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—振動による自己放電量への影響—

New Generation Valve Regulated Lead-acid Battery with Higher Performance and Higher Reliability for Motor Cycle-use : Influence of Self-discharge by Vibration

春　山　洋　志*　　大　﨑　　信*　　北　條　英　次**　　中　山　恭　秀*

Hiroshi Haruyama　　Shin Osaki　　Eiji Hojo　　Yasuhide Nakayama

Abstract

We have been developing the GYZ battery series as a next generation type valve regulated lead-acid battery for motorcycle. In these developments, it was found that capacity of VRLA battery decreases more than the amount of ordinary self-discharge while the vibration test is conducted under open-circuit state condition. Thus, we have investigated about the relation between the capacity decrease and various vibration conditions to elucidate this phenomenon. As a result, it was found out that the amount of capacity decrease is different depending on the vibration conditions; especially, maximum capacity decrease is observed in the condition of vibrating towards length side direction vertical to the plate surface compared with other vibration directions, and its capacity loss increases with acceleration of vibration. The cause of this phenomenon is not due to deterioration of the plate but promotion of self-discharge reaction, because this capacity drop recovers when the battery is charged. In conclusion, it was verified that the promotion of self-discharge reaction is caused from forced diffusion of bulk electrolyte existing in the separator towards the inside of plate especially by vibration to length side direction vertical to its plate surface, thereby continuing to supply active materials with high specific gravity electrolyte resulting in increase of self-discharge rate.

Key words : Vibration; Self-discharge; 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いる．2008年8月に，ホ

＊ グローバル技術統括本部 技術開発本部
＊＊ グローバル技術統括本部 技術戦略室

© 2011 GS Yuasa International Ltd., All rights reserved.

ンダ二輪車ゴールドウイング搭載用としてGYZ20L電池[1,2] 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[3] を発表した．これら一連のGYZ 電池シリーズは，2010 年 2 月に，アメリカの雑誌 "Power Sports Business" で二輪業界の注目新商品 50 に選出された[4]．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[5,6] を商品化してきた．

これらの開発過程で，振動試験中に制御弁式鉛蓄電池の容量が静置中の自己放電量以上に低下することを見出した．つまり，自己放電量が振動によって影響を受けるという新事象を見出した．本報告では，この事象を確認したのち，振動による自己放電量への影響メカニズムを解明する．

2　新事象の確認試験

2.1　供試電池

供試電池に，GYZ16H[6] を用いた．本電池の詳細仕様を Table 1 に示す．この電池は，容量が 16Ah/10HR，極板群構成は 1 セルあたり正極板 4 枚，負極板 5 枚で，セパレータに AGM (Absorbed Glass Mat) を使用した WET タイプ（充電済み電池）の制御弁式鉛蓄電池である．この電池の極板は，高さ 108 mm，幅 76 mm，厚さ正極板 2.0 mm，負極板 1.5 mm となっている．つぎに，本電池構造を Fig. 1 に示す．図からわかるように，セルは短側面に対して平行に 6 セル並んでおり，極板は短側面と平行に配置されている．

Table 1　Specifications of GYZ16H type VRLA battery.

Items		GYZ16H battery
Battery type		Wet
Capacity / Ah		16 / 10 HR
Mass / kg		5.6
Number of plates (positive / negative)		4 / 5
Plate size	Height / mm	108.0
	Width / mm	76.0
	Positive plate thickness / mm	2.0
	Negative plate thickness / mm	1.5
Active material mass	Positive / g・cell^{-1}	200
	Negative / g・cell^{-1}	180
Active material density		High density
Terminal structure		Bushing

2.2　試験方法

試験はつぎの順序で実施した．

(1) 10 HR 容量試験

放電条件

温度：25 ℃（水槽）

電流：1.6 A（0.1 CA）

終止電圧：10.5 V

充電条件

温度：25 ℃（水槽）

電流：1.6 A（0.1 CA）

電気量：放電電気量の 120％

(2) 振動試験

充電電流：0.8 A および充電なし

温度：室温（15 ～ 20 ℃）

振動方向：(a) 極板表面に対して上下方向

(b) 極板表面に対して左右方向

(c) 極板表面に対して垂直方向

振動時間：各 20 時間

周波数：50 ～ 500 Hz；往復 6 分

加振電池姿勢：正立

なお，振動加速度に関しては，各振動方向に対して所定の条件で実施した．Fig. 2 に電池の振動方向と振動試験機へのセット状態を示す．(a) は極板表面に対して上下方向，(b) は極板表面に対して左右方向，(c) は極板表面に対して垂直方向に振動させる場合を示している．

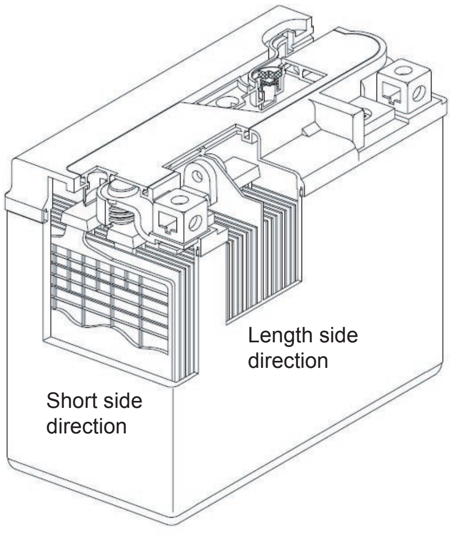
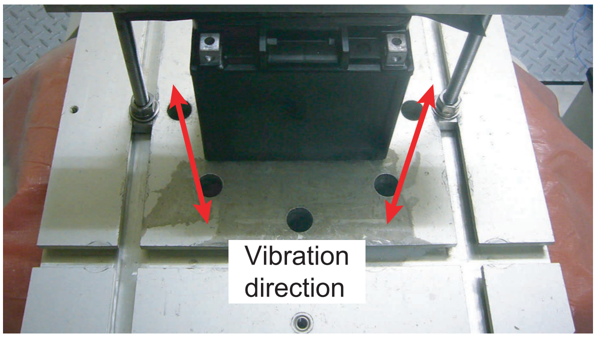
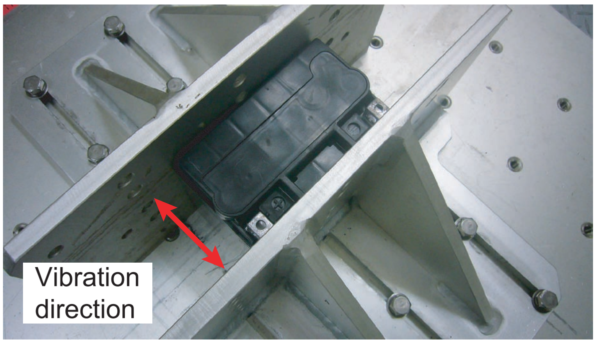


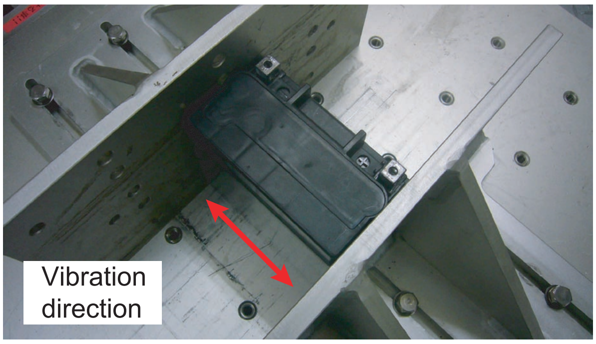
Fig. 1　GYZ16H type structure as experimental test battery. The battery is connected in series by six cells in the length side direction. The plate is arranged in parallel to the short side direction.



(a) Vibrating towards height side direction parallel to the plate surface



(b) Vibrating towards short side direction parallel to the plate surface



(c) Vibrating towards length side direction vertical to the plate surface

Fig. 2　External setting photographs of test battery in vibration-testing machine.

(3) 10 HR 容量試験

　条件は (1) 項と同一

自己放電量として，これらの (1) および (3) 項の容量試験の 10 HR 容量差〔(3) 項による放電容量 − (1) 項による放電容量〕にて算出した．

2.3　結果

振動試験中に充電を実施した場合の振動試験前後の 10 HR 放電試験結果を Table 2 に示す．この結果から，振動試験中に充電を実施した場合，振動試験前の 10 HR 容量が 16.7 Ah であったのに対し，振動試験後の 10 HR 容量は 17.0 Ah と，振動試験前後で 10 HR 容量は 0.3 Ah 増加していた．GYZ16H 電池では，活物質処方を高密度に設計しており，初期 10 サイクル程度では，容量が増加する電池設計となっている．この結果から，少なくとも振動試験後の 10 HR 容量は，振動試験前の容量より低下していないことがわかった．

Table 2　Change in 10 HR capacity and capacity decrease after vibration examination test with charging for GYZ16H type VRLA test battery.

Battery No.	10 HR capacity / Ah		Capacity decrease / Ah
	Before test	After test	
1	16.7	17.0	-0.3

Table 3　Change in 10 HR capacity and capacity decrease after vibration examination test without charging for GYZ16H type VRLA test battery.

Battery No.	10 HR capacity / Ah		Capacity decrease / Ah
	Before test	After test	
2	16.7	15.9	0.5

振動試験中に充電を実施しない場合の振動試験前後の 10 HR 放電試験結果を Table 3 に示す．この結果から，振動試験中に充電を実施しない場合，振動試験前の 10 HR 容量が 16.4 Ah であったのに対し，振動試験後の 10 HR 容量は 15.9 Ah と 0.5 Ah 低下していた．初期 10 サイクル程度では，容量が増加するという観点からすると，電池を振動させることによる 10 HR 容量の低下量は，最低でも 0.5 Ah であることがわかった．

2.4　結論

振動試験中に充電を実施しない場合，振動試験後の 10 HR 容量が低下することが確認された．この新事象の解明のための検証実験をおこなうことにした．

3　実験

振動試験中に充電を実施せずに，10 HR 容量低下に影響している振動条件の各因子，(1) 振動方向，(2) 振動加速度，(3) 振動時間および (4) 振動中の発熱，を明らかにするため，つぎの実験を実施した．

実験手順および 10 HR 容量試験条件は 2.2 節と同一とした．ただし，次節に示すように，振動試験条件の各種因子を振り，振動試験を実施した．

3.1　振動条件および電池内部温度

(1) 固定条件

充電：なし

温度：室温（15 ～ 20 ℃）

周波数：50 ～ 500 Hz；往復 6 分

加振電池姿勢：正立

(2) 各因子

振動方向：(a) 極板表面に対して上下方向

(b) 極板表面に対して左右方向

(c) 極板表面に対して垂直方向

振動加速度：4，6，8 G の各加速度

振動時間：10，20，30 時間の各振動時間

振動中の発熱

振動試験条件のマトリックスを Table 4 に，この条件と電池 No. の関係を Table 5 に示す．また，Fig. 3 に示すように，極板群内に熱電対を挿入し，電池 No. 16 と同一の条件（振動方向 ： 極板表面に対して垂直方向，振動加速度 ：8 G，振動時間 ：20 時間，充電 ：

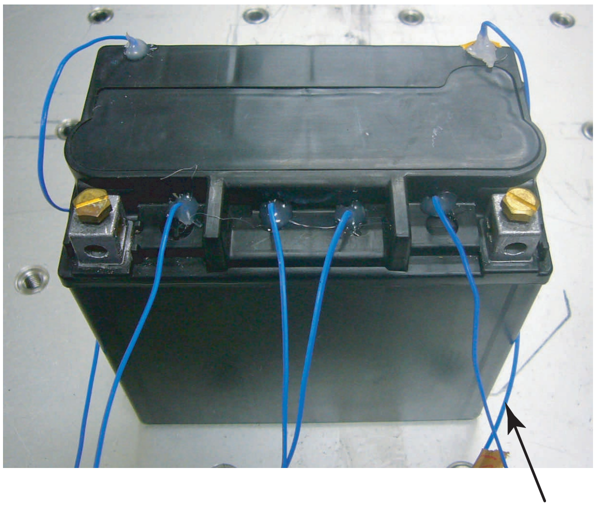


Fig. 3　External photograph for internal temperature measurements of GYZ16H type VRLA test battery.

Table 4　Matrix of vibration examination conditions for GYZ16H type VRLA test battery.

Vibration directions	Acceleration / G	Vibration time / h		
		10	20	30
Height side direction parallel to the plate surface	4	–	Tested	–
	6	–	Tested	–
	8	Tested	Tested	Tested
Short side direction parallel to the plate surface	4	–	Tested	–
	6	Tested	Tested	Tested
	8	–	Tested	–
Length side direction vertical to the plate surface	4	Tested	Tested	Tested
	6	–	Tested	–
	8	–	Tested	–

Table 5　Battery numbering and its vibration examination condition for GYZ16H type VRLA test battery.

Battery No.	Vibration examination condition			Repeated number
	Vibration directions	Acceleration / G	Vibration time / H	
3	Height side direction parallel to the plate surface	8	10	1
4		8	30	1
5		4	20	1
6		6	20	1
7	Short side direction parallel to the plate surface	6	10	2
8		6	20	2
9		6	30	2
10		4	20	2
11		8	20	2
12	Length side direction vertical to the plate surface	4	10	2
13		4	20	2
14		4	30	2
15		6	20	2
16		8	20	2

なし）で振動試験中の電池内部温度を測定した．同時に，振動試験室に電池を静置させた電池内部温度（3 セル目）を測定した. 一方, 電池No. 16と同一の条件で,振動試験中に充電を実施したときの電池内部温度も測定した.

3.2　自己放電量

各温度による自己放電量の測定を，つぎの順序で実施した.

(1) 10 HR 容量試験
　充放電条件は 2.2 節 (1) 項と同一
(2) 保存試験
　各温度条件（25，40，50 および 60 ℃ ）にて 3 日間静置
(3) 10 HR 容量試験
　充放電条件は (1) 項と同一

静置試験前後の 10 HR 放電容量差〔(3) 項による放電容量－ (1) 項による放電容量〕を，自己放電量として算出した.

4　結果

4.1　放電容量

各振動試験条件による振動試験前後の 10 HR 放電容量および容量低下量を Table 6 に示す．各振動方向における振動加速度と 10 HR 放電容量低下量との関係を Fig. 4 に示す．図から，つぎのことがわかる.

(1) 極板表面に対して上下方向に振動させた場合，振動試験前後の 10 HR 容量低下量は，加速度の大小に関係なく約 0 Ah である.
(2) 極板表面に対して左右方向に振動させた場合，振動試験前後の 10 HR 容量低下量は，加速度の大小に関係なく約 0.2 Ah である.
(3) 極板表面に対して垂直方向に振動させた場合，加速度に比例して 10 HR 容量は低下し，8 G の場合では平均 0.7 Ah の低下量である.

また，各振動方向における振動時間と 10 HR 放電

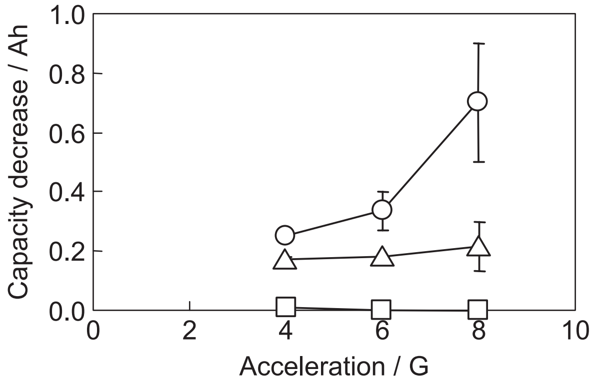


Fig. 4　Relation between 10 HR capacity decrease and acceleration for GYZ16H type VRLA test battery.
(a) Height side direction parallel to the plate surface (n = 1)，(□)
(b) Short side direction parallel to the plate surface (n = 2)，(△)
(c) Length side direction vertical to the plate surface (n = 2)，(○)
Vibration time：20 h
The average value of n = 2 was plotted, and the maximum value and minimum value were indicated as a range bar.

Table 6　Change in 10 HR capacity and capacity decrease after vibration examination test without charging under various conditions for GYZ16H type VRLA test battery.

Battery No.	Vibration directions	10 HR capacity / Ah		Capacity decrease / Ah
		Before test	After test	
3	Height side direction parallel to the plate surface	16.64	16.53	0.11
4		16.59	16.43	0.16
5		16.54	16.53	0.01
6		16.48	16.48	0.00
7	Short side direction parallel to the plate surface	16.62, 16.77	16.48, 16.59	0.14, 0.18
8		16.64, 16.77	－※ , 16.59	－※ , 0.18
9		16.69, 16.64	16.54, 16.46	0.15, 0.18
10		16.69, 16.74	16.51, 16.58	0.18, 0.16
11		16.64, 16.75	16.34, 16.62	0.30, 0.13
12	Length side direction vertical to the plate surface	16.77, 16.72	16.59, 16.48	0.18, 0.24
13		16.61, 16.56	16.37, 16.30	0.24, 0.26
14		16.61, 16.69	16.45, 16.51	0.16, 0.18
15		16.46, 16.56	16.06, 16.29	0.40, 0.27
16		16.74, 16.82	15.84, 16.32	0.90, 0.50

※　Exclusion due to abnormal voltage observed during vibration test.

容量低下量との関係を Fig. 5 に示す．図から，つぎのことがわかる．

(4) 極板表面に対して上下方向に振動させた場合，振動試験前後の 10 HR 容量低下量は，振動時間の長短に関係なく約 0.1 Ah である．

(5) 極板表面に対して左右方向に振動させた場合，振動試験前後の 10 HR 容量低下量は，振動時間の長短に関係なく 0.2 Ah 弱である．

(6) 極板表面に対して垂直方向に振動させた場合，振動試験前後の 10 HR 容量低下量は，振動時間の長短に関係なく 0.2 Ah 強である．

また，Fig. 6 に極板表面に対して垂直方向，振動加速度 4 および 8 G，振動時間 20 時間の振動試験時の端子電圧推移を示す．図から，つぎのことがわかる．

(7) 加速度が大きい方が振動試験前後の端子電圧差が大きい．

以上のことをまとめると，つぎのようになる．

(a) 振動方向の影響は，極板表面に対して垂直方向に振動させた時，10 HR 容量が最も低下する．

(b) 加速度の影響としては，極板表面に対して垂直方向に振動させた時，加速度が増加するとともに 10 HR 容量が低下する．

(c) 振動時間の影響としては，極板表面に対して垂直方向に加速度 8 G で振動させた時，時間を振った

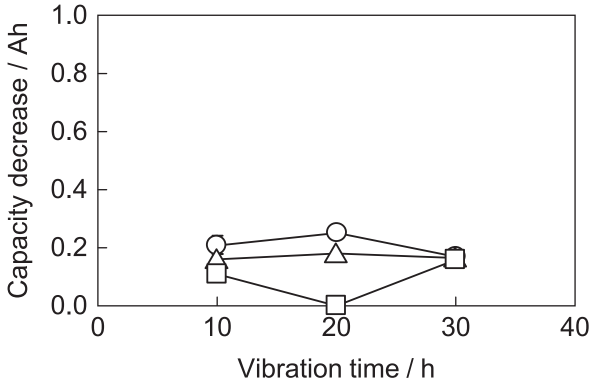


Fig. 5　Relation between 10 HR capacity decrease and vibration time for GYZ16H type VRLA test battery. The average value of n = 2 was plotted, and the maximum value and minimum value were indicated as a range bar.

(a) Height side direction parallel to the plate surface (Acceleration：8 G； n = 1), (□)

(b) Short side direction parallel to the plate surface (Acceleration：6 G ; n = 2), (△)

(c) Length side direction vertical to the plate surface (Acceleration：4 G ; n = 2), (○)

実験を実施していないため、明らかなことはわからない．

4.2　電池内部温度

電池内部温度推移として，静置中のものを Fig. 7 に，振動試験中に充電を実施しない場合のものを Fig. 8 に，振動試験中に充電を実施する場合のものを Fig. 9 に示す．これらの図から，つぎのことがわかる．

(1) 静置中の電池内部温度は，約 20 ℃である．

(2) 振動試験中に充電を実施しない場合の電池内部温度は，中央セルが高く，最大で約 40 ℃まで上昇し (3 セル目)，外側セルが低く，最小で約 32 ℃まで上昇する（6 セル目）．

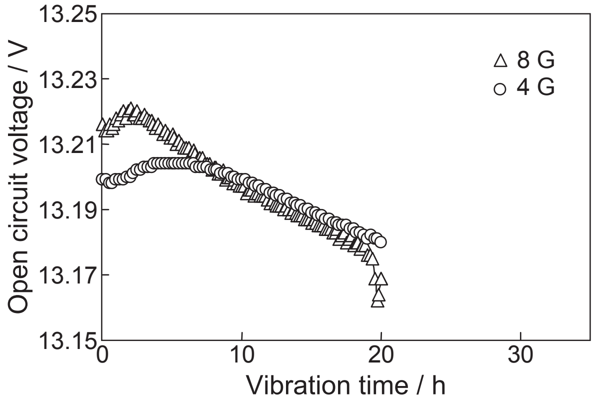


Fig. 6　Change in open circuit terminal voltage with vibration time for GYZ16H type VRLA test battery.
Vibration conditions
Direction : Length side direction vertical to the plate surface
Acceleration : 4, 8 G
Operation time : 20 h

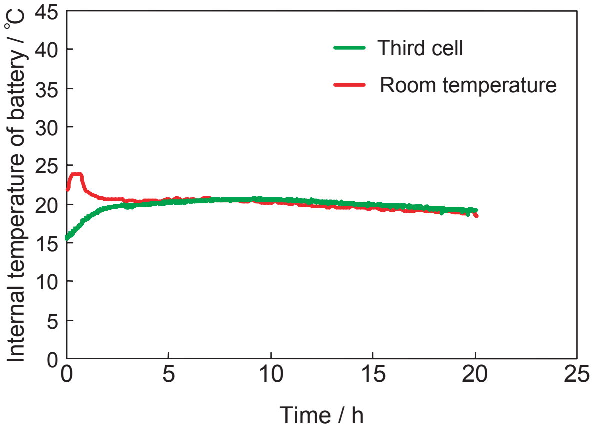


Fig. 7　Transition of internal temperature of GYZ16H type VRLA test battery with time without vibration.

(3) 振動試験中に充電を実施する場合の電池内部温度は，中央セルが高く約55℃まで上昇する．

4.3　自己放電量

各温度にて3日間静置前後の10 HR放電容量および自己放電率をTable 7に示す．静置温度と自己放電率の関係をFig. 10に示す．図から，静置温度が高くなると，自己放電量は直線的に増加することがわかる．

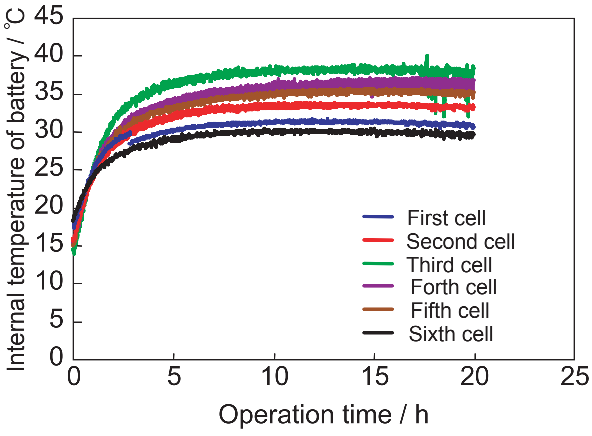


Fig. 8　Transition of internal temperature of GYZ16H type VRLA test battery during vibration test without charging. The first position cell is the positive terminal side of battery.
Vibration conditions
Direction : Length side direction vertical to the plate surface
Acceleration : 8 G
Operation time : 20 h

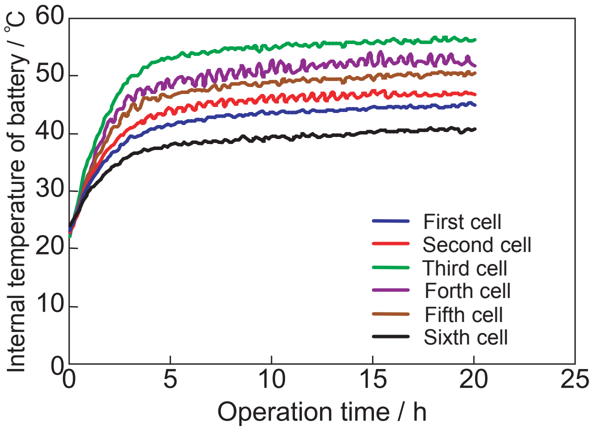


Fig. 9　Transition of internal temperature of GYZ16H type VRLA test battery during vibration test with charging. The first position cell is the positive terminal side of battery.
Vibration examination conditions
Direction : Length side direction vertical to the plate surface
Acceleration : 8 G
Operation time : 20 h

5　考察

振動試験中の容量低下の原因は，極板劣化ではないことを確認するために，振動試験後の10 HR放電後に回復充電を実施し，再度10 HR放電容量を確認した．その結果，振動試験中に充電を実施しない場合でも，10 HR容量が回復していることが確認できた．したがって，振動における容量低下は極板の放電が促進された結果であると結論づけられる．

まず，振動試験中の自己放電量を計算する．振動試験は各3方向で20時間ずつ実施している．充電を実施する場合の電池内部温度は，Fig. 9から，最大で55℃まで上昇している．この55℃環境下で静置した

Table 7　Change in 10 HR capacity and amount of self-discharge of GYZ16H type VRLA test battery after storing 3 days at various temperatures.

Temperature / ℃	10 HR Capacity / Ah		Amount of self-discharge / %・day^{-1}
	Before storage	After storage	
25	16.71, 16.77	16.75, 16.87	-0.1
40	16.71, 16.62	16.58, 16.45	0.3
50	16.59, 16.60	16.22, 16.32	0.7
60	16.36, 16.34	15.96, 16.76	1.0

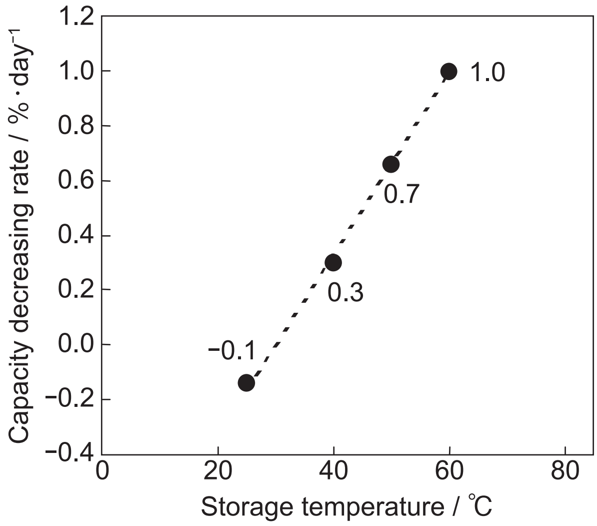


Fig. 10　Relation between storage temperature and 10 HR capacity decreasing rate of GYZ16H type VRLA test battery.

場合の本電池の自己放電率は，Fig. 10 から，約 0.8% /day であると推定される．このことから，振動試験中に充電を実施する場合の自己放電量は，

16 (Ah) × 0.8 (% /day) × 60 (h)/24 (h) × 1/100
= 0.32 (Ah)

となる．

一方，振動試験中の充電電気量は，0.8 A で充電し続けられているため，

0.8 (A) × 20 (h) × 3 (方向) = 48 (Ah)

となる．

この温度上昇による自己放電量 0.32 Ah に対し，充電電気量は 48 Ah であり，放電量に対して 48 (Ah) / 0.32 (Ah) = 150 となり，約 150 倍の電気量が充電されていることになる．したがって，振動試験中に充電を実施する場合では，自己放電によって容量が低下することは考えられない．

一方，充電を実施しないで振動試験を実施した場合の電池内部温度は，約 40 ℃ まで上昇している．Fig. 10 から，40 ℃での自己放電率は 0.3% /day である．また，振動時間は 60 時間であるので，振動試験中の自己放電量は

16 (Ah) × 0.3 (% /day) × 60 (h)/24 (h) × 1/100
= 0.12 (Ah)

となる．振動試験前後の 10HR 容量低下量は 0.5 Ah 以上であることから，静置した場合の自己放電量以上の容量が低下していることになる．すなわち，振動により自己放電量が増加していることになる．

つぎにこの容量低下の原因について考察する．

(1) 温度の影響

前述したように，電池を振動させることによって電池内部温度が上昇する．しかしながら，その温度上昇を考慮して，静置した場合の自己放電量と振動時の容量低下量を比較した場合，温度上昇することによる自己放電量増大だけでは説明できない．

(2) 電解液の拡散

Fig. 4 から，電池を極板表面に対して垂直方向に振動させた場合，振動加速度が大きいほど容量低下量が大きい．これは，つぎのように考えることができる．

鉛蓄電池の自己放電反応は，8 種類の反応式で表すことができる[7]．その中で，振動により影響を受けているのは電解液と想定され，電解液が大きく関係しているのは，正負極活物質間と電解液間の反応であると考えられる．これらの反応式を以下に示す．

正極活物質 – 電解液間の反応

$$PbO_2 + H_2SO_4 \rightarrow PbSO_4 + H_2O + 1/2O_2 \qquad (1)$$

負極活物質 – 電解液間の反応

$$Pb + H_2SO_4 \rightarrow PbSO_4 + H_2 \qquad (2)$$

本電池の 10 HR 放電容量は正極制限であるため，1 式について考察する．1 式から，正極板では自己放電反応により水が生成し，電解液比重が低下する．自己放電量は，電解液比重が高いほど多くなるので，振動により電解液の拡散が促進されると，極板内部では正極活物質 – 電解液間の自己放電反応により生成した水によって比重は低下する．しかし, 極板内部の比重は，振動によりバルクから拡散してきた電解液によって高くなり，自己放電が促進される．

電池の振動が自己放電量におよぼすメカニズムの反応モデルを Fig. 11 に示す．その反応モデルとして，電極群 (a) における反応サイト（赤色の一点鎖線）における自己放電の経過時間に対する進行状態を考える．40 ℃で静置した場合 (b) を基準とすると，室温において極板表面に対して上下および左右方向に振動させた場合の状態は，(c) であり，40 ℃と同様の自己放電反応が進行していると考えられる．一方，極板表面に対して垂直方向に振動させた場合 (d) では，振動が電解液の極板内部への拡散を促進していると考えられ，他の振動方向に比べて，活物質と反応する電解液濃度が高くなり，自己放電反応がより促進される．

以上の因子が関与して，電池を振動させることにより自己放電が促進されるものと考えられる．

6　結論

電池を振動させることによって，制御弁式鉛蓄電池の容量が静置中の自己放電量以上に低下することを見出した．この要因は, 振動による電池内部温度の上昇, および電解液が極板内部に拡散し，極板の放電が促進されたことであると帰結できる．

今後，振動により電解液の拡散が促進される条件，すなわち，電池が破壊されない程度の振動下で，端子電圧が 10 HR 放電の終止電圧である 10.5 V まで低下させる過程において，その単極電位挙動を精査して，この事象を解明していきたい．

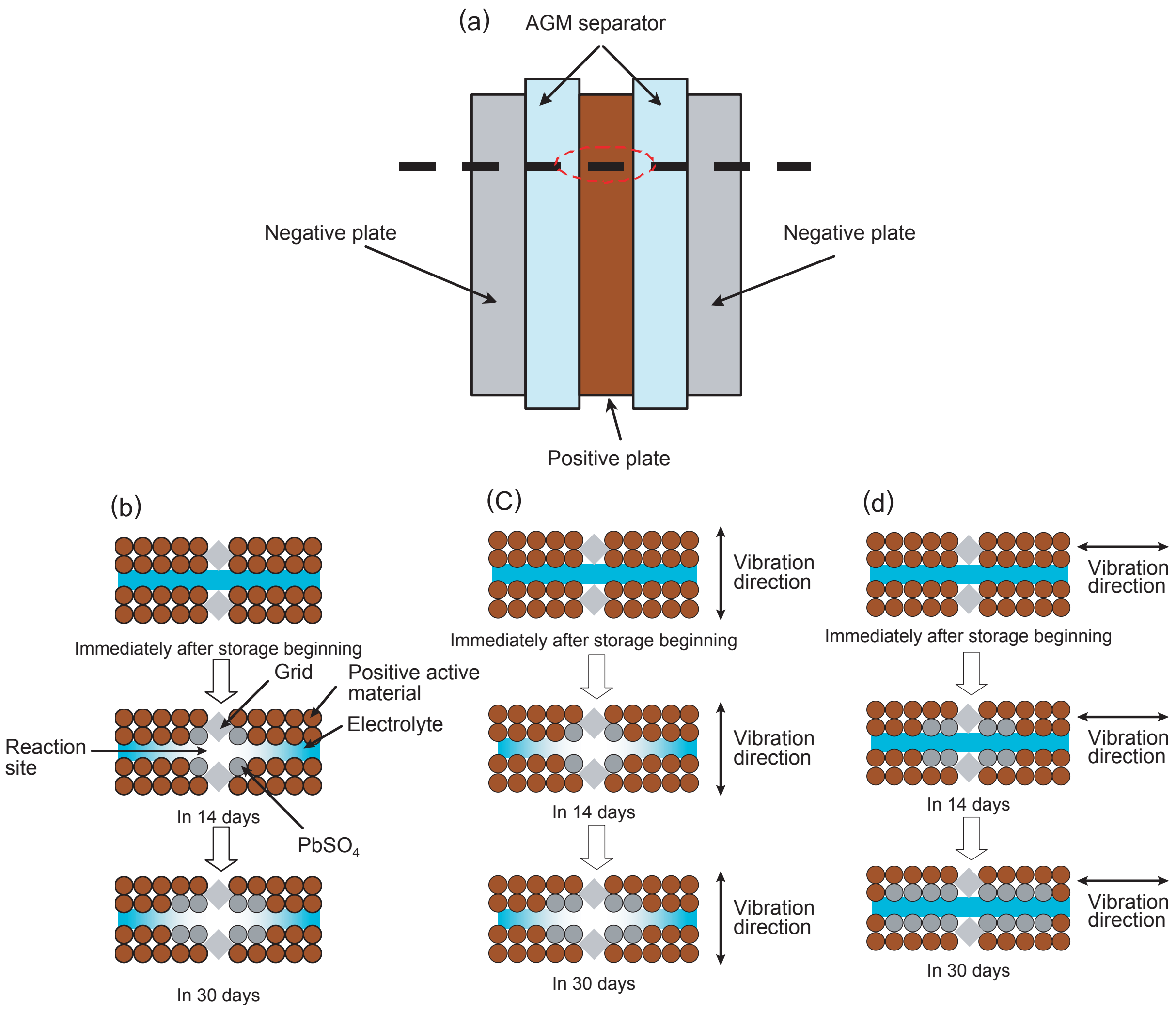


Fig. 11　Modeling of self-discharge promotion mechanism by vibration at the room temperature taken place in the red dotted circle portion on black dotted line in the cross-sectional side view of electrode assembly (a) based on the case of the static condition at 40 ℃ (b) for VRLA battery : height and short side directions parallel to the plate surface (c) ; length side direction vertical to plate surface (d). Reaction site in (b) indicates the appearance of specific gravity decrease of electrolyte due to produced water by self-discharge reaction.
The amount of self-discharge observed in the case (c) is considered to correspond the case in the static condition of high temperature of 40 ℃.
The promotion of self-discharge reaction observed in the case (d) is caused from forced diffusion of bulk electrolyte towards the inside of plate, thereby continuing to supply active materials with high specific gravity electrolyte resulting in increase of self-discharge rate.

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., *PowerSports Business*,

5) H. Haruyama, S. Osaki, E. Hojo, and Y. Nakayama, *GS Yuasa Technical Report*, **7** (1), 24 (2010).

6) S. Osaki, H.Haruyama, E. Hojo, and Y. Nakayama, *GS Yuasa Technical Report*, **7** (2), 26 (2010).

7) P. Ruetschi and R. T. Angstadt : "Self-discharge reactions in lead-acid batteries" , *J. Electrochem. Soc.*, **105**, 555-562 (1958).