

鉛電池の化成における温度の影響

Effects of Temperature on the Formation Process of Lead- Acid Battery

阿部 英俊*
Hidetoshi Abe

齋田 耕作*
Kosaku Saita

本間 徳則*
Tokunori Honma

緑川 淳*
Kiyoshi Midorikawa

飯塚 博幸*
Hiroyuki Iizuka

Abstract

Formation of lead-acid battery is not charging process but chemical forming process in nature, in which unformed active materials or paste are transferred to completely different both chemical and physical structures. Formation process includes chemical reactions of soaking and recombination, and electrochemical reactions of charging and water decomposition. Their reaction rate depends deeply on temperature along with heat generation which occurs due to enthalpy change and joule heat.

Thermodynamic model of the process was proposed based on thermodynamic calculations and electrochemical measurements were conducted. Positive and negative active materials formed at different temperature were investigated, which demonstrated critical effects of temperature on their structure and stoichiometry as well as battery performance. Temperature control is essential through the formation process.

1. はじめに

鉛電池の化成は名前が示すとおり、化成であって初充電ではない。これは三塩基性硫酸鉛を主体とする未化成活物質が注液による化学反応、充電による電気化学反応等により、組成や構造が全く異なる正負極活物質へ変化することによる。それゆえに化成は電池の生涯特性を決定づける重要な工程の一つである。

化成条件には大きく分類して、温度、通電パターン、活物質及び電解液組成等がある。これらの条件は互いにリンクしており、反応速度及び発生熱量に影響を及ぼす。反応として、硫酸との反応（ソーキング反応）、溶解析出を伴う電気化学反応、拡散（固相内も含む）、化成末期の酸素再結合反応（特にVRLA電池）が挙げられる。化成条件が変化すると、化成終了時の活物質組成や結晶構造、及び格子-活物質界面状態に影響すると考えられる。

化成条件の中で温度は特に重要な因子であり、各反応速度、拡散速度・量、及び水分解電位を支配する。よって化成中の温度管理が重要であり、構造や組成が異なる正極と負極では適正化成温度が異なる

こと¹⁾や、両極の適正温度として55℃から60℃が望ましいこと²⁾等が報告されている。また急な温度上昇が見られる注液から通電時までのソーキング反応による発熱を抑制するために、冷却した電解液を注液する方法も提案されている³⁾。

本研究では化成温度に着目して、正極及び負極の組成、構造、化成効率との関係について明らかにすることを目的とした。

2. 化成での発熱について

2.1 化成中の正負極電位と温度変化

鉛電池の化成では熱発生量が多く、通常は適正温度で化成を行なうために水冷又は空冷を行なう。

図1はベント形鉛電池の試験セルに25℃の電解液を注液してから化成終了までの正負極電位と電解液温度の変化を示したものである。通電は定電流で正極の理論容量に対して230%の電気量を17.3時間で充電した。

電解液温度は注液と同時に約25℃上昇した。通電を開始すると更に上昇し、通電後約1.5時間でピークを示した後に下降し、7.0時間頃の負極電位の大きな変化とともに再度上昇した。

* NP チーム

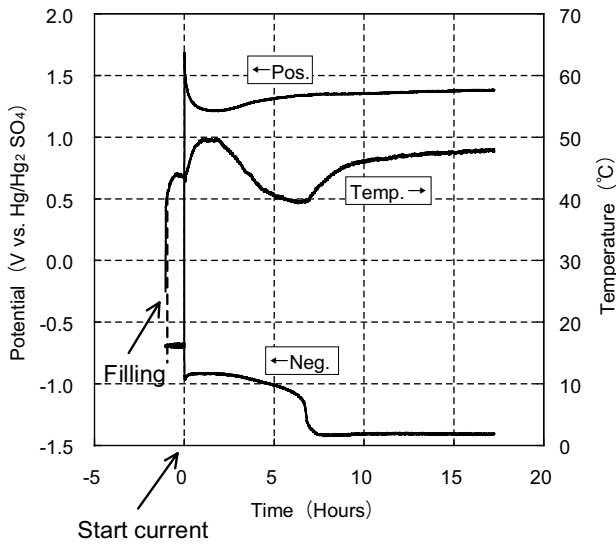


図1 化成中の正負極電位と温度変化
Fig.1 Change of positive and negative potentials, and temperature during formation

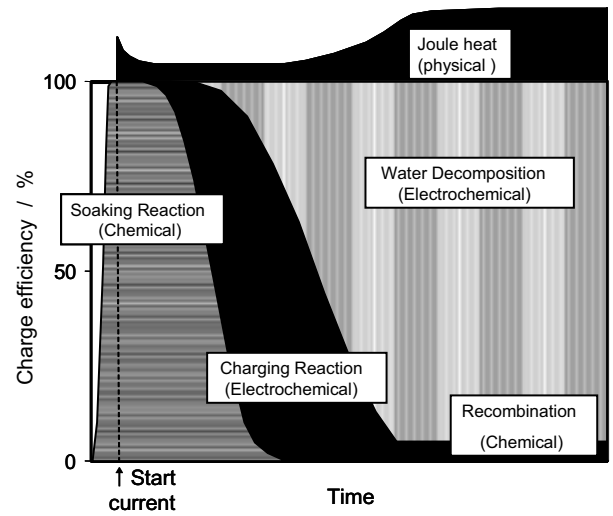


図2 化成の熱力学モデル (横ストライプが発熱に関与)
Fig.2 Thermodynamic model of formation process : Horizontal stripe for exothermic, vertical stripe for endothermic

2.2 化成中の熱発生メカニズム

化成中の温度及び正負極電位変化から、化成での熱発生メカニズムを解析した。図2は筆者らが化成での熱収支をモデル化したものである。

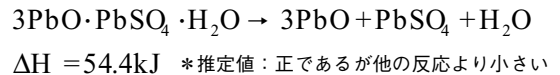
熱の種類としては、①化学反応熱、②電気化学反応熱、③物理熱がある。

①化学反応熱

化学反応は下式に示す三塩基性硫酸鉛と一酸化鉛を主体とする未充電活物質と硫酸の中和及び残存金属鉛の酸化である。ペースト組成によっては多少の差はあるが、この熱量は化成で発生する全熱量の約半分以上に達し、化成前期は高度な温度管理が必要とされる。

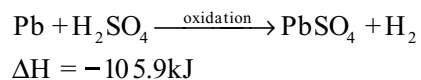
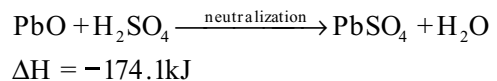
これらの化学反応の生成熱は熱収支（エンタルピー変化が負）により発熱し、電池の温度上昇に関与する。

・三塩基性硫酸鉛の分解

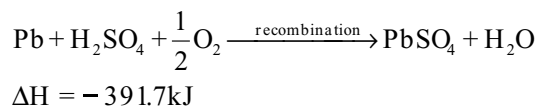


・注液による硫酸との反応（ソーキング反応）

組成的に一酸化鉛との中和は主反応になる。

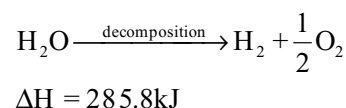
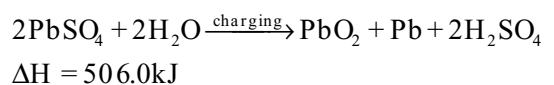


VRLA 電池は化成後期に酸素再結合反応が起こる。



②電気化学反応熱

電気化学反応は各活物質の充電反応と水分解反応である。これらの反応は吸熱反応であるが、エネルギー差を電気エネルギーで補完するため、収支は0になり発熱には関与しない。



③物理熱

物理熱は下式で表されるジュール熱である。ジュール熱は抵抗や電流値によるオーミックな部分と、電流やその応答である分極によるファラデックな部分から構成される。このために活物質の抵抗が大きい通電直後と、ガス発生期に大きくなる。よって分極が大きい領域での大電流化成はジュール熱が増大し、電池温度を上昇させる原因になる。

$$Q = I^2 R t + \int \eta I dt$$

Q:ジュール熱(J) I:電流(A),
R:抵抗(Ω) η:分極(V)
t:時間(sec.)

2.3 化成初期温度管理の重要性

化成初期は活物質の基本構造が形成される時期であるので、均一な活物質特性を得るためには通電時の温度変動を抑制する必要がある。しかし、ソーキング熱及びジュール熱発生が重なる領域であるので、発熱量が大きく適切な温度コントロールを実施しなければ、電池特性劣化や性能ばらつきが増大する恐れがある。

3. 実験

3.1 実験用セルの作製

Pb-Sn-Ca系合金の寸法86mm×38mmの鋳造格子に各極のペーストを充填して正負極を作製した。正極2枚と負極3枚を自動車用電池で使用されるポリエチレンセパレータで挟んでスタックして極板群とした。正極活物質(Positive Active Material:以下PAM)質量41.4g、負極活物質(Negative Active Material:以下NAM)質量36gとして試験セルを構成した。セル内部には熱電対と参照極を設置した。

電解液は密度1.240g/cm³(20℃)の硫酸49mlを25℃に調整してから注液した。

3.2 化成実験

注液後、直ちに30℃、55℃、80℃に設定した恒温水槽に投入して、1時間後に通電を開始した。

通電条件は定電流で正極の理論容量に対して

230%の電気量を17.3時間で充電した。また化成初期の影響を調査するために、一部のセルについては化成途中の電気量120%で通電を終了して解体した。

化成中の温度推移は通電によるジュール熱の影響も多少あったが、熱交換効率が高い試験セル設計のため、概ね設定温度で推移することを確認した。

3.3 活物質の物性確認

各活物質の物性調査は未化成分として硫酸鉛の定量分析、SEM(JEOL製JSM-5310LV)による活物質構造の観察、及び比表面積計(Micromeritics製Gemini 2360)によりBET比表面積を測定した。正極はX線回折装置(Rigaku製RAD-C)によりXRDパターンを測定し、α-PbO₂比率とβ-PbO₂結晶子サイズを求めた。孔径分布は水銀圧入式ポロシメータ(Thermo Finnigan製PASCAL 140、440型)により測定した。PbO_xのX値の定量は熱分析装置(Seiko Instruments製TG/DTA320)を使用した。

3.4 電池特性の確認

化成を終了したセルの一部は電池試験として、25℃で0.2C放電と、-15℃で40B19タイプの電池で150A相当の電流密度で低温高率放電を実施した。

4. 結果

4.1 化成中の正負極電位変化

化成中で特に電位変化の大きい通電後9時間までの正負極電位変化を図3に示した。なお9時間の通電は正極の理論容量に対して約120%に相当する。

化成前期温度により、正極の充電プラトーと酸素発生電位が影響を受け、温度が高いほど卑側にシフトした。また充電プラトーとの電位差が小さくなったことから、化成効率の低下が示唆された。

負極電位は正極電位ほど顕著な影響を受けなかったが、前期温度が高いほど充電プラトーが延びて充電効率の向上が見られた。

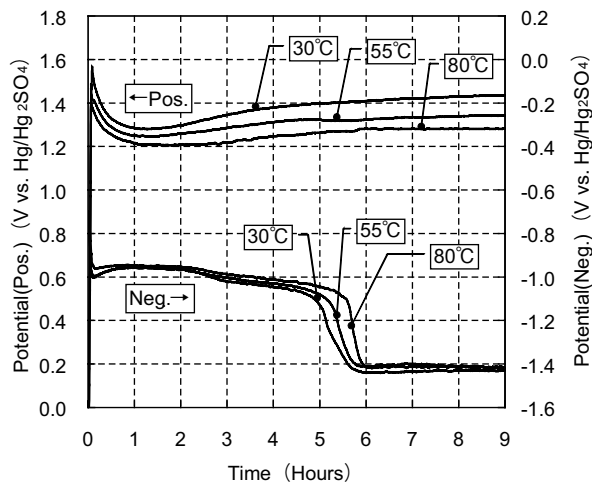


図3 化成温度による正負極電位変化
Fig.3 Change of positive and negative potentials during formation at various temperatures

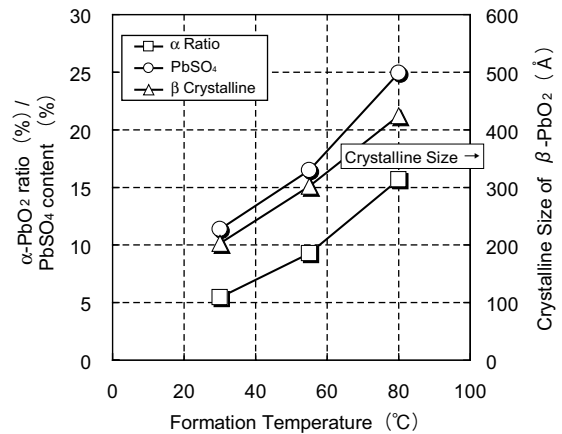


図4 化成温度によるPAM中の未化成PbSO₄量、 α -PbO₂比率、及び β -PbO₂結晶子の変化（正極理論容量の120%まで通電）
Fig.4 Effects of formation temperature on PbSO₄ content, α -PbO₂ ratio, and crystalline size of β -PbO₂ at 120% of theoretical PAM coulomb capacity

4.2 化成途中の活物質変化

化成電流量が正極の理論容量に対して約120%で通電を停止し、化成途中でセルを解体して正負極活物質を調査した。

正負極板の目視観察では、正極は未だ未化成活物質であるPbSO₄の白色部が目立つ状態で、温度が高いほど白色部が多い傾向があった。負極は殆ど白色部が見られない状態だった。

図4に化成前期温度とPAM中の未化成PbSO₄量、X線回折パターンから求めた α -PbO₂比率（ α + β -PbO₂ピーク面積に対する α -PbO₂面積比）、及び β -PbO₂結晶子サイズ（ $2\theta=25.4^\circ$ 付近の β -PbO₂ピークからScherrer式で算出）の関係を示した。

化成温度が高いほど、 α -PbO₂比率及び未化成PbSO₄は増加した。これは温度上昇によって正極の酸素過電圧が低下したので、より貴側で起こる β -PbO₂の生成反応効率が減少したこと、充電反応に対する水分解反応比率が増加したことによると推定される。

高温化成による α -PbO₂量増加についてKiesslingはソーキング反応速度の上昇により、表面が硫酸鉛で覆われやすくなるため、極板内部がアルカリ性になることで増加すると報告している⁴⁾が、今回測定した正極電位の推移により、生成電位の影響も関係していると推定される。

β -PbO₂の結晶子サイズも温度上昇とともに増大し、80℃では30℃の約2倍の大きさに成長することが判明した。これは過剰な溶解析出反応による結晶成長が起こるものと推定される。結晶子サイズはPAM寿命モードの一つである軟化の指標ともされており、高温化成は軟化を作り込み、寿命特性を劣化させる恐れがあると推察される。

NAM中の未化成PbSO₄量は化成温度に関係なくほぼ4%であり、PAMと比較すると高い化成効率のためであると考えられる。

図5に活物質のSEM写真を示した。PAM及びNAMともに温度が高いほど粗大化する傾向が観察された。

これらの調査により、化成途中（PAM理論容量の120%）で既に活物質の基本物性、特に正極の結晶学的な構造が決定され、化成前半の温度により大きな影響を受けることが判明した。

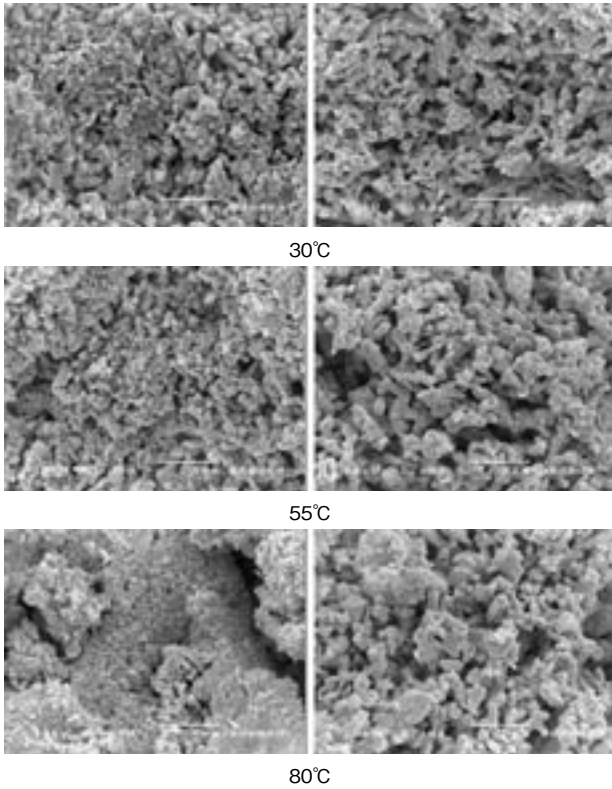


図5 化成温度によるPAMとNAMのSEM像
(正極理論容量の120%まで通電)
Fig.5 SEM photos of PAM and NAM at 120%
electricity of theoretical coulomb capacity at
various temperatures

4.3 化成終了時の活物質変化

化成終了後に一部のセルを解体して正負極活物質を調査した。

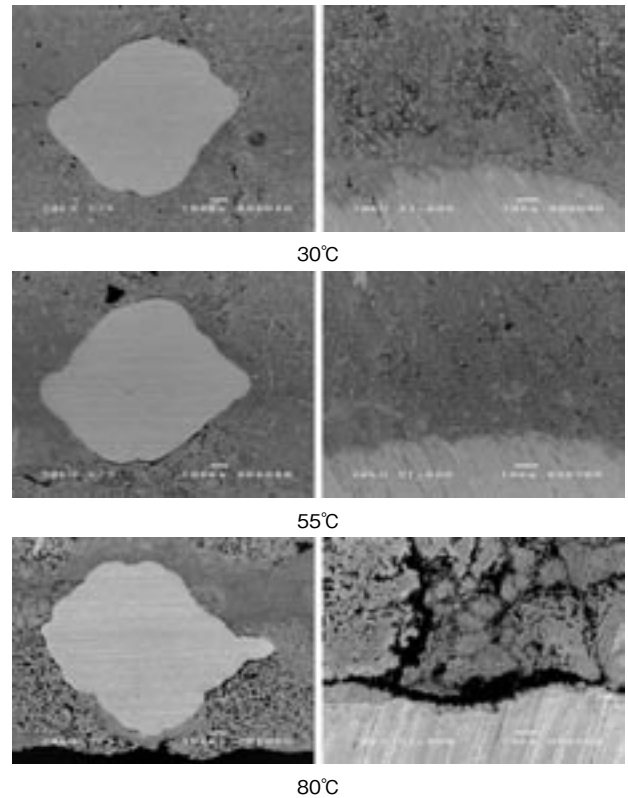
極板の目視観察では、正極は残存 PbSO₄ の白色部が薄く表面のみに見られる程度だった。負極は殆ど白色部が見られない状態だった。

表1に化成終了後のPAM及びNAMの平均細孔径、BET表面積の測定結果、PAMの目視での色彩観察結果、及びPbO_xのX値の測定結果を示した。

表1 化成終了後の活物質物性測定結果
Table.1 Results on structural characteristics of PAM
and NAM formed at various temperatures

Formation Temperature (°C)		30	55	80
Average pore diameter (Micron) :	PAM	0.10	0.35	0.62
	NAM	1.75	1.53	1.39
BET surface area (m ² /g)	PAM	10.20	6.36	5.35
	NAM	0.88	0.64	0.60
Color of PAM		redbrown	brown	blackblown
Stoichiometry : x of PbO _x		1.92	1.95	1.99

化成温度が高いほど、表面積は正負極ともに減少傾向が認められた。平均細孔径は正極では増加、負極では低下傾向が見られた。



Low magnifications White line length=100 μm High magnifications White line length=10 μm

図6 化成温度による格子-PAM界面のBEI像
Fig.6 BEI images of the interface between grid and PAM formed at various temperatures

表面積は温度が高いことによって、充電反応時におけるPb²⁺の溶解や拡散量が増大し、過剰な溶解析出反応による平滑化により、減少したと考えられる。

細孔径の変化は、正極ではPb²⁺からPbO₂への酸化析出、負極ではPb²⁺からPbへの還元析出により、各々の形態が異なったために違いが見られたと推定される。

PAM色彩にも違いが見られた。これは構造が異なることと、PbO₂の化学量論比の違い、つまりPbO_xのX値が異なるためと推定される。温度が高いほど、X値は大きくなって2に近づくことにより、この測定でも高温化成による軟化促進が確認できた。

図6は正極断面の格子-PAM界面を観察した反

射電子像である。55℃までは界面の剥離やPAM粗大化は見られないが、80℃では明らかなPAMの剥離と粗大化が見られた。この状態では電解液が格子-PAM界面へ容易に侵入し、早期容量低下や放置での電圧低下の原因になると考えられる。

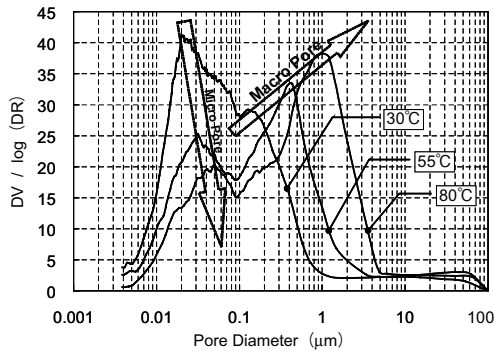


図7 化成温度による孔径分布変化
Fig.7 Pore diameter distributions of PAM formed at various temperatures

図7にPAMの孔径分布を示した。同じ未化成正極を使用しても化成温度によって構造が大きく変化した。化成温度が高いほど、ミクロポアが減少してマクロポアが増加する傾向を示した。また孔径は大きい方にシフトした。

以上の調査から、化成温度により活物質構造が変化することを確認した。

4.4 化成後の電池性能変化

放電試験結果を図8に示した。

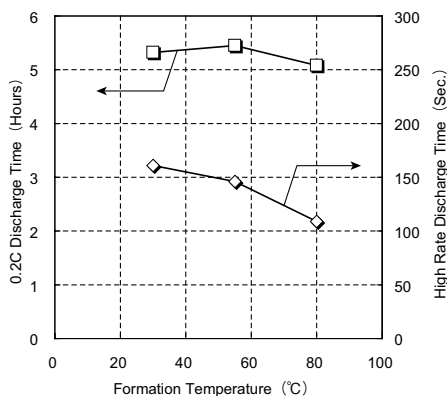


図8 化成前期温度による0.2C及び低温高率放電時間の変化
Fig.8 Effects of formation temperature on low-rate (0.2C at 25°C) and high-rate discharge time at -15°C

放電試験の結果、0.2C放電では傾向が見られなかったが、低温高率放電では明らかな差が見られ、前期温度が高いほど、放電時間が短くなった。この差は図6と図7に示したように、PAMとNAMの粗大化による反応面積低下及び構造変化により活物質中の電解液分布状態が変化したことにより生じると考えられる。

5. まとめ

化成温度による活物質への影響を調査した結果、以下の知見が得られた。

- 1) 化成初期から前半の温度により、活物質物性が決定される。
- 2) PAMは化成温度が高いほど、化成効率の低下、 α -PbO₂比率の増加、及び β -PbO₂結晶子サイズの増大が起こる。またマクロ構造は粗大化する。
- 3) NAMは化成温度が高いほど、マクロ構造が粗大化する。
- 4) これらの活物質の物性・構造変化は電池特性に影響する。

鉛電池の化成は未充電活物質から、主に溶解析出反応を経て、化学組成や構造が異なる正極及び負極活物質を作り込むプロセスである。このために反応条件が適切でない場合は充放電特性低下や短寿命の原因になる。

化成反応は化学反応、電気化学反応、及び通電電流に伴う拡散等、多くの因子から成っており、これら因子の適正化及び管理により、更なる鉛電池の均質化・高性能化が期待される。

(参考文献)

- 1) R.Kiessling, "Lead Acid Battery Formation Techniques," Digatron firing circuits, p20 (1992)
- 2) M.Weighall, B.Nelson, "A Guide To VRLA Battery Formation Techniques," Digatron firing circuits, p8 (2001)
- 3) R.Kiessling, "Lead Acid Battery Formation Techniques," Digatron firing circuits, p21 (1992)
- 4) R.Kiessling, "Lead Acid Battery Formation Techniques," Digatron firing circuits, p4 (1992)