

電解液中で形成される有機防縮剤コロイドが鉛蓄電池の負極に与える影響

Effect of Organic Expander Colloids Formed in Electrolyte on Negative Electrode for Lead-acid Battery

濱野 泰如* 伴 郁美* 堤 誉雄* 山口 義彰*

Yasuyuki Hamano Ikumi Ban Takao Tsutsumi Yoshiaki Yamaguchi

Abstract

Organic expanders are an essential component of negative electrode of lead-acid battery for their ability to increase the high rate discharge capacity at low temperature and to retain the capacity of the plate during continuous cycling under high temperature environment. We recently reported that the organic expander with high temperature durability could be obtained by adjusting the position of sulfonate group and molecular mass. The mechanism of how this new expander exhibits better durability than conventional one is investigated. The obtained results indicate that the colloidal size of the new organic expander is attributed to the pore size of the negative active material. Small colloidal particle of the new organic expander contributes the formation and maintenance of narrow pore in negative active material, and this fine grained structure results in the high discharge capacity at low temperature.

Key words: Lead-acid battery; Organic expander; Colloid

1 はじめに

鉛蓄電池は、自動車の始動用、非常時のバックアップ電源、フォークリフト等の電動車両の動力源、および太陽光や風力で発電した電力の貯蔵など、多岐に渡る分野で使用されており、その使用される環境も様々である。

その鉛蓄電池の負極活物質には、一般に木材より抽

出されるリグニンが有機防縮剤として添加されている。有機防縮剤は鉛蓄電池の寿命性能を高め、またその重要な性能の一つである低温時の放電性能を向上させる。このため、有機防縮剤は、鉛蓄電池にとって欠かすことのできない重要な添加剤といえる。

しかしながら、従来の有機防縮剤であるリグニンを添加した鉛蓄電池の負極板では、過酷な高温環境下で電池を使用すると、低温環境下での放電性能が低下する場合があります。それを改善する必要があった。われわれは、有機防縮剤の分子構造に注目し、スルホン酸基の位置および分子量を最適化することで、上述の高温

* グローバル技術統括本部 技術開発本部
第二開発部

使用後の低温放電性能の低下を抑制できる有機防縮剤の開発について前報で報告した¹。この新規有機防縮剤を負極に添加することにより、高温環境下で使用される鉛蓄電池、たとえば自動車用鉛蓄電池の高性能化や長寿命化が期待できる。

この新規有機防縮剤は、高温環境下における使用においても負極活物質の孔径を小さく維持することができる。そのため、低温での高率放電性能の低下が起こりにくく、耐高温性に優れた特性が得られる。これまで、有機防縮剤の添加により、活物質の構造が微細になることが知られているが^{2,3}、そのメカニズムについてはまだわかっていない。そこで、本報告では、新規有機防縮剤の添加によって、高温環境下における使用においても負極活物質の孔径が小さく維持されるメカニズムについて、硫酸中で形成する有機防縮剤のコロイド粒子径の観点から調査した結果を述べる。

2 実験方法

2.1 レーザー回折/散乱法による有機防縮剤のコロイド粒子径の測定

50 ppm の有機防縮剤を含む比重 1.25 の硫酸溶液 100 mL に、100 mg の $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ を加えて攪拌し、2 時間静置後、上澄みを分取して測定に供した。レーザー回折/散乱式粒子径分布測定装置を用いて、室温 (23 ± 2 °C) で粒度分布を測定した。なお、この測定は、バッチ式のセルを用い、マグネチックスターラーで攪拌しながらおこなった。また、測定前に、セルを所定の温度で加温し、65 °C での粒度分布を同様に測定した。

2.2 電極の評価

新規有機防縮剤または従来のものを鉛粉の質量に対して 0.1% 含むペースト式負極板を作製した。また、比較として有機防縮剤を添加しないものを準備した。負極 1 枚に対し、正極 2 枚、ポリエチレン製セパレータおよび比重 1.280 の硫酸で構成された単板評価セルを作製し、試験に供した。

電極性能の評価には、 -15 °C、6.25 CA の低温高率放電における持続時間を用いた。高温使用履歴を模擬した 60 °C における過充電試験前後において、低温高率放電持続時間を測定した。なお、過充電試験は、電流 0.08 CA、充電時間 240 時間の条件で、60 °C の環境下において実施した。

また、高温過充電前後に、それぞれの評価セルを解体した。取り出した負極板を水洗乾燥し、格子と分離した負極活物質の BET 比表面積および孔径分布を、そ

れぞれ窒素吸着法および水銀圧入法によって測定した。

3 結果および考察

3.1 硫酸中における有機防縮剤のコロイド粒子の測定

リグニンスルホン酸など、従来から使用されている有機防縮剤は、硫酸中で沈殿を形成することが知られている⁴。その pH は、有機防縮剤の種類によって異なるが、鉛蓄電池の電解液中の水素イオン濃度においては、ほとんどの有機防縮剤は沈殿を形成する。

Fig. 1 に、新規または従来の有機防縮剤が硫酸中で沈殿を形成した状態を示す。いずれの有機防縮剤も、蒸留水中で完全に溶解するが、比重 1.25 の硫酸中では完全には溶解せず、溶液が濁る。この有機防縮剤を含む硫酸にレーザー光を当てると強く散乱することから、有機防縮剤は硫酸中で微小な粒子、すなわちコロイドとなって存在していることがわかる。水素イオン濃度

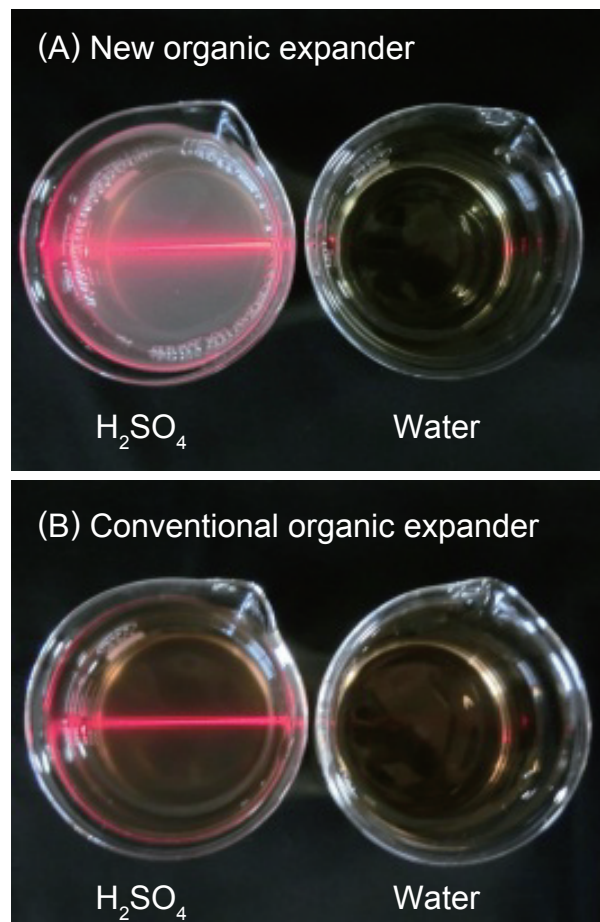


Fig. 1 Organic expanders dissolved in sulfuric acid (left) and distilled water (right): (A) New and (B) conventional organic expanders. Laser is applied to the solutions from the right side of the pictures.

が高い状態では、有機防縮剤の持つスルホン酸基の一部に水素イオンが付加し、電荷が無くなる。その結果、溶解性が低下してコロイドになるものと考えられる。

比重 1.25 の硫酸に新規または従来の有機防縮剤を分散させた試料の室温における粒度分布を、レーザー回折/散乱法によって測定した結果を Fig. 2 に示す。新規有機防縮剤と従来のものの粒度分布は、いずれも単一のピークを示し、メジアン径は、それぞれ 0.95, 9.0 μm である。

次に、有機防縮剤のコロイド粒子が、高温環境下においてどのように変化するかを調査するため、試料温度 65 $^{\circ}\text{C}$ で、同様にコロイド粒子径を測定した。その結果を Fig. 3 に示す。高温環境下では、いずれの有機防縮剤のコロイド粒子径も室温時に比べて大きくなり、新規有機防縮剤および従来のもののメジアン径は、それぞれ 2.8, 14 μm である。

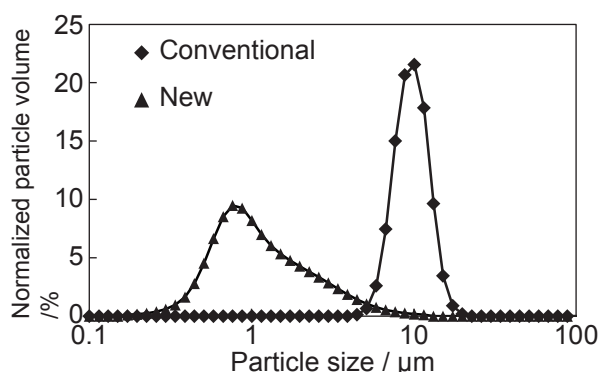


Fig. 2 Particle size distributions of 50 ppm of organic expanders in s.g. 1.25 electrolyte at room temperature.

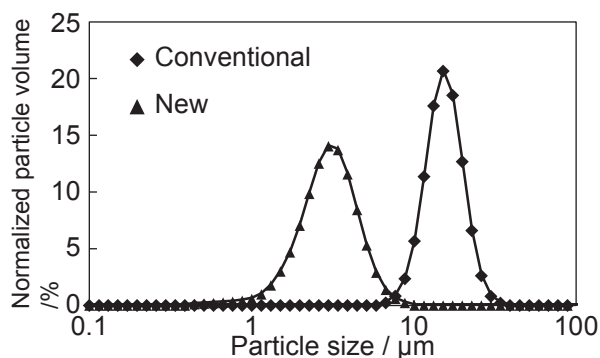


Fig. 3 Particle size distributions of 50 ppm of organic expanders in s.g. 1.25 electrolyte at 65 $^{\circ}\text{C}$.

粒子径が大きくなる理由は、室温時には水素イオンの付加が完全に進行していない解離したままのスルホン酸基にも、温度が高くなることにより、水素イオンが付加することと考えられる。したがって、高温時には、有機防縮剤分子表面の電荷密度が低下した結果、分子間の反発力が小さくなり、大きな粒子を形成するようになる。このように、コロイド粒子径は、有機防縮剤の分子間に働く静電的な相互作用に大きく依存すると推察される。

3.2 高温過充電による負極性能への影響

60 $^{\circ}\text{C}$ 環境下での 0.08 CA, 240 時間の過充電前後における低温高率放電持続時間を Table 1 に示す。有機防縮剤を添加すると、添加していない場合に比べて、過充電前の放電持続時間が大幅に増加している。また、高温過充電後では、いずれの電極においても放電持続時間が減少するが、新規有機防縮剤を添加すると、従来のものを添加した場合よりも、放電持続時間が長くなる。

負極活物質の BET 比表面積と体積中央細孔径を Table 2 に、孔径分布を Fig. 4 および Fig. 5 に示す。各有機防縮剤を添加すると、有機防縮剤を添加しない場合に比べ、高温過充電前の活物質孔径は小さくなっており、活物質の構造が微細になっていることがわかる。また、高温過充電後において、活物質の比表面積は、従来の防縮剤と新規のものの添加で差はないが、活物質の孔径は新規防縮剤添加のものの方が小さく維持される。さらに Table 1 から、活物質の孔径が小さい新規防縮剤添加のものの方が、放電持続時間は長い。

このように負極活物質の孔径が小さくなるにつれ、低温高率放電持続時間が増加していることから、活物質構造の微細さによって放電性能が決まるものと考えられる。

Table 2 に示した高温過充電前の新規有機防縮剤を添加した負極活物質孔径と、Fig. 2 に示した室温でのコロイド粒子径が、近い値であることから、有機防縮

Table 1 High rate discharge time at -15°C of negative electrodes with or without organic expanders before and after high-temperature overcharge test of 0.08 CA for 240 h at 60 $^{\circ}\text{C}$.

Type of organic expanders	High rate discharge time at low temperature / s	
	Before overcharge	After overcharge
Conventional	210	79
New	223	147
No organic expander	121	31

剤のコロイド粒子径と、活物質孔径には、相関があるものと考えられる。これは、初充電のときに、活物質中に微小な有機防縮剤のコロイド粒子が含まれた結果、その構造が、活物質構造に反映されたものと推察できる。

さらに、高温過充電後の活物質孔径は、高温におけるコロイド粒子径と近い値を示しており、新規有機防縮剤を添加した負極活物質孔径および、高温時のコロイド粒子径は、それぞれ従来の有機防縮剤添加時より

も小さい。したがって、高温条件下においても、コロイド粒子が負極活物質中に存在することにより、その構造が微細なまま維持されと考えられ、より小さな微粒子を形成する新規防縮剤を含む負極活物質では、その効果は顕著であると推察される。

以上の考察から、新規有機防縮剤の添加によって、高温下においても負極活物質の孔径が小さく維持されるメカニズムのモデル図を Fig. 6 に示す。

4 おわりに

新規有機防縮剤の添加によって、高温環境下における使用においても負極活物質の孔径が小さく維持されるメカニズムを考察するために、有機防縮剤が硫酸中で形成するコロイド粒子の大きさと負極活物質の孔径を測定した。その結果、有機防縮剤のコロイド粒子の

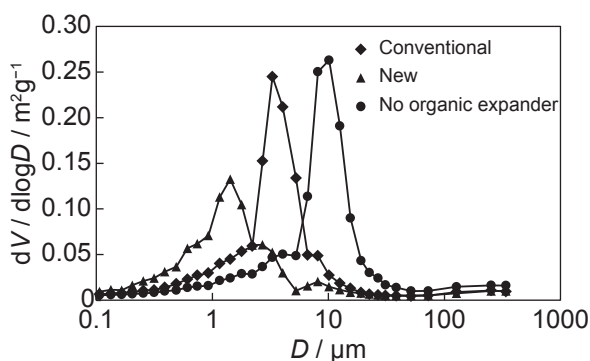


Fig. 4 Pore size distributions of negative active material with or without organic expanders for lead-acid battery after formation.

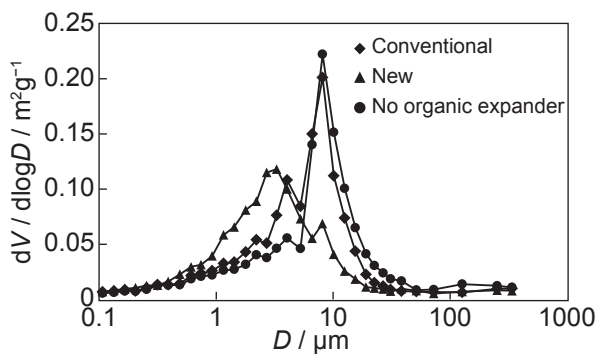
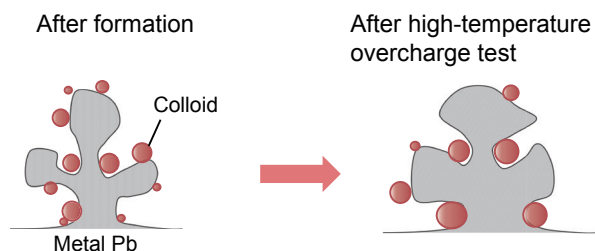


Fig. 5 Pore size distributions of negative active material with or without organic expanders for lead-acid battery after high-temperature overcharge test of 0.08 CA for 240 h at 60 °C.

(A) New organic expander



(B) Conventional organic expander

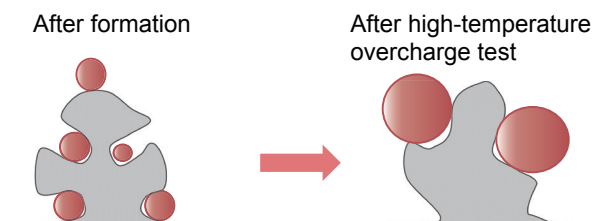


Fig. 6 Schematic illustration of pore structure of negative active materials and organic expander colloids after formation and high-temperature overcharge test: (A) New and (B) conventional organic expanders.

Table 2 Specific surface area and median pore diameter of negative active material with or without organic expanders for lead-acid battery before and after high-temperature overcharge test of 0.08 CA for 240 h at 60 °C.

Type of organic expanders	BET specific surface area / m ² g ⁻¹		Median pore diameter / μm	
	Before overcharge	After overcharge	Before overcharge	After overcharge
Conventional	0.48	0.37	2.9	5.1
New	0.60	0.40	1.2	2.5
No organic expander	0.29	0.24	8.0	7.0

大きさによって、負極活物質中の空孔が形成される。さらに高温環境下でのコロイド粒子径が小さいほど、高温過充電後の負極活物質では、孔径が小さく維持されることがわかった。したがって、新規有機防縮剤は、高温環境下でのコロイド粒子径が小さいため、耐高温性に優れているものと考えられる。

文 献

1. 伴郁美, 堤誉雄, 山口義彰, *GS Yuasa Technical Report*, **10**(1), 13, (2013).
2. B. K. Mahato, *Journal of Electrochemical Society*, **124**, 1663, (1977).
3. V. Iliev and D. Pavlov, *Journal of Applied Electrochemistry*, **15**, 39, (1985).
4. B. O. Myrvold and D. Pavlov, *Journal of Power Sources*, **85**, 92, (2000).