

鉛蓄電池反応の詳細理解に向けた取り組み —鉛／硫酸鉛電極の充電反応過程の調査—

Challenges for Understanding Reaction Details of Lead-acid Battery — Investigations of Charge Reaction Process of Pb/PbSO₄ Electrode —

新井 勇貴* 堤 誉雄* 山口 義彰*

Yuki Arai Takao Tsutsumi Yoshiaki Yamaguchi

Abstract

We have investigated chemical reactions in lead-acid batteries in detail. In this study, *in-situ* measurements by electrochemical atomic force microscopy (EC-AFM) were performed on Pb/PbSO₄ electrodes in sulfuric acid solution with and without Na⁺ during constant current charging. Decrease of charge acceptance caused by Na⁺ was duplicated. Continuous EC-AFM images simultaneously obtained with the electrochemical data showed that (1) PbSO₄ formed by discharge disappears during charging, (2) the timing of the disappearance in the case of with Na⁺ in the electrolyte is earlier than without Na⁺, and (3) after the disappearance, the potential shifts which indicate to switch from PbSO₄ reduction into hydrogen evolution occur in the both cases. These results were explained by the following mechanism. (1) The disappearance is corresponding to that PbSO₄ fixed on Pb as the electrode is separated from the electrode surface during charging process. (2) Namely, Na⁺ accelerates the separation. (3) Because regions between PbSO₄ and Pb are extended by the separation, supply of Pb²⁺ from PbSO₄ to Pb is suppressed. Additionally, from measurements of PbSO₄ dissolution rate in sulfuric acid solution, it was suggested that the acceleration of the separation is due to that the distance that PbSO₄ can react become narrow.

Key words: Pb/PbSO₄ electrode; Charge Reaction; EC-AFM; Sodium ion

1 はじめに

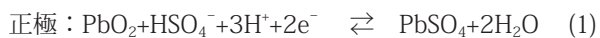
鉛蓄電池は 1859 年フランスのガストン・プランテによって提案され¹, 1920 年島津源蔵 (二代目) に

よって鉛粉製造装置が発明されたことでその量産が容易になった². その後, 今日に至るまで, 鉛蓄電池はさまざまな改良が加えられながら, 自動車用, 産業用を中心に様々な用途に用いられ続けている^{3,4}. 最近では, アイドリングストップ車用の鉛蓄電池の需要も増加しており^{5,6}, 今後も鉛蓄電池は重要な二次電池

* グローバル技術統括本部 技術開発本部

としてその役割を果たしていくと期待される。

鉛蓄電池内部で生じる反応の原理は、165年間基本的には変わっておらず、以下の化学反応式で示される。



鉛蓄電池は、これらの反応を基本原理として動作する。しかしながら、実際には電極を構成する活物質が多孔体であり、硫酸を含む電解液の濃度は常に変化し、さらに活物質や電解液には添加剤が含まれている。そのため電極上で起きる反応は非常に複雑になっており、電池性能を革新的に向上させるためには、実際の電極反応をより詳細に理解していく必要がある。これまで様々な手法によって解析がおこなわれてきたが、その中でも電気化学原子間力顕微鏡法 (*Electrochemical Atomic Force Microscopy*, EC-AFM) は、反応が起きているその場 (*in-situ*) をナノメートルスケールの分解能で解析が可能であるため有用な手法である⁷⁻¹¹。

一方筆者らは、前報において、Na⁺を含む特定の金属イオンが、アイドリングストップ車の回生充電を模擬した試験法における充電受入性を低下させるということを報告した¹²。その原因は、負極の充電反応にあることまでは確認できたが、それ以上のことについては推察の段階に留まっていた。そこで今回、負極充電反応の理解とNa⁺による充電受入性低下の現象をより詳細に調査するために、EC-AFMを応用して負極充電反応の *in-situ* 観察を実施した。

2 実験方法

2.1 EC-AFM 測定システム

装置構成図を Fig. 1 に示す。作用極として使用する鉛の電極は、つぎに示すとおりに作製した。はじめに、直径 5 mm の純鉛棒をエポキシ樹脂に含浸し、AFM 測定用の電気化学セルにセットできるように寸法調整した。この電極の表面をエメリー紙・バフで平滑にし、その後、酢酸・過酸化水素混合水溶液を用いてエッチングをおこなった。最後に、エタノール中で超音波洗浄をおこない、付着したエタノールを Ar ガスでブローしてから、電気化学セルにセットした (Table 1)。対極は純鉛ワイヤー、参照電極は塩橋を介した Pb/PbSO₄ 電極を用いた。Ar ガスの導入および電解液の注入は電気化学セル側面に設けたポートからおこなった。カンチレバーは、探針表面の材質が Si₃N₄ 製のものを

を用い、サーマル・ノイズ法¹³によりばね定数を校正してから使用した (Table 2)。

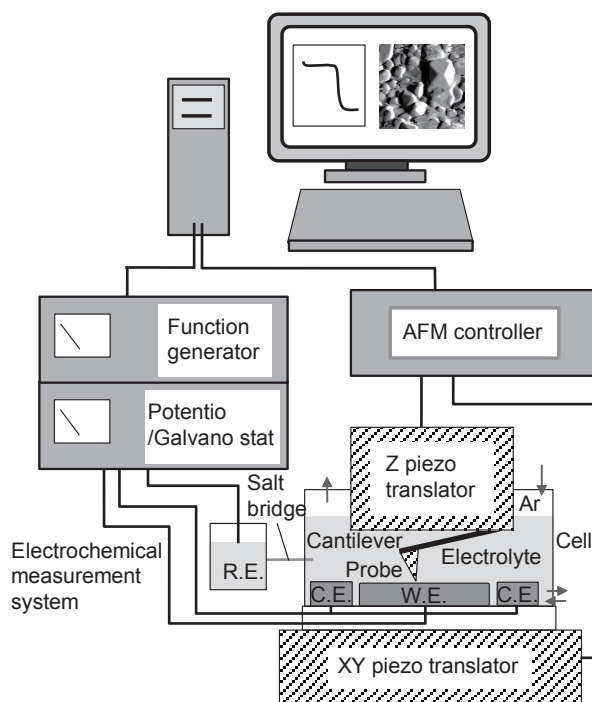


Fig. 1 Schematic diagram of EC-AFM set-up. W.E. : Pure lead electrode, C.E. : Pure lead electrode, R.E. : Pb/PbSO₄ reference electrode.

Table 1 Specifications of electrochemical cells for EC-AFM measurements.

| Items | Specifications |
|---------------------------|------------------------------------|
| Working electrode | |
| Material | Pure lead plate |
| Area | / cm ² 0.2 |
| Counter electrode | |
| Material | Pure lead wire |
| Area | / cm ² >> 0.2 |
| Reference electrode | Pb/PbSO ₄ |
| Electrolyte | |
| Specific gravity at 20 °C | 1.28 (= 4.9 mol dm ⁻³) |
| Volume | / cm ³ 7 |

Table 2 AFM measurement conditions.

| | Conditions |
|------------------|---------------------------------------|
| Measurement mode | Constant-force contact mode |
| Cantilever | |
| Spring constant | / pN nm ⁻¹ 22 (calibrated) |
| Tip material | / nm Si ₃ N ₄ |
| Tip height | / μm 2.9 |
| Capture time | / min image ⁻¹ 2 |
| Scan direction | From top to bottom |
| Scan size | / μm 10 × 20 |

2.2 EC-AFM による in-situ 測定

電気化学測定の条件は以下に示すとおりである。電解液注液後ただちに初充電をおこない、放電・休止を経てから充電を実施した。

- (1) 初充電 : $-0.2 \text{ V vs Pb/PbSO}_4$, 15 min
- (2) 休止 : 2 min
- (3) 調整放電: $100 \mu\text{Acm}^{-2}$ (打ち切り電位: $+0.5 \text{ V}$)
- (4) 休止 : 60 min (休止 3 ~ 10 min 目に電解液を置換)
- (5) 充電 : $50 \mu\text{Acm}^{-2}$, 21 min

AFM 測定は、力一定制御のコンタクトモードにおいて充電開始 9 分前から充電 21 分目までの間におこない、高さ情報を画像化した。本測定は電解液に Na^+ を含む場合と含まない場合でおこなった (Na^+ 濃度: $0.00, 0.20 \text{ molL}^{-1}$)。電解液に Na^+ を含有させるタイミングは調整放電後の休止 3 ~ 10 分目の間とし、電解液を置換することによっておこなった。放電時の電解液はどちらも Na^+ を含まない条件で同一となるようにした。

2.3 硫酸鉛の溶解速度の測定

内径 5.6 mm のガラス管に脱脂綿 (30 mg) および試薬硫酸鉛 (関東化学, $100 \text{ mg}, 0.02 \text{ dm}^{-3}$) を充填し、溶解速度測定用カラムを作製した。カラム内の硫酸鉛層を電解液が通過する時間が 20 ミリ秒となるように流速を制御し、単位時間当たりに電解液に対して溶解する Pb^{2+} 量を ICP-AES にて計測することによって、硫酸鉛の溶解速度を求めた。

3 結果および考察

3.1 充電受入特性とその場観察像との対応

充電開始 10 分前から $50 \mu\text{Acm}^{-2}$ 定電流充電中の作用極電位の推移を Fig. 2 (左軸・実線) に示す。充電を進めると作用極電位が電解液中の Na^+ の有無に関わらず途中で大きく卑に分極することがわかる。この分極は硫酸鉛が鉛に還元される反応 (式 1) から水素発生反応へ切り替わったことを示している。ただし Na^+ を含有する電解液を用いた方が分極するまでの時間が短いため、硫酸鉛の還元に使われた電流量が少ない。このことは、 Na^+ 存在下での充電受入性が低いことを示しており、過去の電池試験で得られた傾向¹²と一致する。電池試験の電極は海绵状鉛の多孔体であり、本測定は鉛板表面で生じる反応に対する測定である。それにもかかわらず、 Na^+ を含有する電解液を用いた場合の充電受入性低下が再現できることから、

この現象は多孔質電極特有の条件、たとえば細孔の存在によるイオン濃度や拡散速度の影響などを必要としなくても発現するものであることがわかる。

つぎに EC-AFM による作用極表面のその場観察像を Fig. 3 (各像を撮像したタイミングは Fig. 2 上部のアルファベットに対応) に示す。充電前に観察される無数の粒子は、過去の観察例から⁸硫酸鉛と推定される。充電を開始すると、次第に観察される硫酸鉛が減少し、遂には金属鉛表面のみが観察されるようになる。そのタイミングは Na^+ を含有する電解液を用いた方が早い。これら Fig. 3 の各画像を解析し、硫酸鉛が観察される面積率としての数値に変換、その数値を Fig. 2 内の破線と右軸にて示した。充電の進行とともに硫酸鉛の面積比率が低下し、面積比率が 0 に近づいた後、作用電極が大きく分極することがわかる。また、大きく分極するまでの時間に対する硫酸鉛が観察される面積比率が 50% となるまでの時間の割合は、 Na^+ を含有しない場合、 $9.5 \text{ min} / 18 \text{ min} = 0.53$ 、 Na^+ を含有する場合、 $3.7 \text{ min} / 8 \text{ min} = 0.46$ であり、どちらも約半分で近い値となった。これは、起きている充電反応の種類としてはどちらもおなじであり、速度に差異があることを示しているものと考えられる。

硫酸鉛が充電で還元されて鉛になる反応は、硫酸鉛が溶解して Pb^{2+} となり、その Pb^{2+} が電子を受けとることによって起こる。ここで、この反応の交換電流密度は $1 \sim 10 \text{ mAcm}^{-2}$ と大きく^{14, 15}、一方、硫酸中

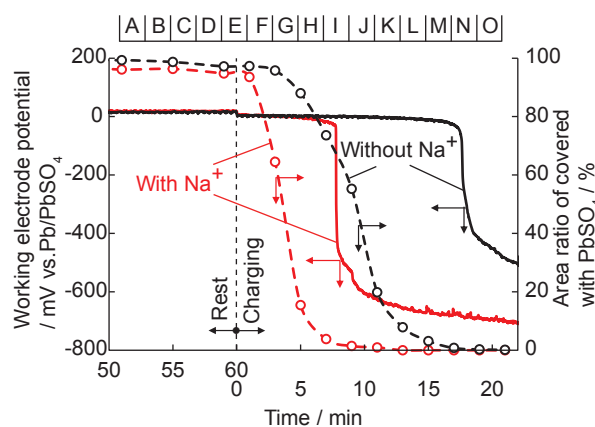


Fig. 2 Potential change (solid line) and change of area ratio covered with PbSO_4 (dashed line) in the case of with and without Na^+ , which analyzed from Fig. 3. Sodium ion concentrations with and without Na^+ are 0.2 and 0 mol dm^{-3} , respectively. Charge current density is $50 \mu\text{Acm}^{-2}$. Letters of A-O are corresponding to that in Fig. 3 images.

の Pb^{2+} の飽和濃度は、硫酸濃度が 5 mol dm^{-3} のとき $5.6 \mu \text{ mol dm}^{-3}$ と低い¹⁶。そのため、鉛/硫酸鉛電極上の充電反応は基本的に物質輸送過程が律速であるといわれている¹⁷。したがって、電極電位の推移と面積比率の変化は、電極の鉛への Pb^{2+} の供給状況を示唆しているものと考えられる。

3.2 充電の進行によって硫酸鉛が観察されなくなるメカニズム

上述のとおり、充電中の大きな分極 (Fig. 2) は水素発生反応への切り替わりによるものであり、鉛への Pb^{2+} の供給の滞りを意味している。ここで、この水素発生は、硫酸鉛が観察されなくなった後におこることから、硫酸鉛が観察されないことは、 Pb^{2+} 供給が滞っていることを示唆している。しかしながら、観察されなくなったからといって、観察されていたすべての硫酸鉛が鉛となり消失したということではない。なぜなら、充電受入性が低い Na^+ を含有する場合の方が、硫酸鉛が観察されなくなるタイミングが早いからである。すなわち、硫酸鉛が残存しているにもかかわらず、硫酸鉛が観察されなくなり、 Pb^{2+} の供給が滞るよう

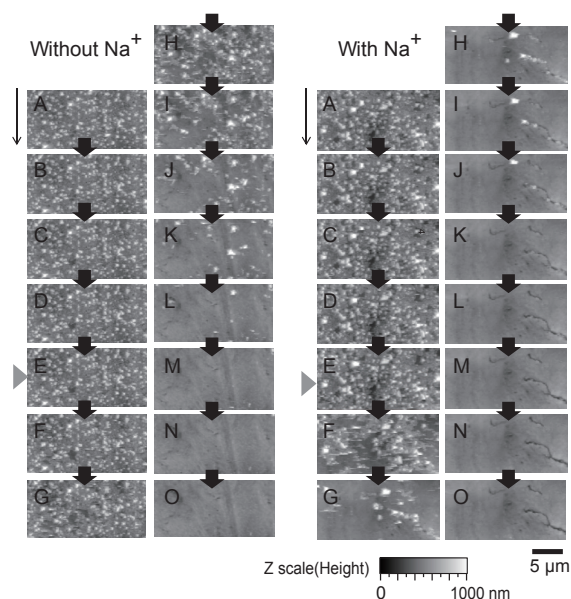


Fig. 3 In-situ EC-AFM topographic images at same position during rest (51–60 min) and charging (0–21 min). The images in the right and left row are corresponding to with and without Na^+ (Na^+ concentration: 0.0 and 0.2 mol dm^{-3}), respectively. Charge current density is $50 \mu \text{ A cm}^{-2}$. Insert gray triangles indicate the charge start timing, and height and length scale bars are shown underneath the images. Scan direction of the all images is from top to bottom and time capturing an image is 2 min.

になったと考えるほうが妥当である。

そもそもコンタクトモード AFM によって液中における硫酸鉛の撮像が可能なのは、放電で生成した硫酸鉛が電極上の鉛と強く相互作用しているからにほかならない。この相互作用は、硫酸鉛を構成する酸素原子上の電子対が、鉛表面に存在する空の電子軌道に供与されて生じる共有結合的な相互作用ではないかと考えられる。この相互作用がなくなれば、硫酸鉛は鉛との固定が外れた状態となり、硫酸鉛は観察されなくなると推定される。

金村・竹原の報告によれば¹⁷、硫酸鉛が鉛に変化する反応は、硫酸鉛と鉛との間の距離が非常に小さい箇所において進行するといわれている。これは、先に示したとおり、硫酸中における硫酸鉛の溶解度は非常に低く、継続的に充電反応を進めるためには、硫酸鉛から鉛へだけに Pb^{2+} が供給される必要があるからである。条件にもよるが、シミュレーションの結果から硫酸鉛-鉛間の距離が 50 nm も大きくなれば、ほとんど反応が進行しないことが見出されている。

充電時に硫酸鉛が観察されなくなる瞬間とその断面のプロファイルを図 4 に示す。硫酸鉛が観察されなくなる直前も硫酸鉛は充電前と同程度 (Table 3) の 200 nm 前後の高さを有しており、また、徐々に小さくなるのではなく突然に観察されなくなる。また、正極の充電反応で確認された硫酸鉛-電解液界面方向へ

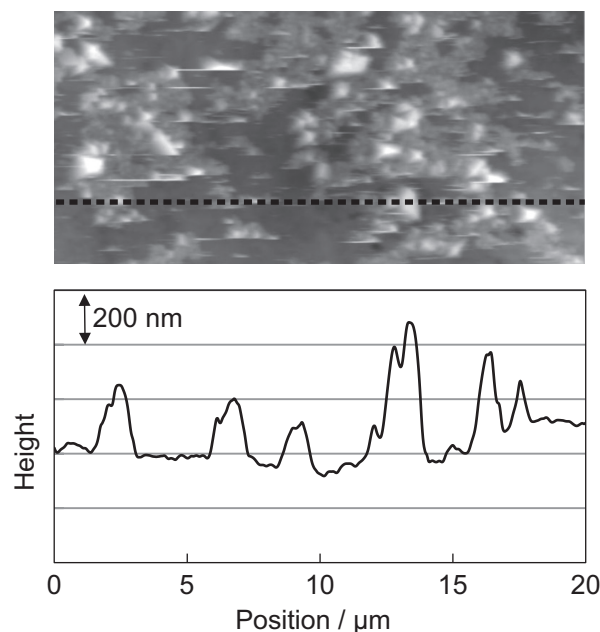


Fig. 4 Height profile along a dashed line in an EC-AFM image (1–3 min charging, with Na^+).

と反応が進行するようす¹¹についても観察されない。

以上のことから、充電の進行とともに硫酸鉛-鉛-電解液との三相の界面において反応が進行し (Fig. 5 step 1), 反応の進行によって、硫酸鉛-鉛間の相互作用が弱まり (Fig. 5 step 2), 最終的に鉛と固定されていた硫酸鉛が外れる (Fig. 5 step 3) ものと考えられる。Fig. 4 においては多数のノイズが確認される。これは、固定が外れた硫酸鉛がAFM探針と接触し、力が検出されたことによるものではないかと考えられる。一旦、硫酸鉛が外れてしまうと固定されていたときよりも硫酸鉛-鉛間の距離は大きくなるため、電極へのPb²⁺の供給が滞るようになり、水素発生反応に切り替わるものと推定される (Fig. 5 step 4)。

3.3 ナトリウムイオンの作用

充電時に硫酸鉛が観察されなくなるのは、上述のとおり、鉛と硫酸鉛の固定が外れることによるものであ

り、固定が外れることによって電極の鉛への硫酸鉛からのPb²⁺の供給が滞るようになると考えられる。したがって、Na⁺を含有させると充電受入性が低くなるのは、充電時に硫酸鉛の固定が外れやすくなることに起因していると推定される。

ここで、Na⁺を含有する場合もしない場合も、放電容量は5 mA・sで同じであり (放電後に電解液を置換し、Na⁺を含有させて調査している)、放電時の電解液は共にNa⁺を含まない、充電前の硫酸鉛粒径の分布ならびに、硫酸鉛の高さについても差異は認められていない (Fig. 6, Table 3)。また、AFM探針により与える力も同程度に制御されており、AFM探針が硫酸鉛を取り除いたことによる影響の可能性も排除される。したがって、Na⁺を含有する場合に硫酸鉛の固

Table 3 Heights of lead sulfate on lead before charging.

| | Without Na ⁺ | | | With Na ⁺ | | |
|-------------|-------------------------|-----|-----|----------------------|-----|-----|
| Height / nm | 222 | 340 | 77 | 93 | 161 | 255 |
| | 83 | 220 | 110 | 98 | 567 | 237 |
| | 67 | 140 | 150 | 181 | 778 | 139 |
| | 100 | 160 | 200 | 92 | 105 | 194 |
| | 76 | 190 | 150 | 137 | 56 | 344 |
| | 230 | 170 | 450 | 155 | 138 | 256 |
| | 140 | 300 | 150 | 173 | 200 | 292 |
| | 250 | 620 | 130 | 237 | 192 | 156 |
| Mean / nm | 197 | | | 218 | | |

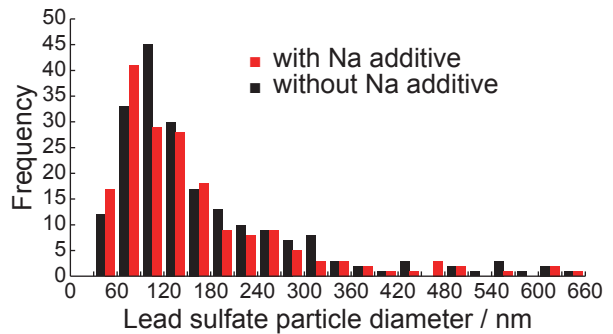


Fig. 6 Histograms of lead sulfate particle diameter of with and without Na⁺ before charging.

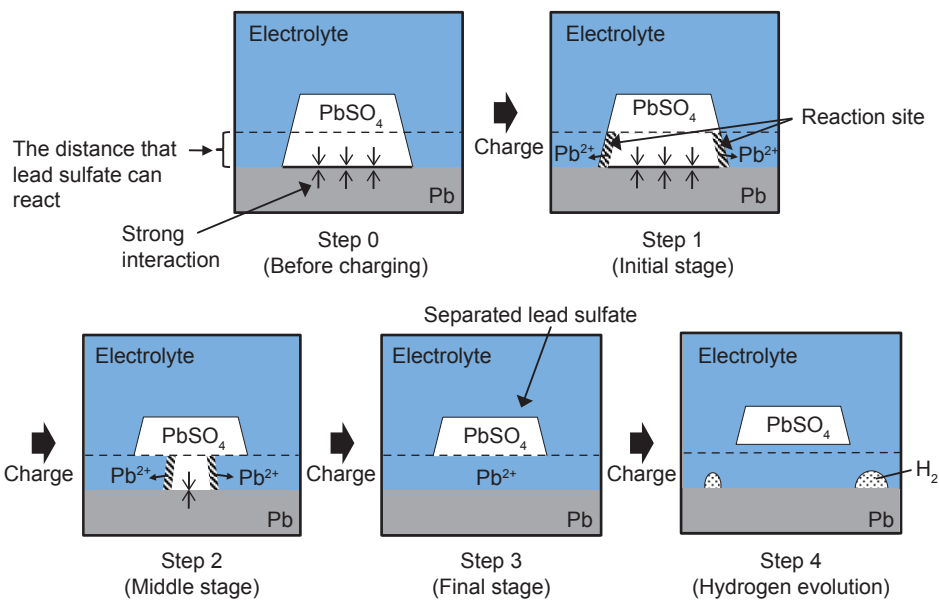


Fig. 5 Suggested reaction model of Pb/PbSO₄ electrode during charging at constant current charging.

定が外れやすくなるのは、 Na^+ が充電反応時に作用したことにより生じたものであるといえ、過去に得られていた Na^+ が充電反応そのものに影響するという知見とも一致する¹²。

硫酸鉛の固定が外れるまでの電気量は、鉛-硫酸鉛間界面の総面積と硫酸鉛の反応に関与できる距離（反応可能距離）とで形成される体積分に相当すると考えられる。前述のとおり、 Na^+ の有無で見られる充電受入性の差は、充電前の電極の状態はほとんど同じであることから、界面の総面積ではなく、反応可能距離に差異があるものと考えられる。この反応可能距離は、硫酸鉛の溶解性や、 Pb^{2+} の拡散性などの要因によって変化し、溶解性・拡散性が高い場合は鉛からの距離がより大きい箇所にある硫酸鉛も反応に関与させられるようになると考えられる。そこで、硫酸鉛の溶解速度を求めたところ、 Na^+ を含有させると低くなることがわかった (Table 4)。したがって、 Na^+ を含有させることによって、硫酸鉛が溶けにくくなり、鉛により近い硫酸鉛のみしか反応に関与できないため、界面方向の反応が早く進み、硫酸鉛の固定が外れるのが早くなったものと結論できる (Fig. 7)。

このように Na^+ を含有させると硫酸鉛の溶解速度が下がるのは、以下に示すとおり、硫酸鉛の溶解反応を進めるために越えなければならないエネルギー障壁が高くなるからではないかと推察している。 Na^+ を含有しないとき、硫酸鉛表面には水素イオンが配位し、硫酸鉛から水素イオンへと電子が流れる。その結果、硫

Table 4 Solubility rate of lead sulfate in sulfuric acid.

| Na^+ concentration / mol dm ⁻³ | Solubility rate of lead sulfate / ppm s ⁻¹ |
|--|---|
| 0.0 | 65 |
| 0.2 | 37 |

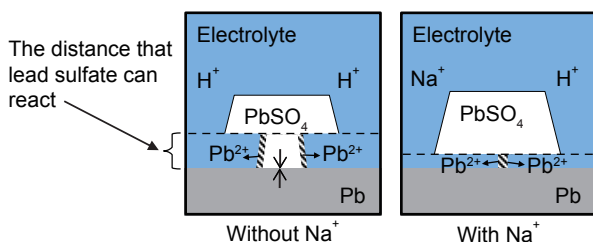


Fig. 7 Comparison of suggested reaction model with and without Na^+ during charging at the same quantity of electricity.

酸鉛中の鉛原子周辺の電子密度は低くなり、溶解反応のエネルギー障壁は低くなる。一方、 Na^+ を含有すると、 Na^+ は硫酸イオンに静電的に結合するだけで、鉛原子周辺の電子密度は高いままとなり、エネルギー障壁は高くなる。

4 おわりに

EC-AFM による鉛/硫酸鉛電極の充電反応過程の調査からつぎのことが示唆された。

1. 充電を進めると鉛に固定されていた硫酸鉛が外れる。
2. 固定が外れると、硫酸鉛-鉛間の距離が大きくなり、硫酸鉛から電極である鉛への Pb^{2+} の供給が滞る。
3. Na^+ を含有させると、充電時に硫酸鉛の固定が外れやすくなる。

EC-AFM 測定技術は飛躍的に向上し、今回の調査をとおして、電池性能を支配する因子や反応に関して、より詳細な調査をおこなうことが容易になってきた。今後、本手法をはじめとする当社独自技術を活用して鉛蓄電池の本質を理解し、革新的な技術を見出していきたい。

文献

1. Plante, G, *C.R. Acad. Sci.*, **XLIX**, 402, (1859).
2. (株)ジーエス・ユアサ コーポレーション, Website (GS ユアサのあゆみ), [http://www.gs-yuasa.com/jp/kigyo/pdf/a4_history\(j\).pdf](http://www.gs-yuasa.com/jp/kigyo/pdf/a4_history(j).pdf)
3. 日本電池編, 日本電池株式会社創業 100 年史 1895-1995, (1995).
4. ユアサ時報, (96), 28 (2004).
5. 和田秀俊, 細川正明, 大前孝夫, *GS Yuasa Technical Report*, **9** (2), 16 (2012).
6. 石川雅健, 小林俊貴, 稲垣賢, 洲脇弘典, 坪井祐一, 岩口善人, 大前孝夫, *GS Yuasa Technical Report*, **10**(2), 29 (2013).
7. Y. Yamaguchi, M. Shiota, Y. Nakayama, N. Hirai, and S. Hara, *J. Power Sources*, **85**, 22 (2000).
8. Y. Yamaguchi, M. Shiota, Y. Nakayama, N. Hirai, and S. Hara, *J. Power Sources*, **93**, 104 (2001).
9. Y. Yamaguchi, M. Shiota, Y. Nakayama, N. Hirai, and S. Hara, *J. Power Sources*, **102**, 155 (2001).
10. M. Shiota, Y. Yamaguchi, Y. Nakayama, K. Adachi, S. Taniguchi, N. Hirai, and S. Hara, *J. Power Sources*, **95**, 203 (2001).

11. 塩田匡史, 大角重治, 松井一真, 平井信充, 田中敏宏, *GS Yuasa Technical Report*, **2** (2), 7 (2005).
12. 新井勇貴, 藤田晃平, 岡田祐一, 高間徹郎, 大角重治, *GS Yuasa Technical Report*, **8** (2), 22 (2011).
13. D. Walters et al., *Rev. Sci. Inst.*, **67**, 3583 (1996).
14. S. Haruyama, *J. Electrochem. Soc. Jpn.*, **35**, 62 (1967).
15. N. A. Hampson and D. Larkin, *Trans. Faraday Soc.*, **65**, 1 (1969).
16. G. W. Vinal and D. N. Craig, *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, **22**, 55 (1939).
17. K. Kanamura and Z. Takehara, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 345 (1992).