The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	鉛蓄電池高性能化に関する基礎的研究
Author(s)	服部, 正策
Citation	大阪大学, 1978, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/31963
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

【64】

氏名・(本籍)	服部正策（はっとり せいさく）
学位の種類	工学博士
学位記番号	第 4129 号
学位授与の日付	昭和53年2月1日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
学位論文題目	**鉛蓄電池高性能化に関する基礎的研究**
論文審査委員	(主査) 教授 田村 英雄
	(副査) 教授 田中 敏夫　教授 塩川 二朗　教授 庄野 利之
	教授 吉川 彰一　教授 永井 利一　教授 三川 礼

論文内容の要旨

本論文は鉛蓄電池の性能向上を目的として，電池寿命の支配的要因である正極活物質の軟化脱落機構についての研究及びエネルギー蓄積密度向上のための電解液の高濃度化についての研究の結果をまとめたもので，緒言と本文3章からなっている。

緒言では鉛蓄電池に関する研究の従来の経過について述べ，さらに電池における現象を動態的，ミクロ的に把握，解析することを目的とした本研究の意義を明らかにしている。

第1章は電池における正極活物質の，軟化脱落機構の解明を行ったもので，その結果によれば電池の充放電の進行に伴う正極活物質の軟化脱落の過程は2段階に分けられることを見出している。

第1段階は活物質のPbO_2結晶粒が充放電の繰り返しに伴って溶解，析出を繰り返して微細化し，粒子相互の結合力が弱まり，微結晶が脱落するに至るもので，この段階では脱落量は比較的少く，活物質全体としては多孔性を増すため放電容量の変化も少い安定期であることを明らかにしている。

第2段階は活物質粒子が集塊となって脱落する時期で，脱落量は充放電の繰り返しによって加速的に増大し，電池の放電容量は急速に減少して，ついに寿命に至る段階である。この現象をもたらす根本的原因は活物質層内に空洞が生成し，それが漸次発達することと，PbO_2自身が不活性となることによるものであることを見出している。すなわち充放電の繰り返しにより活物質層内に大きな空洞が生長し，活物質の全体的見掛け密度が減少する。それにより活物質の電気伝導率は低下し，電解液との接触面積が減少するために電池の放電容量も低下する。さらにPbO_2結晶粒自体も漸次結晶の完全さを増して，粒子間の結合力は弱くなり，活物質層内に生長した空洞のため放電生成物の$PbSO_4$が内部に多く生成して，PbO_2の一部を孤立させることになる。これらの諸現象が重なり合ってPbO_2

が集塊となって脱落するに至ることを明らかにしている。

第2章では高濃度電解液を使用した電池の挙動を研究し，電解液の濃度を調節することによって電池のエネルギー密度を向上させる可能性のあることを明らかにしている。しかしながら高濃度電解液の使用は電池寿命の著しい減少を来たすことも見出している。すなわち，高い電流密度での放電では電解液濃度の高い側に容量最大域が移行することを見出している。また高濃度電解液での放電では生成物の $PbSO_4$ 結晶が微細化され，極板表面を被覆して活物質の利用率を下げ，さらに活物質構成粒子間の結合力を弱め，PbO_2 粒子の孤立部分を増加させるなどの理由により低濃度電解液の場合と異なり活物質の軟化脱落も早く，放電容量の低下も大きくなることを明らかにしている。

第3章は結論で，以上の結果を要約するとともに約括的結論を遠べている。

論文の審査結果の要旨

電池は移動用独立電源として広い用途があり，特に最近におけるエネルギー問題，環境問題に関連して，エネルギー有効利用のためのエネルギー貯蔵法として，また自動車の排気ガス汚染対策としての電気自動車用電源用などの新しい用途への開発が要望され，電池性能の向上に対する研究が注目されている。

本論文は古い歴史を持ち，機能的にも経済的にも優れた鉛電池の，さらに新しい性能向上を目的として，従来とは異なる新しい観点からその本質的機能の検討，解明を行ったものである。

多くの鉛電池に関する研究は，化学平衡論的観点から電池の静的特性について検討していたのに対して，本研究では電池の反応を動態的に摑み，それを微視的に解析するために各種の新しい手法を採用している。

鉛電池の寿命を支配する正極板活物質の軟化脱落現象に関して，活物質粒子個々の充放電による変化を，走査型電子顕微鏡を用い，極板の同一点について連続的に観察を行い，さらにX線分析，示差熱分析，化学分析ならびに比表面積や有孔率などの測定を並行して行うことによって検討し，脱落過程が2段階で構成され，各段階における活物質層の化学的，物理的変化の詳細を明らかにしている。

また鉛電池のエネルギー蓄積効率の向上法として期待されている高濃度電解液の利用に関して，同様の手法により高濃度電解液における正極活物質の変化を観察して，常用濃度の電解液の場合と異なる活物質の早期脱落現象を見出し，その機構を解明している。

これらの成果は鉛電池の化学をより精細なものとし，さらに電池の長寿命化，エネルギー蓄積効率の向上のための新しい技術の発展に重要な基礎資料となるものである。

以上のように本研究は学術的にも工業的にも寄与するところが大きい。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。