原子間力顕微鏡を用いた電気化学反応中における鉛蓄電池負極表面のその場観察

In-Situ Atomic Force Microscopy Observation of Negative Electrode of Lead Acid Battery during Charge Reaction

長岡技科大[1], 島津テクノリサーチ[2], 鈴鹿高専[3]

○(D)今村 優希[1], 勝部 大樹[1], 小暮 亮雅[2], 平井 信充[3], 木村 宗弘[1]

Ngaoka Univ. of Tech.[1], Shimadzu Techno-Research[2], National Institute of Technology, Suzuka College[3]
○Yuki Imamura[1], Daiki katsube[1], Akinori Kogure[2], Nobumitsu Hirai[3], Munehiro Kimura[1],
E-mail: s195002@stn.nagaokaut.ac.jp

1. Introduction

鉛蓄電池は価格が安く放電電流が大きい特徴から自動車の始動電源や、無停電電源などの用途で広く普及している。鉛蓄電池は繰り返し使用することによって、酸化反応時に生成される硫酸鉛が粗大化し、溶けなくなることで不動態化し、充放電が行えなくなること(サルフェーション)が課題となっている[1]。この原因である、硫酸鉛の生成は溶解-再析出の繰り返しの中で起こっていることが観測されている[2]。しかし、生成された結晶が粗大化していっていることについては指摘があるものの、その過程については議論が続いている。サルフェーションの抑制を達成するために、先ず酸化反応時の硫酸鉛の生成過程についてより詳細な解析が必要になると考えられる。そこで、我々はこの酸化反応時において硫酸鉛の生成過程に着目し、原子間力顕微鏡(AFM)測定で表面の詳細な構造変化を捉えることを目的とした。

2. Experimental

電気化学セルは AFM(SPM-8100FM, Shimadzu Co., Japan)内に組み込めるように自作した。作用電極の純鉛プレート(99.99+ %)は表面粗さが大きいと AFM 測定は困難になるため、ダイヤモンドペーストによる鏡面研磨を行った。対極と参照電極には純鉛線(99.99+ %, ϕ 1.0 mm, The Nilaco Co., Japan)を使用した。電気化学セルは銅線を用いて、ポテンショスタット(HA-151B, Hokuto Denko, Japan)に接続されている。電解液に(1+3)希硫酸(硫酸濃度 37 %)を用いてサイクリックボルタンメトリー(CV)測定を実施した。AFM 測定は金コーティングされたシリコン製のカンチレバー(PPP-NCHAuD, Nanoworld, Switzerland)を用いて行った。

3. Results

電気化学反応中の AFM 観察の結果を Figure 1 に示す。Figure1(a)は酸化反応前の鉛表面である。サイクリックボルタンメトリー測定における酸化反応応答のイオン電流のピーク時に、硫酸鉛と思われる数百 nm の結晶が表面に生成していることが確認された(Figure 1(b))。硫酸鉛結晶の核は、酸化反応の開始時に急速に生成することが観察された。その後、イオン電流が流れなくなると、生成された硫酸鉛結晶が徐々に成長する様子を観察することができた(Figure1 (c))。これらの結果は、酸化反応（放電）による鉛蓄電池の負極表面の硫酸鉛の結晶成長には 2 段階の成長過程があることを示唆している。還元後は結晶が残留していた(Figure 1(d))。この残留結晶の不動態化が充放電性能に影響を及ぼしていると考えられる。

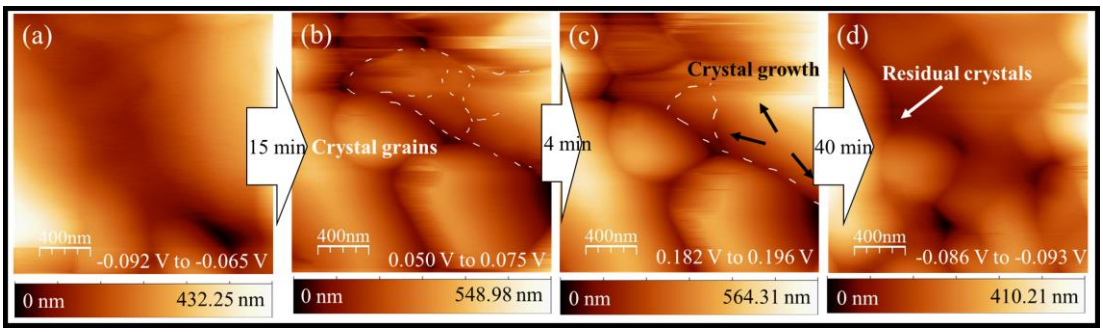

Figure 1. Surface morphology (X-Y scan, 2×2 μ m) observed with AM-AFM. (a) after reduction (5th cycle), (b) just before oxidation, (c) after over discharge, (d) after reduction, respectively.

Reference

[1] Paul Ruetschi, J. Power Sources. 127 (2004) pp. 33-44.
[2] K. W. Knehr, Christopher Eng, Yu-chen Karen Chen-Wiegart, Jun Wang, and Alan C. West, J. Electrochem. Soc. **162** (2015) A255.

© 2021年 応用物理学会