

鉛蓄電池反応の詳細理解に向けた取り組み —“反応可能距離”により説明される 硫酸鉛の還元性—

Study on Understanding Reaction Details of Lead-acid Battery — Reduction Ability of Lead Sulfate Explained by “Reactable Distance” —

新井 勇 貴* 平川 憲 治* 山口 義 彰*

Yuki Arai Kenji Hirakawa Yoshiaki Yamaguchi

Abstract

We have investigated electrochemical reactions of negative electrodes in lead-acid battery in detail. Previously, it was suggested that the “reactable distance”, that lead sulfate can react, is essential for describing mechanisms of electrochemical reduction of lead sulfate in sulfuric acid electrolyte. In this report, we discussed phenomena expected from a model for understanding the mechanisms, and reduction ability of lead sulfate according to the reactable distance.

Key words: Lead sulfate; Reactable distance; Separation; Sodium ion

1 はじめに

鉛蓄電池は推計 5.2 兆円の蓄電池市場の約 70% を占めており、中でも特筆すべきことは、構成材料が合理的な点である。電解液と筐体を除くほぼすべてが鉛で構成されており、電解液には希硫酸を用いる。鉛は、容易にリサイクルでき、鋳造・圧延・切削・溶接・めっき等の様々な加工方法を用いることができる。硫

酸は、大量に生産されており、鉛よりも安価、プロトン電荷移動媒体とするため高いイオン伝導率をもつ。正極活物質である二酸化鉛は、金属酸化物であるにもかかわらず電気伝導性を有し、負極活物質である金属鉛は海綿状として存在することで表面積が確保される。二酸化鉛および鉛の硫酸電解液中における電極電位は、それぞれ、1.8 V および -0.3 vs. SHE であり、水の理論分解電位を優に超えた値を安定に示す。

われわれは、この鉛蓄電池の根本を見直し、その優れた性質・原理を再発見していくことで、新しい顧客価値を創造する革新的な蓄電池技術を開発していき

* グローバル技術統括本部 技術開発本部
第二開発部

いと考えている。

鉛蓄電池の正極については1960～80年代によく研究されている。これは、当時は過充電環境下における課題が多く、製造面・性能面におけるボトルネックが正極であったという背景がある。当社では、1990年代から負極、2010年代からは電解液の研究を進め、関連技術・知見を蓄積してきた¹⁻⁹。

前報⁸では、電気化学原子間力顕微鏡法を用いて、電解液中にナトリウムイオンがある場合とない場合において、負極充電反応の進行過程をその場観察した。その結果、充電によって電極の鉛に固定されていた硫酸鉛が外れ、ナトリウムイオンを含有していると鉛から硫酸鉛が外れやすくなることが示された。これは、負極充電の主反応である硫酸鉛の還元は、ある臨界的

な距離の内側で生じ、その距離がナトリウムイオンを含有している場合に短くなるということで説明できることが示唆された (Fig. 1)。そこで今回、「鉛に固定されていた硫酸鉛が外れるのであれば、硫酸鉛は電解液側へと散逸し、その散逸量がナトリウムイオンを含有している方が高くなるはずである」という仮説を立て、その検証をおこなった。前報の手法では、電極面積が0.2 cm²と小さく、サイクルも重ねないため、電解液へ散逸した硫酸鉛を計量することは不可能であったが、実験スケールを1000倍相当拡張することで硫酸鉛の計量を試みた (Fig. 2)。また本報告では、負極充電反応に関する知見を整理し、負極充電反応を効率よく進めるために必要な基本的な考え方についても考察する。

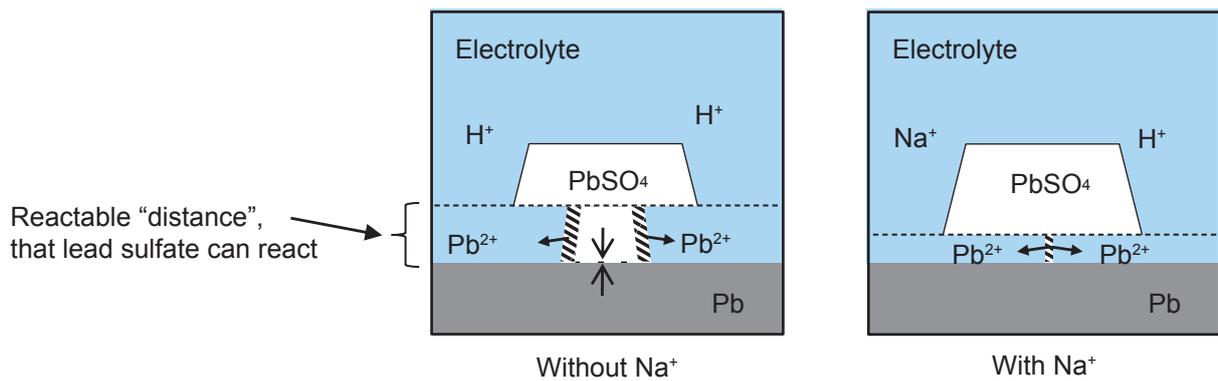
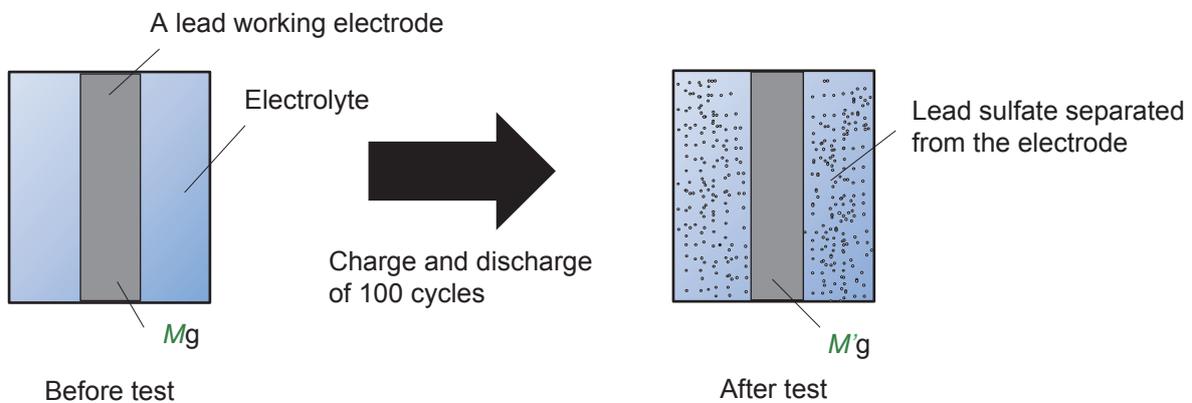


Fig.1 Comparison of suggested reaction model with and without sodium ion during charging at the same quantity of electricity.



Letters of *M* and *M'* are weight of the lead working electrodes before and after test, respectively.

Fig. 2 Illustration of lead working electrodes before and after test.

2 実験方法

2.1 試験セル

作用極および対極

材質：純鉛 (99.9%)

寸法：620^L × 15^W × 1^T mm

電極面積：2 × 10² cm²

参照電極

材質：Pb|PbSO₄

電解液

比重：1.28 (@20°C)

Na⁺ 濃度：0, 200 mM

液量：550 mL

2.2 試験条件

試験温度：25°C

初充電：-200 mV vs. Pb|PbSO₄, 5 min

充放電サイクル

放電：200 μA cm⁻² × 5 min

休止：1 min

充電：200 μA cm⁻² × 5 min

サイクル数：100

解体方法：試験後にセルを解体し、作用極を15分間流水、その後、真空乾燥。

3 結果

充放電時の典型的な分極挙動を Fig. 3 に示す。放電

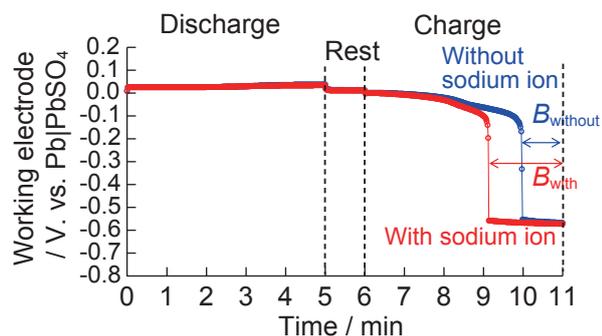


Fig. 3 Typical potential changes of a lead working electrode in sulfuric acid electrolyte with and without sodium ion during a cycle. Red and Blue lines in the figure are corresponding to with and without sodium ion, respectively. Specific gravity of the electrolyte is 1.28. Current density during discharging and charging are 200 μA cm⁻². Latter of "B" means quantity of charge electricity after switching from reduction reaction of lead sulfate to hydrogen evolution.

時の分極挙動は、鉛から硫酸鉛への変化に対応するアノード反応が生じていることを示している。休止すると分極が緩和し、鉛 | 硫酸鉛の平衡電位へとシフトする。その後、充電によってわずかに電位が卑にシフトし、放電の逆反応である硫酸鉛から鉛への変化に対応するカソード反応が生じる。充電を継続すると、やがて電位が大きくシフトする。これは、水素発生反応への切り替わりを示している。ナトリウムイオンを含有させると、水素発生反応へ切り替わりが早くなることを確認することができ、過去の実験結果と一致する^{6,8}。

放電電気量と充電電気量は同一であるにもかかわらず、水素発生反応が生じているということは、放電で生成した硫酸鉛のすべてが鉛へとは変化せず、硫酸鉛が残存していることを示している。ここで、水素発生反応へ切り替わる時間から充電未までの電気量 B の充放電サイクルが完了するまでの積算値を Table 1 に示す。ナトリウムイオンがない場合に比べて、ある場合は、B の積算値が大きいことがわかる。これは、ナトリウムイオンを含有させると残存する硫酸鉛が多いことを意味する。試験セルを解体し、電極を観察すると、電極から脱離した硫酸鉛を確認することができた (Fig. 4)。試験前後の作用極の質量変化から、ナトリウムを含有する方が電極から脱落する硫酸鉛量が多くなることを確認することができた (Table 1)。

4 考察

4.1 仮説の検証

前述の3で示したとおり、電極から外れた硫酸鉛を観察でき、電解液にナトリウムイオンがある場合には、その量が多くなることを確認できた。そのため、冒頭の仮説が支持されたこととなる。本仮説は、前報⁸で示したとおり、硫酸鉛の還元反応が臨界的な距離、す

Table 1 Integration of "B" values shown in the Fig. 2 from 0 to 100 cycles and weight loss, M-M', of working electrodes between before and after test. Letters of M and M' are weight of the working electrode before and after test, respectively.

Number	Condition	Integration of "B" values / mAh	Weight loss M-M' / mg
1	Without Na ⁺	56	153
2	↑	56	142
3	↑	57	133
4	With Na ⁺	112	329
5	↑	119	337
6	↑	113	347

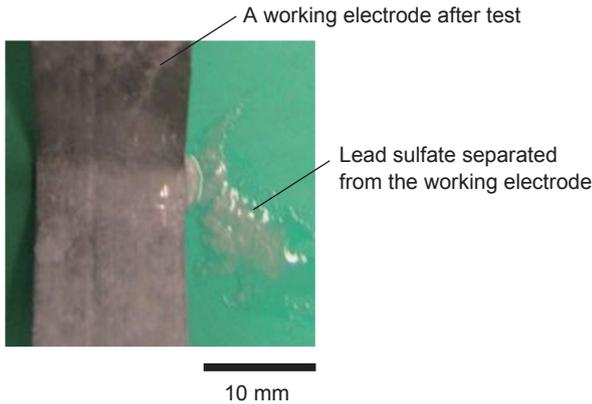


Fig. 4 Overview of a working electrode after the test. This sample is No.5, which was tested under condition with sodium ion in electrolyte.

なわち“反応可能距離 (Reactable distance)”の内側で生じるという知見に基づいている。そこで、この考え方を整理し、負極充電反応の基本的な特性について説明を加え、反応を効率的にすすめるための方法について以下に考察する。

4.2 反応可能距離について

反応可能距離内に存在する硫酸鉛が還元反応に関与するという考え方は、金村・竹原らが提唱した“Microscopic reaction site model”に基づいている¹⁰。

電極反応が進むと電極近傍の反応対象物濃度が低下し、バルク電解液に対して濃度勾配が発生する。一般的な電気化学プロセスでは、バルク電解液には充分な量の反応対象物が溶解しているので、発生した濃度勾配を駆動力としてバルク電解液側から反応対象物が電極への拡散輸送が続けられる。しかしながら、硫酸中における鉛イオン飽和濃度は低いため、バルク電解液に存在するだけの鉛イオンだけではすぐに供給が滞る。鉛蓄電池負極において硫酸鉛の還元が継続的に進めることができるのは、硫酸鉛の溶解によって発生する鉛イオンが供給源となるからである。硫酸鉛から溶解した鉛イオンも拡散によって、電極へ輸送されるものの、拡散速度にも制限があることから、電極から臨界的な距離に存在する硫酸鉛のみが反応に関与する。この距離が、“反応可能距離”である (Fig. 5)。いわゆる拡散層厚さと類似した概念であるが、拡散層は電極近傍の拡散だけを考慮するものであるのに対し、反応可能距離はそれに加えて反応対象物の溶解過程も考慮しなければならない。

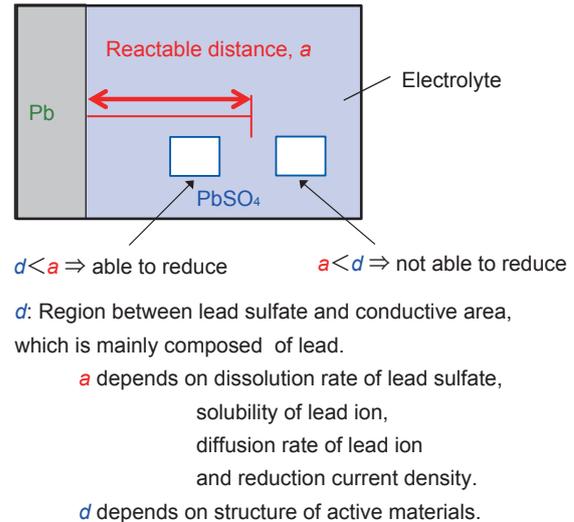


Fig. 5 Reduction ability of lead sulfate explained by reaction distance.

4.3 反応可能距離により説明される硫酸鉛の還元特性

前述した反応可能距離は、硫酸鉛の溶解度・溶解速度、鉛イオンの拡散速度、電流密度に依存する。電流密度にも影響するのは、たとえば、電流密度が低いとより遠くに存在する硫酸鉛から溶出した鉛イオンも反応に関与 (拡散) できる時間的余裕が確保されるためである。

一般的に、充電時の温度を上昇させたり、電解液の比重を低下させたりすると、充電受入性が高くなる。これは、硫酸鉛が溶けやすくなるということであるが、反応可能距離の考え方に基づけば、「反応可能距離が広がるため」という解釈となる。電解液にナトリウムイオンを含有すると硫酸鉛の溶解速度が低下し、反応可能距離が短くなり充電受入性が低下する⁸。

放電後の放置によって、硫酸鉛はオストワルト熟成によって結晶成長が進む³。結晶成長が進むと、各結晶面の表面自由エネルギーが低下することで溶解速度が低下、すなわち、反応可能距離が短くなると考えられる。

反応速度・反応量を議論するには、反応可能距離内に存在する硫酸鉛の量を考慮すればよい。反応可能距離が一定のとき、その量は活物質形状に起因する要因で説明される。たとえば、鉛に近接した硫酸鉛が多くなれば、反応可能距離内に存在する硫酸鉛量が多くなる。硫酸鉛がオストワルト成長すると³、鉛から離れた硫酸鉛の量が增大すると考えられる、すなわち、反応可能距離内に存在する硫酸鉛量は少なくなると考えられる。深い放電をすると、硫酸鉛そのものが多くな

るため、反応可能距離内に存在する硫酸鉛量が増大する。

反応可能距離内に存在する硫酸鉛量は、充電受入性と表裏一体の関係であり、種々の要因による充電受入性の変動は、反応可能距離を用いた説明に帰結できるものと考えられる。

4.4 負極充電反応を効率化するための考え方

負極充電反応の効率化において重要なことは、反応可能距離内の硫酸鉛をいかに多量に存在させ、硫酸鉛還元反応に起因する電流密度を増大させるかということである。そのための方法としては、反応可能距離そのものを広げるか、反応可能距離内に多くの硫酸鉛がおかれるような活物質形状とするかのどちらか、またはその両方である。反応可能距離の外側に硫酸鉛がおかれると反応に関与できないが、反応可能距離を広げる、あるいは、硫酸鉛を鉛側に近づける、鉛を硫酸鉛側に近づけることによって、還元できない硫酸鉛も還元できるようになるものと考えられる。

5 おわりに

今回の実験によって、電解液にナトリウムイオンを含有させると、電極から脱落する硫酸鉛の量が多くなることが確認できた。これによって、前報⁸で示した“反応可能距離”を用いた硫酸鉛の還元モデルはより妥当性のあるものになった。

負極の充電反応、すなわち、硫酸鉛の還元反応を効率よく進めるためには、反応可能距離内の硫酸鉛をい

かに多量に存在させ、硫酸鉛還元反応に起因する電流密度を増大させるかということであると結論できる。今後、鉛蓄電池の根本原理・性質を効果的に活用し、革新的な技術を生み出していきたい所存である。

文 献

1. 北條英次, 山下譲二, 岸本健二郎, 中島博人, 笠井勝夫, *Yuasa Jiho*, (72), 23 (1992).
2. 足立昌司, 岡田祐一, 塩見正昭, 坪田正温, *GS News*, **57** (1), 10 (1998).
3. 山口義彰, 塩田匡史, 細川正明, 中山恭秀, 平井信充, 原茂太, *Yuasa Jiho*, (91), 5 (2001).
4. 沢井研, 船戸貴之, 渡邊仁, 和田秀俊, 中村憲治, 塩見正昭, 大角重治, *GS Yuasa Technical Report*, **3** (1), 12 (2006).
5. 坪井祐一, 沢井研, 塩田匡史, 平井信充, 大角重治, *GS Yuasa Technical Report*, **4** (2), (2007).
6. 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).
7. 伴郁美, 堤誉雄, 山口義彰, *GS Yuasa Technical Report*, **10** (1), 13 (2013).
8. 新井勇貴, 堤誉雄, 山口義彰, *GS Yuasa Technical Report*, **11**(1), 24 (2014).
9. 瀧野泰如, 伴郁美, 堤誉雄, 山口義彰, *GS Yuasa Technical Report*, **11** (2), 31 (2014).
10. K. Kanamura and Z. Takehara, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 345 (1992).