

Title	鉛蓄電池用正極格子体としての酸化物電極に関する研究
Author(s)	稲井, 巡
Citation	大阪大学, 1982, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/33103
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、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏名・(本籍)	稲 井 巡
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	第 5 5 2 9 号
学位授与の日付	昭 和 57 年 2 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	鉛蓄電池用正極格子体としての酸化物電極に関する研究
論文審査委員	(主査) 教 授 田村 英雄 教 授 塩川 二郎 教 授 岡原 光男 教 授 田中 敏夫 教 授 永井 利一

論 文 内 容 の 要 旨

本研究は鉛蓄電池の高性能化のための、軽量でかつ腐食を伴わない新しいタイプの鉛蓄電池用正極グリッドを開発することを目的として、酸化物で被覆された Ti 電極の特性について研究した結果をまとめたものであり、内容は緒論と本文 6 章および結論とからなっている。

緒論では本研究の目的、意義および内容についての概要を述べている。

第 1 章では、最初の試みとしての RuO_2 で被覆された Ti 電極の陽極反応に対する特性、ならびに充放電を繰り返した場合の特性を予備的に検討して、このタイプのものの鉛蓄電池の正極グリッドへの応用の可能性を認めている。

第 2 章では、被覆層の RuO_2 と活物質との中間層である $\beta\text{-PbO}_2$ 層との密着性を向上するとともに、 $\beta\text{-PbO}_2$ 層の活物質化を防止する目的で Ti 基体の表面を粗面化し、その陽極反応特性およびグリッド特性を検討し、その結果から Ti 基体の粗面化により正極寿命を飛躍的に向上させ、さらに電極の自己放電速度を著しく減少させ得ることを明らかにしている。

第 3 章では、陽極反応での酸素発生反応に対する酸化物電極の触媒作用を定量的に評価することを目的として、各種酸化物電極上での酸素発生反応を詳細に検討して、平衡電位における活性化エネルギーが金属イオンの初期状態と遷移状態との間の結晶場安定化エネルギーの差と関係のあることを明らかにし、これにより酸化物電極の触媒作用の評価の尺度を提示している。

第 4 章では、Ti グリッドの改良を目的として、 RuO_2 で被覆された Ti 電極の陽分極酸素発生下における不動態化の原因を検討し、それは RuO_2 薄膜に存在するき裂および細孔を通しての電解液の浸透および RuO_2 の僅かながらの溶解に起因することを明らかにしている。

第5章では、酸素過電圧の低い RuO_2 に代わる被覆材料を見出す目的で、ルチル構造の酸化物で高い酸素過電圧を有する各種の酸化物を選び、それらによって被覆した Ti 電極の陽極反応に対する耐久性および酸素過電圧について検討している。その結果 SnO_2 系酸化物は Ti 基体および $\beta\text{-PbO}_2$ 層に対してともに良好な密着性をもち、鉛蓄電池用 Ti グリッドの被覆材料として有望であることを明らかにしている。

第6章では、前章で得られた SnO_2 系酸化物で被覆した Ti グリッドを用いた正極の充放電特性および自己放電特性を検討して、この正極が極めて長い寿命をもち、自己放電の速度も極めて遅く、かつ非腐食性であることを確認している。

結論では、以上の研究結果の概要を、章を追って要約している。

論文の審査結果の要旨

鉛蓄電池の高性能化に関する研究は、従来から多くの人びとによって進められてきたが、未だ画期的な成果は得られていない。

本論文は鉛蓄電池の寿命を決定する要因の一つである電極グリッドの改良を行い、これによって長寿命化と同時に軽量化、高エネルギー密度化に成功している。すなわち、これまでの鉛系グリッドの代りに、優れた耐食性と機械的強度を持ち、しかも軽比重で加工性の良好な金属チタンをグリッド材料として開発するための基礎的研究を行ったもので、その主な成果は次のとおりである。

- (1) 金属チタンは硫酸酸性水溶液中で陽分極すると、絶縁性の不働態皮膜を生成する欠点を有している。しかしこのチタンヘルテニウム塩化物の水溶液を塗付して乾燥後、これを加熱分解することにより RuO_2 と TiO_2 の混晶体を生成させ、これによりチタンの表面を被覆すれば混晶体が金属導電性をもつ良導体であることにより、陽分極しても不働態皮膜の生成は防止されることを認めた。そこでこの混晶体皮膜の上へさらに密組織の $\beta\text{-PbO}_2$ 層を電着させたものをグリッドとして、これに鉛蓄電池活物質の PbO_2 パーストを着けて電極とすれば、安定で長寿命の電極となることを明らかにした。
- (2) 上記構造の電極を用いて構成した鉛蓄電池について、その充放電特性ならびに自己放電速度を詳細に、長期にわたって測定した結果、鉛系グリッドより優れた寿命と自己放電性をもっているが、充放電サイクル末期におけるグリッドの表面組織の変化による劣化と、自己放電が少いながらも避けられない理由とその機構を解明するとともに、チタン基体と混晶体皮膜との界面の状態を改良して、寿命は従来の約2倍、自己放電速度は1/10以下に止まる電極の作成に成功した。
- (3) 鉛蓄電池電極の特性に関する基礎的研究において、特に電池の正極が充電時における酸素発生反応によって劣化する事が明らかとなり、上記の金属酸化物で被覆されたグリッドについてその陽分極時における酸素発生反応を理論的に考察し、その反応の活性化エネルギーが酸化物を構成している金属の結晶場安定化エネルギーと密接な関連性をもつ事を解明した。

この結果に基づきさらに優れた電極グリッドとしては、酸素発生反応に対してより不活性な金属酸化物による被覆が望まれるとして、皮膜の密着性、安定性なども考慮して各種の金属酸化物を検討し、そのなかから RuO_2 に代るものとして SnO_2 を用いて、チタン上に SnO_2 、 SbO_x 、 IrO_2 の混合酸化物を塗付し、さらにその表面へ $\beta\text{-PbO}_2$ を電着被覆したものをグリッドとすることにより、極めて安定で長寿命、しかも自己放電速度のはるかに低い、優秀な鉛蓄電池用電極の開発に成功している。

以上の研究成果は、鉛蓄電池の長寿命化とともに、軽量化、高エネルギー密度化を可能にするものであり、さらに陽極反応に関する新しい理論をも確立したもので、電池技術の進歩と電気化学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。