The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	種々の鉛合金基板上に形成した二酸化鉛の電気化学特性
Author(s)	塩田, 匡史; 亀田, 毅; 松井, 真一 他
Citation	GS Yuasa Technical Report. 2005, 2(1), p. 6-12
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/26428
rights	©2005 GS Yuasa Corporation. All rights reserved.
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

種々の鉛合金基板上に形成した二酸化鉛の電気化学特性

Electrochemical Property of Lead Dioxide Formed on Various Lead Alloy Substrates

塩　田　匡　史*　亀　田　毅*　松　井　一　真*
平　井　信　充**　田　中　敏　宏**

Masashi Shiota　Tsuyoshi Kameda　Kazumasa Matsui
Nobumitsu Hirai　Toshihiro Tanaka

Abstract

Electrochemical properties of lead dioxides, formed on various lead alloy substrates of Pb-Al, Pb-Ga, Pb-Ge, Pb-In, Pb-Sn, Pb-Sb, Pb-Tl, and Pb-Bi, have been investigated using electrochemical techniques with X-ray diffraction (XRD) and electron probe micro analyzer (EPMA). It was found that the reduction capacity of lead dioxides was increased with the additive element of Al, Ga, In, Tl, and Bi, while its capasity was decreased with the element of Ge, Sn, and Sb. The mechanism of the capacity change was also investigated by the careful consideration on the change of the lattice constant of β-lead dioxides and the distribution of additive elements in the lead dioxide layer. In conclusion, the reduction capacity of lead dioxides is found to be strongly depedent on the change in value of columbic bonding strength between metallic ion and oxygen ion.

1　緒言

鉛蓄電池は，比較的高出力で，使用温度領域が広く，リサイクルシステムが完備されており，また，価格が安いという利点もあり，現在に至るまで，多くの用途に用いられてきている．さらに，Pb-Ca 合金格子を用いることで補水回数も非常に少なくなり[1]，メンテナンス性も向上した．一方，従来から使用されている Pb-Sb 合金格子を用いた場合には補水回数は多くなるが，サイクル寿命は比較的良好であるという特性がある．このアンチモンの影響を明確にするために，純鉛基板および Pb-Sb 合金基板上に形成した二酸化鉛の電気化学反応特性を調査し，その結果，基板に含まれるアンチモン濃度が高くなるにしたがい，二酸化鉛の還元容量が小さくなることを見出した[2,3]．

そこで本研究では，鉛蓄電池の長寿命化・軽量化の実現を目的として，添加元素が二酸化鉛の還元容量におよぼす影響について調査したので，以下に報告する．

*（株）ジーエス・ユアサ マニュファクチュアリング技術開発センター
** 大阪大学大学院工学研究科

© 2005 GS Yuasa Corporation, All rights reserved.

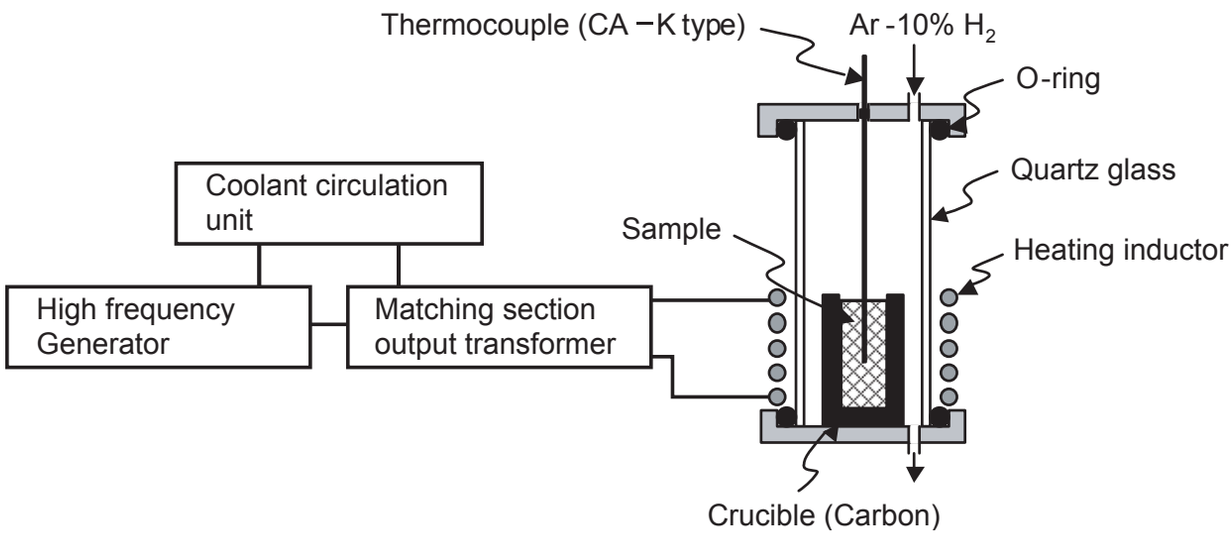

Fig. 1　High frequency induction heating device for preparation of lead alloy substrates.

2　実験方法

2.1　鉛合金電極調製方法

鉛合金の調製に際して，添加元素の空気中での酸化を極力避けるために，Ar-10% H_2 ガス雰囲気中で高周波誘導加熱によって金属を溶融した．その装置の概略を Fig. 1 に示す．添加元素には比較的融点の低い Al，Ga，Ge，In，Sn，Sb，Tl および Bi を選んだ．まず，秤量した金属試料をカーボンるつぼに入れ，Ar-10% H_2 ガスを 30 分間流して炉内から酸素を除去した．つぎに，合金状態図から読み取った液相線上の温度から 100 ℃高い温度まで昇温し，10 分間その温度で保持した後，自然冷却した．高周波誘導加熱装置によって作製した合金を再度，通常の溶融炉を用いて 470 ℃まで加熱して鉛合金を溶融させ，170 ℃に加熱した鋳形に流し込んで，長さ 100 mm，幅 20 mm，厚さ 2 mm の鉛合金電極を作製した．

2.2　鉛合金電極の前処理

鉛合金電極の前処理手順を Fig. 2 に示す．作製した鉛合金電極の表面は非常に荒れていることから，つぎに示す前処理をおこなった．まず，鉛合金電極表面を #240，#400，#600，#800 および #1000 の研磨紙で順番に研磨し，さらにアルミナ粉末でバフ研磨して鉛合金電極表面を平滑化させた．つぎに，研磨の際に付着した鉛合金電極表面の不純物層を酢酸と過酸化水素とを混合した溶液を用いて除去した後に，エタノールを染みこませた布で鉛合金電極表面を研磨・洗浄した．以上の処理をおこなった鉛合金電極を電気化学セルに取り付け，濃度 1.250 g cm^{-3} の硫酸水溶液をそのセルに注入した．この電気化学セルには，参照電極 (Hg / Hg_2SO_4) と対極 (PbO_2) が組み込まれている．最後に，電解液を注入したときに生成する硫酸鉛を電気化学的に除去するために，北斗電工製のポテンシオ・ガルバノスタット HZ-3000 を用いて，-1400 mV (vs. Hg / Hg_2SO_4 参照電極，以降省略) と -1200 mV の電位でそれぞれ 10 分間還元した．なお，すべての電気化学測定は，雰囲気温度 25 ℃の条件でおこなった．

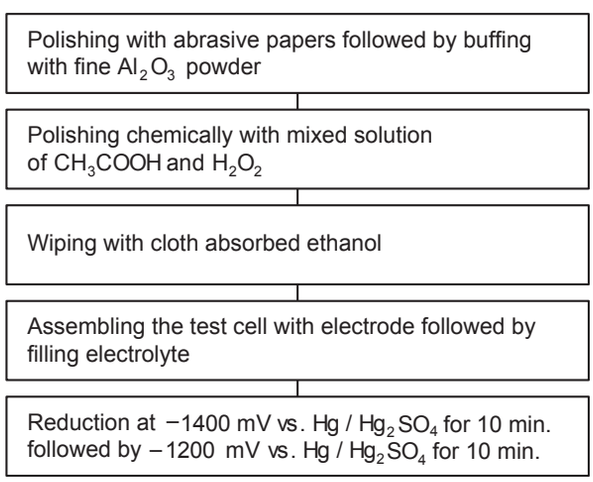

Fig. 2　Procedure of pretreatment of lead alloy electrode.

2.3　還元容量測定

2.2 項で調製した鉛合金電極表面上に十分な厚みのある二酸化鉛層を作製するために，1250 mV で 10 分

間の酸化と950 mVで30秒間の還元を10回繰り返した．本実験の結果に示す還元容量は，酸化・還元を10回繰り返した後に，電位を1250 mV (PbO_2安定領域)から950 mV ($PbSO_4$安定領域)へと変化させた時の積算電気量に相当する．

2.4　XRDおよびEPMA分析

評価するサンプルは，電気化学セルから取り外した後，エタノールを用いて電解液を除去した．各合金基板上に作製した二酸化鉛層の組成や結晶構造を調査するために，理学電機製のXRD分析装置(RINT 2500 V)を用いた．測定条件は，走査範囲20° ～ 60°，走査速度0.5° min^{-1}，サンプリング幅0.002°，加速電圧40 kVおよび電流200 mAとした．また，添加元素が試料中にどのように分布しているのかを確認するために，島津製作所製のEPMA分析装置(EPMA－8705)を用いた．

3　結果と考察

3.1　還元容量

添加元素濃度と2.3項にしたがって測定した還元容量との関係をFig. 3に示す．これらのグラフから，各合金基板上に作製した二酸化鉛の還元容量は，添加元素濃度が高くなるとともに，ほぼ直線的に変化することがわかる．その直線関係から，1 atom%添加したときの還元容量を求めた．その結果をTable 1に

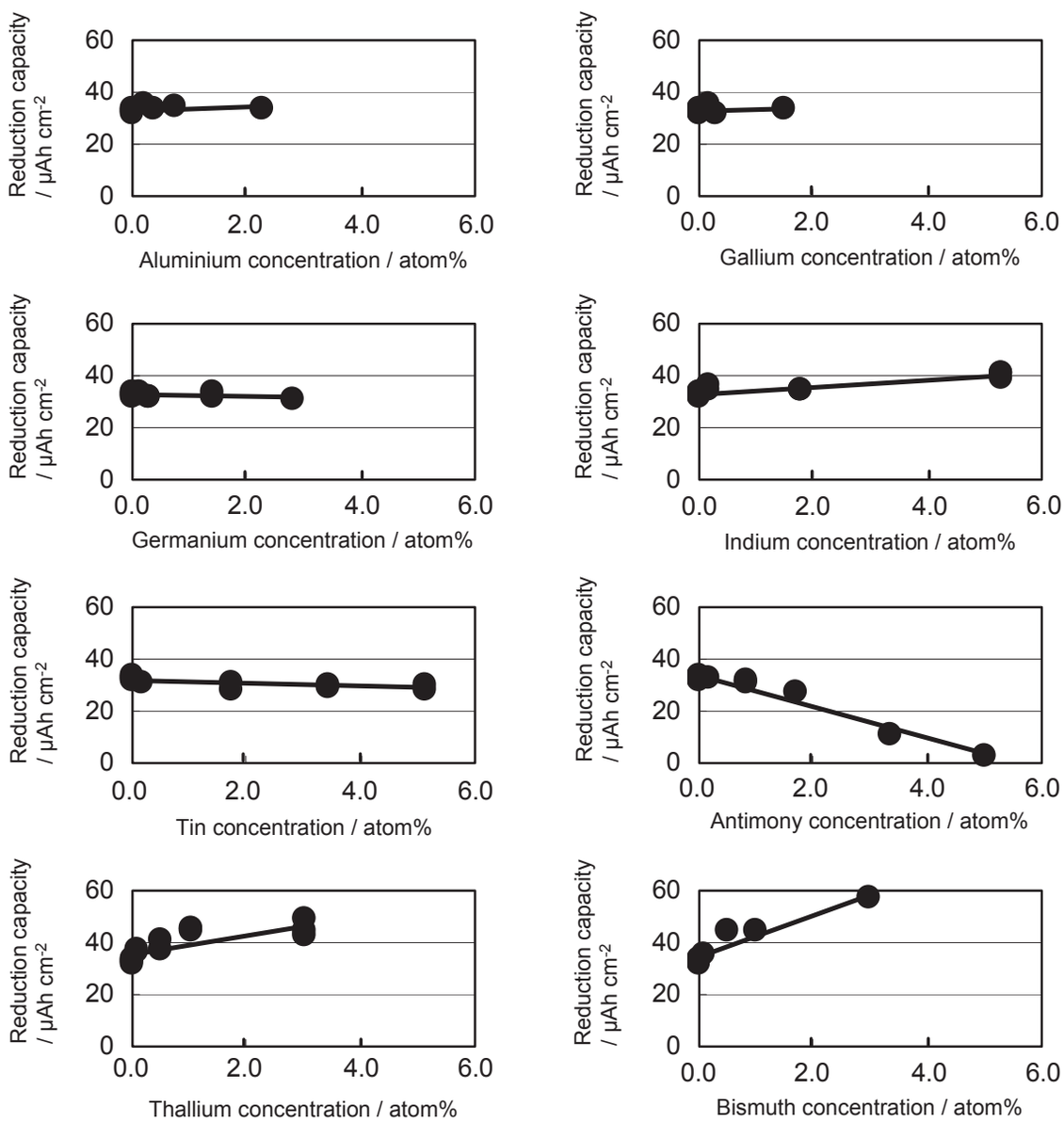

Fig. 3　Electrochemical reduction capacity of lead dioxide formed on various lead alloy substrates.

Table 1　Interpolated reduction capacity* of lead dioxide with 1 atom% addition of each additive.

Element	Reduction capacity / μAh cm^{-2}
Pb	32.3
Al	33.7
Ga	33.4
Ge	32.2
In	34.5
Sn	31.2
Sb	27.9
Tl	39.5
Bi	41.3

*Obtained by linear relation of Fig. 3.

まとめて示す．この表から，純鉛基板上に作製した二酸化鉛の還元容量と比較して，Pb-Ge，Pb-Sb および Pb-Sn の合金基板上に作製した二酸化鉛の還元容量は減少したのに対し，Pb-Al，Pb-Ga，Pb-In，Pb-Tl および Pb-Bi の合金基板上に作製した二酸化鉛の還元容量は増加することがわかった．以下の項で添加元素が還元容量を変化させた要因について考察する．

3.2　凝固組織観察

金属材料における結晶粒界は原子配列が乱れた不安定な界面であるために，偏析や化合物の析出がおこりやすく，優先的に反応する場合がある．つまり，鉛合金基板の結晶粒界が優先的に反応した結果，二酸化鉛の還元容量が変化するのではないかと考えられる．そこで光学顕微鏡（デジタル HF マイクロスコープ VH-8000，キーエンス製）を用いて，Pb-In，Pb-Sn，Pb-Sb，Pb-Tl および Pb-Bi の合金基板の凝固組織を観察した．その結果を Fig. 4 に示す．図より，純鉛基板と比較して，すべての合金基板の結晶粒は小さくなることがわかる．また，Pb-3 mass% In，Pb-3 mass% Sn および Pb-3 mass% Tl の合金では単相組織が観察されたのに対し，Pb-3 mass% Sb および Pb-3 mass% Bi の合金では，樹枝状組織が観察された．以上の結果から，合金基板の凝固組織と還元容量との相関性は認められないことから，今回得られた二酸化鉛の還元容量の大きさに対して，結晶粒界の影響はないといえる．

3.3　XRD 分析

3.3.1　α-PbO_2 と β-PbO_2 の存在比の影響

一般的に α-PbO_2 の還元容量は β-PbO_2 のものと比較して小さいことが知られている[4]．本実験において，添加元素により α-PbO_2 と β-PbO_2 の存在比が変わることから，二酸化鉛の還元容量が変化するのではないかと考えられる．そこで，Pb-In，Pb-Sn，Pb-Sb，Pb-Tl および Pb-Bi の合金基板上に作製した二酸化鉛層の α-PbO_2 と β-PbO_2 の存在比を，XRD 測定で得られた α-PbO_2 (111) と β-PbO_2 (101) のピーク

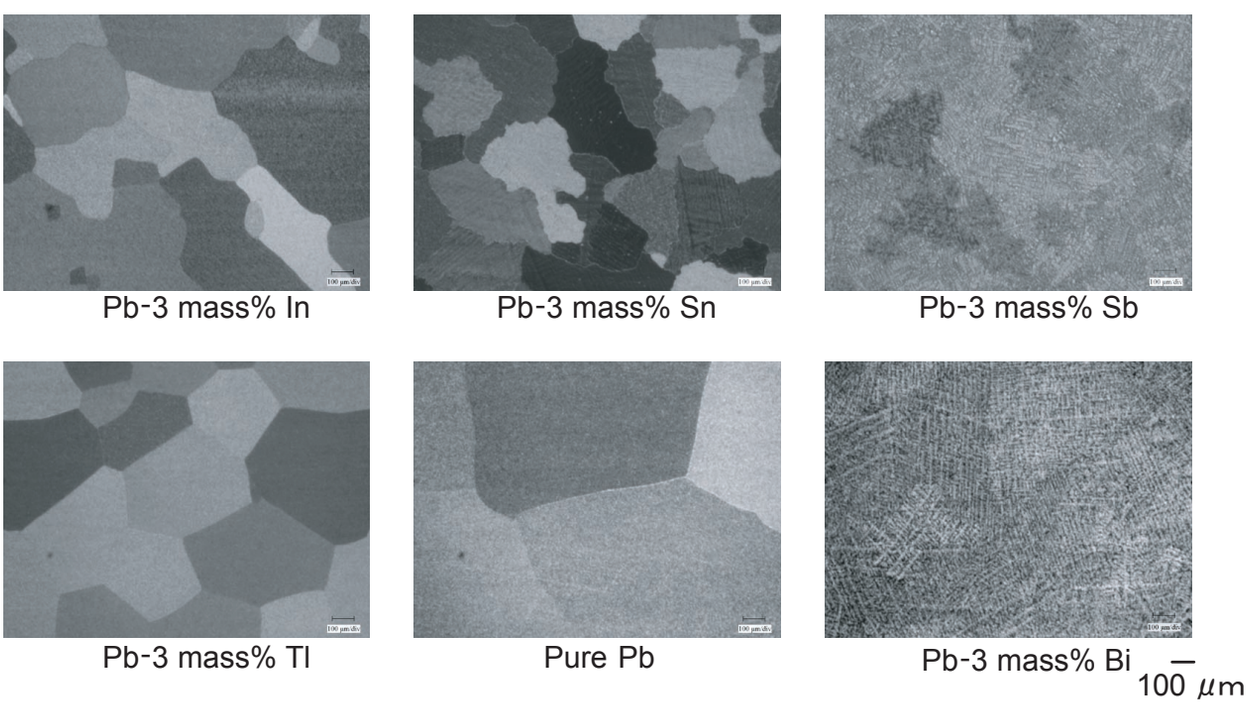

Fig. 4　Microstructure of pure lead and its alloy substrates.

強度を用いて算出した．その結果をTable 2に示す．表からβ-PbO_2/α-PbO_2の値の大きさは，Pb-In > Pb-Sn = Pb-Bi > Pb-Tl > pure Pb = Pb-Sbであり，二酸化鉛の還元容量との相関性は見られないことがわかる．これは，α-PbO_2の形成過程を考慮すると，α-PbO_2は鉛基板と二酸化鉛層との界面に存在すると考えられ，二酸化鉛の還元容量にα-PbO_2は寄与しないものとおもわれる．

3.3.2　β-PbO_2の結晶構造の影響

Pb-In，Pb-Sn，Pb-Sb，Pb-TlおよびPb-Biの合金基板上に作製したβ-PbO_2の（101）面と（211）面から求めた格子定数の結果をFig. 5に示す．図から，添加元素の違いによってβ-PbO_2結晶のc軸方向の格子定数に明確な差はないが，a, b軸方向の格子定数は明らかに変化することがわかる．この結果は，添加元素がβ-PbO_2結晶中の鉛と置換していることを示している．また，純鉛基板上に作製したβ-PbO_2結晶の格子定数と比較すると，a, b軸方向の格子定数が縮小していることがわかる．さらに，二酸化鉛の還元容量との関係についてみると，Pb-SbおよびPb-Snの合金基板上のものは，その還元容量は減少しているのに対し，a, b軸方向の格子定数が伸長したPb-In，Pb-TlおよびPb-Biの合金基板上のものはは逆に増加している（Fig. 3を参照）．以上の結果から，β-PbO_2の結晶構造の変化が二酸化鉛の還元容量を増減させる要因になるものと考えられる．

Table 2　Ratio of β-PbO_2 to α-PbO_2.

Substrate	β-PbO_2(101)/α-PbO_2(111)
Pure Pb	1.3
Pb-3 mass% In	2.5
Pb-3 mass% Sn	1.9
Pb-3 mass% Sb	1.3
Pb-3 mass% Tl	1.7
Pb-3 mass% Bi	1.9

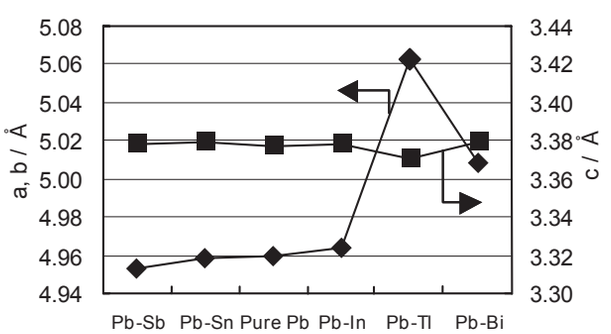

Fig. 5　Lattice constant of β-PbO_2 formed on surface of various alloy substrates.

3.4　EPMA分析結果

二酸化鉛を形成する前後の添加元素(Sb, Sn, In, Tl, Bi)の分布状態を調査するためにEPMAで分析した．その結果をFig. 6に示す．鉛合金基板における添加元素は偏析していたのに対し，二酸化鉛を形成した後では，ほぼ均一に添加元素が分布していることがわかる．したがって，二酸化鉛層に添加元素の分布は，ほぼ均一であるといえる．

3.5　添加元素による二酸化鉛還元容量への影響

XRDとEPMAの測定結果から，添加元素は二酸化鉛結晶中に存在していることが示唆される．また，このことが二酸化鉛の還元容量を変化させる要因と考えられる．そこで二酸化鉛の還元容量を変化させる因子を特定するために，つぎの考察をおこなった．正極で生じる反応を(1)式，(2)式に示す．

$$PbO_2+4H^{+}+2e^{-} \rightarrow Pb^{2+}+2H_2O \quad \cdots\cdots (1)$$

$$Pb^{2+}+SO_4^{2-} \rightarrow PbSO_4 \quad \cdots\cdots (2)$$

この反応式から，二酸化鉛を硫酸電解液中で還元すると，二酸化鉛と電解液中に存在する水素イオン，硫酸イオンが反応し，硫酸鉛と水が生成することがわかる．この二酸化鉛の反応過程から，金属－酸素結合が解離する過程が二酸化鉛の還元反応の律速になるものと考えられる．つまり，二酸化鉛結晶中に存在する添加元素によって，金属－酸素結合が解離する過程が影響を受けた結果，二酸化鉛の還元容量が変化するものと推測できる．この金属－酸素結合が解離する過程が二酸化鉛の還元反応の律速段階であると仮定すると，金属－酸素結合エネルギーの大きさが二酸化鉛の反応性に影響すると考えられる．そこで，金属－酸素結合エネルギーの大きさを，Luxが提唱した酸素イオンの授受のし易さと等価であるとみなすと，酸素イオンの放出のし易さは，金属イオンと酸素イオンの間に働くクーロン力に反比例することになる[5]．クーロン力による金属－酸素結合の強さA_i*は(3)式で表せる．

$$A_i^{*} = \frac{Z_i \times Z_{O^{2-}}}{(r_i + r_{O^{2-}})^2} = \frac{Z_i \times 2}{(r_i + 1.40)^2} \quad \cdots\cdots (3)$$

ここで，Z_iは金属イオンの価数，$Z_{O^{2-}}$は酸素イオンの価数(2)，r_iは金属イオンのイオン半径，$r_{O^{2-}}$は酸素イオンのイオン半径(1.40 Å)である．したがって，金属－酸素結合エネルギーの大きさの指標B_i*は(4)式のようになる．

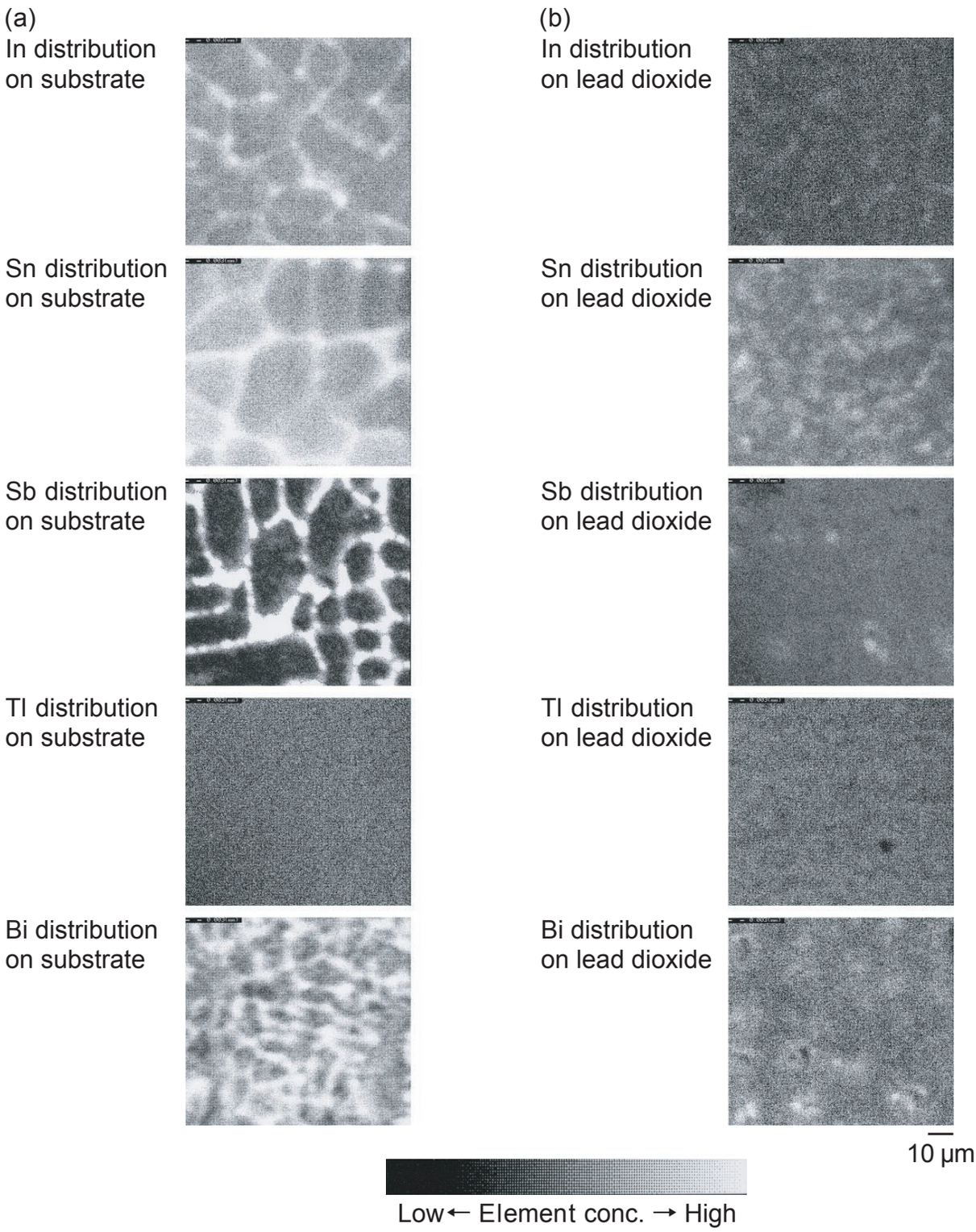

Fig. 6　Distribution of various elements in alloy substrate (a) and lead dioxide layer (b) formed on its substrate.

$$B_i^* = \frac{1}{A_i^*} \qquad \cdots\cdots(4)$$

この指標 B_i^* 大きいほど金属－酸素結合エネルギーは小さく，酸素イオンは放出し易くなることを意味する．B_i^* 計算結果を Table 3 に，B_i^* と二酸化鉛の還元容量との関係を Fig. 7 に示す．なお，添加元素のイオン価数の決定には pH diagram[6] を用い，pH=−1,

1600 mV vs. NHE (pH=−1での硫酸鉛 / 二酸化鉛の平衡電位に相当する) において安定に存在すると思われるイオンの価数を使用した (Table 3). 一方，イオン半径には，イオンの配位数を二酸化鉛の配位数6と同等であると見なし，Shannon[7] が計算した値を採用した (Table 3). Fig. 7より，Al，Ga，Ge，In，Sn，Sb，Tl および Bi を基板の添加元素とした場合，B_i* と二酸化鉛の還元容量との間には直線関係があった．この結果から，二酸化鉛層を構成する酸化物の金属－酸素結合エネルギーの大きさが，二酸化鉛の還元容量に対して影響をおよぼすことが示唆される．

Table 3　Index value of B_i* for bonding strength of metallic ion and oxygen.

Element	Oxide	Valence	Ion radius / Å	Index B_i*
Al	Al_2O_3	3	0.535	0.62
Ga	Ga_2O_3	3	0.62	0.68
Ge	GeO_2	4	0.53	0.47
In	In_2O_3	3	0.80	0.81
Sn	SnO_2	4	0.69	0.55
Sb	Sb_2O_5	5	0.60	0.40
Tl	Tl_2O_3	3	0.885	0.87
Pb	PbO	4	0.775	0.59
Bi	Bi_2O_3	3	1.030	0.98

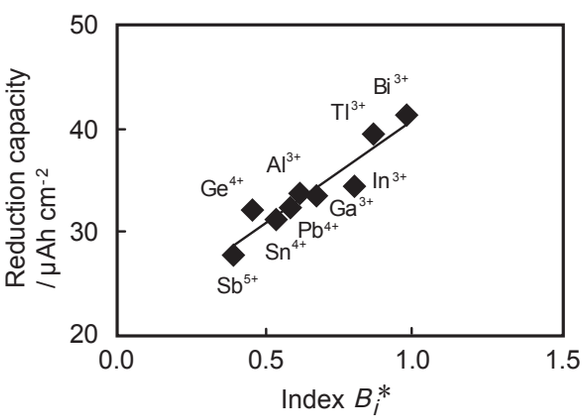

Fig. 7　Relationship between electrochemical reduction capacity and reciprocal value of columbic bonding strength for metallic ion and oxygen ion expressed by formula of $(r_i+1.40)^2/2Z_i$.
r_i: Radius of metallic ion
Z_i: Valence of metallic ion

4　まとめ

本研究では金属凝固組織観察，電気化学反応容量測定，XRD測定およびEPMA測定によって，種々の合金基板上に作製した二酸化鉛の電気化学特性について詳細な調査をおこない，つぎに示す結論を得た．

(1) 純鉛，Pb-Sb, Pb-Sn, Pb-In, Pb-Tl および Pb-Bi 合金基板において，その添加元素の違いによって β-PbO_2 結晶の c 軸方向の格子定数に明確な差はないが，β-PbO_2 結晶の a, b 軸方向の格子定数は明らかに変化する．

(2) 純鉛，Pb-Sb, Pb-Sn, Pb-In, Pb-Tl および Pb-Bi の合金基板において，純鉛基板上に作製した β-PbO_2 結晶の格子定数と比較して，a, b 軸方向の格子定数が縮小した二酸化鉛の還元容量は減少するのに対し，a, b 軸方向の格子定数が伸長した二酸化鉛の還元容量は増加する．

(3) Al，Ga，Ge，In，Sn，Sb，Tl および Bi を基板の添加元素とした場合，二酸化鉛の還元容量はイオン価数および金属－酸素結合エネルギーの大きさの指標 B_i* との間に相関関係がある．

本研究により，二酸化鉛の還元容量におよぼす添加元素の影響を明らかにすることができた．

文　献

1) M. Torralba, *Journal of Power Sources*, **1**, 301 (1976/77).
2) M. Shiota, Y. Yamaguchi, Y. Nakayama, N. Hirai, and S. Hara, *Journal of Power Sources*, **113**, 277 (2003).
3) M. Shiota, Y. Yamaguchi, Y. Nakayama, N. Hirai, and S. Hara, *YUASA JIHO*, **94**, 5 (2003).
4) Y. Matsuda and Z. Takehara 編集，電池便覧，P.191 (1990).
5) H. Lux, Z. *Electrochem*., **45**, 303 (1939).
6) M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, 2nd edition, National Association of Corrosion Engineers, Houston TX (1974).
7) R. D. Shannon, *Acta Crystallogr.Sect.A*, **32**, 751 (1976).