

1. 鉛蓄電池の充放電効率

静岡県立浜松北高等学校 物理・化学部 化学班

2 年 高瀬 伶音、田代 憲太朗

1 年 木山 航平、杉田 武弘、鈴木 隆永、松井 早紀

山下 莉央、若林 隼平、渡邊 達也

1. 研究の動機・目的

昨年度、ダニエル電池の研究を行った。これは充電できない一次電池であるが、身の回りでは、充電し繰り返し使える二次電池が使われている。教科書には充電した電気量は放電時に何%とりだせるか記載はなく、疑問を抱いた。そこで、鉛蓄電池の充放電効率について研究することにした。

2. 研究の内容

研究 A 充放電回数の変化と放電効率の関係

研究 B 負極のサルフェーションの有無による充放電効率と充電時電圧の違い

※以下は結論のみ記載

研究 C 充電電流の大小と充放電効率の関係

研究 D Pb 板表面の研磨状態と充放電効率の関係

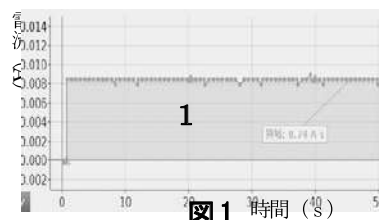


図1 時間 (s)

充電時の電流量 (面積①)

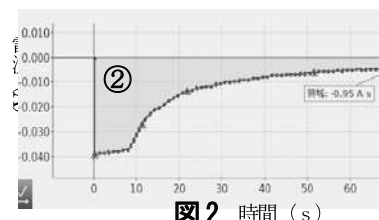


図2 時間 (s)

放電時の電流量 (面積②)

※充放電効率とは

電流量(C)は電流値(A)×時間(s)で表される。図 1 の面積①は充電時電流量、図 2 の面積②は放電時電流量である。そこで、充放電効率は、
放電時の電流量②÷充電時の電流量①×100(%)と計算される。

3. 2013年度（本年度）の研究

乾電池を用い充電電圧を 3V で一定にしても、電流値が変化してしまう。また、2 分間の充電の間にも電流値は変化し、充電回数によっても変化する。これでは、毎回一定の電流量(C)を充電できない。そこで、電流値を一定に制御できるガルバノスタットを用いることにした。

また、極板に使用する鉛板の面積を一定にし、手の脂がつかないようにするためにビニール手袋や絶縁体ピンセットを用いて研磨するなどの細心の注意を払った。



電源装置および測定機器

ガルバノスタット

(北斗電工 HA-151A)

電流値を一定に制御できる。

【研究 A】 充放電回数と充放電効率の関係

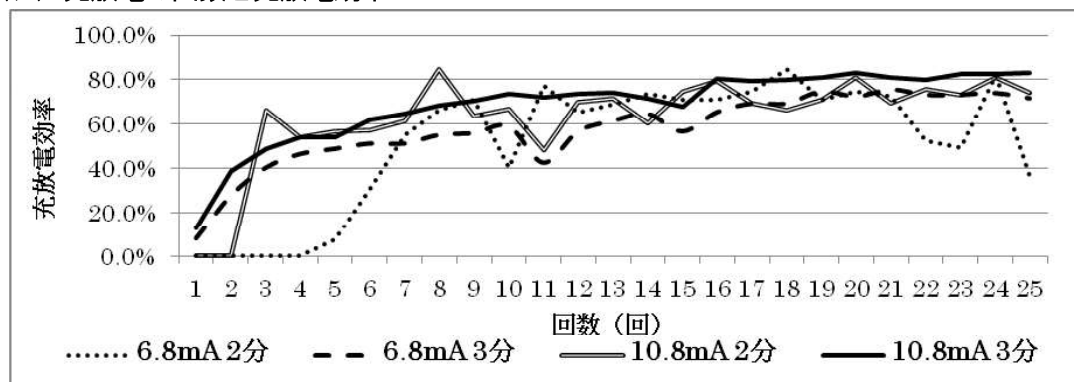
(1) 実験方法

- (1) 3mol/L 希硫酸水溶液、やすりで研磨した $2 \times 2.2\text{cm}$ の Pb 板を用いる。希硫酸に浸す面積 8.8cm^2 、電極間距離は 2.5cm とした。
 - (2) 充電時間は 2 分、ガルバノスタットで充電電流は 8.6mA (一定)で充電をする。
 - (3) 放電時は 50Ω の固定抵抗に接続し、放電時の電流値を測定する。
 - (4) 同じ電極を用いて 25 回で充放電を繰り返し、1 回ごとの充電電気量(C)、放電電気量(C)を求める。充放電回数 25 回それぞれの充放電効率を計算する。
 - (5) 上記(1)~(4)の測定で充電を 2 分その他 3 分、電流は 8.6mA の他 10.8mA の 4 種類で行う。
 - (6) 電極の状態を調べるため、未使用の Pb 板、1、3、25 回の充電後と放電後それぞれの正極と負極の電子顕微鏡写真を撮影。
- ※写真は浜松工業技術支援センターにて撮影。



(2) 実験結果

(ア) 充放電の回数と充放電効率



グラフ 1 電気量を変化させた充放電回数と充放電効率

グラフ 1 から、初期の充放電では、充放電効率は極めて低くなる。その後は上がり続け、10 回以降に 70~80%で安定する。最も効率が良いのは、充電電流量が最も大きいグラフ(10.8mA,3 分)。

6.8mA,3 分の充電と 10.8mA,2 分の充電では、充電した電気量は同じであるが、電流値が大きい充電(10.8mA,2 分)の方が効率は良かった。

また、10 回付近で極端に効率が下がり、他にも落ち込む箇所が 25 回の内に数回ある。

(イ) 負極の電子顕微鏡写真

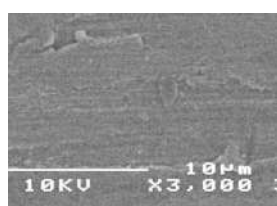


図 3 実験前の Pb 板
何も付着していない

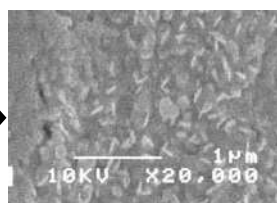


図 4 1 回充放電後負極
細かい PbSO₄ 結晶

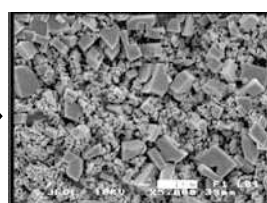


図 5 25 回充電後負極
成長した PbSO₄ 結晶

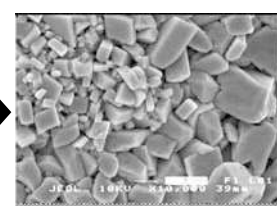


図 6 25 回充放電後負極
以上の結晶に成長

図3~6より充放電を重ねると、負極で放電後に生じる PbSO_4 の結晶が棒状から、直方体に成長する。教科書には充電により負極の PbSO_4 は Pb に変化するとあった。しかし、図5からは充電後もかなりの PbSO_4 が全体を覆っているのが分かる。

(ウ) 正極の電子顕微鏡写真

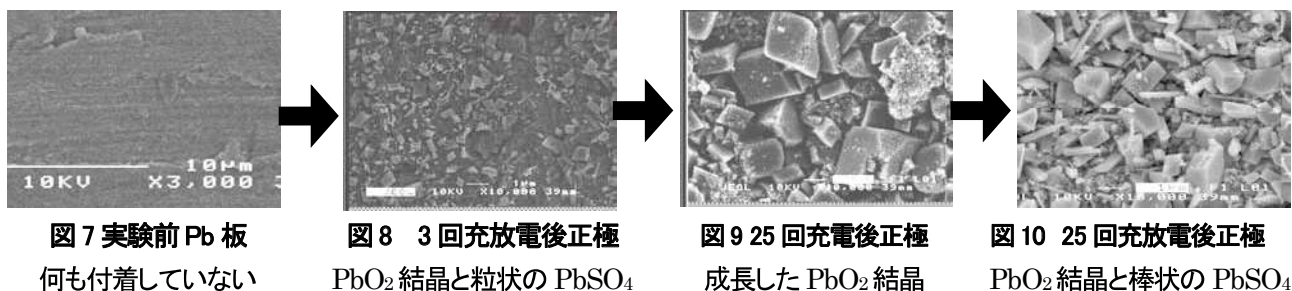


図7~10から、正極でも充放電を繰り返すと PbO_2 の結晶が大きく成長した。その形は宝石のような多面体である。また、図11から PbO_2 の剥落が見られる。

教科書には、放電により正極の PbO_2 は PbSO_4 に変化するとある。しかし、図10からほとんどの PbO_2 が残っており、その上から粒状や細い棒状の PbSO_4 の結晶が付着したのが分かる。

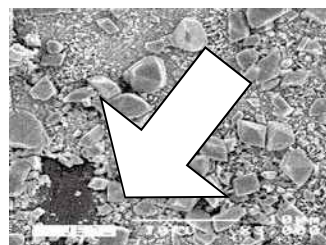


図11 PbO_2 の剥落

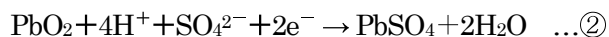
(3) 考察

初期充電では充放電効率は極めて低い値であった。それは、初期の1、2回の充電で、正極として実験開始時に用いた Pb を PbO_2 に変化させなければいけないためであると考えた。この初期の充電時の反応式は



であり、①の反応から PbO_2 が生成されなければ鉛蓄電池としての充電ができないはずである。つまり、この間には電気を蓄えていない。①の反応が比較的起こりにくいいため、初期の充電では大きな電気量が必要であると考えられる。

一度、 PbO_2 ができたら教科書にあるように、放電が行われる(次式)。



その後は、②の可逆反応が充放電として安定して繰り返されるため10回以降の充放電効率は、ほぼ安定して約70%以上を維持するのであろうと考えた。

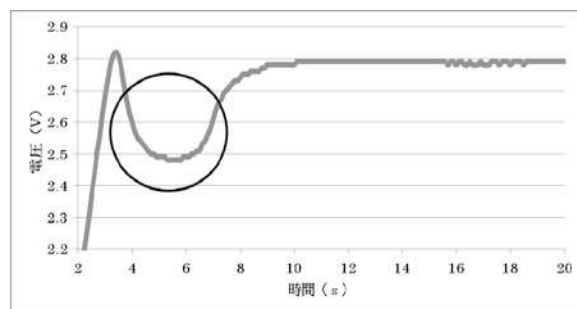
負極では、絶縁体の PbSO_4 の結晶ができるため、充放電効率は下がると思われた。しかし、回数を重ねるごとに効率が上がった。負極での PbSO_4 による影響よりも、正極での PbO_2 の影響の方が大きかったためだと予想できる。教科書によると、正極では PbO_2 が放電により PbSO_4 に全て変化するはずだが、かなりの PbO_2 の結晶が残っていることが電子顕微鏡写真で明らかになった。そのため、繰り返される充電により PbO_2 の結晶が大きく成長し、表面積が増加した。これにより充放電効率が上がったと考えられる。

グラフ 1 で、10 回付近やその以後でも、大きな充放電効率の低下があった。この現象は、図 11 から正極の PbO_2 が剥落したことが確認できたため、 PbO_2 の表面積が減少したことが原因だと思われる。

また、 PbO_2 の剥落部や亀裂の上に大きな PbO_2 の結晶があることは、 Pb 板表面が均質ではなく粗い方が、充放電効率が上がる可能性があることを示唆していると考えた。

(4) 実験中での発見

グラフ 2 から充電時の電圧を測定すると、開始直後に電圧が急上昇→下降→維持→上昇→安定する現象が見られた。電流を一定にしているにもかかわらず、電圧変化が見られるのは大きな疑問である。



グラフ 2 充電時の充電時間と充電電圧

【研究 B】 負極の PbSO_4 の有無による充放電効率と充電時電圧の違い

研究 A から PbSO_4 が効率を下げていていると考え、以下の実験を行った。

(1) 実験方法

- (1) $6.8\text{mA} \times 120\text{s}$ の充電・放電を 10 回繰り返す。
- (2) 11 回目の充電時に負極のみを研磨した新品の Pb 板に取り換える。
- (3) 10 回目までと同じ充電条件で 11 回と 12 回目の充放電を行う。
- (4) また上記(1)~(3)と同じ操作をした後、11 回目の充電を長時間(30 分)行い、電圧変化を測定する。

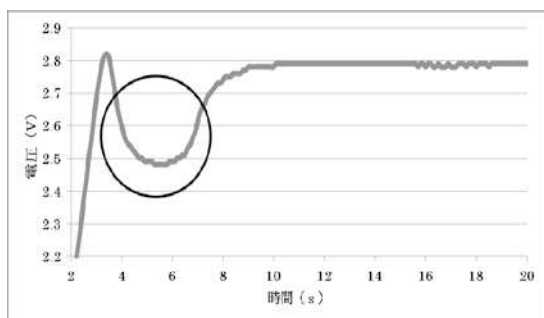
(2) 結果

下表より 10 回目までは全く同じ条件で 20 回充放電を行ったが、11 回目に新品の鉛板に取り換えたことで飛躍的に充放電効率が向上した。

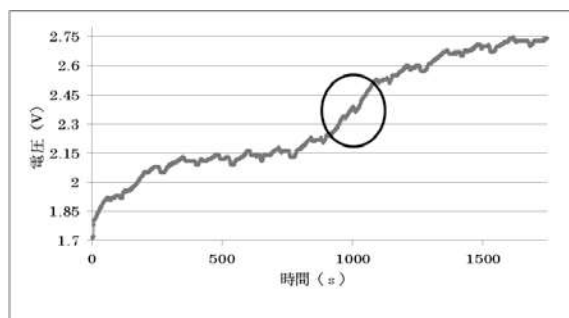
	10 回目の充放電効率	11 回目の充放電効率	12 回目の充放電効率
(ア) 負極の Pb を取り換えない	57%	61%	69%
(イ) 負極の Pb を新品に換える	57%	71%	78%

表 1 負極の Pb 板を新品に換えた充放電効率

また、負極を新品の Pb 板に取り換えて長時間充電すると、下のグラフ 3,4 から、取り換えなかった場合と全く異なる電圧変化が見られた。2.35V 付近で急激に電圧が上昇し、負極から水素が発生した。その後電圧は緩やかに上昇しながら安定し、水素は発生し続けた。



グラフ 3 負極を取り替えない 11 回目充電時電圧



グラフ 4 負極取り換えた 11 回目充電時電圧

(3) 考察

グラフ 3 においては、充電開始時に付着している PbSO_4 を正極では PbO_2 、負極では Pb に変化させる必要がある。この時、反応の活性化エネルギーにより電圧の立ち上がりがあり、一度反応が起こると、低電圧(低エネルギー)でも反応するのではないかと考えた。

グラフ 4 においては、長時間充電を続けると充電可能容量が減るため、充電しにくくなると考えられる。そのため、電圧が上昇したとの仮説を立てた。これら現象も今後の課題である。

4. 結論

- (1) 充放電を重ねると、正極では PbO_2 の成長で充放電効率が上昇し、負極ではサルフェーションにより充放電効率が低下する。ただし、充放電効率への影響は、正極の方が大きい。
- (2) 教科書の充放電反応は完全には起こらない。充電後の負極に PbSO_4 の、放電後の正極に PbO_2 の結晶が残ることが電子顕微鏡写真から明らかになった。
- (3) 初期充電時に充放電効率が極めて低いのは正極の Pb を PbO_2 に変化させているためと思われる。充放電を繰り返すと、充放電効率は 70~80% に安定する。
- (4) 充電電流が一定でも電圧は変化する。負極の PbSO_4 の量で、その変化は異なる。
- (5) 充電電流が小さい程、 Pb 板全体に細かい PbO_2 が付着する。大きすぎる程、正極から酸素が発生しロスが生じる。充電不能になる程でなければ、比較的小さい充電電流が向いている。
- (6) 正極の Pb 板は粗く研磨し、負極の Pb 板は新品のものをを用いると充放電効率は向上する。

5. 展望

今回は完全放電をしたが、一般に起電力の 8 割放電だと寿命が延びる。その充放電効率を研究したい。

6. 参考文献

- ・電気化学 (渡辺正・金村聖志・益田秀樹・渡辺正義著 丸善株式会社)
- ・新しい電池の化学 (梅尾良之著 講談社) ・化学 I 教科書 (数研出版)