The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	硫酸水溶液中における鉛電極の電気化学的振舞い(第1報) : 鉛蓄電池負極充放電過程のEC-AFM観察
Author(s)	平井, 信充; 塩田, 匡史; 田中, 敏宏
Citation	硫酸と工業. 2004, 57(5), p. 77-83
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/26036
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

硫酸水溶液中における鉛電極の電気化学的振舞い（第1報）－鉛蓄電池負極充放電過程のEC-AFM観察－*

平井信充**，塩田匡史***，田中敏宏****

1. はじめに

本連載では，「電気化学原子間力顕微鏡（Electrochemical Atomic Force Microscope；EC-AFM）を用いて，硫酸水溶液中における鉛電極の表面形態を電気化学反応が生じているその場で観察し，得られた観察結果から鉛蓄電池の充放電反応のメカニズム解明につながる知見を得る」という立場に基づいて，筆者らが行ってきた研究の一部について紹介する．具体的には，本報において，本研究の背景である鉛蓄電池とEC-AFMについて，その概要を簡単に説明し，硫酸水溶液中における鉛電極の表面形態を電気化学反応が生じているその場で観察した例を示した後，EC-AFM観察結果が実際の鉛蓄電池の性能向上につながった事例について紹介する．更に，続報[1]にて，実際の鉛蓄電池の負極活物質に添加されている硫酸バリウムと電解液中に添加されている硫酸ナトリウムという2種類の硫酸塩の添加効果について，EC-AFM観察を通じて得られた知見について述べる．

2. 鉛蓄電池の概要

まず，本研究の背景の一つである鉛蓄電池について，その概要を簡単に紹介する．詳細については参考文献[2-4]等を御参照頂きたい．

鉛蓄電池は1860年にplantéにより発明された140年以上の歴史を有する二次電池である．負極に鉛，正極に二酸化鉛，電解液に希硫酸を用い，下記の反応*1)により，放電が進行する．

負極：$Pb + HSO_4^- \rightarrow PbSO_4 + H^+ + 2e^-$　(1)

正極：$PbO_2 + HSO_4^- + 3H^+ + 2e^- \rightarrow PbSO_4 + 2H_2O$　(2)

全体：$Pb + PbO_2 + 2HSO_4^- + 2H^+ \rightarrow 2PbSO_4 + 2H_2O$　(3)

充電は以上の反応の逆向きの反応である．他の二次電池と比較して，比較的高い出力密度を有し，低温から高温までの使用温度範囲が広く，リサイクルシステムが完備しており，低コストであるといった特徴を有しており，自動車・二輪車の始動用電源を中心として，非常用電源やフォークリフトの動力用等にも用いられている．そのため，リチウムイオン電池やニッケル水素電池等の新型電池の存在にも関わらず，現在でも全世界における二次電池販売金額の8割近くを鉛蓄電池が占めており，その金額も年々上昇傾向にある（2000年度時点）．

また，環境調和型社会の実現に向けて，エネルギー効率を高め，CO_2排出量の削減を目指すといった観点から，ブレーキ時に無駄に捨てているエ

*1）電解液のpHが約－1であり，そのpHにおいて支配的であるHSO_4^-イオンが反応に関与すると仮定して，式を記述している．

---

* Electrochemical behavior of a lead electrode in a sulfuric acid solution (Part I)
－EC-AFM observation on a negative electrode of lead-acid batteries during charging and discharging－

** Nobumitsu Hirai
大阪大学大学院工学研究科　マテリアル応用工学専攻
文部科学教官　助手
Assistant Professor, Department of Materials Science and Processing, Graduate School of Engineering, Osaka University

*** Masashi Shiota
株式会社ユアサコーポレーション　研究員
大阪大学大学院工学研究科　マテリアル応用工学専攻
博士後期課程3年
Yuasa Corporation,
Third grade of Doctor course, Department of Materials Science and Processing, Graduate School of Engineering, Osaka University

**** Toshihiro Tanaka
大阪大学大学院工学研究科　マテリアル応用工学専攻
文部科学教官　教授
Professor, Department of Materials Science and Processing, Graduate School of Engineering, Osaka University

ネルギーを回収するハイブリッド自動車用や，夜間の余剰電力等を貯蔵する電力貯蔵システム用等，新しい用途への本格的な展開が期待されている．しかしながら，これらの用途において，充電性能や寿命が重要なファクターの一つであるものの，鉛蓄電池は必ずしもこれらの性能が優れているとは言えないため，改善が求められているのが現状である．

3. 電気化学原子間力顕微鏡（EC–AFM）

1986年にBinnigらにより発明された原子間力顕微鏡（Atomic Force Microscope；AFM）は，走査型トンネル顕微鏡（Scanning Tunneling Microscope；STM）と同様に，原子スケールからミクロンスケールまでの三次元分解能を有する固体表面観察装置である[5]．これらの表面観察装置は，観察時に真空を必要とせず，大気中のみならず溶液中でも動作可能である．この特徴を生かして，筆者らを含めた数多くの研究グループにより，貴金属単結晶を中心とした電極表面の原子・分子スケールでの水溶液中その場観察に応用され，様々な興味深い知見が得られている[6,7]．このように，水溶液中電位制御下，即ち電気化学環境下で動作するAFMを，通常，電気化学AFM（EC–AFM）と呼んでいる．図1に本研究で使用するEC–AFMのシステム概略図を，図2にEC–AFMの電気化学セル部分の断面模式図を示す．電極電位は，ポテンシオスタット（Potentilstat）[8]を用いた3電極方式[8]により制御しており，作用極（Working Electrode）に観察対象である鉛板電極，対極（Counter Electrode）に二酸化鉛，参照電極（Reference Electrode）に水銀／硫酸水銀電極を用いている．本稿における電極電位は全て水銀／硫酸水銀電極基準で示している．また，図2において，試料の凹凸に伴う探針（cantilever）の上下動を，探針背面に照射したレーザーの反射方向から検出することにより，試料の表面形態の水溶液中観察が可能となる．

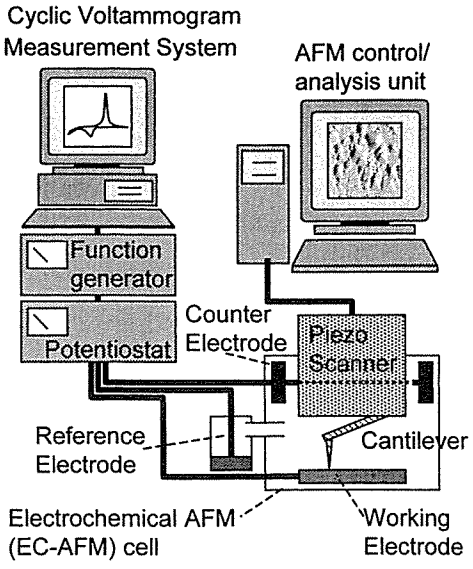

図1　本研究で使用するEC－AFMのシステム概略図

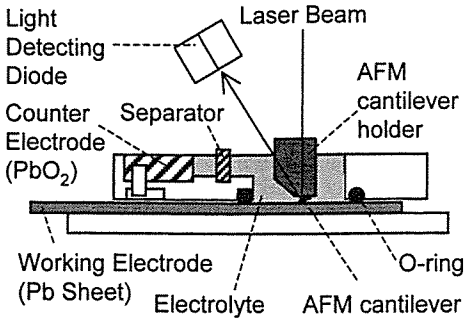

図2　EC－AFMの電気化学セル部分の断面摸式図

SEM等の従来の表面観察手法と比較した場合，EC–AFMの持つ主な利点は以下の2つである．

1つ目は，電極を水溶液から取り出さずにサブミクロンスケールでの表面形態の観察が可能なことである．このため，水溶液から取り出した際の電極表面の酸化や，観察前の予備処理としての水洗・乾燥等による電極表面の変質の影響が避けられる．

2つ目は，表面形態と反応電流の経時変化を同時に測定可能なことである．この利点の詳細については，次章中において，実際の観察例を使って説明する．

4. 電気化学反応時における鉛板電極表面形態のEC-AFM観察[9,10]

ここでは，鉛蓄電池を念頭に置いて，電気化学反応時における鉛電極表面形態の観察にEC-AFMを適用した例について述べる．具体的には，電気化学測定において一般的な測定法の一つであるサイクリックボルタモグラム（電極電位－電流曲線，Cyclic Voltammogram；以下CV）[8]の測定と同時に，EC-AFMにより鉛板電極表面形態の経時変化を観察した実験結果について紹介する．

4－1. 実験方法

EC-AFMの構成等は第3章で示した通りである．観察試料には，0.5 mm厚の圧延鉛シート（純度99.99%）を用いた．実際に電解液と接する試料の見かけの表面積は約2 cm^2である．EC-AFMに導入する前の試料の前処理として，酢酸エッチングにより表面酸化膜を除去し，エタノールで洗浄した．電解液には予め高純度アルゴンガス（純度99.999%）により脱気を行った3.2 N硫酸水溶液を用いた．試料はEC-AFMに導入後すぐに－1.4 Vで30分間保持し，電解液注入直後に形成される硫酸鉛や，電極表面にわずかに残っている酸化皮膜などを還元した．この還元の後，試料の自然電位は－1.01 Vであった．

以上の測定準備が完了した後に，CV測定を行った．電位操作範囲は－1.2 Vから－0.8 V，電位走査速度は0.05 V min^{-1}，温度は室温である．実際に試料に対して行ったCVのサイクル数は3サイクルであったが，最初の2サイクルは試料表面の前処理として用いた．また，CV測定と同時に試料表面形態像をEC-AFMにより取得した．像のサイズは全て5μm×5μmであり，1つの像あたりの取得に要する時間は52秒であった．

4－2. CV測定と組み合わせたEC-AFMによる鉛板電極の表面形態観察

図3に3.2 N硫酸水溶液中における鉛板電極のCV測定結果を示す．前述した通り，3サイクル目の結果である．アノード走査（－1.2 V→－0.8 V）時には－0.95 V付近に酸化ピークが，また，カソード走査（－0.8 V→－1.2 V）時には－1.02 V付近に還元ピークが見られることがわかる．ここで，酸化ピークはPbがアノード酸化して$PbSO_4$になる反応，即ち式(1)の反応であり，鉛蓄電池負極の放電反応に相当している．また，還元ピークは$PbSO_4$がカソード還元によりPbに戻る反応，即ち式(1)の逆反応であり，鉛蓄電池負極の充電反応に相当している．

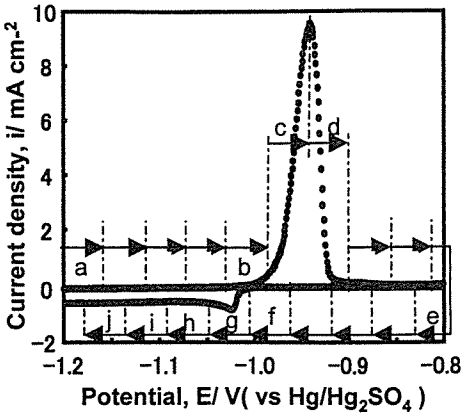

図3　3.2 N硫酸水溶液中における鉛板電極のサイクリックボルタモグラム
（電位操作範囲：－1.2～－0.8 V，電位走査速度：0.05 V min^{-1}，環境温度：室温）

次に，図3に示したCV測定と同時に得られた電極表面形態のEC-AFM像を図4に示す．図4に示した各EC-AFM像左上のa～jは，像を取得した電位範囲（図3中でa～jと示している）と対応している．図4aは電位範囲aで取得したEC-AFM像であり，金属Pbが露出した鉛板電極の表面像である．また，酸化ピークの直前に至るまで，アノード走査中に反応電流は殆ど流れず，図4bにおいてもその表面形態には殆ど変化が見られなかった．更に，電位範囲cにおいて反応電流が流れているにも関らず，図4cにおいてその表面形態には殆ど変化が見られなかった．ところが，図4dに示すように，酸化ピークの頂点を過ぎた直後に大量の硫酸鉛が表面に形成されたことがわかった．その後，電位を引き続きアノード走査し，

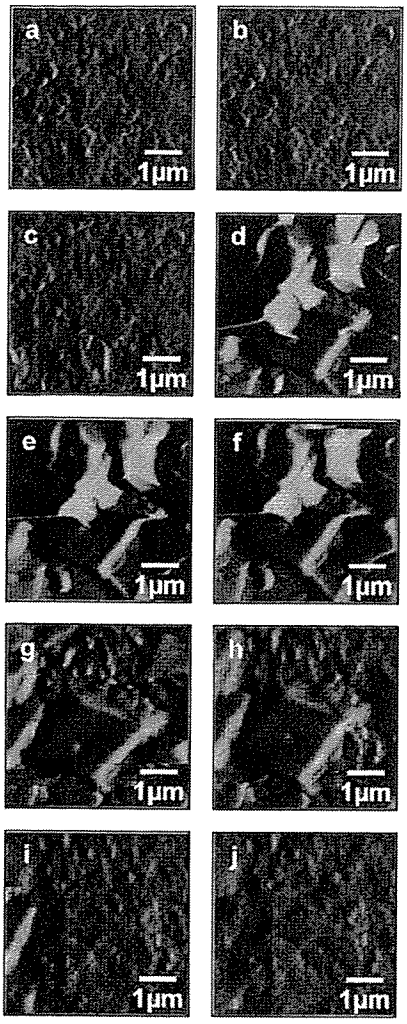

図4　図3に示したCV測定と同時に得られた鉛板電極表面形態の硫酸水溶液中EC－AFM像
（各像左上のa～jは，図3において，像を取得した電位範囲と対応している.）

0.8 Vで電位を折り返し，還元ピーク直前に至るまで，反応電流は殆ど流れず，また，図4 d～fに示すように，表面形態に殆ど変化は見られなかった．そして，還元ピークを過ぎた後，図4 g～jに示すように硫酸鉛が徐々に還元され，消失していくことがわかった．このように，CVとEC–AFMを組み合わせることにより，表面形態と反応電流の経時変化を同時に測定可能なことがわかった．

4－3. 観察結果から見た鉛板電極の電気化学反応のメカニズム

続いて，このCVとEC–AFMによる表面形態の同時測定から明らかになったことについて説明する．

まず，酸化ピークにおける反応について考察する．電位範囲cにおいて，反応電流が流れているにも関らず，その表面形態には殆ど変化が見られていない．このことから，電位範囲cにおいて，PbがPb^{2+}イオンとしてアノード溶解している，即ち電流を伴う式(4)の反応がおこっていると推察できる．

$$Pb \rightarrow Pb^{2+} + 2e^- \quad (4)$$

また，酸化ピークの頂点を過ぎた直後に大量の硫酸鉛が表面に形成されたことから，電位範囲dにおいて，式(4)の反応により過飽和になったPb^{2+}イオンが硫酸イオンと反応して$PbSO_4$として析出する，即ち電流を伴わない式(5)の反応がおこり，その結果，表面が絶縁体である$PbSO_4$で覆われ，電流が急激に減少したと推察できる．

$$Pb^{2+} + HSO_4^- \rightarrow PbSO_4 + H^+ \quad (5)$$

即ち，式(1)で表される鉛蓄電池負極の放電反応は，式(4)と式(5)で表される2つの反応（溶解－再析出反応[11]）からなることがわかった．

次に，酸化ピーク及び還元ピーク近傍におけるEC–AFM像の経時変化の比較から考察を行う．酸化ピーク前後で表面形態が急激に変化したのに対し，還元ピーク前後における表面形態の変化は非常にゆっくりとしたものであった．酸化が鉛蓄電池負極の放電反応，還元が充電反応にそれぞれ相当することから考えると，この結果は，実際の鉛蓄電池において，放電時に高い出力密度（W kg^{-1}）を有するが，充電受入性能（Charge Acceptability）（W kg^{-1}）*2)が低い（充電反応が遅い）ことと定性的に良い一致を示している．

4－4. まとめ

以上，硫酸水溶液中における鉛電極のCV測定

*2) 放電された蓄電池の低電圧での充電されやすさを示す特性．JIS規格（JIS D 5301）において，始動用鉛蓄電池に対する充電受入性能の試験方法等について，詳細に定められている．

と同時に，EC–AFMにより電極の表面形態を観察した結果，以下のことが明らかになった．

① 鉛電極の酸化反応（鉛蓄電池負極の放電反応に相当）は，鉛電極からの鉛イオンのアノード溶解反応とその後の硫酸鉛結晶の析出反応の2つからなることがわかった．

② 鉛電極の還元反応（鉛蓄電池負極の充電反応に相当）は，アノード酸化によって析出した硫酸鉛がカソード還元により徐々に溶解していく過程であり，この反応は先の酸化反応と比較して遅いことがわかった．

第2章で述べた通り，近年，充電性能に優れた鉛蓄電池が求められている．本観察結果から，鉛蓄電池の充電反応を加速するには，充電時において負極上の硫酸鉛の溶解速度を増加することが必要であり，放電時に析出する硫酸鉛の状態（主に溶解しやすさ）を制御することが有効であると推察される．そこで，次章では，硫酸鉛の状態がどのように充電性能に影響するかに着目してEC–AFM観察を行い，得られた知見が実際の鉛蓄電池の性能向上につながった事例について紹介する．

5. EC–AFMを用いた鉛蓄電池の充電性能に関する研究[12, 13]

本章では，硫酸水溶液中における鉛板電極について，アノード酸化後一定時間放置することで，硫酸鉛の形態がどのように変化するかEC–AFMを用いて観察し，得られた知見を元に，実際の鉛蓄電池における充電性能を改善した例について示す．

5－1. 実験方法

EC–AFMの構成，観察試料は第3章および4章－1で示したものと同じである．但し，今回使用した電解液は8.5 N硫酸水溶液である．試料はEC–AFMに導入後すぐに－1.4 Vで30分間保持した後，前処理として，30秒，－0.85 Vのアノード酸化電位の印加と，これに続く300秒，－1.05 Vのカソード還元電位の印加という，酸化還元サイクル処理を10回繰り返した．この酸化還元サイクル処理中における反応電流の推移は，サイクルを繰り返すに従って，一定の推移となった．また，EC–AFM観察により，この酸化還元サイクル処理中に，－0.85 Vにおいて微細な硫酸鉛結晶が大量に電極表面に析出すること，及び－1.05 Vにおいて生成した結晶が300秒の間に完全に溶解することを確認した．なお，本前処理終了後の試料の自然電位は－0.96 Vであった．

以上の前処理が完了した後に，試料に対して，まず30秒，－0.85 Vのアノード酸化電位を印加した．その後，電位を印加せずに開回路状態のまま放置した試料について，その形態をEC–AFMにより観察した．なお，像のサイズは全て2 μm×2 μmである．

5－2. アノード酸化後一定時間放置した鉛板電極表面のEC–AFM観察

図5は，8.5 N硫酸水溶液中において，アノード酸化後10分間放置した鉛板電極表面形態の経時変化を示す一連のEC–AFM像である．図5aが酸化直後，図5b～dが放置後それぞれ3分後，5分後，10分後の像である．図よりアノード酸化後の放置により，その表面形態が大きく変化することがわかった．即ち，図5aに示すように，ア

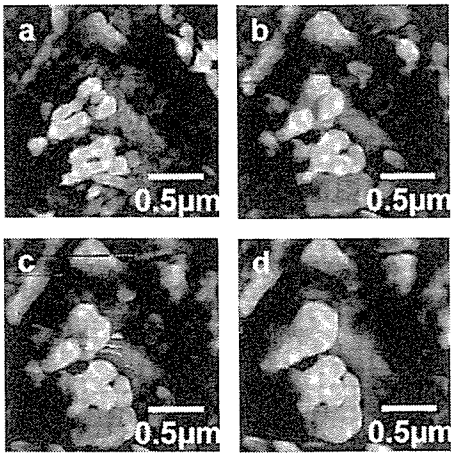

図5 8.5 N硫酸水溶液中において，アノード酸化後放置した鉛板電極の表面EC–AFM像
（図5aがアノード酸化直後の像，図5b～dが放置後それぞれ3分後，5分後，10分後の像）

ノード酸化直後には電極表面に粒子サイズ1μm以下の硫酸鉛結晶が多数生成していたが，図5b～dに示すように，放置中において，その中のいくつかが，アノード酸化直後の結晶形状を維持しつつ，次第に滑らかな表面を有する大きな結晶に成長した．これらの現象については，図6に示すモデルで説明できると考えている．即ち，アノード酸化後に表面に析出する多数の微細な硫酸鉛結晶のうち，その一部が鉛イオンとして溶解すると同時に，溶解した鉛イオンが別の硫酸鉛上に析出することにより，硫酸鉛結晶数の減少及びその粗大化がおこる．また，アノード酸化反応時における硫酸鉛の析出と比較して，放置時における別の硫酸鉛上への析出はその速度が小さいため，より平滑な結晶となる．

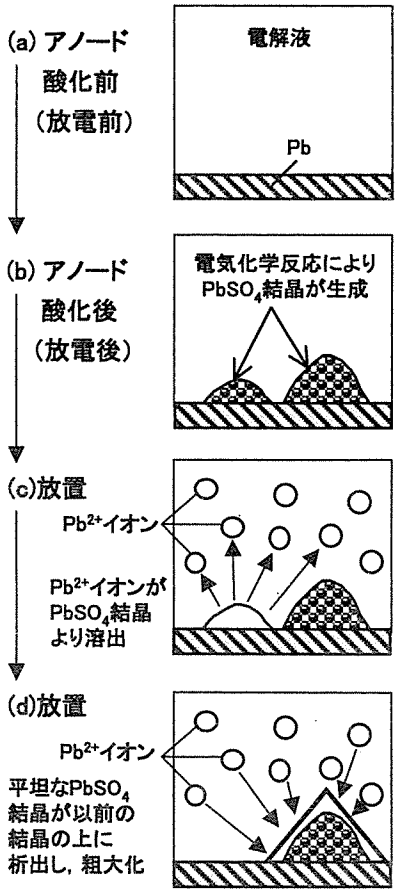

図6　アノード酸化後の開回路放置における，鉛板電極の表面形態の経時変化に関するモデル図

以上，アノード酸化後の放置時間が長くなるほど，鉛電極上の硫酸鉛結晶数は減少し，残った硫酸鉛の粗大化及び平滑化が見られることがわかった．一般的に，大きな結晶ほど，また結晶表面が平滑であるほど，その結晶は安定であることから，カソード還元時における硫酸鉛の溶解速度が減少すると考えられる．よって，実際の鉛蓄電池についても，放電後の放置時間が短い方が，充電性能が良いと推察できる．

5－3. 放電後放置時間の短縮による鉛蓄電池性能の改善

そこで，実際の鉛蓄電池において，放電後の放置時間が充電受入性能にどのような影響を与えるかについて調査した．充電受入性能試験を行った鉛電池は単セルの制御弁式鉛蓄電池（Valve Regulated Lead–Acid Battery）であり，5時間率容量[3]は21 Ahである．放電深度（Depth of discharge；以下DOD，満充電時において放電可能な最大電気量を100%とし，試験前において何%放電しているかを表す）[3]及びその放電後の開回路放置時間をパラメータとして変化させた時の，2.5 V定電圧充電時の充電受入性能（W kg^{-1}）について調査した．DODは5時間率容量に対して0%，30%，50%，80%，開回路放置時間は通常の10分とそれより短い0秒，10秒とした．各条件下の充電受入性能は全て充電開始から10秒目の電圧と電流を用いて計算した．なお，本試験は全て同一のセルを用いて行い，25℃で測定した．

図7に充電受入性能試験結果を示す．図より0%を除くいずれのDODにおいて，放置時間が短いほど，充電受入性能が改善するという結果が得られた．これは5－2においてEC–AFM観察から得られた予測と定性的に良い一致を示している．

5－4. まとめ

鉛蓄電池の充電受入性能について，放電（アノード酸化）後の放置時間の影響を，鉛板電極を用いたEC–AFM観察，及び実際の鉛蓄電池を用いた試験により調査し，以下のことが明らかになった．

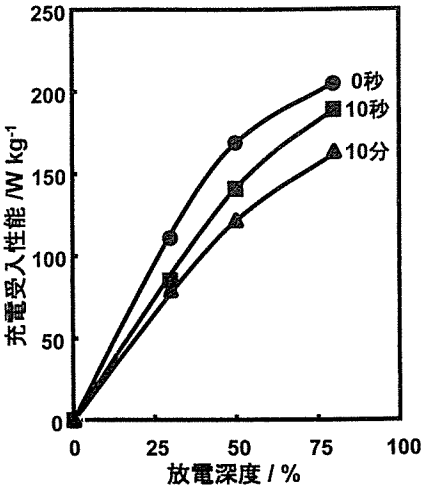

図7　実際の鉛蓄電池の充電受入性能の放電深度及び開回路放置時間依存性

① アノード酸化によって生じた多数の硫酸鉛結晶は，その後の放置により，そのうちの大多数が溶解・消失し，残りの一部がアノード酸化直後の結晶形状を維持しつつ，滑らかな表面を有するより大きな結晶に成長することがわかった．

② 放電後の放置時間を短縮することにより，実際の鉛蓄電池の充電受入性能が改善することがわかった．

以上，実際の鉛蓄電池の充電受入性能は，負極上の硫酸鉛の安定性に依存することがわかった．その一例として，放置時間の短縮が充電受入性能の改善につながることがわかったが，実際の使用状況により，放置時間の短縮が難しい場合もあると考えられる．そこで，次報[11]においては，鉛蓄電池への添加物のうち，硫酸塩に着目し，実際に鉛蓄電池に添加されている硫酸塩がどのような添加効果を生んでいるかについて明らかにし，得られた知見から充電性能の改善を目指すという，筆者らの現在進行形の研究について紹介する．

（次回へ続く）

参考文献

1）平井信充，塩田匡史，田中敏宏，“硫酸水溶液中における鉛電極の電気化学的振舞い(第2報)硫酸と工業 Vol 57，6号

2）第3版電池総覧，電池便覧編集委員会編，丸善．

3）最新実用二次電池－その選び方と使い方第2版，日本電池株式会社編，日刊工業新聞社．

4）電池－その化学と材料，竹原善一郎著，新化学ライブラリー

5）走査型トンネル顕微鏡／原子間力顕微鏡利用技術集成，ナノ表面研究会編，㈱ティー・アイ・シィー

6）A. A. Gewirth and B. K. Niece, “Electrochemical Applications of in Situ Scanning Probe Microscopy”, Chemical Reviews, Vol. 97(1997)，pp.1129－1162.

7）K. Itaya, “In situ scanning tunneling microscopy in electrolyte solutions”, Progress in Surface Science, Vol. 58（1998），pp.121－248.

8）電気化学測定法（上），藤嶋昭，相澤益男，井上徹著，技報堂出版㈱

9）山口義彰，塩田匡史，中山恭秀，平井信充，原茂太，“In-situ　EC-AFM 観察と電位走査法を組み合わせた鉛電極反応の研究”，YUASA-JIHO, No. 89（2000），pp. 29－37.

10）Y. Yamaguchi, M. Shiota, Y. Nakayama, N. Hirai, S. Hara, “Combined In-situ EC-AFM and CV Measurement Study on Lead Electrode for Lead-Acid batteries”, Journal of Power Sources, Vol.93（2001），pp. 104－112.

11）G. Archdale and J. A. Harrison, “The anodic dissolution of Pb in H_2SO_4”, Journal of Electroanalytical Chemistry, Vol. 39（1972），pp. 357－366.

12）山口義彰，塩田匡史，細川正明，中山恭秀，平井信充，原茂太，“In-situ　EC-AFM を用いた鉛電池の充電受入性能についての研究－負極における放電後の放置時間の影響－”，YUASA-JIHO, No.91（2001），pp. 5－10.

13）Y. Yamaguchi, M. Shiota, M. Hosokawa, Y. Nakayama, N. Hirai, S. Hara, “Study for Charge Acceptability for the Lead-Acid Battery through In Situ EC-AFM Observation”, Journal of Power Sources, Vol. 102（2001），pp. 156－162.

（平成16年3月8日受理）