

鉛蓄電池の回生充電受入れ性能におよぼす 電解液中の金属イオンの影響

Influence of Metal Ions in Electrolyte on Regenerative Charge Acceptance of Lead-acid Battery

新井 勇 貴* 藤田 晃 平* 岡田 祐 一*
高間 徹 郎* 大角 重 治*

Yuki Arai Kohei Fujita Yuichi Okada
Tetsuo Takama Shigeharu Osumi

Abstract

We have investigated influence of metal ions in electrolyte on regenerative charge acceptance (RCA) of lead-acid battery. We found that the RCA was affected by particular metal ions. The RCAs of cells containing Na^+ , K^+ , and Rb^+ in the electrolyte were lower than those of cells without their ions. On the other hand, the RCAs of cells containing Li^+ , Cs^+ , Be^{2+} , Mg^{2+} , and Al^{3+} were as same as cells without their ions. From detailed consideration on obtained results, it was found that the metal ions lowering RCA negatively affect the charge reaction of negative electrode. Moreover, metal ion-dependent tendency of RCA roughly correlated with the Gibbs free energy of dissolution of their sulfate. This correlation indicates that strength of the affinity between metal ion and sulfate ion affects RCA.

Key words: Lead-acid battery; Regenerative charge acceptance; Metal ions; Electrolyte

1 はじめに

地球温暖化防止への取り組みの一つとして、各国で自動車からの CO_2 排出量抑制、燃費規制が強化されている。日本では、2015年までに乗用車の燃費を2004年度実績に対して23.5%改善することが求められており、EUは、2015年までに CO_2 排出量を120 g/km以下に抑える規制案を発表している。また米国は2011年7月に、自動車メーカーごとの乗用車の平均燃費を2025年までに現在の約2倍に当たる23.2

km/Lとする燃費規制を課すことを発表した。

このような状況から、自動車業界では CO_2 排出量を抑制する環境対応車を開発することが急務となっている。電気自動車は CO_2 排出量の削減効果は大きい反面、広く普及するにはまだ時間がかかると考えられるため、既存のエンジン車についても様々な燃費改善技術の開発が進められている。

既存エンジン車の燃費改善策の一つに、ブレーキ制動の際に、運動エネルギーを電気エネルギーに変換し、これを電池に蓄えて利用するという方法、すなわち回生エネルギーの利用があげられる。回生時に発生する電流は、通常の走行中に発電している電流に比べて格

* グローバル技術統括本部 技術開発本部

段に大きい方が、発生する時間は数秒間と短い。このように瞬間的に発生する回生電流をできるだけ多く回収すること、すなわち回生充電受入れ性能 (Regenerative Charge Acceptance: 以下 RCA) を改善することは、鉛蓄電池にとって新たな技術課題である。

RCA を改善するために、これまでも様々な方策が検討されている^{1,3)}。鉛蓄電池において、RCA に影響をおよぼすと考えられる因子は種々あるが、今回われわれは、電解液中の金属イオンの影響に着目した。鉛蓄電池では従来から過放電時の浸透短絡を防止するために⁴⁾、電解液中にアルカリ金属などの硫酸塩を添加する場合があるが、これらの金属イオンは上記以外にも様々な作用、たとえば充電受入れ性能にも作用をおよぼしているものと考えられる。そこで今回、電解液中の金属イオンが RCA におよぼす影響を調査し、金属イオンの作用機構について考察することとした。

2 試験条件

2.1 試験セル

RCA の評価には、正極 2 枚、負極 1 枚構成のセルを用いた。試験セルの詳細を Table 1 に示す。本実験の電解液は、常法に従って化成をおこなった試験セルの電解液 (希硫酸) を所定量の金属硫酸塩を溶解させた希硫酸で置換したものをを用いた。なお、参照極には、 $\text{Pb/PbSO}_4/5.27 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ を用いた。

Table 1 Specifications of lead-acid test cells.

Items	Specifications	
Battery type	Flooded	
Rated capacity (5 hour rate)	/ Ah	0.6
Nominal voltage	/ V	2
Electrolyte		
Specific gravity at 20 °C		1.285
Volume	/ cm ³	35
Number of plates		
Positive plate / negative plate	2/1	
Plate size		
Height	/ mm	24
Width	/ mm	40
Thickness of positive	/ mm	3.8
Thickness negative	/ mm	1.35
Separator		
Material	Polyethylene	
Thickness	/ mm	0.65

2.2 回生充電受入れ性能

実車における回生充電制御を模擬して、つぎの条件で試験をおこなった。RCA は定電流 - 定電圧充電により評価したときの 10 秒間に充電される電気量の大小で判断することとした。なお、単極の分極挙動を調べるために、定電流充電による評価もおこなった。

(1) 定電流 - 定電圧充電による評価

- (a) DOD (Depth of Discharge) の調整
: 完全充電の状態から 120 mA (0.2 CA) で 0.5 h 放電 (DOD 10% の状態)
- (b) 休止: 12 h
- (c) 回生充電
最大電流: 1.8 A (3 CA)
充電電圧: 2.40 V
充電時間: 10 sec
温度: 25 °C

(2) 定電流充電による評価

- (a) DOD の調整: 完全充電の状態から 120 mA (0.2 CA) で 0.5 h 放電 (DOD 10% の状態)
- (b) 休止: 12 h
- (c) 回生充電
電流: 1.8 A (3 CA)
充電時間: 10 sec
温度: 25 °C

2.3 金属イオンの種類および濃度

希硫酸への飽和濃度が高く、負極に電析しない金属イオンである 1 族 (Li, Na, K, Rb, Cs), 2 族 (Be, Mg) および 13 族 (Al) のイオンを含有するセルの評価をおこなった。以下に、これらの金属イオンを含有するセルを Li 添加品等と表記する。

まず、添加品の RCA を評価するために、電解液に添加する金属硫酸塩の濃度をつぎのようにそろえて、評価をおこなった。

Li_2SO_4 , Na_2SO_4 , K_2SO_4 , Rb_2SO_4 , Cs_2SO_4 , MgSO_4 , BeSO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$: 0.05 mol dm⁻³

ついで、アルカリ金属イオンを含有するセルに関しては、つぎの濃度で評価をおこなった。

Li^+ : 0.018, 0.054, 0.099, 0.13, 0.20, 0.29, 0.40, 0.53, 0.67 mol dm⁻³

Na^+ : 0.054, 0.099, 0.29, 0.53 mol dm⁻³

K^+ : 0.018, 0.099, 0.20, 0.40 mol dm⁻³

Rb^+ : 0.054, 0.099, 0.20, 0.29 mol dm⁻³

Cs^+ : 0.018, 0.054, 0.099, 0.20 mol dm⁻³

2.4 金属イオンが活物質の形態におよぼす影響

Na 添加品と無添加品の負極活物質を回生充電の前 (DOD 10% の状態で 16 時間休止後) に採取し, XRD 測定 (リガク製, RINT-TTR III) および SEM 観察 (日本電子製, JSM-6060LA) をおこなった.

2.5 金属イオンが作用する時期の調査

放電・休止・回生充電の各段階において, 電解液中における Na^+ の有無を変えた合計 8 種類のセルに対して RCA の評価をおこなった (Table 2). その有無の変更は, 各段階の前に Na^+ を含有する (0.1 mol dm^{-3}) 希硫酸, または, 含有しないもので電解液を十分に置換することによっておこなった.

3 結果および考察

3.1 金属イオンの種類が回生充電受入れ性能におよぼす影響

添加品の RCA を調べた. 充電電流の推移を Fig. 1 に示す. また, RCA の相対値を Table 3 に示す. Na, K, Rb 添加品の RCA は低く, その中でも, K 添加品の値が特に低かった. 一方, Li, Cs 添加品, Mg, Be 添加品, および Al 添加品の RCA は無添加品の値と同程度であった. アルカリ金属イオンに関して RCA の傾向をまとめると, Li 添加品 > Na 添加品 > K 添加品 < Rb 添加品 < Cs 添加品となる.

Na, K, Rb 添加品と無添加品との充電電流の差は, 充電を開始した直後がもっとも大きく, 時間が経過するにつれて, その差は小さくなっている. つまり, こ

Table 2 Lists of flooded lead-acid test cells containing $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}^+$ in the electrolyte at different steps of adjusting discharge to DOD 10%, rest time, and regenerative charge for investigation on appearance of influence on the regenerative charge acceptance.

Cell No.	Sequence steps for regenerating charge acceptance		
	Adjusting discharge	Rest time	Regenerative charge
1	-	-	-
2	-	-	Na^+
3	-	Na^+	-
4	-	Na^+	Na^+
5	Na^+	-	-
6	Na^+	-	Na^+
7	Na^+	Na^+	-
8	Na^+	Na^+	Na^+

- : No additive

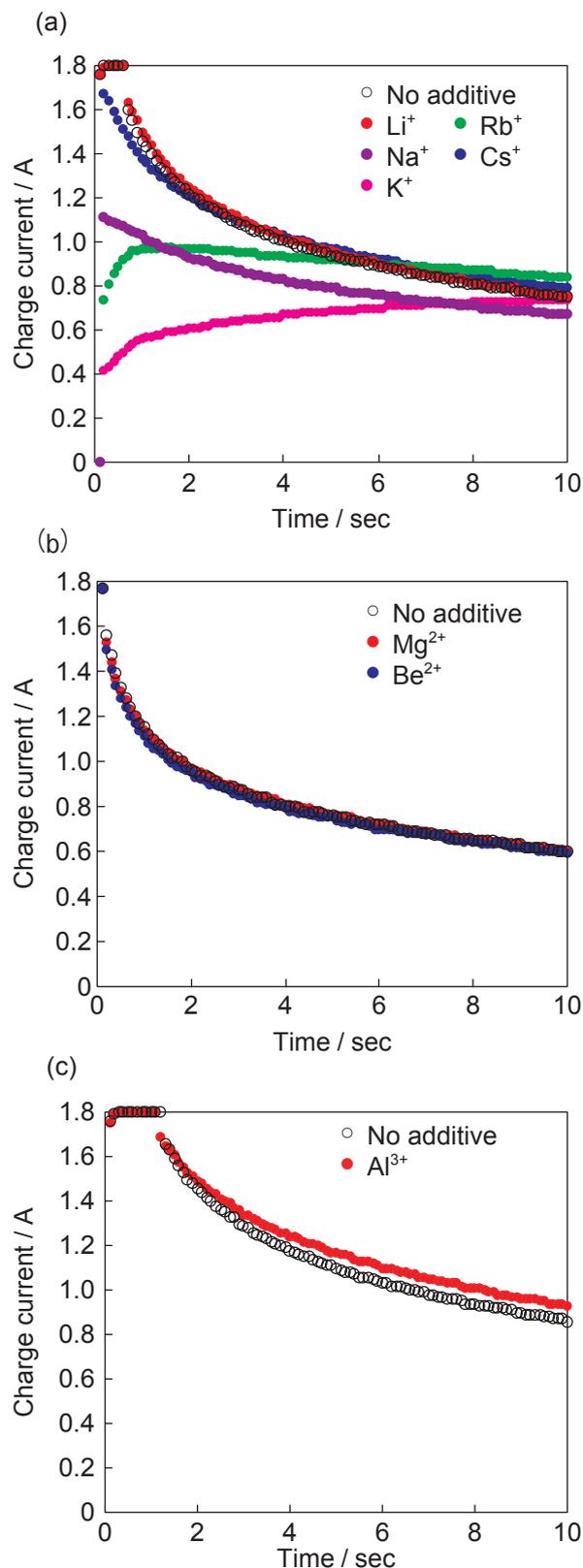


Fig. 1 Decay of currents obtained by regenerative charge acceptance tests under constant voltage of 2.4 V for flooded lead-acid test cells with DOD 10% containing various sulfates of 0.05 mol dm^{-3} in the electrolyte. (a) Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , and Cs^+ ; (b) Be^{2+} and Mg^{2+} ; (c) Al^{3+} .

の充電受入れ性能の差異は、数秒間で評価する RCA だからこそ顕在化する現象であり、たとえば JIS 充電受入れ性試験のように数 10 分間単位で評価する充電受入れ性能にはこのような差異が現れないものと考えられる。

3.2 金属イオン濃度が再生充電受入れ性能におよぼす影響

前節で述べたように、アルカリ金属の RCA の傾向は Li 添加品 > Na 添加品 > K 添加品 < Rb 添加品 < Cs 添加品であった。これは、電解液に対して硫酸塩を 0.05 mol dm^{-3} の濃度で添加した場合である。

つぎに RCA の金属イオン濃度の依存性を調査した

Table 3 Relative values of regenerative charge acceptance based on the case of no additive for flooded lead-acid test cells with DOD 10% containing various metal ions in the electrolyte.

Metal ions	Relative value of regenerative charge acceptance
No additive	100
Li ⁺	101
Na ⁺	79
K ⁺	65
Rb ⁺	88
Cs ⁺	101
Be ²⁺	98
Mg ²⁺	100
Al ³⁺	103

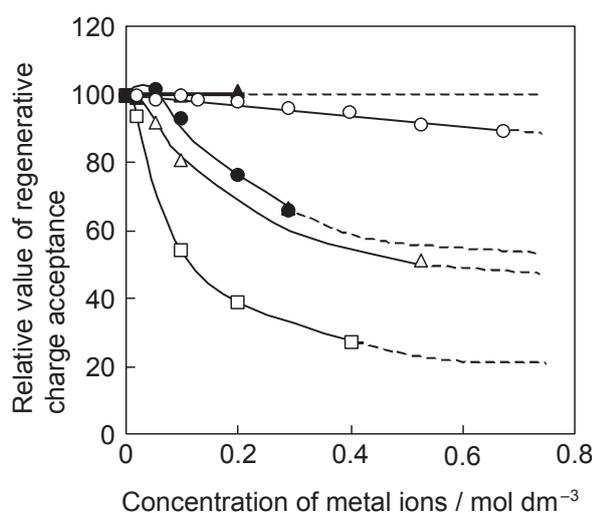


Fig. 2 Relation between relative values of regenerative charge acceptance and concentration of metal ions in electrolyte for flooded lead-acid test cells with DOD 10%. ○ Li⁺, △ Na⁺, □ K⁺, ● Rb⁺, ▲ Cs⁺

結果、その傾向はどの濃度でも同じであるということがわかった (Fig. 2).

3.3 単極電位の推移

Na⁺, K⁺ および Rb⁺ が正極と負極のどちらの電極に作用して、RCA を低下させるかを明らかにするために定電流充電をおこない、単極電位の推移を調べた。正・負極電位の推移を Fig. 3 に示す。正極の分極挙動については、金属イオンの種類による差異はないが (Fig. 3a)、負極の分極挙動については、Na, K, Rb 添加品は充電を開始した直後から大きく分極している (Fig. 3b)。このことから、これらの金属イオンは、負極に作用して RCA が低下しているといえる。

3.4 金属イオンが活物質形態におよぼす影響

充電受入れ性能は活物質 (鉛および硫酸鉛) の形態

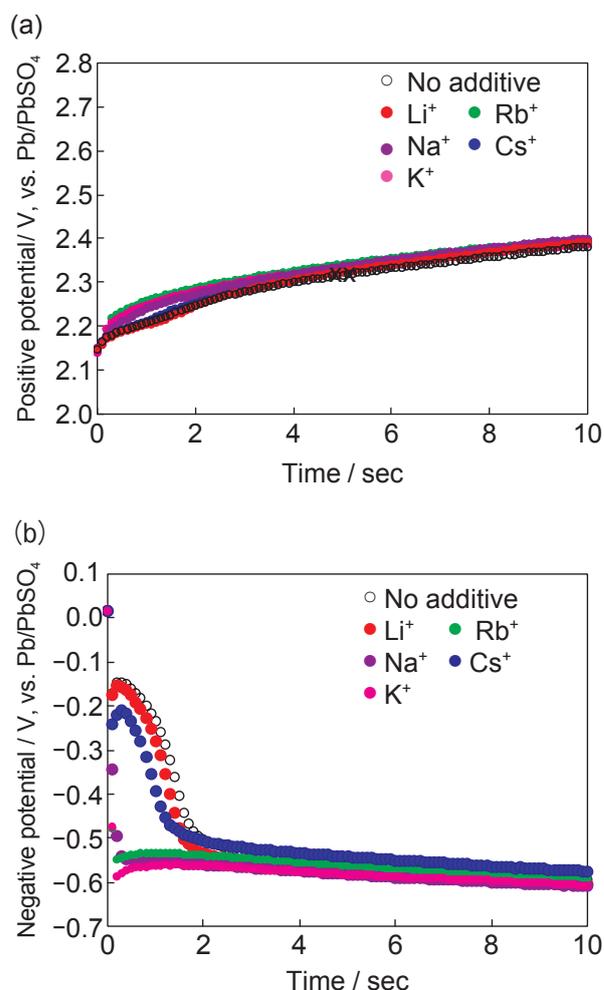


Fig. 3 Potential change in positive (a) and negative (b) plates for flooded lead-acid test cells with DOD 10% containing various metal ions of 0.1 mol dm^{-3} in the electrolyte at constant charge current of 3 CA (1.8 A).

によって大きな影響を受けることが知られている⁵⁾。そこで、電解液中の金属イオンが活物質形態におよぼす影響を調査した。Na添加品と無添加品の負極活物質のXRDパターンをFig. 4に示す。鉛および硫酸鉛に帰属されるピークの位置・半値幅・強度にはNa添加品と無添加品との間に有意差は認められない。このことから、これらの活物質について、鉛および硫酸鉛の結晶構造・結晶性には差異はないことがわかる。つぎに、負極活物質の断面のSEM像をFig. 5に示す。Na添加品と無添加品の金属鉛と硫酸鉛の形態に有意な差異は認められなかった。これらの結果から、Na⁺は放電や休止をおこなった際に、負極活物質の形態には、ほとんど影響をおよぼさないものと考えられる。このことは、Pb電極上に析出させた硫酸鉛の原子間力顕微鏡による形態変化観察の結果とも一致している⁶⁾。

3.5 金属イオンが作用する時期

金属イオンの存在の有無によって、放電・休止後の活物質形態には差異が認められなかったことから、金属イオンは活物質の形態面ではなく、充電反応そのものに影響をおよぼしているものと考えられる。これをより明確にするために、放電・休止・回生充電の各段階において金属イオンの存在の有無を変えて、RCAを評価し、金属イオンがどの段階で負極に作用しているのかを調査した。

放電・休止・回生充電の各段階で金属イオンの存在の有無を変えた試験セルのRCAの相対値をFig. 6に

示す。放電時や休止時の電解液にNa⁺を含有していてもRCAはほとんど変化せず、回生充電時の電解液にNa⁺を含有することによって、RCAが大きく低下

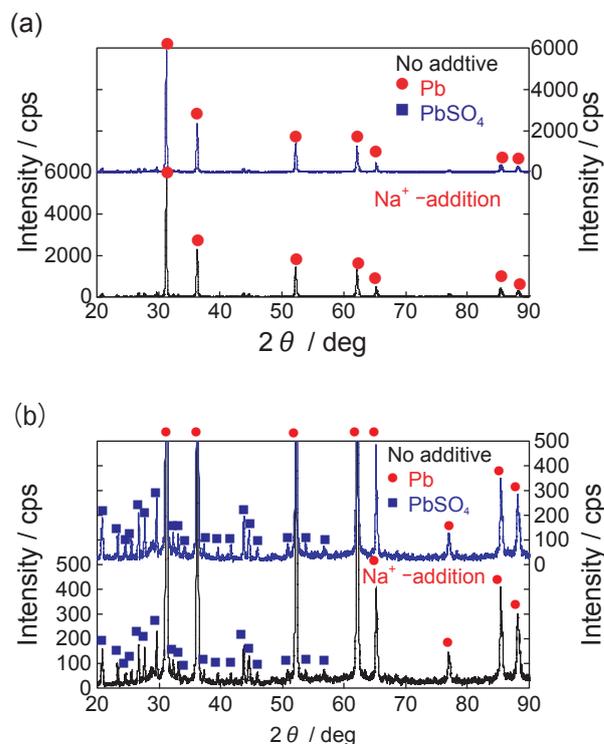
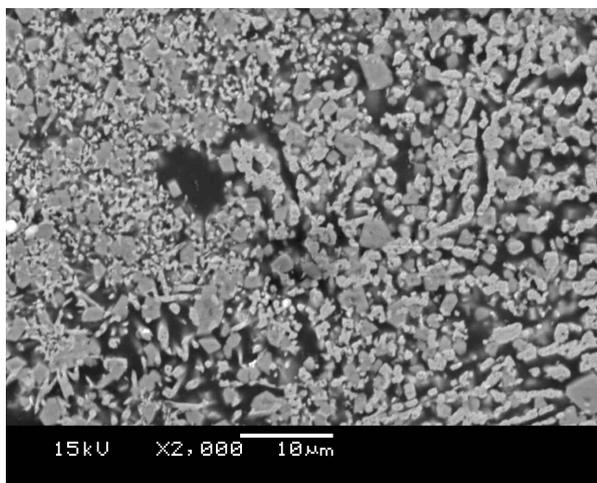


Fig. 4 X-ray diffraction patterns of negative active materials obtained from flooded lead-acid test cells with DOD 10% containing 0.1 mol dm⁻³ Na⁺ in the electrolyte after 16 h rest before regenerative charging. (a) Full size, (b) Magnification.

Na⁺ -addition



No additive

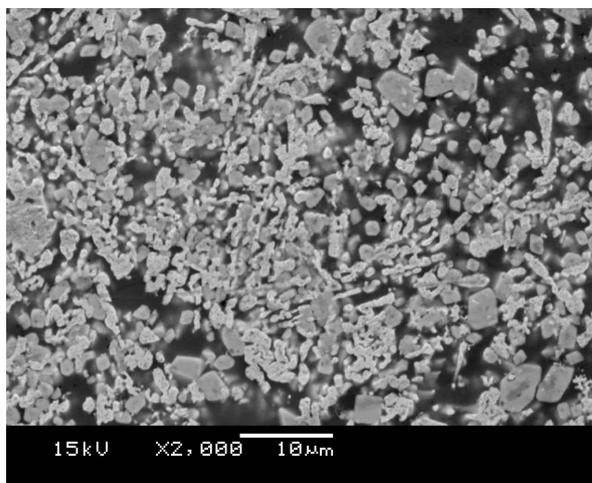


Fig. 5 Cross-sectional SEM images of negative plates obtained from flooded lead-acid test cells with DOD 10% containing 0.1 mol dm⁻³ Na⁺ in the electrolyte (Left hand side) after 16 h rest before regenerative charging.

している。電解液中の Na^+ が放電時や休止時に作用するのであれば、 Na^+ がその間に生成もしくは再結晶する硫酸鉛の形態に変化を生じさせ、それが RCA を変化させると考えられる。しかしながら、 Na^+ は放電時や休止時には作用していないことから、金属イオンは活物質の形態面ではなく、予想したとおり、充電反応そのものに影響をおよぼしているものと考えられる。

3.6 金属イオンの作用機構

RCA へおよぼす影響の大きさは、溶解する硫酸塩の種類、すなわち金属イオン種によって大きく変化し、その依存性は、 $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$ となり、しかも広い濃度範囲で成立する。この依存性は、普遍的な硫酸塩の溶解度の値と同じである (Fig. 7)⁷⁾。

この硫酸塩の溶解反応はつぎの一般式で表すことができる。



ここで、M は任意の金属を示す。溶解度は、溶質が溶媒にそれ以上溶解することのできないときにおける溶質の濃度であり、(1) 式の正反応（溶解反応）と (1) 式の逆反応（生成反応）の平衡が成り立っている状態のことを指す。アルカリ金属の硫酸塩の種類によって溶解度に差があるということは、アルカリ金属イオンの種類によって平衡が異なるということを示している。溶解・生成に関する平衡は、溶解度積 K_{sp} として示される。そして、溶解度積は、溶解のギブスエネルギー

と ΔG_d とつぎの関係がある。

$$K_{sp} = [\text{M}^{2m/n+}]^n [\text{SO}_4^{2-}]^m \quad (2)$$

$$\Delta G_d = -RT \ln K_{sp} \quad (3)$$

ここで、[] は溶液中のイオン濃度、 R は気体の状態定数、 T は温度を示す。硫酸塩の溶解のギブスエネルギーは、金属イオンと硫酸イオンとの間の親和性の強さを示す指標であり、より正に大きいほど、その親和性が高いことを意味する。アルカリ金属の硫酸塩の中では、硫酸カリウムがもっとも溶解度が低いため溶解のギブスエネルギーがもっとも正に大きい。つまり、 K^+ がもっとも硫酸イオンとの親和性が高い。

実験により求めた RCA と溶解のギブスエネルギー⁸⁾ との関係を図 8 に示す。この関係から、負に大きい溶解のギブスエネルギーを持つものは RCA が低下せず、正に大きい溶解のギブスエネルギーを持つものは RCA が低下する傾向があると分類することができる。すなわち、硫酸イオンとの親和性が高い金属イオンは RCA が低下し、親和性が低い金属イオンは、RCA が低下しないと分類することができる。

希硫酸中において多くの金属電極には硫酸イオンが特異吸着することが知られており^{9,10)}、鉛電極についても同様に、硫酸イオンが特異吸着しているものと考えられる。この硫酸イオンは周囲のカチオン（鉛イオン、プロトン）および水と相互作用しているものと考えられ、金属硫酸塩を添加したときには、その金属イオンとも相互作用するものと考えられる。そして、その相互作用の強さは、金属イオンと硫酸イオンとの間

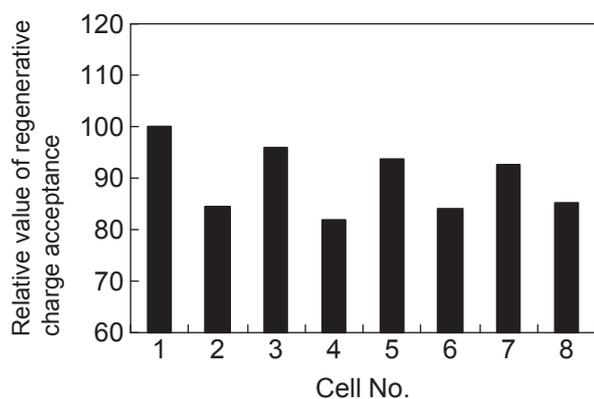


Fig. 6 Relative values of regenerative charge acceptance based on the case of no additive for flooded lead-acid test cells containing various metal ions in the electrolyte at different steps of adjusting discharge to DOD 10%, rest time, and regenerative charge. Cell number is corresponding to numbering in Table 2.

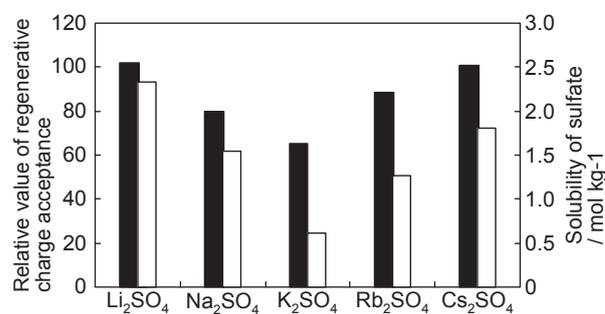


Fig. 7 Relation between relative values of regenerative charge acceptance based on the case of no additive for flooded lead-acid test cells containing various metal ions of 0.1 mol dm^{-3} in the electrolyte and solubility values of their sulfates.

■ : Relative value of regenerative charge acceptance
□ : Solubility of sulfate

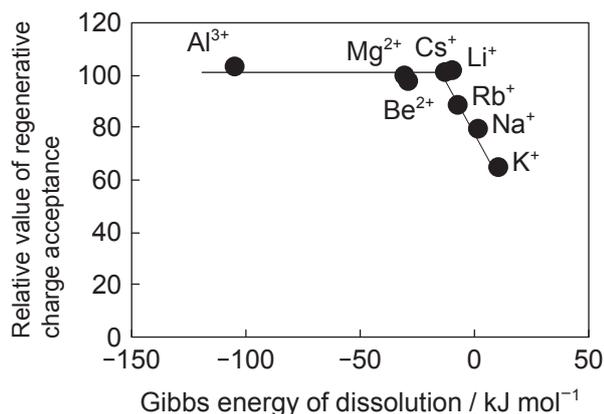


Fig. 8 Relation between relative values of regenerative charge acceptance based on the case of no additive for flooded lead-acid test cells containing various metal ions of 0.1 mol dm⁻³ in the electrolyte and Gibbs energy of dissolution of their sulfates.

の親和性の違いによって異なると推察される。金属イオンの種類により RCA が異なるのは、このことが関係しているものと考えられるが、より詳細にそのメカニズムを議論するためには、電気二重層の構造や電気二重層内での反応機構の理解が必要となるため、今後、さらに検討が必要である。

4 まとめ

電解液中の金属イオンが RCA におよぼす影響を詳細に調査し、その作用機構について検討した結果は、つぎのようにまとめることができる。

(1) RCA は、電解液中の金属イオン種の影響を受ける。電解液に Na⁺, K⁺ または Rb⁺ を含有するセルは、これらの金属イオンを含有しないセルよりも RCA が低下する。一方、Li⁺, Cs⁺, Be²⁺, Mg²⁺ または Al³⁺ を含有するセルは、これらの金属イオンを含有しないセルと RCA が同程度である。

- (2) RCA を低下させる金属イオンは負極に作用する。そして、これらの金属イオンは、活物質の形態面に影響をおよぼすのではなく、充電反応そのものに悪影響をおよぼす。
- (3) 各種金属イオンが RCA におよぼす影響の傾向は、金属硫酸塩の溶解のギブスエネルギーと相関がある。そのため、金属イオンと硫酸イオンとの間の親和性の強さが RCA に影響をおよぼしているものと考えられる。

文献

- 1) 船本崇行, 橋本幸典, 岩口善人, 大前孝夫, 秦公樹, *GS Yuasa Technical Report*, **6** (2), 33 (2009).
- 2) 秦公樹, 沢井研, 石本信二, 近藤猛, 鈴木基行, 稲垣賢, 大角重治, *GS Yuasa Technical Report*, **6** (1), 7 (2009).
- 3) 竹内泰輔, 沢井研, 松村拓児, 今村智宏, 石本信二, 大角重治, *GS Yuasa Technical Report*, **4** (1), 22 (2007).
- 4) 大崎信, 北條英次, 中山恭秀, *GS Yuasa Technical Report*, **6** (1), 14 (2009).
- 5) K. Kanamura and Z. Takehara, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 345 (1992).
- 6) 塩田匡史, 亀田毅, 松井一真, 平井信充, 田中敏宏, 原茂太, *Denki Kagaku*, **71**, 873 (2003) (in Japanese).
- 7) 日本化学会編, 化学便覧, 第4版, 第2巻, pp.156-189 (丸善) (1993).
- 8) 日本化学会編, 化学便覧, 第4版, 第2巻, pp.252-256 (丸善) (1993).
- 9) Y. Shingaya and M. Ito, *J. Electroanal. Chem.*, **467**, 299 (1999).
- 10) M. Nakamura, N. Ikemiya, A. Iwasaki, Y. Suzuki, and M. Ito, *J. Electroanal. Chem.*, **566**, 385 (2004).