

据置用 VRLA 電池への触媒効果とその反応機構の検討

Effects of Catalyst on Stand-by Use VRLA Battery and Their Implications on Oxygen Recombination Reactions

加納 哲也^{*1}
Tetsuya Kanou

萬ヶ原 徹^{*2}
Tooru Mangahara

Abstract

While VRLA (Valve-Regulated Lead Acid) battery has oxygen recombination reaction as essential process, its efficiency is not 100% in fact and some hydrogen generation might be considered in nature. Catalysts containing small amounts of Pd were placed at the open space of VRLA battery and examined at varied float charge voltages and temperatures up to 2 years. Negative plates were so substantially polarized to the cathodic direction that float current was depressed along with reduced water loss and internal resistance, which was a reasonable evidence for the longer life span of floated stand-by VRLA battery. Polarization measurements made clear on related electrode reactions and gas diffusions, which is informative to understand and develop high-performance VRLA battery itself.

1. はじめに

据置用 VRLA 電池は、通信電源、UPS、また電力系統など各種電源のバックアップ電源として広く用いられており、その期待寿命は7～8年から近年では15年、又は、15年以上となっている。しかし、環境温度や使用状況に大きく依存するため、特に高温条件下での短寿命化が問題となっている。据置用 VRLA 電池の長寿命化の高信頼性化を図るには、その反応機構について理解を深める必要がある。

据置用 VRLA 電池は、酸素サイクルによって充電時に発生した酸素ガスを負極で還元する機能を有しているが、実際には水素ガスの発生や格子腐食等を伴い、密閉反応効率は100%とはならない。正負極それぞれの並行する複数反応によって電位が決まり、フロート電流となる。触媒栓は直接作用するので、酸素サイクルに電極電位を制御できると考えられる。

即ち、据置用 VRLA 電池では、バント形電池とは異なり酸素サイクルを有するため、微量の触媒量でも大きな効果が期待できる^{1) 2)}。

2. 試験方法

2.1 VRLA 電池用触媒とその構造

試験に用いた触媒は、米国 Philadelphia Scientific 社製のカーボン担体とした Pd 触媒である。触媒粉末は、耐熱樹脂製容器に収められ、セラミック板で蓋をする構造となっている。図1にその構造と電池への設置状況を示す。実験には触媒量の異なる2種の触媒を用いた。

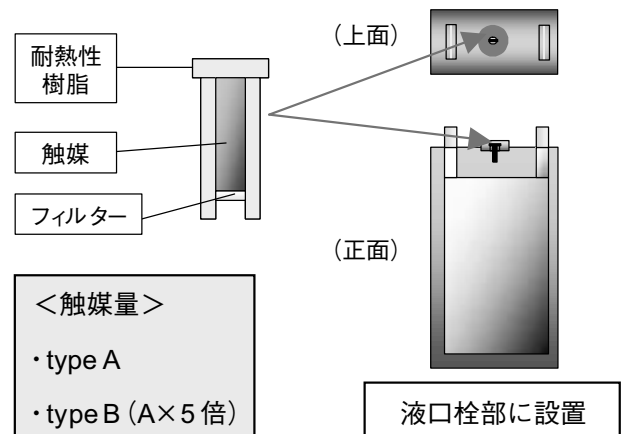


図1 VRLA 電池用触媒構造と電池への設置状況
Fig.1 Structure of VRLA catalyst and its location inside VRLA valve

一般的なバント形電池用の触媒は Al_2O_3+Pd の構造で Pd 含有率は 0.47w/o となっている (ICP 分析

*1 技術開発部

*2 マル M チーム

値)。一方、今回用いた VRLA 電池用触媒 (C+Pd) 中の Pd の含有率は 0.23w/o と、通常のベント形用に比べ約半分の Pd 含有率となっており、必要な触媒量自体は 1/10 以下となっている。図 2, 3 に EPMA 及び SEM による触媒観察結果を示す。

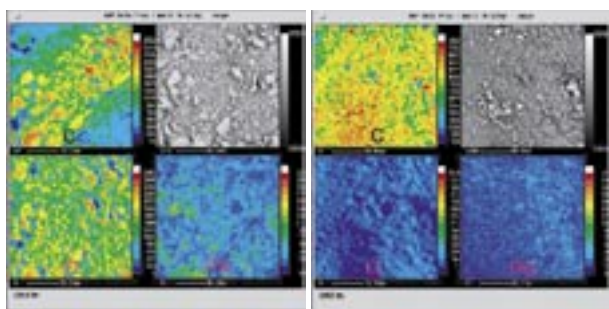


図 2 EPMA 測定によるベント形電池用触媒 (左) と VRLA 電池用触媒 (右) の元素マッピング
Fig.2 EPMA element-mappings of catalysts for flooded (left) and VRLA (right)

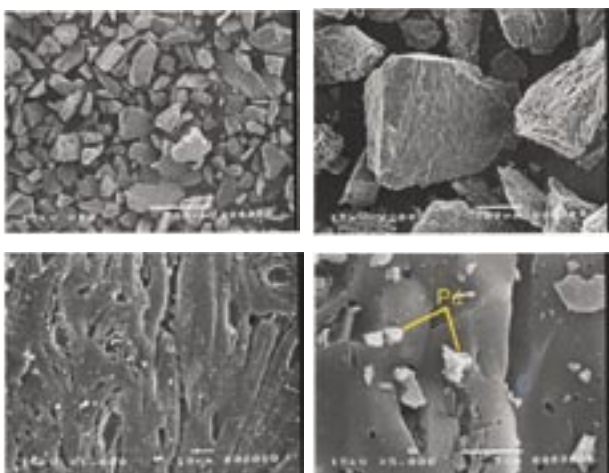


図 3 VRLA 電池用触媒の表面 SEM 写真
(左上×50, 右上×200, 左下×1000, 右下×5000)
Fig.3 SEM photos of VRLA-catalyst surface

2.2 フロート充電試験

フロート充電試験は、MSE 形据置用 VRLA 電池 (2V 200Ah) の内部に触媒を設置し、25、35、65℃ の気相環境下において 2.23V 及び 2.30V の定電圧充電により試験を行い、触媒なしの電池と比較を行った。試験期間は 1 ヶ月～2 年の範囲で行っている。表 1 に試験条件と試験期間を示す。

表 1 試験条件及び試験期間
Table.1 Test conditions and test periods

試験温度 (°C)	電圧 (V)	試験電池	触媒量	試験期間(日)
25	2.23	MSE-200	typeA	550
25	2.30	↑	↑	550
35	2.23	↑	↑	530
35	2.30	↑	↑	530
35	2.23	↑	typeB	37
35	2.30	↑	↑	82
65	2.23	↑	↑	64

試験時には、フロート電流、正負極電位 (Hg/Hg₂SO₄ 参照電極設置)、質量 (減水量確認)、内部抵抗 (AC 1kHz) の測定を定期的に行い、それらの推移を観察した。また、正負極単極について 25、35、65℃ での電流 - 電位関係 (tafel-plot) を測定し、フロート電流と正負極電位の関係を解析して再結合反応における素反応過程を考察した。

2.3 過充電試験

室温条件下 (約 25℃) において、触媒設置電池を SOC100% から 0.1 ~ 0.15C にて 8h の過充電試験を行い、電池表面温度、触媒内部温度推移の測定を行った。

3. 試験結果

3.1 フロート充電試験結果

触媒栓の設置により全水準において、フロート電流の減少及び正負極電位のカソード方向への分極が確認された。この傾向は環境温度が高い、充電電圧が高い水準ほど顕著に効果が現れた。代表例として、図 4、5 に 35℃、2.30V の触媒 typeB のフロート電流及び正負極電位の推移を示す。図より判るように、フロート電流は試験後約 20 日で安定し、その後は安定した電流を維持する。触媒栓の設置によりフロート電流は、82 日経過時点で 588mA から 140mA まで減少し、正負極電位については、約 46mV カソード方向に分極している。表 2 に全水準における触媒栓の設置有無による安定した状態でのフロート電流及びフロート電流比を示す。

全水準において触媒栓の設置によりフロート電流が減少している。特に温度の高い水準、充電電圧の高い水準、触媒 typeB の水準においては、大きくフロート電流が減少し、最大で約 1/5 にまで減少した。

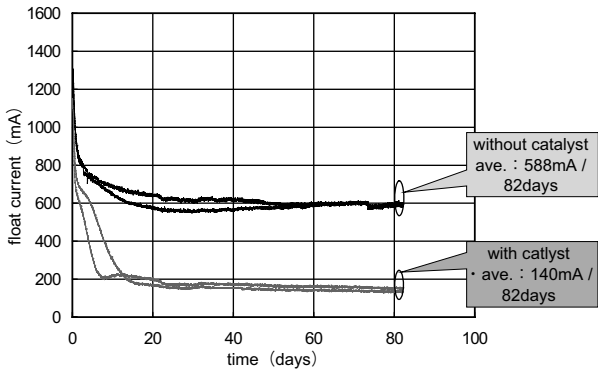


図4 触媒栓有無による 35°C、2.30V でのフロート電流推移
Fig.4 Effect of catalyst on float current : 2.30V,35°C ,catalyst B (n=2)

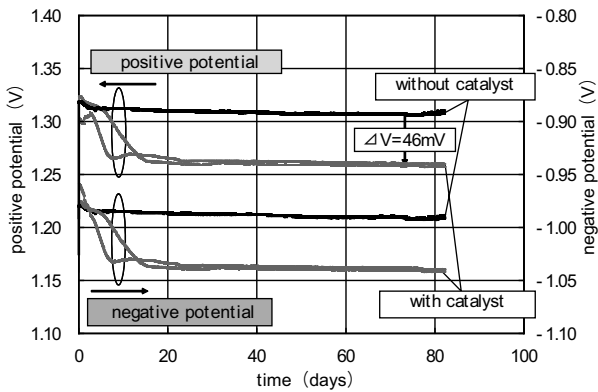


図5 触媒栓有無による 35°C、2.30V での正負極電位推移
Fig.5 Effect of catalyst on positive and negative potentials : 2.30V,35°C ,catalyst B (n=2)

表2 フロート電流及びフロート電流比の結果
Table.2 Comparative results on float current with and without catalyst

試験温度 (°C)	電圧 (V)	フロート電流 (触媒無) (mA)	フロート電流 (触媒有) (mA)	フロート電流比 (%)
25	2.23	72	65 *	90.9
25	2.30	319	195 *	61.1
35	2.23	127	106 *	83.5
35	2.30	873	469 *	53.7
35	2.23	132	56 **	42.4
35	2.30	588	140 **	23.8
65	2.23	1069	220 **	20.6

* : typeA

** : typeB

$$\left[\text{フロート電流比}(\%) = \frac{\text{フロート電流(触媒あり)}}{\text{フロート電流(触媒なし)}} \times 100 \right]$$

図6に触媒栓設置有無による減液率の推移を示す。また、図7に1kHz ACインピーダンスの推移を示す。図6、7より触媒栓設置により減液の抑制

及び内部抵抗の上昇を抑制することができることが判る。環境温度、充電電圧が高いほど、つまりガス発生がしやすい条件ほど効果が認められた。

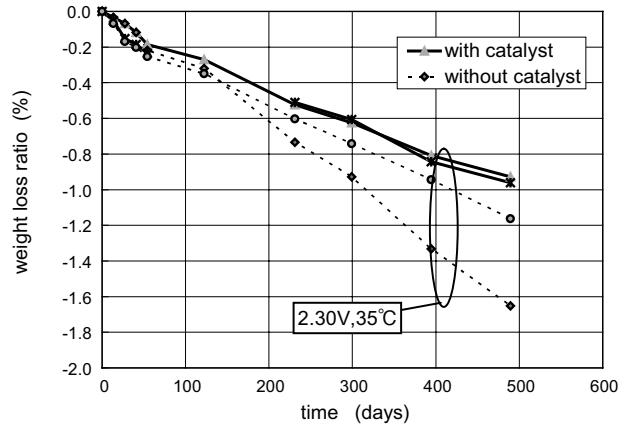


図6 触媒栓設置有無による減液率の推移
Fig.6 Effect of catalyst on water loss ratio : 2.23V and 2.30V,25°C and 35°C ,catalyst A

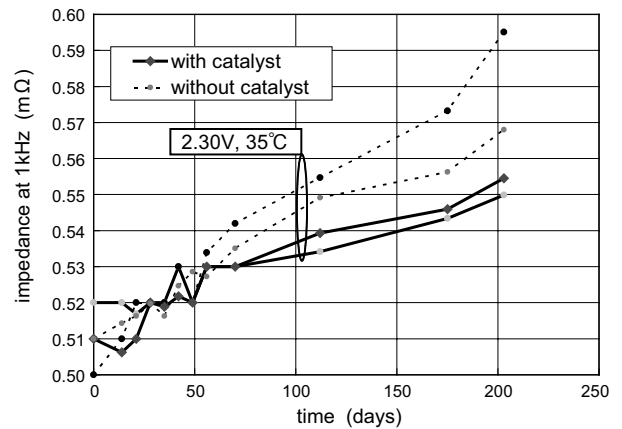


図7 触媒栓設置有無による1kHz ACインピーダンスの推移
Fig.7 Effect of catalyst on AC impedance at 1kHz : 2.23V and 2.30V,25°C and 35°C , catalyst A

3.2 過充電試験結果

過充電試験として、過充電時における触媒温度の上昇を観察する試験を行った。図8にその結果を示す。どの水準についても過充電直後に触媒温度は急上昇するが、約75°Cにてほぼ触媒温度が安定し、それ以上温度が上昇しないことが判った。これは、ベント形用の触媒に比べ、Pd含有率が少なく、かつ、触媒量自体も少ないため、触媒能力以上の過剰酸素が触媒上に存在しても、反応が起こらないと考え

られる。また、通電終了後に 3～4℃ 触媒温度が上昇しているが、これは、対流していたガスによる冷却が止まったため、一時的に温度が上昇したものと考えられる。

以上より、過剰酸水素環境下でも触媒温度の上昇は低い温度で飽和することが判った。

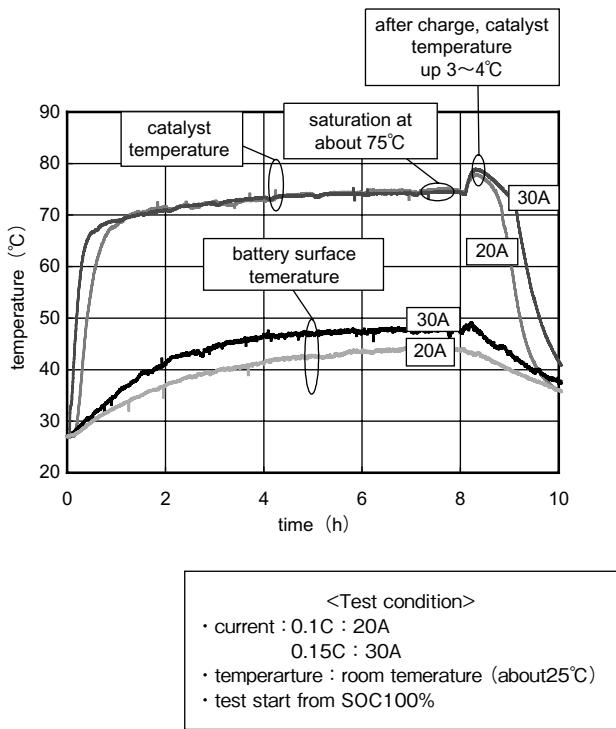


図 8 過充電時における電池温度と触媒温度の推移
Fig.8 Temperature changes battery and catalyst during overcharging

4. 考察

図 9 に 35℃ で 2.23V、2.30V における触媒設置有無による正極電位分極量とフロート充電電流の対数の関係である tafel-plot を示す。

なお、プロットしている水準は 2.23V、2.30V、触媒は type A、B の 4 水準である。図より触媒の設置により、正極分極量及びフロート電流が同一線上で減少している。

このように正極に関しては触媒の有無に依らず同一の tafel-plot 上で推移しているのが判る。

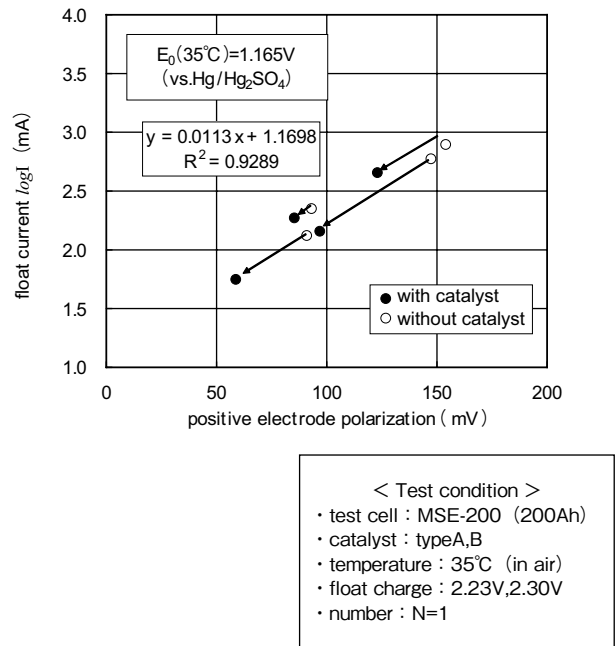


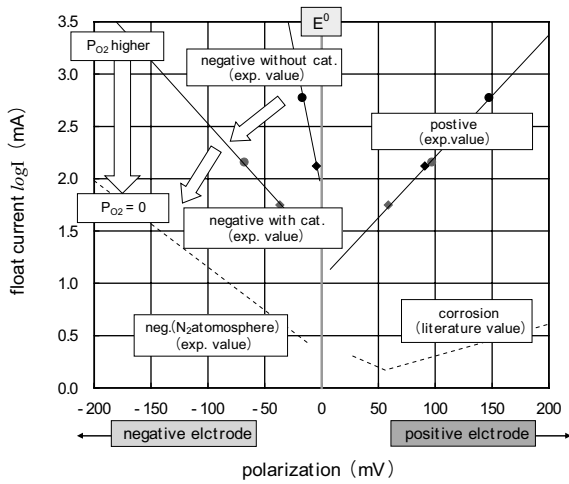
図 9 35℃における触媒有無のフロート電流と正極分極量の関係

Fig.9 Correlation of float current and positive polarizations with and without catalyst at 35°C

図 10 に 35℃での触媒設置有無での正負極の各成分の tafel-plot を示す。

負極の tafel-plot に着目すると、tafel-plot は 3 水準に分かれており、①触媒を設置していない水準（酸素分圧大）、②触媒を設置した水準（酸素分圧小）、③窒素脱気中で酸素を除去した状態で測定した負極単極試験による水準（酸素分圧 0）となっている。この理由は、正極と異なり負極では正極で発生した酸素を還元する反応（酸素サイクル）が起こるため、負極表面に存在する酸素量によって、負極分極量に対して流れるフロート電流が変動する。このため、tafel-plot も 3 水準に分かれたと考えられる。

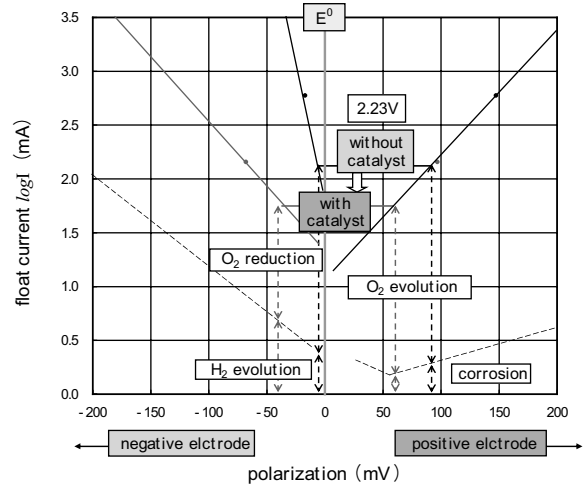
このことより触媒栓の設置により、電池内での酸素量（酸素分圧）が減少することが明らかとなった。



< Test condition >
 • test cell: MSE-200 (200Ah)
 • catalyst : typeB
 • temperature : 35°C (in air)
 • float charge : 2.23V, 2.30V

E_p^0 (35°C) = +1.1650V
 E_n^0 (35°C) = -0.9765V
 E^0 (35°C) = 2.142V
 (vs. Hg/Hg₂SO₄)

図 10 35°Cにおける正極、負極各成分の tafel-plot
 Fig.10 Tafel-plot about positive and negative electrodes at 35°C



< Test condition >
 • test cell: MSE-200 (200Ah)
 • catalyst : typeB
 • temperature : 35°C (in air)
 • float charge : 2.23V
 • number : N=1

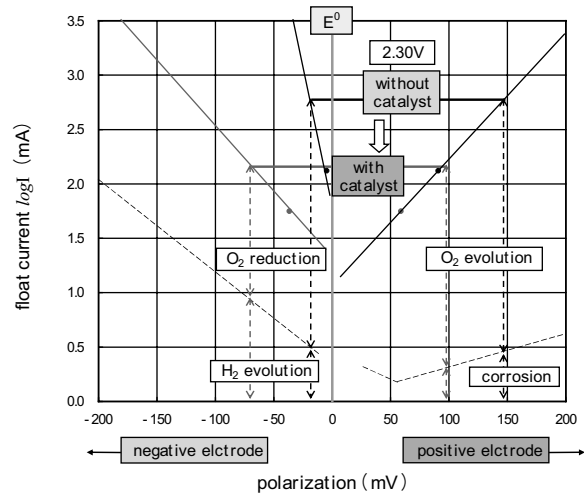
E_p^0 (35°C) = +1.1650V
 E_n^0 (35°C) = -0.9765V
 E^0 (35°C) = 2.142V
 (vs. Hg/Hg₂SO₄)

図 11 35°C、2.23Vでの触媒有無による Tafel-plot
 (触媒量 : type B)
 Fig.11 Tafel-plot at 2.23V and 35°C with and without catalyst B

ここで、フロート電流は以下の構成で示される⁶⁾。

$$I(\text{float}) = \underbrace{I(\text{O}_2\text{evo}) + I(\text{corr})}_{\text{正極}} = \underbrace{I(\text{O}_2\text{red}) + I(\text{H}_2\text{evo})}_{\text{負極}}$$

この関係を基に tafel-plot 上での 35°C、触媒 typeB、2.23V の試験結果を図 11 に、2.30V の試験結果を図 12 示す。



< Test condition >
 • test cell: MSE-200 (200Ah)
 • catalyst : typeB
 • temperature : 35°C (in air)
 • float charge : 2.30V
 • number : N=1

E_p^0 (35°C) = +1.1650V
 E_n^0 (35°C) = -0.9765V
 E^0 (35°C) = 2.142V
 (vs. Hg/Hg₂SO₄)

図 12 35°C、2.30Vでの触媒有無による Tafel-plot
 (触媒量 : typeB)
 Fig.12 Tafel-plot at 2.30V and 35°C with and without catalyst B

図より触媒栓の設置により正極においては、酸素発生電流の減少、腐食電流の減少、負極においては、酸素還元電流の減少、水素発生電流の増加が起こっていることが判る。

これらのことより、触媒栓の設置により、正極格子腐食量の低減、減水の抑制、負極ストラップ腐食の抑制などの効果があると考えられる。なお、負極において水素発生量は増加しているが、大部分は触媒により酸素と結合して水に戻されていると考えられる。

以上において明らかになったもう一つの知見は、極板上で発生したガスの拡散移動が極板近傍に限定されず、広範囲に渡ることである。特に正極で発生した酸素ガスの相当量が電極群外のオープンスペースに拡散して触媒反応に関与していることが判った。図 13 に VRLA 電池への触媒栓の設置による電池寿命延長のメカニズムをまとめた。

応などの素反応過程を定量的に把握することができた。今後、VRLA 電池の改善開発の知識ベースとして活用していく。

(参考文献)

- 1) Harold A. Janasse, Daniel Jones, BATTCON 2003, p13 (Apr. 28 ~ 30, 2003)
- 2) D. Berndt, W.E.M. Jones, INTELEC 19-2, 19-4 (1998)
- 3) William E.M. Jones, Dr. D.O. Feder, "Float Behavior of VRLA cells," Proc. INTELEC (1995), p154
- 4) H.A. Kiehne, D.O. Feder, INTELEC, p27 (1987)
- 5) D. Berndt, E. Meissner, INTELEC, p148 (1994)
- 6) D. Berndt, "Maintenance Free Batteries," John Wiley and Sons, New York

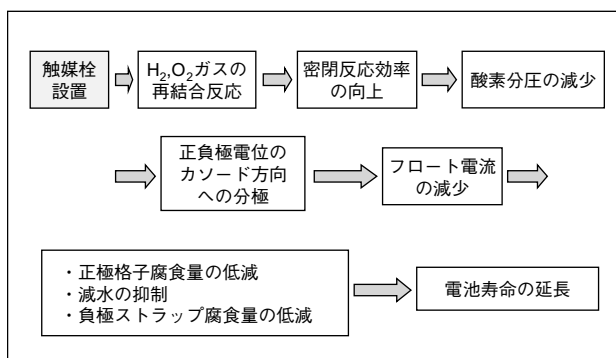


図 13 VRLA 電池への触媒栓の設置による電池寿命延長のメカニズム

Fig.13 Mechanism on float life extension of stand-by use VRLA battery by catalyst

5. まとめ

微量触媒を VRLA 電池に設置すると、負極 tafel-plot の傾きが減少し、正負極両電位がカソード方向へ分極し、フロート電流の大幅な低下が起こることが認められた。特に高温環境下になるほどに、これらの触媒効果は顕著となった。

現在、最長 2 年近くの試験設置において、安定した触媒効果が続いている。

本試験を通じて、VRLA 電池の酸素サイクル反