

|             |                         |
|-------------|-------------------------|
| 氏 名         | 岩 城 勉<br>いわ き つとむ       |
| 学 位 の 種 類   | 工 学 博 士                 |
| 学 位 記 番 号   | 論 工 博 第 91 号            |
| 学位授与の日付     | 昭 和 41 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 | 焼結式アルカリ蓄電池に関する研究        |

論文調査委員 (主 査) 教授 吉沢四郎 教授 功刀雅長 教授 田村幹雄

### 論 文 内 容 の 要 旨

この論文は新しい二次電池として開発されている焼結式アルカリ蓄電池の工業的な価値を確立するために、製造工程の簡易化、構成材料のうちとくに重要なセパレータ（隔離板）の開発を目的として行なった基礎研究をまとめたもので、緒言、4編10章からなっている。

第1編は極板の製造法および放電特性に関する研究をまとめたもので、複雑な工程を含まない極板の新しい製造法ならびに得られた極板の放電特性について検討したもので、本論文の最も重要な部分である。

まずその第1章ではニッケル粉末を焼結してつくる基板の製造法、とくに原料粉末の性状の影響について検討を加え、つぎの結論を得ている。すなわち突起構造の少ない粉末（A）と多い粉末（B）とを比較するとき、（Ⅰ）Bの方が見掛ならびに充填の密度は小さい、（Ⅱ）いずれの場合も焼結中粒子の凝集が認められる、（Ⅲ）A、Bを混合すると上記密度は中間の値を示す。（Ⅳ）粉碎するとBの方の密度は上る、これは突起構造が密度に大きく関係することを物語るものである、（Ⅴ）粉末の見掛密度は充填密度、焼結基板の密度などとほぼ直線の比例関係を示し、またその基板の機械的強度とも比例することを明らかにしている。したがって、基板に入れる電池活物質の量を支配する多孔度は用いる粉末の見掛密度から推定することが可能であるとしている。

ついで第2章では正極板（活物質として水酸化ニッケル—酸化ニッケルを用いる）の製造法および放電特性について論じている。従来行なわれてきた減圧含浸電解法の問題点である活物質の充填の条件の不明ならびに工程の複雑さを解決しようとして、新たに水蒸気雰囲気中で加熱分解する方法を創案し、得られる極板の放電特性と対照しつつその製造条件を明らかにし、つぎの結果を得た。（Ⅰ）減圧含浸電解法では硝酸ニッケル溶液の濃度を大きくするほど充填量は多くなり、また事前の排気が必要である。（Ⅱ）硝酸ニッケルを水蒸気雰囲気中で加熱する方法により得られる生成物はほぼ  $0.3\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 0.7\text{Ni}(\text{OH})_2$  の組成で、空気中で加熱する場合より硝酸根が少なくなり、苛性カリ水溶液中に浸漬することにより水酸化

ニッケルに転化する。(Ⅲ)この際、硝酸ニッケル溶液中にポリエチレングリコールなどを添加して得られる生成物は、アルカリ水溶液中でさらに容易に水酸化ニッケルへの転化が行なわれる。最後に以上の結果を総合して正極板製造の条件を明らかにしている。

第3章においては、負極板(活物質にカドミウムを用いる)の製造および放電特性に関して従来行なわれてきた減圧含浸電解法を検討するとともに新たに空气中で加熱分解による方法を創案し比較している。その結果、(Ⅰ)減圧含浸の場合、充填効率を大きくするには濃厚な硝酸カドミウム溶液がよく2~3回の充填によって正極容量の1.5倍の容量が得られる。(Ⅱ)上のように焼結基板に含浸後に420~430°Cで加熱することにより硝酸カドミウムは酸化カドミウムになる。(Ⅲ)上記(Ⅱ)を繰返して十分に含浸し、充放電の繰返しにより活物質化ができる。(Ⅳ)上記(Ⅱ)、(Ⅲ)による負極板の製造法は従来の減圧含浸電解法に比し水洗、乾燥などの複雑な工程が省略でき、しかも得られる極板の放電特性は同等である。(Ⅴ)-20~-30°Cのような低温では放電容量が低下するのが普通であるが、ニッケル、鉛、コバルトなどの酸化物あるいは水酸化物を添加すると低下をやや防止できることなどを認めている。

以上正負両極板の製法ならびに放電特性について検討したが、つぎにこれらの極板を組合わせて電池を造った場合の性能を詳細にしらべ、これを第2編にまとめており、上記の新製造法の実用的に見た評価となるものである。

第1章緒言では本編の段階に移行する上記の趣旨をのべ、第2章以下に使用条件を広範囲に変化させ検討している。

まず第2章では端子電圧1.5Vまでの充電、すなわちガス発生がほとんどない条件で充電を停止した場合、(Ⅰ)正極の充電効率が小さいことによる容量の低下が認められる。(Ⅱ)正極板製造の際に添加剤(第1編)を加えると容量低下が少なくなる、(Ⅲ)水酸化リチウムを電解液中あるいは正極活物質中、コバルトクオンを正極活物質中に加えた場合には端子電圧の低下が抑えられることなどを認めている。

第3章は種々の充電率で充電後の放電特性を論じたものである。とくに充電率を小さくした場合についてしらべ、同時に充電時に発生するガス量を測定した。その結果小さな充電率の場合温度が高いと放電容量が下がるが、これは正極の酸素発生電位の低下によると説明している。さらにこの低下を防ぐには正極板製造時の硝酸ニッケル中への前記添加剤、電解液中に水酸化リチウム、正極板中へのコバルト、ビスマスなどの添加が有効であり、また化成後のアルカリ液浸漬は効果があることを認めている。その他水酸化リチウムが充電時のガス発生をやや抑える作用があることなど見い出している。

ついで第4章では低温での放電特性を検討し、両極とも-10°Cまでは容量の低下、電位の変化、したがって端子電圧の低下は少なく、-20°C以下になると著るしく、この程度は電解液の苛性カリ濃度が大きいほど顕著であることがわかり、この傾向を抑えるのには酸化スズ、タングステス酸ナトリウム、水酸化アルミニウムなどの電解液中への添加が有効であることを認めている。

第3編はセパレータに関する研究で、ポリビニルアルコール(P.V.A)を主体としてこれに種々の処理を行なったものの、この電池への適用性について検討したものである。

第1章は小型大出力を特徴とするこの電池の長所を実用的に活かすためにこの開発が重要である趣旨をのべ、とくに薄膜しかも物理的には無孔性でイオン伝導性のものを目標とすべきことを強調し、緒言とし

ている。

第2章ではセパレータとして種々の P. V. A 変性膜をつくり、それらの諸性質を調べた結果、P. V. A にメラミンとホルマリンを加えて熱処理することが最も効果的であり、ポリビニルピロリドンの添加や、P-アミノベンツアルデヒドによる処理などもやや効果があることを認めている。さらにこれに対して考察を加え、優れたセパレータをうるためには、P. V. A 膜の水酸基を置換するよりも、耐アルカリ性の物質を加えるとともに添加により結晶性を低下させることが必要であるとの考えを述べている。

ついで第3章では、寿命延長を目的に支持体を用いた場合について論じている。すなわち、ナイロン布を用いると膜の膨脹が阻害され寿命は長くなるが、イオン伝導性はやや低下する、繊維素誘導体を混合してナイロン支持体につけると、イオン伝導性の低下は少なくなる、ビニロン紙を用いると膜の膨脹につれ支持体も膨脹して、イオン伝導性低下が抑制されることなどを明らかにしている。

第4編は以上を総括し結論としたものである。

### 論文審査の結果の要旨

現在二次電池として一般に使用されているのは、鉛蓄電池とアルカリ蓄電池とであるが、アルカリ蓄電池は機械的に堅ろうで寿命が長い特長をもつ反面、急速充電、大電流放電、温度特性などに関して不十分な点が認められて来た。これらの欠点を除くことを目的として焼結基板に活物質を保持させた形式のいわゆる焼結式アルカリ蓄電池が開発されつつある。しかしその製造法に関する二つの問題点（Ⅰ）これまでに研究された減圧含浸電解法のような煩雑な操作の簡易化（Ⅱ）この電池に適した薄膜でしかも寿命の長いセパレータの開発を解決しようとしてこの研究が行なわれた。

この論文は4編にまとめられている。第1編では焼結基板の製造条件および正負両極板の新らしい製造法に関して検討している。まず、カーボニルニッケルを用いて種々の条件で焼結して得られた基板の諸性質をしらべた。さらに正極板について水蒸気雰囲気中で加熱分解する操作、負極板については空気中で加熱分解する方法について検討し、操作が簡易化されることを認め、加えて各々の場合の生成物の形の推定をも試みている。ついで第2編では、第1編で得られた極板を種々の充電条件で検討し、その放電性能から上記の製法が妥当であることを確認している。第3編はセパレータに関する研究をまとめたものである。すなわち、薄膜でイオン伝導性が大きいポリビニルアルコールを主材料として選び、種々の処理法、支持体の有無の場合を検討し、多くの改善の条件を明らかにしている。そして第4編にその研究をまとめて結論としている。

以上要するに本論文は、焼結式アルカリ蓄電池の開発に際しての問題を基礎的に検討し、実用電池に用いる条件を明らかにし、本電池の製造工業に対し多くの指針をあたえたものである。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。