

様式 I

博士学位論文調査報告書

論文題目

The Degradation Mechanisms of Nickel Metal-Hydride

Battery and Lead Acid Battery during Open Circuit

(ニッケル水素電池、鉛蓄電池の開回路時における劣化機構)

申請者 岩井 太一

最終学歴 平成 28 年 3 月

京都大学大学院 エネルギー科学研究科 エネルギー基礎科学専攻

博士後期課程 研究指導認定退学

調査委員 京都大学大学院エネルギー科学研究科
(主査) 准教授 高井 茂臣

調査委員 京都大学大学院エネルギー科学研究科
教授 萩原 理加

調査委員 京都大学大学院エネルギー科学研究科
教授 佐川 尚

(続紙 1)

京都大学	博士 (エネルギー科学)	氏名	岩井 太一
論文題目	The Degradation Mechanisms of Nickel Metal-Hydride Battery and Lead Acid Battery during Open Circuit (ニッケル水素電池、鉛蓄電池の開回路時における劣化機構)		
(論文内容の要旨)			
<p>本論文は、ニッケル水素電池および鉛蓄電池の開回路時の劣化機構を明らかにすることを目的として、電極集電体と電極活物質間の局部電池反応について明らかにした知見をまとめたもので、5章からなっている。</p> <p>第1章の序論では、ニッケル水素電池および鉛蓄電池について概説し、それぞれの電池の活物質とその電気化学反応について記述し、局部電池反応の原理を記した。</p> <p>ニッケル水素電池および鉛蓄電池はともに水溶液を電解質とする二次電池であり、そのコストと安全性から実用二次電池として広く普及している。これまで電池性能の改善のために数多くの研究がなされてきたが、その多くは電池の充放電中に生じる反応に関するものであり、充放電停止後の開回路時における反応を取り扱った研究はあまりなされてこなかった。</p> <p>ニッケル水素電池および鉛蓄電池の活物質について既往の研究を紹介し、以降の章で議論する局部電池反応について応用例とともに記した。</p> <p>第2章ではニッケル水素電池の容量低下を引き起こすメモリー効果の原因が、従来考えられてきた過充電によるγ-NiOOHの生成ではなく、開回路時の電極と集電体との局部電池反応によって生成したγ-NiOOHに類似した構造の相(γ'-NiOOH)の生成によるものであることを見いだした。</p> <p>正極の集電体としてNiを用いたときには、電池を開回路にして保持すると$2\theta = 13^\circ$付近にγ-NiOOHに特徴的なピークが出現し、容量低下をおこした。一方集電体にAuやPtなどのβ-NiOOHよりも貴な金属を用いた場合にはそのような挙動は示さず、集電体との局部電池反応が関与していることがわかった。さらに様々な充電深度(SOC)で開回路実験を行ったところ、SOCが60%以下でのみ新たな相の出現と容量劣化が観測された。γ-NiOOHはβ-NiOOHよりも酸化領域で安定であるため、本研究で検出されたγ-NiOOHに類似の相はγ'-NiOOHと名付けた。以上のことからニッケル水素電池の容量劣化の原因は、これまで考えられてきた過充電によるγ-NiOOHの生成ではなく、開回路時の局部電池反応により生成したγ'-NiOOHであることを明らかにした。</p> <p>第3章では、鉛蓄電池の劣化が正極活物質のβ-PbO₂と集電体のPbの局部電池反応によって引き起こされることを報告した。</p> <p>鉛蓄電池の正極の集電体をPbとした場合、いったん深い放電を行った後に開回路状態で保持すると、正極にはβ-PbO₂の還元体であるα-PbO₂がX線回折により検出され、充放電ができなくなることを見いだした。一方、PtやAuなどのβ-PbO₂よりも貴な電位をもつ集電体を用いた場合には、α相の</p>			

出現や電池劣化は生じなかった。したがって深い放電時に核発生した α - PbO_2 が、開回路時に引き起こされる正極活物質の β - PbO_2 と集電体の Pb との局部電池反応により、 α - PbO_2 が検出できるようになるまで成長し、電池性能の劣化を生じることがわかった。

第 4 章では、第 3 章で提唱した鉛蓄電池の局部電池反応による電池性能劣化のモデルについてさらに調べるため、XPS を用いた集電体および活物質内部の Pb の価数変化の測定、EIS による局部電池反応による抵抗成分の測定、さらには SEM 観察による活物質および集電体界面付近の微細構造の変化の観測を行った。

XPS 測定の結果、集電体側の電極活物質中の Pb の価数は、 Pb 集電体では局部電池反応により僅かに還元され、 α - PbO_2 となることがわかった。さらに局部電池反応を起こした鉛蓄電池では電極のインピーダンスが増大することも明らかにした。SEM 観測によって、局部電池反応が電極-集電体界面でのクラックや集電体内部でのボイドを引き起こすことを見いだした。すなわち局部電池反応によって生成した α 相の体積変化に起因するクラックやカーケンドール効果によるボイド生成がインピーダンスの増大を引き起こし、電池劣化が生じることを明らかにした。

第 5 章では本研究によって明らかになった局部電池反応による電池劣化の機構について総括した。

本研究を通じて、ニッケル水素電池及び鉛蓄電池の開回路時の反応に関する理解により、新たな視点からの電池性能の劣化原因の究明及び性能改善につながることが分かった。今後は局部電池反応を抑制するより安価な集電体の開発が期待される。そして、その開発は実用のニッケル水素電池及び鉛蓄電池の電池性能改善に大きく貢献するものと考えられる。

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、ニッケル水素電池および鉛蓄電池の開回路時の劣化機構を明らかにすることを目的として、電極集電体と電極活物質間の局部電池反応について明らかにした知見についてまとめたものであり、得られた主な成果は以下の通りである。

1. ニッケル水素電池正極活物質において、電池性能劣化の原因となる γ -NiOOH が過充電によってではなく開回路時の局部電池反応によって生成することを見いだした。これはメモリー効果の生成条件と整合性を持つ。さらに集電体に β -NiOOH よりも貴な電位の材料を選択することにより $\gamma(\gamma')$ -NiOOH の生成を抑制できることを明らかにした。

2. 鉛蓄電池正極活物質内部で、開回路時に局部電池反応により β -PbO₂ の一部が α -PbO₂ に還元することを述べ、これにより電池性能が劣化することを明らかにした。また、貴な集電体を用いた場合はこの反応が起こらず、劣化を防げることも確かめた。

3. 鉛の価数変化を詳細に調べるとともに、鉛蓄電池において α -PbO₂ 生成に伴う体積変化や Pb の拡散がクラックやボイドを引き起こし、電極のインピーダンスの増大によって電池性能が劣化することを突き止めた。

以上のように本論文では、ニッケル水素電池および鉛蓄電池の開回路時の劣化機構を明らかにしたものであり、二次電池の実際の使用における劣化機構解明と性能向上に大きく寄与するものと考えられる。よって、本論文は博士(エネルギー科学)の学位論文として価値あるものと認める。

また、平成 31 年 1 月 22 日実施した論文内容とそれに関連した試問の結果合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第 1 4 条第 2 項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。

論文内容の要旨、審査の結果の要旨及び学位論文の全文は、本学学術情報リポジトリに掲載し、公表とする。ただし、特許申請、雑誌掲載等の関係により、要旨を学位授与後即日公表することに支障がある場合は、以下に公表可能とする日付を記入すること。

要旨公開可能日： 2020 年 3 月 31 日以降