各種化成条件における鉛電池負極板のインピーダンス特性

井上 利弘*, 小浦 延幸†

Impedance Characteristics of Negative Electrode in a Lead-Acid Battery after Formation

Toshihiro INOUE* and Nobuyuki KOURA†

Received December 1, 1997; Accepted February 9, 1998

1 緒言

シール形鉛電池は、メンテナンスフリー電池として、民生用のサイクル用途あるいはトリクル用途に広く用いられている。シール形鉛電池では、電解液量を規制し、充電中に正極板から発生する酸素ガスを負極板表面にて吸収させることによって密閉構造を保っているからである。このため、負極板の酸素吸収特性や活物質のスポンジ鉛と呼ばれる多孔体の形成、さらにはトリクル用途に使用された場合の充電時のトリクル充電電流の大きさなどは、負極板の特性により支配されることになる。これらの負極板の特性検討においては、添加剤あるいは充放電サイクル寿命の観点などからはいくつかの取り組み^{1,2)}がなされている。

一方、負極板への交流インピーダンス解析もいくつか試みられている³⁻⁸⁾が、本報告では負極板と等価回路の検討を加え、負極板の特性について考察した。

2 実験方法

実験に用いた負極板は、ペースト式未化成極板で、極板寸法は幅28mm×高さ36.5mm×厚さ1.9mmで、未化成状態の活物質量は6.6gである。ペーストは酸化鉛からなる鉛粉1kgに対し、水100mlと7.19mol/dm³の希硫酸30mlとを練り合わせたものを用いた。鉛粉には、通常用いられている添加剤²⁾として、硫酸バリウムと、リグニンを各々0.3重量%添加した。また、格子合金にはPb-0.08%Ca-0.25%Sn合金を用いた。ペーストを充填した負極板は35℃

にて48時間熟成乾燥を行ない、未化成極板とした。得られた未化成極板は、0.821mol/dm³、4.30mol/dm³、6.21mol/dm³の各濃度の希硫酸中で、未化成活物質あたり0.8Ah/gの電気量となるように、所定の時間定電流にて極板化成すなわちカソード還元を行った。このときの化成電流密度は0.5、1.0、2.0A/dm²とした。化成時の対極には同様の未化成極板を用いた。

化成後の負極板は、化成に用いたのと同じ濃度の希硫酸中にてFRAを用いて交流インピーダンスを測定した⁹⁾。インピーダンスの測定は、対極には十分な表面積を有するスポンジ鉛極、参照極にはHg/Hg₂SO₄極を用いて25℃にて行った。測定周波数は、10kHz～10mHzとし、平衡電位からそれぞれ±10mV電位を変化させて測定した。

また、化成負極板のアノード分極挙動を検討するため、得られた化成済み負極板を、670mV vs. Hg₂SO₄の定電位アノード酸化を行った。

3 結果および考察

通常鉛電池の負極板は、塩基性硫酸鉛からなる未化成極板を化成（カソード還元）し、負極板としている。化成時の硫酸濃度、電流密度を変えた時のコール・コールプロットをFig. 1に示した。硫酸濃度が低く、電流密度が小さい場合には二つの円弧と直線部分が見られる。硫酸濃度が0.821mol/dm³の場合は、電流密度が高くなるにしたがい円弧は小さくなる。一方、硫酸濃度が6.21mol/dm³と高くなると円弧は大きくなり、また極板化成時の電流密度が大きくなると直線部分は見られなくなっている。これらの結果から、電解液比重と電流密度の違いにより、負極板の構造は明らかに異なっていることが予想された。

ここで負極板の還元反応を(1)式と仮定して^{10,11)}、Fig. 2に示す極板界面モデルと等価回路⁹⁾を考えた。

ここで、電荷移動抵抗は(1)式に示す電荷移動抵抗を意味し、格子/活物質界面の抵抗成分と容量成分および、活物質表面の低次の酸化物による抵抗成分と活物質の容量成分を考慮した。低次の酸化物を表す R_L は、活物質内において完全に還元されない粒子を想定し、鉛酸化物として導電性に乏しい低次の鉛化合物と仮定した。

また、それぞれの電流密度でカソード電解を行った負

松下電池工業（株）、蓄電池事業部、技術部（〒431-0452 湖西市境宿555）

Storage Battery Division, Matsushita Battery Ind., Co., Ltd. (555, Sakaijyuku, Kosai-shi, Shizuoka, 431-0452, Japan)

†東京理科大学 理工学部 工業化学科（〒278-8510 野田市山崎2641）

Science University of Tokyo, Faculty of Science and Technology (2641, Yamazaki, Noda-shi, Chiba, 278-8510, Japan)

Key words: Negative Electrode, Impedance Analysis, Lead-acid Battery, Formation

Fig. 1 Cole-Cole plots for the negative electrodes at various current density and H_2SO_4 concentration. (1) 0.821 mol/dm^3 , (2) 4.30 mol/dm^3 , (3) 6.21 mol/dm^3 , $\circ$ 0.5 A/dm^2 , $\triangle$ 1.0 A/dm^2 , $\diamond$ 2.0 A/dm^2 .

Fig. 2 Equivalent circuit of negative electrode.

C_L : capacitance of electrode surface

R_L : reaction resistance

C_d : double layer capacitance

R_a : charge transfer resistance

Z_w : Warburg impedance of SO_4^{2-} ion

C_p : capacitance of interface

R_p : resistance of interface

R_{sol} : ohmic resistance

極板のコール・コールプロットに対するフィッティング結果をTable 1に示した。Table 1に示すように電荷移動抵抗 R_a は硫酸濃度、電流密度の違いによる影響はあまり見られなかった。一方、電気二重層容量 C_d は硫酸濃度が高く、電流密度が大きくなるにつれ増加する傾向が見られた。また、拡散抵抗 Z_w は、電流密度が大きくなるにつれて減少する傾向が見られた。しかしながら、格子/活物質界面の抵抗成分、容量成分はいずれも大きな変化は見られなかった。

したがって、負極板の電気化学的特性は、電気二重層容量によって支配されていると推定することができる。すなわち、硫酸濃度が高い場合には、水素イオン濃度の影響により、硫酸鉛の還元反応が進行する。この結果、体積収縮による多孔体の形成が促進され、電気二重層容量は大きくなる。電気二重層容量を、電極表面における反応表面積と考えるなら、電気二重層容量の大きさにより反応のしやすさを推定することができる。

次に、これらの得られた負極板の定電流アノード酸化させた際の電位挙動をFig. 3に示した。ここで、硫酸濃度 0.821 mol/dm^3 の時の電位挙動を示すが、電流密度が大きい程分極が小さくなっていることがわかる。この分極は、インピーダンス解析の結果と合わせて考えるなら、電気二重層の増大と拡散抵抗の減少、さらには低次の酸化物抵抗 R_L によってもたらされているものと考えることができる。以上の結果から、負極板をFig. 2に表す等価回路で表現することが可能となった。

Table 1 Simulated parameters of the equivalent circuit.

C. D. / $\text{A} \cdot \text{dm}^{-2}$	C_i / $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	C_L /F	R_L / Ω	C_d /F	R_a / Ω	Z_w / $\Omega \cdot \text{s}^{-1/2}$	C_p /F	R_p / Ω
0.5	0.82	0.10	0.015	1.5	0.050	0.060	0.3	0.0250
	2.50	0.60	0.015	14.0	0.038	0.016	3.8	0.0190
	6.21	1.10	0.018	17.0	0.090	0.015	3.2	0.0360
1.0	0.82	0.20	0.017	5.6	0.053	0.028	1.2	0.0180
	2.50	0.20	0.015	4.5	0.040	0.033	1.0	0.0160
	6.21	2.00	0.022	20.0	0.081	0.010	7.5	0.0210
2.0	0.82	0.06	0.009	16.0	0.040	0.013	3.0	0.0115
	2.50	1.50	0.009	32.0	0.040	0.010	8.0	0.0100
	6.21	3.00	0.010	35.0	0.110	0.007	6.5	0.0330

Fig. 3 Anodic polarization curves of various negative electrodes at 2.0 A/dm^2 in $0.821 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$. Formation C. D. is (1) 0.5 A/dm^2 , (2) 1.0 A/dm^2 , (3) 2.0 A/dm^2 .

4 結 言

鉛電池の負極板を交流インピーダンス法により解析することにより、等価回路で取り扱うことが可能となった。また、高電流密度にてカソード還元を行った負極板の反応性が高く、アノード酸化反応においては、硫酸の拡散に優れた負極板の反応性の高いことが示された。

文 献

- 1) H. Bode, LEAD-ACID BATTERIES, John Wiley & Sons, Inc., p.243(1977).
- 2) N.A. Hampson and J.B. Lakeman, *J. Power Sources*, 6, 101(1981).
- 3) 関戸 聡, 市村秀幸, 電気化学, 36, 857(1968)
- 4) K.V. Rybalka and L.A. Beketaeva, *J. Power Sources*, 30, 269(1990).
- 5) J. Jindra, M. Musilová and J. Mrha, *J. Power. Sources*, 37, 403(1992).
- 6) Z. Stoyanov, B. Savova-Stoyanov and T. Kossev, *J. Power Sources*, 30, 275(1990).
- 7) M. Kedam, Z. Stoyanov and H. Takenouti, *J. Appl. Electrochem.*, 7, 539(1977).
- 8) J.A. Harrison and C.E. Small, *Electrochem. Acta*, 25, 1165(1980).
- 9) 井上利弘, 小浦延幸, 電気化学, 64, 394(1996).
- 10) D. Pavlov and N. Iordanov, *J. Electrochim. Soc.*, 117, 1103(1970).
- 11) E.Y. Weissman, Batteries Vol.2, edited by K.V. Kordesch, MARCEL DEKKER, Inc., New York, p.16 (1977).