

鉛蓄電池の再生技術開発及び再生原理の解明（第2報）

9 電解液中の SO_4^{2-} イオン濃度変化から推定した中古鉛蓄電池に対する多段階電流充放電処理効果

舟木敬二，松下修司，渡邊真彦*，大橋昌弘**，歌田光典**

Techniques development and clarification of principle for the capacity recovery in lead-acid battery system (2nd Report)

The effect of Multi-stage current charge-discharge treatment for used lead-acid battery estimated from the change in concentration of SO_4^{2-} ion in the electrolyte

FUNAKI Keiji, MATSUSHITA Shuji, WATANABE Mahiko* OHASHI Masahiro** and UTADA Mitsunori**

The decrease of SO_4^{2-} ion concentration in electrolyte in discharge process could be taken as an index of utilization of PbO_2 and Pb (active material utilization) for lead-acid battery in which SO_4^{2-} ions behaved as one of the active materials, if the difference of specific gravity between the top and bottom of electrolyte (electrolyte stratification) was small in discharge process. Therefore, we collected electrolytes at the top and the bottom of the new battery and the used battery after next each steps: (1) when they were accepted, (2) 2.8 A constant current discharge, (3) multi-stage current charge-discharge treatment for capacity recovery, (4) 2.8A constant current discharge. Then the SO_4^{2-} ion concentrations in these electrolytes were measured.

The difference of the SO_4^{2-} ion concentration between the top and the bottom of electrolyte was small in discharge process in the battery which was not degraded severely. Therefore, we considered that there was little influence of stratification on the SO_4^{2-} ion concentration in discharge process and the decrease of SO_4^{2-} ion concentration in electrolyte in discharge process directly related to the utilization of active materials.

For these battery, the difference of the decrease of SO_4^{2-} ion concentration between the top and bottom of the electrolyte in 1st discharge process was small. It suggested that there was almost no difference of the utilization of active material at the top and bottom in the electrode. On the other hand, the decrease of SO_4^{2-} ion concentration at the bottom of electrolyte in the 2nd discharge after the multi-stage charge and discharge treatment was 1.6 times larger than that in the 1st discharge, whereas the decrease of SO_4^{2-} ion concentration at the top of the electrolyte was almost same as of that in 1st discharge. It was concluded that the multi-step current charge-discharge treatment for these used lead-acid batteries increases the utilization of active material existing primarily at the bottom of the electrode.

キーワード：鉛蓄電池，放電容量回復， SO_4^{2-} イオン濃度，活物質利用率

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正極活物質のミクロ構造が変化して軟化・脱着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⁾。

前報²⁾で報告したように、放電容量が低下した鉛蓄電池に多段階の電流充放電処理を行うと、その放電容量が新品と同程度まで回復した。その主な理由は、電極活物質中に存在しながら放電に寄与していなかった

PbSO_4 が多段階電流充放電処理の際に酸化還元され活物質利用率が増加したことによると推定した。

鉛蓄電池は他の二次電池と異なり、電解液中の SO_4^{2-} イオンが活物質の一つとして作用する。そこで本研究では、液式鉛蓄電池で生じる電解液の成層化（電解液の上部と下部に比重差が生じる現象）の状況確認および電極部位による活物質の利用率の違いを明らかにするため、電解液中の SO_4^{2-} イオン濃度を電解液の上部と下部の2箇所測定した。これらの測定結果に基づいて、劣化があまり進行していない中古鉛蓄電池への多段階電流充放電処理の効果が電極活物質のどの位置（上部又は下部）に現れて放電容量が回復したのかについて考察を行ったので報告する。

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)ライジングサンシェル製自動車用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、

*広島国際学院大学，**株式会社西日本エイトック

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* (1st 放電)、②多段階電流充放電処理 (再調整処理充電)、③10 時間率放電 (2nd 放電)、の三つの工程を施した。工程②の多段階電流充放電処理は、西日本エテックが鉛蓄電池の再調整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 15V の多段階電流充放電処理で行った。

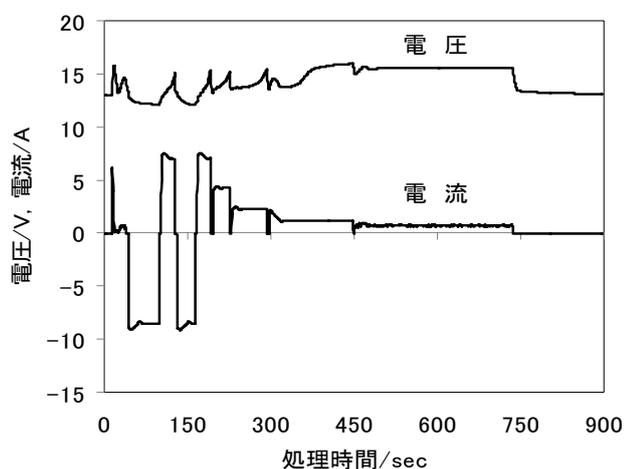


図 1 多段階電流充放電処理の動作シーケンス

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

* 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。

液採取位置は、電解液の最低液面線付近 (電極格子下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。

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、これから計算で求めた 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、再調整処理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、多段階電流充放電処理によって、放電容量が増加したことが分かる。一方、新品の 018 では逆に多段階電流充放電処理によって放電容量が減少した。

表 2 放電工程における放電容量及び生成 PbSO_4 質量

供試体 記号	1st 放電 容量/Ah	1st 放電 での生成 PbSO_4 質 量		2nd 放電 での生成 PbSO_4 質 量	
		/g		/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 電解液中の SO_4^{2-} イオン濃度

図 2 に、各鉛蓄電池供試体の入庫時、1st 放電後、多段階電流充放電処理後、2nd 放電後にそれぞれ採取した電解液に含まれていた SO_4^{2-} イオン濃度を示す。グラフの横軸は分析に供した電解液の採取時期を示す。なお供試体 019 と 020 では入庫時に電池容量が低く 1 回目の放電ができなかったため、図中 1st 放電後の SO_4^{2-} イオン濃度データはない。

いずれの供試体においても入庫時の SO_4^{2-} イオン濃度には、電解液の上部と下部による差は見られなかった。また 1st 放電後における新品 018、中古品 021 および 022 と、2nd 放電後における 020、021、022 の各 SO_4^{2-} イオン濃度にも電解液の上部と下部による差はほとんど見られなかった。他方、多段階電流充放電処理後に

はいずれの供試体においても、電解液の上部より下部で SO_4^{2-} イオン濃度が高くなった。特に 019 では電解液下部の SO_4^{2-} イオン濃度が上部より 1.9 倍高くなった。電解液下部での SO_4^{2-} イオン濃度の増加には、液式鉛蓄電池で生じる電解液の成層化（電解液の上部と下部に比重差が生じる現象）と、電極下部の活物質の利用率増加の両方の現象が含まれていると考えられる。

成層化は充電時に比べ放電時には大きくないことが報告されている³⁾。劣化があまり進行していなかった供試体 021, 022 ではこのことが確認できた。またこれらの供試体では、多段階電流充放電処理後の電解液中の SO_4^{2-} イオン濃度の上部と下部での差も 018, 019

に比べ小さい。これは、**図 1** に示した多段階電流充放電処理の最後のシーケンス（定電流一定電圧充電）で端子間電圧が上昇し定電圧充電に切り替わるまでの時間が 018, 019, 020 に比べ 021, 022 では短く⁴⁾、充電末期のガス発生による電解液の攪拌³⁾が比較的長く続いたことによると思われる。

このように 021 および 022 では放電後の SO_4^{2-} イオン濃度への成層化の影響がほとんどないと考えられることから、放電に伴う SO_4^{2-} イオン濃度の変化は、 SO_4^{2-} イオンと反応した電極活物質 PbO_2 あるいは Pb の割合（活物質利用率）の指標になりうる。

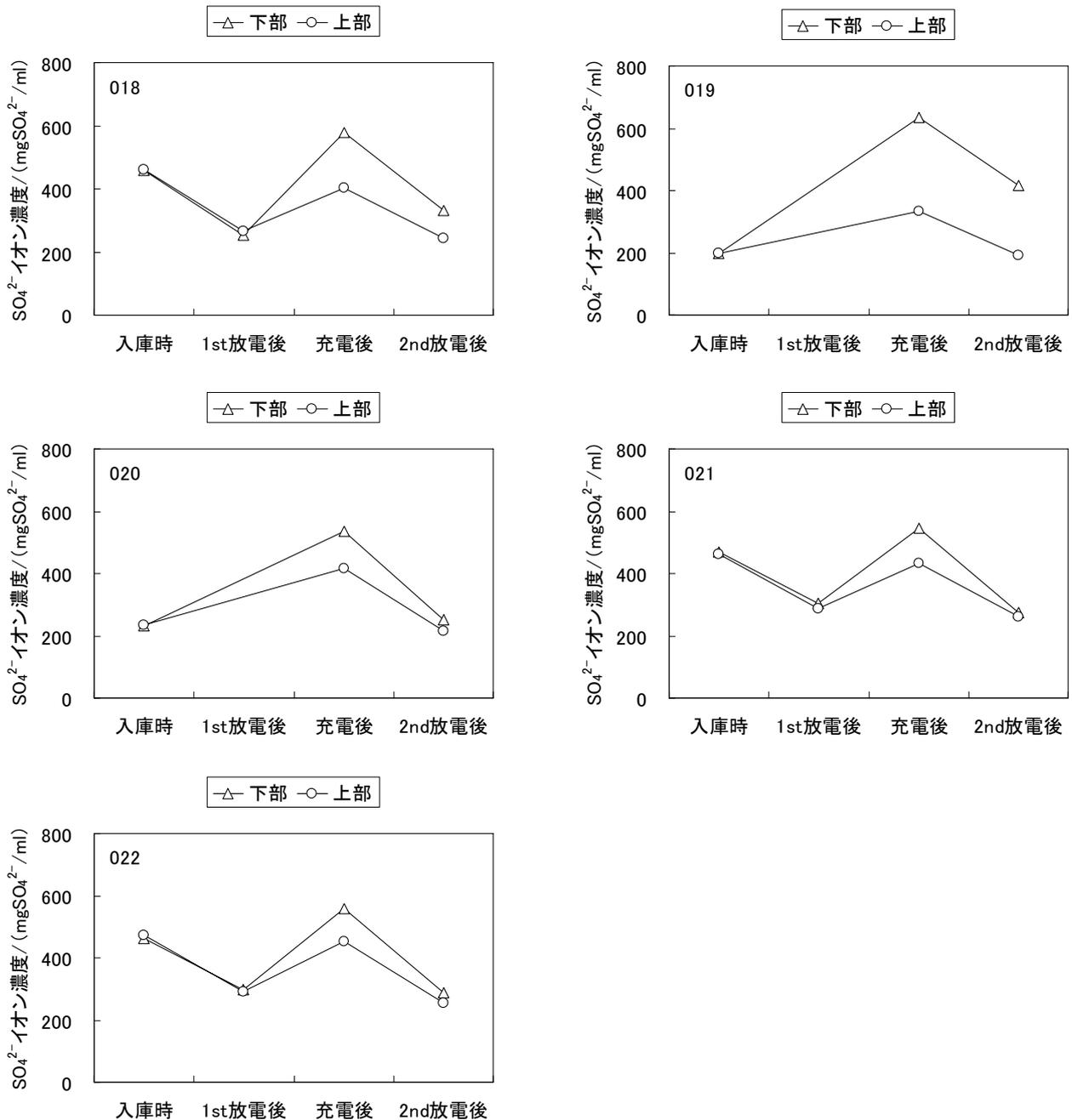


図 2 入庫時、1st 放電後、再調整処理後、2nd 放電後に採取した電解液中の SO_4^{2-} イオン濃度

4 結 言

鉛蓄電池の電解液を入庫時、1st 放電後、多段階電流充放電処理後、2nd 放電後にそれぞれ電解液上部・下部の2箇所採取した。これらの電解液中の SO_4^{2-} イオン濃度の測定結果に基づいて、劣化があまり進行していない中古鉛蓄電池への多段階電流充放電処理の効果が電極活物質のどの位置（上部又は下部）に現れて放電容量が回復したのかについて考察を行った。その結果、多段階電流充放電処理は電極の主として下部での活物質利用率の増加を促したものと結論した。

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 23 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。

文 献

- 1) 中野他：古河電工時報，120 (2003)，56.
- 2) 舟木他：広島県西部工技研究報告，54 (2011)，21.
- 3) 高田他：FB テクニカルニュース，64 (2008)，43.
- 4) 渡邊他：広島国際学院大学研究報告，44 (2011)，11.

図 3 に、021 および 022 の 2 度の放電時における電解液中の SO_4^{2-} イオン濃度変化を示す。1st 放電に伴う SO_4^{2-} イオン濃度変化は電解液上部と下部での差が小さい。これは SO_4^{2-} イオンと反応した電極活物質の割合（活物質利用率）には、電極の上部と下部での差がほとんどないことを意味する。ところが、多段階電流充放電処理後の 2nd 放電に伴う SO_4^{2-} イオン濃度の変化は、電解液上部では 1st 放電とほとんど変わらなかったのに対し、電解液下部では 1st 放電時の 1.6 倍大きくなった。したがって劣化があまり進行していない 021, 022 に対する多段階電流充放電処理は、電極の主として下部に存在する活物質の利用率増加を促したと理解できる。

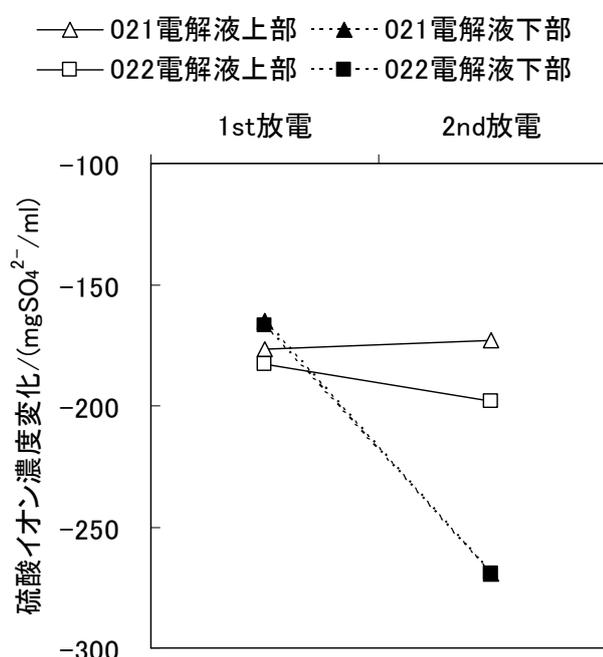


図 3 021, 022 の放電時における電解液中 SO_4^{2-} イオン濃度変化