

鉛電池の高度解析技術

Advanced Analysis of Lead-Acid Batteries

平野 博紀 *Hiroki Hirano* 河野 一重 *Kazushige Kouno* 住谷 圭二 *Keiji Sumiya*
新事業本部 筑波総合研究所

1 概要

鉛蓄電池は1859年に発明されて以降、自動車用電源、無停電用電源、電力貯蔵用などさまざまな分野で利用されている。自動車用途においては車両の電動化が進むに従って従来以上の耐久性が求められている。また、環境対応車としてアイドリングストップシステム (Idling Stop System : 以下ISSと略記する)車が注目されており、近年自動車を中心として市場は年々拡大している。しかしながら、鉛電池は充放電により各部材の環境や構造が変化する反応が対象のため、その特性機能の解明の難易度は高く、未確認の領域も多い。そこで本研究では、鉛電池の各構成部材を対象に、二次元・三次元のナノ構造、結晶性分布、特定成分の分散状態の可視化・定量化を可能とする複合的な分析・解析法を新たに開発した。

Since their invention in 1859, lead-acid batteries have been used in automobiles, and in emergency and power-storage batteries. The market for these batteries has been expanding recently. On the other hand, Idling Stop System (ISS) vehicles are attracting attention as environmental friendly vehicles. The development of batteries for ISS has progressed to increase durability. However, the analysis of lead-acid batteries is very difficult because the conditions and structure of each component are changed by discharging and charging. Accordingly, we newly developed analytical methods to elucidate the two-and three-dimensional nanostructure, crystalline distribution and dispersion state of ingredients of lead-acid batteries.

2 解析技術の特徴

- ・分析領域に適した新規高度解析技術 (図1)
- ・鉛電池の劣化機構の解明 (格子腐食, 浸透短絡, 正極泥状化等)
具体的成果事例として

- 1) 二次元化学組成分布に基づいた格子腐食層の組成分布可視化。
- 2) EBSD^{*1}による結晶構造分布解析に基づいた鉛極板の格子腐食層断面の結晶状態可視化。
- 3) 高分解能X線CTを用い、短絡後電池のセパレータ内部析出物の三次元構造解析。

*1 EBSD: Electron Backscatter Diffraction, 電子後方散乱回折法

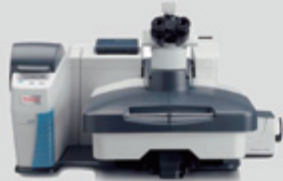


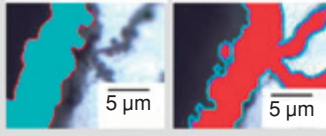
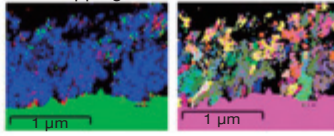
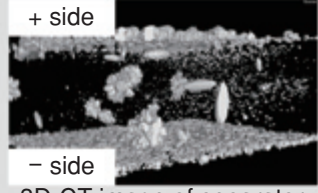
Field	2D Composition	2D Crystal Structure	3D Structure
Equipment	 Raman microscope	 SEM-EBSD	 High definition X-ray CT
Observation Object	Mapping of chemical state in sub-micro scale	Mapping of crystal structure in sub-micro scale	3D-observation of lead-acid batteries' separators in sub-micro scale
Output	 Component A Component B Distribution of composition on grid cross-section	 Composition mapping Crystal orientation Distribution of crystal structure on grid cross-section	 + side - side 3D-CT image of separator after hydration short

図1 分析領域に適した新規分析技術

Figure 1 New analytical technologies suitable for various fields

3 開発の経緯

従来車と比較してISS車用鉛蓄電池は、エンジン休止中の電力供給や再スタート時における放電により充電不足に陥りやすい。そのため高充放電サイクル耐久性、高充電受入性、高浸透短絡耐性が求められている。当社においても充電受入性能向上等に向けた開発を実施しているが²⁾、さらなる開発促進のためには鉛電池の劣化機構解明が重要である。しかしながら、鉛電池の充放電では、活物質と電解液との反応により、温度や、比重、活物質表面状態が大きく変化するため、従来の分析・解析技術のみではその状態解析の難易度が高く、不明な点が多い状況である。そこで、この分野の高度な特性機能の解明(可視化・定量化)を可能とする、複合的な新たな解析手法の開発を試みた。

4 技術内容

本研究では、二次元、三次元のナノ構造、結晶分布、特定成分の分散状態の可視化・定量化を可能とする以下の複合的な分析・解析法を新たに開発した。

①組成分散解析：鉛極板の格子腐食層の組成分布可視化。②結晶構造分布解析：鉛極板の格子腐食層の結晶状態可視化。③三次元構造解析：短絡後電池のセパレータ内部状態の可視化。これらの新規解析手法を適用することにより、鉛電池の劣化モードである格子腐食、浸透短絡について下記の事項を解明できた。

- 1) 二次元組成分布を可視化することで、腐食過程における組成変化を明らかにした。従来は、EPMA^{*2}を用い、元素分布分析を実施していたが、化合物の同定までの評価は困難であった。そこで、新たにラマン分光法を適用したマッピング解析技術を適用することで、腐食層の成分が、異なる2層からなる構造であることを解明した。
- 2) 二次元結晶構造分布を可視化することで、腐食過程における結晶構造変化を明らかにした。従来はX線回折を用い、表面の結晶構造の分析を実施していたが、その分布状態の評価は困難だった。そこで、EBSDの結晶構造分布解析を適用した。図2に腐食層断面のSEM^{*3}像およびEBSD解析結果を示す。結晶粒の輪郭を強調するバンドコントラスト、成分の分布を示す結晶相カラーおよび結晶方位を示すオイラーカラーから、腐食層は多結晶であり、表面に向かって結晶粒が小さくなることを解明した。
- 3) 三次元構造を可視化することで、短絡時の析出状態を明らかにした。従来はSEMを用いてセパレータ断面の構造を分析していたが、立体的な短絡状態の評価は困難だった。そこで新たにX線CTの三次元解析技術を適用した。図3にセパレータの断面SEM像と析出物のX線CTの三次元イメージ像を示す。X線CTを用いることで、電池AのSEM像で針状に見える析出物がリン片状であり、電池BではSEM像では確認されなかった微小な析出物が存在することが明らかになった。このX線CTによる短絡状態の可視化技術は耐浸透短絡性向上のための開発に貢献できる。

*2 EPMA: Electron Probe Micro Analyzer, 電子線マイクロアナライザー

*3 SEM: Scanning Electron Microscope, 走査型電子顕微鏡

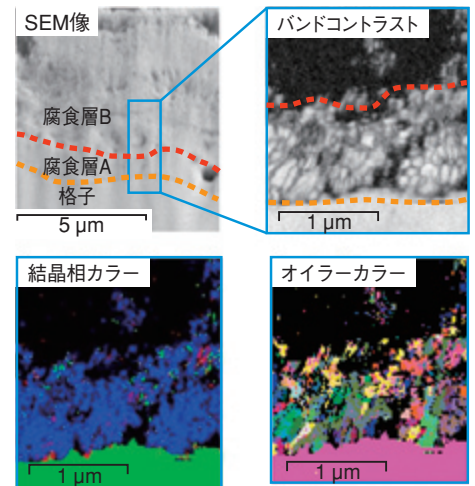


図2 腐食層断面のSEM像と結晶相分布

Figure 2 SEM image and dispersion state of crystal structure

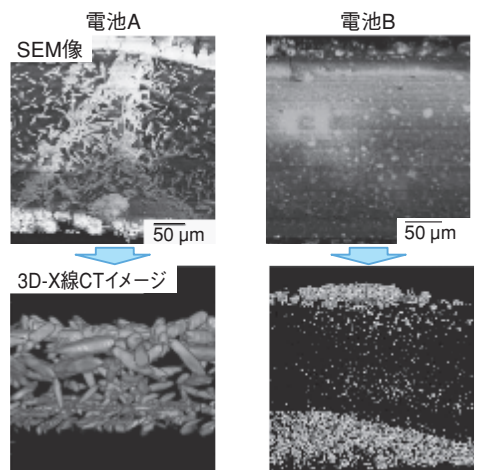


図3 短絡後セパレータの断面SEM像およびX線CTによる三次元イメージ

Figure 3 Cross-sectional SEM image and three dimensional structure analysis of separators after hydration short by X-ray CT

5 今後の展開

- ・本手法による各種蓄電デバイスおよびデバイス関連材料への技術展開
- ・情報通信分野、ライフサイエンス分野への無機/有機、固体/液体からなる複合材料の機能発現機構の詳細解明

【参考文献】

- 1) エネルギー・大型二次電池・材料の将来展望 次世代環境自動車分野編, 富士経済(2015)
- 2) 荒城真吾, 柴原敏夫: ISS車用耐久高充電受入性鉛電池, 日立化成テクニカルレポート, No.57, P18(2014)