

3. 鉛蓄電池の充放電効率 Part2

～不完全放電は効率を向上させるか～

静岡県立浜松北高等学校 物理化学部 化学班 電池班

2 年 若林隼平 渡邊達也 杉田武弘 鈴木隆永 木山航平 松井早紀 山下莉央 他 3 名

1 研究の動機・目的

昨年度は、鉛蓄電池の充放電効率を完全放電させて評価した。しかし、私たちが日常で使っているスマートフォンなどは、バッテリー残量がなくないうちに充電することが多い。そこで、不完全放電と充電を繰り返した場合には、充放電効率は向上するのか研究した。

2 仮説 「総充放電効率は向上する」

鉛蓄電池の充放電における正極の化学反応式は以下の通りである。



教科書では、正極で放電時に生成する PbSO_4 は、充電すると全て PbO_2 に変化すると学習する。しかし、昨年度の研究から、充電・完全放電を繰り返すと充電後も PbSO_4 が残ることが判明した。この残存した PbSO_4 は硬質化して充電反応に支障をきたし、効率を低下させるといわれている。そこで、放電を完全に行わず、 PbSO_4 の生成を抑えれば、効率は向上すると考えた。

【実験 A】 不完全放電は充放電効率を向上させるか

3-A 研究方法

(1) 電極準備

鉛蓄電池は Pb と PbO_2 を用いるが PbO_2 は市販されていない。そこで実験に用いる電極は、この充放電を以下(a)、(b)の 3 回行うことで、 PbO_2 に変化させた。

- (a) ビーカーに、3mol/L 希硫酸水溶液を入れる。正極、負極ともに紙やすりで研磨した $2.2\text{cm} \times 5\text{cm}$ の Pb 板を固定。両極ともに希硫酸に浸す面積は片面 $2.2\text{cm} \times 2\text{cm}$ 、電極間距離は 2.5cm にした。充電時はガルバノスタット(図 1)を用い、充電電流は 8.00mA に一定にして、充電時間は 120s とした。

※ガルバノスタットは充電電気量(C)を一定に制御できる

- (b) 放電時は 200Ω の固定抵抗に接続し、完全放電をする。
この操作により、正極板の表面に PbO_2 が生成され、電極となる。
次の操作(2)より充電・放電回数の 1 回目と数え、この操作(1)の電極準備に要した充電・放電回数は、含めないものとする。

- (2) 充電時は $8.00\text{mA} \times 120(\text{s})$ 間通電する。また、本研究で、充電は全てこの条件で行い、充電電気量(C)は常に一定にする。
- (3) 放電時は 200Ω の固定抵抗に接続し、15、20、25(s)間の 3 通り行った。(不完全放電) (図 3)
- (4) その際、測定機器の※₁ データロガー(図 2)を用い、(2),(3)の電流値・(電圧)データを測定し、パソコンに取り込む。 ※₁ SPARK (島津理化) を使用
- (5) (2)・(3)の充放電を 1 回、2 回…(n-1)回繰り返し、n 回目の充電後の最後の放電時のみ完全放電を行う。(図 3)



図 1 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。

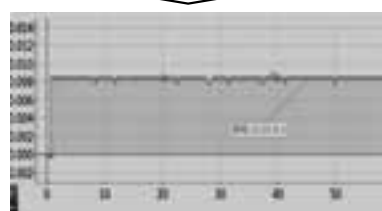


図 2 ガルバノスタットで
充電した時の
データロガーの表示画面
電流値が一定である

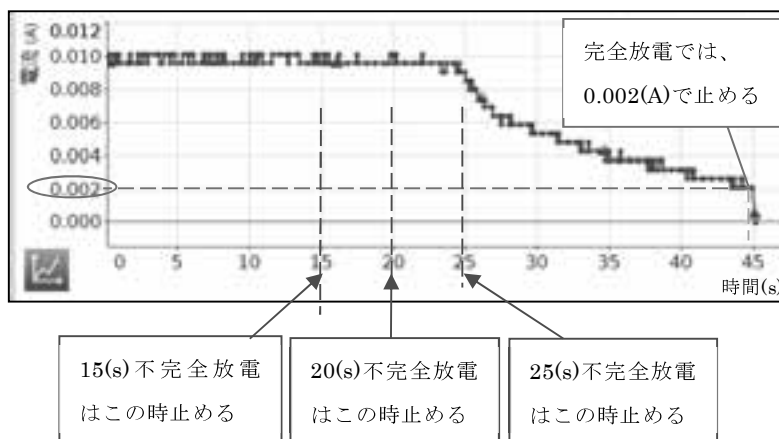


図3 放電時の経過時間(s)と放電電流(A)

完全放電、不完全放電で放電を停止するタイミングを示している

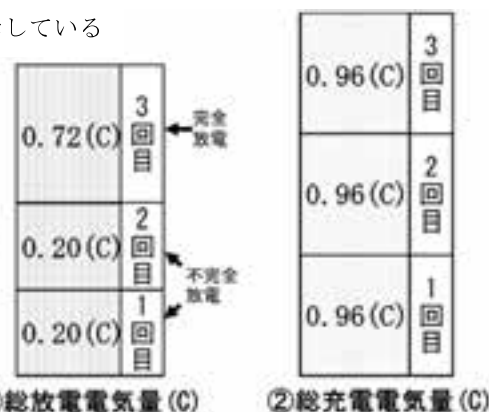
※2) 総充放電効率(%)は、次の式で計算する

$$\text{総充放電効率}(\%) = \frac{\text{①総放電電気量(C)}}{\text{②総充電電気量(C)}} \times 100(\%)$$

[計算例] 3回の充放電を行った場合の総充放電効率(%)

充電、放電の電気量(C)は右図による。

$$\frac{\text{①}0.20 + 0.20 + 0.72}{\text{②}0.96 + 0.96 + 0.96} \times 100 = 39(\%) \text{ と計算される}$$



4-A 実験結果

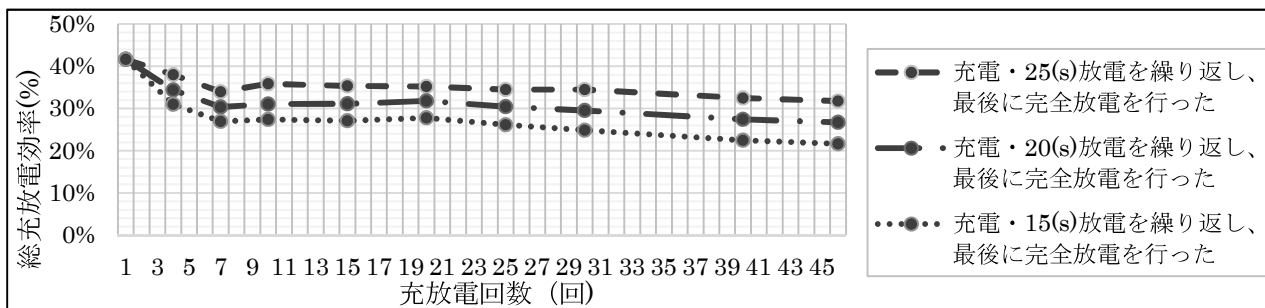


図4 充放電回数と総充放電効率(%)

図4より、充電・不完全放電の回数を増やすと、総充放電効率は40(%)からわずかに低下する。不完全放電を行ったことによる効率の向上は見られない。また、不完全放電の時間が短い方が総充放電効率は悪く、不完全放電の時間が25(s)、20(s)、15(s)と5(s)短くなるごとに効率が5(%)低くなる。そこで、不完全放電時間を長くして効率を高めようと不完全放電時間を30(s)に設定した。だが、30(s)経過する前に完全放電してしまい、30(s)不完全放電のデータは得られなかった。

5-A 考察

(1) 効率が低い原因は何か？ 次の①、②が考えられる。

①充電を行っても電気が貯まらない ②貯まった電気が自己放電する

①に関して、充電時に気体がわずかに発生したことから充電電気量に損失があった。しかし、前年度の実験からこのことは効率を大きく下げる原因ではない。では、電気が蓄積されてフル充電状態になり、それ以上充電できなかつたか。フル充電状態で充電すれば、電流は電気分解に使われて多量の気体が発生するはずだが、充放電を重ねても気体発生量は増加しなかつた。そのため、フル充電状態になっておらず、①が原因とは考え難い。

そこで、②の可能性について調べた。自己放電は極板表面上で起こることから、その状態を観察するため、正極板表面の電子顕微鏡写真を撮影した。(浜松工業技術支援センターにて撮影)

(2) 極板の電子顕微鏡写真

(ア) 正極の結晶

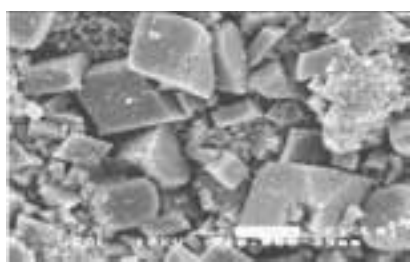


図 5 充電・完全放電を45回繰り返し、最後に充電した正極

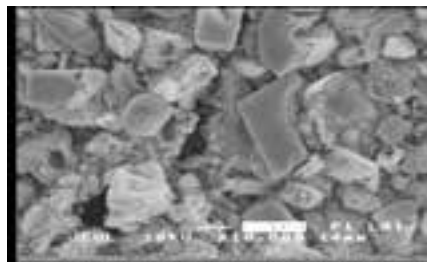


図 6 充電・不完全放電を45回繰り返し最後に充電した正極の極板上部

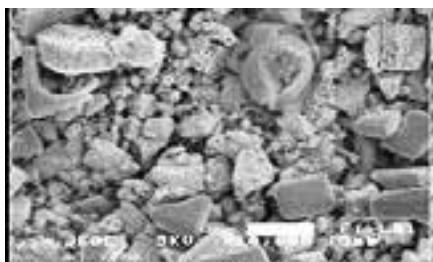


図 7 充電・不完全放電を45回繰り返し最後に充電した正極の極板下部

図 5 と図 6・7 を比べると、明らかに結晶の形状が異なる。図 5 では多面体の結晶が多く見られ、図 6・7 では、いびつな形の結晶が観察される。文献より多面体結晶は PbSO_4 と考えられるが、充電時に正極では、 PbSO_4 が PbO_2 に変化すると教科書で学習する。この多面体結晶が PbSO_4 か PbO_2 か調べるため、浜松工業技術支援センターにて X 線蛍光分析 (EDX) で、元素分析を行った。硫黄元素 S の含有率のデータは、充電後の正極と負極で違いがなく、正極に見られる多面体結晶は PbSO_4 と言える。

また、図 5 の多面体結晶が PbSO_4 である理由は他にもある。図 6・7 は、同一の極板の結晶写真であるが、電解質に浸した極板の下部で生成した結晶と上部で生成した結晶の写真である。(図 8) これは、電子顕微鏡写真撮影時に発見したことが、電解質に浸した電極の下部には比較的結晶が少なく、電極の中・上部に多く結晶が観察された。これより、電解質に浸した電極の上部の方が電流は流れやすいと考えられる。

図 6 の結晶は、この電流が流れやすい極板上部で形成されたため、充電反応が盛んに行われたのであろう。そのため、図 6 より図 7 の方が $\text{PbSO}_4 \rightarrow \text{PbO}_2$ の反応がより進行したと考えられる。また、この図 7 を一部拡大した図 9 は、多面体結晶が崩壊しかけているように見え、多面体結晶が変化する過程のようである。充電時には、 $\text{PbSO}_4 \rightarrow \text{PbO}_2$ に変化するため、図 6・7・9 に見られる小さく角が取れたような結晶は PbO_2 が生成し、多面体結晶は PbSO_4 と考えるのが妥当である。

また、図 5 と図 6・7 の極板を、一般のカメラ撮影したのが図 10 である。不完全放電を行った図 6・7 の極板の方がより濃い褐色である。 PbO_2 結晶は褐色であり、図 6・7 の極板の方が PbO_2 は多く付着している。充電・完全放電を繰り返し(45回)多く行った図 5 の正極の色は薄く、 PbSO_4 が多く生成し、 PbO_2 の付着が少ないことが肉眼で見える色からも分かる。

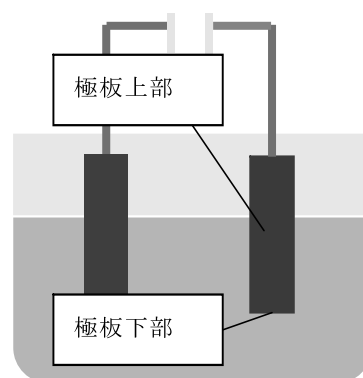


図 8 極板上部、下部

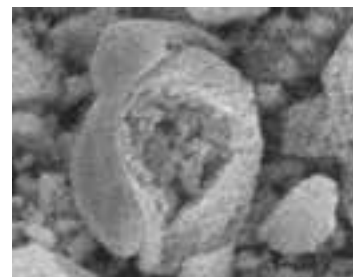


図 9 図 7 を一部拡大



図 10 完全放電(左) 不完全放電(右)した正極板写真
右の方が PbO_2 が多く付着している

(3) 自己放電が原因か

私たちの仮説の化学的根拠は、充電・不完全放電を繰り返した方が PbSO_4 が極板表面に残存しにくいというものであった。これは、数多くの電子顕微鏡写真の比較・観察結果から妥当性が高まった。

しかし、研究結果は仮説と異なり、30%という低効率であった。極板表面の状態は良いと考えられるのに、なぜ総充放電効率は低いのか。ここで考えられるのが自己放電である。

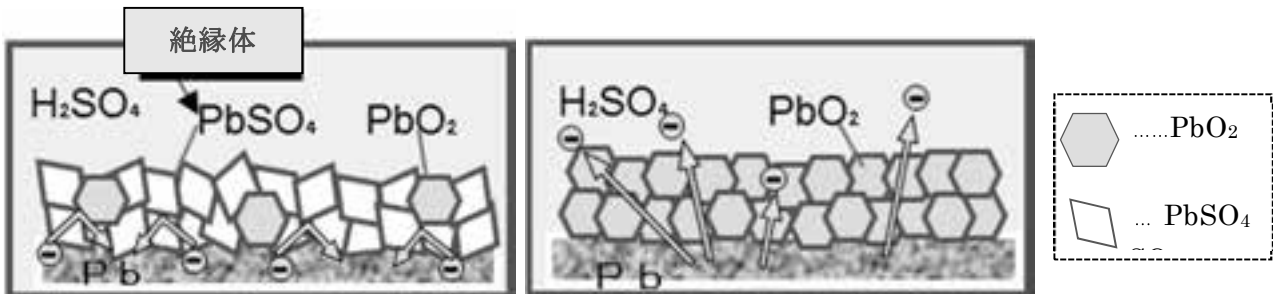


図 11 図 5 のモデル (放電は完全放電) 図 12 図 6・7 のモデル (放電は不完全放電)

図 11 のように充電・完全放電を繰り返すと極板が PbSO_4 でほとんど覆われる。 PbSO_4 は絶縁体であるため、正極板と溶液で電子の受け渡しが難しく、自己放電も起こりにくい状態である。反対に、図 12 のように PbSO_4 が少なければ自己放電反応が起こりやすい。つまり、充電・不完全放電を繰り返した時に PbSO_4 の付着が少ないことが、かえって自己放電を促進させ、総充放電効率を悪化させる原因になると考えた。

しかし、これは推論に過ぎない。自己放電が本当に起こっているのか、また、自己放電が起こっていたとしても、効率を大きく下げる程活発に起こっているのか疑問に残る。そこで、充電後、すぐには放電せずに放置して、その間に自己放電をするか研究した。

【実験 B】 自己放電による電気量の減衰

3-B 研究方法

- (1) 実験 A の(1)と同様、電極準備を行う。
- (2) $8\text{mA} \times 120\text{s}$ で充電する。
- (3) 充電後、すぐに放電せず、 $t(\text{s})$ 間放置して $200\ \Omega$ の抵抗に接続し、完全放電する。
- (4) データロガー SPARK (島津理化) を用いて(2),(3)の電流・電圧を測定する。
- (5) 放置時間 t 秒は、5, 15, 30...と様々な時間で行い、それぞれ 3 回ずつ測定して精度を高める。

4-B 実験結果

図 13 より、充電後の放置時間 t が長いほど放電電気量は減少する。つまり、電池が貯めていた電気量が自然に失われていく結果が得られた。また、電気量の減衰速度は約 $5(\text{mC}/\text{s})$ である。

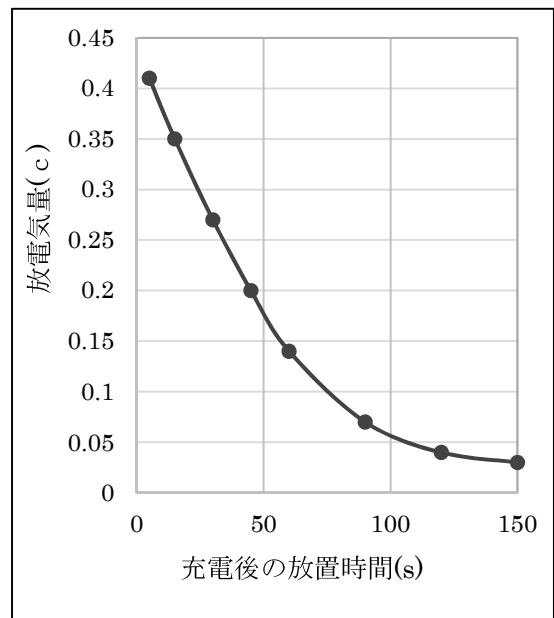


図 13 放置時間 (s) と残存電気量 (C)

45 回充電・不完全放電を繰り返し、最後の充電後に放置後、放電電気量 (C) を計測

5-B 考察

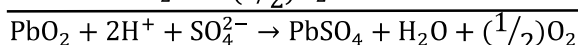
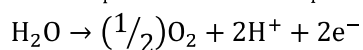
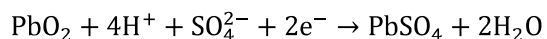
(1) 自己放電と放置時間

自己放電が活発に起こることが立証された。これを深く考えるために、次の(2)でその化学反応を考察する。

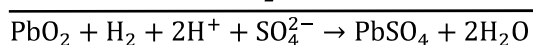
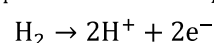
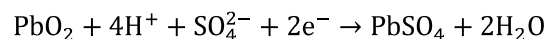
(2) 自己放電時に考えられる化学反応

鉛蓄電池が貯めた電気が失われるのは、何らかの反応で正極の PbO_2 の減少、また負極の Pb の減少がおこるためと考えられる。その考えられる反応を次の2つ示す。

1 正極表面の PbO_2 と硫酸の反応



2 正極表面の PbO_2 と負極で発生した水素間の反応



1 の反応は、外部回路に電子が移動せず、溶液中のイオンと反応することを想定したものである。この反応が起こると考えた理由を説明する。不完全放電の実験では、充電後に生成する PbO_2 や Pb が常に多量に存在している。これらは酸化数がそれぞれ+4 と 0 であり、エネルギー的に不安定な状態なため、安定な酸化数+2 に変化しやすい。放電時は電子を外部回路に通してこの変化をするが、不安定な状態の結晶が多いために外部回路を通らず、自己放電すると考えた。

2 の反応は市販のメンテナンスフリーの鉛蓄電池では起こらない。なぜなら電極に様々な物質が添加され、充電時の H_2 や O_2 の発生がほぼないからである。実験の鉛蓄電池は正極と負極の間にセパレータがないため、充電時に発生した、溶存水素や酸素が極板間で移動して、自己放電が起こると考えられる。車のバッテリーとして使われる鉛蓄電池も、セパレータを取り付けられて性能が向上したことから、2 の反応は自己放電として起こる可能性が高い。

このように、自己放電がおこると PbSO_4 が生成する。そのため、図 6, 7 で不完全放電の後に充電しても PbSO_4 が残存するのは、自己放電が常に起こっていることを裏付けると考えられる

6 結論

総充放電効率が 30% と低い原因は、自己放電である。

7 展望

充電を断続的に行うパルス充電を行うと、結晶がゆっくりと生成され、充放電効率を上昇させると文献に記載があり、さらに充電方法の工夫をしたい。

8 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) 2001
- ・ブルーバックス 新しい電池の化学 (梅尾良之著 講談社) 2006
- ・最新 鉛電池 低環境負荷技術と長寿命・再生技術 (小澤昭弥・櫻岡秀樹 日刊工業出版社)2010
- ・図解でナットク! 二次電池 (小林哲彦・宮崎義慶・太田璋 日刊工業出版社)2011
- ・電池がわかる 電気化学 (渡辺正・片山靖 オーム社)2011
- ・電池はどこでも軽くなる? (公益社団法人 電気化学会)2013
- ・高校で教わりたかった化学 (渡辺正・北條博彦 日本評論社)2008
- ・わかる×わかった! 物理化学 (齋藤勝裕・長谷川美貴 オーム社) 2010