

氏 名	犬 田 修 正 いぬ た しゅう せい
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 645 号
学位授与の日付	昭 和 48 年 11 月 24 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	酸素—亜鉛二次電池の亜鉛極に関する研究

論文調査委員	(主 査) 教 授 吉 沢 四 郎	教 授 渡 辺 信 淳	教 授 功 刀 雅 長
--------	----------------------	-------------	-------------

論 文 内 容 の 要 旨

都市部ではエンジン自動車による大気汚染や騒音などが大きな社会問題となり、それを解決しなければならないという要請によって電気自動車が大きく注目されている。これに対処する電気自動車用動力源としての電池には高い重量効率、容積効率が要求されるが、これらを満足する有望な電池の一つとして酸素—亜鉛二次電池がある。本論文はこの電池に関して多くの問題点が残されている亜鉛極について行なった基礎研究をまとめ、電池性能の向上のための対策を明らかにし、電池の設計と作動のための基礎的資料としたもので、5章、総括とからなっている。

第1章は緒論で上記のような研究の目的をのべ、ついで第2章では、カセイカリ溶液中での亜鉛極の放電反応機構について回転円板電極を用いて検討している。その結果、亜鉛をアノード分極すると(a) $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2$ (b) $\text{Zn}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_3^-$ (c) $\text{Zn}(\text{OH})_3^- \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ の三段階の反応が起こり、反応(a)、(c)は速く、溶液中に酸化亜鉛を含まぬ場合は反応(b)あるいは $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ の拡散が律速段階となるとし、また酸化亜鉛を飽和させると反応(b)が律速段階となることを明らかにしている。

第3章では酸化亜鉛を溶解飽和したカセイカリ溶液中での亜鉛極充電時の諸現象について検討している。その結果、最適電流密度は 20 mA/cm^2 にて、電極表面に亜鉛の酸化物が残存していると、電流効率が低下し、樹枝状結晶やスポンジ状電析物が生じやすいことを明らかにしている。また、クロノポテンシオメトリにより、電析過程がジンケートイオンの拡散により支配され、その拡散定数として $4.5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$ を得ている。さらに樹枝状結晶やスポンジ状電析物を防止する添加物について研究し、ピペロナルおよびトリエチレンテトラミンの単独または併用添加が極めて有効であることを見出している。そしてピペロナルが有効であるのは、電析結晶の活性点への吸着であり、トリエチレンテトラミンが有効であるのは、亜鉛との間にキレート化合物を形成し、大部分キレート化合物のまま電析する結果電極表面に配位化学種が多く残り、結晶生長がおさえられることによると説明している。

第4章は酸素—亜鉛電池の亜鉛極の自己放電について検討したものである。その結果、この電池の電解

液は酸素で飽和されており、溶存酸素と亜鉛との反応により自己放電が促進され、酸素溶存下では、自己放電速度は酸素がない場合に比し数十倍に上昇することを認めている。また酸素溶存下で液が流れている状態の亜鉛極の自己放電速度は液中での酸素の拡散速度によって支配され、自己放電電流は酸素の拡散限界電流と等しくなり、酸素の拡散定数として $1.3 \sim 3.7 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ (25°C , 4.2 N KOH 中) の値を得ている。さらにカセイカリ溶液中にジンケートイオンが溶存したり、添加剤が共存しても、自己放電速度は酸素の拡散速度により支配され、カセイカリ溶液のみの場合よりやや小さくなる程度であることを認めている。

第5章は、前章までにのべた基礎研究の結果得た放電過程、充電過程および自己放電についての資料にもとづいて実用化に当たっての問題点を総合的に検討したものである。すなわち、まず板状亜鉛電極を用いる場合の自己放電速度と電解液循環速度との関係を求め、層流条件下では 0.3 mA/cm^2 以下で小さいことを認めている。ついで流動条件下での上記の電極での最適充電条件を明らかにしている。さらに液循環型粒状亜鉛電極系の導入の可能性を基礎的に検討し、電極の利用効率および作用表面積が著しく上昇し、重量効率が増大できることを認めている。またこの場合流動層式、固定層式の両方式を実験的に検討し総合的に後者が優れていることを明らかにしている。これらの結果を基礎とし、鉛蓄電池の性能と比較し、電気自動車用電池として実用の可能性が充分にあると結論している。

最後に上記の研究をまとめて総括としている。

論文審査の結果の要旨

本論文は、大気汚染、騒音などの根本的な対策の一つである電気自動車に用いられる可能性のある酸素-亜鉛二次電池の亜鉛極に関して残されている問題点を解決する対策を求め、電池の設計と作動のための基礎資料を得るために行なった研究をまとめたものである。

まず、酸素-亜鉛二次電池が高い重量効率および容積効率を有するので電気自動車用電池として有望ではあるが、亜鉛極の充電特性が明らかでなくまた充電の際の電析状態が悪いこと、さらに自己放電に及ぼす条件が不明であることなど実用化に当たっての問題点があり、これらを基礎的に検討しその対策を明らかにする必要があることを主張し、本研究の目的としている。

亜鉛極について研究の結果、本論文においてつぎのことを明らかにしている。

(1) 放電反応は (a) $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2$, (b) $\text{Zn}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_3^-$, (c) $\text{Zn}(\text{OH})_3^- \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ の三段階に生じ、溶液中に酸化亜鉛を含みぬ場合は反応(b)あるいは $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ の拡散が律速段階となり、また酸化亜鉛を飽和させると反応(b)が律速段階となる。

(2) 充電時、電極表面に酸化物が残存していると、電流効率が低下し、樹枝状結晶やスポンジ状電析物が生じやすいことを認め、電析過程はジンケートイオンの拡散により律速される。そして上記の好ましくない電析状態を改善するには、ピペロナルおよびトリエチレンテトラミンの単独または併用添加が極めて有効である。前者は電析結晶の活性点への吸着により、後者は亜鉛との間に生成するキレート化合物が直接電析し電極表面で遊離される配位化学種により、結晶生長がおさえられることによるとして説明できる。

(3) 自己放電は電解液に溶存する酸素と亜鉛との間の局部電池形成により促進される。そしてその速度は亜鉛表面への酸素の拡散速度により支配され、自己放電電流密度は酸素の拡散限界電流にほぼ等しく、カセイカリ溶液中にジンケートイオンが溶存したり、添加剤が共存すると酸素の拡散速度はやや小さくなる。

(4) (1)～(3)にのべた結果を総合し、工学的な立場から検討すると、まず自己放電速度は循環電解液の流れが層流であれば、 0.3 mA/cm^2 以下で極めて小さいことが認められる。そしてこの電池に対し粒状亜鉛電極系を導入する場合、電極の利用効率および作用表面は著しく増大し重量効率が大きくなり、流動層、固定層の両方式の内後者が総合的に優れている。

以上要するに本論文は、電気自動車用電池として将来が期待される酸素-亜鉛二次電池の実用化に対し問題点を多く含む亜鉛極について研究し、充放電特性の基礎を明らかにし、充電の際の電析状態改善のための対策を見出し、自己放電の条件を確かめ、さらに工学的立場から総合的に検討して実用化に際し用いられる条件の基礎を明示したものである。学術上、工業上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。