



Title	塩化亜鉛形二酸化マンガン電池の研究
Author(s)	植谷, 慶雄
Citation	大阪大学, 1985, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/34935
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、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏名・（本籍）	うえ 植	たに 谷	よし 慶	お 雄
学 位 の 種 類	工	学	博	士
学 位 記 番 号	第	7 0 1 5	号	
学位授与の日付	昭 和 60 年 10 月 29 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	塩化亜鉛形二酸化マンガン電池の研究			
論文審査委員	(主査) 教 授 塩川 二郎			
	教 授 岡原 光男 教 授 野村 正勝 教 授 田中 敏夫			
	教 授 米山 宏 教 授 永井 利一			

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、塩化亜鉛を主電解質とする新形二酸化マンガン電池の開発を目的としたもので、7章から成っている。

第1章は緒論であり、本研究の目的と背景を述べている。

第2章においては、 $\text{ZnCl}_2 - \text{NH}_4\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$ 系の成分が電池特性にどのように影響するかをモデルセルと実電池系において検討し、実電池系の場合には塩化亜鉛を主電解質としこれにごく少量の塩化アンモニウムを加えると最も良い特性が得られ、その理由は従来電池の放電反応生成物が $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ であるのに対し、この場合 $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn}(\text{OH})_2$ であるためであることを明らかにしている。

第3章においては塩化亜鉛形電池の実用化の研究を行ない、合剤中の二酸化マンガンとアセチレンブラックの混合度、二酸化マンガンの粒度、電池内の電解液量あるいは水分が塩化亜鉛形電池の放電特性に及ぼす影響が大きいことを見だし、その最適化を図っている。また合剤中に多量の水分を必要とすることから従来の糊式構造の電池では塩化亜鉛形電池の商品化は不可能と考え、ペーパーラインド構造の電池を開発するための検討を行ない、セパレータの選定および電池製造条件の確立に成功している。

第4章においては、二酸化マンガンの種類が放電特性にどのように影響を及ぼすかについて、電解二酸化マンガン（EMD）、天然二酸化マンガン（NMD）および化学二酸化マンガン（CMD）を用いて検討し、EMD が最も優れていることを見出している。

第5章においては、塩化亜鉛を主電解質とする電池の放電反応機構の検討を行ない、その結果電池の放電反応は MnOOH 生成反応、 Mn^{2+} イオン生成反応および $\text{ZnO} - \text{Mn}_2\text{O}_3$ 生成反応の組み合わせであり、EMD が優れているのは MnOOH 生成反応が主であるためで、NMD が劣るのは Mn^{2+} イオン生成

反応が多いためであることを明らかにしている。

第6章では以上の結果をもとにして単1、単2および単3形の電池を実際に製造し、その放電特性が従来から市販されている塩化アンモニウム形電池に比べて著しく優れていることを明らかにし、また耐漏液性が優れていることを見だし、その理由として両電池の放電反応生成物が異なるためであることを明らかにしている。

第7章は総括であり、本研究で得られた結果と知見をとりまとめている。

論文の審査結果の要旨

電池と電気・電子機器は密接な関連を保ちながら発展をつづけ、各種の新しい特徴ある電池が開発されてきたが、今日なお、経済的な理由により二酸化マンガン電池は日本の一次電池生産数の60%以上を占めている。最近のように電池の用途が多様化するにつれて、電池の高性能化の研究も行なわれてきたが、従来は主として二酸化マンガンや炭素材料などの原材料の改良と電池構成を最適化することの二点にしばられ、電池の反応機構そのものが変化するような手法は用いられなかった。したがって、電池特性は全体的には向上したものの、二酸化マンガン電池の最大の欠点である「連続放電特性が間欠放電特性に比べて著しく劣る」と、「使用後に漏液する」という問題点は未解決のまま残されてきた。

本論文はこのような状況打開のため、二酸化マンガン電池の反応機構の改善によって高性能化を意図したものであり、その成果を要約するとつぎのようである。

- (1) $\text{ZnCl}_2\text{-NH}_4\text{Cl-H}_2\text{O}$ 系の成分が電池特性にどのように影響するかを検討し、塩化亜鉛を主電解質(約20%)とし、これにごく少量の塩化アンモニウム(約5%)を加えると、最も優れた特性が得られることを見出している。
- (2) このような塩化亜鉛形二酸化マンガン電池の放電反応機構を詳細に検討し、電池の放電反応は MnOOH 生成反応、 Mn^{2+} イオン生成反応および $\text{ZnO} \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3$ 生成反応の組合わせであり、この中、 MnOOH 生成反応が電池特性向上の主役であることを立証するとともに、従来の塩化アンモニウム形二酸化マンガン電池のように、内部抵抗を高め連続放電特性を劣化させる塩化ジアンミン亜鉛の生成が起こらないことを認めている。また上記のような反応生成物であるため耐漏液性が優れているとしている。
- (3) 塩化亜鉛形二酸化マンガン電池の実用化のため、二酸化マンガンとアセチレンブラックの合剤について徹底した研究を行ないその最適化をはかるとともに、電池構造にも数多くの考案を加え、電池製造条件を確立している。

以上の成果に基づいて製造された塩化亜鉛形二酸化マンガン電池は従来の塩化アンモニウム形二酸化マンガン電池にくらべ、連続放電特性ならびに耐漏液性に優れ、ことに後者の特性は「漏液補償制度」の実現をもたらしたものである。

以上のように、本論文は反応機構の改善という立場から出発し新しいタイプの塩化亜鉛形二酸化マン

ガン電池を完成しており，電池工業に貢献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。