

論文内容要旨 (和文)

平成17年度入学 大学院博士後期課程

生体センシング機能工学専攻

生体計測科学講座

学生番号 05522407

氏名 横井 正弥



論文題目 鉛電池の長寿命化と廃棄物ゼロを目指した省エネ・省資源の研究

鉛酸電池は、わが国の電池総生産額の中で、最大の割合を占めているとともに、ことに自動車用、フォークリフト用、産業用などの社会の根底を支えている電池である。これら比較的大きな容量を必要とずる用途に関していえば、鉛電池に取って代わる新型電池は当分登場しそうにないだけに、この電池が将来にわたっても主流であり続けると考えられている。

鉛酸電池の歴史は古く、140年近くも年月を経ているが、いまだに二次電池の玉座を保っている。その理由には、鉛酸電池がバランスのとれた特性をもち、またその時々々の要求対応して完全ではないにしても性能、特性が改善されつづけてきたためである。しかし、鉛酸電池のサイクル寿命は200サイクル前後であり、また徐々に放電容量が減少していくため、本来の鉛酸電池の性能を引き出せていない。また、以前から研究を行っているポリビニルアルコール(PVA)、アクリル系ポリマーの物性等を調査した。また、新しいゲルマニウム化合物をを検討し、添加剤として効果の得られそうな化合物を、実際に測定を行い新たな添加剤の成分を発見する研究も行った。また、有機ポリマー添加剤の負極活物質に与える影響とメカニズムを解明するために、鉛板の表面の状態から有機ポリマーがどのように負極特性の改善に効果があるのかを研究した。

又ゲルマニウム化合物が正極の改善に効果があるのかを研究した。

1. 負極活性化剤による鉛蓄電池の長寿命化

有機ポリマーだけで、十分に劣化電池のサルフェーションの解消と新電池のサルフェーションの発生防止に有効なことを発見した。これがポリビニルアルコール(PVA)である。

その後このポリビニルアルコール(PVA)の欠点である、大電流充電でガス発生しない、アクリル系ポリマーを発見した。このポリビニルアルコール(PVA)とアクリル系ポリマーは、負極の劣化防止、負極のサルフェーションの回復に有効なことを本文で述べる。

又、それらの影響要因をより明らかにするため、電気化学的な検討を加え、サイクリックボルタンメトリー (Cyclic Voltammetry) 測定や電子顕微鏡 (SEM) による電極表面のモルフォロジー観察を行い、放電反応における硫酸鉛 ($PbSO_4$) 結晶の成長機構の解明を行った。

2. 正極活性化剤による鉛蓄電池の長寿命化

充放電テストにより鉛蓄電池に有機 Ge を添加すると、性能が向上するという結果が得られた。そして、その性質の向上が何によるものなのかの化学的な証明はできていない。今回行った実験で、有機 Ge を添加したセルと添加していないセルとで酸素過電圧の値に差が生じたので、それを報告する。

3. 活性化剤添加による鉛蓄電池の長寿命化のフィールドテストによる実証

実車テストは東京都府中市の三和運送事業(株)の 200 台のトラック(2 トン車、5 トン車、10 トン車、20 トン車など)の電池に年一回車検のとき、PVA を添加して行った。同じ電池で 8 年以上取替えが全く必要なかった。従って、年 1 回の車検のとき添加剤を入れることで、10 年寿命は確実に達成できることになった。

200 台のトラックの 1 年の電池交換数を示す。活性化剤の添加(年 1 回)が完了した 2002 年の終わりからは、電池の取替えは全く起こっていない。年 1 回車検トラックの車検の時に添加剤と水を入れてもらうのは全て車検会社にまかせてあるが、電池の取替えは全くなかった。

4. 劣化鉛蓄電池の再生法に関する検討

エンジン始動用電池は、乗用車、トラック、建設機械用など色々あるが、3-4年の寿命でエンジン始動が出来なくなる。その劣化理由は、主として負極のサルフェーションである。サルフェーションとは、放電生成物の硫酸鉛が、未充電のまま放置されると、結晶性に変化し、充電しにくい状態に変化する現象を示す。本文では、このサルフェーションを除去する為の充電方法を記すと共に、劣化解消した電池の放電特性が良くなった事をテストする迅速法について記述する。

新開発の添加剤の複合により今後需要の増大する自動車用 SLI 電池の長寿命化し、鉛の削減による環境に配慮した電池となることが期待できると結論づけたい。

学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

平成 20年 8月 20日

理工学研究科長 殿

課程博士論文審査委員会

主査 仁科 辰夫

副査 立花 和宏

副査 遠藤 昌敏

副査

副査

副査



学位論文の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 生体センシング機能工学専攻
氏名 横井 正弥

2. 論文題目

鉛電池の長寿命化と廃棄物ゼロを目指した省エネ・省資源の研究

3. 審査年月日

論文審査 平成20年 7月22日 ~ 平成20年 8月20日
論文公聴会 平成20年 8月20日
場所 山形大学工学部内 4号館114教室
最終試験 平成20年 8月20日

4. 学位論文の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. 学位論文の審査結果の要旨 (1,200字程度)

別紙のとおり

6. 最終試験の結果の要旨

別紙のとおり

別紙

専攻名	生体センシング機能工学専攻	氏名	横井 正弥
学位論文の審査結果の要旨			
<p>本論文は、鉛蓄電池の長寿命化と廃棄物ゼロを目指した省エネ・省資源技術に関する研究成果についてまとめたものであり、7章で構成されている。</p> <p>第1章は「緒論」であり、鉛蓄電池の長寿命化と廃棄物ゼロを目指した省エネ・省資源技術に関する背景について議論し、本論文の目的と構成について記載している。</p> <p>第2章は「理論」であり、本論文が対象としている鉛蓄電池の電気化学反応や材料、計測方法などについて記載している。</p> <p>第3章は「負極活性化剤による鉛蓄電池の長寿命化」に関する章であり、ポリビニルアルコールやアクリル系の高分子添加剤が、負極表面に生成するPbSO₄活物質を微粒子状態で析出・維持することを明らかにし、PbSO₄活物質微粒子の析出機構と微粒子結晶成長の抑制機構に対する添加剤の機能を解明した。その結果、これらの添加剤は負極表面に静電相互作用により泳動・濃縮されることにより負極表面でのPb²⁺濃度を増加させ、微細なPbSO₄結晶の析出・結晶核の生成に寄与していることを明らかにすると共に、水素過電圧を増加させる機能により、結晶核生成に有効に機能していることを明らかにした。</p> <p>第4章は「正極活性化剤による鉛蓄電池の長寿命化」に関する章であり、有機ゲルマニウムや無機ゲルマニウム添加剤が正極の容量向上に有効であり、これは添加剤によって酸素過電圧が上昇し、PbO₂結晶核の生成に有効に機能するためであることを見出した。</p> <p>第5章は「活性化剤添加による鉛蓄電池の長寿命化」に関する章であり、第3章・第4章で検討した正極・負極活性化剤を同時に添加した鉛蓄電池の長寿命化について検討しており、正極活性化剤は負極のサルフェーションを助長するため、充放電サイクルを繰り返すことにより容量低下が起こるが、負極活性化剤が同時に存在することにより正極活性化剤の負極への悪影響が除外され、高容量・高サイクル寿命を実現できることを明らかにした。この成果から、活物質充填量を半減した鉛蓄電池を試作し、現状のトラックや乗用車のエンジン始動用電池として十分な性能を維持できることを200台の実車試験によって実証した。</p> <p>第6章は「劣化鉛蓄電池の再生法に関する検討」に関する章であり、本論文で検討してきた正極・負極活性化剤を同時に添加し、微小電流で充電することにより廃棄電池の5割は再生が可能であることを明らかにした。残りの5割は集電体の腐食によってアンチモンが電解液中に溶出して水素・酸素過電圧を低下させ、充電電流が電解液の分解にのみ消費されるためであることを明らかにした。また、この理由により、充電電圧が13.5V以上に上昇できないことから、再生可能かどうかの簡易判定法として充電電圧を監視することを提案している。</p> <p>第7章は「総括」であり、本論文を総括し、今後の課題を抽出し、将来を展望している。</p> <p>これらの成果は、古い完成された技術だと思われていた鉛蓄電池について、実際には軽量化・長寿命化に向けて検討すべき学術課題が山積していることを明らかにし、その改良に向けて明白な方向性を示しており、工学的な意義は大きい。また、その成果は既に学術論文として論文誌にも発表・掲載されており、本専攻の内部基準を十分に満足している。</p> <p>以上より、本論文は博士(工学)として合格と判定した。</p>			
最終試験の結果の要旨			
<p>最終試験は、学位論文を中心とした40分の口頭発表、ならびに関連ある科目も含めて20分の口頭による質疑応答により実施した。その結果、学位論文の内容、ならびに関連科目に関する理解度は十分にあり、審査委員からの質問にも適切に解答できていた点を踏まえ、審査委員全員による協議の結果、合格と判定した。</p>			