

氏 名	松 永 守 央 まつ なが もり お
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	工 博 第 590 号
学位授与の日付	昭 和 54 年 1 月 23 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	エネルギー貯蔵用アルカリ金属合金-塩素二次電池に 関する研究

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

論 文 内 容 の 要 旨

本論文では、負荷調整に用いる高温二次電池、アルカリ金属合金-塩素二次電池があらたに提案され、さらに各種アルカリ金属合金負極の挙動、塩素正極における反応や電極特性、高温二次電池のエネルギー収支およびエネルギーコストなどについて検討した結果が述べられている。5編15章からなっている。

第1編においては、エネルギー有効利用システム確立にむけての負荷調整の必要性、新型電池開発の必要性を論じ、熔融塩電池の使用が最も可能性に富むことを示している。

第2編では熔融塩電池用アルカリ金属合金負極の特性についての検討結果が述べられている。まず、第1章では本研究の行われた背景、負極用アルカリ金属合金の分類と選択法について論じている。第2章では、Zn-Li 合金極にあらたに着目し、その挙動を定電流法、電位走査法により検討している。合金極の電位変化が状態図に対応して明確に説明できること、充放電の繰返しにより基体金属の構造が変化して電流効率などの点でよりすぐれた電極に変化すること、また、この電極を用いると $1\text{A}/\text{cm}^2$ 程度の高電流密度放電が可能であること、など、多くの知見が得られている。第3章では、LiCl-KCl 共融塩中で、基体金属にスズを用いた合金負極の挙動がクーロメトリー、定電流法によって検討されている。液体合金の電位と合金濃度の関係が正確に求められ、液体合金中のアルカリ金属は大部分リチウムであるが、このリチウムの挙動のみならず一部共析するカリウムの挙動も Sn-Li, Sn-K 各二元合金の熱力学データから推定されるものとほぼ一致することが確かめられている。また、その理由として、カリウムの濃度が小さいために合金中のリチウムとカリウムの相互作用が小さいとの推定がなされている。この合金負極を用いた場合、 $2.1\text{kWh}/\text{kg-Sn}$ という大きなエネルギー密度の得られることが確かめられ、負極合金としての有望性が示唆されている。

第4章では、電解質コストの低減の一つの試みとして、LiCl-KCl-NaCl 混合熔融塩中で、基体金属に鉛を用いた液体合金の挙動が検討されている。その結果、NaClをLiCl-KCl 混合熔融塩に添加すると液体鉛合金極の充放電容量が10~30%増加することがわかり、これはナトリウムの析出合金化によることが見

出されている。

第5章では、以上の研究結果をまとめ、エネルギー密度、出力密度の点で団合金、寿命の点で液体合金が有利であるとの結論に達している。

第3編では、塩素正極に関する問題について検討している。まず第2章では、従来の熔融塩二次電池の正極に関する研究を概観したのち、塩素を正極活物質として用いることの優秀性とその場合の問題点について言及している。次いで第3章では、充電時において熔融塩中に存在している不純物が黒鉛正極に及ぼす悪影響について論じ、そのメカニズムと防止策に言及している。さらに第4章では、密閉型電池を目ざして活性炭などに塩素を吸蔵させる塩素吸蔵型正極の可能性についても言及している。

第4編では、種々の因子が高温二次電池のエネルギー収支に及ぼす影響、負荷調整用として用いる場合のエネルギーコストに及ぼす影響を、数式を用いて解析し、その結果、最も適した作動法として、融解熱を利用した蓄熱体を電池と並置して外熱型定温作動をさせる新しい方法を見出している。

最後の第5編には、以上の各編をまとめ本研究で明らかにされた事柄が述べられている。最終的には、本研究の成果を生かした熔融塩二次電池の開発がすなわち、エネルギー有効利用の観点から、近い将来にその実用化が十分に考え得るとの展望が示されている。

論文審査の結果の要旨

エネルギー有効利用の観点から負荷調整用二次電池開発の必要性が認識されつつある。本論文は、このような社会的要請に対して新しくアルカリ金属合金—塩素二次電池、特にアルカリ金属固体合金を用いる二次電池を提案し、みずからその開発の基礎となる研究をした経過と成果について述べたものである。得られた主要な成果を要約すれば次のとおりである。

(1) エネルギー（電力）貯蔵用電池として新しく、熔融塩を電解質として用いたアルカリ金属合金—塩素二次電池、特にアルカリ金属を含有する固体合金を負極とする電池を提案した。

(2) アルカリ合金負極の系統的研究から、Zn-Li, Sn-Li 系の有望性を見出し、これら合金系の熱力学的、電気化学的挙動を明らかにした。また、両合金系の示す電位が合金濃度と密接な関係にあり、その関係が状態図からの知見とよく一致することを見出したことは、今後の新しい負極合金探索の手がかりを与えるものと言える。

(3) 電解質として安価な NaCl を含んだ NaCl-LiCl-KCl が使用できることを確め、経済性をも加味した熔融塩二次電池の可能性を示唆した。

(4) 塩素正極における充電反応に熔融塩化物中の OH^- が特に悪影響を及ぼすことを見出し、電解質精製の必要性を示した。

(5) 活性炭などに塩素を吸蔵して正極に用いる、塩素吸蔵型正極の可能性を示した。

(6) 高温二次電池のエネルギー収支、これを負荷調整に用いる場合のエネルギーコストの評価法などについての一般的な取扱いの方法論を示した。

(7) 高温二次電池の最適作動法として、融解熱を利用した蓄熱体を電池と並置して外熱型定温作動をさせる新しい方式を見出した。

以上要するに、この論文は、エネルギー貯蔵用二次電池としてのアルカリ金属合金―塩素二次電池について系統的に研究し、その可能性を示するとともに、この分野における今後の研究の方法論をも確立したものであり、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。