

[大学院生用]

## 論文内容要旨（和文）

平成 17 年度入学 大学院博士後期課程

物質生産工学 専攻 物質設計工学 講座

学生番号 05522203

氏 名 小塚 義成



〈論文題目〉 鉛電池の有機ポリマー活性化剤添加による長寿命化に関する研究

### <内 容>

鉛電池は、自動車、トラック、バス用などに広く使われており、その生産台数はわが国において 4,000 万台にのぼる。更にこの鉛電池は中国、インドそして東アジアの国々他に、需要が拡大しつつある。また技術的観点より、二次電池は自動車用に加え産業用や電力貯蔵用などで大きな需要が見込まれるが、これら比較的大きな容量を必要としている用途において、鉛電池に取って代わる新型電池の登場は容易でなく、この鉛電池は将来に渡っても主流であり続けると考えられている。

一方、拡大し続ける鉛電池需要において地球規模における環境負荷低減に鑑み、廃棄電池の量を減らすため電池寿命の増加やリサイクル化を進めることは重要な課題である。従来、電池寿命改善のため電極中にリグニン、硫酸バリウムやカーボン粉末が添加されてきたが、固形であり、電解液中で起きる鉛電池劣化要因であるサルフェーションの本質的解消には到らず、その解決が求められてきた。

そのため、1996 年以来、小沢等により有機ポリマーを主成分とした溶解性活性化剤を使用した鉛電池の長寿命とリサイクル化の研究がなされてきた。それらの過程で、鉛電池の劣化の主な原因は充電不足に起因する負極のサルフェーションによることが示された。

なお、これら有機ポリマー活性化剤に関する研究は主に Pb-Sb 系の鉛電池に関してなされてきた。そこで今回 Pb-Ca 系電極材料を使用した鉛電池への適用を目的とし、有機ポリマー活性化剤の有効性評価とその有効性を発現するメカニズムを明らかにするため、本研究を行った。以下にその研究成果を示す。

1. 有機ポリマー活性化剤として PVA に硫酸ナトリウムを加えたものを使用した。Pb-Ca 系電極材料を有した密閉型鉛電池（容量 12Ah）へ電解液中にこの活性化剤を 1.2 g/L 添加し容量寿命、充放電曲線など電池特性を測定した結果、充放電サイクルに伴う電池容量の低下を抑制し、長寿命化に有効であることが分った。
2. Pb-Ca 系電極を有した密閉型鉛電池（容量 10Ah）を用い、電解液である希硫酸比重 (S.G.: 1.32, 1.28, and 1.24) を変化させ、有機ポリマー活性化剤を 1.5 g/L

# 学位論文審査及び最終試験の結果の要旨

平成 20 年 2 月 22 日

大学院理工学研究科長 殿

## 課程博士論文審査委員

主査 菅原 陸郎

副査 仁科 辰夫

副査 栗山 雅文

副査 立花 和宏



学位論文審査及び最終試験の結果を下記のとおり報告します。

## 記

### 1. 論文申請者

専攻名 物質生産工学

氏名 小塙 義成

### 2. 論文題目

鉛電池の有機ポリマー活性化剤添加による長寿命化に関する研究

### 3. 審査年月日

論文審査 平成 20 年 1 月 22 日～平成 20 年 2 月 8 日

論文公聴会 平成 20 年 2 月 8 日

場所 工学部物質化学工学教室 3-2307

最終試験 平成 20 年 2 月 8 日

### 4. 学位論文審査及び最終試験の結果

(1) 学位論文審査 合格

(2) 最終試験 合格

### 5. 学位論文審査結果の要旨

別紙のとおり

### 6. 最終試験の結果の要旨

別紙のとおり

専攻名	物質生産工学	氏 名	小塚 義成
学位論文の審査結果の要旨			
<p>鉛電池は、自動車、トラック、バス用などに広く使われており、さらに中国、インドおよび中近東における需要が拡大しつつある。拡大し続ける鉛電池需要において地球規模における環境負荷低減に鑑み、廃棄電池の量を減らすため電池寿命の増加やリサイクル化を進めることは重要な課題である。鉛電池の劣化の主な原因は充電不足に起因する負極のサルフェーションによることが示されている。もし、電解液中に電極に吸着できる有機ポリマーが存在すれば、サルフェーションの解消に有効であることを推察している。本論文は、このような有機ポリマーを活性化剤と呼び、その有効性評価と有効性を発現するメカニズムを明らかし、鉛電池の発展に資することを目的として行った研究成果をまとめたものである。</p>			
<p>第1章では、本研究の背景と、鉛蓄電池について述べている。</p>			
<p>第2章では、有機ポリマー活性化剤としてPVAに硫酸ナトリウムを加えたものを使用した。Pb-Ca系電極材料を有した密閉型鉛電池(容量12Ah)へ電解液中にこの活性化剤を1.2g/L添加し容量寿命、充放電曲線など電池特性を測定した結果、充放電サイクルに伴う電池容量の低下を抑制し、長寿命化に有効であることを明らかにしている。</p>			
<p>第3章では、Pb-Ca系電極を有した密閉型鉛電池(容量10Ah)を用い、電解液である希硫酸比重(S.G.: 1.32, 1.28, and 1.24)を変化させ、有機ポリマーとしてPVAを用いた活性化剤を1.5g/L添加し、充放電サイクルを600サイクルまで行い、電池容量に及ぼす影響を検討している。その結果、いずれの希硫酸比重の電池においても、有機ポリマー活性化剤添加により電池容量の増加することが示され、特に希硫酸比重1.24電池は40～250サイクルにおいて電池容量が初期値を上回ることなどを明らかにしている。</p>			
<p>第4章では、有機ポリマー活性化剤の有効性機能発現メカニズムを解明するため、Cyclic Voltammeterおよび電極表面SEM観察を行い、有機ポリマーの吸着を考慮した硫酸鉛結晶の成長を検討している。この結果、有機ポリマーはサルフェーションの解消に有効であることを確かめている。</p>			
<p>第5章では、電解液中に存在する微量金属イオンと硫酸鉛結晶のモルフォロジーとの関係を考察している。金属イオンの酸化還元電位を指標とすれば、硫酸鉛結晶のモルフォロジーを説明できることを述べている。</p>			
<p>第6章では、本研究の成果を要約し、有機ポリマー活性化剤をPb-Ca系電極を有した鉛電池へ適用し、長寿命化に効果のあることを述べ、これら電池への有効性評価は工業的にも極めて重要であることを結論している。</p>			
<p>本研究の成果は、7編が国際学術雑誌に掲載され、そのうち3編は筆頭著者である。以上のとおり、本研究は、学術的および工学的に価値ある知見を多く含んでおり、博士(工学)の学位論文として合格と判定した。</p>			
最終試験の結果の要旨			
<p>公聴会終了後30分にわたり、学位論文に関連した分野の口頭試問を行った。質問事項に対して適切な返答があり、基礎学力に加え、材料化学における経験と知識が豊富であると推察された。また、学位論文の背景となる関連分野について将来展望が明確であり、本研究過程で得た経験を展開することができると判断し、最終試験を合格と判定した。</p>			