

鉛蓄電池の再生技術開発及び再生原理の解明（第3報）

10 電極の分析結果から推定した鉛蓄電池の劣化モード

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 (3rd Report)

Mode of deterioration in lead-acid batteries estimated from the results of analysis of these electrodes

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

The electrodes were analyzed from many viewpoints to confirm the mode of deterioration in used lead-acid batteries which discharge capacity recovered by multi-stage charge-discharge treatment. The specimens 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 growth of positive grid in vertical and horizontal direction could not be confirmed except for the battery which degradation was well underway. There were many crystals of PbSO_4 with white color on the surface of the used batteries. There was corrosion layer which had some cracks and many stripes between grid and active material of the positive electrode. The thickness of the layer was biggest in the battery with growth of positive grid.

On the other hand, there were coarse crystals of chemically formed PbSO_4 in various places of negative electrode, such as in the interface between grid and active material, the neighborhood of crack, the isolated hole, not only the surface of active materials. This sulfation was not dense enough to prevent diffusion of the SO_4^{2-} ion.

These results indicated that the main factor of decreasing in discharge capacity was positive electrode with the micro structure change of active materials.

キーワード：鉛蓄電池, 放電容量, 劣化モード, 活物質, PbSO_4

1 緒 言

放電容量が低下した中古鉛蓄電池に多段階電流充放電処理を施すと、放電容量が新品と同程度にまで回復することを明らかにしてきた¹⁾。このことは特に新しい知見ではなく、先行特許文献²⁾などにも記載されており、事業として中古鉛蓄電池の“再生”を行っている企業が既に数多く存在する。これら中古鉛蓄電池再生事業者の、“再生”技術を紹介したホームページに記載されている電池の劣化原因は、物理的原因（極板剥落など）と化学的原因（ PbSO_4 の結晶化＝サルフェーション）の2つである³⁾。

しかしながら鉛蓄電池メーカーの技術レポートを概観すれば分かるように、実際の鉛蓄電池の劣化モードはさらに多様である。そこで本研究では、多段階電流充放電処理後直ちに分解された鉛蓄電池から回収した電極を多面的に分析し、放電容量低下をもたらした劣化モードについて検討したので報告する。

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

*広島国際学院大学, **株式会社西日本エイテック

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再調整処理充電（多段階電流充放電処理）、③10時間率放電（2nd 放電）、の三つの工程を施した。工程②の再調整処理充電は、西日本エイ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については、第1報¹⁾、第2報を参照いただきたい。

2.3 電池の分解

工程③の後、 $PbSO_4$ の結晶成長が進まないよう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たため、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。

2.4 電極性状の分析

乾燥後の電極のマクロ写真を撮影し、正極については写真を用いて電極の鉛直方向および水平方向のサイズをそれぞれ測定した。また自然乾燥させた電極を、電極格子と活物質の両方が含まれる形で適切な大きさに切断した。この切断試料を内径30mmφの成型型内に、電極断面を観察できる方向で設置してエポキシ樹脂を流し入れ、真空脱泡することでエポキシ樹脂を電極格子や活物質中に含浸させた。その後常温で12時間以上放置しエポキシ樹脂を硬化させた。エポキシ樹脂埋め込み後の試料の表面（電極格子・活物質断面）を、半自動研磨装置で鏡面状態になるまで研磨した。研磨後の電極格子・活物質断面をマイクロ스코プおよび走査型電子顕微鏡で観察した。

3 結果及び考察

3.1 正極格子のグロース

図1に、正極格子の鉛直方向および水平方向における長さを示す。新品の018を基準として正極格子のグロースを評価してみると、019の鉛直方向で約1%弱伸びているほかは、018とほとんど変わらなかった。019以外の中古品では正極格子のグロースは生じていないと判断できる。

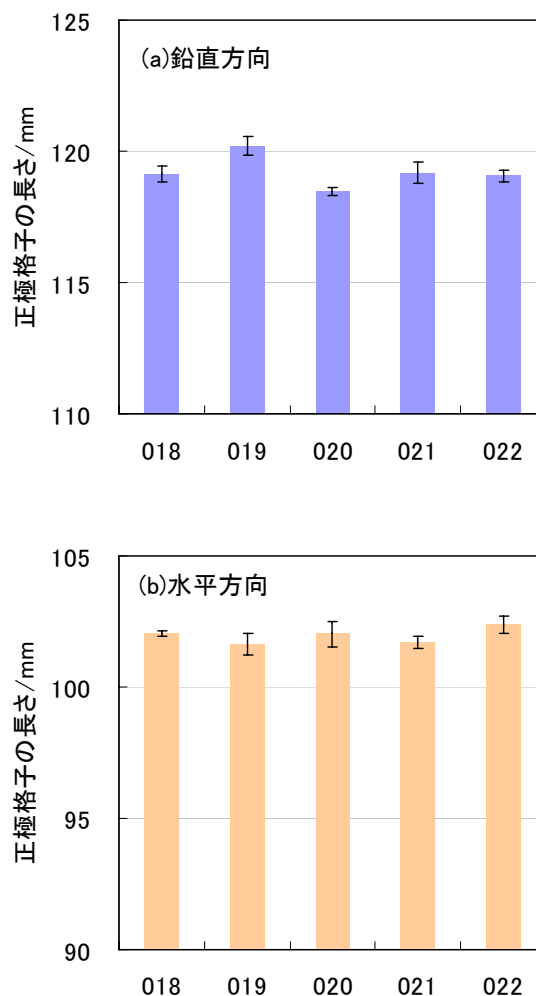


図1 正極格子の長さ
(a) 鉛直方向, (b) 水平方向
(縦軸誤差は標本標準偏差を示す)

3.2 各電極の断面組織性状

写真1に各鉛蓄電池供試体の正極断面マクロ写真を示す。018以外の格子と活物質との界面には、金属光沢を失った黒色の層が存在した。これらは、正極格子と活物質との界面に生成した PbO_x ($1 < x < 2$)や $PbSO_4$ で構成される腐食層⁴⁾であると考えられる。また中古品では電極表面に $PbSO_4$ と思われる白色の結晶が確認できた。特に020では、正極表面の広い領域に白色結晶が成長していた。いずれの供試体においても2回目の放電後直ちに電解液を抜き取り結晶成長が進まないように処置したことから、中古品の正極表面の結晶は2回目の放電より前から存在しており、放電容量には影響を与えていなかったと判断できる。これらの鉛蓄電池の活物質利用率は40~50%程度であり⁵⁾、活物質表面が白色結晶によって隙間なく被われて SO_4^{2-} イオンの拡散が妨げられる状態であれば、充放電に関与しない $PbSO_4$ の存在は何ら問題な

いと言える。

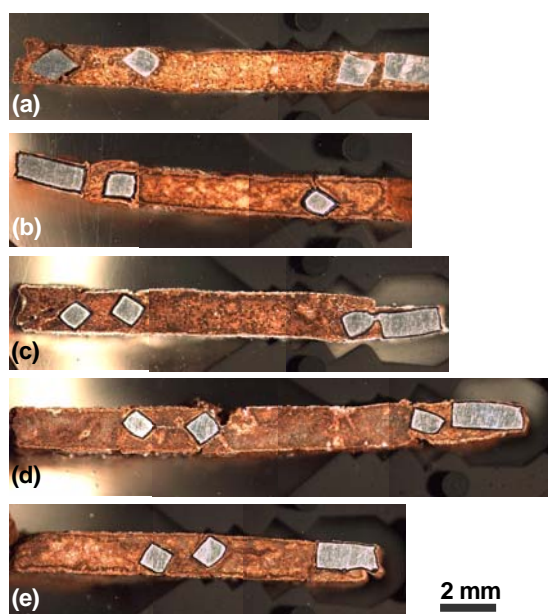


写真1 正極断面マクロ写真
(a)018, (b)019, (c)020, (d)021, (e)022

これらの写真から正極格子の腐食層平均厚さを測定した結果を表2に示す。入庫時の端子間抵抗が最も大きかった019で特に腐食層が厚くなっていることがわかる。

表2 正極格子腐食層平均厚さ

供試体記号	平均腐食層厚さ / μm
019	121
020	71
021	60
022	53

写真2に018の正極断面のSEM像を示す。018の活物質は、正極格子と密に接合していた(写真2(a))。ただし、018の正極格子表面にも10~15 μm 程度の腐食層が生成し、活物質との界面にクラックが生じている領域もあった(写真2(b))。また、活物質と正極格子の界面が接合不良となっている領域もあった(写真2(c))。鉛蓄電池の化成処理において、化成温度が高い場合に正極活物質の剥離と粗大化が生じることが報告されている⁶⁾。したがって、018で確認された正極活物質/正極格子界面の接合不良は、化成処理で生じたものと推測できる。

写真3に、019、020、021、022の各正極断面のSEM像を示す。019の正極格子表面の腐食層には、複数の方向にクラックが走っていた。また腐食層と活物質との界面にもクラックが生じていた。他方020、021、022の格

子腐食層には縞模様の層状構造が見られた。これら正極格子表面の腐食層の様相は、鉛蓄電池メーカーの分析調査結果⁴⁾とよく一致している。格子のグロースは格子表面近傍での酸化物成長による引張応力で生じることが分かっており⁷⁾、019の鉛直方向のグロースもこの正極格子表面の腐食層成長によるものと判断される。

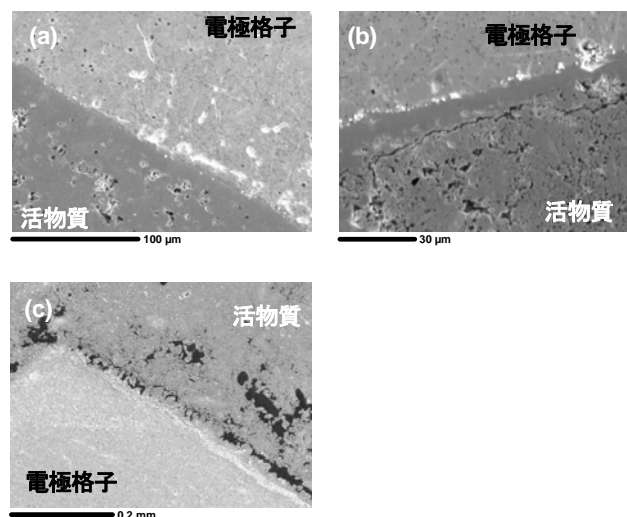


写真2 018(新品)正極断面のSEM像

これらの供試体では再調整処理充電によって放電容量は回復した。しかし放電容量回復後にも、正極格子/活物質界面には物理的劣化(クラック)、化学的劣化(腐食層の生成と拡大)が確認された。したがって、放電容量の回復は格子/活物質界面の性状とはほとんど関係がないと判断できる。

自動車用鉛蓄電池のセル槽内壁には極板群に圧力を加えるためのリブが設けられており、確認されたクラックが直ちに格子からの活物質の脱落につながるとは言えない。しかしさらに電池を使用し続ければ、いずれこれらの劣化を主因とする放電容量低下は避けられない。鉛蓄電池の再調整処理充電後のリユース事業は、これらの情報をユーザーに開示し納得していただいたうえで進めるべきと考える。

写真4に、020、021、022の各負極断面のSEM像を示す。負極活物質の格子と活物質との接合不良部や孤立孔、開孔、クラック部に、粒径の大きな、平らな表面を持つ結晶が成長していた。これらの結晶は電気化学的に生成したのではなく、化学的に生成したもので、その電気活性は低い⁸⁾。この化学的に生成した PbSO_4 の単結晶が、本来のサルフェーションである。これらのサルフェーションは、周囲の活物質にエポキシ樹脂が含まれていることから、 SO_4^{2-} イオンの拡散を妨げるほど緻密ではないと判断できる。

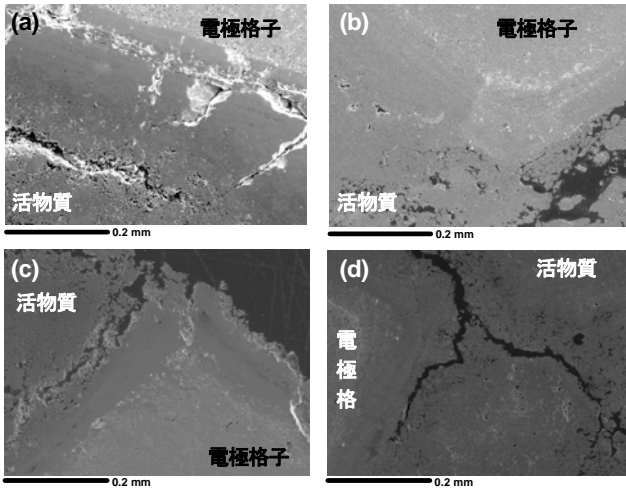


写真3 中古品正極断面のSEM像
(a)019, (b)020, (c)021, (d)022.

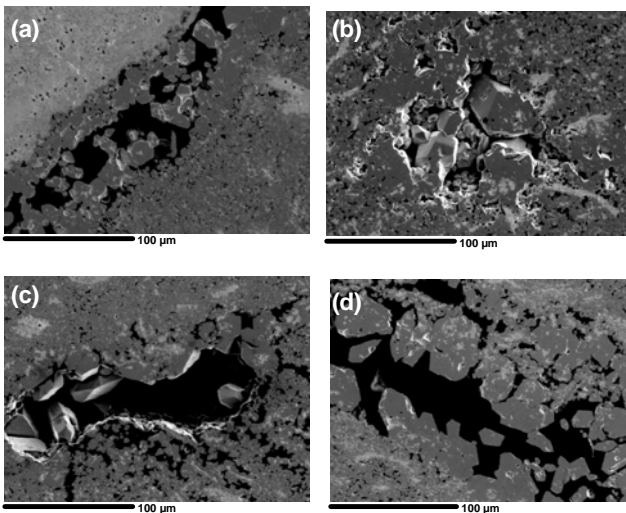


写真4 負極断面のSEM像
(a)022 格子・活物質界面, (b)021 孤立閉孔, (c)022 開孔, (d)022 クラック部

3.3 中古鉛蓄電池供試体の劣化モード

第2報および本報の知見から、中古品の鉛蓄電池供試体の主たる劣化モードが、代表的劣化モード4種類⁹⁾のどれに該当するかを検討する。

まず正極格子に腐食は発生しているものの、019以外の中古品でグロースが生じていないことから、放電容量の低下をもたらした主要な劣化モードはグリッド腐食/グロースではないと判断できる。また電気活性の低いPbSO₄粗大粒子が様々な領域に存在していたものの、サルフェーションが他の活物質領域へのSO₄²⁻イオンの移動を必ずしも妨げていないように見えることや、放電に未関与の活物質がおよそ50%程度存在することからサルフェーションの影響は少ないと判断する。したがって、供

試体019から022までの中古品鉛蓄電池の放電容量の低下は正極活物質/グリッド界面や正極活物質の軟化(019ではさらにグロースを含む)といった、いずれも正極を主因とするものであると判断できる。放電容量の回復は格子/活物質界面の性状とはほとんど関係がないことから、これらの中古鉛蓄電池の主たる劣化モードは、正極活物質のマイクロ構造変化であったと考える。

4 結 言

放電容量が低下した中古鉛蓄電池に多段階電流充放電処理を行い、分解・回収した電極を分析し次の知見を得た。

- (1) 一部の中古鉛蓄電池を除いて正極格子のグロースは生じていなかった。
- (2) 放電容量の回復は格子/活物質界面の性状とはほとんど無関係であった。
- (3) PbSO₄粗大粒子は負極活物質の最表面だけでなく、格子と活物質との接合不良部、クラック部、孤立した閉孔内部など、様々な領域に存在した。

これらの知見から、供試体の中古鉛蓄電池の放電容量の低下が正極を主因とするもので、正極活物質のマイクロ構造変化であったと判断した。

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) 舟木他：広島県西部工技研究報告，54（2011），21.
- 2) 例えば，特許第3723795号公報，(2005).
- 3) 例えば，http://www.battery-reuse.co.jp/bat_rekka.html.
- 4) 曾我部他：FBテクニカルニュース，58（2010），14.
- 5) 渡邊他：平成22年度特定非営利活動法人 広島循環型社会推進機構 研究課題成果報告書（印刷中）.
- 6) 阿部他：FBテクニカルニュース，59（2003），35.
- 7) 大塚他：FBテクニカルニュース，59（2003），1.
- 8) Y. Yamaguchi et al, J. Power Sources, 85（2000），22.
- 9) 中野他：古河電工時報，120（2007），56.