

Title	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): EC-AFM 観察から見た鉛蓄電池への硫酸塩の添 加効果
Author(s)	平井, 信充; 塩田, 匡史; 田中, 敏宏
Citation	硫酸と工業. 2004, 57(6), p. 93-102
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/26034
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2報) - EC-AFM 観察から見た鉛蓄電池への硫酸塩の添加効果-\*

平井信充\*\*, 塩田匡史\*\*\*, 田中敏宏\*\*\*\*

# 1. はじめに

前報"では、電気化学原子間力顕微鏡(Electrochemical Atomic Force Microscope; EC-AFM)に より、硫酸水溶液中における酸化還元挙動に伴う 鉛電極表面形態の変化の観察が可能であること、 またこの観察から得られる知見が実際の鉛蓄電池 の性能改善に有効であることを示した.筆者らは 現在、上述のEC-AFM 観察技術を駆使し、実際 の鉛蓄電池における添加物の添加効果が発生する 詳細なメカニズムを基礎的に明らかにし、電池性 能の改善に向けた知見を得ることを目的とした研 究を進めている<sup>2-53</sup>.本報では、それらの研究の 中で、鉛蓄電池への「硫酸塩」の添加効果に関す る 2 つの研究について紹介する.

# 2. 電解液への溶解度が小さい硫酸塩一硫 酸バリウムの鉛蓄電池負極活物質への添 加効果<sup>3</sup>

#### 2-1. 研究の背景および目的

鉛蓄電池の負極活物質には、リグニン、硫酸バ リウム粉末、カーボンブラック等が添加されてい る.その中でも、硫酸バリウム粉末は、硫酸電解 液中への溶解度が小さく、負極活物質中において、 充放電の繰り返し時における放電容量の低下や負

- \* Electrochemical behavior of a lead electrode in a sulfuric acid solution (Part II )
  - Study on charge acceptance of lead-acid batteries revealed by EC-AFM -
- \*\* 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 極活物質の表面積の低下を伴う収縮(シュリン ク)を防ぐことが知られている。しかしながら、 この添加がその他の性能、例えばハイブリッド自 動車用電源として重要な性能の一つである充電性 能に与える影響については明らかになっていない. また、同じく電解液中への溶解度が小さい硫酸塩 である硫酸ストロンチウム粉末を添加しても、硫 酸バリウム粉末添加時と同様の添加効果があると の報告があるが、これらの添加効果の違いにつ いては不明である. そこで本研究では, 硫酸バリ ウム粉末や硫酸ストロンチウム粉末を添加した場 合の電気化学反応に伴う鉛電極表面の形態変化を EC-AFM により観察した。また、これらの添加 効果の類似点,相違点について明らかにした後, 負極の充電反応を加速するという観点に着目し, どちらの添加が適しているかについて考察した.

#### 2-2. 実験方法

観察試料には純度 99.99% の圧延鉛シートを用いた. 試料は, 酢酸エッチングにより表面酸化膜を除去し, エタノールで洗浄後, 少量の硫酸バリウム粉末, もしくは硫酸ストロンチウム粉末を表面に押し付けたものを用いた. EC-AFM の構成等は前報で述べた通りである".本報における電位は全て水銀/硫酸水銀電極基準で示している. 電解液は実験直前に予め2時間以上高純度アルゴ

	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

\* \*

株式会社ユアサコーボレーション 研究員

ンガスで脱気を行った10N硫酸水溶液を用いた. また実験は全て室温で行った.

# 2-3. 実験結果

図1および図2に硫酸バリウム粉末を表面に押 し付けた試料について、EC-AFM に導入後に施 した電位走査と、その際に得られた電流及び EC -AFM による試料表面の電解液中その場観察の結 果を示す. EC-AFM に導入後, 前処理として. 電位を-1.4 V で 10 min, 続いて-1.2 V で 10 min 予め保持することにより、電解液を入れた際に試 料表面に生成した硫酸鉛や試料表面にわずかに残 っている酸化皮膜を電気化学的に還元した、この 時点で清浄鉛表面が得られていることは AFM 像 により確認している.引き続き,電位を-1.2V からアノード走査した後, -0.9 V で折り返し-1.2Vまでカソード走査し、その後、観察終了ま で-1.2Vに電位を保持した.電位走査速度はい ずれも10mV min<sup>1</sup>である. 図1がアノード走杳 時(鉛→硫酸鉛, 負極の放電反応に相当), 図2 がカソード走査及びその後の電位保持時(硫酸鉛 →鉛, 負極の充電反応に相当)の結果である.

図1aにおいて, EC-AFM 像の中央部に見られ るのが押し付けた硫酸バリウム粉末である.その 後,電位をアノード分極することにより,図1cfに示すように硫酸バリウム粉末上へ硫酸鉛が析 出していることがわかる.ここで着目すべきは電 流がピークを過ぎたあたりから(図1e,f),顕 著な硫酸鉛の析出が見られていることである.よ って,硫酸バリウムを添加した場合も,添加して いない場合<sup>\*,91</sup>と同様に,鉛電極のアノード反応は, まず電荷移動を伴う鉛の溶解がおこり,その後, 硫酸鉛の析出が起こるという,いわゆる,溶解再 析出反応<sup>101</sup>であることがわかった.

次に,図2において,aとbを比較したところ, 自然電位近傍でカソード電流のピークが観察され ているにも関らず,観察範囲内において表面形態 は殆ど変化しておらず,硫酸鉛の溶解が殆どおこ っていないことがわかる.また,図2c-fに示す ように,カソード電流ピークを観察して15 min



図1 硫酸バリウム粉末を表面に押し付けた鉛電極に 施したアノード電位走査と、その際に得られた電 流及び試料表面の EC-AFM 像



図2 硫酸バリウム粉末を表面に押し付けた鉛電極に 施したカソード電位走査と、その際に得られた電 流及び試料表面の EC-AFM 像

以上経過してから硫酸鉛結晶の溶解が見られた.

続いて、図3および図4に硫酸ストロンチウム 粉末を押し付けた試料の結果について示す.前処 理及び電位走査の手順は硫酸バリウムの場合と同 様である.図3より、アノード走査に伴い、硫酸 バリウムの場合と同様、硫酸ストロンチウム粉末 上へ硫酸鉛が析出していることがわかった.また 図3cにおいて既に硫酸鉛の析出が見られている ことから、硫酸バリウムの場合と比較すると、30 mV程度卑な電位から成長が始まっていることが わかった.また、図4において、カソード走査に 伴い還元電流ピークが観察されてから70 min 以 上経過しても、溶解しない硫酸鉛があった.よっ て、硫酸バリウムの場合より、硫酸鉛の溶解によ り多くの時間を要することがわかった.

#### 2-4. 考察

以上の実験より、硫酸バリウム粉末及び硫酸ス トロンチウム粉末は、どちらも負極上において硫 酸鉛析出サイトとして働くことがわかった、この 効果は以前にも指摘されていたが",硫酸鉛析出 サイトとして働く過程の観察という直接的な証拠 を得たのは、本研究が最初である.また、今回新 たに,硫酸ストロンチウムを添加した場合,硫酸 バリウムの場合と比較すると,放電時において, より卑な電位から硫酸鉛の析出が始まるが、充電 時においては、硫酸鉛の溶解により多くの時間を 要することがわかった.以前の研究において" Boden が、硫酸バリウムが負極放電時における硫 酸鉛析出サイトとして働くと考えた理論的根拠は, それらの硫酸塩の結晶構造が酷似しているためで あり、我々も同様に考えている. そこで、硫酸バ リウムと硫酸ストロンチウムで硫酸鉛の溶解析出 過程に違いが発生する原因について、それらの結 晶構造に着目して考察した.表1に各硫酸塩の結 晶構造及び単位格子のサイズを示す.いずれも斜 方晶で単位格子のサイズもほぼ等しいことがわか る。その中でも特に硫酸ストロンチウムと硫酸鉛 の単位格子のサイズが似ていることがわかる.よ って硫酸ストロンチウム上に硫酸鉛が成長した場



図3 硫酸ストロンチウム粉末を表面に押し付けた鉛 電極に施したアノード電位走査と,その際に得ら れた電流及び試料表面の EC-AFM 像



図4 硫酸ストロンチウム粉末を表面に押し付けた鉛 電極に施したカソード電位走査と、その際に得ら れた電流及び試料表面の EC-AFM 像

#### 硫酸と工業 平成 16年6月

表1 硫酸バリウム,硫酸ストロンチウム及び硫酸鉛 の結晶構造及び単位格子

	結晶	単位格子/nm		
	構造	а	b	с
硫酸バリウム	斜方晶	0.8878	0.5450	0.7152
硫酸ストロンチウム	斜方晶	0.8359	0.5352	0.6866
硫酸鉛	斜方晶	0.8480	0.5398	0.6958

合,硫酸バリウムと比較して歪が小さいため,硫 酸鉛が成長しやすく,解け難いことが予想される が,これは実験結果と定性的に良い一致を示して いる.

最後に、充電反応への影響について考察する. 充電反応は硫酸鉛の溶解反応(PbSO<sub>4</sub>→Pb<sup>2+</sup>+ SO<sub>4</sub><sup>2</sup>)と鉛イオンの還元反応(Pb<sup>2+</sup>+2e<sup>-</sup>→Pb) からなるが、充電反応を加速するためには、図2 及び図4の実験において律速過程であった硫酸鉛 の溶解がより短い時間でおこる方が良い.今回, 硫酸ストロンチウム上に硫酸鉛が成長した場合, 硫酸バリウム上と比較して、硫酸鉛の溶解により 多くの時間を要した.よって、充電反応を加速し 回生充電効率を上げるという観点からは、鉛蓄電 池負極活物質への添加物としては、硫酸ストロン チウムより硫酸バリウムの方が適しているという ことがわかった.

## 2-5. 結論

以上,少量の硫酸バリウム粉末もしくは硫酸ス トロンチウム粉末を表面に押し付けた鉛電極につ いて,硫酸水溶液中において,電位走査時の電流 測定と同時に, EC-AFM 観察を行った結果,以 下の結論を得た.

- 電位をアノード方向に走査すると、硫酸バリ ウムもしくは硫酸ストロンチウム粉末上に、硫 酸鉛の析出が見られ、これらを析出サイトとし て硫酸鉛が生成することがわかった。即ち、硫 酸バリウム及び硫酸ストロンチウムは、どちら も負極上において硫酸鉛析出サイトとして働く ことがわかった。
- 2. その後,電位をカソード方向に走査すると,

自然電位近傍でカソード電流ピークを観察して 15 min 以上経過してから硫酸鉛の溶解が観察 された.

- 硫酸バリウムの場合と比較して、硫酸ストロンチウムの場合、アノード分極による硫酸鉛の 析出は、より卑な電位から起こるのに対し、カ ソード分極後、硫酸鉛の溶解に、より多くの時 間を要した。
- 充電反応を加速するという観点からは、鉛蓄 電池負極活物質への添加物としては、硫酸スト ロンチウムより硫酸バリウムの方が適している ということがわかった。

# 3. 電解液に溶解する硫酸塩一硫酸ナトリ ウムの鉛蓄電池電解液への添加効果<sup>®</sup>

#### 3-1. 研究の背景および目的

鉛蓄電池では,自己放電や過放電等によって硫 酸電解液濃度が低くなると,電解液中の鉛イオン 濃度が高くなるために,再充電を行った際に負極 において鉛が樹枝状に電析して内部短絡を起こす, いわゆるデンドライトショートが生じることが知 られている.このデンドライトショートを防止す るために,鉛蓄電池にはアルカリ金属もしくはア ルカリ土類金属の硫酸塩が硫酸電解液中に添加さ れている.

しかしながら,これらの電解液に溶解する硫酸 塩が上記の効果だけでなく,正極および負極に対 して様々な効果を及ぼしているとの報告があ り<sup>12-16</sup>,硫酸塩が電極に与える影響を調査するこ とは鉛蓄電池の性能向上に向けて非常に重要であ る.そこで,本研究ではサイクリックボルタモグ ラム (Cyclic Voltammogram;以下 CV)測定,EC -AFM 観察,XRD 測定,EPMA 測定,内部抵抗 測定により,硫酸ナトリウムを添加した硫酸電解 液中における鉛電極の挙動について詳細な調査を 行った.

#### 3-2. 実験方法

鋳型に純度 99.99% の鉛を流し込んで長さ 100

mm, 幅 20 mm, 厚さ2 mm の試料を作製した. このようにして作製した試料の表面は非常に荒れ ており、EC-AFMによる観察が困難であること から、次に示す前処理を行った.まず,試料表面 を#240, #400, #600, #800, #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 して試料表面を平滑化した.次に,研磨の際に付 着した試料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試料表面を研磨・洗浄した. 以上の処理を行った試料を EC-AFM に取り付け た. EC-AFM の構成等は前報"で述べた通りであ る、本報における電位は全て水銀/硫酸水銀電極 基準で示している. 電解液には, 0.0 mol Г(添 加無し), 0.1 mol 1<sup>-1</sup>, 0.5 mol 1<sup>-1</sup>, 1.0 mol 1<sup>-1</sup>の硫 酸ナトリウムを溶解した 8.5 N 硫酸水溶液を用い, 実験直前に予め2時間以上高純度アルゴンガスで 脱気を行った、また実験は全て室温で行った.

また, XRD 測定には理学電機製の RINT 2500 V を, EPMA 測定には島津製作所製 EPMA-8705 を, 1 kHz での内部抵抗測定には Matsushita Communication Industrial 社製の Digital Milliohm Meter VP-2811 A を用いた.

## 3-3. 結果および考察

## 3-3-1. CV 測定および EC-AFM 観察

EC-AFM に導入後,前処理として,電位を-1.4 Vで10min,続いて-1.2Vで10min予め保持す ることにより,電解液を入れた際に試料表面に生 成した硫酸鉛や試料表面にわずかに残っている酸 化皮膜を電気化学的に還元した.その後,各電解 液中でのCV測定を行った.電位走査速度は10 mVmin-1,電位走査範囲は-1.2V~-0.9Vで ある.

まず,鉛電極の電位をアノード方向に走査した 時の CV 測定結果を図5に示す.この図から,電 解液に硫酸ナトリウムを添加した場合,酸化電流 のピーク位置はより貴な電位側にずれることが分 かった.しかしながら,表2に示すように,CV の結果から算出した酸化容量は,硫酸ナトリウム

#### 硫酸と工業 平成16年6月

の添加の有無及び添加量に関わらず一定であった. また,硫酸ナトリウム無添加時と硫酸ナトリウム 1 mol 1'添加時の酸化反応後の電極表面を EC-AFM (観察範囲 5µm×5µm) で観察したが,図 6 に示すように析出した硫酸鉛の形態の違いはほ とんど無かった.以上の結果から,硫酸ナトリウ ムの添加によって鉛の溶解速度は若干遅くなるが, 鉛の酸化反応量や析出する硫酸鉛の形態に対して, 硫酸ナトリウムはほとんど影響を及ぼさないこと が分かった.

次に、-0.9 V までアノード走査した後、折り 返しカソード方向に走査した時の CV 測定結果を 図7に示す. 図7より硫酸ナトリウムを添加した 場合、電位をカソード方向に走査しているにも関 わらず,新たに酸化電流が流れることが分かった. 以降、アノード方向に走査した時の酸化と区別す るために、カソード方向に走査した時の酸化を特 異酸化と称する.表3に示すように,電解液に添 加した硫酸ナトリウム量が増加するに従い、この 特異酸化容量は増加したことから、この特異酸化 は硫酸ナトリウムが原因で引き起こされていると 考えている.ここで、この特異酸化電流が流れて いる間の電極表面を EC-AFM (観察範囲 5µm× 5µm)で観察した.しかしながら,酸化電流が 流れているにも関わらず,図8に示すように電極 表面の形態は殆ど変化しなかった.よってこの特



図5 CV 測定結果(アノード走査時)

表2 酸化容量の硫酸ナトリウム添加量依存性

硫酸ナトリウム添加量/mol l <sup>-1</sup>	酸化容量/µAh cm <sup>-2</sup>
0.0	28.6
0.1	28.6
0.5	28.1
1.0	30.1



硫酸ナトリウム無添加



硫酸ナトリウム 1 mol ビ 添加 図 6 酸化反応後の電極表面の EC-AFM 観察結果



図7 CV 測定結果(カソード走査時)



硫酸ナトリウム添加量/mol レ	特異酸化容量/µAh cm <sup>-2</sup>
0.0	0.0
0.1	1.7
0.5	5.1
1.0	6.9

異酸化反応は、電極表面で生じているのではなく、 恐らく電極内部で生じていると考えている.

更に,図7から還元容量を求めた結果,表4に 示すように硫酸ナトリウムの添加量の増加と共に 還元容量は増加することが分かった.この還元容 量の増加は,特異酸化反応によって生成した物質 が還元されることに起因すると考えている.

# 3-3-2. XRD 測定

特異酸化反応時に生成する物質を同定するため に、-1.04 V で約3時間、特異酸化電流が殆ど流



特異酸化反応前



特異酸化反応後 図 8 特異酸化反応前後の電極表面の EC-AFM 観察結果

表4 還元容量の硫酸ナトリウム添加量依存性

硫酸ナトリウム添加量/mol l <sup>-1</sup>	酸化容量/µAh cm <sup>-2</sup>
0.0	31.1
0.1	33.6
0.5	38.6
1.0	45.7

れなくなるまで保持した後, 試料表面に付着して いる電解液をエタノールで除去し, 電極表面に生 成した物質について XRD 測定を行った. その結 果を図9に示す. 生成した物質を同定した結果, 特異酸化反応前および特異酸化反応後共に, 生成 物は硫酸鉛のみであった. しかしながら, 特異酸 化反応後の電極の XRD チャートでは, 基板であ る鉛のピークが観察されなかったことから, 非常 に厚い硫酸鉛の層が形成されていることが分かっ た. 以上より, 特異酸化時に生じる反応は鉛が酸 化されて硫酸鉛になる反応であることがわかった.

#### 3-3-3. EPMA 測定

特異酸化反応後に電極表面に生成した物質について、EPMAにより硫黄(S)およびナトリウム(Na)の分布を測定した.その結果を図10に示す.硫黄とナトリウムの分布とを比較すると、ほぼ同じ所に両元素が存在することが分かった. XRD測定の結果より硫酸鉛以外の硫酸塩や硫化物などが存在していないことから、硫黄の分布は 硫酸鉛の分布に対応すると考えられる.よって、 この結果は硫酸鉛結晶中にナトリウムが存在していることを示唆している.

#### 3-3-4. 内部抵抗測定

3-3-2において、特異酸化時に非常に厚い硫酸

#### 硫酸と工業 平成 16年6月

鉛の層が形成されることがわかった.また 3-3-3 において硫酸鉛結晶中にナトリウムが存在してい ることが示唆された.以上より,ナトリウムの存 在により硫酸鉛の皮膜抵抗(電気伝導性)が変化



S分布



Na 分布 図 10 特異酸化反応後試料表面の EPMA 測定結果



図9 特異酸化反応後の試料の XRD 測定結果

するのではと考え,1 kHz での内部抵抗測定を行った.

測定は図5に示すアノード方向への電位走査を 行う前(酸化前)と行った後(酸化後)それぞれ について行った.また,すべての内部抵抗は電位 を印加しない自然電位において測定し,その時の 電位は,酸化前では約-1.04V,酸化後では約-1.03Vであった.尚,内部抵抗は電解液抵抗と硫 酸鉛の皮膜抵抗との和で表されるが,同一の電極 を用いたことと,反応量に対して十分な量の電解 液を用いたこと,およびすべての実験において酸 化容量が同じであったことから,酸化前後の内部 抵抗の差は,硫酸鉛の皮膜抵抗の変化のみを表し ている.

内部抵抗の測定結果を表5に示す.硫酸ナトリ ウムを添加していない硫酸電解液中では,酸化に より内部抵抗は増加した.これは,酸化によって 生成した硫酸鉛が不働態として働き,電気伝導性 をほとんど示さないことが原因であり,これは従 来の実験結果と一致した.しかしながら,硫酸ナ トリウムを添加した硫酸電解液中では,硫酸鉛が 生成したにも関わらず内部抵抗はほとんど変化が ないか、寧ろ減少することが分かった.

硫酸電解液中における鉛の酸化反応は,電気伝 導性をほとんど示さない硫酸鉛が電極上を覆う, いわゆる不働態化した時点で終了する. CV 測定 結果を見ると,アノード走査時のすべての実験に おいて酸化後の電流値はほぼ0になったことから, 硫酸ナトリウムの有無に関係なく,酸化直後の電 極表面は電気伝導性をほとんど示さない硫酸鉛で 覆われていると考えられる.

一方,今回行った酸化後の内部抵抗測定は,一 旦アノード酸化した後,特異酸化電流の流れる電

表5 酸化前後における内部抵抗測定結果

硫酸ナトリウム添加量	酸化前	酸化後	変化量	
∕mol 1 <sup>-1</sup>	∕ ohm	∕ ohm	∕ ohm	
0.0	0.47	0.54	0.07	
0.1	0.46	0.47	0.01	
0.5	0.56	0.46	-0.10	
1.0	0.64	0.54	-0.10	

位近傍で行ったが,以上の電位走査を行った結果 生成した硫酸鉛は電気伝導性を有し,その結果, 特異酸化電流が流れたのではないかと考えている. また,この硫酸鉛の電気伝導性は,上述の電位走 査により,硫酸鉛結晶内にナトリウムが存在する ために発現するのではないかと考えている.

#### 3-4. 結論

本研究では CV 測定, EC-AFM 観察, XRD 測 定, EPMA 測定, 内部抵抗測定により, 硫酸ナ トリウムを添加した硫酸電解液中における鉛電極 の挙動について詳細な調査を行い, 次に示す結論 を得た.

- 硫酸ナトリウムは、アノード方向に電位を走 査している時の鉛電極の酸化反応量および析出 する硫酸鉛の形態に対しては、ほとんど影響を 及ぼさないことが分かった。
- 硫酸ナトリウムを添加した場合,電位をカソ ード方向に走査しているにも関わらず,酸化電 流(特異酸化電流)が流れることが分かった. また,硫酸ナトリウムの添加量が増加するに従 い,この特異酸化容量は増加した.
- 特異酸化電流が流れている間の電極表面を EC –AFM で観察したが、殆ど変化が無かった.よ ってこの特異酸化反応は、電極表面で生じてい るのではなく、電極内部で生じていると考えて いる。
- XRD 測定結果から、特異酸化反応は鉛が酸化 されて硫酸鉛になる反応であることが分かった。
- 5. EPMA 測定結果から,硫酸鉛結晶中にナトリ ウムが存在することが分かった.
- 内部抵抗測定結果から、一旦酸化した後、特 異酸化電流が流れる近傍の電位に保持すること により、硫酸鉛結晶が電気伝導性を示すことが わかった。

## 4. まとめ及び今後の展開

以上,鉛電極反応への「硫酸塩」の添加効果に 関する筆者らの研究について紹介した.今回の2 -102-

つの研究結果は、「硫酸塩」の微量添加が負極上 の硫酸鉛結晶に様々な影響を与えることを示して おり、今後、我々の基礎的な観察結果が、硫酸塩 (を初めとする各種添加物)の添加による電池性 能、特に充電性能の向上につながることを期待し て、本稿の結びとする.

#### 謝辞

本研究の一部は,新エネルギー・産業技術総合 開発機構の平成13~15年度産業技術研究助成事 業(ID number: 01 B 60015 C)によるものである.

#### 参考文献

- 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1 報)-鉛蓄電池負極充放電過程のEC-AFM 観 察-",硫酸と工業 Vol.57,5号 (2004)
- 2) 平井信充, Horatiu Vermesan, 塩田匡史,田 中敏宏, "Pb 二次電池負極への硫酸バリウム添 加効果の解明—In-situ EC-AFM 観察からのア プローチ—",日本金属学会誌, Vol. 68 (2004), pp. 35-38.
- 3)塩田匡史,亀田毅,松井一真,平井信充,田 中敏宏,原茂太,"硫酸ナトリウムを添加した 硫酸水溶液中における鉛電極の電気化学的振舞 い", Electrochemistry, Vol. 71 (2003), pp. 873-876.
- 4) I. Ban, Y. Yamaguchi, Y. Nakayama, N. Hirai and S. Hara, "In situ EC-AFM study of effect of lignin on performance of negative electrodes in lead-acid batteries", Journal of Power Sources, Vol.107 (2002) pp.167-172.
- 5) K. Saito, N. Hirai, M. Shiota, Y. Yamaguchi, Y. Nakayama and S. Hara, "Reaction of Lead Oxide and Lignin in Aqueous Solution", Journal of Power Sources, Vol.124 (2003) pp.266–270.
- 6)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.
- 7) A. K. Lorenz, Dissertation, Leningrad, Russia,

(1953).

- 出口義彰,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.
- 9) 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.
- 10) G. Archdale and J. A. Harrison, "The anodic dissolution of Pb in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>", Journal of Electroanalytical Chemistry, Vol. 39 (1972), pp. 357–366.
- 11) D. P. Boden, "Selection of pre-brended expanders for optimum lead/acid battery performance", Journal of Power Sources, Vol. 73 (1998), pp. 89 -92.
- 田里伊佐雄,川田秋穂,平井竹次,"流動電 位および電極電位からみた硫酸鉛-電解液界面 の観察", DENKI KAGAKU(現 Electrochemistry), Vol. 45 (1977), pp. 295–298.
- 13) L. A. Nikolowa, "Anwendung der coulostatischen methode zur bestimmung der doppelschichtkapazitat einer bleielektrode", Journal of Electrochimica Acta, Vol. 27 (1982), pp. 1741–1744.
- 14) E. Hasik and M. Paszkiewicz, "Influence of activators and inhibitors on the positive active material of lead/acid batteries", Journal of Power Sources, Vol. 30 (1990), pp. 107–116.
- 15) T. Rogachev and D. Pavlov, "Influence of cycling on the nature of the positive active mass of lead ∕ acid batteries and effect of CaSO₄ on the behaviour of the positive plates", Journal of Power Sources, Vol. 64 (1997), pp. 51–56.
- 16) J.-S. Chen, "Effect of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> additive in positive electrodes on the performance of sealed lead-acid cells for electric scooter applications", Journal of Power Sources, Vol. 90 (2000), pp.125–134.

(平成 16 年 4 月 21 日受理)