

制御弁式鉛蓄電池の低温高率放電性能へおよぼす AGM セパレータ平均孔径の影響

Influence of the Mean Pore Size of Absorptive Glass Mat Separator on High-rate-discharge Performance at Low Temperature for Valve Regulated Lead-acid Battery

澤 あ や* 春 山 洋 志* 大 崎 信* 中 山 恭 秀*

Aya Sawa Hiroshi Haruyama Shin Osaki Yasuhide Nakayama

Abstract

The absorptive glass mat (AGM) separator is an important component of valve regulated lead-acid (VRLA) battery. The characteristics reflect battery performance directly. In the past development of VRLA battery for all terrain vehicles (ATVs), we found that high-rate-discharge performance at $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ goes up with increasing the mean pore size of AGM separator. Taking into account the fact that high-rate-discharge performance of battery at $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ is limited by the negative plate, we investigated the electrolyte flow through pores among positive active material, negative active material, and AGM separator using test cells with simulated electrode assembly composed of three AGM separators with different mean pore sizes. It was found that the electrolyte flow from AGM separator into negative active material increases with increase in the mean pore size of AGM separator, and its mechanism is closely based on capillary action. This means that high-rate-discharge performance especially at $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ can be improved by optimizing pore size balance between AGM separator and positive/negative active materials.

Key words: AGM separator; High-rate-discharge performance; Valve regulated lead-acid battery

1 緒言

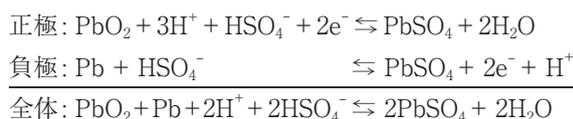
われわれは、二輪用次世代制御弁式鉛蓄電池として GYZ シリーズを開発してきた。2008 年 8 月に、ホンダ二輪車ゴールドウイング搭載用として GYZ20L 電池¹⁾を、引き続き 2010 年 2 月に、GYZ20L 電池の高

率放電仕様で、かつ端子へのナット固定技術を採用した GYZ20HL 電池²⁾を発表した。さらに、2011 年 3 月に、ホンダ ATV (All Terrain Vehicle: 全地形型車両) 用として GYZ16H 電池³⁾を商品化してきた。

この ATV 用次世代二輪電池開発過程において、極寒地での使用展開の要素となる $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 高率放電特性向上を目的とした負極板処方の変更により、現行制御弁式鉛蓄電池 (以下、VRLA 電池という) よりも

* グローバル技術統括本部 技術開発本部

-25℃高率放電持続時間を約23%向上させる技術を確立した⁴⁾。その他に、電池性能におよぼす構成要素として、セパレータがあり、これまでに、VRLA電池のAGMセパレータ繊維径が成層化および圧迫力（セパレータの弾力性）へおよぼす影響について検討してきたが⁵⁾、その孔径は、低温高率放電性能を向上させる重要な特質になるものと考えられる。すなわち、VRLA電池は、ガス吸収性能を維持するためには、電解液を制限する必要がある一方、その放電性能を良好に確保するためには、セパレータに電解液を保持させる機能が必要である。その理由は、電解液が活物質とみなせるからである。すなわち、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。その反応式は、つぎのとおりであり、鉛蓄電池では電解液も活物質となる。



したがって、電解液を保持するAGMセパレータはVRLA電池における重要な構成要素の一つであり、その特質は電池性能に直に反映することになる。今回、われわれは、AGMセパレータの特質の一つである平均孔径に注目して、低温高率放電特性へおよぼす影響を検討した。さらに、極板群内を模擬した試験にて、電解液の移動について評価し、その電池性能との関連を検証した。その結果、電解液の移動は、毛細管現象に起因することを見いだすことができ、低温性能向上に資する知見を得ることができた。本報告は、その詳細についてのべたものである。

2 実験方法

2.1 電池試験

2.1.1 供試電池

供試電池を、つぎの仕様で作製した。

- (1) 電池個数：n = 3
- (2) 電池サイズ：YTX14と同サイズ
- (3) 極板サイズ：76 mm^W × 87 mm^H
- (4) 極板厚さ：正極1.95 mm / 負極1.50 mm
- (5) セル構成：正極板4枚 / 負極板5枚
- (6) AGMセパレータの種類：Table 1参照

(7) その他電池設計：GYZ16H電池に準ずる³⁾。

2.1.2 試験方法

平均孔径の異なる3種類のAGMセパレータを用いた電池について、AGMセパレータおよび試験温度が電池初期容量に与える影響を調査した。試験に用いたAGMセパレータの特性をTable 1に示す。試験順序および試験条件はつぎのとおりである。

(1) 1サイクル目(10 HR放電)

温度：25℃

放電：1.2 Aで10.5 Vまで

充電：1.2 Aで12 h

(2) 2サイクル目(低温高率放電I)

放電：-10℃, 100 Aで6.0 Vまで

充電：25℃, 1.2 Aで2サイクル目放電容量の150%

(3) 3サイクル目(10 HR放電)

充電：3サイクル目放電容量の120%

他の条件は1サイクル目に準ずる。

(4) 4サイクル目(常温高率放電)

温度：25℃

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(低温高率放電II)

温度：-25℃

他の条件は2サイクル目に準ずる。

2.2 セパレータによる極板群模擬試験

正極・AGMセパレータ・負極間の電解液移動を調査するため、平均孔径の異なるAGMセパレータ3枚を各層(A層、B層およびC層)として極板群内を模擬した試験を実施した。A層とするAGMセパレータを正極に見立て、C層とするAGMセパレータを負極に見立てた。B層のAGMセパレータをA層およびC層と重ね合わせて3層1組とし、Fig. 1に示すような装置で3層1組のAGMセパレータを50 kPaに圧縮し、電池組立て時の極板群内を模擬した。試験の手順はつぎのとおりである。

(1) 50 mm × 50 mmの各層のAGMセパレータ質量を測定する。

(2) B層とするAGMセパレータを60秒間、常温の比

Table 1 Specifications of AGM separators for VRLA test batteries.

Sample No.	1	2	3
Mean pore size / μm	2.6	4.0	6.6
Thickness / mm	1.04	1.20	1.10

- 重 1.30 の希硫酸に浸漬させた後、40° の傾斜板上に 5 分間放置させる。
- (3) DRY 状態の A 層および C 層用の AGM セパレータで WET 状態の B 層の AGM セパレータを挟み 3 枚 1 組とする。
 - (4) 3 枚 1 組の AGM セパレータを, Fig. 1 の装置にセットする。
 - (5) ロードセルにて 10 kPa ずつ加圧し, 50 kPa まで加圧する。
 - (6) 1 時間放置後の各 AGM セパレータの質量を測定し, 各層に含まれる電解液量を測定する。

上記試験方法にて, B 層の AGM セパレータ平均孔径を変えた場合の各層の電解液移動率を測定した。電解液移動率は, (1) 式で定義する。

$$\text{電解液移動率 (\%)} = \frac{\text{試験後の各層に含まれる電解液質量}}{\text{全体の電解液質量}} \times 100 \quad (1)$$

試験に用いた AGM セパレータの A, B および C 層の組み合わせを Table 2 に示す。

Table 2 Combination of AGM separators with different mean pore sizes for simulated electrode assembly of VRLA battery.

Electrode assembly No.	Mean pore size / μm		
	A layer (Positive)	B layer (AGM separator)	C layer (Negative)
(1)	2.6	2.6	4.0
(2)	2.6	4.0	4.0
(3)	2.6	6.6	4.0

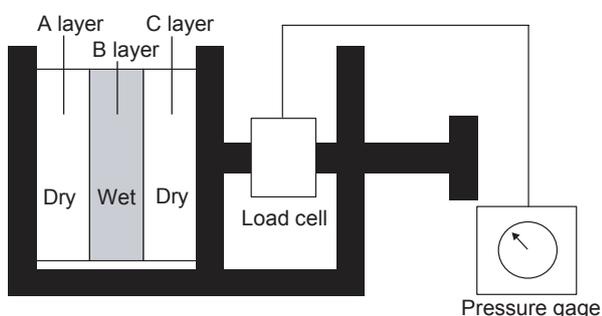


Fig. 1 Schematic drawing of the experimental equipment on simulated electrode assembly of VRLA battery for evaluation on electrolyte allocation caused by mean pore size of AGM separator. A layer: Simulated positive; B layer: Separator; C layer: Simulated negative.

3 結果

3.1 電池試験

3.1.1 10 HR 放電性能

AGM セパレータを用いた電池の各サイクルにおける 10 HR 放電持続時間の値を Fig. 2 に示す。AGM セパレータ平均孔径は, 各サイクルの放電持続時間に影響しないことがわかる。

3.1.2 高率放電性能

平均孔径の異なる AGM セパレータを用いた電池の高率放電性能を種々の温度で調べた。その結果を Fig. 3

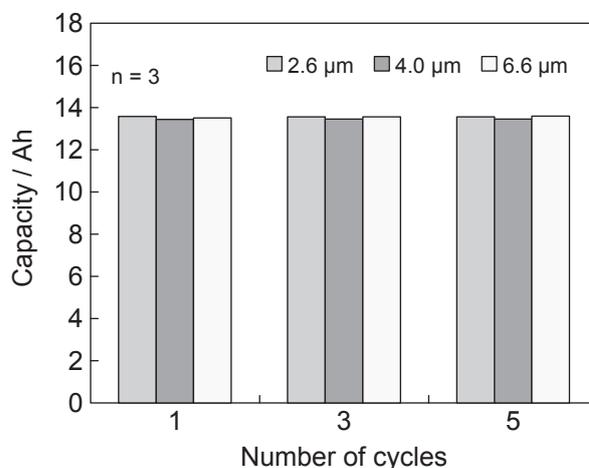


Fig. 2 Low-rate-discharge capacity of each cycle for VRLA test batteries at 25 °C. Discharge: 1.2 A to final voltage of 10.5 V after charged up to 150% discharge capacity of previous cycle at the third and fifth cycles.

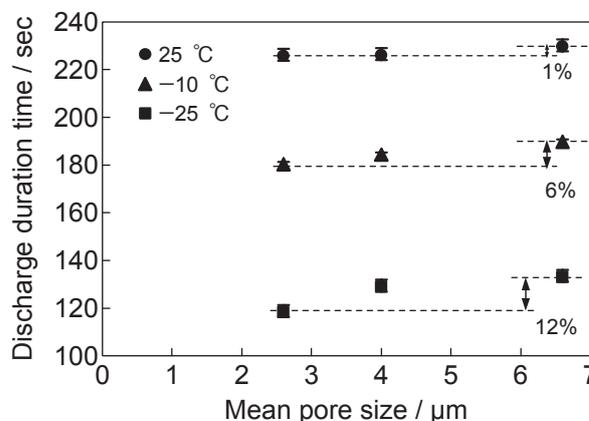


Fig. 3 Relation between high-rate-discharge duration time and mean pore size of AGM separator for VRLA test batteries at various temperatures. Discharge: 100 A to final voltage of 6.0 V.

に示す。その結果は、つぎのとおりである。

- (1) -10および-25℃の低温環境下では、AGMセパレータの平均孔径が大きくなるほど、放電持続時間は長くなる。また、その増加率は、-10℃で約6%、-25℃で約12%となり、低温になるほど高い。
- (2) 25℃の環境下では、AGMセパレータの平均孔径の影響は小さく、AGMセパレータの平均孔径が2.6から6.6μmへと大きくなる場合においても、放電持続時間の増加率は約1%である。

3.2 セパレータによる極板群模擬試験

前節において、AGMセパレータの平均孔径は、特に低温高率放電性能に影響をおよぼすことがわかった。この事象について調査するため、極板群内を模擬した試験を実施して、各層の電解液移動率を算出した。各セパレータの組み合わせにおける各層の電解液移動率をFig.4に示す。図から、セパレータ内に保持された電解液は、正・負極の細孔を模擬した各層へ移動しており、その移動率は、セパレータの平均孔径によって、大きく異なることがわかる。すなわち、電解液が活物質となる電池の放電性能は、AGMセパレータの平均孔径を変えることによって大きな影響をうけることが確認できる。

4 考察

試験電池の10HR放電容量は正極制限であるのに対し、低温高率放電特性は負極制限となる設計である。したがって、負極板に取り込まれる電解液とAGMセパレータの平均孔径との関係を調査することで、AGMセパレータの平均孔径が低温高率放電性能におよぼす影響が明らかになるものと考えられる。そこで、セパレータを用いた模擬試験にて負極に見立てたC層の電解液移動量に注目する。

B層のAGMセパレータ平均孔径と負極に見立てたC層の電解液移動率との関係をFig.5に示す。B層のAGMセパレータ平均孔径が大きくなるほど、負極に見立てたC層の電解液移動率は増加する傾向にある。これはFig.2に示した電池のAGMセパレータ平均孔径が-25℃の低温高率放電持続時間へおよぼす影響と同様の傾向となる。この事象のメカニズムは、つぎのように考察できる。

一般に、表面張力にともなう毛細管現象によって、(2)式が成り立つ。

$$h = \frac{2\gamma \cos \theta}{\rho gr} \tag{2}$$

h は液体が管を上昇する高さ、 γ は表面張力、 θ は接触角、 ρ は密度、 g は重力加速度、 r は管の半径で

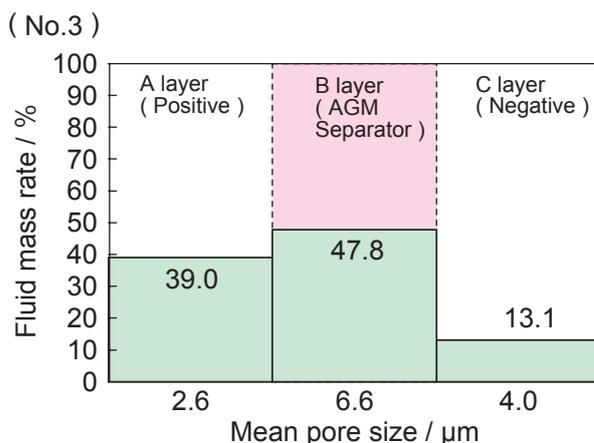
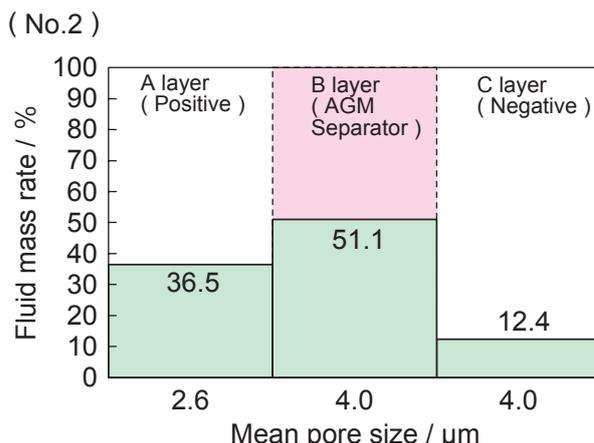
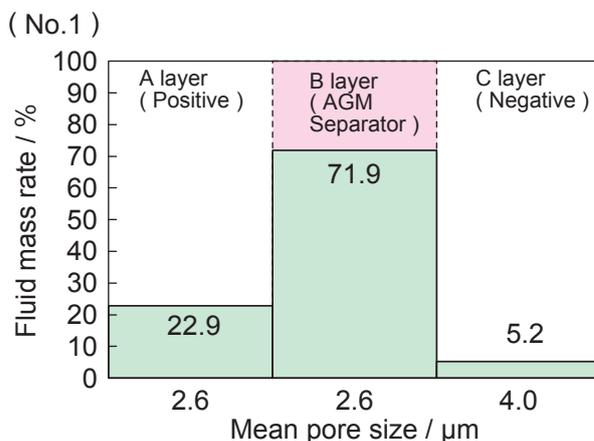


Fig. 4 Fluid mass ratio of electrolyte within each layer transported from AGM separator with different mean pore sizes in simulated electrode assembly of VRLA battery. No.1, No.2, and No.3 are corresponding to electrode assembly No. in Table 2.

ある⁶⁾。本試験に使用した電解液は比重 1.30 の希硫酸であること、および AGM セパレータはいずれも組成が同じであることから、表面張力 γ 、接触角 θ 、密度 ρ は一定とみなし、AGM セパレータの平均孔径を管の半径 r と置き換えると、半径 r が小さいほどその AGM セパレータ内に保持する電解液が多くなり、(3) 式に示す関係が成り立つ。

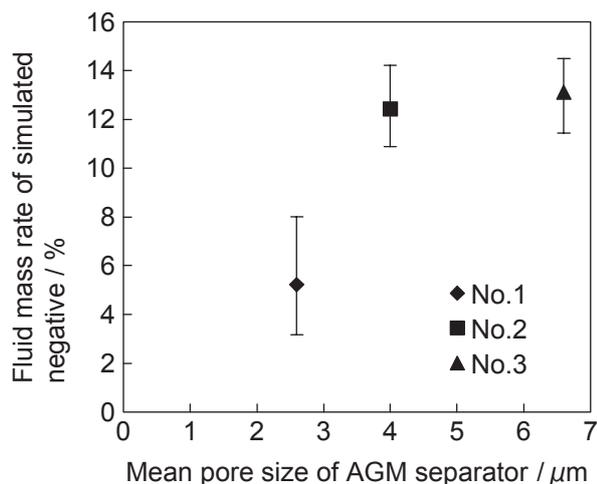


Fig. 5 Fluid mass ratio of electrolyte within simulated negative layer transported from AGM separator with different mean pore sizes in simulated electrode assembly of VRLA battery. No.1, No.2, and No.3 are corresponding to electrode assembly No. in Table 2.

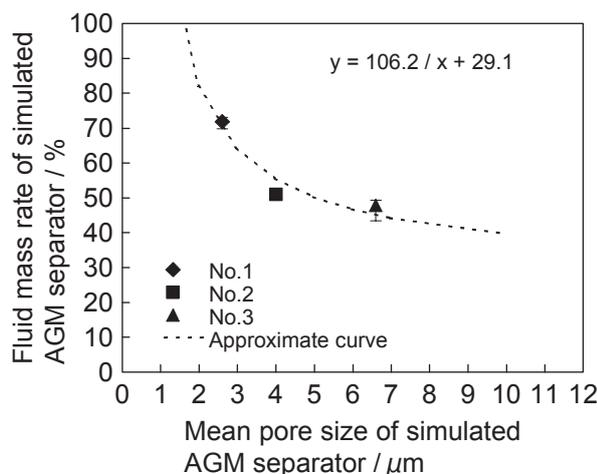


Fig. 6 Relation between fluid mass ratio of electrolyte within AGM separator and mean pore size of its separator in simulated electrode assembly of VRLA battery. The fluid mass ratio is approximately expressed by LINEST function.

$$h_{r=26} > h_{r=40} > h_{r=66} \quad (3)$$

本試験結果にて、(3) 式の関係が成り立つか確認するため、Fig. 6 に B 層の AGM セパレータの平均孔径と B 層の電解液移動率との関係を示した。このグラフから、LINEST 関数 (最小二乗法) による近似によって、近似式 $y = 106.2 / x + 29.1$ を求めることができる。この式から、B 層の AGM セパレータの平均孔径 (= x) と B 層の電解液 (= y) とには反比例の関係が成り立つことがわかり、毛細管現象による力が働いているものと考えられる。

つづいて、B 層セパレータに働く毛細管現象により負極に見立てた C 層の電解液移動率がどのように影響しているかを考察する。

Fig. 4 の結果から、B 層に保持されず、A 層および C 層に移動した電解液移動率の割合を算出した。組み合わせ No.1 の場合、A 層と C 層の電解液移動率の割合は 8.0 : 2.0 であった。同様に、組み合わせ No.2, No.3 の場合を算出した結果、A 層と C 層の割合は、7.5 : 2.5 となり、ほぼ一定の割合で A 層および C 層に電解液が移動していることがわかった。この模式図を Fig. 7 に示す。

Fig. 7 から、負極に見立てた C 層に移動する電解液の割合は毛細管現象による B 層の電解液に依存することがわかる。したがって、C 層 (負極用) の電解液移動率は、セパレータ (B 層) と正極に見立てた A 層および負極に見立てた C 層との孔径差によって働く毛細管現象にともない変化するものであると考えられる。

5 結論

AGM セパレータの平均孔径が大きくなると、電池の低温高率放電持続時間が長くなることがわかった。また、平均孔径の異なる正極、負極および AGM セパレータの 3 層の極板群内を模擬する試験にて、AGM セパレータの平均孔径が大きくなると負極板の細孔の電解液が増加することを見いだした。さらに、そのメカニズムが、毛細管現象にもとづいていることを明らかにした。

以上のことから、AGM セパレータならびに正・負極の細孔を最適化することによって、低温下における高率放電性能を向上させることができる。

今後は、放電時の温度による影響の差等について、検証を深めていくことによって、そのメカニズムの詳

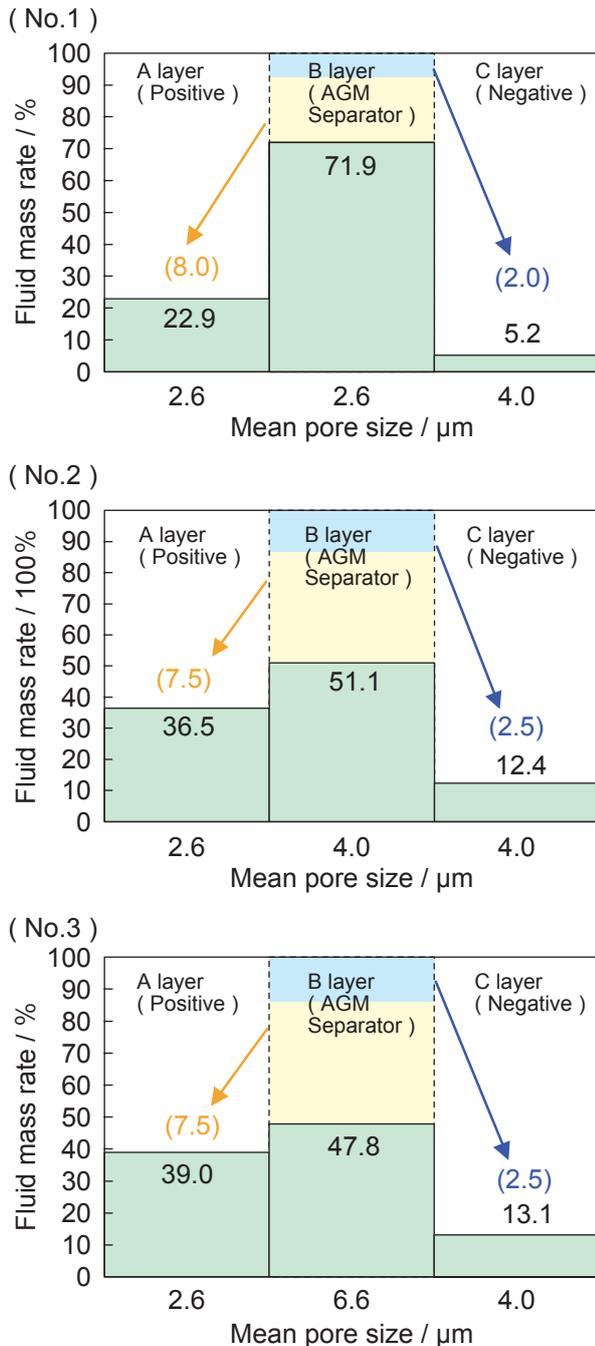


Fig. 7 Fluid mass ratio of allocation electrolyte within simulated positive and negative plates transported from AGM separator with different mean pore sizes in simulated electrode assembly of VRLA battery based on date in Fig. 4. No.1, No.2, and No.3 are corresponding to electrode assembly No. in Table 2.

細を解明し、さらなる低温性能の向上につなげていきたい。

文献

- 1) Y. Nakayama, E. Hojo, H. Umetani, M. Shiota, and S. Osaki, *GS Yuasa Technical Report*, **5** (2), 7 (2008).
- 2) E. Hojo, Y. Nakayama, S. Osaki, M. Shiota, M. Hosokawa, T. Takeuchi, and E. Kato, *GS Yuasa Technical Report*, **6** (2), 39 (2009).
- 3) S. Osaki, H. Haruyama, E. Hojo, and Y. Nakayama, *GS Yuasa Technical Report*, **7** (2), 26 (2010).
- 4) H. Haruyama, S. Osaki, E. Hojo, and Y. Nakayama, *GS Yuasa Technical Report*, **7** (1), 24 (2010).
- 5) Y. Nakayama, K. Kishimoto, S. Sugiyama, and S. Sakaguchi, *J. Power Sources*, **107**, 192-200 (2002).
- 6) 岩澤康裕, 梅澤善夫, 澤田嗣郎, 辻井薫 監修, “界面ハンドブック” pp. 16-28, エヌ・ティー・エス (2001).