

鉛蓄電池の負極における充電反応の速度論的解析

Electroreduction Kinetics of Lead Sulfate in Lead-acid Battery Negative Plates

濱野 泰如* 伴 郁美* 平川 憲治* 山口 義彰*

Yasuyuki Hamano Ikumi Ban Kenji Hirakawa Yoshiaki Yamaguchi

Abstract

The potentiostatic reduction of lead sulfate formed in the porous lead electrode has been investigated. This report presents an improved model of lead sulfate reduction kinetics. The crystal size distribution of lead sulfate is taken into account in this model to discuss the current transient behavior of the negative electrode of the lead-acid battery. The predicted potentiostatic recharge curve is consistent with the experimental curve in the range $t \geq 50$ s. The crystal size and the kinetics of the dissolution of lead sulfate have been determined.

Key words: Pb|PbSO₄ electrode; Charge reaction kinetics; Crystal size distribution

1 はじめに

鉛蓄電池は、電力を蓄えることで、エネルギーの効率的な利用を可能とすることから、その重要性はますます高まっている。これまで当社では、自動車の燃費向上に貢献する製品として、アイドリングストップ車用鉛蓄電池を開発してきた^{1,2}。効率よく電力を蓄えられる特性、すなわち、少ない電力でかつ短時間に充電することができる特性は、今後ますます鉛蓄電池に必要とされるものと考えられる。

こうした鉛蓄電池の充電特性の改善を目指し、我々は、負極における充電反応の解析をおこなってきた^{3,4}。その中で、鉛電極上で生成する硫酸鉛を電気

化学原子間力顕微鏡で観察した結果より、硫酸鉛の還元反応は、硫酸鉛と鉛電極が近接した箇所においてのみ起こるとするモデルを構築できた。

本報では、上記モデルに基づき、多孔性電極である負極活物質における充電反応に関する数理モデルを提案する。さらに、このモデルを使い、部分充電状態から定電位での充電電流曲線を解析することで、鉛蓄電池の充電反応に関する定量的な議論をおこなうことを目指した。

2 実験方法

負極 1 枚、正極 2 枚の構成の電池を作製し、参照極に Pb|PbSO₄|H₂SO₄ (s.g. 1.30) を用いて、ポテンシャルステップクロノアンペロメトリ (PSCA) をおこなった。負極の理論容量は、0.85 Ah とし、電解液比重

* グローバル技術統括本部 技術開発本部
第二開発部

は 1.280 とした。PSCA の前に DOD の調整として、満充電状態から 0.097 A で 30 分間放電し、放電終了後に 12 時間休止した。その後、-300 mV の電位を負極に印加した。

3 理論

硫酸中における、鉛電極上での硫酸鉛の還元反応速度の時間依存性に関して、instantaneous nucleation and three-dimensional diffusion controlled growth モデル (IN3DDCG モデル)⁵、microscopic reaction site モデル (MRS モデル) が提唱されている⁶。本報では、これらのモデルに加え、硫酸鉛の粒子サイズの分布を考慮した“分布モデル (distribution model)”を解析に用いた。これら 3 つのモデルについて、概念図と特徴を Table 1 にまとめる。

IN3DDCG モデルでは、硫酸鉛の還元反応は、主に固相反応を通して進行すると仮定している。また、Pb の結晶核は、電極表面に瞬時に形成され、 N_0 個の核が電極表面上に存在しているとする。さらに、結晶核の成長過程において、 $PbSO_4$ 層内での Pb^{2+} イオンの拡散を律速段階とすることで、還元電流 $i(t)$ は (1) 式として表される。

$$i(t) / A = P_1 t^{-1/2} [1 - \exp(-P_2 t)] + P_3 t^{-1/2} \quad (1)$$

$$P_1 = zFD_j^{1/2} \Delta c_j \pi^{-1/2} \quad (2)$$

$$P_2 = N_0 \pi K_j D_j \quad (3)$$

$$P_3 = zFD_i^{1/2} \Delta c_i \pi^{-1/2} \quad (4)$$

ここで、 z 、 A 、 F は、それぞれ Pb^{2+} イオンの電荷、

電極表面積、ファラデー定数であり、 D_j 、 Δc_j は、それぞれ $PbSO_4$ 層内での Pb^{2+} イオンの拡散係数、および $PbSO_4$ 層バルクと電極界面との Pb^{2+} イオンの濃度差である。また、(1) 式右辺第二項は、電解液に溶解している Pb^{2+} イオンによる電流への寄与である。 D_i および Δc_i は、それぞれ電解液中での Pb^{2+} イオンの拡散係数、および電解液バルクと電極界面との Pb^{2+} イオンの濃度差である。また、 K_j は定数であり、(5) 式のように表される。

$$K_j = (8 \pi \Delta c_j M \rho^{-1})^{1/2} \quad (5)$$

ここで、 M 、 ρ は、それぞれ硫酸鉛の分子量および密度である。なお、 Δc_j 、 Δc_i は、電極電位に依存するパラメータであり、十分に卑な電位を電極に印加した場合には、電極界面での Pb^{2+} イオンの濃度が 0 になり、 Δc_j または Δc_i はバルク中の Pb^{2+} イオン濃度と等しくなる。

MRS モデルでは、硫酸鉛の還元反応は、溶解析出機構によって進行すると仮定している。電極表面上に、一辺の長さがそれぞれ ah 、 bh 、 h の直方体である硫酸鉛が、単位面積当たり N 個存在する場合、サイクリックボルタンメトリにおいて、電位を速度 v で掃引したときの還元電流は、次式となる。

$$i(t) = \frac{2FND_{C_{Pb^{2+}}}}{d} \left[1 - \exp\left(-\frac{2Fvt}{RT}\right) \right] x^2 [2(a+b) + ab] \quad (6)$$

$$x = h - B \left\{ t + \frac{RT}{2Fv} \left[\exp\left(-\frac{2Fvt}{RT}\right) - 1 \right] \right\} \quad (7)$$

$$B = \frac{D [2(a+b) + ab] M_{C_{Pb^{2+}}}}{3abd\rho} \quad (8)$$

Table 1 Schematic illustrations and characteristics of three kinetics models for $Pb|PbSO_4$ reduction reaction.

Model	Instantaneous nucleation and three-dimensional diffusion controlled growth model	Microscopic reaction site model	Distribution model
Schematic illustration			
Equation	$i(t) / A = P_1 t^{-1/2} [1 - \exp(-P_2 t)] + P_3 t^{-1/2}$	$i(t) = \frac{2FND_{C_{Pb^{2+}}}}{d} [2(a+b) + ab] (h - Bt)^2$	$i(t) = \int N_{total} \cdot \frac{\alpha}{l_0^{\alpha+1}} 6zFk (l_0 - 2k \frac{M}{\rho} t)^2 dl_0$
Rate determining step	Pb crystal growth	$PbSO_4$ dissolution	$PbSO_4$ dissolution
Thickness of Nernst diffusion layer	Time dependent	Constant	Constant

ここで、 D , $c_{Pb^{2+}}$ は、それぞれ電解液中での Pb^{2+} イオンの拡散係数と飽和濃度であり、電位をステップする場合、 $v \rightarrow \infty$ として、(9) 式が得られる。

$$i(t) = \frac{2FNDc_{Pb^{2+}}}{d} [2(a+b) + ab] (h - Bt)^2 \quad (9)$$

従って、PSCA において十分に卑な電位にステップした際の電流は、 t についての二次式として表される。

これらのモデルは、平滑な鉛電極における測定結果の解析に使用され、定量的な議論を可能としているが、多孔性鉛電極へ適用した事例は報告されていない。多孔性鉛電極における充電反応については、いくつか詳細な調査がおこなわれているが⁷⁻⁹、電流の時間依存性に関するモデルは得られていない。そこで、多孔性鉛電極における充電電流の定量的解析を目指し、硫酸鉛の粒子サイズにばらつきを考慮した分布モデルを考案した。

このモデルにおいて、PSCA 開始前の硫酸鉛の粒子サイズ分布 $N(l_0)$ は、(10) 式で示すパレート分布に従うものとする。

$$N(l_0) = N_{total} \cdot P(l_0) = N_{total} \cdot \frac{\alpha l_m^\alpha}{l_0^{\alpha+1}} \quad (10)$$

ここで、 N_{total} は、すべての硫酸鉛粒子の数であり、 $P(l_0)$ は、PSCA 開始前の粒子サイズが l_0 である硫酸鉛粒子についての確率密度関数である。また、 α , l_m は、 $P(l_0)$ のパラメータである。PSCA 開始前の粒子サイズが l_0 である硫酸鉛粒子 1 つに起因する電流は、MRS モデルと同様に、溶解析出機構で定まるものと仮定し、(11) 式とする。

$$\begin{aligned} t \leq \frac{l_0 \rho}{2kM} \text{ のとき } & i_b(t) = 6zFk \left(l_0 - 2k \frac{M}{\rho} t \right)^2 \\ t > \frac{l_0 \rho}{2kM} \text{ のとき } & i_b(t) = 0 \end{aligned} \quad (11)$$

ここで、 k は、硫酸鉛の溶解速度である。硫酸鉛の

形状は立方体であり、溶解反応は、硫酸鉛粒子のすべての表面で進行するものと仮定する。また、溶解の過程において、硫酸鉛粒子は、立方体の形状を維持し、溶解の進行に伴う曲率変化による表面エネルギーの変化を無視できるものとする。

還元電流は、(10) 式および (11) 式より、

$$i(t) = \int N(l_0) \cdot i_b(t) dl_0 = \int N_{total} \cdot \frac{\alpha l_m^\alpha}{l_0^{\alpha+1}} 6zFk (l_0 - 2k \frac{M}{\rho} t)^2 dl_0 \quad (12)$$

となる。

実験から得られた充電電流曲線に対して、それぞれ 3 つのモデルを基に非線形最少二乗法をおこない、カーブフィッティングおよびパラメータ推定をおこなった。また、PSCA 開始後 50 秒未満においては、硫酸鉛の電極からの脱離や、溶存する Pb^{2+} イオンとの反応、電気二重層の影響により、実験結果と計算結果に大きな乖離が生じるものと考え、フィッティングの範囲から除外した。なお、(12) 式の計算は数値積分によっておこなった。

4 結果および考察

分布モデル、IN3DDCG モデル、MRS モデルによる計算結果および実験から得られた充電電流曲線を Fig. 1 に示す。また、各モデルにおけるパラメータの一覧を Table 2 に示す。IN3DDCG モデルおよび MRS モデルでは、計算値と実験結果に大きな差が生じたが、分布モデルのものは実験結果とよく一致した。このように分布モデルは、多孔性鉛電極における電流曲線をよく再現することができ、硫酸鉛の粒子サイズや溶解反応の速度定数を算出できることがわかる。

また、溶解反応の速度定数である k は、(13) 式のように、硫酸鉛の溶解過程と Pb^{2+} イオンの拡散過程

Table 2 Parameters used in the calculations.

Instantaneous nucleation and three-dimensional diffusion controlled growth model		Microscopic reaction site model		Distribution model	
$D_j / \text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$	3.00×10^{-11}	$D / \text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$	5.00×10^{-6}	$\alpha / \mu\text{m}$	1.64
$c_j / \text{mol cm}^{-3}$	1.04×10^{-2}	$c_{Pb^{2+}} / \text{mol cm}^{-3}$	2.40×10^{-8}	$l_m / \mu\text{m}$	0.50
N_0 / cm^{-2}	8.00×10^{10}	d / cm	5.00×10^{-7}	N_{total}	2.54×10^8
$c_i / \text{mol cm}^{-3}$	2.00×10^{-6}	h / cm	2.74×10^{-2}	$k / \text{mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$	3.42×10^{-8}
$D_i / \text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$	1.00×10^{-6}	a	1		
A / cm^2	510	b	1		
		N_0	2.22×10^3		

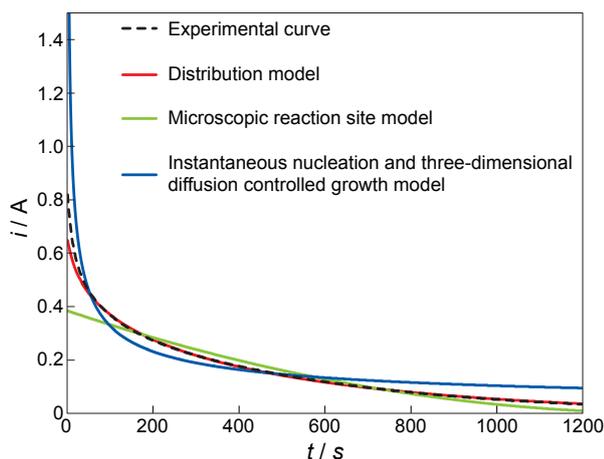
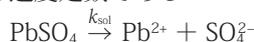


Fig. 1 Fitting of potentiostatic current transient. Potential of negative electrode was kept at -300 mV vs. $\text{Pb}|\text{PbSO}_4|\text{H}_2\text{SO}_4$ s.g. 1.30. Equations and parameters are given in Table 1 and 2, respectively.

が直列で起こっているものとして表すことができる⁸.

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{k_{\text{sol}}} + \frac{1}{k_{\text{difCPb}^{2+}}} \quad (13)$$

ここで、 k_{sol} は、次の反応式に示される硫酸鉛の溶解反応における速度定数である。



また、 k_{dif} は、 Pb^{2+} イオンの拡散過程に関する速度定数であり、拡散係数 D および拡散層厚さ d によって、 $k_{\text{dif}} = D/d$ として表される定数である。

MRS モデルでは、 $k = k_{\text{difCPb}^{2+}}$ としており、鉛電極上でのサイクリックボルタモグラムの解析より、 D 、 $c_{\text{Pb}^{2+}}$ 、 d を、それぞれ、 $5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 、 $2.4 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-3}$ 、 $5 \times 10^{-7} \text{ cm}$ と推定している⁶。これらの値より k を求めると、 $2.4 \times 10^{-7} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ であることがわかる。一方、Fig. 1 に示す分布モデルから得られた k の値は、 $3.42 \times 10^{-8} \text{ mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ であり、MRS モデルの値に対しておよそ 7 分の 1 であった。MRS モデルから得られた k の値は、平滑な電極を使用した実験結果に基づいているのに対し、本報で求めた k の値は、多孔性電極を使用した実験結果に基づいているため、 k の値に差が生じたものと考えられる。Popova らは、負極の充電反応において、 Pb^{2+} イオンの拡散過程が律速段階であると指摘している一方で¹⁰、硫酸鉛結晶の表面形状の違いによる充電受入性の変化が確認されており¹¹、硫酸鉛の溶解過程が律速段階であることが示唆される。分布モデルによる解析結果のみでは、いずれの過程が律速段階であるかを結論づけることは困難であるが、いずれの過程も無視できないものと考え

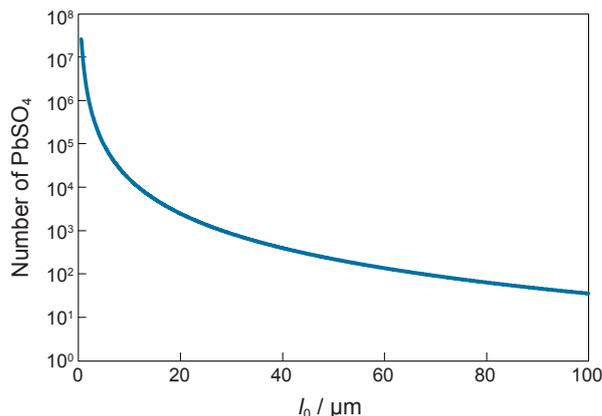


Fig. 2 Calculated PbSO_4 size distribution at the start of the potential step chronoamperometry.

える。

Fig. 2 に分布モデルから計算される PSCA 開始前の硫酸鉛の粒子サイズを示す。PSCA 前に硫酸鉛を放電により生成させるが、その放電電量は、負極の理論容量に対して、およそ 6% としている。したがって、放電終了時においても、負極活物質の表面には硫酸鉛の核が析出できる活性サイトが多く残存しており、放電している間、その核生成反応は、起こり続けていると考えられる。このため、放電終了時には、生成直後の微小な核だけでなく、放電開始直後に生成し、放電期間中に成長した大きな結晶が存在していると推察される。このため、様々な粒子サイズの硫酸鉛が存在していると仮定する分布モデルに基づく計算結果は、実験結果とよく一致したものと考えられる。一方、過去報告されている平滑な鉛電極を使った実験では、数分程度の短時間で放電をおこなっているため、硫酸鉛の粒子が均一な大きさになっていると推察される。従って、Fig. 1 に示すように、多孔性電極の実験結果において、IN3DDCG モデルおよび MRS モデルが適用できない要因は、放電条件の違いであると考えられる。

また、分布モデルに従えば、粗大な硫酸鉛を完全に溶解するには、長い時間をかけて充電する必要がある。すなわち、鉛蓄電池内で粗大な硫酸鉛が発生した場合、長時間の充電をおこなわない限りは、硫酸鉛の粒子は還元されずに残り続ける。このことは、負極の劣化モードの一つである硫酸鉛の蓄積と関連しており、この観点からも、分布モデルは、鉛蓄電池の負極の挙動をよく表現しているものといえる。

4 おわりに

本報では、鉛蓄電池の負極における充電反応について、硫酸鉛粒子サイズの分布を考慮した数理モデルを提案した。この分布モデルは、ポテンシャルステップクロノアンペロメトリによって得られる負極の充電電流曲線を精度よく再現することができた。また、充電電流曲線の解析により、粒子サイズおよび硫酸鉛の溶解に関するパラメータを算出することができた。

文 献

1. 和田秀俊, 細川正明, 大前孝夫, *GS Yuasa Technical Report*, **9** (2), 16 (2012).
2. 石川雅健, 小林俊貴, 稲垣賢, 洲脇弘典, 坪井裕一, 岩口善人, 大前孝夫, *GS Yuasa Technical Report*, **10** (2), 29 (2013).
3. 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).
4. 新井勇貴, 堤誉雄, 山口義彰, *GS Yuasa Technical Report*, **11** (1), 24 (2014).
5. F. E. Varela, L. M. Gassa, and J. R. Vilche, *Electrochim. Acta*, **37**, 1119 (1992).
6. K. Kanamura and Z. Takehara, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 345 (1992).
7. N. A. Hampson and J. B. Lakeman, *J. Electroanal. Chem.*, **108**, 347 (1980).
8. P. Ekdunge, K. V. Rybalka, and D. Simonsson, *Electrochim. Acta*, **32**, 659 (1987).
9. D. Simonsson, P. Ekdunge, and M. Lindgren, *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 1613 (1988).
10. T. I. Popova and B. N. Kabanov, *Zhur. Prikl. Khim.*, **32**, 326 (1959).
11. Y. Yamaguchi, M. Shiota, M. Hosokawa, Y. Nakayama, N. Hirai, and S. Hara, *J. Power Sources*, **102**, 155 (2001).