

Title	環境調和型高性能鉛電池の開発に関する研究
Author(s)	中山, 恭秀
Citation	大阪大学, 2004, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/44734">https://hdl.handle.net/11094/44734</a>
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、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

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

Osaka University

氏名	中 山 恭 秀
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	第 1 8 2 4 0 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 16 年 1 月 23 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 4 条第 2 項該当
学 位 論 文 名	環境調和型高性能鉛電池の開発に関する研究
論 文 審 査 委 員	(主査) 教授 原 茂太 (副査) 教授 田中 敏宏 教授 藤本 慎司

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、二次電池として広く用いられている鉛電池の抱えている問題点を明らかにし、環境に調和した高性能鉛電池を開発した結果に関するものであり、10章から構成されている。

第1章は、本研究が必要とされる背景、従来型の鉛電池の問題点、及び本研究の目的と概要について述べている。

第2章では、非密閉型鉛電池の深放電時の早期容量低下（寿命）の原因を検討し、早期容量低下が、格子界面部への  $\text{PbSO}_4$  バリアー層の選択的生成によることを明らかにしている。また、この知見から、早期容量低下を改善した制御弁式鉛電池を開発した経過について述べている。

第3章では、電池内で正極と負極を分離するセパレータ用の微細ガラス繊維マットの機能と特性について調べ、制御弁式鉛電池の繊維マットセパレータの設計方法を定めた経過について述べている。

第4章では、原子間力顕微鏡（Atomic Force Microscopy : AFM）による鉛電極反応のその場観察技術が、鉛電池の研究開発に極めて有力な手段であることを示している。

第5章では、負極添加剤として用いられるリグニンの充放電過程における役割を AFM 観察から明らかにした経過を述べている。

第6章では、メンテナンスフリーの二輪車用電池を開発するにあたり、鉛合金部分をすべてアンチモンフリー化した生産方式を確立した経過を述べている。

第7章では、従来の負極添加剤カーボンブラックと共に新たにカーボンファイバーを組合せて、ハイブリッド車用の新たな鉛電池を開発した成果について述べている。

第8章では、アンチモンフリー（Pb-Ca-Sn）格子合金を使用した、2000 サイクル以上の寿命をもつ負荷平準化（LL）用制御弁式鉛電池の開発経過について述べている。

第9章では、鉛電池に関わる今後の開発問題と展望について論じている。

第10章では、本論文を総括している。

### 論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

鉛電池は、比較的出力が高く、使用温度範囲も広いことから、二次電池として古くから実用に供されてきた。鉛電

池は、既にリサイクルシステムが確立しており、いま、更なる長寿命化が達成されると、自動車や電力などの負荷平準化 (LL) 用エネルギー貯蔵システムとして用途が期待される。本論文は、実用鉛電池の抱えている問題点を明らかにし、将来のエネルギー貯蔵システムを見据えて環境に調和した高性能鉛電池の開発を行った成果をまとめたもので、10章より構成されている。

第1章は、本研究が必要とされる背景、従来型鉛電池の問題点、及び本研究の目的について概観している。

第2章では、非密閉型鉛電池の深放電時の早期容量低下 (寿命) の原因を調査し、容量低下の原因は、格子界面部に選択的に生成する  $\text{PbSO}_4$  バリヤー層であり、その抑制に効果があるとされる格子合金へのアンチモン添加は、その生成速度を遅らすに過ぎず、格子近傍への硫酸イオン供給を減らすことが重要であることを明らかにした。この結果をうけて、液制限電池である制御弁式の鉛電池を開発し、早期容量低下を大きく改善した。

第3章では、制御弁式鉛電池に使用されるセパレータ用微細ガラスマットには、①液内での短絡防止、②電解液の成層化、③活物質の脱落防止圧力の確保の機能がある。これらの機能の内、①、②の機能について検討を加え、ガラス繊維の選択とマット構造の設計指針を明らかにしている。

第4章では、原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscopy : AFM) を用いて、鉛電池電極表面で  $\text{PbSO}_4$  を生成する過程を原子スケールからの結晶成長レベルまでのその場観察に成功し、鉛電池負極活物質の反応性が著しく低下する、いわゆるサルフェーションの原因が安定な  $\text{PbSO}_4$  結晶の生成にあることを明らかにした。電池反応の解明への、その場観察技術の重要性を明らかにしている。

第5章では、負極添加剤であるリグニンの充放電過程での役割を明らかにするために、原子間力顕微鏡によるその場観察を行い、リグニンの有無が負極上に形成される  $\text{PbSO}_4$  の形態を大きく変えることを明らかにしている。このように実際の鉛電池の開発において重要な原子間力顕微鏡の利用技術の確立に寄与している。

第6章では、メンテナンスフリーの二輪車用電池の開発においては、電極より外部取り出し部分 (ストラップ部) では、極板である  $\text{Pb-Ca-Sn}$  合金に対する接合性や強度を確保することから  $\text{Pb-Sb}$  合金が使用されており、アンチモニーフリー化は困難とされてきた。鉛電池の環境負荷低減からこの問題に取り組み、極板と極板を接合しているストラップ部分に  $\text{Pb-Ca}$  合金を用いた COS (Cast on Strap) 方式に世界で初めて成功し、その生産方式の確立に成功している。

第7章では、ハイブリッド車用の鉛電池開発にあたり、負極添加剤に従来のカーボンブラックと共に新たにカーボンファイバーとを組合せて回生充電効率を改善することに成功すると共に、開発当初の二倍以上の四年実車寿命に耐えるハイブリッド用鉛電池を開発している。

第8章では、アンチモンフリー格子 ( $\text{Pb-Ca-Sn}$ ) 合金を使用した LL 用制御弁式鉛電池に対し、カーボンウィスカーとカーボンブラックの混合物を負極活物質に添加、正負極板の水平方向設置、充電量を毎回放電量の 104% とすることで、交互充放電試験において 2000 サイクル以上の寿命を持つ電池を開発している。

第9章では、鉛電池は将来性のある電池であり、地道な基礎的研究の蓄積が長寿命鉛電池開発のブレークスルーにつながると展望している。

第10章は、本研究成果を総括している。

このように本論文は、環境問題のキー技術であるエネルギー貯蔵システムとして期待されている鉛電池の長寿命化を材料開発の観点、特に金属学的見地から研究したものである。本成果は多くの示唆に富んでおり、材料学とくに金属材料分野の発展に寄与するところは大である。よって本論文は博士論文として価値のあるものと認める。