

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 16 日現在

機関番号：32706

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24550215

研究課題名(和文)鉛蓄電池の電極劣化を抑制する新規技術の確立

研究課題名(英文)A novel technology to suppress sulfation of lead acid batteries

研究代表者

木枝 暢夫(Kieda, Nobuo)

湘南工科大学・工学部・教授

研究者番号：80169812

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：鉛蓄電池の再生技術として特許取得された、電解液に界面活性剤を添加することで電極表面への硫酸鉛の固着(サルフェーション)を除去する手法について、その原理を材料科学的に解明し、鉛蓄電池の長寿命化への応用を図ることを目的とした、深いレベルまでの充放電サイクル試験と、放電後の電極表面に形成された硫酸鉛粒子の性状分析の結果、非イオン系界面活性剤の添加によって充放電容量の低下が抑えられるとともに、硫酸鉛粒子の微細化が起こることが確認された。これにより、長寿命化技術としての適用可能性は示されたが、微細化が起こる理由や充放電挙動との関係性はまだ十分に解明されておらず、今後の課題として残された。

研究成果の概要(英文)：A patented technique for reclaiming degraded lead acid batteries, which contains addition of some surfactants into the electrolyte, were investigated to confirm that the technique can be available to produce a long-life battery. Charge-discharge tests of the batteries and analyses on the surface of the electrodes were performed. It was observed that the charge capacity was improved and the size of lead sulfate particles formed onto the electrode was depressed by addition on some surfactants with adequate concentrations. These results show usefulness of the technique to elongate the life of the batteries, however, the effects of the surfactants must be examined more.

研究分野：溶液からの無機材料微粒子および薄膜の合成プロセス

キーワード：鉛蓄電池 長寿命化技術 サルフェーション 界面活性剤

1. 研究開始当初の背景

近年、電気自動車(EV)分野への応用や、再生可能エネルギーの利用拡大に向けて、蓄電デバイスの研究開発に対するニーズが非常に高まっている。これに応える方策として、既存技術である鉛蓄電池の性能改善が有力な手段と考えられる。鉛蓄電池には、高い充放電レートとエネルギー効率や優れたコストパフォーマンスなど、他の二次電池と比較して優れた点が多くあり、据え置き型として電気エネルギー貯蔵に用いる場合には、今後も十分な競争力を有するといえる。しかしながら、鉛蓄電池の利用を進めてゆくためには、現時点で問題となっている寿命の短さという課題を有効に解決できる手段を見出すことが必要である。

研究代表者らは、古い鉛蓄電池の再生方法を検討し、電解液に非イオン性の界面活性剤を添加することで、ほとんどの閉塞バッテリーを初期放電容量(公称値)の80%以上、内部抵抗も初期値の数倍程度の低いレベルまで回復させられることを見いだした(特開2011-71001)。この結果は、添加した界面活性剤が鉛イオンと錯体を形成し、それによって電極表面に固着した硫酸鉛結晶を部分的に溶解することで、パルス電流による被膜の還元・分解効果を高めたためと推測された。であるならば、あらかじめ新品の電解液にこのような界面活性剤を添加しておけば、放電時に電極表面に生成する硫酸鉛結晶の成長と固着を抑制し、充電時に逆反応が起きやすい状態を保つことで電極等への負荷を軽減することができ、結果として長寿命化につながる事が期待された。

2. 研究の目的

本研究の背景となる技術は、時代のニーズにも乗って各所で注目され、実用化の検討が始まっていた。しかしながら、その原理が科学的に明らかにされていない点が大きな課題となっていた。そこで本研究では、サルフェーション形成におよぼす界面活性剤の影響を材料科学的に検証することを第1の目的とした。次に、これらの被膜性状等の変化が、実際のセルの電池特性に及ぼす影響を調べ、どのような性状の硫酸鉛を生成させる条件と環境が、電池の性能維持と長寿命化につながるかを明らかにすることを第2の目的とした。

3. 研究の方法

(1) 充放電試験

鉛板を用いて自作したモデルセルまたは、市販のバイク用バッテリー(GSユアサ製6N2-2A)の電極部分を取り出して別容器の電解液に浸したセルを試料とし、二次電池充放電試験システム(ニッケテクノシステム製特注品)を用いて充放電試験をおこなった。電解液には、20%または37%(市販品に用いられているもの)希硫酸に、各種の非イオン性界

面活性剤(花王製エマルゲンシリーズ)を所定の濃度で添加した溶液を使用した。試験は、セルをほぼ完全に放電させたところから、定電圧充電と定電流放電を所定のタイムスケジュールで繰り返す方法で実施した。

(2) 電極表面の観察: 充放電試験後、あるいは単に長時間電解液に浸漬した電極板から切り出した試料にPtコーティングをおこない、FE-SEM(日本電子製JSM-6300F)で形状を観察した。また、蛍光X線分光分析、薄膜X線回折、反射型レーザーラマン分光を用いた評価も試みた。

4. 研究成果

希硫酸のみの電解液(20%)に市販バイク用バッテリーの直列3セルを浸漬したモデルセルに対しておこなった充放電サイクル試験の、典型的な放電挙動を図1に示した。試験条件は7.0Vで15分定電圧充電し、その後1分の休止をはさんで、0.5Aの定電流放電を電圧が0.1V以下となるまでおこなっている。これは、電解液の組成等の様々な条件を変えて試験をおこなう際に、もっとも安定した充放電挙動が観察された条件である。グラフからわかるように、少なくとも10回程度のサイクルでは放電カーブにほとんど変化は見られない。一方、37%希硫酸を電解液に用いた場合は、始めから放電時間が短くなるだけでなく、10回までのサイクルの間にも放電時間の減少傾向が認められた。これは、高い硫酸濃度が電極表面への硫酸鉛粒子の固着を促進するためと考えられる。

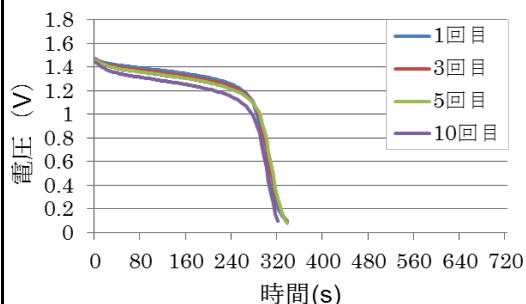


図1 サイクル試験で得られた典型的な放電カーブ(無添加20%硫酸)

これに対し、電解液に界面活性剤を加えることで、10回までの充放電サイクルでも放電挙動にはっきりした差が認められる場合があることがわかった。図2には、エマルゲンA-90(ポリオキシエチレンジスチレンフェニルエーテル)およびエマルゲン1118S-70(ポリオキシエチレンアルキルエーテル)を37%希硫酸にそれぞれ濃度を変えて添加した電解液を用いた場合の、サイクル回数にともなう放電時間の変化を示した。両者の挙動には大きく異なる点があり、まず界面活性剤濃度の影響については、A-90は低濃度で特にサイクル数が小さいときに放電時間が伸びる一方、高濃度では逆に短くなる傾向が認められ

る。これに対して 1118S-70 では濃度の影響は小さく、放電時間は比較的短いもののサイクル数とともに大きくなっている。

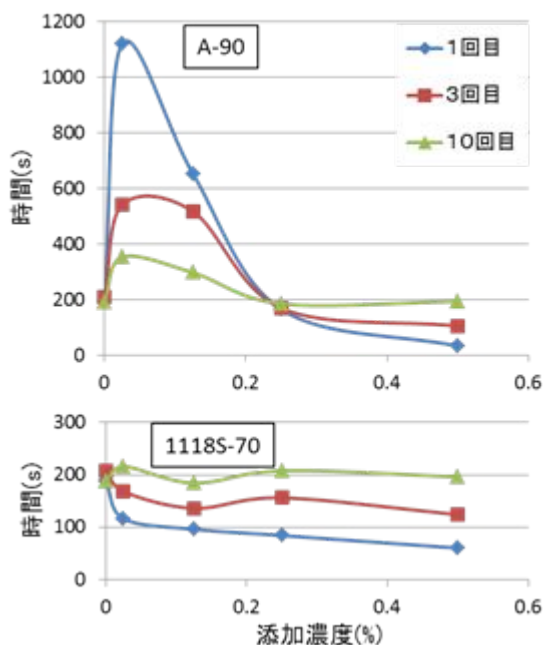
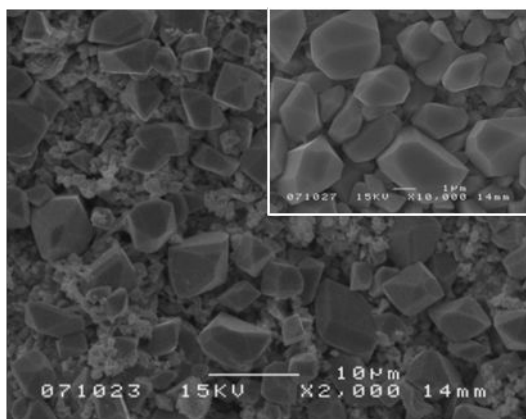


図2 界面活性剤の添加濃度による放電時間の変化 (37%硫酸)

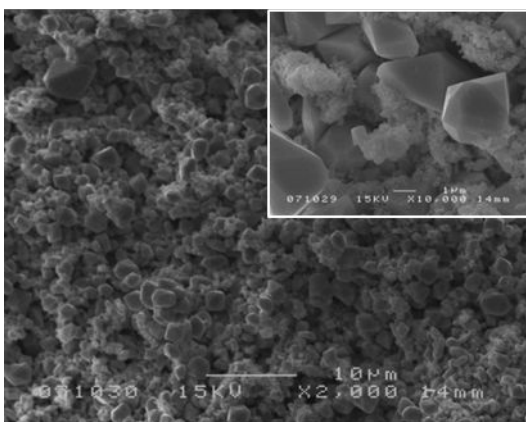
このような挙動が観察された1つの原因として考えられることは、界面活性剤の発泡である。充電時に電極表面で電気分解による気体の発生が起こるため、界面活性剤の種類によっては充放電試験自体が困難になるほどの発泡が観察された。ここで示した2種類はもっとも安定した結果と再現性が得られたものであるが、添加濃度が高くなると影響が生じることは避けられないと考えられる。また、サイクルの初期には電極と電解液が十分に馴染んでいないため、特異な挙動や短い放電時間など、不安定な結果が得られた可能性もある。これらについては、現在も試験結果の再現性を確認しつつ原因を究明しているところである。しかしながら、少なくとも界面活性剤添加濃度は、バッテリー再生方法に関する特許に記載された1%程度よりも小さくても効果があり、その方が発泡などの問題が生じにくくてよいことがわかった。

図3には、放電後の電極表面をSEMで観察した結果を示した。いずれの試料でも、角張った粒子の存在がみられ、蛍光X線分析や粉末X線回折などによる評価から、硫酸鉛の結晶性微粒子であることが確認された。2枚の写真を比較するとわかるように、界面活性剤を添加した場合は、表面に生成する粒子のサイズが小さく、形状もエッジが不明瞭なものが増えていることがわかる。これは、電解液に界面活性剤を添加したことによる効果と考えられる。しかしながら、界面活性剤のどのような作用によってこの変化がもたらされているかについては、適用することのでき

た材料分析手法では、参考にできる情報を得ることができなかった。また、この形状変化の程度が充放電挙動あるいは電極劣化と具体的にどのように対応しているかについても、研究期間内に十分解明することはできなかった。



無添加 放電後



A-90添加 放電後

図3 充放電試験後の電極表面のSEM写真

現在、充放電試験のサイクル数を増やすとともに、電解液温度を制御した実験および、充放電後に長時間放置した後の再度の充放電試験などを継続しておこなっていて、ようやく再現性のあるデータが積み上がりつつある。すでに成立した、あるいは申請中の特許との関係もあって、不完全な結果を公表することができない状況が続いていたが、今後これらのデータをまとめて、できるだけ早く全体的な成果についての詳細な報告をおこなう予定である。少なくとも、当初の目的の中でもっとも重要な点といえる、鉛蓄電池の電極劣化抑制による長寿命化というニーズに対する界面活性剤添加の有効性の確認に関しては、原理的な解明には至らないとしても、信頼できる現象論的な根拠を示すことはできたものと考えている。

5. 主な発表論文等

(雑誌論文)(計0件)

〔学会発表〕(計0件)

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計2件)

名称：無劣化鉛蓄電池
発明者：江本雅文
権利者：株式会社マステック
種類：特許
番号：特願 2010-158082
出願年月日：平成 22 年 7 月 12 日
国内外の別： 国内

名称：据置用蓄電デバイス集中管理システム
発明者：江本雅文
権利者：株式会社マステック
種類：特許
番号：特願 2012-248587
出願年月日：平成 24 年 11 月 12 日
国内外の別： 国内

取得状況(計1件)

名称：鉛蓄電池の再生方法および該方法に用
いられる鉛蓄電池の再生装置
発明者：江本雅文・木枝暢夫
権利者：株式会社マステック
種類：特許
番号：第 5616043 号
出願年月日：平成 21 年 9 月 28 日
取得年月日：平成 26 年 9 月 19 日
国内外の別： 国内

〔その他〕

なし

6. 研究組織

(1)研究代表者

木枝暢夫 (KIEDA、 Nobuo)
湘南工科大学・工学部・教授
研究者番号：8 0 1 6 9 8 1 2

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし

(4)研究協力者

江本雅文 (EMOTO、 Masafumi)
株式会社マステック・取締役社長