

る⁶⁾。試験温度は加速のために 90°C としている。その結果、PSOC 領域電位での腐食は非常に少ないことが示された。

次に、PSOC 使用の課題と対応技術について述べる。

3. 3 電解液の成層化

鉛電池の充放電反応においては、充電時に極板から硫酸が放出され、放電時には硫酸が消費される。これらの変化により、濃い硫酸が電池下部に溜まり、上下の電解液濃度差が生じる成層化という現象が起こる場合がある。成層化が発生すると極板の上下での反応が不均一になり、電池を劣化させる。通常使用の液式電池の場合には、過充電時に発生するガスにより電解液が攪拌されるため成層化は発生しにくい。PSOC 使用のようにガス発生が少ない使われ方をした場合には問題となる。そのため、この用途向けの液式電池には液攪拌装置が取り付けられており、これによって液式電池の成層化は解消できる⁷⁾。また、VRLA 電池においても成層化の問題が起こることがあるが、これについては電池を水平置きにすることが効果的である^{6, 8)}。Fig. 4 は、VRLA 電池を縦置きおよび水平置きでサイクル試験した際の容量推移を示したものである。水平置きにすることでサイクル寿命性能が著しく向上していることがわかる。

3. 4 サルフエーション

従来 PSOC 使用した電池の主な劣化モードは負極板の容量低下であり、通常の鉛蓄電池で見られる正極板の劣化とは大きな違いがある。これは、負極活物質中に硫酸鉛の結晶が成長して、充電しても元の Pb に戻らなくなる現象であり、サルフェーションといわれている。負極活物質は、正極に比べ粒子が大きく比表面積も小さいため、絶縁体である硫酸鉛の粒子が粗大化してしまうと、導電性が低下し充電できなくなってしまう。また、VRLA 電池では、充電時の電流が充電反応よりもガス吸収反応に使われる量が多くなるため、過充電による回復も困難である。

Table 1 PSOC サイクル後の放電容量と硫酸鉛蓄積量。

Carbon quantity	Discharge capacity (After full charge) (Ratio of initial)	Amount of accumulated PbSO ₄ in negative plates (Charged state)
0	90.2%	13.0%
Standard	94.5%	7.3%
Standard × 3	101.9%	3.4%
Standard × 10	112.2%	3.9%

サルフェーションを抑制するには、負極活物質に添加しているカーボンを増量することが有効である⁹⁾。これは、カーボンが硫酸鉛の絶縁体粒子の間に堆積し、導電ネットワークを構築するからである。Table 1に、負極活物質中へのカーボン添加量を変えて PSOC サイクルを行った後の充電後の電池容量および硫酸鉛蓄積量を示す。カーボンを増量することで、硫酸鉛量が低減し、電池容量も大きくなっていることがわかる。

3.5 均等充電

PSOC 用途では、使用中の電池を定期的に満充電する均等充電が行われている。この目的は、サルフェーションの解消および電池間のばらつき解消である。セルが多数接続された電池群に対して充放電を繰り返すと、セル毎の SOC ばらつきが次第に蓄積されてくる。そこで電池群を過充電することで、すべてのセルを一旦 SOC 100% に戻し、そこから放電して所定の SOC に調整するということが行われる。均等充電の条件はシステムに合わせて設定する必要がある。

均等充電に必要なエネルギーはシステムのロスにつながるため、均等充電の頻度はできるだけ少なくすることが望ましい。そのためさらに優れた電池の開発が進められている。

4 36 V 鉛蓄電池について

4.1 特徴

ハイブリッド用電池は、自動車の回生電力を効率よく受け入れるために、PSOC 使用される。42 V 車用 36 V 鉛蓄電池は PSOC 条件下であっても高い出力特性を有し、なおかつ自動車の使用環境において高い信頼性を得ることをターゲットとして開発された³⁾。電力用鉛蓄電池で蓄積してきた技術

Fig. 5 36 V 鉛蓄電池の構造。

Table 2 36 V 鉛蓄電池電池の諸元。

Nominal voltage	36 V	
Rated capacity	20 Ah	
Dimensions	Length	260 mm
	Width	173 mm
	Height	219 mm
Mass	27 kg	
Specific energy	27 Wh/kg	
Specific power (SOC 50%)	350 W/kg

Fig. 6 SOC と入出力密度の関係。

Fig. 7 温度と入出力密度の関係。

に加え、高出力化のための技術要素が盛り込まれている。

通常、自動車用途に用いられる鉛蓄電池は、エンジンルームに搭載され、始動 (Starting)、点灯 (Lighting、点灯以外にも様々な負荷がある)、イグニッション (Ignition) に使われるため SLI 電池とも呼ばれる。これらは、12 V 液式タイプが主流である。電池がエンジンルーム以外の場所に置かれる場合、補水等が困難になるために、流動液がなく補水作業が不要な制御弁式鉛蓄電池が用いられる。42 V 車用 36 V 鉛蓄電池もこのタイプの電池である。この電池の構造を Fig. 5 に、諸元を Table 2 に示す。正負極板とセパレータを積層して1セルとし、これらを18セル直列に接続して36 Vとしている。

4.2 入出力特性

Fig. 6 は、36 V 鉛蓄電池の常温での SOC と入出力密度の関係を示したものである。出力特性は SOC が低くなると低下し、入力特性はよくなる。ハイブリッド車用途では、高い出力と回生エネルギーを効率よく受け入れることが求められるため、両者のバランスを考えた適切な SOC 領域で使用される。

Fig. 7 は温度と入出力密度の関係を示したものである。入出力とも温度が低くなるほど小さくなっている。0℃ 以下の低温特性について言えば、入力の低下が大きい、出力の低下率は他の電池と比べて小さい。

4.3 要素技術

この電池には、次の技術が取り入れられている。

(1) 正極板

正極格子の腐食およびそれに起因する変形は、鉛蓄電池の寿命要因のひとつである。耐食性を向上させるために、正極格子には合金組成を最適化した Pb-Ca-Sn 系合金が使用されている¹⁰⁾。また、格子腐食応力による変形を起りにくくするために、応力を分散させるような格子デザインを採用して

いる。

活物質には、従来のサイクル用途に使用していたものよりもさらに高密度のペーストを採用し、充放電に伴う活物質劣化の低減をはかった。通常、高密度ペーストを使用すると活物質利用率が低下するが、新添加剤の採用によって、大電流放電時の利用率を向上させている。

また、高い入出力特性と寿命特性を満足するためには、電池構成や活物質配分も重要である。種々の検討をおこない、それらの最適化もはかられている。

(2) 負極板

PSOC 使用下でのサルフェーション抑制のために、前述のカーボンが多く添加された密度の高い活物質が採用されている。これによって、活物質内部にカーボンや鉛の導電性ネットワークが形成され、絶縁体である硫酸鉛を発生しにくくすることができる。

また本用途では耐高温性も求められるため、負極活物質添加剤の最適化によって、負極の反応サイトの活性を高め、回生充電の受入効率も向上されている。

(3) セパレータ

VRLA 電池の場合、極板群を強く圧迫することで、セパレータと極板との密着性が高まり、活物質の変形脱落も防止できることが知られている。優れた寿命性能を得るためには、この圧迫力をできるだけ高くするとともに、使用中もこの圧迫力を維持することが必要である。

また、本電池は高出力化のために極板枚数を増やし、従来よりも極板間距離を小さくしたため、セパレータを貫通して起こる短絡の防止も考慮する必要がある。

そこでセパレータには、微細ガラス繊維製の特殊なセパレータが採用されている¹¹⁾。これは、電解液である硫酸の注入時および使用中の減液による収縮と、それにともなう圧迫力の低下が小さく、そのうえ耐短絡特性も優れたセパレータである。

(4) 電槽・蓋・セル配置

外形寸法は、JIS 規格における D 26 サイズ (BCI 規格におけるグループ 24 相当) とし、車両への積み降ろしおよび輸送時のハンドリングを容易にするために、蓋上面に取手が装着されている。

セルは、9 セル 2 列に配置し、セル同士がコの字状に直列に接続されている。

(5) 端子部

端子には M 8 スタッドボルト端子が採用されている。これは、自動車用 12 V 電池との誤接続防止のためである。

(6) 排気構造

従来の 12 V 電池と同様に各セルごとに安全弁が装着されている。また一括排気口を端子から離れた位置に設け、さらにセラミック製のフィルタを取り付けることによって安全性が高められている。

(7) 温度センサ

電池本来の性能を最大限引き出すためには、電池温度に合わせた充放電制御をおこなう必要がある。本電池には、電池温度を測定するためにサーミスタ温度センサが装着されている。より正確な温度を検出するため、電池上面中央に凹部を設け、この凹部に埋め込むことで、エレメントに近接させている。

Fig. 8 シミュレートパターン寿命性能。

4. 4 寿命特性

36 V 電池についてアイドリングストップを想定したパターン寿命試験を実施した³⁾。これは PSOC 条件下で低率放電、高率放電、定電圧充電を繰り返すパターンである。結果を Fig. 8 に示す。本電池は、従来仕様の電池に比べて約 3 倍の寿命性能が得られた。

5 おわりに

本報では、鉛蓄電池の PSOC 適用技術について簡単に紹介した。技術的には既に完結しているのでは、と言われることが多い鉛蓄電池ではあるが、まだまだ可能性を秘めていることをご認識頂ければ幸いである。

文 献

- 1) 塩見正昭, 栗澤勇, 田中秀基, 大角重治, 岩田政司, 坪田正温, *GS News Technical Report*, **60(2)**, 13(2001).
- 2) 自動車電源の 42 V 化技術, 電気学会 42 V 電源化専門委員会編, オーム社 (2003).
- 3) 山中, 秦, 野田, 藤本, 山口, 坪田, *GS News Technical Report*, **60(2)**, 8 (2001).
- 4) 最新実用二次電池 日本電池株式会社編, 日刊工業新聞社, (1995).
- 5) 船戸貴之, 塩見正昭, 高橋克仁, 坪田正温, *GS News Technical Report*, **53(1)**, 6(1994).
- 6) 塩見正昭, 吉岡俊樹, 水田治彦, 岩田政司, 坪田正温, *GS News Technical Report*, **58(2)**, 8(1999).
- 7) K.Takahashi, M.Shiomi, T.Funato, and M.Tsubota, *GS News Technical Report*, **50(1)**, 8(1991).
- 8) 吉岡俊樹, 水田治彦, 平城元, *GS News Technical Report*, **62(1)**, 31(2003).
- 9) 船戸貴之, 高橋克仁, 坪田正温, 田淵淳, 岩田政司, 田川弥八郎, *GS News Technical Report*, **52(2)**, 21(1993).
- 10) 坪田, 電気化学および工業物理化学, **65**, 92 (1997).
- 11) 坪井裕一, 中澤淑夫, 中村憲治, 塩見正昭, 坪田正温, *GS News Technical Report*, **57(2)**, 8 (1998).

●著者プロフィール

氏名: 大前孝夫 Takao OHMAE

所属: 株式会社ジーエス・ユマサマニューファクチュアリング技術開発センター研究開発部 (〒601-8520 京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町 1)

役職: グループマネージャー

趣味: おもちゃづくり