



据置鉛蓄電池陽極鉛部のはく離現象について

Technical report of the peeling off on positive electrode of stationary lead acid battery.

1996年(平成8年)6月11日改正

社団法人 電池工業会

目 次

1. はじめに	1
2. 発生の状況	1
3. 発生の機構	1
4. 対 策	2
5. 処 置	3
6. 補 足	3
(文 献)	4
解 説	5

据置鉛蓄電池陽極鉛部のはく離現象について R 0302-1996

Technical report of the peeling off on positive electrode
of stationary lead acid battery.

1. はじめに 据置用など、主として浮動状態で使用される鉛蓄電池において、陽極部表層のはく離現象が認められることがある。

このはく離物は一般に層状あるいはりん片状をなし厚さ1mm以下のきわめて薄いものであって、これにより蓄電池の機能上の障害を生ずるおそれは少なく、また、実際にもその例は報告されていない。しかしながら、はく離物の発生がはなはだしく、かつ移動・脱落のおそれがあるときはそれらが極板群周囲に付着して軽度ながら蓄電池の内部短絡を生ずる可能性が考えられる。

本技術資料は、この現象に関する知見をまとめその発生防止の一助とするものである。

なお、ここでいう鉛蓄電池とは、JIS C 8704（据置鉛蓄電池）で規定される蓄電池をいう。

2. 発生の状況 浮動あるいは維持充電状態で使用されている蓄電池において、早いものでは使用一年未満の時点からすでにこの種のはく離現象を生ずる場合がある。この現象は、各製造業者いずれの蓄電池においても発生が見られ、かつ、同一製造業者の同一製造ロットに属するものでも納入場所を異にすると発生することがある。また、同一製造業者、同一製法、同一使用の条件下においても、各蓄電池により発生程度が異なることがある。さらに、蓄電池陽極鉛部表層の微細な構造の違いがこのはく離現象の多少に影響することが考えられるが、現実には同一蓄電池の陽極部において、鑄造成形、溶融成形のいずれの部分も区別なくはく離現象は発生する。従って、微妙な因子がこの発生に関係しているようである。しかし、はく離の発生しやすい条件について、各蓄電池製造業者の実験結果、及び実用品における経験はほぼ一致しており、これらをまとめることによりこの種のはく離現象の発生条件あるいは環境をおよそ明らかにすることができる。

- (1) 放置や休止があると発生することが多い。例えば、蓄電池を早めに据付け、他の設備の完成を待って使用される場合などがこれにあたる。また、ビルの予備電源などに使用されているもので、夜間・休日など通電を中断されている場合にも同じように発生しやすい。
- (2) 浮動電圧の設定が低過ぎることなどにより、充電不足の傾向があるときに発生しやすい。例えば、2.00V/セルで約4カ月、引続いて2.08V/セルで約6カ月、誤って使用された例において、このはく離現象は使用1カ年未満にもかかわらずきわめてはなはだしかった。
- (3) 温度の高い状態で使用される場合に発生しやすい。
- (4) 充電電流が完全に平滑な直流の場合と、交流成分が重畳している場合の陽極腐食に対する実験結果から、交流成分が入っている方が腐食がはなはだしいことが明らかにされている。
- (5) 常時充放電を繰返し使用する電気車用蓄電池ではほとんど発生しない。浮動または維持充電で使用されるものに発生しやすい。

3. 発生の機構 鉛蓄電池の陽極腐食については、蓄電池製造業者のみならず各種研究機関においても、種々研

究が行われ公表された文献も多い。窪川⁹⁾らはそれらを紹介するとともに、全般の考察を行っている。同文献中には諸説が紹介されている。すなわち兵頭⁹⁾は、一般的に、充電により陽極端子などの表面の鉛部は、 $Pb \rightarrow PbSO_4 \rightarrow PbO_2$ と酸化を受け、二酸化鉛が表面を覆う。

この二酸化鉛は、鉛より比容積が大きく体積が膨張するので、表面層は PbO_2 となり内層は保護される。しかし、 PbO_2 の被膜にはわずかながらき裂部があり、その部分では $Pb \rightarrow PbO_2$ の変化が続く。この徐々に形成されていく PbO_2 膜は、ある程度の厚さに達すると地金との密着性を失い、ガッシングなどの機械的作用により、はく離、脱落すると述べている。

岡田⁹⁾らは、はく離を再現する試みを行い成功している。充電を止めて放置した時ははく離が生じ、更に温度が高い程顕著になることを確認した。また、腐食の形態について放置が入らない時には腐食物は微細な粒子状となって脱落するが、放置が入ると陽極鉛部表面に緻密な膜状の腐食層を形成し、この層がはく離すること、またこのはく離物は放置時間が長いほど大きくなることを観察したと述べている。

腐食とそれに関連する因子の関係について、Lander⁹⁾は、陽極電位と腐食速度の関係を示し、硫酸水銀電極を用いて測定した電位0.9~1.1Vに腐食のピークがあり、腐食速度は温度の上昇、電解液濃度の低下とともに大きくなる。従って、浮動状態で蓄電池を使用する場合、液比重を高めると腐食は減ると述べている。また佐田⁹⁾は、鉛蓄電池浮動電圧について綿密な検討を行っているが、その中で、陽極腐食は20℃と30℃において20℃の場合が少ないこと、腐食電流は陽極電位により異なること、電解液比重1.215と1.240において腐食電流が最小になる電位として、比重1.215のものは2.16V、1.240のものは2.18Vが最適値であろうと述べている。

さらにRüetschi⁹⁾らは、陽極板の自己放電は、静置中とくに温度の高いとき急速に進行する。また浮動で使用されるものにおいては、浮動電圧が蓄電池の起動力よりも低い(たとえば2.00V/セル)場合、放置中と同じく急速に進行する。この自己放電は電解液比重が1.05~1.20の間にピークがあり、比重が高くなるとかえって減少するとしている。

以上の報文及び実際の発生状況を合せ考えると、陽極鉛部と陽極活物質化した腐食層の界面での自己放電が、はく離層の発生に密接な関係があるように思われる。その発生する現象をまとめると次のようになる。一般的に鉛蓄電池の陽極鉛部の表面には充電によって腐食物が発生するが、通常は微細な粒子状となって脱落する。しかし、低い充電電圧、或は全く充電しない放置並びに高い電池温度等の条件下で使用される場合には、腐食物が大きな膜状となり易く、ガッシング等の機械的作用により陽極鉛部からはく離するものと推測される。

4. 対策 3項に記した各種の実験結果は、発生の実情からの経験的な知見とほぼ一致しているようである。従って対策としては、つぎの諸項に注意すべきであろう。

(1) 充電を適切に行うこと。

浮動充電電圧の設定に注意し、低くならないよう十分配慮すること。

(2) 電解液比重を正常に保つこと。

浮動中に上部の比重を測定し、正規比重が1.215の場合に、1.20以下のものがあるときは、適時均等充電を行うなどして蓄電池内部との均一化に務めること。

(3) 温度の高い状態での使用を避けること。

(4) 長期間放置しないこと。やむを得ず長期放置する場合も、所定の補充電を確実に行うこと。同じ意味から、浮動中にときどき通電を中断するなどといった取扱いを極力避けること。

5. 処置 陽極はく離現象は、従来から浮動使用のものにおいて一般的に認められる現象であり、かつ、これら腐食生成物が、不幸にして移動または脱落しても、容易に内部短絡などの欠陥を生じないように製造業者で配慮されているので、蓄電池機能に実害を生ずることは起らないと考えてよい。

この意味から、陽極はく離については、日常保守時行う単電池電圧、比重、温度などの点検の補足事項として考え、日常保守時測定して得られた蓄電池保守記録に異常があったとき（例えば、他の蓄電池と比べて電解液比重が低い、あるいは電圧が低下して回復しないとき）以外は、そのまま使用し続けてもさしつかえない。

なお、ここで述べたような蓄電池保守記録に異常を生じたときの処置は、製造業者に連絡して実施を依頼するのが望ましい。

6. 補足 鉛蓄電池の陽極腐食について、3項に一部を記載したが、その他も種々の実験や解釈が発表されているので、参考として次に紹介する。

(1) Burbank⁷⁾は、腐食を受ける組織について述べ、純鉛及びアンチモン合金鉛は結晶粒界が、高アンチモン合金鉛では共晶組織が侵されるとしている。

(2) Lander は前述の文献において、陽極電位と腐食速度の関連につき $Pb + 2H_2O = PbO_2 + 4H^+ + 4e$ により生じた二酸化鉛が腐食の第一生成物で、これは比較的低電位では不安定で酸化鉛と硫酸鉛になるが $PbO_2/PbSO_4$ の可逆電位より上では、保護膜的な二酸化鉛膜ができるので、腐食速度は急に落ちると述べている。

(3) 佐田らは前述の文献⁹⁾において、陽極電位により腐食電流が変り、その最小値が存在する理由について、ある電位では電気化学的な不動態現象が生ずることによると思われると述べ、次の考察を行っている。

腐食電流が最小になる電位より卑な値の電位では、その開路電位も卑になる。これは一般に金属酸化物中の有効酸素が減少しているものと考えられる。有効酸素が減少すると、例えば、酸化被膜が n 形半導体である PbO_2 と仮定すれば、 PbO_2 中の格子間位置にある Pb^{++++} の濃度が増大し、 Pb^{++++} の固相拡散抵抗が減少するため、陽極酸化速度が増大すると考えられ、腐食電流も増加するものと思われる。一方、陽極板電位が貴になると、開路電圧には変化がなく、酸化物被膜中の有効酸素にも変化はないと思われる。しかし、この場合は、極板上で酸素ガスの発生が起り、そのために生成した酸化被膜はく離し、その部分でさらに新しく酸化被膜が形成されるため、腐食電流が増加するものと考えられる。すなわち、電位が貴になると、腐食は機械的なはく離が大きな要因になるとと思われる。

(4) Rüetschi⁸⁾は、陽極酸化の機構について、その第一段階において $PbO_2/PbSO_4$ 可逆電位で $PbSO_4$ が生成し、これが全面を覆うと電位は酸素過電圧まで上昇する。この電位では、 $PbSO_4 \rightarrow \beta-PbO_2$ の変化が起り、下地の鉛は、高い電圧がかかるのと Cabrera Mott 型の膜ができるために、直接 $\alpha-PbO_2$ になる。この $\alpha-PbO_2$ が陽極酸化のおもな生成成分であり、酸化鉛は認められないとしている。また、硬鉛においては 3% までのアンチモンは陽極腐食を低下させるが、それ以上 11% までのアンチモン添加は、なんら意味がないとしている。

(5) さらに Rüetschi らは、前述の文献⁸⁾において陽極板の自己放電の主なものは、 PbO_2 と合金中の Pb, Sb との反応、すなわち $PbO_2 + Pb + 2H_2SO_4 \rightarrow 2PbSO_4 + 2H_2O$, $5PbO_2 + 2Sb + 6H_2SO_4 \rightarrow (SbO_2)_2SO_4 + 5PbSO_4 + 6H_2O$ としている。

(6) 鉛の陽極腐食（硫酸中）に対する交流成分の重畳については、Vijayavalli らの実験⁹⁾があり、D.C 2mA/cm² に対し D.C 2mA/cm² + A.C 1mA/cm² の場合には、腐食量が平均 1.6 倍に増加したと報告されている。

(文 献)

- 1) 窪川, 金清: 電気化学, 26, 99 (1958)
- 2) 兵頭: 電気試験所報告, No.491 (1948)
- 3) 岡田, 佐橋, 宮成, 藤井: 湯浅時報 44 号 (1977)
- 4) Lander: J.E.C.S., 103, 4 (1956)
- 5) 佐田, 原口: 日本電信電話公社電気通信研究所, 研究実用化報告, 19, 1259 (1970)
- 6) Rüetschi, Angstadt: J.E.C.S., 105, No.10 (1958)
- 7) Burbank, Simon: J.E.C.S., 100, 11 (1953)
- 8) Rüetschi: J.E.C.S., 104, 406 (1957)
- 9) Vijayavalli, Vasudeva Rao, Sampath, Udupa: J.E.C.S., 110, Jan.1 (1963)

SBA R 0302-1996

据置鉛蓄電池陽極鉛部のはく離現象について 解説

この解説は、本体に記載した事柄及びこれに関連した事柄を説明するもので、技術資料の一部ではない。

1. 制定の趣旨 据置鉛蓄電池陽極鉛部のはく離現象については、据置鉛蓄電池に透明な合成樹脂が使用されるようになり、内部の点検が容易になった頃から一般需要家の関心も集めるようになった。

そこで、この現象に関する知見をまとめ、その発生防止の一助とするために、1970年(昭和45年)にSBA 3502(鉛蓄電池陽極鉛部のはく離現象について)として技術資料が発行された。その後、数多くの使用者に利用されてきたが、今回、表題も新たに「据置鉛蓄電池陽極鉛部のはく離現象について」として改正した。

2. 改正の経緯 SBA 3502は1970年(昭和45年)10月に制定され、その後1984年(昭和59年)に一度改正された。今回4年毎の見直し改正の時期にあたること、又、一部表現に誤解を招くことが予想される部分もあるために改正を行い、技術資料をまとめた。

主な改正箇所は、次のとおりである。

- (1) 表題を「据置鉛蓄電池陽極鉛部のはく離現象について」とした。
- (2) 本資料に示す蓄電池は、JIS C 8704(据置鉛蓄電池)に規定される蓄電池であるとして明確化した。
- (3) その他、一部字句の削除、及び追加を行い適正化した。

3. 審議中に特に問題となった事柄 本資料は、いわゆる“液式鉛蓄電池”を前提として記述している。しかし、近年の陰極吸収式シール形据置鉛蓄電池の普及により、一般需要家の誤解を招くことも予想されたため、表題を「液式据置鉛蓄電池陽極鉛部のはく離現象について」としたが、“液式”という用語は、国際的に公知ではなく不適切な表現であるとの意見があり、本文中に「なお、ここでいう鉛蓄電池とは、JIS C 8704(据置鉛蓄電池)に規定される蓄電池をいう。」という一文を追加した。

原案作成委員会構成表

	氏名	所属
委員長	山地正矩	日本電池株式会社
委員	土佐野進	株式会社ユアサコーポレーション
	小牧昭夫	新神戸電機株式会社
	金子雅哉	古河電池株式会社
	石倉良和	三洋電機株式会社
	本田満里子	本多電機株式会社
	鐘築孝二	松下電池工業株式会社
	大石繁	株式会社ソニー・エナジー・テック
	水科清人	東芝電池株式会社
	岩丸二康	日立マクセル株式会社
	◎高橋宏次	古河電池株式会社
	○笹部繁	株式会社ユアサコーポレーション
	○杉原正克	日本電池株式会社
	○杉山寛	松下電池工業株式会社
	○宇渡和雅	新神戸電機株式会社
事務局	○森本良幸	社団法人電池工業会

○印は第3分科会委員を示す。(◎印は主査)

制定：昭和45年10月13日

改正：平成8年6月11日

原案作成：(株)電池工業会技術委員会第3分科会

審議：(株)電池工業会技術委員会(委員長 山地正矩)

この技術資料についての意見又は質問は、社団法人電池工業会(〒105 東京都港区芝公園3-5-8 機械振興会館内)へ連絡してください。(電話 03-3434-0261)