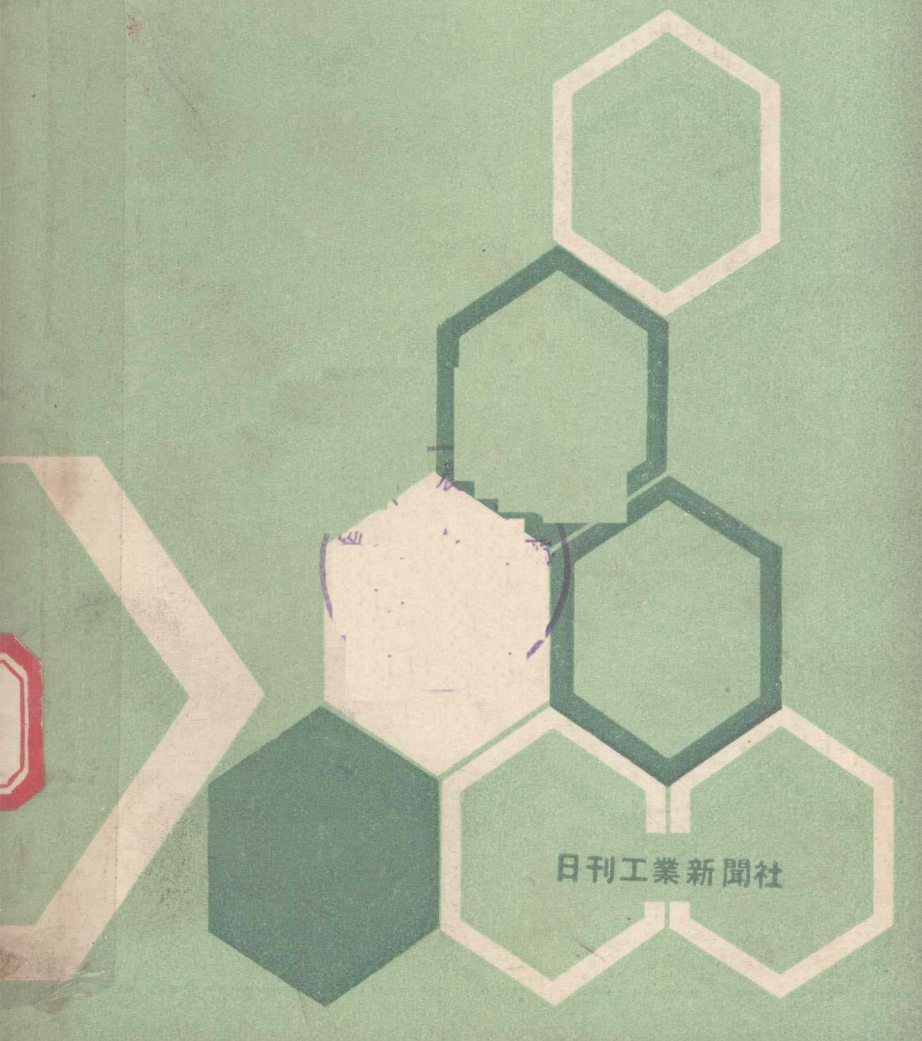


工業化學全書 44

電池・放電化學



日刊工業新聞社

工業化学全書 44

電池・放電化学

愛知工業大学 佐々木 熊 三
日立製作所 牟 田 明 徳

日刊工業新聞社

“電池”序文

電池現象が発見されて、二種類の金属が電解質溶液に浸っていると電流が両金属間に流れることを見出し、一次電池の最初の Volta の電池が作られて約 130 年 Planté によりまた硫酸中で鉛極で電解を行うと蓄電現象を起すことが見出されてから、約 100 年、現在では、鉛電池は米国一国のみで 55,000,000 台にのぼる自動車、トラックの始動及び照明用に鉛蓄電池が専ら用いられ、また世界の主要国は人口の数の何倍かの乾電池を照明用その他に供しているし、交通機関ではジーゼルエンジンの始動用に、シグナルの電源に電池を使っている。その他、電話、電信或いは通信器用の電源として非常に多くの電池が実用せられる外、山間、へき地の雨量計、ラジオゾンデ等気象観測器用電源として欠くことが出来ないのである。

また最近の如く人工衛星、宇宙船、さては宇宙ステーション等の地上への発信の電源には電池及び太陽エネルギーの電氣的エネルギーへの変換装置は是非とも欠くことの出来ないもので、今後ともその用途は限りなく展開されるであろう。

最近燃料電池が各国に於いて盛んに研究せられて、構成材の改良と触媒の研究等の進むにつれて、水素、一酸化炭素、メタンその他の炭化水素が、石油工業の進歩、或いは天然ガス工業の発達に従って純粋なものが多量に、然も安価に容易に得られる事情と相俟って、燃料電池による発電が電力源と考えられるに至っている。

今や新規多種の一次電池、二次電池の開発と生産はともに重要な国家産業として今後益々発展の途上にある。

本書はこれら各種の電池の原理とその反応はもとより、それら各材料の製造法、精製法作用の特性と主要点、構造の要点等について記述したが、誤り或いは不正確な点があるやも保しがたい。幸に読者諸氏の協力を得て指摘を賜れば改めるにやぶさかでない。

1961 年 3 月

佐々木 熊三

“放電化学”序文

放電化学反応は自然現象として落雷の際に起こる。雷の偉観と共に落雷の後に漂う刺激臭は古くより気付かれていた。記載に残っているものはホーマーの詩イリアッドとオデッセイが最も古いものと思われる。人為的に放電化学反応を行わせる試みは1870年頃より始まり、現在迄多くの報告が年々出されている。放電の電氣的及び物理的条件と原料化学物質の種類がそれぞれ無数にあるので放電化学反応の系統的な整理は非常に困難である。

放電化学工業は1900年の初頭より始まり60年を経過している。その発生の時期は他の近代化学工業にそれ程遅れてはいない。しかしその発達はやや遅く進まず、オゾンの製造と航空機用潤滑油の製造が僅かに化学工業として現在迄続いているに過ぎない。当初に囑目された空中窒素の固定は今では全く影を消してしまった。しかしその技術がもとになり今次大戦中にアセチレンの製造が化学工業として確固たる地盤を築きあげられた。過酸化水素の製造、青酸の製造も工業化が試みられている。

放電化学は電気と化学の両領域に亘っており、放電現象は物理学に属している。しかもそれは電気の過渡現象や複雑な化学反応の併発及び最新の物理知識によっても解明し得ない放電機構等を含む学問である。従って放電化学工業も遅々として工業化が進まず未だ搖籃時代にあると言えよう。

近年放射線化学、高圧加速器、プラズマ等の研究が盛んになり、その工業化も企てられているが放電化学も機構的にはこれらと全

く共通するところがあるので将来の発達可期して待たれる。

わが国は電力的事情に恵まれているので米、独、ソと共に放電化学の研究の最も盛んな国である。本書が読者のこの方面の関心を深め放電化学の発達に寄与し得るなら筆者の望外の喜びとする所である。

1961年 3 月

牟 田 明 徳

目 次

I. 電 池

1. 鉛 蓄 電 池	2
1.1 鉛蓄電池概説	2
1.1.1 鉛蓄電池の起源	2
1.1.2 鉛蓄電池の用途	4
1.2 基礎化学反応	5
1.2.1 各極の反応	5
1.2.2 起電力	7
1.3 鉛蓄電池の特性	8
1.3.1 容 量	8
1.3.2 充放電特性	17
1.3.3 蓄電池の耐久力	18
1.3.4 効 率	21
1.3.5 自己放電	21
1.3.6 蓄電池の内部抵抗	22
1.4 鉛蓄電池の構造と極板	23
1.4.1 極 板	23
1.4.2 鉛蓄電池の構成	34
1.4.3 分離板	35
1.4.4 電解液	38

2. アルカリ蓄電池	45
2.1 概 説	45
2.2 電池反応と起電力	45
2.2.1 基礎化学反応	45
2.2.2 各極に於ける反応	47
2.2.3 起電力	47
2.3 アルカリ蓄電池の特性	48
2.3.1 充放電特性	48
2.3.2 アルカリ電池の容量	53
2.3.3 蓄電池の内部抵抗	56
2.3.4 アルカリ蓄電池の効率	57
2.3.5 自己放電	57
2.3.6 アルカリ蓄電池の寿命	57
2.4 アルカリ蓄電池の構造と製造法	58
2.4.1 アルカリ蓄電池と鉛蓄電池の相異	58
2.4.2 アルカリ蓄電池用電解液	61
2.4.3 アルカリ蓄電池の構造	63
2.4.4 アルカリ蓄電池の用途	64
2.5 密閉式ニッケル-カドミウム蓄電池	64
3. 一 次 電 池	67
3.1 総 論	67
3.1.1 一次電池	67
3.1.2 電池の構造	67

3.1.3	電池用活物質の電位と容量	68
3.1.4	起電力及び端子電圧	70
3.1.5	電池内部抵抗	71
3.1.6	分極作用及び減極作用	72
3.1.7	自己放電	72
3.1.8	容 量	73
3.1.9	一次電池の種類、特性及び用途	73
3.1.10	最近の状況	76
3.2	マンガン乾電池	76
3.2.1	電池の構造と製造法	77
3.2.2	材 料	83
3.2.3	放電の化学反応	107
3.2.4	乾電池の保存性と自己放電	110
3.2.5	乾電池の種類	111
3.2.6	乾電池の放電特性	113
3.2.7	乾電池の保存性と試験法	115
3.2.8	積層乾電池	118
3.2.9	耐寒乾電池	123
3.3	空気乾電池	126
3.3.1	構 造	127
3.3.2	減極反応	127
3.3.3	空気乾電池の特徴と欠点	131
3.3.4	空気湿電池	132
3.4	水銀乾電池	135
3.4.1	材 料	135

3.4.2	電解液	138
3.4.3	電池の構成	139
3.4.4	起電反応及びその特性	140
3.4.5	酸化水銀電池の種類と特性	141
3.4.6	酸化水銀電池の用途	143
3.5	酸化銅電池	143
3.5.1	材 料	144
3.5.2	電解液	145
3.5.3	起電反応	146
3.5.4	種類と大きさ	147
3.6	標準電池	148
3.6.1	材料とその精製	149
3.6.2	アマルガム	150
3.6.3	硫酸第一水銀	152
3.6.4	硫酸カドミウム	153
3.6.5	電池の容器と組立て	154
3.6.6	標準電池の温度係数	155
3.6.7	硫酸カドミウムの転移点と準安定性	156
3.6.8	標準電池使用上の注意	158
3.7	燃料電池	159
3.7.1	起電反応の困難と解決への努力	160
3.8	最近の燃料電池の進歩	164
3.8.1	酸素-水素電池	165
3.8.2	CO, CH ₄ , H ₂ , 炭化水素を用うる高温型燃料電池	167
3.8.3	今後の電池,	172

II. 放 電 化 学

1. 緒 言	173
2. 化学工業に使われる放電	175
2.1 グロー放電	175
2.2 アーク放電	178
2.3 無声放電	181
2.4 無電極放電	183
3. 放電中の物理現象	185
3.1 励起とイオン化	185
3.2 電子やイオンの移動度	188
3.3 電場中の電子のエネルギー分布	193
3.4 再結合	195
3.5 探極の理論	196
4. 放電化学反応	201
4.1 水素原子	201
4.2 酸素原子	203
4.3 活性窒素	205
4.4 塩素原子	206
4.5 臭素原子	207

4.6	過酸化水素	207
4.7	オゾン	209
4.8	ヒドラジン	210
4.9	一酸化窒素	211
4.10	青 酸	213
4.11	アセチレン	214
4.12	シクロヘキサノール	215
4.13	高重合物質	216
4.14	高純度硫酸ニッケル	217
5.	放電化学工業	219
5.1	オゾンの製造	219
5.1.1	Otto 型	219
5.1.2	Société d'Épuration et d'Entreprises 型	220
5.1.3	Van der Made 型	220
5.1.4	Welsbach 型	221
5.2	空中窒素の固定	222
5.2.1	Bradley Lovejey 法	223
5.2.2	Birkeland-Eyde 法	224
5.2.3	Schönherr Hessberg 法	224
5.2.4	Pauling 法	225
5.3	アセチレンの製造	225
5.3.1	Bauman 法	226
5.3.2	Schock 法	227
5.4	航空機用潤滑剤の製造	228

I. 電 池

現今交流配電は非常に普及しているが、他からの遠隔地、高空または宇宙、常に移動する自動車、定位置で他から独立して安全確実な電源を必要とする場合に電池が用いられる。

電池は起源古く、蓄電池（二次電池）と一次電池とがあり、蓄電池にも需要量の最も多い鉛蓄電池の外、エジソン式アルカリ蓄電池、最近は焼結式ニッケルカドミウムアルカリ蓄電池等があり、それぞれ多くの長所と短所はあるが、次第に改善が加えられ、著しく進歩した。

1. 鉛蓄電池

1.1 鉛蓄電池概説

1.1.1 鉛蓄電池の起源

鉛硫酸系の蓄電現象は初期の電気化学の研究で見出された現象で古い歴史がある。即ち稀硫酸を電解液として陰、陽両極に鉛板を配して電解を行って後この電流を絶つと電解電流と方向反対な起電力が生じ、ある時間電流が流れることを Sinstedten (1854) が見出した。この現象は蓄電に役立つことをフランスの Gaston Planté が認めて更に研究した。

プランテは前記の鉛両極板で硫酸を電解する場合に、電解電流の方向を時々逆に変するか、またこの極性の変更にも暫時静置して後逆電流を通じれば一層極板侵蝕に有効で早く蓄電容量を増大し得ること等を見出し、かく造成された極板の陽極は過酸化鉛が陰極には粗鬆鉛粉が生成し極板によく密着していることを認めた。この最初の極板造成のための電解を化成と称し、陽極の過酸化鉛、陰極の鉛粉を活物質（作用物質）と呼ぶ。

以上の現象は電気的エネルギーを化学的エネルギーの状態に蓄積し、(充電)、必要に応じてこの化学的エネルギーを電気的エネルギーとして取出す(放電)ことが出来る。かくて充電と放電とを繰返すことの出来る電池が蓄電池である。即ち放電反応生成物が充電反応により全く元の状態に復し得るのである。

プランテはこのような電気エネルギーを化学エネルギーとして、蓄電し得る現象を己に 1858 年頃に認めていた。図 1.1¹⁾ は、プランテが 1860 年

1) Vinal: Storage Battery 3 (1955).

French Academy of Sciences に提出した鉛蓄電池である。然し当時はまだダイナモの発明がなく直流電源に他種の電池を用いて種々の電気化学の研究が行われていたため蓄電池の充電にもボルタ、ダニエル等の電池を用いねばならなかった。ボルタ電池、ダニエル電池、ルクランシェ電池等の一次電池 (Primary Battery) は、陽極、陰極に最初から活物質が仕組まれている

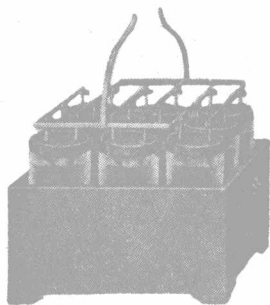


図 1.1

放電によって各極物質が消耗されるともはやこれに電流を通じても活物質の生成——即ち電池の充電は起らない。この時代に一次電池を電源にして鉛電池を充電したので蓄電池を二次電池と呼ぶようになったとのことである。故に蓄電池内では可逆反応が行われるが、一次電池での反応は不可逆反応である。

プランテ法で作った極板は機械的に丈夫で、充放電の回数も多いなどの利点はあるが極板活物質の生成に長時間を要する。例えば 1mm の活物質層を作るに 1 カ年以上もかかり、短期で容量の大きい極板の製作は困難であるのが欠点である。

この欠点を除いたのは仏のフォール (Faure) の製法である。彼は酸化鉛 (PbO) 又は四三酸化鉛 (Pb_3O_4) を稀硫酸で練ったものを鉛わく板にぬりつけて、これを稀硫酸中で陰極または陽極として電解して極板を作成した。両極の電解により活物質を生成せしめることを化成と称する。この反応は酸化鉛は稀硫酸と反応して





で PbSO_4 や過酸化鉛が化学的に生成している。これは極板が放電した状態と同じ条件であるから、これを陰極として電解すれば次式により



微粉状鉛が生じ、陽極として電解すれば、次式により



過酸化鉛が生ずる。故にフォールの方法によれば短時間に容量の大きい極板を容易に作ることが出来る。この方法によると陰極板はよい特性を示すので、他の製法で作った陽極板と組合せて用いられている。小型蓄電池の陽極板にはフォール法で作ったものもあるが、主として陰極板はこの方法で作るフォールの発明後活物質を塗る基板にも種々の改良進歩があり活物質の脱落を防止する工夫が加えられた。この方法を一般に充填式またはペースト式と称する。これに対しプラントの電解侵蝕法による活物質を生成する極板製法をプラント式と称する。プラント式にもその後改良が加えられ殊に電解侵蝕を促進するため硫酸に侵蝕剤を添加して著しく活物質の生成を促進した。また鉛基板に多数の凹凸溝を設けて有効表面積を見かけ表面積の 10 倍位まで拡大して活物質の増量と密着性を改良した。

その後には陽極板にエボナイト管式 (Ironclad) が発明せられた。これは細いエボナイト管に等間隔の切目を設け、管内には過酸化鉛粉を中心の鉛線の間に充填した。最近にはガラス繊維製の管内に過酸化鉛と中心に鉛線を配した陽極板の製法が日本で発明せられた。

1.1.2 鉛蓄電池の用途

プラント極板はペースト式に比較して、同じ容量では、重く且つ大型となる。然し寿命が長く且つ機械的にも強い。故に寿命を主とする据置用に適し電話用電源としてまた列車灯火用電源に用いられる。クラッド式は物

理的に丈夫な特徴があり、振動の激しい移動、運搬用トラック、鉱山機関車、等の電源として用いる。充填式陽極板は軽量小型で、自動車、オートバイ、スターター等の起動、灯火用等に用いる。その他、電気鉄道用、電車の電力負荷のピーク時に備えて蓄電池を補助電源とする。

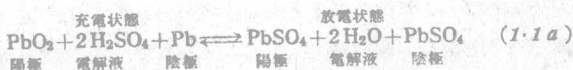
蓄電池の大なる用途は発電所、変電所、放送局、百貨店、大ビルディング、病院、劇場等の予備電源として蓄電池を備えることである。

電話局等にも、電話用電源として、また停電に備えての予備電源として設備される。このような予備電源は放電回数は度々ではないが常に充電状態に保持しておいて、不時停電には短時間に大電流を供給する必要があるからプラント板でなく、充填式極板の相当余力ある極板のものをを用いる。鉛蓄電池を主動力とする自動車は坂道の登りや急速度用には不適當で平坦な道を一定の行程で往復等に適するので郵便車用殊に工場内、倉庫、停車場の荷物運搬用のトラクター、鉱山の機関車用の電源に用いられる。その他海上に於いては集魚燈手提燈、港のランチには蓄電池を用いる。潜水艦の動力用として鉛蓄電池が多量に用いられている。その他遠隔地の無線電信、電話放送等或いは照明発信用等に用いられる。

1.2 基礎化学反応

1.2.1 各種の反応

現在一般に信ぜられている基礎化学反応は充電状態では陽極の活物質は過酸化鉛 (PbO_2) で、陰極の活物質は微粒鉛 (Pb) であって、放電すると次式に従って、両極共に硫酸と作用して硫酸鉛 (PbSO_4) となる。



この説は 1883 年 Gladstone と Tribe の両氏によって提唱されたもの