

鉛蓄電池の二酸化鉛正極反応過程の 定電流法による EC-AFM その場観察

In-Situ Observation by EC-AFM on Reaction Process of Lead Dioxide Positive Electrode for Lead Acid Battery with Constant Current Method

塩 田 匡 史* 大 角 重 治* 松 井 一 真*
平 井 信 充** 田 中 敏 宏**

Masashi Shiota Shigeharu Osumi Kazumasa Matsui
Nobumitsu Hirai Toshihiro Tanaka

Abstract

Continuous in-situ morphological change on lead dioxide electrode has been observed by electrochemical atomic force microscope (EC-AFM) with a constant current method in sulfuric acid solution to investigate the process of oxidation-reduction reaction of the positive electrode in lead acid battery. It was directly confirmed that oxidation-reduction reaction for the positive electrode proceeds by the dissolution and precipitation mechanism. It was also turned out that some lead sulfate particles were changed into lead dioxide with maintaining its original shape of lead sulfate during oxidation reaction process, which leads to a new mechanism different from the conventional dissolution and precipitation mechanism. A new model on the oxidation reaction mechanism was proposed by taking into account molar volume change from the lead sulfate to lead dioxide and morphological observation of the former particles.

Key words : Lead dioxide positive electrode ; In-situ observation ; Electrochemical AFM ; Reaction process

1 緒言

鉛蓄電池の性能改善のためには、電極の酸化還元反応中に生じる現象を、従来よりも詳細に解析することが必要である。われわれは、その手法として電

気化学原子間力顕微鏡 (Electrochemical atomic force microscope: EC-AFM) を用いることにより、酸化還元反応がおこる電極表面のその場観察を硫酸電解液中でおこなってきた¹⁻⁹⁾。既報⁴⁾では、電位を 300 mV ステップさせたときの二酸化鉛電極表面を観察したが、反応速度が非常に速いために、電極表面で生じる反応物質の溶解析出機構を詳細に観察することができなかった。そこで、本報では、速度制御が可能な定電流法を用いて、その場観察した結果について述べる。

* (株) ジーエス・ユアサマニュファクチャリング
技術開発本部

** 大阪大学大学院工学研究科

2 実験方法

2.1 EC-AFM 装置

EC-AFM 実験装置の概略図を Fig. 1 に示す。AFM 部には、制御ユニットに Digital Instruments 社製の NanoScope IIIa, 観察ユニットに Molecular Imaging 社製の Pico SPM ユニットの組み合わせを用いた。電気化学測定部には、測定試料の作用極、二酸化鉛対極および Hg/Hg₂SO₄ 参照極の 3 極式電気化学セルと電位・電流を制御・測定するポテンシオ・ガルバノスタット（北斗電工製 HZ-3000）を用いた。EC-AFM の観察領域は 5 μm × 5 μm もしくは 10 μm × 10 μm に、画像 1 枚当たりの取得時間は 52 秒に設定した。

2.2 二酸化鉛電極の作製

二酸化鉛電極の基板材料には純鉛板（純度 99.99%）を用いた。まず、前処理として、表面を #240, #400, #600, #800, および #1000 の研磨紙で順番に研磨してから、アルミナ粉末でバフ研磨して平滑化させた。つぎに、付着した不純物を酢酸と過酸化水素水とを混合した溶液を用いて除去したのちに、エタノールを染みこませた布で、さらに研磨・洗浄した。その基板を電気化学セルに取り付けてから、濃度が 1.250 g cm⁻³ の硫酸水溶液を注入した。そのときに生成した硫酸鉛を電気化学的に除去するために、-1400 mV (vs. Hg/Hg₂SO₄, 以降省略) と -1200 mV の電位でそれぞれ 10 分間還元処理をした。活物質層の形成には、1250 mV で 10 分間の酸化と 950 mV で 30 秒間の還元とを 10 回繰り返して、十分な厚みの二酸化鉛電極を作製した。なお、電気化学測定は、雰囲気温度 25 °C の条件でおこなった。

3 結果と考察

3.1 二酸化鉛の還元反応過程

還元電流密度 500 μA cm⁻² の通電前、およびその後 104 秒までの二酸化鉛電極表面の EC-AFM 像の変化を Fig. 2 に示す。図から、電極表面の二酸化鉛粒子（白矢印で示す）が、時間経過とともに溶解して消滅

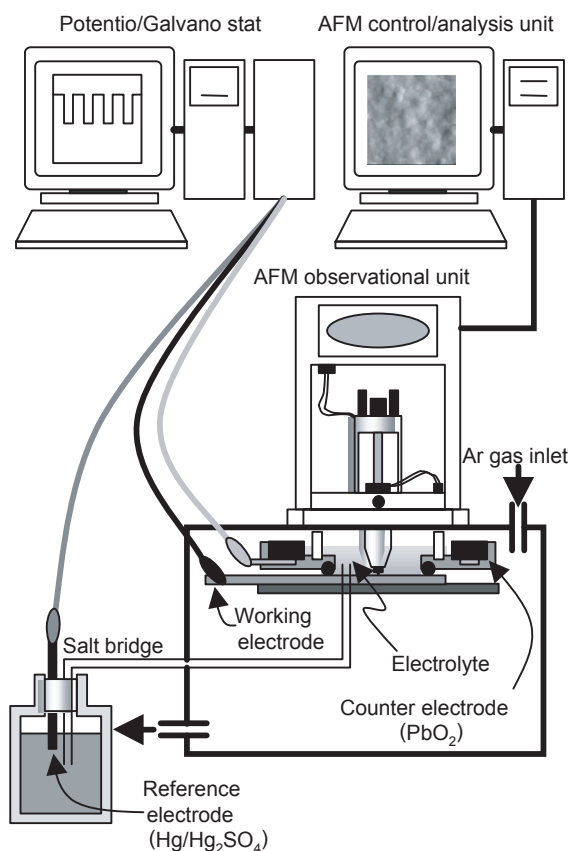


Fig. 1 Schematic diagram of EC-AFM experimental set-up.

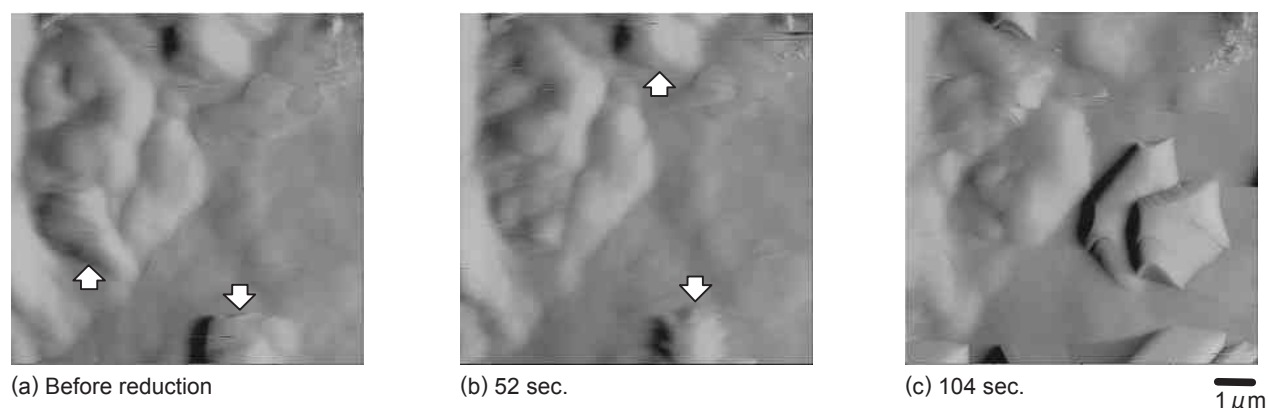


Fig. 2 In-situ EC-AFM images of lead dioxide electrode when applying reduction current of 500 μA cm⁻².

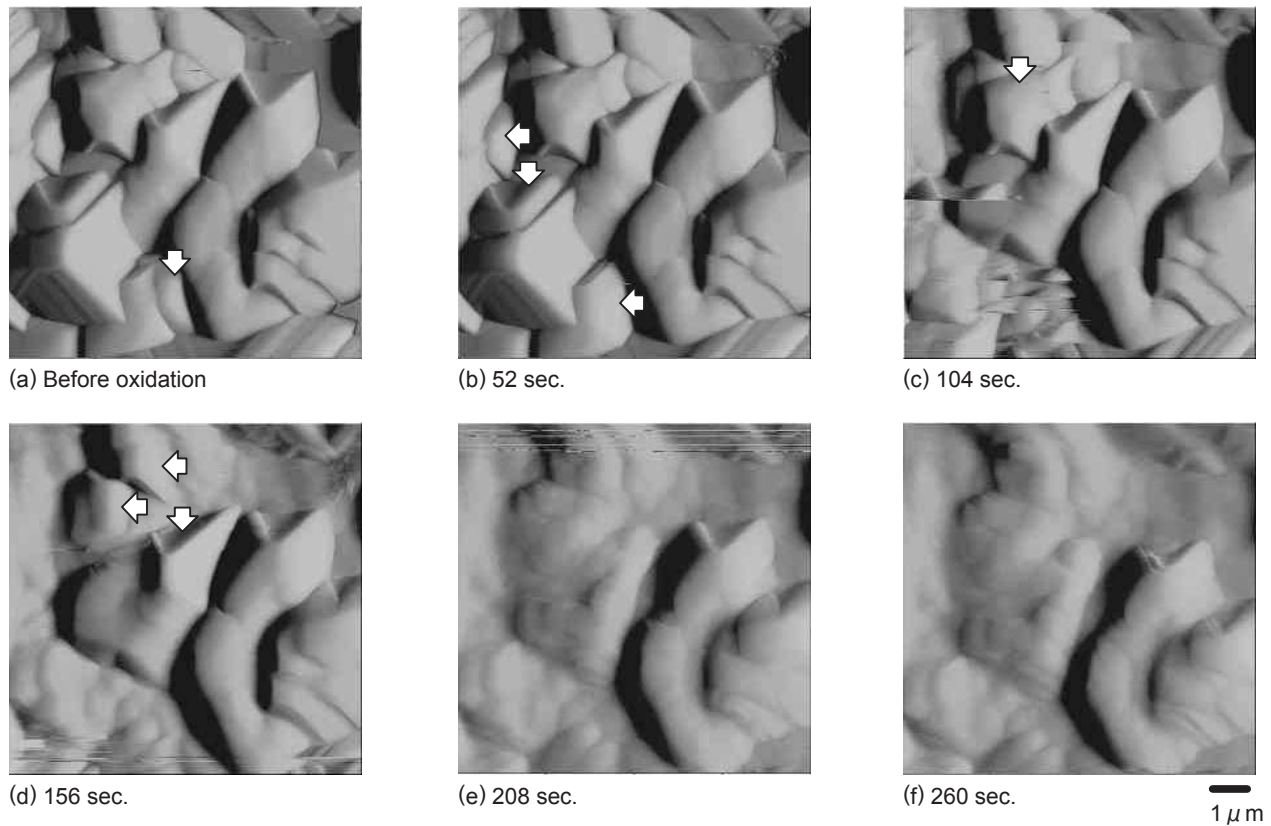


Fig. 3 In-situ EC-AFM image transition of lead dioxide electrode when applying oxidation current of $500 \mu\text{A cm}^{-2}$.

していき、104秒後には、その近傍に硫酸鉛の結晶として析出することがわかる。このように、定電流法を適用すると、二酸化鉛の還元反応過程が溶解析出機構であることを、その場観察によって直接的に確認できる。

3.2 硫酸鉛の酸化反応過程

電位が950 mVより卑になるまで、還元電流密度 $500 \mu\text{A cm}^{-2}$ を通じて得られた硫酸鉛で覆われた電極表面を、酸化電流密度 $500 \mu\text{A cm}^{-2}$ を通じてから260秒後まで観察した結果をFig. 3に示す。図から、硫酸鉛の結晶（白矢印で示す）が溶解していくことがわかる。これは、既報⁴⁾で報告した結果と同じく、(1)式の反応にともなう形態変化をとらえたものである。



一方、硫酸鉛の溶解現象が明確でない粒子が存在することがわかる。その一例をFig. 4に示す。この図の円内に示す粒子は、硫酸鉛の形態を残した状態で変化していることがわかる。この現象についてTakeharaらは、酸化反応が電極内部から生じたためと推測している¹⁰⁻¹²⁾。そこで、EC-AFMの観察から得た結果をもとに、二酸化鉛電極上における硫酸鉛の詳細な酸化反応過程を次項で説明する。

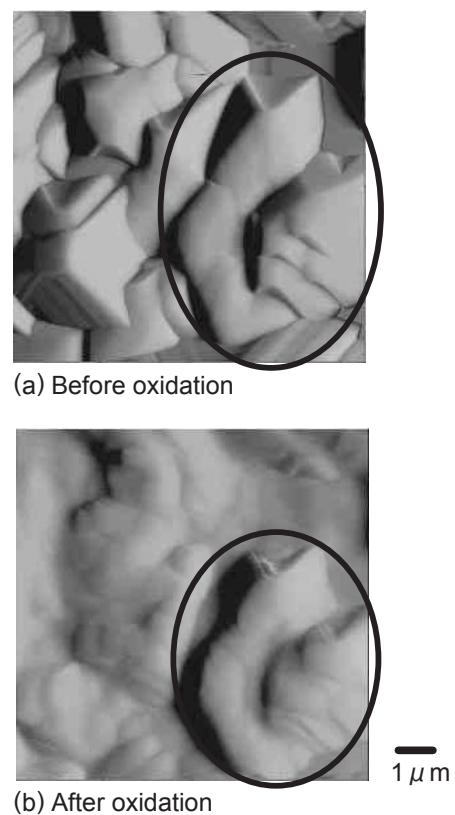


Fig. 4 Comparison of morphology before (a) and after (b) oxidation.

3.3 硫酸鉛の形態を残した酸化反応過程

硫酸鉛の酸化反応過程を、EC-AFMの観察結果から詳細に検討した。Fig. 4 (a)とFig. 4 (b)に示した楕円の大きさを比較して明らかなように、反応後の粒子は小さくなっていることがわかる。そこで、Fig. 3の画像を基に、Fig. 4の楕円内に示した粒子の大きさの変化を測定した。その結果をFig. 5に示す。図から、粒径は時間の経過と共に縮小していき、260秒後にはその変化が見られないことから、この反応は260秒で完了したことがわかる。

このように粒径が小さくなる原因としては、硫酸鉛粒子の電解液への溶解および硫酸鉛の酸化が考えられる。しかしながら、前者による可能性について考えると、溶解反応が260秒以降、進行しなかったことが説明できない。また、Fig. 3中の白矢印で示した硫酸鉛のように、粒子全体が溶解する反応は非常に速いこと

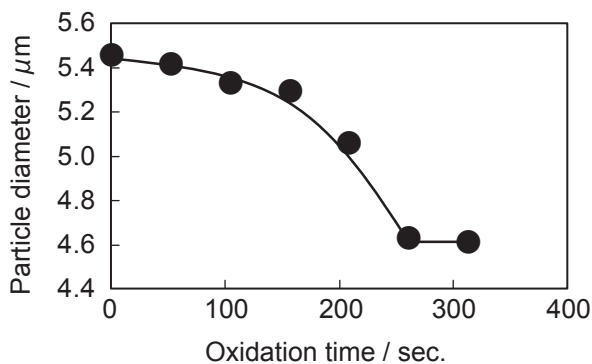


Fig. 5 Transition of particle diameter when applying oxidation current of $500 \mu\text{A cm}^{-2}$.

から、電解液への溶解によって粒径が変化するとは考えにくい。したがって、粒径が小さくなる理由は後者であるものと考えられる。ここで、反応物質である硫酸鉛（密度 6.2 g cm^{-3} 、分子量 303.2 ）および反応生成物質である二酸化鉛（密度 9.7 g cm^{-3} 、分子量 239.2 ）の密度と分子量とからモル体積を算出すると、それぞれ $48.9 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ 、および $24.7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ であり、酸化によるモル体積変化は非常に大きいことになる。これらの考察から、硫酸鉛の形態を残した状態で変化した粒子に対して、Fig. 6に示すような新しい酸化反応過程が生じているものと結論づけられる。すなわち、前報⁴⁾で報告したように、硫酸鉛の反応初期ではEC-AFM観察で溶解現象が見られなかったという結果から、この反応は導電性のある二酸化鉛との界面部分で生じるものと思われる [Fig. 6 (b)]. ただし、そういった場所では生成した硫酸イオンが飽和しやすいことから、電極の内部から物質の拡散が容易な表面へと硫酸鉛の粒界に沿って反応が進行していくと思われる [Fig. 6 (c)]. これについては、Takeharaらが実施した電極断面のSEM観察によっても確認されている¹⁰⁻¹²⁾.

その後、二酸化鉛の導電経路が電極表面に達すると、水の供給速度や硫酸イオンなどの拡散速度が大きいために、電極表面で優先的に酸化反応が進行するものと考えられる [Fig. 6 (d)]. そこで、この考察を検証するために、電流密度を $100 \mu\text{A cm}^{-2}$ にしてEC-AFM観察をおこなった。その結果の一部をFig. 7に示す。なお、連続観察によってFig. 7 (a)の中央部にある大きな粒子は硫酸鉛であり、その周辺部に位置するのは二酸化鉛であることを確認している。図から、硫酸鉛

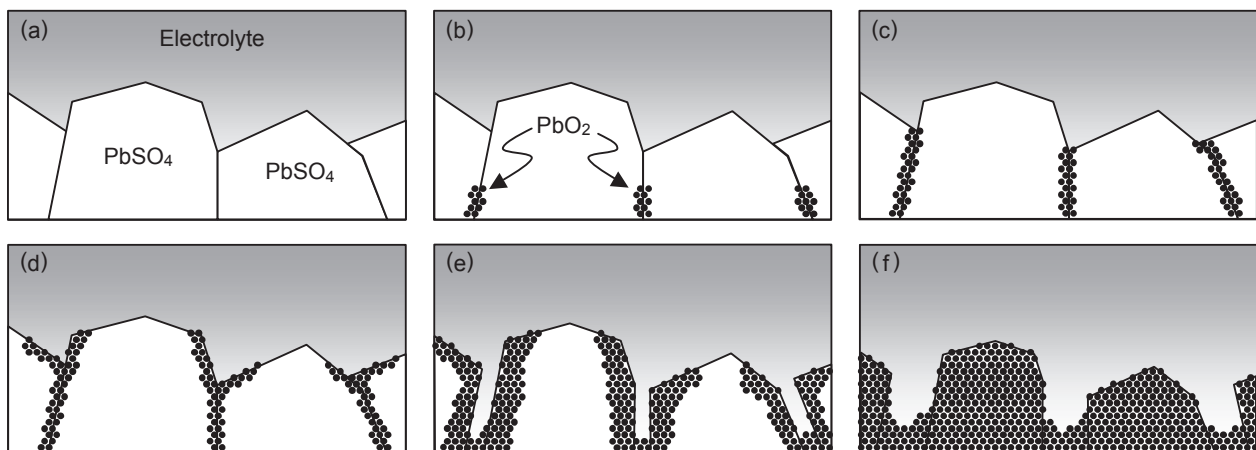


Fig. 6 New oxidation proceeding process-model of lead sulfate crystal (a) to lead dioxide one (f) through the mixture of both crystals (b), (c), (d), and (e) with time.

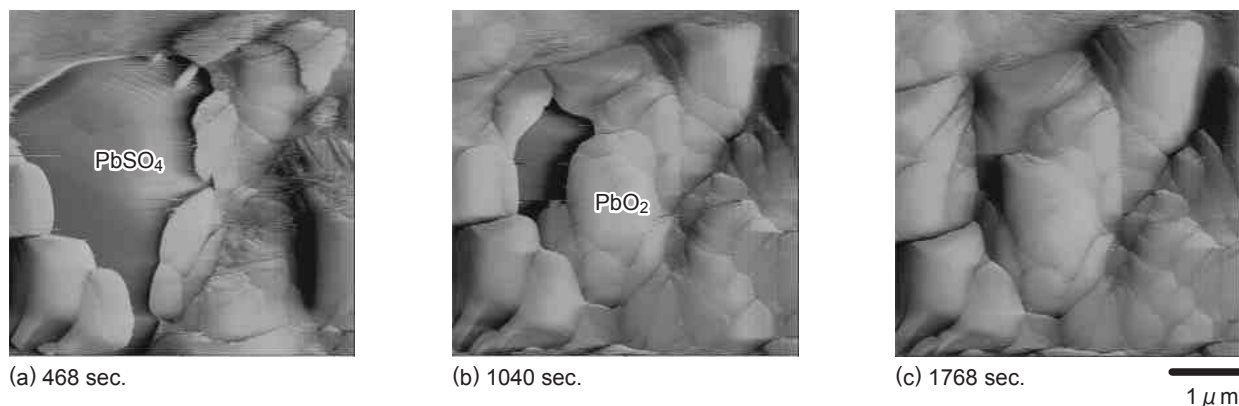


Fig. 7 In-situ EC-AFM image transition of lead dioxide electrode when applying oxidation current of $100 \mu\text{A cm}^{-2}$.

は時間と共にしだいに小さくなり、それを覆うように二酸化鉛が成長していく様子がわかる。この結果から、Fig. 6 (d) で示した過程を経ることが明らかとなった。

一方、硫酸鉛の粒界が二酸化鉛に変化する際のモル体積の減少によって生じた空隙は、二酸化鉛が電極表面に達した瞬間に物質を供給、拡散する経路として働くことができる。電極表面と比較すると空隙中における物質の拡散速度は遅いが、一度反応が始まると、空隙容積の増加によって物質の供給、拡散が容易になり、さらに反応は進行することができるようになる [Fig. 6 (e), Fig. 6 (f)].

今回提案した新しい酸化反応過程が、SEM等の観察結果から予測できない理由は、例えば、今回観察した酸化反応前後における粒径の変化量は約 $0.8 \mu\text{m}$ であり、その変化量がごく僅かであること、酸化反応前後に同一の粒子を評価することが非常に困難であること、従来から述べられている溶解析出機構も生じており、区別がつかないこと等が原因にあげられる。つまり、高解像度があり、電解液中でその場観察が可能な EC-AFM が、電気化学反応によるマイクロスケールの現象を捉えるために、非常に有用であるといえる。

4 まとめ

定電流条件下において、二酸化鉛電極表面の EC-AFM によるその場観察を硫酸電解液中でおこなった。その結果はつぎのとおりである。

- (1) 定電流法を適用することにより、二酸化鉛の酸化還元反応過程が溶解析出機構であることを直接的に確認できる。
- (2) 硫酸鉛の一部はその形態を残した状態で二酸化鉛

になることから、従来から述べられている溶解析出機構以外の反応過程が存在する。

- (3) 硫酸鉛の形態を残した状態で変化する粒子に対して、モル体積変化を考慮した酸化反応の進行過程に関する新モデルを提案した。

文献

- 1) Y. Yamaguchi, M. Shiota, Y. Nakayama, N. Hirai, and S. Hara, *J. Power Sources*, **85**, 22 (2000).
- 2) Y. Yamaguchi, M. Shiota, Y. Nakayama, N. Hirai, and S. Hara, *J. Power Sources*, **93**, 104 (2001).
- 3) Y. Yamaguchi, M. Shiota, Y. Nakayama, N. Hirai, and S. Hara, *J. Power Sources*, **102**, 155 (2001).
- 4) M. Shiota, Y. Yamaguchi, Y. Nakayama, K. Adachi, S. Taniguchi, N. Hirai, and S. Hara, *J. Power Sources*, **95**, 203 (2001).
- 5) I. Ban, Y. Yamaguchi, Y. Nakayama, N. Hirai, and S. Hara, *J. Power Sources*, **107** (2), 167 (2002).
- 6) M. Shiota, Y. Yamaguchi, Y. Nakayama, N. Hirai, and S. Hara, *J. Power Sources*, **113**, 277 (2003).
- 7) N. Hirai, K. Takeda, S. Hara, M. Shiota, Y. Yamaguchi, and Y. Nakayama, *J. Power Sources*, **113**, 329 (2003).
- 8) N. Hirai, D. Tabayashi, M. Shiota, and T. Tanaka, *J. Power Sources*, **133**, 32 (2004).
- 9) H. Vermesan, N. Hirai, M. Shiota, and T. Tanaka, *J. Power Sources*, **133**, 52 (2004).
- 10) Z. Takehara, and K. Kanamura, *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 13 (1987).
- 11) Z. Takehara, *J. Power Sources*, **30**, 55 (1990).
- 12) Z. Takehara, *J. Power Sources*, **85**, 29 (2000).