

平成 30 年 5 月 11 日現在

機関番号：13102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K14099

研究課題名(和文) 周波数変調方式液中原子間力顕微鏡によるその場観測：鉛蓄電池の充電特性の飛躍的改善

研究課題名(英文) In-situ observation by frequency modulation atomic force microscope: Remarkable improvement of charging characteristics of lead battery

研究代表者

木村 宗弘 (Kimura, Munehiro)

長岡技術科学大学・工学研究科・教授

研究者番号：20242456

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：鉛電極表面での電気化学反応(EC)の高感度・原子レベルでのin-situ測定を行う事を目指して、周波数変調方式・強酸液中原子間力顕微鏡(EC-FM-AFM)を構築した。まず、本実験遂行に必要な強酸液中EC-FM-AFM用カンチレバーホルダーの特注設計に必要な予備実験を実施し、カドミウムを参照電極としたAFM用カンチレバーホルダーを設計した。次に特注したカンチレバーホルダーでのEC-FM-AFMを実施し、強酸環境では難しいと考えられていたFM-AFM観測が行えることを実証した。溶液を水および希硫酸と変えても測定出来ることは分かったが、添加剤のリグニンを入れた場合の効果については確認できなかった。

研究成果の概要(英文)：For the purpose of in-situ experiment on lead negative electrode with high sensitivity of electrochemical (EC) reaction as well as with the atomic level observation, frequency modulation atomic force microscope (FM-AFM) was established with using EC system. First, as an introduction experiment, in order to design a new concept cantilever holder for EC-FM-AFM under the demanded dilute sulfuric acid environment, preliminary experiment to survey a necessary condition was carried out, then new cantilever holder which has solid reference electrode made by cadmium was manufactured. Secondly, a demonstration of EC-FM-AFM observation with using new cantilever holder was practically done, which has been regarded to be difficult under the dilute sulfuric acid environment. The effect of doping of the lignin into the electrolyte was not unfortunately confirmed even when the density of the dilute sulfuric acid was changed.

研究分野：界面科学

キーワード：原子間力顕微鏡 鉛蓄電池

### 1. 研究開始当初の背景

鉛バッテリーがいまだに広く使われている理由は、価格が安く放電電流が大きいことである。使用済バッテリーのリサイクル率もほぼ 100%であり、リチウムとは異なり資源枯渇の懸念がない。欠点は充電効率が低いことや廃棄時の毒性である。基本動作原理は高校の化学で学ぶ程度のシンプルな電気化学反応であるとされているが、実際に使用されている鉛バッテリーにおける負極付近での反応挙動の詳細は、完全に解明されたとは言えない。例えば、負極添加剤(リグニン:リグノスルホン酸)を加えると鉛バッテリーの充電容量が増加するが、リグニン添加による電極近傍での反応の解明は進んでいない。かつて平井らは原子間力顕微鏡(AFM)を用いて問題解析に挑み、その一端を明らかにした。しかし、当時用いたコンタクトモード AFM では有効な表面観測は行えていない可能性があった。鉛電池劣化の原因の 8 割を占めるサルフェーションと呼ばれる現象は、電極に硫酸鉛の結晶が固着することだが、放電時に生じる硫酸鉛は非常に柔らかい。充電時に硫酸鉛があたかも消えてしまったように見えるのは、カンチレバー・チップで鉛電極表面を削りながら観測していた可能性もあった。

### 2. 研究の目的

従来方法としては、電気化学反応の前と後の鉛負極それぞれの表面を電子顕微鏡で撮像するのが一般的だが、希硫酸を除去後に乾燥させてから電子顕微鏡の真空チャンバーに装填することになるので、いわゆる「その場観測 (in-situ)」を行う事は不可能であった。本研究では、従来型 AFM(振幅変調方式)と比較して分解能が高い“周波数変調方式(FM)-AFM”を用い、実際の鉛バッテリーの動作環境に近い、電解液(希硫酸)に浸かった状態でも電気化学(EC)測定と AFM 観測の同時実行が可能なカンチレバーホルダーおよび溶液セルを新規作製し、未解明だった負極近傍での電気化学反応を測定する。リグニンの添加の有無によって、さらにリグニンの種類を変えることによって、電極表面に形成される鉛の構造および電気化学反応を測定し、添加剤と構造の相関および充放電効率との関係を明らかにする。

### 3. 研究の方法

初めに、本実験遂行に必要な希硫酸液中 AFM 用カンチレバーホルダーの設計に必要な要件を洗い出す予備実験を行った。この予備実験を通して、参照電極には水銀ではなくカドミウム線を用いても問題ないことを確認した。更に、AFM 装置の構造上の制約を加味しながら、新規にカンチレバーホルダーを設計し、科研費によって作製した。また、溶液セル(小型シャーレ)への3つの電極の配置方法を検討した。サイクリックボルタメトリーを繰り返し実験し、EC を行いなが

ら電氣的干渉なしに AFM 観測が出来る電極配置を決定し、溶液セルへの電極取り付けは自作することにした。EC に必要なポテンシヨスタットは備品費で購入した。

電解液は、耐腐食性や電氣的短絡で装置を破壊してしまわないように確認を行う必要から、初期実験では純水を用いたが、徐々に硫酸濃度を上げ、EC や AFM 観測における硫酸の濃度依存性を確認したほか、最終的には PH=1 の希硫酸で EC-AFM 実験を行っている。また、付帯実験として、鉛電極の研磨の方法についてもさまざま試行した。

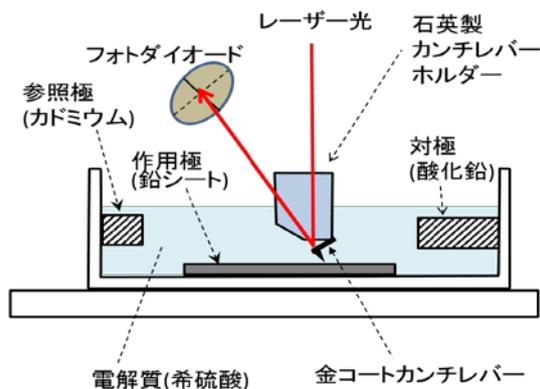


図1 科研費で作製したカンチレバーホルダーの写真と溶液セルの模式図

### 4. 研究成果

初めに、濃度が 5%未満の硫酸を使い、電気化学(EC)-AFM の予備実験を行った。ダイナミックモードによる予備的観測に成功し、酸化還元反応による硫酸鉛の凝集/離脱の挙動を連続的に観測することが出来た。この予備実験のポイントは、(1) 一般に EC には参照電極として水銀を用いるが、AFM の複雑な機構の中に設置する溶液セルに水銀参照電極を設置することは難しいと考え、カドミウム線を用いることにして予めサイクリックボルタモグラムを測定し、カドミウムを参照電極としても本研究の目的から問題は生じないと判断した。(2) 希硫酸の表面張力、カンチレバーおよびカンチレバーの励振機構が希硫酸に浸かってしまう事、電極の設置位置および配線の取り回しが AFM 測定に影響しないか、など多くの予備実験を重ねた上で、カンチレバーホルダーを設計することとなった。溶液ホルダーは、負極は鉛をシート状にして溶液ホルダーの底面に敷き、溶液ホルダーの側面から正極及び参照電極を入れるようにした。ここで、電極間の干渉が発生し、解決に時間を要してしまった。更に、AFM カンチレバーに当てるレーザー光の光路となる石英板と溶液ホルダーの機械的干渉の解決も必要であった。以上の問題点について、さまざまな試行実験を繰り返し、初年度内に

カンチレバーホルダーおよび溶液セルの完成を見た。

2年目は、初年度で完成させたカンチレバーホルダーおよび溶液セルを用いてAFM実験を行った。前半は、希硫酸の濃度を変え、EC測定を行いつつ、充電後および放電後における負極表面像を取得した。その結果、硫酸濃度が薄い場合は、放電時に形成される硫酸鉛の粒径が大きくなることが再現された。また、「1. 研究当初の背景」にて触れた、AFM測定中に硫酸鉛が突然消える現象は、茸のような形状となった硫酸鉛が、AFMのチップが触れることで弾き飛ばされる現象であろうことが、ダイナミックモード測定からも確認できた。

ここで、負極となる鉛の準備状態によって問題（還元時に水素発生）が起きることが問題になった。当初は、エメリ石で研磨を行っていたが、表面の凹凸が100nm程度存在し、その後のFM-AFMの実施には困難がある程の凹凸が出てしまった。このため、エメリ石の粒径を小さくし、回転研磨機を用いることで平坦度は20nm程度まで改善した。ところが、ボルタモグラムを取る際に水素が発生し、カンチレバーの上面に溜まってしまい、レーザーからの反射光が得られなくなった。このため、新たな研磨法として、鋭利なブレードで鉛表面を削ぐようにして平面を得る方法に改善した。

これらの困難を一つ一つ解決する実験を通し終に、FM-AFMモードでの表面観測実験を行った。測定された画像を図2に示す。横軸はAFMチップの位置、縦軸は励振しているAFMの、表面からの距離に対応する。縦軸のスケールからも分かる通り、AFMチップは200nmの振幅で励振し、その空間での力の変化を周波数変調という形で検出している。

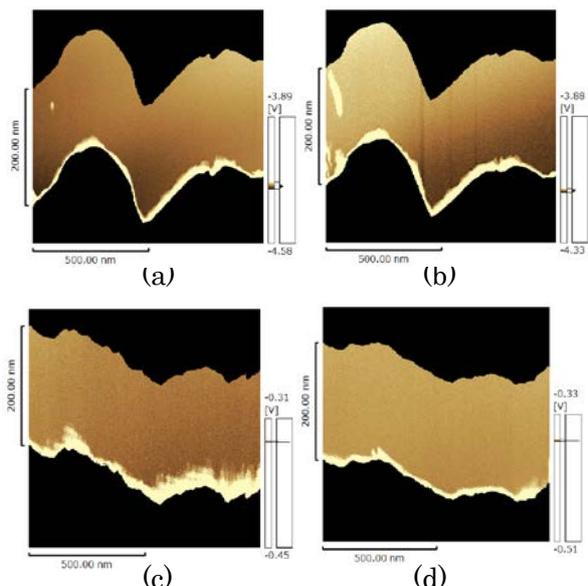


図2 鉛表面のFM-AFM測定結果の一例

この測定で用いた鉛負極の表面は100nm近い凹凸が生じているため、原子レベルでの観

測は困難であった。しかしながら、凸凹している鉛負極表面の上に、10nm程度の厚さの層が存在していることは明確に確認できた。この層は、硫酸鉛の層であると思われる。本研究期間内には間に合わなかったが、表面層の組成分析を行い、この層の厚さがどのように変化していくのかを今後追跡する。また、鉛バッテリーの特性改善の鍵となるリグニンの添加によるFM-AFM像の違いは、確認出来なかった。これは、測定コンディションが最適化出来ていなかったからと思われる。

いずれにしても、本研究課題の挑戦テーマであった、PH=-1の強酸環境でEC-FM-AFMの測定が可能であることは実証できた。今後、本測定系を用いてリグニン添加剤の影響をナノスケールで探求し、飽和溶媒と観測から硫酸鉛層の成長および硫酸イオンと鉛イオンの混和層を見分ける実験に取り組みたい。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2件)

- ① Masahiro Minagawa, Takuma Tanabe, Eiki Kondo, Kenji Kamimura, and Munehiro Kimura, "Experimental analysis of dark frame growth mechanism in organic light-emitting diodes", *Japanese Journal of Applied Physics*, 57(1), (2018) 02CA10, 査読有 DOI:10.7567/JJAP.57.02CA10
- ② Munehiro Kimura, Tatsuya Takagi, and Didier de la Mora, "Study of Liquid Crystal Alignment Using Slit Coater under Different Application Velocities," *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 30(4) (2017) pp. 457-461. 査読有 DOI:10.2494/photopolymer.30.457

[学会発表] (計 11件)

- ① 渡邊琢仁, 高橋成也, 木村宗弘, 小暮亮雅, 平井信充, "周波数変調方式原子間力顕微鏡(FM-AFM)による鉛蓄電池負極表面のin-situ観察", 2018年第65回応用物理学会春季学術講演会, 17p-P5-6.
- ② N. Hirai, S. Kawakita, R. Ozaki, I. Yoshida, Y. Yamamoto, and M. Kimura, "Effect of various metal ions in electrolyte on negative electrode of lead acid battery," 27th Annual Meeting of MRS-J (2017)S-P6-011.
- ③ Shohei Kawakita, Yui Yamamoto, and Nobumitsu Hirai, "Addition Effects of Aluminium or Magnesium Ions on the

- Electrochemical Behavior of Lead Electrode in Sulfuric Acid Solution with Potassium Sulfate," The 6th International GIGAKU Conference in Nagaoka (IGCN 2017) RD-041
- ④ Seiya Takahashi, Munehiro Kimura, Nobumitsu Hirai, and Shouta Ishiguro, "In-situ Observation by EC-FM-AFM on Reaction Process of Lead Electrode Surface in Sulfuric Acid Solution," 8th Int'l Symp. Surface Science (2017) 6PN.
- ⑤ So Tanabe, and Nobumitsu Hirai, "Effects of Lignin Addition on Cyclic Voltammetry of Pb Electrodes," The 6th International GIGAKU Conference in Nagaoka (2017) RD-040
- ⑥ S. Takahashi, M. Kimura, S. Ishiguro, N. Hirai, "In-situ Observation by EC-FM-AFM on Reaction Process of Lead Electrode Surface in Sulfuric Acid Solution," 2nd STI-Gigaku (2017) P7-19.
- ⑦ 田邊壯, 平井信充, "サイクリックボルタンメトリーによる鉛電極反応に及ぼす各種リグニンの添加効果の評価," 電気化学秋季大会講演要旨集, (2017)1F20
- ⑧ 平井信充, 木村宗弘, "鉛電池電極反応の電気化学 AFM による電解液中その場観察," 長岡技術科学大学電気系高専集會予稿集
- ⑨ 尾崎稜太, 吉田庵, 川北将平, 山本唯, 平井信充, "鉛電極の充電性能に及ぼす硫酸電解液中に添加した各種金属イオンの影響," 第 16 回日本表面科学会中部支部学術講演会
- ⑩ 尾崎稜太, 吉田庵, 川北将平, 山本唯, 平井信充, "鉛電極のサイクリックボルタモグラムの形状に及ぼす硫酸電解液中に添加した各種金属イオンの影響," 47th 中部化学関係学協会支部連合秋季大会講演予稿集, (2016) p.150
- ⑪ Ryota Ozaki, Iori Yoshida, Shohei Kawakita, Yui Yamamoto, Nobumitsu Hirai, Munehiro Kimura, "Effect of Antimony or Titanium Ions in Sulfuric Acid Solution on Electrochemical Behavior of Lead Electrode," The 5th International GIGAKU Conference in Nagaoka (IGCN 2016) P-26

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]  
ホームページ等  
<http://alcllan.nagaokaut.ac.jp>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

木村 宗弘 (KIMURA Munehiro)  
長岡技術科学大学・工学研究科・教授  
研究者番号：20242456

(2) 研究分担者

平井 信充 (HIRAI Nobumitsu)  
鈴鹿工業高等専門学校・生物応用化学科・  
准教授  
研究者番号：50294020

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

なし