

スチロール瓶を使った乾電池教材の改良

—セパレータと組立工程の変更—

棚瀬 繁雄 (大阪電気通信大学 工学部, qqdd8mx9k@miracle.ocn.ne.jp)

湯口 宜明 (大阪電気通信大学 工学部, yuguchi@isc.osakac.ac.jp)

An improvement on hand made dry batteries with cylindrical vessels made of polystyrene:

Novel separators and the revised sequence of an assembly

Shigeo Tanase (Faculty of Engineering, Osaka Electro-Communication University, Japan)

Yoshiaki Yuguchi (Faculty of Engineering, Osaka Electro-Communication University, Japan)

要約

理工系の大学生を対象にした科学実験で使うことができるマンガン乾電池の教材(キット)を開発し、2012年度と2013年度の実験で試用した。いずれの年度も100名ほどの学生が40個ほどの電池を製作したが、開路電圧の測定や解体検査などの結果から、セパレータを破損した電池や破損が疑われる電池が2013年度に製作したものの中に数個あることが分かった。また、これらの電池の開路電圧が通常値(1.7V)より低いことが分かった。そこで、セパレータの材質と電池の組立工程に着目し、破損低減の可能性を検討した。ここでは、従来の定性分析用の濾紙を市販のコーヒーフィルターに変更するとともに、正極合剤を電池に充填する工程を先行し、炭素棒を合剤に圧入する方法を採用した。学生による2014年度の実験では、新規なセパレータを使った電池の大半が適正な高い開路電圧を示した。また、電池の解体検査の結果、新規なセパレータが破損に強いことが分かった。

キーワード

乾電池, キット, セパレータ, 開路電圧, 解体検査

1. 緒言

化石燃料や原子力に傾倒したエネルギー利用の問題点が明らかになるにつれて、太陽光や風力などの自然エネルギーの利用や、エネルギーの効率的な使用の必要性が認知されるようになった。これに伴い、新しい技術が開発され、産業に新しい分野が生まれている。この状況に対応できる人材を育成するため、大学等の教育現場では、太陽電池や燃料電池などを学生実験に取り入れる動きが目立つようになった。著者らもこの動きに呼応して、2012年度に“マンガン乾電池の製作と評価”と題する実験を工学部の2年生を対象にした“環境科学実験”に取り入れた(棚瀬・湯口, 2013)。この実験の結果、内容が量的に概ね妥当であること、また、実験を通して、学生が電池の製作、試験、評価に関する技術や材料のリサイクルに関する素養を修得できることが分かった。

2012年度の結果を基に、負極の集電体(亜鉛板)の長さを40mmから45mmに伸長することで集電体と活物質(亜鉛板)との接触抵抗を減らす、2.5Ωの負荷抵抗に直列に電流計(内部抵抗0.1Ω)を繋いで放電電流を測るといった改善を加えて、2013年度も同様の実験を行った。しかし、2013年度の実験では、解体検査の結果から、セパレータの破損が確認された電池や、開路電圧(Open Circuit Voltage: OCV)の値から、破損が疑われる電池が数個あった(表2参照)。特に、この中の一つはセパレータを2箇所破損し、OCVが通常値を大きく下回っただけでなく、発熱も認められた。

そのため、セパレータと電池の組立工程の2つの面から、教材の改良の可能性を検討した。前者については、材質等を

変更して強度の向上を図ることで破損を減らすことを、また、後者については、正極合剤の充填方法を変えることでセパレータの破損を減らすことを目指した。本報では、これらの結果を報告する。

2. セパレータの変更

2012年度と2013年度の実験で使った電池のセパレータは、定性分析用の濾紙(ワットマン3)であった。この濾紙は電解質(20%の濃度の塩化亜鉛の水溶液)を保持する能力(含水性)に優れ、電池性能が良好であったが、電解質を含んだときの引っ張り強度(湿潤強度)が不十分であった。このことがセパレータ破損の原因の一つと考えられる。そのため、ワットマン3に代わるものとして数種の候補を選定し、含水性、湿潤強度、電池性能の3点から、セパレータとしての適否を評価した。

表1がセパレータに関する検討の結果である。⑥が従来使っ

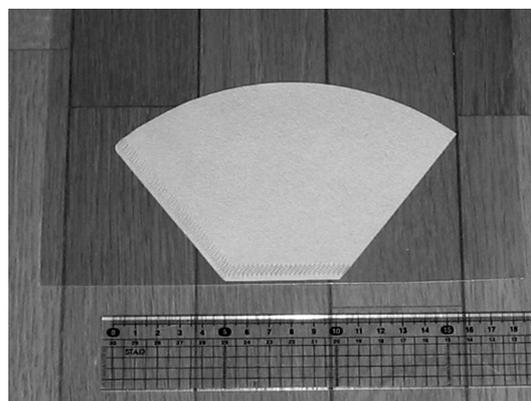


図1: 新規セパレータの候補(コーヒーフィルター)

表1：セパレータの候補

番号	品名	規格、用途	厚さ (mm)		含水性	湿潤強度	電池性能	総合得点(○ 2点、△1点、 ×0点の合計)	備考
			規格値	実測値					
①	二重夾宣紙はがき	水彩画、水墨画		0.5	△	○	△	4	内部の容積の減少に対応するため、固定環Cの使用を止めた。封口時のセパレータの折り返しが難しかった。
②	画仙紙	水彩画、水墨画		0.35	△	△	△	3	
③	画用紙	水彩画	0.3	0.25	×	△	×	1	電池の性能の低下が著しかった。
④	封筒			0.1	×	△	△	2	固定環Bと円盤Aの直径を拡大する必要があると認められた。
⑤	コーヒーフィルター	2～4人用		0.15	○	△	○	5	目が粗く、1枚紙では合剤が透過する恐れがあったので、2重にして使った。
⑥	濾紙	ワットマン3、 定性分析	0.39	0.3	○	×	○	4	湿潤強度が不足して破損し易かった。

注：○→良好、△→やや劣る、×→劣る

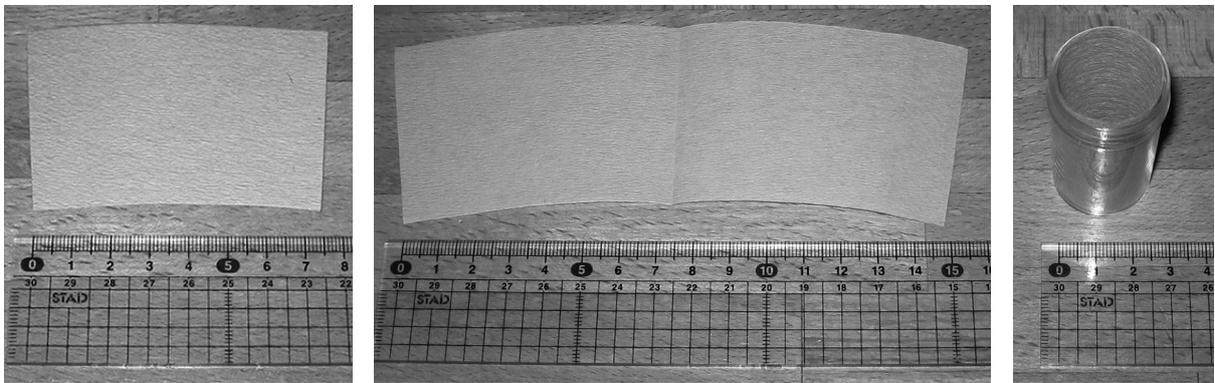


図2：原紙から切り出したセパレータ(左)、広げたところ(中)、原紙から切り出した状態のものを丸めて電池に適用(右)

ていた濾紙であるが、これに代わるものとして、⑤のコーヒーフィルターがあることが分かった(図1参照)。⑤は1枚の厚さが0.15 mmと薄いので、このままでは合剤の固形分(黒鉛など)が通過する恐れがあった。そのため、2枚重ねて使った(図2参照)。なお、市販のコーヒーフィルターには無漂白の茶色(褐色)と漂白した白色があるが、電池を組み立てる際のセパレータの設置状況の確認などを考慮すると、前者が適しているようである。

3. 電池の組立工程の変更

図3に示されているように、従来の工程では電槽の中心に炭素棒を固定し、その後、正極合剤を充填した。このとき、押し棒である割り箸を炭素棒に沿って垂直に動かすことが重要である。このようにしないと、割り箸の先端がセパレータに接触し、セパレータが破損する恐れがある。実際に、解体検査の結果、学生が製作した電池のセパレータに合剤の充填時に生じたと思われる破損が認められることがあった。

そのため、電池の組立工程を変更した。まず、円盤Aと固定環B'を省略した。次いで、セパレータを電槽に密着させるため、固定環Bの円周を65 mmから66 mmに伸長した(図4参照)。なお、図4、図5、図7及び図9に示されている番号は、

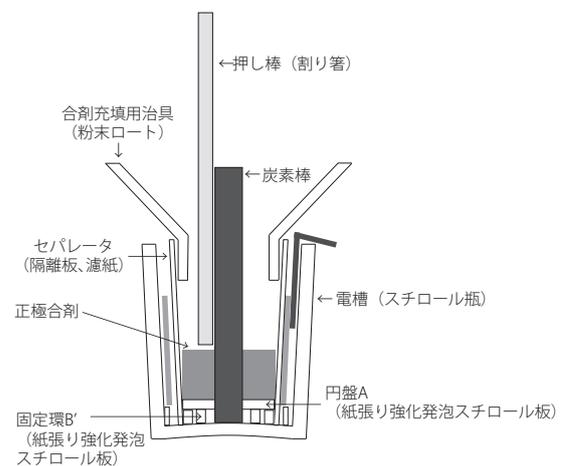


図3：正極合剤の従来の充填方法(断面図)

当該の実験の指導書に準拠した(湯口他, 2014)。

次に、図5に示されているように、発泡スチロール製の円柱状(直径15 mm、長さ100 mm)の押し棒(ⓐ)を使って合剤を充填した。硬質で角が鋭い割り箸と異なり、発泡スチロール製の押し棒は柔軟で端部が鈍角であった。

電池の組立工程の変更に合わせて、手動式の鉛筆削りを

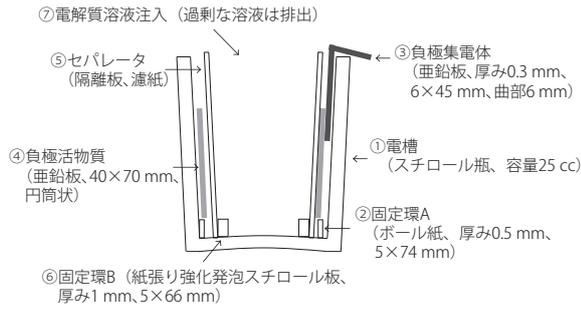


図4：正極合剤注入前の作業（変更後）



図8：炭素棒圧入の例

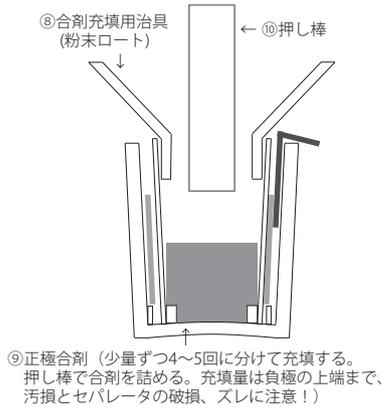


図5：正極合剤の注入

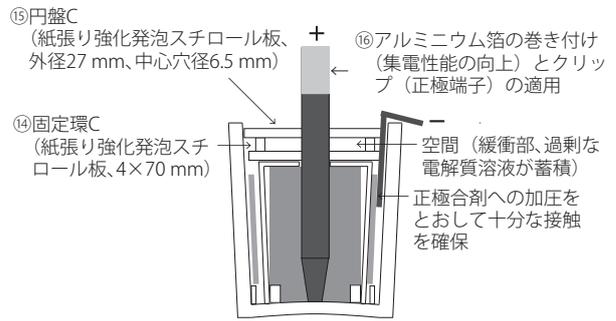


図9：封口と仕上げ

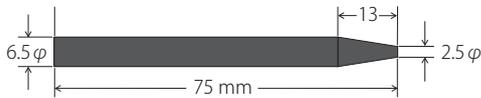


図6：炭素棒の加工

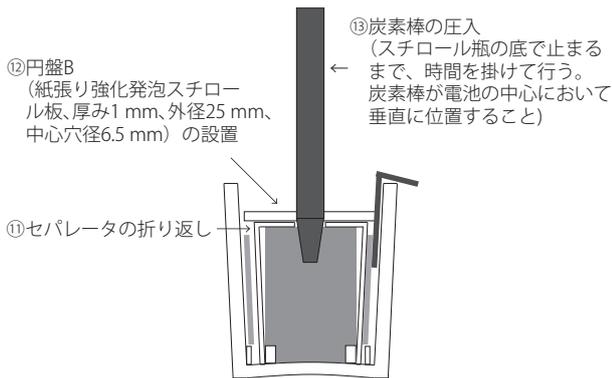


図7：円盤Bの設置と炭素棒の圧入

使って、図6に示されているような形状に炭素棒を加工した。合剤の充填後、図7に示されているように、セパレータを折り返し（⑪）、円盤Bを設置した（⑫）。ここで、安全を確保するために手袋を着用し、指（親指）でBの中心の穴に垂直に炭素棒を圧入した（⑬、図8参照）。炭素棒の先端の加工が功を奏し、人力だけで炭素棒を圧入することができた。

最後に、図9に示されているように、電池の封口と仕上げを行った。

4. 結果と考察

セパレータと組立工程の変更の結果、2014年度の電池のキットは図10のようになった。ここでは、円盤Aと固定環B'が省かれ、円盤Cが2枚から1枚になった。また、円盤Aと固定環B'の省略の結果、電池内部の容積が増加したので、正極合剤を従来の電池より10%増量した（二酸化マンガ20 g、黒鉛5.3 g、ケッチェンブラック1.3 g、塩化亜鉛6.5 g、水6.5 cc）。



図10：改良後の電池キット

2014年度の“マンガン乾電池の製作と評価”では、今回検討された2つの方法の効果を調べるために、新規セパレータ（コーヒーフィルター）を備えたキットを43個、また、従来の濾紙を備えたもの4個用意した。

前者の場合、組立て直後の電池のOCVは最も低いものでも1.670Vであった。また、大半の電池は1.7V以上の値を示した。放電後の電池の解体で得られたセパレータを調べたところ、42個については破損が認められなかった。残りの1個でセパレータが破損していたが、2枚重ねのセパレータの合剤側だけの破損であった（図11参照）。1.7V以上のOCVが認められたことから、この電池では正極と負極の短絡はなかったと考えられる。

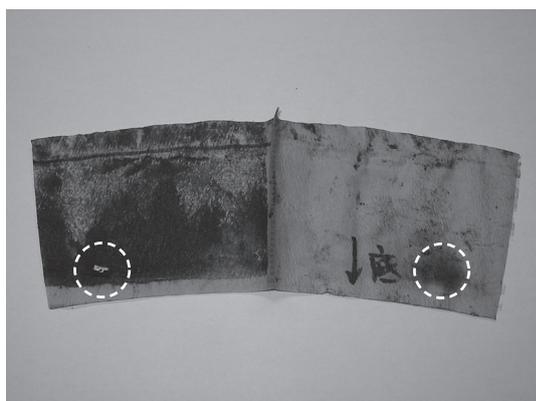


図11：セパレータの1枚だけの破損（正極（左）側だけが開口し、負極（右）側は開口無し）

後者の場合、4個の電池の内、3個が1.7V以上のOCVを示したが、残りの1個のOCVは1.34Vであった（表2参照）。放電後の解体検査の結果、前3個のセパレータには破損が認められなかったが、後の1個で2箇所破損が認められた（図12参照）。この結果、正極と負極が短絡し、OCVが低くなったと思われる。

これらのことは、発泡スチロールの押し棒を使う場合でも、セパレータを破損する恐れがあることを暗示している。棒が



図12：ワットマン3濾紙の2箇所の破損

セパレータに触れないようにして、棒を垂直に動かすという基本が守られていなかったためにセパレータが破損したと思われるが、改善された湿潤強度と2枚重ねの構造を備えた新規セパレータでは、破損が軽減されるようである。

今回の検討結果から、セパレータの変更が乾電池キットの利便性向上に重要な役割を果たしたことが分かった。しかし、変更後のキットの使用に際しては、次のような点に注意する必要がある。まず、合剤を十分遮蔽するためにコーヒーフィルターを2枚重ねて使わなければならない。この状態のフィルターには硬さが認められ、合剤を充填した後のフィルターの折り返しに手間取るようになった。折り返しが不十分でも円盤Bを取り付ければ問題ないが、その点の更なる改良が必要かも知れない。

電池の組立工程を変更した結果、電池に合剤を詰める作業が容易になった。発泡スチロールの棒は従来の割り箸よりも使い易い。しかし、この結果、合剤充填後に炭素棒を圧入することになった。この操作は合剤の充填密度が低いときは比較的容易であるが、充填密度を上げすぎると炭素棒の圧入が難しくなる。そのため、炭素棒の圧入を途中で諦めた電池が1個あった。それにも拘わらず、この電池は他の電池と比べて遜色なく放電した。なお、表3に示されているように、

表2：OCVの低い電池に関するデータ

番号	製作日	負極の質量			減量に対する電気量 (Ah)	電池の質量 (g)	電池電圧 (V)			放電時間 (分)	平均電圧 (V)	平均電流 (A)	放電電気量 (Ah)	放電電力量 (Wh)	エネルギー密度 (Wh kg ⁻¹)	備考 (○は豆電球 (1.5V、0.3A) の点灯を、また、△は微かな点灯を表す)
		放電前 (g)	放電後 (g)	減量 (g)			(放電前) 開路時	放電 開始時	放電 終了時							
4	2013年 4月22日	—	—	—	—	52.22	1.44	0.964	0.888	6	0.926	0.36	0.04	0.04	0.8	○、セパレータの破損(?)
11	2013年 5月13日	5.8	5.08	0.72	0.59	59.95	1.283	1.09	0.893	33	0.992	0.38	0.21	0.21	3.5	○、セパレータの破損(1ヶ所)
20	2013年 5月27日	5.8	5.04	0.76	0.62	57.63	0.865	—	—	—	—	—	—	—	—	△、セパレータの破損(2ヶ所)、電池の放電不能
28	2013年 6月10日	6.08	5.78	0.3	0.25	55.95	1.216	1.216	0.7	3	0.958	0.37	0.02	0.02	0.4	○、セパレータの破損(1ヶ所)
38	2013年 7月1日	6.14	5.42	0.72	0.59	55.79	1.539	1.271	0.896	66	1.084	0.42	0.46	0.5	9	○、セパレータの破損(?)
24	2014年 6月9日	6.22	5.46	0.76	0.62	63.45	1.34	1.274	0.893	45	1.084	0.42	0.32	0.35	5.5	○、セパレータは濾紙(ワットマン3)、セパレータの破損(2ヶ所)

注：一の箇所のデータは不明。上記の電池では、内部短絡が原因で、負極の減量に対する電気量が(電池から取り出した)放電電気量より大きくなったと考えられる。

表3：2014年度における炭素棒の破損

事象	件数	結果
①実験台から落下し破損した	1	代替品を使用した
②電池の解体で合剤から引き抜くときに折れた	1	破損に関係なく電池を解体できた
③圧入中に折れた	1	電池内の合剤を一部取り出してから、内部に残った棒の先端にキムワイプを巻き、巻いた部分をペンチで挟んで引き抜いた(その後、合剤を詰めて別の棒を圧入した)
④圧入後に炭素棒に曲げの力を加えたため折れた	2	内部に残った棒の先端にキムワイプを巻き、巻いた部分をペンチで挟んで引き抜いた後、(電池内の合剤を取り出したときは、これを詰めて)別の棒を圧入した

2014年度の実験では、炭素棒の破損が数件あった。この内の1件は圧入中の破損であったが、残りは、実験台から床への落下、圧入後の炭素棒への曲げの力の印加など、炭素棒の不適切な取り扱いに起因するものであった。セラミックス材料としての炭素(黒鉛)の機械的な特性が学生に十分理解されていないようである。今回の実験では、炭素棒の破損などによる怪我や事故は幸にして無かったが、これらに対する十分な注意と備えは今後とも必要である。

5. まとめ

今回の検討の結果、セパレータの折り返しや炭素棒の圧入に関する新たな課題が浮上したものの、セパレータと組立工程の変更が著者らのキットの完成度の向上に寄与することが分かった。

1868年のルクランシェの発明と1888年のガスナーの改良以後、100年以上の間、マンガン乾電池は実用電池として使われてきたが、近年登場した種々の新型電池に押されて、現在ではその存在感が薄れつつある。しかし、種々の観点から、教材としてはマンガン乾電池が最適である。理科教育の分野

で、マンガン乾電池が今後も利用されることを期待している。

補足

本文の図10に示されている改良後の電池キットを構成する部品の仕様を図4や図6などに記載したが、複数の図に分散しているため、部品の仕様を迅速に把握することが難しい。そのため、図10に対応する部品の仕様をまとめた表4を作成した。

謝辞

佐世保工業高等専門学校の野尻能弘先生と(社)発明協会 町田市少年少女発明クラブの星野博司先生から頂いた同校並びに同クラブにおける乾電池製作の実践に関する情報が今回の報告の執筆に大変役立った。両先生に謝意を表する。

引用文献

棚瀬繁雄・湯口宜明(2013). スチロール瓶を使った乾電池教材を利用した学生実験. 科学・技術研究, Vol. 2, No. 2,

表4：改良後の電池キットの部品の仕様

品名	仕様
スチロール瓶	容量25 cc (蓋は不要)
炭素棒	直径6.5 mm、長さ75 mm (不浸透処理済み、先端加工済み)
垂鉛板(負極活物質)	巾40 mm、長さ70 mm、厚み0.3 mm、円筒状
垂鉛板(負極集電体)	巾6 mm、長さ45 mm、厚み0.3 mm、曲部6 mm
セパレータ	コーヒーフィルター (加工済み)
固定環A	ボール紙、巾5 mm、長さ74 mm、厚み0.5 mm
固定環B	紙貼り強化発泡スチロール板、巾5 mm、長さ66 mm、厚み1 mm
固定環C	紙貼り強化発泡スチロール板、巾4 mm、長さ70 mm、厚み1 mm
円盤B	紙貼り強化発泡スチロール板、外径25 mm、中心穴径6.5 mm、厚み1 mm
円盤C	紙貼り強化発泡スチロール板、外径27 mm、中心穴径6.5 mm、厚み1 mm
目玉クリップ	小(豆)型(鉄にニッケルめっき)

155-162.

湯口宜明・棚瀬繁雄・中田亮生 (2014). 平成 26 年度環境科学
実験指導書. 大阪電気通信大学工学部環境科学科.

(受稿：2014 年 10 月 6 日 受理：2014 年 10 月 11 日)