

鉛蓄電池用 Pb-Ca-Sn 負極合金の 電位ステップサイクルにおける 腐食挙動

Corrosion Behavior of Pb-Ca-Sn Alloy of Negative Electrode for Lead-acid Battery during Potential Step Cycles

坪井 裕一* 沢井 研* 塩田 匡史*
平井 信充** 大角 重治*

Yuichi Tsuboi Ken Sawai Masashi Shiota
Nobumitsu Hirai Shigeharu Osumi

Abstract

Corrosion behavior of Pb-Ca-Sn alloy of negative electrode for lead-acid battery has been investigated by measurement of weight loss after dissolving corrosion product formed under various potential step cycling patterns and by observation using in-situ analysis of electrochemical atomic force microscope (EC-AFM). No severe corrosion was observed during potential step cycle at cathodic potential equal to or less noble than -140 mV, at that equal to or noble than -20 mV vs. Pb/PbSO₄/3.39 M H₂SO₄, or under constant potential condition from $+20$ to $+60$ mV without stepping, though severe corrosion was observed at cathodic potential ranging from -120 to -40 mV and at anodic potential equal to or noble than $+40$ mV. The corrosion was decreased with periodical reduction at high polarization of -160 mV. The mechanism of severe corrosion was verified to be caused by the oxidation of Pb to PbSO₄ followed by its partial reduction of passive PbSO₄ film during each potential step cycle, resulting in porous corrosion layer.

Key words: Lead-acid battery; Pb-Ca-Sn alloy for negative electrode; Corrosion; Passivation

1 緒言

鉛蓄電池においては、正極のポール、ストラップ、極板耳、または格子などの鉛合金部材が腐食を受けることはよく知られている¹⁻³⁾。これらの部材は電解液である硫酸水溶液の環境下で高い電位にさらされているために、容易に腐食される傾向があるが、その腐食

* (株)ジーエス・ユアサ パワーサプライ
インダストリー事業本部 技術開発本部 研究開発部

** 大阪大学大学院工学研究科

層が不働態として働くので^{1,2)}、他の金属と比較すると腐食速度はかなり遅い。一方、負極部材は正極の場合のような高い電位にさらされることがないために、腐食を受けにくい。とくに充電時には、負極電位はPb/PbSO₄の平衡電位よりも卑になり、腐食生成物である硫酸鉛が鉛へと還元されるので、負極部材の腐食は進行しないものと考えられてきた。

しかしながら、近年、負極部材の腐食が電解液露出部でおこり、その現象は、溶存酸素や合金中のSbなどが影響することが報告されてきている^{4,8)}。また、電解液中における電極表面の反応を直接観察することができるきわめて有効な手法に、電気化学原子間力顕微鏡(EC-AFM)⁹⁻¹⁸⁾がある。これまでに、硫酸水溶液中におけるPbおよびPbO₂電極の酸化/還元による形態変化に関するEC-AFM観察がおこなわれており、鉛蓄電池の正負極板の電気化学的な反応についての様々な知見が得られている⁹⁻¹⁸⁾。

このたび、著者らは、Pb合金がPb/PbSO₄の平衡電位付近で特定の電位ステップを繰り返すと、電解液中で容易に腐食することを見出した。その腐食挙動を明らかにするために、酸化および還元電位などを変えた電位ステップサイクル試験をおこなって、腐食量を調べた。さらに、電極表面をEC-AFMでin-situ観察して、その腐食の進行機構を解析した。本報告は、その結果について述べたものである。

2 実験

2.1 腐食試験

Pb合金は、厚み0.8 mm、見かけ表面積24 cm²のPb-0.06 weight % Ca-0.6 weight % Sn合金圧延シートを用いた。この合金片を作用極とし、対極に純Pbシート、電解液に3.39 M H₂SO₄および参照極にPb/PbSO₄/3.39 M H₂SO₄電極を用いた三極式セルを製作して、腐食試験をおこなった。

試験は、周囲温度40℃で、種々の電位ステップサイクルおよび定電位法で168時間おこなった。その際に生じた腐食量は、試験終了後に腐食層をアルカリマニット溶液で除去した電極の質量変化から求めた。なお、作用極は、前処理として、40℃、3.39 M H₂SO₄中、30 mAで2時間の還元をおこなった。

2.1.1 電位ステップサイクル試験

電位ステップサイクルとして、つぎの4種類のパターンで試験をおこなった。

(1) 酸化電位が一定で、還元電位が異なる場合

酸化電位：+40 mV vs. Pb/PbSO₄/3.39 M H₂SO₄ (以下、電位は参照電極を基準とする)
還元電位：0, -20, -40, -60, -80, -100, -120, -140, および -160 mV
設定電位保持時間：30 s

(2) 還元電位が一定で、酸化電位が異なる場合

酸化電位：+20, +40, +70, および +100 mV
還元電位：-80 mV
設定電位保持時間：30 s

(3) 設定電位保持時間が異なる場合

酸化電位：+40 mV
還元電位：-80 mV

1 設定電位保持時間 (括弧内は合計サイクル数) :
15 (20160), 30 (10080), 45 (6720), および 60 s (5040 サイクル)

(4) サイクル中定期的により卑な還元電位を印加する場合

電位ステップサイクル条件
酸化電位：+40 mV
還元電位：-80 mV
設定電位保持時間：30 s

定期的な還元

電位および保持時間：-160 mV, 180 s

印加する頻度 (括弧内は合計サイクル数) : 17 (8568), 27 (9072), 57 (9576), および 117 サイクルごと (9827 サイクル)

各種パターンの特徴がよりわかるように、それぞれの模式図をFig. 1～4に示した。

2.1.2 定電位試験

作用極の電位を+20, +30, +40, +50, および +60

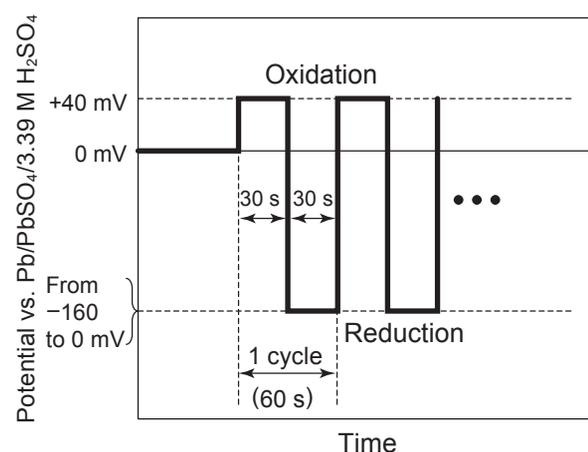


Fig. 1 Potential step cycle pattern for the corrosion test (1) of Pb alloy electrode.

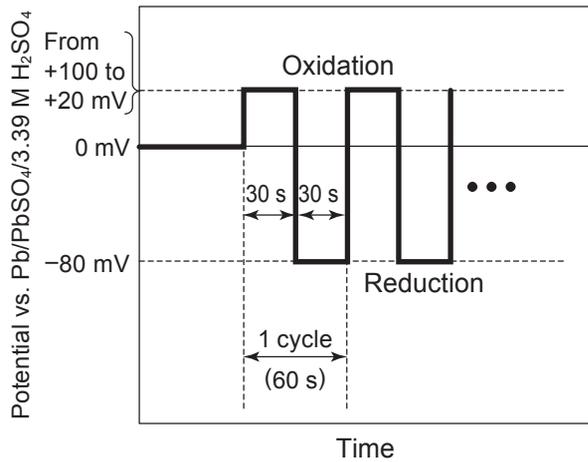


Fig. 2 Potential step cycle pattern for the corrosion test (2) of Pb alloy electrode.

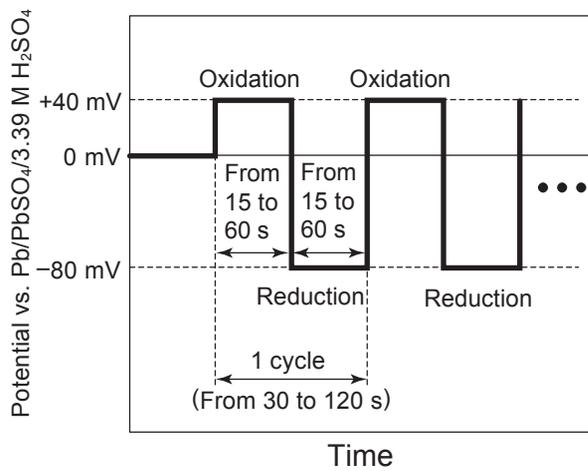


Fig. 3 Potential step cycle pattern for the corrosion test (3) of Pb alloy electrode.

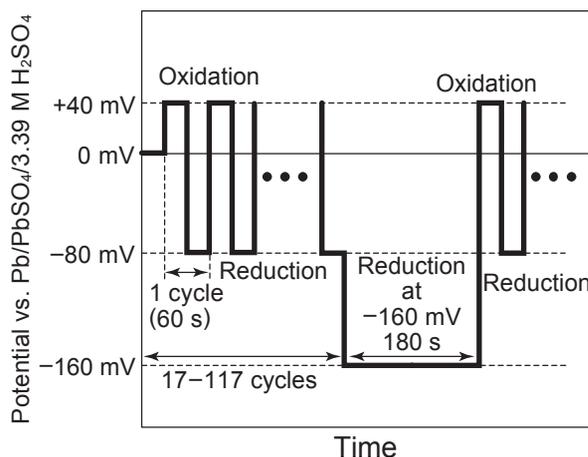


Fig. 4 Potential step cycle pattern for the corrosion test (4) of Pb alloy electrode.

mV とし、168 時間アノード分極した。

2.2 EC-AFM による電極表面の in-situ 観察

腐食進行形態を調査するために、EC-AFM による in-situ 観察をおこなった。その装置の模式図を Fig. 5 に示す。作用極に長さ 100 mm、幅 20 mm の合金シート、対極に PbO₂ 電極、参照極に Hg/Hg₂SO₄/0.5 M H₂SO₄ を用いて、腐食試験と同様に三極式セルを製作した。なお、作用極は、その表面を耐水研磨紙で研磨したのち、アルミナ懸濁液でパフ研磨してから、さらに、前処理として、3.39 M H₂SO₄ 中、-390 と -190 mV の電位で各 10 分間ずつ還元して、表面の PbSO₄ を除去した。EC-AFM 観察は、酸化電位を +40 mV に固定し、還元電位を -200, -80, および -20 mV に変化した電位ステップサイクルをおこなった試料についておこなった。その酸化および還元の時間は 30 秒、観察の所要時間は 60 秒、測定の雰囲気温度は 25 °C とした。その電位ステップのプロファイルおよび EC-AFM 観察したタイミングを Fig. 6 に示す。なお、AFM の観察領域は 10 μm × 10 μm、観察モードは deflection モード、1 画像あたりのスキャン時間は 52 秒とした。

3 結果および考察

3.1 腐食試験

3.1.1 電位ステップサイクル試験

酸化電位が 40 mV と一定で、還元電位を変化させた電位ステップサイクル試験における Pb 合金シートの質量の減少量を Fig. 7 に示す。この図から、還元

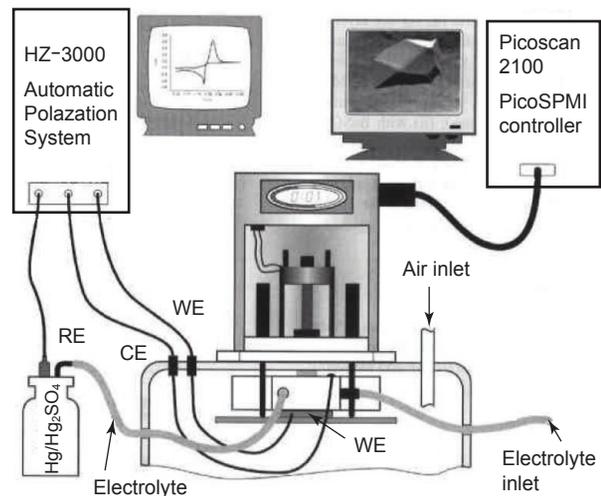


Fig. 5 Schematic diagram of EC-AFM apparatus for in-situ observation on the surface of Pb alloy electrode.

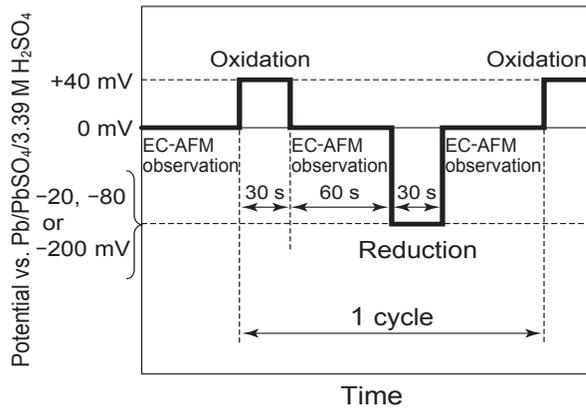


Fig. 6 Potential step cycle pattern for in-situ observation on the surface morphology of Pb alloy electrode by EC-AFM.

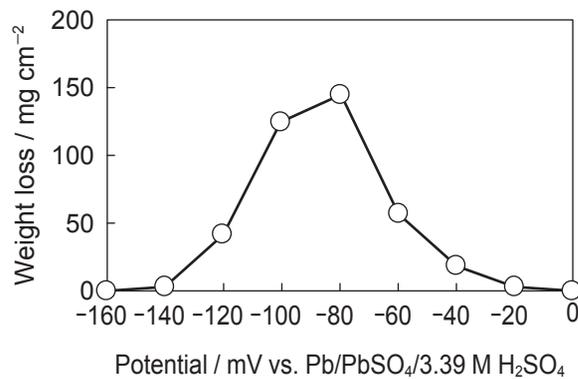


Fig. 7 Weight loss of Pb alloy electrode after potential step corrosion test at 40 °C under the condition of various cathodic potentials from anodic potential of +40 mV vs. Pb/PbSO₄/3.39 M H₂SO₄.

電位が -20 mV 以上または -140 mV 以下の場合にはほとんど腐食しないが、-40 ~ -120 mV の範囲では腐食することがわかる。とくに還元電位が -80 mV のときには、その質量の減少量が 145 mg/cm² と最大となっている。このように特定の還元電位でステップした場合にだけ、腐食の進行する現象を調べるために、この条件下の腐食層の断面構造を観察した。その断面の SEM 像を Fig. 8 に示す。腐食層の形態は、全体が多孔質であることがわかる。また、X 線回折の結果、その組成は PbSO₄ であることもわかった。したがって、このような特定電位のステップを繰り返した場合には、緻密な PbSO₄ の腐食層が形成されないものといえる。このことは、腐食量が最大となった 145 mg/cm² の質量の減少量の値からも裏づけられる。すなわち、この値は、Pb 合金シートの厚さに換算す

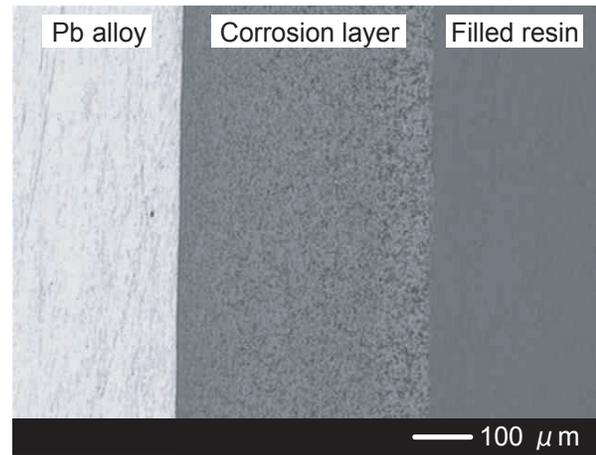


Fig. 8 SEM images of cross-sectional Pb alloy electrode after potential step corrosion test at 40 °C under the condition of anodic and cathodic potentials of 40 and -80 mV vs. Pb/PbSO₄/3.39 M H₂SO₄, respectively.

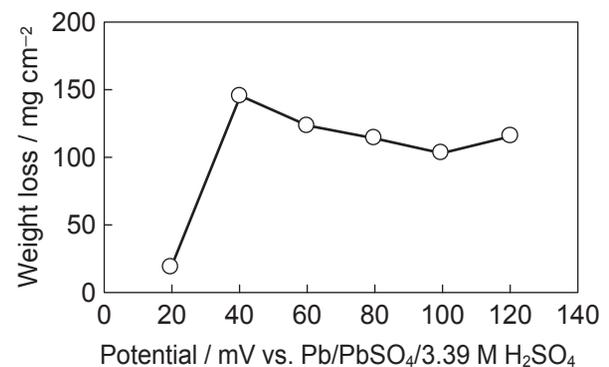


Fig. 9 Weight loss of Pb alloy electrode after potential step corrosion test at 40 °C under the condition of various anodic potentials from cathodic potential of -80 mV vs. Pb/PbSO₄/3.39 M H₂SO₄.

ると 0.128 mm に相当する。これが、すべて無孔質の PbSO₄ になったと仮定した場合の厚さは 0.336 mm と算定される。一方、Fig. 8 の腐食層の厚さは 0.445 mm という大きい値であることから、腐食層は、多孔質であると帰結できる。

つぎに、還元電位を腐食量が最大となった -80 mV にして、酸化電位を変化させたときの場合のものについて Fig. 9 に示す。この図から、酸化電位が +20 mV では腐食は少ないが、+40 mV になると急激に増加し、それよりも高い電位では、やや低下するものの腐食量は多いことがわかる。電位ステップサイクルにおける腐食量の酸化および還元電位への依存性を比較すると、腐食の進行は主に、還元電位に大きく左右される

ものと考えられる。

1ステップあたりの時間を変化させた場合のものについて Fig. 10 に示す。この図には、10080 サイクルあたりの質量の減少量に換算した場合のものについても示した。この図から、1ステップあたりの時間が短いほど、つまりサイクル数が多いほど、その腐食量は多いことがわかる。また、サイクル数が同じなら、その時間が長いほど腐食量が多いといえる。

また、種々の頻度で -160 mV で還元した場合のものについて Fig. 11 に示す。この図から、その還元の頻度が高くなるほど腐食量は少ないことがわかる。したがって、定期的に -160 mV で還元することによって、腐食で形成された PbSO_4 結晶の一部が金属 Pb に

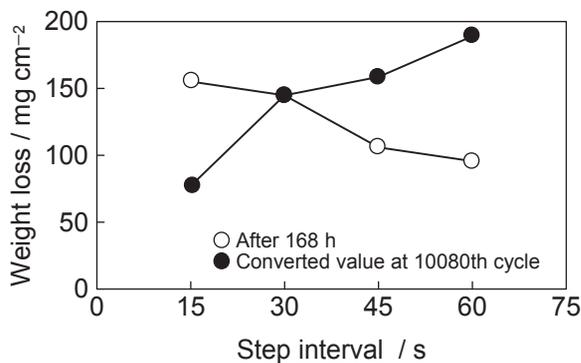


Fig. 10 Weight loss of Pb alloy electrode after potential step corrosion test at 40 °C at various step intervals under the condition of anodic and cathodic potentials of $+40$ and -80 mV vs. $\text{Pb}/\text{PbSO}_4/3.39$ M H_2SO_4 , respectively.

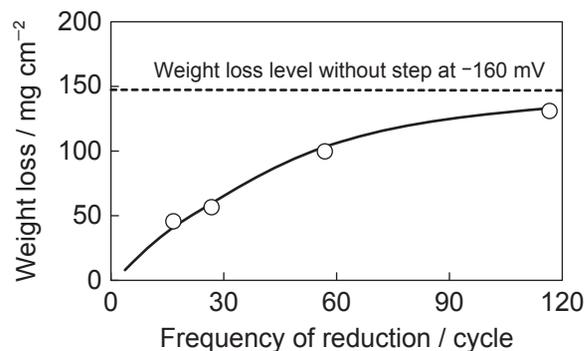


Fig. 11 Weight loss of Pb alloy electrode after potential step corrosion test at 40 °C with cathodic polarization at -160 mV for 180 s at various frequencies under its test condition of anodic and cathodic potentials of $+40$ and -80 mV vs. $\text{Pb}/\text{PbSO}_4/3.39$ M H_2SO_4 , respectively.

還元されて、腐食の進行が抑制されたものと考えられる。

3.1.2 定電位試験

異なるアノード電位で、定電位に保持した場合の質量の減少量を Fig. 12 に示す。この図から、広い範囲の電位で、腐食は進行しないことがわかる。前節の電位ステップサイクル試験の場合と比較すると、Pb 合金シート表面に、緻密な PbSO_4 不働態層が形成されるものと考えられる。このことから、特定の還元電位にステップした場合にのみ腐食が進行するといえる。

3.2 EC-AFM による in-situ 観察

電位ステップサイクル試験の1サイクル目の初期状態、 $+40$ mV 酸化後、 -200 mV 還元後における電極表面の EC-AFM 像を Fig. 13 の (a), (b) および (c) にそれぞれ示す。なお、これらは同一電極の同一場所を観察した像である。 $+40$ mV で酸化すると、 5 μm 以上の平滑な結晶が電極表面をおおうことがわかる [Fig. 13 (b)]. これは、酸化によって PbSO_4 結晶が電極表

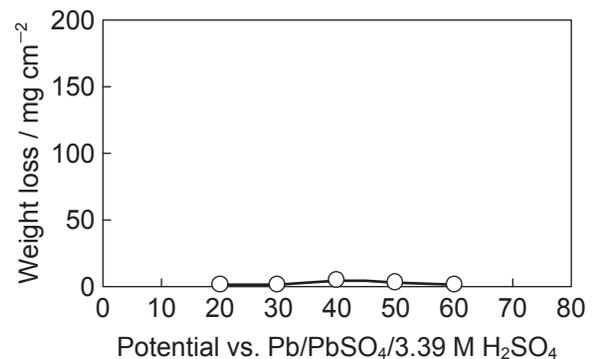


Fig. 12 Weight loss of Pb alloy electrode after constant potential corrosion test at various potentials at 40 °C.

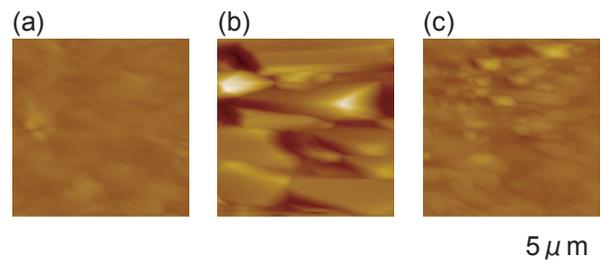


Fig. 13 EC-AFM images of Pb alloy electrode surface under various conditions of the first potential step cycle: (a) initial state; (b) after oxidation at $+40$ mV; and (c) after reduction at -200 mV vs. $\text{Pb}/\text{PbSO}_4/3.39$ M H_2SO_4 .

面に生成することを意味する。そして、 -200 mV で還元すると、この結晶は消失している [Fig. 13(c)]. 還元後の表面形態は初期の表面形態と大差ないこともわかる。つぎに、7サイクル目のサイクル前、酸化後および還元後のものを Fig. 14 の (a), (b) および (c) にそれぞれ示す。7サイクル目をおこなう前の表面形態は、1サイクル目の初期状態と大差なく、また、1サイクル目と同様に、 $+40$ mV の酸化によって PbSO_4 の結晶が電極表面をおおっているが [Fig. 14(b)], -200 mV の還元で完全に消失していることがわかる [Fig. 14(c)]. この結果から、この電位ステップサイクルでは、酸化によって生成した PbSO_4 結晶が、毎サイクルの還元によって消失する、つまり金属 Pb に還元されるので、腐食は進行しないものといえる。

酸化電位 $+40$ mV と還元電位 -80 mV との電位ステップを繰り返したときの7サイクル目のサイクル前、酸化後および還元後の EC-AFM 像を Fig. 15 の (a), (b) および (c) にそれぞれ示す。7サイクル目をおこなう前の表面には、すでに平滑な PbSO_4 結晶が部分的に存在している [Fig. 15 (a)]. $+40$ mV で酸化すると、EC-AFM 像の左側の結晶は大きく成長し、中央下部や上部左隅には新たな PbSO_4 結晶が生成している [Fig. 15(b)]. そして、 -80 mV で還元すると、中央下部の粒子は消失するが、前から存在している左側の結晶や上部左隅の新たに生成した PbSO_4 結晶は消失していない。むしろ、左側の結晶は酸化前よりも成長が進んだように見える。すなわち、7サイクル目をおこなう前 [Fig. 15(a)] よりも7サイクル目をおこなった後 [Fig. 15(c)] のほうが、電極表面が PbSO_4 結晶でおおわれる割合は多くなっていることがわかる。この結果から、酸化によって生成した PbSO_4 結晶は、還元でその一部は金属 Pb に還元されるが、残りは還元

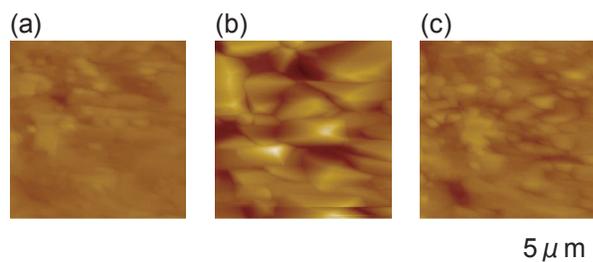


Fig. 14 EC-AFM images of Pb alloy electrode surface under various conditions of the seventh potential step cycle: (a) initial state; (b) after oxidation at $+40$ mV; and (c) after reduction at -200 mV vs. $\text{Pb}/\text{PbSO}_4/3.39$ M H_2SO_4 .

されずに表面に蓄積していくものと考えられる。したがって、このような酸化・還元反応が繰り返されることによって、腐食が内部に徐々に進行することになる。

酸化電位 $+40$ mV と還元電位 -20 mV との電位ステップを繰り返したときの7サイクル目のサイクル前、酸化後および還元後の EC-AFM 像を Fig. 16 の (a), (b) および (c) にそれぞれ示す。7サイクル目をおこなう前の状態において、すでに電極表面の全面が巨大で平滑な PbSO_4 結晶におおわれており [Fig. 16(a)], 酸化および還元をおこなっても表面形態の変化はほとんど観察されないことがわかる [Fig. 16(b) および Fig. 16(c)]. このことから、還元電位が -20 mV では PbSO_4 結晶はほとんど還元されず、不働態層を形成するので、腐食は内部に進行しないものと考えられる。

3.3 電位ステップによる腐食機構

腐食試験および EC-AFM による in-situ 観察結果およびその考察から、種々の還元電位で電位ステップサイクルしたときの Pb-Ca-Sn 合金の腐食機構の模式図をまとめると Fig. 17 のようになる。還元電位

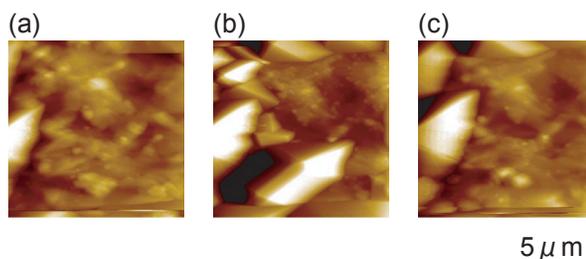


Fig. 15 EC-AFM images of Pb alloy electrode surface under various conditions of the seventh potential step cycle: (a) initial state; (b) after oxidation at $+40$ mV; and (c) after reduction at -80 mV vs. $\text{Pb}/\text{PbSO}_4/3.39$ M H_2SO_4 .

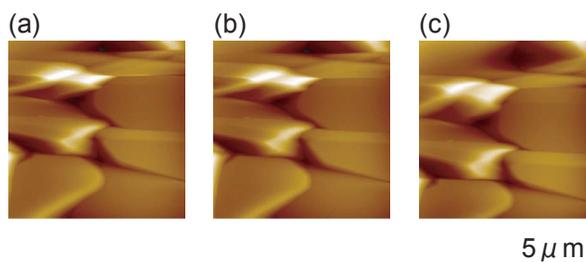


Fig. 16 EC-AFM images of Pb alloy electrode surface under various conditions of the seventh potential step cycle: (a) initial state; (b) after oxidation at $+40$ mV; and (c) after reduction at -20 mV vs. $\text{Pb}/\text{PbSO}_4/3.39$ M H_2SO_4 .

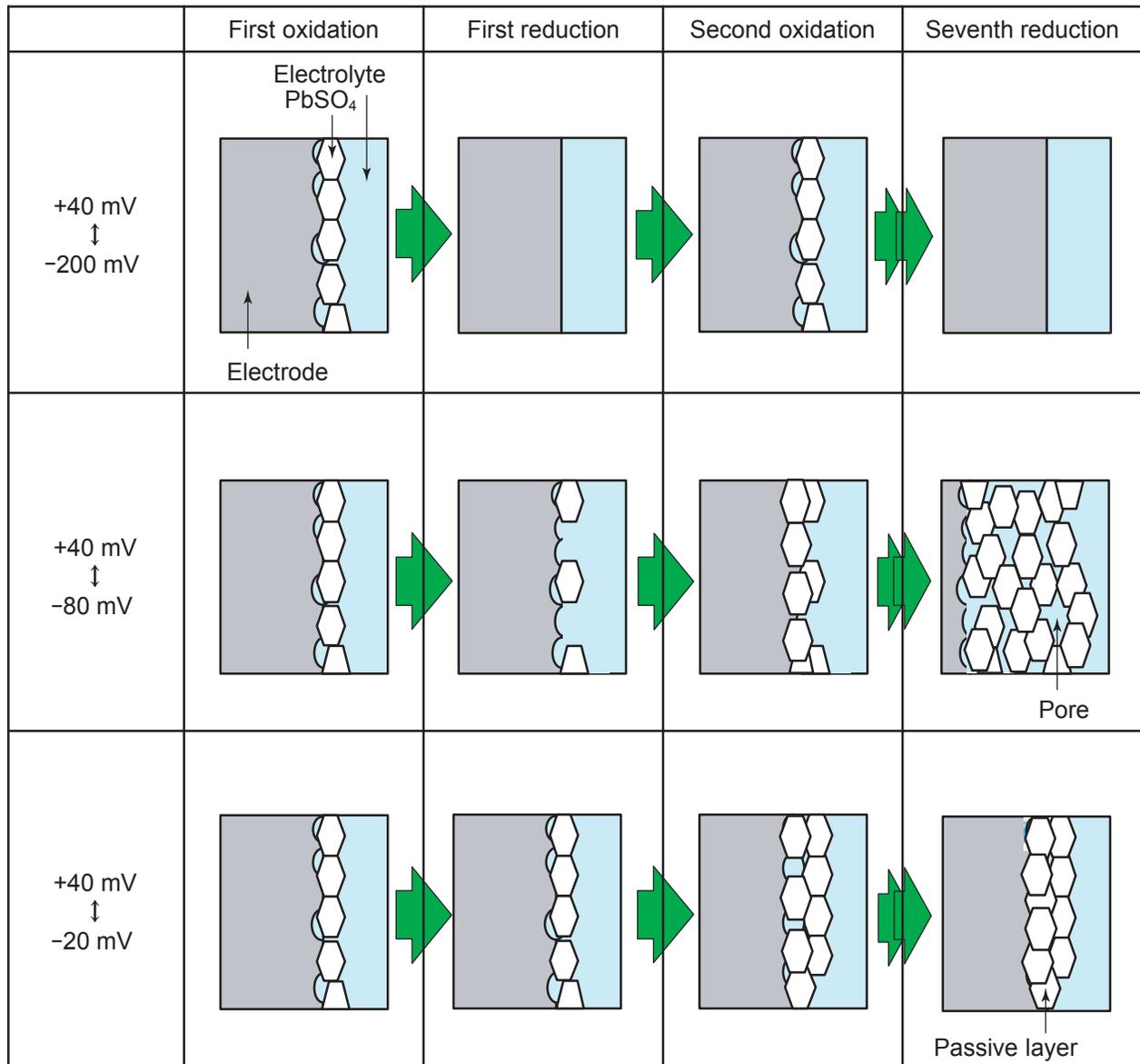


Fig. 17 Schematic diagram of corrosion mechanism of Pb alloy electrode during potential step cycling with different reduction potentials from +40 mV vs. Pb/PbSO₄/3.39 M H₂SO₄.

が -200 mV の場合には、+40 mV の酸化によって生成した PbSO₄ は 30 秒間で完全に還元される。そのため、サイクルを繰り返しても、PbSO₄ の生成と消失とが繰り返されるだけなので、腐食は進行しない。また、還元電位が -20 mV の場合には、酸化によって生成した PbSO₄ は、30 秒間ではほとんど還元されないで、定電位腐食試験と同様に、緻密な PbSO₄ 不動態層が形成して、腐食は内部に進行しない。それに対して、還元電位が -80 mV の場合には、生成した PbSO₄ 結晶は 30 秒間では完全には還元されずに、その結晶が一部残存する。この状態から、つぎの酸化電位ステップを印加すると、前のサイクルで残存した結

晶の成長とその内側の層での新たな PbSO₄ 結晶の生成とが起る。つづく還元ステップも金属 Pb への還元が部分的なので、前のサイクルと比べると、より多くの PbSO₄ 結晶が残存することになる。このような酸化還元サイクルが繰り返されることによって PbSO₄ が徐々に蓄積していく。その酸化還元反応は腐食層の最内側、つまり電極金属表面で常に起る。そのため、金属 Pb が PbSO₄ に酸化された部分は体積の増加によって腐食層を外側へ押し広げる。一方、PbSO₄ が金属 Pb に還元されるときには、体積が収縮して、空隙が生成する。このように、腐食層は多孔質となり、緻密な不動態層を形成しないので、サイクルの進行に

ともなって、硫酸が電極内部に浸透する。したがって、腐食はより内部に進行していくものと考えられる。また、3.1.1項において、+40と-80 mVとの電位ステップサイクル中に定期的に-160 mVの電位で還元分極することによって腐食が抑制されたが、これは電位ステップサイクルで成長したPbSO₄腐食層の一部を、還元側への大きな分極によって金属Pbに還元することができるので、腐食が抑制されたものと考えられる。

4 結論

Pb-Ca-Sn合金電極を用いて、種々の電位ステップサイクル試験をおこない、その腐食量の電位依存性を調べて解析した。さらに、EC-AFMによるin-situ観察をおこなって、その腐食進行の機構を解析した。その結果、-140 mV以下または-20 mV以上の還元電位で電位ステップを繰り返した場合、または平衡電位よりも+20～+60 mV貴な電位で定電位腐食した場合にはほとんど腐食しないことがわかった。一方、酸化電位+40 mVと還元電位-120～-40 mVとの電位ステップを繰り返した場合には大きく腐食することが明らかになった。このPb/PbSO₄平衡電位付近の特定の電位ステップサイクルによる腐食の進行機構は、PbのPbSO₄への酸化とPbSO₄不動態層の部分的な還元とが繰り返して起こることによるものであることが結論づけられる。

文 献

- 1) P. Ruetschi, *J. Power Sources*, **127**, 33 (2004).
- 2) D. Berndt, *Maintenance-Free Batteries, Lead-Acid, Nickel/Cadmium, Nickel/Metal Hydride, Handbook of Battery Technology*, p.153, Second Edition, Research Studies Press Ltd., Taunton, Somerset, England, (1997).
- 3) H. Bode, R.J. Brodd, and K.V. Kordesch. *Lead-acid Batteries*, p. 38, Wiley, New York (1977).
- 4) S. Hua, Y. Guo, and Z. Wang, *J. Power Sources*, **45**, 131 (1993).
- 5) D. Berndt, *Maintenance-Free Batteries, Lead-Acid, Nickel/Cadmium, Nickel/Metal Hydride, Handbook of Battery Technology*, p.164, Second Edition, Research Studies Press Ltd., Taunton, Somerset, England (1997).
- 6) T. Omae, S. Osumi, K. Takahashi, and M. Tsubota, *J. Power Sources*, **65**, 65 (1996).
- 7) T. Omae, S. Osumi, K. Takahashi, and M. Tsubota, *GS News Technical Report (Currently GS Yuasa Technical Report)*, **56** (1), 2 (1996).
- 8) N. Koura, K. Kasuya, K. Ui, T. Takiguchi, and M. Ide, *Electrochemistry*, **73**, 135 (2005).
- 9) Y. Yamaguchi, Y. Nakayama, N. Hirai, and S. Hara, *Yuasa-Jiho (Currently GS Yuasa Technical Report)*, (85), 6 (1998).
- 10) Y. Yamaguchi, M. Shiota, Y. Nakayama, N. Hirai, and S. Hara, *J. Power Sources*, **85**, 22 (2000).
- 11) Y. Yamaguchi, M. Shiota, Y. Nakayama, N. Hirai, and S. Hara, *Yuasa-Jiho (Currently GS Yuasa Technical Report)*, (89), 29 (2000).
- 12) Y. Yamaguchi, M. Shiota, Y. Nakayama, N. Hirai, and S. Hara, *J. Power Sources*, **93**, 104 (2001).
- 13) M. Shiota, Y. Yamaguchi, Y. Nakayama, K. Adachi, S. Taniguchi, N. Hirai, and S. Hara, *Yuasa-Jiho (Currently GS Yuasa Technical Report)*, (90), 40 (2001).
- 14) Y. Yamaguchi, M. Shiota, M. Hosokawa, Y. Nakayama, N. Hirai, and S. Hara, *J. Power Sources*, **102**, 155 (2001).
- 15) Y. Yamaguchi, M. Shiota, M. Hosokawa, Y. Nakayama, N. Hirai, and S. Hara, *Yuasa-Jiho (Currently GS Yuasa Technical Report)*, (91), 5 (2001).
- 16) N. Hirai, D. Tabayashi, M. Shiota, and T. Tanaka, *J. Power Sources*, **133**, 32 (2004).
- 17) H. Vermesan, N. Hirai, M. Shiota, and T. Tanaka, *J. Power Sources*, **133**, 52 (2004).
- 18) M. Shiota, S. Osumi, K. Matsui, N. Hirai, and T. Tanaka, *GS Yuasa Technical Report*, **2** (2), 7 (2005).