

鉛蓄電池の PSOC サイクル中の "サルフェーション" 抑制用 負極活物質添加剤の開発

Development of Negative Active Material Additives for Suppression of "Sulfation" during Partial-State-of-Charge Operation of Lead-Acid Battery

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*

Ken Sawai Takayuki Funato Masashi Watanabe Hidetoshi Wada
Kenji Nakamura Masaaki Shiomi Shigeharu Osumi

Abstract

Additives in the negative active material of lead-acid batteries has been tested for new batteries to suppress the progressive accumulation of PbSO_4 , so called "sulfation", during high rate partial-state-of-charge (PSOC) cycle life. The progressive accumulation of PbSO_4 is considered to be caused by cumulative growth of PbSO_4 particles and lack of conductive paths near the PbSO_4 particles. Therefore, BaSO_4 particles in various sizes and synthetic lignin were added to the negative active material to control PbSO_4 particle size during PSOC cycle life. On the other hand, some types of carbon fibers were also tested to investigate whether they could form conductive paths on PbSO_4 particles. As a result, synthetic lignin was the most effective to improve battery life in PSOC cycle life test, whereas the other additives such as BaSO_4 size or carbon fiber were not so effective in the test. The growing rate of PbSO_4 particles per cycle in cells with synthetic lignin was found to be 0.4 times as high as the case with natural lignin.

Key words: Lead-acid battery; Partial-state-of-charge; Negative active material; Additive; Synthetic lignin

* (株)ジーエス・ユアサ マニュファクチャリング
技術開発本部

** (株)ジーエス・ユアサ マニュファクチャリング
生産本部 自動車電池技術部

*** 経営戦略統括部

1 緒言

自動車用 42 V システムなどの高出力システム用途
の鉛蓄電池は、PSOC(Partial state of charge, 不完

全充電状態)で使用している¹⁾。このような用途では、劣化原因として負極活物質への硫酸鉛の蓄積、いわゆる「サルフェーション」が考えられる。サルフェーションの抑制には、負極活物質へのカーボンの添加が有効であり、これによって放電時に負極で生成した硫酸鉛が充電されやすくなることが知られている²⁻⁵⁾。しかしながら、硫酸鉛結晶が成長すること自体を抑制することはできていないことから、カーボン添加の効果はカーボン粒子が硫酸鉛の表面で導電パスを形成することによるものと考えられる⁵⁾。したがって、硫酸鉛結晶の成長そのものを抑制する添加剤や、さらに導電性の高いパスを形成できる添加剤を探索することが必要である。前者の添加剤として、硫酸バリウムが知られており、放電時に硫酸鉛生成の核になるものと考えられている⁶⁾。そこで、硫酸バリウムの添加量や粒子径を変えて添加し、放電後の硫酸鉛の粒子径を測定した。

また、通常、鉛蓄電池の負極活物質には防縮剤としてリグニン類を添加している。これに対し、これまで開発してきた高性能の合成高分子防縮剤(以下、合成リグニンと呼ぶ)は、深放電-完全充電を繰り返すEVサイクルパターンにおいて長寿命化に有効であった⁷⁾。そこで、PSOCサイクルにおいてもサルフェーションを抑制できるかどうかを検討した。

2 実験条件

種々の添加剤を添加した負極板を使用して、2 V、16 Ahの試験用セルを組み立て、PSOCサイクル試験に供した。検討した添加剤は、粒径の異なる硫酸バリウム、合成リグニンおよびカーボンファイバーである。PSOCサイクル寿命試験後に負極活物質中の硫酸鉛の粒子径をBET比表面積測定から算出した。

2.1 添加剤

2.1.1 硫酸バリウム

市販の硫酸バリウムは、一般に硫化バリウムと硫酸とを水溶液中で反応させて製造している。反応の

終了した段階では細かい粒子が生成しているが、乾燥工程で凝集して大きくなる。代表例として、平均粒径の仕様値が2.4 μm および0.1 μm の走査電子顕微鏡(SEM)写真をFig. 1 (a)および(b)にそれぞれ示す。前者のものは7.4 μm 、後者のものは23 μm の凝集体になっていることがわかる。とくに、粒径の小さいものは、より大きくなることがわかる。そこで、乾燥工程前の懸濁液の状態で、添加する方法を検討した。

供試した硫酸バリウムの内容をTable 1に示す。試料Aは平均粒径0.1 μm (カタログ値)の市販の粉末、試料Bは試料Aの製造中の乾燥工程の前で取り出した懸濁液である。試料C, D, Eは、水酸化バリウムと硫酸とを反応させることによって実験室で作製した懸濁液で、反応開始時の温度と硫酸の濃度をそれぞれ変えて作製した。なお、硫化バリウムと硫酸とを反応させると硫化水素が発生するという取扱い上の問題から、出発物質を水酸化バリウムとした。

これらの粉末の粒度分布を、浮ひょうを使用した「沈降分析法」⁸⁾で測定した。測定手順と計算方法⁸⁾の概要を以下に示す(Fig. 2参照)。

- (1) 硫酸バリウムの試料30 gを1000 mlの水に分散させ、25 $^{\circ}\text{C}$ 雰囲気(以下も同じ)でよく攪拌する。
- (2) この懸濁液を1000 mlのメスシリンダーに移し、メスシリンダーにふたをして、交互に逆転させながら、懸濁液を十分に攪拌して静置する。

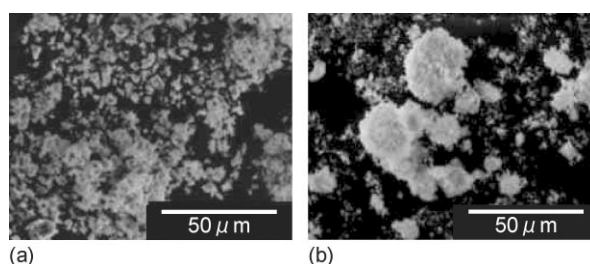


Fig. 1 SEM photograph of commercially available barium sulfate powders. Mean diameter size: (a) 2.4 μm ; (b) 0.1 μm .

Table 1 Samples of barium sulfate added to negative active material of 16 Ah type valve regulated lead-acid cells.

Barium sulfate type	Production type	Reaction condition	
		Reaction temperature / $^{\circ}\text{C}$	Specific gravity of H_2SO_4 aq. at 20 $^{\circ}\text{C}$
Powder A	Commercial	—	—
Suspension B	Commercial	—	—
Suspension C	Specially made	10	1.10
Suspension D	Specially made	10	1.40
Suspension E	Specially made	60	1.40

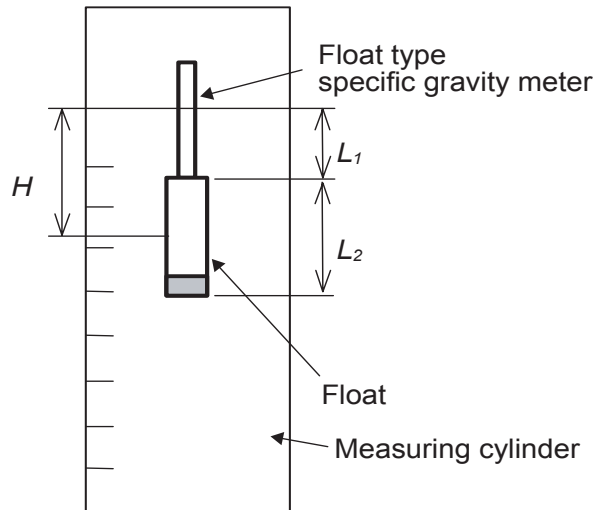


Fig. 2 Schematic diagram of effective height H in float specific gravity meter method (FSGM method).
 L_1 : Distance from top of float type specific gravity meter's float to the scale point (cm)
 L_2 : Float length of the float type specific gravity meter (cm)

- (3) 浮比重計(浮ひょう)を懸濁液に静かに浮かべ、 L_1 (Fig. 2)を測定する。
 (4) 置後所定の経過時間 t (min.)における L_1 の値を繰り返し測定する。

硫酸バリウム粒子の粒径分布は以下の計算によった。

$$D = \sqrt{\frac{30 \times \eta \times H}{980 \times (\rho_0 - \rho_1) \times t}}$$

$$H = L_1 + \frac{1}{2} L_2$$

ここで、

- D 硫酸バリウムの粒径, mm
 η 水の粘度係数, Pa s
 H 有効深さ, cm
 ρ_0 硫酸バリウムの密度, 4.5 g cm^{-3}
 ρ_1 水の密度, 1.0 g cm^{-3}
 t 経過時間
 L_1 ウキ部分の上端から水面までの高さ, cm
 L_2 ウキ部分の長さ, cm

D は H における最大粒子径である。結果の代表例として、試料 A の粒度分布測定結果を Fig. 3 に示す。 $0.8 \mu\text{m}$ と $25 \mu\text{m}$ にピークがあり、平均粒径(積算質量 50 % のときの粒径)は $26.1 \mu\text{m}$ であった。この値

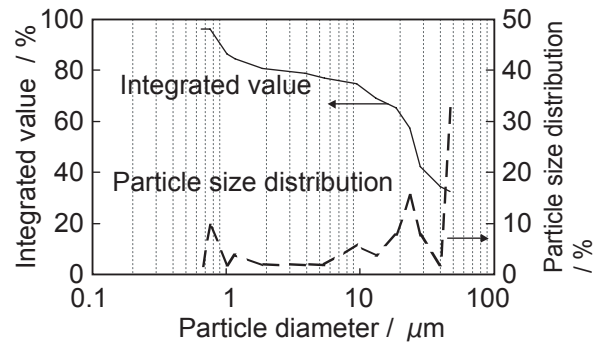
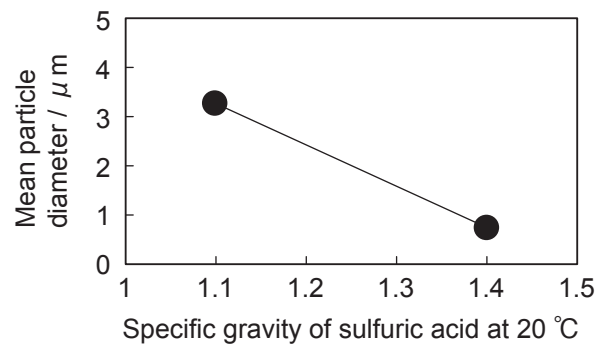
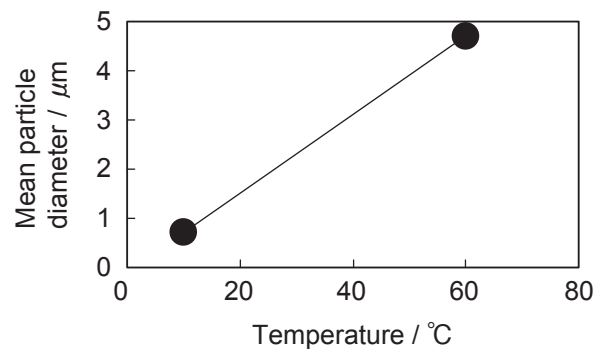


Fig. 3 Particle size distribution of barium sulfate powder A by FSGM method.



(a) Relation between s.g. of H_2SO_4 and particle size of BaSO_4



(b) Relation between temperature and particle size of BaSO_4

Fig. 4 Effects of (a) concentration of sulfuric acid given in specific gravity and (b) reaction temperature on mean particle diameter of chemically synthesized barium sulfate.

は SEM 写真による測定結果 $23 \mu\text{m}$ ともよく一致した。試料 B の平均粒径は、 $0.5 \mu\text{m}$ であった。懸濁液を乾燥しないことで、約 1/50 の粒径で添加できることがわかった。

水酸化バリウムと硫酸の反応条件と生成した硫酸バリウムの粒径の関係を Fig. 4 に示す。硫酸は高濃度の

方が、また反応温度は低い方が粒径は小さくなった。さらに、乾燥後の粉末試料を添加する場合と、懸濁液を添加する場合とを比較するために、試料 A, B および D をそれぞれ負極活物質に添加して性能を調査することとした。

2.1.2 その他の添加剤

一般的に負極に添加する天然リグニンの分子構造の一例を Fig. 5 に示す。また、これまでに開発した高性能の合成リグニンの分子構造を Fig. 6 に示す。この合成リグニンは、深放電-完全充電を繰り返す EV サイクルパターンにおいて長寿命化に有効であった (Fig. 7 参照)⁷⁾。そこで、PSOC サイクルにおいてもサルフェーションを抑制できるかどうかを検討した。市販の鉛蓄電池用リグニン A と、合成リグニン B をそれぞれ負極活物質に添加してセルを作製した。

また、従来のカーボン粉末に比べ導電性の高いパスが形成できるかどうかを調べるために、カーボンファイバーを負極活物質に添加したセルを作製した。これらのカーボンの内容を Table 2 に、添加した未化成の負極活物質の SEM 写真を Fig. 8 に、セル内容の一覧を Table 3 にそれぞれ示す。

2.2 サイクル寿命試験条件

2.2.1 試験セル

正極 3 枚、負極 2 枚の構成で 2 V 16 Ah (10 hR) の制御弁式セルを作製した。標準の負極活物質添加剤として、硫酸バリウム試料 A、市販リグニン A およびカーボン粉末 A を添加した。電解液は 4.88 M (比重 1.28 at 20 °C) H₂SO₄ 水溶液とした。

2.2.2 試験条件

まず、25 °C で初期の 1 CA 放電容量を測定した。

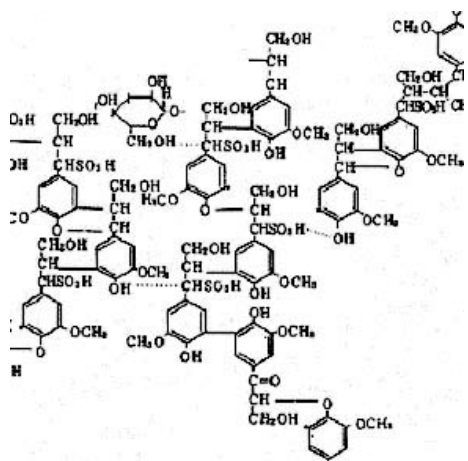


Fig. 5 An example of schematic formula of natural lignin structure.

つぎに、25 °C で以下の PSOC サイクルを実施した。

予備放電：1 CA × 4 min. (10% DOD)

放電：1 CA × 12 min. (40% DOD)

充電：1 CA × 12 min. (10% DOD)

なお、300 サイクルごとに 25 °C で 1 CA 放電容量を確認した。

2.2.3 硫酸鉛の粒径測定

放電後のセルを解体して負極板を水洗・乾燥後、活物質中の PbSO₄ 量を測定した。また、活物質中の金属鉛のみを溶解して、残った PbSO₄ の BET 比表面積を測定した。この値から、以下の計算で平均粒子径を

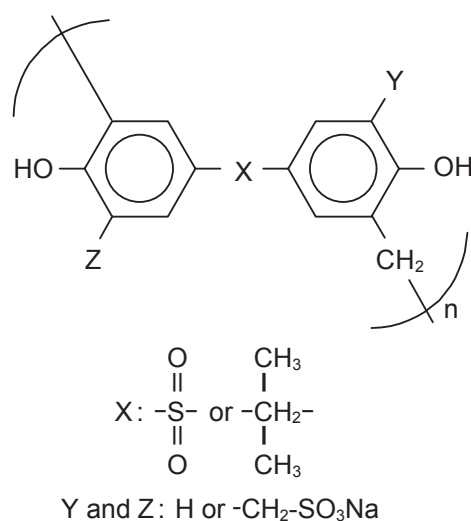


Fig. 6 Schematic structural formula of synthetic lignin.

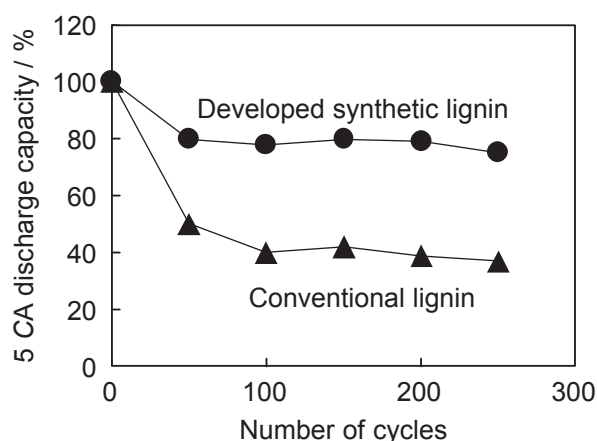


Fig. 7 Cycle life performance of cells with negative active material containing (▲) natural lignin and (●) synthetic lignin. Cycle conditions: Charge at 0.5 CA for 1.3 h followed at 0.1 CA for 2.3 h (110% input of discharge) at 50 °C; Discharge at 0.33 CA for 2.4 h (80% DOD).

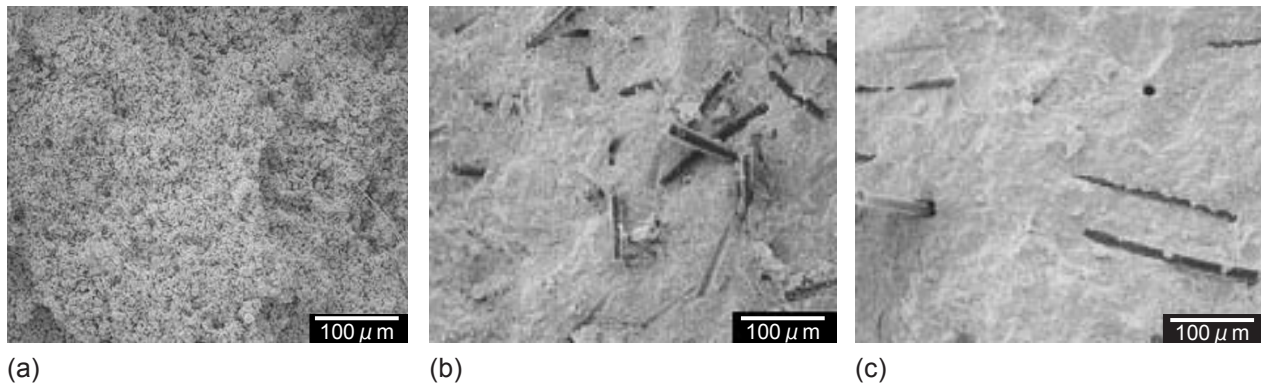


Fig. 8 SEM photographs of carbon or carbon fiber in unformed negative active material of 16 Ah type valve regulated lead-acid cells with additives : (a) powder A, (b) fiber B, and (c) fiber C.

Table 2 Samples of carbon added to negative active material of 16 Ah type valve regulated lead-acid cells.

Carbon	Length of fibre / mm	Diameter of fiber / μm	Diameter of particle / μm	Specific electric resistance / Ωm
Powder A	—	—	35	0.015
Fiber B	0.13	13	—	0.010
Fiber C	1.5	13	—	0.010

Table 3 Additives in the negative active material of 16 Ah type valve regulated lead-acid cells for constant current PSOC cycle life test.

Cell No.	BaSO ₄	Lignin	Carbon
1-1	Powder A	Natural lignin A	Powder A
1-2	Suspension B	Natural lignin A	Powder A
1-3	Suspension D	Natural lignin A	Powder A
2-1	Powder A	Natural lignin A	Powder A
2-2	Powder A	Synthetic lignin B	Powder A
2-3	Suspension D	Synthetic lignin B	Powder A
3-1	Powder A	Natural lignin A	Powder A
3-2	Powder A	Natural lignin A	Fiber B
3-3	Powder A	Natural lignin A	Fiber C

求めた。

PbSO₄ 粒子を球(半径 r , 密度 6.23 g cm^{-3})と仮定すると, 平均粒径 $R(2r)$ は BET 比表面積 $S(\text{m}^2 \text{ g}^{-1})$ から, 以下の式で求めることができる。

$$S = \text{表面積} / \text{質量} = (4 \pi r^2) / [(4/3) \pi r^3 \times 6.23 \times 10^6] = 0.4815 \times 10^{-6} / r$$

$$R = 2r = 2 \times 0.4815 \times 10^{-6} / S(\text{m}) = 0.9630 / S(\mu\text{m})$$

平均粒子径は SEM 写真からでも測定できるが, その場合は撮影範囲が狭く, 誤差が大きくなるものと考えられるので, BET 比表面積から計算する方法を採用した。なお, PbSO₄ 粒子の比表面積は, 活物質中に含まれるカーボン粒子の質量をその添加量から算出して求めた比表面積を差し引いて得られる値を用いた。

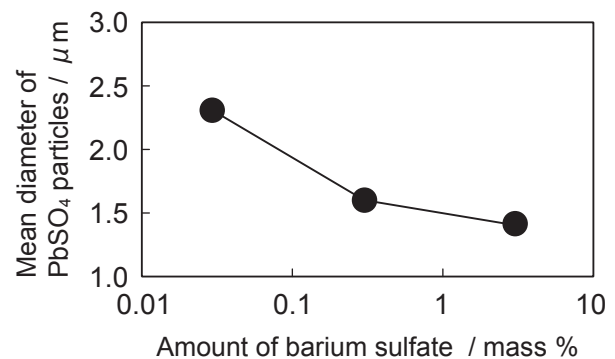


Fig. 9 Relationship between amount of barium sulfate and mean particle diameter of PbSO₄ for negative electrode treated by Pb metal dissolution process after initial discharge.

3 結果と考察

3.1 硫酸バリウム

硫酸バリウムの添加量を変えた場合の, 最初の放電後に負極板で生成した硫酸鉛の粒子径を求めた。その変化を Fig. 9 に示す。図から, 粒子径は, 硫酸バリウム添加量が多くなるほど小さくなるが, 0.3% 以上になると, その効果が少なくなることがわかる。

平均粒子径を変えた硫酸バリウムを添加した場合の, 最初の放電後の負極硫酸鉛粒子径との関係を Fig. 10 に示す。細かい硫酸バリウムを添加することによっ

て放電後の硫酸鉛の粒子径は小さくなることがわかる。

PSOC サイクル中における 300 サイクル毎の電池容量の推移を Fig. 11 に示す。最初の放電後の硫酸鉛粒子径が小さくなる硫酸バリウム試料 B および D を添加しても、寿命性能は変わらなかった。そこで寿命試験後のセルを解体し、負極活物質中の硫酸鉛粒子径を測定した。その結果を Table 4 に示す。寿命試験後の硫酸鉛粒子径は、最初の放電後の硫酸鉛粒子径と関係がなく、細かい硫酸バリウムを添加して初期の硫酸鉛粒子径を小さくしても、PSOC サイクル寿命性能は改善しないことがわかる。このことは、金属鉛を溶解した後の硫酸鉛粒子の SEM 写真(Fig. 12)からも確認できる。細かい硫酸バリウム粒子は、充放電にともなう硫酸鉛粒子の生成、分解の際に活物質中で凝集することなどによって効果がなくなるものと考えられる。

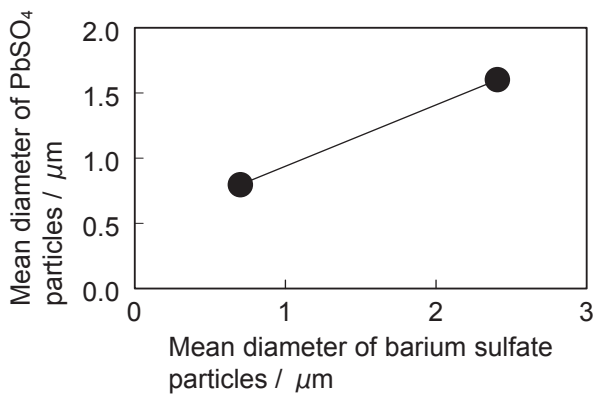


Fig.10 Relationship between barium sulfate particle diameter and mean particle diameter of PbSO₄ for negative electrode treated by Pb metal dissolution process after initial discharge.

3.2 合成リグニン

添加するリグニンを変えた場合の PSOC サイクル中 300 サイクル毎の電池容量の推移を Fig. 13 に示す。合成リグニン B を添加すると、市販のリグニン A を添加するよりも長寿命となることがわかる。そこで、

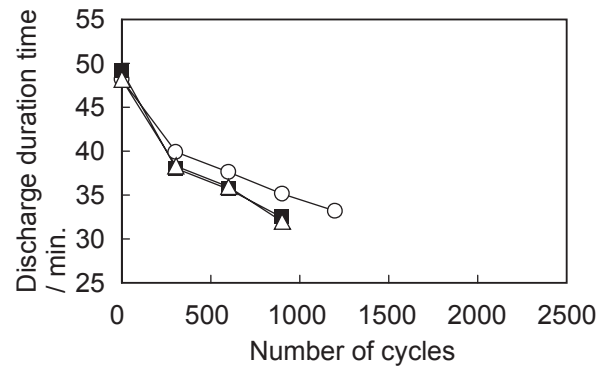
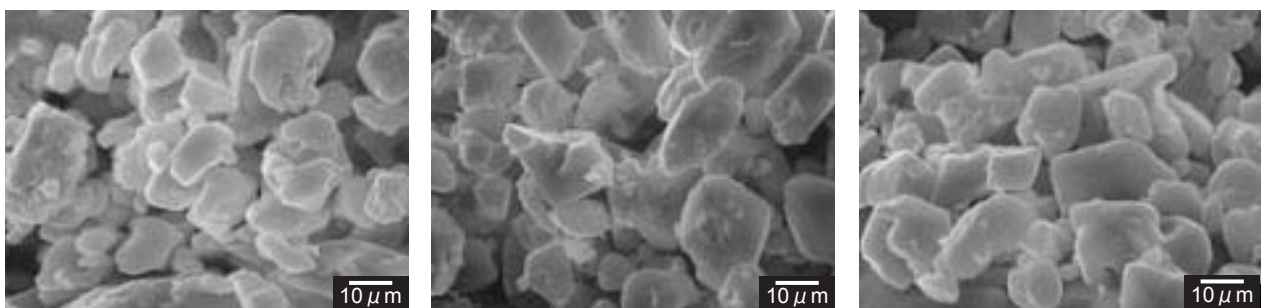


Fig.11 Change in discharge duration-time during PSOC cycle at constant current for 16 Ah type valve regulated lead-acid cells with negative electrode having additives: (○) BaSO₄ powder A; (△) BaSO₄ suspension B; and (■) BaSO₄ suspension D.

Table 4 The amount and particle diameter of PbSO₄ in the negative active material of 16 Ah type valve regulated lead-acid cells after PSOC cycle life test at constant current.

Cell No.	Test period / cycles	Amount of PbSO ₄ / mass %	PbSO ₄ particle diameter from BET surface area* / μm
1-1	1200	31	3.0
1-2	900	29	3.1
1-3	900	28	3.0

* Excluding carbon by calculation.



(a) Cell No. 1-1

(b) Cell No. 1-2

(c) Cell No. 1-3

Fig.12 SEM photographs of negative active material of 16 Ah type valve regulated lead-acid cells with additives : (a) BaSO₄ powder A ; (b) BaSO₄ suspension B ; and (c) BaSO₄ suspension D. The active material was obtained by Pb metal dissolution process of negative electrode after PSOC cycle life test at constant current.

寿命試験後のセルを解体し、負極活物質中の硫酸鉛量と粒子径を測定した。その結果を Table 5 にまとめて示す。合成リグニン B を添加したセル No. 2-2 および 2-3 では、市販のリグニンを添加したセル No. 2-1 に比べて 2.5 倍以上のサイクルをおこなったにもかかわらず、硫酸鉛の蓄積量が同等以下であり、また、硫酸鉛粒子径も 10 ~ 20% だけ大きかった。この硫酸鉛粒子の状態を、金属鉛溶解処理をする前の負極活物質の SEM で調べた。その結果を Fig. 14 に示す。合成リグニン B を添加した負極活物質中の硫酸鉛粒子の大きさは、比較的均一で、粒子径も同等程度であることがわかる。このように合成リグニン B が硫酸鉛粒子の

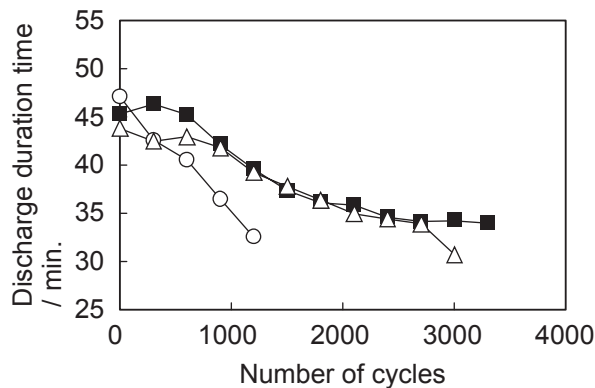


Fig.13 Change in discharge duration-time during PSOC cycle life test at constant current for 16 Ah type valve regulated lead-acid cells with negative electrode having additives: (○) BaSO₄ powder A and natural lignin A; (△) BaSO₄ powder A and synthetic lignin B; and (■) BaSO₄ suspension D and synthetic lignin B.

粗大化を抑制する効果がある理由は、分子構造が比較的安定で、サイクル中に分解しにくく⁷⁾、負極活物質の表面積低下を抑制するものと考えられる。

3.3 カーボンファイバー

カーボン粉末およびカーボンファイバーを添加したセルの PSOC サイクルにおける 300 サイクル毎の容量推移を Fig. 15 に示す。カーボンファイバーを添加した場合においてもカーボン粉末を添加した場合に比べて短寿命となることがわかる。これらのセルについても同様に寿命試験後に解体し、負極活物質中の硫酸鉛量と粒子径を測定した。その結果を Table 6 に示す。カーボンファイバーを添加した場合においても、硫酸鉛量や粒子径はカーボン粉末添加品とほぼ同等となることがわかる。このカーボン粉末は、粒径がカーボンファイバーに比べて大きいですが、Fig. 8 に示したように活物質中では細かく均一に分布していた。したがって、今回検討したカーボンファイバーはカーボン粉末に比べて硫酸鉛粒子への導電パスを増やすことができないものと考えられる。

Table 5 The amount and particle diameter of PbSO₄ in the negative active material of 16 Ah type I valve regulated lead-acid cells after PSOC cycle life test at constant current.

Cell No.	Test period / cycles	Amount of PbSO ₄ / mass %	PbSO ₄ particle diameter from BET surface area* / μm
2-1	1200	29	3.1
2-2	3000	26	3.4
2-3	3300	27	3.7

* Calculation value after excluding carbon.

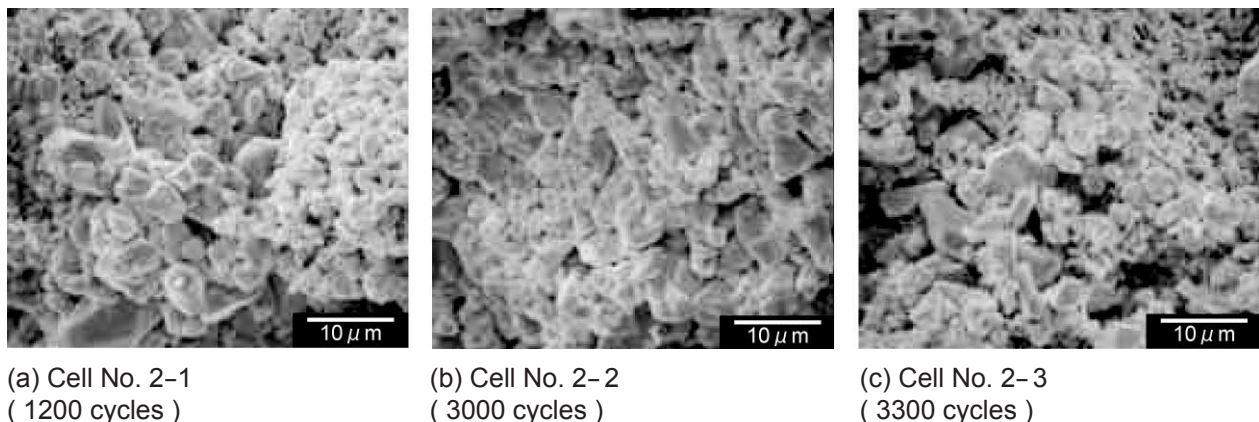


Fig.14 SEM photographs of negative active material of 16 Ah type valve regulated lead-acid cells with additives: (a) BaSO₄ powder A and natural lignin A; (b) BaSO₄ powder A and synthetic lignin B; and (c) BaSO₄ suspension D and synthetic lignin B. The active material was obtained from the negative electrode without Pb metal dissolution process after PSOC cycle life test at constant current.

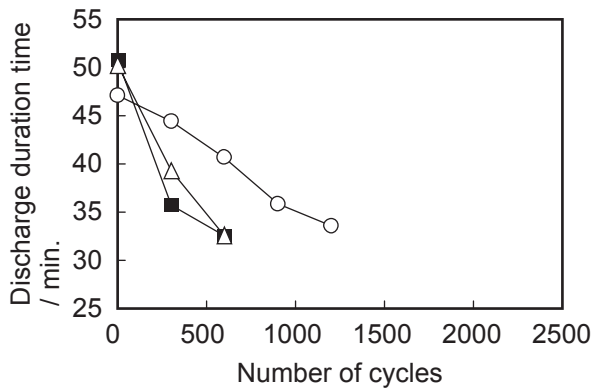


Fig.15 Change in discharge duration-time during PSOC cycle life test at constant current for 16 Ah type valve regulated lead-acid cells with negative electrode having additives: (○) carbon powder A; (△) carbon fiber B; (■) carbon fiber C.

Table 6 The amount and particle diameter of PbSO₄ in the negative active material of 16 Ah type valve regulated lead-acid cells after PSOC cycle life test at constant current.

Cell No.	Test period / cycles	Amount of PbSO ₄ / mass %	PbSO ₄ particle diameter from BET surface area* / μm
3-1	1200	31	2.8
3-2	600	35	2.7
3-3	600	32	2.7

* Calculation value after excluding carbon.

4 結論

鉛蓄電池負極のサルフェーションを抑制する目的で、硫酸鉛の粗大化を抑制する微細硫酸バリウム粒子や合成リグニンを添加し、また、活物質内の導電パスの導電性を高めるカーボンファイバーを添加した電池を試作して性能を調べた。その結果、つぎのことがわかった。

- (1) 合成リグニンは PSOC 寿命性能の改善に有効であった。これを添加したセルは市販のリグニンを添加したセルに比べて寿命にいたるまでの期間は

2.5 倍であったが、硫酸鉛蓄積量やその粒子径はほぼ同等程度であり、合成リグニンには負極活物質中の硫酸鉛粒子の粗大化を抑制する効果があるものと考えられる。

- (2) 硫酸バリウムの添加量を増やしたり、微細な硫酸バリウム粒子を添加したりすると、初期放電時の負極活物質中の硫酸鉛粒子が微細化できたが、寿命サイクル中も持続して硫酸鉛の粒子径を小さく保つことはできなかった。
- (3) カーボンファイバーの添加ではカーボン粉末よりも長寿命化することはできなかった。

謝 辞

この実験は ALABC (The Advanced Lead Acid Battery Consortium) の委託研究により実施したものであり、実験の遂行に対するご支援に感謝いたします。

文 献

- 1) T. Ohmae, T. Hayashi, and N. Inoue, *J. Power Sources*, **116**, 105 (2003).
- 2) 船戸貴之, 高橋克仁, 坪田正温, 田淵淳, 岩田政司, 田川弥八郎, *GS News Technical Report*, **52**, 21 (1993).
- 3) 小池哲夫, 林俊明, 比嘉直樹, 西田一美, 坪田正温, *GS News Technical Report*, **54**, 6 (1995).
- 4) K. Nakamura, M. Shiomi, K. Takahashi, and M. Tsubota, *J. Power Sources*, **59**, 153 (1996).
- 5) M. Shiomi, T. Funato, K. Nakamura, K. Takahashi, and M. Tsubota, *J. Power Sources*, **59**, 147 (1997).
- 6) D. Berndt, *Maintenance-Free Batteries: Lead-Acid, Nickel/Cadmium, Nickel/Metal Hydride: A Handbook of Battery Technology, Second Edition*, Research Studies Press, p.318 (1997).
- 7) M. Shiomi, *Battery Council International 2001*, Las Vegas (2001).
- 8) JIS (Japan Industrial Standard) A1204 : 2000.