

3.1 活物質

Plantéの電池は鉛板を用いており、その電解酸化・還元(化成)は1次電池を電源として、多大な時間と費用を掛けて行われたものであった。その後、化成液中に硝酸などの酸化剤を加えて陽極酸化を促進したり、鉛板の表面に凹凸を付けて表面積を増加させる等の改良が行われたが、現在ではプランテ式極板は殆ど製造されなくなっている。

鉛板の化成を促進するために、1881年 Faureは予め鉛板の表面に鉛化合物を塗布することを発明した。今日では、鉛酸化物を硫酸で練ってペースト状にし、これを鉛合金格子体(グリッド)に塗布して極板にするので、ペースト式極板と呼ばれ鉛蓄電池製造方式の主力となっている。

これに続く大発明は1898年 Phillipart による正極板に関するものである。活物質の出発物質を鉛酸化物とすることはペースト式と同様であるが、充放電に伴う正極活物質の脱落を抑える目的で、多孔性の円筒チューブに鉛合金芯金を入れ、その空隙に鉛酸化物粉末を充填したものを多数並列し、平板極板としたものである。現在ではガラス繊維や合成樹脂繊維のマット体または編組チューブが用いられており、クラッド式極板と呼ばれている。特徴としては、ペースト式に比べて構造が丈夫で深放電で使用する場合、長寿命が期待され、動力用や据置用電池として使用されている。図-2にクラッド式、及びペースト式極板の構造を示す。

3.2 格子体

1882年 Sellon により活物質の保持材及び集電のための導電材としての格子体に、純鉛よりも機械的強度の高い鉛-アンチモン合金を用いることが提案された。合金成分としてのアンチモンは単に機械的強度を上げるのみならず、鑄造性を向上して健全な格子体が製造でき、耐食性を良くし、格子体と正極活物質との界面における電氣的並びに物理的結合状態をよくする等、鉛蓄電池の性能向上に著しい効果があることが認めら

れてきて、今日まで鉛-アンチモン合金は標準的な基礎材料として使用されてきている。

アンチモンの唯一の欠点は、アンチモンが鉛との間に負極で電気化学的なカップルを形成し、自己放電を誘発するのみならず、その水素過電圧が低いために、充電時に負極での水素ガス発生を促進し充電効率を低下させ、電解液量を減少させることである。アメリカの Bell Telephone Laboratory(ベル研究所)は電話用鉛蓄電池の特性改良について1930年頃から研究を行い、格子体材料としては純鉛より機械的強度が大きく、その合金成分としては鉛より電気化学的に卑のものが良いとし、非アンチモン合金として鉛-カルシウム合金の使用を提唱した。鉛-カルシウム合金を用いた電池は、浮動使用では長寿命で自己放電が鉛-アンチモン合金電池に比べて著しく少ないという特徴がある。反面、鑄造性が比較的悪いという性質から、後のエキスバンドグリッドの開発へとつながることになる。エキスバンドグリッドとは板状の鉛に交互のスリットを入れそれを引き延ばして格子体の形状を取らせたものである。エキスバンドグリッドの一般的な構造を図-2に示す。

一方、1970年代初めからアメリカのGM社は自動車用鉛蓄電池のメンテナンスフリー(MF)化の研究に着手し、鉛-カルシウム合金を用いてエキスバンドグリッドを使用した高性能MF電池を開発、1974年以降生産を開始し、1970年代終わりまでに全製品をMF電池とした。今日、アメリカでは大部分の自動車用鉛蓄電池がMF電池になっている。MF電池と言っても、全ての電池がカルシウム合金・エキスバンドグリッドを使用しているわけではなく、鑄造グリッド、打ち抜き成形グリッドもあり合金も低アンチモン合金(アンチモン2.5%程度以下)を使用したもの、あるいはハイブリッドと称して、正極に低アンチモン合金、負極にカルシウム合金を用いる混合タイプ等、種々の電池が作られており、それぞれの用途にあった電池が各分野で用いられている。また鉛-カルシウム合金に第3成分として、錫を加えた合金も使用されている。錫を入れることにより合金の強度、耐食性が向上する。また、鉛-カルシウム-錫系合金では正極板の活物質と格子体の界面に半導体の酸化錫を生じ、鉛-カルシウム合金に比較して、充電性能が向上するため、今日では正極には鉛-カルシウム-錫合金を用いている電池が多い。MF化の動きは、自動車用に限らず、産業用途でも同様に進んできている。以下にMF化から密閉化へ

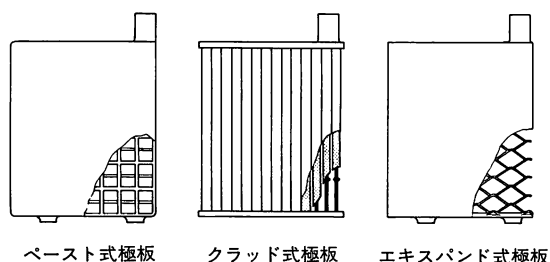


図-2 各種極板の概略図

の鉛蓄電池の進んできた歴史について述べる。

4. MF 電池

鉛蓄電池の機能に対する基本的な要求として、過充電による電解液の減少に伴う補水作業を容易にすること、発生する水素ガスによる爆発等の危険を極力防止すること、及び電解液が電槽外に漏ししないこと等が挙げられる。鉛電池のメンテナンスの必要性のほとんどが電解液減少に伴う補水作業であり、これらは過充電及び自己放電に基づく電解液中の水の電気分解によるガスに起因しているため、発生ガスを再び水に戻して補水の頻度を少なくしようと試みられた。その方法として第3電極方式、触媒方式が検討された。第3電極方式は、電解液面上の自由空間の水素を蓄電池内部に設けられた酸化電極で酸化して水に戻し、電解液に環流させる方法であるが、第3電極自身の寿命や電池構造に問題があり、広く実用化されるにいたらなかった。2番目の触媒方式は防爆、防沫栓の内部に水素酸化触媒をつけたセラミック体を入れたもので、発生ガス中の水素及び酸素を再結合させて水とし、電解液に環流させる方法である。この方法はスチビン等の触媒毒からの保護、水素酸化熱の放散、生成水の触媒被覆等の問題点を克服し、鉛蓄電池のみならず、アルカリ蓄電池でも広く実用化されており、正常な状態での使用下で、補水間隔を3年以上とすることができる。この触媒栓は一部の自動車用鉛蓄電池でも用いられており効果を上げている。これらの触媒栓の構造を図-3に示す。これらはMFの一方式に位置づけられている。

5. 密閉式鉛蓄電池

乾電池のように電池の位置、姿勢の如何に関わらず無漏液の鉛蓄電池を得ようという要求は国内外で古くから鉱山等、航空機用蓄電池などであり、初めは電池の上部空間を大きくし横転や転倒時でも電解液を総て収容できる空間を持たせるとか、特殊排気栓を用いたり、自由に動く電解液を極力減らしたりして使用されていた。近年、電動工具、ポータブルラジオ、テレビ、玩具などの電源として小形蓄電池が用いられるようになったが、容積効率が悪いなどの点から上記方法を適用し難く、これらに替わり電解液を珪酸でゲル化する方法、適当な多孔性吸収体を用いる方法で電解液の流動を極力制限する方式が採られるようになってきた。これら小形密閉式鉛蓄電池の開発動向を、密閉化の方式や、電解液保持の方法、格子体の合金組成などの変遷

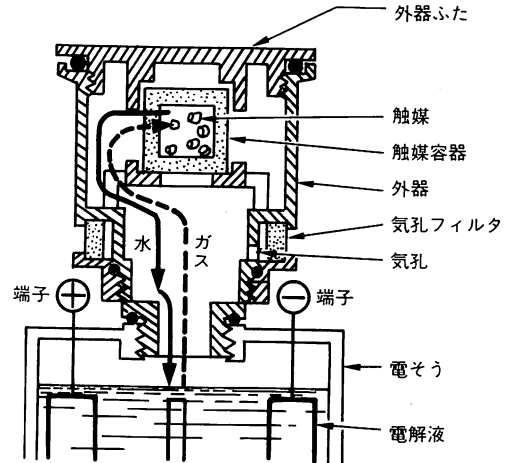


図-3 触媒栓構造図

から大きく4期に分けて以下に述べる。

5.1 第1期(1950年代)

電解液量を極力減らし特殊排気栓を設けて横転させても漏液のない構造や、珪酸ゲルや多孔性吸収体を用いて電解液の流動を抑える構造が提案されたが、充電時及び自己放電時に発生するガスに関しては、ガス吸収原理の応用は積極的には試みられていない。この時期にはアルカリ電池では、密閉化が実用化されつつあった。これらの鉛蓄電池は液式に比べて容量が少ない点や充電電流に制限を受けるなどの欠点が指摘され、かつ定期的な補水が必要とされ完全にMFではなく現在の小形密閉式鉛蓄電池には程遠いものであった。

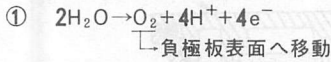
5.2 第2期(1960~1970年)

1960年代には、ポータブル用の小形電気機器が出現し、無補水でのサイクル使用、無漏液、酸霧の防止、取扱の容易な鉛蓄電池が要求されるようになった。自己放電、水素ガス発生を抑える目的で鉛-アンチモン合金格子に純鉛メッキを施し、特殊な排気弁を用いて密閉構造とした。電解液は薄形セパレータ、厚めのガラスマット及び極板内に吸収させ、余分な液量を極力抑えた。また一方ゲル方式の鉛蓄電池においては格子体に鉛-カルシウム合金を用いて自己放電を抑えた。電解液は珪酸と硫酸を混合することでゲル化し、蓋に案内筒を設けて難しう水による漏液を防いだ。また内圧上昇時のみ働くゴム弁を有し、本格的な酸素サイクルを用いた密閉式鉛蓄電池の出現となった。

5.3 第3期(1970年代前半)

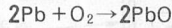
1970年代になると、火災報知器や非常灯などの非常電源としての用途が急増しトリクル充電が可能な小形密閉式鉛蓄電池の開発が要求されるようになった。ト

(1) 正極板での反応 (酸素発生)

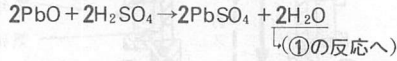
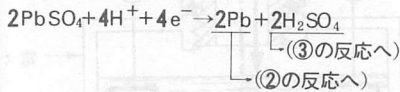


(2) 負極板での反応

\textcircled{2} (海綿状鉛と酸素の化学反応)



\textcircled{3} (PbOと電解液との化学反応)

\textcircled{4} (PbSO₄の還元)

負極板でのトータル

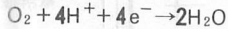


図-4 ガス吸収のメカニズム

リクル充電用蓄電池は、常時僅かながら過充電状態で使用されるためガス発生が生じる。このガス発生を抑えるために、負極板を電解液上部に一部露出させ、正極から発生した酸素ガスを負極活物質と反応させ、一方負極からのガス発生を無くすという方法で酸素サイクルを行わせ水分解反応を抑制した。この反応のメカニズムは図-4の様に考えられている。また定電圧充電時の電流を寿命末まで低く抑え、かつ自己放電を少なくするために格子体には鉛-カルシウム合金を用いた。またこの時期に、熱可塑性合成樹脂の粉末と含水珪酸ゲルを加熱して固形微孔体とする密閉式鉛蓄電池も発表された。

5.4 第4期 (1970年代後半以降)

1970年代後半になると非常灯、防犯・防災機器、事務機器、UPS、通信機器、医療機器、エンジン始動用、玩具、VTR用電源等サイクル用途やトリクル用途の区分無く用途が拡大していった。鉛-カルシウム合金格子体を用いることで自己放電やガス発生を抑えることが可能になりトリクル使用には適していたが、深い充放電を繰り返すと正極活物質が軟化脱落し寿命が早く尽きたり、また深放電後の充電受入は正極板格子と活物質界面に生成した不動態層のため、充電がされ難くなるという欠点があり、必ずしもサイクル使用には十分満足なものではなかった。これに対して、格子体として、鉛-カルシウム-錫合金を用い、電解液中にアルカリ金属イオンを添加して対応した。また電解液は正極活物質の保持力に優れた特殊なリテーナ(セパレータを兼ねた特殊な微細ガラスマット)を種々改良し、サイクル、トリクルの両用途に共用できるようにすると同時に、必要な電解液を極板及び上述したセパレー

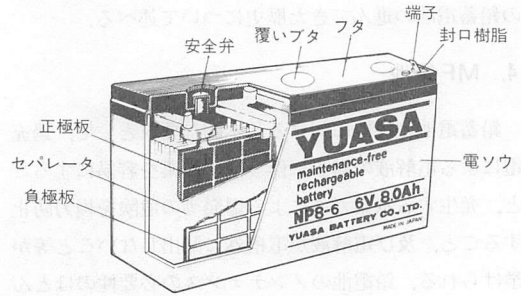


図-5 リテーナ方式小型密閉鉛蓄電池構造図(一例)

タに保持させ自由な電解液を無くし、及び排気部に電池内圧が一定以上に上昇したときのみ開弁するキャップ状の安全弁を用いたことにより、横転、倒立使用などにおいても漏液する心配は無くなった。過充電時正極板で発生した酸素ガスは大きな多孔率を有しているセパレータの空隙やゲル化した電解液のクラック中を通して容易に負極板に到達し、ガス吸収反応を起こし水を生成するため、従って減液量が少なく、補水不用で寿命末まで使用できるようになった。第3期の小形密閉式鉛蓄電池と違い、負極板の高さを正極板と同じにすることができ、極板厚みや活物質質量比の最適化設計により容積効率も向上することができた。ここではリテーナ方式の鉛蓄電池の構造の一例を図-5に示す。

現在、日本では1 Ah以下から1000 Ahまで多品種がその用途に応じて使用されている。

6. 最近の密閉式MF鉛蓄電池の動向

小形密閉式鉛蓄電池の技術を応用し、高率放電性能、耐振性能を改良することにより二輪車用密閉式鉛蓄電池を、更に高い始動性能をもたすことにより、自動車用密閉式鉛蓄電池の開発が行われた。

6.1 二輪車用密閉式鉛蓄電池

小形密閉式鉛蓄電池の技術を母体とし、それを二輪車用に適応するためには、高率の放電特性及び耐振性能を改良しなければならなかった。特殊リテーナ及び極群に保持された電解液量では、放電中は電解液の対流、拡散等による極板への補給は殆ど期待できない。特に高率放電においては、リテーナに保持された電解液の利用効率は極めて低いため、極板のポア容積を大きくして、利用される電解液量を多くすることが必要である。また、電流密度を下げるために極板の作用面積を大きくし、極板間隔の抵抗による電圧降下を小さくすることも行った。

二輪車用蓄電池は鉛蓄電池の中で最も耐振性能が要求されるため、電槽内の下部にテーパー部を設けて極群の下部で高い緊圧をかけることや、極群底部の樹脂固定、及びセル間の接続部をインジェクションによって固定することで極群の上、下部の固定をより強固にし耐振性を確保した。

6.2 四輪車用密閉式鉛蓄電池

近年、自動車用鉛蓄電池のMF化が進むにつれて、密閉化の要求が高まった。二輪車用の密閉技術のノウハウを元に、更に低温時のエンジン始動性能を一段と向上させ、その信頼性を高めた。自動車用に要求されると特性は一般的にS(Starting)L(Lighting)I(Ignition)であり、産業用に比較して高率放電特性と大容量の双方が同時に要求される。これらは鉛-カルシウム-錫合金格子体を採用し、電解液中の不純物を最小限として自己放電を極力減らし、電気抵抗の小さい特殊セパレータを用いるなどして始動性、MF性を向上させた。また走行時の耐振性を確保するために極板群の緊圧が高くなる構造とし、振動で内部が破損し難い構造とした。また完全密閉構造を取り、転倒時の漏液もなくなり、エンジンルームの汚損もなくなった。これは、将来的に電池がエンジンルームの外に配置される可能性を示唆している。自動車用鉛蓄電池の外観の一例を写1に示す。

6.3 中容量密閉式据置鉛蓄電池

小形密閉式鉛蓄電池の技術が確立するとともに、これらの密閉原理を基本として大容量化、長寿命化、高性能化を果たした鉛蓄電池が開発された。小形密閉式鉛蓄電池のフロート寿命が3～5年であるのに対し、本開発品は7年(HSE型)から最高10年(MSE型)の寿命を持ち、従来の触媒栓を用いる開放式据置電池に比して高率放電特性が優れており、完全MF化が実現

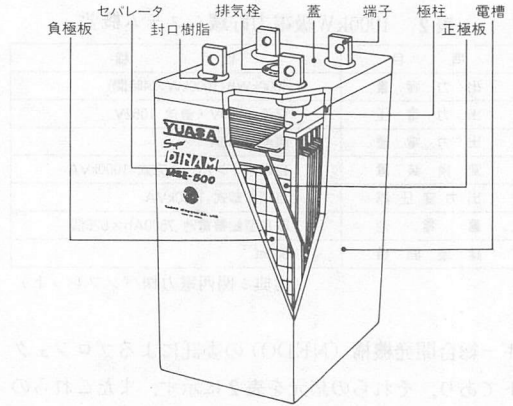


図-6 中容量密閉式鉛蓄電池構造図(一例)

化されている。この電池の一般的な構造を図-6に示す。

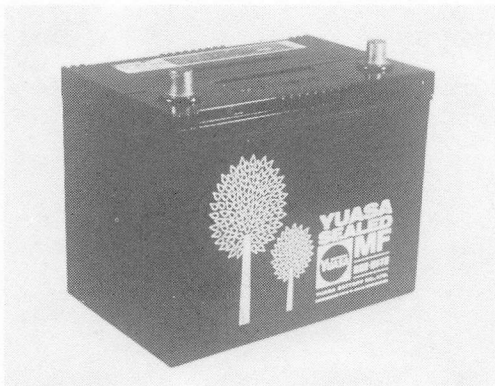
これら鉛蓄電池の格子体、活物質、セパレータ、電槽、排気栓等の構成材料、構成部品はその使用条件や用途を十分考慮された上で、最適化設計され社会の要求を満たしてきた。今後も各々の目的に応じて、高性能化、長寿命化、大容量化、またMF化が進んで行くと考えられる。

7. 最近の電力貯蔵用鉛蓄電池の動向

電力を需要の閑散なときに、電力に変換し易い別のエネルギー形態として貯蔵しておき、負荷が増えたときにこれを電力に戻して利用することにより、原子力発電(石油を使用しない)または超高压火力発電(熱効率が高い)のように容易に負荷変動に追従できない発電設備と、益々増加している日間、季節間の電力需要変動の幅とのギャップを埋めるために、電力貯蔵用蓄電池の必要性が認識されている。現在はその役割を揚水発電が果たしているが、総合効率や今後の立地難などから、蓄電池やその他の方法が検討されている。その一手段として鉛蓄電池以外の貯蔵法については別報に待つことにして、ここでは鉛蓄電池に限定して話を進めることにする。

7.1 負荷調整用鉛蓄電池

負荷調整を多数の蓄電池を用いて行うという考え方は何も近年に始まったものではなく、昭和の初期からあり、実際に戦後までの間、1日中の短時間の負荷調整用として直流大電力を扱う電気鉄道会社に稼働していた。現在では、蓄電池及びシステムの大きな改良を経て、関西電力(伊賀変電所)で1000kW-8000kWhの設備が実証試験として稼働している。これは通産省工業技術院の「ムーンライト計画」に基づき、新エネル



写1 自動車用密閉式鉛蓄電池(一例)

表2 1000kW級電力貯蔵システム概要

項目	仕様
出力容量	4000kWh(1000kW×4時間)
出力電圧	交流 6600V・直流 1052V
出力電流	直流 1000A
変換装置	自動式インバータ方式 1000kVA
出力変圧器	自然冷却式 1200kVA
蓄電池	改良型鉛蓄電池 7500Ah×526個
建屋面積	800㎡

(出典：関西電力㈱パンフレット)

ギー総合開発機構(NEDO)の委託によるプロジェクトであり、それらの諸元を表2に示す。またこれらの技術成果は集約されて電気化学工業や電気鉄道事業の様な直流大電力を扱う分野での利用、太陽光、風力発電の蓄電システムへの適用、電気自動車への応用が図られることになっている。

7.2 太陽光発電用鉛蓄電池

前項では商用余剰電力を用いて電力貯蔵を行うことについて述べたが、本項では自然界においてエネルギー密度が一般的に低く、しかもその変動が激しいようなエネルギー源を利用して、電力を作り出し、その電力を蓄えてうまく利用しようとする試みのうち、太陽光発電用の鉛蓄電池について述べる。太陽光発電用では、天候に左右される充放電使用に対して強い長寿命、大容量、無保守(1年間)、低コストの鉛蓄電池の開発が要求されており、通産省工業技術院の「サンシャイン計画」に基づき、NEDOからの委託研究で密閉式、開放式の両方において、「太陽光発電システム実用化技術開発」の一環として民間委託研究が進められている。太陽光発電における電力貯蔵の持つ意義は日照時間と負荷パターンの時間のずれを整合させること、また不日照日での負荷への電力供給等が考えられる。

鉛蓄電池に対しては、一般の据置用とは違い過酷な条件が強いられることになる。つまり天候、季節により充電量が一定でないために、常に安定した充放電が出来ない、設置環境が必ずしも良くなく低温、高温にさらされる、充電末期の電流不足のためガス発生による電解液攪拌がされず、負極板下部でサルフェーションを起こし劣化を招く、独立型で使用される場合は、補助電源がないので均等充電が出来ない等のことが考えられる。また、無保守の要求、寿命、効率等種々の問題も考えられる。

8. まとめ

鉛蓄電池はその原理が発明されてから130年近くの年数を経ており、その時代における要求に適應しながら、その性能を向上させてきた。鉛蓄電池の安全性、安定性、コストを目指して種々の電池の開発が進められているが、このしばらくはその王座を明け渡すことはないと確信すると共に、各々のニーズに適應した鉛蓄電池の開発に一層の努力が成されるであろう。

引用文献

- 1) 吉沢四郎；電池ハンドブック，電気書院(1975)
- 2) 服部正策；二次電池の設計とつくり方，電気化学講習会，(1986)
- 3) 岡田和夫；湯浅時報，50号，(1980)，21~30
- 4) 服部正策；湯浅時報，56号(1984)，1~5
- 5) 中沢正男ほか3名；湯浅時報，56号(1984)，13~19
- 6) 平井竹次；化学工業，49巻，8号(1985)，589~594
- 7) 笹部繁ほか3名；湯浅時報，60号(1986)，3~13
- 8) 島田隆之；湯浅時報，61号(1986)，15~17
- 9) 笹部繁ほか3名；湯浅時報(1986)，25~31
- 10) 鬼頭薫ほか2名；湯浅時報(1987)，23~32

