

## 主論文審査の要旨

本論文は、鉛蓄電池電極活物質の結晶構造とその化学組成の性能への効果を記述している。鉛蓄電池は、高い環境負荷、低いエネルギー密度などの欠点を有するものの、電池の信頼性、価格、安全性、使用済み電池材料の再利用技術などの多くの利点を持ち、現在においてもその性能向上のために開発・研究が続けられ、二次電池の主役の地位を保っている。近年、表面構造の観察、解析技術の進歩は目覚ましく、電極表面をナノレベルで分析、解析を行うことも可能となってきた。すなわち、充放電反応に伴う鉛蓄電池の電極の構造変化をナノレベルで解析することにより、さらに高性能な鉛蓄電池の開発が可能となる。

鉛蓄電池の未化成電極活物質の結晶構造のSEM観察とXRDによる組成分析においては、試料として市販の自動車用電極を使用し、未化成極板をSEMによって観察したところ、正、負両極とも直径約  $2\mu\text{m}$ 、長さ約  $6\mu\text{m}$  の枝樹状の活物質が観察された。XRDによって組成を分析したところ、両極には酸化鉛( $\text{PbO}$ )と塩基性硫酸鉛( $3\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ , および  $4\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$ )が含まれていることが分かった。

また、鉛蓄電池の既化成電極活物質の結晶構造のSEMとXRDによる組成分析を行ったところ、反応前の未化成電極とは異なり、一度充電した後の既化成電極では花弁状の活物質がSEMによって観察された。XRDによって、正極を解析したところ、 $\beta\text{-PbO}_2$  :  $\alpha\text{-PbO}_2$  の比が 78 : 22 である二酸化鉛であった。一方、負極は海綿状鉛( $\text{Pb}$ )と酸化鉛  $\text{PbO}$ (Litharge) と  $\text{PbO}$ (Massicot)から形成されていた。さらに、充放電に伴う鉛蓄電池負電極の結晶構造および組成変化を検討したところ、三角波によって負極の充放電を繰り返した際のボルタモグラムは充放電回数の増加に伴って変化することが見いだされた。30 サイクル毎のCVを比較したところ、充放電回数の増加に伴ってピーク電位のポジティブシフトおよび反応電気量の増加が観測された。これは三角波によって活物質の活性化反応が、進行したことを示している。300回の充放電後の結晶構造と組成解析を行ったところ、断面のエッジ(edge)部では硫酸鉛結晶の径が約  $10\mu\text{m}$  であったが、電極厚さ方向すなわちより電極内部で結晶は小さくなることがわかった。表面から  $1.3\text{mm}$  の位置では結晶の直径は電極表面の約半分の  $5\mu\text{m}$  となった。酸化反応によって電極は鉛から硫酸鉛となるが、電極表面の硫酸鉛の比率は深部と比較して高いことがXRDによって示された。SEMによる形態観察のみでは組成分布の情報を得ることは不可能であるが、XRDを用いることによって、結晶の形態と組成を関連づけることができた。さらに、電極深部には未反応の鉛が多く観察され、反応が進行していない領域が確認できた。また、三角波の周波数および電位範囲によって、電極表面の組成と結晶形態は影響を受けることが示された。

また、鉛蓄電池陰極上への耐酸化被膜形成とその効果についても示されている。

即用品鉛電池とは、出荷状態の蓄電池であり、電解液を含まず極板は乾燥した充電状態の蓄電池である。これまで主に使用されてきた過熱水蒸気法あるいは不活性ガス法では、電極サイズの制限あるいはコストの面で問題があった。本章では新規抗酸化法としてアスコルビン酸とホウ酸との混合溶液による処理を試みた。鉛電極をアスコルビン酸 1%とホウ酸 5%の混合水溶液 40℃に 20 分間浸漬した後、50℃で 2 時間の熱風乾燥したところ、空気熱風乾燥雰囲気中でも、過熱水蒸気乾燥法によって処理した電極と同程度の鉛の含有率が得られることがわかった。更に、電池の即用品性能においても定格容量の 80%以上が得られた。アスコルビン酸とホウ酸の混合溶液による耐酸化膜の機能を検討するために電子線マイクロアナライザー(EPMA)を用いて、電極断面の元素の濃度分布を検討した。10×10×2 mm の板状の純鉛(99.99%)を種々の濃度のアスコルビン酸およびホウ酸混合溶液で処理したサンプルを用いた。未処理 Pb 板の場合は電極表面から約 10 μm までは酸素の存在が明確に示された。一方、アスコルビン酸とホウ酸の混合溶液で処理した Pb 板には酸素の存在が確認されず、混合溶液による処理が十分な耐酸化機能を発現したことを示している。また、アスコルビン酸のみ、ホウ酸のみで処理した場合は、わずかではあるが酸素の存在が確認された。すなわち、それぞれ単独の場合では耐酸化機能は必ずしも十分ではないことが示された。ホウ酸の濃度を 5%に固定してアスコルビン酸の濃度を变化させた溶液で Pb 板を処理したところ、耐酸化膜としての機能はアスコルビン酸の濃度の増加と共に高くなるが、0.6%以上ではほぼ一定となることが分かった。

以上の成果は、すでに 2 報の国際誌に掲載が決定し、また 1 報は投稿準備中である。また、第 7 回アジア電気化学国際会議、および 2010 に本化学会西日本大会でも公表済みである。上記の理由から本研究指導委員会は学位審査出願者が学位を授与されるに十分な能力を有すると判断する。また、4 件の特許ならびに 1 件の実用新案としても公表されている。上記の理由から本研究指導委員会は学位審査出願者が学位を授与されるに十分な能力を有すると判断する。

#### 最終試験の結果の要旨

審査委員会は平成 22 年 11 月 8 日、論文公聴会と同時に試問を行なった。その結果、学位論文の内容に関する質疑に対して基本的には適切な説明があった。不十分と判断された点についても十分な修正および追加がなされたため、当該研究分野ならびに関連する学問領域について十分な専門知識と理解力を有すると判断した。また、英語能力については、中国およびタイにおける海外での長い職務経験とすべての発表論文を英語で作製している実績を考慮し、十分高いと認められる。

以上の結果に基づき、審査委員会は最終試験を合格と判断する。

審査委員	複合新領域科学専攻複合ナノ創成科学講座担当教授	國武	雅司
審査委員	複合新領域科学専攻複合ナノ創成科学講座担当教授	町田	正人
審査委員	産業創造工学専攻物質生命化学講座担当教授	松本	泰道
審査委員	産業創造工学専攻物質生命化学講座担当教授	西山	勝彦