

# 耐高温性鉛蓄電池用負極への 新規有機防縮剤の展開

## Deployment of New Organic Expanders to Negative Electrode for High-temperature Durability Lead-acid Battery

伴 郁美\* 堤 誉雄\* 山口 義彰\*

Ikumi Ban Takao Tsutsumi Yoshiaki Yamaguchi

### Abstract

Lead-acid battery tends to decrease the low temperature performance after being used in high-temperature environment such as automobile engine room. To overcome this problem, the organic expanders have been applied to the negative electrode; however, the performance is not sufficient enough to meet the demand of customers. Thus, we selected new type organic expanders with features of molecular mass from 7,000 to 12,000 and directly attached position of sulfonate group to benzene ring through methyl group without further continuous side chains fundamentally different from the case of conventional ones. The selection was determined on the basis of the obtained results from preliminary investigation on the effects of the different types of organic expanders on the discharge and life performances of negative electrode. Vented- and VRLA- type batteries were then examined using new organic expanders. The addition of the new organic expander to the negative active materials was verified to make an improvement of these batteries' high rate performances at low temperature after being used at high temperature.

*Key words:* Lead-acid battery; Organic expander; Sulfonate groups

### 1 はじめに

自動車の始動用鉛蓄電池は、一般的にはエンジンルームに搭載されているため、高温となる環境で使用されることが多い。高温条件下では化学反応が進みやす

いため、電池は充放電されやすい反面、その劣化も進行する。温度が高い状態では顕在化しないような劣化であっても、このような高温での使用履歴を持った鉛蓄電池は、低温環境下で使用される場合に、放電性能の低下がみられることがある。

また、電動車の動力電源として用いられる鉛蓄電池もあり、使用環境や充放電の条件によっては、電池温

\*グローバル技術統括本部 技術開発本部 第二開発部

度が上昇すると考えられる。そのような場合、上述した始動用鉛蓄電池と同じように、放電性能の低下が懸念される。

このような高温での使用履歴のある電池にみられる低温での性能低下は、負極の劣化に起因しているものと考えられる。その改善のため、負極の添加剤、特にリグニンを代表とする有機防縮剤について、種類の最適化や<sup>1</sup>、鉛電極表面に与える影響の調査<sup>2</sup>、さらには、合成リグニンの開発<sup>3</sup>など、様々なアプローチがおこなわれてきた。しかしながら、上述したように、耐高温性は必ずしも充分ではなかった。

そこで、新たな方策として、有機防縮剤におけるスルホン酸基の位置および分子量と、高温使用後の負極性能の関係について調査し、さらに、鉛蓄電池への展開についての可能性を検討した。本報では、その結果の詳細についてのべる。

## 2 耐高温性を高める有機防縮剤の選定

有機防縮剤の分子構造中には、カルボキシル基、フェノール性水酸基、メトキシ基やスルホン酸基など様々な官能基がある。その中でも、スルホン酸基やカルボキシル基は共鳴構造をとっており、酸素原子に負電荷が非局在化する。したがって、酸素原子上に金属イオンを引きつける電荷が存在することから、金属イオンの反応が起こりやすいものと推察される。さらに弱酸性のカルボキシル基と比べ、強酸性のスルホン酸基の方がより低いpHにおいても金属イオンと反応するものと考えられる<sup>4</sup>。

鉛蓄電池の電解液は、pHが非常に低いことから、負極の放電性能には、スルホン酸基が最も影響を与えるものと考えられるので、分子内でのスルホン酸基の位置に着目した。

従来から添加されているリグニンのスルホン酸基は、ベンゼン環の側鎖に導入されていることから、立体障害によってその機能が十分に発揮されないものと考えられる。そこで、その影響を小さくするために、スルホン酸基をベンゼン環に導入することとした。なお、スルホン酸基を直接ベンゼン環に導入することは困難であったため、メチル基を介して反応させた。

今回、上記スルホン酸基の配置を変更した新規有機防縮剤について、分子量を変化させたものを準備し、高温使用履歴のある負極の性能低下をもっとも抑制できる、すなわち耐高温性を向上させる有機防縮剤の選定をおこなった。その新規有機防縮剤の特長をTable 1に示す。あわせて、比較のために従来のものについても示す。

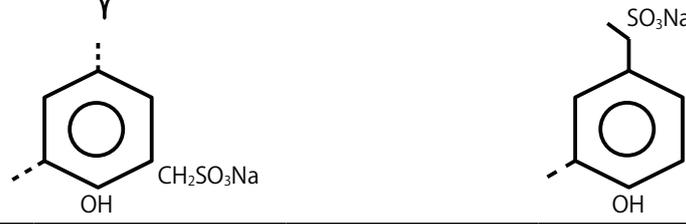
### 2.1 予備検証

各有機防縮剤を負極活物質の質量に対して、0.1、0.2および0.3%添加したペースト式負極板を準備し、負極1枚、正極2枚、ポリエチレン製セパレータおよび比重1.280 g/cm<sup>3</sup>の硫酸で構成された単板評価セルを作製した。

耐高温性の評価として、初期の単板容量と、高温使用履歴を模擬した60℃における過充電試験後の容量との比較をおこなった。なお、容量は、25℃における0.2 CA、-15℃における6.25 CA、10℃における1 CAの放電によって測定した。過充電試験は、電流0.05 CA、充電時間240時間の条件で、60℃の環境下にて実施した。また、各防縮剤を0.2%添加した負極活物質については、評価セルを解体して取り出した負極板を水洗乾燥し、格子と分離した後に、比表面積および孔径分布を測定して、その変化を評価した。

まず、耐高温性の評価で得られた高温過充電試験後の単板容量を、初期のもので除して容量維持率を求めた。その結果をFig. 1に示す。図から、放電率や温度

Table 1 Characteristics of new organic expanders applied to negative electrode for high-temperature durability lead-acid battery.

	Types of new organic expanders			Conventional
	A	B	C	
Molecular mass	4,000 - 6,000	7,000 - 12,000	50,000 - 70,000	8,000 - 10,000
Position of sulfonate group				

にかかわらず、容量維持率は、新規有機防縮剤3種をそれぞれ添加した場合に、従来のものを添加した場合と比べて高くなっている。特に-15℃における6.25 CA 放電時のその差は顕著であり、7,000～12,000の分子量を有する新規有機防縮剤Bの添加において最も高い容量維持率を示している。

つぎに、高温過充電試験前後の負極活物質試料につ

いて、比表面積および孔径分布の測定結果を Table 2 および Fig. 2 にそれぞれ示す。表から、新規有機防縮剤および従来のものをそれぞれ添加した活物質の比表面積において、過充電前後にその差は認められない。一方、孔径分布においては、過充電前の中央細孔径はいずれも2 μm程度で差はないが、試験後の値に大きな差が見られる。過充電後の孔径は、新規有機防縮剤

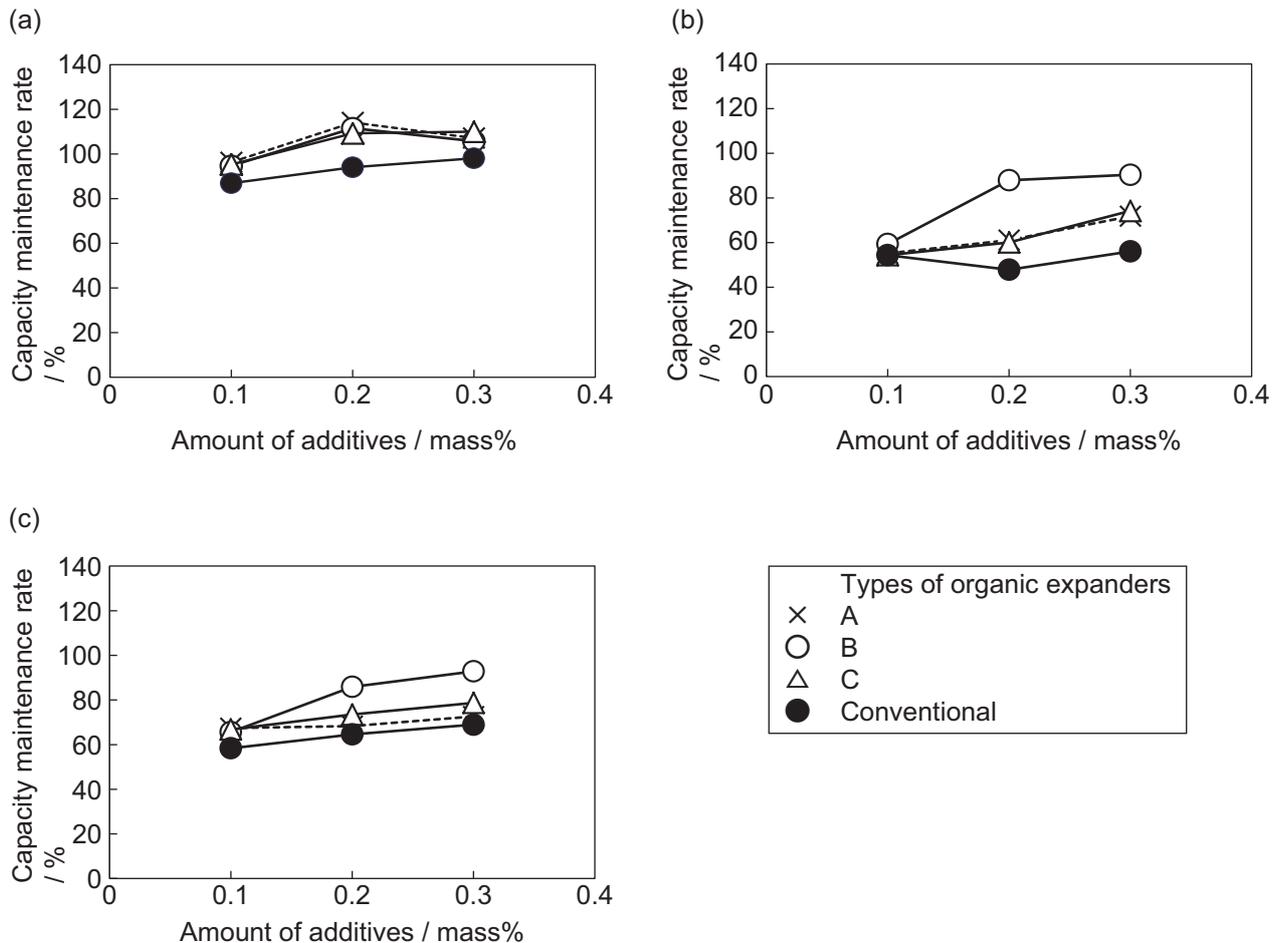


Fig. 1 Capacity maintenance rate to the initial capacity of paste type negative electrodes with various organic expanders for lead-acid battery at various discharge currents: (a) 0.2 CA at 25 °C ; (b) 6.25 CA at -15 °C ; and (c) 1 CA at 10 °C. Organic expanders of A, B, and C are shown in Table 1.

Table 2 Change in specific surface area of negative active material specimens with new organic expanders for lead-acid battery before and after high-temperature overcharge test of 0.05 CA for 240 h at 60 °C .

Amount of additives / %	Before/After overcharge	Specific surface area / m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>			
		Types of new organic expanders			Conventional
		A	B	C	
0.1	Before	0.66	0.62	0.65	0.60
	After	0.48	0.45	0.46	0.45
0.2	Before	0.88	0.81	0.84	0.82
	After	0.55	0.55	0.57	0.55
0.3	Before	1.07	0.96	0.99	0.96
	After	0.78	0.66	0.74	0.66

Organic expanders of A, B, and C are shown in Table 1.

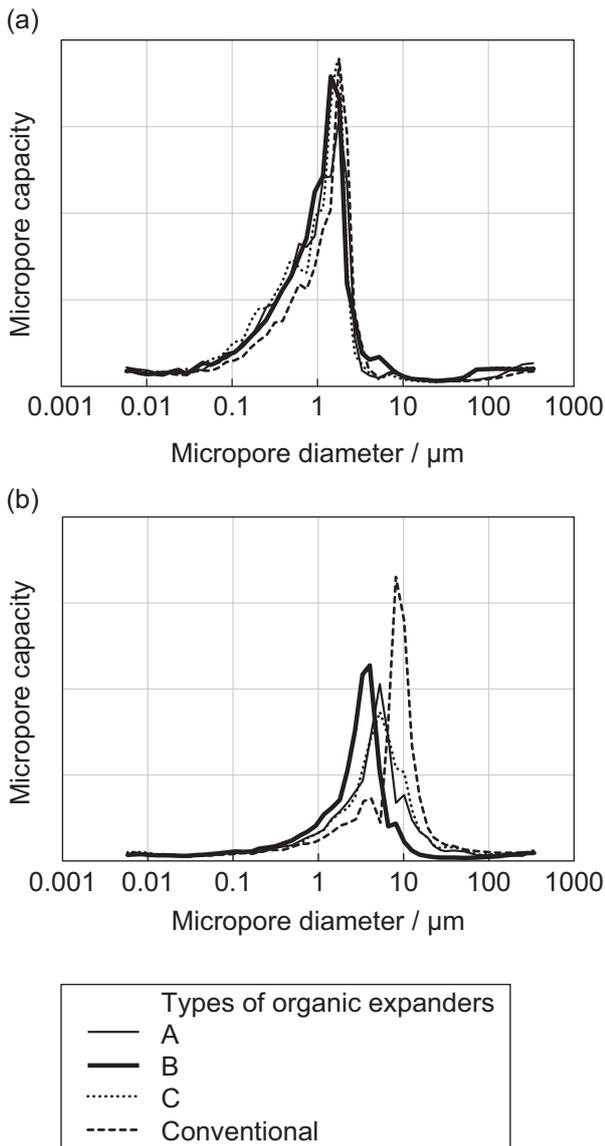


Fig. 2 Micropore distributions of negative active material specimens with various organic expanders for lead-acid battery before and after high-temperature overcharge test of 0.05 CA for 240 h at 60 °C : (a) before and (b) after. Organic expanders of A, B, and C are shown in Table 1.

A および C 添加の場合 5  $\mu\text{m}$  程度, B 添加の場合 3  $\mu\text{m}$  程度に留まるのに対し, 従来のものを添加した場合 10  $\mu\text{m}$  程度まで大きくなっていることがわかる。

## 2.2 耐高温性有機防縮剤の選定

単板評価セルを用いた耐高温性の評価において, 新規有機防縮剤を添加したものは, 高温過充電試験後の放電性能, 特に低温における高率放電性能が, 従来のものを添加した場合に比べ優位となった。

新規有機防縮剤の添加により, 高温過充電試験後の

負極活物質の物性を, 初期に近い状態に維持できることが, 放電性能の低下抑制につながっているものと考えられる。また, 従来のものと分子量が同等である新規有機防縮剤 B がもっとも有効であるとわかり, 負極の耐高温性能を向上させる防縮剤として選定した。

## 3 鉛蓄電池用負極への展開の可能性

前項の単板評価の結果から, 負極の耐高温性を向上させるものとして選定した新規有機防縮剤 B を商用ベースの 2 V 電池に適用して, 評価を実施した。

### 3.1 VRLA 電池における評価

正極 4 枚, 負極 5 枚, Adsorbed glass matt (AGM) および比重 1.320  $\text{g}/\text{cm}^3$  の硫酸で構成された 65 Ah, 2 V の VRLA 電池を用い, 新規有機防縮剤 B と従来のものとの比較評価を実施した。なお, これらの電池の負極活物質における有機防縮剤の活物質に対する添加量は同一とした。

評価は, SBA サイクル寿命試験<sup>5</sup>を, 通常よりも高い 60 °C において実施した。充放電は 150 サイクル継続し, その間, 50 サイクル毎に 30 °C における 0.2 CA 放電容量試験, および, 10 °C における 1 CA 放電容量試験を順に実施した。なお, それぞれの容量試験後には, 0.2 CA で放電容量の 90% を充電後, さらに 0.05 CA で 30% を充電した。

新規有機防縮剤 B を添加したセルの 30 °C における 0.2 CA 放電容量および 10 °C における 1 CA 放電容量の推移を Fig. 3 に示す。電解液に規制されている 0.2 CA 放電容量は, 新規有機防縮剤 B を添加したセルと従来のものを添加したセルとで同等である。一方, 10 °C における 1 CA 放電容量は, 防縮剤 B を添加することによって, 50 サイクル以降, 従来のものを添加したセルの 1.5 倍以上となっている。1 CA 放電容量は, サイクルの進行により徐々に低下するが, 防縮剤 B を添加したセルと従来のものを添加したセルとの差は小さくならず, その優位性は変わらないことがわかる。

150 サイクル時点で電池を解体し, 負極活物質試料の孔径分布を調査した結果, Fig. 4 に示すように, 新規有機防縮剤 B を添加した負極活物質の方が, 従来のものを添加した場合と比較して, 孔径が小さく維持されていることがわかる。これは, 単板で実施した耐高温性の評価結果と一致している。したがって, 過充電に対してだけでなく, VRLA 電池で充放電を繰り返した場合においても, 新規有機防縮剤の耐高温性に

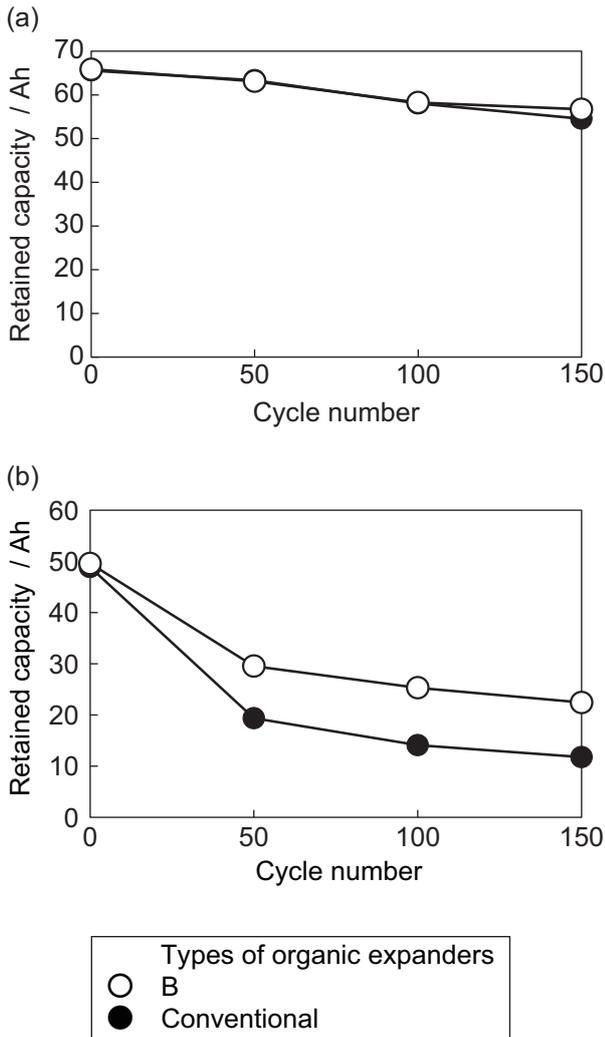


Fig. 3 Retained capacity of VRLA type lead-acid batteries with negative electrode using new organic expander B under the modified cycle test condition at higher temperature of 60 °C based on SBA S 0804. Capacity check conditions: (a) 0.2 CA discharge at 30 °C followed by (b) 1 CA one at 10 °C every 50 cycle. Recovering charge condition: 0.2 CA to 90% of delivered capacity followed by 0.05 CA to 30% of its capacity. Organic expander of B is shown in Table 1.

関する優位性は保たれていると言える。

上記結果から、新規有機防縮剤Bを採用することによって、負極活物質の高温による劣化が抑制され、その結果、耐高温性にすぐれた電池が得られると見込まれる。

### 3.2 開放形電池における評価

チューブ式正極2枚、プレート式負極3枚、ポリエチレン製セパレータおよび比重1.280 g/cm<sup>3</sup>の硫酸で構成された35 Ah、2 Vのクラッド式電池を用い、新規有機防縮剤Bと従来のものとの比較評価を実施

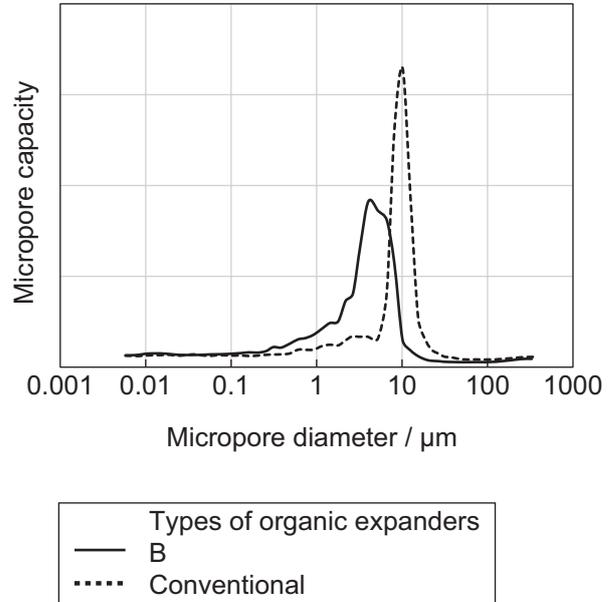


Fig. 4 Micropore distribution of negative active material specimen with new organic expander B for VRLA type lead-acid battery after 150 cycles under modified test condition at higher temperature of 60 °C based on SBA S 0804. Organic expander of B is shown in Table 1.

した。なお、これらの電池の負極活物質における防縮剤の添加量は同一とした。

評価は、JIS サイクル寿命試験<sup>6</sup>をもとに、放電深度を50%に、また、試験温度を50 °Cに変更して実施した。サイクル試験中の容量推移を評価するため、30 サイクル毎に、30 °Cにおける0.2 CA、10 °Cにおける1 CAの容量試験を順に実施した。なお、それぞれの容量試験後には、0.2 CAで放電容量の130%を充電した。

660 サイクル経過時点までの0.2 CAおよび1 CA放電容量の推移をFig. 5に、400 サイクル経過時点の0.2 CAおよび1 CA放電時における正・負極の電位挙動をFig. 6に示す。なお、その単極電位は、Pb/PbSO<sub>4</sub>参照電極で調べた。30 °Cにおける0.2 CA放電容量について、新規有機防縮剤Bを添加したセルは、従来のものを添加したセルと比較し、やや優位であるものの大きな差は認められない。一方、10 °Cにおける1 CA放電容量は、防縮剤Bを添加した場合に、優位な推移を示しており、その差はサイクルが進むにつれて大きくなっている。

Fig. 6に示す単極電位の挙動を見ると、30 °Cにおける0.2 CA放電容量は、新規有機防縮剤Bおよび従来のもの添加のいずれにおいても、正極で規制されて

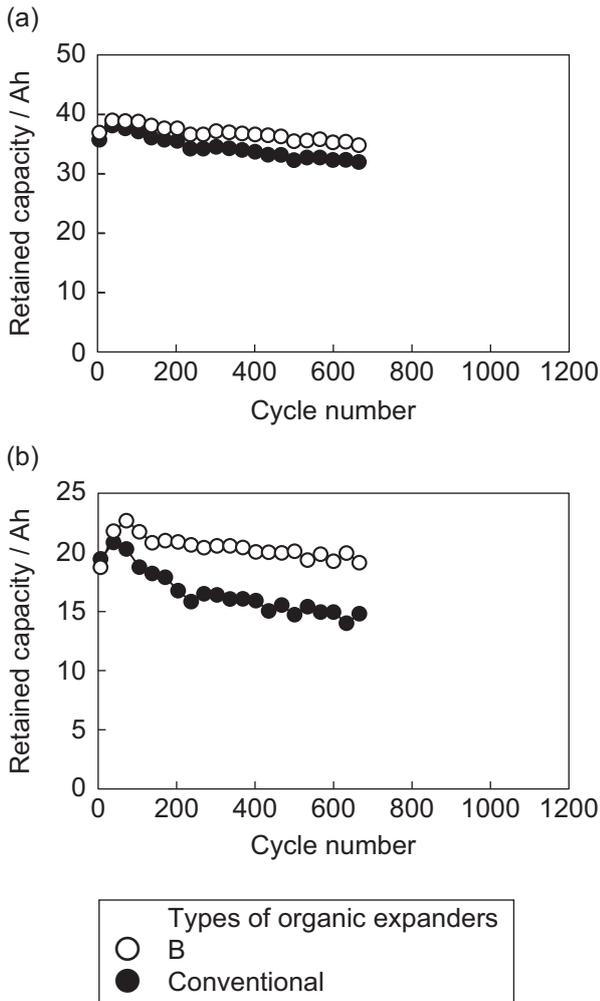


Fig. 5 Retained capacity of vented type lead-acid battery with negative electrode using new organic expander B under modified test condition of DOD 50% cycle test at higher temperature of 50 °C based on JIS D 5303-1. Capacity check condition every 30 cycles : (a) 0.2 CA discharge at 30 °C followed by (b) 1 CA one at 10 °C. Recovering charge condition: 0.2 CA to 130 % of delivered capacity. Organic expander of B is shown in Table 1.

いる。一方、10 °Cにおける1 CA 放電容量は、従来防縮剤添加の場合は、負極で規制されているが、防縮剤 B を添加した場合には、負極よりもむしろ正極に規制されていることがわかる。

したがって、新規有機防縮剤 B を添加することによって、負極活物質の耐高温性が向上し、従来有機防縮剤を添加する場合に比べて、10 °Cにおける1 CA 放電容量の推移が優位になるものと考えられる。本結果からも、新規有機防縮剤 B を採用することによって、負極活物質の高温による劣化が抑制され、その結果、耐高温性にすぐれた電池が得られると見込まれる。

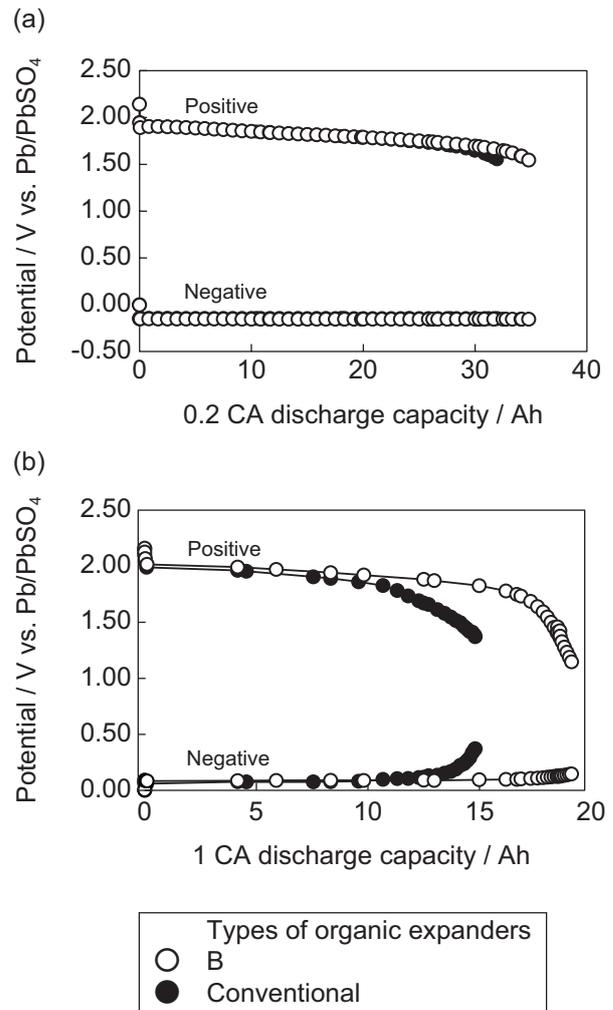


Fig. 6 Discharge potential behaviors of positive and negative electrodes for vented type lead-acid battery with negative electrode using new organic expander B after 400 cycles of DOD 50% under modified test condition at higher temperature of 50 °C based on JIS D 5303-1. Capacity check condition every 30 cycles: (a) 0.2 CA discharge at 30 °C followed by (b) 1 CA one at 10 °C. Recovering charge condition: 0.2 CA to 130% of delivered capacity. Organic expander of B is shown in Table 1.

以上、のべてきたように、今回開発した負極の新規有機防縮剤は、そのスルホン酸基を、従来のベンゼン環の側鎖から、ベンゼン環に直接導入された位置に変更することによって、スルホン酸基と鉛との反応性をより高めることができる。また、負極板の低温における放電性能は、その活物質の孔径の大きさに大きく依存している。したがって、防縮剤の添加効果は、高温使用においても、孔径の大きさを維持できることに基づくものであると考えられる。その結果、負極板の放電性能の、特に低温における低下を抑制することができる。

## 4 まとめ

今回、スルホン酸基を、従来のベンゼン環の側鎖から、ベンゼン環に直接導入された位置に変更した7,000～12,000の分子量を有する有機防縮剤Bを開発した。この新規有機防縮剤Bを、異なる2つのタイプの電池、VRLA電池および開放形電池の負極に添加し、高温環境下でのサイクル試験に供したところ、どちらのタイプの電池においても、従来の有機防縮剤を添加した場合と比較して、耐久性能に優位性があることを確認できた。このように、新規有機防縮剤を負極板に展開することによって、過酷な高温環境下で使用履歴があっても、低温での使用時に放電性能の低下が抑制されるという耐高温性能にすぐれる鉛蓄電池の実用化が可能である。

## 文献

1. T. Takebe, T. Kimura, S. Sano, and T. Fukuta, *Shin-Kobe Technical Report*, **16**, 27 (2006).
2. I. Ban, Y. Yamaguchi, Y. Nakayama, N. Hirai, and S. Hara, *J. Power Sources*, **107**, 167 (2002).
3. K. Sawai, T. Funato, M. Watanabe, H. Wada, K. Nakamura, M. Shiomi, and S. Osumi, *J. Power Sources*, **158**, 1084 (2006).
4. Website [http://kccn.konan-u.ac.jp/chemistry/ia/contents\\_07/12.html](http://kccn.konan-u.ac.jp/chemistry/ia/contents_07/12.html).
5. SBA (Standard of Battery Association) S 0804:2009. 小形電動車用制御弁式鉛蓄電池.
6. JIS (Japan Industrial Standard) D 5303-1:2004. 電気車用鉛蓄電池 第1部：一般要件および試験方法.