

硫酸鉛の電気化学的還元において カーボン粒子が果たす役割の解析

Analysis of Role of Carbon Particles in Electrochemical Reduction of Lead Sulfate

新井 勇 貴* 平川 憲 治* 山口 義 彰*

Yuki Arai Kenji Hirakawa Yoshiaki Yamaguchi

Abstract

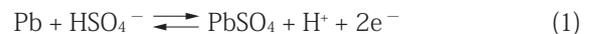
We have investigated a role of carbon additive in electrochemical reduction of lead sulfate in sulfuric acid electrolyte. In this study, we have performed experiments and calculations designed based on “reactable distance”, and visualized reduction processes of lead sulfate with and without carbon particles. As the result, it was found that carbon particles play the role as relay point between conductive networks of metal lead and, consequently, increase amount of lead sulfate inside “reactable distance”.

Key words: Reactable distance, Carbon, Sulfation, Lead-acid battery

1 はじめに

鉛蓄電池の主な劣化現象の一つにサルフェーションがある。サルフェーションは、放電生成物である硫酸鉛が充電反応に関与できなくなり、その後、放電容量を取り出すことがむずかしくなる現象である。化学反応式 (1) は鉛蓄電池の負極充放電の主反応をあらわしており、サルフェーションによって電池が劣化すると右側から左側への変化がおこりにくくなる。サルフェーションは、深い放電をおこなったあとに放置した場合や、不完全充電状態で使用した場合におこりやすいが、電池機種、電極構成などの設計要素によって発生のしやすさは大きく変わる。特にカーボン粒子の負極活物質への添加は、サルフェーションの抑制に有

効であることが古くからわかっており、当社では種々の関連技術を蓄積し、製品に実装してきた¹⁻¹⁰。



他方、最近の取り組みによって、鉛蓄電池の分野においても物質や反応のより原理的な視点から種々の事象を理解できるようになってきた^{11,12}。

負極の充電主反応である硫酸鉛の還元反応をおこすには、電極内の硫酸鉛粒子から鉛イオンが溶けだして、同じ電極内の近くの導通部（鉛やカーボン）へ拡散していき、鉛イオンが還元される電位にさらされる必要がある。すなわち、導通部から反応可能な距離にある硫酸鉛のみが反応に関与する。我々はこの距離を「反応可能距離 (Reactable distance)」と呼んでいる¹³。「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および電流密度等に依存し、充電の進行

* グローバル技術統括本部第二開発部第一G

とともに電極内に多数存在する反応場は刻々と変化していき、そのため、おなじ特性をもつ硫酸鉛であっても「反応可能距離」の内側にも外側にもなりうるので、活物質内の変化を動的に理解することが大切である。

本報では、硫酸鉛の還元反応の進行過程について「反応可能距離」の考え方を応用した手法を用いて、カーボン粒子が果たしている役割について解析したので報告する。

2 実験

端部に鉛集電部位をもった多孔質円管内に化学合成により生成された純度 99.9% の硫酸鉛粉体 2.50 g を所定の密度となるように充填し試験電極とした。カーボン粒子にはカーボンブラックを用い、0.0、0.4 および 2.3 mass% の割合で添加した。鉛 | 硫酸鉛電極を参照電極とし、希硫酸電解液中で $-0.30\text{ V vs. Pb|PbSO}_4$ の電位を印加し、還元電流を計測した。対極には十分な表面積をもつ鉛を用いた。

測定に供した電極は各通電時間で解体し、電極断面の観察をおこなうと同時に、集電部と各所との間の導通の有無を確認した。導通の有無のしきい値は $30\ \Omega$ とし、断面像と対応するマッピング像を取得した。また、EPMA (Electron Probe Micro Analyzer) 測定により、断面の S および Pb 分布像ならびにそれらの差分から取得した解析像を取得した。

3 結果および考察

3.1 硫酸鉛粉体を用いた還元実験

試験電極を硫酸電解液中で還元電位においたときに流れる電流および電気量の推移を Fig. 1 に示す。通電を開始すると還元電流が増大していき、その後、垂下する (領域 1)。この電流は主に硫酸鉛の鉛への還元反応に起因するものであり、電極内で反応できる硫酸鉛が枯渇するとわずかに発生する水素に伴う電流だけが流れるようになる (領域 2)。電極内の硫酸鉛の理論還元容量は 440 mAh であり、電流垂下が終わるタイミングは 600 mAh である。後者が少し大きくなっているのは、水素発生反応によるものであるが、硫酸鉛の還元反応の進みやすさは、電流の大きさや垂下のタイミングによって確認することができる。試験前の硫酸鉛の粉体と試験後の電極内部の状態を Fig. 2 に示す。粉体状態であった硫酸鉛は、試験後には多孔質の金属鉛となっていることが確認できる。

上述のとおり、化学合成により得られた硫酸鉛であっても還元反応を生じさせることができる。これは、導電材であるカーボンを混合することによって硫酸鉛が「反応可能距離」の内側に配置されて還元されたことを示唆するものであり、同じ硫酸鉛でも周囲環境によって還元されるかどうかが決まることを示している。過去の報告によれば、化学合成した硫酸鉛は電気化学的に得られる硫酸鉛に比べて結晶性が高く、還元されにくいということが報告されているが¹⁴、条件を整えれば容易に還元できるようになると考えられる。

3.2 硫酸鉛還元の進行過程

「反応可能距離」の内側の硫酸鉛は還元され、外側の硫酸鉛の還元ができないことから、反応が進むか否かは Fig. 3 に示すモデルであらわすことができる。基準となるセルの大きさを「反応可能距離」とし、各セル内に電解液、鉛、硫酸鉛またはカーボンを配置する。鉛やカーボンに隣接した硫酸鉛は「反応可能距離」の内側にあるので反応が進み、鉛が生成する (Fig. 3a)。一方、「反応可能距離」の外側にある硫酸鉛は反応しない (Fig. 3b)。これらが各場所で連鎖的に生じていくことによって、反応が進行する。

計算セル数を 40×40 とし、初期状態における硫酸鉛の存在量を 50% とし、集電部位を最上段に配置した条件で、反応過程をシミュレートすると、集電部

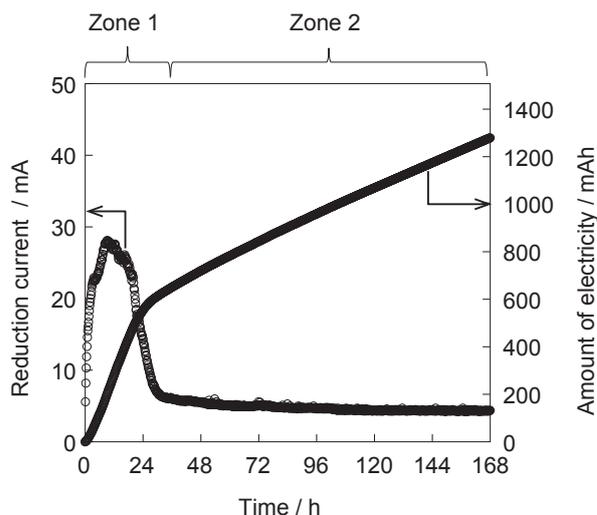


Fig. 1 Electrochemical reduction characteristics of an electrode composed of mixture powder of lead sulfate and carbon under constant potential ($-0.3\text{ V vs. Pb|PbSO}_4$) in sulfuric acid electrolyte (specific gravity: 1.05).

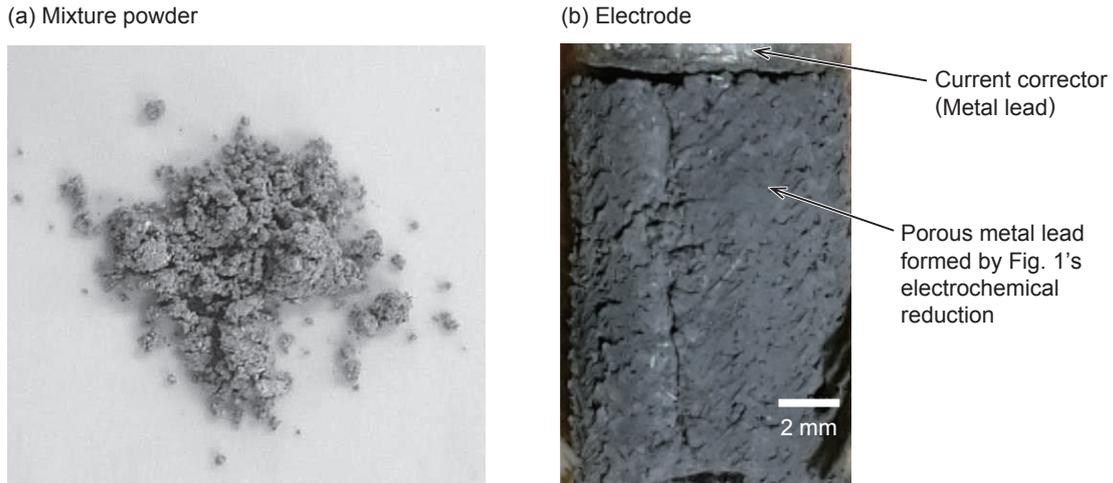


Fig. 2 (a) Mixture powder of lead sulfate and carbon (0.4 mass%). (b) Electrode after the electrochemical reduction test shown in Fig. 1.

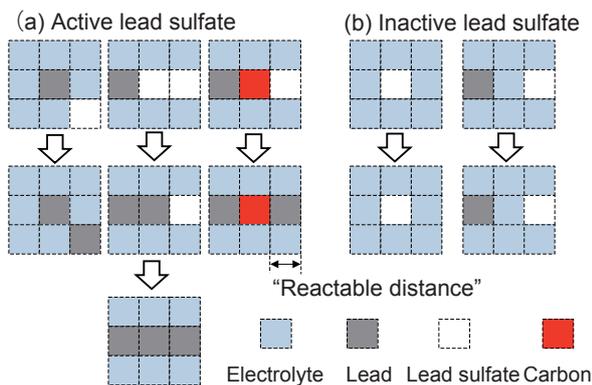


Fig. 3 Reaction progression models of lead sulfate based on "reactable distance".

近傍から順次硫酸鉛が鉛へと変化していく様子が確認される (Fig. 4a). 反応の進行によって「反応可能距離」により定義される反応サイトが動いていくことから、上部に配置した集電部位から離れた硫酸鉛であってもやがて反応するようになる。一方、「反応可能距離」の外側にある硫酸鉛は反応に関与できない。過去の報告では、電極の鉛上に固定された硫酸鉛が充電によって外れる場合があることが確認されている。この現象が多孔質電極内で生じると、硫酸鉛は細孔内で「反応可能距離」の外側に置かれるようになり、還元できなくなるものと考えられる^{11,12}。

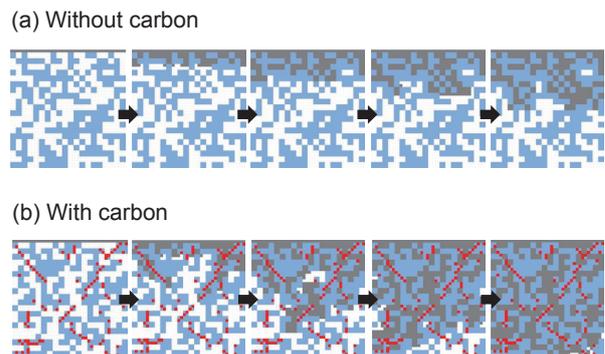


Fig. 4 Lead sulfate reduction processes calculated according to Fig. 3's model with and without carbon particles every 5 steps.

3.3 カーボン粒子の添加

3.3.1 計算および電気化学的特性

硫酸鉛にカーボンを 2.3 mass% 添加した条件を模擬した計算例を Fig. 4b に示す。鉛の生成によって形成される導通経路がカーボン粒子に到達すると、カーボン粒子の周囲があらたな「反応可能距離」の内側となり、そこから複数の導通経路が伸びていく。それらが連鎖的に生じることにより、「反応可能距離」の内側におかれる硫酸鉛量はますます増加するので、カーボン無添加と比較して反応の進行が著しく加速される。特筆すべき点は、カーボンそのものが硫酸鉛を直接還元させる寄与よりも、還元により生成した鉛がその後の硫酸鉛の還元にはたす寄与の方が大きいことで

あり、カーボンそのものは導通経路を広げるための中継点としての役割が大きいものと考えられる。

つぎに 3.1 項で示した手法を用いてカーボン添加量を変えた場合の実験結果を Fig. 5 に示す。カーボン添加量の差異によって、還元が進みややすさが著しく異なっていることがわかる。反応中の最大電流は、カーボン無添加では約 5 mA であるのに対し、2.3 mass% 添加すると、160 mA を超える。電極内の硫酸鉛が鉛になる割合が 90% を超えるまでに要する時間は、還元由来する電流が流れはじめてからで比較すると、カーボン無添加と 2.3 mass% 添加とで 20 倍以上もの差がある。

3.3.2 試験電極の分析

初期状態から還元が完了するまでの反応途中の電極断面の外観および断面の電極部位と集電体との導通の有無をマッピングした像を Fig. 6 に示す。この図から、硫酸鉛が鉛化する反応は、カーボン無添加および 0.4 mass% 添加では集電部から順序良く進むのに対し、2.3 mass% 添加した場合には各所で反応が生じていることがわかる。このことは、反応途中の EPMA 像からも確認することができ (Fig. 7), Fig. 4b の計算とも対応する。通電開始前の状態において、カーボンを 2.3 mass% 添加していても導通は確認されないことから、導通の発生は硫酸鉛が還元されてできた鉛によるものであることがわかる。カーボンを 2.3 mass% 添加した場合の反応途中における EPMA 像の拡大 S および Pb 分布像、ならびにそれらを二値化した差分解析像を Fig. 8 に示す。差分解析像から、多くの硫酸鉛が鉛に囲まれていることを確認することができ、カーボン無添加や 0.4 mass% 添加品と比較して「反応可

能距離」の内側となる硫酸鉛が非常に多いことが推定できる。

以上のことから、カーボン粒子は導通経路を広げるための中継点としての役割を担うことで、鉛による導通経路が広域に広がるようになり、「反応可能距離」の内側の硫酸鉛量が増大し、還元速度が大きくなること結論づけられる。

4 おわりに

本報では、「反応可能距離」の考え方を応用した手法を用いて、硫酸鉛の還元特性について検討し、その中でカーボンが果たしている役割について解析した。おなじ特性をもつ硫酸鉛であっても、置かれている環境や条件によって還元されやすさは著しくことなる。導電性のない硫酸鉛にカーボンを添加すると、カーボン粒子が導通経路形成時に中継点としての役割を担う。これによって、鉛による導通経路が広域にひろがり、「反応可能距離」の内側の硫酸鉛が増大するようになる。

本検討で取り上げた事象は硫酸鉛の還元におけるカーボンの役割についてであるが、鉛蓄電池全体でみるとその要素はごく一部分に過ぎない。これに対し、我々は 100 年間の事業経験を通じて様々な知見を得てきたが、未だに明らかにできていない点や種々の制約によって活用できていない要素が多くあることも理解してきた。これらの経験を踏まえて今後の社会における鉛蓄電池の役割を考え、その優れた性質を効果的に応用できる革新的な技術を開発していきたい。

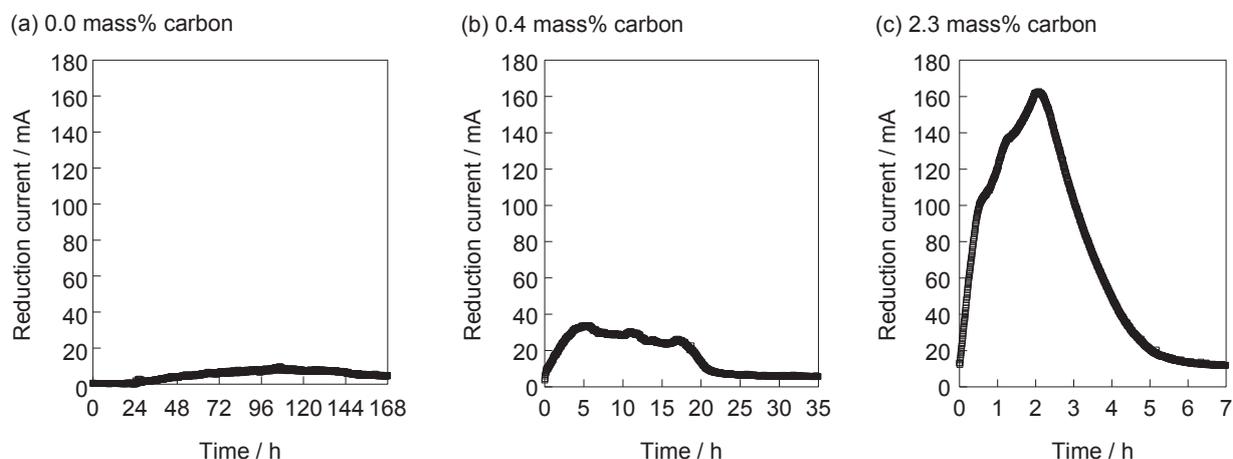


Fig. 5 Reduction current changes of the test electrodes containing various contents of carbon under constant potential (-0.3 V vs. Pb|PbSO₄) in sulfuric acid electrolyte (specific gravity : 1.05).

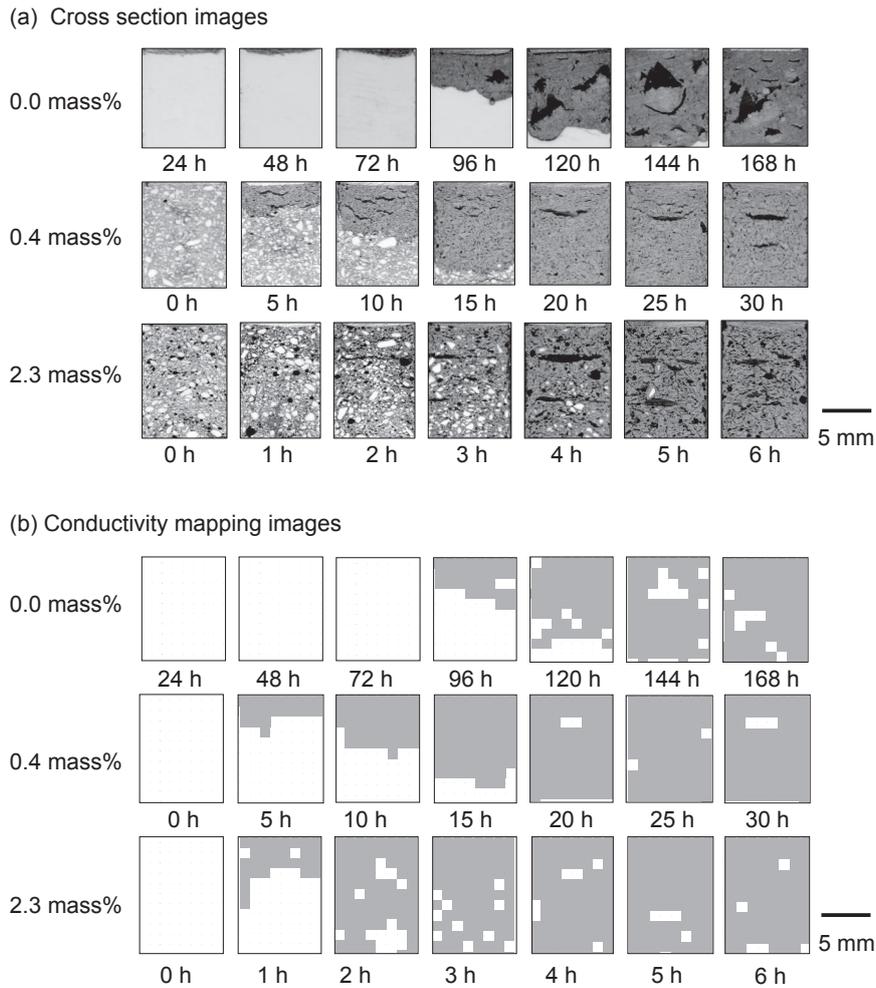


Fig. 6 Cross section images and conductivity mapping images of the test electrodes containing various contents of carbon. Gray and white area in the mapping images mean conductive and insulative versus current corrector, respectively.

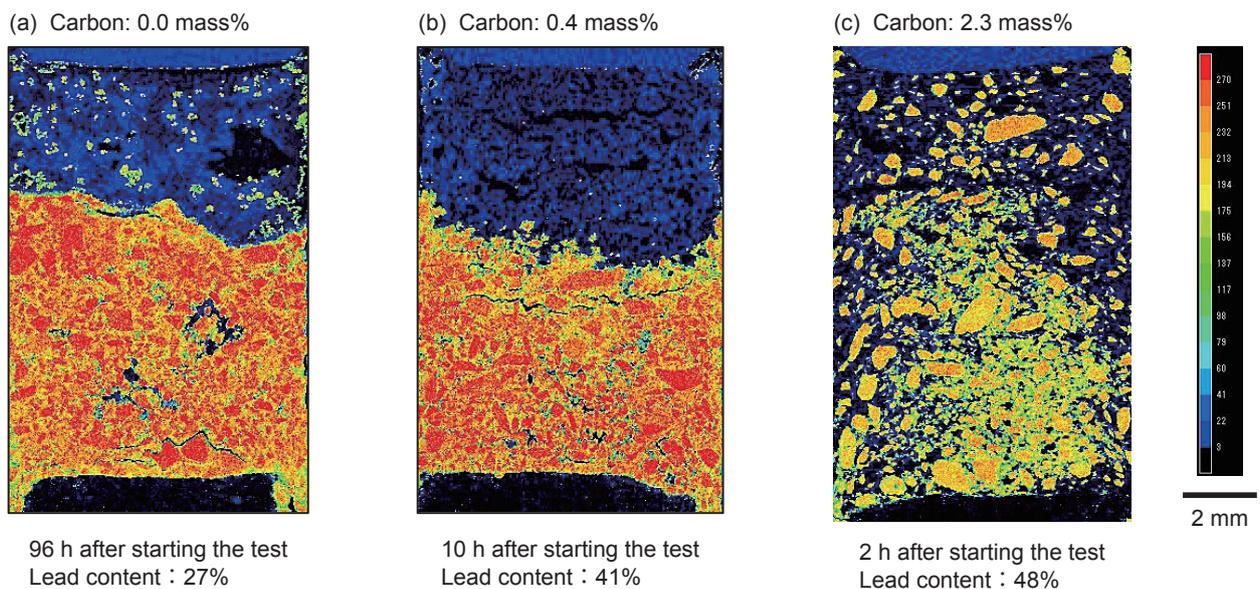


Fig. 7 EPMA sulfur mapping images of the test electrodes containing various contents of carbon.

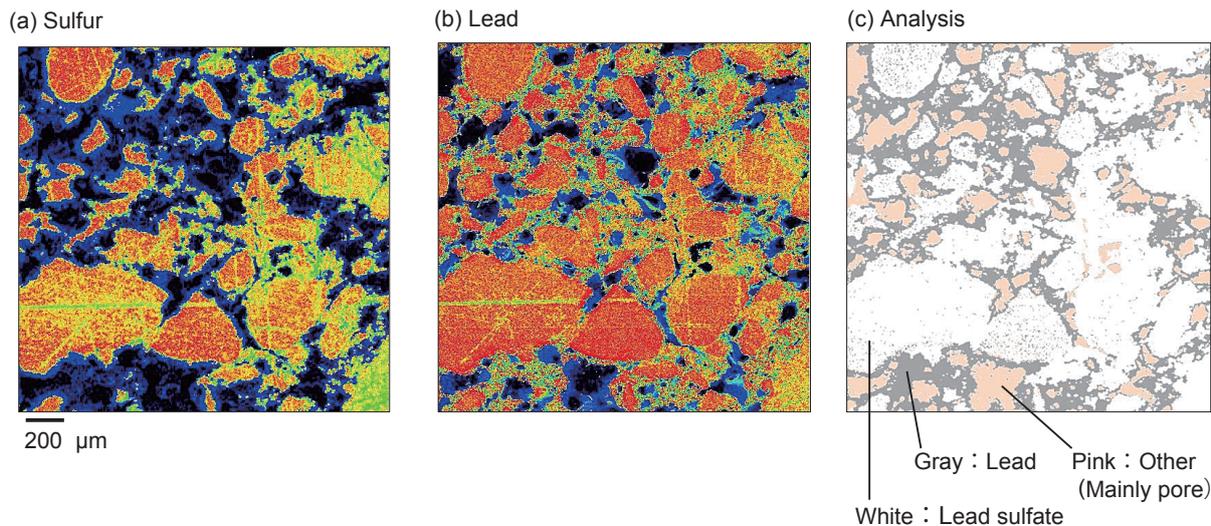


Fig. 8 EPMA mapping images of the test electrode containing 2.3 mass% carbon.

(a) and (b) are sulfur and lead mapping images, respectively. (c) is an analysis image of differential between (a) and (b).

参考文献

1. 北條英次, 山下讓二, 岸本健二郎, 中島博人, 笠井勝夫, *Yuasa Jiho*, **72**, 23 (1992).
2. 小池哲夫, 林俊明, 比嘉直樹, 西田一美, 坪田正温, *GS News Technical Report*, **54** (2), 6 (1995).
3. K. Nakamura, M. Shiomi, K. Takahashi and M. Tsubota, *J. Power Sources*, **59** 153 (1996).
4. M. Shiomi, T. Funato, K. Nakamura, K. Takahashi and M. Tsubota, *J. Power Sources*, **64** 147 (1997).
5. 足立昌司, 岡田祐一, 塩見正昭, 坪田正温, *GS News Technical Report*, **57**(1), 10 (1998).
6. 北條英次, 小池哲夫, 中山恭秀, *Yuasa Jiho* **87**, 11 (1999).
7. 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).
8. 小淵晋, 京真観, 稲垣賢, 竹内泰輔, 和田秀俊, *GS Yuasa Technical Report*, **13** (2), 15 (2016).
9. 中尾浩一郎, 前田真之, 喜多見俊男, 榎本朋之, *GS Yuasa Technical Report*, **12** (1), 21 (2015).
10. 與儀朗, 清水浩幸, 喜多見俊男, 榎本朋之, *GS Yuasa Technical Report*, **11** (1), 31 (2014).
11. 濱野泰如, 伴郁美, 平川憲治, 山口義彰, *GS Yuasa Technical Report*, **13** (1), 14 (2016).
12. 新井勇貴, 堤誉雄, 山口義彰, *GS Yuasa Technical Report*, **11** (1), 24 (2014).
13. 新井勇貴, 平川憲治, 山口義彰, *GS Yuasa Technical Report*, **12** (2), 18 (2015).
14. Y. Yamaguchi, M. Shiota, Y. Nakayama, N. Hirai and S. Hara, *J. Power Sources*, **85** 22 (2000).