

平成 30 年 9 月 1 日現在

機関番号：24506

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2017

課題番号：25420809

研究課題名(和文) 高圧力二次電池に関する基礎研究

研究課題名(英文) Fundamental study of rechargeable battery under high pressure

研究代表者

前田 光治 (Maeda, Kouji)

兵庫県立大学・工学研究科・教授

研究者番号：00264838

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：高圧力状態において鉛蓄電池，ニッケル水素電池，リチウムイオン電池のそれぞれの二次電池の高速充放電を試み，各種電池性能に対する高圧力の影響を系統的に検討した．鉛蓄電池では電極の活物質の緻密化や微細化，良好な再結晶化によりほとんどの二次電池性能において高圧力が非常に有効であることを明らかにし，ニッケル水素電池では高圧力窒素ガスで保管することにより溶媒媒介転移で活物質の結晶形が大きく変化することにより，3MPa程度で高速充放電の性能が3倍程度まで向上することを明らかにした．リチウムイオン電池では10MPa程度までの高圧力窒素ガス下で保管すればリチウムイオン電池の寿命が向上することも明らかにした．

研究成果の概要(英文)：High-speed charge-discharge cycle of secondary batteries of lead-acid battery, nickel-hydrogen battery and lithium-ion battery were examined under high pressure, and the influence of high pressure on various battery performances was systematically studied. As for lead-acid batteries, it was clarified that high pressure is very effective in performance of most secondary batteries owing to densification, microfabrication and good recrystallization of the active material of the electrode. In the case of nickel-hydrogen battery, it is revealed that the performance of high-speed charge-discharge cycle can be improved up to about 3 times even at about 3 MPa due to the great change in the crystal form of the active material due to solvent mediated transformation by high pressure nitrogen gas. As for lithium-ion batteries, it is also clarified that if the lithium-ion battery is stored under pressure nitrogen gas at 10 MPa, the life of the lithium ion battery will be improved.

研究分野：化学工学

キーワード：Battery High pressure Crystallization Electrolyte solution Lead-acid battery Nickel-hydrogen battery Lithium-ion battery

1. 研究開始当初の背景

これまで、各種無機塩が溶解した水溶液について、多成分系、有機溶媒を含む系など幅広い電解質溶液の溶解度(固液、液液)の理論的、実験的な研究を進めてきている。その結果、多種多様な電解質溶液の溶解度を表現できる電解質溶液モデルを構築できた。また、溶液からの結晶化について考えれば、1)核化プロセスと2)成長プロセスがあり、懸濁液中ではその両方のプロセスが同時に起こっており、区別することは無理である。もし核化プロセスだけにすることができるならば、結晶の生成が高速に行われる。そのような溶液は、1)希薄であり、2)温度依存性が少なく、3)(超臨界ではない)高圧力下の溶液である。それらの溶解度を基準にした結晶化、晶析操作の研究では、過飽和溶液からの結晶核発生、あるいは結晶成長をコントロールできるようにするため、光学素子のような単一の大きな結晶塊から食塩のような粒子群までさまざまな種類の晶析操作を検討し、どのように高純度の結晶が得られるかを、また純度と大きさの関係がどのようなものであるかを明らかにしてきた。また、前課題の相互貧溶媒による有機/無機の混合結晶の生成操作では、分散相(液滴)成分が核となる結晶核カプセルの機能性結晶ができることを見いだした。さらに、もう一つの研究課題であった高圧力による電解質溶液からの結晶化操作では、伝熱・拡散抵抗がある温度や濃度で操作する一般の晶析と違って、均一核発生が支配的になり、さまざまな無機電解質の溶解度を電解質溶液モデルで見積もって、高圧力操作により核発生支配の結晶化を行い、ナノメートルサイズの高純度結晶を生成できるようになった。

そこで、近年注目されている二次電池において、これまでの成果である晶析技術を利用できれば、二次電池の性能を革新的に向上できるものと期待できる。

2. 研究の目的

高圧力晶析技術を利用した高速、大容量の各種二次電池を実現するための基礎研究である。近年、電気エネルギー貯蓄技術として注目されている蓄電池としての重要な特性は、充電速度と電気容量、耐久性である。このような蓄電池の性能を高圧力晶析技術により抜本的に改良するために、基礎研究として、電解質や電極の電気化学的物性に対する高圧力の影響を熱力学的、動力学的に明らかにすること、発展研究として、晶析技術により蓄電池性能が向上するモデルを提案すること、さらに、晶析の操作因子と蓄電池の充放電操作の関係を構築する計画である。二次電池の新しい充電操作として、晶析の研究で培ってきた技術と高圧力を利用した高速の電極表面の核発生と成長を応用した加圧式の充放電操作法の開発を目標とする。

3. 研究の方法

本課題に先立って制作した高圧力の晶析装置を改良した実験装置を利用し、各種二次電池(鉛蓄電池、ニッケル水素電池、リチウムイオン電池)の充放電操作ができる高圧力電池装置を開発した。そして、充放電効率を指標とした各種電池特性に対する高圧力の影響を検討した。また、活物質の対する高圧力の影響も観察した。また、工業晶析モデルで充放電特性と圧力の関係に適応させた定量的な検討を行った。

4. 研究成果

鉛蓄電池に関する研究では、高圧力により初期化成の高速化、高速充放電性能、電極の耐久性が著しく向上することを明らかにした。その高圧力による性能向上は、電極で生成する活物質(硫酸鉛)の晶析現象とらえた核発生、成長モデルにより定量的に表現し、電極上の活物質の核発生、成長は、MSMPR 晶析操作ととらえて、ポピュレーションバランスモデルで定量化した。

活物質の成長速度と核発生速度に対する圧力の影響として、低電流の1mAでは正極、負極ともに結晶成長速度は緩やかに減少し、一方、結晶核発生速度は緩やかに増加した。高電流の3mAでも正極、負極ともに結晶成長速度が緩やかに減少し、結晶核発生速度が緩やかに増加することが予想できた。充放電性能は、活物質の結晶成長速度、結晶核発生速度で表現できることを明らかにした。

ニッケル水素電池に関する高圧力の効果では、市販の単4型電池を使った実験において、3MPa程度の高圧力窒素ガス下での高速充放電で、寿命が3倍程度まで高性能になることを見出した。さらに、各種高圧力保管のみでも、ニッケル水素電池の寿命を向上することも明らかにした。

各種高圧力ガスで加圧したニッケル水素電池では、高圧力ガスが電解質に溶解して、電極の活物質(水酸化ニッケル)の溶媒媒介転移を誘発させることで、二次電池としての性能が向上したものと考えられた。

リチウムイオン電池では、市販の単3型電池を使った実験において、高圧力窒素ガス保管による影響を検討した結果、3MPaで加圧した場合はAh効率が全体的に上昇し、各条件において高圧力放置時間が長い場合のほうがAh効率が低いことがわかった。

以上のように、鉛蓄電池、ニッケル水素電池、リチウムイオン電池の二次電池で高圧力が充放電性能の向上につながっていることを明らかにした。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計12件)

1) Molecular dynamics study on phase equilibrium around vapor bubbles in

low-density liquid argon
K. Itoh, Y. Kisa, T. Yamamoto, K. Maeda
J. Mol. Liq, 230, 322-328 (2017)
2) Anti-solvent crystallization of a ternary
Lennard-Jones mixture performed by
molecular dynamics
K. Maeda, T. Miki, K. Itoh, K. Arafune, T.
Yamamoto, K. Fukui
J. Mol. Liq, 209, 1-5 (2015)
3) Prolonged Life and Fast Secondary
Formation of the Electrodes of Lead-Acid
Battery during Charge-Discharge Cycle under
High-Pressure Crystallization
K. Maeda, N. Arakawa, S. Matsuda, K. Fukui,
H. Kuramochi
J. Electrochem. Soc., 162, A21-A25 (2015)
4) Application of Industrial Crystallization
Model for Charge-Discharge Cycle of
Lead-Acid Batteries at High Pressure
K. Maeda, M. Nogami, K. Arafune, T.
Yamamoto, K. Itoh, K. Fukui, H. Kuramochi
J. Chem. Eng. Japan, 48, 815-820 (2015)
5) Fast charging of lead-acid batteries enabled
by high-pressure crystallization
K. Maeda, N. Arakawa, K. Fukui, H.
Kuramochi
Phys. Chem. Chem. Phys., 16, 4911-4916
(2014)
6) Novel charge/discharge method for lead
acid battery by high-pressure crystallization
N. Arakawa, K. Maeda, M. Moritoki, K. Fukui,
H. Kuramochi, H. Miki
J. Crystal Growth, 373, 138-141(2013)
7) 高圧力晶析の二次電池への応用
前田光治
化学工学, 79, 896-900 (2015)
8) Prolonged Life of Nickel-Hydrogen Battery
by High Pressure at fast charge-discharge cycle
H. Kagota, K. Maeda, K. Arafune, K. Itoh, H.
Kuramochi, S. Yae, N. Fukumuro, T.
Yamamoto
The 11th International Conference on
Separation Science and Technology, CP-01,
2017
9) Formation of Lead-Acid Electrodes by
High-Pressure Crystallization
K. Maeda, N. Arakawa, K. Arafune, T.
Yamamoto, K. Fukui, H. Kuramochi
Joint Congress of ACTS-2014 and 11th
CGOM, OC-ACTS-02, Nara (2014)
10) Electroless nickel plating under high
pressure
Y. Nobuyoshi, T. Yamamoto, K. Maeda, N.
Fukumuro, S. Yae, H. Matsuda, K. Fukui
Joint Congress of ACTS-2014 and 11th
CGOM, PA-05, Nara (2014)
11) Crystallization Analysis for
Charge-Discharge Processes of Lead-Acid
Battery under High Pressure

M. NOGAMI, K. MAEDA, K. ARAFUNE, T.
YAMAMOTO, K. ITOH, K. FUKUI, H.
KURAMOCHI
10TH International Conference on Separation
Science and Technology, CP-04, Nara (2014)
12) The Effect of High Pressure on the
Electroless Nickel Plating
Y. NOBUYOSHI, T. YAMAMOTO, K.
MAEDA, N. FUKUMURO, S. YAE, K.
FUKUI
10TH International Conference on Separation
Science and Technology, CP-13, Nara (2014)

〔学会発表〕(計 21 件)

- 1) ニッケル水素電池の寿命に対する高圧力の影響
前田光治, 下津佐俊也, 籠田尚志, 新船幸二, 伊藤和宏, 山本拓司, 倉持秀敏
分離技術会年会 2017, S5-1, 2017
- 2) 分子動力学による相互貧溶媒晶析の検討
前田光治, 市川遥雄, 新船幸二, 伊藤和宏, 山本拓司
化学工学会 第 83 年会, N321, 2017
- 3) 高圧力下での無電解ニッケル-リンめっきにおける水素の分配
横濱大空, 吉田悠一郎, 福室直樹, 八重真治, 伊藤和宏, 前田光治, 山本拓司
化学工学会 金沢大会 2017, D105, 2017
- 4) 高圧力充放電と電極上の硫酸鉛結晶の粒度の関係
前田光治, 野上誠人, 新船幸二, 山本拓司, 伊藤和宏
分離技術会年会 2016, S5-P5, 2016
- 5) 相互貧溶媒晶析法の分子動力学による検討
市川遥雄, 前田光治, 新船幸二, 伊藤和宏, 山本拓司
化学工学会 第 48 回秋季大会, P108, 2016
- 6) 二次電池の充放電現象における高圧力の影響
前田光治, 新船幸二, 伊藤和宏, 山本拓司, 福井啓介, 倉持秀敏
化学工学会第 80 年会, F316, 2015
- 7) ニッケル水素電池の耐久性に及ぼす高圧力の影響
岩倉祐, 前田光治, 伊藤和宏, 新船幸二, 山本拓司, 倉持秀敏
分離技術会年会 2015, S5-3, 2015
- 8) 高圧力鉛蓄電池に関する基礎研究
野上誠人, 前田光治, 新船幸二, 山本拓司, 伊藤和宏, 倉持秀敏
日本海水学会第 66 年会, 2015
- 9) 高圧力下での無電解ニッケル-リンめっきに関する実験的検討

信吉裕太, 山本拓司, 前田光治, 福室直樹,
八重真治, 福井啓介
化学工学会第 47 回秋季大会, F115, 2015
10) 高压下の鉛蓄電池の充放電操作に関する研究
野上誠人, 前田光治, 山本拓司, 新船幸二,
福井啓介, 倉持秀敏
化学工学会第 16 回化学工学会学生発表会
(堺大会), J116(2014)
11) 超高压下での無電解ニッケルめっきに
関する研究
信吉裕太, 山本拓司, 前田光治, 福室直樹,
八重真治, 松田均, 福井啓介
化学工学会第 16 回化学工学会学生発表会
(堺大会), J117(2014)
12) 相互貧溶媒晶析における混合結晶の生
成プロセスに関する研究
三木拓実, 前田光治, 新船幸二, 山本拓司,
伊藤和宏, 福井啓介
分離技術会年会 2014 S5-P9 (2014)
13) ニッケル水素二次電池の充放電におけ
る高压力の影響
岩倉佑, 前田光治, 福井啓介, 新船幸二,
山本拓司
分離技術会年会 2014 S5-P10 (2014)
14) 相互貧溶媒晶析における分子動力学的
検討
三木拓実, 前田光治, 伊藤和宏, 新船幸二,
山本拓司, 福井啓介
化学工学会姫路大会 2014, A213 (2014)
15) 分子動力学法による沸騰および気泡挙
動の数値解析
木佐悠人, 伊藤和宏, 熊丸博滋, 前田光治
化学工学会姫路大会 2014, A219 (2014)
16) ニッケル系二次電池における高压力の
影響
岩倉佑, 前田光治, 伊藤和宏, 新船幸二,
山本拓司, 福井啓介, 倉持秀敏
化学工学会姫路大会 2014, A223 (2014)
17) 高压下の鉛蓄電池の充放電の晶析モデ
ル
野上誠人, 前田光治, 倉持秀敏
化学工学会姫路大会 2014, A227 (2014)
18) 超高压下での無電解ニッケルめっきに
関する検討
信吉裕太, 山本拓司, 前田光治, 福室直樹,
八重真治, 福井啓介
化学工学会姫路大会 2014, A236 (2014)
19) 高压力下の鉛蓄電池の性能評価
前田光治, 荒川直子, 上田康平, 福井啓介,
倉持秀敏
分離技術会年会 2013 S6-3 (2013)
20) 高压力下の鉛蓄電池の高速充電法

前田光治, 荒川直子, 上田康平, 福井啓介,
倉持秀敏
化学工学会第 78 年会, D202 (2013)
21) 鉛蓄電池の電気容量増加プロセスにお
ける圧力の影響
前田光治, 福井啓介, 倉持秀敏
化学工学会盛岡大会 2013, SA217 (2013)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 1 件)
名称: 二次電池の通電方法、通電装置、二次
電池
発明者: 1) 前田光治, 2) 福井啓介, 3) 守
時正人
権利者: 1) 前田光治, 2) 福井啓介, 3) 守
時正人
種類: H01M:
番号: 特願 2012-202136
出願年: 2012.9.13
国内外の別: 国内
取得状況 (計 1 件)
名称: 二次電池の通電方法、通電装置、二次
電池
発明者: 1) 前田光治, 2) 福井啓介, 3) 守
時正人
権利者: 1) 前田光治, 2) 福井啓介, 3) 守
時正人
種類: H01M:
番号: 特許第 6066170 号
取得年: 2017.1.25
国内外の別: 国内

〔その他〕

ホームページ等
[http://www.eng.u-hyogo.ac.jp/outline/fac
ulty/maeda/index.html](http://www.eng.u-hyogo.ac.jp/outline/faculty/maeda/index.html)

6. 研究組織

(1) 研究代表者
前田 光治 (Maeda Kouji)
兵庫県立大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号: 00264838
(2) 連携研究者
倉持 秀敏 (Kuramochi Hidetoshi)
国立環境研究所
資源循環・廃棄物研究センター・室長
研究者番号: 50353537