

## 鉛蓄電池正極における利用率と耐久性の向上

### Improvement of utilization and durability for Lead Acid Battery positive electrode

松下 雅<sup>\*1</sup>      川口 祐太郎<sup>\*1</sup>      佐藤 篤志<sup>\*1</sup>  
Masashi Matsushita      Yutaro Kawaguchi      Atsushi Sato  
萩野 由涼<sup>\*1</sup>      萬ヶ原 徹<sup>\*1</sup>      古川 淳<sup>\*2</sup>  
Yusuke Ogino      Tohru Mangahara      Jun Furukawa

#### Abstract

For idling stop cars, it is necessary to reduce the weight of in-vehicle parts to further improve fuel economy, and lead-acid batteries are also required to be lighter in weight. We have worked on reducing the weight and improving durability of the grid, but in order to further reduce the weight of the battery, it is necessary to reduce the amount of active material. Simply decreasing the amount of the active material decreases the battery capacity and cannot obtain the required output, so it is required to maintain the capacity by improving the utilization of the active material. Improvement in utilization of the active material is possible by decreasing the active material density of the electrode, but at the same time it will lose the cycle life. The trade-off between this active material utilization and the cycle life was a long-standing problem in lead-acid batteries. Therefore, we optimized utilization and cycle life by combining grid lightening technologies with additives to positive electrodes. As a result, we succeeded in improving the utilization of positive active material by 8% and improving the cycle life by 40%.

#### 1. はじめに

世界中でCO<sub>2</sub>削減が叫ばれCOP21で採択されたパリ協定が2016年に発効し、これにより100の国と地域がCO<sub>2</sub>削減に取り組むことになった。一部地域において、CO<sub>2</sub>削減に向けて電気自動車の普及を進めているが、電気自動車に比べて低コストで実現できるアイドリングストップシステム (ISS) 車は、新興国におけるCO<sub>2</sub>排出抑制の手段として、注目が集まっている。ISS車や電気自動車において、さらなる燃費・電費向上のためには、車載部品の軽量化が必要となり、その要求は鉛蓄電池にも及んでいる。鉛蓄電池の軽量化には、基板の軽量化と活物質量の低減が効果的であり、基板の最適化に関してこれまで調査を行ってきた<sup>1)</sup>。活物質量の低減には、活物質の利用率を向上する必要があるが、寿命性能とのトレードオフの関係が長年の課題となっている<sup>2)~4)</sup>。

ISS車では、エンジンの始動と停止を頻繁に繰り返すため、鉛蓄電池は充放電を繰り返すこととなる。これは、従来の始動用電池に比べ、非常に過酷な使用環境といえる。この充放電の繰り返しにより、鉛蓄電池は電解液の成層化や、正極活物質の軟化・脱落が発生し、電池容量が減少してしまう<sup>5),6)</sup>。この現象を抑制するために、正極活物質の密度を増加させることが簡便な方法として知られている。密度を増加させると、極板内の細孔構造が変化し、特にマクロポアと呼ばれる0.1μm以上の細孔が減少してその結果、 $\alpha$ -PbO<sub>2</sub>の増加と耐久性の向上が報告されている<sup>7)</sup>。

正極活物質の軟化脱落現象に関しては、これまで多くの研究者によって調査されている。正極活物質には $\alpha$ -PbO<sub>2</sub>と $\beta$ -PbO<sub>2</sub>の二種類の結晶構造があり、充放電を繰り返すことにより、 $\alpha$ -PbO<sub>2</sub>が減少し $\beta$ -PbO<sub>2</sub>が増加することが分かっている。また、増加する $\beta$ -PbO<sub>2</sub>の結晶子は徐々に大きくなり、またPbO<sub>2</sub>粒子自体が肥大化した姿がSEMによって観察されている<sup>8)</sup>。このPbO<sub>2</sub>粒子肥大化に関するメカニズムは、Aggregate-of-Spheres (AOS) 理論によって予想されており、正極の容量減少に関して解

<sup>\*1</sup> 技術開発本部 開発統括部

<sup>\*2</sup> シニアフェロー

明は進んでいる<sup>9),10)</sup>。

しかしながら、利用率と寿命性能の両立は依然として難しい問題も多い。例えば、アンチモンを含む正極基板を使用すれば、利用率と寿命性能をある程度満足できるが、アンチモンによって水の電気分解が進行し、著しい減水が新たな問題として浮上してしまう。

そこで、これまで検討を行ってきた多段圧延したPb-Ca-Sn合金ベースの金属シートを加工する連続製法による基板と、正極への添加剤を組み合わせて、活物質利用率と寿命性能の改善を行ったので報告する。

## 2. 実験

まず、正極基板による影響を調査するため、同じペーストを鑄造基板と、連続製法基板に充填し、熟成を行い、正極熟成板を作製した。各正極熟成板を使用して、5時間率容量32Ahの液式2V電池を作製した。なお、化成は電解液温度を一定に制御し、正極理論容量の230%を充電し、化成後の電解液比重は1.285g/ccに調整した。電池性能評価では、5時間率容量試験、20時間率容量試験を行い、その後、重負荷サイクル寿命試験を行った(試験条件は2.1参照)。

次に、正極添加剤AとBの影響を調査した。添加剤A、Bはペースト作製における乾式混合の段階で添加し、一般的なペースト作製手法により混練を行った。リファレンスとなる正極熟成板は、鑄造基板を使用し、添加剤を使用しないペーストを充填、熟成し作製した。また、添加剤評価に用いる正極熟成板は、共に連続製法基板を使用し、ペーストを充填、熟成し作製した。これらの熟成板を使用して、5時間率32Ahの液式12V電池を作製した。化成は、2Vと同様に正極理論容量の230%を充電し、化成後の比重を1.285g/ccとした。各種試験と分析を行い、添加剤の効果について調査した。

### 2.1 試験条件と分析機器

(1) 5時間率容量試験：5時間率電流6.4Aで電池

電圧が10.5V (2V電池では1.75V) に到達するまで放電したときの容量を算出した。

- (2) 20時間率容量試験：20時間率電流2.0Aで電池電圧が10.5V (2V電池では1.75V) に到達するまで放電したときの容量を算出した。
- (3) ガス吸着法による比表面積測定 (島津製作所製、比表面積/細孔分布測定装置 アサップ 2020)
- (4) 水銀圧入法による細孔分布測定 (島津製作所製、自動ポロシメータ オートポアIV 9500)
- (5) 粉末X線回折による組成分析 (リガク製、RINT-2000/PC)
- (6) 重負荷サイクル寿命試験：12.8Aで1時間放電し(放電容量は12.8Ah)、3.2Aで5時間充電する(充電容量は16.0Ah) サイクルを繰り返し、25サイクル毎に12.8Aで10.2V (2V電池では1.70V) まで放電し、その容量を測定して容量推移を調査した。12.8Ahの放電容量は、定格5時間率容量の40%に相当する。試験は、41℃の雰囲気で行った。

## 3. 結果

表1に各基板を使用した際の利用率を比較し、鑄造基板を用いた電池の利用率を100としている。その結果、鑄造基板と連続製法基板では、利用率にほぼ差がないことが分かった。

表1 各電池における利用率結果  
Table 1 Results of each battery utilization

	5h rate utilization	20h rate utilization
gravity casting	100	100
continuous process	101	101

図1に電池の寿命試験結果を示す。鑄造基板を使用した電池の寿命サイクル数を100として比較を行った。その結果、連続製法基板を用いた電池において、寿命サイクル数が59%増加した。この結果より、連続製法基板を用いることで、利用率を維持したまま寿命特性を改善することができた。

鉛蓄電池正極における利用率と耐久性の向上

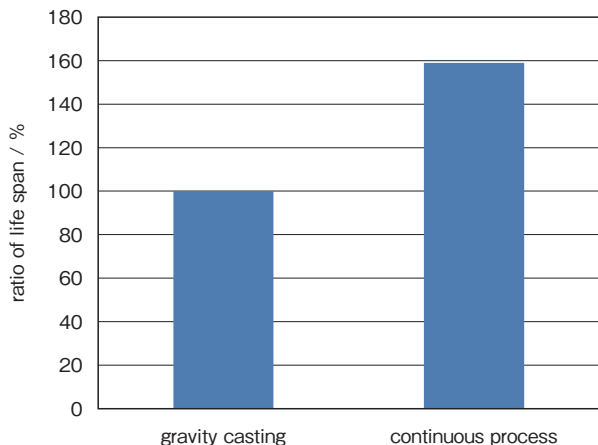


図1 重負荷サイクル寿命試験結果  
Fig.1 Result of heavy load endurance test

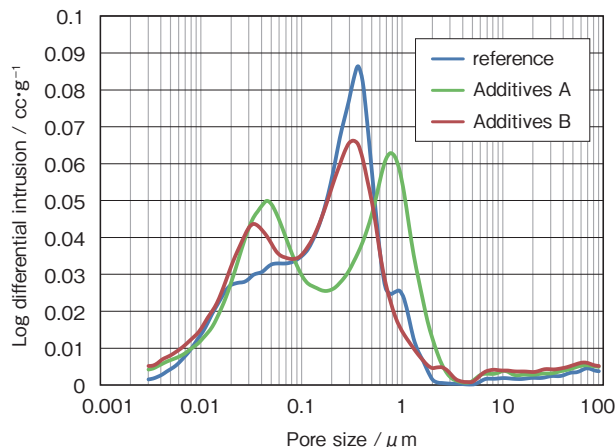


図4 水銀圧入法による細孔分布測定結果  
Fig.4 Result of pore distribution measured by mercury intrusion porosimetry

図2、3、4に各添加剤を加えた際の正極活物質の分析結果を示す。図2のX線回折による組成分析より、添加剤Aはリファレンスに比較し、 $\alpha$ -PbO<sub>2</sub>が減少し、 $\beta$ -PbO<sub>2</sub>が増加する傾向があった。また、添加剤Bにはそのような傾向は見られなかった。

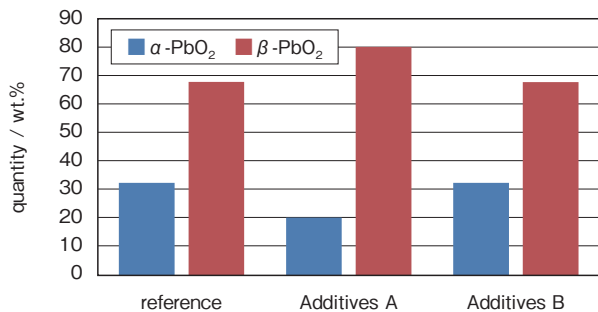


図2 X線回折による正極活物質の組成割合  
Fig.2 Result of PAM composition measured by XRD

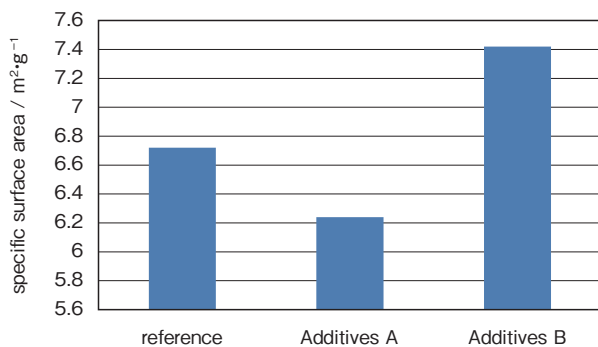


図3 比表面積測定結果  
Fig.3 Results of specific surface area

図3の比表面積比較より、添加剤Aは比表面積が減少し、添加剤Bでは、増加する傾向があった。図4の細孔分布測定結果より、添加剤Bによりミクロポアのピークが大きくなった。また、添加剤Aではミクロポアのピークが大きくなることに加えて、マクロポアのピーク位置が、細孔の大きい側へシフトしていた。これらの結果より、添加剤によって活物質の構造が大きく変化することが分かった。

図5に容量試験の利用率の結果を示す。添加剤を利用した電池では、5時間率と20時間率の利用率が増加する結果となった。

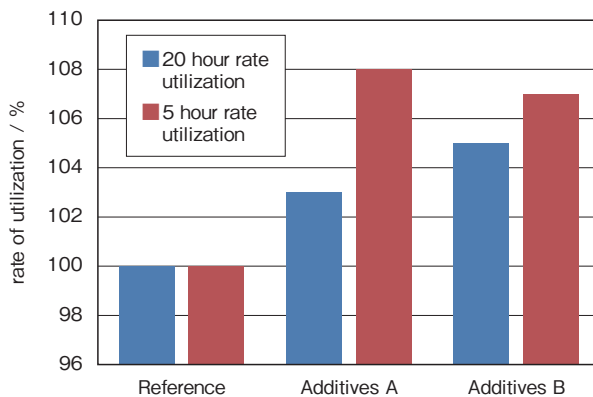


図5 利用率測定結果  
Fig.5 Result of utilization

各添加剤で異なる改善効果があり、添加剤Aは、Bに比べ5時間率容量利用率の改善効果が優れているが、20時間率利用率を比較すると、添加剤Bの方が改善効果は優れていた。

図6に各電池における重負荷サイクル試験の結果を示す。添加剤Aは、リファレンスに比べて、41%サイクル数が増加し、添加剤Bは、19%サイクル数が増加した。

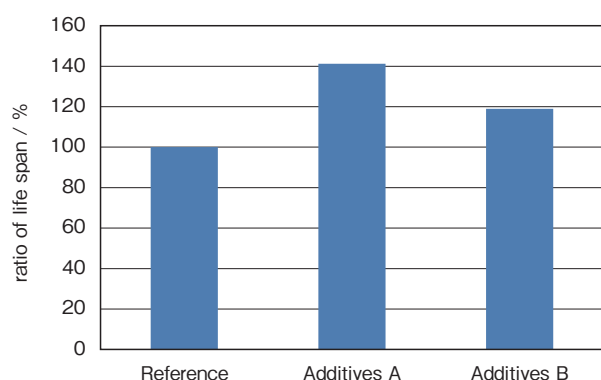


図6 重負荷サイクル試験結果  
Fig.6 Result of heavy load endurance test

#### 4. 考察

本報告において、鋳造基板から連続製法基板に代えることで、寿命性能が改善する結果が得られた。この原因について考察する。

連続製法基板は、結晶粒が細かいため、基板表面から全面腐食を起こすことが知られている<sup>1)</sup>。一方、鋳造基板は結晶粒自体が大きく、粒界腐食を起こす。図7に、各基板の腐食前後における断面図を示す。この結果から分かるように、単位面積当たりの腐食量は連続製法基板が多く、この腐食され易さが、熟成時や充放電時の活物質と基板の密着を良好にし、正極活物質が極板から脱落することを抑制した結果、寿命性能を改善したと考えている。

次に、添加剤の効果について考察する。化成直後と寿命サイクル試験後の正極活物質を用いて、粉末X線回折による組成分析を行った結果を図8に示す。寿命サイクル数による影響をなくすため、XRD組成分析結果をリファレンスの寿命サイクルである

100に換算して、比較を行った。全ての電池において、 $\alpha$ -PbO<sub>2</sub>の減少と $\beta$ -PbO<sub>2</sub>の増加が見られた。リファレンス、添加剤Aと添加剤Bにおける、 $\alpha$ -PbO<sub>2</sub>減少割合を比較すると、添加剤Aが最も小さかった。この、減少割合の低さが、添加剤Aが最も長寿命だった原因の一つとして考えられる。

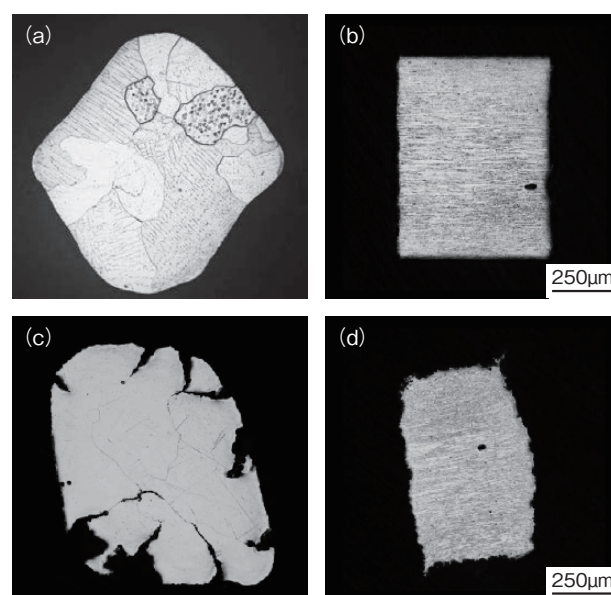


図7 鋳造基板と連続製法基板の断面像  
(a)鋳造基板、(b)連続製法基板、(c)腐食後の鋳造基板、(d)腐食後の連続製法基板  
Fig.7 Section observation of gravity casting grid and continuous process grid  
(a)Gravity casting grid, (b)Continuous process grid, (c)Gravity casting grid after corrosion, (d)Continuous process grid after corrosion

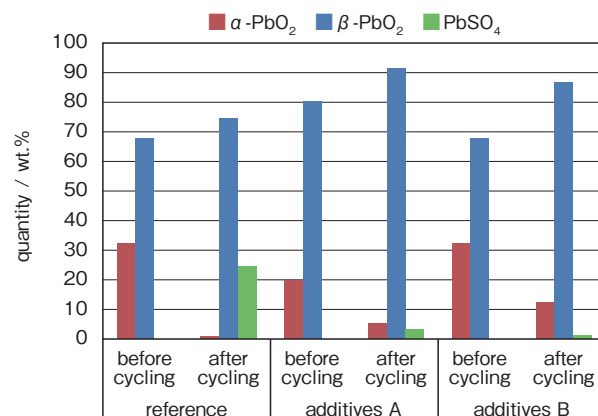


図8 サイクル前後における正極活物質のX線回折による組成分析結果  
Fig.8 Result of XRD analysis of positive active material before and after cycling

鉛蓄電池正極における利用率と耐久性の向上

また、 $2\theta = 25.4^\circ$ における $\beta$ -PbO<sub>2</sub>のピークの半値幅とシェラーの式より、サイクル数と結晶子サイズの変化の関係を図9に示した。この結果から、添加剤Aを用いたときに、結晶子増加の傾きが一番小さい結果となった。 $\beta$ -PbO<sub>2</sub>の結晶子は、寿命に近づくほど結晶子サイズが大きくなることが知られており<sup>8)</sup>、添加剤Aは正極活物質の劣化を抑制する効果があると考えている。

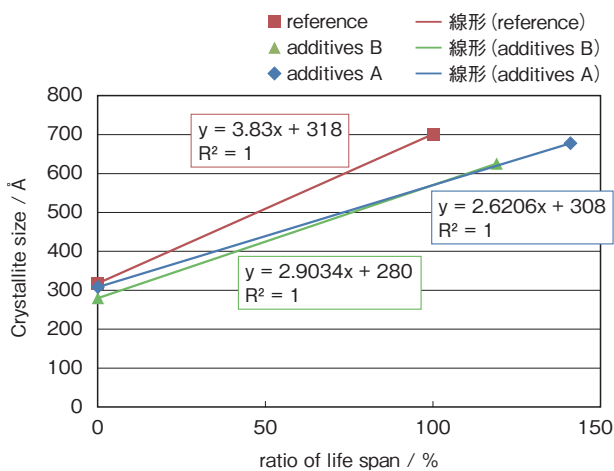


図9  $\beta$ -PbO<sub>2</sub>結晶子サイズと寿命サイクルの関係  
Fig.9 Relationship between cycle number and crystallite size of  $\beta$ -PbO<sub>2</sub>

善し、かつ重負荷サイクル試験における寿命特性を41%改善できた。

参考文献

- 川口祐太郎ほか：鉛蓄電池用連続製法正極基板の開発, FBテクニカルニュース, No. 72, p. 22 (2016)
- H. Ozgun, L.T Lam, D.A.J. Rand, S.K. Bhargava, J. Power Sources, 52, 159-171, (1994)
- D. Pavolv, A. Dakhouch, T. Rogachev, J. Power Sources, 42, 71-88, (1993)
- D. Pavolv, J. Power Sources, 53, 9-21, (1995)
- 高田利通ほか：アイドリングストップ車用鉛蓄電池の開発, FBテクニカルニュース, No. 62, p. 15 (2006)
- 高田利通ほか：アイドリングストップ車用鉛蓄電池の開発 (第2報), FBテクニカルニュース, No. 64, p. 43 (2008)
- 橋本健介ほか：正極熱成板の密度と三塩基性硫酸鉛生成量が活物質利用率と重負荷特性に及ぼす影響について, FBテクニカルニュース, No. 71, p. 33 (2015)
- P. Lailier, F. Xaninotto, S. Nivet, L. Torcheux, J.-F. Sarrau, J.-P. Vaurijoux, D. Devilliers, J. Power Sources, 78, 204-213, (1999)
- E. Meissner, J. Power Sources, 78, 99-114, (1999)
- A. Winsel, E. Voss, U. Hullmeine, J. Power Sources, 30, 209-226, (1990)

5. まとめ

連続製法で作製された正極基板と添加剤の組み合わせに関して調査を行い、以下の知見を得た。

- 連続製法で作製された正極基板を用いることで、正極利用率を維持したまま、重負荷サイクル試験における寿命特性を59%改善できた。
- 添加剤A、Bでは利用率の改善効果があり、添加剤Aは、5時間率容量の利用率改善が顕著であり、添加剤Bは、20時間率容量の利用率改善が顕著であった。
- 添加剤A、Bにおいて、正極の劣化を抑制する効果があり、特に添加剤Aにおいてその効果が顕著であった。
- 連続製法で作製された正極基板と添加剤を組み合わせることで、正極利用率を最大8%改