

称号及び氏名	博士（工学）	新山 克彦
学位授与の日付	2006年12月31日	
論文名	「High- and Low-Temperature and Cycle Characteristics of Nickel-Metal Hydride Batteries for Hybrid Electric Vehicles（ハイブリッド電気自動車用ニッケル水素電池の高温、低温およびサイクル特性）」	
論文審査委員	主査	井上 博史
	副査	安保 正一
	副査	辰巳砂 昌弘

## 論文要旨

現在、ユビキタス社会の急速な発展などによりノート型 PC、携帯電話、デジタルカメラなどの各種コードレス電子機器の高機能化が進み、その電源である二次電池に対して、高エネルギー密度化、高出力化、長寿命化が強く求められている。このような状況の下、ニッケル水素電池は、エネルギー密度、充放電特性、サイクル特性、コストなどの総合的なバランスに優れること、ニッケルカドミウム電池と同等の作動電圧を有することなどから、1990年に実用化されて以来、急速にその市場を拡大してきた。これらの用途に加えて、資源有効利用の観点から、アルカリ乾電池の代替品としての用途も急速に拡大している。ニッケル水素電池は、これらの要求に応えるべくその改良が年々進み、例えば現在の単3形ニッケル水素電池の容量は初めて実用化された時の2倍以上となっている。

また、ニッケル水素電池は大電流放電が必要な機器に対しても対応可能であるため、電動工具、ハイブリッド電気自動車（HEV）、電気自動車（EV）の電源として有望視されている。特に地球温暖化の抑制、化石燃料の使用量削減に効果があり、経済性も高いことから、急速に普及してきている HEV の大部分は、総合的なバランスに優れたニッケル水素電池を使用している。HEV 用の電源として二次電池に要求される特性は、携帯機器用などと比較して厳しいものである。それらの主なものは、夏季に使用した場合を想定した高温特性、冬季に使用した場合を想定した低温特性、長期間使用しなかった場合を想定した低い自己放電特性、さらに自動車本体の寿命と同等の長寿命である。特に電池寿命は、例えば 15 年あるいは 15 万マイルという長寿命が要求されている。しかし、ニッケル水素電池は正極にニッケル極を有することから、高温充電時には副反応である酸素発生による充電効率の低下という問題があった。低温特性は負極特性に支配されサイクル特性との両立が難しかった。自己放電特性はこれまでさまざまな研究が行われてきたが、完全にはその機構は解明されていなかった。これらに加えて、HEV の電源として二次電池を使用す

る場合にはこれまでと異なり満充電を行わず中間程度の充電深度で充放電が繰り返されるが、このような条件下での劣化機構はこれまでほとんど検討されていなかった。本論文はこのような背景のもとで、特に HEV 用のニッケル水素電池の高性能化を目的として、新規な正負極の検討や自己放電特性機構やサイクル劣化機構について解明し、さらにこれらの機構解明に基づく高性能化について研究した成果をまとめたものであり、6つの章から構成されている。

第1章では、ニッケル水素電池について概説するとともに、HEV 用として用いた場合のニッケル水素電池の特長および問題点を明確にし、本研究の目的ならびに本論文の概要について述べた。

第2章では、ニッケル水素電池の正極として用いられる焼結式ニッケル極の高温の特性向上を目的として、焼結式ニッケル極の活物質表面をイットリウム、カルシウムあるいはコバルトの水酸化物で被覆し、充電反応の副反応である酸素発生反応を抑制することを検討した。その結果、水酸化イットリウムあるいは水酸化カリウムで焼結式ニッケル極の活物質表面を被覆することにより高温での充電効率が著しく向上することを見出した。このような高温充電特性の向上は、酸素発生反応の活性点である正極活物質表面がこれらの水酸化物でほぼ完全に被覆されたことにより、高温充電時における酸素発生反応の過電圧低下を著しく抑制できたためであることを明らかにした。

第3章では、ニッケル水素電池の低温での放電特性の向上とサイクル特性の向上を目的として、負極への希土類酸化物の添加および負極活物質である水素吸蔵合金粒子表面への無電解ニッケルめっきを検討した。その結果、希土類酸化物を負極に添加することにより、低温での負極および電池全体の直流抵抗が低減されることを見出した。特に酸化テルビウム ( $Tb_4O_7$ ) を負極へ添加することにより、 $0^{\circ}C$ での電池抵抗が無添加のものと比較して7%低減するとともに、サイクル特性も向上することを見出した。このような低温での放電特性の向上は水素吸蔵合金粒子の表面が  $Tb_4O_7$  の添加により金属状態のニッケルがリッチな層に改質されるためであることを示唆した。また、水素吸蔵合金粒子の表面を無電解ニッケルめっきで被覆することにより、初期の高率放電性能、低温での性能を低下させることなくサイクル特性が著しく向上することを見出した。このようなサイクル特性を得るためには、めっきされたニッケルが球状粒子であり、水素吸蔵合金粒子表面に部分的かつ強固に被覆されていなければならないことを見出した。このような被覆状態のため、水素吸蔵合金粒子表面の反応活性点を維持しつつ、アルカリ電解液に対する耐食性が向上し、正極の副反応により発生する酸素を効率よく吸収することが可能となり、負極性能の低下が抑制されることを明らかにした。

第4章では、ニッケル水素電池の自己放電を抑制することを目的として、自己放電反応の支配因子およびスルホン化ポリオレフィンセパレータによる自己放電抑制機構について検討した。その結果、HEV 用途など満充電を行わない条件では、正極あるいは負極が自己放電反応に及ぼす影響よりも、酸化還元シャトル物質が関与する自己放電反応が支配的であり、特に窒素を含有する酸化還元シャトル物質が自己放電反応を著しく促進することを見出した。一方、スルホン化ポリオレフィンセパレータによる自己放電の抑制は、窒素を含有する酸化還元シャトル物質がセパレータにトラップされるためであることを見出し、スルホン化ポリオレフィンセパレータは必ずしもセパレータとして電池内に存在する必要はなく、電池内のいずれかの場所に存在すれば自己放電抑制効果を発揮できることを明らかにした。また、窒素含有水溶液への浸漬あるいはアンモニアガス雰囲気へ保持した後のスルホン化ポリオレフィンセパレータを、円筒密閉型電池へ組み込み、その自己放電特性を評価した結果、酸化還元シャトル物質は負極活物質との反応により生成するアンモニウムイオンとの平衡反応生成物であるアンモニアガスの形でスルホン化ポリオレフ

インセパレータにトラップされることを明らかにした。また、電池内に存在する酸化還元シャトル物質量がスルホン化ポリオレフィンセパレータのシャトル物質吸着最大量を超えた点から、自己放電反応が促進されることを実証した。

第5章では、HEV用ニッケル水素電池の長寿命化を目的として、HEVでの使用を想定したサイクルでの出力特性・保存特性低下機構の解明、および解明した劣化機構に基づく長寿命化技術を検討した。その結果、満充電を行わず、HEVでの使用を想定した中間程度の充電深度において大電流で充放電を繰り返す条件での出力特性の低下は、これまで考えられていた水素吸蔵合金の表面酸化による劣化に加えて、水素吸蔵合金から溶出したアルミニウムが正極へ移動することにより大きく影響されることを見出した。充放電を繰り返すことによる保存特性の低下は、亜鉛、コバルト、マンガンなどが正負極から溶解しセパレータに析出することによって生じる微短絡が原因であることを見出した。また、得られた劣化機構を基に水素吸蔵合金の組成を耐食性の高いもの、すなわち充放電の繰り返しによる成分溶出が少ないものに改良し、HEVでの使用を想定した長期充放電サイクル試験を行った結果、充放電の繰り返しに伴う出力特性、保存特性の低下を大幅に抑制することに成功するとともに、得られた劣化機構の正当性を実証することができた。

第6章では、本研究で得られた成果を総括した。

## 審査結果の要旨

本論文は、ハイブリッド電気自動車で使用されるニッケル水素電池の高性能化を目的として、新規な正負極の検討や自己放電特性機構やサイクル劣化機構について解明し、さらにこれらの機構解明に基づく高性能化について研究した結果をまとめたものであり、次のような成果を得ている。

(1) 酸素発生反応の活性点である正極活物質表面を水酸化イットリウムあるいは水酸化カルシウムで被覆することにより、これまで高温での充電時に起こっていた副反応の酸素発生反応が抑制され、充電効率が大きく向上することを明らかにした。

(2) 負極へ酸化テルビウムを添加することにより、サイクル特性が低下することなく、低温での放電特性が向上することを明らかにした。また、水素吸蔵合金粒子への無電解ニッケルめっきにより、反応性が低下することなく、サイクル特性が著しく向上することを明らかにした。

(3) スルホン化ポリオレフィンセパレータによる自己放電反応の抑制機構は、シャトル物質であるアンモニアガスをトラップすることであることを明らかにした。

(4) これまでほとんど検討が行われていなかった、ハイブリッド電気自動車で用いられた場合のニッケル水素電池の劣化機構を解明した。また、得られた劣化機構を基に水素吸蔵合金の組成を改良し、長寿命化が達成されることを示した。

以上の諸成果は、ニッケル水素電池の高温、低温特性、自己放電特性を向上させる手法とその作用機構を明らかにしただけではなく、ハイブリッド電気自動車用として用いた場合のニッケル水素電池の更なる高性能化に対する知見を示したものであり、電池のみならず、電気化学および材料科学の分野にも貢献するところ大である。また、申請者が自立して研究活動を行うに必要な能力と学識を有することを証したものである。

本委員会は、本論文の審査ならびに学力確認試験の結果から、博士（工学）の学位を授与することを適当と認める。