

鉛電池リデュース・リユース研究会

期間：令和元年度～令和2年度

研究代表者：福岡工業大学 工学部 電気工学科
教授 田島大輔

共同研究者：株式会社関谷 関谷勝幸
株式会社栄住産業 吉田 洋

研究背景

鉛蓄電池用途

- ・自動車用
- ・据置電池など

蓄電池

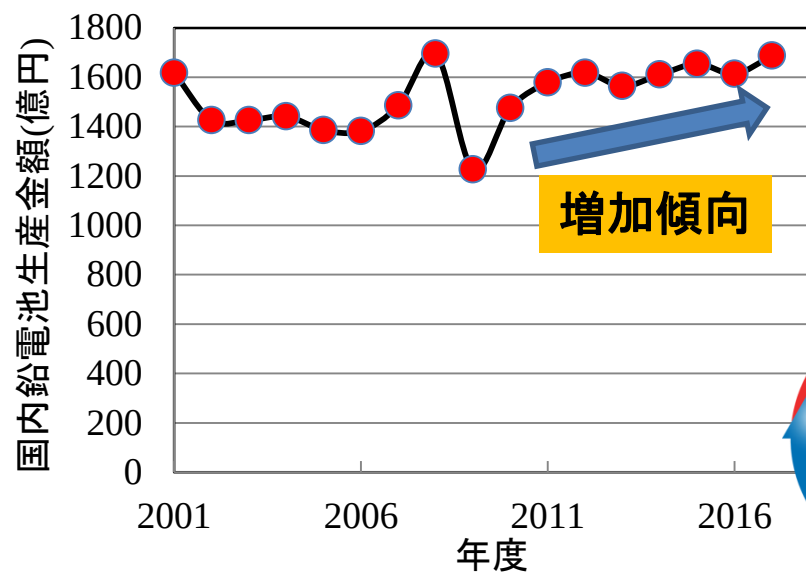
世界の市場規模

鉛蓄電池

3兆7000億円

Li-ion電池

1兆2000億円



一般社団法人電池工業会資料

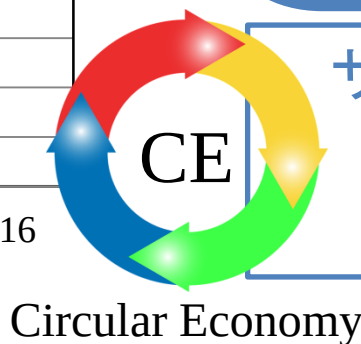
劣化要因の1つ:

サルフェーション

⇒硫酸鉛(PbSO_4)の硬質化

サルフェーション抑制対策

- ・パルス充電
- ・再生剤投入



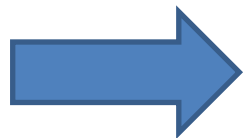
長寿命化
(リユース)

廃棄量減少
(リデュース)

鉛の廃棄/環境
問題解消

サルフェーションとは

鉛蓄電池
放電反応で
硫酸鉛生成

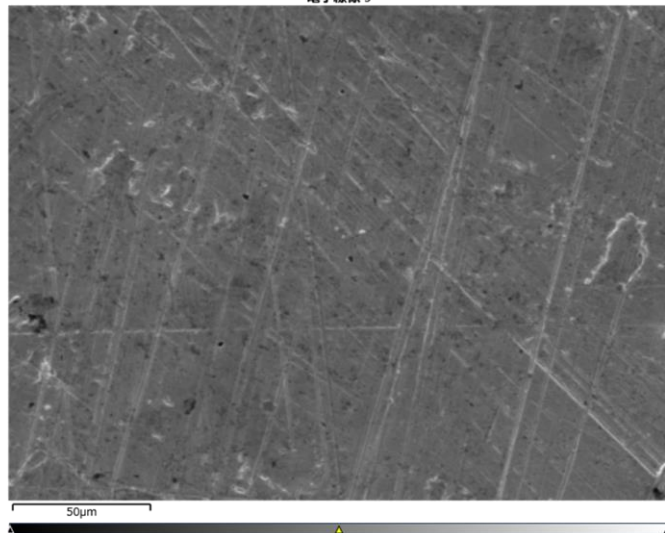


生成直後
柔らかい
→問題ない

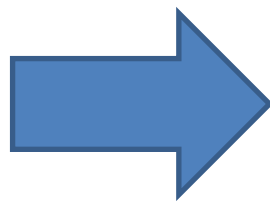


硫酸鉛
硬質化
→絶縁体

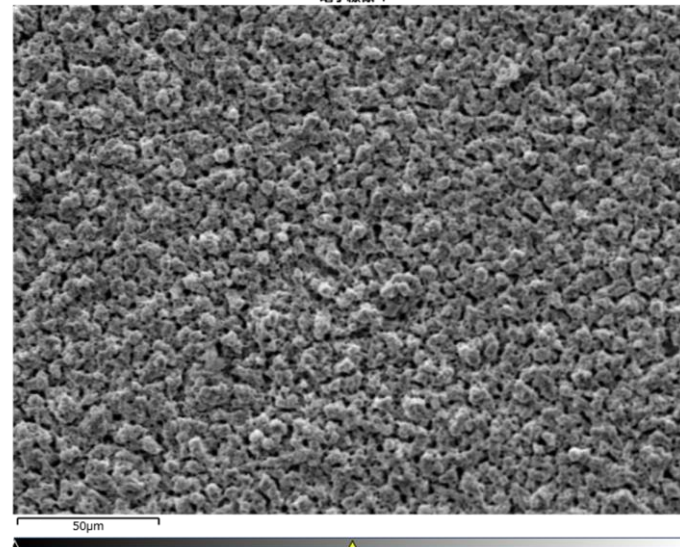
電子線像 9



新品鉛



電子線像 4



劣化した鉛

鉛蓄電池(特に負極)の劣化の要因の一つ

本研究会の目的

リデュースフロー

①鉛電池製造事業者(自動車、バイク、農機、その他)
○古川電池 ○パナソニック ○GSユアサ
〈新規鉛電池〉 新規鉛電池生産量 **3,000 万個/年***

排出事業者(自動車、バイク、農機、その他)
○公共交通機関 ○(株)栄住産業
〈使用済み鉛電池〉 発生廃棄量 **760 万個/年***

従来

収集運搬業者

中間処理業者(バッテリー解体など)
～解体・解体等事業者～
～分別・洗浄、切断・破碎、破碎鉛取り出し～

鉛再生事業者(鉛電池用鉛、鉛製品製造)

将来

③基礎研究機関
福岡工業大学 田島研究室

新技術

サルフェーション劣化抑制技術による鉛電池の長寿命化

★新規鉛電池の生産削減量
3,000 万個/年 ⇒ 2,550 万個/年
★CO₂削減量 **24,764 t/年**

リユースフロー

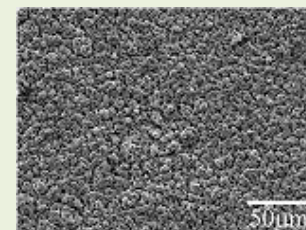
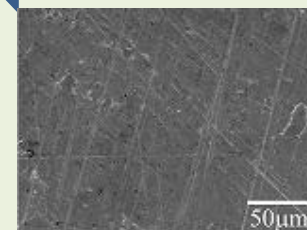
②鉛電池再生事業者

○(株)関谷

〔寿命劣化抑制剤(再生剤)製造〕

〔使用済み鉛電池の再生〕 再生鉛電池量 **2,240 万個/年**

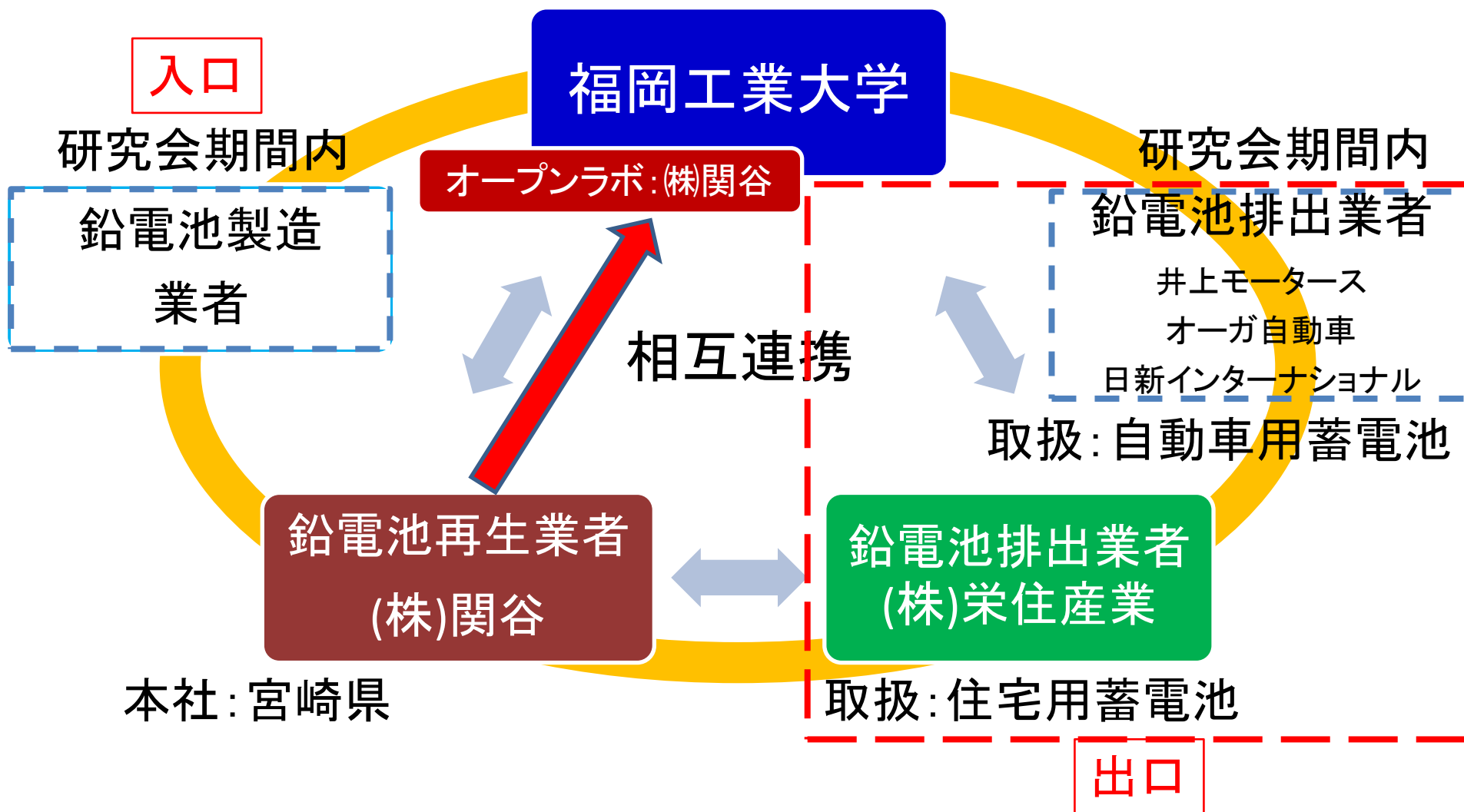
共同研究



新品鉛電極表面状態(左)とサルフェーション劣化による鉛電極表面状態(右)

★使用済み鉛電池の削減量
760 万個/年 ⇒ 465 万個/年
★CO₂削減量 **16,234 t/年**

研究実施体制



1年目で実施した内容(リユース)

1年目:パルス法と再生剤の併用による使用済み鉛電池の
再生・リユース技術の確立

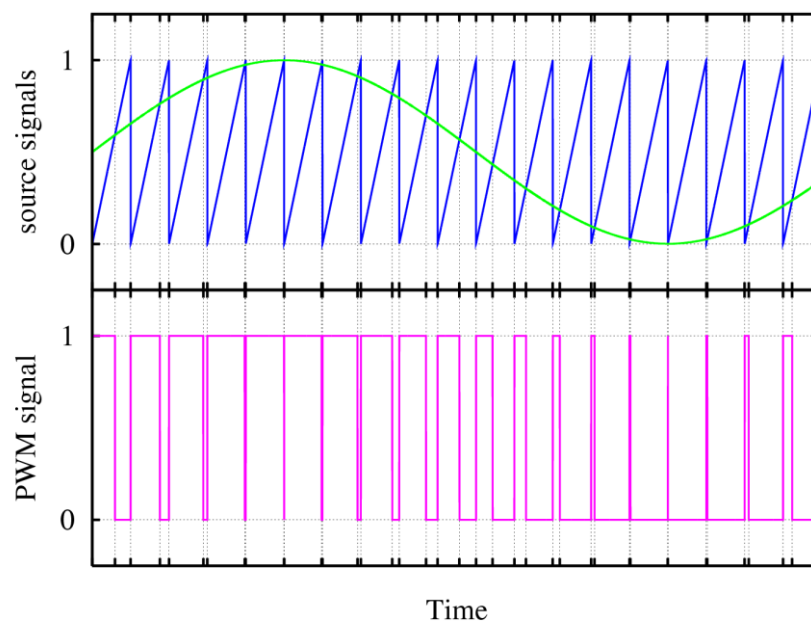
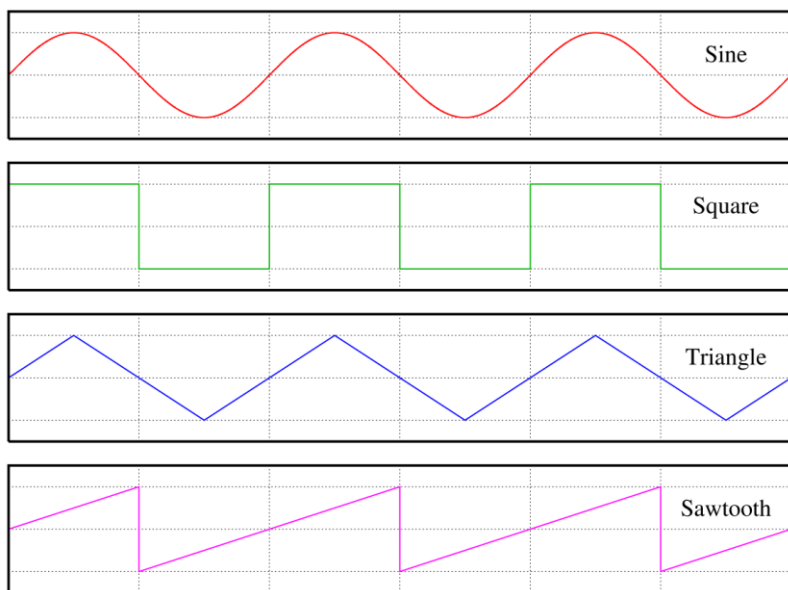
• 課題A:パルス法による最適充電条件の確立

1. パルス形状(方形波、三角波)の検討

2. パルス周波数の検討

3. パルス電圧、電流依存性の検討

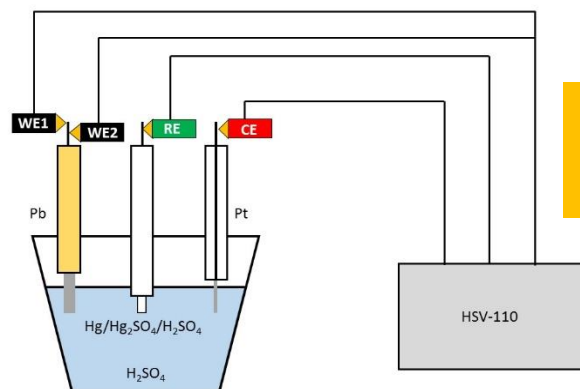
再生剤無し
パルスのみ



課題A: パルス法による最適充電条件の確立の研究成果

・ パルス形状、パルス周波数、パルス電圧・電流依存性の検討

1.劣化状態の鉛電極を作成(500サイクル試験、1週間)



サルフェーション
抑制効果あり

2. パルスジェネレータによるパルス印加 (24 h)

(i) Square Wave(矩形波)

a) 0.5 kHz b) 1 kHz, c) 15 kHz, d) 30 kHz

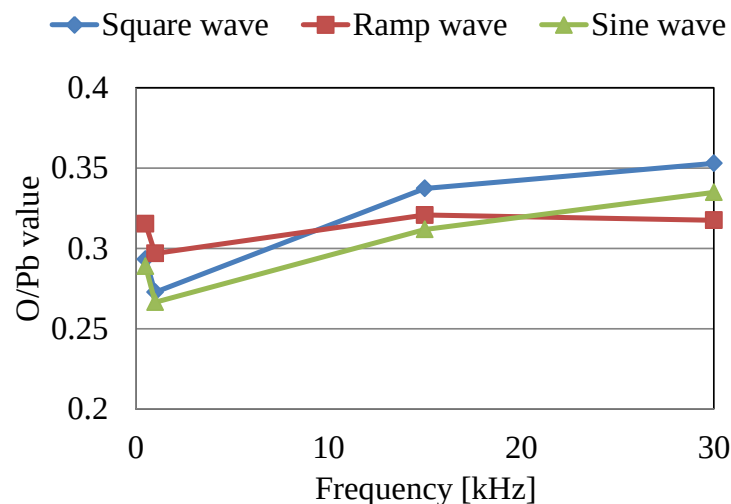
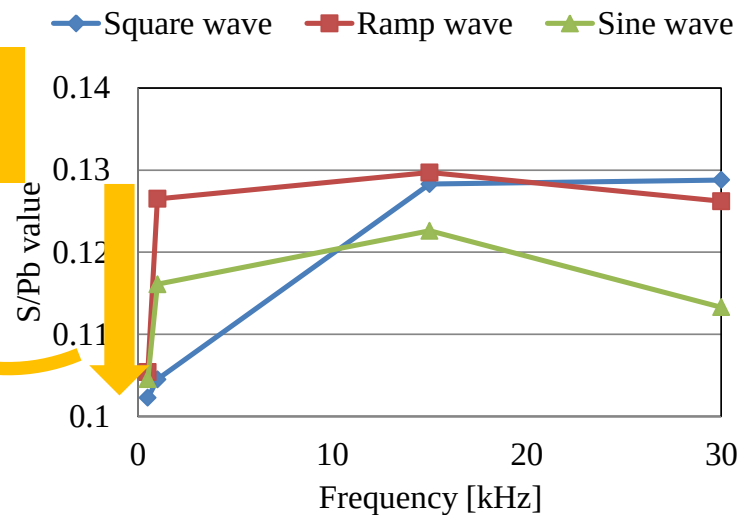
(ii) Ramp Wave(三角波)

a) 0.5 kHz b) 1 kHz, c) 15 kHz, d) 30 kHz

(iii) Sine Wave(交流波)

a) 0.5 kHz b) 1 kHz, c) 15 kHz, d) 30 kHz

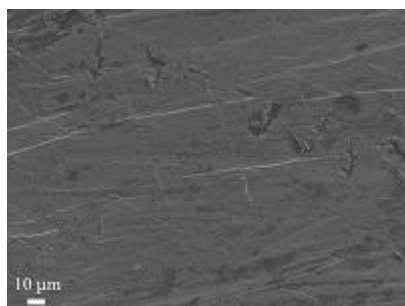
周波数が低い矩形波や交流波にサルフェーション抑制効果があることが示唆され、周波数1kHzにおいて最も抑制効果が期待できる。



課題A:パルス法による最適充電条件の確立の研究成果

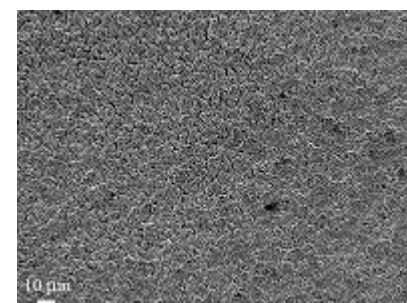
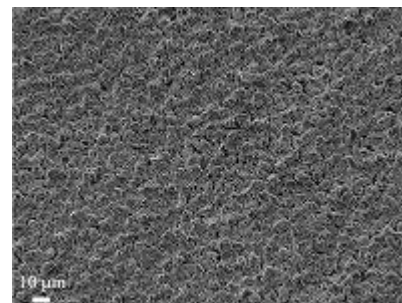
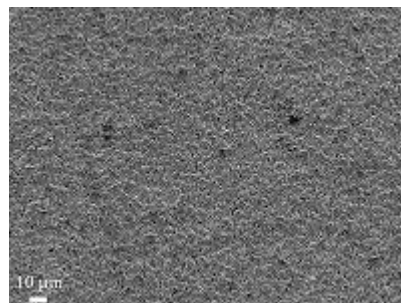
- パルス形状、パルス周波数、パルス電圧・電流依存性の検討

3.表面状態の観察

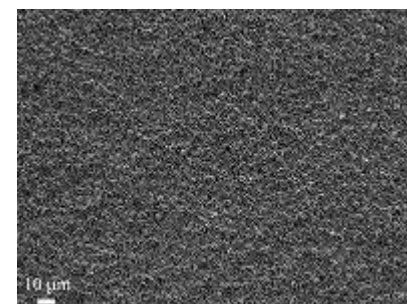
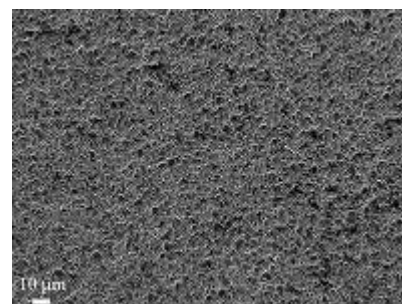
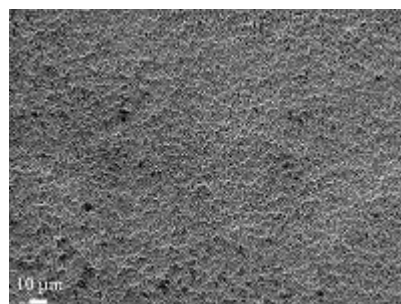
Square Wave
(矩形波)Ramp Wave
(三角波)Sine Wave
(交流波)

新品

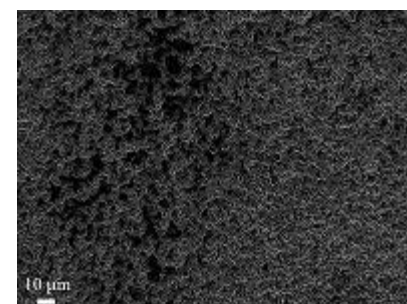
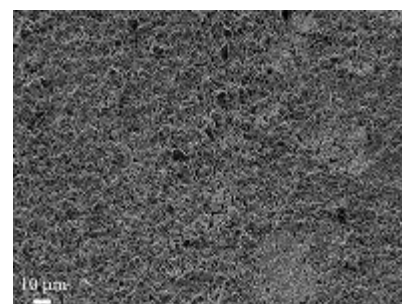
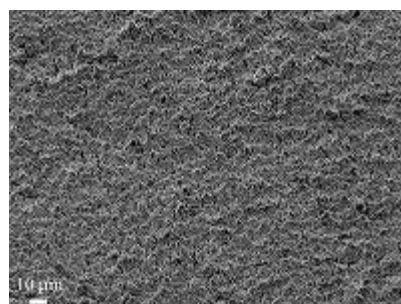
1 kHz



15 kHz



30 kHz



500サイクル後

パルス波形と周波数の違いにより、表面のサルフェーションの状態が異なることを確認。

1年目で実施した内容(リユース)

1年目:パルス法と再生剤の併用による使用済み鉛電池の
再生・リユース技術の確立

- 課題B:パルス法と再生剤併用による最適充電条件の確立
 1. パルス法と併用する再生剤の選定
 2. パルス法と併用する再生剤の添加量の調査



従来再生剤



新再生剤(特許申請中)



課題B: パルス法と再生剤併用による最適充電条件の確立の研究成果

再生剤の選定と添加量の調査

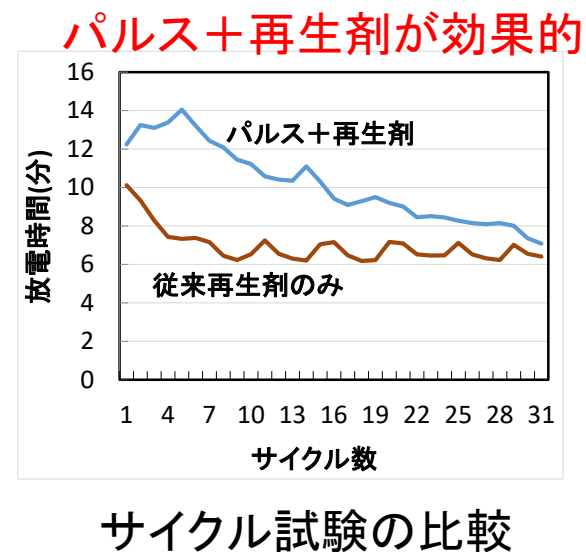
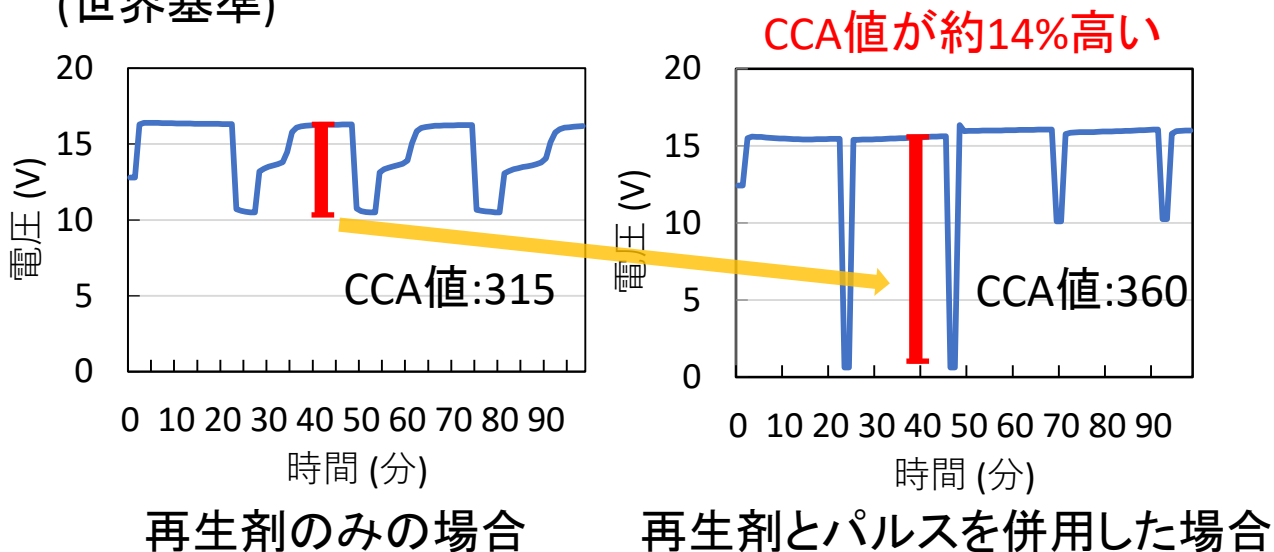
実験サンプル: 廃棄ENEOS 60B19L

再生剤: C-500(陽イオン活性剤)

これまでで一番サルフェーション抑制に効果的
だったもの(特許出願済・審査中、特願2019-74253)

パルス条件: 交流波形、周波数60Hz

評価指標: CCA(Cold Cranking Ampere)値 → バッテリーの性能の一つ、**高→良**
(世界基準)



周波数が低い交流波と再生剤との組み合わせ試験において、サルフェーション抑制効果があることが示された。

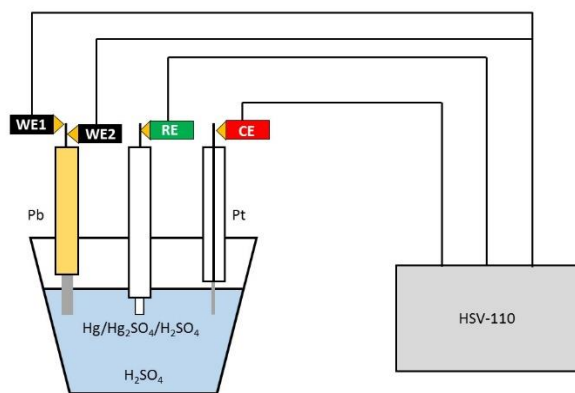
2年目：再生剤の組み合わせによる新品鉛電池のリデュース技術の確立/パルス＋再生剤利用による実証試験

		再生剤 無	再生剤 (既存)	再生剤 (本研究会で使 用)
特許		-	有	申請済/審査中
寿命へ の 影響	短期	○	◎ (効果有)	◎ (効果有)
	長期	×	△ (効果無)	◎ (効果有)
コスト (原価) 販売価格 =原価×1.7	投資	-	○ (比較的安い)	○ (比較的安い)
	ランニング	×	○ (初期投資のみ)	○ (初期投資のみ)

寿命を2～3倍(目標値)にする。

2年目課題A: 再生剤の最適な組み合わせと最適配合量の確立 12

- A型添加剤とC500型添加剤の混合添加剤を各比率(2:8, 4:6, 5:5, 6:4, 8:2)で10[mg]ずつ作成した。
- 作成した混合添加剤を使用した状態で、北斗電工株式会社のオートマチックポラリゼーションシステム(HSV-110)を用いて下記の条件でCV測定を500サイクル行い、劣化させた。



項目	設定値
初期電位(E0)	-0.74 [V]
リバース電位(E1)	-2 [V]
リバース電位(E2)	0 [V]
初期電位印加時間	30 [s]
スイープ速度レンジ	10[mV/Sec]
スイープ値	2

- 作成した劣化鉛電極のサンプルをアールエスコンポーネンツ株式会社のパルスジェネレータ(123-3530)を用いて下記の条件での試験を24[h] 行った。

波形	周波数	振幅	オフセット
サイン波	1[kHz]	2[Vpp]	0[Vpp]

2年目課題A: 再生剤の最適な組み合わせと最適配合量の確立 13

中・長期的に効果あり

再生剤C-500が多い

再生剤A: 再生剤C-500の重量割合

短期的に効果あり

再生剤Aが多い

2:8

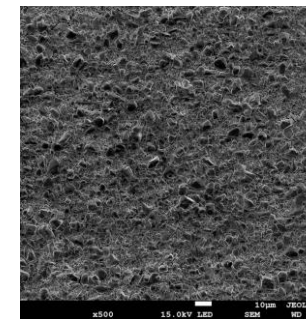
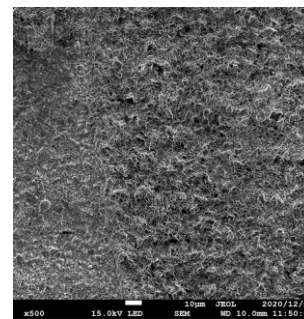
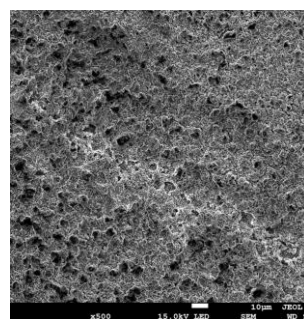
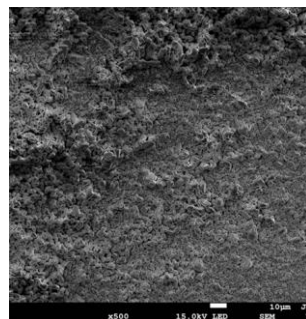
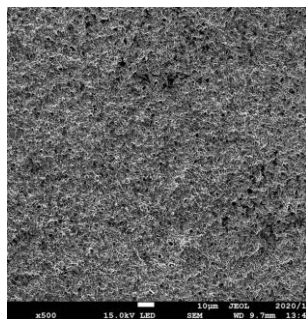
4:6

5:5

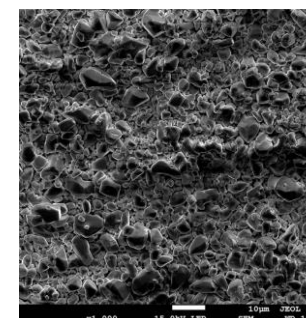
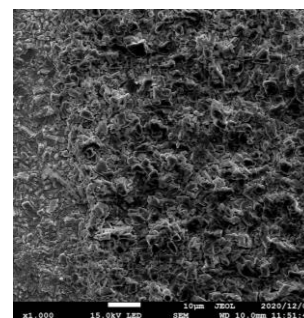
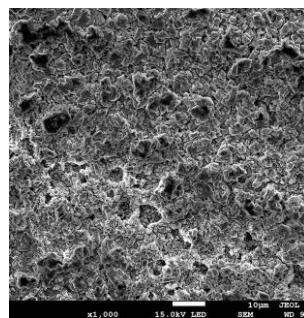
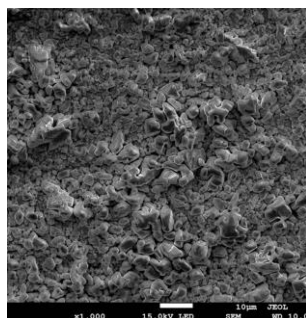
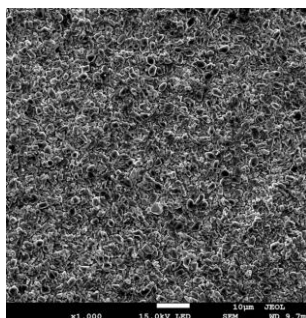
6:4

8:2

500倍



1000倍



小さい

表面粒子の大きさ

大きい

再生剤の配合量の違いにより、表面状態や粒子の大きさに違いがあることが示された。
→ 理想的な表面状態が不明のため、各配合割合においてどの程度のサルフェーション抑制に効果があるかを定量的に検討した。

2年目課題A:再生剤の最適な組み合わせと最適配合量の確立 14

サルフェーション状態の元素分析結果

	再生剤	周波数(kHz)	S/Pb	O/Pb
Sine wave	無	0.5	0.1045	0.2889
		1	0.1161	0.2665
		15	0.1226	0.3118
		30	0.1133	0.3349
	Aのみ	0.05	0.1277	0.3039
		0.06	0.1275	0.3077
		1	0.1145	0.3173
		7	0.1300	0.3218
	A+C500(2:8)	1	0.1154	0.2832
	A+C500(4:6)	1	0.1235	0.2786
	A+C500(5:5)	1	0.0831	0.2503
	A+C500(6:4)	1	0.0921	0.2807
	A+C500(8:2)	1	0.1296	0.3038
	C-500のみ	1	0.1232	0.2771

 効果有

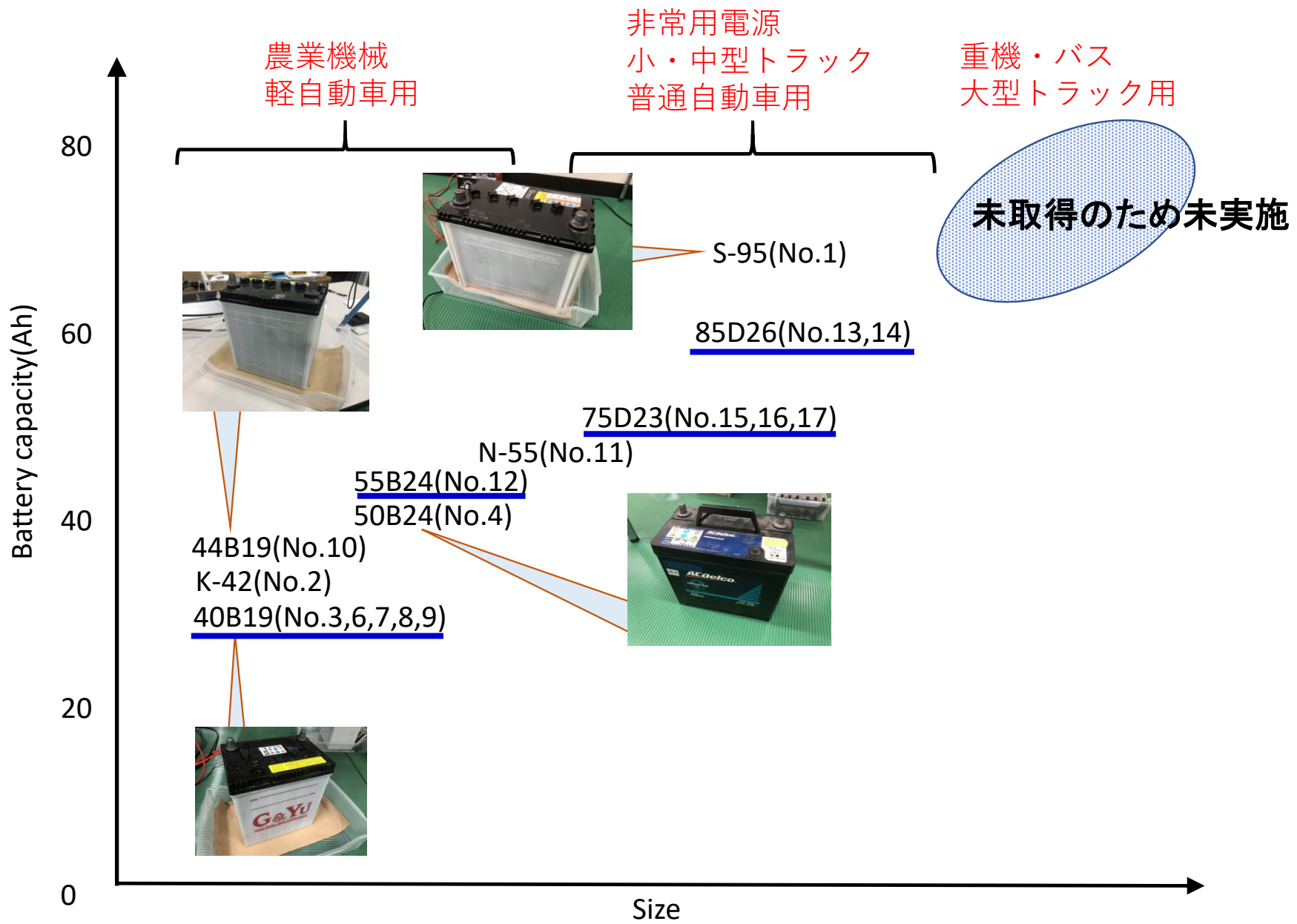
パルス印加+再生剤のハイブリッド利用については本年度に特許出願済み:
鉛蓄電池の再生方法および再生鉛蓄電池の製造方法:特願2020-155621

再生剤AとC-500の配合量が5:5の時にサルフェーション抑制効果があることが示された。
→ 再生剤の組み合わせと配合量の最適化について新たな知見を得た。

					試験前			
No.	名称	タイプ	JIS形式	定格CCA	電圧(V)	CCA	状態	
1	自家用車バッテリー	ISS	S-95	580	12.5	476	良好	メーカー(大作商事株) 判定基準 (対定格CCA%) 良好: 80%以上 不良: 79%以下 オーガ自動車提供 井上モーターズ提供 再生試験を実施
2	自家用車バッテリー	ISS	K-42	380	12.6	228	不良	
3	G&Yu	開放	40B19L	295	13.0	205	不良	
4	ACDelco	MF	50B24L	390	12.0	157	良好	
5	PLATINUM AGM	MF	D-LN70	760	12.6	11.0	不良	
6	ファディバッテリー	開放	40B19L	295	12.7	227	不良	
7		開放	40B19L	295	12.57	236	良好	
8		開放	40B19L	295	12.59	260	良好	
9		開放	40B19L	295	12.66	225	不良	
10		開放	44B19L	350	12.68	182	不良	
11		ISS	N-55	420	12.63	8	不良	
12		開放	55B24L	440	12.63	330	不良	
13		開放	85D26L	600	12.77	286	良好	
14		開放	85D26L	600	12.76	481	良好	
15		開放	75D23R	520	12.93	461	良好	
16		開放	75D23R	520	12.74	462	良好	
17		開放	75D23R	520	12.98	378	不良	

協力企業からのサンプル提供によりサイズ・容量の異なる鉛電池で試験を実施
→ 実電池における再生剤の組み合わせと周波数の関係性について調査

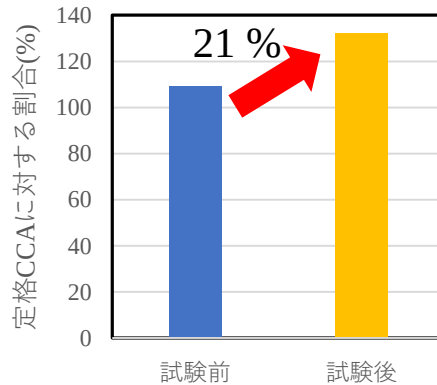
～サイズと容量の関係～



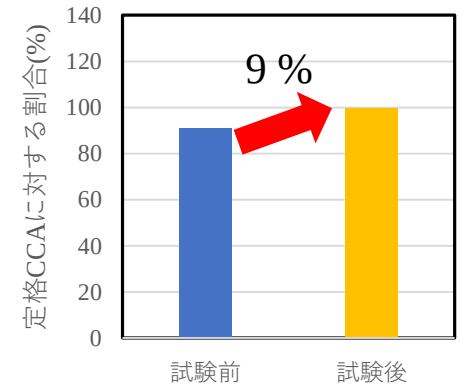
2年目課題B: サイズ・容量の異なる鉛電池に対する再生剤組み合わせの規格化



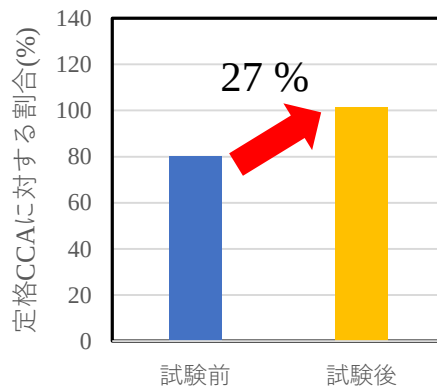
40B19L
サイズ: W127 × H203 × L190
容量: 28 Ah



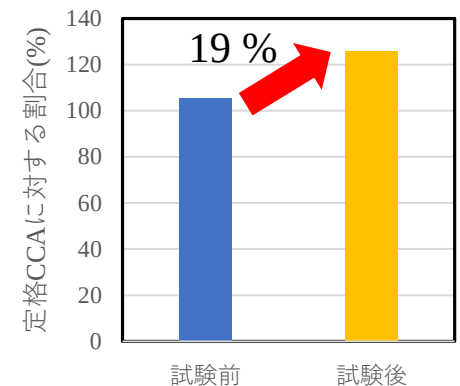
55B24L
サイズ: W127 × H203 × L240
容量: 36 Ah



75D23R
サイズ: W173 × H204 × L230
容量: 52 Ah



80D26L
サイズ: W173 × H204 × L260
容量: 55 Ah



サイズ・容量の異なる鉛電池でパルス＋再生剤を組み合わせた試験を実施
→ 全ての実電池において、CCA値が上昇し、再生されていることを確認。

2年目課題B: サイズ・容量の異なる鉛電池に対する再生剤組み合わせの規格化

鉛電池の表記方法

40 B 19 L

始動性能
大→高

幅サイズ
(cm)

奥×高サイズ
A→H

+端子の位置
(Left, Right)

y: CCA上昇割合 (%)

x: 電池容量 (Ah)

A系列: $y = -0.5x + 33.0$ ($21 \leq x \leq 24$)

B系列: $y = -1.5x + 63.0$ ($24 \leq x \leq 36$)

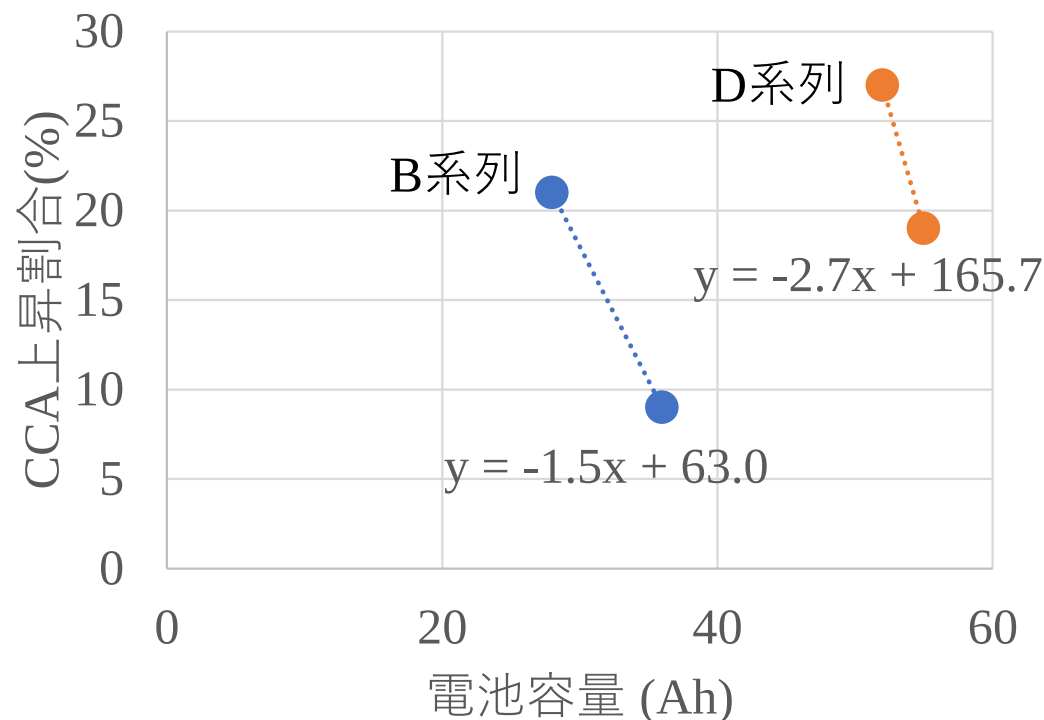
D系列: $y = -2.7x + 165.7$ ($40 \leq x \leq 60$)

E系列: $y = -4.7x + 404.8$ ($80 \leq x \leq 83$)

F系列: $y = -4.9x + 418.6$ ($96 \leq x \leq 120$)

G系列: $y = -6.0x + 510.6$ ($120 \leq x \leq 140$)

H系列: $y = -7.7x + 660.4$ ($160 \leq x \leq 176$)



規格化

小型～中型タイプについては、電池容量が分かれば、再生割合が把握可能

大型タイプへの規格化には実電池の計測が必要

再生剤: 1,000円/kg → 容量50Ahに対して4000個分

約14円/個/日で新品再生 現地(鉛電池排出事業者)で可能

(株)関谷の流通ネットワークを活用、コロナ禍でますますネット化

Amazon

[お宝屋 - Bing](#) [検索会社一覧](#) [Amazon.co.jp / SEKIYA](#)

[amazon.co.jp/?ref=SEKIVA&as_mik_ja_ip=カガナ&rf=nbs_sub_noss_2](#)

品名とキーワードを入力してください。 品名とキーワードを入力して検索。

 バッテリーを入れば ポータブル電源に 大容量の DC12V USB5V output 1200wh ※最大容量 （約） SEKIA SEKIA ポータブル電源 12V DC USB出力付 バッテリー・ボックス NINABOX バッテリーをいれらる と 1200w家庭用ポータブル電源に ... ★★★★☆ × 2 ¥16,500 配送料 ¥1,500 残り2点ご注文はお早めに	 SEKIA 簡単 太陽光発電キット ソーラー(パネル) 30W コントローラー 20A インバーター 500W バッテリー 40Ah 初心者からプロの方まで... ¥25,443 配送料 ¥3,360 残り2点 ご注文はお早め	 太陽光発電、ソーラー発電セット、チャージコントローラ、コード、カスタマイズ発送。蓄電池の専門店 SEKIA 最高耐久25年 高効率 低価格.. ¥6,091 配送料 ¥1,500 残り10点 ご注文はお早め	 EUPOPOWER RATED CAPACITY 60AH 600CCA ブロが使うスーパーK付き2倍寿命自動車バッテリー「使えば解る倍寿命」バッテリー専門店の自動車バッテリーユーロパワー ¥8,976 配達料無料 通常4~5日以内に発送します。
--	---	---	---

(株)関谷からオンラインビデオ通話で使用方法について説明可能。

2年間のまとめと今後の方向性

☆研究成果

- 再生剤とパルス充電との組み合わせについて最適条件の探索と実電池への応用を実施した。
- それらに関する特許出願(鉛蓄電池の再生方法および再生鉛蓄電池の製造方法:特願2020-155621)を行った。
- 廃棄鉛電池の提供ルートを確立した。

▲残った課題

- 鉛電池製造業者との連携

○今後の展開

- 令和3年度の企業との連携状況を考慮して令和4年度にプロジェクト申請を予定。
- 最終目標としては、鉛電池製造事業者、排出事業者、鉛電池再生事業者との連携により、生産量削減(リデュース)、再生利用(リユース)を実施し、CO₂削減量約4万トン/年に貢献する。福岡県内企業との共同研究により地域性を生かし、全国展開を目指す。