



Title	固体活物質を用いた電極の研究とその応用
Author(s)	池田, 宏之助
Citation	大阪大学, 1980, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/32973
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed 大阪大学の博士論文について

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏名・(本籍)	池田 宏之助
学位の種類	工学博士
学位記番号	第 5100 号
学位授与の日付	昭和 55 年 10 月 28 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	固体活物質を用いた電極の研究とその応用
論文審査委員	(主査) 教授 田村 英雄 (副査) 教授 岡原 光男 教授 田中 敏夫 教授 塩川 二朗 教授 永井 利一

論文内容の要旨

本論文は固体活物質を用いた新型電池の開発を目的として、基礎研究から製品までの一連の研究を行い、さらにまた固体電解質について、その固体イオニクスとしての特性を生かし、各種機能素子としてエレクトロニクスの分野に応用、実用化した結果をまとめたもので、緒論ならびに本文 4 章からなっている。

第 1 章では、ニッケルーカドミウム蓄電池に関する研究について述べている。焼結式ニッケル電極へのコバルト添加と、電解液へのリチウムイオン添加による影響を、電極反応機構の面から明らかにして、電極特性の向上に成功し、さらに蓄電池としての密閉化構造の検討を行い、完全密閉型ニッケルーカドミウム蓄電池を開発、実用化している。またこの蓄電池について各種触媒電極を用い、過充電、過放電時の酸素イオン化電流、水素イオン化電流を測定して、最適触媒電極を開発し、従来の 1/4 の時間で充電できる急速充電用密閉型ニッケルーカドミウム蓄電池を実用化している。

第 2 章では、固体電解質を用いた電位記憶素子に関する研究を行っている。銀イオン電子混合導電体として $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 系、 $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Ag}_{1.7}\text{Te}-\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 系などを用いて濃淡電池を構成して充放電を行い、XMA、IMA などの分析結果から過電圧と電子導電率やイオン導電率の関係を明らかにして最適系を見出している。また各種固体電解質のイオン導電率および雰囲気による影響などの検討を行って、 $\text{Ag}_6\text{I}_4\text{WO}_4$ が最も安定であることを確認している。これらの混合導電体と固体電解質の組合せについて検討し、 $\text{Ag}/\text{Ag}_6\text{I}_4\text{WO}_4/\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 構成で、二端子構造よりも参照電極を用いた三端子構造のセルの方が、特性的に優れていることを見出し、電位記憶素子として実用化している。さらに $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Ag}_{1.7}\text{Te}-\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 系への Cu_2S の添加効果を検討して、10%程度の添加が可変抵抗素子

に最も適していることを明らかにしている。

第3章では、リチウム一二酸化マンガン電池に関する研究について述べている。まず二酸化マンガンを非水溶媒系電池に使用するための基礎研究を行っている。二酸化マンガン中の水分除去のための熱処理を各種条件で行い、得られた各種結晶形の二酸化マンガンを用いて機器分析、化学分析、電池放電試験などを行い、さらに電極反応の機構について考察している。その結果、非水溶媒中での放電反応は、二酸化マンガン中へのリチウムイオンの固相拡散によるものと推定している。これらの結果をもとにして実用電池製造の研究を行い、高エネルギー密度のリチウム一二酸化マンガン電池を開発、実用化している。

第4章は総括および結論で、本研究で得られた知見および結果を章を追って総括的に列記している。

論文の審査結果の要旨

本論文は、固体活物質における固相内拡散を伴う電気化学的反応を利用した高性能新型電池、ならびに新しい電気化学的機能素子の開発について、基礎研究から工業生産と実用化に関する一連の研究をまとめたもので、その成果を要約すると次の通りである。

- (1) ニッケルーカドミウム蓄電池に関して、焼結式ニッケル電極へのリチウムやコバルトの添加効果と作用機構の相違を解明して、コバルト添加の有効性を明らかにし、コバルト添加ニッケル電極の工業的製造法を確立、長寿命で高性能蓄電池を開発している。さらにその電池構造を改良して完全密閉型とすることに成功し、しかも活性炭を担体とするパラジウム触媒電極を負極に接続させて、過充放電時の発生ガスを分解、消費し、これにより高速充電用密閉型ニッケルーカドミウム蓄電池を実用化している。
- (2) 各種の銀イオン電子混合導電体を電極とし、これを銀イオン導電型固体電解質と組み合わせた濃淡電池において、通電による銀の挙動を明らかにし、さらに各種の銀イオン導電型固体電解質のイオン導電率、安定性などを詳細に検討して、 $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{Ag}_3\text{PO}_4$ 固溶体を電極とし、 $\text{Ag}_6\text{I}_4\text{WO}_4$ を電解質として組み合わせた電位記憶素子を開発している。なおこれらの結果をもとにして $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 系の固体電解質へ Cu_2S を添加したものが、可変抵抗素子の抵抗材料に応用できることも見出し、固体電解質を電気化学的機能素子として、新しくエレクトロニクスの分野への応用を展開している。
- (3) リチウムを負極とする非水電解液系の高エネルギー密度電池の正極材料として、極めて経済的に有利な無水二酸化マンガンを採用しようとする独創的な研究で、二酸化マンガンの加熱脱水処理の条件と電池特性の関係を明らかにし、さらにこの型の電池の放電反応は、リチウムイオンのマンガン酸化物中への固相拡散によるとの新しい機構を提示している。なおこの型の電池の成形法を種々検討して、小型精密機器用の電源としてボタン型、扁平型、小筒型などの極めて小型で高エネルギー密度を有する電池の開発を展開している。

以上の研究成果は、電気化学の基礎ならびに工業的応用の発展に寄与するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。