

Ti/SnO₂ 正極集電体を用いた長寿命制御弁式鉛蓄電池の開発

Development of Long-life VRLA Battery Using Ti/SnO₂ Positive Current Collector

栗澤 勇* 藤田 晃平* 塩見 正昭**
大角 重治* 松井 一真*

Isamu Kurisawa Kohei Fujita Masaaki Shiomi
Shigeharu Osumi Kazumasa Matsui

Abstract

This study describes a high corrosion resistance technology by replacing lead alloy grid with SnO₂-coated Ti substrate for the positive current collector of lead-acid battery. The overcharge life performance of positive electrode has turned out to increase with the thicknesses of SnO₂ layer. The life at 100 nm thickness layer is expected to be at least 10 and 28 years at 40 and 25 °C, respectively, on the base of obtained Arrhenius plots of its life performance as a parameter of layer thickness. The float charge life of advanced VRLA experimental battery using this collector with the same thickness layer is also expected to show the prominent performance of same value as the case of above-mentioned positive electrode. Moreover, the cycle life performance of this battery with full discharge every cycle exceeds 8,000 at present time leading to realization of novel long-life VRLA battery ten times longer than or equal to that of existing battery using Pb alloy grid current collector.

Key words: High corrosion resistance; Ti/SnO₂ current collector; Positive electrode; Lead-acid battery

1 はじめに

1859年にガストン・プランテが鉛蓄電池を発明してから、今日まで、鉛蓄電池は様々な用途で使われ続けている。その化学的な原理および構造は150年間、基本的に変わっていない。鉛を原材料とする活物

質が電解液とたやすく酸化還元反応することができるため、実用的な大きさの電流で充放電することができる。一方で、導電部（例えば、格子、ストラップ、端子ポール）の原材料にも、活物質と同じように鉛が用いられている。これらの部材も同じ電解液中で使用されるため、導電部が酸化還元反応をうけることによって腐食していくことが、劣化の主原因になっている。多くの場合、鉛蓄電池は導電部の腐食が進行することによって寿命となっており、過充電時にアノード酸化によっておこる正極の鉛合金格子の腐食は、その中で最も重大な故障モードである¹⁾。その腐食反応を少し

* (株)ジーエス・ユアサ パワーサプライ
インダストリー事業本部 技術開発本部

** (株)ジーエス・ユアサ インターナショナル
事業推進部

でも遅らせるために、鉛合金の研究や正極格子形状の改良などがおこなわれてきた²⁻⁴⁾。しかしながら、原材料に活物質と同じ鉛を用いている限り、腐食反応を完全に抑制することは難しかった。そのために、正極格子の原材料をチタン (Ti) のような鉛以外の金属に変えることが提案されてきた^{5,6)}。この Ti は硫酸水溶液中でアノード酸化されると、二酸化チタン (TiO_2) の不動態層が表面に形成されることによって抵抗が大きくなるために、導電性エポキシ樹脂や鉛合金で Ti をコーティングしていた。しかしながら、硫酸水溶液中でアノード酸化されると、これらのコーティング材は、金属部分が腐食するために早期に劣化するものと考えられる。そこで、当社では、耐食性にすぐれたセラミックのひとつである導電性酸化物の二酸化錫 (SnO_2) に着目し、その薄膜で Ti 基板をコーティングした Ti/ SnO_2 集電体を開発しており、これを用いた正極で充放電をおこなった例を報告してきた⁷⁾。その Ti/ SnO_2 集電体を用いた正極の模式図を Fig. 1 に示す。従来の鉛合金格子では、使用期間にともない徐々に鉛が二酸化鉛に酸化されて腐食が進行していく。一方、Ti/ SnO_2 集電体では、 SnO_2 膜でコーティングすることによって、Ti 基板の表面に不動態層が形成されることを抑制している。また、 SnO_2 にドーパントを微量に添加することによって、導電性を高める^{8,9)}とともに、これを縮退半導体化し¹⁰⁾、正極活物質 (PAM: Positive Active Material) との間にショットキー障壁をつくらないようにしている。この Ti/ SnO_2 集電体を用いた正極 (以後、Ti/ SnO_2 /PAM 電極と記す) は、

SnO_2 膜によるコーティングが不十分であると、抵抗が大きくなって短時間で使用できなくなる。その原因は、Ti 基板と SnO_2 膜との界面に硫酸水溶液が徐々に浸入し、Ti 基板の表面が不動態化するためであると考えられる。すでに、報告したように⁷⁾、その膜厚は $8\ \mu\text{m}$ 以上のものに形成しなければならず、その処理時間が 1,200 min. 以上も必要であることから、実用化が難しかった。しかしながら、成膜方法を変更し、製造条件の適正化をおこなうことによって、短時間で品質のよいコーティング膜が形成できるようになってきている。

今回、この技術を適用した Ti/ SnO_2 /PAM 電極およびそれを用いた鉛蓄電池を作製し評価をおこなったところ、厚さが 100 nm の SnO_2 膜を処理時間が 6 min. という短時間でコーティングした Ti/ SnO_2 集電体によって、過充電寿命性能、フロート充電寿命性能および充放電サイクル寿命性能が従来の鉛合金格子や鉛蓄電池を上回るすぐれたものであることが明らかになった。以下、その概要を報告する。

2 試験内容

2.1 Ti/ SnO_2 /PAM 電極の過充電寿命試験

最初に、種々の厚さの SnO_2 膜を形成した Ti/ SnO_2 集電体を用意した。つぎに通常の鉛蓄電池用の PAM を、クランプによって Ti/ SnO_2 集電体に押しつけることで、 SnO_2 膜との導電性を確保し、Ti/ SnO_2 /PAM 電極を構成した。つぎに、本電極を正極とする Fig. 2

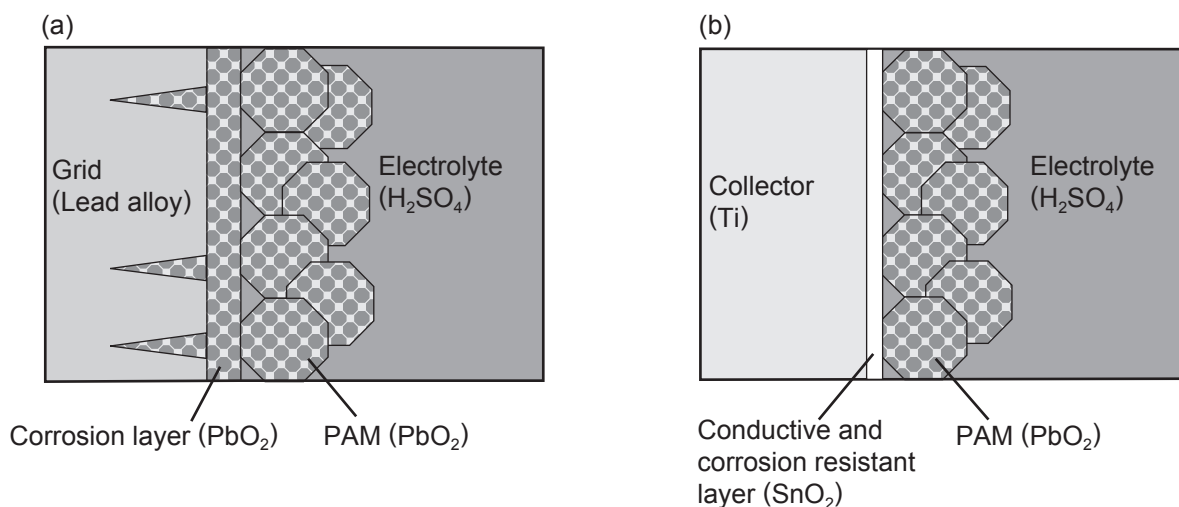
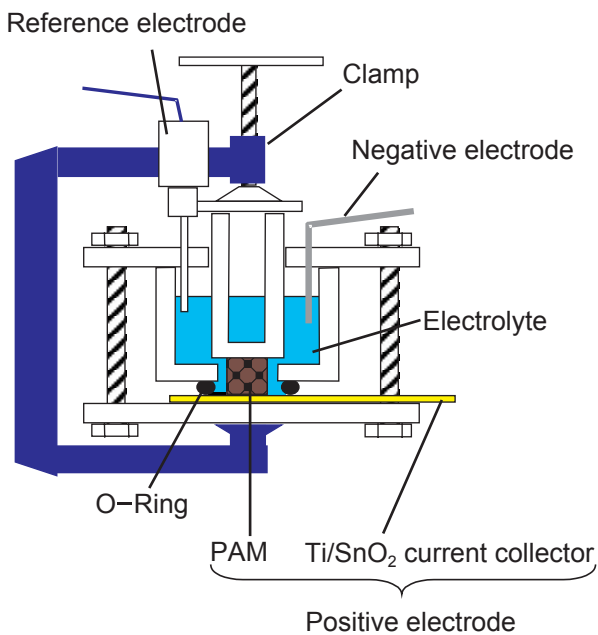


Fig. 1 Illustration of interface between positive active material (PAM) and lead alloy grid (a) and Ti/ SnO_2 collector (b).

に示すような試験セルを 2.3 V/cell で過充電することによって、Ti/SnO₂/PAM 電極の過充電寿命性能を評価した。各 SnO₂ 膜の厚さと SnO₂ 膜を形成するために要した処理時間および過充電寿命試験をおこなった温度をまとめて Table 1 に示す。これらのセルを 2 週間毎に 30 mA/cm² で放電し、放電初期 10 min. 目の Pb/PbSO₄ 参照極に対する正極電位を測定した。寿命と判定するしきい値は、その正極電位が 1.8 V vs. Pb/PbSO₄ よりも卑になった時点とした。

2.2 試験電池の構造

Ti/SnO₂ 集電体を用いた鉛蓄電池を設計するときには、いくつか考慮すべきことがある。第一に Ti の比抵抗が鉛に比べて大きいこと、第二に Ti のコストが高いこと、そして第三に正極集電体表面の SnO₂ 膜と PAM との密着力がほとんどないことである。全ての問題に対する解決策の一例が Fig. 3 に示す構造である。本構造はコイン形あるいはボタン形電池に似ている。また、そのセルを積み重ねてモジュール電池を組み立てると、その構造はバイポーラ形にも類似する。



Positive electrode : Ti/SnO₂/PAM
 PAM : 14 mm^φ x 8 mm^T (5.8 g)
 Negative electrode : Pb plate.
 Reference electrode : Pb/PbSO₄
 Electrolyte : s.g.1.300 (20 °C) H₂SO₄

Fig. 2 Schematic internal structure of experimental cell with positive PbO₂ electrode using Ti/SnO₂ current collector for overcharge test.

この構造では従来の鉛蓄電池のように集電体の厚さと直交する方向に電流が流れるのではなく、集電体の厚さ方向に電流が流れるため、電流が流れる面積が大きくなり、距離が短くなる。したがって、薄い集電体を用いたとしても電池の抵抗は大きくならない。そのために、Ti/SnO₂ 集電体の Ti 基板の質量は、同じ容量の鉛蓄電池の鉛合金格子に比べて 10% に減らすことができる。Ti の質量あたりの単価は鉛の約 10 倍高いとみこまれているが、使用する質量が 10 分の 1 となるので、材料費はそれほど高くないものと考えられる。

活物質は ABS 樹脂製の薄い枠体に通常の活物質ペーストを充填して作製した。そして活物質と硫酸電解液を保持した微細ガラス繊維セパレータ (AGM : Absorptive Glass Mat) を絶縁性のケースと両側の集電体で封じ、セルを組み立てた。SnO₂ 膜と PAM との密着力がほとんどないため、セルを高い圧迫力で挟み、内側の AGM の反発力を利用して、SnO₂ 膜と PAM との導電性を維持することとした。今回の平板状の集電体と本セル構造はそれを達成するために適している。また、高圧迫には PAM の導電ネットワークを維持する好影響があることが一方で知られており¹¹⁾、その結果、サイクル使用での PAM の軟化劣化を抑えることができる。2 V-1.6 Ah (C₂₀) の試験セルの外観を Fig. 4 に示す。また、その仕様を既存の VRLA 電池の一例とあわせて Table 2 に示す。

2.3 フロート充電寿命試験

SnO₂ 膜の厚さが 15 および 100 nm の Ti/SnO₂ 集電

Table 1 SnO₂ thickness, process time of SnO₂ coating, and ambient temperatures during overcharge test for Ti/SnO₂/PAM electrode of advanced 2 V-1.6 Ah type VRLA experimental cells using Ti/SnO₂ positive current collector.

SnO ₂ thickness / nm	Process time of SnO ₂ coating / min.	Ambient temperature during overcharge test / °C
5	1.3	65
10	1.5	65
15	1.8	40
15	1.8	55
15	1.8	65
15	1.8	70
15	1.8	85
25	2.3	65
50	3.5	65
100	6	65
150	8.5	65
300	16	65

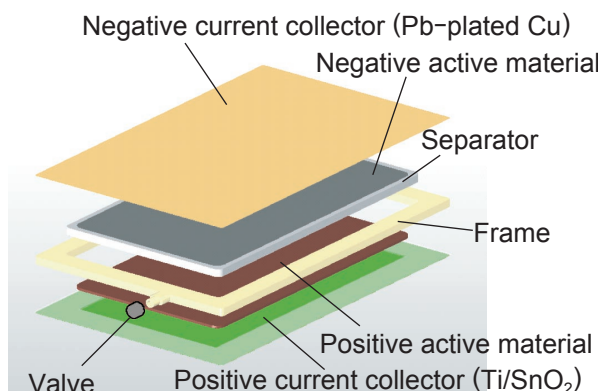


Fig. 3 Representative structure of advanced VRLA cells using Ti/SnO₂ positive current collector.



Fig. 4 External appearance of advanced 2 V-1.6 Ah type VRLA experimental cells using Ti/SnO₂ positive current collector.

体を用い、SnO₂膜の厚さが異なる2種類の2 V-1.6 Ah (C₂₀)のVRLA電池(以後、Ti-VRLA電池と記す)と、比較用として既存の12 V-2.3 Ah (C₂₀)のVRLA電池とを用意した。これらの試験電池をTable 3に示す各温度にて、2.275 V/cellでフロート充電をおこない、1ヶ月毎に容量を確認することによって、フロート充電寿命性能を評価した。なお、本Ti-VRLA電池の正・負極活物質および電解液は、従来の鉛蓄電池と同じものを使用しており、充放電時の活物質の化学反応も全く同じであるため、通常の鉛蓄電池と同じ充放電制御方法で使用することができる。

2.4 充放電サイクル寿命試験

SnO₂膜とPAMとの導電性を維持するために必要な圧迫力を明らかにするため、種々の圧迫条件でTi-VRLA電池の充放電サイクル寿命試験をおこなった。

Table 2 Specifications for advanced 2 V-1.6 Ah type VRLA experimental cell using Ti/SnO₂ current collector and existing VRLA battery.

		Advanced cell using Ti/SnO ₂ current collector	Existing battery
Nominal voltage / V		2	12
Rated capacity / Ah	20 hour rate	1.6	2.3
	40 min. rate	1.3	1.6
Mass/g/cell		100	167
Outer dimensions / mm	L	102	178
	W	97	34
	H	3.8	65
Volume / cm ³ /cell		37.4	65.6
Specific energy / Wh/kg	20 hour rate	32	28
	40 min. rate	26	19
Energy density / Wh/L	20 hour rate	86	70
	40 min. rate	70	49

Table 3 SnO₂ thickness of advanced 2 V-1.6 Ah type VRLA experimental cells using Ti/SnO₂ current collector and ambient temperature during float life test.

	SnO ₂ thickness / nm	Ambient temperature during float life test / °C
Advanced cell using Ti/SnO ₂ current collector (2 V-1.6 Ah)	15	40
	15	55
	15	65
	100	40
	100	65
Existing battery (12 V-2.3 Ah)	—	65

圧迫力は、所定のセル厚におけるAGMの圧縮量を変えることで調整した。また、その測定には、超薄形の圧力センサー(Flexi Force, ニッタ社製)を用いた。その充放電サイクル寿命試験の条件はつぎのとおりである。

温度：25℃

放電：0.5 A, 終止電圧 1.7 V/cell

充電：2.45 V/cell (最大電流 0.5 A) × 8 h

さらに、Ti-VRLA電池の充放電サイクル寿命性能を評価するため、つぎの条件で充放電サイクル寿命試験をおこなった。なお、本試験ではTi-VRLA電池の圧迫力を600 kPaとした。また、フロート充電試験と同様に既存のVRLA電池もあわせて試験した。

温度：25℃

放電：2 A, 終止電圧 1.6 V/cell

充電：2.43 V/cell (最大電流 2 A) × 3 h

なお、上記の充放電サイクル寿命試験はいずれも 100 nm の SnO₂ 厚の Ti/SnO₂ 集電体を用いておこなった。

3 結果と考察

3.1 Ti/SnO₂/PAM 電極の過充電寿命性能

過充電寿命試験において、定期的を実施した 30 mA/cm² の放電初期 10 min. 目の正極電位の推移を Fig. 5 に示す。その正極電位は試験期間が長くなるにつれて徐々に卑になった。Fig. 6 に Ti/SnO₂ 集電体の SnO₂ 膜の厚さと Ti/SnO₂/PAM 電極の過充電寿命性能との関係を示す。SnO₂ 膜が厚くなるほど、過充電寿命性能は直線的に増加した。これはコーティング層である SnO₂ 膜のピンホールが少なくなるために、Ti 基板の不動態化が一層起こりにくくなるためと思われる。また、Ti/SnO₂/PAM 電極の過充電寿命性能のアレニウスプロットを Fig. 7 に示す。この図より、SnO₂ 膜の厚さが 15 nm のときの温度と過充電寿命性能との関係が、SnO₂ 膜の厚さが 100 nm のときも等しいと仮定すると、その 65 °C で 22 ヶ月以上の過充電寿命性能は、40 °C で 10 年（言い換えれば 25 °C で 28 年）以上に相当するものと推定される。

3.2 フロート充電寿命性能

温度を変えたときの Ti-VRLA 電池および既存の VRLA 電池のフロート充電寿命試験中の容量推移を Fig. 8 に示す。65 °C でおこなった SnO₂ 膜の厚さが 100 nm の Ti-VRLA 電池のフロート充電寿命性能は、

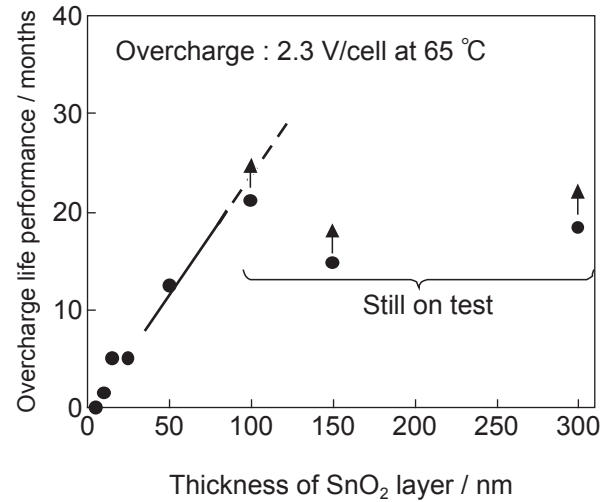


Fig. 6 Relation between overcharge life performance and thickness of SnO₂ layer for Ti/SnO₂/PAM electrode of experimental cells using Ti/SnO₂ positive current collector.

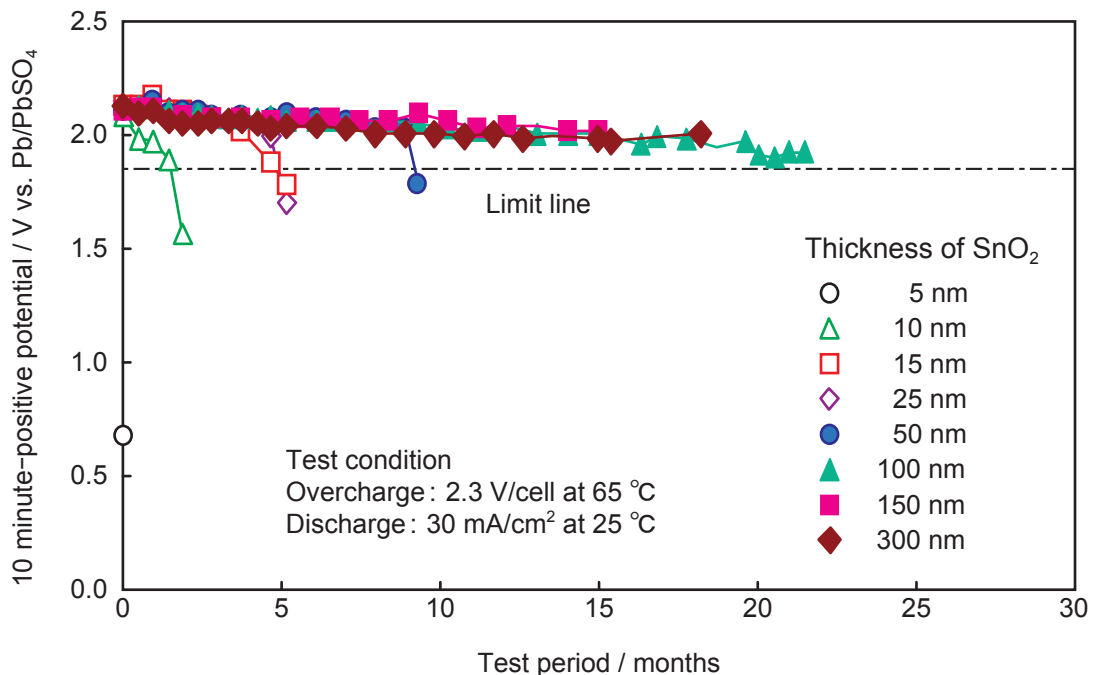


Fig. 5 Change in 10 minute-positive potential at 30 mA/cm² discharge of capacity check test every 2 weeks in overcharge test for Ti/SnO₂/PAM electrode of advanced 2 V-1.6 Ah type VRLA experimental cells using Ti/SnO₂ positive current collector.

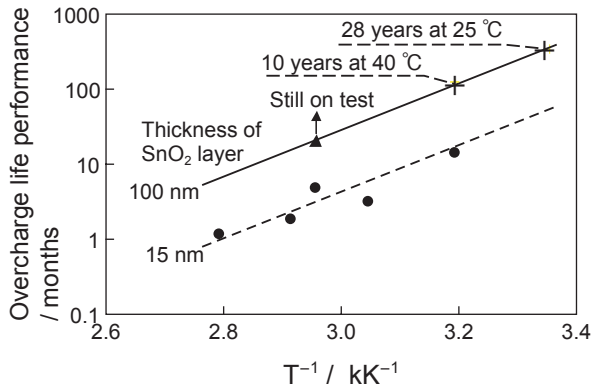


Fig. 7 Arrhenius plots of overcharge life performance for Ti/SnO₂/PAM electrodes of experimental cells using Ti current collector of 15 nm SnO₂ layer and expected line for 150 nm layer.

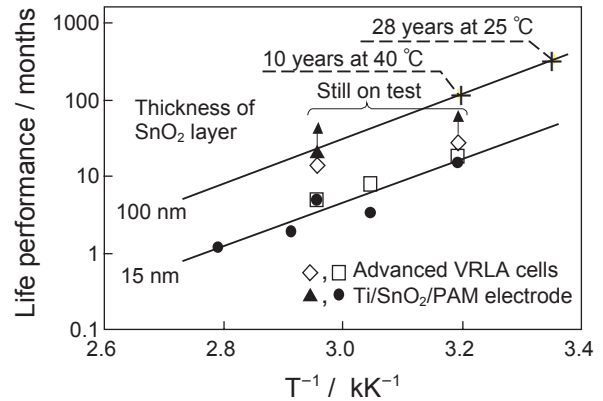


Fig. 9 Arrhenius plots of float life performance for advanced 2 V-1.6 Ah type VRLA experimental cells with Ti/SnO₂ current collector with Ti current collector of 15 nm SnO₂ layer and expected line for 100 nm layer. The case of overcharge life performance for Ti/SnO₂/PAM electrode in Fig. 7 is shown for reference.

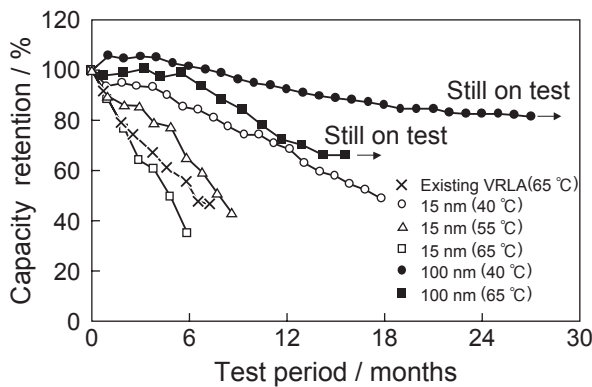


Fig. 8 Capacity retention of capacity check test every one month in float life test of advanced 2 V-1.6 Ah type VRLA experimental cells using Ti/SnO₂ positive current collector.

Capacity check test condition

Discharge current: Existing VRLA 0.2 C₂₀A, Ti-VRLA 0.3 C₂₀A.

Temperature : 25 °C ; Cut-off voltage: 1.7 V/cell.

既存の VRLA 電池の約 3 倍の性能を示している。Ti-VRLA 電池のフロート充電寿命性能のアレニウスプロットを Ti/SnO₂/PAM 電極の過充電寿命性能のものとあわせて Fig. 9 に示す。両者の寿命性能を比較すると、SnO₂ 膜の厚さが 15 nm の過充電寿命性能およびフロート充電寿命性能は一致している。したがって、100 nm 厚の SnO₂ 膜の Ti/SnO₂ 集電体を備えた Ti-VRLA 電池のフロート充電寿命性能もまた、40 °C で 10 年（言い換えれば 25 °C で 28 年）以上になるものと推定される。

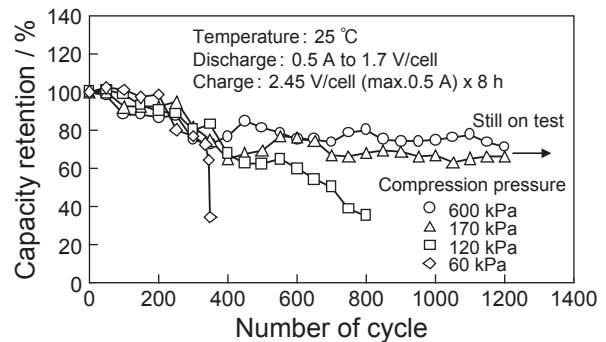


Fig. 10 Dependence of capacity retention on compression pressure for advanced 2 V-1.6 Ah type VRLA experimental cells.

3.3 充放電サイクル寿命性能

圧迫力を変えたときの容量推移を Fig. 10 に示す。この試験結果から、およそ 170 kPa 以上の高い圧迫力が必要であることがわかる。また、このような高い圧迫力の下で良好な容量推移が得られたのは、特に正極集電体の表面の SnO₂ 膜と PAM との導電性が確保されると同時に、PAM 粒子間の結合も良好に維持されているためと考えられる。

Ti-VRLA 電池の充放電サイクル寿命試験結果を Fig. 11 に示す。放電深度 100% まで放電した時のサイクル数は既に 8,000 サイクルを超え、おそらく 10,000 サイクルに達するとみこまれる。この充放電サイクル寿命性能は既存の VRLA 電池の 10 倍以上である。こ

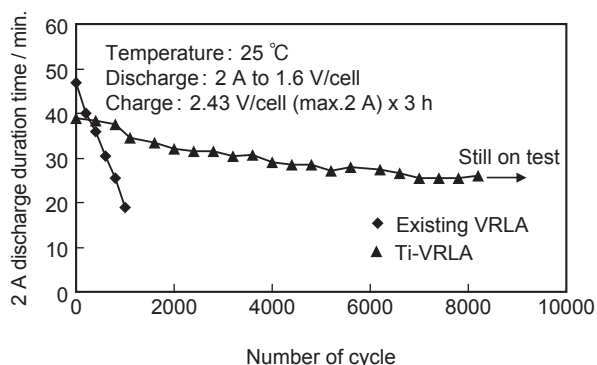


Fig. 11 2 A discharge duration time in cycle life test for advanced 2 V-1.6 Ah type VRLA experimental cells using Ti/SnO₂ positive current collector.

のような長寿命性能が得られた理由は、高圧迫によってPAMの導電ネットワークが維持されたことと、腐食によって寿命が制限されないためであると考えられる。

4 まとめ

Ti/SnO₂ /PAM電極は鉛蓄電池の正極としてすぐれた過充電寿命性能が得られることがわかった。また、この電極を用いたTi-VRLA電池は既存のVRLA電池を大きく上回る寿命性能を示した。これらの結果は、従来の鉛合金格子をTi/SnO₂集電体に変更し、本開発品のようなセル構造にしたことによって、はじめて可能となった。

Ti-VRLA電池のフロート充電および充放電サイクル寿命性能は、それぞれ既存のVRLA電池の約3倍、および10倍以上であった。特に充放電サイクル寿命性能は8,000サイクルを超え、10,000サイクルに達するとみこまれる。これらの寿命性能から、Ti-VRLA電池は1日に1回、放電深度100%まで放電したとし

ても、20年(7,300サイクル)以上は使い続けることができるものといえる。このようなすぐれた長寿命性能をもつ二次電池が開発されたことにより、太陽光や風力などの自然エネルギーの普及がさらに早まることが期待できる。

この技術を用いると、活物質の反応性を高めて利用率を向上する場合に生じる鉛導電部品の腐食が促進されて寿命が短くなるという問題も軽減できることから、新たな技術開発も可能となり、さらに高性能化が期待できる。今後も新しい鉛蓄電池をめざして、さらなる改良に取り組んでいく所存である。

文献

- 1) T.Otsuka, *FB Technical News*, **59**, 1 (2003).
- 2) R.D.Pregaman, *Proc. Pb80 Seventh International Lead Conf.*, 1 (1980).
- 3) S.Osumi, N.Tsujino, and K.Yonezu, *GS News*, **41** (2), 82 (1982).
- 4) T.Hatanaka, M.Maeda, and M.Iwata, *GS News*, **57** (1), 16 (1998).
- 5) J.J.Rowlette, US Patent No. 4539268 (1985).
- 6) G.F.Nordblom, P.P.Turillon, E.L.Huston, and S. L. Keresztes, US Patent No. 4124746 (1978).
- 7) I.Kurisawa, M.Shiomi, S.Osumi, M.Iwata, and M. Tsubota, *J.Power Sources*, **95**, 125 (2001).
- 8) Y.Takahashi, and Y.Wada, *J. Electrochem. Soc.*, **137** (1), 267 (1990).
- 9) E.Elangovan, and K.Ramamurthi, *Crys. Res. Technol.*, **38** (9), 779 (2003).
- 10) J.Rockenberger, U.Zum Felde, M.Tischer, L.Tröger, M.Haase, and H.Weller, *J. Chem. Phys.*, **112** (9), 4296 (2000).
- 11) D.B.Edwards, C.Schmitz, *J. Power Sources*, **85**, 63 (2000).