

交流インピーダンス測定による鉛電池正極活物質構造の解析

AC Impedance Measurement for the Structure of Positive Active Materials of Lead-Acid Batteries

小宮山 亮二 *¹
Ryoji Komiyama

阿部 英俊 *²
Hidetoshi Abe

Abstract

AC impedance measurements are widely pursued to make analyses on the surface / interface of batteries' electrodes and their active materials' structures, which enables to scrutinize reaction processes on the electrodes and their degradation behaviors. In this report, two types of positive electrodes with high- and low- density positive active material(PAM) were examined by using Cole-Cole plot method in order to make clear any relationship between their structure parameters and reaction rate controlling step. Within impedance components, charge transfer resistance (R_{ct}) increased exponentially along with utilization ratios. Linear relationship between R_{ct} and porosity of PAM were obtained, strongly suggesting that H_2SO_4 diffusion and $PbSO_4$ blockage occur essentially as controlling therein.

1. はじめに

近年、鉛電池のコストダウン、軽量化、高性能化が求められている。中でも高性能化に関する要求は強く、多岐にわたって研究がなされている。特に容量および寿命を支配することが多い正極の高性能化は重要である。正極の電極反応および物質移動過程を詳細に把握することが必要とされている。これら进行评估する電気化学的手法には、種々のものがあるが、交流インピーダンス法はより多くの情報が入手できる。すなわち電極の反応機構は、物理的な状態や物性などに支配され、これに関して各々のインピーダンス（複素インピーダンス）を測定し、電極の反応モデルを立て解析を行なうことにより、電極反応機構を詳しく知ることができる。

鉛電池についての交流インピーダンス法の応用はFRA (Frequency Response Analyzer) によって正極板の格子活物質界面の劣化の程度¹⁾、未化成状態の正極板の解析などの極板界面解析の試み²⁾、あるいは鉛電池の特定周波数応答を利用した寿命診断などに用いられてきたが、正極活物質構造を定量評価する試みは少ない^{3, 4, 5)}。これは電解液が活物質とし

て働き、要因が複雑に混在していること、またFRAなどを用いて簡易測定できる半面、解析が容易ではない⁶⁾ためと考えられる。

本報文では、密度の異なる正極活物質 (PAM: Positive Active Material) を用い、その放電反応における抵抗成分を交流インピーダンス法により分離し、その応答から、反応の律速段階を求めて、活物質構造との関係を明らかにすることを目的とした。

2. 実験

2.1 実験用正極の作製

ボールミル式鉛粉 100g に適量の水を入れて混練し、比重 1.400 (20℃) の希硫酸を 8cc 投入して更に混練して正極用ペーストを調製した。その後、適量の水をペーストに添加して、ペースト密度が 4g/cc および 5g/cc のものを調製した。

Pb-Sn-Ca 系合金の実験用鑄造基板 (40 × 23.6 × 4mm) を準備し、一枚当たり約 10.5g のペーストを充填した。その後、綿布をはさんで 20kg/cm² の圧力で平板プレスをした。

熟成は 40℃, 98% RH で 12 時間、更に 40℃, 85% RH で 20 時間放置し、その後、60℃, 4 時間の乾燥を行なった。

化成はタンク化成とし、比重 1.050 (20℃) の希

*¹ K チーム

*² NP チーム

硫酸を電解液として注入後、40℃、22mA/gの電流で22時間充電した。その後、電極を取り出し、水洗、乾燥して実験用正極板とした。化成後のPAM密度はそれぞれ、3.95g/cc(以下、低密度という)と4.82g/cc(以下、高密度という)であった。

2.2 セルの構成

実験用セルの構成を図1に示す。作用極には電位精度を向上させるため、リードを2本設けた。対極は十分な容量を持つ化成済の負極を、参照極は水銀/硫酸第一水銀電極を、またセパレータは通常のガラスマットをそれぞれ使用した。電解液は比重1.320(20℃)の希硫酸を500cc用いた。なお、スタックは抑え板の四隅を4本のボルトで固定し、締付けトルクを5N・cmとして電極間を加圧した。

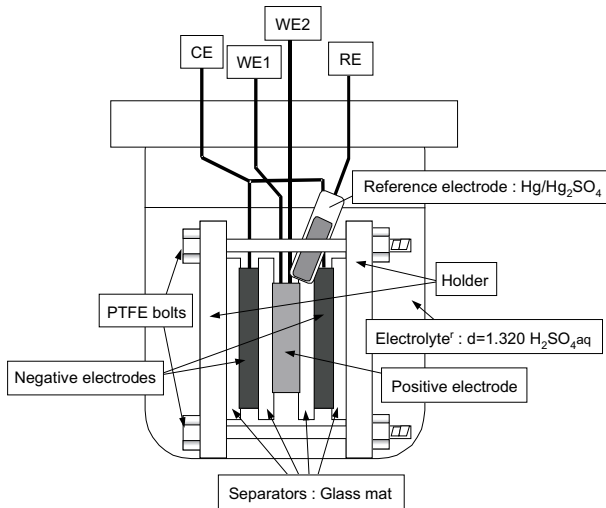


図1 試験セル模式図
Fig.1 Schematic structure of test cell

2.3 電池試験と物性測定

試験セルを用いて、25℃でPAM質量当り、17.7mA/gの電流で放電した。高密度PAMの方が利用率が低い(28%/0.25C)ので、試験の都合上、両水準とも理論容量に対する放電深度を同一とした。このため、放電時間を0、1.5時間および3時間とし、それぞれ理論容量に対して、0%、12%および24%で、0%は放電前、12%は放電中期、24%は放電末期に相当する。

これらのインピーダンスをFRAを用い、25℃の一定温度で測定した。交流印加時は細かい充放

電を繰り返し、極板状態が変化する恐れがあるので、水準ごとに極板は新品に交換して実施した。物性に関しては化成終了後のPAMをSEM(JEOL JSM-5310LV)で観察し、試験前後の極板は水銀圧入式ポロシメータ(Thermo Finnigan PASCAL 140, 440型)を用いた細孔分布および気孔率の測定、化学分析による各組成の定量分析を実施した。

2.4 交流インピーダンス法の原理と測定

電池を以下の液抵抗 R_{sol} 、電気二重層容量 C_d (double layer)、電荷移動抵抗(化学反応抵抗も含む) R_{ct} (charge transfer)の三成分からなると仮定し、図2に示す。簡易等価回路を想定し、それぞれの値をCole-Cole plotを用いて求めた。ここで、本実験は電池ではなく、正単極について実施した。

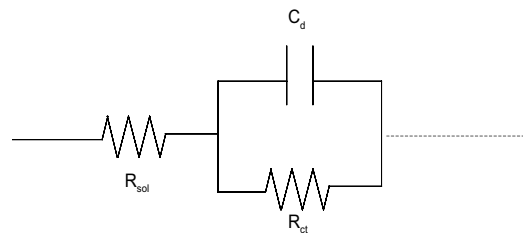


図2 等価回路
Fig.2 Equivalent circuit

一般的に電池に交流電圧、電流を印加した際の応答電圧、電流、インピーダンスは以下の式で示される⁷⁾。

$$E = E_0 \exp j(\omega t + \varphi) \quad \text{①}$$

$$I = I_0 \exp j\omega t \quad \text{②}$$

$$Z = E / I = (E_0 / I_0) \exp j\varphi \quad \text{③}$$

(ω / Hz: 角周波数 = $2\pi\nu$, φ : 初期位相)

また、③式はR, L, C直列回路においてインピーダンスは下式で示される。

$$Z = R + jX \quad \text{④}$$

- Z: インピーダンス [Ω]
 - R: 抵抗 [Ω] (実数成分),
 - X: リアクタンス (虚数成分) $X = (\omega L - 1/\omega C)$
 - L: インダクタンス成分 [H], C: 容量成分 [F]
- (インダクタンス成分, 容量成分が存在すると位相差が生じる)

周波数の変化により応答電流と電圧の位相にずれが生じ、リアクタンス成分が変化する。電流と電圧の位相差が0のとき、リアクタンス成分が0となる。

一般的な電池ではこのときの周波数は約 1000Hz から数百 Hz である。また、インピーダンス測定中に定常状態を保つために交流入力電圧は 10mV 以下に設定する必要がある。

今回検討した Cole-Cole plot は周波数を挿引した際に④式で示される R (実数部), X (虚数部) についてプロットしたものである。測定条件については以下に示した通りである。

- ・測定装置 : Solartron 1280A
- ・周波数挿引範囲 : 20k ~ 0.01Hz
- ・交流印加電圧 : 10mV

3. 結果

3.1 インピーダンス測定と物性測定結果

理論容量に対する放電深度 (以下, 利用率という) が, 0%, 12% および 24% の Cole-Cole plot を図 3 の (a), (b) および (c) にそれぞれ示した。0% および 12% の Cole-Cole plot の形は一般的に見られる混合抵抗 (電荷移動 + 拡散 + 化学反応) である。次に放電末期の 24% での Cole-Cole plot は拡散抵抗成分である低周波数領域での直線が見られず, 電荷移動 (化学反応も含む) 抵抗のみが表れている。これから, 放電末期の抵抗成分は PAM 構造 (密度) に大きく影響されることがわかった。

初期状態 PAM の SEM 像を図 4 の (a) および (b) に示した。低密度の方が高密度と比較して, 孔径が大きく, 気孔がより多く存在することが観察された。

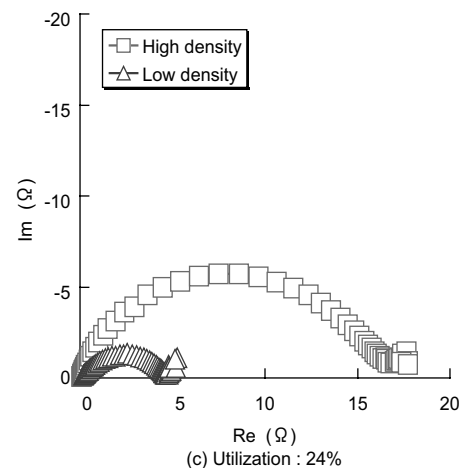
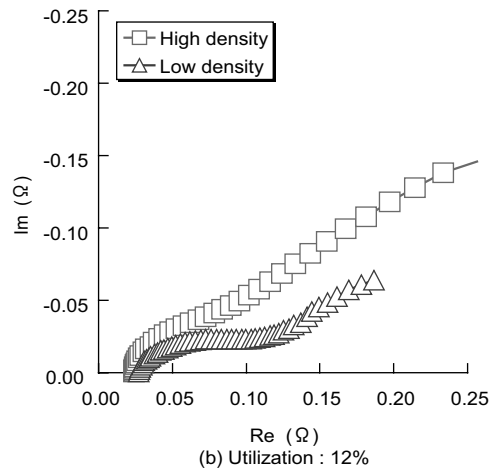
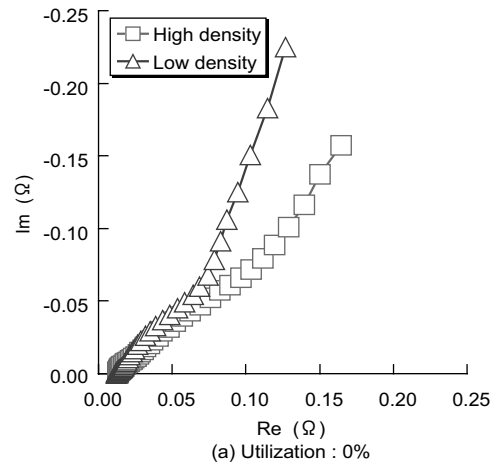
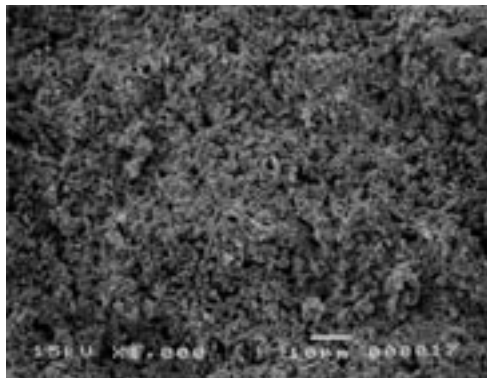
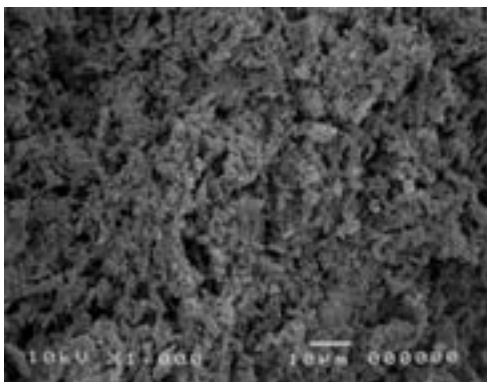


図 3 利用率による高密度および低密度 PAM の Cole-Cole plot
Fig.3 Cole-Cole plots for high and low density PAM at various utilization



(a) High density PAM



(b) Low density PAM

図4 PAMのSEM像
Fig.4 SEM photos of PAM

3.2 利用率と電荷移動抵抗の関係

利用率と電荷移動抵抗の関係を図5に示した。電荷移動抵抗は利用率が高くなるに従って、指数関数的に大きくなった。この応答性の違いは高密度PAMの変化の方が低密度PAMと比較して大きいことから、PAMの密度差または細孔の量によると考えられる。

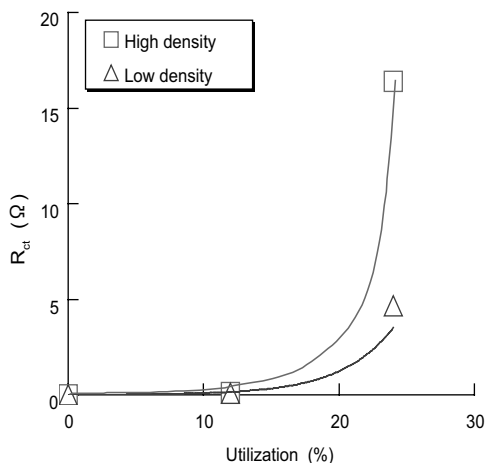


図5 利用率と電荷移動抵抗 (R_{ct}) の関係
Fig.5 Relationship between utilization and R_{ct}

3.3 利用率と気孔率および硫酸鉛量の関係

利用率と気孔率および硫酸鉛量を図6に示した。

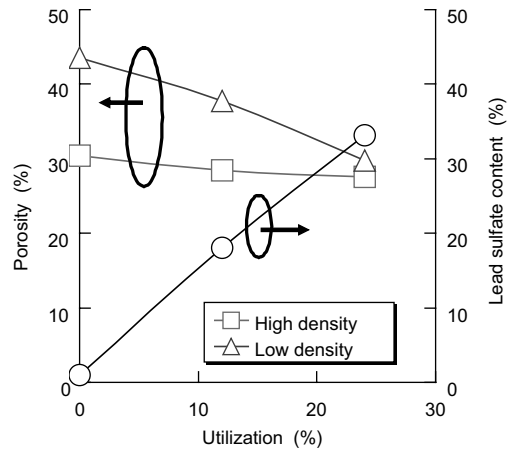


図6 利用率と気孔率および硫酸鉛量の関係
Fig.6 Relationship between utilization and porosity and lead sulfate content

利用率が増加するに従い、高密度PAMでは気孔率の減少は小さく、一方、低密度PAMでは気孔率がより大きく減少した。

3.4 気孔率と電荷移動抵抗の関係

利用率を変化させた時の気孔率と R_{ct} の関係を図7に示した。 R_{ct} と気孔率は線形関係にあり、これらを数式 (高密度: $y = 7.5 \times 10^{25} e^{-2.1x}$, 低密度: $y = 4.3 \times 10^6 e^{-0.46x}$) で表すことができた。

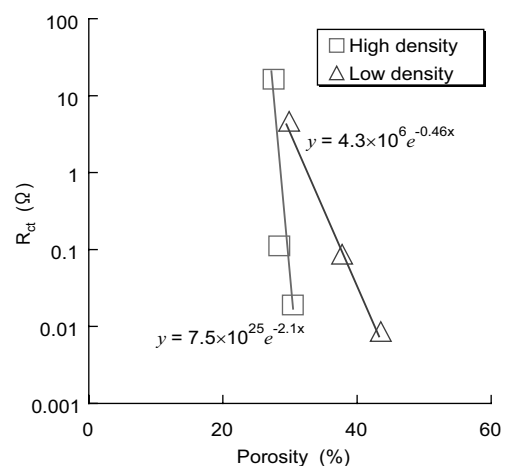


図7 気孔率と電荷移動抵抗 (R_{ct}) の関係
Fig.7 Relationship between porosity and R_{ct}

高密度PAMの方が気孔率変化に対する R_{ct} の上昇が敏感であることが判明した。

4. 考察

本実験は拡散抵抗の因子を最小限に抑えるため液式 (Flooded) で行ない、抵抗成分を分離できる環境に設定した。

今回の放電電流 (17.7mA/g) は比較的緩放電であるので、正極内部の硫酸と共に正極外部のセパレータから供給される硫酸、および放電時の硫酸との反応など、複数因子が存在し、結果として抵抗成分も複合した形で Cole-Cole plot に現れた。しかし、利用率が大きくなると、生成する硫酸鉛により、反応サイトが限定されるために、拡散抵抗が殆ど現れない状態となり、電荷移動抵抗のみとなった。この傾向は図 3 (c) に示したように PAM 密度によって差となって現れた。

また、図 6 で示したように、低密度 PAM の細孔量低下の傾きは高密度 PAM よりも大きく、利用率が大きくなるに従って、細孔率がより減少している。このことから、低密度 PAM は電極内部まで反応が進行し、二酸化鉛から硫酸鉛への体積変化 (25.5 → 48.9cm³/mol) により、細孔率の減少がより大きかったと考えられる。一方、高密度 PAM は細孔量の変化が小さいことから、表面でのみ反応が進行し、放電開始から、より早い時期に細孔閉塞状態となって、放電反応が律速となったために、大きな抵抗として Cole-Cole plot に表れたものと考えられる。PAM 密度差による抵抗成分の違いは、有効反応面積 (活物質の使われ方) の差であることが推測される。

図 7 から、高密度 PAM の R_{ct} 値の傾きは 90° に近く、気孔率による変化が大きい。言い換えれば、気孔率が放電による硫酸鉛生成によって、少しでも小さくなると R_{ct} 値が大きくなる。一方、低密度 PAM の傾きは小さいために、 R_{ct} 値の上昇は高密度よりも抑えられる。この直線の傾きには、ある範囲が存在し、高密度であるほど傾きは 90° に近くなると考えられる。

以上の結果から気孔率と R_{ct} は線形関係にあり、数式化できた。今後は図 7 で示した傾きの意味を更に解析する予定である。

また、利用率と寿命はトレードオフ関係にあるが、インピーダンス解析により、直線の傾きから双方の

最適値を推定し、電池の用途別に応じて最適な PAM 構造設計に応用して行きたい。

鉛電池の反応は多くの素反応から成り立っているために、現実の等価回路は更に複雑になると考えられる。特に、吸着、脱離または拡散についての因子は充放電反応速度に影響を及ぼすことが考えられる。また今回、気孔率 (細孔量) と R_{ct} の相関関係が見出されたが、細孔に関する因子の一つとして、Tortuosity (迷宮度) も考えることができる。この因子は活物質構造のみならず、セパレータ等の多孔体にも関与し、細孔の複雑さを表すパラメータであるので、細孔量が同じであっても、この因子が異なれば反応サイトおよび有効反応面積が変化することが考えられ、結果として抵抗値が変化するものと思われる。よって Tortuosity をある係数として用いて、解析することにより、PAM 構造解析の精度がさらに向上するものと考えられる。

5. まとめ

構造 (密度) の異なる PAM の交流インピーダンス測定により、以下の知見が得られた。

1) 鉛電池正極の細孔閉塞過程を交流インピーダンス測定により、電荷移動抵抗 (R_{ct}) の変化として捉えることができた。

2) 気孔率と電荷移動抵抗が線形関係であることを見出し、電池用途 (サイクルユースまたはフロートユース等) に応じた活物質構造設計について、知見が得られた。

(参考文献)

- 1) 井上利弘, 小浦延幸, 電気化学と工業物理化学, **64**, 394 (1996)
- 2) 井上利弘, 小浦延幸, 電気化学と工業物理化学, **66**, 200 (1998)
- 3) E.Karden, S.Buller, R.W.De Doncker, J. Power Sources, **85**, 72 (2000)
- 4) P.Simon, N.Bui, N.Pebere, F.Dabosi, J. Power Sources, **53**, 163 (1995)
- 5) M. Keddam, Z. Stoyanov, H. Takenouti, J. Appl. Electrochem, **7**, 539 (1977)
- 6) 電池便覧編集委員会編, 電池便覧, 丸善, 176 (1990)
- 7) 水崎純一郎, 電気化学と工業物理化学, **62**, 386 (1994)