

産業用鉛蓄電池の環境負荷低減への取り組み

The Approach of Environmental Load Reduction on the Industrial Lead Storage Battery

吉山行男* Yukio Yoshiyama 坂本剛生* Takeo Sakamoto
木村隆之** Takayuki Kimura 大坪亮二** Ryoji Otsubo 星野桂司*** Keiji Hoshino

産業用鉛蓄電池の環境負荷低減を目的として、製造工程の電気量を低減し、CO₂ガス排出量の削減に取り組んでいる。正極活物質の利用効率向上による正極活物質の低減と、化成工程の効率向上という2つの方法で、化成工程の電気量低減を検討した。

正極活物質への針状結晶粉末の添加により正極活物質を高利用率化し、正極活物質を従来比83%に低減できる見込みが得られた。化成工程の効率向上により化成工程の電気量を従来比72%に低減できる見込みが得られた。

これらの二つの改良技術の組み合わせにより、化成工程の電気量を最大で約40%低減できる可能性を見出した。

Suppression of global warming is one of our important missions. We have been wrestling with the reduction of CO₂ emission in manufacturing of industrial lead storage batteries.

We attempted the reduction of power consumption in the formation process of the batteries by the following two methods. One is the reduction of the quantity of the positive active material (PAM) by improving its utilization. The utilization was improved by the introduction of the needlelike crystalline powder into PAM, which reduced the quantity of PAM to about 83% of the conventional one. The other is improving the efficiency of the formation process. The improved efficiency in the formation process lowered the power consumption to about 72% of the conventional.

The application of the former to the later enabled us to reduce 40% of the power consumption for the formation process.

〔1〕 緒 言

現在、産業用鉛蓄電池は、主に通信機器や設備のバックアップ電源として使用されている。携帯電話などの移動体通信は生活になくはならないものとなり、さらに本格的なブロードバンド・ユビキタス時代を迎え、ネットワークを流通するデータ量は加速度的に増加している。また企業活動のみならず、人々の生活を守るためにも高信頼な通信環境の構築が重要な課題となっており、産業用鉛蓄電池の重要性は、これまで以上に増加している。

一方、地球温暖化による海面上昇や異常気象の発生等、国際的に環境への関心は加速度的に高まるなか、産業に

おける温室効果ガスであるCO₂ガス排出量の削減は重要な課題となっている。

これまでに高耐食性合金や活物質の改良等の技術開発により、環境対策として産業用鉛蓄電池の長寿命化¹⁾と鉛使用量の低減²⁾など資源の有効活用や環境負荷の低減につながる開発を進めてきた。

その後さらに世界最高水準の環境対策電池を目指し、正極活物質の利用効率向上による正極活物質の低減と、化成工程の効率向上という2つの方法で、化成工程の電気量低減を検討し、CO₂ガス排出量の削減に取り組んできたので、以下これについて報告する。

*名張事業所 **技術開発本部 電池研究開発センタ ***新規事業・モノづくり技術本部

〔2〕化成工程の電気量低減によるCO₂ガス排出量の削減

産業用鉛蓄電池の製造工程は大きく格子体製作・極板製作・電池組立・化成の4工程に分けられ、各工程とも多量の電気を使用する。

製造工程の中で最も電気量が多いのは化成工程であり、全体の約50%に相当するため、化成工程の電気量低減がCO₂ガス排出量削減に最も効果的である。

化成工程の電気量低減には2つの方法がある。1つは正極活物質量を低減することであり、もう1つは化成効率を向上することである。

産業用鉛蓄電池では、通常負極活物質の化成に必要な電気量に比べ、正極活物質の化成に必要な電気量の方が多いため、正極活物質量を低減することが電池としての化成工程の電気量低減につながる。しかし、単に正極活物質量を低減するだけでは、活物質量が不足し、電池容量が低下するため、正極活物質量の利用効率を向上させ、少ない活物質量で同じ容量を発現させる技術が必要である。

また、産業用鉛蓄電池は、活物質量に対し過剰な電気量で化成されている。この過剰な電気量は活物質の化成だけでなく、発熱や水の電気分解等を伴い、本来の化成反応に用いられていない割合が多い。この過剰な電気量を低減するためには、化成効率を向上させる必要がある。

今回、正極活物質利用率向上による活物質量低減と化成時の効率向上による過剰な電気量の低減によって、化成工程の電気量を低減する技術を検討した。

2.1 正極活物質利用率向上による活物質量低減

産業用鉛蓄電池は、二酸化鉛(PbO₂)からなる正極板と海綿状鉛(Pb)からなる負極板がAGM(Absorptive Glass Mat: ガラス繊維不織布)セパレータを介して積層され、電解液である硫酸(H₂SO₄)がAGMセパレータと活物質中の細孔内に保持された構造となっている。放電時、正極ではPbO₂とH₂SO₄が反応し、負極ではPbとH₂SO₄が反応する。まず放電初期は活物質内のH₂SO₄と反応し、次いでAGMセパレータに含まれる電解液が活物質内に移動し活物質と反応する。

正極活物質の利用効率を向上する方法として、大きな四塩基性硫酸鉛(以下、4BSと称す)³⁾結晶骨格の形成、グラファイトの添加^{4) 5)}による多孔質化により、極板に多くの電解液を含有できるようにしてきた。これは、大きな4BS骨格が梁構造となり、乾燥時の収縮を抑制し、多孔質な活物質が形成できることと、正極活物質中にグラファイトを添加し、化成時にグラファイト自身が膨張し活物質中の細孔を増加し、極板に保持できる電解液を増やすことができるためであるとともに、活物質を強固にし長寿命化を可能としていた。

また、4BS由来の骨格を持ったPbO₂は、高い導電性を持った集電ネットワーク機能を有し、活物質の細部にわたる放電を可能にすることで、活物質の利用効率向上に働い

ている。

正極活物質は、鉛粉(PbO)と水(H₂O)と希硫酸を混練してペースト状活物質とし、格子体に塗布後、熟成・乾燥し化成前の活物質を作製しており、乾燥の際に蒸発する水の体積分が活物質の細孔となる。

ペースト状活物質の水分量を増加させ、熟成・乾燥時に4BSを生成させることで、正極活物質の収縮を抑制し、多孔質化していた。しかし、ペースト状活物質の水分量を増加させ過ぎると、4BSが生成せず、乾燥時の収縮が大きくなってしまい、多孔質化ができなかった。また、グラファイトの添加も、添加量を増やし過ぎると、活物質に大きな亀裂が発生し、4BS骨格が崩壊して、寿命性能が低下するという問題があった。

正極活物質量の低減に必要な活物質利用率を向上させるには、現状よりもペースト状活物質の水分量を増加させ、乾燥時に収縮しない大きな4BSを生成させる必要があった。

そこで今回、新たな正極活物質添加剤を使用し、この2つの条件を満たすことができる更に高利用率な正極活物質を検討した。

2.1.1 正極活物質の多孔質化

正極活物質の細孔は、ペースト状活物質に含まれる水分が乾燥する際に生成する空間であるため、ペースト状活物質の水分量を増加することにより多孔質化できる。しかし、ペースト状活物質の水分量を多くすると、ペースト状活物質が柔らかくなり、製造上の問題が発生する。さらに、乾燥時に活物質の収縮が大きくなり、活物質中の多孔度が低下してしまう。そのため、細孔構造を保持するには、大きな4BSを十分に生成させ収縮を抑制する必要がある。

ペースト状活物質の性状を維持しながら、水分量の増加と4BSの生成が可能な微細粉末の添加を検討した。添加剤として、①活物質と反応しない微細無機粉末、②多孔質化した場合の導電性を向上させる微細導電性粉末、③活物質と反応する針状結晶粉末を用いた。導電性粉末では、見掛け密度の異なる2種類(微細導電性粉末A: 見掛け密度0.04g/cm³, 微細導電性粉末B: 見掛け密度0.07g/cm³)を使用し、針状結晶粉末では、粒子径の異なる2種類の粉末(針状結晶粉末A: 平均粒子径1.5μm, 針状結晶粉末B: 平均粒子径1μm)を使用した。

(1) 添加剤の選定

ペースト状活物質水分量を従来より10%上げるように各添加剤を適量添加し、乾燥後の活物質中に含まれる4BSを測定した。4BSはXRD(X線回折装置: リガク製, MultiFlex)により生成量を評価し、SEM観察(走査型電子顕微鏡: 日立製作所製, S-3500N)により粒子長を確認した。

添加剤と4BSの生成比較を図1に示す。①微細無機粉末を添加した仕様では4BSの生成は見られず、②微細導電性粉末を添加した仕様では4BSの生成が確認されたが、

生成量が少なかった。③針状結晶粉末を添加した仕様では、多量の4BSが生成していた。

次に、針状結晶粉末A、Bを添加した活物質のSEM観察の結果を図2に示す。針状結晶粉末Aは60μm程度の4BSが生成したが、針状結晶粉末Bでは20μm程度の小さな4BSが生成したため、極板乾燥後に収縮による亀裂が発生した。

4BSの生成量と粒子径の測定結果に基づく評価を表1に示す。針状結晶粉末Aを添加することにより、ペースト状活物質を従来よりも高い水分量としても、熟成・乾燥時に活物質の亀裂を抑制する4BSを生成できることを確認した。

(2) 添加剤の添加量

従来よりも高いペースト水分量でも、4BSが生成した針状結晶粉末Aを用いた予備実験の結果、ペースト状活物質の性状を維持できる最大添加量が20%であった。そこ

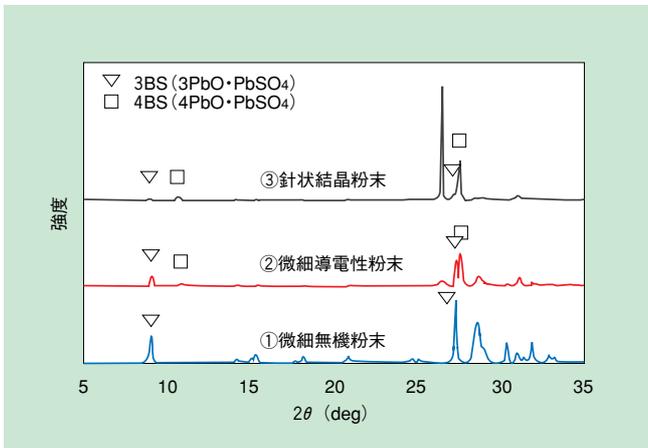


図1 添加剤と4BSの生成比較

Fig.1 Comparisons of 4BS crystallization with additives.

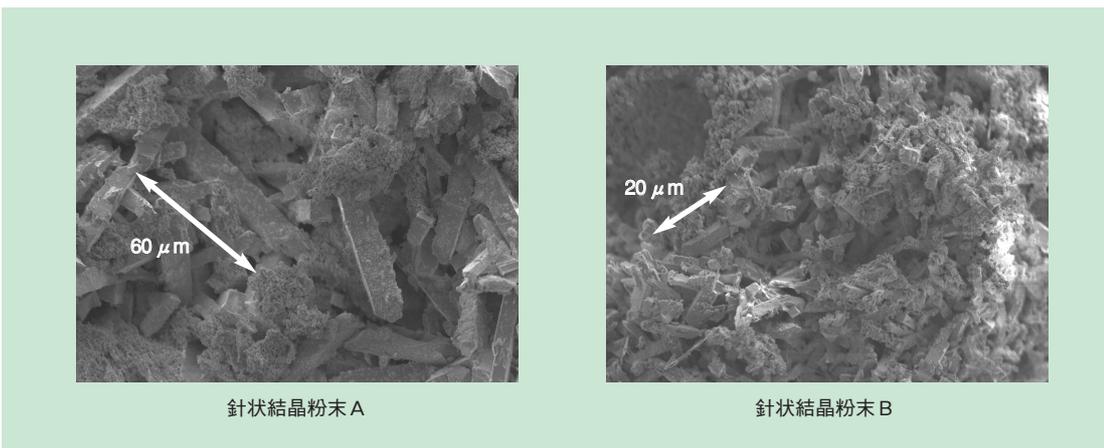


図2 針状結晶粉末A、Bと4BS結晶長の比較

Fig.2 Comparison of length of 4BS crystal.

表1 4BS結晶の生成評価

Table 1 Comparison of 4BS crystallization.

添加剤名	特長	4BSの生成評価		極板の亀裂	総合評価
		生成量 (XRD)	結晶長 (SEM)		
微細無機粉末	ガラス粉末	× (無)	×	× (有)	×
微細導電性粉末A	見掛け密度 0.04 g/cm ³	△ (少)	○	× (有)	×
微細導電性粉末B	見掛け密度 0.07 g/cm ³	△ (少)	○	× (有)	×
針状結晶粉末A	平均粒子径 1.5 μm	○ (多)	○	○ (無)	○
針状結晶粉末B	平均粒子径 1.0 μm	○ (多)	×	× (有)	×

で、針状結晶粉末Aの添加量を、10%と20%とした電池を作製し、放電時の正極活物質利用率を測定した。

針状結晶粉末Aの添加量と正極活物質利用率の関係を図3に示す。針状結晶粉末Aの添加量が多いほど活物質の利用率は向上し、添加量を20%まで増加すると、正極活物質利用率を約20%向上させることができた。

2.1.2 正極活物質の利用率向上による効果

正極活物質の利用率が20%向上したことにより、正極活物質量を従来比83%で電池容量を同じにすることができ、17%低減できる。これにより、化成工程の電気量を17%低減できる見込みが得られた。

2.2 化成効率向上による化成工程の電気量低減

2.2.1 化成の原理

化成前の正極活物質は、4BSとPbOとPbSO₄から構成され、その大部分が4BSとなっている。電解液であるH₂SO₄

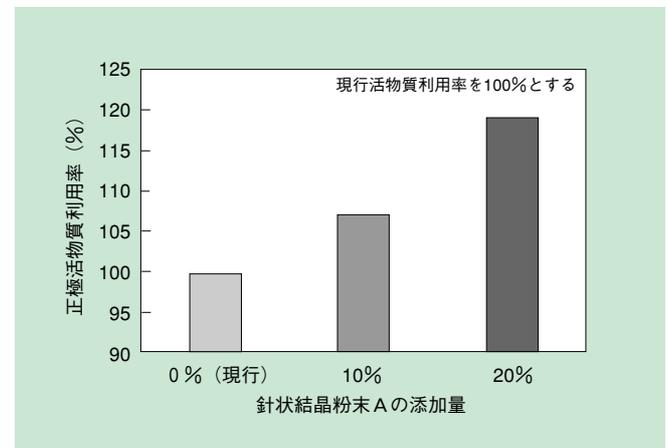
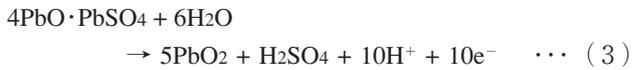
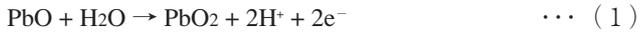


図3 針状結晶粉末Aの添加量と正極活物質利用率の関係

Fig.3 Relationship between additive amount of a powder of needle-shaped crystals and utilization of PAM.

を加えると、PbOと4BSの一部がPbSO₄化し、通電することによりPbOやPbSO₄、4BSはH₂Oと反応しPbO₂となる。化成前の正極活物質中の各組成の化成時における式を以下に示す。



PbOやPbSO₄は数μm程度の粒子であり、表面積が大きく、周囲が豊富なH₂Oと接しており、(1)(2)式に示すように、通電することによりPbOと容易に反応してPbO₂となる。4BSはPbOとPbSO₄が4:1で結晶化したもので、50μm程度の大きな粒子であり、比表面積が小さく、電解液との接触面積が小さい。そのため、4BSの結晶内部は通電しても十分なH₂Oと反応されず、中間酸化物であるPbO_xを生成しやすい特徴がある。そのため、PbO_xをPbO₂化するために、過剰な電気量を必要としていた。

4BS結晶内部までPbO₂化させるには、必要なH₂Oを結晶内部に供給する工夫が必要である⁶⁾。4BS結晶骨格自体を多孔質化し、結晶内部にH₂Oを供給する方法を検討した。

4BS骨格自体を多孔質化するには、化成中に活物質を一旦膨張させ、後に収縮させることが有効と考えられる。そこで化成中の反応における活物質の体積変化を推測した。Pb²⁺のイオン半径に比べ酸素(O²⁻)のイオン半径は小さいため、PbOからPbO₂への体積変化は比較的小さい。それに比べ、硫酸イオン(SO₄²⁻)は大きいのでPbOがPbSO₄化する際には膨張し、PbSO₄がPbO₂化する際に収縮する。4BSの結晶を表面から内部までPbSO₄化させた後にPbO₂にすると、4BS結晶骨格が多孔質化し、微細な隙間ができ、結晶内部までH₂Oを供給でき、化成効率が向上すると考えられる。

2.2.2 化成工程の効率向上検討

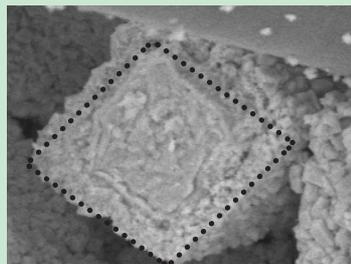
(1) 化成電流による化成効率向上

化成中にPbSO₄化を経由しPbO₂にするには、電流値を小さくすることが有効である。

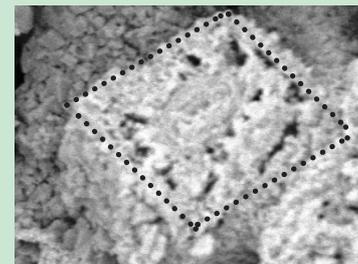
化成電流値の違いによる反応の違いを確認するため、

図5 化成後の4BS結晶骨格断面

Fig.5 Cross Section of 4BS skeleton after formation.



大電流充電後の4BS骨格断面



小電流充電後の4BS骨格断面

従来比1/3の電流値(以下、小電流と称す)、従来電流値(以下、中電流と称す)、従来比3倍の電流値(以下、大電流と称す)の3基準の電流値で化成し、化成後の正極活物質組成を調査した。結果を図4に示す。小電流による化成では、PbO_x(x=1.5~1.9)を抑制しPbO₂を生成するが、不導体であるPbSO₄を酸化する力が小さくPbSO₄が残留する。大電流による化成では、PbO₂が少なくPbO_xが多くなるが、PbSO₄を酸化し残留を抑制する効果がある。

図5に示す化成後の4BS骨格断面より、小電流では4BS骨格内部に空隙が見られ多孔質になっているが、大電流では内部に空隙がなく、詰まった状態であることがわかる。これは、小電流では4BS骨格内部までPbSO₄化しながら酸化が進行していることを示す。大電流では、4BS結晶内部がPbSO₄化する前に酸化し、PbO₂化が進行するため体積変化が小さく、4BS結晶骨格内部は緻密な状態になっている。

小電流だけではPbSO₄の残留が多くなるため、小電流と中電流と大電流とを組み合わせるにより、PbO₂を増加させ、PbO_xとPbSO₄の残留を抑制することが可能と考えられた。

(2) 大中小電流の繰り返し効果

大電流と中電流と小電流を組み合わせた化成において、この組み合わせの繰り返し回数と活物質組成の関係を

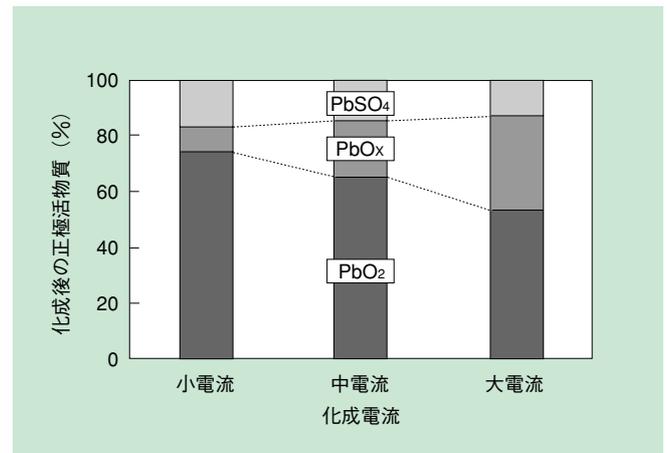


図4 化成電流と正極活物質組成の関係

Fig.4 Relationship between current of formation process and composition of the PAM.

図6に示す。繰り返しの回数を増やすことにより、 PbO_2 量は増加し、5回以上で二酸化鉛の量はほぼ安定化していた。これは、一度の大電流と中電流と小電流による化成では、4BS結晶骨格内部まで多孔質化できず、大中小の3水準の電流を順に繰り返すことで、4BS結晶骨格内部まで多孔質化し、化成反応を促進することができるためと考えられる。

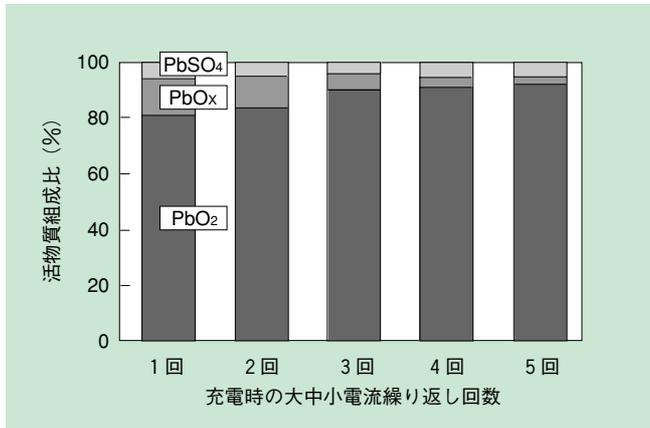


図6 化成時の大中小電流の繰り返し回数と正極活物質組成の関係
Fig.6 Relationship between number of repetition of 3 type of current and composition of the PAM.

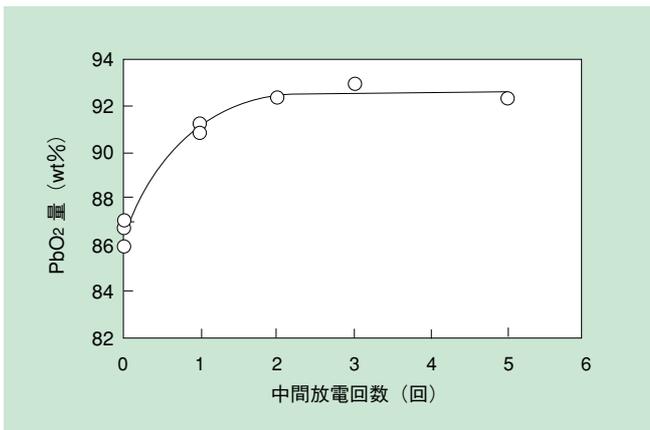


図7 中間放電回数と化成後の PbO_2 量の関係
Fig.7 Relationship between number of intermittent discharge and amount of PbO_2 .

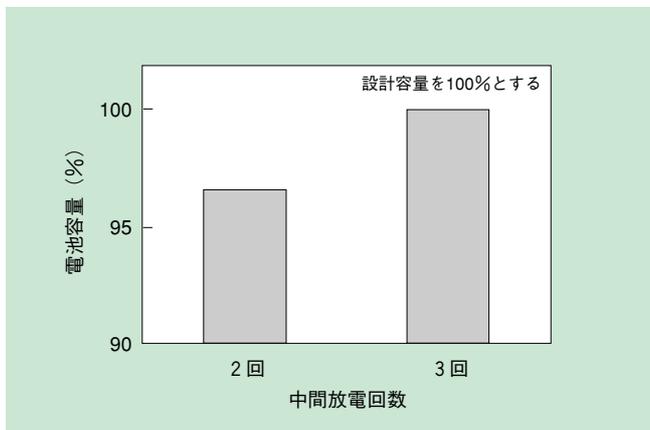


図8 中間放電回数と電池初期容量の関係
Fig.8 Relationship between number of intermittent discharge and discharge capacity.

(3) 中間放電の効果

化成時に中間放電を入れることは、4BS結晶骨格表面を $PbSO_4$ 化した後に PbO_2 化することになり、表面が多孔質化することで、4BS結晶骨格内部への電解液の拡散を促進し、4BS骨格内部の PbO_2 化に有効である。

中間放電の回数と化成後の PbO_2 量の関係を図7に示す。2回以上の中間放電を入れると、 PbO_2 量はほぼ一定となった。次に、中間放電が2回と3回の場合の電池の初期容量の関係を図8に示す。中間放電を3回入れた場合の容量が大きく、評価電池の定格容量に達していることを確認した。

(4) 化成効率の向上による電気量低減の効果

図9に今回の検討で得られた化成効率向上の通電パターンを示す。大中小の電流を10回繰り返し、中間放電を3回入れるパターンとすることにより、化成効率が向上し、化成工程の電気量低減が期待できる。そこで、現行の60~100%の化成工程の電気量で電池を作製し、初期容量を測定した結果を図10に示す。本化成パターンにすることにより、化成工程の電気量が現行比72%以上で電池容量がほぼ定格値に達し一定化していることから、化成工程の電気量は従来比72%で化成可能となり、28%の

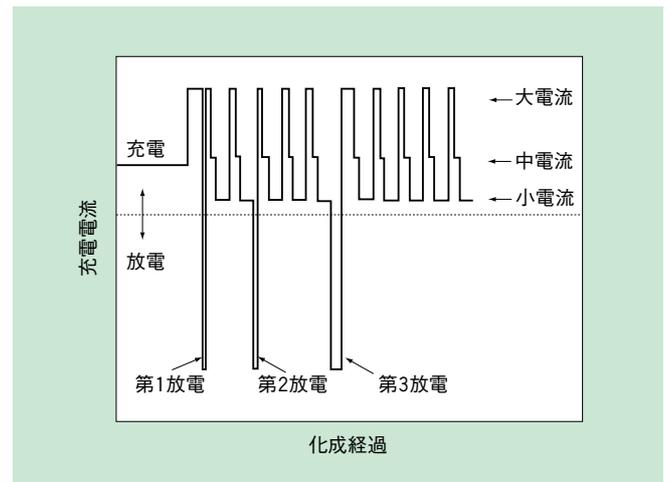


図9 化成効率向上の通電パターン (イメージ)
Fig.9 Improved the efficiency of formation pattern.(Image)

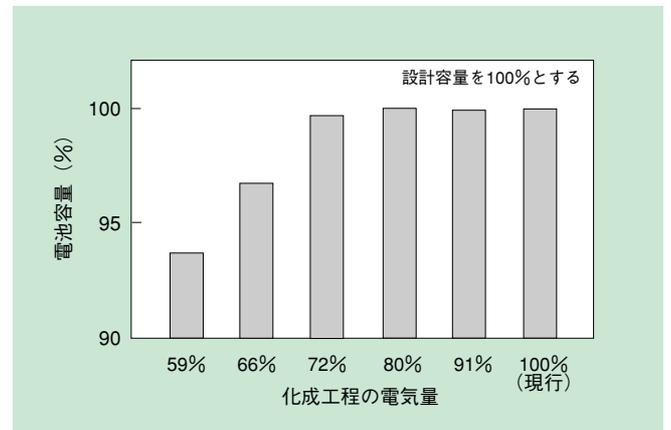


図10 化成工程の電気量と電池初期容量の関係
Fig.10 Relationship between quantity of electricity of the formation process and initial discharge capacity.

成工程の電気量を低減できると考えられる。この電気量削減は電池製造工程の13%に相当する。

2.2.3 化成工程の電気量低減の総合効果

今回の検討の結果、正極活物質の利用向上により正極活物質量を83%に低減し、化成効率の向上により化成工程の電気量を72%に低減可能な見込みが得られた。これらの二つの改良技術の組み合わせにより、化成工程の電気量を最大で約40%低減できることになり、これは電池製造工程における約20%の低減に相当し、CO₂ガス排出量の約20%が削減可能となる。

〔3〕 結 言

- (1) 正極活物質の添加剤として針状結晶粉末Aを20%加えることにより、活物質利用率を20%上げることができ、正極活物質量を現状より約83%に低減可能であることを見出した。
- (2) 産業用蓄電池の化成工程の効率向上により、化成工程の電気量を72%に低減可能となった。
- (3) 正極活物質利用率と化成工程の効率の向上により、化成工程の電気量を最大で約40%低減できる可能性が得られた。
- (4) 本技術を適用することにより産業用鉛蓄電池の環境負荷の低減ができる可能性が得られた。

〔4〕 今後の予定

本技術は、実用化に向けて、使用する添加剤のコストや電池の様々な特性の確認等、まだ検討が必要な項目が残っているが、本技術を製品に適用できれば、産業用鉛蓄電池の製造工程のCO₂ガス排出量を削減することが可能となり、より環境への負荷が小さい製品とすることができると考えられる。今後もさらに環境負荷を低減し、環境にやさしい製品の開発に取り組んでいく。

〔参考文献〕

- 1) 武政有彦 他：“軽量化据置シール鉛蓄電池MST形の開発”，新神戸テクニカルレポート，No.10，p.25（2000）。
- 2) 武政有彦 他：“高容量制御弁式鉛蓄電池MST形の開発”，新神戸テクニカルレポート，No.12，p.23（2002）。
- 3) D.Pavlov N Kapkov:"High-Temperature Curing of lead-Acid Battery Positive Plates", Journal of Electrochemical Society, 137, p21(1990).
- 4) 渡辺信淳他：グラファイト層間化合物，近代編集社（1986）。
- 5) 炭素材料学会編：黒鉛層間化合物，リアライズ社（1990）。
- 6) L.T. Lam, et al:"Pulsed-current formation of tetrabasic lead sulfate in cured lead/acid battery plates", Journal of Power Sources, 42, p55(1993).