

氏名	関 戸 聰 せき と さとし
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	論 工 博 第 197 号
学位授与の日付	昭 和 43 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	鉛蓄電池の電極に関する研究

論文調査委員 (主査) 教授 吉沢四郎 教授 田村幹雄 教授 功刀雅長

論 文 内 容 の 要 旨

この論文はペースト式鉛蓄電池の性能向上を目的として、活物質原料であるペースト、正負極活物質および格子合金に関する研究を行ない、改良の基礎資料を得た結果をまとめたもので、緒言4編26章および結論からなっている。

まず、緒言に鉛蓄電池発達の経過をのべている。すなわち他の電池に比し総合的な経済性において優れており、なかでもペースト式のそれは中心的存在として用途がさらに拡大し使用量も増加するであろうと考えられる。このような鉛蓄電池への期待に応ずるため性能向上に対する将来の基礎資料を今から明確にする必要があると、本研究の動機を説明している。

第1編は活物質原料であるペーストに関する研究をまとめたものである。まず、第1章においてペーストの性状が活物質のそれに密接に関係することをのべ、ペーストの性状に及ぼす因子を適確に把握する必要があるとのべ序言としている、ついで第2章にて、原料固体粒子が液によって離され始める Funicular-Capillary 境界、固体粒子が液中を自由に動き回りうる Capillary-Slurry 境界、さらに凝固を起こす境界があることを認め、ペースト領域はこれらの境界で囲まれたものとして示している。そしてその領域は原料粉体の性状とくに酸化度、粒度により異なり、添加する硫酸の濃度によって異なることを明らかにしている。この第2章にのべているペースト領域の把握を基礎とし、鉛酸化物と硫酸との反応およびペースト中に生成する成分について検討し、第3章にまとめている。すなわち、反応は極めて速く、ペースト中の成分はその作製中あるいは直後に生成し、主として $3\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ で他に PbO , Pb , 塩基性炭酸鉛などが含まれる。またこれらの成分の安定性を検討し 100°C , 湿度 100% の条件で 8.4~16.8モル% PbSO_4 含有のペースト中で $3\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ と PbO が分解して $4\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4$ を生ずることは認めている。

ついで、第4章では乾燥したペーストの物理的性状の中で、活物質の性能に関係してとくに重要な孔径分布について検討し、径 $0.4\sim 0.2\mu$ の孔が多く、ペースト作製の際に加える硫酸中の水の量と反応によ

り生成する水の量との和が一定なればほぼ同じ孔径分布を示すことを明らかにしている。

第5章は第1編の研究を総括したものである。

第2編は正極活物質に関する研究をまとめたもので第1編で検討した未化成活物質の製造条件と化成条件とを変えた場合どのような経過をたどってどのような活物質が生成し、如何なる電気化学的性質を示すかを検討したものである。

まず、第1章序言にて活物質の結晶構造に関する従来の研究を紹介し、二つの結晶の変態が成分的にどのような経過を経て生成するかを明らかにすることが必要であり、化成条件選択の基礎となるとして本編研究の目的を説明している。

ついで、第2章では、活物質の製法と成分との関係および化成中の成分の変化を検討した結果を記している。すなわち、化成中活物質内の pH が高い内側の方では α -PbO₂ が生成し、pH が低い比較的表面近傍では $3\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \rightarrow \text{PbSO}_4$ の過程を経て β -PbO₂ が生成する。したがってペースト中の PbSO₄ および H₂O 含有量が多いもの、充填後の浸漬を行なったもの、化成液の pH が低いものほど、 β -PbO₂ の生成が多い。放電時には、 β -PbO₂ の方が利用率が高く、とくに急放電の場合には優れていることを認め β -PbO₂ が生成し易い条件が望ましいとしている。

第3章では電子顕微鏡による観察をのべ、活物質中 β -PbO₂ が多いものは表面に針状結晶が発達していることを認め、これより β -PbO₂ の高利用率はその表面状態によることを想像している。

第4章には比表面積を測定した結果をのべている。すなわち、液体吸着法および気体吸着法 (BET法) の二法により測定し両者が比例関係をもつことを示し、その結果より β -PbO₂ が多いと比表面積が増大することを認めている。一方比表面積と活物質の放電時利用率との関係を求め、緩放電の場合には比例関係があり第2、3章の結果と対応できるものとして説明している。

第5章は正極活物質の孔径分布の検討を行なったものである。そしてペースト中の PbSO₄ 含有量が多いと 0.3 μ 以下の細孔が多く、これが比表面積増大の原因となる。またペーストの水分含有量が増すと 2~0.3 μ の比較的粗な孔がふえるが、これは比表面積の増大にはさほど寄与しないことを認めている。

第6章では正極活物質の放電中の抵抗およびその磁気的変化を検討し、 α -PbO₂ 含量の多い活物質ほど電荷のキャリア数が多く電導度も高いが、その易動度は低い、また放電進行とともにキャリア数は変わらずに易動度が低くなり放電末期にはゼロとなることを認めている。そして α -PbO₂ に酸素欠損が多いことからこれらの結果を説明している。

第7章で正極活物質の電気化学的挙動を、充放電の電流効率および電位変化、交流および直流に交流を重ねた電流を用いて行なう電極反応の解明、定電圧充放電による反応の解析などの手段により検討している。これらを総合して、両極とも中間生成物を経て変化し、最終的には両極硫酸鉛説に従う過程をすすむことを明らかにした。さらに放電容量は、急放電の場合濃度分極の増大により、緩放電の場合活性化抵抗および Warburg インピーダンスの増大により決まることを認め、後者の場合その増大は電極内への電荷の移動が阻害されることによるとして容量が比表面積に比例する理由を説明した。そして電荷移動の障害を除くことが活物質利用率の向上に必要であることを強調している。また、定電圧充放電の場合には、初期は拡散支配、ついで結晶化が律速、再び拡散支配、放電末期のみ活性化支配となって反応が進むことを

明らかにしている。

第8章は蓄電池として重要な因子である寿命を対象としている。すなわち、充放電を繰返しながら、放電容量と活物質の利用率を測定し、放電容量は約100回の充放電サイクルで最大に達しこれが α - PbO_2 が β - PbO_2 に転移するのに対応するものであることを認めた。また、充放電サイクル末期へ向っての容量の減退は活物質の脱落により起こることを明らかにした。

最後に第9章に第2編の結果を総括している。

第3編は負極活物質に関する研究をまとめたもので、第2編と同様に未化成活物質の製造および化成の両条件、活物質生成の経過、生成活物質の物理的、化学的性質とくに電気化学的性質などとの相互関係を検討したものである。

まず第1章序言にこの線に沿った従来の研究、すなわち硫酸バリウムその他有機添加剤などの作用、水素過電圧に関する性状、自己放電などについて紹介、批判し、成分、外観、比表面積、酸素欠損、孔径分布、抵抗変化、電気化学的挙動などの相互関係を明らかにし、負極活物質としてどのような性状、製法が望ましいかを決定の根拠とすべきであるとのべている。

第2章には負極活物質化成の際の成分変化をX線的に追跡し、化成中活物質内の pH が高いほど効率よく行なわれ、したがって末期には化成液硫酸と反応する酸化鉛、あるいは塩基性硫酸鉛が少なくなり pH が下り水素発生が烈しくなり効率が低下するものであるとしている。

第3章はレプリカ法電子顕微鏡による観察結果をのべたものである。その観察によれば、化成初期の鉛の生成速度が大きいほど結晶が大きく発達することを認め、さらに製法と関連せしめた場合、化成液の pH が大きければ大きく、活物質の多孔度が大きいとやや大に、リグニン添加の活物質では小さくなるとしている。さらに充放電の繰返しを行ないつつ見た結果、硫酸ナトリウム化成液の場合最初は粒子が大きく平滑であるが次第に微細化し、硫酸の場合は最初は小さいが次第に粗大化平滑化が観察された。これは化成液の何れが優れているか判断に苦しむ結果であるとしている。

ついで第4章に液体吸着法および気体吸着法により比表面積を比較し、両法の結果は比例関係にあり、前章までの結果を説明できるものであることを示している。

第5章は水銀圧入法による孔径分布を示している。その結果、ペースト中の水分をますと未化成活物質の多孔度が大きくなり、20~100 μ 近辺の巨大孔が多くなること、ペースト中の PbSO_4 含量は殆んど関係がないこと、添加剤は充放電サイクルを繰返すと孔が大きくなること、化成液の pH が高いと多孔度は高くなること、孔径分布よりの比表面積の計算値は第4章の実測値と傾向が一致すること、その他放電中の孔径分布の変化から巨大孔に反応が集中することなどを認めている。

第6章に電気化学的挙動をのべている。第2編第7章と同様の方法により検討し、充放電は $2\text{Pb} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Pb} > \text{SO}_4 + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pb} + \text{PbSO}_4 + 2e^-$ とすすむことを推論している。

ついで第7章で負極の寿命に検討を加え、浅い充放電を繰返す場合にははやい劣化は認められず、電解液濃度が高く深い放電を行ない放置する場合に劣化が起こり易いとしている。

第8章は本編を総括したものである。

第4編は活物質を保持する格子合金に関し、耐食性、鋳造性および機械的性質の見地から研究した結果

をまとめたものである。

まず第1章序言において従来腐食に関する基礎研究は多く行なわれているが、鑄造条件の差異、微量添加元素により、腐食、鑄造性、機械的性質が如何に変わるか、またこれらと結晶組織との相互関係などを検討すべきであると本編研究の目的を説明している。

第2章では Pb-Sb 系および Pb-Ca 系合金の腐食を対象として、交換電流の測定、ポテンシオカイネティック法による陽極化過程の追跡、ガルバノスタティック法による電位変化の測定、付着酸化物量および水素発生量の測定、応力の効果の検討などの方法により腐食進行の機構を明らかにしている。すなわち Pb-Sb 系では応力がかからないときの陽極腐食はアンチモン酸化物と鉛の交換反応速度により支配され、Pb-Ca 系では緻密な酸化物被膜を通過するイオンの拡散速度が律速段階となり Pb-Sb 系に比し応力のない状態での腐食は少ないとしている。しかし、応力がかかっている場合には Pb-Ca 系の方が腐食は大きくなる。また自然腐食は鉛と水素イオンとの間の交換反応によって行なわれ、アンチモンの添加によって促進されることを認めている。その他銀、ヒ素など添加元素の影響を検討している。

ついで、第3章として鑄造性および機械的性質を第2章と対照しながら検討している。その結果つぎのことを明らかにした。すなわち、アンチモン、カルシウムの添加により機械的強度も湯流れもよくなるが、応力のない時の腐食は大きくなる。応力がかかる時は腐食が小さくなる。銀、錫の添加により湯流れがよく機械的強度も一般に大となるが、Pb-Sb 系に銀を添加する場合ヒ素が共存しないとこれらの性質が悪化し、応力下での腐食も大きくなる。応力のないときの腐食は少なくなる。鑄造条件は、Pb-Sb 系では湯温が高い方が、ヒ素が加えられていると高温の型温が、入らないときは低温がよく、Pb-Ca 系は湯温は低く型温は高い方がよい。

最後に本論文を総括して結論としている。

論文審査の結果の要旨

鉛蓄電池は1860年の古くから実用的に使われてきているが、それだけに従来の経験に頼ることが多く物理的・化学的基礎が意外に少ない欠点をもっていた。一方近來蓄電池に課せられる性能の要求は次第に苛酷なものとなっている。とくに内燃機関の着火用、起動用ならびに電気自動車用に対して著しい。それに応じた飛躍的な性能向上は従来の経験を主としては望まず、科学的な基礎資料にもとづき、それらの工学的な活用に期待すべきである。

著者はこの点に着目して鉛蓄電池の将来の発展の基礎を得、改良の資料とすることを目的として研究したものである。

まず、第1編では電極活物質の原料である、鉛あるいは酸化鉛の粉末に硫酸、水を加えてつくるペーストに対し粉体科学あるいはコロイド科学的な立場から検討を加え、Funicular-Capillary 境界、Capillary-Slurry 境界、凝固をおこす境界などを明確にし、未化成活物質の多孔質構造および成分とこれらの領域との関係を明らかにしている。さらに未化成活物質の製造条件と対照して、後続の編の結果と併せて条件選択の基礎としている。

ついで第2、第3編ではそれぞれ正負極活物質の化成条件、成分およびその充放電中の変化、外観、比

表面積，孔径分布，電気抵抗およびその磁気的変化，電気化学的挙動などを詳細に検討し，これらの相互関係を解析している。その結果，充放電反応の機構を把握し，充放電の条件によって異なる律速段階を指摘している。これは急充放電，緩充放電とそれぞれ要求される性能により適当な製造条件があることを意味し，その実施の有力な基礎となるものである。さらに蓄電池として重要な寿命についても以上にもとづいて検討している。

第4編は活物質を保持する格子の合金について，応力の有無を考慮に入れた耐食性を中心に鑄造性，結晶組織および機械的性質について研究し，これらの相互関係を整理し，種々の合金の特徴を明らかにしている。これらを資料として格子合金として各用途に対して望ましい組成および鑄造条件が得られるのである。

以上要するに，この論文は鉛蓄電池の性能向上のために物理的・化学的基礎をもとめるとの意図をもって，実際に使用可能な材料および条件につき，粉体科学的，コロイド科学的，電磁気学的，電気化学的および金属学的手段を用いて検討を加え，実際面に役立つ資料として整理したものである。学術上にも工業上にも寄与するところが少なくない。

よって本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。