

鉛蓄電池の再生技術開発及び再生原理の解明（第1報）

6 鉛蓄電池の電解液中の SO_4^{2-} イオン濃度及び電極組成の分析

舟木敬二, 渡邊真彦*, 歌田光典**

Techniques development and clarification of principle for the capacity recovery in lead-acid battery system (1st Report)

Analyses of concentration of SO_4^{2-} ion in electrolyte and composition of electrodes in lead-acid batteries

FUNAKI Keiji, WATANABE Mahiko* and UTADA Mitunori**

The concentration of SO_4^{2-} ion in electrolyte and the composition of each discharged electrode were analyzed for both new and used lead acid batteries with B19 size, in order to understand the phenomenon caused by the capacity recovery treatment. The specimen of lead-acid batteries were subjected to next three processes: (1) 2.8 A constant current discharge, (2) constant current charge with a multi-stage for capacity recovery, (3) 2.8 A constant current discharge.

The discharge capacity of every used batteries increased after the charging process of (2). There was a linear relationship between the mass of generated PbSO_4 in/on each electrodes theoretically calculated from the discharge capacity and the concentration change of SO_4^{2-} ion for discharging process of (1) or (3). The result indicated that the oxidation/reduction reaction of PbSO_4 which was not involved in the discharging process of (1) occurred while the charging process of (2). X-ray diffraction (XRD) profile of each active materials in electrodes, which were taken from the battery after discharging process of (3), showed that the active material of positive and the negative electrode consisted of PbSO_4 , PbO_2 , PbO and PbSO_4 , Pb , $3\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, respectively. The mass of PbSO_4 in positive active material determined by reference intensity ratio method for XRD profile was almost equal to the mass of PbSO_4 theoretically calculated from the discharge capacity. These results suggested that the increase in discharge capacity after the recovery process was caused by increasing the utilization of positive active material.

キーワード：鉛蓄電池, 放電容量回復, 活物質利用率, PbSO_4

1 緒 言

鉛蓄電池を含む二次電池の電池容量低下の本質は、活物質利用率の低下である。鉛蓄電池において把握されている、電池容量の低下を引き起こす代表的な劣化モードは、

- ①正極格子と活物質の界面に PbSO_4 や PbO からなる不導体層が形成され容量低下するモード
- ②正極活物質のマイクロ構造が変化し軟化・脱落し容量低下するモード
- ③負極の表面に形成される緻密な PbSO_4 層がイオンの移動を妨げて容量低下するモード
- ④正極格子の腐食やグロスによって容量低下するモード

の4種類である¹⁾。

これまでに出版されている、鉛蓄電池の電池容量回復や劣化状態の再生に関する先行特許文献を概観すると、多くの文献で電池容量低下の原因として、正極および/または負極に生成した PbSO_4 の粗大化（サルフェーシ

ン）を指摘している。この劣化原因は、上記劣化モードのうち①と③を想定しているものと思われる。先行特許文献に記載されている電池容量回復の原理は、およそ次の二つに分類できる。

(1) PbSO_4 が物理的に剥離、除去される²⁾。

(2) PbSO_4 が酸化還元反応によって分解される³⁾。

先行特許文献の数では、(2)が多数を占めているものの、その再生原理の詳細を特許明細書に記載したものは限定されている。

本研究では、再生処理前後の鉛蓄電池の電解液及び電極組成の分析と、分析結果に基づいた再生メカニズムの解明を目的としている。

2 実験方法

2.1 供試体の鉛蓄電池

供試体として用いた鉛蓄電池は、(株)ライジングサンシエル製自動車用6セル12V鉛蓄電池(B19サイズ、型式:NXB-40,5時間率容量:28Ah)の新品及び中古品の計5個である。これらの電解液比重、端子間電圧、試験前の端子間抵抗を表1に示す。018は新品で、それ以外の供試体は中古品である。端子間抵抗の値から019は過

*広島国際学院大学, **株式会社西日本エイテック

放電状態にあり、電池の劣化が特に進んでいることがわかる。

表 1 鉛蓄電池供試体の電解液比重、端子間電圧、試験前の端子間抵抗

供試体 記号	電解液 比重	端子間電圧 /V	端子間抵抗 /mΩ
018	1.28	12.72	9.7
019	1.09	10.58	1924
020	1.13	11.82	43.2
021	1.27	12.66	10.5
022	1.27	12.65	11.1

2.2 充放電工程

各鉛蓄電池供試体には、①10 時間率放電^{*}、②再生処理充電、③10 時間率放電、の各工程が施された。工程②の再生処理充電は、西日本エイテックが鉛蓄電池の再生処理用途として導入している装置の動作シーケンスを基本に行った。その充電シーケンスを図 1 に示す。初期の段階で数回 9A 程度の深い放電を行った。また充電はカットオフ電圧約 15V の多段階定電流充電で行った。

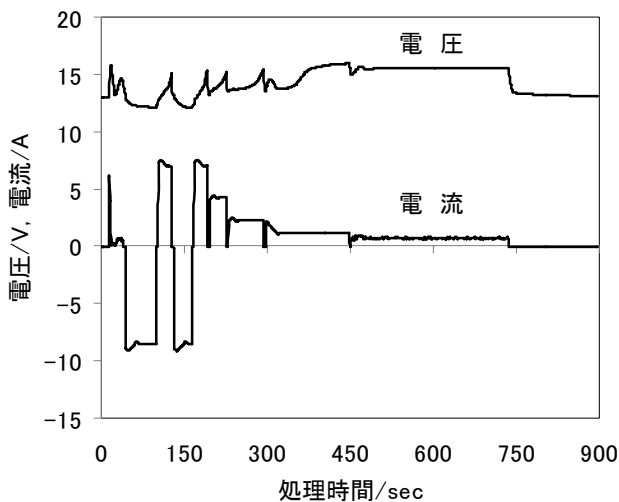


図 1 再生処理充電の動作シーケンス

2.3 電解液の採取及び分析

工程①の前と各工程後に、正極端子側から 3 番目のセルの電解液を数 ml 程度採取した。セル中での電解液採取位置は、電解液の最低液面線付近（電極格子上端より少し上の付近）の上部と、電解液槽底（電極格子下端付近）の下部の 2 箇所とした。電解液に含まれる SO_4^{2-} イオ

^{*} 10 時間率放電の定義は 10 時間率容量を 10 で除した値の電流 (A) での放電である。しかし自動車用鉛蓄電池では 10 時間率容量が規定されていないため、5 時間率容量 28Ah を 10 で除した 2.8A で放電した。

ン濃度を JIS K 0102 工場排水試験方法の 41.2 に規定されている重量法で測定した。なお、供試体 019 と 020 では、初期の電池容量がなく、工程①で放電できなかった。このため、電解液を工程①の後では採取していない。

2.4 電池の分解及び電極組成分析

工程③の後、直ちにセルから電解液を抜き取り、その後、電池を分解した。電池の分解では、まず蓋部分を切断し、次に抜き取るセル（正極端子側から 3 番目のセル）と隣接する 2 つのセルとの接続部分（ストラップ部分）を切り離し、セル構造体を抜き取った。電極は耳部で切断し、ストラップから 1 枚ずつ分離した。負極はセパレータ袋内に収められているため、袋の両側面を破り電極を袋と分離した。電極は蒸留水で洗浄して電解液や付着物を除去し、室温で自然乾燥させた。それらの電極の粉碎粉の X 線回折プロファイルから電極の構成物質を同定した後、参照強度比 (Reference Intensity Ratio; RIR) 法により、同定した構成物質の質量比を求めた。

3 結果及び考察

3.1 放電容量及び生成 PbSO_4 質量

表 2 に工程①及び③の 10 時間率放電における各鉛蓄電池供試体の放電容量と、放電容量から計算で求めた 1 セル・電極当りに理論上生成する PbSO_4 の質量を示す。工程①で放電できなかった 019 と 020 では、再生処理充電後に他の供試体と同程度の放電容量を回復した。また、021 と 022 では、再生処理充電によって、放電容量が増加したことが分かる。一方、新品の 018 では逆に再生処理充電によって放電容量が減少した。

表 2 放電過程における放電容量及び生成 PbSO_4 質量

試料 記号	工程①の 放電容量 /Ah	工程①で 生成した PbSO_4 質量 /g	工程③の 放電容量 /Ah	工程③で 生成した PbSO_4 質量 /g
018	23.7	134	21.7	123
019	—	—	19.4	110
020	—	—	23.2	131
021	16.9	96	21.2	120
022	17.3	98	21.8	123

3.2 電池容量の回復原理の推定

再生処理充電による電池容量の回復が、主として電極と電解液との界面に存在する PbSO_4 が物理的に除去されることによるのであれば、除去された PbSO_4 に SO_4^{2-} イオンが固定されるため、放電後の電解液中の SO_4^{2-} イオン濃度は再生処理前より大きく減少することが予想される。

図2に、工程③後の電解液中の SO_4^{2-} イオン濃度と工程①後の電解液中の SO_4^{2-} イオン濃度の差を示す。 SO_4^{2-} イオン濃度の大幅な減少は生じていないことがわかる。また、018と019の電解液下部では逆に SO_4^{2-} イオン濃度が大きく増加している。

表2に示した工程①および③の10時間率放電容量から求めた、各供試体の1セル・電極当りに理論上生成する PbSO_4 の質量と、それらの放電における電解液下部の SO_4^{2-} イオン濃度の変化との関係を図3に示す。

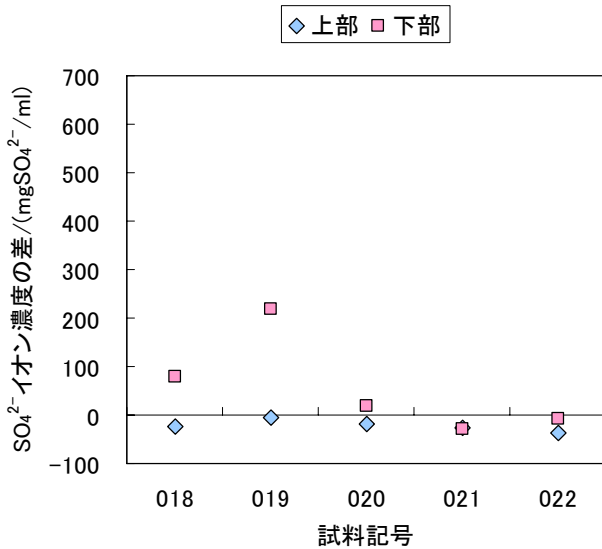


図2 工程③後と工程①後との電解液中の SO_4^{2-} イオン濃度差

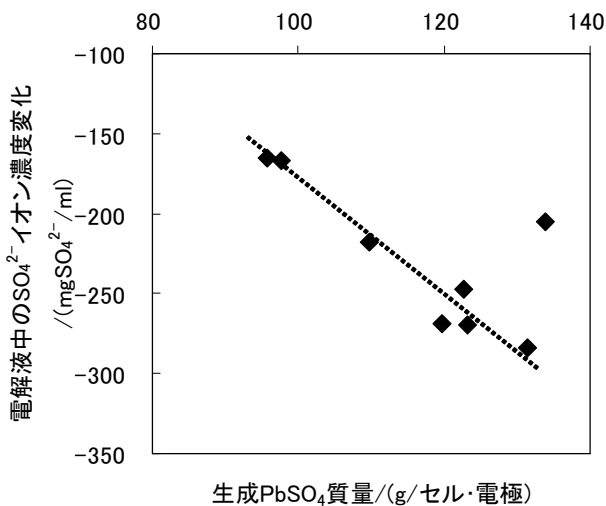


図3 理論上生成する PbSO_4 の質量と電解液下部の SO_4^{2-} イオン濃度変化との関係

両者の間には、1点(018の工程①)のデータを除いて直線関係がある。再生処理充電の前後とは無関係に、理論上生成する PbSO_4 の質量が多い供試体ほど、電解液

中の SO_4^{2-} イオン濃度が減少している。このごく一般的な結果は、再生処理充電によって放電容量が増加した供試体では、それまで放電に関与しなかった PbSO_4 が、再生処理充電で酸化還元されたことを示唆している。

なお018の工程①のみ、理論上生成する PbSO_4 の質量に対し、電解液下部での SO_4^{2-} イオン濃度の変化が小さい。これは、新しい電池では中古品に比べ電極面の広い領域で比較的均一に放電が行われるためと思われる。

図4及び図5に、018の正極活物質及び負極活物質のXRDプロファイルをそれぞれ示す。正極は PbSO_4 、 PbO_2 、 PbO で構成されている。一方、負極は PbSO_4 と Pb のほか、 $3\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ (三塩基性硫酸鉛の水和物)で構成されている。他の供試体の各電極の構成物質も018と同様であった。

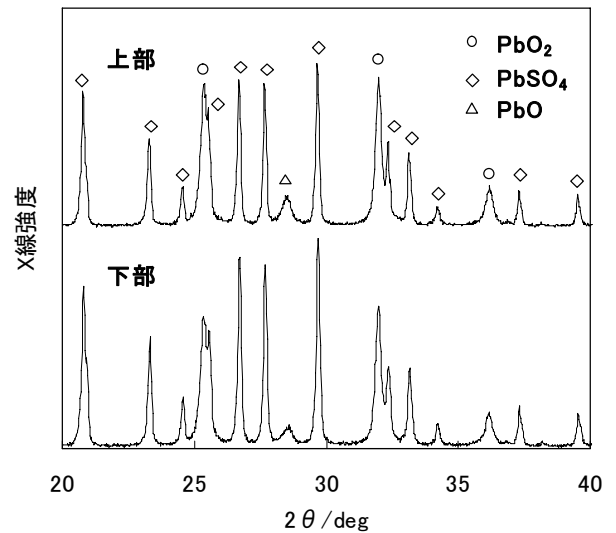


図4 018の正極活物質のXRDプロファイル

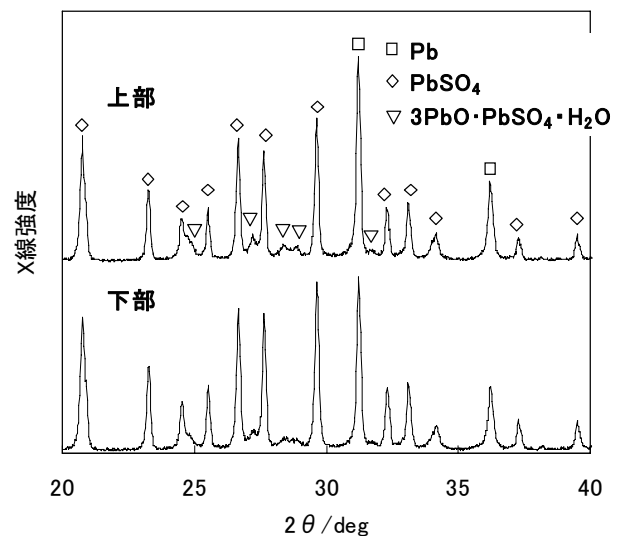


図5 018の負極活物質のXRDプロファイル

表 3 に、各供試体の各電極の活物質質量、XRD プロファイルから参照強度比法で求めた $PbSO_4$ の質量比、これらの積で求めた活物質中の $PbSO_4$ の質量をそれぞれ示す。なお $PbSO_4$ の質量比は、電極の上部及び下部の質量比の平均値である。また、負極に含まれる $3PbO \cdot PbSO_4 \cdot H_2O$ の XRD データベースカードのデータには参照強度比が記載されていないため、この計算に含めていない。

各供試体ともに、正極活物質中に含まれる $PbSO_4$ は負極活物質中に含まれる $PbSO_4$ よりも少ないことが分かる。このことは、鉛蓄電池製造企業の先行特許文献にたびたび記載されているように、鉛蓄電池の放電容量が正極の容量で決定されることを示している⁴⁾。また 020, 021, 022 では、表 2 に示した、放電容量から求めた電極に理論上生成した $PbSO_4$ の質量と、正極に含まれる $PbSO_4$ の質量がほぼ等しい。したがって、再生処理充電による放電容量の増加は、正極の活物質利用率の増加によるものと結論される。

表 3 各供試体電極の活物質質量、電極質量に対する $PbSO_4$ の質量比、 $PbSO_4$ の質量

試料記号		活物質質量	$PbSO_4$ 質量比	$PbSO_4$ 質量
		/g	/%	/g
018	正極	238	80	190
	負極	258	90	231
019	正極	241	65	157
	負極	245	90	221
020	正極	262	49	129
	負極	247	94	232
021	正極	237	55	130
	負極	273	92	251
022	正極	243	53	129
	負極	244	92	225

表 3 はまた、負極には放電に関与していない $PbSO_4$ が多く存在していることを示している。新品と中古品との間で、負極に含まれる $PbSO_4$ の質量にほとんど差がないことから、これらの $PbSO_4$ は電極の化成処理後に未化成のまま残ったものと思われる。

鉛蓄電池の再生処理に関する先行特許文献の多くでは、

負極のこれらの $PbSO_4$ をサルフェーションと呼び、これが放電容量の減少の原因であると問題視している。しかしながら、021 や 022 で確認された再生処理充電による放電容量の増加は、負極の容量の増加も当然ながら伴っており、放電に関与していない $PbSO_4$ が必ずしも負極上で失活しているわけではないことを示している。

4 結 言

再生処理充電を施した中古品の鉛蓄電池では、放電容量が増加した。また過放電状態にあった鉛蓄電池も再生処理充電によって、その放電容量が回復した。

電解液中の SO_4^{2-} イオン濃度に関する分析結果は、再生処理充電によって放電容量が増加した供試体では、充放電に関与していなかった $PbSO_4$ が、再生処理充電で酸化還元されたことを示唆した。

電極の X 線回折による組成分析結果は、鉛蓄電池の放電容量を正極の容量が決定していること、負極に放電には関与していない $PbSO_4$ が存在することを示した。

謝 辞

この研究は、特定非営利活動法人広島循環型社会推進機構の平成 22 年度循環型社会形成推進技術研究開発事業における研究課題「産業用バッテリー再生技術開発および再生原理の解明」の一部として実施された。

電解液中の SO_4^{2-} イオン濃度測定方法を材料技術研究部の宗綱副主任研究員に指導していただいた。感謝の意を表します。

文 献

- 1) 中野他：古河電工時報，120 (2003)，56.
- 2) 例えば，特開 2000-156247 公開特許公報.
- 3) 例えば，特許第 4565362 号公報，(2010).
- 4) 例えば，特許第 4376514 号公報，(2009)，特許第 4556250 号公報，(2010).