

正極格子界面腐食層の劣化挙動について

Micro-Scopic Structure of Positive Grid/PAM Interface and its Degradation Behavior in Lead-Acid Battery

曾我部 幸蔵^{*1}
Kouzou Sogabe古川 淳^{*2}
Jun Furukawa**Abstract**

The intrinsic failure of lead-acid battery in cycle life tests, in particular, at higher temperature is believed to be due to positive grid crossion, which makes it difficult to keep both mechanical and electrical integrity of the electrode. However, the interfacial corrosion layer, which grows through test cycle simulating practical charge-discharge operations, might play more essential role in nature via battery's internal electrical resistance. In this study, corrosion products in positive plates, cured, formed or cycle-tested, were analyzed by using SEM, XRD, and EPMA and their micro-scopic structure, chemical and crystallographical, was scrutinized, which strongly suggested that grid's oxidative corrosion proceeds through a few steps, including both solid-and liquid-phase reactions. Thicker corrosion layer after cycle test, which was identified as PbO_x ($1 < x < 2$), contained varied defects and inhomogeneities such as both vertical and horizontal cracks and layered $PbSO_4$. These results suggest that the growth of corrosion layer increases interfacial or internal resistance rapidly, which is a major controlling factor for cycle life of lead-acid battery.

1. はじめに

鉛蓄電池のサイクル寿命性能を支配する劣化要因として、正極格子腐食が挙げられる。これは格子の腐食によりその断面積が減少して内部抵抗が増大したり、格子の伸びにより活物質との接合が損われて電池寿命に至るものである。正極格子の長寿命化には格子合金の耐食性と機械的特性の向上が必要と言われ、広く研究されている^{1) 2)}。しかし、格子の集電体としての機能に着目すると格子界面における腐食層の導電性や活物質との接合度合いは電池の内部抵抗に影響し、電池性能にとっては格子そのものの腐食以上に重要と考えられる³⁾。Hollenkampらは深放電サイクルサービスで腐食層の早期容量低下 (PCL: Premature Capacity Loss) への影響について報告した⁴⁾。また、Pavlovらは腐食層の生成機構について系統的な研究を行い、格子表面に生成した $PbSO_4$ は格子界面の pH を高めて PbO を生成し、ついで酸素との固相反応で非化学量論的化合物 α

- PbO_x ($1 < x < 2$) に変化するとした。そして、その導電率は x の増加と共に増加するが、 $x = 1.4$ で平衡に達すると報告している^{5) 6) 7)}。

本報ではこれらの知見を基に、自動車用 12V 液式電池の正極格子界面腐食層を SEM, XRD, EPMA 等を用いて調査し、熟成、化成およびサイクル寿命試験後における腐食層の成長過程を明らかにして、と劣化挙動を考察したので報告する。

2. 実験

Pb-Ca-Sn 合金製重力鑄造格子に、 PbO 、水、希硫酸からなる活物質ペーストを充填後、三塩基性硫酸鉛が生成する条件で熟成を行い正極熟成板を得た。つぎにこの正極熟成板を用いて D23 サイズの電池を組立て、電槽化成を行った。この時点で電池を解体して正極化成板を得た。その後、この電池を用いて 75°C で SAE 軽負荷サイクル寿命試験を実施した。試験条件は、75°C 水槽中、放電は 25A で 4 分間、充電は最大 25A、14.8V の定電圧充電で 10 分間を 1 サイクルとし、480 サイクル毎に大電流での判定放電を行い、30 秒目電圧が 7.2V となった時点で寿命とし

^{*1} 技術開発部^{*2} MV チーム

た。寿命に到達した電池は解体し、寿命後の正極板を得た。化成後および寿命後の極板は流水中で3時間水洗した後、60℃で3時間乾燥した。ここで得られた熟成、化成、および寿命後の正極板の格子界面をSEM, XRD, EPMAにより調査した。XRDは粉末法とは別に腐食層に焦点を絞った微小部測定も行った。EPMAでは面分析による元素マッピングと共に点分析による組成の決定を試みた。観察および測定用サンプルは、極板をエポキシ樹脂に埋め込み、硬化後に切断、研磨を行って調製した。

3. 結果および考察

3. 1 熟成および化成後の正極格子界面腐食層

熟成板断面のSEM観察では格子界面の腐食層の厚みは3~5 μm程度で緻密であった(図1)。

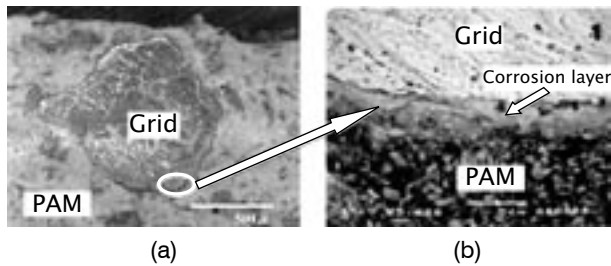


図1 熟成板断面の観察結果
Fig.1 Cross section of positive grid/PAM interface after curing, (a) Optical micrograph; (b) SEM micrograph

この腐食層を格子から剥がし、粉末XRDで調べた結果、主にα-PbOであった(図2)。

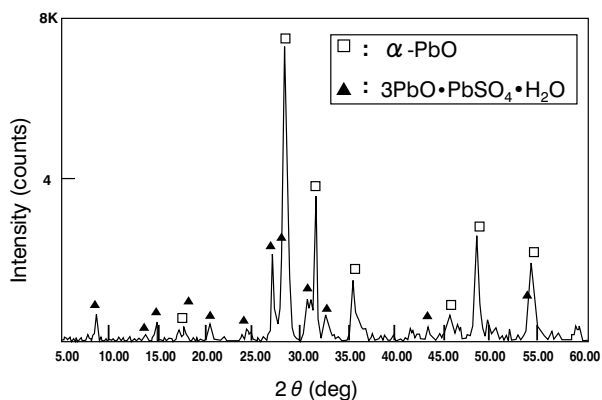


図2 粉末XRDによる熟成後腐食層の調査結果
Fig.2 X-Ray powder diffraction pattern of corrosion products in cured positive plate

これは熟成・乾燥過程で格子表面が空気中の酸素で酸化され、PbOからなる腐食層が生成したと考えられる⁸⁾。また、三塩基性硫酸鉛は腐食層に付着した活物質によるものである。化成板断面のSEM観察では、腐食層の厚みは熟成後よりも厚くなっており、格子から剥がして格子側から観察すると、緻密な部分と多孔質な部分とからなる複数の層が認められた(図3)。

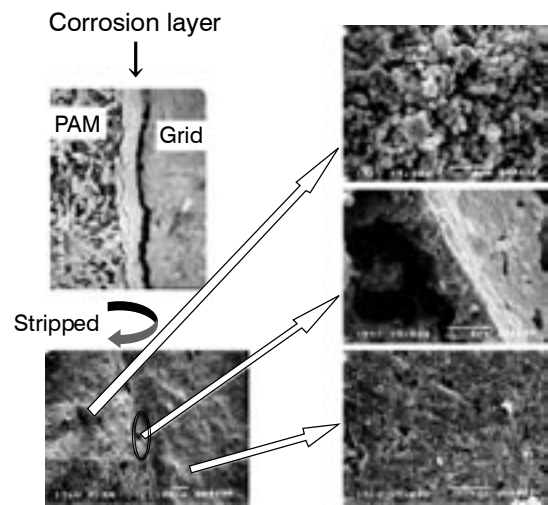


図3 SEMによる化成後腐食層の観察結果
Fig.3 SEM micrographs of positive grid/PAM interface after formation

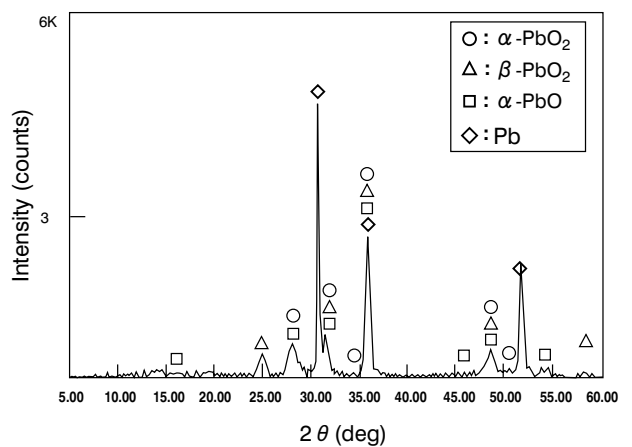


図4 粉末XRDによる化成後腐食層の調査結果
Fig.4 X-ray powder diffraction pattern of corrosion products in formed positive plate

この腐食層の粉末 XRD では α -PbO, α -PbO₂, β -PbO₂ が検出された (図 4)。また, 微小部 XRD でも同様の結果が得られた (図 5)。なお, Pb のピークは格子合金に起因する。

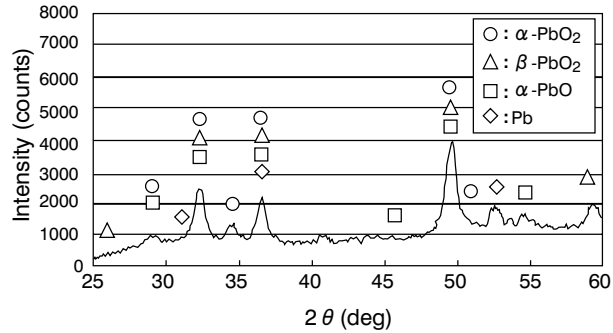


図 5 微小部 XRD による化成後腐食層の調査結果
Fig.5 Micro-X-ray diffraction pattern of corrosion products on positive grid after formation

つぎに, EPMA による Pb と O の定量分析では, 腐食層は PbO_{0.5~1.5}, 活物質層は PbO_{1.5} 前後と見積もられた。また, S のライン分析では格子表面付近に高濃度の領域が認められた (図 6)。

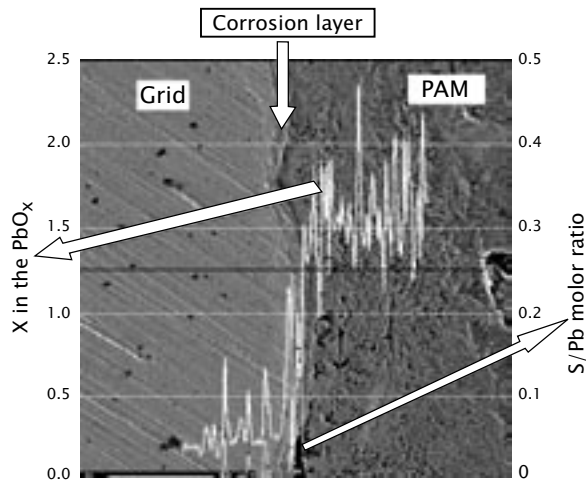


図 6 EPMA による Pb と O の定量結果 (化成後)
Fig.6 EPMA analysis of PbO_x and S/Pb in molar ratio on positive grid/PAM interface after formation

これらの結果から, 化成では Pavlov らが主張する固相反応と液相反応により多層構造の腐食層が生成したと考えられる⁵⁻⁷⁾。すなわち, 腐食層は Pb / PbO / PbO_x / PbSO₄ / H₂SO₄ + 正極活物質, から

なる多層構造で, その生成メカニズムはつぎのように推定できる。①熟成で生成した格子表面の PbO は電解液との接触で直ちに PbSO₄ に変化して格子界面を覆う。②その結果, PbSO₄ と格子界面の pH は上昇し格子表面には再び PbO が生成する。③この PbO は充電過程に液相側から拡散してくる酸素との固相反応で α -PbO_x (1 < x < 2) になる。④①で生成した PbSO₄ の固相側はそのまま維持され, 液相側は液相反応で β -PbO₂ になる。

3.2 サイクル寿命後の正極格子界面腐食層

3.2.1 腐食層の構造

寿命試験において約 2500 サイクルで判定放電時の 30 秒目電圧が 7.2V を下回り, 寿命と判断された電池を解体し正極板を調査した。この電圧低下は主として正極板に起因するものであった。正極板の外観は, 活物質の軟化, 格子の腐食と伸びが観察されたが何れも顕著ではなかった。格子の腐食率と伸びを測定したところ, 腐食率は 26.1wt%, 伸びは 2.2% であり, 必ずしも大きな値ではなかった。また, 正極活物質の化学分析では, 活物質中の PbSO₄ は 1wt% 以下とわずかであった。これらのことから, この電池の正極は活物質の軟化, 格子腐食やサルフェーションは致命的ではなく, むしろ格子界面の腐食層の電気抵抗が増加し, 判定時の大電流放電での電圧降下が大きくなり, 寿命と判断されたと考えられる。そこで, 正極格子界面の状態について調査を行った。

まず, 正極板断面の SEM 観察では腐食層の厚みは 70 μ m 前後で化成後の 10 倍以上成長しており, 腐食層内部には格子表面に対して垂直方向と水平方向にクラックが発生していた (図 7)。

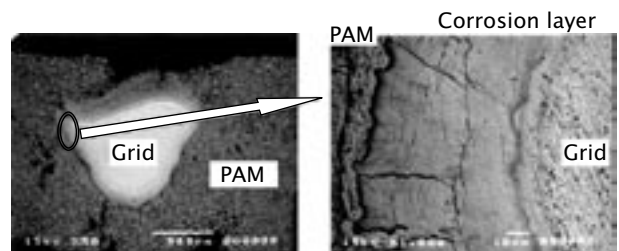


図 7 SEM による寿命後腐食層の観察結果
Fig.7 SEM micrographs of the corrosion layer of positive plate after cycle life test

つぎに EPMA による腐食層の Pb と O の定量分析 (図 8) では、格子表面から 15 μ m 付近までは $PbO_{0.6\sim 1.2}$ と O が連続的に増加し、15 ~ 30 μ m 付近は特に O が著しく増加して約 1.6 となっていた。しかし、その外側では $PbO_{1.3\sim 1.6}$ 、活物質部分は $PbO_{1.5\sim 2.0}$ となっていた。また、S のライン分析では格子表面から 15 ~ 30 μ m 付近に高濃度の領域が認められ、O が急激に増加した部分と一致した。また、S と O の増減は全ての領域でほぼ一致していた。したがって、この部分での高い O の値は、 PbO_x と $PbSO_4$ とが共存するためと考えられる。

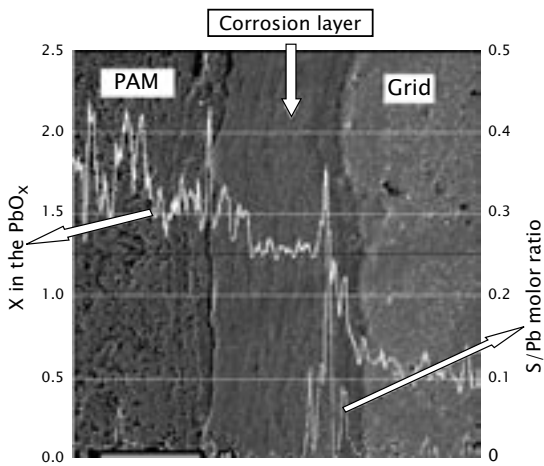


図 8 EPMA による Pb, O, S の定量結果 (2400 サイクル後)
Fig.8 EPMA analysis of PbO_x and S/Pb in molar ratio on positive grid/PAM interface after cycle life test

一方、微小部 XRD では腐食層中央部は主に β - PbO_2 であったが、 α - PbO_2 も比較的多いことが分かった (図 9)。

これらの結果から格子表面から 15 μ m 付近は、格子表面の Pb または PbO と O の固相反応で生成した PbO または PbO_x ($1 < x < 2$) であり、この領域の外側を約 15 μ m の厚みで $PbSO_4$ の膜が被覆する構造となっていた。また、これよりも外側は PbO_x の x の変化が比較的緩やかで、 β - PbO_2 と α - PbO_2 が検出されたことから、 β - PbO_2 は $PbSO_4$ の液相反応で生成したものであり、 α - PbO_2 は液相と反応していない PbO_x が残留しているものと考えられる。

ところで、この主に β - PbO_2 からなる領域は正極活物質と組成は同一だが緻密であり、格子と活物質の接点となっている。ここから発達する活物質の付け根部分は AMCL (Active-Mass Collecting Layer) と呼ばれ、これよりも格子側の CL (Corrosion Layer) と区別されている³⁾。しかし、サイクル寿命後の正極板断面の SEM 観察ではこの接点となる領域にクラックなどの欠陥が観察された (図 7)。

これとは別に、正極板下部の断面 SEM 観察では格子を取り巻く様に粗い粒子が縞状に堆積している部分が認められた (図 10)。正極板下部の活物質の化学分析では $PbSO_4$ が約 5wt% とやや高い値を示した。また、この縞状部分の EPMA 分析の結果、粗い粒子は $PbSO_4$ であることが分かった (図 11)。

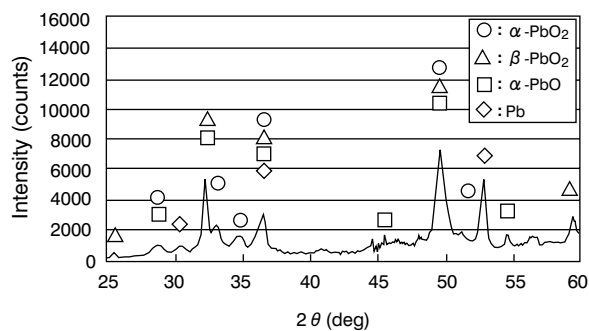


図 9 微小部 XRD による寿命後腐食層の調査結果
Fig.9 Micro X-Ray diffraction pattern of the corrosion layer of positive plate after cycle life test

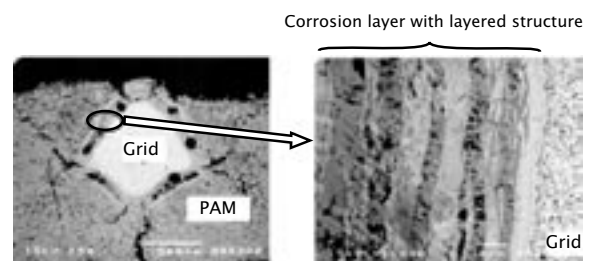


図 10 SEM による寿命後腐食層の観察結果 (縞状構造)
Fig.10 SEM micrographs of layered structure in the corrosion products of positive grid/PAM interface after cycle life test

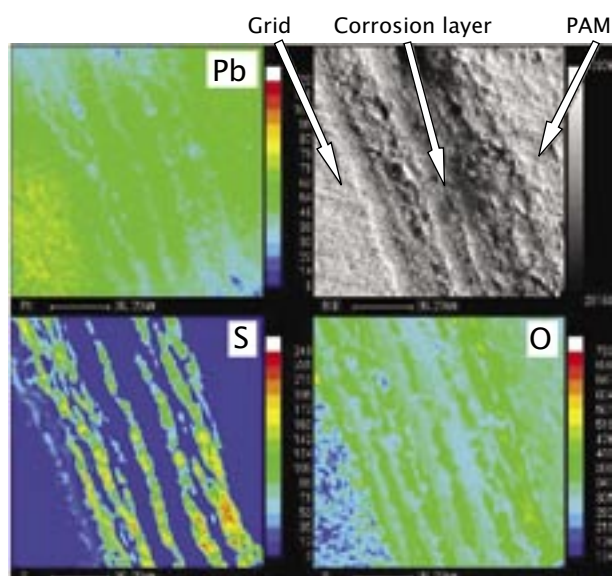


図 11 EPMA による腐食層中の Pb, O, S マッピング (縞状構造)
Fig.11 Pb, O, and S mapping of the corrosion layer with layered structure by EPMA

この様に腐食層、特に AMCL との接点となる領域には多数のクラックや PbSO_4 の縞状部分があり、構造的に劣化した状態にあることが分かった。そこで、クラックや縞状構造の発生など、腐食層の劣化メカニズムについて考察した。

3.2.2 腐食層の劣化メカニズム

格子表面に垂直なクラックの発生は、腐食層の成長に起因すると考えられる。格子合金の分子容を 1 とすると、腐食層を構成する PbO_2 は 1.4、 PbSO_4 は 2.6 である。腐食層の成長は体積の増加を伴い、格子表面に対して垂直なクラックが発生する。また、このクラックの発生で、腐食層下部の格子表面付近まで電解液が侵入して格子表面の腐食反応が進行すると考えられる。

つぎに、格子表面に水平なクラックの発生は、格子の伸びに起因すると考えられる。腐食層や活物質などの酸化物は機械的に脆い性質があり、格子の長手方向への伸びに対して格子近傍の腐食層は比較的追従するが、活物質近くの腐食層は動きを制約されて格子の伸びに追従できない。そのため、格子表面に水平なクラックが発生する。このクラックは、格子表面と活物質の導電パスの面積を著しく減少させ

るため、内部抵抗の増大を招くと考えられる。

極板下部に見られた格子を取り巻く PbSO_4 の縞状構造は、上記垂直クラックと水平クラックを通して侵入した電解液と腐食層との放電反応で生成したが、成層化による電解液比重の増加や極板上部に比べて充電率が低くなることから、充電反応が十分に進まず、 PbSO_4 として残留したと考えられる。

4. 結論

(1) 腐食層は格子の腐食や伸びに起因するクラックや PbSO_4 の縞状構造の発生によって劣化が進行し、機械的特性の低下や内部抵抗の増大を招き、高温でのサイクル寿命試験で電池を寿命に至らせることが分かった。

(2) 腐食層の構造から、腐食層の成長は固相反応と液相反応の二様式で進むと推定された。

今後は、高温でのサイクル寿命性能の向上を目的に、腐食層を健全に維持する方法の開発を進める所存である。

(参考文献)

- 1) R.D.Pregaman, J. Power Sources, **95**, 224 (2001)
- 2) C.S.Lakshmi, J.E.Manders, D.M.Rice, J. Power Sources, **73**, 23 (1998)
- 3) D.Pavlov, J. Power Sources, **53**, 9 (1995)
- 4) A.F.Hollenkamp, K.K.Constanti, M.J.Koop, L.Apateanu, M.Calabek, K.Micka, J. Power Sources, **48**, 195 (1994)
- 5) D.Pavlov, Electrochimica Acta, **23**, 845 (1978)
- 6) D.Pavlov, T.Rogachev, *ibid*, **23**, 1237 (1978)
- 7) D.Pavlov, Z.Dinev, J. Electrochem. Soc., **127**, 855 (1980)
- 8) D.A.J.Rand, L.T.Lam, The Battery Man, p.18, November (1992)