



Title	原子間力顕微鏡を用いた鉛電池負極における充放電過程の研究
Author(s)	山口, 義彰
Citation	大阪大学, 2001, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/42401
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

氏 名	やまぐち よしあき 山 口 義 彰
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	第 1 6 2 1 9 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 13 年 3 月 23 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 4 条第 1 項該当 工学研究科マテリアル応用工学専攻
学 位 論 文 名	原子間力顕微鏡を用いた鉛電池負極における充放電過程の研究
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 原 茂太 (副査) 教 授 柴田 俊夫 教 授 飯田 孝道 教 授 碓井 建夫 教 授 松尾 伸也 教 授 永井 宏 助教授 田中 敏宏

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、鉛電池の性能向上を意図して、電極表面で生じる電気化学反応を電気化学原子間力顕微鏡 (EC-AFM) を用いる電解液中でのその場観察手法の確立と、その手法を用いた鉛電池負極での充放電過程の解析について行った研究成果をまとめたもので、次の 6 章で構成されている。

第 1 章は序論であり、今日の鉛電池開発の動向とその課題を挙げつつ本研究の目的と本論文の構成を述べている。

第 2 章では、硫酸電解液中における鉛電極の電気化学反応のその場観察に EC-AFM の応用を試み、鉛電池負極の充放電反応に相当する硫酸鉛結晶の析出と溶解の観察に成功した結果を示し、EC-AFM による反応過程の直接観察の有用性について述べている。また、電気化学反応と化学反応により生成した硫酸鉛結晶の形態の違いに着目し、鉛電池負極の劣化要因として大きな比重を占めているサルフェーション現象 (電極の不働態化) の発生メカニズムについて新しい提案を行っている。

第 3 章では、その場 EC-AFM 観察とサイクリックボルタンメトリー法を組み合わせることで硫酸中鉛電極の酸化還元反応時の挙動を解析している。その結果、酸化反応を構成する電極からの鉛イオンの溶解とそれに続く急速な結晶沈殿からなる 2 段階の反応過程が視覚的に初めて観察できたことを示している。他方、還元反応は、硫酸鉛結晶が徐々に溶解し酸化反応と比較して遅い反応であるため、これが鉛電池の低い充電受入性能の要因の一つであることを示唆している。

第 4 章では、鉛電池負極の回生充電受入性能に及ぼす放電後の開回路放置時間の影響を定電位酸化還元法と EC-AFM によって調査・検討している。鉛電極の充電受入性は酸化後の開回路放置時間が長い程低下し、これは放置中に生じる硫酸鉛結晶の溶解・再結晶による結晶の安定化に起因する事を明らかにしている。

第 5 章では、EC-AFM 解析手法による鉛電池性能改善への今後の展望を述べている。ここでは、同手法が現在負極活物質に添加されているリグニンと硫酸バリウムが電極反応に及ぼす作用を詳細に説明する手段として有用なことで、電池性能向上を目的とする、新規の充放電制御法の探索や添加物の開発にとっても不可欠なものであるということとを述べている。

第 6 章は結論であり、本研究の内容を総括している。

論文審査の結果の要旨

現在、地球環境問題と関連してエネルギー消費の効率化のために新エネルギー貯蔵システムの開発が望まれている。鉛電池は、既に100年以上の歴史を持つ2次電池で、大部分が使用後回収されて、再資源化されているリサイクル優等生である。この鉛電池のエネルギー貯蔵のシステムとして克服すべき点は、鉛と言う比重の高い材料よりなることから重くなること、充放電サイクルの寿命が500サイクル程度と小さいことにある。重さは据え置き型のLL〔負荷平準化〕システムにおいては、大きな問題ではないが、寿命の向上は決定的な意味を持っている。本研究はこの鉛電池の寿命向上に向けてのブレイクスルーを目指し、原子間力顕微鏡のその場観察能力を活用した研究であり、その成果は次に要約される。

- (1)本研究を遂行するため不可欠となる大電流密度に対応できる EC-AFM 観察用の電気化学セルを新たに開発している。このセルは特許（特願2000-156067、特願2000-156096）として申請中であるが、この研究で取り扱った鉛電極の外にもニッケル水素電池、リチウムイオン電池での電極反応のその場観察にも使用可能であり、今後その利用が大いに期待される。
- (2)上記のセルを用いて、鉛電池負極における放電過程での硫酸鉛結晶の生成、成長過程の連続撮影、またその後の充電過程での硫酸鉛結晶の溶解過程のその場観察に世界で初めて成功している。
- (3)鉛電池においては、サルフェーション現象がその寿命と関わる。これは、鉛電池を放電後長時間放置すると、あるいは不十分な充放電を繰り返した場合、負極の活物質中に還元されにくい硫酸鉛が形成され、充電してもその容量が回復しなく電池寿命が尽きる現象である。鉛電極上の充放電過程の直接観察から、鉛電池で問題となるこのサルフェーション現象について、重要な知見を得てその現象に対して新メカニズムの提案を行っている。従来は、放置中あるいは充電中に巨大な硫酸鉛の結晶が生成され、これが充電されにくいためサルフェーション現象が起こるとされてきた。EC-AFM によるその場観察から、サルフェーション現象を引き起こすのは、鉛電極上に形成される硫酸鉛結晶の大小ではなくて、むしろ結晶の性状そのものであることを見出した。この観察によると放電中に形成される欠陥の多い硫酸鉛結晶が放置されると、溶解、析出を繰り返しながら欠陥の少なく反応性の低い安定結晶へと変化することからサルフェーション現象は引き起こされる。これをさけるためには、電池の不使用时においても僅かな放電電流を流すことが有効であることが重要であることを明らかにしている。
- (4)更に鉛電極表面での直接観察は、酸化反応は、電極より鉛イオンの溶出と急速な硫酸鉛結晶の沈殿過程よりなる非常に早い反応であるのに対し、還元反応は硫酸鉛結晶の分解を伴うゆっくりした反応であり、したがってその反応速度には硫酸鉛結晶の安定性が大きく関わることを明らかにしている。

以上のように、世界に先駆けて鉛電池の充放電過程のその場における連続観察に成功し、鉛電池の寿命向上に役立つ多くの情報を得ている。また、従来より経験的に電池性能の向上に寄与するとされてきたリグニンや硫酸バリウム の添加物の寄与が本手法で解明できる可能性を示唆している。ここで開発された電気化学プロセスをその場観察する技法は、電気化学的なシグナルや、電池反応途中でのサンプルを乾燥させ真空中に移行してSEM 観察する従来の技法を大きく変えるものであり、新しい電池研究のブレイクスルーとなり始めている。これらの研究成果は、材料工学、とくに材料界面制御工学分野の発展に寄与するところ大である。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。