

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 — -25 °Cでの低温高率放電特性の向上 —

New Generation Valve Regulated Lead-acid Battery with Higher Performance and Higher Reliability for Motor Cycle-use: Improvement of High-rate-discharge Performance at Low Temperature of -25 °C

春 山 洋 志* 大 崎 信* 北 條 英 次* 中 山 恭 秀*

Hiroshi Haruyama Shin Osaki Eiji Hojo Yasuhide Nakayama

Abstract

GYZ battery series for motorcycle have been developed as next generation type products. Considering environmental conditions of the motorcycle battery especially used for vehicles in cold climate, we have developed the technology to improve the discharge capacity by 20% at the condition of low temperature of -25 °C compared with that of existing battery. The attention of this technology was directed to the property of sulfuric acid electrolyte of battery; namely, its viscosity increases extremely at that low temperature compared with the case of -10 °C generally specified as a low temperature for high-rate-discharge performance of motorcycle-use battery. In other words, the reaction surface area of negative plate is considered to make an important role on the improvement of low temperature performance rather than diffusion of bulk electrolyte in the separator. Thus, the negative plate design including additives in active material was optimized, resulting in the achievement of above-mentioned improvement in low temperature performance maintaining sufficient enough level of charge acceptance required so far. The next generation VRLA battery with this new technology will be launched for cold climate use in the near future.

Key words: High-rate-discharge; Low temperature; Motor cycle-use; Valve regulated lead-acid battery

1 緒言

われわれは、高信頼性・高性能を備えた次世代二

輪用 GYZ20L 形鉛蓄電池の開発をおこない、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⁾。つぎに、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）が流れる条

* 技術開発本部 研究開発部

件のもと、長期間放置され過放電状態になった電池においても、特殊電解液を含んだセパレータを用いて容量回復できる技術を確立した²⁾。さらに、高いクランキング性能ならびに電装品ハーネスの複数装着にも対応できる利便性と機能性の高い新端子を備えた GYZ20HL 形電池を開発した³⁾。これら一連の GYZ (次世代二輪用) 電池シリーズは、2010年2月アメリカの雑誌 "Power Sports Business" で二輪業界の注目新商品 50 に選ばれた⁴⁾。この次世代二輪用電池の技術を寒冷地で使用される車両向け用電池に展開するため、さらなる電池開発を進めてきた。現行電池は、-10℃での高率放電特性が要求項目であるのに対し、この寒冷地向け車両に求められる最優先課題として、-25℃での高率放電特性向上技術があげられる。本報告は、上述の思想を継承しながら、-25℃での低温高率放電特性を向上させる技術を確立したので、その概要についてのべる。

2 開発目標とその達成手段

開発電池の目標値を、つぎのように設定した。

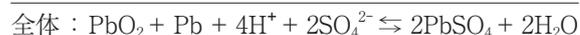
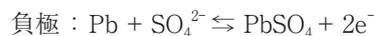
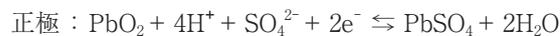
目標：現行の YTX 電池および次世代二輪用電池 (GYZ20L, GYZ20HL) と比較して、-25℃での高率放電持続時間を 20% 向上させる処方を見だし、かつ背反事象は容認できる範囲である。

現在開発している次世代二輪用電池は、25℃での低率(定格)放電では正極制限であるのに対し、-10℃での高率放電では負極制限の設計である。すなわち、-10℃での高率放電持続時間を制限する主な因子は負極板の表面積であるため、一般的に高率放電持続時間を向上させるには、単純に正・負極板枚数の増加や極板の大形化によって、極板表面積を増加させて対応している。放電持続時間を向上させる別の方策としては、負極活物質の比表面積を増加させることが考えられるが、-10℃では、見込める放電持続時間の向上は、数%であることがこれまでの知見からわかっている。そのため、-25℃での高率放電持続時間を向上させるには、-10℃と同様、単純に正・負極板枚数を増加させ、負極板の表面積を増加させて対応していた。

これに対して今回は、-25℃での高率放電持続時間と、負極活物質の比表面積の影響についてこれまでとはちがう観点で、開発を進めた。その詳細をつぎのべる。

鉛蓄電池の正極および負極活物質は、それぞれ多

孔性の二酸化鉛 (PbO₂) および海綿状の鉛 (Pb) で、これらが電解液の硫酸 (H₂SO₄) と反応して硫酸鉛 (PbSO₄) となる。反応式は、つぎのとおりである。



これらの反応式から、放電が進行するにつれて、電解液である硫酸が消費され、硫酸濃度(電解液比重)が低下することがわかる。このことから、鉛蓄電池では、電解液も活物質であると考えられる⁶⁾。すなわち、電解液も効率よく反応させる必要がある。

しかしながら、希硫酸の粘度は、温度が-10から-25℃に低下すると、約2倍に増加することがわかっているため、電解液の拡散の立場から考えると反応効率が低下すると推定される。そのため、-25℃での放電反応として、つぎのような仮説を立てた。

仮説：-10℃と異なり、-25℃での低温高率放電では、その反応に必要な SO₄²⁻ イオンは、負極の活物質表面の近傍に制限されるので、その放電反応量は、極板表面積の大きさによって強く影響をうける。すなわち、セパレータ内の電解液中の SO₄²⁻ イオンが負極板表面まで拡散し、放電反応に寄与することは少ない。

この仮説から、目標達成手段として、負極活物質の反応面積を増やすため、比表面積を増加させる作用を有するフェニルプロパンを基本構造とする有機添加剤 A に着目した。

また、有機添加剤 A の背反事象として、充電受入性能の低下が懸念されるため、本性能の低下抑制効果を有する導電性添加剤 B にも着目した。添加剤の種類およびその量を因子として、公称電圧が 2 V の単セル電池を作製した。その電池の初期容量および充電受入試験をつぎに示す方法において実施した。

3 実験方法

3.1 供試セル

供試セルは、つぎの仕様で作製した。

- (1) セル(n = 3): YTX14 電池タイプの試験用制御弁式
- (2) 極板サイズ: YTX14 電池と同等
- (3) セル構成: 正極板 4 枚 / 負極板 5 枚
- (4) 負極活物質処方: Table 1 参照
- (5) 添加剤の種類: GYZ 電池で新規採用した有機添加

剤 A および導電性添加剤 B

- (6) 有機添加剤 A の添加量：a% (現行量) ~ 4a%
 (7) 導電性添加剤 B の添加量：b% (現行量) ~ 6.6b%
 (8) 添加剤混練条件：GYZ 電池処方
 (9) その他電池設計：GYZ 電池に準拠

3.2 試験方法

Table 1 に示した添加剤とその量が異なる処方の負極板を用いたセルについて、温度およびその処方が高率放電特性に与える影響を調べた。その試験順序はつぎのとおりである。

【A】初期容量試験

- (1) 1 サイクル目 (10 HR 放電)

温度：25 °C
 放電電流：1.2 A
 放電終止電圧：10.5 V
 充電電流：1.2 A
 充電時間：12 時間

- (2) 2 サイクル目 (低温高率放電 I)

温度：-10 °C
 放電電流：100 A
 放電終止電圧：6.0 V
 温度：25 °C
 充電電流：1.2 A

充電電気量：150% (対放電容量比)

- (3) 3 サイクル目 (10 HR 放電)

充電電気量：120% (対放電容量比)

他の条件は 1 サイクル目に準ずる。

- (4) 4 サイクル目 (低温高率放電 II)

温度：-25 °C
 他の条件は 2 サイクル目に準ずる。

- (5) 5 サイクル目 (10 HR 放電)

条件は 3 サイクル目に準ずる。

- (6) 6 サイクル目 (常温高率放電)

温度：25 °C

Table 1 Additives in Pb negative plates of valve regulated lead-acid test batteries.

Amount of conductive material additive B / %	Amount of organic material additive A / %			
	a*	2a	3a	4a
b*	○ Controlled	○	-	-
2b	-	○	○	○
3.3b	-	○	-	-
6.6b	-	○	-	-

* a and b : Percentages of additives in controlled Pb negative plates.

他の条件は 2 サイクル目に準ずる。

【B】充電受入試験

初期容量試験後の電池を満充電し、25 °C にて 0.1 C の電流 (1.2 A) で 5 時間放電した後、0 °C に 12 時間静置した。その後、最大電流値 12 A で 14.4 V の定電圧で充電を実施する。充電開始後、10 分目の電流を測定して、充電受入性能を評価した。

4 結果

4.1 容量試験

4.1.1 初期 10 HR 放電性能

各種負極活物質処方を用いて作製したセルの 10 HR 放電容量の結果を Fig. 1 に示す。この結果から、10 HR 放電容量は、負極活物質処方を一定範囲で変化させても、大きな変動はみとめられなかった。

4.1.2 低温高率放電性能

現行処方で作製したセルを用い、試験温度と高率放電時間との関係を調査した結果を Table 2 および Fig. 2 にそれぞれ示す。これらの結果から、つぎのことがわかった。

- (1) -25 °C での高率放電持続時間は、25 と -10 °C の結果からの延長線上になく、その推定値より低くなる。
 (2) 温度が -10 から -25 °C に低下すると、高率放電持続時間は、約 30% 低下する。

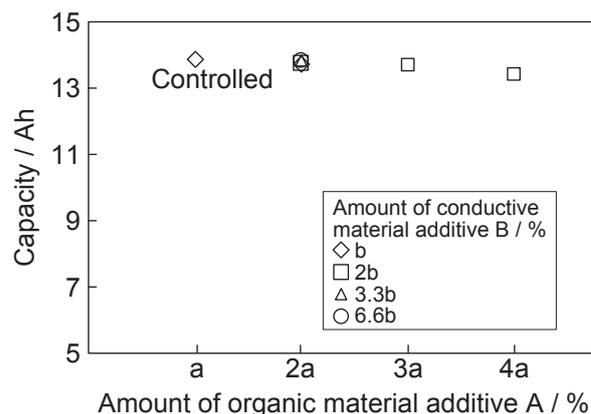


Fig. 1 Low rate discharge capacity at 25 °C for valve regulated lead-acid test batteries with negative plates containing different amounts of conductive material additives B as a function of organic material additive A contents.

Discharge : 1.2 A to final voltage of 10.5 V.

a and b : Percentages of additives in controlled Pb negative plates. N = 3.

Table 2 High rate discharge performance at 100 A for valve regulated lead-acid battery with controlled Pb negative plates containing test organic material additive A of a% and conductive material additive B of b%.

Temperature / °C	Discharging time to final voltage of 6.0 V / sec			Average / sec
	25	-10	-25	
25	215.5	217.9	218.7	217.4
-10	161.5	164.3	165.6	163.8
-25	113.0	120.6	120.3	118.0

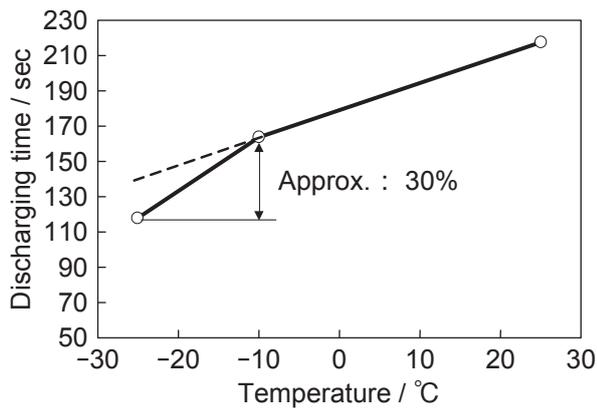


Fig. 2 Relation between temperature and discharging time to final voltage of 6.0 V at high current of 100 A for valve regulated lead-acid test batteries with controlled Pb negative plates.

各種負極活物質処方にて作製したセルを、-10 および -25 °C で高率放電試験を実施した結果を Table 3 および Fig. 3 にそれぞれ示す。これらの結果から、つぎのことがわかった。

- (3) -10 °C での高率放電持続時間は、有機添加剤 A および導電性添加剤 B をそれぞれ現行処方の 2 倍添加した場合、現行処方と比較して、平均 8 秒（約 5%）向上する。
- (4) -25 °C での高率放電持続時間は、上述同処方の場合、現行処方と比較して、平均 27 秒（約 23%）向上する。

各種負極活物質処方を用いて作製したセルの 25、-10 および -25 °C において高率放電した時の 5 秒目電圧測定結果を Fig. 4 に示す。この結果から、つぎのことがわかった。

- (5) 負極活物質の 2 種類の添加剤をともに多く添加したセルの 5 秒目電圧は、現行処方で負極板を作製したセルと比較すると、25 から -25 °C に温度が低下した場合においても電圧低下が抑制される。

Table 3 Discharging time of high discharge current of 100 A to final voltage of 6.0 V at -10 and -25 °C for valve regulated lead-acid test batteries with Pb negative plates containing organic material additive A and conductive material additive B.

Amount of organic material additive A / %	Amount of conductive material additive B / %	Discharging time / sec					
		at -10 °C			at -25 °C		
a*	b*	162	164	166	113	121	120
2a	b	168	171	166	138	138	139
	2b	173	172	170	146	146	143
	3.3b	172	171	170	134	132	131
	6.6b	133	134	133	79	79	79
3a	2b	162	170	171	130	138	139
4a	2b	159	167	167	123	125	123

* a and b : Percentages of additives in controlled Pb negative plates. N = 3.

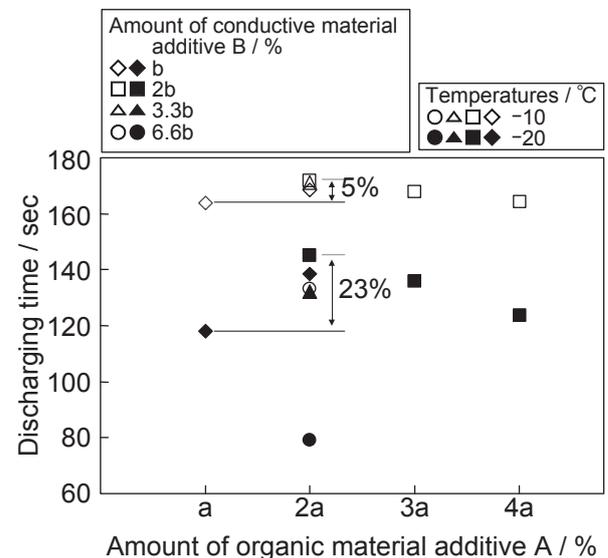


Fig. 3 High rate discharging time of 100 A to 6.0 V at low temperature of -10 and -25 °C for valve regulated lead-acid test batteries with negative plates containing different amounts of conductive material additives B as a function of organic material additive A contents.

a and b: Percentages of additives A and B in controlled Pb negative plates, respectively. N = 3.

4.2 充電受入試験

有機添加剤 A の添加量を増やすことによって生じる背反事象として、充電受入性能の低下が考えられる。各種負極活物質処方を用いて作製したセルの充電受入性能試験結果を Fig. 5 に示す。この結果から、つぎのことがわかった。

- (1) 有機添加剤 A の添加量が一定の場合は、導電性添

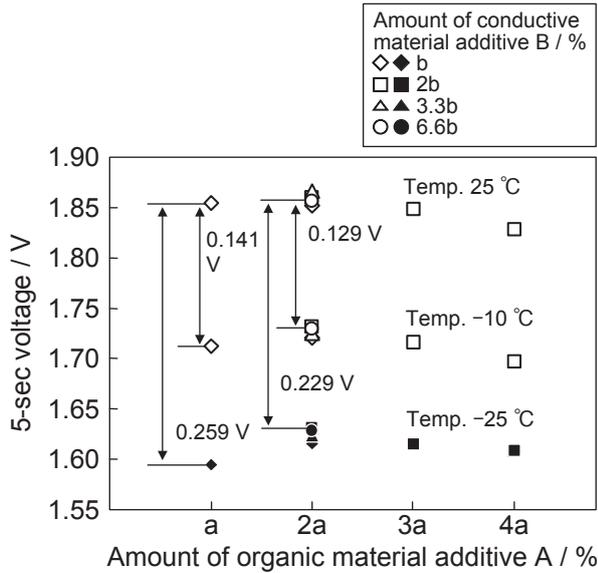


Fig. 4 5-sec discharging voltage at 100 A at various temperatures for valve regulated lead-acid test batteries with negative plates containing different amounts of conductive material additives B as a function of organic material additive A contents.
a and b : Percentages of additives A and B in controlled Pb negative plates, respectively. N = 3.

加剤 B の添加量が多いほど、10 分目の充電電流は大きくなる。

(2) 導電性添加剤 B の添加量が一定の場合は、有機添加剤 A の添加量が多いほど、10 分目の充電電流は小さくなる。

-25 °C における高率放電持続時間が最も長い負極活物質処方を用いて作製したセルの充電受入電流は、現行処方と比較して少し低い値を示したが、スペック以上であり、実使用においては容認できる範囲であると判断した。

以上の結果から、有機添加剤 A および導電性添加剤 B をそれぞれ現行処方の 2 倍添加した処方を開発処方として、寒冷地向け車両用新電池への適用を決定した。

5 考察

-25 °C での低温高率放電持続時間向上のため、負極活物質を開発処方とした場合において、10 HR 放電容量および -10 °C での低温高率放電容量には大きな変化がないことは、すでにのべたとおりである。そのため、本開発処方の低温高率放電持続時間に与える効果が、-10 と -25 °C において異なる理由について考察する。まず、負極板内に占めるポア体積 (V_p : $\text{cm}^3/\text{枚}$)

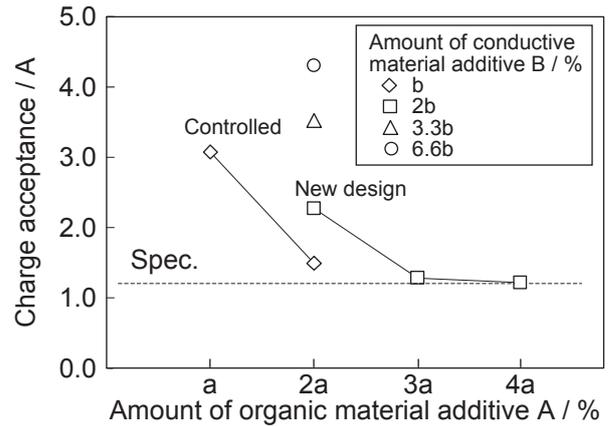


Fig. 5 Charge acceptance amperage for regulated lead-acid test batteries with negative plates containing different amounts of conductive material additives B as a function of organic material additive A contents.
a and b : Percentages of additives A and B in controlled Pb negative plates, respectively. N = 2.
Charge acceptance is defined by a 10 minutes-amperage measured at constant voltage of 14.4 V with maximum limitation current of 12 A for discharged battery at 0.1 CA (1.2 A) for 5 hours followed by being kept at 0 °C for 12 hrs. The battery is fully charged before its discharge.

を (1) 式により算出した。

$$V_p = V_N - \{V_G + V_{AM} + V_{AD}\} \quad (1)$$

V_N : 極板体積

V_G : 格子体積

V_{AM} : 活物質体積

V_{AD} : 添加剤体積

(1) 式に用いる各々の数値は、

$$V_N = 9.92 \text{ cm}^3/\text{枚}, \quad V_G = 1.85 \text{ cm}^3/\text{枚},$$

$$V_{AM} = 2.53 \text{ cm}^3/\text{枚}, \quad V_{AD} = 0.25 \text{ cm}^3/\text{枚}$$

であるため、 V_p を求めると

$$V_p = 9.92 - (1.85 + 2.53 + 0.25) = 5.29 \text{ (cm}^3/\text{枚)}$$

となる。

つぎに、負極板内に保持する硫酸根量 ($M_{\text{H}_2\text{SO}_4}$: g/枚) を (2) 式より算出した。

$$M_{\text{H}_2\text{SO}_4} = H \times k \quad (2)$$

H : 電解液濃度

k : 極板内の希硫酸占有率

(2) 式より、 $M_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 2.64 \text{ g/枚}$ と負極板内の硫酸根量

が算出できた。この硫酸根量が100%放電に寄与した場合の理論放電容量 ($C_{(t)}^T$: Ah/枚) を(3)式により算出した。

$$C_{(t)}^T = \frac{M_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{3.657} \quad (3)$$

$M_{\text{H}_2\text{SO}_4}$: 極板内の硫酸根量

3.657: Pbの1グラムあたりの理論放電容量(Ah/g)

(3)式に $M_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 2.64$ g/枚を代入すると、理論放電電氣量は

$$C_{(t)}^T = 2.64/3.657 = 0.72 \text{ (Ah/枚)}$$

となる。したがって、セルには5枚の負極板があるため、極板群の外側の極板も単純に計算すると3.6 Ah/セル (= 0.72×5) となる。

開発処方での温度別の放電容量と極板内のポア量から算出した理論放電容量を Table 4 に示す。この結果から以下のことがわかった。負極板内のポア量から算出した理論容量 ($C_{(t)}^T$) を各温度における実際の放電容量 ($C_{(t)}^{AC}$) との比を $R_{(t)}$ (%) とあらわすと、(4)式が成り立つ。

$$R_{(t)} = \frac{C_{(t)}^{AC}}{C_{(t)}^T} \times 100 \quad (4)$$

(a) 試験温度が -10°C の場合、(4)式に

$$C_{(t)}^T = 3.6 \text{ Ah}, C_{(-10^\circ\text{C})}^{AC} = 4.6 \text{ Ah}$$

を代入すると、

$$R_{(-10^\circ\text{C})} = (4.6/3.6) \times 100 = 128 \text{ (\%)}$$

となる。

(b) 試験温度が -25°C の場合、(4)式に

$$C_{(t)}^T = 3.6 \text{ Ah}, C_{(-25^\circ\text{C})}^{AC} = 3.3 \text{ Ah}$$

を代入すると、

$$R_{(-25^\circ\text{C})} = (3.3/3.6) \times 100 = 92 \text{ (\%)}$$

となる。

一方、低温での高率放電における反応モデル図を

Fig. 6 に示す。このモデル図を用いて上述の $R_{(t)}$ の結果を説明すると、つぎのようになる。

すなわち、 -10°C では、実際の放電容量は、負極板のポア内の硫酸根量から算出した放電容量以上 ($R_{(-10^\circ\text{C})} = 128\% > 100\%$) であった。Fig. 6 (a)のモデル図を用いて説明すると、極板表面の青色層で示すように、反応に大きく関与する硫酸イオンが拡散層に過剰に存在するため、高率放電過程の律速段階は、電解液の拡散であるものと推察される。

一方、 -25°C では、実際の放電容量は、負極板のポア内の硫酸根量から算出した放電容量以下 ($R_{(-25^\circ\text{C})} = 92\% < 100\%$) であった。Fig. 6 (b)のモデル図を用いて説明すると、極板表面の青色層が狭くあらわしているように、放電容量に対する電解液の拡散の影響がほとんどなく、低温高率放電では、負極活物質のポア内に存在する SO_4^{2-} イオンに制限されるので、その放電反応量は、負極活物質表面積の大きさによって強く影響をうけるものと推定される。

したがって、Fig. 2 に示した -25°C 、 -10°C および 25°C での高率放電持続時間のグラフは、 -10°C の点で直線が折れ曲っているのではなく、 25°C から -10°C に延長された線が限りなく -25°C 付近で屈折し、 -25°C の点につながるものと推定できる。また、Fig. 3 の結果から、開発処方の放電持続時間は、現行処方の放電持続時間と比較して、 -10°C では5%向上し、 -25°C では同比23%向上したことによって、第2項の開発目標とその達成手段に記載した反応の仮説が正しいものと考えられる。

なお、負極活物質の反応面積を測定するために、試験に用いた極板の比表面積を実測したが、添加剤Bが比表面積の数値を大きくするために、実際の負極活物質の表面積が得られなかったため、これ以上論じないことにする。

6 結論

現行電池および次世代二輪用電池と比較して、 -25°C での高率放電持続時間を20%向上させる処方を見いだすために、負極板の添加剤処方を検討した。本報告に記載した開発処方を適用した試作セルは、背反事象も実用上、容認できる範囲であり、現行処方と比較して、 -25°C における高率放電持続時間を約23%向上することが確認できた。本処方は、次世代二輪用電池の展開として寒冷地向け車両用途の電池に適用する予定である。

Table 4 Comparison between actual capacity and theoretical one calculated from porosity of controlled Pb negative plate for valve regulated lead-acid test batteries.

Temperature / $^\circ\text{C}$	Capacity / Ah	
	Actual value	Theoretical value calculated from porosity of negative plate
-10	4.60	3.61
-25	3.30	3.61

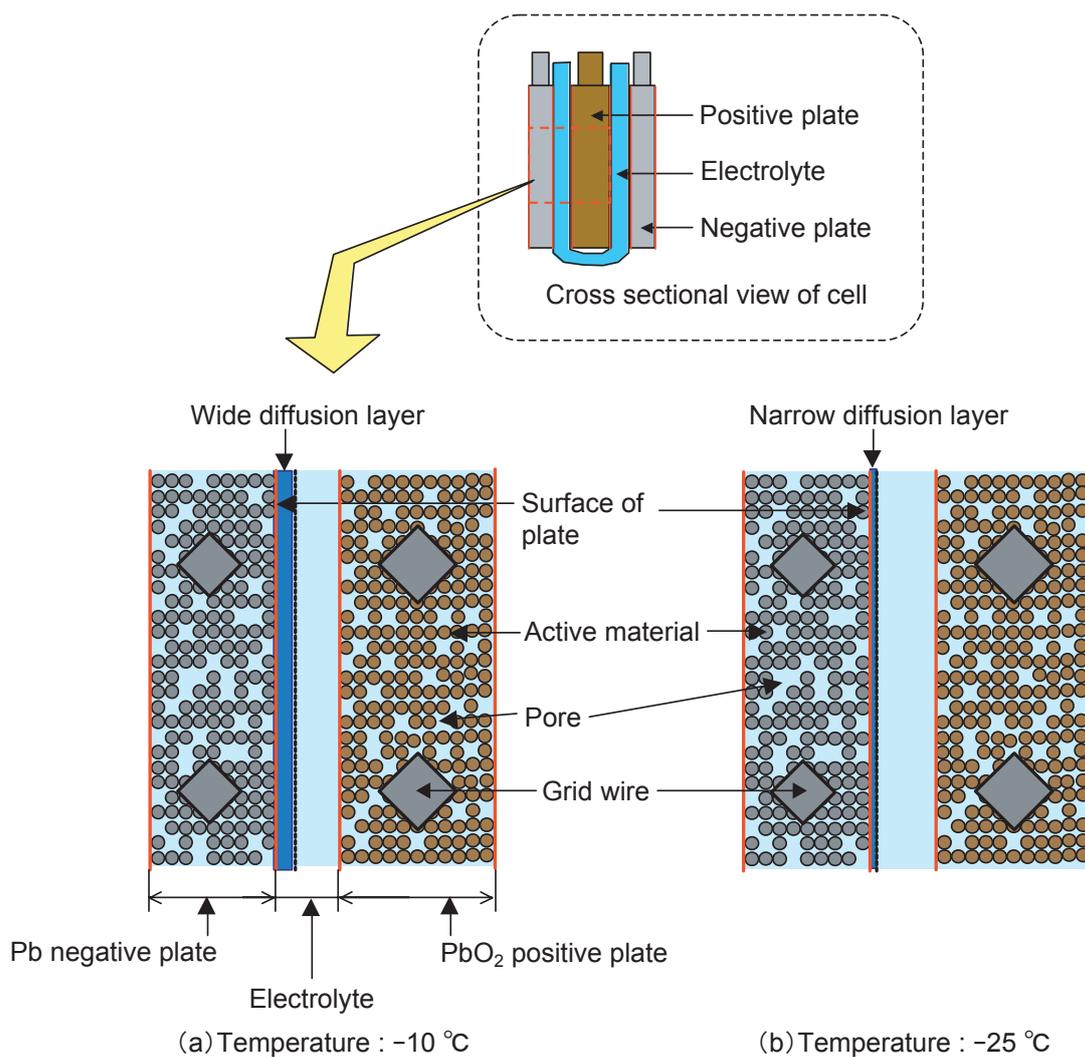


Fig. 6 High rate discharge reaction models at low temperatures of -10 and -25 °C for valve regulated lead-acid battery.

文 献

- 1) Y. Nakayama, E. Hojo, H. Umetani, M. Shiota, and S. Osaki, *GS Yuasa Technical Report*, **5** (2), 7 (2008).
- 2) S. Osaki, E. Hojo, and Y. Nakayama, *GS Yuasa Technical Report*, **6** (1), 14 (2009).
- 3) E. Hojo, Y. Nakayama, S. Osaki, M. Shiota, M. Hosokawa, T. Takeuchi, and E. Kato, *GS Yuasa Technical Report*, **6** (2), 39 (2009).
- 4) Ehlert Publishing Group, Inc., *Power Sports Business*, 2010.
- 5) 電気化学会電池技術委員会編, 電池ハンドブック (第1版), p.258, オーム社 (2010).
- 6) 硫酸協会編, 硫酸ハンドブック (改訂版), p.16, 三州社 (1977).