高校化学 L01 第 115 講 鉛蓄電池と充放電

この講でできるようになること

- 鉛蓄電池の放電時に起こる負極・正極の反応を説明できる。
- 半反応式から全反応式を作り、電解液の変化と結びつけられる。
- 放電と充電で反応方向が逆になること、外部電源による充電の意味を説明できる。

鉛蓄電池の基本構造

鉛蓄電池は、充電と放電を繰り返して使用できる二次電池の一種である。 本講では、温度条件をそろえ、水の蒸発、補水、副反応などの影響を無視した通常主反応モデルを考える。電池の通常反応に注目し、劣化機構や電気量計算は扱わない。 充電された鉛蓄電池では、負極活物質として Pb、正極活物質としてPbO_2、電解液として希硫酸が用いられる。 放電では、化学エネルギーが電気エネルギーへ変換される。

$$\text{化学エネルギー} \rightarrow \text{電気エネルギー}$$

一方、充電では適合した外部電源を用いて、放電とは逆向きの反応を進める。

$$\text{電気エネルギー} \rightarrow \text{化学エネルギー}$$

充電によって完全に無制限に元へ戻るわけではなく、使用条件によって性能は変化する。

放電時の電極反応

鉛蓄電池の放電では、負極で Pb が酸化される。

$$Pb + SO_4^{2-} \rightarrow PbSO_4 + 2e^-$$

Pb は電子を放出するため、負極では酸化反応が起こる。 正極ではPbO_2が還元される。

$$PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2e^- \rightarrow PbSO_4 + 2H_2O$$

正極では電子を受け取る還元反応が起こる。 2 つの半反応式を加えると、電子が消去され、全反応式が得られる。

$$Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow 2PbSO_4 + 2H_2O$$

この反応では、放電によって両極に$PbSO_4$が生成する。また、硫酸H_2SO_4が消費され、水H_2Oが生成する。 そのため、同じ温度条件では電解液中の硫酸濃度や密度は低下する傾向を示す。

©ミライコーチング

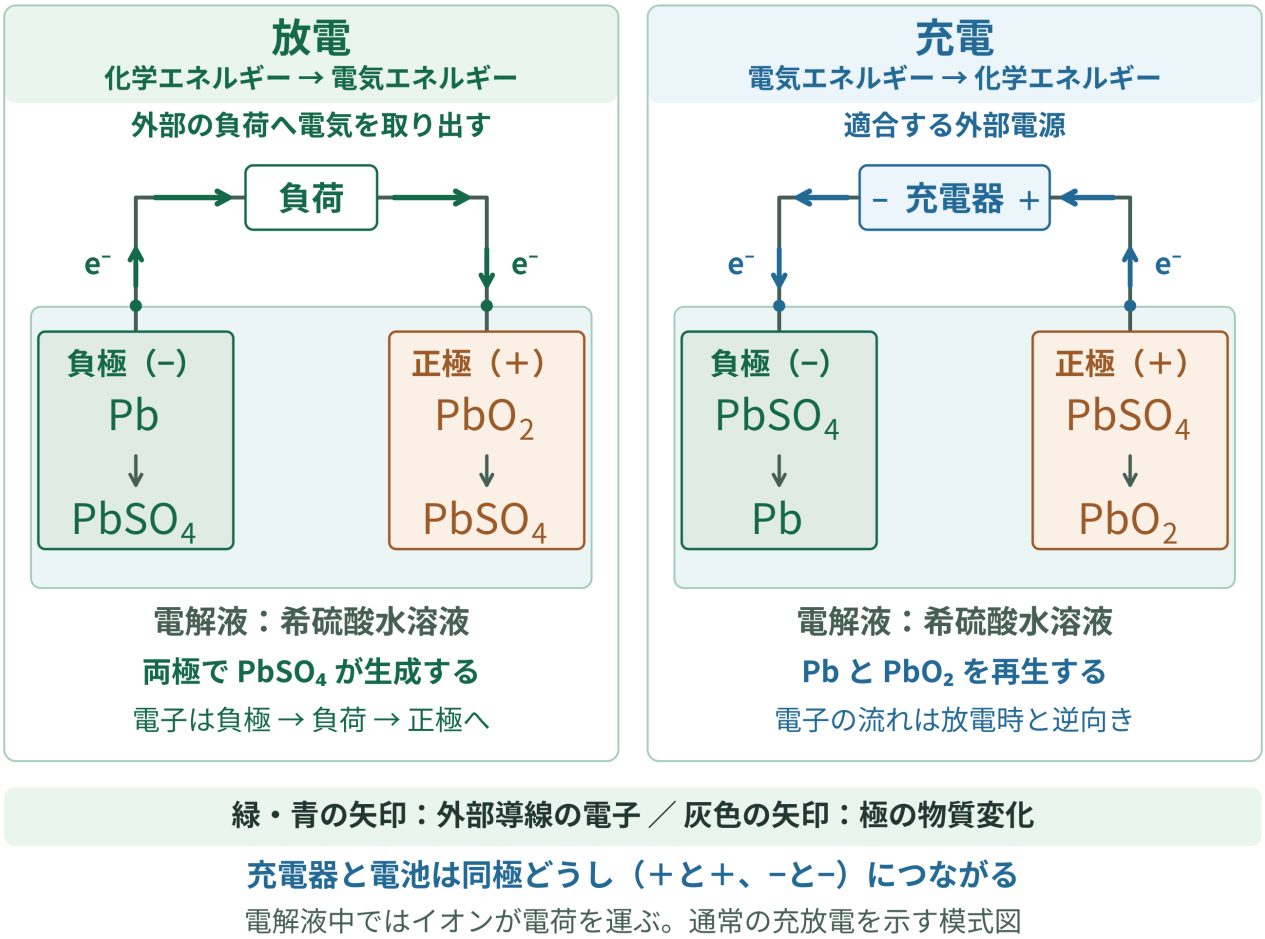

図 1　鉛蓄電池の放電と充電では、外部回路と反応方向が異なる。

放電と充電の比較

状態	負極	正極	エネルギー変換
放電	Pb が酸化され$PbSO_4$になる	PbO_2が還元され$PbSO_4$になる	化学→電気
充電	$PbSO_4$が Pb へ戻る	$PbSO_4$がPbO_2へ戻る	電気→化学

放電時の負極・正極という端子の呼び方は、充電によって交換されるものではない。ただし、酸化・還元の役割は充放電で逆になる。

充電時の反応

充電では、適合した外部電源を同じ極性の端子へ接続し、放電時とは逆向きの反応を進める。 負極では、

$$PbSO_4 + 2e^- \rightarrow Pb + SO_4^{2-}$$

が進む。 正極では、

$$PbSO_4 + 2H_2O \rightarrow PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2e^-$$

が進む。 この 2 つの反応を合わせると、放電時の全反応の逆向きになる。

$$2PbSO_4 + 2H_2O \rightarrow Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4$$

充電によって Pb、PbO_2、希硫酸の状態が回復する方向へ進む。 同じ温度条件では、放電で低下した硫酸濃度や密度は上昇する方向へ変化する。

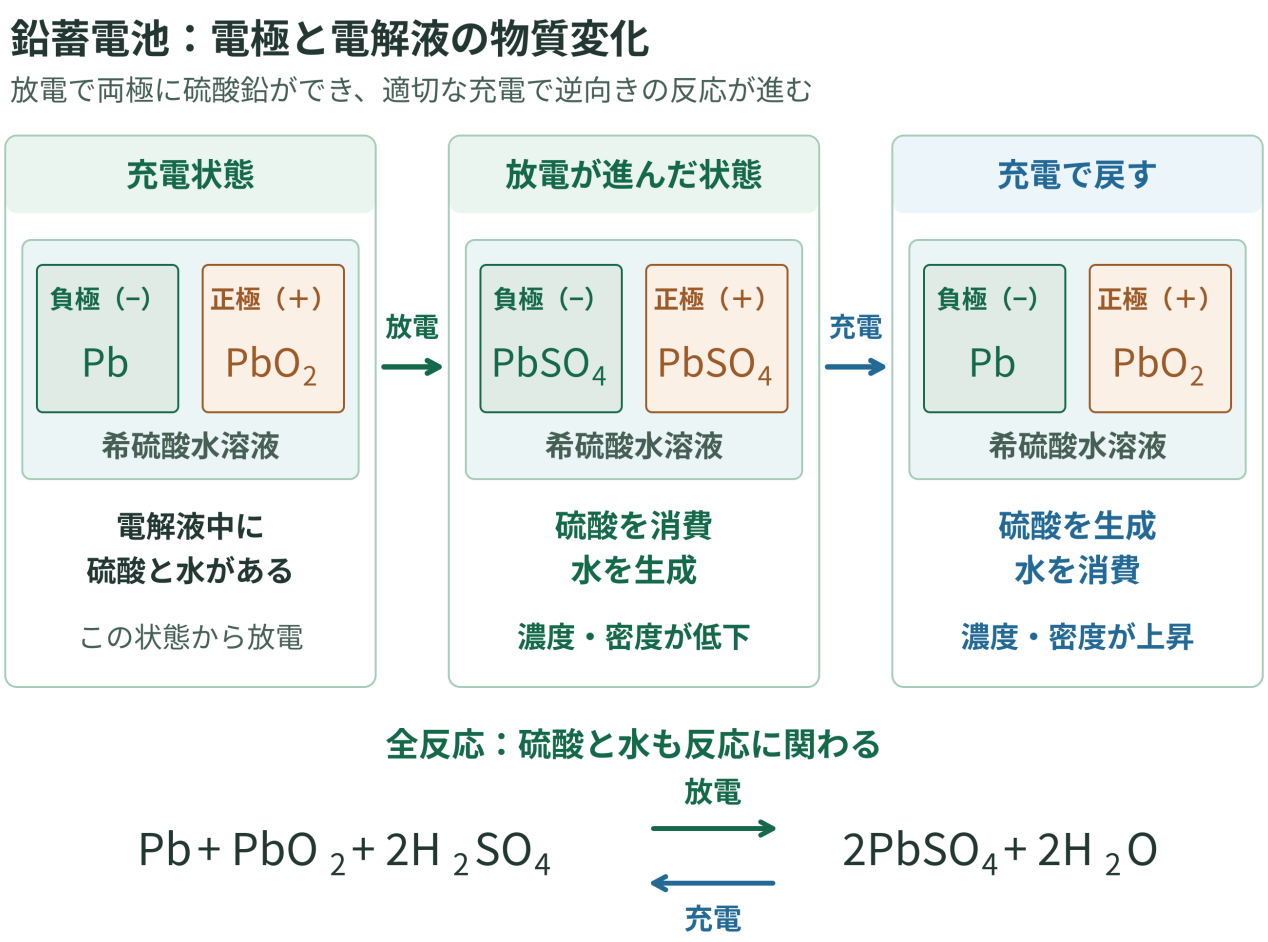

図 2　鉛蓄電池では放電と充電によって電極物質と電解液の状態が変化する。

電子とイオンの移動

鉛蓄電池でも、外部回路では電子が移動し、電解液中ではイオンが電荷移動を担う。 放電時には、負極で発生した電子が外部回路を通って正極へ移動する。

負極端子 → 負荷 → 正極端子

充電時には、適合した充電器が外部から電気エネルギーを与える。

充電器の負端子 → 電池の負極

電池の正極 → 充電器の正端子

これは充電器と電池の間の 2 本の導線による電子の移動経路であり、負荷へ放電するときの電子経路とは異なる。 電解液中を電子が直接横切るわけではなく、イオンが電荷の移動を担う。鉛蓄電池では、放電と充電で化学反応の方向が逆になることが、二次電池として再利用できる基本的な理由である。

例題

例題 1

充電された鉛蓄電池を放電させる。通常反応モデルとして、次の半反応式を用いる。

負極：

$$Pb + SO_4^{2-} \rightarrow PbSO_4 + 2e^-$$

正極：

$$PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2e^- \rightarrow PbSO_4 + 2H_2O$$

1. 負極・正極で起こる反応を酸化・還元に分類し、電子がどの反応からどの反応へ移動するか説明せよ。
2. 2 つの半反応式から全反応式を作り、電子が消去される意味を説明せよ。

解答・解説

1.
負極の反応では、

$$Pb + SO_4^{2-} \rightarrow PbSO_4 + 2e^-$$

のように電子が生成物側にあるため、Pb は電子を失っている。したがって、負極では酸化反応が起こる。 正極では、

$$PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2e^- \rightarrow PbSO_4 + 2H_2O$$

のように電子が反応物側にあるため、電子を受け取る還元反応が起こる。 放電では、負極で発生した電子が外部回路を通って正極へ移動する。電子が電解液中を直接移動するわけではなく、外部回路と電解液中のイオン移動がそれぞれ役割を持つ。

2.
2 つの半反応式を加えると、負極で生成した電子と正極で消費される電子が打ち消し合う。

$$Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow 2PbSO_4 + 2H_2O$$

電子が全反応式に残らないのは、電池内部の酸化反応と還元反応が組み合わさって、全体として電子の受け渡しが完結していることを示している。

この反応では両極に$PbSO_4$が生成し、硫酸が消費される。

例題 2

鉛蓄電池を適合した外部電源で充電する。放電時の反応の逆向きへ進む通常反応モデルを考える。

負極：

$$PbSO_4 + 2e^- \rightarrow Pb + SO_4^{2-}$$

正極：

$$PbSO_4 + 2H_2O \rightarrow PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2e^-$$

1. 充電時の電子の流れる向きを、放電時との違いが分かるように説明せよ。また、電池の正負端子が充電で交換されるか答えよ。
2. 充電時に酸化還元反応がどのように変化するか説明せよ。

解答・解説

1.
充電では、外部電源が電子を供給して放電時とは逆向きの反応を進める。

充電器の負端子から電池の負極へ電子が供給され、電池の正極から充電器の正端子へ電子が戻る。 つまり、充電時は充電器と電池をつなぐ 2 本の導線によって電流が流れ、放電時の負荷回路とは役割が異なる。 また、充電によって電池の正極・負極という端子の呼び方が交換されるわけではない。負極端子、正極端子は電池の構造上の名称として維持される。

2.
充電では、放電時に生成した$PbSO_4$を元の活物質へ戻す方向へ反応が進む。

負極では、

$$PbSO_4 + 2e^- \rightarrow Pb + SO_4^{2-}$$

により還元が起こる。 正極では、

$$PbSO_4 + 2H_2O \rightarrow PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2e^-$$

により酸化が起こる。

このように、放電時と充電時では酸化・還元が起こる場所は逆になるが、電池の正負端子そのものが入れ替わるわけではない。

©ミライコーチング

例題 3

鉛蓄電池を一定温度条件で使用する。水の蒸発、補水、副反応などは無視し、通常反応だけを考える。

放電時の全反応式は、

$$Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow 2PbSO_4 + 2H_2O$$

充電時はこの逆向きに進む。

1. 放電時に硫酸濃度と同温度での電解液密度が変化する方向を、反応物・生成物から説明せよ。
2. 充電時には硫酸濃度と密度がどのように変化するか、理由を説明せよ。

解答・解説

1.
放電の全反応式では、

$$Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow 2PbSO_4 + 2H_2O$$

のように硫酸H_2SO_4が反応物として消費され、水H_2Oが生成する。 そのため、電解液中の硫酸濃度は低下する。 また、同じ温度条件では、硫酸濃度の低下に伴って電解液の密度も低下する傾向を示す。

2.
充電では放電反応の逆向きが進む。

$$2PbSO_4 + 2H_2O \rightarrow Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4$$

となるため、硫酸が生成される方向へ進む。 その結果、電解液中の硫酸濃度は上昇し、同じ温度条件での密度も上昇する傾向を示す。

ただし、実際の電池では劣化や副反応などの影響もあり、単純な通常反応モデルだけで全ての変化を説明するわけではない。

演習問題

通常の鉛蓄電池の主反応を考える。温度は一定とし、水の蒸発、補水、副反応などの影響は無視する。負極・正極という端子の呼称は固定し、放電と充電で酸化還元の役割が変化するものとして扱う。 放電時の半反応式は、

$$Pb + SO_4^{2-} \rightarrow PbSO_4 + 2e^-$$

$$PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2e^- \rightarrow PbSO_4 + 2H_2O$$

充電時は放電時とは逆向きの反応を進める。

演習 1

鉛蓄電池を通常条件で放電させる。

1. 負極と正極で起こる反応を、それぞれ酸化反応・還元反応に分類し、半反応式と関連づけて説明せよ。
2. 放電時に電子がどこで発生し、どの経路を通って移動するか説明せよ。電解液中を電子が移動するという説明が適切かも答えよ。

©ミライコーチング

演習 2

放電中の鉛蓄電池について考える。

1. 与えられた 2 つの半反応式を加えて全反応式を作り、電子を消去する理由を説明せよ。
2. 全反応式から、放電によって Pb、PbO_2、$PbSO_4$、H_2SO_4、H_2Oがどのように変化するか説明せよ。

演習 3

放電した鉛蓄電池を、適合した外部電源で充電する。

充電時の反応は放電時とは逆向きに進むものとする。

1. 充電時の外部電子の経路を説明せよ。充電器の負端子・正端子と、電池の負極・正極の接続関係を含めて答えよ。
2. 充電時に酸化・還元が起こる場所が放電時からどのように変化するか説明せよ。また、電池の正負端子の呼称が交換されるか答えよ。

演習 4

鉛蓄電池について、温度条件をそろえ、水の蒸発、補水、副反応などを無視した通常反応だけを考える。

1. 放電時に硫酸濃度が低下する理由を、全反応式の反応物・生成物から説明せよ。また、同じ温度での電解液密度の変化方向を答えよ。
2. 充電時に硫酸濃度と密度がどのように変化するか、放電時との反応の違いから説明せよ。

演習 5

鉛蓄電池の充放電に関する誤解について考える。

1.「充電すると電池の正負端子が自動的に入れ替わる」という説明を訂正し、端子の呼称と酸化還元の役割の違いを説明せよ。
2.「鉛蓄電池は充電すれば常に完全に元へ戻り、無限回使用できる」という説明を訂正せよ。

©ミライコーチング

演習問題の解答・解説

解答 1

1.
放電時、負極では、

$$Pb + SO_4^{2-} \rightarrow PbSO_4 + 2e^-$$

が進む。 電子が生成物側にあるため、Pb は電子を失っており、酸化反応である。 正極では、

$$PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2e^- \rightarrow PbSO_4 + 2H_2O$$

が進む。 電子が反応物側にあるため、PbO_2は電子を受け取り、還元反応である。

2.
電子は負極である Pb 側の酸化反応によって発生する。

発生した電子は電解液中を通るのではなく、外部回路を通って正極側へ移動する。

電解液中ではイオンが電荷移動を担い、電子の直接移動によって電流が流れるわけではない。

解答 2

1.
2 つの半反応式を加えると、負極で生成する電子と正極で消費する電子が打ち消し合う。

$$Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow 2PbSO_4 + 2H_2O$$

電子が消去されるのは、電池全体では電子が外部回路を通って移動し、酸化反応と還元反応が組み合わさって進むためである。

2.
全反応式では、Pb とPbO_2が反応物として消費され、両極に$PbSO_4$が生成する。

また、

$$Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow 2PbSO_4 + 2H_2O$$

より、硫酸H_2SO_4は消費され、水H_2Oが生成する。

そのため、同じ温度条件では希硫酸の濃度と密度は低下する方向へ変化する。

©ミライコーチング

解答 3

1.
充電では、放電時とは逆向きの反応を進めるため、外部電源から電池へ電子を供給する。

電子は充電器の負端子から電池の負極へ流れ、電池の正極から充電器の正端子へ戻る。 これは充電器と電池をつなぐ 2 本の導線による経路であり、放電時の負荷回路とは役割が異なる。

2.
充電では、放電時の酸化還元反応が逆転する。

負極では、

$$PbSO_4 + 2e^- \rightarrow Pb + SO_4^{2-}$$

が進み、還元が起こる。 正極では、

$$PbSO_4 + 2H_2O \rightarrow PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2e^-$$

が進み、酸化が起こる。

ただし、負極・正極という端子の呼称が充電によって交換されるわけではない。端子の名称と、そのとき起こる酸化還元反応の役割は別である。

解答 4

1.
放電時の全反応式は、

$$Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow 2PbSO_4 + 2H_2O$$

である。 硫酸H_2SO_4が反応物として消費され、水H_2Oが生成するため、希硫酸中の硫酸濃度は低下する。 同じ温度条件では、硫酸濃度の低下に伴って電解液の密度も低下する方向へ変化する。

2.
充電では放電反応の逆向きに進む。

$$2PbSO_4 + 2H_2O \rightarrow Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4$$

硫酸が生成するため、希硫酸の硫酸濃度は上昇する。 同じ温度条件では、電解液の密度も上昇する方向へ変化する。

ただし、これは通常反応だけを考えたモデルであり、実際の電池では劣化などの影響もある。

解答 5

1.
「充電すると電池の正負端子が自動的に入れ替わる」という説明は誤りである。

鉛蓄電池では、負極・正極という端子の呼称は構造上の名称として維持される。 一方、酸化・還元の役割は充放電によって変化する。放電では負極で酸化、正極で還元が起こり、充電ではその逆向きの反応が進む。

2.
「鉛蓄電池は充電すれば常に完全に元へ戻り、無限回使用できる」という説明は誤りである。

二次電池は放電時とは逆向きの反応を進めることで繰り返し使用できるが、使用条件や経年によって性能は変化する。

そのため、無制限に繰り返し使用できるわけではなく、寿命がある。