

Title	新型海水電池およびその電池反応に関する研究
Author(s)	廣井, 正男
Citation	大阪大学, 1985, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/34936">https://hdl.handle.net/11094/34936</a>
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">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</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)	ひろ 廣	い 井	まさ 正	お 男
学位の種類	工	学	博	士
学位記番号	第	6	9	4
		5	号	
学位授与の日付	昭和60年7月3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	新型海水電池およびその電池反応に関する研究			
論文審査委員	(主査) 教授 塩川 二郎			
	教授 田中 敏夫	教授 岡原 光男	教授 野村 正勝	
	教授 永井 利一			

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、船舶救命灯用等の非常用電源として、安価で、特性の優れた海水電池を開発することを目的としたもので、10章からなっている。

第1章緒言では、本研究の目的、内容の概要、海水電池の用途および現状について記述している。

第2章では、海水中で、多数の無機および有機正極活物質の分極特性を測定した結果を述べ、銀および水銀化合物以外に、電位の点では、ある種の硫化銅、シュウ酸銅およびDDQ(2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノ-p-キノン)が優れていることを示している。

第3章では、硫化銅の活物質としての活性について記述している。硫化銅自身は、放電電位が低く、海水電池の正極活物質としては不適當であるが、ある種の硫化銅において観測された活性は、硫化銅中に含まれていた硫酸銅によるものであることを明らかにしている。

第4章では、シュウ酸銅-マグネシウム試作海水電池の放電特性を測定し、低率放電用電池として実用性があることを示している。シュウ酸銅電極に硫黄を添加すると、電池電圧が約0.2V上昇し、20 mA/cm<sup>2</sup>の放電電流密度で使用でき、高いエネルギー密度(約120 wh/kg)を得ている。

第5章では、シュウ酸銅電極の放電反応を検討し、海水中では、まずシュウ酸銅が金属銅に還元される反応が、次いで、ジオクサラト銅酸ナトリウムが金属銅に還元される反応が進むことを明らかにしている。硫黄を添加したシュウ酸銅電極の反応も検討し、電圧上昇の機構を解明している。

第6章では、ギ酸銅-マグネシウム試作海水電池の放電特性を測定し、高率放電用海水電池として実用性があることを認め、高放電電流密度(50 mA/cm<sup>2</sup>)においても安定した放電電圧(1.0 V)を示し、優れた電池であることを明らかにしている。

第7章では、銅化合物電極に添加した硫黄の効果と電位上昇の機構を検討し、三種類のタイプに分類できることを示している。

第8章では、DDQの海水電池用正極活物質としての特性を検討している。低率放電においては、優れた特性を示すが、高率放電では、安定な放電電圧が得られず、またDDQは、水と反応して、シアン化水素を生成する恐れがあるので実用性に乏しいという結論を下している。

第9章では、海水電池の負極および防食用電極として用いられているマグネシウムのアノード溶解機構を、塩化物イオンを含むアルカリ溶液中で検討し、マグネシウムのアノード溶解機構として、まず水酸化マグネシウムが生成し、これに塩化物イオンが反応する機構を提案している。

第10章結論では、本研究で得られた知見をまとめて記述している。

### 論文の審査結果の要旨

海水電池は、海水を電解液として用いる一次電池で、救命灯や照明灯用電源のほか、救命ボート推進動力用電源などにも用いられている。

本論文は、従来海水電池として用いられている塩化銀-マグネシウム電池にかわる新しい低価格の海水電池の正極を開発する目的で行われたもので、次のような成果をあげている。

- 1) 多数の無機および有機正極活物質について海水中における分極特性を測定し、銀および水銀化合物以外に、硫化銅、シュウ酸銅、ギ酸銅、DDQ (2,3-ジクロロ-5,6-ジシアノ-*p*-キノン) が電位の点で優れていることを見出している。
- 2) シュウ酸銅電極の放電反応を検討してその機構を明らかにし、シュウ酸銅は容量、電位ともに高く、優れた正極活物質で、シュウ酸銅-マグネシウム試作海水電池は低率放電用電源として実用性があることを示している。
- 3) ギ酸銅についても詳細な検討を行ない、正極活物質として優れた特性をもつことを認め、ギ酸銅-マグネシウム海水電池は高率放電用電源として有用なことを実証している。
- 4) 銅化合物電極に硫黄を添加すると電位が上昇するとともに放電特性が改良されることを見出し、硫黄の添加効果と電位上昇の機構を明らかにしている。
- 5) 海水電池の負極として用いられるマグネシウムの負極溶解機構を解明している。

以上のように、新型海水電池としてシュウ酸銅-マグネシウム電池およびギ酸銅-マグネシウム電池を試作し、その有用性を実証するとともに、電池内で起る反応機構を明確にしたことは、電池工業の基礎および応用の両面に貢献するところ大である。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。