

# 鉛蓄電池正極活物質のサイクル劣化過程の解析

## Deterioration process analysis of the positive active material in lead-acid batteries under deep discharge cycling

溝 口 泰 紀\* 岡 田 祐 一\* 秦 公 樹\* 大 前 孝 夫\*

Yasunori Mizoguchi Yuichi Okada Koji Hata Takao Ohmae

### Abstract

Deterioration of the positive active material of lead-acid batteries, so called “softening”, occurs when the battery is used under deep discharge cycling. In this paper, percolation theory is applied to study the deteriorating process of positive electrode by conductivity measurement and microstructure analysis. It is revealed that the conductivity of the positive active material and the number of connections between particles of positive active material decreased with operation cycle. It was determined that there are many non-discharged regions on the positive electrode of a deteriorated battery after discharge by electron probe microanalysis. We concluded that as the number of conduction pathways decreases, capacity degradation occurs as more lead dioxide is isolated by lead sulfate in the discharge process.

*Key words*: Lead-acid battery; Porous electrode; Percolation theory; Microstructure analysis

## 1 はじめに

近年のアイドリングストップ車の普及や再生可能エネルギーの利用増大にともない、鉛蓄電池に求められる性能は大きく変化している。従来、鉛蓄電池はエンジン始動時の電力供給や、非常用電源として用いられることが多かった。これらの用途においては、放電の頻度は少なく、電池は大半の時間が満充電状態で置かれるため、主に過充電に対する耐久性が求められていた。しかし、アイドリングストップ車や再生可能エネルギーの貯蔵用途においては、電池の充放電の頻度が

大幅に増加するため、充放電の反応物質である正負極の活物質のサイクル耐久性が強く求められる。

負極については、カーボンや有機防縮剤などの添加剤の研究開発<sup>1-5</sup>を進めており、耐久性を大幅に向上させることに成功している<sup>6</sup>。

いっぽうで正極は、充放電を繰り返すと「軟化」と呼ばれる活物質の劣化が進行することが知られており<sup>7-9</sup>、これまで、活物質の充填密度の増加や、添加剤などによって耐久性向上を図ってきた<sup>10-13</sup>。鉛蓄電池の正極活物質は、活物質粒子が三次元的に積み重なった構造（サンゴ状）をしており、多くの細孔を有する多孔体となっている。以降、多孔質構造体として正極活物質に着目する場合、特に「正極多孔体」と呼ぶ。過去から、正極の軟化には活物質粒子間の結合力

\* グローバル技術統括センター 技術開発本部  
第三開発部

などが影響していると考えられており、粒子間接合部の性状の変化などにより結合力が変化するモデルなどが提唱されている<sup>14,15</sup>。またサイクル劣化にともない、正極多孔体の電気抵抗が増大することはモデル電極による実験で明らかにされている<sup>16</sup>。これらの知見から、多孔体の微細構造の変化が容量低下の要因になっている可能性が示唆されてきたものの、微細構造の変化がどのようにして放電容量を低下させるのかといった因果関係は未解明である。

そこで本報では、深放電サイクルによる制御弁式鉛蓄電池の劣化プロセスを例にとり、正極多孔体の導電特性と微細構造の変化を解析し、軟化が放電容量を低下させるメカニズムと、その数理モデルについて述べる。

## 2 実験方法

### 2.1 試験電池と試験条件

サイクル劣化を解析する電池として制御弁式鉛蓄電池を用意した。この電池を下記(1)のサイクル試験に供した。サイクル試験後に(2)の容量試験を実施し、電池を解体して正極板を採取した。

#### (1) DoD70% サイクル寿命試験：

10時間率電流の2倍( $2 \times I_{10}$ )の電流で3.5時間放電したのち、多段定電流充電で満充電にする。

一連のサイクルを、放電3.5時間目の電圧が1.7Vに達するまで繰り返した。この時のサイクル数を寿命サイクル数と定義する。

#### (2) 容量試験：

10時間率電流( $1 \times I_{10}$ )で1.8Vに達するまで放電したのち、多段定電流充電で満充電にした。

また、劣化途中の状態も解析するため、(1)の寿命サイクル数を基準として、1/3、2/3のサイクル数で打ち切った電池、およびサイクル試験を実施していない初期状態の電池も用意した。

### 2.2 正極多孔体の導電率の測定方法

電池から採取し、乾燥させた正極板にエポキシ樹脂を流し込み硬化させたのち、集電体を避け、多孔体部分を切り出した。Fig. 1のように、切り出したサンプルに銀ペーストで電流、電圧端子を取り付け、直流四端子法にて導電率を測定した。

### 2.3 正極多孔体の微細構造の解析

観察試料は、2.2と同様に正極板を樹脂で硬化させ切断したのち、多孔体部分の断面を研磨することで作

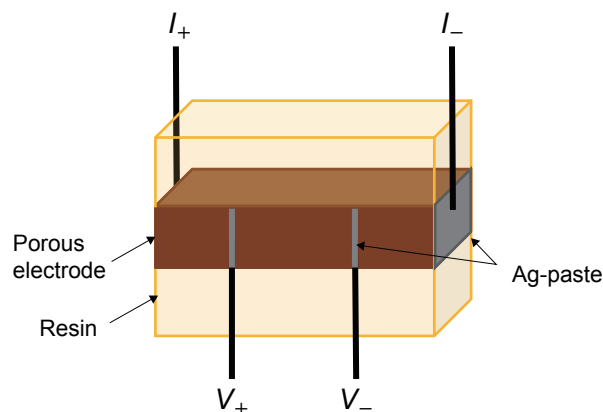


図1 四端子法による正極多孔体の導電率測定の模式図

Fig. 1 A schematic diagram of the positive electrode conductivity measurement by four-probe method.

製した。電界放出型走査電子顕微鏡(FE-SEM)を用いて、試料の反射電子像を測定することで、多孔体の断面画像を得た。

得られた断面画像に対して、明度の差に基づき二値化処理を施すことで、細孔などのバックグラウンドと二酸化鉛の領域を分離した。分離した二酸化鉛の領域は、画素が一つながりになっているものを、1つの「断面クラスター」(後述)とみなし、画像内のすべての断面クラスターについて、その面積を計算した。同様の方法で、1試料あたり5か所の断面画像を用いて画像解析を行い、その結果を集計した。なお、画像解析ソフトにはImageJ<sup>17</sup>を用いた。

### 2.4 放電分布の解析

2.1と同様の試験を行い寿命となった電池を、容量試験後に放電状態のまま解体した。その後、2.3と同様の方法で観察用の試料を作製した。また初期品についても同様に、放電状態の試料を作製した。作製した試料に対して、電子線マイクロアナライザ(EPMA)を用いて、観察試料の硫黄元素と鉛元素の特性X線強度を測定したのち、硫黄と鉛の強度比をマッピング画像にすることで、放電した活物質(硫酸鉛)の割合が高い箇所を可視化した。

## 3 結果と考察

### 3.1 放電容量低下と正極多孔体の導電率との関係

鉛蓄電池の正極多孔体は、充放電を繰り返すと活物質粒子間の結合力が弱まり、抵抗が増大するといわれている<sup>16</sup>。そこでサイクル劣化過程の正極多孔体の満

充電状態における導電率測定の結果を、電池の放電容量とともに Fig. 2 に示す。Fig. 2 より、サイクルが進むにつれて導電率が低下していることがわかる。また、電池の放電容量が顕著に低下している寿命末期において、導電率も大きく低下した。ただし導電率は、今回測定した寿命品でも 20 S/cm 以上であり、硫酸電解液の導電率<sup>18</sup> と比べてはるかに高い。そのため、電子伝導度の低下が速度論的には放電反応を制限しているとは考えにくい。

ところで、正極多孔体は、導体である二酸化鉛と、不導体である硫酸鉛や空隙からなる複合材と見なせる。このような複合材において電子伝導性が発現するには、二酸化鉛粒子が系内で連続的に配列し、長大な導電経路を形成する必要がある。すなわち、サイクルにともなう導電率低下は、正極多孔体の微細構造に、なんらかの変化が生じたことを示唆している。そこで、微細構造の観点から、放電容量低下の原因を調査した。

### 3.2 正極多孔体の微細構造

正極多孔体断面の反射電子像の一例を Fig. 3 に示す。画像内で明度の高い白色の箇所は、二酸化鉛である。明度の低い灰色の箇所は、観察に際して正極に浸

透・硬化させた樹脂材であり、もとは空隙だった箇所を示す。なお充電状態で解体した Fig. 3 のサンプルには、放電生成物である硫酸鉛がほとんど含まれていないことを化学分析により確認済みである。Fig. 3 より、サイクルが進むにつれて二酸化鉛粒子が粗大化するとともに、空隙が目立つようになる。特に寿命後 (Fig. 3 (d)) では、二酸化鉛粒子 1 つ 1 つの形状がはっきり見えており、粒子同士の繋がりが低下しているように見える。

正極の導電性が、二酸化鉛粒子が連続的に配列することにより発現すると考えると、これは物理学におけるパーコレーションの問題として解釈できる。パーコレーションとは、系内で隣り合った点の集まり (クラスターと呼ぶ) の数と性質を扱う理論である<sup>19</sup>。特にひとつながりのクラスターが系の端から端まで広がっている状態をパーコレート (浸透) といい、このようなパーコレーション現象に基づき考えることで、複合材料や多孔質材料について、導電特性をはじめとしたさまざまな材料の物性、挙動を解釈できることが知られている<sup>20-22</sup>。

以下、隣り合った二酸化鉛粒子の集まりについて「クラスター」と呼ぶこととする。前述のように、正極多孔体内部において、電流は二酸化鉛粒子が連続的に繋がったところを通ると考えられる。すなわち、三

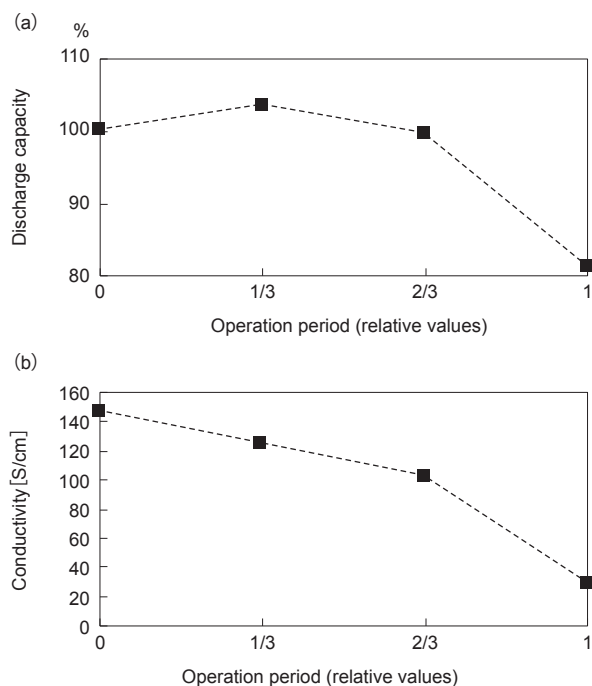


図2 電池の容量維持率および正極多孔体の導電率の推移

Fig. 2 Changes in (a) capacity retention and (b) conductivity of positive electrode.

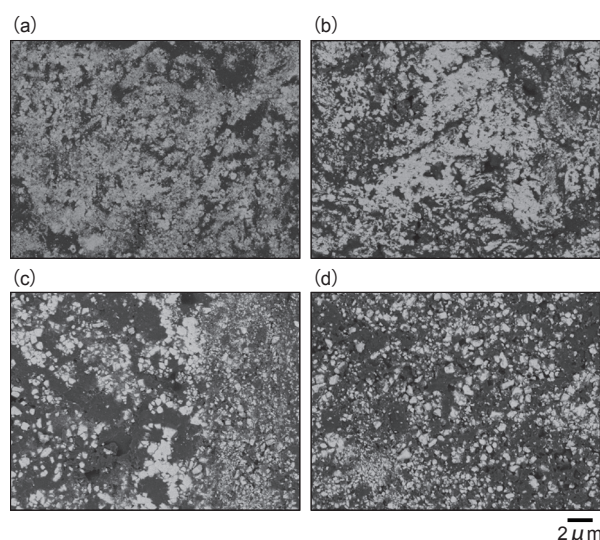


図3 正極多孔体断面の反射電子像

(a) 初期品, (b) 1/3 抜取品, (c) 2/3 抜取品, (d) 寿命品  
Fig. 3 Backscattered electron images of cross section of positive electrode.

(a) Beginning of life, (b) halfway sampling (1/3), (c) halfway sampling (2/3), (d) end of life.

次元空間内で網目のように広がったクラスターが導電パスになると言える。ここで、断面画像で観察できるクラスターの断面（以下、断面クラスター）と、実際の導電パスである三次元のクラスターとの関係を考える。例えば目の粗いスポンジを極薄くスライスしたように、三次元的に網目のように広がった大きなクラスターは、その断面をとると複数の断面クラスターに分割されて観察される。このとき、三次元のクラスター内で粒子同士の接触点が少ないほど、断面クラスターは細かく分割されて観測される確率が高くなる。そこ

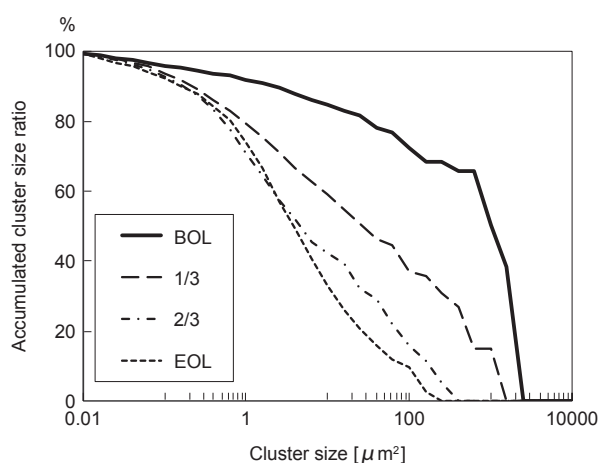


図4 二酸化鉛の断面クラスターの累積サイズ分布  
Fig. 4 The size distribution of fragments of lead dioxide cluster.

で、正極の断面画像に対して画像解析を適用することで、断面クラスターの大きさ（面積）を解析した。

断面クラスターのサイズ分布を Fig. 4 に示す。なお縦軸は、サイズ毎のクラスター数と面積の積の積算値をとることで、各サイズのクラスターが二酸化鉛の総量に占める割合を示すようにした。Fig. 4 より、サイクルが進むにつれて、大きな断面クラスターが減少していることが分かった。特に  $500 \mu\text{m}^2$  以上の大きな断面クラスターに着目すると、初期品では、二酸化鉛全体の60%以上を占めていたのが、サイクルにともなって顕著に減少し、寿命後にはまったくみられなかった。すなわち、サイクル劣化により三次元のクラスター内での粒子同士の接触点、すなわち導電パスが少なくなったことを示唆している。

### 3.3 サイクル劣化前後の放電分布

3.2 で見た二酸化鉛のクラスター構造の変化が、放電反応におよぼす影響を検討するために、初期電池、および寿命電池を放電状態で解体し、その放電分布を調査した。

Fig. 5 に正極断面の放電分布を示す。赤く着色している領域ほど、放電された活物質（硫酸鉛）の割合が多いことを示す。青い箇所は逆に、放電されていないことを示す。なお、黒い箇所は、空隙である。初期品と寿命品を比較すると、寿命品の放電分布は非常にまばらであり、数十  $\mu\text{m}$  ほどの、放電できていない活物質の塊が多数みられる。一般に、正極の放電反応を

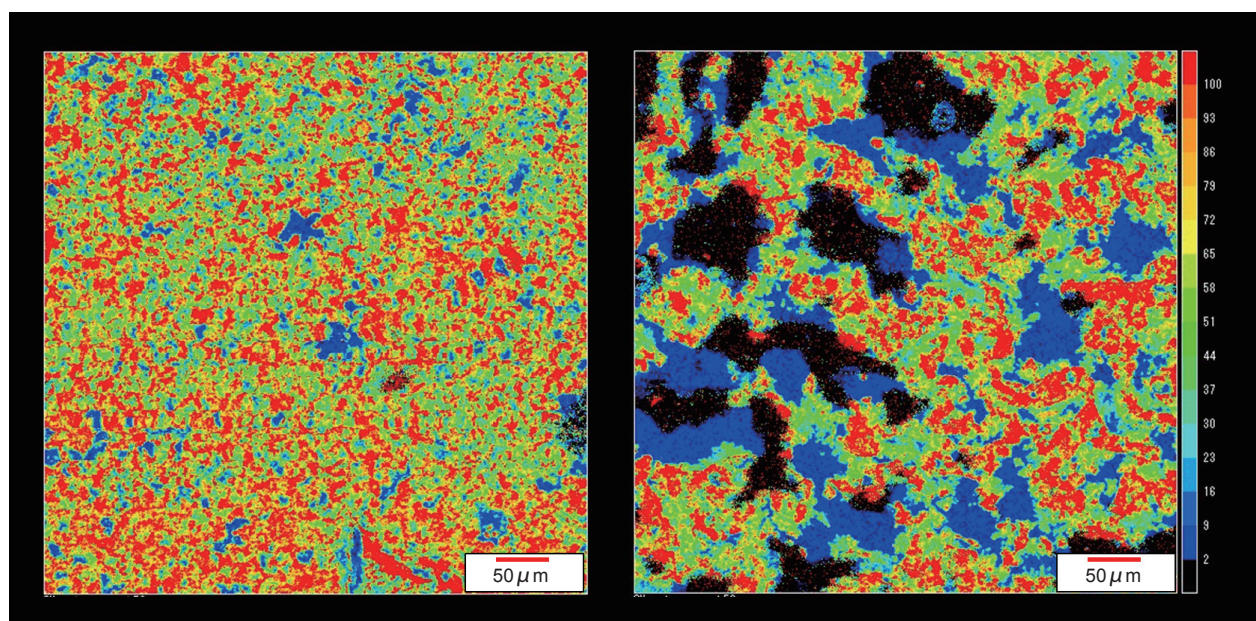


図5 正極活物質の放電分布（左）初期品，（右）寿命品  
Fig. 5 The distribution of discharged positive active material. Beginning of life (left) and end of life (right) sample.

制限する主要な因子としては、放電過程で生成した硫酸鉛により空隙が閉塞される、いわゆる細孔閉塞が挙げられる<sup>23</sup>。しかし、寿命品の放電分布を見ると、硫酸イオンを供給しやすい大きな空隙の周囲にも関わらず、放電できていない箇所が散見される。すなわち硫酸イオンの拡散以外に、放電反応を制限する因子が存在することを示唆する。

ここで、二酸化鉛の導電パスの観点から、放電反応を考察する。3.2より、二酸化鉛の導電パスがサイクルにともなって減少していることが示唆された。たとえば Fig. 6 (上) のように、導電パスが多数存在する場合、放電によって、絶縁体である硫酸鉛が導電パスの途中に生成しても、ほかの導電パスを迂回して電子が供給されるので、放電を継続することは可能である。いっぽうで、導電パスが少ない場合、たとえば Fig. 6 (下) のように迂回のできない隘路に硫酸鉛が生成すると、その先の二酸化鉛へ至る導電パスが完全に消失し、孤立した二酸化鉛は放電できなくなってしまう。すなわち、導電パスが少ないほど、このような隘路が多くなるため、放電過程で生成する硫酸鉛によって、集電体から二酸化鉛へ至る導電パスが消失する確率が高くなり、結果として Fig. 5 (右) のように、放電されなかった二酸化鉛の集団がスポット状に現れると推察する。

3.4 正極の活物質利用率と導電パスとの関係

3.3より、充放電サイクルにより劣化した正極は、

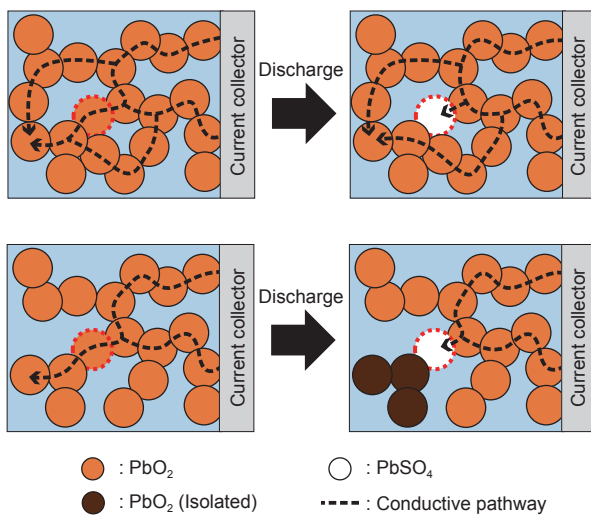


図6 活物質が孤立するプロセスの模式図 (上)導電パスが多い場合、(下)導電パスが少ない場合 Fig. 6 Schematic diagrams of the isolation process of active material, when there are many (Upper) and few (Lower) conductivity paths.

放電過程で導電パスが消失していることが示唆された。そこで、導電パスと活物質利用率との関係について考察する。パーコレーション理論によれば、正極多孔体の導電率 $\sigma$ は、導電を担う二酸化鉛粒子の体積分率 $\rho$ に依存し、その関係は式(1)のように表せる<sup>19</sup>。

$$\sigma \propto (\rho - \rho_c)^t \tag{1}$$

ここで、 $t$ はべき指数と呼ばれる係数であり、系内の構造の複雑さを反映する。 $\rho_c$ は浸透閾値であり、 $\rho \leq \rho_c$ のとき、系内を端から端までつなぐような長大な導電パスが消失することを示す。

2.1と同じ方法でサイクル試験前後、放電状態、充電状態の正極を多数用意し、二酸化鉛の体積分率と導電率の関係を調べた結果を Fig. 7 に示す。なお二酸化鉛の体積分率は、水銀圧入法で分析した正極多孔体のかさ密度と硫酸鉛量から算出した。Fig. 7より、二酸化鉛の体積分率が低下すると導電率が低下する傾向がみられる。そこで、式(1)を非線形最小二乗法によりフィッティングさせた結果、浸透閾値 $\rho_c = 0.241$ を得た。これは二酸化鉛の体積分率が0.241を下回ると、集電体から活物質へ至る導電パスが消失することを示唆する。なお、計算結果に対する実測値のばらつきは、実際の正極の硫酸鉛の分布が、パーコレーション理論で扱われるような完全にランダムな分布になるわけではなく、硫酸イオンの拡散に支配され、偏りが存在することに起因すると推察する。ここで、導電パスが消失する浸透閾値まで、正極活物質が放電できる

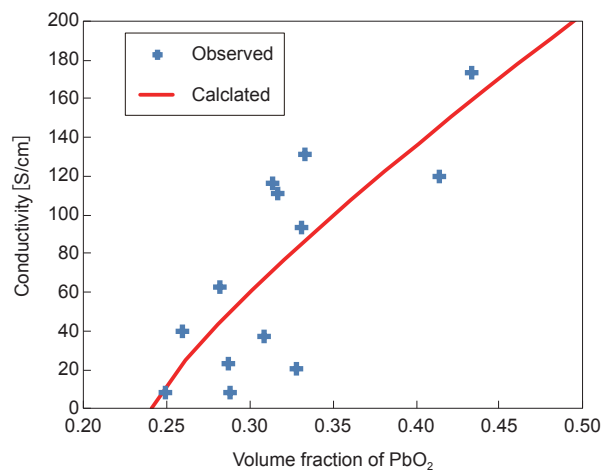


図7 正極多孔体の導電率と二酸化鉛の体積分率との関係 Fig. 7 Relationship between the electron conductivity and the volume fraction of PbO2 in the porous positive electrode.

とした場合の活物質利用率  $U_{\max}$  は式(2)のようにあらわすことができる。

$$U_{\max} = (\rho - \rho_c) / \rho \quad (2)$$

Fig. 8 に  $\rho_c = 0.241$  としたときの式 (2) を破線で、実際のサイクル試験の結果をプロットで示す。サイクルが進行すると二酸化鉛の体積分率が低下し、寿命末期には式(2)の推定線に近い推移で活物質利用率が低下している。これは、放電過程で二酸化鉛の体積分率が浸透閾値に近づいたことで、活物質利用率が制限されていることを示唆する。いっぽう、初期品の電池の活物質利用率は、式(2)の計算値よりもかなり低い。これは、劣化前の正極は、二酸化鉛の体積分率が高く、細孔閉塞で容量が制限される<sup>23</sup>ためである。細孔閉塞による活物質利用率の上限は、多孔度や極板厚み、放電レートなどによっても変わるが、制御弁式鉛蓄電池では、おおむね 25 ~ 40% 程度である。すなわち、初期の正極は細孔閉塞により放電容量が制限されるが、二酸化鉛の体積分率が低下すると、導電パスの消失による利用率の上限が、細孔閉塞による上限よりも低くなり、放電容量が低下することで寿命に至る。

#### 4 おわりに

本報では、深放電サイクルにより劣化した正極多孔体について、導電特性と微細構造の変化に着目して劣化状態を解析した。導電率の測定結果と多孔体断面の

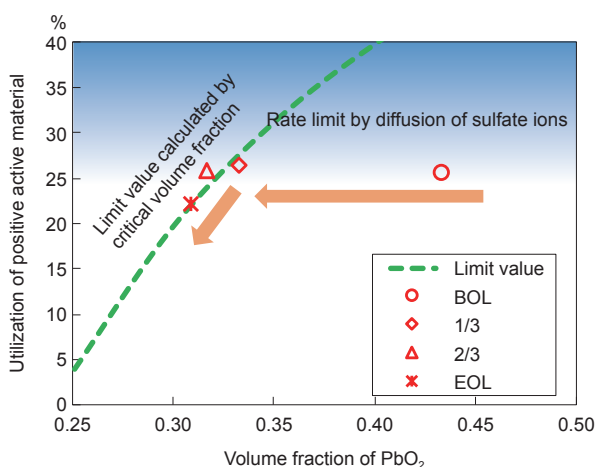


図8 二酸化鉛の体積分率と活物質利用率の関係  
Fig. 8 Relationship between the volume fraction of  $PbO_2$  and the active material utilization.

画像解析結果より、多孔体内の導電パスがサイクルにともない減少していることを強く示唆する結果を得た。さらに、劣化後の正極の放電分布を解析したところ、放電過程で導電パスが消失したために放電に寄与できなかったと思われる、未反応の二酸化鉛の集団が多数存在することが明らかとなった。

これら結果より、深放電サイクルによる正極多孔体の劣化は、充放電サイクルによって二酸化鉛の体積分率が低下し、導電パスが減少した結果、放電過程で生成する硫酸鉛によって、二酸化鉛が導電パスから孤立する確率が高くなり、放電容量が低下する現象、と解釈できる。この劣化メカニズムに関する知見は、鉛蓄電池のさらなる長寿命化や劣化診断、寿命予測の高精度化など、より信頼性、利便性の高い蓄電技術を実現するうえで非常に重要になる。

#### 参考文献

1. 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).
2. 伴郁美, 堤誉雄, 山口義彰, *GS Yuasa Technical Report*, **10**(1), 13, (2013).
3. 濱野泰如, 伴郁美, 堤誉雄, 山口義彰, *GS Yuasa Technical Report*, **11**(2), 31(2014).
4. 新井勇貴, 平川憲治, 山口義彰, *GS Yuasa Technical Report*, **14**(1), 14(2017).
5. 和間良太郎, 塩田匡史, 秦公樹, 大前孝夫, *GS Yuasa Technical Report*, **15**(2), 6(2018).
6. 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).
7. 電池ハンドブック, 電気化学会電池技術委員会編, オーム社.
8. 橋本健介, 古河浩明, 古川淳, *FBテクニカルニュース*, **71**, 33(2015).
9. 原田岬, 杉江一宏, *Panasonic Technical Journal*, **56**(2), 56(2010).
10. 吉岡俊樹, 水田治彦, 平城元, *GS News Technical Report*, **62**(1), 31(2003).
11. 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).
12. 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).
13. 中尾浩一郎, 前田真之, 喜多見俊男, 榎本朋之,

- GS Yuasa Technical Report*, **12**(1), 21(2015).
14. D. Pavlov, *J. E. C. S.*, **131**, 1468(1984).
15. Dean B. Edwards, Claus Schmitz, *J. Power Sources*, **85**, 63(2000).
16. 高橋克仁, 坪田正温, 米津邦雄, *GS News*, **39**(2), 77(1980).
17. M. D. Abramoff, P. J. Magelhaes, S. J. Ram, *Biophotonics International*, **11**(7), 36(2004).
18. 硫酸ハンドブック (改訂二版), 硫酸協会編集委員会編, 三州社.
19. パーコレーションの基本原理, D. スタウファー, A. アハロニー著, 吉田書店.
20. 山田均, ニチアス技術時報, **333**, 1(2002).
21. Ding-WenChunget.al., *Modelling Simul.Mater. Sci.Eng.*, **21**(7), 074009(2013).
22. Muhammed M.Vargonen, *Journal of Power-Sources*, 273, 317(2015).
23. 浅井兼治, 坪田正温, 米津邦雄, *GS News*, **38**(2), 22(1979).