

鉛蓄電池陽極反応に及ぼす $Al_2(SO_4)_3$ の影響

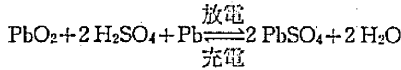
Effects of $Al_2(SO_4)_3$ on the Anodic Reaction of Lead Accumulator

児 島 尚 子・野 崎 弘

Naoko KOJIMA and Hiroshi NOZAKI

1. 緒 言

鉛蓄電池の研究の歴史は長い。充放電の基礎化学反応式も早くに提出され、実験によって証明されている。それは、1882年、Gladstone, Tribe¹⁾により提出された両極硫酸鉛説である。



これは PbO_2 を正極、 Pb を負極にし、電解液に H_2SO_4 を用いた電気化学反応である。

本研究では H_2SO_4 以外の中性塩が電池反応にどのような影響があるかを見ようとした。両極としてはこれまで同様、 PbO_2 、 Pb を使い、電解液には中性塩溶液だけのもの、あるいは、これと H_2SO_4 との混合溶液を使用して陽極の起電反応に注目した。

2. 実験方法

電極作製は吉沢ら²⁾の方法にならい、陽極としては白金板(総表面積約 1.5 cm^2)に PbO_2 を電解析出させたものを用いた。電析溶液は $Pb(NO_3)_2$ 10 g と、市販の HNO_3 90 cc を蒸留水に溶かして、全量を 1 l としたものである。ピーカー型電解槽に電析液約 100 cc を入れ、これに電析用白金板(陽極)と対極としての白金板(陰極)をさし込み、温度計も組み入れた。電析電流密度は 2.5 mA/cm^2 の一定に保ち、両極間に加えられた電圧は定常状態で 2.14 V であった。液温は 40°C 、時間は 90 分である。

また、陰極としては鉛板(総表面積約 1.5 cm^2)を用いた。これらの陽極と陰極、および温度計を電解槽中にそう入し、参照電極として使用した飽和カロメル電極よりの塩橋は陽極に接近して組み入れた。

実験はすべて電流規制法で行ない、電流調節は高抵抗のダイヤル型可変抵抗器にて行なった。電位測定は前置電圧打消器(1.1 V を加減することが可能)と電圧記録計とを組み合わせ、微少な電位変化が続めるようにした。

3. 実験結果および考察

(1) 放電曲線、充電曲線: SO_4^{2-} を含む種々の電解液について電流密度 0.25 mA/cm^2 で放電の試験を行なった。その時の減衰曲線を $4\text{ M H}_2\text{SO}_4$ 、 $1/3\text{ M Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 2 種の電解液について下図に示す(図 1, 2)。放電初期

および終期において H_2SO_4 では電位が急下降する。放電初期の場合には電位がおちて以後、定常電流になりやすい。これに対して $Al_2(SO_4)_3$ では緩慢な電位降下である。このゆるやかなカーブを描く原因は放電生成物質の電極表面への付着の相違であると考えられる。 H_2SO_4 では、 $PbSO_4$ 結晶が小さく、均一できつりと密着するが、 $Al_2(SO_4)_3$ では $PbSO_4$ 結晶が大きく、不均一でまばらに付着するため、徐々に電位変化するのである。これは 3(3)の実験結果からも言えることである。

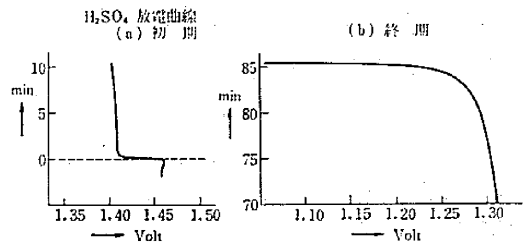


図 1 H_2SO_4 放電曲線

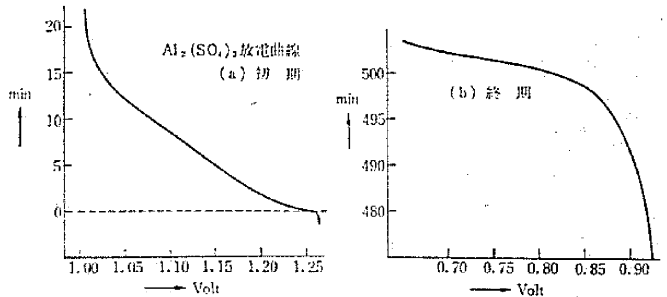


図 2 $Al_2(SO_4)_3$ 放電曲線

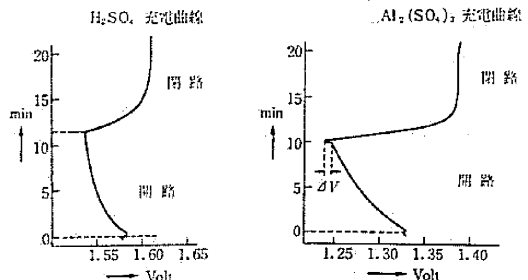


図 3 H_2SO_4 充電曲線

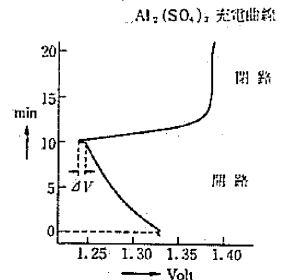


図 4 $Al_2(SO_4)_3$ 充電曲線

研 究 速 報

また、充電時における開路時、閉路時の電位曲線を示す(図 3, 4). 約 0.25 mA/cm² 充電から回路をきった時の減衰曲線と、約 10 分後、再び充電を行なった時の電位上昇曲線とを連続させたものである。放電の場合と同様、Al₂(SO₄)₃ の場合の開路曲線が緩慢であることは、一つには、物質移動が遅くて拡散二重層の消滅が徐々に行なわれることが考えられる。また、電極近傍の中間状態の充電生成物の消滅、あるいは、逆反応により PbSO₄ に帰る自己放電もわずか起こっていて、この時には、放電曲線について考えたと同様な理由により、ゆるやかな電位降下が観察されるのである。

また、開路、閉路の瞬間の極大、極小については Vossburgh ら³⁾ は、電極反応の律速段階に関与する反応中間物質の物理的状態が変わるのである、と説明している。今の系について図 4 に書き入れてある ΔV だけが反応物の物理状態変化に基づくものである。

(2) 過電圧～電流密度曲線: 各種電解液について電流密度 0.25 mA/cm² で放電試験を行なった時、放電を開始して約 30 分後には、どの電解液もほぼ定常電位になる。この時の放電定常電位を表 1 に示す。この中で硫酸

表 1

電解液組成	放電定常電位 (V)	i ₀ (A)	η(mV)	an
4 M H ₂ SO ₄	1.41	5.01 × 10 ⁻³	70	0.257
4 M H ₂ SO ₄ , 90% 4/3 M Al ₂ (SO ₄) ₃ , 10%	1.40	1.38 "	79	0.408
1/3 M Al ₂ (SO ₄) ₃	1.01	0.72 "	152	0.259
4 M H ₂ SO ₄ , 90% 4 M (NH ₄) ₂ SO ₄ , 10%	1.37	2.57 "	120	0.199
1 M (NH ₄) ₂ SO ₄	0.55	0.56 "	151	0.279
1 M MgSO ₄	0.30			
1 M Na ₂ SO ₄	0.29			
1 M K ₂ SO ₄	0.26			

を含み中性塩で比較的高い電位をもつものは Al₂(SO₄)₃ である。解離してプラスイオンが 1 価となる塩、(NH₄)₂SO₄ についても試験を行ない、また、H₂SO₄ とこれらの塩との混合液を使用する場合についても検討した。

電流密度 0.25 mA/cm² で約 1 時間、試料とする電解液中で放電し、その後、同液で充電を行なって定常電位に達したところ、電流密度を変化させた時の過電圧変化をみた。この電流密度 *i* の対数と過電圧 η の関係を図 5 に示す。小電流部分において下に凸な曲線であるが、大電流部分ではどの電解液でもほぼ直線で、次の Tafel の関係式が適用できる。

$$\eta = a + b \log i$$

$$a = \frac{2.303 RT}{anF} \log i_0, \quad b = \frac{2.303 RT}{anF}$$

ここに、*R* は気体定数、*T* は絶対温度、*F* は Faraday

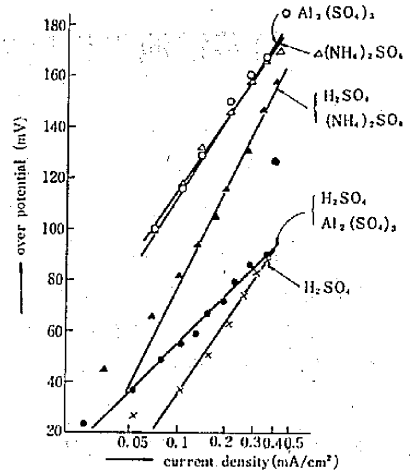


図 5 過電圧～電流密度曲線

定数で、*n* は電極反応に関与する電子の数、*a* は通過係数、*i*₀ は交換電流密度である。各種電解液の Tafel 式の *a*, *b* より、*i*₀ および *an* を求めると室温では表 1 のごとくである。この交換電流密度は開路にした平衡状態で、⊕方向、⊖方向両方に同じ量だけ流れる電流で、この大きさは開路にした時の電流の流れやすさを示している。また、一例として、0.25 mA/cm² の電流を流して定常状態に達した η の値も示した。この η の大きさは閉路にした時の電流の流れにくさを示している。表においては *i*₀ の大きい順と η の小さい順とは H₂SO₄-Al₂(SO₄)₃ 混合液、H₂SO₄-(NH₄)₂SO₄ 混合液が逆になっているだけで他は一致している。これら *i*₀, η は実際に使用目的にあった電解液を選ぶときの目安になる。

表 1 において H₂SO₄-Al₂(SO₄)₃ 混合系の *an* が他と比較して大きいことは他の電解液とは異なった電極反応機構をもっているものとして興味あることである。(1) の実験結果より Al₂(SO₄)₃ 単独液に期待した *an* の異状は認められなかったが、混合液において Al₂(SO₄)₃ の果たす役割は大きく、他の電解液とは異なる反応中間物質を持っていることなどが考えられる。

(3) 放電容量と PbSO₄ 結晶生成: 試料となる電解液中に電極を浸し、0.25 mA/cm² の電流を流して放電試験を行なった。PbO₂ 電極の電位は飽和カロメル電極を対極として記録計に読ませた。放電終期に凸型カーブを描いて電位は下降するが、この曲線のほぼ頂点の時間を読んで放電容量を決めた。

4 M H₂SO₄ 単独溶液、1/3 M Al₂(SO₄)₃ 単独溶液および、4 M H₂SO₄ と 4/3 M Al₂(SO₄)₃ との混合比を種々に変えた電解液について放電容量を求めた結果、H₂SO₄ 中の Al₂(SO₄)₃ の濃度が高くなるに従い、放電容量は大となった。

また、このようにして電位が急下降するまで放電を行

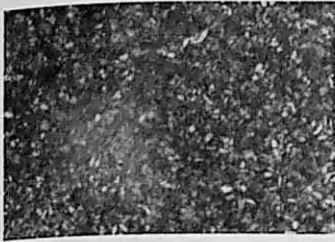


写真 1 電位急下降まで放電した電極
電解液 4M H₂SO₄
時間 84分



写真 2 電位急下降まで放電した電極
電解液 { 4M H₂SO₄, 90%
4/3 M Al₂(SO₄)₃, 10%
時間 283分

間放電後の電極を顕微鏡観察すると、H₂SO₄電解液の場合には小さな PbSO₄ が電極一面に密接してできているが、混合系の場合には PbSO₄ がまばらにできていて大きい。これより、次のことが推察できる。H₂SO₄ 中では PbSO₄ の出来方が均一であり、電極を被覆してしまって電位は早く下降してしまう。これに反して、混合系の PbSO₄ のでき方は不均一であり、PbSO₄ 結晶の新たな生成よりも成長の方に電流が奪われる。大きな PbSO₄ 結晶ができて、その隙間から電流が流れること可能であり、したがって PbO₂ の利用率がよく、放電容量を大にすることができる。このように PbSO₄ 結晶のでき方の相違が放電容量の大小に関連し、起電反応機構の異なることを意味している。

(4) PbSO₄ 分析: 放電によって生成し、あるいは充電によって失なわれる PbSO₄ の定量を行なった。PbSO₄ はアンモニウム塩溶液中で鉛イオンのまわりにアンモニウムイオンが配位したキレートを作って溶解することに着目し、ポーラログラフ分析法により Pb を分析した。

電極は 0.25 mA/cm² の電流密度で 0.065 クーロンの電気量を通して放電したものと、それから、この放電後、同じ電気量だけの充電を行なったものである。この電極を 3 NNH₄Ac 水溶液中に入れ、少し加熱して PbSO₄ を溶解し、この 3 NNH₄Ac 溶液をそのままポーラロ供試液とした。これをポーラロセルに入れ、温度 25°C の恒温槽中に置いて、水銀プール対極で約 -0.2 ~ -0.7

なった後の PbO₂ 電極を電解槽中より取り出し、流水中で数分間洗浄して顕微鏡写真をとったものが、写真 1, 2 である。黒い素地が PbO₂、白い結晶が PbSO₄ である。写真 1 は H₂SO₄ 単独電解液、写真 2 は 10% Al₂(SO₄)₃ - 90% H₂SO₄ 混合溶液中で電位が急下降するまで放電した電極である。混合液中では大きな PbSO₄ 結晶ができるまで電位がおちない。また、一定時

V_L に現われる酸素の波を除去するため、約 20 分間窒素を通気した。ポーラログラフ分析は交流法である。

まず、市販の PbSO₄ 試薬を 3 NNH₄Ac 中に溶かして上記の処理を行なうと、Pb⁺⁺ が Pb⁰ に変化する還元波は水銀プール対極で、-0.56 V に現われた。波の立上がりは鋭く、また、尾も引かず、解析しやすい波である。PbSO₄ 試薬の濃度を変えて検量線を描き、試料の定量を行なった。

また、放電をぜんぜん行なわず、電解析出したばかりの PbO₂ 電極を 3 NNH₄Ac に溶かす空試験を行なったところ、Pb⁺⁺ の還元波は見られなかった。3 NNH₄Ac に PbO₂ は溶解せず、現われる波はすべて PbSO₄ によるものと考えてさしつかえない。(PbO₂ から PbSO₄ 変化する中間段階にある物質についての考慮も必要であるが、その分離は困難であるので NH₄Ac に溶けるものはすべて PbSO₄ とみた。)

各種の電解液についての結果を図 7 に示した。H₂SO₄,

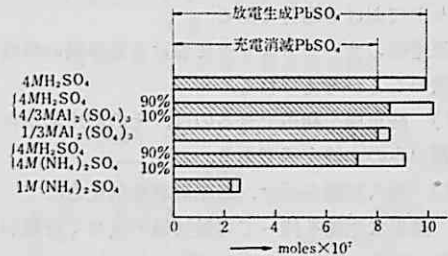


図 6 PbSO₄ 分析

Al₂(SO₄)₃ 単独液、H₂SO₄ - 中性塩混合液では同じ電気量で PbSO₄ がほとんど同量生成され、また、消失している。このことより、電極反応の道筋はどうであろうとも各段階を合計したものは同じであると考えられる。(NH₄)₂SO₄ 単独液については別の要因を考えねばならないようである。

4. 結 言

電解液に Al₂(SO₄)₃ を用いた場合、また、これと H₂SO₄ との混合液を用いた場合に、電位は H₂SO₄ 単独液の場合よりわずかに低くなるが、放電容量が大となり、有効であることがわかった。この時の電極反応の詳細な機構はまだわかっていないが、活物質 PbO₂ から PbSO₄ が生成される過程が H₂SO₄ の場合と異なっていると考えられる。
(1968年3月8日受理)

文 献

- 1) Gladstone, Tribe, Nature, 25, 221, 641(1882)
- 2) 碓, 吉沢, 岡田, 電気化学, 27, 552(1959)
- 3) W. C. Vosburgh, S. Yoshizawa, J. E. C. S. 104, 399 (1957)