The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	鉛電池正極の硫酸電解液中における反応機構及び添加元素の影響に関する研究
Author(s)	塩田, 匡史
Citation	大阪大学, 2005, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/45886
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

【53】

氏名	塩田匡史（しおたまさし）
博士の専攻分野の名称	博士（工学）
学位記番号	第 19491 号
学位授与年月日	平成 17 年 3 月 25 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	**鉛電池正極の硫酸電解液中における反応機構及び添加元素の影響に関する研究**
論文審査委員	（主査） 教授 田中 敏宏 （副査） 教授 藤本 愼司　教授 松尾 伸也　助教授 勝山 茂

論文内容の要旨

本論文では、鉛電池正極の性能向上のために、従来の手法では成し得なかった鉛電池正極反応が生じている最中の形態変化の観察や、これまで詳細に調査されてこなかった二酸化鉛に対する添加元素の影響調査から、鉛電池の性能向上につながる知見を得ることを目的とした。本論文はこれらの成果をまとめたもので、以下のように要約される。

第１章では、本研究の背景、目的および本論文の構成について述べた。

第２章では、正極活物質である二酸化鉛を電気化学原子間力顕微鏡（EC-AFM）を用いて硫酸電解液中でその場観察し、電気化学反応に伴う表面形態の変化から反応過程を考察した。その結果から、二酸化鉛電極の酸化還元時の反応が溶解過程と析出過程の、２段階の反応過程から構成されていることを視覚的に実証した。一方、一部の硫酸鉛において、二酸化鉛電極の酸化反応時に硫酸鉛の形態を残した状態で二酸化鉛になるという反応過程が見られ、新たに提案したモデルを用いてその酸化反応機構を説明した。また、硫酸鉛の形態を残した状態で二酸化鉛に変化する硫酸鉛と、先に述べた粒子全体が電解液に溶解する硫酸鉛との反応過程の差は、電解液中に存在する硫酸鉛が時間の経過と共に安定化し、反応しにくくなるために生じることを見出した。

第３章では、正極の寿命決定要因のひとつである早期容量低下現象を抑制する効果を有するアンチモンの挙動に着目し、第２章で確立した EC-AFM によるその場観察手法と電気化学測定法を用いて詳細な調査を行った。EC-AFM で観察した結果から、基板中に含まれるアンチモン濃度が増加するに従い、明らかに二酸化鉛の粒子径は小さくなったが、硫酸鉛の形態はアンチモンの影響を受けないことを明らかにした。また、アンチモンは二酸化鉛の還元容量に対しても影響を及ぼしており、その結果から、電極表面に形成される硫酸鉛層の厚みを薄くすることがアンチモンによる早期容量低下抑制効果であることを示した。

第４章では、正極活物質の利用率向上のための基礎的なデータを得るために、種々の元素を添加して作製した合金基板上に、電気化学的な操作で生成させた二酸化鉛の還元容量を測定した。特に、活物質の利用率向上に効果があるとされているビスマスを添加した場合、本研究で評価した元素の中で最も二酸化鉛の還元容量を増加させることを確認した。各種添加成分による還元容量の変化について考察し、添加元素の価数、イオン半径、酸素イオンとの親和力などが要因となっていることを明らかにした。

第５章では、鉛電池性能改善への課題と今後の展望について述べた。

第6章では、本研究で得られた知見を結論として総括した。

論文審査の結果の要旨

CO_2 削減、省エネルギー等の観点から、自動車用2次電池として多用されている鉛電池のさらなる高性能化が求められている。本論文では、鉛電池正極の性能向上を目指して、電極反応の詳細を明らかにすることを目的とし、鉛電池正極反応が生じている最中の電極表面形態変化のその場観察を行うとともに、正極活物質の反応容量に対する添加元素の影響を詳細に調べている。得られた研究結果は以下の通りである。

(1) 電気化学原子間力顕微鏡（EC-AFM）を用いて硫酸電解液中で電極表面をその場観察し、正極活物質の酸化還元時の反応が溶解過程と析出過程の2段階の反応過程からなることの視覚的実証に成功している。

(2) 二酸化鉛電極の酸化反応時に、一部の硫酸鉛においてはその形態を残した状態で二酸化鉛に変化するという過程をその場観察で見出し、硫酸鉛の界面に沿った酸化反応機構を新たに提案している。また、硫酸鉛の形態を残した状態で二酸化鉛に変化する硫酸鉛と、粒子全体が電解液に溶解する硫酸鉛との反応過程の差は、電解液中に存在する硫酸鉛が時間の経過とともに安定化し、反応しにくくなることが原因であることを明らかにしている。

(3) 正極の寿命原因のひとつである早期容量低下現象を抑制する効果を有するアンチモンの挙動に着目し、アンチモンを含む二酸化鉛電極の反応過程を EC-AFM によるその場観察手法と電気化学測定法を用いて詳細に調査している。その結果、電極中に含まれるアンチモン濃度が増加するに従い、二酸化鉛の粒子径は小さくなるが、硫酸鉛の形態はアンチモンの影響を受けないことを見出している。

(4) アンチモンは二酸化鉛の還元容量を低下させることを明らかにし、電極表面近傍の腐食層内に形成される高抵抗層の硫酸鉛の生成を遅らせることがアンチモンによる早期容量低下抑制効果の主要因であるとの知見を得ている。

(5) 正極活物質の利用率向上を目指して、種々の元素を添加して作製した合金基板上に、電気化学的な操作で生成させた二酸化鉛の還元容量を測定し、基板の金属組織、酸化物相の格子定数などとの相関関係を詳細に調べている。その結果、金属・酸素結合エネルギーが小さく、酸素イオンが放出され易い条件下にある添加金属ほど二酸化鉛の還元容量を増加させる傾向のあることを見出している。

以上のように、本論文は、鉛電池正極構成物質の硫酸電解液中における反応機構及び添加元素の影響に関する新たな知見を多数含んでおり、材料工学の発展に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。