自動車用シール形鉛蓄電池正極におけるエキスパンド格子の不動態化現象

高橋 勝弘*, 安田 博†, 長谷川寿朗†, 堀江 章二†

Passivation of the Expanded Grids in Valve Regulated Lead Acid (VRLA) Battery Positive Plates for Automobile Application

Katsuhiko TAKAHASHI*, Hiroshi YASUDA†, Toshiro HASEGAWA† and Shoji HORIE†

Received September 9, 1997; Accepted December 8, 1997

We have studied the passivation phenomena of lead-calcium-tin alloy expanded grid having a tin-rich layer on its surface and tried to find an optimum composition to avoid the passivation observed when a VALA battery is deeply discharged. We analyzed the corrosion layer having very high electric resistance with micro X-ray diffractometry and tried to establish the relation ship between the tin concentration and corrosion resistance as well as mechanical strength of the base alloy. We also discussed the role of tin in the alloy. The analysis revealed the existence of tet-PbO in the corrosion-layer behind the tin-rich layer. In the corrosion test, it has been found that the role of tin was not to prevent corrosion nor to protect diffusion of oxygen. Tin content in the wrought base alloy was limited to 0.7 wt% in view of the mechanical characteristics in the expanding process. If a higher-tin alloy is required, a new processing condition and/or means should be investigated for handling the alloy.

1 緒 言

本研究は、自動車用負極吸収式シール形鉛蓄電池の正極に鉛-カルシウム-錫 (Pb-Ca-Sn) 合金からなる格子を用いた際に発生する正極格子の不動態化現象を抑制するために行ったものである。このシール形鉛蓄電池を微小な電流で深い放電を行った場合、格子の表面に高い抵抗を有する腐食層が形成される。この高い抵抗のために定電圧方式の自動車用充電システムでは充電が困難となり、放電特性が著しく低下する。本報では格子表面に生成する高低抗生成物を解析するとともに、その生成状況を調べ、鉛-カルシウム-錫合金基板への錫の添加効果について、耐食性と機械的な加工性の両面から検討した結果を報告する。

負極吸収式の自動車用シール形鉛蓄電池は、1981年にオーストラリアで実用化され¹⁾、その後日本においても実用化された²⁻⁴⁾。これらの電池には、鉛-カルシウム-錫合金が鋳造格子やエキスパンドメタルの形で電極格子として⁵⁾、また微細ガラス繊維や樹脂繊維製のマットが

セパレータとして用いられており^{1,2)}、さらに電解液を極板群に吸収される程度に制限した状態で使用されている。

一般に、シール形鉛蓄電池は、過放電した後に開路状態で長期間放置すると定電圧充電が困難となる傾向がある⁶⁾。この現象は格子と活物質との接触界面に tet-PbO などの絶縁性皮膜が形成されることによって起こる不動態化現象と言われている⁷⁻⁹⁾。また、この現象を抑制するために、格子合金中に錫が加えられる。

この不動態化現象は、過放電で希薄となった電解液中で二酸化鉛の示す高い電位に正極格子を保持した場合に発生しやすいことが知られている⁹⁾。こうした格子を鋳造法で作製する場合には、その合金組成として数 wt% 以上の錫を添加することができる^{2,5,8)}。しかし、エキスパンド格子では、機械的加工性やコストを加味して、Pb-0.07 wt%Ca-0.3 wt%Sn のような比較的錫濃度の低い合金を用いる必要がある。この場合、格子の不動態化現象を少なくし、かつ合金の加工性を損なわないようにするために、クラッド法 (基材合金板に異種の合金箔を重ね、これらを圧延することで一体化を行う合板の作製法) が用いられる。例えば錫の含有量が少ない合金 (Pb-0.07 wt%Ca-0.3 wt%Sn) の基板表面に高濃度の錫を含む鉛合金 (Pb-5 wt%Sn) の箔を重ね、これらを圧接圧延することによって、表面に高濃度の錫を含む合金の薄層を形成した圧延シートを作製する。こうし

松下電池工業(株)技術研究所 (〒570-0052 守口市松下町1番1号) Technology Laboratory, Matsusita Battery Ind. Co., Ltd., (1-1, Matsusita cho, Moriguti, Osaka, 570-0052, Japan)

† 松下電池工業(株)蓄電池事業部 (〒431-0452 湖西市境宿 555) Storage Battery Division, Matsusita Battery Ind., Co. Ltd., (555 Sakaijuku, Kosai, Shizuoka, 431-0452, Japan)

Key Words: VRLA, Lead Calcium Alloy, Expanded Grid, Passivation

て作製したシートをエキスパンド加工し、鉛蓄電池用格子として用いることが報告されている^{9,10)}。

エキスパンド格子を使用したシール形鉛蓄電池の場合、この電池をエンジンスタータ電源として自動車に搭載し、電源スイッチをオフ状態（即ち、内部回路に微小な電流（暗電流）が流れる状態となる）で長時間放置すると、搭載された電池が定電圧で充電されにくくなる^{3,9)}。この状態の格子断面の顕微鏡ならびにX線マイクロアナライザ（XMA）による解析では、高濃度錫合金の層はそのまま存在しており、その位置より数10ミクロン内部側に腐食によると思われる変色部の存在が報告されている⁹⁾。

この際、内部基板側の錫の濃度を試験的に0.5 wt%あるいは1.3 wt%に高めると不動態化現象が抑制されることも報告されている^{3,9)}。

しかしながら、このような格子合金の不動態層がどのような形態で存在しているか、さらに合金中に含まれる錫の役割が明確でなく、不動態層部分の解析が必要である。

本研究はこうした不動態層の形態を究明するため、不動態化した格子断面の酸素と硫黄のラインプロファイルを用いたXMAで求めるとともに、微小部のX線回折分析を行った。さらに鉛-カルシウム-錫合金の圧延シートに含まれる錫の濃度と耐食性あるいは機械的性質（引張強さおよび伸び率）との関係を求め、エキスパンド格子の不動態化抑制に関する課題を探索した。

2 実 験

2.1 腐食層の解析

2.1.1 試料の作製

(1) 極板の作製

まず、合金の組成がPb-0.07 wt%Ca-0.3 wt%Snの基板（幅70 mm、厚さ11 mm）にPb-5 wt%Sn（厚さ200 μ m）の合金箔を敷設した。続いて、これらを圧延ローラで圧延し、厚さ約20 μ mのPb-5 wt%Sn合金層を片面に備えた1.1 mmの圧延シートを作製した。こうして作製した圧延シートをレシプロ式エキスパンド機を用い、両サイドに展開することでエキスパンド格子とした。このエキスパンド格子に正極活物質ペーストを充填し、正極板を作製した。負極の格子にはクラッド層を形成していないPb-0.07 wt%Ca-0.3 wt%Snからなる合金組成のシート（厚さ0.7 mm）をエキスパンド加工して用いた。

(2) 試験電池の作製

上記極板と、ポリエステル繊維製のマット状セパレーターを用い、5時間率容量が約21 Ahの自動車用シール形鉛蓄電池を構成した。

(3) 不動態化極板の作製

上記電池を5.2 Aで4時間放電した後、自動車に搭載し、スイッチを切った状態で1ヶ月間放置した。その後、14.5 V/21 Aの定電圧/定電流充電を1時間以上行い、その際の充電電流が規定電流の21 Aに到達しない電池を回復性の低下した電池として、解析用に用いた。解析するにあたっては、この回復性の低下した電池を解体して正極板を取り出し、水洗した。つづいて、その極板の一部分を樹脂に埋め込み、格子断面が表面に露出するように切断した後、エメリーペーパーで研磨した。こうして作製した試料をXMA、X線回折分析およびSEM解析用に用いた。

2.1.2 腐食層の解析

(1) 腐食層の錫、酸素、硫黄の分布

表面に形成した高濃度錫合金層の存在位置を確認するために、錫についてはXMAにより線分析をおこなった。また、表面クラッド層の内側が変色していたため、変色部については、走査型電子顕微鏡観察を行うとともに、XMAにより酸素および硫黄の分布を調べた。

(2) 高抵抗成分の同定

腐食層中の高抵抗成分の同定と位置の確認には、微小部X線回折分析装置（Micro X-ray diffractometer: Rigaku, RINT 2500）を用いた。測定条件は40 kv-200 mAとし、ターゲットにはCuを用いた。装置のX線照射の絞り込み範囲の下限は30 μ mであった。測定にあたっては照射部を腐食層内部の生地合金に近い部分から、順次表面の方向に移動させた。

2.2 基板合金中の錫濃度と耐食性

2.2.1 試料の作製

耐食性評価用の試料は、以下のような手順で作製した。まず、厚さが11 mmで組成の異なる鉛-カルシウム-錫合金を基板とし、圧延ローラにより1.1 mmの圧延シートを作製した。基板合金の組成としては、合金板に含まれるカルシウムは0.07 wt%Caとし、錫については0.3 wt%Sn、0.5 wt%Sn、1.0 wt%Sn、1.3 wt%Sn、1.8 wt%Snと変化させたものを用いた。シートは60 $^{\circ}$ Cで24時間以上熱処理し、機械的強度を安定化させた。これらのシートから20 $\times$ 50 mmの試片を作製し、評価に用いた。

2.2.2 耐食性評価試験

耐食性を評価するために、上記試片を37 wt%の希硫酸中で定電流酸化（0.2 Aで240時間）し、電解酸化後に表面の酸化物を除去して重量の変化（酸化減量）を調べた。酸化試験は40 $^{\circ}$ Cの恒温水槽中で行った。

形成された酸化物はマニトール液（1 Lの水にマンニット50 g、水酸化ナトリウム30 g、硫酸ヒドラジン0.7 gを溶解）に3時間浸漬させることにより溶解除去した。

2.3 圧延シートの機械的強度と加工性

2.3.1 試料の作製 試片は、クラッド層を備えたシートから作製し、JIS-Z2201-13号Bの形状に加工した。幅13mm、長さ50mmの測定部の両端に幅20mmの引張試験装置への固定部を設けた。

2.3.2 評価試験 作製した試片については、JIS-Z2241にしたがって引張強さと破断までの伸び率を測定した。試験装置は今田製作所引張試験機SV-200を用いた。引張速度は10mm/minとした。

3 結果と考察

3.1 変色部分と酸化物層の確認

Fig.1は回復性の低下した電池の正極格子表面近傍の顕微鏡写真と錫のXMAによる線分析の結果を示したものである。

図中の左の部分が格子、右の部分が活物質を示している。中央に錫の強度が高い部分の存在が見られるが、この部分はPb-5wt%Snのクラッド層に対応するものである。

この錫の強度の高い層の左、すなわち内部側に向かって、およそ数10 μ mにわたって腐食層と思われる変色層が存在しており、この変色層の形態は電解液が容易に拡散できるような多孔状態を呈してはいなかった。さらにこの変色層の左側には合金素地が存在していることが分かる。Fig.2は上記腐食部と思われる部分を中心にして測定した酸素と硫黄のXMAによるラインプロファイルを示したものである。ここでは酸素の存在を示すシ

Fig.1 Distribution of tin near the surface of the passivated grid with tin-rich clad layer at the surface.

Grid alloy : Pb-0.07 wt%Ca-0.3 wt%Sn,
Clad layer alloy : Pb-5 wt%Sn.

グナルのみが観測されており、硫黄の存在を示すシグナルは全く認められなかった。このことから、これら合金中には硫黄は殆ど拡散していないと考えられた。

このように、変色部の形態は通常充放電のサイクル終了後に見られるような多孔質化したものではなく、むしろ電解液の拡散が困難と思われる状態であった。

一方、酸素の存在を示すシグナルが確認されたことから、この変色部が何らかの酸化物層になっているものと考えられる。

3.2 高抵抗成分とその位置

従来、過放電-開路放置で生成される腐食層には高抵抗の鉛の酸化物 tet-PbO が存在すると言われている^{7,8)}。ここでは高濃度の錫合金のクラッド層の裏側に生成している腐食層中にも、この化合物が存在するか否かを調べるため、断面側から微小部X線回折分析を試みた。

Fig.3はX線回折分析の結果を示したものである。この図では、内部腐食層において、内側から表面に向かって、分析位置を移動させ測定した場合の、それぞれの位置で得られた回折像を示している。これらの結果と標準XRDカードを照合すると、 tet-PbO と思われる回折ピークがいくつかの測定位置の回折像にも見られた。

また、この tet-PbO が確認された腐食層は、前項で述べたように、硫酸が自由に拡散出来るような状況では

Fig.2 Distribution of oxygen and sulfur near the surface of the passivated grid with tin-rich clad layer.

なく、このような硫酸が不足している環境下では、tet-PbO が生成される反応が起ると考えられる。

Pavlov⁷⁾, Garche¹¹⁾ や Doering¹²⁾ らは、このような環境のもとでは、酸化物層に含まれる酸素は固体内を拡散し、この酸素の拡散によって、酸化物を形成させると指摘している。さらに彼らは、このような固体内部の酸素の拡散により高抵抗成分を生成させることについては、外部から電流を与えなくても、二酸化鉛と鉛を接触させることによって、その中間に PbO_x ($1 \leq x \leq 1.5$) のような高抵抗の中間的生成物ができることも示唆している。こうした酸素の拡散を高濃度錫合金のクラッド層が防御できず、さらに内部に酸素の拡散が起り、不動態が生じるものと考えられる。

いずれにしても、不動態層の生成は酸素の拡散層の形成される部分で起こっており、錫濃度の高いクラッド層を超えて腐食層が内部におよんでいる。このことは、基

本的に高濃度錫合金でも酸素の拡散を防御できないことを示唆しているものと考えられる。しかし、錫は生成した tet-PbO を還元したり、導電性の SnO_2 を腐食層内に生成し、この作用で不動態化を軽減する効果になっていると考察されている⁸⁾。このことからクラッド層の内部側に tet-PbO が生成する格子については、基板側の錫の含有量を増加させることが、この作用をより効果的にさせるものと考えられる。

一方、従来過放電後の開路放置という条件では、クラッド層を設けることによって不動態化を阻止できるとされていた。しかし、これは単にこの条件で形成される厚さ数 μm の腐食層を不動態化が起りにくい高濃度錫の合金層に置換したことに起因していると思われる。

これに比べて、シール形鉛蓄電池の微小電流放電という条件は、5 wt% も錫を含む 20 μm の合金層を通して、酸素の拡散を進行させるという極めて強い不動態化促進の環境となっているものと思われ、その反応機構については現在でも不明である。

3.3 基板合金の錫濃度と耐食性

Fig. 4 は 0.7 wt% のカルシウムを含む鉛-カルシウム-錫合金の圧延シートの耐食性試験の結果である。ここでは錫濃度と酸化減量との関係を示した。なお、ここで用いた試片にはクラッド層は形成していない。この図からわかるように、この濃度範囲では錫の濃度を増加しても耐食性はほとんど影響を受けない。

しかし、電池試験では Pb-5 wt% Sn のクラッド層を備え、さらに基材の合金を Pb-0.07 wt% Ca-0.25 wt% Sn から Pb-0.07 wt% Ca-0.5 wt% Sn, Pb-0.07 wt% Ca-1.25 wt% Sn, へと錫の濃度を高めることによって、微小電流で深い放電をする際のインピーダンスの上昇が抑制されることが、高橋らによって報告されている^{3,9)}。また鑄造格子を用いた過放電-開路放置での試験におい

Fig. 3 XRD patterns at the different depth of the inner corrosion layer of the passivated grid. With the micro diffractometer.

Fig. 4 Relationship between weight loss and tin concentration in the wrought strip of Pb-0.07 wt% Ca-Sn alloy. Sample size: 20×50 mm, Oxidation condition : 0.2 A × 240 h in 37 wt% H_2SO_4 at 40 °C.

ても、錫の濃度を2 wt%へと高めていくと、放置後のインピーダンスが低下することが小牧らによって報告されている⁸⁾。すなわち、この2 wt%以下の錫の濃度領域で認められる不動態化軽減の効果は、耐食性向上ではなく、高抵抗生成物の制御によってもたらされたものと推察される。

以上のことをまとめると、格子の不動態化過程と錫の役割は以下のように考えられる。すなわち、表面のPb-Sn合金層は酸素の内部への拡散を阻止出来ないため、酸素はクラッド層を越えて内部に拡散する。この場合、拡散層の先端近傍で高抵抗生成物が生成することになる。言い換えれば不動態化は、すぐに始まるのではなく、拡散層がクラッド層を越えて形成される時点から始まりインピーダンスの上昇が始まる。一方、小牧らは錫の作用で高抵抗層が消滅することを述べている⁸⁾。このような考えを考慮すると、不動態化の程度は酸化層の厚さの相違によるものではなく、高抵抗成分の生成を抑制あるいは消滅させる速度に左右されることになる。したがって、この消滅速度を早める効果を持つ錫を内部基板側に増量させることは、このエキスパンド格子の不動態化を抑制するための有効な手段であると考えることが出来る。

3.4 基板合金の錫濃度と加工性

緒言でのべたようにエキスパンド加工にはそれに適した機械的性質が必要である。ここではその機械加工性の指標として伸び率と引張強さについて調べた。

Fig. 5は錫添加量と破断までの伸び率を示したものである。この結果は、錫の濃度が増加すると破断するまでの伸び率が低下する傾向を示した。

実際のエキスパンド格子を作製する際には、格子骨の部分は加工前の寸法からおよそ130~140%に伸ばされる。

今回の試験では伸ばす速度は10 mm/minであって、実際に加工される速度とは異なる。したがって、ここに示した測定値と実際のエキスパンド機で破断する伸び率は一致はしない。この測定値と実用機による経験的な数

Fig. 5 Relationship between elongation and tin concentration of the wrought strip of Pb-0.07 wt%Ca-Sn alloy with clad layer of Pb-5 wt%Sn.

値を対比すると、正常な加工のためには、今回の測定値で最低5%の伸び率が必要と思われた。

Fig. 6は各種錫添加濃度と引張強さの関係を示したものである。この結果は錫の添加量を増加すると引張強さが著しく高くなる傾向にあることを示している。一般に、引張強さが高すぎると、破断やストレスによるクラックが発生して使用困難になる。実用機の場合、破断やクラックを生じさせないで効率よく加工が出来る引張強さの範囲は、経験的には4.5 から6.3 kg・mm⁻²であり、この範囲をFig. 6に当てはめてみると、錫の添加量を増加できる範囲の上限はおおよそ0.7 wt%になる。

このことは、基板側の不動態層の制御に効果がある錫を1.3 wt%や1.8 wt%のような領域に増加させるには、機械加工性を考慮に入れた新しい製造条件の探索と工夫が必要となることを示している。

4 結 論

表面にPb-5 wt%Snの高濃度錫合金のクラッド層を形成した鉛-カルシウム-錫合金の圧延シートからエキスパンド加工により作製した格子を正極に用いた自動車用シール形鉛蓄電池を微小電流で放電させた際、格子表面に生成する不動態層について調べた。

その結果、以下の知見を得た。

1. この不動態現象はクラッド層内部の腐食層中で起こり、その形態は電解液の拡散を阻害する程の緻密さを持つ。
2. 高濃度錫合金のクラッド層を設けても、その内側には高抵抗のtet-PbOが生成される。
3. クラッド層の内側の鉛-カルシウム-錫合金の耐食性は錫濃度が1.8 wt%以内では改善されない。

本研究にあたり有益な助言を頂いた名古屋大学の岩原弘育教授に謝意を表します。

Fig. 6 Relationship between tensile strength and tin concentration of the wrought strip of Pb-0.07 wt%Ca-Sn alloy with clad layer of Pb-5 wt%Sn.

文 献

- 1) B. Culpin, K. Peter and N. R. Young, *Power Sources*, **9**, 129 (1983).
- 2) 高橋勝弘, 星原直人, 安田 博, 古屋定男, 長谷川寿朗, 脇 栄一, *National Tech. Rep.* **32**, 608 (1986).
- 3) K. Takahashi, H. Yasuda, T. Hasegawa, S. Horie and K. Kanetsuki, *J. Power Sources*, **53**, 137 (1995).
- 4) 山田隆司, 中沢淑夫, 辻野尚宏, *GS News Technical Reprt*, **46** (2), 12 (1990).
- 5) 小牧昭夫, 松村敏俊, 野村洋一, 竹原善一郎, *電気化学*, **63**, 821 (1995).
- 6) 小牧昭夫, 松村敏俊, 平川 武, 竹原善一郎, *電気化学*, **63**, 829 (1995).
- 7) D. Pavlov, B. Monakov, M. Maja and N. Panazzi, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 27 (1989).
- 8) 小牧昭夫, 斎藤慎治, 松林 敏, 寺田正幸, 竹原善一郎, *電気化学*, **64**, 4, 829 (1995).
- 9) K. Takahashi, H. Yasuda, N. Takami and S. Horie and Y. Suzui, *J. Power Sources*, **36**, 451 (1991).
- 10) K. Takahashi, H. Yasuda, K. Yonezu and H. Okamoto, *J. Power Sources*, **42**, 221 (1993).
- 11) A. N. Anastasijevic, J. Garche and K. Wiesener, *J. Power Sources*, **10**, 43 (1983).
- 12) H. Doering, J. Garche, H. Dietz and K. Wiesener, *J. Power Sources*, **30**, 41 (1990).