開放形鉛蓄電池の成層化現象発生時の電位挙動の解析

相原 茂,* 福本 久敏, 塩田 久, 光田 憲朗

三菱電機株式会社先端技術総合研究所 (〒661-8661 兵庫県尼崎市塚口本町8-1-1)

Polarization Study of Acid Stratification in a Vented Lead-acid Battery

Shigeru AIHARA,* Hisatoshi FUKUMOTO, Hisashi SHIOTA, and Kenro MITSUDA

Advanced Technology R&D Center, Mitsubishi Electric Corporation
(8-1-1, Tsukaguchi-Honmachi, Amagasaki City, Hyogo 661-8661, Japan)

* Corresponding author: Aihara.Shigeru@ap.MitsubishiElectric.co.jp

ABSTRACT

To well understand the mechanism of acid stratification in vented lead-acid batteries, the distributions of sulfuric acid in the vertical direction were measured by a refractive index meter. Also, the measurement of the electrochemical potential distributions in the vertical direction was tried using four dynamic hydrogen electrodes (DHEs). The acid stratification and its relaxation were confirmed by the measurement of sulfuric acid distributions during the charge/discharge and the rest state. There was a difference of four times in the time constant of the acid stratification relaxation between the upper part (top) and the lower part (bottom). This suggests that the acid diffusion is not a dominant reaction of the acid stratification relaxation. The local charge and discharge simultaneously must be occurred on the positive and negative electrode individually due to the electrochemical potential difference. In other words, the electrochemical potential difference probably is the dominant driving force of the acid stratification relaxation. The electrochemical potential distributions in the vertical direction were actually measured using the four DHEs.

© The Electrochemical Society of Japan, All rights reserved.

Keywords : Acid Stratification, Lead-acid Battery, Sulfuric Acid Concentration, Refractive Index Meter

1. 緒 言

鉛蓄電池は150年以上前に発明された伝統ある二次電池で、自動車市場の拡大と共に広く世界中に普及し、鉛や硫酸を使用して重いという不利な面があるにもかかわらず、ニッケル水素電池やリチウムイオン電池など他の二次電池に比べて圧倒的に安価なこともあって、現在でも世界中のほぼ全てのエンジン自動車に用いられている。

自動車用鉛蓄電池としては一般的に開放形鉛蓄電池が用いられている。この特徴としては、電解液の余剰液が多く、充電末期に生じる水の電気分解により水素と酸素が発生し、水が消費するため、水を補給する必要があるが、構造が簡単で廉価である。一方、多少高価ではあるが電解液を多孔性セパレータに含浸させ、余剰液がほとんどなく、発生した酸素ガスを負極で反応させることにより水の減少を抑えた密閉形鉛蓄電池も用いられている。

しかし、近年エンジン自動車の燃費向上を狙い、信号などで一旦エンジンを止めスタータでエンジンを再始動する自動車、いわゆるアイドルストップ車が増加しており、鉛蓄電池にとって厳しい使用状況に直面している。

従来の自動車用鉛蓄電池はエンジンが掛かっているときには、オルタネータ（発電機）により常に発電し充電されていたため、鉛蓄電池が満充電状態に保たれることが多かった。鉛蓄電池は満充電状態においては、前述のように水を補給しなければならないという問題はあるが、リチウムイオン電池と違って、劣化する恐れが少ない。

しかし、アイドルストップ車では使用状況が一変する。大きな放電電力を必要とするのは、スタータでエンジンを始動する時であり、従来のエンジン自動車では回数が少なかった。ところが、アイドルストップ機構では車が停止する毎にエンジンが止まるため、その都度、エンジンを始動することになり鉛蓄電池は瞬間的な大放電を繰り返すことになる。更にオルタネータが止まっている間、鉛蓄電池は車内への電力供給を担うために放電を継続し、エンジン再始動と共に充電することになる。結局アイドルストップ車では、鉛蓄電池は満充電ではなく部分充電状態になることが多くなる。

また、ブレーキをかけた際のエネルギーを蓄電池に回収する、いわゆる減速エネルギー回生を鉛蓄電池が受け持つ場合には、急速充電をも許容しなければならず、鉛蓄電池への要求はさらに厳しいものになる。

急速充電時には、硫酸が正極および負極から大量に放出され、比重の重い硫酸は電極・セパレータ表面に沿って沈降する。これにより、電解液の上部と下部に比重差を生じるいわゆる「成層化」が起こる。充電末期に水素と酸素の発生を伴う場合には、ガスの発生によって電解液が攪拌され、成層化は解消されるが、アイドルストップ車などに広く採用されている定電圧制御された充電の場合は充電末期にガスがほとんど発生せず電解液は攪拌されずに成層化が維持される。

成層化が解消されないと、電極の上部と下部の充放電のバランスがくずれ、電極のサルフェーションと呼ばれる劣化現象などを引き起こすことになる。サルフェー

ションは負極では、主に下部において緻密な結晶性の硫酸鉛(PbSO_4)として鉛粒子の表面を覆って負極放電反応を阻害する現象として知られている^{1,2}。

成層化は、鉛蓄電池の反応を不均一化するものとして古くから知られている現象で、菊池ら³は、昭和25年に、電極を9分割して電流密度分布や硫酸鉛の生成量に関する先駆的な論文を本雑誌に発表している。

その後、半世紀余り本雑誌などの論文等で取り上げられる機会は多くはなかったようであるが、近年、アイドルストップ車やブレーキ回生など鉛蓄電池の使用方法が厳しくなると、成層化の解消や対策が、鉛蓄電池の大きな課題となり、国内外で多くの論文が発表されるようになった^{2,4–8}。以下、そのいくつかを紹介する。

高田ら²は、アイドルストップ車用鉛蓄電池について光学比重計を用いて電解液の上部と下部の比重を測定し、充電時の成層化で①電極表面を高速で滑落、②電極から弧を描くように放出され沈降、③ガスと共に液面まで上昇した後、拡散しながらゆっくりと沈降、という3通りの沈降挙動を説明している。また、セパレータの細孔径による成層化の程度の違いが示され、硫酸の高速な滑落を防止するには細孔径の小さなセパレータが望ましいとしている。

泰ら⁴は、アイドルストップ車用鉛蓄電池について、負極にカーボンを多く添加することで劣化が改善されるとしている。

久米ら⁵はアイドルストップ車でブレーキ回生を実現するための鉛蓄電池の充放電制御で、SOC推定に役立てるため、成層化とその緩和現象をモデル化して成層化分極を電解コンデンサと同等モデルとして取り扱う方法を提案している。

Y. Guoら⁶は、上層と下層を模擬した2つの比重の異なる硫酸電解液にそれぞれ負極と正極とセパレータを組み込んで電流計を介して電極間に流れる電流を観測し、成層化緩和のメカニズムやサルフェーションとの関係などについて詳しく考察している。

N. Khareら⁷は磁界プローブを用いて電磁場解析によりプロトン濃度を測定することで成層化時の硫酸濃度を調べている。

D. Schulteら⁸は4つの長さの異なるそれぞれ2本の鉛線を用いて、成層化を伴う充放電時の深さ方向の硫酸濃度の違いを詳細に調べている。

このように成層化現象については近年多くの研究がなされているが、その緩和現象については未だ明らかになっていない部分が多い。そこで、本報告では電解液サンプリングによる硫酸濃度の推定と参照電極による電気化学的電位分布の測定により、成層化現象の実測とその緩和現象のメカニズムについての理論的解析を試みた。鉛蓄電池は電解液が希硫酸であるため、動的水素電極DHE (Dynamic Hydrogen Electrode)を用いて電位測定を行うことにより、水素イオン濃度の推定に使用できるのではないかと考え、これまでにない取り組みとして検討を行った。

2. 実験方法

アイドルストップ車用の鉛蓄電池として市販の開放形鉛蓄電池M42 (GSユアサ製)を新品に近い状態で用いた。

この鉛蓄電池は6セル直列の12V用であり、定格容量は33 Ahである。

電解液採取や電位測定のために6セル中の中心部1セル部分の上部蓋をカッターで開口して各種のプローブを挿入し一連の実験を行った。

本報における鉛蓄電池の充放電試験条件は、満充電状態から行い、放電は放電電流6.6 A (0.2 C)、SOC60%まで約2時間行い、2時間休止した後、充電としては、充電電流3.3 A (0.1 C)で14.4 Vに達するまで定電流充電し、充電上限電圧14.4 Vに達した後は、充電電流が0.33 A (0.01 C)に達するまで定電圧充電とし、その後休止状態とした。充放電は鉛蓄電池の正規の正極端子と負極端子を用いて6セルモジュール全体で行った。充放電装置としては、ACD-20APP-25N (アスカ電子社製)を使用し、恒温槽としてTHD051PA (アドバンテック社製)を用いて雰囲気温度を25°Cに保って実験を行った。

2.1 セル内鉛直方向の硫酸濃度分布の測定

充放電による成層化現象を実測するために、電解液である硫酸水溶液をサンプリングし、屈折率計による測定を行った。硫酸水溶液の屈折率の測定には水溶液屈折率計PAL-RI (アタゴ社製)を用いた。

Figure 1に鉛蓄電池セルの6セルの内の中央部の1セルのみの上面断面図(a)と側面断面図(b)を示し、それぞれに電解液の採取位置を示す。灰色は正極、黒色は負極、破線はセパレータを示しており、正極が6枚、負極が7枚それぞれ並列に接続され、1セルが構成されていた。これらは電解液である硫酸水溶液で充たされている。電解液の深さは150 mmあり、負極は正極よりも少し長くて120 mmの高さであった。

電解液である硫酸水溶液をサンプリングするために、Fig. 1(b)に示すように電池開口部から、内径2 mmのポリエチレンチューブを挿入し、電解液面から20 mmの位置

Figure 1. Cross sectional views showing the sampling positions of the electrolyte in a lead-acid battery cell: (a) top view, (b) front view.

Figure 2. Calibration curve of the sulfuric acid concentration and refractive index.

に Base 及び Top, 液面から 90 mm の位置に Middle, 液面から 140 mm (底面から 10 mm) の位置に Bottom の 4 点で硫酸水溶液を所定のタイミングで 2 ml 注射器を用いて採取した後, サンプル液を 3 回に分けて屈折率計で屈折率を測定し, その平均値をとった. サンプルしたのは, Fig. 1(a) に示すように, Base, Top, Middle, Bottom のいずれも手前側の位置である. これは, 負極と正極の間にサンプリングチューブを挿入するのが難しかったためである.

Figure 2 に予め既知の濃度の硫酸水溶液の屈折率を測定することにより作成した検量線を示す. 横軸は硫酸の重量%, 縦軸は屈折率であり, Fig. 2 のように硫酸濃度が 10 重量% から 70 重量% 近くまでは, ほぼ直線関係が得られることがわかった. 白抜きの両矢印で示す 25 重量% から 45 重量% の範囲が電解液をサンプリングして検量線から硫酸濃度を求めた範囲であり, 検量線の直線部分内であるため, 十分な精度が得られていると考える. 以下, サンプルした硫酸水溶液の屈折率をもとに, この検量線により求めた硫酸濃度のみを記載する.

2.2 DHE を用いたセル内鉛直方向の電気化学的電位分布の測定

参照電極として DHE を用いて, セル内鉛直方向 3 点の電気化学的電位分布の実測を試みた. 水素極である DHE での反応は Eq. (1) になり, その電位は Eq. (2) のようになる. ここで R は気体定数, T は絶対温度, F はファラデー定数, a_{H^+} は水素イオンの活量である.

$$E_{H^+/H_2} = 2.303 \frac{RT}{F} \log(a_{H^+}) = 0.059 \log(a_{H^+}) \quad (25^\circ\text{C の時}) \quad (2)$$

よって, DHE の電位は水素イオン濃度により変化する. つまり硫酸の濃度により変化することになる. Equation (2) より硫酸濃度が高くなると電位は上昇する.

DHE は, N. Furuya らの書籍⁹に記載されている DHE の作製方法を参考にして以下のようにして作製した. 2 本の白金線 (0.3 mm ϕ) の先端約 7 mm を残して, ポリエチレン熱収縮チューブにて被覆して密封し, 酢酸鉛を添加した塩化白金酸水溶液中において微弱電流 (約 2 mA) でアノード/カソードを 5 回繰り返すことにより, 白金黒を先

Figure 3. Cross sectional views showing the DHE positions in a lead-acid battery cell: (a) top view, (b) front view.

端に形成した. さらに, メッキ液を 1N 硫酸水溶液に変更して, 微弱電流 (約 2 mA) でアノード/カソードを 5 回繰り返すことにより表面の洗浄を行った. 白金表面への白金黒の電析や洗浄には, ポテンショ/ガルバノスタット: HA-501 (北斗電工製) を用いた.

作成した 2 本一組の電極対のプローブを 6 セルの中央部の 1 セルの所定の位置に 4 本挿入し, それぞれ独立に 1.5 V の直流電圧を印加して, カソード側を DHE として使用した.

Figure 3 に鉛蓄電池セルの 6 セルの内の中央部の 1 セルの上面断面図 (a) と側面断面図 (b) を示し, それぞれに DHE 設置位置を示す. Figure 1 と同じ鉛蓄電池を用いて, 電池開口部から Fig. 3(a) より, Base(V0) は右側最外負極の外側の奥行き中央付近に, Bottom(V1) は左側最外負極の外側の奥側コーナー部に, Middle(V2) は左側最外負極の外側の手前側コーナー部に, Top(V3) は右側最外負極の外側の奥側コーナー部に合計 4 つの DHE を配置し, それぞれの参照電極に 1.5 V の直流電圧を印加しながら, 2.1 節と同様に充放電試験を行った. DHE を主としてコーナー部に設置したのは, 正極および負極と DHE との電気的接触を避けるためである.

電気化学的電位分布は, Base(V0) を基準として, Bottom(V1), Middle(V2), Top(V3) の 3 つの DHE を測定するという方法を用いた. すなわち, DHE 間の電圧を測定することで, 硫酸濃度の違いによる電気化学的電位分布の変化を調べた.

3. 結果

3.1 充放電によるセル内鉛直方向の硫酸濃度の変化

Figure 4 に 22 時間充放電を行った場合のモジュール電圧の変化 (a) と Base, Bottom, Middle および Top の硫酸水溶液の濃度変化 (b) を示す.

Figure 4. (a) Discharge-charge profile of lead-acid battery and (b) changes of sulfuric acid concentration at four measured points.

鉛蓄電池は、満充電状態から10分休止後、SOC60%まで放電し、2時間休止後、SOC100%まで定電流定電圧(CC-CV)充電した後に約12時間休止した。

放電は満充電状態から開始しており、BottomとTopとの間で既に濃度差がある状態からの試験となっている。放電時には電解液の硫酸は電極の鉛と反応して、硫酸鉛として消費されるため、硫酸濃度は放電が進むと共に予想通り減少した。

充電を開始すると正極と負極で電極に貯蔵されていた硫酸鉛がそれぞれ硫酸に変化するため、電解液の硫酸濃度は増加する。充電時の変化を見ると、MiddleとBottomの硫酸濃度は急激に上昇したものの、BaseとTopは微増にとどまった。このことから、充電時に深さ方向で大きな硫酸濃度差が生じることがわかり、文献等¹⁻⁸で問題視されている成層化現象をセル内鉛直方向における硫酸濃度の経時変化から実測し確認できた。

MiddleとBottomの硫酸濃度は上限電圧での定電圧充電終了後まで上昇を続け、充電終了時点でBaseおよびTopの硫酸濃度は約30%であったが、Middleでは約39%、Bottomでは約43%となっており、TopとBottomの硫酸濃度差は13%にも及んだ。充電後休止状態ではMiddleとBottomは硫酸濃度が徐々に減少し、BaseとTopは逆に徐々に上昇した。

更に再現性を確認するためにFig. 4と同じ充放電条件で充放電を行い、充電後休止状態の成層化の緩和現象を長時間に渡って観測した。そのときの各点の硫酸濃度の経時変化をFig. 5に示す。

放電開始から充電終了まで(0–9.7h)の硫酸濃度の変化は、Fig. 4とほぼ同様で、再現性が確認できた。

充電後休止状態(9.7–96h)では徐々に上下間の濃度差が緩和されていく様子が観測された。特にBaseおよびTopの濃度上昇が大きく、Middleはほぼ一定となり、Bottomの濃度は徐々に低下した。休止状態約86時間において、休止初期の約12%差から約3%差まで濃度が均一化されたが、濃度差が解消するまでには至らなかった。

Figure 5. Changes of sulfuric acid concentration at four measured points during discharge/charge and rest.

Figure 6. Changes of the DHE voltages at three measured points during discharge/charge and rest.

3.2 充放電によるセル内鉛直方向の電気化学的電位の変化

同じ鉛蓄電池を用いて、Fig. 3に示すように4本のDHE参照電極を中央セルに挿入して3.1節と同じ充放電条件で充放電を行い上中下の電気化学的電位の変化を観測した。この結果をFig. 6に示す。DHE電位は、DHE(V0)を基準としてそれぞれV1(Bottom)、V2(Middle)およびV3(Top)の値を示している。

初期には、TopとBottomは10mV程度の電位差が生じていたが、放電を開始するとその差が徐々に狭まり、放電終了時にはほぼ同電位になった。放電休止後に充電を開始すると、3点とも電位が急激に上昇した。充電中Topの電位が20mV近傍で留まったのに対して、MiddleとBottomの電位は更に上昇し、Topとの電位差が拡大した。定電圧充電終了時には、TopとBottomの電位差が30mVに達した。充電後休止状態直後はBottom、Middle、Topのいずれの電位も急激に低下し、Bottomで約30mV、Middleで約20mV、Topでほぼ0mVとなったが、TopとBottomの電位差が30mVに保たれたままであった。その後BottomとMiddleは徐々に電位が減少し、Topは電位が徐々に増加した。充電休止約12時間後では、TopとBottomの電位差が10mV弱にまで縮まったが、この間の電位の変化は僅かであり、充電休止後約12時間経過後もTopとBottomの電位差が完全に解消されることはなかった。

4. 考 察

4.1 充放電によるセル内鉛直方向の硫酸濃度変化について

充電時において Base 及び Top ではあまり硫酸濃度の上昇がなく、Middle 及び Bottom で急激に濃度上昇していることから、高田らの論文²に記載されているように濃硫酸の高い比重により電極表面で生成した硫酸が電極・セパレータ表面を伝って Bottom 側へと沈降していると考えられる。

充電末期で水素と酸素のガス発生があれば、これらのガスの攪拌効果により、成層化が解消されるが、本実験ではそのような現象は見られずに、成層化状態は充電末期においても解消されず、むしろ充電終了後が最も Top と Bottom の硫酸濃度差が大きくなった。これは充電上限電圧にて定電圧充電を行っているためと考えられるが、文献^{2,6}に記載されているように、この条件では一旦成層化状態になってしまうと、確かにその解消はなかなか難しいと思われる。

4.2 成層化後の緩和現象について

充電後休止状態において、硫酸濃度は均一化する方向へ、つまり成層化状態が緩和する現象が生じている。これを単純に、硫酸電解液の濃度差を駆動力とする硫酸および水の移動による緩和だと考えると、Top の水が Bottom に拡散し、Bottom の硫酸が Top に拡散することになるので、Top の硫酸濃度の増加速度と Bottom の硫酸濃度の減少速度は同じ時定数を持つと考えられる。そこで、Fig. 5 の充電後休止状態の硫酸濃度から Top (□) と Bottom (○) のそれぞれの時定数を計算することとした。

Top もしくは Bottom の硫酸濃度を C とし、Middle の硫酸濃度は緩和過程の間ほぼ一定であるため、計算の都合上、その濃度が最終濃度と仮定して、緩和過程の Middle の硫酸濃度の平均値を D とし、定数 A 、時定数 B とすると、濃度の緩和関数は以下ようになる

$$C = A \exp(-Bt) + D \quad (3)$$

変形すると

$$\ln(C - D)/t = \ln A/t - B \quad (4)$$

従って、時間の逆数に対して、 $\ln(C - D)/t$ をプロットすれば、時定数 B を求めることができる。

Figure 7 は Fig. 5 の充電後休止時間のデータを基にプロットした結果であり、a) は Top、b) は Bottom のデータを示す。Figure 7 の a) b) それぞれのグラフから最小二乗法により時定数を求めると、Top の緩和時定数は 163,000 となり、Bottom の緩和時定数は 666,000 となるため、時定数は上下間で約 4 倍も異なることがわかった。すなわち、成層化の緩和現象が Top は Bottom より 4 倍大きいと推測される。

Top と Bottom とで硫酸濃度変化の時定数が同程度ではなかったため、硫酸濃度差を駆動力とする硫酸及び水の上下の移動も起こっていると思われるが、緩和の主要因ではないと推測される。そこで別の駆動力として、上下の硫酸濃度差に起因する電位差を駆動力として正極、負極それぞれ単極反応での硫酸、水の消費・生成、すなわ

Figure 7. Plots of $\ln(C - D)/t$ vs. $1/t$ for estimation of time constants.

Figure 8. Schematic diagram showing relaxation phenomena of the acid stratification at the positive and the negative electrodes.

ち局部電池反応を仮定してみた。その推定メカニズムを示す模式図を Fig. 8 に示す。

Bottom では濃い硫酸が存在しているため、正極では二酸化鉛、負極では鉛と反応し、以下の反応が生じると考える。

正極 (Bottom) :

負極 (Bottom) :

プロトンは負極の Bottom から正極の Bottom に移動し、電子はそれぞれ正極と負極の Top と Bottom の間を移動する。このように、Bottom では正極、負極いずれにおいても硫酸が消費され、硫酸鉛が生成すると考える。

一方、Top では両極に存在する二酸化鉛が反応して、硫酸が生成すると考えると、以下の反応が進むことになる。正極 (Top) :

負極 (Top) :

プロトンは正極の Top から負極の Top に移動し、電子はそれぞれ正極と負極の Top と Bottom の間を移動する。このように、Top では正極、負極いずれにおいても硫酸鉛が消費され、硫酸が生成すると考える。

(5)–(8) の反応の駆動力は、Top と Bottom の硫酸濃度の差による電気化学的電位差であると考えられる。Figure 8 では、正極と負極の Top と Bottom との間にそれぞれ 50 mV の電位差があって、これを駆動力にして電極内部を電子が移動すると仮定している。

このように正極、負極いずれにおいても、Top では充電、Bottom では放電と電極の上下で正反対の反応が生じ、電子は電極内部を通じて上下移動するのみであるので、外部には電流は流れない。プロトンも Top と Bottom 間のダイナミックな液中の移動は必要ではなく、正極、負極それぞれの Top と Bottom にて生じる局部電池反応を完結させるために Top の正極、負極間及び Bottom の正極、負極間のプロトンの授受が起こる。すなわち、成層化の緩和は負極と正極それぞれの局部電池反応で解消することが可能であると考えられる。

Top での成層化緩和の時定数が Bottom での時定数の 4 倍になったことについて、Fig. 8 の模式図を用いて説明する。Top と Bottom で局部電池を形成して Top では充電反応が、Bottom では放電反応が起こっていると推察されるが、Top から Middle における充電反応の電流密度が、Middle から Bottom での放電反応の電流密度の 4 倍になっていると仮定すると、説明は可能と考える。ただし、残念ながら今回はこれを裏付ける実験結果は何も得られていない。

Top, Middle, Bottom の自己放電の分布を調べるには、これらの部位を切り離して、Top と Middle 間および Middle と Bottom 間を流れる微小電流を測定する必要がある。

Y. Guo ら⁶は、鉛蓄電池単独ではなく、上層と下層を模擬した 2 つ鉛蓄電池セルを用いて、2 つのセルの間を流れる電流を観測し、成層化緩和のメカニズムについて詳しく考察している。2 セルの負極間又は正極間を流れる電流は 10 mA 程度で、自己放電に基づく緩和現象であると結論している。また、Hg/Hg₂SO₄ を参照電極として電極電位を測定し、2 つのセル間で、成層化の緩和現象初期に数十 mV の電位差が発生し、1 時間半後に、その差が数 mV にまで低下する結果が報告されている。

我々の結果は、Y. Guo ら⁶の結果と基本的には矛盾しておらず、Y. Guo ら⁶が行った成層化を模擬した 2 つ鉛蓄電池セルの下層模擬セルでは、(5)–(6) の反応が、上層模擬セルで (7)–(8) の反応が起こっていると考えられる。ただ、我々の結果は、模擬セルではなく、直接的な結果として実測している。

Y. Guo ら⁶は、さらに負極下部のサルフェーションについても解析しており、負極下部で長時間をかけて徐々に硫酸鉛が析出するために、負極の鉛粒子の表面に結晶性の高い硫酸鉛が析出する現象と結論している。Figure 8 の模式図でも、負極全体が充電されて負極の鉛が析出している状態で、負極 Bottom では放電により、徐々に時間を

かけて硫酸鉛が生じることになるので、同じ結論を得ることができる。

Figure 8 の模式図からは、電極上下間の電子移動がスムーズに進めば、成層化緩和が促進されることが示唆される。すなわち、正極及び負極内の電子伝導性の改善が有効であると考えられる。泰ら⁴は、アイドルストップ車用鉛蓄電池について、負極にカーボンを多く添加することでサルフェーションなどの劣化が改善されると報告しているが、負極にカーボンを多く添加することで導電性が改善され成層化緩和が促進されているという可能性も考えられる。また、負極だけでなく正極の導電性を改善することも有効ではないかと推察される。

なお、Fig. 8 の模式図での成層化緩和現象では、正極、負極それぞれの Top と Bottom の SOC レベルが異なってくるという問題を引き起こす可能性がある。すなわち、正極、負極全体で満充電と見なされる状態でも、Top で徐々に更なる充電反応が、Bottom では放電反応が起こっていることになり、放電時に Top で Bottom よりも余分に放電されない限り、SOC レベルがアンバランスになる恐れがある。

4.3 DHE を用いたセル内鉛直方向の電気化学的電位分布の測定結果について

Figure 5 の硫酸の濃度から Top, Middle, Bottom における電位差の理論的計算を行い考察する。

鉛蓄電池の両極合わせた反応式は以下になる。

この反応式からネルンストの式は以下になる。

ネルンストの式 :

$$E = E_0(2.04) + 0.059 \times \text{Log} \left(\frac{a(\text{H}_2\text{SO}_4)}{a(\text{H}_2\text{O})} \right) \quad (10)$$

ここで、 E は電位、 E_0 は標準電極電位、 a は活量である。

Figure 5 の硫酸濃度を体積モル濃度に換算し、D. Pavlov らの著書に紹介されている表¹⁰ から硫酸及び水の活量を求め、Eq. (10) から Base に対する電位差を求めた結果を Fig. 9 に示す。充電終了直後の最大濃度差発生時点で約 100 mV の電位差が生じていると計算された。

Figure 6 は、この電気化学的電位分布を実測するため、DHE を用いて Top(V3), Middle(V2), Bottom(V1) の電位測定を行った結果であるが、実測されたのは、濃度から計算した電位差の半分弱程度の約 30 mV の電位差であった。

Figure 9. Calculated voltages according to the Eq. (10) with the sulfuric acid concentrations in Fig. 5.

理論的な計算値と、実測値の差異について考察する。Figure 9は、負極と正極の電位差について計算された値である。これに対して、DHEを用いた実測値のFig. 6は、あくまで、電解液中でTopとBottomの間に生じた電気化学的な電位差である。従って、Fig. 8に示したように、負極、正極それぞれで、TopとBottomの間に50 mVの電位差が生じると仮定すれば、負極と正極との間には100 mVの電位差が生じることになる。すなわち、TopとBottomの硫酸濃度差に基づく電気化学的電位差50 mVが、負極と正極それぞれに起電力を生み出し、最大濃度差発生時点で100 mVの電圧差を生み出すと考えられる。DHEを用いて実測したTopとBottomの電気化学的電位差30 mVは50 mVよりも低い値にはなっている。

濃硫酸の酸性度は高く-1前後と考えられ、プロトン濃度の概念で表現できない領域すなわちハメットの酸度関数 H_0 で表現する領域にある。従って、DHEでは正確な電気化学的電位差を測定できていない可能性もある。電気化学的電位の測定の高難しさを考慮すれば、比較的良好一致を示していると考えられる。

以上のように、複数のDHEを用いて、定量性については問題があるものの、定性的には鉛蓄電池の成層化により、TopとBottomとで実際に電気化学的な電位差が生じていることが実証できた。

この硫酸濃度差から生じる電位差を駆動力として、正極及び負極でそれぞれ局部電池反応が起こり、Topでは水の消費と硫酸の生成、Bottomでは硫酸の消費と水の生成が起きて、硫酸濃度差を徐々に緩和し、これによりTopとBottomとの電気化学的な電位差が徐々に小さくなると考えられる。

また、Fig. 5で長時間放置しても硫酸濃度差が解消されなかったのは、駆動力であるTopとBottomの電気化学的電位差が小さくなって、電極内の電子移動抵抗が大きいために局部電池反応の電流がほとんど流れなくなったためであると推察される。もちろん、硫酸濃度の濃度差を駆動力とする硫酸と水の拡散移動も寄与していると考えられるが、今回は定量的な検討や比較はできていない。

鉛蓄電池の開放電圧が充放電した後、数日放置しても一定の値に収束しないことが良く知られているが、これは今回測定したように成層化の緩和に時間がかかるためであり、この成層化の緩和の現象は、今回解析した反応メカニズム(Fig. 8)によると考えられる。

成層化の緩和をガス発生による攪拌以外で促進するには、正極および負極のTopとBottom間の双方の電子導電性を改善することが有効である可能性がある。ただし、

硫酸濃度差を駆動力とする電気化学的電位差が10 mV程度にまで小さくなると、局部電池反応による電流がほとんど流れなくなるので上下の硫酸濃度差を完全に解消するまでには至らないと推察される。

5. 結 論

市販の開放形鉛蓄電池を用いて、成層化現象を解明するために、硫酸濃度測定及び電気化学的電位分布測定を行った結果、以下の結論が得られた。

- (1) 硫酸濃度を屈折率計を用いて測定することにより、硫酸の濃度分布を算出し、成層化現象とその緩和現象の経時変化を定量的にTop, Middle, Bottomにおいて把握することができた。
- (2) 成層化の緩和現象において、TopとBottomではその緩和の時定数が4倍異なることがわかり、濃度緩和の現象が上下間の硫酸及び水の拡散移動のみではなく、硫酸の濃度差による電気化学的な電位差を駆動力として、正極及び負極のそれぞれで局部電池反応が起こり、硫酸及び水の生成もしくは消費が起きることで、硫酸濃度が緩和されるメカニズムを提案した。
- (3) DHEを用いて上下間の電気化学的電位分布の実測を試み、鉛蓄電池の成層化により、負極と正極のTopとBottomとの間にそれぞれ約30 mVの電気化学的な電位差を実測し、これにより最大濃度差発生時点で100 mV近い電圧差が生じ得ることとの関係性が示唆された。

文 献

1. D. Pavlov, *Lead-Acid Batteries Science and Technology*, Chap. 11, p. 481, ELSVIER (2011).
2. T. Takada and J. Furukawa, *FB Technical News*, **64**, 43 (2008). [in Japanese]
3. S. Kikuchi, S. Hattori, and H. Hasegawa, *Denki Kagaku* (presently *Electrochemistry*), **18**, 138 (1950). [in Japanese]
4. K. Hata, K. Sawai, S. Ishimoto, T. Kondo, M. Suzuki, S. Inagaki, and S. Osumi, *GS Yuasa Technical Report*, **6**, 7 (2009). [in Japanese]
5. A. Kume, A. Shoji, K. Yoshida, K. Kotani, S. Hirano, T. Fukuma, and Y. Nakano, *Matsuda Technical Report*, **28**, 54 (2010). [in Japanese]
6. Y. Guo, W. Yan, and J. Hu, *J. Electrochem. Soc.*, **154**, A1 (2007).
7. N. Khare, P. Singh, and J. K. Vassiliou, *J. Power Sources*, **218**, 462 (2012).
8. D. Schulte, T. Sandes, W. Waag, J. Kowal, and D. U. Sauer, *J. Power Sources*, **221**, 114 (2013).
9. N. Furuya, *New Collection of Techniques in Electrochemistry*, p. 1, The Electrochemical Society of Japan, (1988). [in Japanese]
10. D. Pavlov, *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, Vol. 4, p. 610, ELSVIER, (2009).