メンテナンスフリー型鉛蓄電池の開発に関する基礎研究Ⅳ. 過放電放置に起因する電池内部抵抗の増大のその解析

小牧 昭夫*, 斉藤 慎治, 松林 敏, 竹原善一郎†

Fundamental Studies to Develop the Maintenance Free Lead-Acid Batteries IV. Analysis of Increased Internal Resistance of Sealed Lead-Acid Battery after Overdischarge

Akio KOMAKI*, Shinji SAITO, Satoshi MATSUBAYASHI and Zen-ichiro TAKEHARA†

Received June 12, 1995; Accepted September 22, 1995

The increase of internal resistance of sealed lead-acid batteries after overdischarge was analyzed from the products formed at interface between grid and positive active material. Thick and flat PbSO_4 layer formed on the grid surface after overdischarge caused the increase of the internal resistance. Then, lead oxide layer, α - PbO_2 and t-PbO , in the active material near grid surface formed in the lower pH region after overdischarge was also caused the increase of the internal resistance. The charge acceptance ability caused by the change of the internal resistance was decreased by the decrease of discharge current, the deeper depth of discharge, and the longer open circuit after discharge.

1 緒 言

第3報ではシール鉛蓄電池の過放電放置後の充電受入性が正極板格子・活物質界面に形成される不活性な硫酸鉛の層によって大きく影響されることを明らかにした¹⁾。鉛蓄電池において過放電放置後の充電受入性が困難になる現象は、Sb合金格子では $(\text{SbO}_2)_2\text{SO}_4$ の溶解度が大きいために生じにくい、Ca合金では生じ易く、正極格子の酸化(腐食)生成物やこれら生成物の金属学的研究などからその原因が調べられている²⁻⁸⁾。しかし、この酸化(腐食)皮膜と過放電放置後の充電受入性ととの関係について詳しく考察した研究はない。

本研究では、過放電放置後の正極格子上に生成する酸化(腐食)皮膜に着目し、電池の内部抵抗の増加の原因について生成物の定性分析および電気化学的手法を併用して考察した。

2 実験方法

2.1 サイクリックボルタンメトリ

新神戸電機㈱(〒163-04 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号) Shin-Kobe Electric Machinery Co., Ltd. (1-1, 2-Chome, Nishi-Shinjuku, Shinjuku-ku, Tokyo 163-04, Japan)

†京都大学大学院工学研究科物質エネルギー化学専攻(〒606-01 京都市左京区吉田本町) Division of Energy and Hydrocarbon Chemistry, Graduate School of Engineering, Kyoto University (Yoshidahonmachi, Sakyo-ku, Kyoto 606-01, Japan)

Key Words: Sealed Lead Battery, Overdischarge, Rechargeability, Internal Resistance

Pb-0.08 wt % Ca-1.0 wt % Sn合金板を作用極とし、対極には、表面積の大きなPt板を用いた。参照電極には、硫酸第1水銀電極($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ in pH 1- H_2SO_4 水溶液)を用いた。また作用極の合金板調整には、純Pb、Pb-3 wt % Ca合金および特級試薬Sn粒を用い、電極前処理としてエメリー紙およびバフ研磨についてアセトン脱脂を行った。電解液は5.6 M ($\text{M}=\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) H_2SO_4 1 l中に Na_2SO_4 13.2 g添加した水溶液と水 1 l中に Na_2SO_4 13.2 gを添加した水溶液を希硫酸でpH 1に調整したものを用いた。作用極・対極・参照電極をFig. 1のH形バイレックス製ガラスセルに配置した。サイクリックボルタンメトリにはポテンシオスタット(HA 501, 北斗電工製)と関数発生器(HB 104, 北斗電工製)を用いた。測定は、作用極を+1.4 V vs. $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ に10 min保ち(陽極酸化)、電極面に PbO_2 が生成して表面から均一に酸素が発生していることを確認した後、-1.4 Vまでカソード分極を行い、つづいて+1.4 Vまでアノード分極を行った。走査速度は、主として $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ とした。なお、実験は25℃一定で行った。

2.2 供試電池

実際の電池での影響をみるため、長さ90 mm、幅30 mm、厚さ3 mmの正極板と長さ90 mm、幅36 mm、厚さ2 mmの負極板を用い、正極板2枚と負極板3枚からなる電池を、2個直列接続した供試電池A、および

長さ 40 mm, 幅 30 mm, 厚さ 2.4 mm の正極板 1 枚と厚さだけ異なる (1.2 mm) 負極板 2 枚からなる供試電池 B を試験に供した。なおこれら電池の格子材料には Pb-0.08 wt % Ca-1.5 wt % Sn を用いた。

2.3 X 線回折

過放電放置後の正極活物質と格子界面 (合金板界面) に生成した酸化皮膜中の化合物の同定を, X 線回折で行った。エメリー紙で表面を削り, その度に X 線回折を測定し, 表面層と内部層を調べた。測定には, MINI フレックス (理学電機社製) X 線回折装置を用い, その測定条件は 30 kV の印加電圧で, 1 KW の Cu-K α X 線管を使用し, ゴニオメータの走査速度 $2^\circ/\text{min}$, 受光スリット幅 0.3 mm で特定数は 1 であった。

2.4 SEM および EPMA

過放電放置後の正極活物質と格子界面に生成した酸化皮膜中の PbSO_4 の粒子形状を SEM で観察し, 皮膜中の PbSO_4 の分布状態を EPMA で測定した。測定には, ALPHA-30 WA (明石製作所製) を用いた。

3 実験結果および考察

3.1 過放電放置による内部抵抗の増大

Fig. 2 に電池 A を用いて 0.53Ω の抵抗で 24 h 放電し, 開路後の内部抵抗, 端子電圧およびそれぞれの極の単極電位の経時変化を示す。放置後, 約 40 日までは, 内部抵抗は増加し, 以後はほぼ一定になった。端子電圧は放置 70 日まで徐々に低下した後, 一定値 (150 mV) を示した。負極電位は放置中変化せず, 正極電位が徐々に低下することから, 端子電圧の変化は正極電位に起因していることがわかる。また, 内部抵抗の変化により, 端子電圧が下がるのは, 正極に PbO_2 以外の化合物が生成することや電解液比重が低下するためと考えられる。正極で (1) 式の自己放電²⁾ が起るため, 電解液比重が低下する。

第 3 報の結果から PbSO_4 生成の反応は, 活物質と硫酸との反応ではなく正極格子と活物質の界面で硫酸が消

費される反応 (2) 式によるものであると理解され, この反応により

硫酸が消費されて液の導電性が低下し, かつ絶縁性の PbSO_4 が格子・活物質界面に生成し, その結果, 電池の内部抵抗が増大するものと考えられる。

3.2 過放電条件の電池内部抵抗に及ぼす影響

電池 A を用いて負荷抵抗 0.32Ω , 0.53Ω , および 10Ω により, 放電深さを変えて放電した後, 開路にて 90 日放置後の電池内部抵抗と各負荷抵抗にて 90 日連続放電した後の電池内部抵抗および 4.85 V 定電圧充電 10 s 後の充電電流を測定して Fig. 3 に示す。負荷抵抗を接続しつづけた場合は放電量が不明確なために放電深さを 150% 以上として示した。Fig. 3 (a) より, 開路で放置の場合, いずれの定抵抗放電においても放電深さの大きいほど内部抵抗が大きくなり, いずれの放電深さにおいても放電回路の抵抗値の大きいほど, すなわち初期の放電率が低いほど内部抵抗は大きくなった。一方, 連続放電の場合は抵抗値に無関係に内部抵抗は小さかった。また, 過放電放置した電池を 4.85 V で定電圧充電し, 充電開始 10 s 目の電流値を放電深さに対して示した (b) から, いずれの放電率でも放電深さの大きいほど, また, いずれの放電深さにおいても放電率が低いほど充電電流が流れにくくなるのがわかった。

Fig. 2 Change of internal resistance, terminal voltage and electrode potential during period after overdischarge.

Battery : A, discharge : 0.53Ω , 25°C 24 h duration : open circuit, 25°C 90 days.

Fig. 1 Electrolytic cell for cyclic-voltammetry.

3.3 電池グリッド基板の酸化とその生成物

Fig. 4 は試料電極である Pb-Ca 合金板 (長さ 12 mm, 幅 10 mm, 厚さ 5 mm) を +1.4 V (vs. Hg/Hg₂SO₄ in pH 1-H₂SO₄ 水溶液) で 10 min 電解酸化処理した後, -1.4 V まで卑方向へ走査し, ついで +1.4 V まで貴方向へそれぞれ 20 mV · s⁻¹ で走査した場合の電流電位曲線である。

図より, -1.2 V より卑な電位での水素発生および +1.2 V より貴な電位の酸素発生を除いては, 明確な電流ピークとして酸化側に 1 つ, 還元側に 3 つ観測された。

-854 mV 酸化のピーク (C) は,

に対応する^{9,11)}。また, +1.1 V ~ +1.4 V の間に α , β -PbO₂ の生成に起因するピークが存在するが^{6,7,12,13)}, 本実験では PbO₂ の生成が観察されたが, 酸素発生とのピークにかくれて, はっきりとしたピークは観測されなかった。

つぎに, 還元電流ピークについて, +660 mV のピーク (A) は,

ク (A) は,

に対応し, -1190 mV のピーク (B) は,

に対応する^{9,11)}。しかし, -470 mV に現われる還元ピーク (D) は, Chang¹²⁾ および Paneser¹⁴⁾ らは, PbSO₄ 層内側の高 pH 部分に生成した α -PbO₂ または塩基性硫酸鉛の還元と推定しているが, 十分に説明されていない。

3.1 の Fig. 2 に示した正極電位が過放電放置中に -350 mV から -750 mV へと変化し, 負極電位が -865 mV で保持される現象は, 負極ではピーク (B) の PbSO₄ 化の電位を示し, 正極ではピーク (D) の電位領域で推移するため (D) での還元反応生成物が析出しているものと考えられ, (D) での生成物が内部抵抗の増大に起因していることがわかる。

Fig. 5 は Ruetschi ら¹⁵⁾ が 4.2 M H₂SO₄ 溶液中で 24 h 種々の定電位で酸化させた場合に生成する酸化皮膜中の生成物を調べたもので, -470 mV 付近では, 内層から PbO, 3 PbO · PbSO₄, PbO · PbSO₄ さらに PbSO₄ が生成している。H₂SO₄ 系での pH-ダイアグラム¹⁰⁾ と対応させると, pH 3 以下では PbSO₄, pH 3~7 では PbO · PbSO₄, pH 7~10 では 3 PbO · PbSO₄ が生成し, 内層ほど高 pH になっている。これらは -470 mV 付近の酸化皮膜中の生成物と一致している。過放電放置中, 電解液の pH が高くなり, 格子と活物質界面

Fig. 3 Relation between depth of discharge and internal resistance (a), and relation between depth of discharge and charge current (b).

Battery : A, load resistance : 10Ω, 0.53Ω & 0.32Ω, 25°C, 24 h → duration : open circuit, 25°C, 90 days → measuring charge current after 10 s at constant charging of 4.85 V, load resistance □ : 10Ω, △ : 0.53Ω, ○ : 0.32Ω, ■▲● : continuous discharge at each load resistance.

Fig. 4 Cyclic-voltammety of Pb-Ca alloy plate. Scan speed : 20 mV/s. hold : 10 min. at 1.4 V vs. Hg/Hg₂SO₄ → running to less noble potential (-1.4 V vs. Hg/Hg₂SO₄) → running to noble potential (+1.4 V vs. Hg/Hg₂SO₄), peak A : +660 mV, α -PbO₂ → PbSO₄, peak B : -1190 mV, PbSO₄ → Pb, peak C : -854 mV, Pb → PbSO₄, peak D : -470 mV.

ではさらに高くなると考えられる。

そこで、実際の電池を用い、電解液の pH と鉛合金格子上で生成物と充電受入性との相関性について調べた。Fig. 6 は、電池 B を過放電 ($5.53 \Omega \times 24 \text{ h}$) し、直後に硫酸で pH 1, 3, 6 に調整した Na_2SO_4 水溶液に浸漬して 25°C 、28 日開路放置し、ついで 2.45 V の定電圧充電を $0.8 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ 中で行った際の充電受入性である。また Table 1 はその時の内部抵抗である。その結果 pH 1 に浸漬したものは、内部抵抗が最も高く、 $0.8 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ に浸漬すると pH 3, 6 の場合は抵抗が小さくなった。また充電受入性は pH 1 が最も悪く、pH 3, 6 に浸漬した場合は大きい充電電流が観測された。pH 1 で上記の現象がみられたのは、過放電で生成した PbSO_4 が pH 1 の酸性領域では溶解しづらく、格子界面近傍で (3) 式と (4) 式の局部反応が生じ、その結果 OH^- による局部的アルカリ性が生じて、 Pb^{2+} が、また PbSO_4 として析出し、つまるところ PbSO_4 の結晶が界面では緻密になり、これが原因となってバルクと界面の溶液抵抗層となり、この層の内側への、 SO_4^{2-} の拡散を遅らせ、局部的にアルカリ性となって PbO を生成することによ

Fig. 5 Products in oxide film on the lead grid⁽¹⁵⁾.

Table 1 Change of internal resistance in some pH solution (battery : B).

pH	Initial*	After duration of 28 days	After dipping into $0.8 \text{ M H}_2\text{SO}_4$
1	2.5Ω	75Ω	62Ω
3	3.3Ω	13.5Ω	5.8Ω
6	3.3Ω	15.2Ω	8.0Ω

*Initial shows after dipping for 1 h the plates (one positive plate and two negative plates) after overdischarge into $(\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4)$ aq. sol. of 10 ml .

ると考えられる。一方、pH 3 および pH 6 では PbO_2 が過放電して生成した PbSO_4 が溶解して、 $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ や $3 \text{ PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ として再析出すると考えられ、これらは内部抵抗を上昇させたとは考えがたく、充電電流が流れない物質とは言えない。したがって、pH 1 に浸漬して放置した場合の生成物は、過放電放置中に格子界面に生成するものと同じと判断できる。一方、pH 3 および 6 に浸漬した場合の生成物は硫酸浸漬で内部抵抗が小さくなったことや、容易に充電できることにより、硫酸と反応する物質と考えられ、塩基性硫酸鉛と思われる。

そこで、pH 1 の溶液に浸漬したときの生成物を X 線回折にて同定した。Fig. 7 は $\text{Pb}-0.08 \text{ wt} \% \text{ Ca}-1.0 \text{ wt} \% \text{ Sn}$ 合金板を陽極酸化し、硫酸で pH 1 に調整した Na_2SO_4 水溶液に 25°C 、7 日浸漬した後の酸化皮膜中の生成物を X 線回折で調べた結果である。ここで合金板を使用したのは、過放電放置現象は格子合金と活物質である PbO_2 との局部反応と考えられるので、電池で起る実際の過放電放置状態を、上述した考察から合金板を pH 1 の溶液に浸漬してつくり出せると判断されるからである。図より、皮膜の表面層 (a) には $\beta\text{-PbO}_2$ や PbSO_4 が主として存在しているのに対して、内部層 (b) には $\alpha\text{-PbO}_2$ 、 PbSO_4 や $t\text{-PbO}$ ⁽¹⁶⁾ が主として存在していることがわかった。ここで $\alpha\text{-PbO}_2$ は、浸漬して生成したものではなく、合金板の陽極酸化時に、もともと生成していたものであり、過放電放置の現象と直接関わりはない。したがって Fig. 5 および Fig. 6 の結果を併せ考え、pH 1 で生成した物質は、 $t\text{-PbO}$ と考えられ、 -470 mV 付近で、酸性溶液中で $t\text{-PbO}$ が生成することがわかる。3.1 の Fig. 2 において、過放電後

Fig. 6 Relation between charge time and charge current. Battery : B, constant charging voltage : 25°C , 2.45 V , $\circ$: pH 1, $\triangle$: pH 3 and $\square$: pH 3 show each value of pH of $(\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4)$ aq. sol. dipping the plates (one positive plate and two negative plates) of battery B after overdischarge.

放置すると端子電圧が低下し、それに伴って内部抵抗が増大する現象は、 PbSO_4 や t-PbO によるものと理解される。

3.4 活物質と格子界面に生成する PbSO_4

Fig. 8 に過放電放置後の PbSO_4 生成状態を SEM で観察した結果を示す。(a) は、活物質内部に生成した PbSO_4 を、(b) は格子表面に生成した PbSO_4 を示す。活物質中の PbSO_4 は、多面体の3次元立体形をしているのに対し、格子上のそれは、一定方向から圧力を加えられたように平板状で結晶形が2次的的に発達しているのがわかる。これは、活物質中と格子界面との空間体積の差によるものと思われるが、さらに重要なことは、格子上の PbSO_4 は比較的 pH が高いので溶解析出をくり返して緻密な皮膜に変化していくことである。したがって、この PbSO_4 の形態が形成されるようになって格子界面を覆うと内部抵抗が増大すると思われる。その結果が 3.1 の Fig. 2 に示した電池 A の内部抵抗の増大に関係し、その充電受入性は内部抵抗と相関性があり、3.2 の Fig. 3 に示した放電電流が小さくて深く放電された場合、徐々に放電反応を生じ、硫酸の内部への拡散が容易で、活物質と格子界面との pH 変化が小さいので、 t-PbO が生成して、絶縁層が生成し易く、抵抗が上昇する。さらに格子界面では(2)の反応により、生成する PbSO_4 結晶が緻密に発達し、絶縁層の PbSO_4 が生成し、内部抵抗が増大して充電電流が流れにくくなるものと考えられる。

Fig. 7 X-ray diffraction patterns after anodic oxidation of Pb-0.08 wt% Ca-1.0% Sn alloy electrode, after dipping into $(\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4)$ aq. sol. (pH 1) for 7 days. (a) ; surface layer of anodized film, (b) ; inside layer of anodized film.

(a) PbSO_4 inside positive active material

(b) PbSO_4 on the surface of grid

Fig. 8 PbSO_4 crystals at the interface between positive grid and active material after over-discharge (SEM). Battery : A.

Fig. 9 A schematic illustration of the interface between positive grid and active material.

以上の結果より、過放電放置後、内部抵抗を増大させている高抵抗層 ($t\text{-PbO}$ と PbSO_4) の構造についてモデルを検討し Fig. 9 に示す。格子と活物質界面に存在する酸化皮膜は、2層ならびに3層からなった皮膜層がランダムにくり返された構造になっているものと思われる。格子側 (内側) に主として PbSO_4 や $t\text{-PbO}$ が存在し、一部分には $\alpha\text{-PbO}_2$ が存在している。一方、活物質側 (外側) には、一部 $\beta\text{-PbO}_2$ が残っているが主として $\beta\text{-PbO}_2$ から生成した PbSO_4 が存在すると考えられる。

4 結 言

過放電放置後に電池内部抵抗が増大する原因を過放電条件と正極格子上的酸化皮膜中の生成物から検討した結果、つぎのことがわかった。

- (1) 過放電放置後の電池内部抵抗の増大と充電不能の程度は過放電時の放電電流が小さいほど、放電が深いほどまた、放電後開路放置時間が長いほど大きくなる。
- (2) 過放電放置後、電池内部抵抗が増大する原因の一つは正極格子・活物質界面の酸化皮膜中で PbSO_4 が生成し溶解析出を繰り返して、格子合金表面に2次元的に緻密な皮膜が絶縁化するためである。
- (3) もう一つの原因は酸化皮膜層中の格子側が、過放電放置中徐々に中性～弱アルカリ性となり、 $t\text{-PbO}$ が生成することにある。

文 献

- 1) 小牧昭夫, 村松敏之, 平川 武, 竹原善一郎, 電気化学,

- 63, 829 (1955).
- 2) 小牧昭夫, 齊藤慎治, 松林 敏, 寺田正幸, 早川他瑠美, 1987 年電気化学日米合同大会要旨集, p.138 (1987).
- 3) P. Ruetschi and R. T. Angstadt, *J. Electrochem. Soc.*, **105**, 555 (1958).
- 4) A. L. Pittman, M. Pourbaix and N. de Zoubow, *J. Electrochem. Soc.*, **104**, 594 (1957).
- 5) W. H. Beck, P. Jones and W. F. K. Wynne-Jones, *Trans Faraday. Soc.*, **50**, 1249 (1954).
- 6) 菊地 剛, 望月正司, 小牧昭夫, 電気化学協会第 46 回大会講演要旨集, p. 20 (1979).
- 7) 川村 剛, 望月正司, 小牧昭夫, 電気化学, **48**, 554 (1980).
- 8) F. Beck, *J. Electrochem. Soc.*, **129**, 1880 (1982).
- 9) K. R. Bullock and M. A. Butler, *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 1085 (1986).
- 10) M. Pourbaix, "Atlas of Electrochemical equilibria Aqueous Solution" (1966).
- 11) A. T. Kuhn, "The Electrochemistry of lead" Academic Press, p. 309 (1979).
- 12) T. G. Chang, M. H. Wright and E. M. L. Valeriate, *Power Sources*, **6**, 69 (1977).
- 13) W. Visscher, *J. Power Sources*, **1**, 257 (1977).
- 14) H. S. Panesar, "Power Sources 3", D. H. Collins, Ed Oriel Press Newcastle (1971).
- 15) P. Ruetschi and R. T. Angstadt, *J. Electrochem. Soc.*, **111**, 1323 (1964).
- 16) I. I. Astakov, I. G. Kiseleva, B. N. Kabanov and Dockady, *Akad Nauk, U. S. S. R.*, **126**, 1041 (1959).