研 究

メカニカルミリングした Sb 添加鉛電池正極活物質 PbO_2 の微細組織とその放電特性

勝山 茂, 林 礼明, 平井 信充, 田中 敏宏

大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻, 〒565-0871 吹田市山田丘 2-1.

Microscopic Structure and Discharging Properties of Mechanically-Milled Positive Active Material PbO_2 with an Addition of Sb in Lead-Acid Battery

Shigeru Katsuyama, Reimei Rin, Nobumitsu Hirai and Toshihiro Tanaka

Division of Materials and Manufacturing Science, Graduate School of Engineering, Osaka University, 2-1 Yamadaoka, Suita 565-0871, Japan.

Received May 7, 2007

SYNOPSIS

PbO_2 powder, which is active positive-electrode material in the lead-acid battery, was mechanically milled with Sb_2O_3 powder. It is well known that Sb contained in the grid of the lead-acid battery is useful for the protection of the premature capacity loss. The results of the X-ray diffraction and EPMA (Electron Probe Micro Analyzer) showed that the alloying between PbO_2 and Sb_2O_3 proceeded during the milling process. The position of the reduction peak in the CV (Cyclic Voltammetry) curve shifted to the lower potential and the intensity of the reduction peak increased with an increase of the scanning speed of the potential. The intensity of the reduction peak in the CV curve for the electrode constructed from PbO_2 powder added with Sb_2O_3 was much reduced compared to that for the electrode constructed from PbO_2 powder. The result of EPMA showed that the reduction reaction from PbO_2 to PbSO_4 proceeded more rapidly in the electrode constructed from PbO_2 powder added with Sb_2O_3 , and that Sb was not detected in PbSO_4 particles. The above phenomena observed in the electrode constructed from PbO_2 powder added with Sb_2O_3 seem to be concerned with the protection of the premature capacity loss of the lead-acid battery.

KEY WORDS

mechanical milling, lead-acid battery, cyclic voltammetry, premature capacity loss

1 結 言

鉛蓄電池は, その実用化から 100 年以上という非常に長い歴史を持つ二次電池の一つであるが, 2V という比較的高い放電電圧を示し, その技術上および使用上の蓄積が豊富なため高い信頼性を持ち, 且つ安価であるため, 現在もなお自動車用電源を始め様々な用途に使用されている. その長い歴史のため, 技術の熟成は既に飽和状態であるように思われがちであるが, 高出力化, 長寿命化, メンテナンスフリー化など解決すべき問題は今なお多く残されており, 高性能化のための研究が行われている.

鉛蓄電池は正極活物質に多孔性の二酸化鉛, 負極活物質には海綿状の金属鉛, 電解液に希硫酸を用い, 放電時には電池中で以下のような反応が進行している.

現在, 鉛電池の正極極板の構造として主流であるペースト式と呼ばれるタイプの極板は, 格子状の集電体上に活物質のペーストを塗りつけることによって形成されている. 集電体(以下, 格子と称する)の材料には, 格子鑄造時の鑄造性が良い, 強度が強い, 極板どおしの溶接性が良いなどの理由から, Pb-Sb 合金が古くから使用されてきた. しかしながら, 電池性能から見た場合, Sb は負極の Pb よりも水素発生電圧が低いために, 充電時に負極における水素ガス発生を促進して電解液の減少を引き起こし, 使用時および保管時に頻繁に電解液補充と補充電が必要となり, メンテナンスが面倒となる. この問題を解決するため, Pb-Ca 合金など Sb フリー格子が開発された^{1,2)}. しかし, この Sb フリー格子を使用した電池では, その容量の全てを使い切るような深い放電を繰り返すと急激に最大容量が低下する早期低容量化現象が起こりやすいという新たな問題が生じている^{1,3)}. この原因についてはこれまで, 格子と活物質の界面に選択的に生成した相 (PbO 相,

PbSO₄相など)が電気伝導のバリア層となることがその第一の原因であると考えられているが、まだよくわかっていない点も多い¹⁻⁶⁾。Sbを含む格子から構成された電池ではこのような早期低容量化現象は起こらないことから、Sbにはこの格子-活物質界面のバリア層形成を抑制する働きがあるものと推定される。このSbの役割解明についてはこれまでに多くの研究がなされてきたが^{1,7)}、その多くは格子の鉛合金についてであり、実際に電池反応をつかさどる活物質についての検討はほとんど行われてこなかった。実際の鉛電池においても充放電反応に伴って格子に含まれるSbが正極活物質PbO₂中に固溶することが見出されているので⁸⁾、活物質についての検討は重要であると考えられる。以前に著者の一人は、正極活物質の二酸化鉛PbO₂について、PbO₂にSbを添加した際の物性の変化について検討を行った⁹⁾。PbO₂にSb₂O₃を添加し、メカニカルミリングを施した粉末より作製した電極について放電特性を測定したところ、その放電容量は無添加のPbO₂による電極に比べて小さくなることがわかり、その原因として、放電の際に生じるPbSO₄結晶粒の形態の違いによることなどが予想されたが、詳細は不明であった。今回、放電前後の電極粉末の微細構造を詳細に調べることで、Sbの放電特性に及ぼす役割について検討を行った。

2 実験方法

市販のPbO₂粉末(レアメタリック社製; 99.9%)に対して重量比10 mass%となるようにSb₂O₃粉末(レアメタリック社製; 99.9%)を加え、総重量約10 gをメノウ製ポット(内容積約45 ml)にメノウ製ボール(直径7 mm)20個とともに入れ、大気中で最大30時間、ミキサーミル(SPEX8000)によってミリング処理を行った。ミリング処理を終えた試料の電気化学的性質を調べるため、以下に示すようにドクターブレード法により電極の作製を行った。1-メチル-2-ピロリドン(MNP)に10 mass%のポリビニリデンフルオロライド(PVDF)粉末を加え、十分に攪拌してPVDFコロイド溶液を作製した。このコロイド溶液1 gに試料粉末1 g、さらにMNPを0.4 ml加えて攪拌し、試料懸濁液を得た。平滑なガラス板上にメタノールで厚さ0.2 mmのカーボンシートを水張りし、その上に試料懸濁液を厚み50 μmとなるように塗工した。塗工したカーボンシートを80℃で2時間乾燥した後、幅22 mm、長さ26 mmに切り出し、測定用電極とした。この測定用電極を作用電極とし、対極をPbO₂粉末、参照電極をHg/Hg₂SO₄電極、電解液として1.25 g/cm³の希H₂SO₄を用いて電気化学セルを組み立て、三電極法でサイクリックボルタンメトリー(CV)測定を行った。CV測定は電気化学セルに電解液注入後、電位を作用電極に対して+1100 mVで10秒間保持し、5~80 mV/minで+700 mVまでカソード走査し、その時流れる電流を測定した。また、ミリング処理前後の試料粉末についてX線回折による相同定を、CV測定前後の電極表面および断面についてSEMによる組織観察、EPMAによる組成分析などを行った。

3 結果および考察

Fig. 1, 2にPbO₂粉末、10 mass% Sb₂O₃添加PbO₂粉末のX線回折パターンとのミリング時間依存性をそれぞれ示す。二酸化鉛PbO₂には斜方晶のα相と正方晶のβ相の存在が知られているが、ミリング処理前の試料は主にβ相から成っており、ミリング時間の増加に伴いβ相のピーク強度は低下し、α相のピーク強度が強くなっていく傾向が見られた。すなわち、ミリング処理によりβ相からα相への相転移が進行することが確認された。また、ミリング時間の増加に伴い、回折ピークのプロード化が観察された。Sb₂O₃を添加した試料では、Sb₂O₃の回折強度はミリング処理の早い段階で弱くなり、ミリングを5時間行った試料ではほぼ消失した。SEMによる観察、EPMAによる組成分析においてもSbの偏在は確認されなかったことから、ミリングによりPbO₂とSb₂O₃の合金化が進行したことが示唆される。

Fig. 3は、ミリング処理前およびミリング30時間後のPbO₂粉末から作製した電極を用いて電位走査速度5 mV/minで測定したCV曲線を示したものである。+1100 mVからカソード走査した際、+950~900 mV付近に還元ピークが観察されるが、

Fig. 1 X-ray diffraction patterns for PbO₂ powder as a function of the Milling time.

この還元ピークは PbO_2 が還元されて PbSO_4 になることに対応している。ミリング処理を加えた粉末を用いた電極の方がピークは高電位側にシフトし、またピーク強度も大きくなっている。これはミリング処理により PbO_2 粉末が微細化されると同時に活性化された結果、より高電位側において還元反応が起こるようになったこと、また微細化により反応表面積も増大したためではないかと考えられる。

Fig.4は30時間ミリング処理した後の PbO_2 粉末から作製した電極を用いて測定したCV曲線の電位走査速度依存性を示したものである。ピーク位置は電位走査速度が速いほど低電位側にシフトし、またピーク強度は大きくなる傾向が見られる。ピーク位置の低電位側へのシフトは、電位走査速度に対する還元反応の追従性によるものと考えられる。走査速度が速い場合、 PbO_2 から PbSO_4 への還元が電位走査速度についていけず、平衡電位よりも若干低電位側で還元反応のピークを迎えることが予測できる。また、一般にピーク強度は反応物質質量(この場合は還元された PbO_2 の量)に依存するが、この実験のように電位走査速度が異なる場合は、(還元ピークの高さ)の2乗/電位走査速度で反応物質質量の大まかな比較をす

ことができる。それによれば、走査速度 5 mV/min ; $2 \times 2/5 = 0.80$, 走査速度 20 mV/min ; $3 \times 3/20 = 0.45$, 走査速度 40 mV/min ; $4 \times 4/40 = 0.40$; 走査速度 80 mV/min ; $11 \times 11/80 = 1.51$ となつて、走査速度 40 mV/min までは走査速度の増加に伴い反応物質質量は減少していくが、 80 mV/min では逆に大幅に増加していることがわかる。走査速度の増加に伴う反応物質質量の減少については還元反応のピーク位置のシフトと同様、還元反応の追従性により説明することができるが、 80 mV/min における大幅な増加の理由については現在のところよくわからない。実

Fig.2 X-ray diffraction patterns for PbO_2 powder added with 10 mass% Sb_2O_3 as a function of the Milling time.

Fig.3 Cyclic voltammetry curves for the electrodes constructed from PbO_2 powder as a function of the milling time.

Fig.4 Cyclic voltammetry curves for the electrodes constructed from PbO_2 powder after milling for 30 h as a function of the scanning speed of the potential.

験に使用した電極上の粉末密度等のばらつきがあったためかもしれない。今後の検討が必要である。

Fig.5は Sb_2O_3 を10 mass%添加した PbO_2 粉末を30時間ミリング処理したものから作製した電極を用いて測定したCV曲線の電位走査速度依存性を示したものである。Fig.4と同様にピーク位置は電位走査速度が速いほど低電位側にシフトし、ピーク強度は大きくなる傾向が見られる。しかしながら、Fig.4において見られたような走査速度80 mV/minにおける反応物質の増加はみられず、またFig.4に比べてピーク強度が全体的に大幅に弱くなっていることがわかる。

以上のように、電位走査速度、 Sb_2O_3 添加の有無によりCV曲線の振る舞いに違いが見られたため、電極を構成している粒子の微細構造について検討を行った。Fig.6は30時間ミリングした無添加の PbO_2 粉末から作製した電極を構成している結晶粒断面のSEM像およびEPMAによるPb, Sの元素分布マッピング図である。(a)は電気化学セルに電解液注入後+1100 mVで10秒間保持した後のもの、(b), (c)はそのあとそれぞれ80および5 mV/minで+700 mVまで電位走査した後のものである。一般には、(a)の状態ではほとんど反応が起こっておらず、(b)から(c)へと電位走査速度が遅くなるほど反応が進行した状態となっていると考えられる。マッピング図においては、青色から黄緑色、黄色、赤色になるにつれてその元素濃度が高くなっていることを示している。また、この電極では電位走査により PbO_2 から PbSO_4 への還元反応が起こるため、Sの分布は還元反応の進行の程度を示している。図からわかるように、(a)および(b)ではSはほとんど分布せず、還元反応がほとんど起こっていないことを示している。(c)ではSの分布が認められるが、それは結晶粒の外側に偏っている、すなわち PbO_2 から PbSO_4 への還元反応は結晶粒の外側から進行

していくのがわかる。また、5 mV/minの電位走査速度でもまだ完全に PbO_2 から PbSO_4 への還元反応は完了していない。

一方、Fig.7は Sb_2O_3 を10 mass%添加した PbO_2 粉末を30時間ミリングしたものから作製した電極を構成している結晶粒のSEM像およびEPMAによるマッピング図である。まず、(a)のように還元がほとんど進行していない状態ではSbは結晶粒全体に均一に分布しており、このことはFig.2のX線回折パターンに示したように、ミリングにより PbO_2 と Sb_2O_3 が合金化していることを支持するものである。無添加の PbO_2 の場合と同様に PbO_2 から PbSO_4 への還元反応は結晶粒の外側から起こっていくのが観察されるが、その速度はずっと速く、電位走査速度80 mV/minではかなりの部分が、5 mV/minではほとんどの部分において還元反応が進行しているのがわかる。また、Sbは(a)では結晶粒全体に均一に分布しているのに対し、(b)から(c)へと反応が進行するにつれて結晶粒からほとんど消失しているのが観察される。この分布状態はSの分布状態とは全く逆になっていることがわかる。すなわち、 PbO_2 が PbSO_4 に還元される際、 PbO_2 中に固溶していたSbは排出され、 PbSO_4 結晶粒中にはSbは存在しない。

以上の結果から、鉛電池における早期低容量化について考察してみると、まずSb無添加の PbO_2 ではFig.6に示したように還元反応によって PbO_2 結晶粒の周囲に PbSO_4 の層ができ、これがバリア層となって反応が結晶粒内部に進行するのを妨げ、早期低容量化につながっているのではないかと想像される。一方、 Sb_2O_3 を添加したものではFig.7に示したように PbSO_4 の層ができても速やかに反応が粒子内部に進行していき、結晶粒全体が PbSO_4 となってしまう。すなわちSbが結晶粒内部への反応の進行を容易にしているように見える。この理由としてはSbが PbO_2 中に固溶することにより PbO_2 格子に歪が入り⁸⁾、この歪に沿って物質の移動が起きるのではないかと考えられる。これを示唆するものとして、5 mV/minで電位走査した10 mass% Sb_2O_3 添加 PbO_2 電極粉末断面には、Fig.8に示すような細孔が観察された。電位走査前(放電前)にはこのような細孔が見られないこと、また Sb_2O_3 無添加の PbO_2 電極粉末では放電前後とも見られないことからこの微細構造が還元反応の進行となんらかの関係があるものと考えられるが、現時点では詳細は不明である。

また、Fig.4およびFig.5におけるCV曲線のピーク強度の違いについては以下のように考察することができる。Fig.4, Fig.5のCV曲線の結果からは、 Sb_2O_3 を添加した試料の方が無添加試料に比べて放電容量が減っているように見える。以前に著者らが行ったクロノポテンシオメトリー(CP)曲線測定の結果も、 Sb_2O_3 を添加した試料の方が放電容量は小さかった⁹⁾。しかしながら、Fig.6, Fig.7のEPMAによるマッピング図を見れば、 Sb_2O_3 を添加した試料の方が明らかに放電により生成した PbSO_4 の量は多く見える。 PbO_2 中に固溶したSbの価数は不明であるが、Sbは基本的に+3および+5価が安定であることから+3価で存在していると仮定すると、Sbが固溶している PbO_2 から PbSO_4 への還元反応が進行している PbO_2

Fig.5 Cyclic voltammetry curves for the electrodes constructed from PbO_2 powders added with 10 mass% Sb_2O_3 after milling for 30 h as a function of the scanning speed of the potential.

Fig.6 SEM images and element distribution maps for the cross section of PbO_2 powder after milling for 30 h constructing the electrodes. The electrodes were (a) kept at +1100 mV for 10s, (b) scanned at a speed of 80 mV/min and (c) scanned at a speed of 5 mV/min to +700 mV.

Fig.7 SEM images and element distribution maps for the cross section of PbO_2 powder added with 10 mass% Sb_2O_3 after milling for 30 h constructing the electrodes. The electrodes were (a) kept at +1100 mV for 10s, (b) scanned at a speed of 80 mV/min and (c) scanned at a speed of 5 mV/min to +700 mV.

Fig.8 SEM image for the cross section of PbO₂ powder added with 10 mass% Sb₂O₃ after milling for 30 h constructing the electrodes. The electrode was scanned at a speed of 5 mV/min from +1100 mV to +700 mV.

結晶粒内においては以下のような反応が起こっていることが予測される。

PbO₂結晶粒内においてPbO₂とSb³⁺の間で電子の授受が行われ、+5価となったSbはPbO₂結晶粒の外側へ排出される。電子は結晶粒の外側へは出て行かないので、見かけ上放電容量が減っているように見えることが考えられる。Fig.5のCV曲線において走査速度5 mV/minの場合に+900 mV付近に酸化ピークが観察されることは、このSb³⁺の酸化反応が起こっていることを強く示唆している。走査速度が速い場合、この酸化ピークが弱くなり、消滅するのは、PbO₂中に固溶したSb³⁺が反応するためには結晶表面まで拡散することが必要であり、走査速度が速い場合は結晶粒表面近傍のSb³⁺のみが反応するためであろう。

以上のモデルが正しいかどうかについては、PbO₂中におけるSbの価数の検討が必要であり、また、放電後にPbSO₄結晶粒から消失したSbは結晶粒近傍の電解液中に溶解しているのか、もしそうだとすればその価数は何価であるか、さらに引き続き酸化反応を行えばSbは再びPbO₂結晶粒中に取り込まれるのかなど不明な点はまだ残されている。これらの解明には充放電を繰り返すサイクル実験が有効ではないかと考えられ、今後の課題である。

4 ま と め

本研究では、鉛電池の格子に添加されるSbの役割について検討するため、正極活物質であるPbO₂粉末とSb₂O₃粉末をメカニカルミリングすることにより合金化を試み、その粉末を用いて電極を作製してその放電特性および電極粉末の微細構造について検討を行い、以下の結果を得た。

- (1) 10mass% Sb₂O₃添加PbO₂粉末をミリング処理したところ、ミリング5時間以上でSb₂O₃のX線回折ピークはほぼ消失

した。また、EPMAによってもPbO₂結晶粒中にSbが均一に分散していることが観察され、ミリング処理によりPbO₂とSb₂O₃の合金化が起こっていることが確認できた。

- (2) PbO₂粉末および10mass% Sb₂O₃添加PbO₂粉末を用いて作製した電極のCV測定では、電位走査速度が速くなるほど還元電流ピークの位置は低電位側にシフトし、ピーク強度は強くなる傾向が見られた。また、Sb₂O₃を添加した粉末による電極の方がピーク強度は弱かった。
- (3) 電極粉末断面のSEMおよびEPMAによる観察の結果、Sb₂O₃無添加のPbO₂電極粉末ではPbO₂からPbSO₄への還元反応により、PbSO₄層が結晶粒の外側から形成されていくことがわかった。Sb₂O₃添加PbO₂粉末においても同様にPbO₂結晶粒外側からPbSO₄層の形成が確認できたが、その進行の速度はずっと速かった。また、還元反応前においてはPbO₂結晶粒全体に均一に分布していたSbは還元反応の進行とともに結晶粒の外側に排出され、PbSO₄結晶粒内部には存在しなかった。以上のようなSbの有無によるPbSO₄結晶粒の形成過程、形成速度の違いがSbによるPbO₂電極の早期低容量化防止に関係があるものと考えられる。

謝 辞

本論文をまとめるにあたり、原茂太福井工業大学教授より多くの有益なご助言をいただきました。ここに感謝の意を表します。

文 献

- 1) M.Kosai, S.Yasukawa, S.Osumi and M.Tsubota: "Effect of Antimony on Premature Capacity Loss of Lead/acid Batteries", J. Power Sources, 67(1997)43-48.
- 2) E.Rocca, J.Steinmetz: "Mechanism of Passivation of Pb(Ca)-Sn Alloys in Sulfuric Acid: Role of Tin", Electrochimica Acta, 44(1999)4611-4618.
- 3) A.F.Hollenkamp, K.K.Constanti, A.M.Huey, M.J.Koop and L.Aputeanu: "Premature Capacity-loss Mechanisms in Lead/acid Batteries", J. Power Sources, 40(1992)125-136.
- 4) D.Pavlov and N.Iordanov: "Growth Process of the Anodic Crystalline Layer on Potentiostatic Oxidation of Lead in Sulfuric Acid", J. Electrochemical Society, 117(1970)1103-1109.
- 5) M.Tsubota, S.Osumi and M.Kosai: "Characteristics of Valve-regulated Lead/acid Batteries for Automotive Applications under Deep-discharge Duty", J. Power Sources, 33(1991)105-116.
- 6) M.Shioimi, Y.Okada, Y.Tsuboi, S.Osumi and M.Tsubota: "Study of PCL Mechanism Influence of Grid/PAM State on PCL", J. Power Sources, 113(2003)271-276.
- 7) T.Rogachev: "Effect of Antimony on the Anodic Corrosion of Lead and Oxygen Evolution at the Pb/PbO₂/H₂O/H₂SO₄ Electrode System", J. Power Sources, 23(1988)331-340.

- 8) M.Shiota, Y.Yamaguchi, Y.Nakayama, N.Hirai and S.Hara: "In Situ EC-AFM Observation of Antimony Effect for Lead Dioxide Electrode", J. Power Sources, 113(2003)277-280.
- 9) S.Katsuyama, G.Yamada and S.Hara: "Effect of Mechanical Milling and Addition of Sb on the Crystal Structure and Discharging Properties of Positive Active Material PbO_2 in Lead-Acid Battery", J. Jpn. Soc. Powder and Powder Metallurgy, 52(2005)603-607.