

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年5月25日現在

機関番号：11401

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21560768

研究課題名（和文）（加水分解ナノ粒子・高導電性ポリマー）コンポジットを用いた次世代型鉛蓄電池

研究課題名（英文）The next-generation lead acid battery using a composite of nano-particles from hydrolysis and a conductive polymer

研究代表者

田口正美（TAGUCHI MASAMI）

秋田大学・大学院工学資源学研究所・教授

研究者番号：90143073

研究成果の概要（和文）：

水・アルコール混合物中での酢酸鉛の加水分解により  $\text{PbO}_2$  ナノ粒子が調製され、このナノ粒子を正極活物質に用いた新規鉛蓄電池の電池特性が充放電サイクリングによって試験された。このナノ粒子は  $\beta\text{-PbO}_2$  単相であり、直径約 9～13 nm であった。従来法で製造した  $\text{PbO}_2$  粉末、すなわち Pb 粉末の電解酸化で得た  $\text{PbO}_2$  粉末に比較して、充放電サイクリングでの正極活物質の利用率と電流効率の両方で、 $\text{PbO}_2$  ナノ粒子は著しく高いパフォーマンスを示した。

研究成果の概要（英文）：

A series of  $\text{PbO}_2$  nanoparticles prepared by hydrolysis of lead acetate in various mixtures of water and alcohol were characterized, and the properties of the novel lead acid battery using the nanoparticles as the active materials for positive electrode were examined by discharge-charge cycling. All the nanoparticles, which were identified as  $\beta\text{-PbO}_2$  single phase, ranged from about 9 to 13 nm in diameter. In comparison with the  $\text{PbO}_2$  powder prepared by the conventional method in lead acid battery industry, namely the electrolytic oxidation of lead powder, the  $\text{PbO}_2$  nanoparticles had remarkably high performance in both utilization of the active materials for positive electrode and the current efficiency during discharge-charge cycling.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2010年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2011年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：材料電気化学

科研費の分科・細目：材料工学・金属生産工学

キーワード：各種製造プロセス、鉛蓄電池、二酸化鉛、ナノ粒子

## 1. 研究開始当初の背景

鉛蓄電池は、他の二次電池に比較してきわめて安価で長期間（3～5年）使用できるという優位性があり、世界中のほとんど全ての自動車に搭載されている。しかしながら、自動車が高度に電子化され、ナビゲーションシステムなど様々な機器を搭載するようになった今日、自動車メーカーを主体とするユーザーからの鉛蓄電池に対する大電流・高容量化の要求はきわめて厳しい。このような要求に対処するには、鉛蓄電池の電極反応について根本的で詳細な解析を進めていくと同時に、製品開発に関してより革新的な取り組みが必要である。

申請者は、電気化学QCM法を用いたこれまでの研究において、鉛蓄電池の充放電容量が負極活物質であるPbよりも、正極活物質PbO<sub>2</sub>の充放電可逆性に強く依存することを明らかにした。しかも、従来の鉛蓄電池では、Pb粉を出発材料にして電解酸化を行っているため、得られる正極活物質PbO<sub>2</sub>が直径10 μm前後の凝集体となり、その内部にはかなりの割合でPbやPbSO<sub>4</sub>が残存する。そのため、従来型の鉛蓄電池では、充放電速度が制限され、電池容量が大きく低下すると考えられる。これに対し、申請者らが加水分解法により調製した正極活物質PbO<sub>2</sub>は、電気化学的に高活性なβ-PbO<sub>2</sub>の単相であり、TEM観察からは直径10 nm程度のナノ粒子であることが確認できた。

## 2. 研究の目的

本研究では、(1) 加水分解法により調製したPbO<sub>2</sub>ナノ粒子を高導電性ポリマーで複合化した電極活物質・集電体コンポジットを作製し、それを用いた新規な大電流・高容量鉛蓄電池を開発する。さらに、(2) コンポジットの形状の柔軟性を生かし、鉛蓄電池ではこれまで製造されたことがない、巻き構造のジェリー・ロール型電池を製造する。

## 3. 研究の方法

(PbO<sub>2</sub>ナノ粒子・導電性ポリマー) コンポジットを用いた新規鉛蓄電池の作製と電池特性の評価

①PbO<sub>2</sub>ナノ粒子の調製と物性調査：加水分解法により粒径10nm程度のPbO<sub>2</sub>ナノ粒子を調製し、XRD分析により結晶構造を、TEM観察により微細組織の形態を、BET法により比表面積を調査する。また、ペレット状試料を作製し、4探針法により伝導度測定を行う。ここで、PbO<sub>2</sub>ナノ粒子の粒径と形状は、水に添加するアルコールの種類と量により制御できる。

② (PbO<sub>2</sub>ナノ粒子・導電性ポリマー) コンポジットの作製：PbO<sub>2</sub>ナノ粒子を高導電性ポリアニリンにて複合化し、(PbO<sub>2</sub>ナノ粒子・導電性ポリマー) コンポジットを作製する。このプロセスでは、ポリアニリン中へのPbO<sub>2</sub>ナノ粒子の分散技術がコンポジットの特性に大きく影響する。また、コンポジットの導電性や多孔度はドーパントや添加剤により著しく変化する。そこで、コンポジットの鉛蓄電池構成材料としての最適化を行う。

③新型鉛蓄電池の製造：(PbO<sub>2</sub>ナノ粒子・高導電性ポリマー) コンポジットを正極、これを電解還元したコンポジットを負極とした、新しいコンセプトの鉛蓄電池を製造する。

④新型鉛蓄電池の電池特性評価：深度の定電流放電試験を実施し、Pb基合金グリッドを使用した従来型鉛蓄電池に比較して大電流・高容量化が可能か否かを検討する。そして、電池性能の向上のため、「① PbO<sub>2</sub>ナノ粒子の調製と物性調査」および「② (PbO<sub>2</sub>ナノ粒子・高導電性ポリマー) コンポジットの作製」に立ち返って、実験を繰り返す。二次電池の大電流・高容量化には、充放電反応における電流効率や電極活物質の利用率の向上が不可欠である。また、それを評価するには、電極電位や印加電流などの電気化学的情報に加えて、電極質量の変動をμgのオーダーで正確に計測する必要がある。申請者らが開発したデジタルマイクロ天秤の床下秤量機能を利用した質量測定システムでは、高温・高濃度H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>中に浸漬した状態で、試作したコンポジット電極の充放電反応における電流効率ならびにPbO<sub>2</sub>ナノ粒子の利用率を計測・評価できる。その後、良好な放電特性が得られた電池に関しては、電池性能ならびにコンポジットの耐久性について長期間のサイクル充放電試験を実施する。

## 4. 研究成果

①PbO<sub>2</sub>ナノ粒子の反応性：エタノール水溶液にPb(CH<sub>3</sub>COO)<sub>4</sub>を投入し、ナノスケールPbO<sub>2</sub>を得た(図1参照)。また、PbOをH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液中で電解酸化して得た生成物を粉碎し、従来型PbO<sub>2</sub>とした。XRD分析ならびにTEM観察から、前者は平均粒径9～13 nmの電気化学的活性に優れるβ-PbO<sub>2</sub>単相であることが分かった(図2参照)。

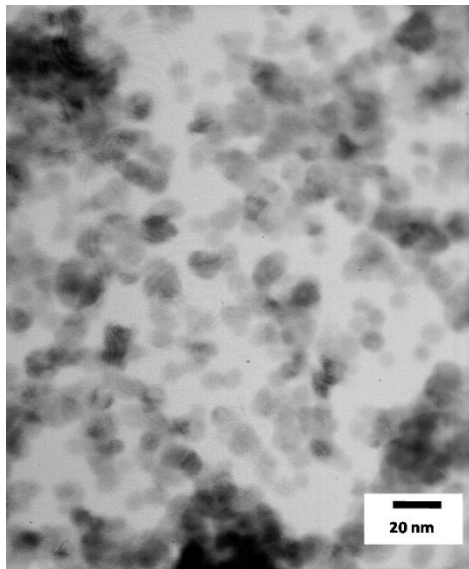


図1 加水分解で調製したナノスケール PbO<sub>2</sub>

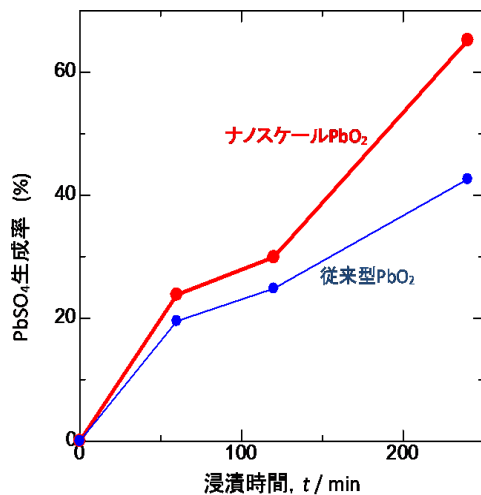


図2 ナノスケール PbO<sub>2</sub> と従来型 PbO<sub>2</sub> での反応性の相違 (硫酸浸出試験)

②PbO<sub>2</sub> ナノ粒子を用いたハイブリッド正極の微細構造：(1)ナノスケール PbO<sub>2</sub>, (2)従来型 PbO<sub>2</sub>, (3)従来型 PbO<sub>2</sub> の外部にナノスケール PbO<sub>2</sub> を塗布したハイブリッド型正極を作製した (図 3 参照). ハイブリッド型正極では, 内外の活物質の質量比を 1:1 あるいは 1:2 に変化させた. 水銀ポロシメーターによる細孔分布測定では, 従来型正極に比してハイブリッド型正極の細孔が微細化していることを確認できた (図 4 参照).

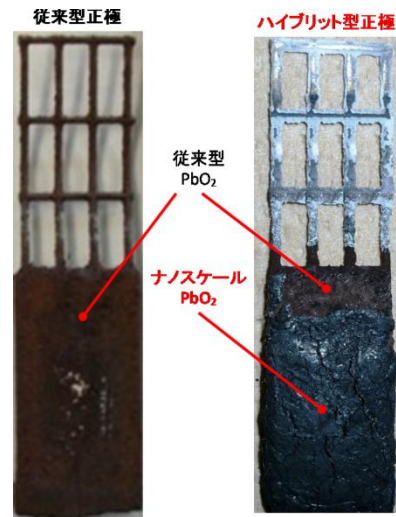


図3 従来型正極とナノスケール PbO<sub>2</sub> を用いたハイブリッド正極

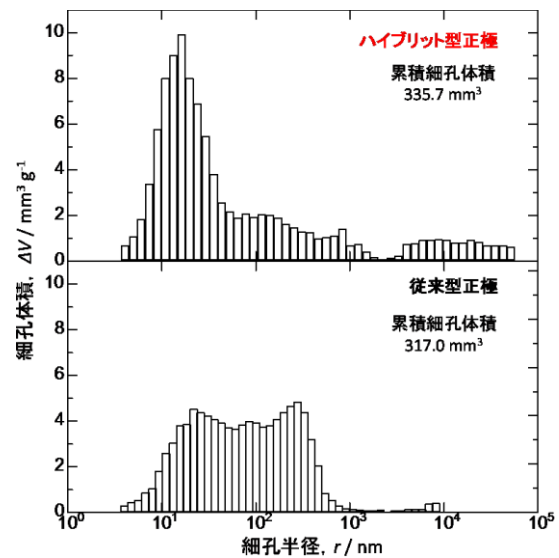


図4 従来型正極とナノスケール PbO<sub>2</sub> を用いたハイブリッド正極での細孔分布の相違

③デジタル懸架天秤を用いた充放電特性の解析：5 時間率放電試験を行うとともに, 充放電サイクル試験を実施し, 通過電気量とデジタル懸架天秤による質量変動のその場測定から (図 5 参照), 正極活物質の充放電過程における電流効率ならびに活物質利用率を算出した. ハイブリッド型正極は, 従来型正極に比して長時間の電圧保持が可能であり, 放電反応に伴う質量増加も大きいことが判明した (図 6 参照). また, 放電後の電極表面の SEM 観察では (図 7 参照), 従来型正極において粗大な PbSO<sub>4</sub> 粒子が成長して

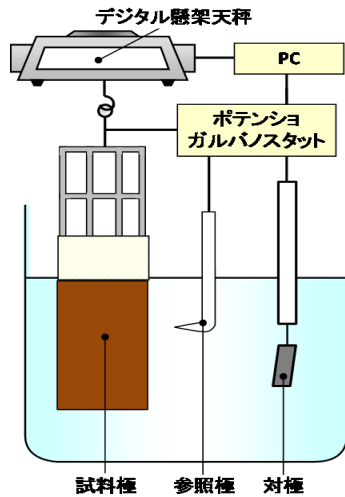


図 5 質量変動その場測定システム

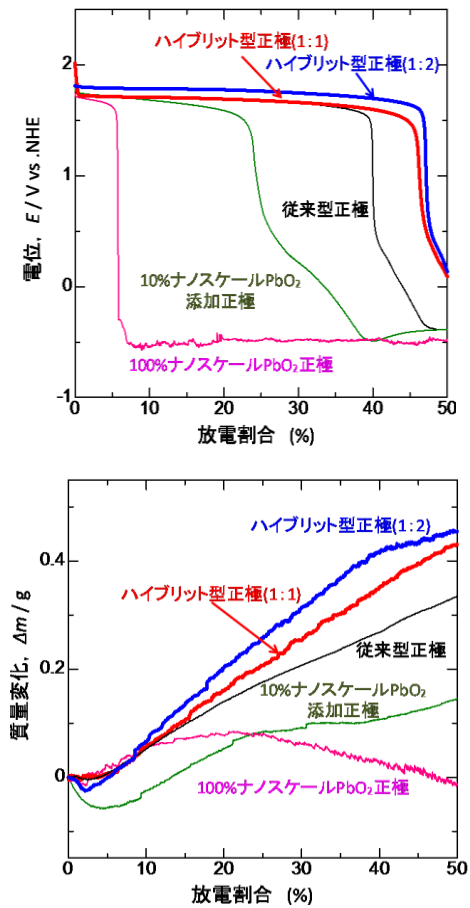


図 6 従来型正極とナノスケール PbO<sub>2</sub> を用いたハイブリッド正極の 5 時間率放電特性の相違

いるのに対し、ハイブリット型正極では放電生成物の粗大化が見られなかった。さらに、電極断面の組成分析により、ハイブリット型正極において放電反応が電極深部まで進行していることを確認でき、従来型に対する放

電特性での優位性が裏付けられた。

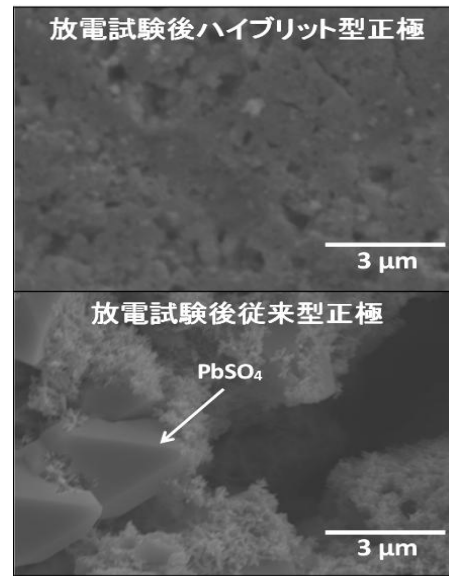


図 7 従来型正極とナノスケール PbO<sub>2</sub> を用いたハイブリッド正極の放電試験後の表面 SEM 観察

図 8 には、従来型正極とハイブリッド正極の充放電サイクル試験における質量変動を示す。また、図 9 には、その際の電流効率および活物質利用率を示す。従来型正極に比してハイブリット型正極の方が、充放電反応に伴う質量変化が大きいことが判明した。また、後半部を除いて、充放電を繰り返しても電極質量はゼロ付近で安定しており、充放電反応の可逆性が向上したことがうかがえた。さらに、電流効率および活物質利用率の両方で、ハイブリット型正極の優位性が確認できた。電流効率で比較すると、放電特性では最大 1.2 倍、充電特性では最大 1.5 倍の特性改善がなされた。これらは、鉛蓄電池の大電流・高容量化のきわめて有効な方策を示唆する。

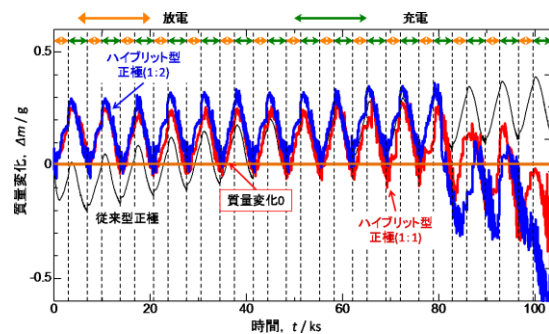


図 8 従来型正極とハイブリッド正極の充放電サイクル試験における質量変動

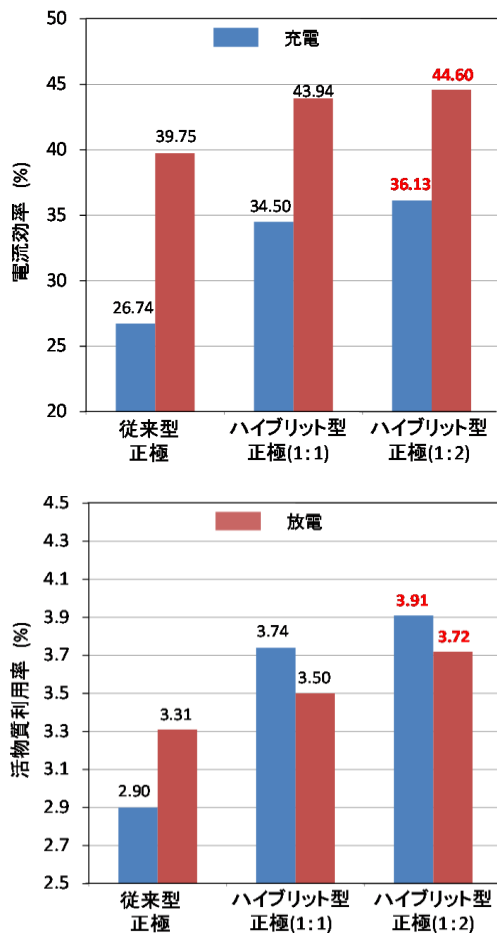


図9 従来型正極とハイブリッド正極の充放電サイクル試験における電流効率および活物質利用率

④成果の国内外における位置づけ・インパクト：本研究では、アルコールの種類・添加量を変化させることで、加水分解法により粒径を制御したナノスケール  $PbO_2$  を  $\beta$ - $PbO_2$  単相で得た。そして、調製したナノスケール  $PbO_2$  を活物質とした新規鉛蓄電池を試作し、充放電試験によりその電池特性を評価できた。その結果、活物質の利用率が従来法で作製した鉛蓄電池に比較して飛躍的に向上し、サイクル特性も大幅に改善することを明らかにした。また、高導電性ポリマーであるポリアニリンについては、硫酸ドーピングにより導電性が上昇し、集電体として利用できるレベルに達することを確認した。これらの結果に基づき、ナノスケール  $PbO_2$  ならびに高導電性ポリマーを用いた新型鉛蓄電池に関する特許が出願できた。現在、国内外において革新的な鉛蓄電池の開発を目指す研究はきわめて少なく、小型化、軽量化、高性能化の可能となる本研究の波及効果は大きいと考えられる。

⑤今後の展望：研究目的の内、(1)については所期の目的をほぼ達成できた。しかしながら、(2)に関しては、充分とは言えない。すなわち、正極コンポジット、負極コンポジットおよびセパレータを積層・圧延したシートは、当初の想定よりも多孔性に乏しく、ナノスケール  $PbO_2$  と電解液である硫酸との接触に課題があることが判明した。そのため、正極コンポジットに多孔性を付与する様々な方策が検討された。これまで多孔性無機材料を骨材としたシートの作製法が試験されており、今後はジュエリー・ロール型（巻き型）鉛蓄電池の製造、電池特性評価の研究を企業と共同で実施する予定である。

#### 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7件）

1. 田口正美, 川端泰弘, 小坂勇樹：水素還元された Pt Oxide Black のメタノール酸化特性, J. MMIJ, Vol. 128, No. 1, (2012), p.40-46.
2. Masami Taguchi, Yasuhiro Kawahashi, Yuuki Kosaka : Methanol Oxidation Activity of Pt Oxide Black Treated by Electrochemical Reduction, Int. J. Soc. Mater. Eng. Resor., Vol. 18, No. 2, (2012), p.64-70.
3. M. Taguchi, J. Tanaka, T. Bundo, R. Itou, K. Shirai : In situ analysis of creep behavior of pure Pb using electrochemical creep system, J. Power Sources, Vol.196, (2011), p.470-474.
4. 田口正美, 白井健太, 田中順朗, 分銅徹：鉛蓄電池格子材料としての Pb-Ca 系合金のクリープ挙動, J. MMIJ, Vol. 127, (2011), p.32-38.
5. 田口正美, 白井健太, 町山美昭, 箕浦敏, 酒井政則：粉末圧延法で作製した鉛蓄電池用 Pb 基合金格子材料のクリープ挙動, 日本金属学会誌, 75 巻, 5 号, (2011), 302-309 頁.
6. M. Taguchi, J. Nakayama : Effect of Partial Reduction on Methanol Oxidation Activities of Pt Oxide Catalyst, Proceedings of the sixth international Conference on Materials Engineering for Resources, Akita, Japan, (2009), p.386-391.
7. M. Taguchi, J. Nakayama, K. Itou, N. Nagai : Methanol Oxidation Activities of Pt Oxide Thin Films Prepared by Reactive Sputtering, Int. J. Soc. Mater. Eng. Resor., Vol. 17, No. 1, (2010), p.15-19.

〔学会発表〕(計7件)

1. 佐々木利裕, 田口正美: ナノスケール PbO<sub>2</sub>を用いた鉛蓄電池正極活物質の充放電特性, 日本素材物性学会平成23年度(第21回)年会講演要旨集, p. 67-68.
2. 佐々木利裕, 田口正美: ナノスケール PbO<sub>2</sub>を活物質とした鉛蓄電池正極の充放電特性, 日本金属学会2011年秋期講演大会講演概要集, p. 98.
3. 佐々木利裕, 田口正美: ナノスケール PbO<sub>2</sub>を複合化した鉛蓄電池正極の充放電特性, 日本金属学会東北支部2011年講演会講演予稿集, p.17.
4. 佐々木利裕, 田口正美: (PbO<sub>2</sub>ナノ粒子・高導電性 PANI) コンポジットを用いた新型鉛蓄電池の開発, 日本素材物性学会平成22年度(第20回)年会講演要旨集, p.30-33.
5. 白井健太, 田口正美: Pb 基合金グリッドのグロース挙動に及ぼす合金元素ならびに結晶組織の影響, 2010年春期(第146回)日本金属学会講演概要, p.288.
6. 田口正美: ナノスケール二酸化鉛・高導電性ポリマーを用いた高電流・高容量バッテリー, nano tech 2009 国際ナノテクノロジー総合展・技術会議 JST 展示案内(東京ビックサイト), p.37-38.
7. 田口正美: ナノスケール二酸化鉛と高導電性ポリマーの複合体を用いた新型鉛蓄電池, JST・秋田大学新技術説明会配付資料(東京, JST ホール), p.32-36.

〔産業財産権〕

○出願状況(計2件)

名称: 鉛蓄電池正極, 鉛蓄電池および鉛蓄電池用正極の製造法

発明者: 田口正美

権利者: 国立大学法人秋田大学

種類: 特許

番号: 特開 2010-170918

出願年月日: 平成 22 年 8 月 5 日

国内外の別: 国内

名称: 燃料電池用白金系酸化触媒

発明者: 田口正美

権利者: 国立大学法人秋田大学

種類: 特許

番号: 特願 2009-65306

出願年月日: 平成 21 年 3 月 17 日

国内外の別: 国内

〔その他〕

新聞掲載記事(計2件)

1. フジサンケイビジネス, 2009/3/18 掲載, 秋田大高容量の鉛蓄電池開発, 高容量鉛蓄電池

2. 化学工業日報, 2009/3/25 掲載, 鉛バッテリー正極利用率 2.2 倍に, 高容量鉛蓄電池

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田口正美 (TAGUCHI MASAMI)  
秋田大学・大学院工学資源学研究科・教授

研究者番号: 90143073

(2) 研究分担者

多田英司 (TADA EIJI)  
秋田大学・大学院工学資源学研究科・准教授

研究者番号: 40302260