

鉛蓄電池のサルフェーションにおける劣化を抑制する添加剤の検討

鬼塚 龍法* 田島 大輔* 関谷 勝幸**
(*福岡工業大学) (**株式会社関谷)

1 はじめに

鉛蓄電池は自動車用や据置型のバッテリー等多くの場面で利用されている。しかし、鉛蓄電池は使い続けていると主に負極において硫酸鉛を生成する。この現象をサルフェーションといい、生成直後は柔らかく問題とならないが硬質化してしまうと非導電性のため鉛蓄電池が劣化してしまう。そこで鉛蓄電池を長寿化するためにはサルフェーションの抑制が大きな課題となる。本研究では、サルフェーションを抑制する添加剤について研究を行ってきた^[1]。本論文では鉛蓄電池を模した負極の鉛板に対し、電気的応答を調べ、構造観察を行った。さらに添加剤を 4 種類添加し、同様の検討を行った。

2 実験方法

2.1 CV(Cyclic voltammetry)法測定と走査型電子顕微鏡(SEM:Scanning Electron Microscope)における観察

CV 法測定条件を表 1 に示す。作用電極に鉛板(Pb)、参照電極に水銀/硫酸水銀(Hg/HgSO₄)、補助電極に白金(Pt)を使用した。電解質溶液には希硫酸(H₂SO₄)を用いた。また未使用の鉛板と測定後の鉛板を SEM で観察した。

表 1 使用した添加剤

初期電位	-0.65 V	試料面積	105 mm ²
第 1 設定電位	0 V	電解質濃度	37 wt%
第 2 設定電位	-0.8 V	サイクル数	500
スキャン速度	1 mV/s	温度	25 °C

2.2 添加剤の投入と交流インピーダンス法における測定及び走査型電子顕微鏡における観察

表 2 に投入する添加剤について示す。0.1 mg の添加剤を電解質溶液に添加し、鉛板を入れて 240 時間放置した。また交流インピーダンス法で内部抵抗を測定し、SEM で観察した。

表 2 使用した添加剤

添加剤名	粘度	組成
P 型	0.866	陽イオン活性剤
AC-10LHPK	24.1	有機ポリマー分子
A 型	29.4	ポリアクリル酸
C-500	17.6	有機ポリマー分子

* 組成は製造会社及び web 調査による。

3 実験結果

図 1 に CV 法の測定結果を示す。100~300 サイクルにおいてはほとんど電流の変化がなかった。そのため硫酸鉛の影響は考えられないといえる。しかし、400 サイクルでは電流が負にシフトしている。これは負極において酸化反応が 300 サイクル以前より促進したことを表し、硫酸鉛が生成して導電性を低下させていると考えられる。また 500 サイクルではその反応が顕著に表れている。これは 100~300 サ

イクルにおける酸化反応では硫酸鉛が生成しても柔らかく、導電性があり、300~500 サイクルにおいて生成した硫酸鉛は還元できないほど硬質化し、非導電性となったと言える。

次に、交流インピーダンス法による内部抵抗測定の結果を図 2 に示す。A 型及び C-500 は添加剤なしの状態より抵抗が大きいが、AC-10LHPK 及び P 型については抵抗が小さいことが分かる。また添加剤の粘度への依存性は確認できなかった。A 型と P 型の組成は同じ有機ポリマー分子であるが内部抵抗への影響は大きく異なった。ポリアクリル酸は抵抗を小さくすることができている。

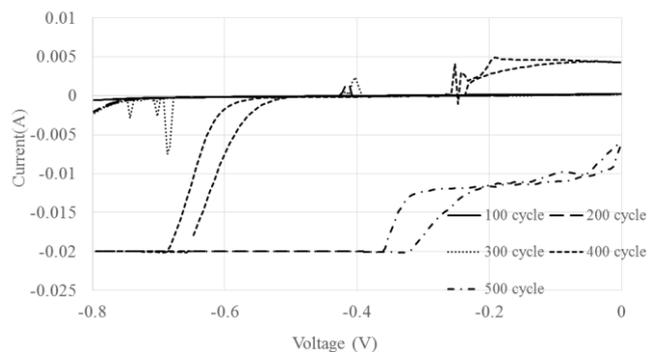


図 1 CV 法測定結果

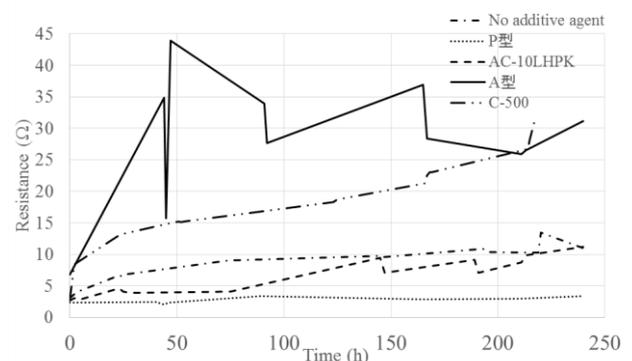


図 2 交流インピーダンス法による内部抵抗測定

4 まとめ

本稿では、まず鉛蓄電池の負極における変化を調べた。その中で 300~400 サイクル(133~178 時間)においてサルフェーションがより発生し始めた。さらに 500 サイクルではより多くかつ硬質な硫酸鉛が生成したと考えられる。さらに交流インピーダンス法において内部抵抗を測定し、P 型と AC-10LHPK は効果を発揮した。今後は、組成を分析することでどのような成分がサルフェーションの抑制に適しているのか明らかにしたい。

参考文献

[1] 田島大輔, 関谷勝幸:「鉛蓄電池の劣化を抑制する添加剤の検討」, 第 68 回電気・情報関係学会九州支部連合大会, No. 04-1P-05, p.104(2015)