

カーボンへの有機防縮剤吸着が 鉛蓄電池特性へおよぼす影響

Effect of adsorption of organic-expander on carbon additives on the performance of lead acid battery

和 間 良太郎* 塩 田 匡 史* 秦 公 樹* 大 前 孝 夫*

Ryotaro Wama Masashi Shiota Koji Hata Takao Ohmae

Abstract

An interaction between carbons and organic-expanders which are known as additives to the negative electrode of a lead-acid battery was investigated. It was thought that the organic-expander adsorbed to carbon could not work as organic-expander, so amounts of organic-expander unadsorbed on various carbons were estimated. As a result, amounts of organic-expander unadsorbed on carbon indicated good correlations with charge acceptability and high rate discharge performance at low temperature. Further, in the case of the amount of unadsorbed organic-expander was constant, even though total amounts of carbon and organic-expander were changed, the battery characteristics cited above did not change. However, the end of discharge voltage in PSoC cycle test was kept higher when total amounts of carbon and organic-expander were increased.

Key words: Lead-acid Battery, Adsorption of Organic-expander, Carbon

1 はじめに

近年、需要の増加しているアイドリングストップ車用途の鉛蓄電池は、エンジン始動時のスターターへの電力供給のみならず、アイドリングストップ時のデバイスへの電力供給も担う。そのため、充放電電量は従来と比べ格段に多く、完全充電ではなく部分充電状態（PSoC：Partial State of Charge）で使用される環境がほとんどである。この場合、充電時の負極において、完全には還元されなかった硫酸鉛が蓄積してしまい、放電容量が小さくなる。これは、サルフェーシ

ンと呼ばれる現象であるが、このサルフェーション対策として負極へのカーボン添加が有効であり^{1,2}、さまざまなカーボンを用いて、サルフェーション抑制効果について調査してきた^{3,4}。

負極添加剤としては、リグニンを代表とする有機防縮剤も知られている。有機防縮剤は、負極活物質を微細化して負極を多孔化する効果が知られており、電池の高率放電性能の向上や放電容量の低下抑制を目的として、負極に添加されている。我々は、有機防縮剤の鉛表面への影響調査⁵のほか、高温耐久性に優れた合成有機防縮剤の開発をおこなってきた^{6,7}。

これら負極添加剤の種類と添加量については、一般的に、電池特性評価により最適化される。その際、添加剤同士が相互作用をおよぼし、電池性能に影響する

* グローバル技術統括センター 技術開発本部
第二開発部

ことは知られていたが、その相互作用の程度については明らかでなかった。T. McNally らは、添加した有機防縮剤のうちカーボンに吸着していないものが作用すると考え⁸、カーボンおよび有機防縮剤の添加量を変化させた際の電池特性（充電受入性能、低温高率放電性能）と未吸着有機防縮剤量との間に相関があることを見出した。しかし、カーボンと有機防縮剤の相互作用については十分解明されていない。

本報では、カーボンへの有機防縮剤の吸着に着目し、種々のカーボンを添加した負極の電池特性、カーボンへの有機防縮剤吸着特性、有機防縮剤の吸着量を測定し、カーボンと有機防縮剤の相互作用について調査したので報告する。

2 実験方法

2.1 負極組成, セル構成, 電池特性評価条件

各種カーボン（Carbon A～G, 添加量：Y mass%）、および有機防縮剤（添加量：Z mass%）を添加した負極のほか、比較のため、カーボン無添加として有機防縮剤のみを添加（添加量：0.5Z～Z mass%）した負極（No Carbon H～J）を作製した。負極1枚、正極2枚、ポリエチレン製セパレータおよび硫酸（比重1.280）構成のセルを作製し、電池特性として充電受入性能、低温高率放電性能を評価した。また、未吸着有機防縮剤量が一定になるように Carbon A および有機防縮剤量を増量した負極（Carbon A の添加量：3Y mass%, 5Y mass%）を作製し、充電受入性能、低温高率放電性能に加え、PSoC サイクル耐久性を評価した。各試験条件は以下のとおりである。

(a) 充電受入性能：2.4 V 定電圧充電，10 s, DOD (Depth of Discharge)10%, 25℃

(b) 低温高率放電性能：5 CA, 1 V まで定電流放電，-15℃
 (c) PSoC サイクル耐久性試験：25℃にて DOD10% とした後，1 CA, 2T s の放電と，2 CA, T s の充電を繰り返した。

2.2 有機防縮剤吸着特性, および各種カーボンへの有機防縮剤吸着量

種々の濃度の有機防縮剤溶液に各種カーボンを一定量分散させ、有機防縮剤を十分に吸着（温度：20℃）させたのち、ろ過してろ液を回収し、ろ液中の有機防縮剤の濃度を紫外可視分光法にて測定した。この測定値（平衡濃度）をカーボン分散前の有機防縮剤濃度から除き、各種カーボンへの有機防縮剤吸着量を算出した。

2.3 カーボンの BET 比表面積および外部比表面積

各種カーボンの BET 比表面積および外部比表面積は、JIS K 6217-7:2013 にもとづき測定した。

3 結果および考察

3.1 各種カーボン添加負極の電池特性

Table 1 に、Carbon A～G を Y mass%、有機防縮剤を Z mass% 添加した負極についての、充電受入性能（電気量）および低温高率放電性能（放電持続時間）を示す（Carbon A 添加時を 100 とした相対値で表示）。これより、カーボン種の変更で電池特性が変化していることがわかる。カーボンの粒子径、導電性、吸油量といったカーボンの基礎物性と電池特性の変化との相関性は低いことを確認しているが、BET 比表面積に関しては、相関性は低いものの、その値が大きいほど充電受入性能が向上する傾向がある。BET 比表面積が大きいほど有機防縮剤吸着量が多くなると考えると、T.

表 1 各種カーボンを添加した負極の充電受入性能（電気量）及び低温高率放電性能。（カーボン A 使用時の値を 100 とした相対値で表記）

Table 1 Charge acceptances (amount of charge) and high rate discharge performances at low temperature using negative electrodes added each carbon. (The data are expressed as relative values against the data of negative electrode added Carbon A)

Carbon species	Additive amount of Carbon / mass%	Additive amount of Organic-expander / mass%	Charge acceptance (amount of charge)	High rate discharge performance at low temperature
A			100	100
B			120	89
C			113	91
D	Y	Z	110	95
E			97	100
F			107	98
G			77	108

McNally らが示したように、有機防縮剤がカーボンに吸着し、未吸着有機防縮剤量に変化して電池特性に影響を及ぼしていることが考えられる。そこで、カーボンへの有機防縮剤の吸着状態について、詳細に調べた。

3.2 カーボンへの有機防縮剤吸着特性

種々の濃度の有機防縮剤溶液に Carbon A を一定量分散させて有機防縮剤を吸着させた際の、平衡濃度と有機防縮剤吸着量の関係（吸着等温線）を Fig. 1 に示す。平衡濃度の増加にともない、Carbon A への有機防縮剤吸着量は増加することがわかる。この結果を Langmuir の式 ($1/N = 1/N_s + (1/aN_s) \times (1/C)$), N : 吸着量, N_s : 飽和吸着量, a : 吸着平衡定数, C : 平衡濃度) にてプロットした結果を Fig. 2 に示す。良好な直線性を示したことから、本検討における有機防縮

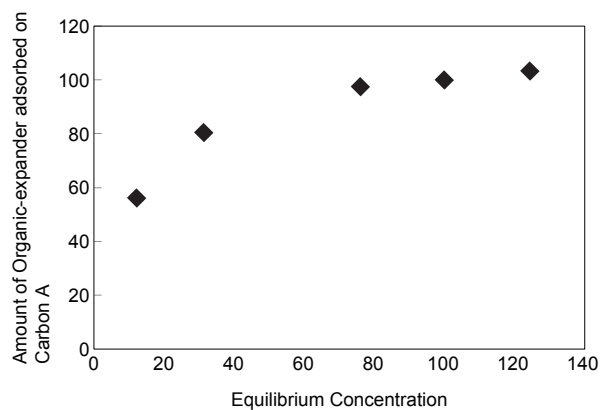


図1 Carbon A へ有機防縮剤を吸着させた際の吸着等温線。(表1に記載の添加量相当を100とした相対値)

Fig. 1 Adsorption isotherm of Organic-expander on Carbon A. (The data are expressed as relative values against the data when the additive amounts are shown in table 1)

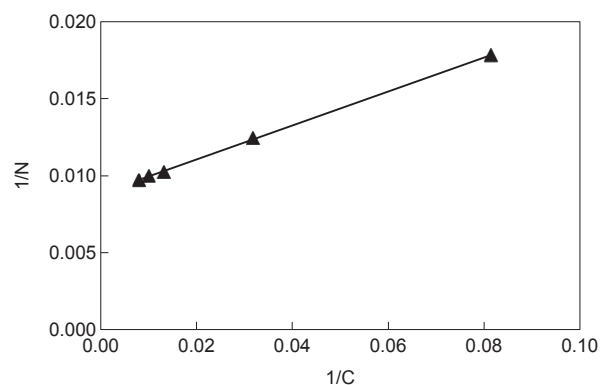


図2 Langmuir プロット.

Fig. 2 Langmuir plot.

剤の濃度範囲では、有機防縮剤の吸着は、カーボン表面への単分子層吸着であることが示唆された。

3.3 各種カーボンへの有機防縮剤の吸着量

各種カーボン (Carbon A ~ G) への有機防縮剤吸着量を Fig. 3 に示す。Carbon A を基準として吸着量は多いもので3倍、少ないもので40分の1程度となり、カーボン種によって有機防縮剤吸着量は大きく異なった。

有機防縮剤の吸着が3.2項で述べたような単分子層吸着であれば、上記の有機防縮剤吸着量は、カーボンの BET 比表面積と良好な相関を示すと考えられるが、実際には相関係数が0.5程度であり、相関性は低い。BET 比表面積は、BET 理論にもとづき、窒素ガスの吸着により求められる。窒素ガスの単分子層吸着厚さは0.35 nm 程度であり、カーボンが持つマイクロ孔 (直径2 nm 以下の細孔) 内部にも吸着できるため、マイクロ孔に由来する面積も含めて、BET 比表面積として測定される。しかしながら、高分子である有機防縮剤の分子サイズは数 nm 程度であり、このマイクロ孔には吸着できない。そのため、有機防縮剤とカーボンの BET 比表面積との相関は小さくなったものとする。そこで、このマイクロ孔に由来する面積を BET 比表面積から除外した面積、つまり外部比表面積 (統計的厚さ比表面積とも呼ぶ) を測定し、有機防縮剤の吸着量との相関を調べた結果を Fig. 4 に示す。外部比表面積の増加にともない有機防縮剤吸着量も増加する傾向であり、この相関係数は0.8と BET 比表面積との相関係数よりも高いことがわかった。

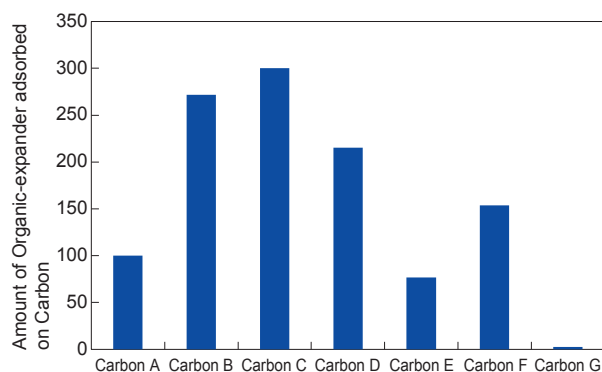


図3 各種カーボンへの有機防縮剤吸着量。(カーボンAの値を100とした相対値で表記)

Fig. 3 Amounts of Organic-expander adsorbed on each carbon. (The data are expressed as relative values against the data of Carbon A)

3.4 未吸着有機防縮剤量と電池特性

負極に添加したカーボン量と有機防縮剤量、および3.3項で示した有機防縮剤吸着量から算出した未吸着有機防縮剤量と電池特性との相関を調べた。その結果をFig. 5に示す。未吸着有機防縮剤量が増加するにしたがって、充電受入性能（電気量）は低下、低温高率放電持続時間は長くなることがわかる。さらに、カーボン無添加負極についても、カーボン添加負極と同様の傾向であった。以上の結果から、これら電池特性変化には、未吸着有機防縮剤量が大きく影響をおよぼし

ていることがわかった。

上述のように、充電受入性能と未吸着防縮剤量の相関に加え、有機防縮剤吸着量とカーボンの外部比表面積にも相関がみられたことから、充電受入性能とカーボンの外部比表面積との間にも相関があることが示唆される。J. SetteleinらはDCA（Dynamic charge acceptance）とカーボンの外部比表面積とに相関がみられたと報告している⁹。有機防縮剤の吸着については検討されていないが、外部比表面積に応じた有機防縮剤の吸着があり、未吸着有機防縮剤量がDCAに影響したため、外部比表面積とDCAとの間に良好な相関を示した可能性がある。

さらに、Fig. 5に示す結果から、カーボン添加の有無によらず、未吸着有機防縮剤量が同量であれば充電受入性能、低温高率放電性能に大きな差異はみられない。したがって、調査範囲において、添加カーボン種の違いによるこれらの電池特性の差は、カーボンへの有機防縮剤吸着量の差であるといえる。

3.5 カーボン添加量増量による効果

未吸着有機防縮剤量が一定となるように、カーボンおよび有機防縮剤をともに増量して負極を作製し、電池特性を評価した。カーボン添加量は、3.4項の試験時の3倍および5倍とした。Table 2に、充電受入性能と低温高率放電性能の比較を示す。カーボンおよび有機防縮剤をともに増量しても、未吸着有機防縮剤が同量であれば、これらの電池特性はほとんど変化しな

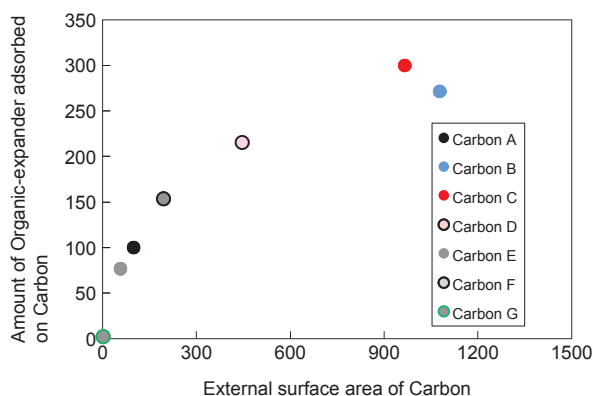


図4 有機防縮剤吸着量と外部比表面積との関係（カーボンAの値を100とした相対値で表記）
Fig. 4 Relationship between the amount of organic-expander adsorbed on Carbon and the External surface area of Carbon. (The data are expressed as relative values against the data of Carbon A)

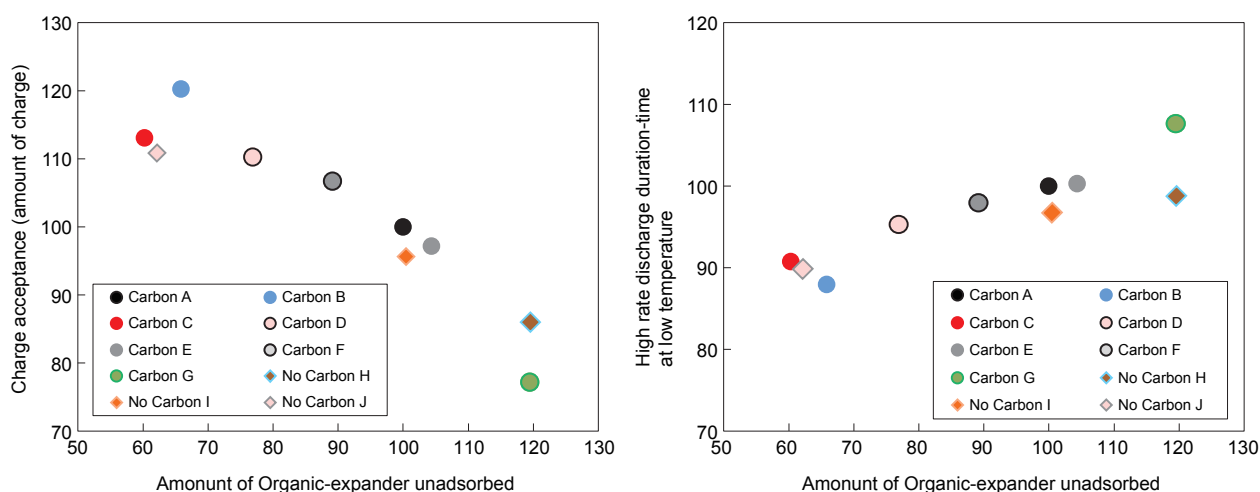


図5 未吸着有機防縮剤量と (a) 充電受入性、及び (b) 低温高率放電性能との関係。（カーボンA使用時の値を100とした相対値で表記）
Fig. 5 Relationships between the unadsorbed amount of Organic-expander and relative value of (a) Charge acceptance (amount of charge), (b) High rate discharge duration-time at low temperature. (The data are expressed as relative values against the data of Carbon A)

表2 充電受入性能及び低温高率放電性能の比較. 未吸着有機防縮剤量一定. (カーボン A Y mass% 添加時の値を100とした相対値で表記)

Table 2 Charge acceptance and High rate discharge performance at low temperature. Amount of Organic-expander unadsorbed was constant. (The data are expressed as relative values against the data of negative electrode added Y mass%-Carbon A)

Additive amount of Carbon A / mass%	Amount of Organic-expander unadsorbed	Charge acceptance (amount of charge)	High rate discharge performance at low temperature
Y	100	100	100
3Y	100	102	101
5Y	100	102	110

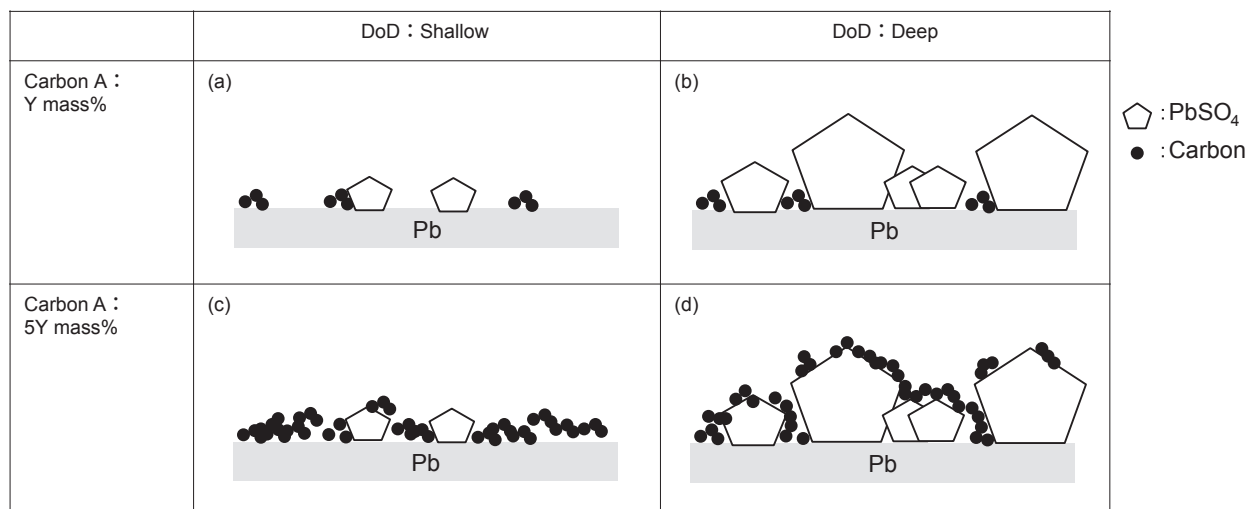


図6 各カーボン添加量, 放電深度におけるカーボンと硫酸鉛の接触状態イメージ.

Fig. 6 Contact state image of carbon and lead sulfate at each carbon additive amount and depth of discharge.

いことがわかる. この条件においても, 上記電池特性に対するカーボンの添加効果は小さく, 未吸着有機防縮剤量が支配的であるといえる.

Fig. 6に, カーボン添加量, 放電深度が異なる場合のカーボンと硫酸鉛の接触状態イメージを示す. カーボン添加量の増量効果が小さい理由として, 充電受入性能試験, 低温高率放電性能試験のいずれにおいても生成した硫酸鉛は微小であり, Fig. 6(a), (c)のように, カーボンと硫酸鉛との接触は少なく, 鉛と硫酸鉛との接触が主であったためと考えられる. そこで, カーボンおよび有機防縮剤を増量した負極について, 硫酸鉛が蓄積しやすい環境となる PSoC サイクル耐久性試験をおこなった. その際の放電末電圧推移を Fig. 7 に示す. カーボン添加量が多いほど 5000 サイクル目の放電末電圧は高いことがわかる. 試験終了後の負極中硫酸鉛量を Fig. 8 に示す. カーボン添加量が多いほど硫酸鉛の蓄積は抑制されているが, これは以前の報告^{1,2}のとおり, カーボン添加量を一定以上とすることでカーボンによる導電性ネットワークが形成され, 硫酸

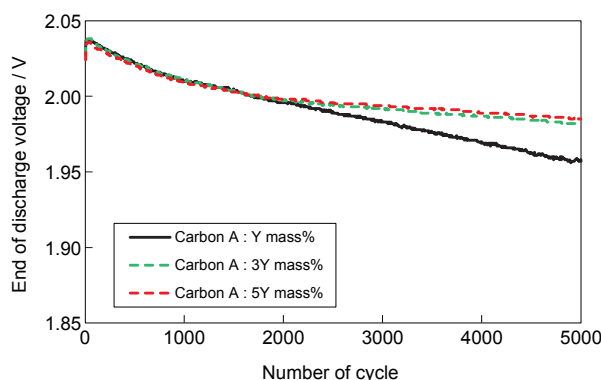


図7 PSoC サイクル試験における放電末電圧推移.

Fig. 7 Changes of the end of discharge voltage.

鉛の還元反応場が増えたためである. ただし, 本試験の初期においては, いずれのカーボン添加量においても同様の電圧推移を示しており, 2000 サイクル目以降において, カーボン添加量による差異が生じている. つまり, カーボン添加量増量による効果は, Fig. 6(d)

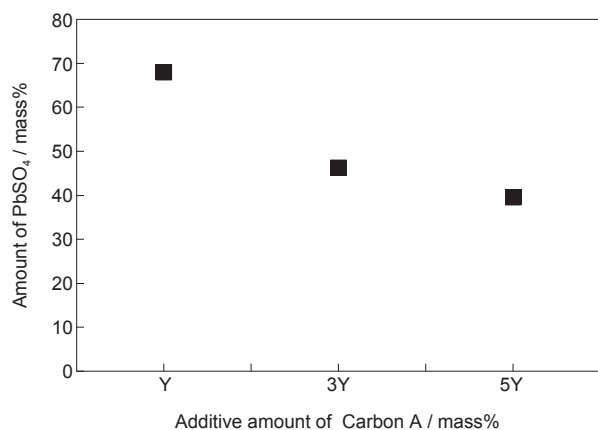


図8 PSoC サイクル試験後の負極中硫酸鉛濃度。
Fig. 8 Amounts of PbSO₄ in the negative electrodes after PSoC cycle test.

のように、カーボンとの接触がなければ還元されにくい粗大な硫酸鉛が形成され、それらが一定量以上負極に存在してはじめて発現することを意味している。したがって、カーボンの添加においては、有機防縮剤の吸着に加え、カーボンと硫酸鉛との接触（反応場）を考慮したカーボン種および添加量の決定が重要となる。

4 まとめ

本報では、種々のカーボンを負極添加剤として用いた際の電池特性変化について、カーボンへの有機防縮剤の吸着に着目して検討した。カーボンへの有機防縮剤の吸着がカーボン表面への単分子層吸着であること見出し、種々のカーボンに対する有機防縮剤の吸着量を測定した。有機防縮剤の吸着量はカーボンの外部比表面積と良好な相関を示し、さらには、未吸着有機防縮剤量が、充電受入性能、低温高率放電性能に対して強い相関を示すことを明らかにした。カーボンおよび有機防縮剤添加量が一定の場合、カーボン種の違いに

よる電池特性の差は、カーボンへの有機防縮剤吸着量の差であることを見出した。

カーボン添加による充電受入性能、低温高率放電性能の向上効果は小さいが、PSoC サイクル耐久性の向上は確認でき、このカーボン添加効果は、カーボンおよび硫酸鉛が一定量以上負極に存在してはじめて発現した。これは、カーボンによる導電性ネットワークの形成、およびカーボンと硫酸鉛との接触（反応場）が増加するためである。

この知見は、各種添加剤の添加量の最適化のほか、カーボンスクリーニングにおいて重要である。

参考文献

1. K. Nakamura, M. Shiomi, K. Takahashi and M. Tsubota, *J. Power Sources*, **59**, 153 (1996).
2. M. Shiomi, T. Funato, K. Nakamura, K. Takahashi and M. Tsubota, *J. Power Sources*, **64**, 147 (1997).
3. 沢井研, 船戸貴之, 渡邊仁, 和田秀俊, 中村憲治, 塩見正昭, 大角重治, *GS Yuasa Technical Report*, **3** (1), 12 (2006).
4. 小淵晋, 京真観, 稲垣賢, 竹内泰輔, 和田秀俊, *GS Yuasa Technical Report*, **13** (2), 15 (2016).
5. I. Ban, Y. Yamaguchi, Y. Nakayama, N. Hirai, and S. Hara, *J. Power Sources*, **107**, 167 (2002).
6. K. Sawai, T. Funato, M. Watanabe, H. Wada, K. Nakamura, M. Shiomi, and S. Osumi, *J. Power Sources*, **158**, 1084 (2006).
7. 伴郁美, 堤誉雄, 山口義彰, *GS Yuasa Technical Report*, **10** (1), 13 (2013).
8. T. McNally, J. Poirier, S. Shafarik, *17th Asian Battery Conference & Exhibition*, (2017).
9. J. Settelein, J. Oehm, B. Bozkaya, H. Leicht, M. Wiener, G. Reichenauer, G. Sextl, *J. Energy Storage*, **15**, 196 (2018).