

サルフェーションを抑制する添加剤を含んだセル内の 鉛電極表面の導電状態と元素組成に関する検討

正員 田島 大輔^{*a)} 非会員 鬼塚 龍法* 非会員 関谷 勝幸**

Electro-conductive Condition and Element Mapping on the Surface of Pb Electrode in Cells Including Additive Agents to Restrain Sulfation

Daisuke Tashima^{*a)}, Member, Tatsunori Onizuka*, Non-member, Katsuyuki Sekiya**, Non-member

(2018年2月15日受付, 2018年5月28日再受付)

In this paper, seven kinds of lead acid batteries were assembled using Pb plates as imitated negative electrodes, and electrolyte resistances and charge transfer resistances in cases with and without additive agents were measured by AC impedance in the frequency range of 10 mHz – 20 kHz. Cyclic voltammetry (CV) was used to measure electrochemical reactions in 500 cycles, and the surface condition and element mapping of the Pb electrodes after the 500-cycle test were observed using field emission scanning electron microscope (FE-SEM) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX). From the results, it was clarified that two types of additive agents showed high electro-conductivities and low quantities of sulfur and oxygen deposition on the surface of the Pb electrodes.

キーワード：鉛蓄電池，サルフェーション，鉛電極，表面，添加剤

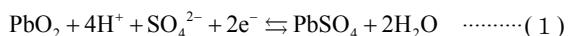
Keywords : lead-acid battery, sulfation, Pb electrode, surface, additive agent

1. まえがき

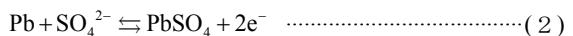
最近はリチウムイオン電池などのエネルギー密度が高く、長寿命な二次電池が開発されているが、100年以上の歴史がある鉛蓄電池は他の電池と比較し、安全性・信頼性が高い点、使用温度範囲が広い点、安価であるといった利点を有しており、自動車、非常用電源、電力貯蔵、太陽光発電システムなど多くの用途に現在も利用されている⁽¹⁾。ニーズの高い鉛蓄電池の寿命を長くすることができれば、廃棄するまでの使用期間を延ばすことが可能になる。そうすると廃棄される鉛蓄電池が減少し、環境に対する負荷軽減を図ることが可能になる。以下の(1),(2)式に示す鉛蓄電池における

る化学反応において、放電時（左から右への化学反応）には正極、負極共に硫酸鉛（PbSO₄）が生成され、充電時（右から左への化学反応）には両極で生成された硫酸鉛は元の電極および電解液へ戻る。

正極での化学反応式



負極での化学反応式



このような反応は使用初期に見られ、鉛蓄電池の使用を重ねていくと、放電時に生成した硫酸鉛が充電時に元の状態に戻りにくくなる。これは生成した硫酸鉛が硬質化したことによるものである。この硬質化した硫酸鉛は絶縁性的の物質であり、電極表面において電気抵抗となる。そのため、電池性能が低下してしまい、寿命を迎える要因の一つとなる。上述したような硫酸鉛が硬質化し抵抗となることをサルフェーションとよぶ。小澤氏らの著書⁽²⁾によれば、ポリビニルアルコール (PVA: polyvinyl alcohol) などの有機ポリマー分子を鉛蓄電池セル内に添加剤として投入すると、負極の水素過電圧が上昇し、鉛電極表面のサルフェーションが抑

a) Correspondence to: Daisuke Tashima. E-mail: tashima@fit.ac.jp

* 福岡工業大学工学部電気工学科

〒811-0295 福岡市東区和白東3-30-1

Department of Electrical Engineering, Faculty of Engineering,
Fukuoka Institute of Technology

3-30-1, Wajiro-higashi, Higashi-ku, Fukuoka 811-0295, Japan

** (株) 関谷

〒880-1222 宮崎県東諸県郡国富町大字八代北俣 2027-4
Sekiya Co., Ltd.

2027-4, Ooazayashirokitamata, Kunitomi-cho,
Higashimorokata-gun, Miyazaki 880-1222, Japan

制できることが述べられており、国際技術交流協会（ITE: International Technology Exchange Society）の電池研究所から Super-K として販売されていることは良く知られている。本研究においてもこれまでに、鉛蓄電池の負極におけるサルフェーションを抑制する有機ポリマー分子および有機ポリマー分子以外の添加剤をセル内に投入し、その電気的特性を評価してきた⁽³⁾⁽⁴⁾。本論文ではさらに研究を発展させ、500 サイクル試験中の鉛電極（負極）の電解質抵抗および電荷移動抵抗の評価、500 サイクル試験後の鉛電極表面状態の観察と元素分析を行い、鉛電極表面の導電状態と元素組成との関係性について明らかにし、有機ポリマー分子以外の添加剤においても、サルフェーションを抑制できる可能性が示唆されたので報告する。

2. 実験方法

一般的にサルフェーションの抑制手段としては電気的方法と化学的方法の二種類がある。電気的方法においては特殊なパルス電流を発生させ、鉛蓄電池に供給する。パルス電流が極板の表面を流れること（表皮効果）で、硫酸鉛を元の希硫酸と鉛に分解することで鉛蓄電池の劣化を抑制している⁽⁵⁾。化学的方法においては添加剤を投入し、化学反応を促すことによって硫酸鉛を分解するものである。

本研究ではまず、後者による実験を行った。実験用セルは 3 電極による CV (Cyclic voltammetry) 法により評価した。（株）イーシーフロンティア製のコンパクト分析セル (VB2A) を用いて、電解液には和光純薬工業(株)製の 0.5 mol/L の希硫酸、作用電極には（株）ニラコ製の鉛 (Pb) プレート ($0.20 \times 10 \times 20$ mm)，対極電極に（株）イーシーフロンティア製の白金 (Pt) ワイヤー電極、参照電極にはインターケミ（株）製の水銀／硫酸水銀 ($Hg/HgSO_4$) 電極を使用した。実験用セルを北斗電工(株)製のオートマチックポリザーションシステム (HSV-110) につなぎ、掃引速度 20 mV/s にて電位幅 -2 V から 0 V の範囲で、7 種類の添加剤 (A, B, C, D, E, F, G) をそれぞれ実験用セルに 0.1 mg (電解質重量に対して 0.02 wt%) 投入した場合における 500 サイクル試験中の電流および電位の変化を記録した。添加剤の選定にあたっては、従来から使用されている PVA の中から粘度が異なるもの、および市販されている数多くの有機ポリマーの中から実使用の状況等を考慮し、常温で希硫酸に溶解しやすいものを、予備実験により選定した。100 サイクルごとに（株）エヌエフ回路設計ブロック製の周波数特性分析器 (FRA5022) により、AC 振幅 10 mV、測定周波数 10 mHz～20 kHz にて AC インピーダンス測定も行った。使用した添加剤の粘度と組成を Table 1 に示す。添加剤の粘度は（株）エーアンドディ製の粘度計 (SV-1A) を使用して測定した。純水に添加剤を投入して 5 wt% 水溶液を作製し、良く攪拌させた後、温度が 25～30°C の範囲内である状態で、5 回測定を行い、その平均値を粘度として表に示した。なお、F は粘度が非常に高く、測定レンジオーバーのため測定不可 (N.D.) と記載した。また、500 サイクル試験後の鉛電極表面状態を日本電子(株)

Table 1. Viscosity and constituent of used additive agent.

Name of used additive agent	Viscosity (mPa·s)	Components
A	30.5	PVA: polyvinyl alcohol
B	0.866	PVA: polyvinyl alcohol
C	17.6	Cationic active agent
D	24.1	Polyacrylic acid
E	259	Polyacrylic acid
F	N.D.	Sodium polyacrylate
G	0.626	Carboxylic acid-based copolymers

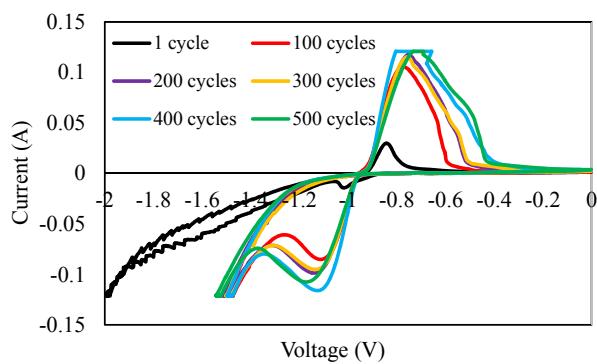
製の FE-SEM (Field Emission Scanning Electron Microscope) (JSM7100F/EDS/EBSD) により観察し、さらに、本装置に内蔵している EDX (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) により、電極表面の元素分析を行った。

次に、実電池を用いた試験として、市販の鉛蓄電池 (Sungwoo Automotive 社製、EUROPOWER, 30A19L)，定格電圧 12 V, 5 時間率容量 24 Ah を用い、3 種の添加剤 A, B, C を電池容量 (Ah) に対して 1/200 g (0.18 g) の割合でセル内に投入後、添加剤が分散するように攪拌した。添加剤の分散が終わった鉛蓄電池を 8 A で 5 時間充電し、満充電後 80 A で放電し、10.5 V に到達するまでのサイクルを 30 サイクル行い、その時の放電時間の変化及び放電容量を評価した。

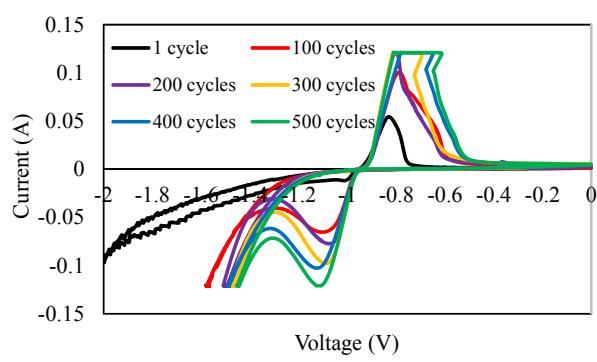
3. 実験結果

〈3・1〉 CV 法による電位変化に対する電流の観測

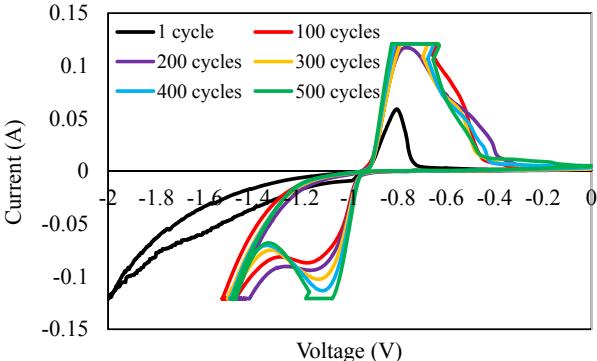
Fig.1(a)～(d) に添加剤無、添加剤 B、添加剤 C および添加剤 F を投入した時の CV 法による 500 サイクル試験により得られたサイクリックボルタモグラムの 1, 100, 200, 300, 400, 500 サイクル目を示す。本測定装置では計測できる最大出力電流が ± 100 mA であったため、電流値が上限または下限を示しているものが存在するが、サイクル試験そのものには影響ないと判断して実験を行った。また、電流値の上限または下限を含まない部分において、データ解析を行った。CV 法では、電位を負に走査すると電極内電子エネルギーが高まり、電極から酸化体への電子移動が徐々に速くなり、還元電流（負電流）が増える。やがて還元電流は減少し、最終的に還元ピークが形成される。また電位を正へ走査すると、電極付近の還元体から電子移動がおこり、酸化電流（正電流）が流れる。電子移動が進行し、ほとんどが酸化体に戻ると、酸化電流が減り、酸化ピークを形成する。鉛電極表面の反応においては、電流が負に流れる場合は(2)式に示す右から左への還元（充電）反応、電流が正に流れる場合は(2)式に示す左から右への酸化（放電）反応となる。添加剤無および 7 種類の添加剤において還元反応から酸化反応に転じた直後の酸化反応において、電位幅 -0.95 V～-0.85 V (dV) における電流変化 (dI) の割合を求めた。この割合を dI/dV と表し、添加剤ごとに求めた。この dI/dV 値から酸化反応の進行の速さ、つまり酸化反応における電流の流れやすさを把握することが可能となり、 dI/dV 値が大き



(a) In the case of no additive agent



(b) In the case of using B as additive agent



(c) In the case of using C as additive agent

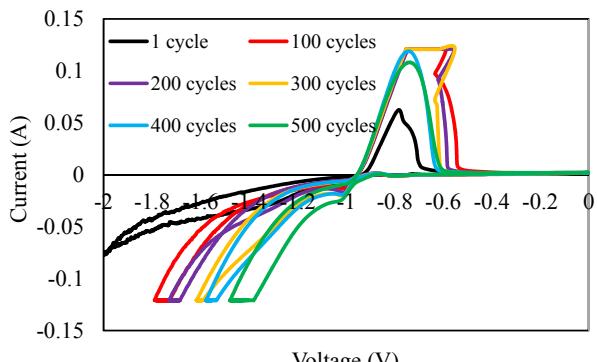
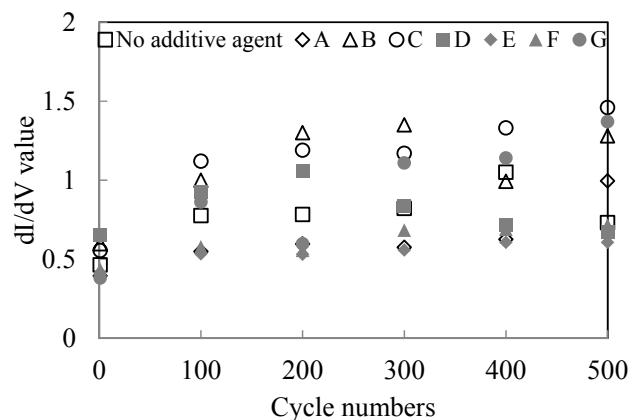


Fig. 1. 500 cycles test by CV method.

Fig. 2. dI/dV value of each additive agent obtained from cyclicvoltammogram.

いほど電流が流れやすいといえる。サイクリックボルタモグラムより得られた各添加剤の1, 100, 200, 300, 400, 500サイクルの dI/dV 値をFig.2に示す。添加剤の種類によってはばらつきはあるものの、全体の傾向として、サイクルが増加するにつれ、徐々にではあるが dI/dV 値が増加していることも確認できる。添加剤無より全般的に dI/dV 値が大きい添加剤としてはB, C, D, Gがあげられる。特にCは全サイクルで添加剤無より大きい。また、Bも400サイクルを除くサイクルで添加剤無の場合より大きい。要因として考えられるのが添加剤の粘度である。Table 1から分かるように、 dI/dV 値が大きい場合に使用した添加剤は他の添加剤に比べ粘度が小さいことが確認できる。逆に粘度の大きい添加剤(EやF)を投入した場合は dI/dV 値が小さくなり、 dI/dV 値が大きいものと比べて酸化反応が進みにくいということが推察できる。酸化反応においてCなどは粘度が小さいため、他の添加剤を投入した場合に比べイオンが移動しやすく化学反応が起りやすいといえる。さらに、Cの特徴である陽イオン活性剤としての役割が作用し、導電性を高める要因になったと考えられる。

Fig.1(a)～(c)の中で、-1.2 V～-1.0 Vの電位範囲で電流が減少から増加に転じること（ここではピークとよぶ）が見られるものがある。ピークが存在したサイクリックボルタモグラムとなったパターンとしては、添加剤無の場合、添加剤B, C, Gの4種類に表れた。ピークが存在する場合と存在しない場合の特徴を述べる。ピークが存在する場合は酸化反応での dI/dV 値が添加剤無の場合と同等かそれよりも大きい傾向にあり、添加剤の粘度はピークが存在しない場合の添加剤の粘度より低いことが挙げられる。また、ピークが存在しない場合は添加剤無の場合より酸化反応での dI/dV が小さい傾向にあり、添加剤の粘度はピークが存在する場合の添加剤の粘度よりも高いことが分かった。Fig.1(d)に示すFについては、他の添加剤と比較して還元反応時の電位変化に対する電流変化が特徴的なものとなった。Fの組成はポリアクリル酸ナトリウムである。新井氏らの報告⁽⁶⁾によれば、負極反応の理解および Na^+ による充電受入性低下

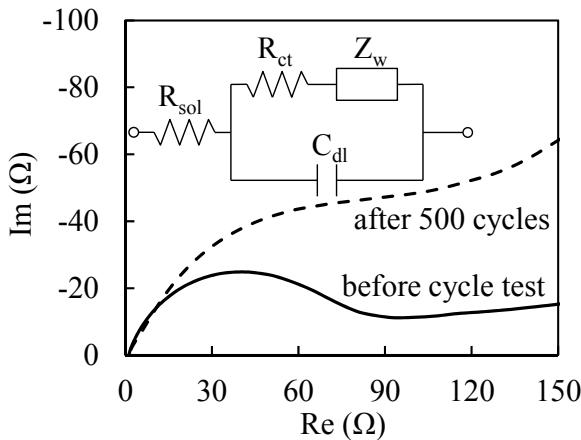


Fig. 3. AC impedance spectra of before cycle test and after 500 cycles test by CV method in the case of using sample A.

について調査されている。充電を進めると硫酸鉛が外れること、固定が外れると、硫酸鉛-鉛間の距離が大きくなり、硫酸鉛から電極である鉛への Pb^{2+} の供給が滞ることおよび Na^+ を含有させると、充電時に硫酸鉛の固定が外れやすくなるということである。F に含まれる Na^+ によって還元反応時の硫酸鉛が外れやすくなったと推察される。1~200 サイクルでは約 -1.7 V まで印加されており、他の添加剤と比較すると負の方向に大きく電圧が印加されている。そのためこのサイクル間は生成した硫酸鉛が外れやすく、ポリアクリル酸ナトリウムによる影響が大きいと考えられる。しかし、その後は電位範囲も狭まることで F の効果は小さくなり、結果として硫酸鉛は多く付着し、充電性能は良好であるとはいえない。

〈3・2〉 交流インピーダンス法による電解液抵抗の測定結果 本実験で得られたインピーダンススペクトルの一例（A を添加剤として用いた場合）を Fig.3 に示す。電極と電解液との界面では、直列接続された電荷移動抵抗 R_{ct} とワールブルグインピーダンス Z_w が二重層容量 C_{dl} に並列接続され、電解液抵抗 R_{sol} が直列接続された等価回路が考えられる。この等価回路の入力周波数変化に対するインピーダンスを描くことによって、界面状態を知ることができる。例えば、 R_{sol} は高周波数域における実軸と接する点と原点間の大きさであり、 R_{ct} は低周波数から中間周波数部分の円弧の半径を示している。ただし、小宮山氏らの報告⁽⁷⁾によれば、交流の印加において細かい充放電が繰り返されることで、極板の状態が変化する恐れがあると述べてあり、実際に電荷移動抵抗 R_{ct} を測定してみるとサイクルごとにオーダーが変化した。そのため、本実験では R_{sol} で評価するものとする。参考として、 R_{ct} のサイクル試験前の初期値 (Ω) は添加剤無、添加剤 A, B, C, D, E, F, G の順にそれぞれ、737, 76.2, 155, 92.1, 73.4, 93.7, 254, 194 であった。

Fig.4 に添加剤無および 7 種の添加剤を投入した場合の 1, 100, 200, 300, 400, 500 サイクルの R_{sol} を示す。100 サイクルでは値が上下しているものも確認できるが、200 サイクル以降はサイクルの増加と共に緩やかに R_{sol} が増加すること

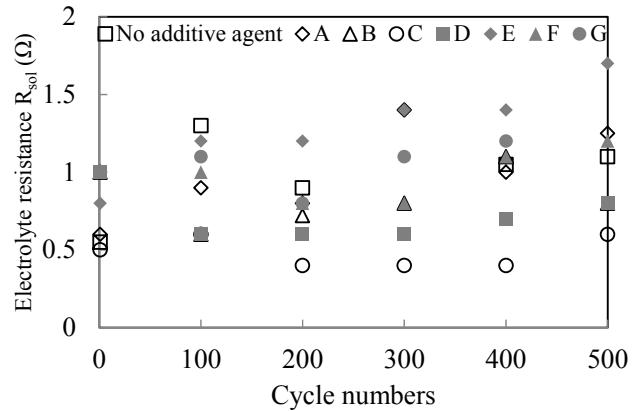


Fig. 4. Electrolyte resistance of each additive agent obtained from AC impedance spectra.

を確認した。添加剤無と比較して R_{sol} が小さくなつた添加剤とサイクルについて述べると、A は 100~400 サイクルの間、B は 100~300 サイクルの間、500 サイクル後、C においては全サイクル、D は 1 サイクルを除く他の 500 サイクル後まで、E, F, G は 100~300 サイクル間であった。E と F は他の添加剤と比較して高い粘度の影響により 500 サイクル後の R_{sol} が大きくなつたと考えられる。

〈3・3〉 FE-SEMによる表面観察およびEDXによる元素分析結果 Fig.5(a)~(i) に FE-SEM により観察された、添加剤無および 7 種の添加剤を投入した場合の CV 法による 500 サイクル試験後の鉛電極表面の状態を示す。新品と比較して添加剤無および各添加剤を投入した場合の鉛電極表面には、何らかの物質が形成されていることが分かり、添加剤の種類のよって異なる形状をとっていることが確認できる。B, G は球状粒子が確認できるが、この 2 つの添加剤は極端に粘度が低いという共通点がある。2 つの違いをみていくと G は粒子が 1 つ 1 つはつきりしており、B と比べると粒子径が少し大きいように見える。また、B は G よりも細かい粒がつながっているように見える。そのため B の方が G を投入した場合よりも細かい粒子となり、硫酸鉛が電子伝導に及ぼす影響が小さく、導電性が高まると考えられる。濱野氏らの報告⁽⁸⁾によれば、平滑な鉛電極において数分ほどの短時間の放電は硫酸鉛の粒子の大きさが均一になると推察されている。B と G 以外の添加剤については、球状粒子の確認はできなかつたが、C については纖維状のネットワークを形成し、添加剤の有無、種類によって表面状態が異なることが分かつた。B, C, G はその他の添加剤と比べ、細かい電気の通り道ができるていると考えられる。次に、FE-SEM で示している画像上の元素分析を EDX により行った。Table 2 に元素分析を行つた結果を元に、質量%濃度による鉛(Pb)元素に対する硫黄(S)元素の割合として S/Pb、および鉛(Pb)元素に対する酸素(O)元素の割合として O/Pb を計算した結果を示す。新品鉛には S 元素の付着は一切ない。そのため S/Pb および O/Pb を求めると鉛電極表面にどれくらいの硫酸鉛の付着があるのか確かめる一つの指標とすることができ

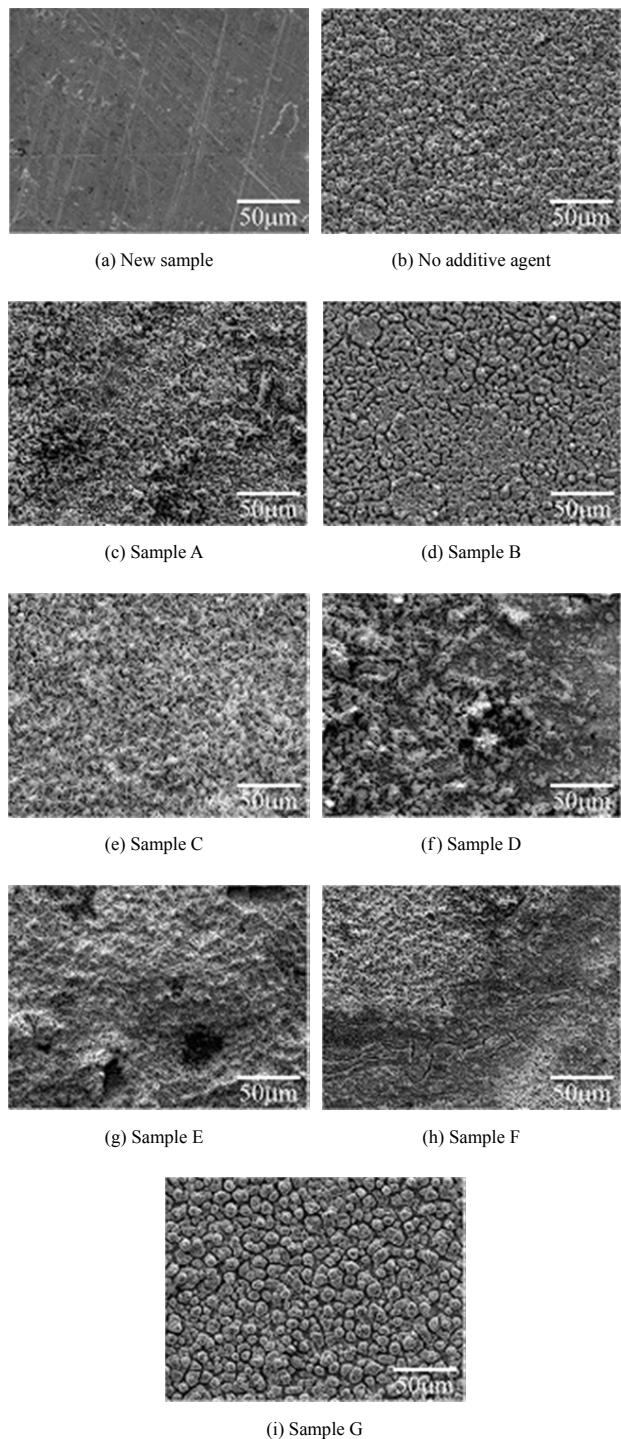


Fig. 5. Surface condition of each Pb electrode after 500 cycles test.

る。S/Pb が添加剤無より小さくなっているものとしては B と C が挙げられる。また、B および C は O/Pb も添加剤無より小さかった。そのためこの元素分析において S/Pb および O/Pb は対応関係にあると考えられる。これは鉛電極表面に発生する物質が硫酸鉛 ($PbSO_4$) であるために、硫酸鉛が生成されれば S 元素と共に O 元素も増えるからである。つまり、CV 法による 500 サイクル終了時点では B と C がサルフェーションの発生を抑制しているといえる。添加剤無と同等の

Table 2. S/Pb and O/Pb value calculated from weight percentage.

Sample name	S/Pb	O/Pb
New	0	0.0659
No additive agent	0.0463	0.265
A	0.0860	0.293
B	0.0367	0.226
C	0.0208	0.235
D	0.0917	0.292
E	0.106	0.297
F	0.111	0.317
G	0.0497	0.264

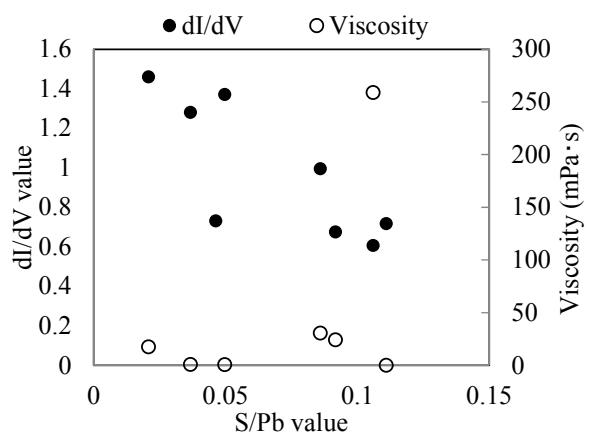


Fig. 6. S/Pb value vs. dI/dV value and viscosity of additive agent.

S/Pb および O/Pb であったものは G であった。また、その他の添加剤は CV 法による 500 サイクル終了時点では S/Pb および O/Pb が大きくなってしまっており、サルフェーションを抑制することができなかつたと考察することができる。

ここで、〈3・1〉節で述べた dI/dV 値や添加剤の粘度との関係性をみてみる。Fig.6 に S/Pb 値に対する dI/dV 値、添加剤の粘度との関係を示す。S/Pb 値の増加と共に dI/dV 値は減少しており、ある程度の相関関係はあることが分かる。また、S/Pb 値が高いものは、比較的粘度が高い添加剤であることも確認できた。dI/dV 値が大きい添加剤を投入した場合は導電性が高く、またそれらの S/Pb は小さいことから硫酸鉛の生成は少ないと考えることができる。また前述した新井氏らの報告⁽⁶⁾にある通り、硫酸鉛は Pb^{2+} を供給するものもあるが、外れるものもあるとのことだった。本実験において特に C は dI/dV 値が大きく、Table 2 に示す S/Pb, O/Pb の値も小さい。そのため放電反応が促進されており、導電性が良いといえる。放電反応が促進されたということは、硫酸鉛を分解し、 Pb^{2+} を他の添加剤を投入した場合と比較して、良く供給していたと考えることができる。

〈3・4〉 実電池セルにおける添加剤を投入した場合のサルフェーション抑制効果の検証結果 Fig.7 に、添加剤無および実電池セルに添加剤 A, B, C を投入した際のサイク

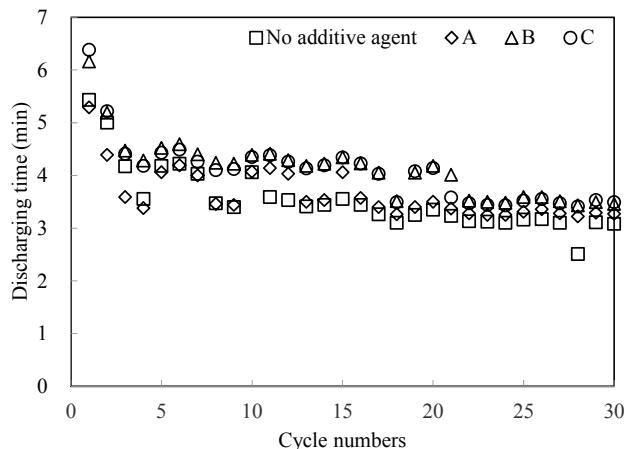


Fig. 7. Relationships between cycle numbers and discharging time using lead-acid battery on market.

Table 3. Discharging capacities of each additive agent obtained from cycle test using lead-acid battery on market.

Sample name	Discharge capacities (Wh)
No additive agent	109
A	112
B	127
C	125

ル数に対する放電時間の変化を示す。全ての場合において、初期サイクル（1～3 サイクル）で放電時間の減少がみられ、それ以降ではサイクル数の増加と共に、放電時間は徐々に減少し、22 サイクル以降はほぼ一定値で推移していることが分かる。添加剤無と比較して、添加剤を投入した場合は、サイクル数に対する放電時間が長いことが確認できた。次に、30 サイクルまでの添加剤無と各添加剤を入れた場合の実電池セルの放電容量を Table 3 に示す。特に、添加剤 B, C において、添加剤無と比較して約 15%高いことが分かった。これは、電極表面の導電状態を高く維持しつつ、サルフェーションを抑制していたものと推察される。よって、実電池セルにおいても添加剤 B, C の効果が検証され、その有効性を明らかにすることができた。

4. まとめ

本実験では、7 種類の粘度および組成の異なる添加剤を用いて、CV 法による 500 サイクル試験中の鉛電極（負極）の電解質抵抗および電荷移動抵抗の評価、500 サイクル試験後の鉛電極表面状態の観察と元素分析を行った。その結果、粘度の低い有機ポリマー分子からなる添加剤 B と陽イオン活性剤である添加剤 C を電解質重量に対して 0.02%投入すると、添加剤無の場合よりも、酸化反応における dI/dV 値が大きく、元素分析による S/Pb, O/Pb が小さくなる傾向が見られたことから、サルフェーションの抑制ができているということが分かり、鉛電極表面の導電状態と元素組成の関係

性について、これまで得られなかつた知見を得た。

また、実電池セルにおいても添加剤を投入した際のサルフェーションの抑制効果について検証実験を実施し、有機ポリマー分子以外からなる添加剤においても、サルフェーションを抑制できる可能性があることを実証した。

文 献

- (1) The Electrochemical Society of Japan, The Committee of Battery Technology : Battery handbook, p.284, Ohmsha (2010) (in Japanese)
電気化学会 電池技術委員会編：電池ハンドブック，p.284，オーム社出版 (2010)
- (2) A. Kozawa, H. Sakuraoka, et al. : New lead battery—Low environmental load technology and long life, recovery technique, Nikkankōgyōshinbunsha (2010) (in Japanese)
小澤昭弥・櫻岡秀樹, 他：最新 鉛電池—低環境負荷技術と長寿命・再生技術, 日刊工業新聞社出版 (2010)
- (3) D. Tashima and K. Sekiya : “Consideration about additive agent to restrain deterioration of lead acid battery”, The 68th Joint Conference of Electrical, Electronics and Information Engineers in Kyusyu, No.04-1P-05, p.104 (2015) (in Japanese)
田島大輔・閔谷勝幸：「鉛蓄電池の劣化を抑制する添加剤の検討」, 第 68 回電気・情報関係学会九州支部連合大会, No.04-1P-05, p.104 (2015)
- (4) T. Onizuka, D. Tashima, and K. Sekiya : “Consideration about additive agent to restrain deterioration on the sulfation of lead acid battery”, The 69th Joint Conference of Electrical, Electronics and Information Engineers in Kyusyu, No.12-2P-05, p.442 (2016) (in Japanese)
鬼塚龍法・田島大輔・閔谷勝幸：「鉛蓄電池のサルフェーションにおける劣化を抑制する添加剤の検討」, 第 69 回電気・情報関係学会九州支部連合大会, No.12-2P-05, p.442 (2016)
- (5) Lead battery Revival and life prolongation “eco-kaizen B·R”, iFORCOM Co., Ltd. Homepage: http://www.iforcom.jp/kankyou_ecokaizen_br.html (in Japanese)
鉛バッテリー活性・再生装置「eco-kaizen B·R」, アイフォーコム(株)ホームページ: http://www.iforcom.jp/kankyou_ecokaizen_br.html
- (6) Y. Arai, T. Tsutsumi, and Y. Yamaguchi : “Challenges for Understanding Reaction Details of Lead-acid Battery –Investigations of Charge Reaction Process of Pb/PbSO₄ Electrode–”, GS Yuasa Technical Report, Vol.11, No.1, pp.24-30 (2014) (in Japanese)
新井貴勇・堤 誠雄・山口義彰：「鉛蓄電池反応の詳細理解に向けた取り組み—鉛／硫酸鉛電極の充電反応過程の調査ー」, GS Yuasa Technical Report, Vol.11, No.1, pp.24-30 (2014)
- (7) R. Komiyama and H. Abe : “AC impedance Measurement for the Structure of Positive Materials of Lead-Acid Batteries”, FB Technical News, No.58, pp.9-13 (2002) (in Japanese)
小宮山亮二・阿部英俊：「交流インピーダンス測定による鉛電池正極物質構造の解析」, FB テクニカルニュース, No.58, pp.9-13 (2002)
- (8) Y. Hamano, I. Ban, K. Hirakawa, and Y. Yamaguchi : “Electroreduction Kinetics of Lead Sulfate in Lead-acid Battery Negative Plates”, GS Yuasa Technical Report, Vol.13, No.1, pp.14-18 (2016) (in Japanese)
濱野泰如・伴 郁美・平川憲治・山口義彰：「鉛蓄電池の負極における充電反応の速度論的解析」, GS Yuasa Technical Report, Vol.13, No.1, pp.14-18 (2016)

田 島 大 輔



(正員) 2007 年 3 月宮崎大学大学院工学研究科物質エネルギー工学専攻博士後期課程修了。その後、同大学農学部研究員、同 IR 推進機構特任助教を経て、2015 年 4 月福岡工業大学工学部電気工学科助教、2018 年 4 月同准教授、現在に至る。主として、キャパシタ、鉛蓄電池、燃料電池に関する研究に従事。博士（工学）。第 1 種電気主任技術者。

鬼 塚 龍 法



(非会員) 2017年3月福岡工業大学工学部電気工学科卒業。同年4月(一財)九州電気保安協会入社、現在に至る。主として、鉛蓄電池のサルフェーション抑制に関する研究に従事。学士(工学)。

関 谷 勝 幸



(非会員) 1979年(株)関谷創業。2007年よりバッテリー事業、鉛電池再生事業開始。2009年九州経済産業局オールバッテリー3R事業認定。2011年鉛電池再利用技術により、宮崎県中小企業大賞受賞。