

高信頼性・高性能をそなえた二輪用
次世代制御弁式鉛蓄電池
—過放電状態で長期間放置後の容量回復性の改善—
New Generation Valve Regulated Lead-acid Battery
with Higher Performance and Higher Reliability
for Motor Cycle-use
— Improvement of Capacity Recovery Capability
after Long Term Storage at
Overdischarged State —

大 崎 信* 北 條 英 次* 中 山 恭 秀*

Shin Ohsaki Eiji Hojo Yasuhide Nakayama

Abstract

The improvement of capacity recovery capability after long term storage at overdischarged state for next generation VRLA GYZ20L type battery for Motor Cycle-use has been achieved through following three procedures: (1) screening the material having the most effective function to restrain the generation of o-PbO on the negative formed plate surface among three types of certain inorganic additives with different particle diameters by means of immersing the plate in the water containing these additives resulting in selecting an effective inhibitor against occurrence of penetration-short-circuit within separator; (2) investigation on the extent of its effect by disassembling test cells with different amount of inorganic electrolyte additives after overdischarge test under the condition of 10 W load of electric light lamp for 30 days after deep discharge of 0.1 C for 5 hours at 40 °C; and (3) verification by overdischarge toughness test of GYZ20L type battery with appropriate content of the most effective additive. In conclusion, the newly developed battery with its additive of $20 \times 10^{-3} \text{ g/m}^2$ based on specific surface area of negative active material shows good capacity recovery capability beyond goal value of 70% even for two times longer storage of 60 days at overdischarged state. Furthermore, the tear down analysis of this battery shows no sign of penetration-short-circuit within separator.

Key words: Valve regulated lead-acid battery; Short circuit inhibitor; Overdischarge toughness

* (株)ジーエス・ユアサ パワーサプライ
インダストリー事業本部 技術開発本部

1 緒言

われわれは、高信頼性・高性能をそなえた二輪用次世代制御弁式 GYZ20L 形鉛蓄電池の開発をおこない、その定格容量向上、自己放電率半減、長期無負荷放置後の容量回復性向上および高率放電寿命性能向上を達成してきた¹⁾。近年の高級大形二輪車には、オーディオや消費電力の大きな電装品が装備されており、無走行においても消費される暗電流（エンジンがストップした状態においても各種装置に流れる電流のこと）が多くなってきている。このような、条件下において長期間放置された電池は過放電状態になる場合があり、その放置後の容量回復性向上がさらにもとめられている。そこで、その性能向上をはかるために、セパレータの浸透短絡防止技術の展開をおこない、この GYZ20L 電池をさらに高性能化することに成功した。本報告は、その技術開発の概要についてのべる。

2 開発目標とその達成手段

従来電池における過放電放置試験評価では、その放置期間は 30 日間としている。今回開発した GYZ20L 電池では、その 2 倍の 60 日間として評価した。その目標値としては、放置後の回復充電によって容量が 70% 以上になることとした。その達成には、放置後の充電時に、セパレータにおける浸透短絡を防止することも必要となることから、つぎのように、開発目標ならびにその評価方法を定めた。

- (1) 放置条件：10 W ランプを電池に取り付け 60 日間放置（従来電池の 2 倍の放置期間）
- (2) 放置温度：40 °C
- (3) 浸透短絡：おこさないこと
- (4) 容量回復性能：25 °C、150 A 放電時の容量が 70% 以上

制御弁式鉛蓄電池は、過放電下では電解液の硫酸根が大幅に消費されている。鉛は電解液の比重の影響を強く受け、硫酸根が消費され、比重が低下した状態では非常に溶解しやすくなる特性がある。そのために、過放電時は、負極板から溶解した Pb^{2+} イオンがセパレータの空孔中へ浸透するようになる。この状態で回復充電をおこなうと溶解した Pb^{2+} イオンが還元されて、セパレータの空孔中で析出することになり、その結果、負極板、正極板の間で微細な導通部分が生まれ浸透短絡をおこす²⁾。この浸透短絡を防止する方策として、負極活物質表面を部分的に覆うことにより、過

放電中に鉛が溶解することを阻害するような無機系添加剤を探索することにした。その手順はつぎのとおりである。

- (1) 各種無機系添加剤を含有する水分散液に化成済負極板単体を浸漬させることにより、鉛の溶解を阻害する効果があるかどうかをスクリーニングする。
- (2) (1) 項で絞り込んだ無機系添加剤を先行試作電池の電解液に分散し、セパレータの浸透短絡発生の有無を確認する。
- (3) (2) 項で絞られた無機系添加剤を GYZ20L 電池の電解液に適量分散して、その効果を確認する。
- (4) GYZ20L 電池で、背反事象を確認する。

3 実験方法

浸透短絡を防止する無機系添加剤の探索ならびに、その効果および背反事象を調べるため、種々の実験をおこなった。

3.1 負極板単体による無機系添加剤の種類のスクリーニング

本試験に供した無機系添加剤の中で、どの種類が最も効果的に負極板の鉛活物質表面を覆う微細な物質であるかを、つぎの方法で調べた。まず、無機系添加剤として、3 種類のものを用いた。その違いは粒子径であり、その粒子の大きさに応じて小、中、大と表示する。つぎに、これらの添加剤の 20 mass% の水分散液を各 150 ml 準備し、その水分散液に通常の方法により製造した二輪 YTX20L 電池用の化成済み負極板を 30 分間浸漬させた後、50 °C で 12 時間乾燥させ、極板表面の色の変化を観察した。つぎに XRD による活物質の組成分析をおこない、SEM により極板表面を観察し、その結果にもとづきスクリーニングをおこなった。

3.2 先行試作電池によるセパレータ内における浸透短絡の有無

先行電池調査として、試作電池 (8.6 Ah/10 HR) を製作した。無機系添加剤の種類は、3.1 節と同一の 3 種類とし、添加量は、GYZ20L 電池のセル当たりの負極活物質の比表面積に対して 5×10^{-3} 、 10×10^{-3} および 20×10^{-3} g/m² とした。比較のために、無添加の電池もあわせて製作し、10 種類の供試電池とした。実験方法はつぎのとおりである。

- (1) 充電：25 °C、0.86 A で 12 h
- (2) 放電：25 °C、0.86 A で 5 h
- (3) 放置：40 °C、10 W ランプを取り付けて 30 日間

- (4) 回復充電 (a) : 25 °C, 14.5 V で 5 min 定電圧充電
(最大電流 8.6 A)
(5) 回復充電 (b) : 25 °C, 0.86 A で 12 h
(6) 解体調査 : セパレータを極板と平行方向に半分に裂き, 浸透短絡の有無の確認

すなわち, (1) 項から順に進め, 30 日間放置後に (4) および (5) 項の回復充電した後, さらに (2) ~ (5) 項を繰り返し, 30 日間放置した. 合計 60 日間放置終了後, 電池を解体してセパレータの浸透短絡の有無を調べた.

3.3 GYZ20L 電池による添加剤効果の検証

前節の結果より, 最も顕著な効果が得られた無機系添加剤を GYZ20L の電解液に分散し, その効果を検証した. その実験方法はつぎのとおりである.

- (1) 初期の高率放電 : 25 °C, 150 A で終止電圧 6.0 V
(2) 充電 : 25 °C, 2.0 A で 12 h
(3) 放電 : 25 °C, 2.0 A で 5 h
(4) 放置 : 40 °C, 10 W ランプを取り付け 60 日間
(5) 回復充電 (a) : 25 °C, 14.5 V で 5 min 定電圧充電
(最大電流 20 A)
(6) 回復充電 (b) : 25 °C, 2.0 A で 20 h
(7) 回復充電後の高率放電 : 25 °C, 150 A で終止電圧 6.0 V
(8) 充電 : 25 °C, 2.0 A で放電容量の 150% 充電
(9) 解体調査 : セパレータを極板と平行方向に半分に裂き, 浸透短絡の有無の確認

なお, 容量回復性能の指標である容量回復率は, (1) 式に従い算出した.

容量回復率 [%] =

$$\frac{\text{回復充電後の高率放電容量 (25 °C)}}{\text{初期の高率放電容量 (25 °C)}} \times 100 \dots (1)$$

4 結果と考察

4.1 無機系添加剤のスクリーニング

Fig. 1 に各種類の無機系添加剤を含む水分散液に浸漬させたのち, 乾燥した化成済み負極板の外観表面写真を示す. イオン交換水に浸漬した負極板の表面は, 灰色から黄緑に変色した部分が認められる. それに対して, 無機系添加剤小および中の水分散液に浸漬させた化成済みの負極板の表面は, 黄緑に変色した部分は認められない. 一方, 無機系添加剤大の水分散液に浸漬させた負極板は, イオン交換水に浸漬させた化成済み負極板ほどではないが, 一部灰色から黄緑に変色した部分が認められた.

Fig. 2 ~ 5 に, イオン交換水および無機系添加剤小, 中, 大を含む水分散液に浸漬させた化成済み負極板の XRD 分析結果をそれぞれ示す.

Fig. 2 の分析結果から, イオン交換水に浸漬させた化成済み負極板の変色した部分は, α -PbO であることがわかる. それに対し, Fig. 3 および 4 の分析結果から, 無機系添加剤小および中の水分散液に浸漬させた化成済み負極板には, α -PbO のピークは認められない. 一方, Fig. 5 の分析結果から, 無機系添加剤大の水分散液に浸漬させた化成済み負極板には, イオン交換水に浸漬させた化成済み負極板ほどではないが,

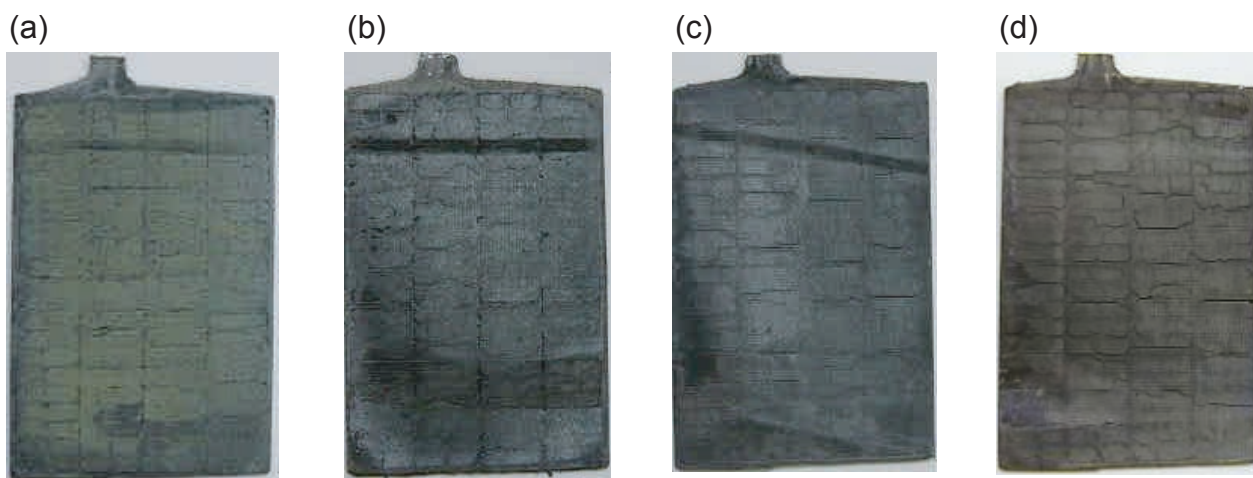


Fig. 1 Photographs of surface of lead negative formed plates after immersing them in water solution with various inorganic additives followed by drying. No additive (a), inorganic additive with small particle (b), medium (c), and large (d).

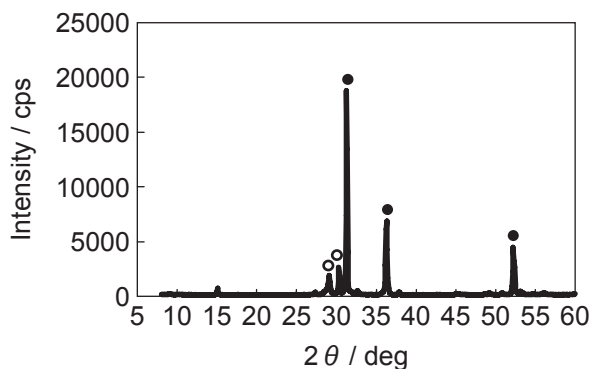


Fig. 2 XRD pattern ($\text{Cu } k_{\alpha}$) of pulverized sample of lead negative formed plate after immersing the plate in ion-exchange water followed by drying. Pb (●), o-PbO (○).

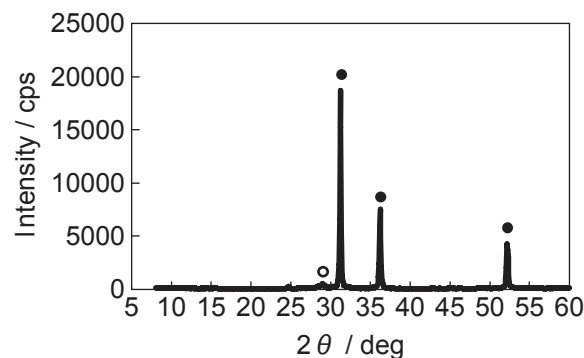


Fig. 4 XRD pattern ($\text{Cu } k_{\alpha}$) of pulverized sample of lead negative formed plate after immersing the plate in the water solution with inorganic additive of medium particle followed by drying. Pb (●), o-PbO (○).

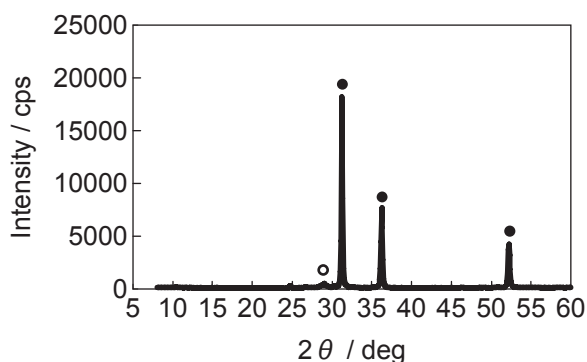


Fig. 3 XRD pattern ($\text{Cu } k_{\alpha}$) of pulverized sample of lead negative formed plate after immersing the plate in the water solution with inorganic additive of small particle followed by drying. Pb (●), o-PbO (○).

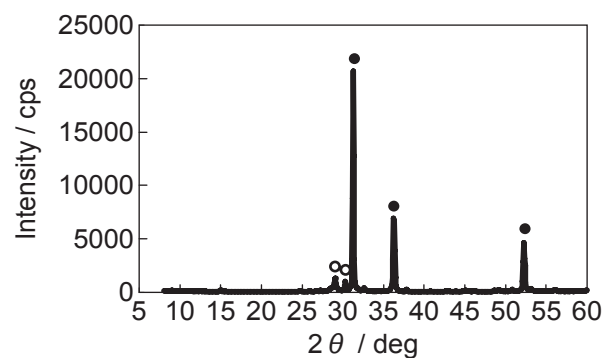


Fig. 5 XRD pattern ($\text{Cu } k_{\alpha}$) of pulverized sample of lead negative formed plate after immersing the plate in the water solution with inorganic additive of large particle followed by drying. Pb (●), o-PbO (○).

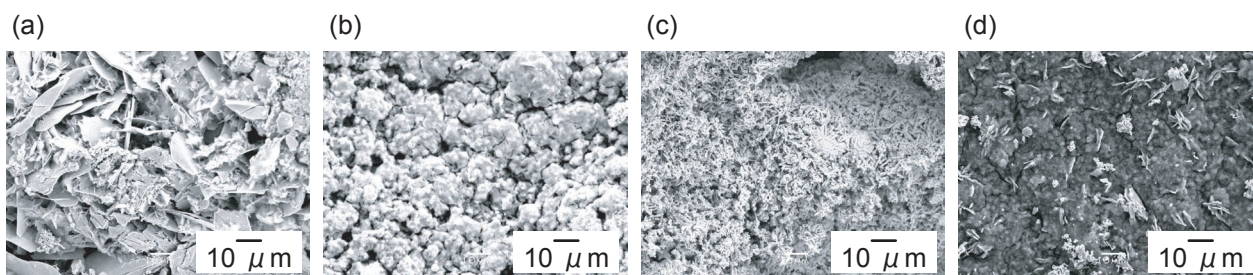


Fig. 6 SEM photographs of surface of lead negative formed plates after immersing them in the water solution with various inorganic additives followed by drying. No additive (a), inorganic additive with small particle (b), medium (c), and large (d).

o-PbO のピークが認められる。

Fig. 6 にこれらの負極板の SEM 写真を示す。図から、イオン交換水に浸漬させた化成済み負極板では、針状鉛が認められる。しかしながら、無機系添加剤

小および中の水分散液に浸漬させた化成済み負極板では、針状の鉛ではなく、活物質表面が無機系添加剤で覆われている状態が認められる。また、無機系添加剤大に浸漬させた化成済み負極板には、活物質表面が無

機系添加剤で覆われている状態と一部針状鉛が認められる。

Fig. 7 にイオン交換水および無機系添加剤中の水分散液に浸漬させた化成済み負極板の高倍率のSEM写真を示す。図から、イオン交換水に浸漬させた化成済み負極板では、針状鉛が観察され、無機系添加剤中の水分散液に浸漬させたものでは、活物質表面が無機系添加剤で覆われている状態がより明確に観察することができる。このように、無機系添加剤は、負極板の活物質表面を覆う効果があるといえる。特に、無機系添加剤小および中の水分散液の効果が大きくなる理由は、つぎのように考えられる。すなわち、無機系添加剤小および中の水分散液に浸漬させた極板は、イオン交換水および無機系添加剤大の水分散液に浸漬させた極板と異なり、 α -PbO と推定される物質の生成が見られないことから、これらの添加剤が活物質表面を覆い、極板を水分散液へ浸漬させた時の活物質と水との反応を抑制するために、乾燥時に α -PbO の生成が抑えられるものと考えられる。

4.2 セパレータ内における浸透短絡

無機系添加剤の添加量を変えた電解液を用いた電池のセパレータ内における浸透短絡の有無の確認実験をおこなった。Table 1 に過放電放置試験後に解体したセパレータの写真を示す。これらの写真は、セパレータを極板と平行な方向で半分に裂き、その中央部の浸透短絡の痕をマイクロスコープにて拡大した写真である。

無機系添加剤小、中をそれぞれ 5×10^{-3} 、 10×10^{-3}

g/m^2 分散した各電池、および無機系添加剤大を 10×10^{-3} および $20 \times 10^{-3} \text{ g/m}^2$ 分散した各電池のセパレータには、黒い針状および斑点状の浸透短絡の痕が観察される。それに対して、電解液に無機系添加剤小および中を $20 \times 10^{-3} \text{ g/m}^2$ 分散した両電池のセパレータには、浸透短絡の痕は観察されないことがわかる。つぎに、電解液に無機系添加剤小および中を $10 \times 10^{-3} \text{ g/m}^2$ 分散した両電池のセパレータの浸透短絡写真を比較すると、前者のものには、黒い針状の浸透短絡の痕が観察されたが、後者のものには、斑点状の浸透短絡の痕であることがわかる。この浸透短絡の発生確率は、斑点状より針状の方が高いものと推定できることから、GYZ20L 電池では、無機系添加剤中を電解液に $20 \times 10^{-3} \text{ g/m}^2$ 分散することとした。

4.3 GYZ20L 電池への適用効果

4.3.1 セパレータ内の浸透短絡の有無

電解液に無機系添加剤中をセル当たりの負極活物質の比表面積に対して $20 \times 10^{-3} \text{ g/m}^2$ 分散した GYZ20L 電池を 40°C で 60 日間放置し、回復充電後に解体したときのセパレータ内部の状態を Fig. 8 に示す。この写真は、セパレータを極板と平行な方向で半分に裂き撮影したものである。先行試験電池の電解液に無機系添加剤中を $20 \times 10^{-3} \text{ g/m}^2$ 分散したときのセパレータと同様、浸透短絡は発生していないことがわかる。これは、添加剤が活物質の表面を覆うことによって、過放電放置状態（深い放電状態で電解液の硫酸根がほとんど消費された状態）の鉛と電解液の反応が阻害され、電解液への鉛の溶解を抑えられるために、浸透短絡

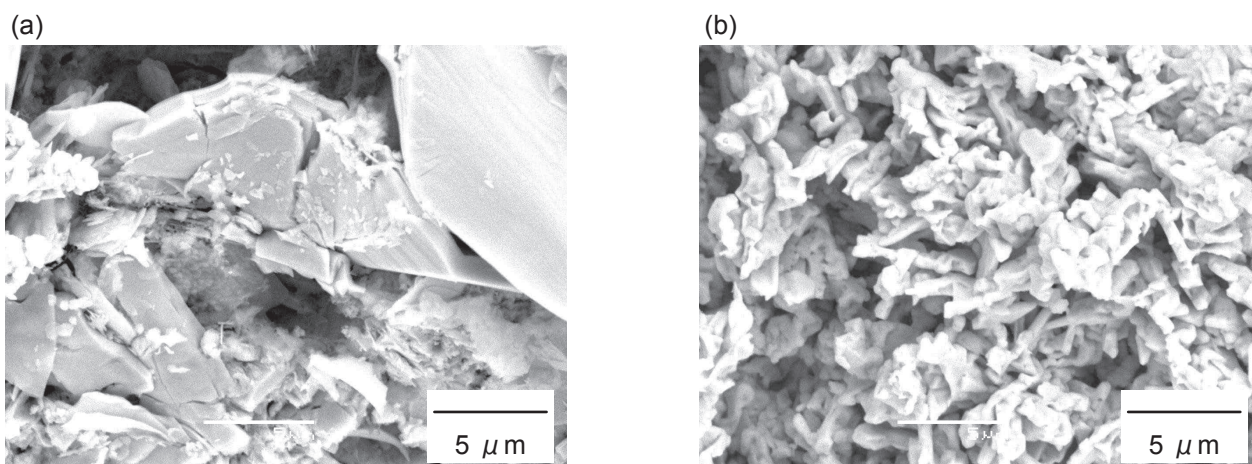
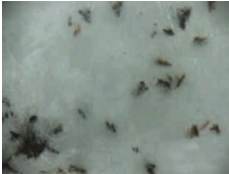
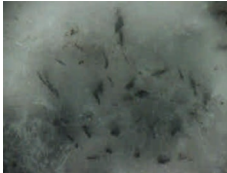

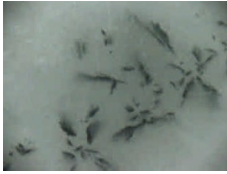

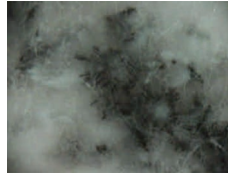


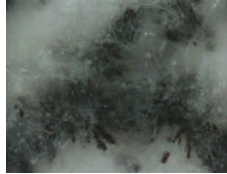


Fig. 7 Enlarged SEM photographs of surface of lead negative formed plates after immersing them in the water solution with inorganic additive of medium particle followed by drying. No additive (a), inorganic additive of medium particle (b).

Table 1 Photographs of central part in the thickness direction of separator for lead-acid battery after long term storage of 30 days at overdischarged state.

Additives				
Loading level* / gm ⁻²	None	Small particle	Medium particle	Large particle
—		—	—	—
5×10 ⁻³	—			—
10×10 ⁻³	—			
20×10 ⁻³	—			

* Based on specific surface area of negative active material.

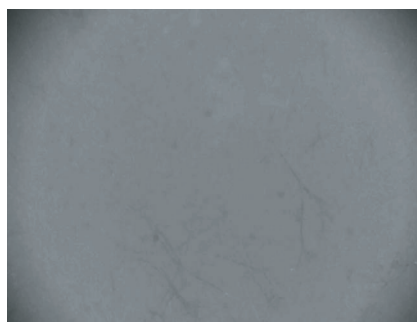


Fig. 8 Photographs of central part in the thickness direction of separator for newly developed GYZ20L type lead-acid battery after long term storage of 60 days at overdischarged state at 40 °C.

が発生しないものと考えられる。このように、今回の目標に設定した浸透短絡を防止する技術が可能となった。

4.3.2 容量回復率

Table 2 に電解液に無機系添加剤中をセル当たりの負極活物質の比表面積に対して 20×10⁻³ g/m² 分散した電池の容量回復率を示す。表から、GYZ20L 電池の 40℃で 60 日間放置後の容量回復率は、放置前と比較

Table 2 Charge recovery capacity rate of newly developed GYZ20L type battery with inorganic additive of medium particle after storage at overdischarged state for 60 days at 40 °C.

Battery Number	Discharge time / sec.	Discharge duration time / sec.	Charge recovery capacity rate / %
No. 1	199	154	77.4
No. 2	204	167	81.9
No. 3	202	158	78.2

Note: Recovery capacity check was conducted under the discharge condition of 100 A to 6.0 V at 25 °C.

して 77.4 ~ 81.9% (n=3) まで回復することがわかり、その添加効果は、すぐれているものといえる。

4.3.3 背反事象

無機系添加剤が活物質の表面を覆うことによって生じる背反事象として、高率放電特性の低下が考えられる。Table 3 に無機系添加剤の有無による特性の違いを示す。無機系添加剤を分散することによって、数パーセントの容量低下は認められるが、実使用上無視できる程度であり、問題ないものと判断できる。

Table 3 Change in high rate discharge performance of 150 A at $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ for newly developed GYZ20L type battery with inorganic additive of medium particle after storage at overdischarged state for 60 days.

	Duration time / sec.	
	New type	Existing type with no additive
Initial	149	158
After storage	76	77

5 結論

今回、二輪用制御弁式鉛蓄電池を過放電状態で放置した後の容量回復性能の改善をはかるために、セパレータの浸透短絡防止技術として、負極活物質表面を覆う機能のある無機系添加剤中を開発した。この添加

剤を適用した GYZ20L 電池は、従来の過放電放置試験条件の 2 倍の日数である 60 日間、 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ で放置しても浸透短絡が発生しないというすぐれた耐過放電放置性能を示す。

本 GYZ20L 電池は、現在、Honda of America Mfg., Inc. (HAM) の二輪車に搭載されている。

文献

- 1) Y.Nakayama, E.Hojo, H.Umetani, M.Shiota, and S.Osaki, *GS Yuasa Technical Report*, **5** (2), 7 (2008).
- 2) Y.Tsuboi, Y.Nakazawa, K.Nakamura, M.Shiomi, and M.Tsubota, *GS News Technical Report* (presently *GS Yuasa Technical Report*), **57** (2), 8 (1998).