

(論文内容の要旨)

本論文は、鉛蓄電池を中間充電状態で使用するアイドリングストップ (IS) 車用途における特有の劣化挙動に関する研究をまとめたもので、序論および五章で構成されている。

序論では、鉛蓄電池およびその劣化機構について概説し、それぞれの劣化現象に関する先行研究をまとめるとともに、本研究の意義と目的を述べている。

第一章では、制御弁式鉛蓄電池 (VRLA 電池) を高温、低温で使用すると性能が著しく低下するが、この性能低下に与える因子について調べている。鉛蓄電池では、高温においては充電時に副反応である水の電気分解が活発になって電解液中の水が失われることに加えて、水蒸気圧が高くなってバルブより放出されることが大きな劣化要因となることを見出している。鉛蓄電池では放電中に両極で硫酸が反応するが、低温においては、大電流放電下では電極反応による硫酸の消費に対する電解液本体からの硫酸の輸送に遅れが生じ、電極近傍で電解液中の硫酸濃度が低下し、電極近傍で電解液の凝固が起こって電極反応が停止することを見出している。

第二章では、スポンジ状鉛を負極活物質とする鉛蓄電池を中間充電状態 (PSOC) でサイクルすると劣化が促進されるが、この劣化を抑制することを目指して電極への添加剤について検討している。一般に、負極のサルフェーション劣化の抑制のためにカーボンブラックと硫酸バリウムを、負極の収縮劣化の抑制のためにリグニンを添加している。しかし、種々の形状のカーボンファイバーの添加や、微細化した硫酸バリウムの添加は PSOC サイクル中の負極劣化の抑制には有効でない。これに対して、新たに負極活物質の劣化抑制として耐熱性の高分子 (4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン誘導体、2,2-ビス (4-ヒドロキシフェニル) プロパン誘導体と亜硫酸塩およびホルムアルデヒドの縮合生成物) を開発している。これを負極に添加することによって、PSOC サイクルによるサルフェーション劣化を著しく抑制できることを見出している。

第三章では、実際に IS 車に搭載した鉛蓄電池の劣化原因とその機構について調べている。この用途に用いられる液式鉛蓄電池の劣化は主に充電不足による充電状態 (SOC) の低下であり、これは車上充電器の設定電圧が低いことが原因であることを確認している。IS 車実走行試験後の電池の状態を調べた結果、従来のサイクル試験では見られなかった正極への硫酸鉛の蓄積が起こることを見出している。さらに3年間使用後には、正極格子が層状に腐食することを見出している。フロート充電のように、電池の開放電圧よりも高い電圧で充電し続けた場合には正極格子が粒界腐食するのに比べて、車上試験後の電池では粒界腐食よりも層状腐食が顕著になる。これは、低電位で腐食することによって引き起こされることを明らかにしている。この結果を、IS 車に搭載した鉛蓄電池に電位ステップを印可することによって正極の合金格子板に層状腐食を起こさせることによって確認している。さらに、腐食量を測定して、充電電位が高い場合に腐食量が増大することを明らかにしている。

第四章では、鉛蓄電池を IS 車で使用する場合の負極導電部材の劣化を調べている。IS 車の使用条件下で負極電位を測定し、電位の変化と電位幅の負極腐食挙動に及ぼす影響を詳細に検討している。 Pb/PbSO_4 の酸化電位と還元電位で電位ステップを繰り返すと、一定電位で定電位腐食させた場合には見られなかった大きな腐食が起こることを見出している。電位ステップ中の鉛電極表面の様子を in-situ 原子間力顕微鏡を用いて観察している。酸化電位で硫酸鉛粒子が生成する状態と、還元電位で硫酸鉛粒子の一部が鉛金属になって金属表面が露出する状態が交互に出現することによって表面の不働態化が妨げられ、これが負極グリッドの腐食を促進させることを見出している。電位ステップする電位を変えて検討して、還元電位で硫酸鉛粒子が十分に還元される条件では腐食は進行せず、また、還元により金属表面が一部露出することが起こらない場合には表面が不働態化して安定化し、腐食の進行が抑制されることを見出している。

第五章では、鉛蓄電池のサイクル使用時に進行する早期容量低下現象（PCL 現象）の原因について、集電体の合金組成の影響を詳細に検討している。この劣化要因として、正極活物質－集電体間の密着性の低下と集電体腐食層中の $\alpha\text{-PbO}_2$ の減少が指摘されてきた。活物質ペレットと集電体合金板との密着性、および、電極が PCL を起こす状況の関係を調べ、一般の $\text{Pb-0.06\%Ca-1.5\%Sn}$ 合金（Ca 系合金）に比べ密着性が高い $\text{Pb-1\%Ca}$ 合金（高 Ca 合金）と $\text{Pb-3\%Sb-0.25\%As}$ 合金（Sb 系合金）では酸化還元サイクル時に PCL 現象の出現が抑制されることを見出している。また、合金板の活物質との接合部の腐食層の $\alpha\text{-PbO}_2$ と $\beta\text{-PbO}_2$ の存在比をサイクルの経過とともに観察し、サイクル初期では Ca 系合金と高 Ca 合金では存在比は同程度である一方、Sb 系合金では存在比が高くなり、一方で、高 Ca 合金ではサイクルを経過すると存在比が徐々に増加して Sb 系合金より高くなることを見出した。これは高密着性状態では α 型の比が高いことを示唆している。

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、鉛蓄電池を中間充電状態で使用するアイドリングストップ (IS) 車用途における特有の劣化挙動に関する研究をまとめたもので、序論および五章で構成されている。

第一章では、制御弁式鉛蓄電池 (VRLA 電池) について、IS 車用途で出現する高温、低温使用時の劣化を解析し、高温では電池充電時に副反応で生成する酸素とともに水蒸気が電池外に排出されることが劣化要因となり、低温では大電流放電時に溶液組成の局所的分布が電解液の凝固を引き起こして劣化要因となることを示している。

第二章では、VRLA 電池を中間充電状態で使用する場合に生じる負極での硫酸鉛結晶の蓄積 (サルフェーション) の抑制を検討し、リグニンの構造に類似した“合成リグニン”が負極上での硫酸鉛の結晶成長を著しく抑制し、劣化を抑制することを明らかにしている。

第三、四章では中間の充電状態で充放電が繰り返される IS 車用途の鉛蓄電池の劣化について、走行試験をして電池の劣化挙動を調べている。その結果、正極での硫酸鉛の蓄積、正極集電体鉛合金の層状腐食、負極集電体表面における硫酸鉛の蓄積が劣化要因であることを見出している。さらに、充放電方法を制御することによってこの劣化を抑制する方法を提案している。

第五章ではサイクル使用時に起こる鉛蓄電池に特有の早期容量低下現象 (PCL 現象) について、集電体の合金組成を変化させて界面に生成する β - PbO_2 を抑制することによって PCL 現象を抑制できることを見出している。

これらの研究結果は、IS 車用途における鉛蓄電池の劣化挙動を明らかにし、その抑制手法を示すとともに、新規な学術的知見を伴っている。よって本論文は博士 (工学) の学位審査の請求に値するものと認める。また、平成 21 年 2 月 23 日、論文内容とそれに関する事項について試問を行った結果、合格と認めた。