

氏名	竹原善一郎 たけ はら ぜん いち ろう
学位の種類	工学博士
学位記番号	工博第49号
学位授与の日付	昭和37年9月25日
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当
研究科・専攻	工学研究科工業化学専攻
学位論文題目	電池活物質の充放電反応に関する研究

論文調査委員 (主査) 教授 吉澤 四郎 教授 田村 幹雄 教授 舟阪 渡

論文内容の要旨

この論文は電池活物質の充放電反応の機構を実験的ならびに理論的に研究した結果をまとめたもので4章、総括および結論よりなっている。

第1章はこの研究全般にわたって著者がとった研究方法をまとめたものである。すなわち、実験結果の理論的解析が容易である観点から、定電流下での電位変化を追跡する手段を採用し、充放電時の電流と電位との関係、開路時および閉路時の電位の過渡的变化、充放電時間と電位との関係などをブラウン管オシロスコープおよび自記電位差計にて測定する方法、さらに電極電位の測定に関して用いた電解槽の構造、自己放電その他目的以外の反応の介入を防止するために必要な電流、温度などの均一化の手段など具体的に説明している。

また、電池反応進行に伴って生ずる活物質の表面および内部の状態変化が、その反応機構を考察する上に重要な資料となることに着目し、光学顕微鏡、電子顕微鏡、X線、電子線、化学分析などの手段を綜合して直接観察が可能であることを示している。そしてこの際、十分な忠実度と再現性をうる試料の作製がもっとも重要であると指摘し、その方法を詳細に検討し、著者独特のレプリカ膜作製法を見出している。

第2章はニッケル・カドミウム式アルカリ蓄電池の負極活物質であるカドミウム電極についての研究である。まず、電子顕微鏡およびX線回折により、種々の条件のもとでカドミウム電極放電時の表面状態の変化を観察し、Cdは放電により最終的には $\text{Cd}(\text{OH})_2$ に変化するが、反応の途中でカセイカリ水溶液に可溶性の中間生成物が生成することを認めている。ついで、電子線回折により、中間生成物がCdOであることを、また平衡電位の測定結果を解析して、このCdOが電解液中へ化学的に $(\text{HCdO}_2)^-$ の形でとけこみ、この $(\text{HCdO}_2)^-$ が H^+ と反応して $\text{Cd}(\text{OH})_2$ となって電極面に析出することを明らかにしている。これらの結果を基礎として、閉路時および開路時の電位変化、放電電流と過電圧の関係などの実験結果と理論計算の結果とを比較対照して、過電圧は電極界面での $(\text{HCdO}_2)^-$ の活量の変化とCdO層中での Cd^{2+} の拡散の遅れによって生ずることを示している。そして電解液中に $(\text{HCdO}_2)^-$ を含まない場合には前者

が、 $(\text{HCdO}_2)^-$ が飽和している場合には後者が主な原因となることを明らかにしている。結局実用電池では後者の条件が成立するので、過電圧を減少させ、活物質の利用率を向上させて、放電性能を改善するには、 CdO 層中での Cd^{2+} の拡散を加速することを根本方針とすべきであると主張している。

第3章は酸化第二水銀・亜鉛乾電池の正極活物質の酸化第二水銀電極に関する研究である。第1章にのべた種々の方法により放電時の挙動を観察した結果、その過電圧は電解液であるカセイカリ水溶液の濃度によっては影響されず、温度、電流密度および添加不純物によって変化することを示している。また開路および閉路の際の電位変化の過渡現象を測定し、これらの変化および過電圧と電流密度との関係が、放電反応は (i) 酸化第二水銀結晶中の2価の水銀イオンの一部が、1価となり固溶体を形成する過程、(ii) これが不均一化反応によって崩壊し、酸化第二水銀と水銀が2相に別れる過程の二つが引続きおこるものと考えれば説明できることを明らかにし、律速段階は後者の不均一化反応にあることを示している。さらに、金、銀、亜鉛、鉛、タリウム、とくにインジウム、カドミウムなどが過電圧を低下させる効果があることを認め、上記の反応機構から考え、これらが不均一化反応を促進する触媒として作用しているものと説明している。

第4章は過酸化銀・亜鉛系電池の正極活物質である銀・過酸化銀系電極についての研究である。これに関しても第1章にのべた種々の研究方法を適用してその挙動を観察している。まず定電流充電曲線に3段階があることを認め、第1段階は Ag が Ag_2O に、第2段階は Ag_2O が AgO に酸化されるものに相当し、第3段階では充電電流は主に酸素の発生に消費され、その電流と電位との関係は Tafel 式をよく満足することを示している。さらに充電時の開路および閉路時の電位変化と過電圧-電流密度関係を総合して考察し、その過電圧の原因は Ag_2O および AgO からなる被膜の中での Ag^+ , Ag^{2+} , O^{2-} などの拡散のおくれによるものと考え、とくに Ag_2O 中ではこの拡散が困難であるとしている。すなわち、 Ag_2O 生成時の充電過電圧は充電の進行とともに指数函数的に増大し、一方 AgO がいったん生成し始めるとその過電圧が低下する事実を説明することができた。

ついで放電反応について同様の方法で検討した結果、まずこの反応の本体が電極面から電解液(カセイカリ水溶液)中へ O^{2-} が逸散する過程であらわされることを示し、 AgO は Ag_2O をへて Ag まで還元され、2段階の放電曲線を示すことを明らかにしている。そして第1段階の領域で Ag_2O が生成するとともに過電圧が指数函数的に増大する事実を Ag_2O の電子伝導が悪いことから説明し、第2段階の領域に入れば Ag が生成するため、活物質内でのオーム抵抗が少なくなり、放電曲線は平坦となるとしている。またこの領域では Ag と AgO との反応により Ag_2O が生成する反応が確認され、平衡電位は Ag , Ag_2O および AgO の量の割合によって決定されることを示している。

以上の結果より、銀・過酸化銀系電極の充放電反応において、過電圧を小さくし、しかも利用率を向上させるためには、 Ag , Ag_2O , および AgO の中での Ag^+ , Ag^{2+} および O^{2-} の拡散抵抗を減少させる必要があるとし、この見地から Ag_2O , AgO がともに p 型半導体であることを考えに入れ、半導体の原子価制御の理論を応用して、3価以上のイオンの添加は有効であると推定して、鉛およびスズを加えてこれを実証している。このほか、金および銅は Ag_2O 結晶の AgO 結晶への変化速度を増加させ充電過電圧を低下せしめる作用があること、テルルおよびアンチモンは酸素過電圧を低下させ充電効率を悪化させることな

どを明らかにしている。

最後に本研究を総括し結論としている。

論文審査の結果の要旨

電池はその応用面から充放電性能に対し高電流密度，活物質の利用率向上など苛酷な条件が課せられるようになっている。

著者はこの要求に対処するにはまず電池活物質の充放電時の反応の機構を解明して，性能改良の学問的基礎を明らかにすることがもっとも重要であるという立場よりこの研究を行なったものである。本研究においてはカドミウム電極，酸化第二水銀電極，銀・過酸化銀系電極を対象とし，従来不明であった反応機構を詳細に明らかにし電池改良の多くの基礎をえている。その間研究方法として電流密度-電位関係，開路および閉路時の電位変化，光学顕微鏡および電子顕微鏡による観察，X線，電子線および化学分析による解析などを総合して判断する方法を新たに採り上げ，またこれらを理論的に整理する上に従来の電極反応論に固相反応の取り扱いおよび半導体理論を新たに導入している。これらは将来開発されるこの方面の研究に対し貴重な示唆をあたえるものである。

要するに本論文は電池活物質の充放電反応に関して実験的ならびに理論的に研究したものであり，電池の改良に対し多くの基礎資料をえ，さらにこの分野の研究方法に対しても新しい知見を加え，学術上実際上貢献することが少なくないと思われる。よって本論文は工学博士の学位論文として価値を有するものと認める。