

3. 鉛蓄電池の充放電効率 part3 ～PbO ペースト塗布による電池性能の向上～

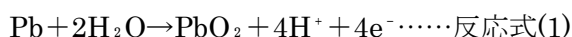
静岡県立浜松北高等学校 物理・化学部 電池班
2 年 杉本政隆 秋山凌慶 藤田祐也 1 年 大谷裕人 鈴木啓太 野中雄仁 宮本天樹

1. 研究動機

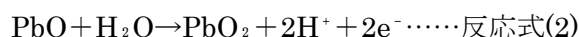
本年度の研究では、一般的にバッテリーに使われている鉛蓄電池は極板に PbO ペーストを塗布して極板を作成するという記述を文献で見つけ、PbO ペーストの塗布による充放電効率(%)、電池性能の向上を目的とした。

2. 仮説「充放電効率は向上する」

昨年度までの研究の鉛蓄電池は、正極・負極の両極に Pb を用いて、反応式(1)のような正極を PbO₂に変化させる化成を行う実験をした。



本研究は鉛板に PbO ペーストを塗布するため、極板表面の化成反応は反応式(2)のようになる。



反応式(2)は反応式(1)と比べ、反応に関与する水分子は 1 つ、電子 e⁻ は 2 個少ないため PbO₂が容易に生成され、従来の鉛板より充放電効率(%) ※1)は上昇、電池性能の向上につながると考えた。

※1) 充放電効率(%)

電気量(C)は電流値(A)×時間(s)で表される。充放電効率(%)は充電時に要した電気量の何%が放電可能かを表した数値である。

$$\text{充放電効率(}\%\text{)} = \frac{\text{放電時の電気量(C)}}{\text{充電時の電気量(C)}} \times 100(\%) \text{ と計算される。}$$

3. 【実験 A】 PbO ペーストにより充放電効率(%)は上昇するか

3-1 極板の作成

- (1) 2.2cm×5cm の Pb 板に十字格子の溝(グリッド)をつける。
- (2) 3mol/L 硫酸と PbO を 7 : 3 の質量比で混合し、1 g の PbO ペーストを作る。
- (3) (2)のペーストを塗布する。
- (4) 極板を湿度 100%に保った密閉容器に 24 時間置く [熟成工程]。
- (5) 底面にシリカゲルを敷いた密閉容器に吊るし、ホットスターラーで容器内温度を 45℃に保ち、24 時間乾燥させる [乾燥工程]。

*極板は次の 3 種類を作成した。

極板① …PbO ペーストを塗布しない鉛板

極板② …PbO ペーストを塗布し、熟成工程をせず、乾燥工程のみをした極板

極板③ …PbO ペーストを塗布し、熟成工程と乾燥工程をした極板

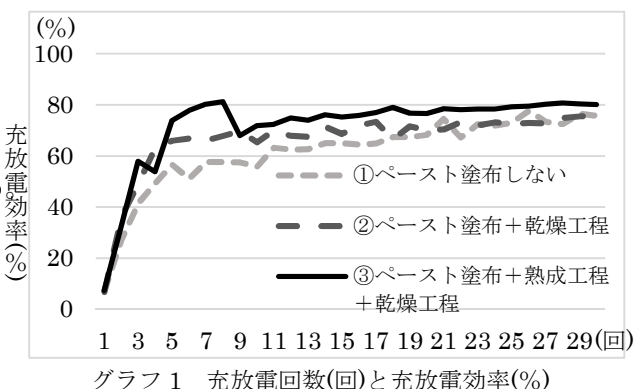
3-2 充電・放電時の電流・電圧測定

- (1) ビーカーに 3mol/L 硫酸 200ml を入れ、極板間距離 2.5cm、溶液との接触面積(22×20mm ×両面)となるよう固定、電源装置と接続。
- (2) 直流化安定電源装置を用い、一定電圧の 3.0V で 60s 間充電する。
- (3) 切り替えスイッチで回路を 100Ω の固定抵抗に接続し 放電する。
- (4) (2)の充電、(3)の放電時に、測定機器のデータロガーを用い、電流値・電圧値を測定する。
- (5) 1 回の充電・放電を 1 セットと数え、30 セット繰り返して測定データを得る。

4. 結果

4-1) 充放電効率(%)の推移

グラフ 1 は充放電を繰り返すと、充放電効率(%)がどのように推移したか表したものである。熟成工程、乾燥工程を行った極板③が最も良い効率を示している。しかし、最終的な充放電効率(%)は 70~80% とほぼ同じである。また、極板①、②、③を比べても、初期(3~10 回)の充放電効率(%)が 20% 程異なるものの、その後は同様に推移するため、ペースト及び熟成工程の有無は充放電効率(%)に影響を及ぼしているとは言い難い。

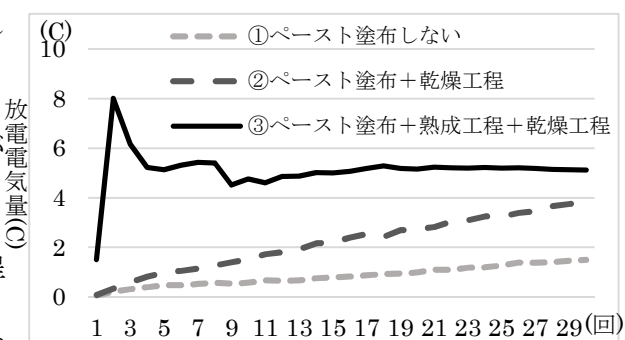


グラフ 1 充放電回数(回)と充放電効率(%)

4-2) 充放電回数と充電時及び放電時に流れた電気量(C)

グラフ 2 は放電時の電流値(A)から算出した放電電気量(C)が充放電回数によりどのように推移したか表したものである。

上記 4-1)より、充放電効率(%)は、極板③が最も高効率だったものの、極板②と大きな違いはなく、熟成工程の効果は見られなかった(グラフ 1)。しかし、グラフ 2 から、熟成工程を経た極板③は、突出して大きな電気量(C)を放電することが分かる。特に、充放電回数 2 回目における電気量(C)の差が著しく、熟成工程を経た極板③は、乾燥工程のみの極板②と比べて約 25 倍の電気量(C)を充電・放電している。

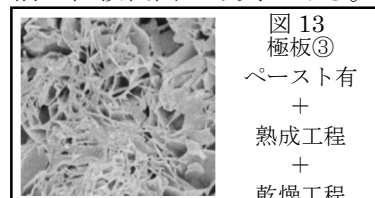
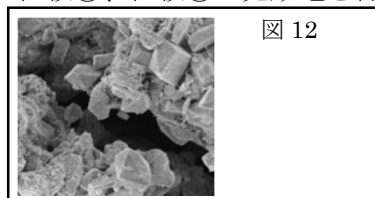
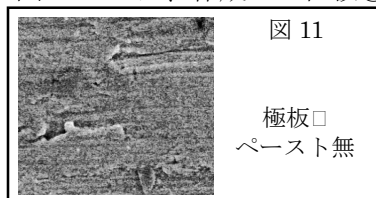


グラフ 2 充放電回数(回)と放電時の電気量(C)

また、極板①、②は、充放電を繰り返すことによって少しずつ電気量(C)が向上する。それに対し、極板③は、18 セット以降わずかに放電電気量の低下が見られるものの、安定した大きな電気量(C)を充電・放電することが分かった。つまり、熟成工程は、電池性能の 1 つである電池容量(単位質量あたり蓄電できる電気量)を高めるのに、大きく関わっていると言えよう。

4-3) 極板表面の電子顕微鏡写真

図 11~13 は、作成した極板①、極板②、極板③の充放電を行う前の極板表面の写真である。



ペーストを塗布した極板②、③の表面は塗布していない極板①の表面に比べ立体的であり、電解質溶液の硫酸と反応する表面積が飛躍的に大きくなっている。なお、熟成工程を行った極板③の結晶は、さらに細かく隙間が多い、多孔質になることが観察できる。

極板②
ペースト有
+ 乾燥工程

5. 考察

今年度の研究は、書籍「電池（金村聖志著 共立出版 2013 年）」で鉛板に硫酸と PbO を混合したペーストを塗布するという記述を見つけたことから始まった。鉛蓄電池は主に企業で研究されており、実験書や文献を探しても PbO を塗布する実験方法を見つけられなかった。実験当初は、PbO ペーストを塗布した後、乾燥工程のみを行っていた。その極板で充放電を行うと、1 回目の充電から PbO ペーストが次々と脱落した。そこで、PbO ペーストを塗布する極板について調べ、特許情報の紹介サイト(ekouhou.net)より、熟成工程を行うことを知った。乾燥工程前に熟成工程を行うと、PbO ペーストの脱落を抑えることが出来た。

なぜ熟成工程を行うことで充電・放電電気量(C)が増加したのだろうか。湿度の高い容器中に長時間 PbO ペーストを塗布した極板をおくと、PbO ペーストに含まれる強い吸湿性のある硫酸が容器内の水蒸気を吸収する。つまり、熟成工程後の PbO ペーストは、ペーストを塗布した直後に比べてより多くの水分を含んでいると考えられる。その極板を乾燥工程に移すと、より多くの水分が蒸発することで隙間ができ、多孔質になることが推察される(図 14)。その多孔質の極板を、鉛蓄電池の電解質溶液である硫酸水溶液に浸すと、硫酸が PbO ペーストの内部にまで浸透する。この大きな反応面積のため、正極、負極での酸化還元反応の反応速度が大きくなる。結果的に充電時に流れる電気量(C)と放電電気量(C)が増加したと考えられる。

なおグラフ 2 より、熟成工程を行った極板③は、1、2 セット目の放電電気量(C)が極板①、②と比べ、著しく大きい。つまりこの時、両極で電子の授受が起こる酸化還元反応の反応速度が非常に大きい。そして、この 1、2 セット目以降は、安定した電気量(C)で充電・放電することから、この 1、2 セット目に起こる反応は、正極に PbO₂、負極に Pb が生じる反応であると考えられる。その反応を以下の反応式(3)、(4)で示す。

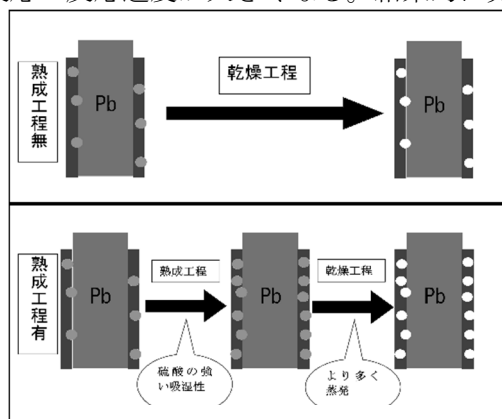
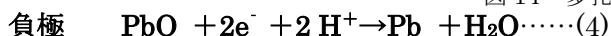
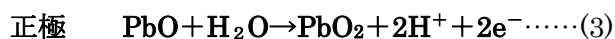


図 14 多孔質の極板の作り方

グラフ 3 は、充電・完全放電を繰り返した際の放電電気量(C)のグラフである。極板③は放電電気量(C)が大きいですが、20 セット以降、充放電を繰り返すと、放電電気量(C)はわずかながら低下していく。その原因は、放電時に生成する PbSO₄ 結晶が硬質化したからと考えられる。結果として、充電時に PbSO₄ が PbO₂ に変わる反応が起こりにくくなり、放電電気量の低下が起きたのではないだろうか。

そこで、放電時に完全放電※2)せず不完全放電※3)すれば、放電電気量の低下を防ぐことが出来るか、実験 B を行った。

※2)完全放電は、充電した電気をすべて使い切り、放電時の電流値が 0A になるまで放電すること。(実際の実験では、電流値が 0.002A まで降下すると、その後なかなか低下しないため、その電流値になった時点で完全放電とした)

※3)不完全放電は、放電時間を決めて放電を途中で打ち切り、充電電気量を一部残して放電すること。

6. 【実験 B】 不完全放電により充放電効率(%)は上昇するか

実験方法

6-1) 極板の作成

実験 A と同様の方法で、極板①~③を作成する。

6-2) 充電・放電時の電流・電圧測定

充電時は実験 A と同様 電圧 3V で 60 s 間の充電を行う。また、放電時は完全放電と不完全放電は次のように放電操作が異なる。

完全放電 …電流値が 0.004A まで低下するまで放電を行う。

不完全放電…放電電圧が鉛蓄電池の起電力の 90%である 1.8v まで低下した時点で放電をやめる。

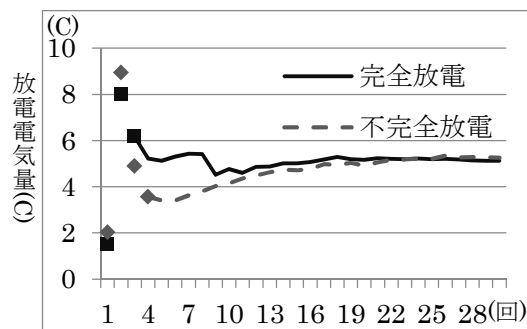
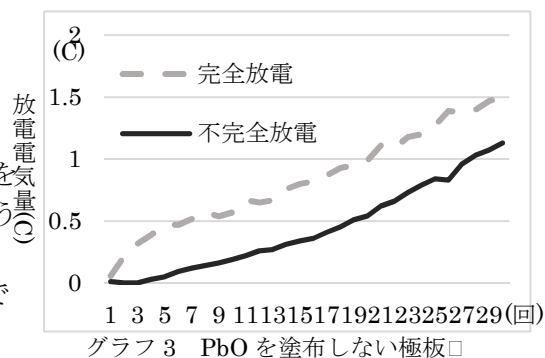
6-3) 3 種類の極板について測定

極板①、②、③をそれぞれ完全放電時と不完全放電時の異なった放電条件で行う。

7. 結果

7-1) 完全放電時と不完全放電時の放電電気量 (C)

グラフ 3、4 は充放電回数と放電電気量(C)を表し、それぞれ完全放電と不完全放電をしたデータをグラフ化したものである。これらのグラフは用いた電極が異なり、



グラフ 3 は、ペーストを塗布しない極板①、グラフ 4 はペーストを塗布し、熟成工程をした極板③である。

グラフ 3 では、不完全放電の電気量(C)は完全放電に比べ大きく下回る。グラフ 4 を見ると、極板③の放電電気量(C)は極板①、②と比べると、著しく大きい。そして、完全放電では、26 回以降放電電気量(C)が低下する傾向が見られるが、不完全放電では一回ごとに上昇する。そのため、24 回目まで不完全放電の放電電気量(C)は完全放電を上回る。

7-2) 極板表面の電子顕微鏡写真

図 15 は完全放電を行った極板、図 16 は不完全放電を行った極板の 20 セットの充放電後の極板の表面写真である。完全放電をした図 15 は放電時に生成する PbSO_4 により多孔質の隙間がふさがり、表面積が減少していることが観察できる。それに対し不完全放電をした図 16 は結晶により隙間がふさがることなく多孔質が維持されていることが分かる。

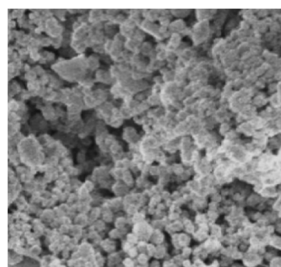


図 15

完全放電を行った正極

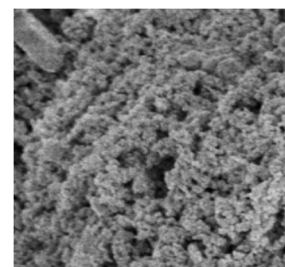


図 16

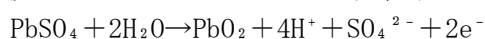
不完全放電を行った正極

8. 考察

グラフ 3 を見ると、PbO ペーストを塗布していない Pb 板の極板①は、不完全放電を行うと、完全放電と比べ、放電電気量は大幅に小さい。つまり、PbO ペーストを塗布しないと充電電気量の一部が自己放電し、減衰してしまうと考えられる。

グラフ 4 から極板③は、充放電を繰り返すと、完全放電を行った場合、充電電気量(C)と放電電気量(C)は共に低下していくのに対し、不完全放電を行うと充電電気量(C)と放電電気量(C)は上昇していく。この結果は、不完全放電を行うことで、放電時に極板に析出する PbSO_4 結晶の硬質化(サルフェーション)を抑えられたためと推察できる。

この要因は PbSO_4 結晶にあると考えられる。鉛蓄電池の正極では放電時に生成する PbSO_4 が充電反応により PbO_2 に可逆的に変化すると教科書に記載されている。



しかし、実際には、この反応は完全には起こらず、充電後も PbSO_4 結晶が残存する。そして、充電・完全放電を繰り返すと PbSO_4 結晶はより大きく成長する。つまり、鉛蓄電池の劣化の原因は硬質化して PbO_2 に変化しない PbSO_4 結晶である。放電時に生成する PbSO_4 は完全放電を行うとより大きく成長し、図 15 のように多孔質の表面を塞ぐ。結果として反応面積が減少、放電電気量の低下が起きたと推察できる。それに対し、不完全放電時は完全放電時と比べ、 PbSO_4 結晶が成長しにくいため多孔質の隙間を塞ぐことなく、表面積が維持されていることが図 16 よりわかる。

また、完全放電は電流値が限りなく 0A になるまで放電を行っているため、その時の電圧は低くなっている。完全放電で得られる電気量は電圧 1.8V 以上の電気量に加えて 1.8V 未満の電圧の電気量を含んでいる。(図 17)そのため、電池の実用性を考えると、

完全放電時の電気量の一部は実用的でないと言える。最終的に完全放電時の放電電気量のうち約 20% が 1.8V 未満の電圧であるため、実際に使用可能な電気量はグラフ 6 の完全放電のグラフからさらに約 15%~20% 差し引く必要がある。そのため、常に 1.8V 以上の電流を放電する不完全放電時(図 18)の方が効率的であると言える。

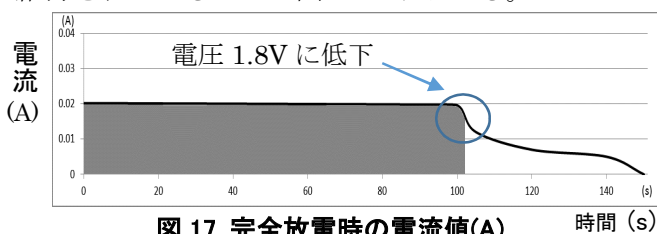


図 17 完全放電時の電流値(A) 時間 (s)

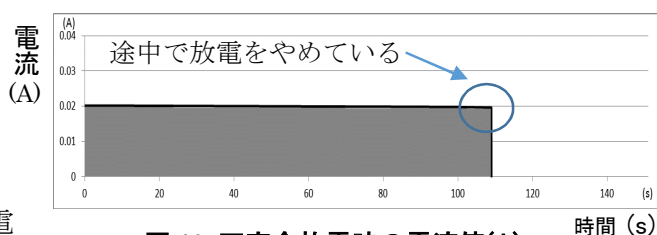


図 18 不完全放電時の電流値(A) 時間 (s)

9. 研究成果

ペーストを塗布し、熟成工程、乾燥工程を行うことで、放電電気量は飛躍的に上昇する。また、不完全放電を行うと、電池の劣化を抑えられ、充放電を繰り返しても安定した電気量を取り出せる。

10. 今後の課題

今年の研究においては、グリッドの効果を確認することが出来なかった。 PbO ペーストを薄く塗り、グリッドによる凹凸を表面に露出させることで結果が変わる可能性があるため、検証していきたい。

ペーストに用いる PbO をすり鉢等で細かくしたり、熟成や乾燥工程の温度、時間を変えたりすることで、さらに大きな表面積の電極を作成できる可能性があることが本研究で分かった。今後は、より大きな電気量を放電する電池を作成、性能向上を目指したい。

11. 参考文献

・高等学校教科書 化学(数研出版 2015 年) ・電池(金村聖志著 共立出版 2013 年) 他 7 冊