

鉛蓄電池用極板の電気化学的特性評価

Analysis for obtaining electrochemical properties of electrodes for lead-acid batteries

濱野 泰如* 大林 千紘** 田中 誠人*
山中 健司* 秦 公樹*

Yasuyuki Hamano Chihiro Obayashi Makoto Tanaka
Kenji Yamanaka Kohji Hata

Abstract

Impedance characteristics of positive and negative plates of lead-acid batteries with four electrodes configuration were obtained. The kinetic arcs in complex plane plots are analyzed by the theoretical solution. The parameters of a positive plate such as exchange current density, double layer capacitance, and ionic conductivity were determined.

Key words : Lead-acid battery; Electrochemical impedance spectroscopy; Porous electrode

1 はじめに

エネルギー密度や出力密度を高めるため、鉛蓄電池には多孔性電極が利用されている。多孔性電極を使うことで、鉛の平板電極と比べて電気化学反応がおこる反応表面積を極めて高くすることができる。これにより、省スペースかつ軽量の電池設計が可能となり、自動車などの移動体用の電源システムを支える電池技術につながっている。

多孔性電極の細孔構造は、電池の性能に大きく影響を与えることが知られている。例えば、鉛蓄電池の正極においては、放電反応の停止は、放電生成物である硫酸鉛が活物質中の細孔を閉塞することによっておこ

ることが知られている¹。多孔性電極の空隙率や細孔径といった細孔構造に関する諸特性は、電池の性能を決める重要な因子であることから、鉛蓄電池に限らず、様々な電池系において研究の対象となっている。多孔性電極に関する数理的なモデルは、Newmanらにより提案されており、このモデルを使うことで鉛蓄電池の充放電特性をシミュレーションすることができる²⁻⁴。また、井上らは、FIB-SEMによってリチウムイオン電池の活物質のマイクロ構造を計測し、計測した三次元データを基に電気化学的挙動をシミュレーションし、細孔構造がイオン伝導性に与える影響を評価している⁵。

多孔性電極の物性の把握により、電気化学や流体力学といった物理現象に基づいた製品特性のシミュレーションモデルを構築することができる。この物理モデルによるシミュレーションにより、設計最適化やロバスト設計、さらには電源システム全体の最適化や高品質化に貢献できることが期待される。多孔性電極を物

* グローバル技術統括センター 技術開発本部
第二開発部

** グローバル技術統括センター 技術開発本部
第三開発部

理モデルで記述するためには、交換電流密度、二重層容量および電気伝導率のパラメータが必要となる。これらの評価には、対称セルを使う方法^{6,7}や、電位ステップ法⁸などが知られている。しかしながら、推定したいパラメータの多さや、実験上の制約により、困難を伴うことが多い。そこで、本報では、自動車用鉛蓄電池の極板を用い、その電気化学的パラメータを簡便に評価する手法の検討をおこなった。

2 実験方法およびデータ解析方法

2.1 実験方法

図1に示す電極の配置にて、四端子法により極板のインピーダンス特性を測定した。自動車用鉛蓄電池の極板（幅100 mm、高さ110 mm）を試験極とし、参照極にPb|PbSO₄、作用極と対極に鉛板を用いた。インピーダンス特性の測定は電流制御で行い、測定の繰り返し精度が低下しない範囲で最も小さい振幅を採用した。また、電解液である硫酸水溶液の密度は1.280 g cm⁻³（20℃）とし、25℃の水槽中で実験をおこなった。

2.2 解析式およびパラメータ推定

実験によって得られるインピーダンス V/I を、電極厚さ L [m]、試験極の投影面積 A [m²]、多孔性電極マトリックスの電気伝導率 σ [S m⁻¹] で無次元化したインピーダンス $Z^* = \sigma AV/IL$ の解析解は、

$$Z^* = \sigma Z = R_{\Omega} \left[1 - 2 \left(\frac{\sigma}{K} \right) \left(\frac{C}{V_{AC}} \right) \right] \quad (1)$$

ただし、

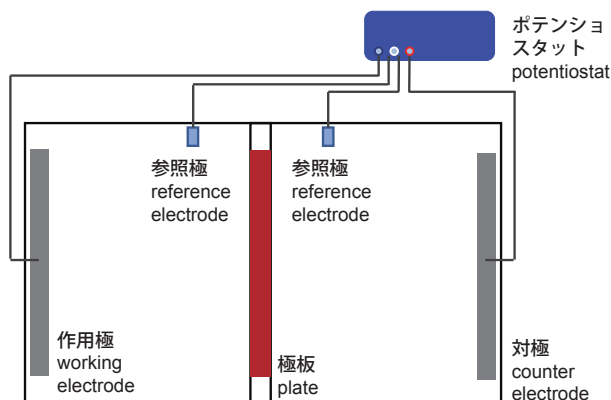


図1 電極配置の模式図（上面図）

Fig. 1 Schematic illustration of the experimental configuration (top view).

$$c = \frac{1 - \cosh v_{AC}}{\sinh v_{AC}} \quad (2)$$

$$R_{\Omega} = \frac{1}{1 + (\kappa / \sigma)} \quad (3)$$

$$v_{AC} = v \sqrt{1 + \frac{C\omega}{i_0 n F} j} \quad (4)$$

$$v = L \sqrt{\frac{a(\kappa + \sigma)}{\kappa \sigma} (i_0 n F)} \quad (5)$$

$$f = F/RT \quad (6)$$

と求められている⁹。ここで、 i_0 、 C 、 κ は、それぞれ交換電流密度 [A m⁻²]、二重層容量 [C m⁻²]、多孔性電極ポア内電解液のイオン伝導率 [S m⁻¹] であり、 n 、 F 、 R 、 T は、それぞれ電極反応に関わる電子数、ファラデー定数、気体定数、温度である。また、 a 、 ω はそれぞれ比表面積 [m⁻¹]、周波数 [s⁻¹] であり、 j は虚数単位である。なお、この解析解は、macro-homogeneous modelに基づいており、電流密度 i [A m⁻³] を、式(7)に示すように過電圧 η [V] に対して線形化している。

$$i = aC \frac{\partial \eta}{\partial t} + a i_0 n F \eta \quad (7)$$

計測したインピーダンス値と式(1)を用いて、最小二乗法により各パラメータの値を推定した。パラメータの探索には株式会社 Preferred Networks が提供するオープンソースソフトウェアの Optuna™を使用した。

3 結果および考察

3.1 正極のインピーダンス特性の解析

図2に正極のインピーダンス特性およびフィッティングの結果を示す。なお、参照極間の溶液抵抗 R_{Sol} を別途計測し、計測値 Z_{mea} を $Z = (Z_{mea} - R_{Sol}) A/L$ [Ω m] へと変換している。計測した正極のインピーダンス特性は、解析式から得られた結果とほとんど一致していた。図3に示すように、極板の表裏を貫通する方向に流れる電流は、細孔内の電解液だけでなく、電極反応を介して活物質 (PbO₂) を通ることができる。界面には電気二重層による容量成分があるため、活物質を流れる経路のインピーダンスは周波数依存性があり、そのため図2(a)のような円弧をもったスペクトルが現れる。また、図2のインピーダンスの1-100 Hzの範囲には、実測値に小さな円弧が見ら

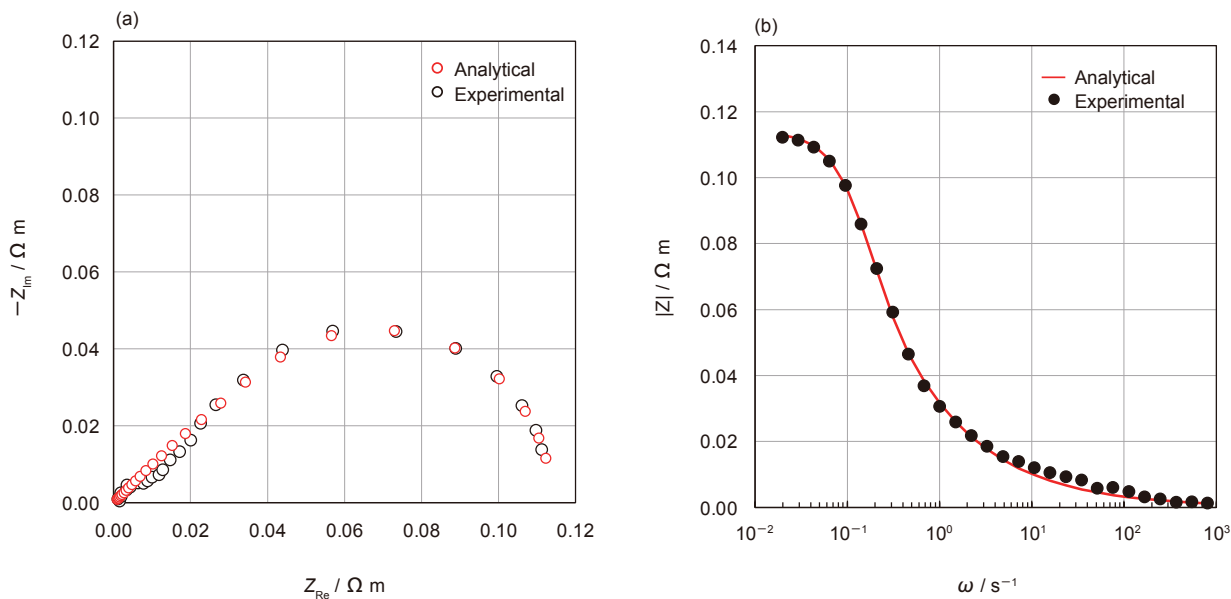


図2 正極のインピーダンス特性および解析結果

Fig. 2 Impedance response of the positive electrode: (a) Cole-Cole plot, (b) Bode plot. Analytical results are obtained using Eq. (1) with the parameters of $i_0 = 5.89 \text{ mA m}^{-2}$, $C = 8.99 \text{ C m}^{-2}$, $\kappa = 6.30 \text{ S m}^{-1}$ and $\sigma = 5000 \text{ S m}^{-1}$.

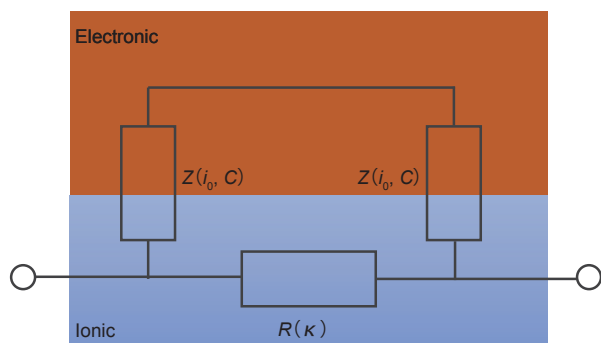


図3 極板の電気伝導に関する模式図. 活物質の電気抵抗は簡略化のため示していない. $Z(i_0, C)$ および $R(\kappa)$ で示す素子のインピーダンス特性により電流の分配が定まる.

Fig. 3 Schematic illustration of the conduction through electrodes. Electronic resistances in the active material are not illustrated to simplify the model. The ratio of the magnitude of electronic and ionic currents are determined by $Z(i_0, C)$ and $R(\kappa)$.

れており、この円弧部分において解析式との乖離が見られた。この理由については、本結果だけでは明らかにすることはできないが、極板の厚さ方向におけるパラメータの不均一さや、本解析式で考慮できていない反応過程の影響が考えられる。なお、拡散過程を考慮することによって複数の円弧を表現できることは解析的に示されている¹⁰。この1-100 Hzにおける乖離は

十分小さいため、式(1)を使った解析には影響を与えないと判断した。

3.2 正極のパラメータ推定

図2の実測値と式(1)から、 i_0 , C , κ の3つのパラメータが推定できるかどうか検討した。なお、 σ の推定に関して、理論的にはその値を高周波数側の切片から求めることができるが、本実験系においては切片の測定精度が不十分であるため評価できなかった。これは、 σ は κ と比べて非常に大きな値であることから、系全体のインピーダンスに対して σ の与える影響が小さいためである。そこで、 σ が十分に大きい値であれば、インピーダンス特性は大きく変わらないため、 σ を 5000 S m^{-1} として計算をおこなった。

図4に、 κ を $0.6\text{--}10 \text{ S m}^{-1}$ の範囲で変化させ、 i_0 と C の最適化をおこなったときのRMSEを示す。まず、 κ が 9 S m^{-1} 以上のときについて説明する。 κ が 9 S m^{-1} を超えるとRMSEは急激に増加した。図3に示すような単純な並列回路で考えた場合、系全体のインピーダンスは、伝導性の高い方の経路によって定まる。したがって、 κ の推定範囲には上限が存在する。電解液を通る経路の伝導性がより高い場合、 κ の取りうる最大値は、活物質を通る経路において電流が流れない場合、すなわち $i_0 = 0$ のときである。このときの κ を求めると、 8.87 S m^{-1} であった。したがって、 κ がこ

の値を上回るとき、フィッティングの精度は低下する。次に、 κ が 3 S m^{-1} 以下のとき、RMSEが一定となった領域について考察する。図5に各周波数における無次元化パラメータである ν および C/i_{0nf} と式(2)で示される無次元パラメータ c の関係を示す。図5より、 ν が大きくなるにつれて、 c は -1 に漸近する。そこで、 $c = -1$ かつ $\kappa \ll \sigma$ であるとすると、式(1)

は次のように近似することができる。

$$Z^* = 1 + \frac{2\sigma}{L\sqrt{a\kappa(i_{0nf} + C\omega j)}} \quad (8)$$

式(8)より、このとき κ は i_0 と C の係数となっているため、異なる κ であったとしても、 i_0 と C を κ の増加率で割ることにより、まったく同一なスペクトルとなる。したがって、この条件が満たされる場合においては、各パラメータを決定することはできない。

最後に κ が $3\text{--}9 \text{ S m}^{-1}$ の範囲におけるRMSEの極小値近傍について考察する。RMSEが最小となったときのパラメータは、 $i_0 = 5.89 \text{ mA m}^{-2}$ 、 $C = 8.99 \text{ C m}^{-2}$ 、 $\kappa = 6.30 \text{ S m}^{-1}$ であり、このとき $\nu = 2.27$ 、 $C/i_{0nf} = 19.6$ であった。図5より、このときの c は -1 とならないため、パラメータを分離できる可能性がある。そこで、RMSEの極小値近傍における、解析解のインピーダンス特性を把握することで、パラメータ推定において重要となる周波数領域を明らかにすることを試みた。図6に、 κ を $4.15, 6.30, 8.43 \text{ S m}^{-1}$ として i_0 と C を最適化した際のCole-Cole plotおよび各周波数における実験値との残差を示す。なお、RMSEは、それぞれ $2.37, 1.97, 2.37 \text{ m}\Omega \text{ m}$ である。図6(b)において、高周波数側($\omega > 100 \text{ s}^{-1}$)の残差はそれぞれ同じ値となっており、また、 $0.1\text{--}1 \text{ s}^{-1}$ の

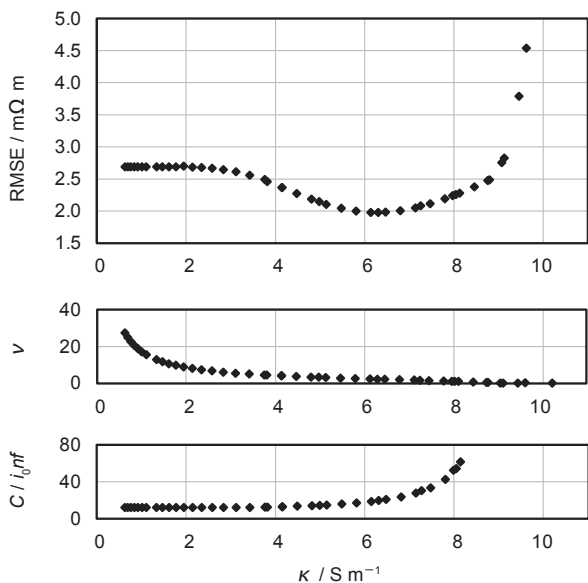


図4 パラメータ推定の結果
Fig. 4 Results of the parameter estimation.

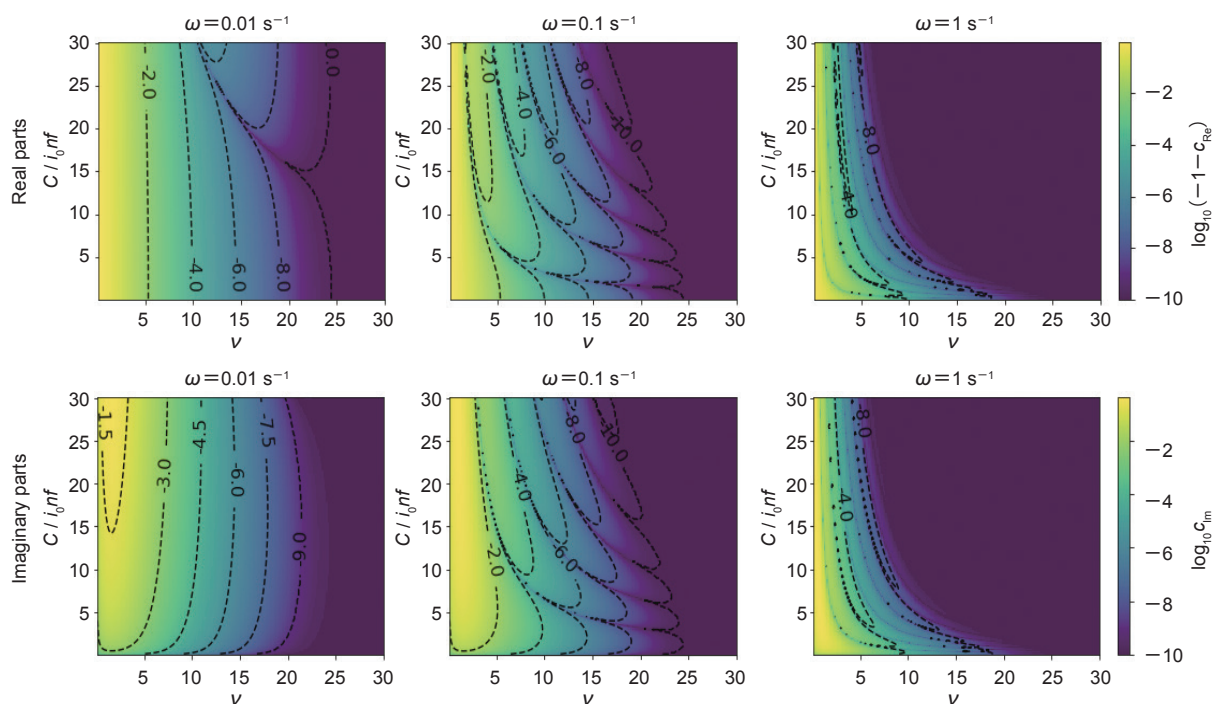


図5 電気化学的パラメータと c の関係性。 ν および C/i_{0nf} が高いと c は -1 に漸近する。
Fig. 5 Relationship between electrochemical parameters and c . High value of ν and C/i_{0nf} leads to $c \rightarrow -1$.

範囲で差が見られた。したがって、パラメータ推定の結果は、 $0.1\text{--}1\text{ s}^{-1}$ の範囲におけるインピーダンスの値に強く依存すると考えられる。また、このことから、パラメータ推定の精度を高めるためには、特に $0.1\text{--}1\text{ s}^{-1}$ の範囲におけるインピーダンスの値の測定精度に注意しなければならない。

3.3 負極のインピーダンス特性

図7に負極のインピーダンス特性を示す。正極と大きく異なり、二つの円弧が観測された。また、正極の Bode plot と比較すると、円弧の持つ時定数が異なっており、負極はより小さな時定数を持った応答を示すことがわかる。これは、負極活物質の比表面積が

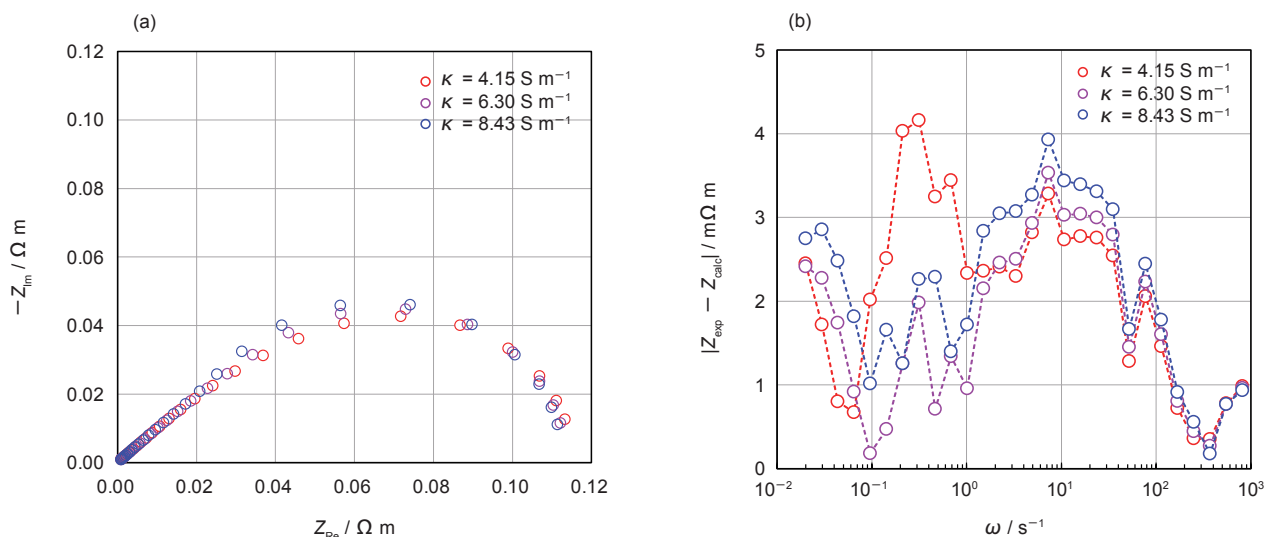


図6 $\kappa = 4.15, 6.30, 8.43\text{ S m}^{-1}$ のとき、解析式から得られた (a) インピーダンス特性および (b) 実験値との残差。 i_0 と C は、それぞれの条件において最適化されている。

Fig. 6 (a) Analytical impedance response of the positive electrode and (b) residual values between analytical and experimental result with $\kappa = 4.15, 6.30$ and 8.43 S m^{-1} . i_0 and C are optimized in each calculation.

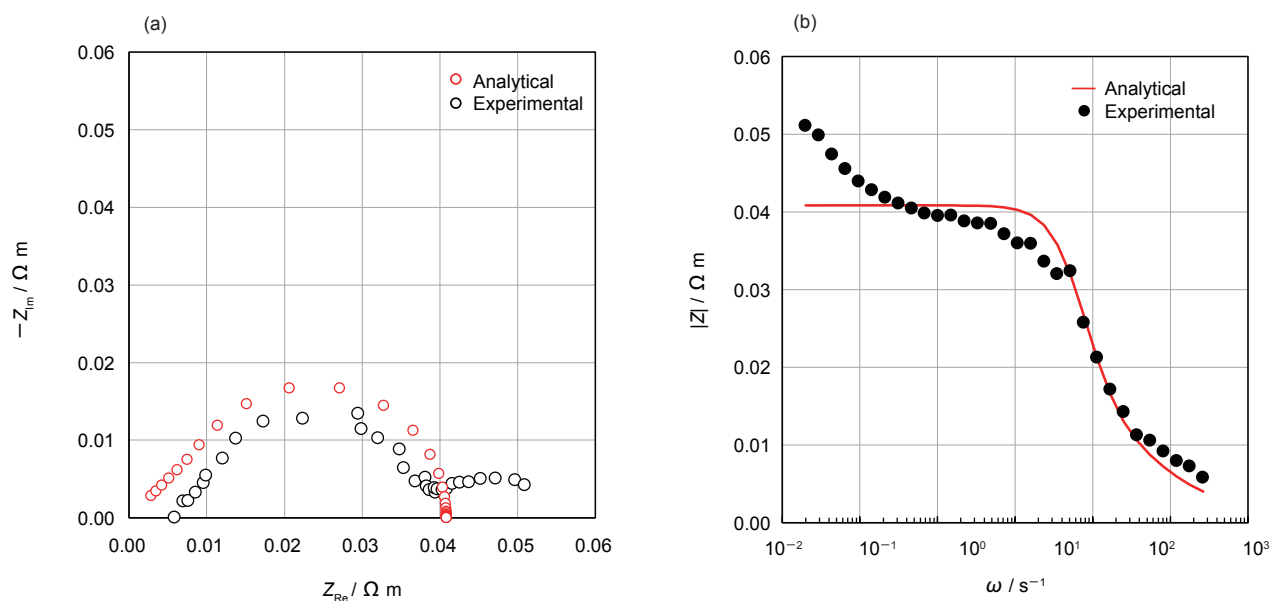


図7 負極のインピーダンス特性および解析結果

Fig. 7 Impedance response of the negative electrode: (a) Cole-Cole plot, (b) Bode plot. Analytical results are obtained using Eq. (1) with the parameters of $i_0 = 9.39\text{ mA m}^{-2}$, $C = 0.872\text{ C m}^{-2}$, $\kappa = 24.2\text{ S m}^{-1}$ and $\sigma = 20000\text{ S m}^{-1}$.

低く二重層容量が小さいためであると考えられる。

正極でおこなった解析と同じように、周波数依存性からパラメータを分離できることを期待したが、図7に示すように本モデルでは実験データを再現できなかった。拡散過程をモデルに導入することで、複数の円弧を表現できることが示されているように¹⁰、負極においてはモデルとする解析式を正極と変える必要があると考える。

3.4 正極のインピーダンス特性の温度依存性

最後に、本手法を用いたパラメータ推定の応用の一例として、温度を変えた条件でインピーダンス特性を測定し、各パラメータの温度依存性を解析した結果を紹介する。正極板におけるパラメータ推定の結果を表1に示す。まず、 $i_0 = 0$ としたときの κ を求め、これを κ_{\max} とした。温度が高いほど κ_{\max} の値は高く、これは硫酸の電気伝導率は高温ほど高いことと一致する。さらに、 $\kappa < \kappa_{\max}$ となる範囲において、各パラメータの最適化をおこなった。得られた κ は、温度に対して単調増加となる関係であった。しかし、5℃における κ は、 κ_{\max} の約25%であり、他の条件と比べて低い値であった。また、 i_0 は、5℃のとき最も高くなっており、通常期待されるような高温ほど交換電流密度が高い関係と異なる結果であった。これらのことから、本手法を用いることで、異なる温度条件においても各パラメータは推定可能であると考え、5℃のときのデータのように計測誤差やモデルの誤差によって、推定値にバラツキが生じることに注意しなければならない。パラメータの妥当性については、その他の解析手法によって二重で確認できることが望ましいと考える。

表1 式(1)によるパラメータ推定結果。同じ電極を使い、異なる温度で実験を行った。 κ_{\max} は $i_0 = 0 \text{ A m}^{-2}$ のときに得られる値である。

Table 1 Parameters estimated by Eq. (1). The same electrode was used in the experiments with different temperature. κ_{\max} is obtained with $i_0 = 0 \text{ A m}^{-2}$.

Temp [°C]	i_0 [A m ⁻²]	C [C m ⁻²]	κ [S m ⁻¹]	κ_{\max} [S m ⁻¹]
5	0.023	9.86	1.72	7.18
15	0.0103	6.32	5.84	9.64
25	0.0082	5.42	7.78	11.0
35	0.0092	6.36	9.40	13.0

4 まとめ

鉛蓄電池の正極のインピーダンス特性を式(1)により解析することで、 i_0 , C, κ の三つの電気化学的パラメータを推定できることを示した。負極においては、インピーダンス特性に2つの円弧が確認されることから、式(1)は適用できなかった。本手法は、実際の極板をそのまま使って電気化学的パラメータを評価でき、鉛蓄電池のメカニズム解析や設計の最適化、電気化学モデルによる充放電特性のシミュレータなどに活用できると考える。

参考文献

1. 浅井兼治, 坪田正温, 米津邦雄, *GS News*, 第38巻, 第2号, 74-79 (1979).
2. J. Newman, C. W. Tobias, *J. Electrochem. Soc.*, **109**, 1183 (1962).
3. H. Gu, T. V. Nguyen, R. E. White, *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 2953 (1987).
4. M. Cugnet, S. Laruelle, S. Grugeon, B. Sahut, J. Sabatier, J. Tarascon, A. Oustaloup, *J. Electrochem. Soc.*, **156**, A974 (2009).
5. G. Inoue, M. Kawase, *J. Power Sources*, **342**, 476 (2017).
6. N. Ogihara, S. Kawauchi, C. Okuda, Y. Itou, Y. Takeuchi, Y. Ukyo, *J. Electrochem. Soc.*, **159**, A1034 (2012).
7. 田尾洋平, 増田真規, 山福太郎, 森澄男, 佐々木丈, 稲益徳雄, 吉田浩明, *GS Yuasa Technical Report*, **11**, 17 (2014).
8. W. Tiedemann, J. Newman, *J. Electrochem. Soc.*, **122**, 70 (1975).
9. P. M. Gomadam, J. W. Weidner, T. A. Zawodzinski, A. P. Saab, *J. Electrochem. Soc.*, **150**, E371 (2003).
10. S. Devan, V. R. Subramanian, R. E. White, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, A905 (2004).