

鉛蓄電池の充放電効率 Part4

～負極活物質改良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 2年 大谷祐人 他6名

1 動機

化学の教科書に、鉛蓄電池は負極Pb、正極PbO₂を用いると記載されているが、酸化鉛PbO₂板は販売されていない。そこで、通常の実験では、Pb板を両極に用いて電流を流し正極をPbO₂にする。この操作を“化成”という。本校でも、一昨年度までの研究では実験開始時に電極板としてPb板を用いてきた。一般的にバッテリーに使われている鉛蓄電池は、電極板にPbOペーストを塗布して電極板を作成するという記述をインターネット上で見つけ、PbOペーストを作成し、PbOペーストを塗布した電極板作成から始めた。鉛蓄電池の電極板にPbOペーストを塗布し、熟成・乾燥工程を行うと、充放電効率[%]と放電電気量[C]は増加するが、充放電が30回に及ぶと、どちらも減少傾向にあることが分かった。そこで、今年度は昨年度研究に用いたPbOペーストに工夫を加え、電池性能向上と電池の長寿化を目的にした。

2 仮説

インターネット上の記述により、本研究に用いる電極板には、負極活物質として硫酸バリウムもしくは活性炭を添加したPbOペーストを塗布した。これにより、放電時に電極板表面に生成するPbSO₄結晶の硬質化(サルフェーション)を防ぎ、電池性能が向上すると予想した。電池性能とは充放電効率[%]と放電電気量[C]について指す。

充放電効率[%]は以下の式で算出した。

$$\text{充放電効率}[\%] = \frac{\text{放電時の電気量}[\text{C}]\text{②}}{\text{充電時の電気量}[\text{C}]\text{①}} \times 100[\%]$$

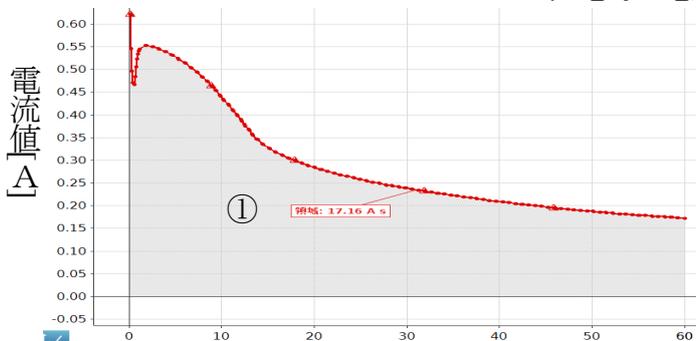


図1 充電時の電気量(面積①)

時間[s]

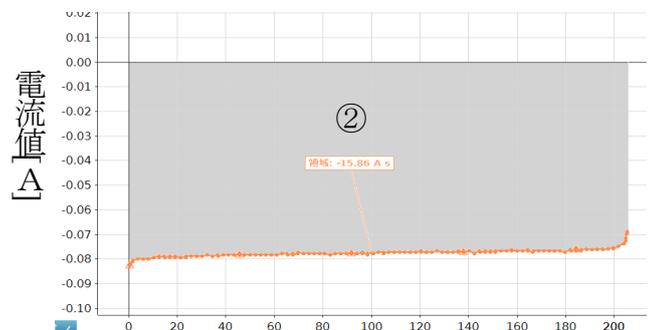


図2 放電時の電気量(面積②)

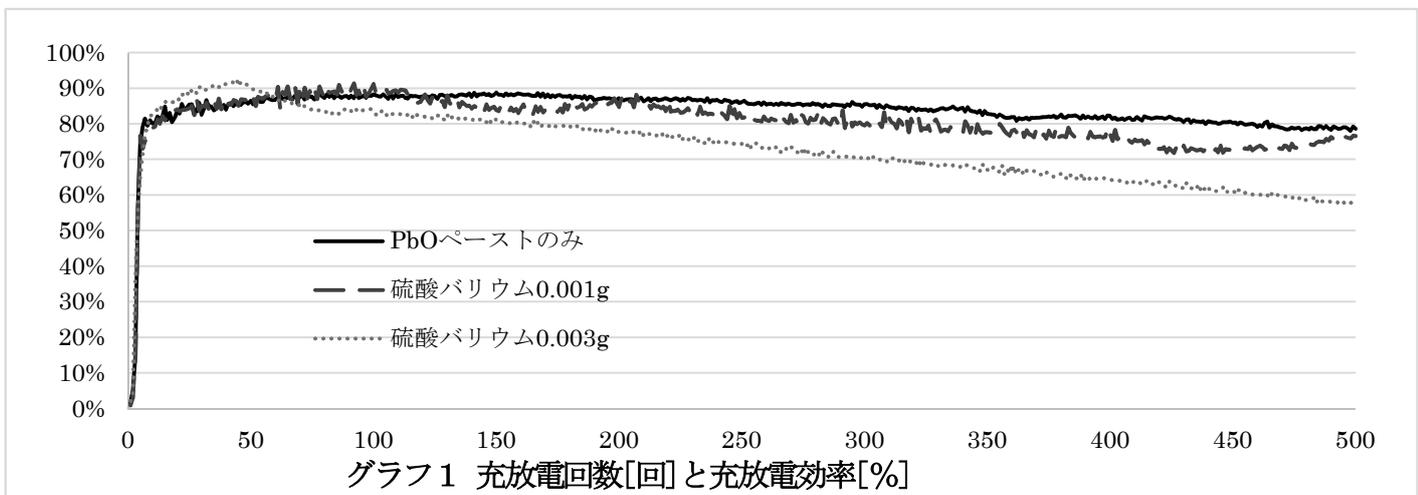
時間[s]

3 実験A 負極活物質に硫酸バリウムを添加することによる電池性能の変化

(1) 実験方法

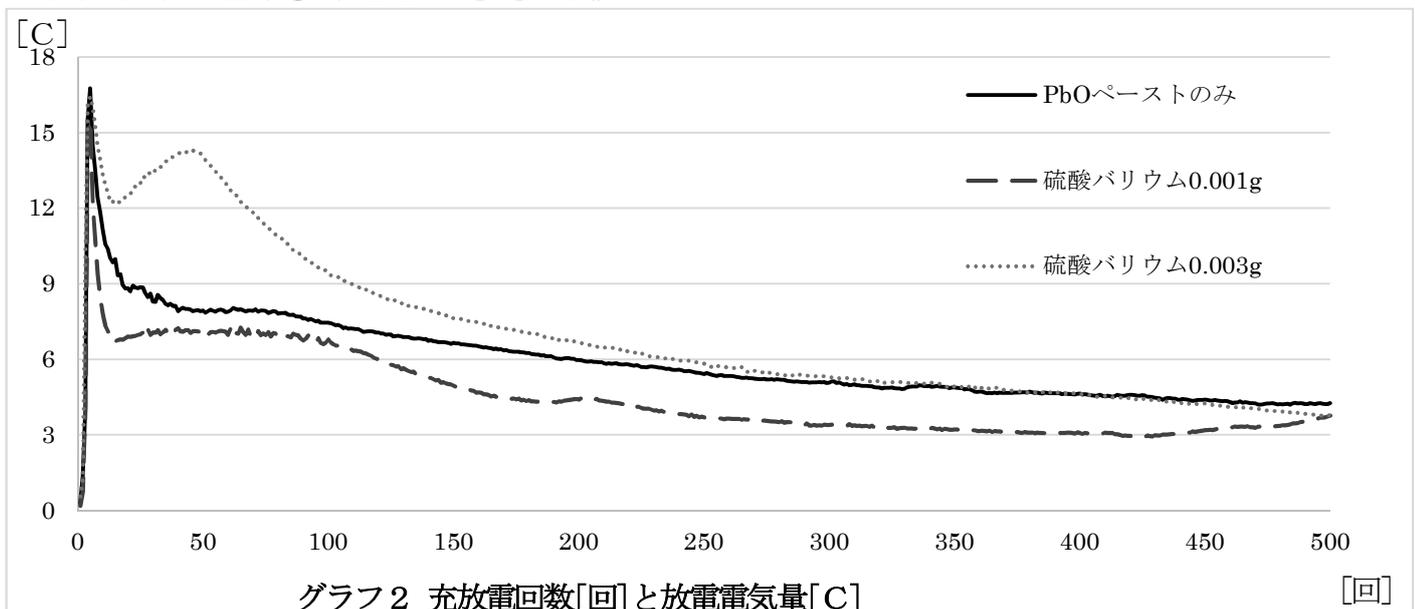
- ア 酸化鉛(II)と4.0mol/L硫酸を3:1の質量比で混合したPbOペースト1.2gを作製する。
- イ 硫酸バリウムをア.で作製したPbOペーストに添加し、Pb板に塗布する。硫酸バリウムの添加量は0.001g、0.003gの2種類。
- ウ 湿度100%、温度40°Cに保った容器内に、イで作製した電極板を24時間置く(熟成工程)。次に、シリカゲルを敷いた容器に電極板を吊し、温度45°Cで、24時間乾燥させる(乾燥工程)。
- エ 電圧を3.0Vに保ち60s間充電、その後50Ωの固定抵抗に接続し、放電を行う。1回の充電と放電を1セットと数え、この充放電を500セット行い、電流値・電圧を測定した。

(2) 実験A 結果① 充放電効率[%]の推移



グラフ1より、硫酸バリウムを添加すると、50セット目辺りの充放電効率[%]が一時的な向上を見ることが出来る。しかし、最終的な効率を比較すると、硫酸バリウムを添加したものはどちらもPbOのみのものよりも低い値を示す。また、硫酸バリウムの添加量が多いほど効率の低下は激しくなっている。

(3) 実験A 結果② 放電電気量[C]の推移



グラフ2より硫酸バリウムを添加した極板の放電電気量[C]は50セット目から100セット目辺りまでに向上している。また、硫酸バリウムを0.003g添加した極板の電気量は、50セット目辺りで飛躍的に上昇する。しかし、最終的な効率率はPbOのみのものよりも低くなっている。

(4) 実験A 結果③ 電極板の電子顕微鏡写真

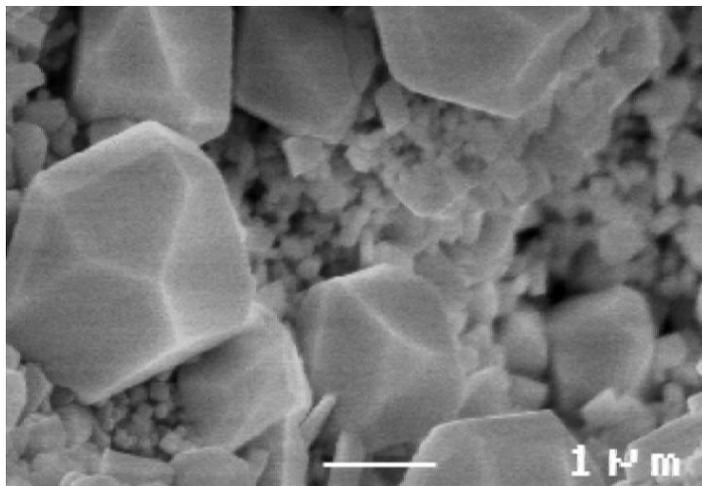


図3 PbO ペーストのみ
230セット 負極板写真

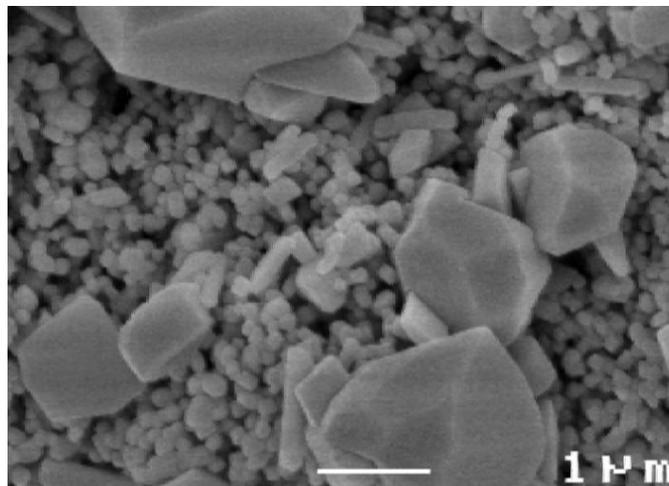


図4 BaSO₄0.003g 添加
230セット 負極板写真

図3・4より、硫酸バリウムを0.003g添加した負極電極板表面には、PbOペーストのみの負極板表面に形成されるPbSO₄結晶よりも小さな結晶が形成されている。また、硫酸バリウムを添加した量が多いほどPbSO₄結晶の肥大化・硬質化は抑制できている。

(5) 実験A 考察

PbOペーストに硫酸バリウムを添加したことによる効果は次の2点が考えられる。

- ・第一点は、放電時の反応によるPbSO₄結晶の平均粒径の肥大化・硬質化を抑制する効果。この効果によって、PbSO₄結晶がPbやPbO₂に戻る充電反応面積が増加する。その結果、PbSO₄結晶の硬質化を抑制し、電極板表面での反応面積の減少を抑制できる(良い効果①)。
- ・第二点は、硫酸バリウムが不純物となることによって、PbOペーストの脱落を促進する効果(悪い効果②)。

この2つの効果が電池性能を左右すると推察される。

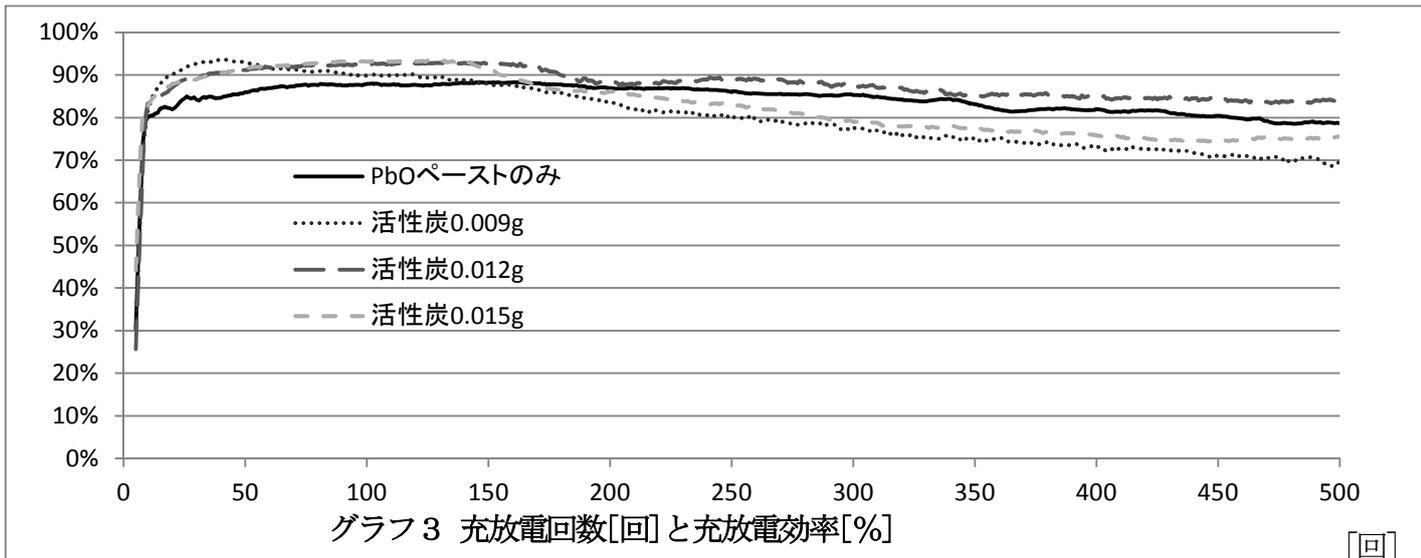
硫酸バリウムを0.003g添加したものは、①の効果のために実験初期(50セット目付近)では放電電気量[C]が上昇したが、②の効果により脱落が促進され、放電電気量が著しく低下したと考えられる。また、硫酸バリウムを0.001g添加したものは①の効果が十分に得られず、②の効果により、ペーストの脱落が促進されてしまった。その結果、充放電効率[%]が著しく低下したと考えられる。

4 実験B 負極活物質に活性炭を添加することによる電池性能の変化

(1) 実験方法

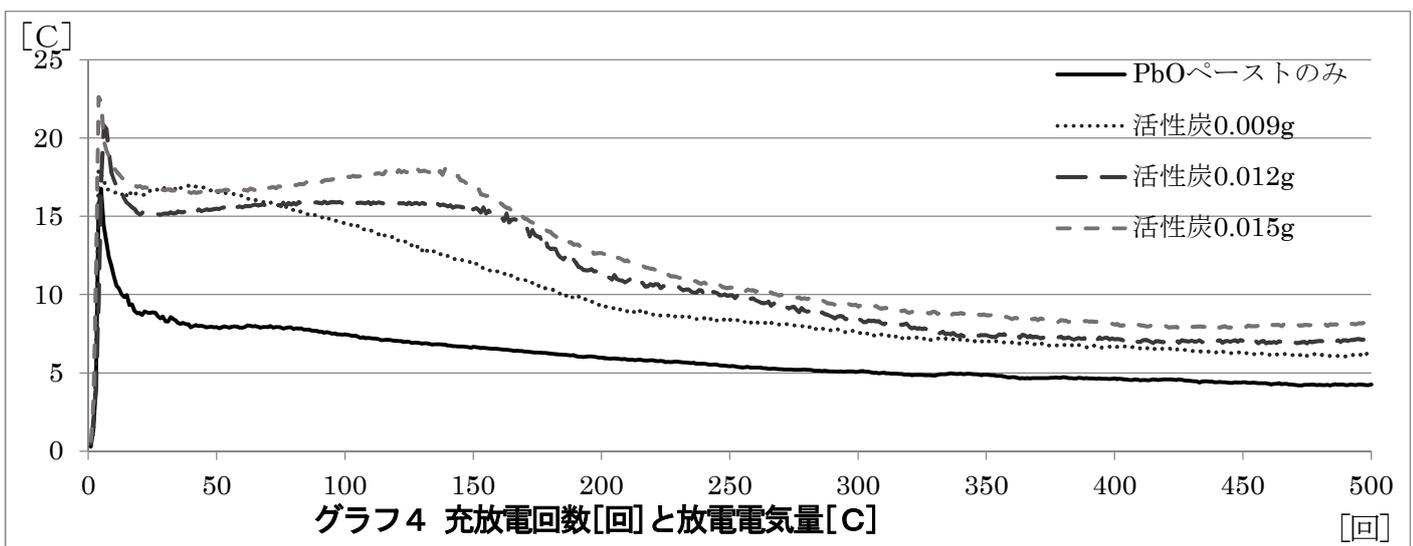
- ア 実験Aと同様にPbOペーストを作成し、硫酸バリウムの代わりに活性炭を添加する。活性炭の添加量は0.009g、0.012g、0.015gの3種類。
- イ PbOペーストをPb板に塗布し電極板を作成。
- ウ 実験Aと同様に充電・放電を行う。
- エ 電流値・電圧を測定し、充電・放電を500回繰り返す。

(2) 実験B 結果① 充放電効率[%]の推移



グラフ3より、活性炭を0.012g添加した場合は充放電の繰り返しによって起こる充放電効率[%]の低下をおさえることができている。しかし、活性炭を0.009g添加したものと0.015g添加したものは、PbOのみのものよりも充放電の繰り返しで起こる効率の低下が著しくなっている。

(3) 実験B 結果 充電・放電電気量[C]の推移



グラフ4より、活性炭を添加することで放電電気量[C]は、PbOのみのものと比較して、大きくなっていることが分かる。特に150セット目までは、活性炭を0.009g添加したものを除いて、PbOのみのものの約2倍の電気量を放電できている。また、最終的な電気量は活性炭の添加量が多いほど高い値を示す。

(4) 実験B 考察

活性炭の添加による効果は次の3点が考えられる。

- ・第1点は、 PbSO_4 結晶内部に活性炭が入り込むことによってペースト内部で電子伝導経路の役割を果たす導電パスになることで、充電反応が促進される点。これにより、 PbSO_4 結晶の硬質化が抑制される(良い効果①)。
- ・第2点は、活性炭が導電パスになることで充電反応が促進し、充電電気量[C]を大きくする効果(良い効果②)。
- ・第3点は、充電時に流れる電気量が大きくなることにより、充電時に電極板表面で生じる水の電気分解が促進されてしまう効果(悪い効果③)。

以上の三点の競合が電池性能を左右する大きな要因であると考えられる。

また、本研究では、データロガーで計測された充電電気量の値は、充電できている電気量ではない。データロガーで計測された充電電気量は充電時に流れる電気量であり、実際に放電できている電気量よりも大きい値を示していると考えられる(充電ロス④)。

活性炭を0.009g 添加したペーストの場合、①、②の効果は表れていたが、添加量が不十分だったため、③の効果である水の電気分解の促進によって充放電効率[%]の低下が促進されたと考えられる。また、活性炭を0.015g 添加した場合は、添加量が過剰であったため、③の効果で水の電気分解が促進され、①、②の効果を上回ったと考えられる。その結果、効率の低下が促進されたと考えられる。活性炭を0.012g 添加した場合は、①、②の効果が③の効果を上回ったために電池性能は向上したと考えられる。

5 結論

- (1) PbO ペースト1.2g に硫酸バリウムを添加することで、 PbSO_4 結晶の硬質化を抑制することが出来る。その結果、実験初期の放電電気量[C]は増加する。しかし、硫酸バリウムが PbO ペーストの脱落を促進してしまう。
- (2) 活性炭を PbO ペースト1.2g に対して0.012g 添加し、 Pb 板に塗布することで、電池性能は顕著な向上をみせた。さらに、電池性能の低下も抑制することも出来る。しかし、活性炭の過剰な添加や、添加不足は充放電を重ねることによる充放電効率[%]の低下を促進する。

6 今後の課題

- ・今年度の研究をふまえ、活性炭と硫酸バリウムのそれぞれの最適添加量の検証。
- ・高分子素材を添加することにより、ペーストの脱落を抑制できる記述を文献で見つけたため、添加する物質の改良。

7 参考文献

- ・高等学校教科書 化学 (数研出版2016年)
- ・電池 (金村聖志著 共立出版2013年)他7冊
- ・ekouhou.net (<http://www.ekouhou.net/>)