加圧式アルカリ蓄電池陰極板の試作^{*1}

(昭和 42 年 5 月 1 日 受理)

山下 大二郎・山本 善史^{*2}

活物質とポリエチレンおよびポリエチレンオキシドとの混合物をニッケル金網に圧着する方法により得られた陰極板について検討し、特に酸化カドミウムの代りに水酸化カドミウムを使用し、これらの極板について比較検討したところ、次のようなことがほぼ明らかになった。

(1) 活物質、ポリエチレンおよびポリエチレンオキシドにより製造した極板では活物質 80%, ポリエチレン 15%, ポリエチレンオキシド 5% のものが利用率および耐久試験結果などの点より良好である。

(2) 活物質とポリエチレンのみより製造した極板では、酸化カドミウムによる極板は利用率がはなはだ小さく、水酸化カドミウムによる極板では初期の利用率および気孔率はかなり大であるが耐久試験による容量減退が大である。しかし電解液にアルカリ・リグニンを少量添加すれば容量減退を防止することができる。

(3) 水酸化カドミウムとポリエチレンのみよりなる極板の充放電特性が最も優れている。

したがって水酸化カドミウムとポリエチレンにより極板をつくり、電解液に少量のリグニンを添加すれば、ポリエチレンオキシド浸出の操作が省けるばかりでなく、かなりの容量を有する良好な極板が得られる。

1 緒 言

従来のポケット式ならびに焼結式アルカリ蓄電池は、いずれもその製造工程がきわめて複雑であり、特に焼結式アルカリ蓄電池においては焼結、含浸等の操作が困難なため、これに代るものとして加圧成形によって極板を製造することが考えられており、この製造方法は非常に簡単なばかりでなく軽量であるため注目すべきものと思われる。この種の極板については、Duddy ら¹⁾の報告があるが、耐久試験などについては未だ詳細な報告がなされていないので、著者らはまず加圧式アルカリ蓄電池陰極板の製造方法と極板性能との関係について検討した結果を報告する。

2 実験方法

2.1 試料活物質の調製

活物質として酸化カドミウムおよび水酸化カドミウムを用いた。水酸化カドミウムは、塩化カドミウム(試薬特級)水溶液にカセイカリ(試薬 1 級)水溶液をやや過剰に加え、生成した水酸化カドミウムの沈殿を温水にて塩素が無くなるまで洗浄し、乾燥したものを使用した。酸化カドミウムは、これを 320~350°C²⁾で加熱したものを用いた。

2.2 極板の製造方法

上記の方法で調製した酸化カドミウムまたは水酸化カドミウムに水に不溶性のポリエチレン粉末(約 200 mesh の市販品)および水溶性のポリエチレンオキシド(ユニオンカーバイド社の POLYOX・WSR 35)を種々の割合によくまぜ合わせた混合物を油圧式成形機により、3 cm 角の 50 mesh ニッケル金網に、温度 140°C、圧力 20 kg/cm² で圧着し陰極板とした^{*3}。

つぎにこれら極板を蒸留水中に約 20 時間浸漬して、ポリエチレンオキシドを浸出した後引き上げ、80°C で約 1 時間乾燥し

た。

2.3 試験電池の組立

これらの各極板を 2 枚の大容量のポケット式陽極板と組合わせて電池を構成し、化成充放電³⁾を行ない、極板の耐久試験その他を行なった。耐久試験はいずれも自動充放電装置で 0.2 A の一定電流で充放電を行ない、充電は容量の 150%, また放電終止電圧は 0.5 V とした。なお電解液は 30% KOH 溶液を使用した。

3 実験結果と考察

3.1 活物質、ポリエチレン および ポリエチレンオキシドにて製造した極板

3.1.1 酸化カドミウムにて製造した極板 酸化カドミウム、ポリエチレンおよびポリエチレンオキシドの混合割合を図 1 に示す。これら各極板の耐久試験を行なった結果を図 3 に、また極板特性については表 1 に示す。

図 1 酸化カドミウム極板の組成

P: ポリエチレン, PO: ポリエチレンオキシド
三角形内の数字は極板 No. を示す

*1 本報告を「加圧式アルカリ蓄電池に関する研究(第1報)」とする。

*2 Daijiro YAMASHITA, Yoshihumi YAMAMOTO 立命館大学理工学部化学科: 京都市北区等持院北町。

1) J. C. Duddy, A. J. Salkind, *J. Electrochem. Soc.*, 108, 717 (1961).

2) 山下, 山本, 電気化学, 30, 89 (1962).

*3 低密度ポリエチレンの圧縮成形温度は、135~149°C である。また、POLYOX の加工温度範囲は 90~150°C である。したがって、圧着の温度はこの両者の重なり合う範囲 135~149°C より 140°C と定めた。また、ポリエチレン圧縮成形圧力は 14 kg/cm² であるが、でき上った極板状態より、20 kg/cm² が適当と認めた。

3) 山下, 山本, 竹内, 工化, 65, 10 (1962).

表 1 酸化カドミウム極板の組成および極板容量

	極 板 No.					
	1	2	3	4	5	6
混合比						
ポリエチレン(wt %)	5	5	15	5	15	25
ポリエチレンオキンド(")	5	15	5	25	15	5
CdO (")	90	80	80	70	70	70
極板厚 (mm)	0.70	0.45	0.56	0.43	0.40	0.40
活物質：CdO (g)	1.92	0.83	1.15	0.73	0.60	0.67
理論 AH ^{a)}	0.80	0.34	0.48	0.30	0.25	0.28
初回 { 実 測 AH	0.45	0.18	0.23	0.083	0.093	0.077
利 用 率 (%) ^{b)}	56.4	51.2	48.3	27.4	37.0	27.3
300 サイクル極板脱落度	大	大	小	大	中	微小

a) 理論AH: $\frac{128.41}{3600} \times 2 \times 96500$

b) 利用率: $\frac{\text{実測AH}}{\text{理論AH}} \times 100$

図3によると酸化カドミウムの含有率が減少するにしたがい、容量ならびに利用率が順次急激に低下し、酸化カドミウムの量が80%以下ではポリエチレンおよびポリエチレンオキシンドの比をいかに変えても容量ならびに利用率を上げることは不可能と思われる。

表1によると、300 サイクル後の極板脱落度は極板 No. 3, 6 が少ない。しかも、No. 6 は 300 サイクル後も脱落物はほとんどなく極板の表面状態も良好で加圧成形時の状態と変わっていなかった。しかしながら、利用率が非常に低かった。これにたいし No. 1, 2, 4 はいずれも 300 サイクル後極板は海绵状に膨潤し、極板の厚さが加圧成形時の約 2~3 倍になり、その機械的強度は著しく低下していた。なおポリエチレンオキシンドの割合が相当増加した場合は、極板の製造過程で 20 時間の蒸留水浸漬中にかんりの活物質が脱落した。

したがって、300 サイクル後の極板状態、容量ならびに利用率等より No. 3 の極板が最も良好と思われる。

3・1・2 水酸化カドミウムにて製造した極板 水酸化カドミウム、ポリエチレンおよびポリエチレンオキシンドの混合比を図2に示し、酸化カドミウム極板と同一条件で耐久試験をした結果を図4および図5に、それら各極板特性を表2に示した。

これによると、水酸化カドミウムの割合が減少しても酸化カドミウム極板ほど初期容量ならびに初期利用率は低下しなかった。すなわち、初期利用率は活物質の割合が 80% 以上の場合は酸化カドミウム極板よりも 8~16%、また 70~75% の場合は 19~33% いずれも利用率が高い。したがって、水酸化カドミウム極板では活物質の割合が 70% でもポリエチレンおよびポリエチレンオキシンドの比を適当に変えとかなり良好な極板を得ることができ

図 2 水酸化カドミウム極板の組成

図 3 酸化カドミウム極板の容量および利用率の変化

●—●: No. 1 (P-5, PO-5, CdO-90), ▲—▲: No. 2 (P-5, PO-15, CdO-80), ×—×: No. 3 (P-15, PO-5, CdO-80), ●—●: No. 4 (P-5, PO-25, CdO-70), ▲—▲: No. 5 (P-15, PO-15, CdO-70), ×—×: No. 6 (P-25, PO-5, CdO-70)

注 P: ポリエチレン, PO: ポリエチレンオキシンド

る。耐久試験後の極板状態は酸化カドミウム極板の場合と同じような傾向を示し、図2の中央より左側の各点における極板が良く

図 4 水酸化カドミウム極板の容量および利用率の変化 (その1)

●—●: No. 11 (P-5, PO-5, Cd(OH)₂-90), ●—●: No. 12 (P-5, PO-10, Cd(OH)₂-85), ▲—▲: No. 13 (P-10, PO-5, Cd(OH)₂-85), ▲—▲: No. 14 (P-5, PO-15, Cd(OH)₂-80), ×—×: No. 15 (P-10, PO-10, Cd(OH)₂-80), ×—×: No. 16 (P-15, PO-5, Cd(OH)₂-80)

表 2 水酸化カドミウム極板の組成および極板容量

		極板 No.										
		11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
混合比	ポリエチレン (wt %)	5	5	10	5	10	15	5	20	5	15	25
	ポリエチレン オキシド (〃)	5	10	5	15	10	5	20	5	25	15	5
	Cd(OH) ₂ (〃)	90	85	85	80	80	80	75	75	70	70	70
極板厚 (mm)		1.1	1.0	1.1	1.2	1.1	1.0	0.9	0.8	0.9	0.8	0.8
活物質量: Cd(OH) ₂ (g)		1.44	1.26	1.45	1.63	1.38	1.15	0.92	0.97	0.98	0.90	0.87
理論 AH*		0.53	0.46	0.53	0.60	0.50	0.42	0.34	0.35	0.36	0.33	0.32
初回	{ 実測 AH	0.30	0.26	0.29	0.30	0.21	0.16	0.14	0.14	0.13	0.16	0.11
	{ 利用率 (%)	56.8	55.9	54.8	50.5	41.6	37.9	42.3	38.4	37.3	47.5	33.9
300	サイクル極板脱落度	大	大	中	大	中	小	大	無	大	やや小	無
(g 数) × 2 × 96500												
* 理論 AH: 146.41												
3600

図 5 水酸化カドミウム極板の容量および利用率の変化 (その2)

●—●: No. 17 (P-5, PO-20, Cd(OH)₂-75), ×—×: No. 18 (P-20, PO-5, Cd(OH)₂-75), ×---×: No. 19 (P-5, PO-25, Cd(OH)₂-70), ●---●: No. 20 (P-15, PO-15, Cd(OH)₂-70), ▲—▲: No. 21 (P-25, PO-5, Cd(OH)₂-70)

No. 16 および No. 20 の極板が最も良かった。

3・2 活物質とポリエチレンのみにて製造した極板

3・2・1 活物質とポリエチレンの混合比 ポリエチレンオキシドを含有した極板では、最も良好な極板は酸化カドミウム極板では No. 3, 水酸化カドミウム極板では No. 16 および No. 20 であった。しかるに、極板の脱落を完全にくい止め、使用可能なポリエチレンの量は約 15% 前後、ポリエチレンオキシドの量は 5% 程度で良いと思われる。逆にポリエチレンオキシドが多量になると化成中および耐久試験において極板が脱落し、極板の機械的強度が低下する。

以上の実験結果と水酸化カドミウムの使用により気孔率が増大することを予測して、ポリエチレンと活物質のみにて極板を製造

表 3 活物質: ポリエチレンの混合比

ポリエチレン	活 物 質	
	CdO	または Cd(OH) ₂
5	83.4	95
10	79.0	90
15	74.6	85

することを試みた。酸化カドミウムと水酸化カドミウムとはそれぞれ同じ 1g 分子中に含有する金属カドミウムの量が異なるので、還元後のカドミウムの量をほぼ等しくするため表 3 のような 2 組の極板を製造した。

3・2・2 酸化カドミウムとポリエチレンにて製造した極板 まず混合比 (酸化カドミウム-83: ポリエチレン-5) の極板では、初期の利用率はかなり良好であったが、耐久試験中容量減退および極板

の脱落が激しく、100 サイクル付近で充放電試験を中止したため図示しなかった。

つぎに混合比 (酸化カドミウム-79: ポリエチレン-10) の極板 No. 1A, 2A, 3A では図 6 および表 4 に示すようにいずれも初期の利用率が非常に低いが、300 サイクル後の極板状態は良好であった。耐久試験と同時に、化成直後、50 サイクル充放電後および 300 サイクル充放電後の各放電状態の極板を、蒸留水とアルコールで洗浄した後、約 60°C のキシレンで極板中のポリエチレンを溶解させ、残留した乾燥状態の活物質について直ちに X 線分析を行なった結果を図 7 に示す。これによると、初回の No. 1A の極板では水酸化カドミウムの回折線の発達がかかなり低く、逆に初回放電にもかかわらず金属カドミウムの回折線がかかなり発達している。また酸化カドミウムの回折線がある程度出ており、これは 50 サイクルにおいてもごくわずか残り、300 サイクルでは完全に消えている。すなわち、この種の極板は充放電試験の初期において未化成の活物質がそのまま残留し、活物質 CdO の Cd への還元が行なわれ難いのではないと思われる。また初回においてすでに金属カドミウムの回折線が認められることは、還元によ

図 6 極板の容量および利用率の変化

×---×: No. 1A (初回迄), 2A (50 サイクル迄), 3A (P-10: CdO-79)
●---●: // 1B (〃), 2B (〃), 3B (P-10: Cd(OH)₂-90)
●---●: // L-1 (P 10: アルカリ・リグニン-10: Cd(OH)₂-80)
▲—▲: // L-2 (P-10: Cd(OH)₂-90), ただし初回より電解液にアルカリ・リグニンを 1% 添加

表 4 極板の組成および極板容量

		極板 No.							
		1A	2A	3A	1B	2B	3B	L-1	L-2
混 合 比	{	ポリエチレン	10	10	10	10	10	10	10
		CdO	79	79	79	—	—	—	—
		Cd(OH) ₂	—	—	—	90	90	90	80
		アルカリ・リグニン	—	—	—	—	—	—	10
		(化成後電解液に1%添加)							
極板厚 (mm)		0.70	0.75	0.75	1.05	1.02	1.00	0.74	0.90
活物質量: CdOまたはCd(OH) ₂ (g)		1.47	1.61	1.61	1.60	1.55	1.49	1.00	1.14
理論 AH		0.61	0.67	0.67	0.59	0.57	0.54	0.36	0.42
初回	{ 実測 AH	0.13	0.13	0.15	0.27	0.25	0.25	0.18	0.19
	{ 利用率 (%)	21.6	19.3	22.7	46.2	44.7	45.5	48.4	44.7
300 サイクル極板脱落度		— ^{a)}	— ^{b)}	微小	— ^{a)}	— ^{b)}	微小	小	微小
a) 充放電は初回迄。									
b) 充放電は 50 サイクル迄。

図 7 活物質の X 線回折図 (放電状態)

○：水酸化カドミウム，◐：酸化カドミウム，●：金属カドミウム

って Cd に変化した活物質が放電のさい $\text{Cd} \rightarrow \text{Cd}(\text{OH})_2$ の反応が困難で、充電、放電のいずれも行なわれ難いものと思われる。

混合比 (酸化カドミウム-74.6：ポリエチレン-15) の極板はより利用率が低下することを予測して実験を行なわなかった。

3・2・3 水酸化カドミウムとポリエチレンにて製造した極板

混合比 (水酸化カドミウム-95：ポリエチレン-5) の極板では、初期の利用率はどの極板よりも高かったが、サイクル中極板が脱落し酸化カドミウム極板と同様 150 サイクル付近で耐久試験を中止した。

混合比 (水酸化カドミウム-90：ポリエチレン-10) の極板は、図 6 の No. 1 B, 2 B, 3 B に示すように初期の利用率はかなり良

いが、50 サイクルまでの容量減退が著しい。このように初期の利用率は水酸化カドミウム極板では酸化カドミウム極板の 2 倍以上に達するが、耐久試験による容量減退は大きい。図 7 の No. 1 B, 2 B, 3 B では、放電状態の極板にもかかわらずサイクルの進行とともに金属カドミウムが増加しており、これは容量ならびに利用率の減退と関係があるように思われる。したがって、これらの極板では放電のさい、 $\text{Cd} \rightarrow \text{Cd}(\text{OH})_2$ への反応が起こりにくくなっているように思われる。

また混合比 (水酸化カドミウム-85：ポリエチレン-15) の極板は、初期利用率が (水酸化カドミウム-90：ポリエチレン-10) の極板よりもやや低く、耐久試験の容量減退もより大であったが極板の状態は良好であった。

酸化カドミウム極板と水酸化カドミウム極板の充放電試験における容量変化の差異について考えると、酸化カドミウムは水酸化カドミウムよりも電導性が大であるが^{*4}、CdO は共有性の結合であるのに対し、 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ はイオン性の結合であるから、CdO は水に不溶性で、 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ は可溶性^{*5}と考えられ、強アルカリ性溶液中における電解還元はおそらく CdO のほうが $\text{Cd}(\text{OH})_2$ よりも困難であろうと思われる^{*6}。これは図 7 の X 線回折図において No. 1 A, No. 2 A では放電状態であるにもかかわらず CdO が認められる。したがって、充放電試験において CdO 極板では還元が十分行なわれないため CdO が残留し初期容量および利用率は低いが、充放電が進むにつれて最初に生成した金属 Cd は次第に残留するようになるが、一方、CdO の化成が進み (No. 3 A)，その後の容量低下が比較的少ないものと思われる。

$\text{Cd}(\text{OH})_2$ 極板では最初十分還元が行なわれているため初期の容量ならびに利用率は高いが、充放電をくり返すにつれて金属 Cd が急激に増大する^{*7}ためその後の容量低下が大なるものと思われる。

3・3 リグニン添加極板

活物質とポリエチレンにより製造した極板のうち、初期容量、利用率および 300 サイクル後の極板状態が特に良好であった混合比 (水酸化カドミウム-90：ポリエチレン-10) の極板を選び、充放電による急激な容量低下を防止するためリグニンを添加し、その結果を表 4 の極板 L-1 および L-2 に示す。いずれもアルカリ・リグニンを添加したもので、L-1 の極板では加圧成形のさい極

*4 CdO と $\text{Cd}(\text{OH})_2$ の粉末をそれぞれ 20 kg/cm² の圧力で 0.5×0.5×2.5 cm の棒状となし、これについてケルビン・ダブルブリッジ法 [JIS R 7202-(1965)] により抵抗を測定しようとしたが、CdO は 0.25 Ω で、 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ は抵抗が大であるため測定範囲 (10⁻⁴~10 Ω) をこえた。

*5 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ の溶解度：2.6×10⁻⁴ g/100 H₂O at 25°C.

*6 J. W. Mellor, *Inorg. Theoret. Chem.*, IV (1923) p. 513 によれば、 $\text{Cd} + \text{O} \rightarrow \text{CdO}$ の生成熱は、66.4, 65.78, 65.60, 60.80 Cal., $\text{Cd} + \text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cd}(\text{OH})_2$ の生成熱は、65.68 Cal. とあり、CdO と $\text{Cd}(\text{OH})_2$ の生成熱の差は明らかでない。

*7 焼結板よりも内部抵抗が大と考えられるから、放電時における金属カドミウムの増加速度が大きく、容量低下が著しいものと思われる。

板中に活物質およびポリエチレンとともに混合添加し、L-2 の極板では化成放電後電解液に 1% 添加したものである。図 6 に示すようにいずれも無添加の極板よりも容量減退は遙かに少なく、特に L-2 の極板では非常に有効であることが認められた。これは恐らくリグニンによる活物質の微細化⁴⁾によるものと思われる。

3.4 気孔率の測定

酸化カドミウム極板および水酸化カドミウム極板について、還元後の気孔率⁵⁾を化成第 1 回放電直後に測定した結果を表 5 に示した。これは焼結式の陰極板²⁾に比べてかなり低いが、水酸化カドミウム極板のほうが酸化カドミウム極板より高く、また表 5 の C, D より水酸化カドミウムはポリエチレンオキシドと同じように気孔率を大ならしめる効果があることを示す。

表 5 気孔率の測定

混合比	極 板			
	A	B	C	D
ポリエチレン	15	10	15	10
ポリエチレン・オキシド	5	—	5	—
CdO	80	79	—	—
Cd(OH) ₂	—	—	80	90
極板厚 (mm)	0.4	0.7	0.8	1.0
活物質質量 (g)	0.64	1.43	1.05	1.38
気孔率 (%) ^{a)}	27.7	23.6	37.0	41.0

a) $P(\%) = \frac{W_G - W_T}{W_V} \times 100$

3.5 活物質の還元

酸化カドミウムと水酸化カドミウムについて還元後の活物質中の金属カドミウムの含有量を同一にするため酸化カドミウム 1.3 g と水酸化カドミウム 1.5 g をおのおの 200 および 500 mesh のニッケル金網で包み、20 kg/cm² の圧力をかけた後陰極として(陽極はニッケル板を使用)30%-KOH 溶液中にて、0.1 A (DK=1.43 A/cm², at 25°C) で 20 時間還元後、蒸留水とアルコールで洗浄し、減圧乾燥後直ちに X 線分析を行なった結果を図 8 に示す。

図 8 によると、酸化カドミウムでは金属 Cd : (101) 面の回折線は、CdO : (200) 面と重なっているものと思われるが、CdO : (200) 面よりも相対強度の大なる CdO : (111) 面の回折線がまっ

たく現われていないから、この回折線は金属カドミウムと見なすことができる。また同様に、水酸化カドミウムの場合も金属 Cd : (103) 面は、Cd(OH)₂ : (200) 面と重なっていると思われるが、他の Cd(OH)₂ の (001) 面および (101) 面がすべて出ていないのでこれも金属カドミウムと見なせば、酸化カドミウムおよび水酸化カドミウムのいずれも電解還元によってほぼ完全に金属カドミウムになっているものと思われる。

これらの回折線の半価幅を測定した結果を表 6 に示す。これによると酸化カドミウムよりも水酸化カドミウムのほうが半価幅はやや広く、したがって、水酸化カドミウムのほうがより結晶が微細になっているものと思われる。

表 6 電解還元による半価幅の変化 (充電状態)

試 料	カドミウム (Cd) h, k, l 半価幅 (mm)						
	(002)	(100)	(101) ^{a)}	(102)	(103) ^{b)}	(110)	(112)
酸化カドミウム (CdO)	2.7	2.9	2.8	3.0	3.6	3.1	3.5
水酸化カドミウム (Cd(OH) ₂)	3.0	2.9	2.9	3.5	3.8	3.8	4.2

a) CdO : (200) と重なっている。
b) Cd(OH)₂ : (200) と重なっている。

3.6 充放電曲線

以上の結果より性能の最も良好であった No. 1, No. 2 および No. 3 の 3 極板を選び、酸化水銀電極に対する電位 (25°C) を測定し、その結果を図 9 に示す。いずれも同じ時間率 (測定直前における各容量に比例した電流) にて測定したものであるが、これによると充電曲線では No. 1 および No. 2 の電位は充電初期においてはほぼ等しいが、充電末期より No. 1 のほうがやや高くなっている。また No. 3 のそれは No. 1 および No. 2 のいずれよりもかなり低い。放電曲線では No. 1 および No. 2 の電位は放電初期においてはほぼ等しいが、放電末期では No. 2 のほうが No. 1 より高く、No. 3 のそれは No. 1 および No. 2 のいずれよりも高い。

これは No. 1 および No. 2 では、ポリエチレンおよびポリエチレンオキシドの含有率が同一であるが、活物質の形態が異なり、酸化カドミウムの電導度は水酸化カドミウムのそれよりもはるかに大きいにもかかわらず、300 サイクルでは化成が十分浸漬していると考えられるから、含有活物質の形態による基板内部抵抗の差が現われていないものと思われる。しかし図 8 より結晶粒

図 8 電解還元した活物質の X 線回折図

図 9 充放電曲線

---: No. 1 (P-15, PO-5, CdO-80), 300 サイクル後、測定直前の容量: 0.077 AH, —: No. 2 (P-15, PO-5, Cd(OH)₂-80), 300 サイクル後、測定直前の容量: 0.057 AH, —: No. 3 (P-10: Cd(OH)₂-90), 50 サイクル後、測定直前の容量: 0.070 AH

4) 山下, 山本, 工化, 67, 536 (1964).

5) 杉田, 電気化学, 29, 86 (1961).

子の大小および気孔生成の機構^{*8}が異なること等のため充放電末期に差が現われているものと思われる。

つぎに、No. 3 はポリエチレンオキシドを含まず、活物質含有率が大きくポリエチレン含有率が小で、内部抵抗が No. 1 および No. 2 より小さいと考えられるが、化成が十分浸透した状態では内部抵抗にはあまり差を生じないと思われるから、ポリエチレンオキシドの有無が充放電曲線に最も大きく影響しているものと思われる。また、気孔生成の機構の異なることおよび活物質粒子の小さいことなどより表面状態が No. 1 および No. 2 とは異なり、過電圧にも差を生じているものと思われる。

4 結 言

従来加圧式アルカリ蓄電池陰極板は、酸化カドミウムにポリエ

^{*8} 気孔生成機構：No. 1 はポリエチレンオキシドの浸出および酸化カドミウムの還元，No. 2 はポリエチレンオキシドの浸出および水酸化カドミウムの還元，No. 3 は水酸化カドミウムの還元

チレンおよびポリエチレンオキシドを混合したものをニッケル金網に圧着して製造していたが、著者らは酸化カドミウムの代りに水酸化カドミウムを使用し、つぎのような結果を得た。

- 1) 酸化カドミウムによる極板よりも化成後の気孔率が大きく、活物質は微細なため容量および活物質利用率が大きい。
- 2) 気孔を生ぜしめるためのポリエチレン・オキシドを要せず、したがってその浸出操作（20 時間）が省ける。
- 3) 酸化カドミウムよりも化成が容易である。
- 4) 充放電をくり返すと容量は低下するが、電解液に少量のリグニンを添加することにより防止できる。
- 5) 充放電特性は良好である。すなわち、充電電位は低く、放電電位は高い。
- 6) 加圧成形は酸化カドミウムによるものより容易である。

（昭和 40 年 4 月、電気化学協会第 32 回大会 および 昭和 41 年 4 月、電気化学協会第 33 回大会にて一部講演）

硝酸アンモニウムの熱膨張と相転移^{*1,*2}

（昭和 42 年 6 月 5 日 受理）

長谷昌紀^{*3}・羽山 誠^{*4}・山添 昇^{*4}・清山哲郎^{*4}

X 線回折（粉末法）によって硝酸アンモニウムの各結晶相の安定領域および準安定領域における格子定数および熱膨張を測定した。各相の熱膨張の異方性は結晶構造における硝酸イオンの方位と強い関連性を示し、硝酸イオンの回転振動の寄与を考えると理解できる。各安定転移および IV-II 準安定転移は体積変化のとびを伴い 1 次転移である。一方 V-II 転移では格子定数（V 相は II 相の単位格子に対応する準単位格子を用いる）の不連続的变化は認められない。しかし c 軸の熱膨張率は不連続的に変わることを明らかにしたので、比熱の測定結果も併せ考えると V-II 転移は 2 次転移である。実験結果にもとづき硝酸アンモニウムの相転移を水素結合の観点から考察した。

1 緒 言

硝酸アンモニウム（硝安と略す）には常圧で五つの結晶相 V, IV, III, II, I があり、これらの転移点は V-IV: $-17.0^{\circ}\text{C}^{(1)}$, IV-III: $32.23^{\circ}\text{C}^{(2)}$, III-II: $84.1^{\circ}\text{C}^{(3)}$, II-I: $125.85^{\circ}\text{C}^{(3)}$ である。この他に乾燥試料ではしばしば準安定転移 IV-II⁽⁴⁾: $50.85^{\circ}\text{C}^{(5)}$ が観測される。さらに硝安に微量の添加剤、たとえばオクタデシル

アミン酢酸塩を添加する処理によって準安定転移 V-II を起こさせることができる^{6,7)}。

密度変化は相転移の結晶学において重要であるが、従来の研究によれば、硝安は相転移に伴って特異な密度変化を示すことがうかがわれる^{3,8-17)}。しかし、これらの測定値にはかなりの不一致

- ^{*1} この報文を「硝酸アンモニウムの相転移と吸湿固結に関する研究（第 8 報）」とする。
- ^{*2} 前報（第 7 報）、山添 昇、清山哲郎、工化、70, 826 (1967)。
- ^{*3} Masanori NAGATANI 鹿児島大学工学部化学工学科：鹿児島市鴨池町。
- ^{*4} Makoto HAYAMA, Noboru YAMAZOE, Tetsuro SEIYAMA 九州大学工学部応用化学教室：福岡市箱崎町。
- 1) C. C. Stephenson, D. R. Bentz, D. A. Stevenson, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 2161 (1955).
 - 2) D. H. Everett, A. E. P. Watson, *Trabajos reunion intern. reactividad solidos*, 3^o, Madrids, 1956, 1, 301.
 - 3) V. Hovi, J. Pöyhönen, P. Paalassalo, *Ann. Acad. Sci. Fennicae*, A, VI, 42, 3 (1960).
 - 4) N. L. Bowen, *J. Chem. Phys.*, 30, 721 (1926).
 - 5) *Bull. Chem. Soc. Japan*, 40, 1833 (1967).

- 6) 長谷、工化、68, 424 (1965).
- 7) 長谷、工化、68, 1842 (1965).
- 8) J. L. Amoros Portoles, R. L. Banerjee, *Bol. Real. Soc. Espan. Hist. Nat., Secc. Geol.*, 58, 165 (1960).
- 9) J. L. Amoros Portoles, F. Arrese, M. L. Canut, *Z. Krist.*, 117, 92 (1962).
- 10) R. N. Brown, A. C. McLaren, *Proc. Roy. Soc.*, 266, 329 (1962).
- 11) E. Chohen, W. D. Helderman, *Z. Physik. Chem.*, 113, 145 (1924).
- 12) J. W. Menary, *Acta Cryst.*, 8, 840 (1955).
- 13) T. H. Goodwin, J. Whetstone, *J. Chem. Soc.*, 1947, 1455.
- 14) I. Michaelis De Sanz, N. Amonini, S. Presa, *Z. Physik. Chem., Neue Folge*, 43, S. 119 (1964).
- 15) C. D. West, *J. Am. Chem. Soc.*, 54, 2256 (1932).
- 16) Y. Shinnaka, *J. Phys. Soc. Japan*, 14, 1073 (1959); *ibid.* 11, 393 (1956).
- 17) S. B. Hendricks, E. Posnjak, F. C. Kracek, *J. Am. Chem. Soc.*, 54, 2776 (1932).