

■ 要旨

できるだけ小さく、長持ちして、できるだけ安価であることを要求されながら、電池はそれを使用する機器の進歩と共に発展してきた。

マンガン乾電池は容器を兼ねた負極の亜鉛缶に、正極の二酸化マンガンと炭素集電体と共に入れ、電解液を含ませている。簡単な構造のため、家内工業でも容易にできたこともあり、マンガン乾電池を製造する業者が多かった時代もあった。

しかしマンガン乾電池の貯蔵性能のバラツキや、通常使用での漏液及び放電性能が、大幅に改善されたのは、終戦（1945年）後10数年の勉強期間が過ぎてからである。勉強したことの一つは、米国の技術の刺激を受け、技術習得をはかったことである。もう一つは電気化学協会の専門部会として、電池技術委員会が設けられ、ここでの勉強である。当初この委員会はほとんど毎月開催され、マンガン乾電池のあらゆる課題を取り上げた。このことによって電池に関わる多くの技術者が、電池の基盤的な知識を共有出来たことである。この蓄えが電池技術を大きく前進させ、1960年代からの高性能・超高性能時代の礎になったと考える。

一方1950年代より半導体関連技術のめざましい発展があり、電子機器としてトランジスタラジオが登場した。1960～1980年代に掛け、集積回路の集積度が極めて高密度化し省電力化した。これによって小形の電子機器が開発された。ヘッドフォンステレオ、クォーツ時計、ポケット液晶テレビ、全自動カメラなど現在の電子機器のほとんどがこの時期に登場している。

電子機器の発展に従い、信頼性の高い電池の要求も高まった。水溶液を電解液とする1.5V系電池の品種やサイズも増えた。たとえばアルカリ乾電池、酸化銀電池等各種のボタン電池などである。さらに非水溶液を電解液とした3V系電池が開発されたことにより、電池の品種がさらに増えた。たとえば二酸化マンガンリチウム電池、フッ化黒鉛リチウム電池などである。

1990年代に入ると、マイクロプロセッサやDRAM等半導体の電源電圧が5V以下になり、2000年には2V以下に下がった。電子機器もさらに小形化、多機能・高機能化のバージョンアップをした。このような電子機器の発展により、電池の電圧特性、小形で高出力の電池、半導体のメモリーバックアップ用途など、電池への要求も多様化した。

また使用済み廃乾電池の水銀が社会問題と化した。この解決に水銀を使用しない乾電池を開発した。これは1830年代からの亜鉛アマルガムの電池史を変えた画期的なできごとであった。

この調査報告書では、わが国の電池技術と電池を構成する材料技術の経緯との関係、電池と関連する他の技術分野、及び社会の要請とそれを解決した技術開発について調査した。

■ Abstract

Batteries have evolved in close relation to the electronic devices in which they are used while constantly striving to make batteries smaller, cheaper, and longer lasting.

The common carbon-zinc battery consists of a zinc casing (anode) that contains a layer of electrolyte paste separated by a layer of paper from a mixture of manganese dioxide and powdered carbon, which is packed around a carbon rod (cathode).

Because this structure is relatively simple, a domestic industry was easily established early on, and at one time, there were many manufacturers of carbon-zinc batteries in Japan.

But the really significant improvements in carbon-zinc battery performance – reduced variation in performance, elimination of electrolyte leakage during use, improved discharge performance, and so on – came after a decade-long period of study after World War 2 ended in 1945. Research was stimulated first by acquisition of technology from the U.S., then further promoted by the establishment of the Committee of Battery Technology under the auspices of the Electrochemical Society of Japan. Especially in the early years, the Committee of Battery Technology met practically every month to resolve technical problems relating to carbon-zinc batteries. Through these activities, all the technicians and engineers working on batteries were able to develop a shared basic knowledge of battery-related technology. This accumulated knowledge led to significant gains, and indeed was the foundation of the remarkable advances in battery technology that began in Japan in the 1960s.

Meanwhile, semiconductor-related technology was also making spectacular progress starting in the 1950s, when the transistor radio appeared as one of the first mass consumer electronic products. From the 1960s through the 1980s, integrated circuits advanced to new levels of density and higher performance even while consuming less power. This paved the way for further miniaturization of electronic devices. Many of the consumer electronic products so pervasive today emerged from this period including portable headphone stereo players, quartz watches, handheld LCD TVs, digital cameras, and many other products.

Development of consumer electronics directly increased demand for rugged and reliable batteries. The period also saw a great increase in the varieties and sizes of aqueous electrolyte 1.5-volt batteries. For example, different kinds of batteries were developed including cylindrical alkaline manganese batteries and button-type silver-oxide batteries.

The range of types of batteries further increased with the development of 3-volt batteries based on non-aqueous electrolyte. These included manganese dioxide-lithium batteries and carbon monofluoride-lithium batteries.

By the 1990s, the power supply of microprocessors, DRAMs, and semiconductor devices had been reduced below 5 volts, and by 2000 the power supply had been pushed below 2 volts. Even as consumer products were being implemented more compactly, they were being continuously improved with more features and more advanced features with each successive upgrade. This of course created more diverse demands on batteries to support a wider range of voltage characteristics, smaller batteries providing higher output, batteries for semiconductor memory backup, and other special requirements. People also became aware of the adverse environmental effects of mercury in discarded dry batteries, so efforts are now under way to develop a new kind of dry battery that does not include mercury.

This report highlights key milestones in the history of batteries based on zinc anodes that were first developed in the 1830s.

It details the relations between Japan's battery technologies and constituent material technologies and needs; discusses other technology sectors in relation to batteries, and mentions R&D initiatives to address environmental concerns of society.

■ Profile

吉田 和正 *Kazumasa Yoshida*

国立科学博物館産業技術史資料情報センター主任調査員

昭和37年3月	日本大学理工学部工業化学科卒業
昭和37年4月	東芝レイ・オ・バック(現東芝電池)株式会社入社 以降各種電池の研究・開発に従事 その間技術部長、開発部長、副工場長 技術企画部長、技術研究所長 また環境管理室長としてISO14001の認定取得に関わる
平成10年3月	(財)工業所有権協力センターに出自その後移籍、 電池関係の特許審査支援に従事
平成17年3月	(財)工業所有権協力センター退団
平成18年4月	国立科学博物館産業技術史資料情報センター 主任調査員

■ Contents

1.はじめに.....	171
2.技術の概要.....	172
3.明治、大正、昭和(終戦まで)のわが国の 電池技術、電池産業(品質模索時代).....	173
4.高性能乾電池の助走時代(～昭和37年).....	179
5.マンガン乾電池の高性能時代(昭和38～43年)、 超高性能時代(昭和44年～).....	184
6.電子機器の発展とその他の電池 (1.5V系ボタン電池、3V系リチウム電池).....	199
7.使用済み廃乾電池の水銀問題.....	210
8.社会動向(電池使用機器の発展)と 電池技術及び電池の系統的考察.....	214
9.まとめ.....	222
謝辞.....	224
一次電池開発年表.....	225
資料 一次電池生産量の推移.....	226
登録候補一覧.....	227

1 | はじめに

むかし、乾電池は夜道を歩いたり、たびたび発生する停電の時に、無くてはならないものであった。

しかし現在、電池のそのような使い方を、すぐに想像できる人がいるだろうか。

携帯電話やパソコン、ヘッドフォンステレオ、カメラ、腕時計など、電池は文化的な生活を営むための重要な裏方を演出している。

電池にはアルカリ乾電池のような化学電池や太陽電池のような物理電池、微生物による生物電池がある。化学電池は、化学エネルギーを電気エネルギーに変換するもので、最も広く使用されていて、わざわざ化学電池と言わずに、「電池」と言えば化学電池を指しているのが普通である。

携帯に便利な小形電池は、2000年代に入り一年間におよそ60億個生産されているが、その75%の45億個が一次電池である。一次電池の年間生産量は、1960年では、わが国の一人当たり一年間に3個の割合になるが、1980年には一人当たり20個、2000年には一人当たり40個の生産量になる。

産業機器、通信・情報機器、OA機器などの電子機器に内蔵される半導体メモリーバックアップ用など、用途も広がり、まさに電池の消費量が、生活レベルに関係するようになった。

本系統化調査では、生産量が大変多い一次電池を調査対象として取り上げた。

第2章では、本調査で取り上げた一次電池について、その技術の概要を記載した。

第3章から第5章までは、歴史の長いマンガン乾電池及びマンガン乾電池と互換性のあるアルカリ乾電池について、3つの期間に分けて調査した。

すなわち第3章では、わが国に電池が登場した明治期から、昭和（終戦）までの期間、第4章では、戦後復興から立ち上がりながら、研究を積み重ねた勉強の時代（高性能乾電池の助走時代）、第5章では、高性能乾電池、超高性能乾電池の時代である。

それぞれ各時代の背景や時代のニーズと、電池産業、電池技術、材料部品技術等について調査した。

第6章では、電子機器の多様な進歩と共に発展した上記に述べた以外の電池に焦点をあてて調査した。

ここでは各種ボタン電池及びリチウム電池の各種について述べており、その技術的特長、社会のニーズと電池開発、エポック的な技術、電池と関連機器との関係を調査した。

第7章では、使用済み廃電池の水銀問題について、社会の要請に、電池業界がどのように取り組んで解決したかについて調査した。

第8章では第3章から第7章までを総括し、市場のニーズと電池開発技術、及び電池を取りまく環境の変遷と電池について系統的な観点から考察を行った。

2 | 技術の概要

2種類の金属、又は金属酸化物などの化学物質を溶液に浸漬すると、それぞれの化学物質の電位の差として電圧が測定される。

したがってたくさんの電池の組み合わせが考えられるが、実用的な電池として役目を果たすには、継続的に電流を取り出せることが必要である。

電流を継続的に発生させるためには、2種類の化学物質（負極作用物質^(注)と正極作用物質）が電池としての十分な反応を行う必要があり、そのために適した電解液も必要になる。

つまり負極で作用物質が酸化され、例えば亜鉛が溶解してイオンとなり電子を発生し、この電子が外部回路を伝って正極に達し、正極での還元反応にこの電子が消費される。例えば水溶液中の水素イオンが電子を得て水素原子となる。

このように電子を介して、負極での酸化反応と正極での還元反応が、速やかにかつ連続して起こるように設計したのが、実用的に使用できる電池である。このとき電流は電子の流れと逆の方向に外部回路を正極（+）から負極（-）に流れている。

負極、正極の作用物質が、酸化・還元反応を継続し、やがて反応する物質が無くなり反応が終了し、電池の働きが終わる電池を一次電池と言う。

電池反応が終了したのち、負極と正極の作用物質に電池反応とは逆の電流を流し、それぞれの電極作用物質を復活させ、再び電池として使用できるように設計した電池を二次電池と言う。

実用電池は電池としての電極反応性のほか、安全性、貯蔵安定性、環境適合性、資源の問題、価格なども重

要なことである。広く実用化されている電池は、一次電池と二次電池合わせて、現在10数種類に過ぎない。

主な電池を表2.1に示した。電池は電力（電圧×電流）を必要とする機器があって初めて存在価値がある。

初期の頃は、豆球のフィラメントを赤熱させるための用途であったが、電子回路技術、半導体素子、光電素子や映像技術、通信技術などの進歩に伴い電池も発展した。

電池の使用され方は大きく2つに分けられる。

電流を主体とした用途と半導体のメモリーのバックアップのように、安定した電圧を主体とした用途である。前者の用途にはマンガン乾電池、アルカリ乾電池、リチウム円筒電池、アルカリ系ボタン電池等が相当する。後者の用途にはリチウムコイン形電池、一部のリチウム円筒形電池などである。

電池への潜在的な要求は、より小さく、より大きな電気容量を持っている電池であり、一次電池には特にこの要求が強い。このような要求に向けて、長い歴史を持つマンガン乾電池の性能と品質が、どのように改善されたかを調査した。アルカリ乾電池はどのようにであったか、アルカリ系ボタン電池の誇るべき技術はなにか、1.5V系電池に対し、非水溶液電解液の3V系リチウム電池の特長は何か、わが国が開発した技術は何かについて調査した。また、使用済み廃乾電池の水銀問題の解決策としての、水銀を使用しない乾電池の技術開発について調査した。

また、電池が社会の変遷の中でどのような状況にあったかを系統的に考察した。

(注) 作用物質：活物質とも言う

表2.1 電池の種類

(一次電池)	(記号)	(負極)	(電解液)	(正極)	(電圧/V)
マンガン乾電池	ナシ	亜鉛 (Zn)	塩化亜鉛 (ZnCl ₂)、水 塩化アンモニウム (NH ₄ Cl)	二酸化マンガン (MnO ₂)	1.5
アルカリ・マンガン電池	L	亜鉛粒 (Zn)	苛性カリ (KOH)、水	二酸化マンガン (MnO ₂)	1.5
酸化銀電池	S	亜鉛粒 (Zn)	苛性カリ、水 または苛性ソーダ、水	酸化銀 (Ag ₂ O)	1.55
空気亜鉛電池	P	亜鉛粒 (Zn)	苛性カリ、水	酸素 (O ₂)	1.4
フッ化黒鉛リチウム電池	B	リチウム (Li)	有機電解液、リチウム塩	フッ化黒鉛 (CF) _n	3
二酸化マンガンリチウム電池	C	リチウム (Li)	有機電解液、リチウム塩	二酸化マンガン (MnO ₂)	3
塩化チオニルリチウム電池	E	リチウム (Li)	非水性無機物、リチウム塩	塩化チオニル (SOCl ₂)	3.6
(二次電池)					
ニッケルカドミウム電池	K	カドミウム (Cd)	苛性カリ、水	水酸化ニッケル (NiOOH)	1.2
ニッケル水素電池	H	水素吸蔵合金 (MH)	苛性カリ、水	水酸化ニッケル (NiOOH)	1.2
リチウムイオン二次電池	IC	炭素 (C)	有機電解液、リチウム塩	リチウム複合酸化物	3.6
鉛蓄電池	PB	鉛 (Pb)	硫酸、水	酸化鉛 (PbO ₂)	2

3 | 明治、大正、昭和(終戦まで)のわが国の電池技術、電池産業(品質模索時代)

1888(明治21)年ガスナー(Gassner)が、亜鉛缶を使用し、合剤を布で巻き、石膏を混ぜて糊状にした電解液を使用し、乾電池として製造に成功した。これは現在の乾電池の基本構成となった¹⁾²⁾。これより3年前、屋井先蔵がダニエル電池、ルクランシェ電池を改良し、1885(明治18)年に乾電池を発明したと言われている。どのような電池か明確な資料がない³⁾ので詳細がわからないものの、わが国での乾電池製造の先駆者である。

ペリー長官が1853(嘉永6)年、1854(安政元)年の2度来航した際、幕府への献上品に電信機と電池4箱の記載があり、この時点ですでにわが国に電池が入っていた⁴⁾。

その後1869(明治2)年、オーストリアから政府に電信機が献上された。この年にわが国の電信事業が開始され、つぎつぎと電信設備の付設を増大していった。

これに用いた資材はすべて外国製品であり、当然電池も輸入された物であったと思われる。これらの電池は湿電池であつた。

電信機の普及と共に、電話の進展を見逃すわけにはいかない。ベルの電話機は改良されて、磁石式電話機となり、1877(明治10)年米国から横浜のパビエル商会を通してわが国に到着、当時の工部省と工部大学校間で実験に供された。これを機に工部省で電話機の開発が行われた⁴⁾。

1899(明治32)年、東京-神戸間における長距離電話開始の際に、普通の加入者の場合ルクランシェ電池2個であるのに対し、長距離加入者には電話機とフーラー電池2個を用いることとした⁴⁾。

湿電池であるため、電解液の注入等現地での組み立てが必要であり、電池の組み立て及び保守について「電話加入者用電池取り扱い心得」があつた⁴⁾。

3.1 電信用、電話用の一次電池

当時電信用、電話用、信号用に使用されていた湿電池としては、ダニエル電池、ルクランシェ電池、バイクロメート電池、フーラー電池、グラビチー電池であったが、それらの電池について簡潔に記載しておく。図3.1、図3.2にダニエル電池の概要を示した。

図3.1で正極3は銅板、1は負極亜鉛棒で、2が隔離板を兼ねた素焼き筒、電解液は希硫酸、電池槽4はガラス又は陶製の容器である。

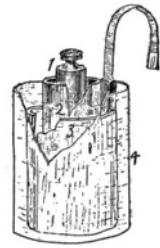


図3.1 ダニエル電池⁴⁾



図3.2 角形と組電池容器⁵⁾

図3.2は銅(C)板と亜鉛(Z)を各セルの外側で連結した角形ダニエル電池で電話用に多数組電池とする様子を示したものである。1セルの電圧は1.07Vであり、電池反応は亜鉛の溶解と銅電極での水素ガスの発生で、電圧は一定である。

ルクランシェ電池は正極が二酸化マンガ、負極が亜鉛、電解液に塩化アンモニウム水溶液を用いた湿電池で、図3.3の電池は比較的大きな電流が得られるように改良されたものである⁶⁾。

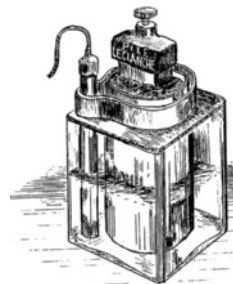


図3.3 ルクランシェ電池⁶⁾



図3.4 バイクロメート電池⁷⁾

ガラス又は陶製の四角い容器に、2重の円筒状の炭素筒を設け、中心部には、負極の亜鉛棒(又は板)が挿入されている。炭素筒には正極作用物質である二酸化マンガと、導電材の黒鉛との混合物が充填してある。電解液を容器内に十分満たし、電圧は1.6Vで電解液の蒸発を防ぐために、電解液の上層部に流動パラフィン又はワセリンを浮かせてある。

図3.4にバイクロメート電池の概略を示した⁷⁾。ガラス容器に重クロム酸カリ又は重クロム酸ナトリウムと、硫酸を混ぜた水溶液に、炭素板(K又はCとしてある)と亜鉛(Z)を入れた電池で、電圧は約2Vである。電池を使用しないときは、亜鉛の消耗を防ぐために液外に上げておく。

フーラー電池の概略を図3.5に示した⁸⁾。フーラー電池はバイクロメート電池の複液型の電池である。内瓶は素焼きの円筒で、内瓶内には重クロム酸カリと硫酸

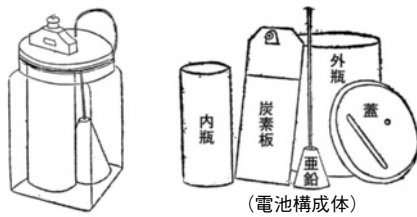


図3.5 フーラー電池⁹⁾

を入れ、炭素板が挿入してある。内瓶の外側に希硫酸をいれ、円錐形をした亜鉛極をいれる。外瓶はガラス瓶で、電圧は2Vである。

グラビチー電池⁹⁾は図を省略するが、ダニエル電池の変形であり、硫酸銅と硫酸亜鉛の比重の差を利用した電池であり、素焼きの内瓶はない。円筒形のガラス瓶の上部に亜鉛と硫酸亜鉛溶液、底部に銅板と硫酸銅溶液があり、比重差を利用した電解液が接している。以上各種電池の亜鉛極は、腐食（自己放電）を防止するため水銀のアマルガム化が行われていた。

このような各種薬剤を用いた湿電池が、当時の電話の電源として使用されていた。「電池取り扱い心得」があったとしても、大変なことであると想像できる。安全面、保守面からも安心できる電池が要望されていたことであろう。

3.2 空気湿電池

以上のような湿電池のほか、正極に空気中の酸素の還元反応を行う炭素、負極に亜鉛を用いた空気湿電池も、電信用、電話用電源として利用された。

空気湿電池はフランスのフェリーが1900年代初期に考案し、ル・カーボン社が改良して製造したとされる¹⁰⁾。

正極の円筒状炭素成型体をガラス製容器の中央に設置し、負極の円筒状亜鉛を正極の側面に配置し、電解液を注入した電池で、正極の炭素電極は、上部を外部の空気に露出し、炭素極の内部に空気中の酸素が拡散する構造である。電解液には、塩化アンモニウムと水酸化ナトリウムの2種類がある。水酸化ナトリウム電解液は電導度の良い20%濃度が用いられ、炭酸ガスの吸収を防ぐために、液面に油層を浮かす対策をとっていた。

亜鉛が溶解した反応生成物（塩化アンモニウム電解液の場合は $Zn(NH_3)_2Cl_2$ 、水酸化ナトリウムの場合は Na_2ZnO_2 ）が多量に析出し、作動電圧が下がった場合など、亜鉛あるいは電解液を更新することで電池を復活させ、数回繰り返し使用できる¹¹⁾。

水酸化ナトリウム電解液は、塩化アンモニウムより氷点が低いため、低温での特性がよく $-15^{\circ}C$ 程度でも

使用できる特長がある。塩化アンモニウム電解液は、安全性や炭酸ガスの影響を受けないなど、取り扱い易いのが特長である。

空気電池の主な用途は、磁石式電話交換機用、鉄道踏切自動警報装置用、無線用でありこれら用途によって構造や外装が異なっていた。

わが国では1935（昭和10）年に古河電気工業（現 古河電池）が市販を開始しており、その後松下電器産業（現 松下電池工業）、日本電池（現 ジーエス・ユアサコーポレーション）が生産を開始した¹²⁾。

1951（昭和26）年にJISC8502が制定され、空気湿電池AWS-500、AWS-80、AWA-60の3種類の電池が規格化された。AWSのSは水酸化ナトリウム電解液使用電池で、AWAのAはアンモニウム電解液を表している。500は公称電気容量500Ahの意味である。いずれもガラス容器の据え置き用である。図3.6に空気湿電池AWS-500を示した。

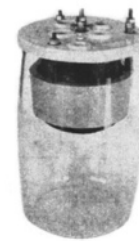


図3.6 空気湿電池AWS-500¹²⁾

当時の空気湿電池の空気極用炭素電極について、指摘点の記載がある¹³⁾。

①空気中の酸素との反応性、②電極の導電性、③電解液の浸透なきこと、④機械的に丈夫なこと。

①については、木炭が基本で、糖蜜やタール等の粘着剤に、卵白の焼成物や血炭を入れたり、焼成すると金属酸化物になる塩類を入れたりして、 $900^{\circ}C$ で焼成する記載がある。

②については導電性には黒鉛を入れると良いが、黒鉛は気孔率が減少するため木炭のみを用い、木炭をつくる木の種類に関する研究も行われた。

③については電極に撥水性を与える方法として、石油ベンジンや二硫化炭素の様な揮発性の溶剤に、パラフィン溶解し、炭素電極に浸透後溶剤を揮発させ、パラフィンの薄い膜を作る方法を採用した。金属石けんを使用する案もあった。

塩化アンモニウム空気湿電池を変形改造した電池に、空気乾電池がある。炭素極を直接賦活するか、活性炭を固め、布や紙で包み、亜鉛缶に挿入し、周囲空間に糊状塩化アンモニウム電解液を充填している。活性炭に数%の二酸化マンガンを混入するので、初期電

圧が高い。この電池も通信用等に使用された。空気湿電池より取り扱い易い特長があるが、放電性能は空気湿電池が優れているので、空気乾電池は限られた用途で用いられたようである。

3.3 携帯用電源としてのマンガン乾電池の技術

明治から大正にかけてのマンガン乾電池はどのようなものであったか、特許を参考にして考察する。

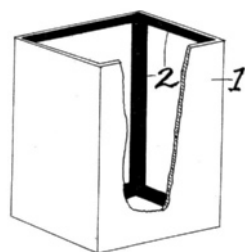
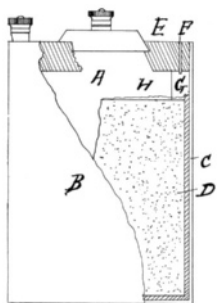


図3.7 マンガン乾電池の特許¹⁴⁾ 図3.8 亜鉛缶の特許¹⁵⁾

図3.7は1908（明治41）年に、屋井先蔵が出願した特許で「発電要素の上部を、発生したガスは通すが湿度を通さない粘着性の物質で覆い、貯蔵性を改善した」ものである。Aは炭素板、Dはマンガンと黒鉛からなる正極作用物質、Bは亜鉛外装容器、Eは上部密閉物、Fはガス抜き毛細管、Hは本発明の要点で、合剤上層部等をガスを通し湿分を通さないコールタール等の粘着物で覆う。図3.8は1916（大正5）年に同じく屋井先蔵が出願した亜鉛缶の正極に対応しない所に絶縁性塗料を施し、亜鉛の消耗を防止する特許である。このような特許から、当時灯火用の乾電池は板状の電極を交互に配置して、同極の電極どうしを結線し、大電流を取り出せるように考慮した電池である。電極形状は角

形はかなり大形の電池である。

この当時の乾電池の品質について、通信省電気試験所の脇坂寛一、小島潔の講演記録として大正6年1月1日付の「電気化学」雑誌に掲載された内容を、曲淵が日本乾電池工業会の機関誌「乾電池」に次のように紹介している¹⁶⁾。

「一次電池は一般に電信電話用、信号用、携帯電灯点火用等に広く使用されているが、一次電池には数多の種別があり、長短があり現状の使用状況を次表で示している」また「乾電池は数個の優秀な見本をつくるのは必ずしも困難では無いが、数千個を見本のように作るのは、1, 2の製造会社を除いては大変難しく、したがって通信省では乾電池を全面的に使用していない。しかし乾電池は液体一次電池^(注)に比較し、場所をとらず、保守の手数もいらないので便利であり、鉄道院、警視庁、海軍省等は液体電池を乾電池に切り替えている。特に米、独では通信用電池として乾電池が採用されており、わが国でも品質の均一性と価格が合えば通信省通信用に現在使用の液体一次電池約50万個の代替品として使用できる」と記載している。

表3.1は大正初期における電信、電話、鉄道、軍用等主要官営の電池の年間使用量を示したものである。さらに脇坂、小島らは当時の乾電池の技術改良項目について次のような指摘をした。

- ①内部配列の変更（極板を交互に増やし、並列接続により大電流向けにする）
- ②極板形状の変更（炭素板の表面凹凸、亜鉛板の波状、ヒダ付け等で面積を増大）
- ③電解液の塩類、正極剤の添加物の検討
- ④電解液吸収剤の検討
- ⑤ガス放散・乾燥防止（粘着性物質で被覆、グリセリンの注入など）

表3.1 大正4年における電池の種類と主要官営の年間使用量¹⁶⁾

	ダニエル電池	レ克蘭シー電池	バイクロメート電池	グラビチー池	各種乾電池	計
通信省	100,975個	304,926個	58,043個	8,574個	15,834個	488,352個
朝鮮総督府	5,787	728	—	344	16,743	23,602
関東都督府	1,620	3,860	552	146	6,763	12,941
台湾総督府	4,300	3,620	382	276	3,896	12,474
陸海軍用	—	—	—	—	50,000	50,000
鉄道用	28,893	—	—	—	80,000	108,893
主なる用途	電信・電話用及び信号用	短距離電話加入者	長距離電話加入者	電話交換手送話用及び電話信号用	電信電話用、鉄道	

⑥電解液（又は水）を電池使用時に注入

⑦亜鉛板の交換方式

（注）

液体一次電池とは3.1項に記載したダニエル電池、ル克蘭シェ電池、バイクロメート電池、グラビチー電池を示している

さらに当時の乾電池の品質については「市場の製品を購入して評価すると、同一重量の電池に対し約3倍の性能の差、同一価格の電池で約5倍の性能の差がある」としている。

大正年代中期のわが国の乾電池業者は、東京で13社、大阪5社で全国で18社の記載がある¹⁷⁾。家内工業のような乾電池業者もあり、灯火機器会社の意向で、種々な寸法、価格の電池が作られていたことが想像できる。

昭和10年頃の乾電池製造の状況が、松下乾電池株式会社（現松下電池工業）が流通業者向けに刊行した「乾電池の知識」¹⁸⁾の中に窺える。当時の製造工程、品質管理については次のように整理できる。

- 製造工程に従った素電池を、用途に応じて連結加工し製品とする（複数個の組電池が普通であった）。
- 電池の用途（高電流用、ラジオ用など）に従って原料の配合を行う。
- 製品は毎日若干数を研究保存室に保管し、1か月毎に保存電池の電圧、電流を測定する。
- 10日毎に製品の点火試験を行っている。
- 点火試験室は二重壁、二重ドアで室温は常に20度に保たれている。

以上のような記載から、毎日の生産品の抜き取り調査による品質管理が窺える。当時のマンガン乾電池の製造工程を図3.9に示した。

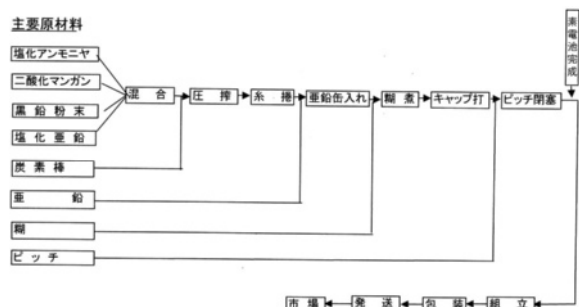


図3.9 昭和10年頃の乾電池の製造工程¹⁸⁾

1937（昭和12）年に日華事変、1941（昭和16）年に太平洋戦争勃発という戦時下において、軍需品調達、企業整備等で、乾電池業界も苦難の時代であった。この辺の詳細については、日本乾電池工業史¹⁹⁾に詳細を譲るが、電池の技術的な観点では、品質を大幅に改善したなどの特筆すべき記録は見当たらない。

電池の材料については、1938（昭和13）年鐵興社（現東ソー）山形工場で低温法による電解二酸化マンガンの生産を開始した²⁰⁾。また、1942（昭和17）年に電気化学工業がアセチレンブラックの生産を開始した²¹⁾。1944（昭和19）年東京芝浦電気（現東芝）が鷺津工場で高温法による電解二酸化マンガンの製造を開始²²⁾していること等を記載しておく。

当時の乾電池の規格はどのようなものであったか。わが国で、乾電池に関する国家規格が初めて制定されたのは、1934（昭和9）年である。これがJES第257号である²³⁾。この規格には一般用、素電池、燈火用、無線用の分類があり、22種類の電池が規定されている。

当時は灯火用の用途が主であり、灯火用は円筒形の素電池を2～4個直列に接続した組電池の規格として規定されていた。この規格のほかに、陸軍、海軍、鉄道、通信関係それぞれ個別に規格があり、わずかな寸法の違いで別品種になるなど煩雑を極めていた。

その後、陸海軍、官庁、乾電池メーカーの努力で、軍用も盛り込み、乾電池の規格を大幅に整理統合して1941（昭和16）年に、臨時日本標準規格第205号が制定された²⁴⁾。この規格には、一般用、無線用、燈火用、特殊乾電池の4種別に30種の乾電池が規定された。この規格を表3.2に示した。

この規格に初めて、単1、単2、単3形乾電池が登場する。表3.3には性能規格を示した。

この規格では当時の戦局の影響を受け、耐寒乾電池、耐熱乾電池の需要が高まり、それぞれの性能規定がある。普通乾電池は20℃における規定値、耐寒乾電池は-40℃における規定値を示し、耐熱乾電池は40℃湿度90%のもとに4週間貯蔵した後の劣化率を示してある。塩化アンモニウム電解液のマンガン乾電池は、-20℃を過ぎると電解液が凍結するため、内部抵抗が急増し、電池としての機能を果たさないため、耐寒用の電解液が必要で、塩化カルシウムを主体とした電解液が考案された²⁵⁾。

3章で取り扱った内容は、電話機と共に電池が輸入されてから明治、大正、昭和（終戦まで）にわたって、約60年ほどの期間である。

電話機の開設にともない、据え置き用の湿電池が当初輸入された。その後は内製もされたであろうが、当時の湿電池はル克蘭シェ電池を除くとダニエル電池やバイクロメート電池などで、硫酸や重クロム酸を使用している。したがって取り扱いや保守も大変であったであろう。電話用の電源はやがて据え置き用の空気湿電池に変わり、本格的に使用されるようになった。

携帯用の乾電池は、灯火用等の用途が主であったよ

表3.2 臨時日本標準規格第205号 (1941年制定)²⁴⁾

種別	細別	記号	公称電圧 V	外形寸法 mm				
				径	幅	長	高	端子を含む高
一般用乾電池	平角形 2号	乾 11	1.5		55±1.5	100±1.5	150±1.5	168 以下
	" 3号	" 12	1.5		48±1.5	88±1.5	118±1.5	135 "
	" 4号	" 13	1.5		35±1.5	65±1.5	92±1.5	104 "
	" 5号	" 14	3.0		46±1.5	90±1.5	120±1.5	135 "
	" 6号	" 15	3.0		35±1.5	70±1.5	85±1.5	100 "
	正角形 1号	" 21	1.5		75±1.5	75±1.5	145±1.5	160 "
	" 2号	" 22	1.5		35±1.5	35±1.5	85±1.5	95 "
	丸形 1号	" 31	1.5	75±1.5			145±1.5	160 "
無線用乾電池	B型 1号	乾 41	45		80±1.5	210±1.5	190±1.5	213以下
	30連 2号型	" 42	45		110±1.5	180±1.5	145±1.5	160 "
	B型 4号	" 43	45		110±1.5	130±1.5	190±1.5	87 "
	B型 8号	" 44	22.5		65±1.5	103±1.5	145±1.5	85 "
	B型 18号	" 45	22.5		62±1.5	100±1.5	48±1.5	
	C型 1号	" 51	6.0		32±1.5	115±1.5	75±1.5	90 "
	C型 2号	" 52	4.5		35±1.5	100±1.5	75±1.5	95 "
	C型 4号	" 53	4.5		25±1.5	80±1.5	70±1.5	85 "
	3連 2号型	" 54	4.5		28±1.5	80±1.5	60±1.5	75 "
	C型 129号	" 55	3.0	14±1				100 "
灯火用乾電池	単一	" 61	1.5	33±1				60—1.5
	単二	" 62	1.5	25±1				48±1.5
	単三	" 63	1.5	14±1				48±1.5
	92式	" 64	4.5		35±1.5	100±1.5	82±1.5	
	4連 1型	" 65	6.0		85±1.5	85±1.5	100±1.5	
	(5号)	" 66	4.5		53±1.5	60±1.5	79±1.5	
	(6号)	" 67	3.0		31±1.5	58±1.5	77±1.5	
(7号)	" 68	7.5		44±1.5	66±1.5	84±1.5		
第一特殊乾電池	導通	" 71	1.5	43±1.5			70±1.5	81.5 以下
	丸 2型	" 72	1.5	50±1.5			135±1.5	150 "
第二特殊乾電池	注液 1型	" 81	1.5		75±1.5	100±1.5	120±1.5	135 "
	注液 2型	" 82	1.5		55±1.5	55±1.5	120±1.5	135 "

表3.3 臨時日本標準規格第205号の性能規格²⁴⁾

種別	細別	普通乾電池 容量または 持続時間	耐寒乾電池 容量または 持続時間	耐熱乾電池容 量または持続 時間の劣化率	放電抵抗 (Ω)	放電終止電圧 (V)
一般用乾電池	平角形 2号	75Ah 以上	8Ah 以上	7 % 以下	5	0.75
	" 3号	30 "	3.5 "	7 "	5	0.75
	" 4号	15 "	1.2 "	10 "	10	0.75
	" 5号	10 "	—	—	20	1.50
	" 6号	2 "	0.2 "	15 "	40	1.50
	正角形 1号	30 "	7.0 "	7 "	5	0.75
	" 2号	5 "	0.5 "	10 "	20	0.75
	丸形 1号	50 "	5.5 "	7 "	5	0.75
無線用乾電池	B型 1号	250 h 以上	25 h 以上	20 %以下	5000	34
	30連 2号型	250 "	22 "	20 "	5000	34
	B型 4号	60 "	7 "	23 "	5000	34
	B型 8号	60 "	7 "	23 "	2500	17
	B型 18号	40 "	5 "	23 "	2500	17
灯火用乾電池	単一	33 h 以上	4 h 以上	15 %以下	10	0.5
	単二	12 "	1.5 "	20 "	10	0.5
	単三	2.5 "	0.5 "	30 "	10	0.5
	92式	35 "	5 "	15 "	30	1.5
	4連 1型	35 "	5 "	15 "	40	2.0

うであるが、治工具を使用した程度の家内工業が多かった。乾電池の構造については角形状が主であり、かなり大形の電池であった。単1、単2、単3等が規格に登場するのは、1941（昭和16）年からである。

電池の性能評価機器は勿論あまりなく、電池の技術についての知識を得るにも身近には適当なものがなく、試行錯誤で技術的改善が続けられていたと考えられる。当時市販されていた電池は、品質のバラツキが大きく、電池の保存寿命や電解液の漏液問題を抱えながらの商売であったと想像できる。この期間を（品質模索時代）とした。

〈引用文献〉

- 1) 「日本乾電池工業史」P4（昭35年）日本乾電池工業会
- 2) G.W.バイナル「一次電池」P14（昭40年）
日本乾電池工業会・技術委員会
- 3) 「日本乾電池工業史」P14（昭35年）日本乾電池工業会
- 4) 曲淵：「乾電池」第521号P4（昭44年）
日本乾電池工業会
- 5) 扇本、若目田、高津、村尾：「改訂；電池工学」P26
（大正13年8月訂正版）建築書院
- 6) 「日本乾電池工業史」P4（昭35年）日本乾電池工業会
- 7) 扇本、若目田、高津、村尾：「改訂；電池工学」P38
（大正13年8月訂正版）建築書院
- 8) 扇本、若目田、高津、村尾：「改訂；電池工学」P41
（大正13年8月訂正版）建築書院
- 9) 扇本、若目田、高津、村尾：「改訂；電池工学」P27
（大正13年8月訂正版）建築書院
- 10) 牧野：「湿電池及乾電池」P17（昭14年）昭晃堂
- 11) 牧野：「湿電池及乾電池」P21,22（昭14年）昭晃堂
- 12) 「日本乾電池工業史」P276（昭35年）日本乾電池工業会
- 13) 牧野：「湿電池及乾電池」P32（昭和14年）昭晃堂
- 14) 特許第14795
- 15) 特許第31266
- 16) 曲淵：「乾電池」第532号P1（昭和44年）
日本乾電池工業会
- 17) 宮崎：「フラッシュ」第104号P4（1951年）
日本乾電池工業会
- 18) 「乾電池の知識」P16（昭11年）松下乾電池株式会社
- 19) 「日本乾電池工業史」P49（昭35年）日本乾電池工業会
- 20) 「鐵興社三十五年史」P97（昭36年）株式会社鐵興社
- 21) 「デンカ60年史」第2章P295（昭52年）
電気化学工業株式会社
- 22) 「高橋：「二酸化マンガと電池」P15（昭46年）
日本乾電池工業会
- 23) 「日本乾電池工業史」P285（昭35年）

日本乾電池工業会

24) 「日本乾電池工業史」P291（昭35年）

日本乾電池工業会

25) 「亀山：「電気化学の理論及应用・上巻・Ⅱ」
P141（昭34年）丸善

4 | 高性能乾電池の助走時代（～昭和37年）

終戦後のわが国は、全ての面で新しい出発であった。乾電池産業も戦禍で荒廃した工場の復旧に注力する中で技術開発努力が続けられた。その一つは米国の技術の習得であった。もう一つは業界と学界が一体となって課題を解決したことである。

(1) 米国技術の刺激と技術習得

米国製乾電池の入手により、その品質の高さに驚き、業界全体として技術習得を指向していった。米国の技術習得については、当時各社がそれぞれのつてを頼り、米国の情報入手に懸命に努めていたが、それと並行して、乾電池工業会としての動きが窺える。

日本乾電池工業会が昭和26年12月に発行（非売品）した「米国に於ける乾電池工業の現況」¹⁾がある。

これは東洋乾電池株式会社（現 三菱電機ライフネットワーク）の藤室益三社長が、米国で調査した資料の報告会速記録をまとめたもの（A5判80ページ）で、会員配布用に発行したものである。

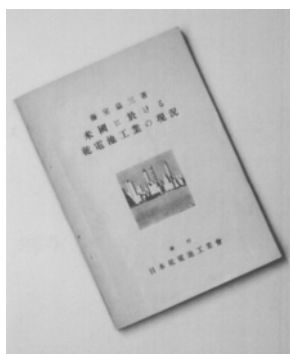


図4.1 「米国に於ける乾電池工業の現況」¹⁾
（日本乾電池工業会発行）

この本の目次を紹介するとつぎのようである。

- 1) 序言、全般問題
- 2) 調査資料（文献並びに参考書、規格、型録、説明書、学会、業界等の集会並びに展示会、見本）
- 3) 米国乾電池メーカー（ナショナルカーボン、レオバック、バージェス、ゼネラル・ドライ・バッテリー、オリン・インダストリーズ、ブライトスター、マラソン、ユー・エス・エレクトリック）
- 4) 陸軍通信隊（シグナル・コー）と軍用乾電池
- 5) 使用資材の調査（二酸化マンガン、カーボンブラック及びアセチレンブラック、黒鉛、亜鉛、塩化アンモニウム、塩化亜鉛、澱粉及び小麦粉、電極棒（カーボンロッド）、ワックス、コンパウンド及

びパラフィン、紙（各種）ビニール及びプリオフィルム、活性炭）

- 6) 乾電池用製造機械
- 7) 品種から見た乾電池工業（マンガン乾電池、積層乾電池、水銀電池、その他の特殊乾電池）
- 8) 製造及び工作方式
- 9) 主要用途及び新規応用方面から見た乾電池（軍用、電信電話用、有線、無線、燈火用、フラッシュウライトとランタン、鉄道及び信号用、着火用、起爆用、ラジオ用；「A」、「B」、「C」、「パック」、補聴器用、その他の応用方面）
- 10) 販売面から見た乾電池
- 11) 結び

藤室の講演会聴講の様子や、講演会に展示した各種サンプル、そして後日発行されたこの藤室の報告記への取り組みを見ると、当時の乾電池工業会の会員である電池メーカーの、真剣な知識吸収欲が窺える。

(2) 産官学一体の課題解決

懐中電灯などに、乾電池の需要が高まってきた状況ではあったが、一企業では乾電池の研究開発に資金を投ずる余裕もない状況であった。そのような中で電池メーカーと関西の諸大学の技術関係者が中心となり、電気化学協会の中に、専門部会として「電池技術委員会」を創設した。昭和26年であった。電池技術の向上・推進を目標としたもので、業界相互の情報交換と、学界・業界の協力態勢における研究の場であった。

昭和56年に電池技術委員会30周年を記念した記念誌の巻末に、「電池技術委員会の歩み」があり、30年間に委員会で取り上げた「研究課題」がすべて記載されている²⁾。表4.1は電池技術委員会が、発足（昭和26年）してからの10年間（昭和36年まで）に注目して委員会の活動状況をまとめたものである。

表4.1 電池技術委員会・研究課題と課題の検討回数
（昭和26～36年の10年間でまとめたもの）

	昭26年	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	合計
委員会の回数	3	10	11	10	10	9	8	9	10	10	8	97
(研究課題)												
二酸化マンガン関係	3	8	11	12	13	11	7	8	4	6	1	84
亜鉛関係	3	7	1	4	1	1	4	3	2	2	1	29
電解液・糊料(デンプン)		4	4	4	4	2	3	2			1	20
電池・合剤関係	1	3	7	9	4	4	1	2	1	3	1	36
炭素棒			4	1								5
黒鉛・アセチレンブラック	1	3	3	1	1	1	2					12

委員会はほとんど毎月開催され、マンガン電池を中心として、種々の課題が検討されている。昭和26年から36年の10年間で、97回の電池技術委員会が開催された。委員会での研究課題の状況は以下の通りで、この10年間に合計186件の課題について検討したことになる。

○二酸化マンガン；天然二酸化マンガン、天然二酸化マンガンの改質、化学合成二酸化マンガン、電解二酸化マンガン、二酸化マンガンの結晶解析や分析法などで84件。

○亜鉛；防食、分析方法など29件。

○電解液・糊料；塩化アンモニウム、塩化亜鉛、デンプンなど20件。

○電池・合剤；合剤組成、放電反応、分析など36件。

○炭素棒；5件。

○黒鉛・アセチレンブラック；12件

以上電池技術委員会では取り上げられたこれらの課題の多くは、電池に携わる人達の基盤となる技術的知識を高めただけでなく、工業化、実用化にも寄与するところが大きであった。



図4.2 電池技術委員会30周年記念誌の写真

4.1 当時の電池構造、電池材料

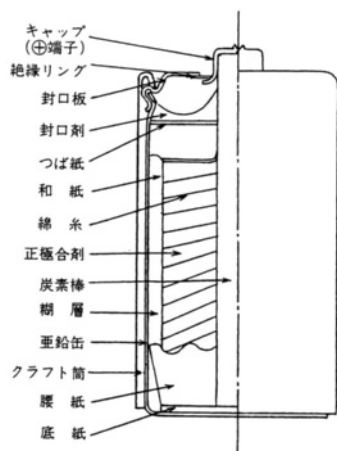


図4.3 1950年頃の電池の代表例³⁾ (電池便覧)

1950 (昭和25) 年当時の電池構造³⁾を図4.3に示した。当時の乾電池の特徴を以下に記載する³⁾。

- (1) 亜鉛缶は亜鉛板を裁断し、円筒状にし側面と底をハンダ付けした。下請けの家内工業が電池工場を支えていた。したがって、寸法精度や、ハンダ付けの品質問題もあった。そのため金型を使用したプレス加工の板絞り方式亜鉛缶が検討された。しかし多段階の絞り加工であることと、当時は歩留まりも良くなかった。そのため、家内工業によるハンダ付け缶の方が安く、板しぼり方式は広く導入には至っていない。電池の負極端子は、露出した亜鉛缶の底部が兼ねていた。
- (2) 亜鉛缶の外側面には、紙筒が外装体を兼ねていて、上部 (肩部) で封口板とともにカシメた。
- (3) 炭素棒を中心に成形した合剤を、和紙で包み、木綿糸で巻いて固定した。
- (4) 上記の成型合剤をクラフト紙の腰紙と共に亜鉛缶内に挿入し、デンプンを溶かした電解液 (塩化アンモニウム-塩化亜鉛水溶液) を注入し、亜鉛缶を肩まで湯浴 (60℃、5分位) し、電解液を糊化させた。

〔電解液 (糊液) の組成〕

デンプン	15~30%
塩化アンモニウム (NH ₄ Cl)	15~25%
塩化亜鉛 (ZnCl ₂)	10~30%
水	60~80%

なお、亜鉛缶防食のためのアマルガム化は電解液に一定量の塩化第二水銀 (HgCl₂) を溶解し、注液後に亜鉛缶内面に水銀を析出させる方法が一般的であった。

- (5) 封口はつば紙の上にアスファルトを充填し、中心部の炭素棒と亜鉛缶の内面に接着させるように封口する方式であった。

当時の乾電池材料については、1949 (昭和24) 年10月に開催された日本乾電池工業会の技術委員会が、表4.2に示したような「乾電池素材品質規格」を検討している⁴⁾。

亜鉛は純度98%以上とし、板状の亜鉛を加工するため、「展性が優れていること」の記載がある。

二酸化マンガンは、当時天然品が主体であった。特に北海道から採鉱された天然二酸化マンガンは純度、物性が乾電池用として優れていたため、「これが存在する限り、わが国はで人造品マンガンは問題ではない」⁵⁾とまで言われていた。〔北海道鉱石の分析値；MnO₂92.23%、Fe1.10%、SiO₂2.98%、水分1.67%〕⁵⁾

人造二酸化マンガンは硝酸マンガンを焼成した合成品と、電解二酸化マンガンもあったが、価格が高く、一部の高級品に使用されていた模様である。

表4.2 昭和24年当時の乾電池素材品質規格⁴⁾

素材名	要
1. 亜鉛	純度98%以上にして充分塑性の勝れたもの 不純物中 鐵分 0.2%以下 銅分 0.05% 鉛分 0.8% カドミウム 0.5%
2. 二酸化マンガン	A 天然品 純度80%以上 粉末度 不純物中 鐵分 2%以下 (50~120メッシュ) 銅分 0.05% PH 5以上
	B 人造品 純度85%以上 PH 5以上 不純物中 鐵分 0.1%以下 粉末度—50メッシュ 銅分 痕跡 水分「サラサラ」 鉛分 1%以下 した程度 アンチモン 0.01%以下
3. 黒鉛	A 土状 固定炭素85%以上 (灰分15%以下) 不純物中 鐵分 2%以下 銅分 0.05% 粉末度150メッシュ以上二酸化マンガンと充分密着性あるもの
	B 鱗状 固定炭素90%以上 (灰分10%以下) 不純物中 鐵分 2%以下 銅分 0.05% 水分 1%以下
	C 人造 化學的純度決定固定炭素90%以上 不純物中 鐵分 1%以下 銅分 痕跡 水分 1%以下 粉末度—200メッシュ比抵抗0.03Ω/30疋毎平方厘
4. 鹽化アンモン	純度99%以上にて無色なる平均熱収率0.05%以下 不純物中 鐵分 0.02%以下 銅分 痕跡 水分 3%以下 PH5—6
5. 鹽化亜鉛	純度96%以上 不純物中 カドミウム 0.002%以下 鐵分 痕跡 銅分 痕跡 硫酸根 0.05%
6. 酸粉	酸粉質85%以上 不純物中 水分 15%以下 灰分 0.2% 鐵分 0.005% 銅分痕跡
7. 炭素電極	固定炭素 85%以上 (灰分15%以下) 固有抵抗 0.05オーム 抗切力 120疋毎平方厘
8. 糸	カタン糸 30番 切断力 1,000 50番 850

黒鉛は天然黒鉛（土状黒鉛、鱗状黒鉛）が主体であった。黒鉛の役割は当然ながら、導電剤としての働きである。現在のマンガン乾電池に使用されているアセチレンブラックのように、導電性と共に電解液の保持力を重視する考え方はない。この材料部品規格表の末尾にある綿糸は、成形合剤を包んだ和紙を巻き止める綿糸（カタン糸）である。

4.2 当時のマンガン乾電池の品質

教育発注⁵⁾

1949（昭和24）年、米軍特需に応じることになったわが国の電池産業は、需要量の多さと共に、米軍の規格のレベルの高さに驚いた。特に規格は実用に即した間欠放電と、貯蔵特性、耐漏液試験を重要視したものであった。そのためしばらくの間、わが国で調達する乾電池に限り、教育発注という形で、特別な仕様書（JAN仕様書）が適用された。特に高温貯蔵（45℃、3ヶ月貯蔵）後の電池性能の試験などは、当時の乾電池では極めて厳しいものであった。

品質管理の面でも詳細な指示があり、不合格になると罰金を払わねばならないことになっていて、各メー

カーは生産量上げるための製造設備の増強と、品質の向上に真剣に取り組んだ。その効果もあり1954（昭和29）年にはJAN仕様がMIL仕様（米軍仕様）に切り替えられた⁶⁾。

戦後、電力事情が悪く、灯火用乾電池の大変強い需要を受け、家内工業的メーカーも含め電池メーカーは数10あった。しかし米軍特需に対応できたメーカーが品質と量産技術の面で一段と進歩したなかで、対応出来ない小さな工場が消えていった⁷⁾。

この米軍特需によって、わが国の電池産業のレベルは一段と近代化に近づいたことと考えられる。

4.3 わが国の乾電池規格について

特殊品や一般品でも需要の減った品種を整理し、11種の乾電池につき1947（昭和22）年に日本標準規格であるJES電気8501が制定された。しかしあまり品種を減らしすぎ不便を感じる面もあったので、5品種追加し翌1948（昭和23）年11月に改訂が行われている。この規格に「特単1」という名称が登場する⁸⁾。当時の乾電池の通常用途は、灯火用が主であった。しかしこの灯火用乾電池に粗悪品が多く、評判が悪かったので、この評判を一掃する目的で生まれたのが単1（UM-1）に対する「特単1（UM-1A）」であった。価格は高くても使用寿命、保存性能共に優れたものとした。需用者が好んでこれを使用するようになったとき、この特単1のみを規格にすることとした。単1乾電池の性能を一段と向上させようという狙いであった。

そのため規格には両品種並べ、5Ω連続放電0.75Vまでの持続時間を単1（UM-1）乾電池400分に対し特単1（UM-1A）は2倍の800分と規定した。特単1を製造しようとするメーカーは、まずサンプルを通産省電気試験所に提出して、製造直後の試験はもちろん、40℃3か月保存後の試験などに合格してからでないと製造できないように決められた。やがて大多数のメーカーがこの資格を取って市場には次第に特単1が出回るようになった。特単1は性能面では好評を得たが価格面では難色があり、両者の中間ぐらいの性能の乾電池を普通単1級の価格で販売するようなどころも出てきて、品質競争がようやく激しくなり、単1の性能ばかりではなく、全般的に向上するようになった。普通単1なみの価格で性能のよいものが出回るようになったので、初期の目的を達成した。

実用に即した間欠放電方式、短絡電流値を廃止する等1949（昭和24）年工業標準化法の施行によって、JESをJIS（日本工業規格）に切り替えた。この機会に

これらを織り込んで、1951（昭和26）年2月にJISC8501を制定し、翌1952（昭和27）年大型乾電池を規格に追加し全品種JISに切り替えた。この規格の制定後はそれまでの平三とか単1という呼び方は通称とし、正式名はFM-3とかUM-1という記号で呼ぶようになった⁸⁾。

電池の品質では特に貯蔵性能と耐漏液が重要であるが、この観点で当時の電池はどのようなレベルにあったのであろうか。

1954（昭和29）年8月15日発行「乾電池」⁹⁾に「携帯用受信機懇談会」に関する記述がある。その中で乾電池メーカーへの強い要望として、2つの記載がある。

- 1) ラジオ用の組電池は、セットメーカーの要望によって製造しているため、寸法の件で需用者に迷惑がかかっている、組電池の規格統一をしてほしい。
- 2) 市場にある金属ジャケットのリークプルーフ形の電池も漏液しており、ラジオのセット全部が不良になってしまうので、ラジオ用として特別になっても、是非技術的に解決する対策を立ててほしい。

また1955（昭30）年に関係官庁担当官も出席した第59回技術委員会で「JIS規格の改正に際し、是非UM-1,2,3等に対する耐漏液試験と、1か年の貯蔵性能を規定出来るよう努力してほしい」旨の要望が出された記載がある¹⁰⁾。

4章で取り上げた期間は終戦後の10数年の期間である。米国技術の刺激を受け、技術習得を指向しながら、一方で業界・学界の協力態勢での研究の場が設けられ、いろいろな課題が追求された。ここでの知識の蓄積が、やがて訪れる高性能・超高性能乾電池の実現の力になったと考えられる。この期間を高性能乾電池の助走時代（技術習得時代）とした。

ここで当時の米国からの技術について整理しておきたい。

米国の技術のポイント

- 1) 手先の器用さにたよった製造ラインに対して、機械で自動的に製造する量産技術が確立していた。
- 2) 部品類の製造や加工技術に隔たりが大きかった。たとえば亜鉛缶の衝撃押し出し方式である。一工程で亜鉛ペレットから亜鉛缶を製造する衝撃押し出し法など、わが国の電池メーカーの製造設備と隔たりが大きかった。

わが国では1954（昭和29）年、岡田乾電池（株）と米国レイ・オ・バック社との合弁会社が設立され、米国の製造ラインによる乾電池製造が開始された¹¹⁾¹²⁾。

特長の一つは熔融亜鉛から亜鉛の厚板を製造し、打ち抜いたペレットを、黒鉛と共に転磨したのち、その

ペレットを凹状のプレスダイにセットし、パンチで衝撃荷重を働かせ、亜鉛の流れを起こさせ、1工程で製缶するものである。亜鉛を薄板に圧延する工程も必要なく、直接缶にできるため、作業効率が高く注目を集めた。その後各電池メーカーもこの方法に進み現在に至っている。

図4.4は衝撃押し出し法を図解的に示した。

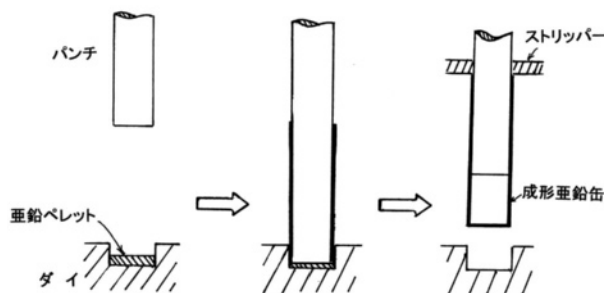


図4.4 亜鉛缶の衝撃押し出し法の図解

その他にも紙筒の自動製造器や、裸合剤（紙巻き・糸掛けを省略）、自動注液、エージング後の製品の自動検査などがあり、その製造ラインはわが国の電池メーカーの強い関心事であったと想像される。電池の構造は、アスファルトで封口した素電池を防水処理した紙筒で内包装し、金属外装したものであった。

当時の乾電池の品質を総括すると、次のような問題点にまとめることができる。

乾電池の貯蔵性能

貯蔵電池の性能は電池の封口状態と密接に関係がある。機密に封口することが、電解液の蒸発防止には必要である。しかし放電によって正極合剤内がアルカリ性へ偏り、アンモニアガスが発生し易くなること。亜鉛が腐食すると水素ガスの発生があること。これらのガスを中心の炭素棒を通して外部へ逸散することを期待している。したがって水分の逸散も起こる。また、アスファルトで封口した封口界面のバラツキも問題である。そのためアスファルトに、各種の樹脂（ガム）等を混ぜ、アスファルトと亜鉛缶内面との接着や、炭素棒との接着性を改善して封口性の改良に努めていた。しかし貯蔵性能の信頼性が今一つであったと考えられる。

電解液の漏液

1) 放電反応による電解液の溢液現象¹³⁾

塩化アンモニウム系電解液では放電で溶解した亜鉛が、アンミン錯塩 $Zn(NH_3)_2Cl_2$ を形成して亜鉛極の近傍に結晶となって析出する。この析出

物ができると、亜鉛イオンの合剤内部への拡散を妨害する。このため亜鉛近傍の亜鉛イオンの濃度が高まる。その結果浸透圧で合剤内部から亜鉛極近傍に電解液が引き寄せられる。引き寄せられた電解液は、合剤上部の空室部に流れ出る。このようにして溜まった合剤上部の電解液は、空室部の容積との関係で、電池外部への漏液につながる。この現象は重負荷連続放電で発生しやすく、塩化アンモニウム系電解液での課題であった。

2) 過放電による電解液の漏液

正極の作用物質が電池反応を終了しても、外部回路が形成されていると、正極の電位が負極亜鉛の電位になり、正極から水素ガスが発生する。ガス圧が高まるとアスファルト封口体を押し上げて水素ガスが電池外部に出るとともに電解液が漏液することがある。また、過放電があると亜鉛缶が局部的に薄くなり、破れて電解液の漏液につながることもある。

亜鉛缶の外側はクラフト紙を筒状にした内装紙筒があり、その紙筒に漏液した電解液が浸みて、電解液が電池端子に到着するのを遅らせる効果はあるが、時間がたつと外部に達してしまう。金属外装した場合でも、上記のような漏液を防げていない。したがって機器のスイッチを入れっぱなしにしない、電池を使い終わったら忘れずに機器から電池を取り出す、使用しない時は電池を機器から出しておくなどの注意を払わないと漏液トラブルを起こすことがあった。

〈引用文献〉

- 1) 藤室：「米国に於ける乾電池工業の現況」(昭和26年) 日本乾電池工業会
- 2) 電池技術委員会30周年記念「電池技術」P140(昭和56年) (社) 電気化学協会 電池技術委員会
- 3) 「電池便覧」増補版2章P54(平成7) 丸善
- 4) 宮崎：「フラッシュ」56号P5(1949年11月5日) 日本乾電池工業会
- 5) 横尾：「電池」P20(昭23年)(株) 集教社
- 6) 「日本乾電池工業史」P306(昭35年) 日本乾電池工業会
- 7) 高橋：電気化学(第27巻) P269(昭和34年)
- 8) 「日本乾電池工業史」P285(昭35年) 日本乾電池工業会
- 9) 「乾電池」第167号P2(1954年8月15日) 日本乾電池工業会
- 10) 「乾電池」第177号P6(1955年1月15日) 日本乾電池工業会
- 11) 「日本乾電池工業史」P71、P475(昭35年) 日本乾電池工業会
- 12) 「東芝電池三十年史」P69(昭60年) 東芝電池株式会社
- 13) 「電池便覧」増補版2章P59(平成7) 丸善

5 | マンガン乾電池の高性能時代(昭和38~43年)、超高性能時代(昭和44年~)

昭和30年代後半より、ラジオのコードレス化から始まり、その後の各種電子機器の発展へと移ってゆく中で、高性能乾電池への要求が強くなった。

マンガン乾電池の課題は、①放電持続時間の増加②耐漏液性の向上③保存性能の向上であった。

これら課題に向け、戦後の勉強期間に蓄積してきた技術知識を基礎にして、マンガン乾電池の改善が徹底して行われた時期であった。

性能改善競争の火ぶたを切ったのは、プラスチック成型部品を、いち早くマンガン乾電池の封口部材に使用した、松下電池工業の商品名「ナショナルハイトップ」であった。この乾電池が発売されて以降、各社は競って高性能乾電池の開発・発売を進め、やがて世界的にも優れた超高性能マンガン乾電池の生産に至った。

屋井先蔵がわが国で乾電池製造を開始して以来、電池の構成には大きな変化がないものの、製造方法については自動化が進み始めていた。すなわち米国の技術を見習って、裸合剤方式と亜鉛缶の衝撃押し出し方式を採用し、コンベヤー連結方式の自動化ラインになった。これが上記の課題を解決しながら大きく代わり始めた。

改善の技術的な項目についてはつぎの点を上げることができる。

- 1) 長年使用してきた、アスファルト部材による封口を、合成樹脂の成型部品に変更したことである。敢えて安いアスファルトを、部品単価の高い成型品に変更した。しかしこれは製造工程の自動化はもとより、品質のバラツキの少ない信頼性の高い製品への要になった。
- 2) 電解液を糊化した糊式から、ペーパーラインド方式へ変更した。このことにより、合剤量を大幅に増加でき、高容量化が達成できた。
- 3) 材料の改善
 - ・導電材としてそれまで用いられていた黒鉛を、鎖状構造の発達したアセチレンブラックに変更した。これにより電解液を保持した合剤とすることができた。
 - ・天然二酸化マンガンから、反応性が優れ純度が高い電解二酸化マンガンへ変更した。
 - ・水銀0(ゼロ)使用乾電池を達成した。これは主要材料関係の徹底した不純物減量努力が基となっている。
- 4) 製造方法の自動化が進み、各工程の加工精度が向

上し、電池性能のバラツキが少なくなった。

半導体関連産業の発展は、電池製造ラインも一新した。すなわち各種のセンサーの発展、マイコン等による統計演算処理技術の開発、製造加工でのフィードバック調整制御技術の開発による加工精度の進歩、これらの技術により電池製造ラインは、無人で高信頼性の製造ラインになった。

また、この期間は電池を取り巻く状況も大きく変化した。電子機器の進展で電池への要求が多様化し、新しい電池の開発や電池サイズの拡充があった。また、1980年代からは使用済み廃乾電池の水銀が社会問題となり、その解決努力が水銀を使用しない乾電池の開発に結びついた。

高性能乾電池、超高性能乾電池へ、電池材料や電池構成がどのように改善されたか、その技術の特長は何か、等について以下に述べる。

5.1 高性能時代、超高性能時代のマンガン乾電池

電池の材料メーカーが、電池メーカーの種々な要求に応え、どのような改善を行い、電池産業を支えてきたかを技術的な角度から調査した。

5-1-1 高品質な電解二酸化マンガンの開発

電池用の二酸化マンガンの合成方法は、化学法(CMD)と電解法(EMD)に大別できる。その他に活性度の低い天然二酸化マンガン(ACM)とする方法がある。ACMでは不活性な天然β-NMDを還元ばい焼した後、希硫酸で不均化処理を行い、電池用として活性なγ-MnO₂を生成する方法の報告が種々ある¹⁾。しかしMnO₂純度が電解二酸化マンガンに及ばないために、特性を生かした使い方になる。化学合成法による二酸化マンガン(CMD)は一般に比表面積は大きい、高密度が小さく、充填性が劣る。そのため高出力を指向する高性能電池には多くは使用されない。

高品質の電池を製造するには、純度の高い高品質の二酸化マンガンが必要である。特にアルカリ・マンガン電池の普及により、電解二酸化マンガンが主流となってきた。

わが国での電解二酸化マンガンの製造は、1938(昭和13)年に鐵興社(現東ソー)山形工場生産を開始した。この方法は炭酸マンガン鉱石を粉砕して、硫酸に

溶解した後、鉛電極を用いて低温電解を行うものであり、屋井乾電池との契約のもと、生産は昭和22年まで続き、1944（昭和19）年には100トン以上を生産した²⁾。

当時の電解法の条件が明らかではないが、硫酸マンガ電解液での鉛電極における電析二酸化マンガンは、鶴岡ら³⁾によると、電流効率、見掛け析出量ともに温度が高いほど高くなり、またMnO₂中のPb含有量が低温ほど多いという報告がある。陽極に酸化析出する電解二酸化マンガンの、生産性や乾電池用としての品質については、低温法が有利であるという報告は特にないようである（なお1953（昭28年）に鐵興社（現東ソー）が電解二酸化マンガンの生産を高温法で開始した）。

電解二酸化マンガンの改善が進み、黒鉛電極を使用した高温法が生産が、東京芝浦電気（現東芝）鷺津工場で1944（昭和19）年に開始されている⁴⁾。

戦後朝鮮動乱を契機に米軍特需が続き、わが国の電池メーカーは生産量を上げることと、質を高めることで成長した。主材料である電解二酸化マンガについても、1949（昭24）年に三井金属鉱業が生産を開始した。さらに前記した鐵興社（現東ソー）に続き、第一カーボン、阪神溶接機材、日本重化学工業といったメーカーが相次いで生産を開始し、品質的にも優れ、国際的な電解二酸化マンガンの供給国となった。

また二酸化マンガンの性質と電池反応の研究も、多くの研究者によってなされた。この背景には小沢らが構築した国際共通二酸化マンガ試料⁵⁾があったことを記載しておく。これは研究試料としてふさわしい天然二酸化マンガ、化学合成二酸化マンガ、電解二酸化マンガを各国から集め、国際共通試料として定め、研究用に希望者に供給できるようにしたシステムである。

電解二酸化マンガの特長は（1）電池の正極作用物質として非常に活性である（2）純度（不純物の含量が少ない）が優れていることである。

（1）については、電解二酸化マンガを製造する電極を鉛電極や黒鉛電極からチタン（Ti）電極への切り替えたことがある。鉛電極や黒鉛電極に対して消耗が無く、耐食的である。したがって、電極の形状の変化がないので品質の一定なものが製造できる特長がある。

（2）の不純物については、電池の環境問題の解決のため、水銀0（ゼロ）使用を目的とした過程で、不純物の減量は重要な課題であった。電解二酸化マンガ製造工程での種々の不純物対策の研究が実り、今日の高純度（超低不純物）の電解二酸化マンガ品質にまでなったのである。以下に電解二酸化マンガの製造方法と、水銀0（ゼロ）仕様乾電池のための、不純物減量

技術について述べる。

図5.1は原料鉱石に炭酸マンガ鉱石（MnCO₃）を用いた場合と、天然二酸化マンガ鉱石（MnO₂）を用いた場合を1つの図で示した電解二酸化マンガ（EMD）製造フローシートである⁶⁾。

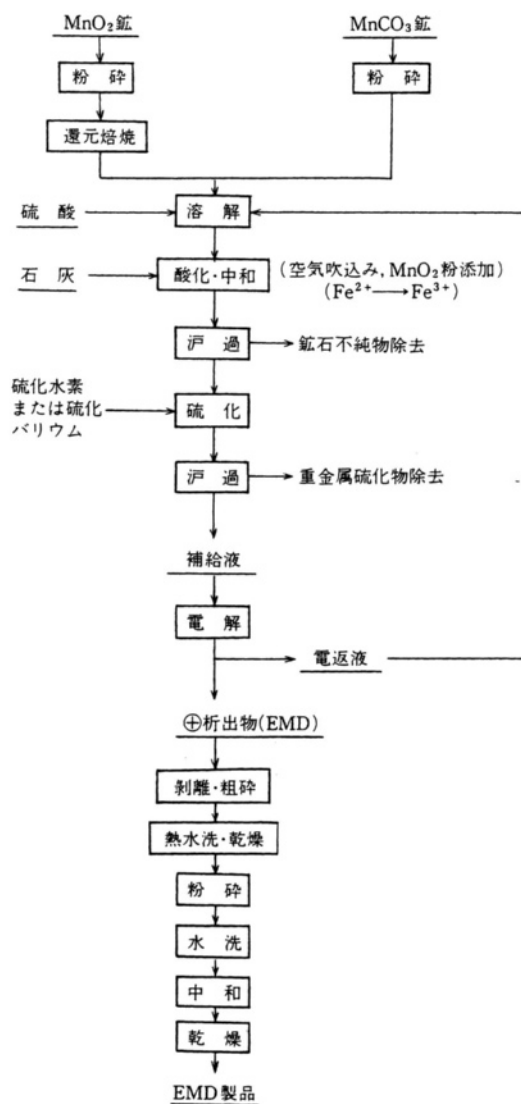


図5.1 電解二酸化マンガの製造工程⁶⁾

炭酸マンガ鉱石を原料とした場合、乾燥粉碎後に硫酸で溶解して硫酸マンガ溶液にする。天然二酸化マンガ鉱石を原料とした場合には、炭素あるいは油と共に加熱して、マンガを2価に還元（MnO₂をMnOに）してから硫酸溶解工程に移る。

表5.1に原料鉱石例の分析値を示した。

MnCO₃鉱石とMnO₂鉱石の原料鉱石を比較すると、MnO₂鉱石はMn品位が高いため、輸送効率が有利である。さらに硫酸で溶解したときの残渣が少ないなどの特長がある。しかし鉱石の還元ばい焼を行い、MnO鉱にして、硫酸溶解に移るために、ばい焼工程が必要である^{7) 8)}。

表5.1 二酸化マンガン原料鉱石の比較⁷⁾

%		
鉱種	MnCO ₃ 鉱	MnO ₂ 鉱
産地	ガーナ	豪州
Total Mn	30.7	50.1
硫酸可溶 Mn	30.1	0.7
SiO ₂	13.2	4.1
Fe	0.8	4.5
Zn	0.010	0.016
Na	0.005	0.094
K	0.014	0.44
Mg	2.7	0.14

硫酸に鉱石を溶解すると、不純物も溶出する。亜鉛のガス発生に有害なFe, Ni, As, Sb, Co, Moなどの不純物除去は、従来は鉄の共沈による除去だけであった。しかし不純物濃度のさらなる低減要求を満足させるため、硫化水素又は硫化ソーダによる硫化清浄工程を設け、不純物の濃度低減を達成した⁸⁾。

また、電解槽まわりの見直しも進めた。具体的には電極に通電するための銅クロスバーのコーティング効果があった。このような不純物削減効果を表5.2に示した。また電解槽の加熱用コイルも、鉛コイルからジルコニウムへの変更や、電解槽のFRP化も進めた⁸⁾。

表5.2 電解二酸化マンガンの不純物低減施策⁸⁾

不純物	実施項目	不純物品位
Pb Sb	-陽極板の材質変更 (Pb→C-Ti)	1000ppm → 100ppm
	-電解槽の材質変更 (Pb→FRP)	↓ 30ppm
	-加熱コイルの材質変更 (Pb→Zr)	↓ 2ppm
Co Ni Mo As Sb	-清浄工程の導入 (硫化清浄)	15ppm → <1ppm
		10ppm → 1ppm
		3ppm → <1ppm
		1ppm → <1ppm
		1ppm → <1ppm
K	-原料の変更	1500ppm → 100ppm
Cu	-銅クロスバーのコーティング	5ppm → <1ppm

表5.3⁹⁾で、Fe, Ni, Co, Cr, Sb, As, Moの不純物の含有量がさらに減量し、超高品質となっている。

たとえば、HHの品種では1981年にFeの量が0.007%であったが2002年には0.005%、同じくCoの量が0.0008%から0.0001%へと改善された。

5-1-2 水銀ゼロ使用の亜鉛缶

亜鉛缶に使用する亜鉛は、99.99%純度の亜鉛に衝撃加工性や亜鉛缶の硬度に対する考慮から、添加物を加えるが、その一つにカドミウムの添加があった。さらに電池製造時に、亜鉛缶内面を水銀でアマルガム化して、腐食を防止する方式が行われていた。

しかし環境問題を契機に、アマルガムの水銀を削除

表5.3 電解二酸化マンの品質例1981年当時の品質と2002年の品質の比較⁹⁾

Grade	Items	Initial (1981)		Performance Improvement (2002)		
		HH	HMH	HH	HH-P	HH-U
Chemical Properties						
MnO ₂	%	92.18	92.15	91.85	92.18	92.21
Mn	%	60.69	60.34	60.34	60.35	60.36
H ₂ O	%	1.36	1.26	1.32	1.27	1.41
Fe	%	0.007	0.007	0.005	0.006	0.006
Pb	%	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001
Cu	%	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001
Ni	%	0.0002	0.0002	0.0001	0.0001	0.0001
Co	%	0.0008	0.0008	0.0001	0.0001	0.0001
Cr	%	0.0004	0.0004	0.0008	0.0008	0.0008
Sb	%	0.0001	0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001
As	%	0.0001	0.0001	<0.0001	<0.0001	<0.0001
Mo	%	0.0002	0.0002	<0.0001	<0.0001	<0.0001
Na	%	0.22	0.22	0.20	0.20	0.20
NH ₃	%	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
SiO ₂	%	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
SO ₄	%	0.87	0.87	0.84	1.00	1.00
pH (Water Method)		6.4	6.8	6.7	6.5	6.5
Physical Properties						
Bulk Density	g/cm ³	1.71	1.56	1.76	1.80	1.83
Tapping Density	g/cm ³	2.31	2.16	2.35	2.43	2.50
S.S.A (by BET Method)	m ² /g	47	49	48	37	34
X-ray Pattern		γ-MnO ₂	γ-MnO ₂	γ-MnO ₂	γ-MnO ₂	γ-MnO ₂
-200 mesh (Dry Sieve)	%	89.2	100.0	89.9	89.8	89.9
-325 mesh (Wet Sieve)	%	-	96.6	-	-	-
pH-Potential(at pH=6)	v	0.815	0.815		0.850	0.851
Neutralizer		NaOH	NaOH	NaOH	NaOH	NaOH
Main Use		Alk.Mn ¹⁾	Mn ²⁾ Alk.Mn ¹⁾	Alk.Mn ¹⁾	Alk.Mn ¹⁾	Alk.Mn ¹⁾

¹⁾ Alk.Mn : Alkaline Manganese Battery
²⁾ Mn : Manganese Dry Battery

した。またカドミウムの削除については、亜鉛缶の硬度を付与する代替として、マグネシウムを選定した報告¹⁰⁾があり、従来のカドミウムの添加量より少ない添加量で効果があるとしている。同じような目的で、マンガン等が添加されている場合があるようである。

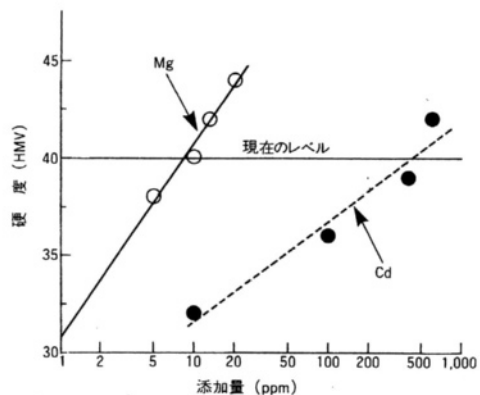


図5.2 亜鉛缶の硬さと添加元素の関係¹⁰⁾

このような亜鉛缶を用い、電池製造時に金属酸化物等のインヒビターを使用し、水銀0(ゼロ)使用と共にカドミウム0(ゼロ)使用のマンガン乾電池を完成した¹⁰⁾。

5-1-3 高吸液性アセチレンブラックの開発

マンガン乾電池の正極合剤は、歴史的に二酸化マンガ
ンと黒鉛と塩化アンモニウム電解液が基本であった。
導電剤に黒鉛を用いたのは、短絡電流に注目していた
からであった。懐中電灯を連続的に使用することを想
定した評価方法として、短絡電流の大的ものが良い電
池であると考えられていた。

アセチレンブラックがマンガン乾電池に使用され始
めたのはドイツで1903年、アメリカでは1923年からで
ある¹¹⁾。第二次大戦で使用された米国の乾電池にはア
セチレンブラックが使われていた。

アセチレンブラックの特長としては、合剤の導電ネ
ットワークを良くすることと、鎖状構造を有すること
のため合剤に弾力性が出る。その結果、放電による二
酸化マンガンの膨張を吸収する性質がある。また、電
解液を包含する保液力がある。この電解液が、放電休
止時に反応生成物の拡散を促し、電圧を回復させるの
で、間欠放電（通常の使用に近い放電）に効果がある。

戦後、米国の乾電池の分析や、間欠放電特性の評
価から、アセチレンブラック使用検討が始まった。
アセチレンブラックと黒鉛を混合して用いる時期が一
時あったが、やがてアセチレンブラックが天然の黒
鉛に代わって、マンガン乾電池の導電剤の主役にな
った。

わが国でのアセチレンブラックは、昭和17年から
電気化学工業(株)によりゴム用として量産が開始さ
れた。昭和23年頃より乾電池への使用が始まり、
26年頃より本格的な供給が始まった¹²⁾。

アセチレンブラックの製造方法

アセチレンブラックは、アセチレンガスを連続的
に熱分解することで製造される。アセチレンブラック
は分解温度が極めて高い。この高い反応温度がアセ
チレンブラックの物性に関係している。

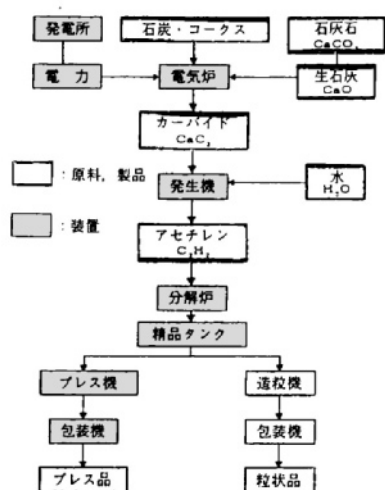


図5.3 アセチレンブラックの製造工程¹³⁾

図5.3は、カーバイト法のアセチレンを原料とする
アセチレンブラック製造工程を示している¹³⁾。石灰石
を焼いて得られる生石灰と、石炭、コークスを電気炉
で反応させ、カルシウムカーバイト (CaC₂) を得る。
アセチレンガスはカーバイトと水との反応によって生
成し、分解炉に供給され連続的に熱分解されてアセチ
レンブラックとなる。一旦分解反応が開始されると、
外部より熱を与えることなく、アセチレンガスを連続
的に供給することで、円滑に熱分解が継続する。

分解炉の温度は1800～2000℃とされる¹³⁾。アセチ
レンブラックの鎖状構造や比表面積は、分解温度と関係
がある。この熱分解の条件が未分解物や官能基に存在
する水素の量などに関係する。

製造されたアセチレンブラックは、輸送や取り扱い
の関係で、プレス加工するのが一般的である。通常
50%プレス、又は75%プレス品が乾電池に使用される。

一次粒子がつながり鎖状の二次粒子になり、この鎖
状構造が、電解液の保液力に関係する。保液力を評価
する代用特性として、塩酸吸液量の測定がある。この
塩酸吸液量は乾電池用のアセチレンブラックの品質評
価項目として重要であり、JISで規定されている試験
項目である¹⁴⁾。又鎖状構造と一次粒子の黒鉛化度に関
係する導電性も重要であり、電気抵抗率として同じく
JISで規定されている¹⁴⁾。

アセチレンブラックの電解液吸液性と導電性を兼ね
備えた性質は、マンガン乾電池の放電解析が進むにつ
れ、重要な役割を持つことが分かった。そしてアセチ
レンブラックを取り扱う方法も確立した。二酸化マン
ガンとアセチレンブラックと電解液を混合して合剤を
製造するとき、せっかく持っている鎖状構造を切断し
ないよう、装置を含む混合方法が重要であることもつ
きとめた。

一方アセチレンブラックの吸液性をさらに高める要
求があった。そのためにはアセチレンガスのフィード
ノズル構造と共に、酸素、水素の組成比、混合方法が
重要となることを見だし¹⁵⁾ 開発に成功した。この高
吸液性アセチレンブラックは1988（昭63）年から乾電
池メーカーに供給を開始した¹⁶⁾。

図5.4は一般のアセチレンブラック、図5.5は高吸液
性アセチレンブラック（FX-35）の二次電子像写真で
ある。

図から明らかなように、高吸液性のアセチレンブラ
ックは、一般品に比較してやや小さめの一次粒子が、
発達した鎖状構造を形成しているのが、良くわかる。

表5.4に示したように、比表面積は一般品が65m²/g
に対し、高吸液性は133m²/gであり、塩酸吸液量は、

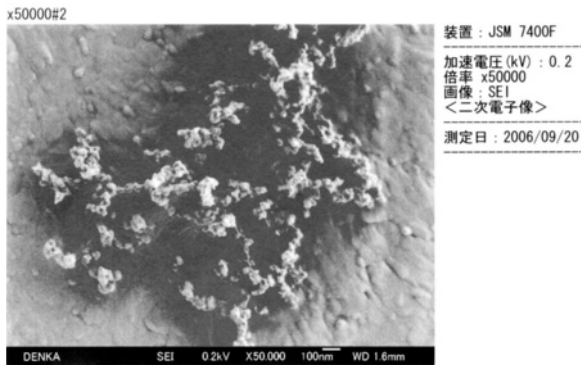


図5.4 一般のアセチレンブラック (電気化学提供)

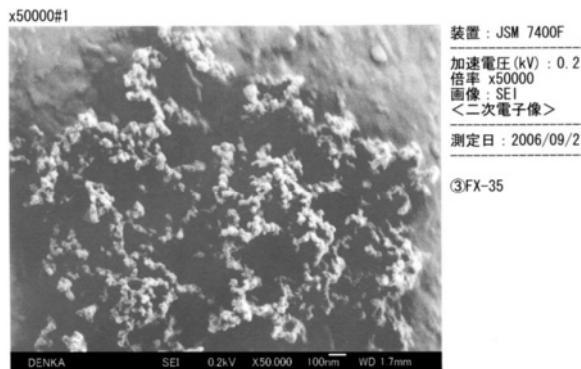


図5.5 高吸液性アセチレンブラック (電気化学提供)

一般品16.8ml/5gに対し25.8ml/5gである。

アセチレンブラックの電解液保持力は、特に塩化亜鉛電池には重要である。保持力がよりアップすれば、アセチレンブラックの量を減らせ、その分二酸化マンガンを増加できるので、高容量化に結びつくのである。

表5.2 アセチレンブラックの特性、一般品と高吸液性 (FX-35) の比較 (電気化学技術資料より)

種名		粉状	FX-35
嵩密度	g/ml	0.04	0.05
水分	%	0.04	0.08
灰分	%	0.01	0.01
ふるい残分(150 μ m)	ppm	<10	<10
電気抵抗率	Ω cm	0.21	0.25
pH	—	9~10	9~10
平均粒径	nm	35	26
比表面積	m ² /g	68	133
ヨウ素吸着量	mg/g	92	180
塩酸吸液量	ml/5g	16.8	25.8
DBP吸収量(B)	ml/100g	175	220
1/2C ₀	Å	3.51	3.51
L _c	Å	35	25
<特徴>		一般品	小粒径 高ストラクチャー

5-1-4 ペーパーラインド用としての二重紙セパレータ

長い間マンガンド電池は、炭素棒を中心に突き固めた合剤を、極く薄い和紙で包み、それを木綿糸で巻き止めて成形合剤を製造していた。デンプンを溶解した

塩化アンモニウム電解液が注入してある亜鉛缶に、成形合剤を挿入し、この亜鉛缶の側面をお湯(約60℃)につけ、電解液を糊化し電池を製造した。このような糊式電池は種類によっては、昭和30年代末まで行われていた。

その後、和紙で包まず突き固めた合剤を腰紙とともに亜鉛缶に入れ、糊化する方式に改善された(和紙で包んだ成形合剤に対し、裸合剤と呼んだ)。この裸合剤の方法は作業性を著しく改善した。

1965(昭和40)年頃より、単3形電池等一部の電池で、ペーパーラインド方式の生産が行われ始めた¹⁷⁾。

この方式は亜鉛缶の内側に沿って、糊料を塗ったクラフト紙(セパレータ)を内接し、その内側に合剤を充填する。その後合剤の中心に、炭素棒を打ち込むもので、合剤に含まれる電解液が、セパレータの湿潤と、糊料のゲル化を行い、電池が構成される。ペーパーラインド方式は作業性に優れ、自動化し易いことも特長である。

また、亜鉛缶と合剤の間に糊料を含んだクラフト紙1枚があるだけで、合剤量が大幅に増量出来るので高容量化に結びついた。極間が狭く、反応性が良くなり、高性能化が達成出来た。

使用する電解液でゲル化する糊料(架橋デンプン、架橋エーテル化デンプン、合成糊料など)を塗布・乾燥し、ペーパーライナーを製造する際に、糊剤の付着性と、塗布後のクラフト紙の強度が、作業性に重要である。

通常、クラフト紙に糊剤を塗布したのち、乾燥するまでの十分な引っ張り強度を得るために、厚さを厚くして、乾燥までの破断トラブルを回避する。

ニッポン高度紙工業は電解コンデンサー用セパレータとしてクラフト紙の低密度紙と高密度紙を抄紙機内で貼り合わせた二重紙を開発してあった。この技術を基にマンガンド電池用のペーパーライナー用二重紙を開発した¹⁸⁾。すなわち、セパレータに糊料を塗布し、乾燥炉で乾燥するまでの、湿潤状態での強度は、高密度層(0.75~0.85g/cm³)で保ち、糊剤の付着性は表面の粗い低密度層(0.5g/cm³)が請け負う。この構造は、低密度側に塗布した糊料の糊剤抜けを高密度側で防止するといった機能をも有しており、複合機能紙としての作用を有する。図5.6は二重紙の製造工程を示したものである。パルプを粗解離した原料を高度に叩解^(注)したものと、軽度に叩解したものと2種類の叩解状態にする。高度な叩解品を用いて長編み抄紙機で、高密度層紙を形成し、軽度な叩解品を円編抄紙機で低密度層紙を形成する。そして高密度層紙と低密度層紙の両者を、抄紙機内で貼り合わせたのち、脱水、乾燥し巻き

取る。高密度層と低密度層の張り合わせは、乾燥前の互いの叩解繊維間の近接接着によるもので、接着剤等は用いない。

(注) 叩解 (コウカイ): 原料の繊維をつぶし、解離させ微細にすること。

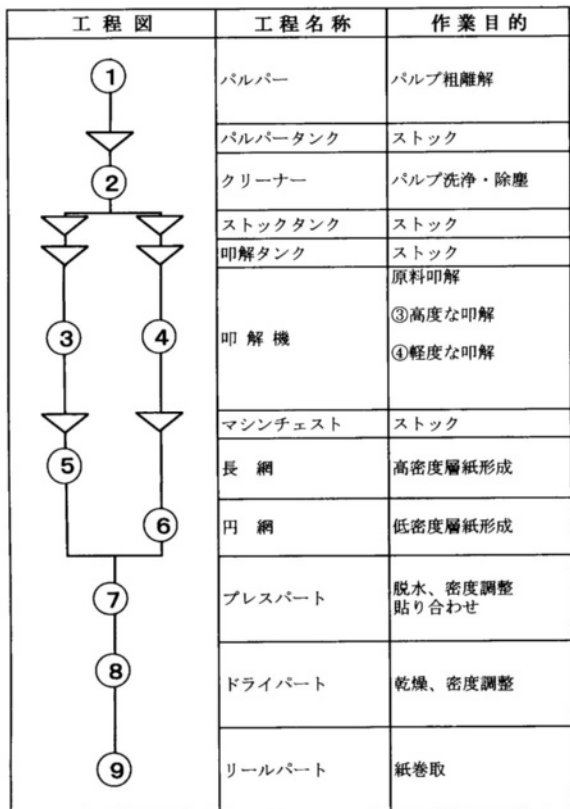


図5.6 二重紙の製造工程図 (ニッポン高度紙工業提供)

図5.7は円編み抄紙機と長編み抄紙機からそれぞれ出てきた底密度紙と高密度紙を、貼り合わせる二重紙抄紙機の写真である。

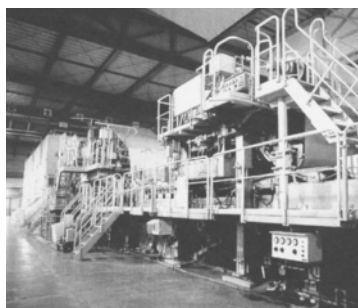


図5.7 二重紙抄紙機の写真 (ニッポン高度紙工業提供)

図5.8は通常製法のクラフト紙の表面状態とその断面の電子顕微鏡写真である。

叩解によって繊維の周辺部が細い繊維に引き裂かれ、その細い繊維が、他の繊維に絡まり、繊維間が互いに叩解繊維でからまりついている様子がわかる。

図5.9は二重紙の電子顕微鏡写真である。低密度側

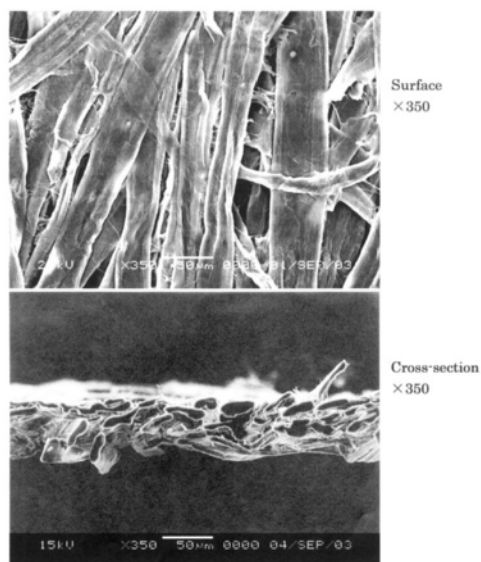


図5.8 通常のクラフト紙の表面と断面 (ニッポン高度紙工業提供)

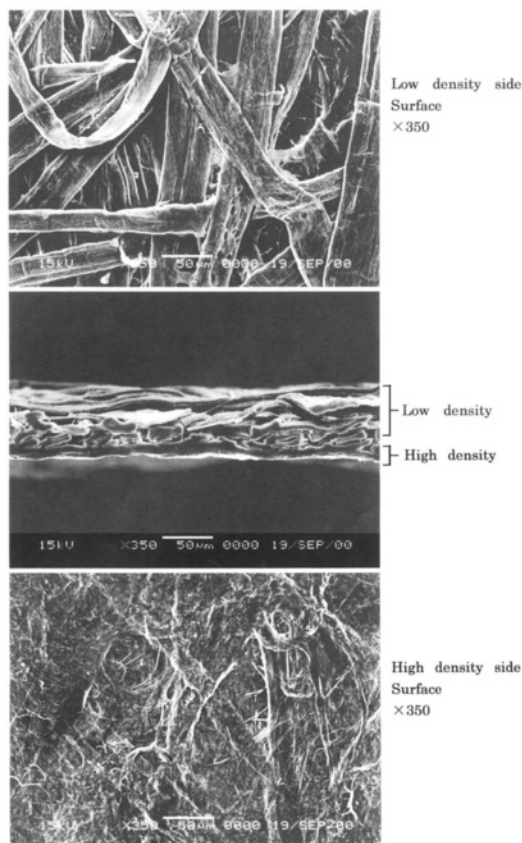


図5.9 ペーパーライナ用クラフト紙の二重紙で、低密度側の表面、高密度側の表面及びその断面の写真 (ニッポン高度紙工業提供)

の表面は、図5.8の通常紙と同様な状況である。高密度層側の表面は、叩解が進んでいるため、元の繊維の大部分が、細い繊維に裂かれ、互いに絡み合っているのがわかる。断面写真でも、高密度側の面 (断面の最下層) は、密度の高い薄いシート状になっていて、元の繊維が判明出来ない。

5-1-5 高性能、超高性能マンガン乾電池を支えた他の材料（炭素棒、塩化亜鉛電解液）

炭素棒

マンガン乾電池の正極集電体としての炭素棒は、電池誕生以来の長い歴史があり、製造方法の変遷や、要求性能の変化に対応する歴史でもあった。

塩化アンモニウム主体の電解液電池では、電池内で発生するガス（アンモニアガスや水素ガス）の排出孔の役目も兼ねていた。したがってガスは排出するが電解液は漏出しない機能が必要であった。

原材料の品位、製造工程、焼成条件、ワックス含浸方法、表面粗さの付け方等ノウハウが多い。寸法精度や強度（抗折力）、電気抵抗、化学分析等の仕様があるが、気孔率や電解液の耐浸透試験など電池メーカー独自の厳密な仕様の要求もある¹⁹⁾。

水銀0（ゼロ）使用電池、塩化亜鉛電解液電池になり、炭素棒を通してのガスの排出機能の必要がなく、通気性ゼロの改善が行われた。不純物混入防止策やワックスの真空加圧含浸などの製造工程の見直しや、管理の徹底等による均質な製品が、超高性能乾電池を支えており、重要な部材である。

塩化亜鉛電解液

電解液の組成の信頼性は重要である。また水銀ゼロ使用電池には不純物の除去も重要な課題で、信頼性の高い電解液を電池メーカーに供給していくのは、高い技術が必要である。

塩化亜鉛電解液の製造は、通常、酸化亜鉛を塩酸に溶解する方法で製造する。しかしコストが高くなるので、熔融亜鉛メッキ業界で発生する亜鉛ドロス^(注)等を使用して、塩化亜鉛電解液の製造を行っている²⁰⁾。ドロス等には、酸化亜鉛以外に、鉄、鉛、銅、カドミウム等の不純物が含まれていて、溶液中に溶解してくる。これらの溶液を酸化処理、還元処理、濾過処理、pH調整、組成調整等、不純物除去の高い技術があつて、電解液として乾電池業界に供給することができる。

(注) ドロス：熔融亜鉛槽の上層に浮いた酸化物など

5-1-6 マンガン乾電池が当初に比較し、

どのように高容量、高信頼性になったか

塩化アンモニウム電解液を主体にしたルクランシェ乾電池が、長い間のマンガン乾電池であった。材料や封口技術の発展と重負荷特性が求められる環境もあり、塩化亜鉛乾電池への転換が起きた。電解液に塩化アンモニウムと塩化亜鉛を使用した電池について整理しておく。図5.10は塩化アンモニウム（ NH_4Cl ）と塩化亜鉛（ ZnCl_2 ）と水（ H_2O ）の3成分で構成されたも

ので、それぞれの電解液組成を示したものである²¹⁾。

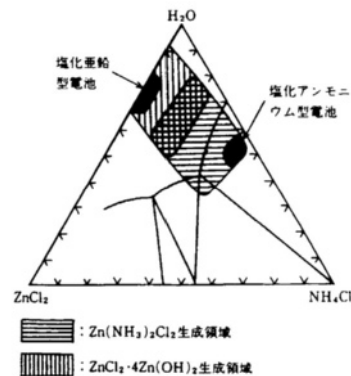


図5.10 3成分図による電解液組成²¹⁾

従来のマンガン乾電池の塩化アンモニウム電解液は、 NH_4Cl が飽和（固形の NH_4Cl が合剤側に添加してある）で ZnCl_2 が5～20%添加した電解液である。このような組成の電解液を、二酸化マンガ、導電材のアセチレンブラックの二材料と混合し、正極合剤を構成していた。

電池の放電反応は以下の通りである。負極の亜鉛（Zn）が溶解して亜鉛イオン（ Zn^{++} ）となる。正極の二酸化マンガ（ MnO_2 ）は NH_4Cl 水溶液の水素（ H^+ ）と反応し、 MnOOH になると共に、 NH_3 を生成する。電池の反応が継続すると、正極でできた NH_3 が負極から溶解した亜鉛イオン Zn^{++} と反応して、亜鉛とアンモニウムの塩 $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ を形成し析出する。 $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ の結晶化した析出物は、亜鉛缶に面した正極合剤側に出来はじめ、この析出物ができると、負極から溶解してきた亜鉛イオンの拡散に障害となり、亜鉛缶近傍の亜鉛イオンの濃度が高まり、生成物の析出がさらに進むことになる。このような現象は、重負荷放電ほど著しいことになる。反応生成物である $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ の、正極合剤と亜鉛缶の界面での析出が増加すると、2つの現象が起こる。1つは抵抗分極が増加し、放電作動電圧が低下してくることである。もう1つは、析出した塩に妨害されて、亜鉛イオンの拡散が悪くなり、亜鉛缶の界面では、放電に従って増加する亜鉛イオンの濃度が極端に高くなり、やがて電解液の溢液現象²²⁾に至ることは4.3項に述べた。糊式電池の場合は、亜鉛缶と正極合剤の間に2～3mmの電解液糊層がある。この糊層の存在で、合剤表面に反応生成物の $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ が結晶析出しても、亜鉛界面の亜鉛イオンの拡散も行われ易い。また、糊式は糊剤量も多く、亜鉛イオンの増加による、電解液の低粘度化も起こりにくいので、この溢液現象は塩化アンモニウム電解液がペーパーラインド方式になって、より発生するようになったと言える。

塩化亜鉛電池の電解液は図5.10に示した電解液組成の領域であるが、一般に $ZnCl_2$ 25~35%、 NH_4Cl 1~5%である。

図5.11は20%塩化亜鉛電解液に塩化アンモニウムの濃度を変えて添加した場合のマンガン乾電池の分極特性を示したものである²³⁾。

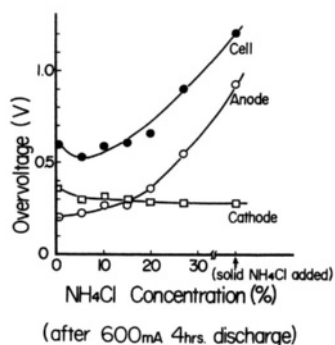


図5.11 塩化亜鉛に塩化アンモニウムを添加した電解液の電極と電池の分極²³⁾

二酸化マンガンの正極 (Cathode) 分極と亜鉛の負極 (Anode) 分極の合計として測定される電池 (Cell) の分極のミニマムが塩化アンモニウム数%添加の点にある。したがって塩化亜鉛電池としては数%の塩化アンモニウムの添加が一般的である。

また、電解二酸化マンガンや化学合成二酸化マンガン等各種のIC二酸化マンガン試料 (国際共通二酸化マンガン試料) を使用した電池で、塩化亜鉛と塩化アンモニウム電解液電池の放電特性の報告もある²⁴⁾。

塩化亜鉛電池の反応生成物は $ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$ の固体である。塩化亜鉛電池の正極の放電反応は、塩化アンモニウムと同じで水溶液中の H^+ イオンと反応して $MnOOH$ になる。

負極で溶解した亜鉛イオン Zn^{++} は OH^- イオンと反応して水酸化亜鉛として固定され $ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$ となるもので、水を消費する電極反応である。そのために電解液中の水分は十分必要であり、通常正極合剤中に約30%の水分を含ませている。塩化亜鉛電解液電池の放電生成物である $ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$ が合剤表面に析出しても、塩化アンモニウム電解液中で強固に結晶成長する反応生成物 $Zn(NH_3)_2Cl_2$ と異なり、亜鉛イオンの合剤内部への拡散の障害にはならない。したがって正極合剤の内部に亜鉛イオンが拡散して析出が起こるために、重負荷放電でも、塩化アンモニウム電解液のような溢液現象が発生しない。

また、塩化亜鉛電解液は塩化アンモニウム電解液に比較して、蒸気圧が高いので電池の密封性が不十分だと貯蔵中に乾燥が進み、放電性能の劣化が激しい。したがって気密性の良い封口構造が必要で、この観点か

らも電解液の漏液は起こりにくい。表5.5に塩化アンモニウム型電池と塩化亜鉛型電池の放電性能と耐漏液性の比較²⁵⁾を示した。

表5.5 塩化アンモニウム型電池と塩化亜鉛型電池の放電特性の比較 (電池便覧)

(a) R20: 単1					
放電抵抗	2 Ω	2 Ω	10 Ω	20 Ω	
放電方法	連続放電	30 m/12 h	4 h/d	4 h/12 h	
終止電圧	0.9 V	0.9 V	1.0 V	0.9 V	
NH_4Cl 型	227 min	417 min	46 h	113 h	
$ZnCl_2$ 型	370	560	53	123	
比率	1.63	1.34	1.15	1.09	
(b) R14: 単2					
放電抵抗	2 Ω	2 Ω	10 Ω	40 Ω	
放電方法	連続放電	30 m/12 h	2 h/d	4 h/12 h	
終止電圧	0.9 V	0.9 V	1.0 V	0.9 V	
NH_4Cl 型	63 min	180 min	20 h	100 h	
$ZnCl_2$ 型	135	210	23	110	
比率	2.14	1.17	1.15	1.10	
(c) R6: 単3					
放電抵抗	5 Ω	5 Ω	10 Ω	75 Ω	
放電方法	連続放電	15 m/12 h	1 h/d	4 h/12 h	
終止電圧	0.9 V	0.9 V	1.0 V	0.9 V	
NH_4Cl 型	57 min	175 min	4.4 h	60 h	
$ZnCl_2$ 型	150	205	6.0	65	
比率	2.63	1.17	1.36	1.08	

塩化亜鉛型電池の耐漏液性 (漏液発生率: %)

形式	R20		R14		R6	
	A	B	A	B	A	B
NH_4Cl 型	8	10	14	20	4	1
$ZnCl_2$ 型	0	0	0	0	0	0

(注) 試験法 A: 30 d の短絡試験, 試料数 150 個
試験法 B: 7 d 短絡後 20 d 開路で放置, 試料数 90 個

表から明らかなように単1電池については、2Ω連続放電で NH_4Cl 型は227分に対し $ZnCl_2$ 型は370分と1.63倍放電時間が長い。2Ωで12時間中30分の間欠放電では417分に対し560分と1.34倍である。10Ω1日4時間放電では、46時間に対し53時間と1.15倍である。20Ω12時間中4時間放電では、113時間に対し123時間の持続時間で1.09倍である。

負荷が大きいほど塩化亜鉛形電池が、塩化アンモニウム形電池よりも持続時間の比が大きい。軽負荷になるほど、両者の差が少なくなる。以下単2形、単3形電池での傾向も同じである。

漏液試験

塩化アンモニウム型電池と塩化亜鉛型電池を短絡試験^(注)で、漏液発生率を評価したものである。その結果塩化亜鉛型電池の漏液発生率は0 (ゼロ) であった。

(注) 電池の正極端子と負極端子をリード線で結線する試験、負荷が無い場合最も過酷な電池反応でかなり発熱が伴う。

塩化亜鉛を電解液とした電池の放電反応は、水の消費形であり、約30%もの水分を持った合剤であること

はすでに述べた。この水分を合剤の中に均一に存在させる必要がある。電解液は主にアセチレンブラックが担持するので、鎖状構造の切れやすいアセチレンブラックに、多量の電解液を含ませながら、密度の違う二酸化マンガと共に均一に分散させる必要がある。アセチレンブラックの鎖状構造が切れると、電解液の保持力は無くなり、べちゃべちゃの合剤になってしまい製造できない。したがって塩化亜鉛形電池の合剤は、混合方法に高度な製造技術が必要である。

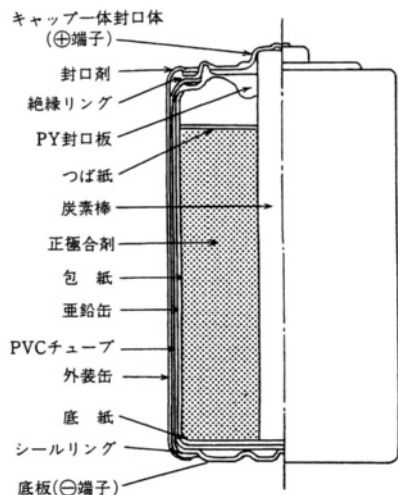


図5.12 1970（昭和45）年頃以降のペーパーラインド方式の電池構造例（電池便覧）

図5.12は1970（昭和45）年頃以降のペーパーラインド方式の電池構造例²⁶⁾を示したものである。

さらにマンガン乾電池の高容量化には内容積の拡大も課題であった。ポリエチレン封口体の容積を減らし合剤肩高を上げる、金属外装缶を従来のダブルブロック方式からバットシーム（突き合わせ）方式に変更するなどの改良が試みられた。さらに、突き合わせ部をレーザー溶接し、この部分の強度を向上させる方式も採用された。これらの改善により5%の内容積増量を達成したという報告がある²⁷⁾。

図5.13にダブルブロック方式からレーザー溶接方式への変更による金属外装缶の改善の様子を示した。

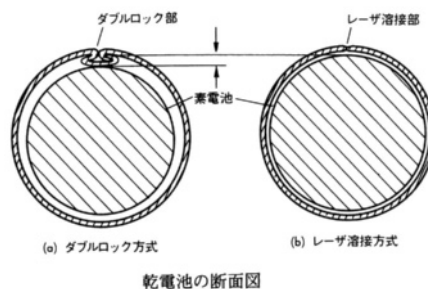
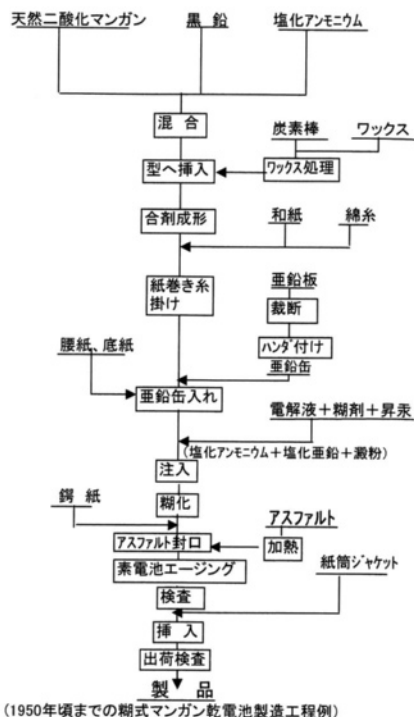
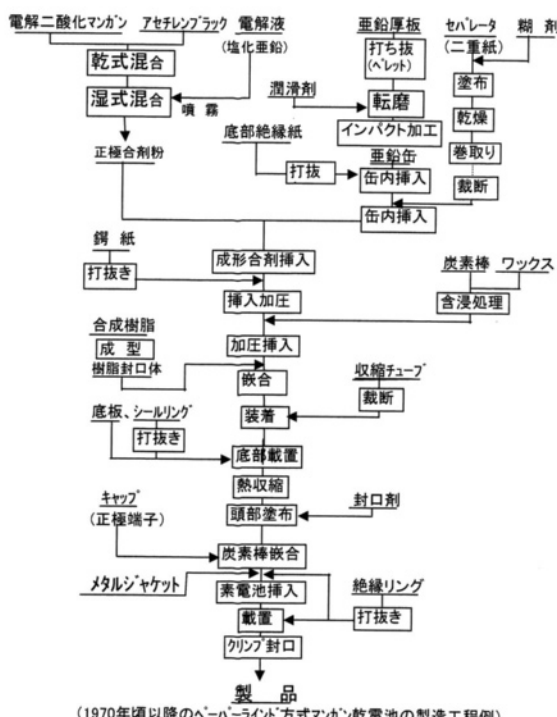


図5.13 金属外装缶の改善²⁷⁾

図5.14に糊式マンガン乾電池（1950年頃）とペーパーラインド方式（1970年頃以降）の製造工程例を示した。このように手作業主体の流れ作業（1950頃）から、各種センサーやマイコンを取り入れ、高信頼性の高速ライン（1970年以降）へ発展した製造技術の経緯については、8章で述べることにする。



(1950年頃までの糊式マンガン乾電池製造工程例)



(1970年頃以降のペーパーラインド方式マンガン乾電池の製造工程例)

図5.14 糊式マンガン乾電池とペーパーラインド式マンガン乾電池の製造工程例

マンガン乾電池の長年の課題に、超高性能マンガン乾電池がどのように応えたのか、以下に整理しておく。

1) 放電持続時間の増加

図4.3に示した1950年頃の電池構造と比較して、図5.12に示したペーパーラインド方式では、合剤量が30～40%増大できた。また電解二酸化マンガンの粒度等も考慮した合剤配合で、間欠放電性能も向上した²⁵⁾。

糊剤としては架橋デンプン、架橋エーテル化デンプン、合成糊料等が使用され、放電での安定性が増加した。

ペーパーラインド方式では、糊の塗布に適した粗度を有する低密度面と、塗布した糊剤の裏抜けを防止し、かつ湿潤時の強度を担う高密度面からなる二重紙の存在がある。

また、保液性が優れ、導電性の良いアセチレンブラックが、必要不可欠であった。さらに、鎖状構造を発達させた、比表面積の大きい高吸液性のアセチレンブラックが開発された。その結果今までと同量の電解液を、少ないアセチレンブラックで賄うことができるようになったため、より二酸化マンガンを増量できるようになった。これらの技術も、超高性能乾電池実現への1つの選択肢であった。

2) 耐漏液性の向上

大変安価な、ピッチ封口方式に代え、合成樹脂封口体を採用すると共に、塩化ビニールの収縮チューブを紙筒絶縁紙（内装）に代えて使用した。さらに、接着剤等との併用で、気密性の対策が取られた。

また、製造工程からの徹底した不純物混入チェックと共に、電池に供給される材料、部品類の不純物減量対策が実を結んだ。そしてインヒビターの開発も行われた。これらの対策により、亜鉛の腐食によるガス発生は殆ど抑えられた。

さらに、従来の塩化アンモニウムを主体とした電解液から、塩化亜鉛方式を採用することで、より密封性を高めた電池構造が採用でき、過放電を含め電解液の漏液が無くなったことである。これらの結果、わが国のマンガン乾電池は1980（昭和55）年にほとんどが漏液補償の電池となった。

3) 保存性の向上

亜鉛の腐食による自己放電や、糊剤による二酸化マンガン還元による自己消費が抑えられたこと、封口の気密性が向上し、電池貯蔵中の電解液の蒸発や、空気の入るによる亜鉛の酸化消費がなくなったこと等により保存寿命が向上した。

図5.15はマンガン乾電池のエネルギー密度の変遷を示したものである²⁸⁾

図4.3に示した、紙巻き、糸がけしたのち電解液糊

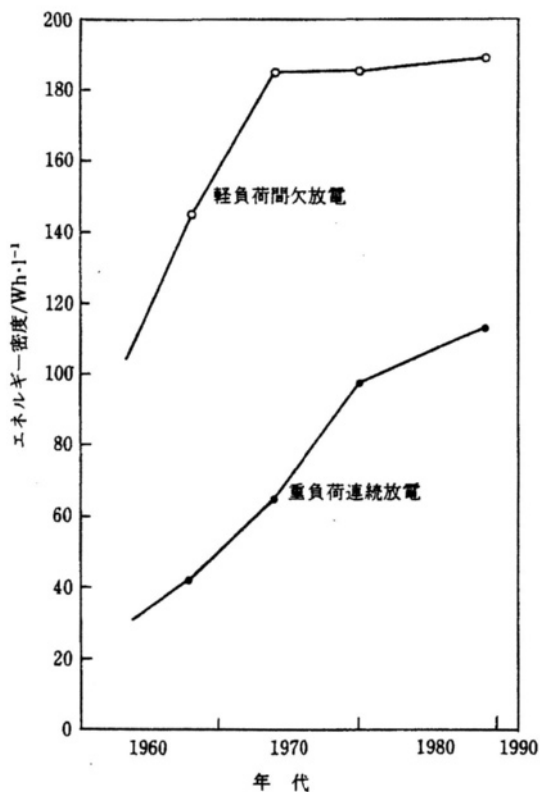


図5.15 マンガン乾電池のエネルギー密度の変遷（電池便覧）

層をつくっていた1950年代に対し、裸合剤化や、電解二酸化マンガンの使用、さらに合剤配合の適正化等の改善により、1960年代に改善が見られるようになる。何と云っても、1970年代のペーパーラインド化による電気容量増加が著しい。1970年代以降に、二酸化マンガンの放電利用率の良い軽負荷間欠放電特性が飽和しているのは、種々の改善の末に二酸化マンガンの充填量が、限界まで来たことを意味している。

しかし重負荷連続放電は、作用物質の利用率が間欠放電に比較して悪いため、作用物質の物性、合剤の配合組成や電解液組成の検討により、改善が行われているものの未だなお改良の余地が残されていることを示している。

電子機器が高出力特性の電池を要求する傾向を受け、1980年代以降のわが国のマンガン乾電池は、塩化亜鉛系電解液の電池に変わっていった。

図5.16は1963（昭和38）年に開発された松下電池工業の「ナショナルハイトップ」を性能基準（100）とした各国の電池の相対比較表である²⁹⁾。この図から明らかかなように、わが国の1960年代の電池（糊式）に対し、「ネオ黒」（超高性能よりさらに上のため超超高性能と呼ぶ場合もある）はおおよそ2倍近い性能を示している。一方、米国、ヨーロッパ、東南アジアは1.2～1.6である。このようにわが国の電池の性能は、世界的にも最も優れた位置にまで改善されたのである。

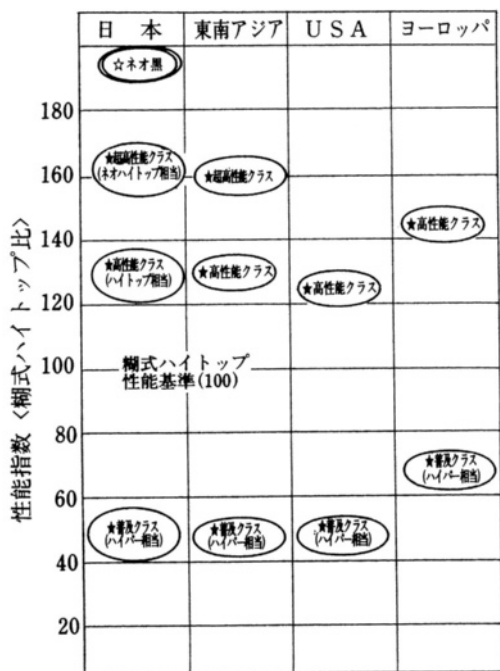


図5.16 マンガン乾電池（単1形）の各国の性能比較（日本、東南アジア、米国、ヨーロッパ）²⁹⁾

5-1-7 積層乾電池

積層乾電池は戦争中、軍用目的として製造され始めたもので、一般用に製造されたのは戦後のことである。しかし機器の電力仕様の変遷により需要も大きく変化した。たとえばミニチュア真空管を用い、B電源に約60Vの積層乾電池を用いていたポータブルラジオは、1950年代に入りトランジスター化したことで電池も9Vの積層乾電池（6F22）に代わった。トランジスターラジオの需要とともに6F22の需要も急増した。

しかしその後IC,LSIの登場により、電池電圧がさらに下がり省電力化され、電池も積層乾電池から、円筒形の単3、単4電池でよくなった。そのため積層乾電池の生産量も減少してくる。しかし電池の構成材料の開

発と製造技術の進歩で、超高性能電池に達しており、わが国の技術として記載しておかねばならない。

積層乾電池は米国で開発され、1941年に結合電極を基本としたMini-Max型が発表され、現在の電池構造に至っている³⁰⁾。図5.17に積層乾電池の例を示した。

積層乾電池の構造は、結合電極の亜鉛側に電解液を含浸したクラフト紙セパレータ（亜鉛面に糊剤が塗布してある）を置きこれを介して、二酸化マンガンとアセチレンブラックと塩化アンモニウム又は塩化亜鉛の電解液を混合した正極合剤の成型体を載置し、これらを一体に包皮体（グロメットチューブ）で固定し素電池を製造する。

この素電池を炭素亜鉛電極の炭素膜側に、つぎの素電池の正極合剤が接触するように積み重ねる。6個の素電池の正極合剤側には炭素膜を持った当板を載置し正極の集電板としている。負極側の亜鉛板には負極集電板となる金属板を載置している。それぞれの集電板から外部の端子へとリードで接続している。

6つの素電池を積み重ねた電池群を溶融したワックス中に浸漬してワックスを含浸被覆する。この処理は電池群の固定と共に、気密性を保つ最も重要な処理である。ワックスの性質、含浸方法が各社のノウハウでもある。

従来は電池群を紙粘着テープで固定した後、ワックス含浸を行っていたが、ワックスの検討と、ワックス含浸方法の開発によりテープをとり除けた。このことにより作業効率の改善と共に、作用物質が増量でき、高容量化につながった。またリード線のハンダなし方式、メタルジャケットの冷間圧接方式など、内容積拡大の方策も追求された。

亜鉛板に炭素導電膜を形成した炭素亜鉛電極の製造方法には、2つの方法がある。

(1) 亜鉛板に炭素導電塗膜を形成する方法

微粉黒鉛及びカーボンブラック類を、熱硬化性のワニスあるいは熱可塑性のプラスチック、ゴムラテックス等と混合した塗液を亜鉛板に塗布する方法である。

最も重要なことは、均一な厚さで、ピンホールが無い塗膜を形成することである。ピンホールは自己放電に結びつき、貯蔵寿命等に影響する。また、貯蔵中に、亜鉛と塗膜の間の電気抵抗増加や、接着強度の劣化等が発生すると、電池の放電性能に影響が出る。これらの対策が完全でないと、貯蔵信頼性の高い電池ができない。

(2) 亜鉛に電導フィルムを貼り付ける方法

炭素微粉を熱可塑性樹脂と混合し、加熱ロールで薄膜を形成し、この薄膜を亜鉛板に接合する方法である。均質な導電フィルムの製造がポイントとなる。

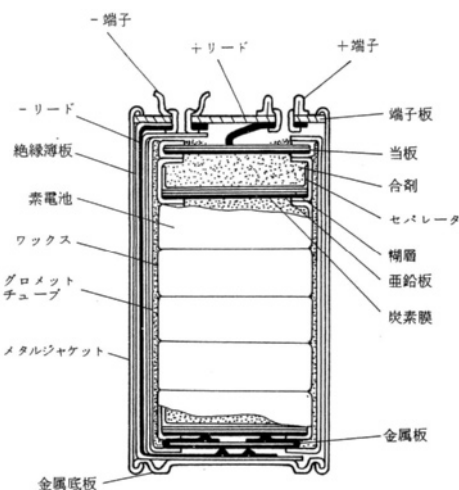


図5.17 積層乾電池（6F22）の断面例（東芝電池技術資料より）

いずれの方法にしても、各社のノウハウを含んだ技術であり、電池の信頼性、貯蔵性能に重要な製造技術である。

以上のような製造技術の開発と、マンガン乾電池と共通の材料改善により、わが国の積層乾電池も円筒形マンガン乾電池と同様に、外国製に比較し、超高性能レベルになった。

5.2 アルカリ乾電池の高容量化、高信頼性化

わが国のアルカリ乾電池は、1964（昭39）年に日立マクセルが生産を開始³¹⁾したのが始めである。

アルカリ性電解液で亜鉛を放電させると、反応生成物により不動態化が起こるため、亜鉛を粒状にして反応表面積を大きくし、電流密度を下げる必要がある。アルカリ乾電池にはつぎのような特長がある。

- 1) マンガン乾電池と同じ、亜鉛と二酸化マンガンを作用物質としているので、電圧が1.5Vであり、マンガン乾電池と互換性がある。
- 2) 粒状亜鉛を用いているため、反応性がよく、マンガン乾電池より大電流用に適している。
- 3) 二酸化マンガンの充填密度が上げられるため、作用物質量が、マンガン乾電池より多く持続時間が長い。しかし、開発当初は大電流用途の携帯機器が限られたものであったことなどで、まだ大きな市場が形成されていなかった。

アルカリ乾電池が、その他の一次電池から分割され、生産統計に載って来るのが、1970（昭和45）年からである。開発当時の電池も単2形が主体で生産されていた。単3形が統計に載ってくるのは、1975（昭和50）年で、ストロボやストロボ内蔵カメラ、光線銃等の玩具で、小形電池で高負荷特性を要求する電子機器が出てきてからである。

5-2-1 材料の高品質化

高品質のアルカリ乾電池の完成には、高品質の材料が必要である。マンガン電池と共通の正極作用物質である二酸化マンガンについては、すで5.1.2項に詳細を記載したので、負極作用物質である亜鉛粒の重要技術について述べる。

亜鉛粒の開発で重要なことは、マルガム無しで、水素ガス発生のない亜鉛粒を開発することであった。この開発のために、電池メーカーと材料メーカーが情報を共有しながら、局部電池が起こる原因の徹底した追及と、その対策の研究開発を行った。公開された資料をもとに、その一端を述べる。

局部電池の原因は亜鉛に対して貴な元素（水素過電圧の低い）の不純物の存在である。そのような不純物を減量し、純度の高い亜鉛を工業的に作ることである。たとえば不純物として含まれ易い鉄の濃度を1ppm以下にしたことである³²⁾。

このような純度の高い亜鉛地金を用い、さらに亜鉛粒の水素過電圧を上げる目的としてビスマス（Bi）、インジウム（In）、カルシウム（Ca）やアルミニウム（Al）の元素を添加した合金を開発したことである。

また、亜鉛粒の酸化物が、局部腐食に作用する影響を効果的に抑制する方法も報告されている。すなわち上記の合金に、アルゴンや窒素ガス等の不活性雰囲気中で、インジウム（In）を数ミクロン被覆する方法である³³⁾。

図5.18は亜鉛合金にInを被覆する工程図を示した。

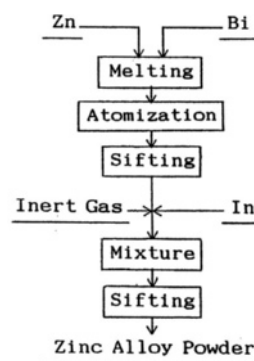


図5.18 亜鉛合金粒にInを被覆する工程³³⁾

図5.19はInを被覆した亜鉛粒の写真を示した。

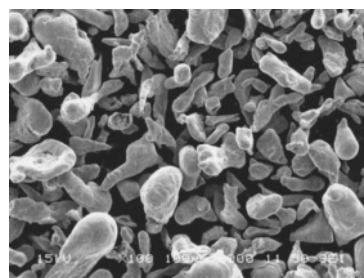


図5.19 Inを被覆した亜鉛粒のSEM（走査型電子顕微鏡写真像）（東邦亜鉛提供）

アルカリ乾電池の亜鉛負極は亜鉛粒をゲル化剤で増粘させた電解液で分散させたものである。電解液は酸化亜鉛を飽和近くまで溶解させた水酸化カリウム水溶液である。ゲル化剤はアルカリ電解液中で安定であると共に、正極作用物質である二酸化マンガンとの安定性も重要である。二酸化マンガンの酸化力で分解（二酸化マンガンが還元されて消耗する）され、粘度が落ちると、亜鉛の分散効果もなくなる。ゲル化剤の選定は重要で、一般にはポリアクリル酸ソーダ類が用いられる。

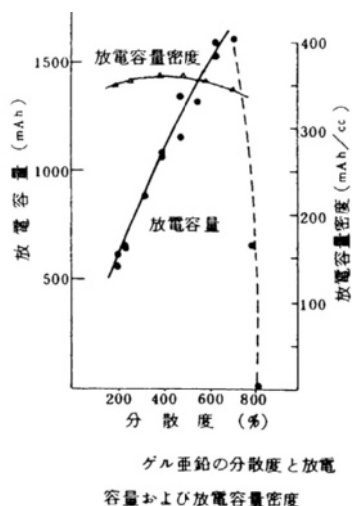


図5.20 ゲル電解液での分散度と放電容量³⁴⁾

図5.20は亜鉛粒の分散度と放電容量を示したものである³⁴⁾。一定量の亜鉛粒（10%アマルガムを用いた試料）をゲル化剤で分散させた電極の放電時間を測定したものである。分散度は粗充填の空隙を電解液で満たす状態を分散度100%とし、増粘した電解液を空隙の2倍の液量で分散した時を200%とした。300%は3倍に分散したことを示す。亜鉛の分散度を上げると放電容量は上昇する。しかしこのゲル亜鉛を一定容積当たりの放電容量で評価すると、放電容量密度曲線はたいへんブロードになり、分散度300~400%近傍がより凸な傾向を示す。

放電利用率は分散度が高いほど良くなることから、ゲル化剤を用いた電解液で、亜鉛粒を分散させることが一般に採用されており、負極の収容容積から、通常は200%~350%の分散度範囲で構成されている。

電池の製造方法は、正極端子を兼ねたニッケルメッキしたスチール缶内に円筒状の合剤（二酸化マンガと黒鉛と電解液の混合物）を充填する。スチール缶と合剤の導電接触は重要で、炭素を主体とした導電ペーストを缶内面に塗布乾燥後用いる場合もある。

セパレータは合剤やアルカリ電解液に安定で、かつ電解液に濡れ易い性質がよく、一般にビニロンを主にした不織布が使用される。有底筒状にしたセパレータを合剤内面に接して載置し、セパレータ内にゲル亜鉛を充填する。

負極端子（キャップ）に溶接した真鍮の集電棒とガスケットが一体になった負極体を、前記ゲル中に挿入し、正極缶の開口端部をカシメて電池を完成する。

ガスケットと集電棒の嵌合が電解液のクリープ防止で最も重要な箇所、漏液に対する信頼性に直接関係する。この点について各社それぞれ完成された思想がある。

集電棒の表面に亜鉛の析出被覆が均一に形成される必要があり、真鍮棒にスズメッキをする場合もある。

ガスケットは誤使用等で、電池内にガスが発生した場合に、電池の破裂を防止するため、ガスが電池外に抜ける弁構造をもっている。

5-2-2 内容積増加のための設計

アルカリ乾電池は、苛性カリ電解液中で、亜鉛の不動態化を防ぐため、亜鉛を粒状にして表面積を増加させる必要があり、内部構造はマンガン乾電池と、全く異なる構造をしている。しかしマンガン乾電池と互換性を持たせるため、端子を含む外形状を同じようにしている。

アルカリ乾電池の場合耐漏液性封口構造が特に重要である。アルカリ系電解液を使用する電池に共通する課題は負極端子側への漏液（クリープ）である。この課題を解決するため、開発当初は、当時すでに市場に出ていた円筒形の水銀電池を参考に、封口部と外部端子の距離を長くした二重缶構造の電池構造が登場した。

その後負極端子板から導出する集電棒とガスケットのところで、電解液の漏液を防止する技術を確立した。そのため二重缶構造は必要無くなり、外装が金属ジャケットに変更になった。

さらに、高容量を目指し構造の見直しが行われ、封口部分の容積をさらに少なくすると共に、金属ジャケットを止め、正極缶に直接貼り付けるアルミラミネートラベルに変更した。このラベルは、PVC基体に金属光沢を付与するためにアルミニウムの蒸着層を設け、表面には強度を高めるためにニス層を設けてある。さらに、正極集電体を兼ねる正極缶を、深絞り加工時に側面をしごき（DI缶又は似た方式）、従来の深しぼり缶よりさらに側面を薄く成型し、内容積の増加をはかり高容量のアルカリ乾電池に到達した。

重負荷放電に指向したアルカリ乾電池は、接触抵抗の低減についても検討され、ニッケルメッキ時の特に脱脂洗浄工程で処理の違いにより、接触抵抗値にも相違が現れ、注目すべきであるとの報告がある³⁵⁾。

図5.21はアルカリ乾電池単3形の開発当初の二重缶構造から、金属ジャケット方式、ラベルジャケット方式、新封口方式に至る構造変遷と、10Ω連続放電を行った場合の電気容量の改善状況を示したものである。

重負荷放電性に優れたアルカリ乾電池は、電子機器の発展にしたがって需要が伸び、2000（平成12）年の国内販売量のアルカリ化率^(注)は約60%に達した。

(注) アルカリ化率：マンガン乾電池とアルカリ乾電池の生産量に対するアルカリ乾電池の比率

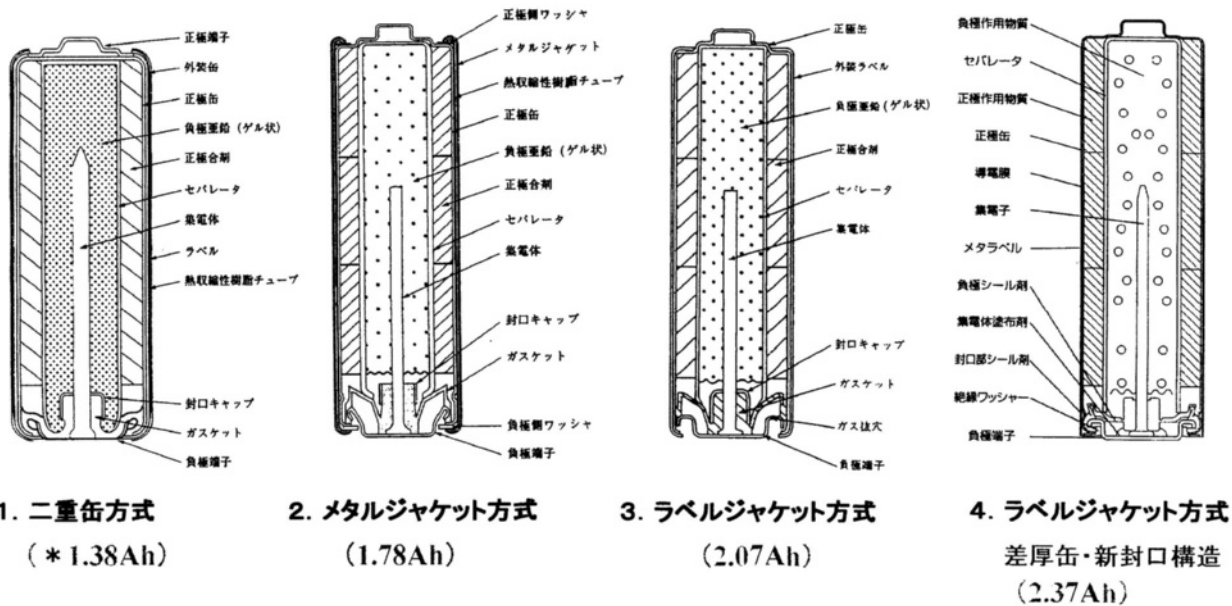


図5.21 アルカリ乾電池の構造変遷例と性能改善例 (FDK提供)

図5.22は単1形の電池A,B,C,Dを2.25Ωで連続放電したときの放電特性を示している。A,B,C,D、それぞれは次のような電池である。

- A:1950 (昭和25) 年頃のマンガンド電池・糊式 (電解液糊層) 正極作用物質は天然二酸化マンガ、合剤中のMnO₂量は21.0g
- B:1960 (昭和35) 年頃のマンガンド電池・糊式 (電解液糊層) 電解二酸化マンガ使用、合剤中のMnO₂量は23.0g
- C:1970 (昭和45) 年以降のマンガンド電池 (超高性能電池) ペーパーラインド方式、塩化亜鉛系電解液、合剤中のMnO₂の量は25.2g
- D:1965 (昭和40) 年頃のアルカリ乾電池
合剤中のMnO₂の量は33.9gである。
2.25Ωの放電負荷は数100mAの電流が流れる強力ライトなどの連続使用に相当する。各々の電池の作動電

圧が0.9Vまでの持続時間を比較すると、Aの電池の放電持続時間95分を100%とする。Bの糊式で電解二酸化マンガ使用の場合は、190分で200%に放電時寿命が延びる。Cのペーパーラインド・塩化亜鉛電池では435分で458%となる。

このように、電解液糊層を、薄いクラフト紙に改善し、さらに電解液を塩化亜鉛にしたことで、大幅に放電特性が改善されている。Dは、マンガンド電池と互換性があるアルカリ乾電池の放電特性で、Aに対し753分で774%となる。

アルカリ乾電池は5.2で詳述したように、亜鉛を粒状にして表面積を大きくしている。また、苛性カリ電解液であるので、放電による合剤のpHの変化がないため、pH緩衝用の電解液が必要無い。これらのことにより二酸化マンガの充填密度を上げることができ、二酸化マンガの放電反応をMnO₂がMnOOHになる1電子反応とすると、0.9Vまでのそれぞれの利用率は、Aが12%、Bが22.5%、Cが47.7%、Dが59.5%となる。塩化亜鉛電池Cが、重負荷放電に大変優れていることが窺えると共に、アルカリ乾電池も約60%の利用率を示しており、特に優れていることがわかる。

図5.23はマンガンド電池 (超高性能品) 単1、単2、単3形とアルカリ乾電池単1、単2、単3形を、種々の負荷電流で連続放電したときの電気容量密度 (電池容積で整理) の変化を示したものである。

図から明らかなように、アルカリ乾電池の電気容量密度は大変高く、とくに重負荷において著しく優れている。たとえば20mA放電の場合、マンガンド電池は150mAh/cm³に対し、アルカリ乾電池は250mAh/cm³と1.7倍の電気容量密度であるが、500mAの連続放電

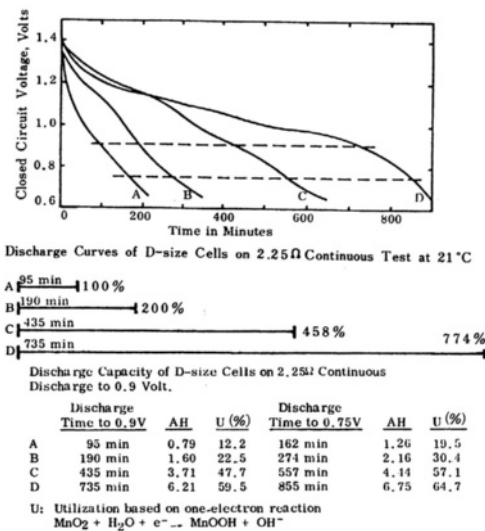


図5.22 マンガン乾電池とアルカリ乾電池の比較³⁶⁾

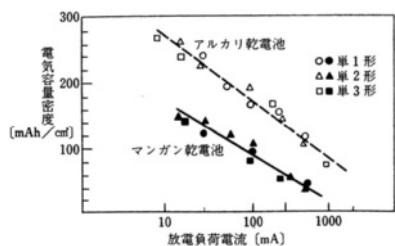


図5.23 マンガン乾電池（超高性能）とアルカリ乾電池の放電負荷電流と電気容量密度の比較³⁷⁾

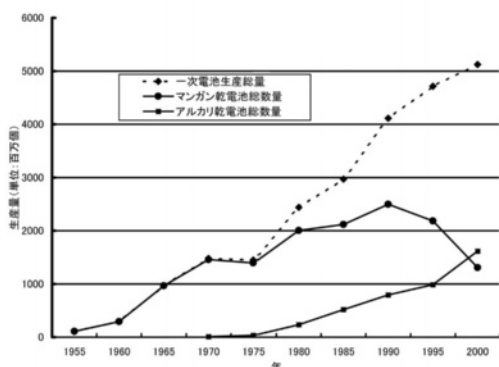


図5.24 マンガン乾電池とアルカリ乾電池の生産量の推移（経産省機械統計による）

と比較すると、マンガン乾電池40 mAh/cm³に対しアルカリ乾電池は約3倍の110 mAh/cm³となる。

このように重負荷放電になるほど、放電容量密度が優れていることは、機器の小形化における駆動用電源として、益々アルカリ化率を促進する要因となると考えられる。

デジタルカメラ等電子機器が小形化、高機能化する中で小形で高出力電池の要求が強くなり、1990年頃を境にマンガン乾電池の生産量は減少傾向である。しかしアルカリ乾電池は順調に増加し、2000年にはマンガン乾電池の生産量13億個に対し、アルカリ乾電池は16億個となった。

〈引用文献〉

- 1) たとえば千葉、吉田、宮下、三浦：電化57号 (NO6) P456 (1989)
- 2) 「鐵興社三十五年史」P97 (昭37年) 株式会社 鐵興社
- 3) 鶴岡、白木、浅岡：電化 (第27巻) P229 (昭和34年)
- 4) 高橋：「二酸化マンガンと電池」P15 (昭46) 日本乾電池工業会
- 5) D.Glover, B.Schumm, jr. and A.Kozawa :「Handbook of Manganese Dioxides Battery Grade」the Int'l Battery Material Ass'n (IBA, inc.) 1989
- 6) 「電池便覧」増補版 P64 (平成7年) 丸善
- 7) 小林、隅田：資源と素材、第109号 (No12) P159

- (1993)
- 8) 酒匂：資源と素材 第113号 (No7) P530 (1997)
- 9) 七里：2006年7月25日付私信
- 10) 河井、宮坂、前田：東芝レビュー、Vol47 (No4)、P323 (1992年)
- 11) 「日本乾電池工業史」P205 (昭35年) 日本乾電池工業会
- 12) 「デンカ60年史」P389 (昭52年) 電気化学工業 (株)
- 13) 石塚、水谷：化学工業 (12月号) P30 (1992年)
- 14) JIS K1469
- 15) 特許第1785482号
- 16) 石塚：2006年8月28日付私信
- 17) 「東芝電池三十年史」P299 (1965年) 東芝電池株式会社
- 18) カタログ「NKK ニッポン高度紙工業株式会社 Profile」ニッポン高度紙工業株式会社
- 19) 「日本乾電池工業会史」P389 (平成6年) (社) 日本乾電池工業会
- 20) 山本：平成18年7月5日付私信
- 21) 「電池便覧」増補版 P53 (平成7年) 丸善
- 22) 「電池便覧」増補版 P59 (平成7年) 丸善
- 23) 植谷他：電池技術委員会資料50-10 P8 (昭和50年)
- 24) 太田、渡辺、古見：電池技術委員会資料50-13 P1 (昭和50年)
- 25) 「電池便覧」増補版 P56 (平成7年) 丸善
- 26) 「電池便覧」増補版 P55 (平成7年) 丸善
- 27) 村上、岩城：National Technical Report 37 (No1) P31 (1991)
- 28) 「電池便覧」増補版 P55 (平成7年) 丸善
- 29) 川内、飯島、川瀬：「新しい電池技術のはなし」P39 (1993) 工業調査会
- 30) 「日本乾電池工業史」P255 (昭35年) 日本乾電池工業会
- 31) 「日本乾電池工業会史」P434 (平成6年) (社) 日本乾電池工業会
- 32) H.Asano, M.Tsunaga, T.Motomura and M.Sasaki: CIBA' 95; June 6-9, 1995 Beijing P97
- 33) Ogai, K., Mieno, E. and Nakagawa, J.: ZINC & LEAD ' 95 at Sendai, Japan P898
- 34) 吉田：「新しい電池の技術開発展望」P73 (昭57年) シーエムシー
- 35) 岡山、平原、菊間：東芝レビュー156 (No2) P29 (2001)
- 36) 小沢：「電池技術」電池技術委員会30周年記念 P25 (昭56年) (社) 電気化学協会電池技術委員会
- 37) 吉田：「電気計算」第52巻 (第41号) P27 (昭和59年)

6 | 電子機器の発展とその他の電池 (1.5V系ボタン電池、3V系リチウム電池)

電子機器の基盤技術である電子回路の集積度が1960年頃より極めて高密度化する発展があった。また、1990年代には半導体素子やマイクロプロセッサの電源電圧も低電圧化、省電力化するという発展があった。それに伴い従来の電子機器も、より小形化、高機能化・多機能化へと発展し、新しい機器も多数開発された。

電池についても以前のように、一定負荷の連続放電や間欠放電の特性だけではなく、通常時は微電流であるが、時々大電流が流れる用途や、半導体のメモリアップバックアップ電圧とマッチした電池、重負荷用途で特に長持ちする電池、などニーズが多様化した。

6章では5章のマンガン乾電池、アルカリ乾電池以外の電池として、同時期に登場する各種の水溶液系(1.5V系)ボタン形電池、及び各種の非水溶液系(3V系)円筒形、コイン形電池について、構成する材料や電池の特性、技術的特長等の観点から調査した。

6.1 各種水溶液系ボタン電池

マンガン電池の円筒状の電池に対して、外径に比して高さが低く、扁平で、ボタン状の大きさの電池を、ボタン電池又はコイン電池という。正極の作用物質の違いにより、ボタン形酸化銀電池、アルカリボタン電池(アルカリ・マンガン電池)、ボタン形ニッケル亜鉛電池、ボタン形銀ニッケル電池、ボタン形空気亜鉛電池などがある。コイン電池と言う呼び方は、一般にリチウム電池等非水溶液系電池に使用される。

電池構造

ボタン電池の断面構造例を図6.1に示した。

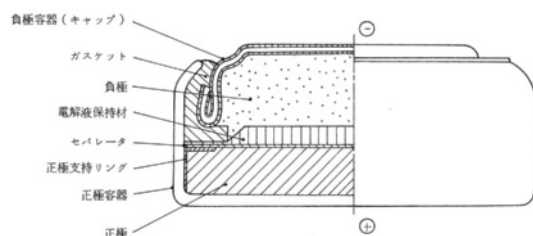


図6.1 ボタン電池の断面構造例

正極端子を兼ねた正極容器は、ニッケルメッキをしたスチール缶である。負極端子を兼ねた負極容器(キャップ)は、負極作用物質の亜鉛と接触する側が銅、外部の端子側がニッケル、中間がステンレスの3層からなるクラッド板を用いるのが一般的である。亜鉛側

に銅を用い、作用物質の亜鉛と接触すると銅表面に電解液から亜鉛が均一に析出し、ガス発生を起こさないようにしている。

外表面をニッケルとするのは、機器側の端子との接触抵抗を低くするためである。中間にステンレスを用いるのは、負極容器(キャップ)が薄くても強度を落とさないためである。ポリアミド等でできたガスケットを介して、負極容器の端部と正極容器の端部でカシメたときの強度のためである。この封口部には耐漏液性をさらに考慮し、シール剤を使用するのが一般的である。

わが国のボタン電池の信頼性が高く評価されているのは、アルカリ性電解液特有の、負極キャップ表面を電解液がはい出てくる漏液(電解液のクリープ)を防止する技術を確立したからである。

正極作用物質

正極は、酸化銀や二酸化マンガン等の作用物質と導電剤の鱗状黒鉛を加え、ベレット状に成型したものである。カーボンブラック、電解質、バインダー等を加えることもある。

正極リングは放電が進むと、正極の硬さが変化し、ガスケットを含む封口部の支えが弱くなることを予防するためのもので、比較的大形の電池に使用される場合があるが、封口部の設計思想によるもので、必ずしも必要な部品ではない。薄い電池になると正極リングは使用しないことが多い。

負極作用物質

負極作用物質は噴霧亜鉛粒を用い、一般的には48~150メッシュ、あるいは100~250メッシュ程度のものを使用する。負極亜鉛の形態としては、亜鉛粒を加圧成型した多孔性電極、亜鉛粒をそのまま粗充填した無成形電極、ゲル化剤を溶解した高粘度のアルカリ電解液中に亜鉛粒を分散させたゲル分散電極とがある。

ゲル化剤で分散させた電極は、亜鉛の反応面積が大きく、放電に有利であり、一般にゲル分散電極が使用される。

ゲル化剤

ゲル化剤は種類、使用する濃度、ゲル電極を調整する方法等に各社それぞれのノウハウがあり、電池特性を支配する重要なポイントの一つである。一般にはカ

ルボキシメチルセルロースのナトリウム塩、アクリル酸及びアクリル酸ナトリウム類など単独又はそれらの混合物が使用される。同系統のゲル化剤でも、いろいろな種類がある。粘度、アルカリ電解液に対する安定度、正極活物質に対する安定度などが異なり、電池の放電特性、温度特性、貯蔵性などに重大な影響を及ぼすことが多い。

一般に、少量で増粘効果が大、すなわち亜鉛の分散保持力が大きく、温度による粘度変化が少なく、アルカリ性電解液や酸化剤に対し安定で、電気抵抗の増大を起こさず、放電生成物の拡散を妨害しないものが選ばれる。

電解液

アルカリ乾電池等と同じで、水酸化カリウム (KOH) の電解液 (30~40%濃度) に酸化亜鉛を飽和近く溶解して用いる。微弱電流でよい酸化銀電池などでは、耐漏液性の良い水酸化ナトリウム (NaOH) 電解液を用いる場合もある。

酸化亜鉛を溶解しておくのは、亜鉛の自己放電を防ぐためである。自己放電でガスが発生すると、電池がふくれる事故となり、最も注意しなければならない課題で、ガス発生については、すでに5.2.1で述べた。

セパレータ

セパレータとして、要求される機能は以下の通りである。

- 1) 電池の作用物質の移行を阻止する。
- 2) 電解液に安定で、イオン移行の抵抗にならない。
- 3) 正極作用物質 (酸化剤) に対し安定であり、寸法変形、分解等を起こさない。
- 4) 電解液中での電気抵抗が小さく、電解液に濡れやすく、電解液の保持力が大きい。
- 5) 機械的強度が強く、凹凸や、反りや変形がない。

一般的には微孔性プラスチックフィルム、合成繊維の不織布、又は不織布に無機化合物をバインダーと共にコーティングした多孔性薄膜が使用されている。正極作用物質の酸化力に耐えることは、セパレータの選定に特に重要である。場合によっては複数の材質で、これらの要求機能に応えるときもある。

以下具体的なボタン電池技術について述べる。

6-1-1 ボタン形水銀電池

わが国の水銀電池は1956 (昭和31) 年、松下電池工業によって生産が開始された¹⁾。

アルカリ系電解液を使用した電池の先陣を切って登場したもので、平坦な放電電圧を示し、電気容量が大

きい。カメラの露出計用電源や、計測器等の電子機器及び補聴器の電源としての地位を確保した。電池構造は図6.1に示した構造で、正極作用物質に酸化水銀 (HgO) と黒鉛の混合物を用いる。二酸化マンガンを加えたものもある。

酸化水銀の製造法は、通常硝酸水銀をバイ焼釜で加熱分解し酸化水銀を生成させる。

塩化カリウムと炭酸カリウムの水溶液中で水銀を陽極電解し、水銀表面に酸化水銀を析出させる方法で、高密度の酸化水銀を製造する方法も報告されている²⁾。

このような酸化水銀と黒鉛との混合物をペレットに成型し正極体とする。合成樹脂のバインダーを用いる場合もある。

水銀電池は体積当たりの放電容量が他の電池に比較して大きく、安定した放電電圧を示し、貯蔵性も優れていて、大変魅力的な特性の電池である。しかし環境問題を境にわが国では生産を中止した電池である。

6-1-2 ボタン形酸化銀電池

酸化銀電池は1964 (昭和39) 年から米国UCC製のものが当時の湯浅電池を通じて販売されており、市場を独占していた³⁾。

わが国の酸化銀電池は、1967 (昭和42) 年に日立マクセルが試作生産を開始した³⁾ のが始まりである。

酸化銀には、酸化第一銀 (Ag_2O) と酸化第二銀 (AgO) が電池の作用物質として検討された。しかし酸化第二銀 (AgO) は高容量であるが、高温等での安定性がなく、酸化第一銀 (Ag_2O) が一般に用いられ、酸化銀と言うと酸化第一銀 (Ag_2O) を指す。酸化銀は粉末状と顆粒状があるが、電池用には顆粒状のものが用いられる。正極は酸化銀 (Ag_2O) に黒鉛を4~6%混合したものを成型し、正極缶に充填したものである。

負極は100メッシュ程度の亜鉛粒で、電解液は水酸化カリウム、又は水酸化ナトリウム電解液であり、アクリル酸ナトリウム等の合成糊剤で増粘させ、亜鉛粒を分散させる。

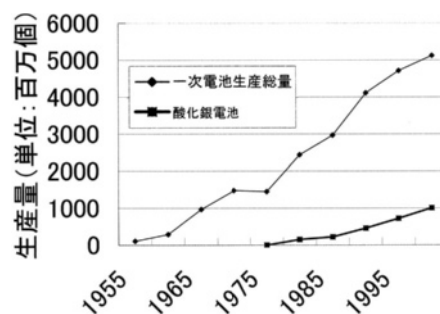


図6.2 酸化銀電池の生産量の推移 (経産省機械統計資料より)

酸化銀電池の生産量の推移を図6.2に示した

2000（平成12）年の生産量は10億個に達した。その始がアナログウオッチ用電源である。酸化銀電池は電気容量が大きく、電圧安定性が良いので、いろいろな電子機器に使用されていたが、1979（昭和54）～1980年にかけて、銀の暴騰を機に、大形サイズの銀電池を使用していた電子機器は、安価なアルカリボタン電池に移って行った。

クォーツ時計のモジュールも省電力化、薄形化、小形化が進み、銀電池も小形化、薄型化になり、薄型化を指向したクォーツ腕時計とともに発展したと言える。

酸化銀電池は材料費が高いため、他の電池に比較して高価であるがつぎのような多くの特長がある。

- (1) 放電作動電圧が約1.55Vで安定している。
- (2) エネルギー密度が大きい（水銀電池を除くと1.5V系では最大のエネルギー密度である）。
- (3) 使用可能温度範囲が大きい。
- (4) 貯蔵劣化（自己放電）が少なく、電気容量の信頼性が高い。
- (5) 重負荷放電ができる。

このような特長を持っている酸化銀電池であるが、電池寿命と電解液の耐漏液（クリープ）の課題がある。

酸化銀は水酸化カリウム電解液では 5×10^{-4} モル/L程度の溶解度があり、溶けた銀イオンは亜鉛極に向かって泳動し、亜鉛に析出して内部ショートを起こす。

しかしこの課題はすでに、1960年代に米国で解決されている。ポリエチレンのグラフト化^(注)により銀イオンの透過をコントロールし、透過した銀イオンをセロファンで還元させて析出捕捉する方法である。ポリエチレンのグラフト化率を高めると、イオン透過性が良くなり、電池の内部抵抗が小さくなるが、銀イオンの透過量も多くなり、銀イオンの捕捉役のセロファンも早く劣化し、電池寿命も短くなる。反対にグラフト化率を低く抑えようと、銀イオンの透過は少なくなり、セロファンの酸化劣化は少なく、貯蔵寿命が延びるが、内部抵抗の高い電池になり、アナログ式クォーツ時計用ステッピングモーターのパルス電流に影響がでる。したがって、このへんのバランスをどの程度にするかが、電池サイズをふまえ、電池設計で重要である⁴⁾。

(注)

グラフト化の方法：たとえばポリエチレンフィルムをアクリル酸（モノマー液）に浸しておいて、放射線（電子線）を照射しポリエチレンフィルムにアクリル酸をグラフト重合しイオン透過性を持たせる。

もう一つの課題は耐漏液技術である。電解液が、ガスケットと負極端子（負極キャップ）表面をはい出て

くる現象は、アルカリ系の電池に共通な課題である。ガスケットと接する金属材質、その表面状態、キャップの電位、電解質が関係した問題である。

ボタン電池の耐漏液性に優れた封口方法は最も重要な技術であり、各社のノウハウ技術でもある。図6.3に封口技術に関係した特性要因図を示した。ガスケットは靱性が大きで耐電解液性のあるポリアミド等を用いるのが一般的である。結晶化度を整え均質な状態を用いる。

このガスケットを負極キャップ端部で支え、正極缶端部を内方へ向けたクリンプ力で挟み付ける。この場合負極端子と緊縛しているガスケットとの圧接面積が広いほど耐漏液に有利である。また、クリンプによる圧力の大きさも重要である。しかしガスケット材料が逃げてしまうと、圧力が有効に働かない。負極キャップ端部の強度と構造、正極缶のクリンプ角度を合理的に設計することが重要である。負極キャップは強度の関係でステンレスを中心にした3層クラッド板を用い

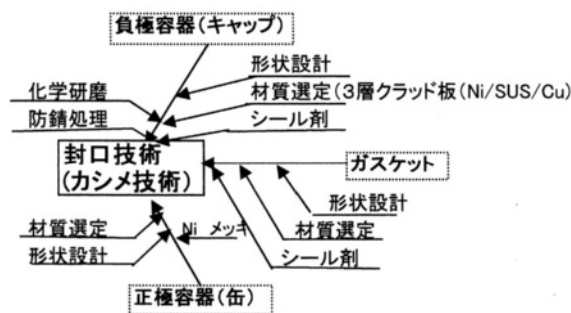


図6.3 封口技術の特性要因図

るのが一般的である。

負極キャップの表面状態も大変重要で、キャップ端部の折り返した銅表面を化学研磨して平滑に保ち、その後薬品による処理を施し、電解液のクリープ時間を延ばす方策を実施している⁵⁾。しかし電池がより薄形になり、負極キャップ端部に折り返しを設けることができない設計の電池もあり、その場合は耐漏液の信頼性も低くなる。図6.4に負極キャップの折り返しのある電池（A）と折り返しのない薄い電池（B）の断面を示した。

植谷によると、電池の高さが1.65mm以上の製品では陰極キャップ端部の折り返しを使用しており、1.25mm以下の電池では、折り返し無しのキャップになるとしている。電池高さ、耐漏液性について、電池高さ2.6mmの水酸化ナトリウム電解液の電池では、7年の寿命があるが、2.0mmでは5年、1.65mmでは3～4年、負極キャップの折り返しのない1.25mmになると2～3年、1.05mmで1～2年の寿命であるとしている⁵⁾。

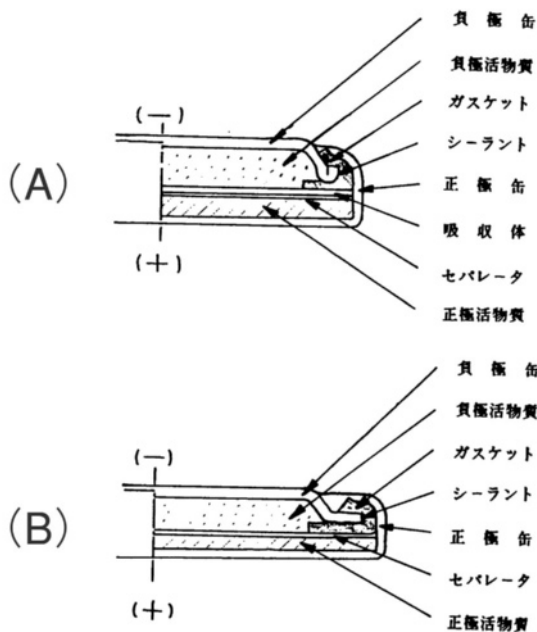


図6.4 負極キャップの折り返しのある電池 (A) と薄形で折り返しのない電池 (B) の断面模型図⁵⁾

アルカリ電解液特有のクリープ現象に対し、主として腕時計用のボタン電池では、設計品質を明確にすることで、信頼を得ていると考えられる。これはわが国の技術の誇れる一つと考える。

電池の大きさによって、封口部の容積も限られ、電池が小さくなれば、それだけ、封口部の占める比率が増える。しかしウオッチ用モジュールの消費電力は電池の大きさとは関係がないため、電池の形は小さくしても、電気容量は大きくしてほしいとの強いニーズがある。このような要望に対し、たとえば4mm径の電池で、酸化銀を顆粒にし、粒子径を大きくし、導電材剤を減らし酸化銀量を増やす等の試みがある⁶⁾。

小形酸化銀電池において、封口容積と内容積の関係は厳しいせめぎ合いである。これは耐漏液の信頼性と、電池容量との関係でもある。図6.5に電池の厚さとエ

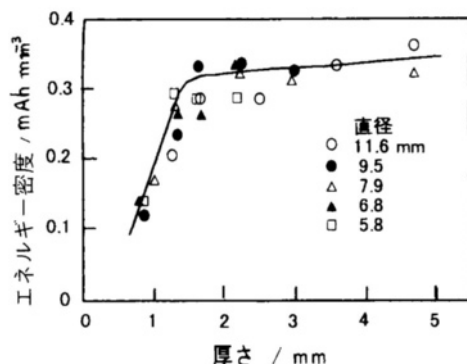


図6.5 酸化銀電池サイズとエネルギー密度の関係⁷⁾

ネルギー密度の関係を示した。

この図からあきらかなように、厚さ2mm以下の電

池になると封口容積の比率が大となり、内容積は小さくなり、エネルギー密度が急激に小さくなる⁷⁾。

わが国の酸化銀電池が、クォーツ時計用に安定した生産量を確保しているのは、酸化銀電池の課題に対する取り組みと、製造技術の追求による設計品質の信頼性が、ユーザーの理解を得ているためと考えられる。

6-1-3 ボタン形銀・ニッケル電池

銀とニッケルの複合酸化物 AgNiO_2 が導電性を有すること、及び正極合剤としての利用もできることから、グラファイトの代りに導電材を兼ねた銀とニッケルの複合酸化物 AgNiO_2 を使用するものである。この電池はソニー・エバレディ (現ソニーエナジー・デバイス) で開発された。従来の銀電池より高容量の報告がある⁸⁾。

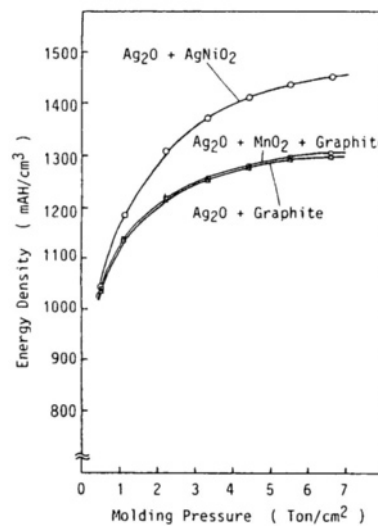


図6.6 合剤の成形圧力と電気容量密度⁸⁾

図6.6に従来の酸化銀と黒鉛の合剤、酸化銀と黒鉛と二酸化マンガン合剤、酸化銀と銀ニッケル複合酸化物の合剤の成形圧力と電気容量密度の関係を示した。この図から明らかなように、酸化銀と銀とニッケルの複合酸化物からなる正極の電気容量密度が大きい。

6-1-4 アルカリボタン電池

アルカリ乾電池をボタン形にした電池で、正極作用物質が二酸化マンガンであり、酸化銀より電気容量は小さいが、価格が安いのが特長である。

昭和52年頃より生産されていたが、図6.7に示したように1979 (昭和54) 年と翌年の銀の高騰⁹⁾で、時計用より比較的大形の銀電池を使用していた電卓や、ゲーム関連商品では、一斉に安価なアルカリボタン電池への切り替えが起こり、需要が一時急増した。価格の安さから、現在でも電子ウオッチの一部やその他の機

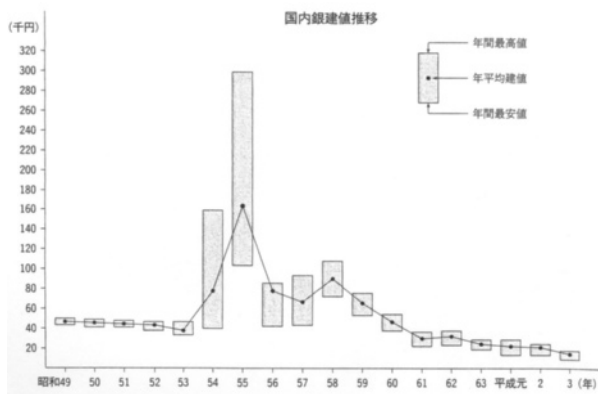


図6.7 国内の銀価格の推移⁹⁾

器で使用されている。電池の構成は、酸化銀電池等アルカリ系電池と共通の構造である。

正極に電解二酸化マンガンと黒鉛の混合物を使用し、セパレータはビニロン不織布等が用いられている。酸化銀電池で確立された耐漏液性の封口技術により、耐漏液性等に優れた信頼性の高い品質になっている。

6-1-5 ボタン形ニッケル亜鉛電池

大形で開放型のニッケル-亜鉛系二次電池は1900年ころから検討されているが、それらは、電気化学的に水酸化物を酸化して正極としたニッケル酸化物であり、貯蔵中の安定性が悪く、一次電池の正極にすることはできない¹⁰⁾。湿式法で化学的に水酸化ニッケルを酸化したオキシ水酸化ニッケル (γ -NiOOH) は、アルカリ電解液中での貯蔵安定性も良く、一次電池の正極作用物質に適している¹⁰⁾。1974 (昭和49) 年東芝電池がボタン形ニッケル亜鉛電池を生産した¹¹⁾。

電池の構造は、他のボタン電池と同様でありその構成もほとんど同じなので省略する。

ボタン形ニッケル亜鉛電池は次のような特長がある。

- (1) 電池電圧が1.6Vと高く、内部インピーダンスが低いため大電流放電ができ、低温特性も良い。
- (2) 作動電圧が高く、平坦であり、特に終止電圧が高い機器の用途には有利である。
- (3) 放電特性が、酸化銀電池と類似しているため、代替用途として使用できる。

6-1-6 ボタン形空気亜鉛電池

ボタン形空気亜鉛電池は、他のボタン形アルカリ電池と同様な形状をしているが、正極作用物質に空気中の酸素を使用するため、正極端子を兼ねる容器 (正極缶) に、空気流入孔が設けられているのが特徴である。

1970年代の後半、米国のグールド社が耳掛け式補聴器用として開発、わが国では1980年代初めより開発が

おこなわれたが、生産が本格的になったのは1986年頃からである¹²⁾。

主に補聴器用電池として使用されており、電池を使用するまで、シールテープで空気孔を封じてある。

通常のボタン電池は、セパレータを介して、内容積を正極と負極の作用物質で2分している。空気電池は、正極として、空気中の酸素を取り入れ、電極反応を起こさせる厚さ0.3mmほどの薄い触媒層がある。正極で占めていた容積に、負極作用物質が多量に充填されるので、電気容量も水銀電池の約2倍である。通気孔があるため、空気中の炭酸ガスの流入や、湿分の出入りがあり、何ヶ月とか何年とかの長期間の使用には向かない。補聴器は通常水銀電池が使用され、1~2週間で電池交換していた。ボタン形空気亜鉛電池は水銀電池より長持ちし、使用期間も1ヶ月弱と大変都合がよい使用方法であるため、水銀電池の代替としての地位を確保した。わが国では、東芝電池と松下電池工業が生産した。図6.8にボタン形空気亜鉛電池の構造を示した。

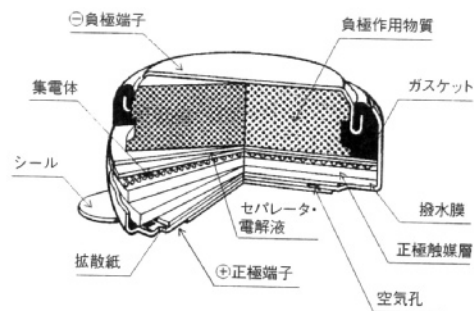


図6.8 ボタン形空気亜鉛電池の構造例 (東芝電池)

空気電池の動作は、必要電力を賄う酸素の還元反応によるものであるために空気が常に供給できるように、通気路を確保することが必要である。酸素の還元触媒は、賦活した活性炭を用いるのが一般的であるが、 γ -MnOOHを熱処理したマンガン酸化物が、触媒として有効で、貯蔵性能にも効果があるという報告もある¹³⁾。

空気極の製造方法は、触媒物質と導電体とポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 粉末を混練したものを、集電体となるニッケル等の金属ネットに、シート状に付着一体化させたものである。この空気極の片面にPTFEシート (撥水膜) を圧接した構成である。

このような構成の空気極を打ち抜き、PTFEシートが正極缶の底部側になるように、拡散紙を介して載置する。このとき、缶底内側面に、打ち抜いた電極端部の金属ネットが、電気的に接触するようにする必要がある。その後の電池製造方法は、他のアルカリ系ボタン電池と同様である。セパレータを介し、負極作用物質のゲル状亜鉛を充填し、負極端子を兼ねたキャップ

をガスケットを介し、挿入し正極缶端部をカシメて封口する。

拡散紙は、空気孔を通った酸素を、空気極全体に拡散させるための空隙確保のために、通気性の良い不織布等が用いられる。

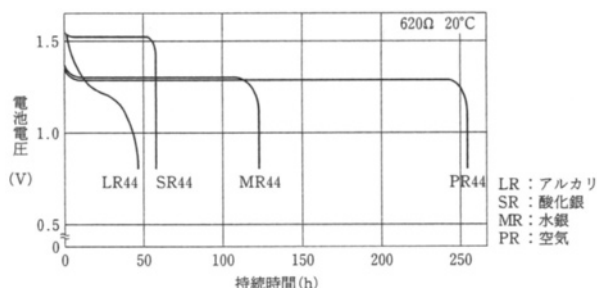


図6.9 各種ボタン電池の性能比較¹⁴⁾

図6.9はアルカリボタン電池LR44（径11.6×高さ5.4）、酸化銀電池SR44、水銀電池MR44、空気亜鉛電池PR44を620Ωで放電した比較である。

空気亜鉛電池は負極作用物質の充填量が多く、電気容量は水銀電池の約2倍近くになり、補聴器用電池に適している。

この項では1.5V系各種ボタン形電池の技術の特長について述べた。東アジア等へ電池の生産拠点が移行するなかで、わが国の酸化銀電池の生産量が2000年には10億個を越す生産量になっている。これは径が10mm以下で、厚さも2mm前後の小形のボタン電池の信頼性が世界に認識されているからと考える。

6.2 リチウム電池

1960年頃より、電子回路の集積度が著しく進み、高密度化され、省電力になった。1990年代に入ると、マイクロプロセッサや、DRAM等半導体部品の電源電圧も、5Vから下がり2Vを切り、さらに1V台になった。電子回路や半導体部品がこのような省電力になり、従来の電子機器がさらに小形化すると共に、高機能化、多機能化にモデルチェンジする一方、新しい電子機器も登場した。

本系統化調査での第3区分の時代は、マンガン乾電池、アルカリ乾電池の高性能化、超高性能化と並行して、上記の様に電子機器の多様化時代になったことである。

電池も灯火用や、モーターの動力用が主であった用途から、半導体素子のメモリーのバックアップ用電源を始め、電池特性のニーズが大変多様化した。非水溶液系3V系リチウム電池が登場し、その後の需要も増

大し、高機能電子機器と共に発展している。

リチウム電池の特長は次のように整理できる。

- 1) 電圧が高いためエネルギー密度が大である。
- 2) 水溶液系では悩みであった負極作用物質の自己放電による水素（H₂）ガスの発生がない。したがって電池の貯蔵安定性が良く、容量劣化は1年間で1%以下と少ない。
- 3) アルカリ電解液電池特有の電解液のクリープ現象が無いので、信頼性の高い封口が行い易い。
- 4) 非水溶液は氷点が低く、電池の低温特性が良い。
- 5) 負極作用物質がリチウムであるので軽い（リチウム金属の比重は水の約半分である）

また非水電解液電池の次のような課題を解決した。

- 有機溶媒に塩類を溶解して電解液とするので、イオン伝導度が悪い。そのため電流量を必要とする電池では、電極間の距離を狭く、作用物質の厚さも薄くして内部抵抗を低くしている。
- 有機溶媒、金属リチウム共に発火することがあるので、セパレータのシャットダウン^(注)対策や、安全弁やPTC^(注)等安全素子の必要な場合が多い。

(注)

セパレータのシャットダウン対策：外部回路で短絡を起こした場合の発熱で、ポリエチレン等の多孔体セパレータが融着し孔がふさがり、内部抵抗が高くなって反応の継続が無くなるように設計したセパレータ。

PTC：(positive temperature coefficient of resistance) 温度に対し、正特性の抵抗値を持った安全素子。大電流時に抵抗が増大し、電流を減少させる。

リチウム電池もいろいろな形の電池が開発され、規格化されている。円筒形、扁平（コイン形）形、角形、細形（ピン形）、超薄形（シート形）などがある。円筒形でも巻回形、インサイドアウト形がある。又カメラ用などに使用される特殊な形をした組電池もある。

非水溶液の負極作用物質であるリチウム金属と水溶液の負極作用物質の亜鉛を比較してみるとつぎのようになる。

	原子量	電位V	密度g/cc	Ah/g	Ah/cm ³	Wh/cm ³
Li	6.9	-3.04	0.54	3.86	2.08	6.32
Zn	65.4	-0.76	7.14	0.82	5.85	4.45

リチウムは密度が0.54と小さいため、質量当たりの電気容量は大きい反面、容積当たりの電気容量（Ah/cm³）は亜鉛の約1/3である。しかし電位が卑であり、エネルギー密度（Wh/cm³）は高い。反応はLi⁺+e⁻の1電子反応である。リチウムは金属として反応性が高いので表面には種々の被膜ができて一般的である。

リチウム金属の製造方法はリチウム鉱石か、カン水为原料として塩化リチウムを製造する。この塩化リチウムと塩化カリウムの混合塩を溶融塩電解して、リチウム金属を陰極に電析させる。析出した金属リチウムは、融点と比重の関係で液状のリチウム金属として浮き上がってくる。この溶融塩上の液状リチウム金属を採取し、型に入れ冷却してリチウムインゴットを製造する。

わが国ではインゴットで輸入し、フォイルに加工している。リチウム電池用の金属フォイルはインゴットを押し出し成形により製造する。純度は99.97%以上でNaの含有量の低いものがよいとされている。

リチウムフォイル製造時に、アルゴンガスと炭酸ガスを混合した雰囲気中で、リチウム表面に貯蔵安定性のある被膜を形成した報告がある¹⁵⁾。この被膜は電池とした場合に分極の少ない被膜である。

6-2-1 フッ化黒鉛リチウム電池

フッ化黒鉛リチウム電池はリチウム金属を負極とし、正極作用物質としてフッ化黒鉛を用いた電池で、1971（昭和46）年松下電池工業が開発した¹⁶⁾¹⁷⁾。

フッ化黒鉛リチウム電池については、福田、飯島らによる報告¹⁸⁾を参考に以下に整理した。

フッ化黒鉛材料

フッ化黒鉛は、黒鉛粉末とフッ素ガスとの直接反応によって得られた層間化合物の一種である。この化合物は $(CF_x)_n$ で示される。化学的な性質は、フッ素樹脂と同様に極めて安定で安全性も有している。

電気化学的には、活性で効率良く放電反応する。熱的にも安定性が高く400℃でも変化がないので、フッ化炭素の水分除去を、加熱乾燥で行うことができるのが、電極製造上の利点である。

放電の進行と共に、X線回折におけるフッ化黒鉛のピークが消え、無定形になった炭素を生じると同時に、結晶性のフッ化リチウムLiFが生成する^(注)。

$(CF)_n$ の理論電気量は、0.864Ah/gであり、 MnO_2 の0.31Ah/gと比較し優れている。

(注)

フッ化黒鉛リチウム電池の全反応は $nLi + (CF)_n \rightarrow nLiF + nC$ の他に、反応生成物として $CLixFy$ の非化学量論的3成分残留化合物の報告がある¹⁹⁾。

フッ化黒鉛を生成する炭素材料には人造黒鉛、石油コークス、カーボンブラック、活性炭があるが、放電電圧の平坦性、放電持続時間、限界電流密度などを比較すると、人造黒鉛及び石油コークス等結晶性の発達した黒鉛を原料にしたフッ化黒鉛がすぐれている²⁰⁾。

電池構成とその特長

フッ化黒鉛リチウム電池はつぎのような特長がある。

- 1) 電圧は3Vで、マンガン乾電池の約2倍である。したがって、エネルギー密度も高い。
- 2) フッ化黒鉛が化学的熱的に安定なので、自己放電が極めて少なく、長期間の放電に優れていると同時に電池の安全性の面でも優れている。
- 3) 貯蔵性が良い。
- 4) ガス発生がなく、耐漏液性も優れている。
- 5) 放電反応の進行に伴い、導電性の炭素が生成するので、内部インピーダンスは放電末期まで増大せず、放電電圧の平坦性がよい。
- 6) 有機電解液を用いているので、広い温度範囲で使用できる（一般に $-20^{\circ}C \sim +70^{\circ}C$ で使用できる）

電池の構造、特性

フッ化黒鉛リチウム電池は、円筒形、ピン形、コイン形等がある。

図6.10に円筒形フッ化黒鉛リチウム電池の構造を示した。

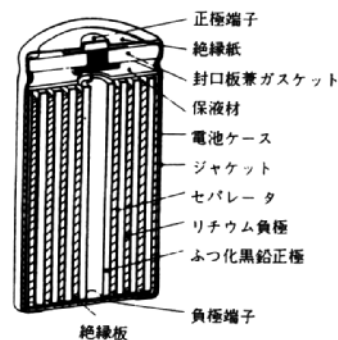


図6.10 円筒形電池の構造例¹⁹⁾

電解液は γ -ブチラクトン、1,2-ジメトキシエタンの混合溶媒にホウフッカリチウム $(LiBF_4)$ を1モル溶解したものである²¹⁾。この電解液をセパレータを介し正極と負極とを巻回した電極体に含浸させている。

封口板はポリプロピレン樹脂の円板で、中央部に正極端子を取り付けている。

また、この樹脂板は安全弁としての機能も有している。図6.11は単2形の電池の8 Ω 、20 Ω 、50 Ω 放電特性（50 Ω 放電では初度と5年間貯蔵後の電池の放電を示してある）、及び8 Ω 放電時の温度特性（ $-20^{\circ}C \sim 50^{\circ}C$ ）を示してある¹⁹⁾。

これらの図から明らかなように、電圧の平坦性、温度特性、貯蔵安定性に大変優れた特性を有している。

図6.12はピン形電池で、直径約4mmという細形で正極端子を兼ねたアルミニウム容器を採用し、リチウム箔負極の集電体はステンレス鋼製棒である。負極の外周をポリプロピレン製不織布のセパレータで包み、電

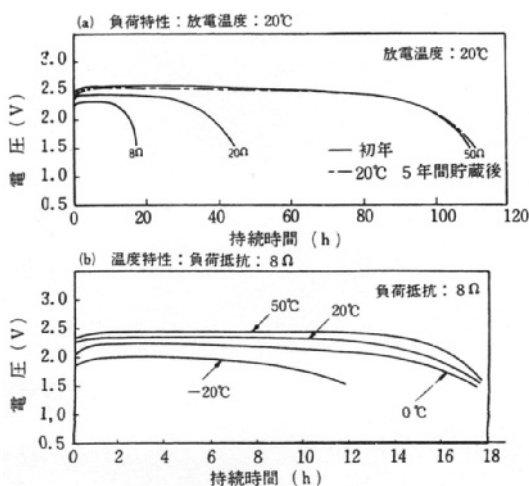


図6.11 単2形フッ化黒鉛リチウム電池の放電特性¹⁹⁾

池容器の内壁に密着させ、フッ化黒鉛の中空部に挿入している。

電池ケースに設けた開口部近傍の環状凹部は、ガスケット締め付けと共に、正極端子としてピンジャック方式の端子構造になっている。この電池は細く小形であり、夜釣り用ウキの電源として使用される。図6.13はコイン形電池の構造を示した。

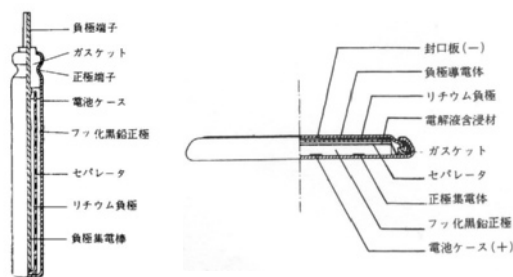


図6.12 ピン形電池構造図例

図6.13 コイン形電池構造図例

コイン形電池の製造方法は、フッ化黒鉛とアセチレンブラック、結着剤の混合物をディスク状に加圧成型して正極をつくる。この正極を電池ケースの底部に溶接した集電体に圧着する。

負極はディスク状のリチウムで、負極缶内面に圧着し、ポリプロピレン布職布のセパレータを介し、電解液を含んで正極と対置している。

なお電解液は、プロピレンカーボネートと1,2-ジメトキシエタンの混合溶液を用いている。

6-2-2 二酸化マンガンリチウム電池

二酸化マンガンリチウム電池は、無水に近い二酸化マンガン正極作用物質を使用することにより、1975(昭和50)年に三洋電機が開発した²²⁾。

二酸化マンガン正極にしたリチウム電池につい

て、池田の報告²³⁾を参考に、二酸化マンガンの処理、電池特性等について概要を記載する。

水溶液系電池で活性の高い γ - MnO_2 を熱処理して、結晶水を除去することにより、 γ ・ β 、 β 型結晶構造の二酸化マンガンが得られる。これを非水溶媒電池の正極作用物質として使用した。表6.1に、二酸化マンガンの熱処理と、残存水分の関係を示した。

表6.1 二酸化マンガンの熱処理と水分の関係²³⁾

熱処理温度と水分量の関係

加熱温度 (°C)	脱水率 (%)	残存水分 (%)
未処理	0.00	5.55
100	1.18	4.37
250	2.03	3.52
350	3.72	1.83
450	4.35	1.20
750	5.55	0.00

残存水分(%)は、750°Cの熱処理を0(%)としたときの算出値で、450°Cでも1%程度の水分が存在する。しかしこの水分は結晶格子中に組み込まれているため、電池の保存性能には何ら影響がない。

二酸化マンガンには、化学二酸化マンガン(CMD)、電解二酸化マンガン(EMD)があるが、いずれも適切な脱水処理を行うことにより、リチウム電池用正極作用物質として十分使用可能である。375°C~420°Cで熱処理した電解二酸化マンガンが主に使用される。

二酸化マンガンの放電反応は二酸化マンガンの結晶格子内にリチウムイオンが進入する反応である。^(注)

(注)

二酸化マンガンリチウム電池の全反応は

$\text{Li} + \text{Mn(IV)}\text{O}_2 = \text{Mn(III)}\text{O}_2 (\text{Li}^+)$ で、 Li^+ イオンは水溶液での H^+ イオンと同様の挙動を示す²⁴⁾。

電池構成とその特長

電池の構造はフッ化黒鉛リチウム電池のところで述べた構造とほぼ同様である。

正極は、熱処理した二酸化マンガンと、導電剤、結着剤の混合物をスラリー状にして、芯体に塗布乾燥し、セパレータをはさんで、リチウム箔と巻回し、負極の端子を兼ねる容器に挿入し、円筒形電池となる。また、合剤混合物をペレット状に成型し、正極端子を兼ねる正極缶に挿入する。負極側はリチウム金属箔を、負極端子を兼ねる負極キャップに圧着する。その後電解液を含浸させたセパレータを介して嵌合させ、コイン形電池となる。

図6.14にコイン形二酸化マンガンリチウム電池(23mmφ×2.5mmH)の放電特性を示した。水溶液系電池では-10°Cで所要の特性を出すことは大変困難で

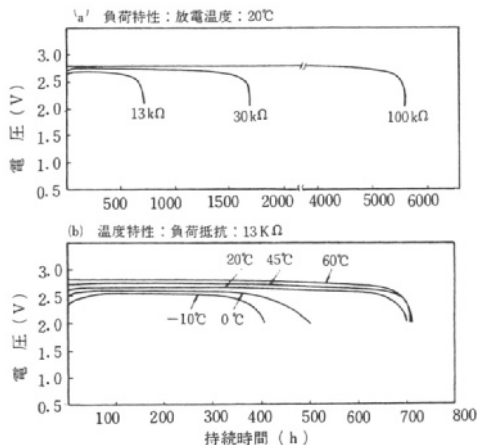


図8 コイン形電池 (23mmφ、2.5mmH) の放電曲線例

図6.14 コイン形二酸化マンガンリチウム電池(CR2325)の放電特性²³⁾

あるが、この場合殆ど常温と変わらない性能を得ることができる。また保存性能では、年率1%程度の自己放電である。

二酸化マンガンリチウム電池の特長は以下の通りである。

- (1) 正極作用物質に、二酸化マンガンを使用しているため、安価であり安全性が高い。
- (2) 電池電圧は3Vで放電性能の平坦性も良く、エネルギー密度も高い。
- (3) 有機溶媒を電解液に使用しているため、低温特性が優れ、電池の作動温度範囲が広い。
- (4) 大電流放電が可能。
- (5) 有機電解液中でのMnO₂は安定であり、長期保存ができる。

6.2.3 塩化チオニルリチウム電池

正極作用物質兼電解液が塩化チオニル (SOCl₂) であり、常温で液体である。負極作用物質はリチウム金属である。電圧は3.6Vと高電圧で反応性が良く、電気容量が大きい特徴がある。米国で軍用に開発された電池であるが、わが国では安全性確保に重点を置き、小電流放電用に開発され、1983 (昭和58) 年日立マクセルで生産開始²⁵⁾、同年に東芝電池も開発した²⁶⁾。円筒形の電池構造例を図6.15に示した。

端子を兼ねた負極缶はステンレス製で、底部には安全弁の機能を持つ薄溝 (ベント) を有し、内面に負極作用物質のリチウム金属フォイルを圧着している。ガラス微細繊維の不織布セパレータを介して中心部に正極がある。正極は集電体のニッケルネットに、カーボンブラックを付着させ筒状にした成型体である。集電体と正極端子管とはリード線で接続している。

カーボンブラックを円柱状にして、正極端子と一体

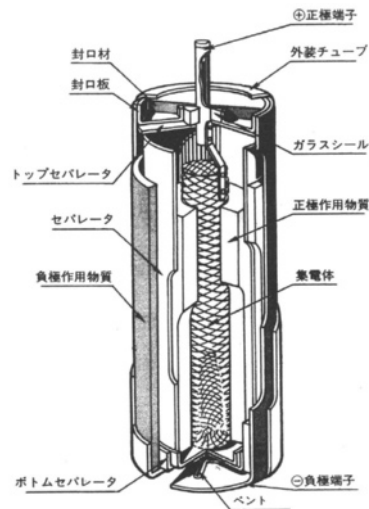


図6.15 円筒形塩化チオニルリチウム電池の構造図例 (東芝電池)

の集電棒を挿入した構造のものもある。

正極端子部は細い管で、塩化チオニル (SOCl₂) を注入したのちレーザー溶接で封口する。

封口板と負極缶端部との接合部はレーザー溶接する。中心部の正極端子管と封口板との間はガラスシールされており、さらにエポキシ樹脂等の封口材を上面に充填固化してある。このような塩化チオニルリチウム電池には次のような特長がある²⁷⁾。

- 1) 電圧は3.6Vで、リチウム電池の中で最も高く、エネルギー密度が大で、長時間の放電に向いている。
- 2) 放電中の内部抵抗の変化が少なく、平坦な電圧特性を示す。
- 3) 使用温度範囲が非常に広い。
- 4) レーザー溶接とガラスシールで密封性が優れ、自己放電劣化は年間1%以下である。

図6.16に塩化チオニルリチウム電池の放電特性を示した。

塩化チオニル (SOCl₂) は正極作用物質兼電解液で塩化アルミニウム (AlCl₃) を含んでいる。

この電池は正極作用物質が、負極作用物質に接触している珍しい電池である。このことはリチウム表面に塩化リチウム (LiCl) の不動体被膜が生成し、自己放電を抑制しているからである。そのため、保存後に電池を作動させるときに過渡現象として、被膜抵抗のIR降下がある。この過渡現象は機器の設計時に考慮に入れておく必要がある。

図6.17に塩化チオニルリチウム電池の放電時の過渡現象を示した。

電気容量特性、長期信頼性が非常に優れているため、メモリー素子のバックアップ電源をはじめ、エレクトロニクス機器電源や電力、ガス、水道メータ用電源、

計測器の電源などに適している。

塩化チオニル (SOCl₂) は液体で劇物であり、誤使用によって破裂した場合には、腐食性の強いガスや、刺激臭が発生することがある。そのため取り扱いを熟知した技術者が扱うことになっており、一般販売店等には販売されていない電池である。

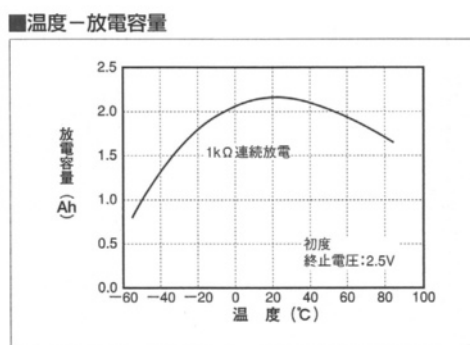
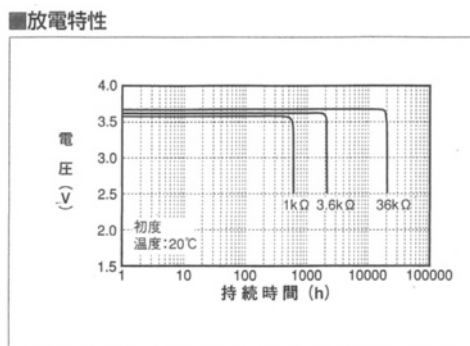


図6.16 塩化チオニルリチウム電池の放電特性 (東芝電池技術カタログ)

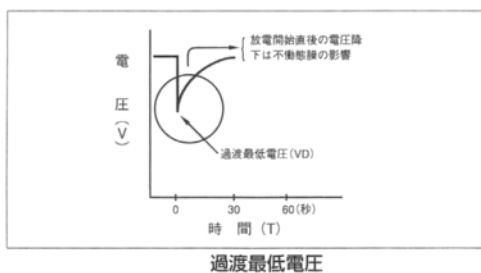


図6.17 塩化チオニルリチウム電池の放電時の過渡現象 (東芝電池技術カタログ)

すでに述べたようにこの時代区分では、多様な電子機器の登場があった。電池も1.5V系電池のサイズ展開と共に、3V系電池の開発とその市場の形成があった。

1.5V系アルカリボタン電池のわが国の技術は、銀電池に代表される小形電池の封口技術である。耐漏液性についての高い信頼性が世界的な需用者に認められて、順調な生産量の伸びにつながっていると考える。

また、3V系のリチウム電池については、フッ化カーボンリチウム電池、二酸化マンガンリチウム電池の両電池は、日本で開発された電池であり、それぞれ高

機能化した電子機器の電源として、世界の人々に使用されている。

図6.18にリチウム電池生産量の推移を示した。

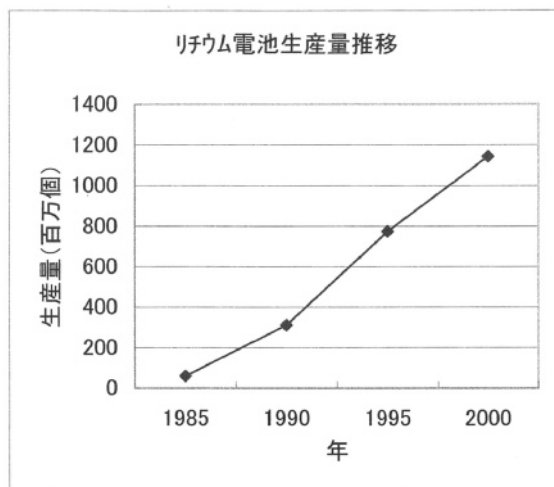


図6.18 リチウム電池の生産量推移 (経産省機械統計資料より)

図より明らかなように、リチウム電池の生産量は順調に伸びている。電子機器の進展とともに今後も安定した需要が期待できる。

〈引用文献〉

- 1) 「松下電池工業 社史資料」 P185 (昭56) 松下電池工業 (株)
- 2) 百瀬、早川：National Technical Report Vol 27 (No6) P816 (1981)
- 3) 「日本乾電池工業会史」 P397 (平成6年) (社) 日本乾電池工業会
- 4) 植谷、清水：「電池技術30周年記念・電池技術」 P33 (昭56) (社) 電気化学協会 電池技術委員会
- 5) 植谷：日本時計学会誌 (No114) P50 (1985)
- 6) 石内、浅田、久富：第28回電池討論会要旨集P55 (昭和62年)
- 7) 植谷：「ポリマーリチウム電池」 P162 (1999) シーエムシー
- 8) 永浦、会田、大石、第23回電池討論会要旨集P129 (昭和57年)
- 9) 「日本乾電池工業会史」 P398 (平成6年) (社) 日本乾電池工業会
- 10) 金田、高橋、高村、城上：電池技術委員会資料 49-22 (1949)
- 11) 「東芝電池三十年史」 P302 (昭60年) 東芝電池 (株)
- 12) 「日本乾電池工業会史」 P457 (平成6年) (社) 日本乾電池工業会

- 13) 森田、小西：National Technical Report32 (No5) P590 (1986)
- 14) 「日本乾電池工業会史」 P458 (平成6年)
(社) 日本乾電池工業会
- 15) 山本、斉藤、石橋、本城、藤枝、樋口：
第34回電池討論会要旨集P15 (1993)
- 16) 松下電池工業社史資料 P188 (昭56年)
松下電池工業(株)
- 17) 福田：「電子材料」 P141 (1971年12月) 工業調査会
- 18) 福田、飯島：「電池技術委員会30周年記念・
電池技術」 P50 (昭56年) (社) 電気化学協会・
電池技術委員会
- 19) 岡崎、青木、椿、飯島、守田：National Technical
Report Vol22P281 (1978)
- 20) 「電池便覧」増補版：P134 (平成7年) 丸善
- 21) 川内、飯島、川瀬：「新しい電池材料のはなし」
P68(1993) (株) 工業調査会
- 22) 「三洋電機三十年の歩み」 P167 (昭和55年)
三洋電機(株)
- 23) 池田：「電池技術委員会30周年記念・電池技術」
P56 (昭56年) (社) 電気化学協会・電池技術委員会
- 24) 池田、斉藤、田村：電化45 (No5) P314 (1977)
- 25) Web資料：マクセルの電池事業戦略
(2006年2月1日) 勝田善春
- 26) 「東芝電池三十年史」 P306 (昭60年)
東芝電池(株)
- 27) 「東芝リチウム一次電池技術カタログ」
P12・東芝電池(株)

7 | 使用済み廃乾電池の水銀問題

わが国で発生した大きな公害問題の一つに、昭和30年代に、熊本県水俣市と、新潟県阿賀野川流域に発生した、化学工場排水が原因のメチル水銀による水俣病がある。1968（昭43）年に当時の厚生省も正式に発表した。

水俣病が社会問題となるなかで、水銀問題はメチル水銀等の有機水銀にとどまらず、水銀＝水俣病と結びつけ、すべての水銀が大変恐れられる傾向にあった。

1970（昭45）年の公害国会以降産業界に対して公害責任を追及する雰囲気厳しくなった。

この頃から使用済み廃乾電池の水銀問題が、新聞等に載りはじめた（昭和46年5月22日サンケイ、同年7月29日朝日、昭和47年4月2日科学新聞、昭和48年6月23日日経など）。

マンガン乾電池の原形として1868年にルクランシェ電池が誕生する以前の1830年代から、亜鉛の腐食を抑制する方法は水銀のアマルガム化に頼ってきた歴史があった。そしてアルカリ乾電池が開発されてからは、亜鉛粒を使用しているため水銀量も多くなった。

当時水銀を含む廃電池の処理方法については、以下の方法であった。工場から出る廃電池は産業廃棄物業者により、有害物質の処理としてコンクリート固化処理され、埋め立て処分等が行われていた。一般家庭からの使用済み廃乾電池は、一般廃棄物と混ざった状態で焼却処理、または不燃物と共に直接埋め立て処分されていた。

1976（昭和51）年頃より、広島市は乾電池、蛍光管等を有害物として分別回収し、北海道の水銀精錬会社に送るシステムを作った。

乾電池に含まれている水銀が、地中に埋められた場合の挙動（無機水銀が有機水銀に変化するものかを含めて）についての十分な資料が無いのが実状であった。

「日本乾電池工業会史」¹⁾を参考に当時の状況を以下に要約整理した。（社）日本乾電池工業会（以下工業会とする）は1974（昭和49）年に次のようなことを実行している。

- (イ) 水銀の土壤中での挙動をつかむための、こう化亜鉛からの水銀溶出に関する土壌埋め立て実験。
- (ロ) 電池の水銀削除の問題点を探るための、亜鉛防食研究会の発足。
- (ハ) 日本写真機工業会に協力し、使用済み水銀電池を回収

しかし1983（昭和58）年、「暮らしの手帖」が“乾

電池の中に水銀がいっぱい”の見出しで、乾電池の水銀問題の特集で掲載²⁾した。その反響は報道機関、地方自治体、消費者団体へと大きくなった。

工業会は、当時の通産、厚生両省から出された対応要請に対し、つぎの5項目の約束を回答している。

- 1) 水銀電池の新しい用途への使用の抑制
- 2) 使用済み水銀電池の回収強化
- 3) アルカリ乾電池の水銀減量の研究
- 4) 水銀を使用しない乾電池等代替の研究
- 5) 使用済み乾電池の埋め立てによる土壌への影響の研究

上記の回答をふまえ、当時の厚生省は、1985（昭和60）年に適正処理専門委員会の答申を得て、各都道府県の廃棄物処理担当部（局）長宛に通達を出した。通達の要点は「…業界の対策をふまえることにより、従来どおりの廃棄物の処理方法において、特段の措置を必要としない…乾電池の分別回収の必要性を自主的に判断すること…」であった。この通達は新聞・テレビ等で取り上げられ、いわゆる適正処理困難物に関することよりも、乾電池問題に重点を置いた報道であり、「使用済み乾電池安全宣言」というような表現で報道した。当時使用済み廃乾電池が広く社会問題化していたことを示している。

7.1 マンガン乾電池、アルカリ乾電池の「水銀0（ゼロ）使用」

1983（昭和58）年、工業会は（社）電気化学協会・電池技術委員会に“アルカリ性亜鉛電極の調査研究”を委託した。3年間の研究期間の後、苛性アルカリ電解液中での亜鉛の腐食など静的、電気化学的特性等12件の研究報告を受けた。研究報告者は高橋正雄（横浜国立大学）、山下正通（同志社大学）、岩原弘育（鳥取大学）、山下宏二、椿野晴繁、河西清（大阪府立大学）、竹原善一郎（京都大学）である。

これらの報告はアルカリ乾電池の亜鉛粒腐食抑制の基礎的知識として有効であった。

アルカリ乾電池の水銀減量の計画実施については、「アルカリ乾電池技術研究組合」を設立させ、実現をはかった。研究組合はアルカリ乾電池を生産している電池メーカーが組合員となり、オブザーバーとして、アルカリ乾電池の亜鉛粒を製造している三井金属鉱業（株）、東邦亜鉛（株）及び、学会として（社）電気化学協会・電池技術委員会が加わり発足した。

組合目標として掲げた内容は1985（昭和60）年6月に現状アマルガム中のHg濃度9%を→1/3の3%にするさらに2年後の1987（昭和62）年10月に→1/6の1.5%にする。以上が組合目標であった。

亜鉛合金の開発を重要課題として、試作実験を繰り返し、計画的に目標を達成した。その後さらに各社はインヒビター等の研究を行い、1992（平成4）年に「水銀0（ゼロ）使用」アルカリ乾電池を開発した。（マンガン乾電池の「水銀0（ゼロ）使用」はすでに前年の1991（平成3）年に達成した）

図7.1はアルカリ乾電池の亜鉛のアマルガム水銀量の削減変遷を示した³⁾。

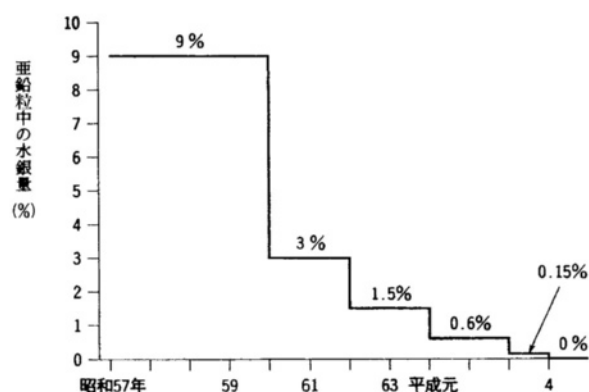


図7.1 アルカリ乾電池の亜鉛粒の水銀量推移³⁾

したがって1830年代から、亜鉛の自己放電を抑制してきた水銀が1992年製造品の主要電池から姿を消したことになる、電池の歴史に残る開発であった。

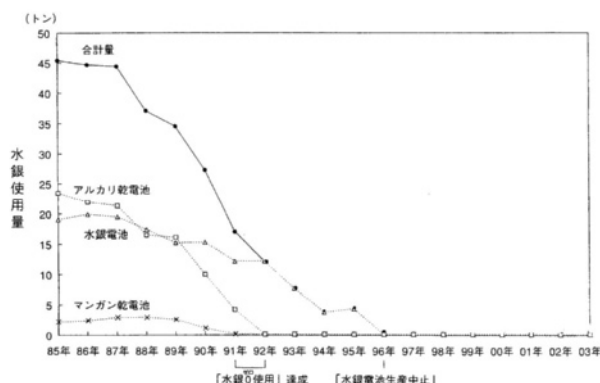


図7.2 アルカリ乾電池、水銀電池、マンガン乾電池の国内生産電池の流通電池における水銀量推移（工業会資料より）

図7.2は国内で流通するアルカリ乾電池、水銀電池、マンガン乾電池の国内生産電池の流通電池における水銀の使用量推移を示した。

1985（昭和60）年には年間45トンの水銀を使用していた。しかし水銀電池の新しい用途への使用の抑制、アルカリ乾電池に含まれている水銀の削減、水銀電池

の代替電池の普及、水銀を使用しない電池の研究等の施策が実行され、水銀の使用量の減少が進み、1996年にはこれら上記電池の、国内流通電池の水銀はゼロとなった。

7.2 廃乾電池の埋め立て実験とその内容

工業会は1985（昭和60）年、「廃乾電池土壌埋め立て実験」を福岡大学に依頼し、電池に含まれているアマルガム水銀の廃棄物として埋めた場合の追跡実験に入った。すなわちマンガン乾電池、アルカリ乾電池、水銀電池を調整ごみと共に、ステンレス製の円筒実験槽内に埋めたもので、重金属の溶出などが経年でどのようになるか継続して検討した。

大型槽（直径1m、高さ5.8m）を嫌気性、準好気性雰囲気での2条件で計8槽。電池の腐食の調査用として小型槽12槽を設けた。最終年の20年目（2005年）の結果をふまえ、工業会は福岡大学より報告書を受領した⁴⁾。

詳細は該報告書にゆだね、ごく概要を記す。

図7.3に大型埋め立て槽の概略図を示した。

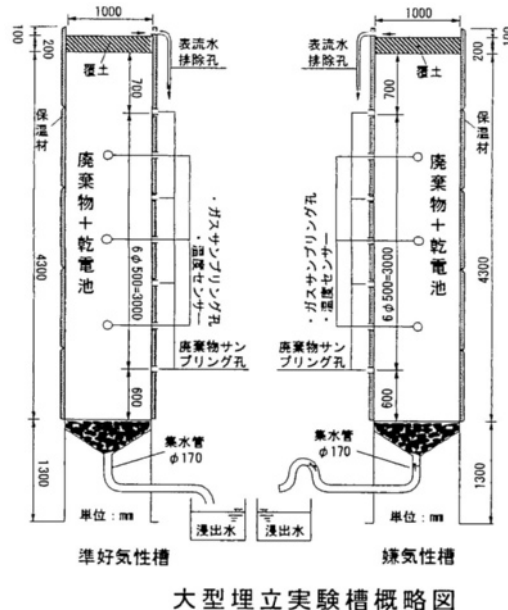


図7.3 大型埋め立て槽の概略図⁴⁾

実験の内容は小型槽と大型槽が似ているため、大型槽の概要を記した。

乾電池を充填する廃棄物の組成は、表7.1に示してある。可燃物を焼却した焼却灰が38%のほか、草木チップ、プラスチック、ガラス（碎石）、缶等の金属、下水汚泥、都市コンポストなどからなっている。

共試用電池は、アルカリ電池槽（アルカリ乾電池を用いた）、マンガン乾電池槽、混合槽（水銀電池も含んでいる）とブランク槽（電池なし）である。

なお廃棄される乾電池は、廃棄物収集時のパッカー車や、不燃物埋め立て時のブルドーザー等により、破損する可能性が高いため、実験に用いた電池の半数を一定条件で、圧縮破損させた。

各槽の上面には覆土を充填し、開放型で自然降雨の条件とした。

表7.1に廃乾電池の埋め立て実験条件を示した。

表7.1 廃乾電池の埋め立て実験条件⁴⁾

廃棄物と乾電池の実験条件									
埋立実験槽	Se-1	Se-2	Se-3	Se-4	An-1	An-2	An-3	An-4	
	混合乾電池槽	7A幹電池槽	7A幹電池槽	7A幹電池槽	7A幹電池槽	7A幹電池槽	7A幹電池槽	7A幹電池槽	
埋立期間(年)	継続中	15年	15年	継続中	10年				
埋立構造	標準気性埋立				嫌気性埋立				
廃棄物量(t)	4.00								
含水率(%)	18.4								
廃棄物単位体積重量(t/m ³)	1.18								
廃棄物組成(%)	焼却灰38%、草木(チップ)5%、プラスチック2%、ガラス(碎石)20%、金属(空缶4%、鉄板6%)、下水汚泥15%、都市ごみコンポスト10%								
覆土量(kg)	218	220	220	220	220	220	221	220	
覆土単位体積重量(t/m ³)	1.38	1.40	1.40	1.40	1.40	1.40	1.41	1.40	
乾電池量(個)	水銀電池(水銀)	4	0	0	0	4	0	0	0
	単重7A幹電池(LR6)	32	80	0	0	32	80	0	0
	単重7A幹電池(SUWF)	80	0	80	0	80	0	80	0
	単重7A幹電池(SUWF)	80	0	80	0	80	0	80	0
	単重7A幹電池(SUWF)	240	0	240	0	240	0	240	0
	小計	436	80	400	0	436	80	400	0

大型槽は、10年を経過した1995(平成7)年に嫌気性槽4基を解体し、水銀の残存量や、水銀の収支を考察した。15年経過時に、標準気性槽の2基を解体、20年経過時に残りを解体した。

使用済み廃乾電池を、土壌に埋めた場合を想定した20年間の継続的な検討の結果をもとに、水銀の挙動について、次のようにまとめた。

廃乾電池のアマルガム水銀についてみると、長期にわたる系外への浸出水中の水銀濃度は環境基準値以下の濃度であった。このことについては焼却灰の吸着固定効果が考えられる。また、一部は気化水銀として大気へ拡散する。しかしその濃度はWHOガイドラインの1/100~1/10の値であった。

7.3 資源循環型社会での電池工業会の取り組み

国内で販売されている一次電池の重量比で約97%を占めるマンガン乾電池及びアルカリ乾電池は、1992(平成4)年以降の生産品から水銀を含んでいない⁵⁾。

電池の主要材料構成について、表7.2にマンガン乾電池、表7.3にアルカリ乾電池を示した。

表から明らかなように、主要材料は二酸化マンガンと亜鉛である。

現在使用済み廃乾電池は、一般廃棄物(不燃物)として自治体で収集処理されている。

自治体によっては乾電池を分別回収し、北海道の精錬会社や亜鉛の精錬会社に送り、鉄くずやあるいは亜鉛として、リサイクルを行っている。

表7.2 マンガン乾電池の材料構成⁶⁾

マンガン乾電池	
二酸化マンガン	15~22%
炭素棒	5~8%
カーボン粉	3~5%
塩化亜鉛	6~9%
亜鉛	22~25%
鉄	2~18%
紙・プラスチック	2~18%
水	10~15%

(各社毎、サイズごとに構成が異なる)

表7.3 アルカリ乾電池の材料構成⁶⁾

アルカリ乾電池	
二酸化マンガン	26~32%
カーボン粉	4~5%
苛性カリ	6~7%
酸化亜鉛	1%
亜鉛	11~12%
黄銅	1~4%
鉄	21~34%
紙・プラスチック	3~4%
水	8~9%

(各社毎、サイズごとに構成が異なる)

一方私たちは現在廃棄物問題や地球温暖化問題など、大変深刻な環境問題に直面している。希少資源の再利用や、循環型社会の構築に向けた取り組みが、重要な課題となっている。

しかし使用済み廃乾電池のリサイクルについては、環境負荷を増大させないで、リサイクル出来る技術、経済性や採算性を踏まえた適当な方法が、見つからないのが現状である⁷⁾。

平成3年、わが国の亜鉛内需量は813千トン、マンガン内需量は1,081千トンで乾電池に使用されている亜鉛とマンガンは共に3%弱と見ることが出来る⁷⁾。

工業会ではすでに他産業でのリサイクル状況等の勉強もおこなっており、乾電池のリサイクルに適した方法を検討しているが、エネルギーの消費や経済効果の面で、課題が多く残されている⁷⁾。

また、使用済み廃乾電池の取り扱いについては、日欧米等と情報交換を持ちながら、課題の解決に取り組んでいるが、使用済み廃乾電池の合理的なリサイクル技術は、世界的にも未だ確立していない⁸⁾。今後も各分野の協力を得ながら環境にやさしいリサイクル技術の確立に取り組んでいくべきである⁸⁾。

〈引用文献〉

- 1) 「日本乾電池工業会史」P510(平成6年)(社)日本乾電池工業会
- 2) 「暮しの手帖」(No5)P5(1983年)暮しの手帖社
- 3) 「日本乾電池工業会史」P383(平成6年)(社)日

本乾電池工業会

- 4) 「廃棄物埋め立て内における使用済み乾電池中の水銀挙動に関する研究-埋め立て20年の研究成果」、福岡大学工学部水理衛生実験室 (2006年11月)
- 5) INFORMATIONでんちP3 (No2) (平成11年3月)
(社) 電池工業会
- 6) 池上 確：「電池・器具」、第869号
'94・3 (平成6年3月15日発行)
- 7) INFORMATIONでんちP4 (No2) (平成11年3月)
(社) 電池工業会
- 8) INFORMATIONでんちP9 (No5) (平成16年3月)
(社) 電池工業会

8 社会動向（電池使用機器の発展）と電池技術及び電池の系統的考察

8.1 汎用電池のイメージ

電池はそれを使用する機器があって、はじめて電池の存在価値があるもので、機器がなければ飾り物にもならない。

しかし今や電池を使用する機器が身近にたくさんあり、電池はどこでも販売されるようになった。大型電気店、ホームセンター、スーパーなどのレジのそばなどに必ず電池があり、かつまとめて売られている。その意味で電池は雑貨商品扱いである。

電池は長い歴史のなかで、少しずつ改善や発展があった。特に1960年代以降は高性能化に向け、著しい発展をした。生産様式も各種センサーやマイコン等の周辺技術の進歩により、信頼性の高い製造ラインの構築が行われた。その結果性能のパラツキが少なく、貯蔵寿命が長く、漏液しない電池となった。

わが国の電池は値段が安く、高品質で信頼性の高い製品である。

この章では第3章から第7章までを総括し、系統的な観点から考察を行った。

8.2 市場のニーズと電池開発の技術

市場のニーズを満足する電池開発の技術を図8.1に示した。電池に要求される電気特性は、大きく分けて二つある。一つはパワー電源とも言われるが、携帯電話やヘッドホンステレオ、デジタルカメラなど使用時間が長持ちする要求で、高出力電池である。

二つ目は微弱電流で長時間安定した電圧を維持する要求であり、一般に半導体メモリー素子のバックアップ用電池などで、低出力電池である。そして共に1.5V系と3V系の電池がある。そのような電気特性の電池を、できるだけ小形で、長時間使え、低価格で手に入れたいと言うのが市場の潜在的なニーズである。

電池設計に当たっては、一定寸法の容器内に、ニーズに合う電池反応を行うよう配慮し、作用物質の充填量の最大値を狙う充填技術と、貯蔵性、耐漏液性に直接関係する封口技術に分けて考えられる。

ニーズを考慮して作用物質や電解液、セパレータを選定するには、それらを評価する方法や評価尺度が重要である。

封口技術は電解液の性質を把握した封口思想に基づいて、できるだけ少ない封口部の容積で、信頼性の高

い封口をすることである。

水酸化カリウム電解液はイオン導電性や作用物質の電極反応性に優れている。しかし有機溶媒電解液に比較して、負極端子を伝って電解液が漏液する性質（クリープ性）は極めて強い。そのため封口部に注目シガセットや容器形状の設計が重要である。

腕時計用のアルカリ性電解液を使用したボタン電池は耐漏液性の品質が重要な評価尺度である。わが国の銀電池で確立した封口技術の信頼性は高く、堅実に生産量の伸びを示している。

また、筒形アルカリ電池はスチール缶電池容器が集電体を兼ねている。この容器は絞りながら側面にしごき加工を加え、通常の深絞りよりさらに缶壁を薄くし、その分作用物質の増加を狙う技術も採用している。

有機溶媒を電解液とした電池では、電解液のイオン導電性が低いため、ニーズに合う電池反応を行うよう配慮が必要である。

たとえば正極、負極作用物質間の距離や、集電体と作用物質の距離も短くする必要がある。集電体の容積も作用物質量との関係で重要であり、これらを考慮した充填、巻回技術が重要となる。

以上のほか、図8.1に示した個々の技術の凝縮が市場のニーズを満足する電池開発の技術である。

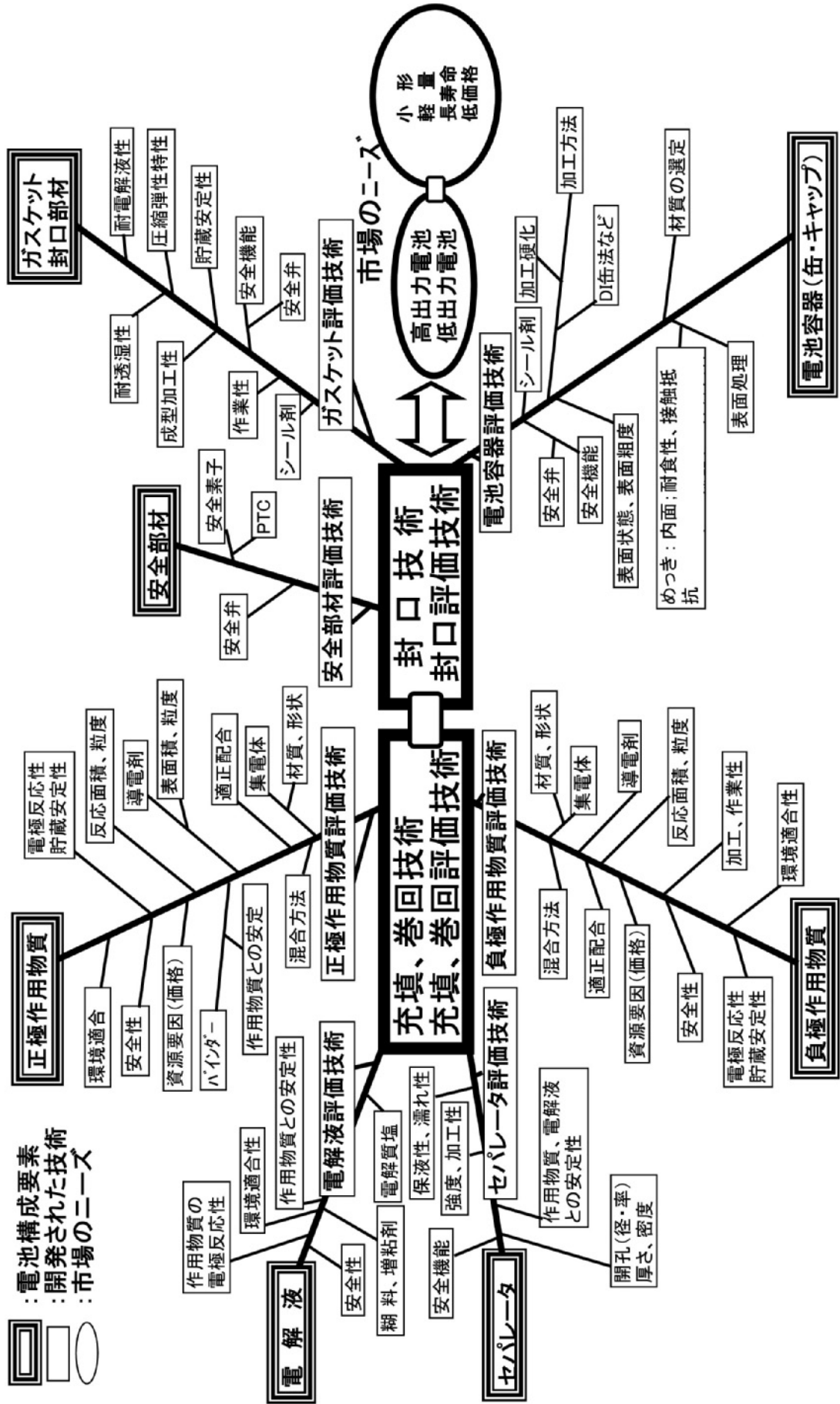
8.3 マンガン乾電池技術の系統的考察

マンガン乾電池について学んだ米国技術のポイント、ニーズの変化や電池周辺技術の変化、周辺技術と乾電池の製造技術との関係、わが国の電池技術のポイント、これらについて系統的に考察し、図8.2に電池技術の系統図として示した。

わが国の乾電池が屋井先蔵により製造開始され、今日に至るまで、その技術はどうであったかを考えると、その品質レベルを尺度として整理した。その観点によると、終戦（1945年）に至る60数年間については、試考錯誤による技術改善は行われて来たであろうが、電解液の漏液と貯蔵寿命に、大きな課題を抱えながらの生産であったと想像できる。したがってこの時代を品質模索時代とした。

この期間の生産方式は、治工具や単能機の設備改善があったが、手作業が主体で作業環境や品質管理にも課題があり、電池の規格も不十分であった。他産業の影響等も含め、注目に値する革新的な技術変化はないと考える。

図8.1 市場のニーズと電池開発の技術



戦後は、製造工場の復興に力を注ぎながら、米国技術の習得に励んだ。また、この時期に業界と学界による電池技術委員会が発足し、マンガン乾電池のあらゆる課題を研究課題とした。このことは電池の技術に関係する多くの者の、基盤的な知識の共有につながり、その後の高性能時代、超高性能時代へと進んだ大きなポテンシャルを蓄えることができたと考える。したがってこの期間を高性能乾電池への助走時代（技術習得時代）とした。

電池の製造ラインは戦後の10年間ほどは、手作業ラインをベルトコンベヤーで繋ぐ方式であった。その後手作業が機械化され、それらをベルトコンベヤーで連結する方式であった。米国から裸合剤技術や亜鉛の衝撃押し出し法（インパクト缶製造技術）、金属ジャケット技術等が入り、製造ラインの自動化も進んだ。注目すべき技術は裸合剤方式とインパクト缶方式であり、共に作業性の面で大きな改善があった。

インパクト缶製造技術は、ハンダ付け缶に対しては寸法精度や製造工数面ですぐれていた。プレスによる板絞り缶に対しては価格面で優れていた。したがって各社がインパクト缶方式に切り替えて行った。

合剤コアの紙巻き糸掛けの手作業も、製造工数のかからない裸合剤方式に取って代わった。

当時は工程検査員が定期的に工程の検査を行い、スペックと対比し、スペックからはずれた場合に、機械のオペレータが機械の調整を行う方式であった。

しかしながら品質的には、電池使用後の漏液や過放電漏液、貯蔵性能などの課題は解決していない。

マンガン乾電池の放電後の耐漏液性と、貯蔵性能のバラツキが一段と改善されたのは、アスファルトの封口から、合成樹脂ガasketへの変更と、内包装を紙筒から塩化ビニル収縮チューブに変更したことであった。その先陣を切ったのが1963（昭和38）年松下電池工業の商品名「ナショナルハイトップ」であった。

アスファルトに比較して、合成樹脂で成型したガasketの部品単価は桁違いであったが、貯蔵性能のバラツキや、放電後の漏液はかなり改善された。アスファルト封口から合成樹脂ガasketへの変更は、製造ラインの自動化へも大きく寄与した。

当時の生産ラインでは電気制御による自動化が進んだ。また生産管理の面では、小集団活動を基本としたSQCをはじめ、TQC、ZD、VA、VE等⁽²⁾各社それぞれの手法を取り入れ、品質の高い物作りに励んだ。JIS規格類の整備が進んだのもこの期間である。この期間を高性能時代とした。

(注)

QC (Quality Control) 品質管理：

品質に関する活動を企業目的達成のため、最も有効に行う方法

SQC (Statistical Quality Control) 統計的品質管理：

数理統計学を応用した品質管理の方法

VA (Value Analysis) 価値分析：

最低の総コストで必要な機能を確実に達成するために、製品またはサービスの機能分析に注ぐ組織的な努力

VE (Value Engineering)：

VAと同じ

TQC (Total Quality Control) 総合的品質管理：

企業経営のあらゆるものを含む品質管理活動

ZD (Zero Defects) 無欠点運動：

間違いなく正しい仕事をするを目的としている

TPM (Total Productive Maintenance) 総合生産保全：

米国のPM (Productive Maintenance) 生産保全を基礎として、日本プラントメンテナンス協会が提唱する方法論で、設備システムのライフサイクル全体を対象に、生産効率を阻害するロスの発生を未然防止することを目指し、人・設備・企業の体質改善を図る総合的活動

ISO14001：

環境マネジメントシステム

ISO9001：

品質管理及び品質保証のための規格

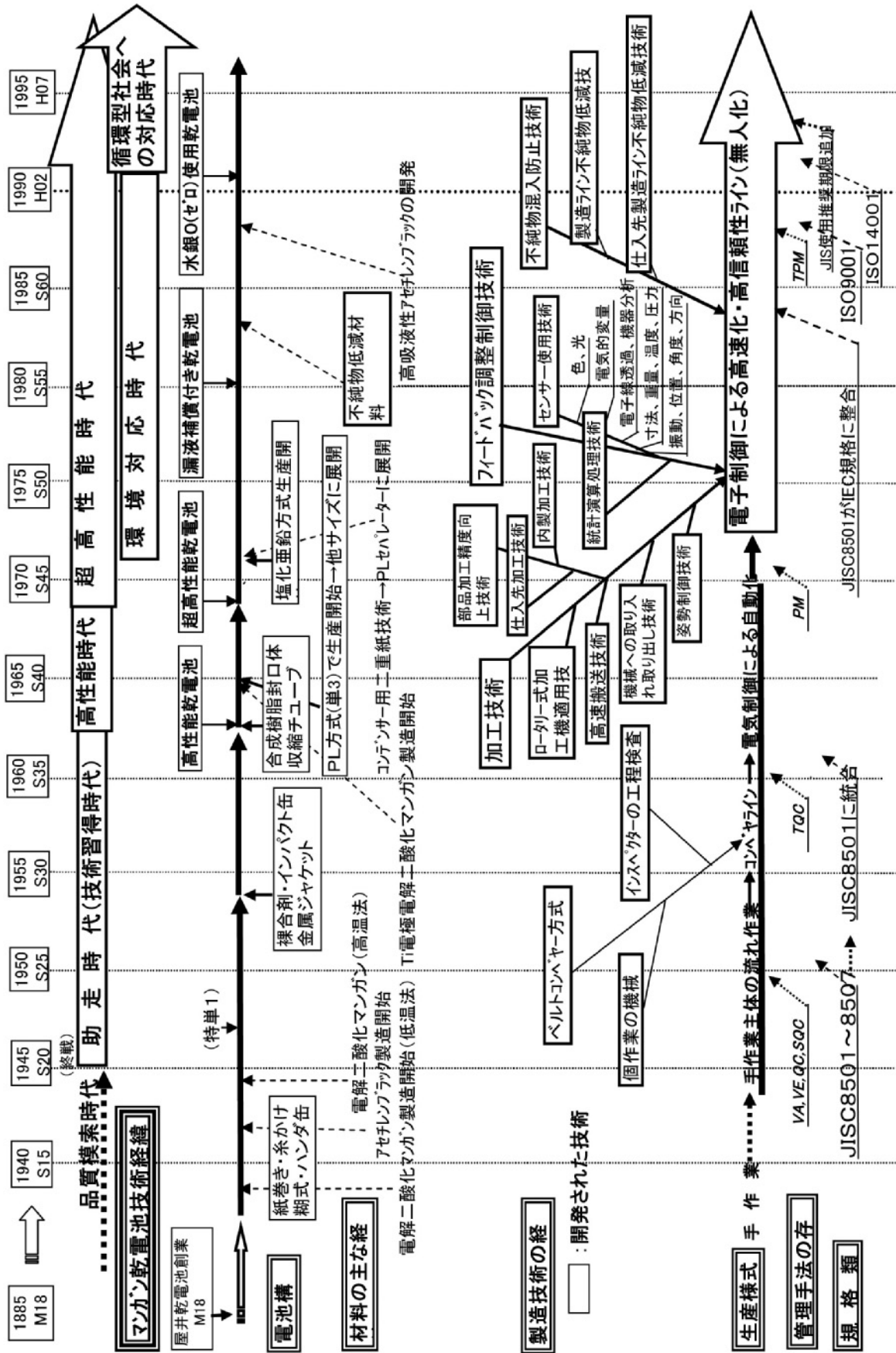
1970年代から1990年代にかけて、半導体関連技術の著しい発展により、各種のセンサー（質量、圧力、寸法、温度、光など）の発達もあった。このようなセンサーの活用とマイコンの発達による統計演算処理、フイードバック処理技術により、乾電池の製造ラインが電子制御による製造ラインへと改善され、高信頼性の無人ラインとなった。

この間電池構成は、糊式からペーパーラインド方式へ、さらに作用物質をより多く充填するため、設計変更も進めた。その結果当初より4倍以上のエネルギー密度の世界的超高性能乾電池になった。また電解液を重負荷放電に優れている塩化亜鉛に変更したことにより、過放電しても漏液しない信頼性の高い電池になった。この期間を超高性能時代とした。

一方1970年代に入り、水俣病のメチル水銀に端を発し、水銀そのものも問題視されるようになり、使用済み廃棄乾電池中の亜鉛アマルガムの水銀が社会問題となった。

この問題については、(社)電池工業会の中に「アルカリ乾電池技術研究組合」を設けた。電池製造メーカーと材料メーカーが一体となって、水銀を必要としない亜鉛合金の開発と材料の不純物減量に努めた。さ

図8.2 電池技術の系統図



らにインヒビターの開発も行われた。これらのことにより1991(平成3)年にマンガン乾電池、1992(平成4)年にアルカリ乾電池が「水銀0(ゼロ)使用」を達成した。

1830年代から亜鉛の腐食を水銀アマルガムにたよってきた電池の歴史と決別したのである。このことは電池史に残る技術で、わが国の技術として高く評価される。この期間を超高性能時代と共に、環境対応時代とした。

水銀のない電池になったわけであるが、使用済み電池の課題が解決したわけではない。廃棄物や地球温暖化の課題は深刻で、真の循環型社会を指向する必要がある。電池工業会では、より環境にやさしいリサイクル技術の開発を目指している⁹⁾。このため国内の他の業界はもとより、日欧米等の会合を介し、広く情報を得ながら工業会としての取り組みが継続している。この期間を循環型社会への対応時代とした。

8.4 部品材料における系統的な考察

他産業の技術や製法が、電池の部品、材料に適用された例、また電池のために開発された技術(製品)が他産業に展開された例を調査した。

ペーパーラインド用二重紙

ニッポン高度紙工業(株)が1961年にクラフト紙の高密度と低密度からなる二重紙を開発し、電解コンデンサー用に生産を開始した。二重紙の高密度側で耐電圧特性をまかない、低密度側で電解液の保液性を期待する機能紙である。このコンデンサー用に開発した二重紙を基本として1971年にマンガン乾電池のペーパーラインド用セパレータを開発し、生産を開始した²⁾。低密度側で糊剤(架橋デンプン等)の保持能をもたせ、高密度側で糊剤の糊り抜けを防止すると共に、湿潤時の強度を高め、乾燥炉内でのセパレータ切れを防止するもので、わが国の超高性能マンガン乾電池の重要な材料技術である。

高吸液性アセチレンブラック

一次粒子が小さくかつ鎖状構造が発達し、比表面積が大きく、吸液量が大きいことが、高吸液性アセチレンブラックの特徴である。このようなアセチレンブラックを製造する方法のポイントはアセチレンと酸素と水蒸気の混合比と、フィードノズルの構造にある³⁾。

このアセチレンブラックは電解液の保持力が大きいため、一般のアセチレンブラックより少ない使用量で

よい。したがってその分二酸化マンガン量を増量できるメリットがある。このようにマンガン電池用に開発した高吸液性のアセチレンブラックは、電気化学工業の商品の一つに仲間入りし、他の用途に展開中である⁴⁾。

超高性能乾電池のたの材料との関係

マンガン乾電池の超高性能乾電池及び、水銀0(ゼロ)使用乾電池の開発には、上記材料のほか以下のような材料供給メーカーの材料開発も重要であった。

- 1) 電解二酸化マンガンの製造法が低温法から高温法へ、そして電極がチタン(Ti)電極へと変更された。さらに不純物減量対策の努力が超高品質の電解二酸化マンガンになった^{5) 6)}。
- 2) 溶融亜鉛メッキ産業のドロスを原料として、高精度の精製技術により、塩化亜鉛電解液を電池メーカーに供給⁷⁾している。
- 3) 水銀ゼロ使用に向け、アルカリ乾電池では、亜鉛粒の合金開発や不純物減量技術も重要であった^{8) 9)}。

DI缶又はそれに似た製法の正極缶

マンガン乾電池以外でも、他分野の技術の展開例がある。アルカリ乾電池が内容積の増大に取り組み、2000年に入ってDI(Drawing and (Wall) Ironing Can)缶を使用し始めたが、DI缶は1955年に米国で開発された技術である¹⁰⁾。

DI缶の製法の特長は、缶を絞りながら側面を多段階でしごくことである。その結果通常の深絞りでは得られないように側面を薄くすることができる。そのため材料費と共に、軽量化の利点があり、缶ビールと共に急発展した。この方法では潤滑油が重要であり、成形後の脱脂工程が加わる。DI缶の技術はスチールにも適用でき¹⁰⁾、1973年にスチールDI缶の記載がある。DI缶の製法をアルカリ電池の容器として松下電池工業が1985年にNi-Cd電池に採用した¹¹⁾。アルカリ乾電池には同社が2001年発表の新製品に採用した¹²⁾。その後各社も似たような正極缶を採用している。

8.5 電池の生産量推移と電子機器の進展との系統的考察

電子機器を構成する電子回路の集積度は、1960年以降著しいレベルで高密度化が進展した。それによる電子回路の省電力化が電子機器を小形化した。1990年以降マイクロプロセッサや半導体素子の電源電圧も低電圧化、省電力化した。そのような進展が新しい電子機器の開発につながった。また、従来あった電子機器をより小形化したり、あるいは高機能化、多機能化し

て、グレードアップした電子機器として登場することが日常化した。

このような状況で電池への要求も、電池の大きさ、電圧、使用電力等多様化した。

汎用電池が優れていることは、規格化が進んでいることである。たとえばマンガン乾電池の単1、単2、単3、単4、単5は、それと互換性があるアルカリ乾電池と共に、世界どこでも手に入る。軽負荷放電あるいは間欠放電にはマンガン乾電池、連続放電や重負荷放電にはアルカリ乾電池が適していると言う棲み分けも、ユーザーに理解されてきた。

このほかボタン電池やリチウム電池の円筒形やコイン形電池にも、完備した規格（JIS、IEC）があり、これらの電池を使用するかぎり、設計者が安心して機器設計できることである。

図8.3は電池を取り巻く環境と、電池生産量がどのように推移したかを示した一次電池の系統図である。

図においてX軸には年号を、Y軸には電圧を、Z軸には電池の生産量を目盛った。

XZ面には電池に直接あるいは間接に関係ある電池を取り巻く環境を示した。たとえば電子機器の基盤的技術である電子回路や半導体の集積度の変遷を示した。

集積回路の集積密度（1チップの素子数）は1960年代に10～1000であったが、70年代には1000～10万、80年代には10万～数百万、90年代では数百万以上になった¹³⁾。DRAMでみると、70年代に64Kが80年代に4M、2000年に1Gと対数的に高密度化された¹⁴⁾。またXY面に示したが、マイクロプロセッサの電源電圧は1990年ころまでは5Vであったが、それ以降3V代に下がり、さらに2V以下まで下がっている¹⁵⁾。

集積回路や半導体部品の高密度化や低電圧化が省電力化につながり、電源となる電池も小形でよくなった。また3V電池の需要が増加すると共に電子機器も小形化、高機能化、多機能化した。

実際1960年代には探検灯の他はトランジスタラジオが携帯用機器の筆頭であった。1970年代の後半に、ヘッドフォンステレオ、クォーツ腕時計が開発された。その後1980年代～1990年代で、現在あるほとんどの電子機器が登場している。そのような電子機器が小形化、高機能化、多機能化のバージョンアップをしながら再登場を繰り返している。

電卓の例を挙げると、演算素子がトランジスタ→IC→CMOS.LSIへと進展したことにより、電卓の形は極端に小形化した¹⁶⁾。

1964年	デスクトップ	46,200cm ³	25,000g
1973年	手帖タイプ	184cm ³	200g
1983年	カードタイプ	3.7cm ³	12g

1970年代には半導体とのマッチング性の優れた3V系のリチウム電池が登場し、電子機器の進歩と共に発展した。

なお、半導体産業の発展は、製造ラインを電子制御による高信頼性ラインに変えたことはすでに述べた。それ以外に製造ラインの環境雰囲気管理を、身近なものにした。たとえば、湿度1%以下の雰囲気下にリチウムの加工ラインを管理すると言うようなことは、全く問題なく可能になった。したがってリチウム電池の生産ライン構築も取り組み易くなった。

社会の要請と電池技術の関係では環境問題として、使用済み乾電池の水銀問題があった。この問題は8-3で記載した。電池誕生以来、亜鉛の腐食防止に水銀を使用してきたが、水銀を用いない方法で解決した。すなわち亜鉛の新合金とインヒビターの開発、及び材料・部品の徹底した不純物減量の技術である。これは材料部品メーカーの協力により達成できた成果であり、電池史に残る優れた電池技術である。

水銀を使用しない電池になったが、資源の有効利用を基本とする循環型社会に向け、使用済み電池の課題は残っている。より環境にやさしいリサイクル方法を見つけてゆかねばならない。

図8.3のXY面には1.5V系電池と3V系電池の一次電池、Z軸にその生産量の推移を示した。

1.5V系電池では1990年頃を境に、マンガン乾電池は固定した需要の継続となり、生産量が減少している。この背景にヘッドフォンステレオやCDプレイヤー等小形機器で高出力電池に対する要求が強くなったことによるアルカリ乾電池への移行がある。デジタルスチールカメラ等の小形電池で高出力電池への要求は続いており、マンガン乾電池に対する、アルカリ乾電池の生産シェアは今後も大きくなる傾向である。このような小形高出力電池の市場に、二酸化マンガンより高負荷特性に優れたニッケル酸化物（オキシ水酸化ニッケル）を用いたアルカリ系電池も仲間に加わった。2002年に東芝電池が商品名「ギガエナジー」¹⁷⁾、2004年松下電池工業が商品名「オキシライド乾電池」¹⁸⁾を発売した。マンガン乾電池やアルカリマンガン電池との互換性がある。

3V系リチウム電池はカメラ用電池、各種のメモリーバックアップ用電池、各種センサーの電源やデジタルウォッチ用電源等に順調に生産量が伸びている。

近年描き出され始めたユビキタスネット社会^(注)の、構成要素である各種ユビキタスツールの電源として、

3V系リチウム電池を中心に今後もさらに新しい需要が期待される。

(注)

ユビキタスネット社会：

社会のあらゆる物、場所にコンピュータを埋め込み、それらが互いに自律的な通信を行うことによって、生活や経済が円滑に進む社会。総務省が2005年5月に打ち出したu-Japan政策から広まった用語。u-Japanの実現には、コンピュータの埋め込まれたユビキタスツールと、それらが通信を行うための通信環境の発展が必要である。〔IT用語辞典e-Wordsより〕

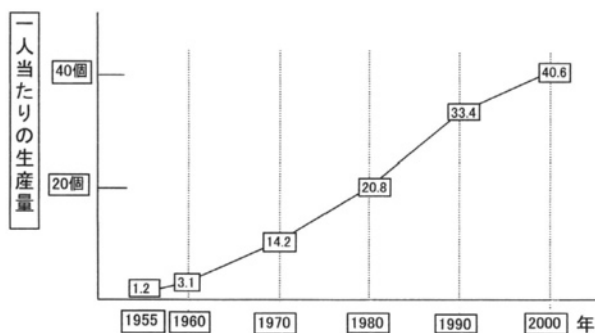


図8.4 人口1人当たりの一次電池生産量推移

図8.4にわが国の人口1人当たりに換算した一次電池の生産量を示した。1980年頃から、電子機器の多様化、高機能化が一段と進み、電池の生産量も年間1人当たり20個、1990年には33個、そして2000年には40個と増加している。電池を使用する機器がいかに増えているかがうかがえる。

〈引用文献〉

- 1) 「INFOMAITIONでんち」(No5) P9 (平成16年3月) (社) 電池工業会
- 2) 「NKK ニッポン高度紙工業株式会社Profile」：カタログ、ニッポン高度紙工業株式会社
- 3) 石塚：2006年8月28日付 私信
- 4) 「デンカブラック」：カタログ、電気化学工業株式会社
- 5) 酒匂：資源と素材、第113号 (No7) P530 (1997)
- 6) 七里：TOSOH CORPORATION July25,2006付 私信
- 7) 山本：平成18年7月15日付 私信
- 8) H.Asano,M. Tsunaga,T. Motomura and M.Sasaki CIBF'95；June 6 -9,1995 Beijing P97
- 9) Ogai,K.,Mieno,E. and Nakagawa,J.: ZINC & LEAD '95 at Sendai,Japan P898
- 10) 朝野：アルミニウム、第7巻 (第36号) P118 (2000)
- 11) 青木他：National Technical Report VoL37 P52

(1991)

- 12) アルカリ乾電池カタログ「パナソニックアルカリ」(2003) 松下電池工業株式会社
- 13) 米津：「半導体産業と先端技術」改版P23 (1992) 工学図書株式会社
- 14) 高橋：「技術の系統化調査報告」VoL6 P147 (2006) 国立科学博物館
- 15) 日経エレクトロニクス 1991-5-13 (No527)
- 16) 瀬尾：「技術の系統化調査報告」(Vol.6) P89 (2006) 国立科学博物館
- 17) Web資料：/技術開発の足跡/東芝電池株式会社
- 18) Web資料：社史/会社概要/松下電池工業株式会社

9 | まとめ

1885（明治18）年にわが国で乾電池の生産が開始され、現在まで120年以上の歴史がある。

このように長い歴史はあるが、耐漏液性や放電性能保存性などで、信頼性のある製品を生産出来るようになったのは、1970年代以降のことである。

信頼性のある製品が生産出来るようになったのは電池構成、電池材料、製造技術でそれぞれ以下のような改善があったからである。

①電池の構成では次の改善があった

- ・天然二酸化マンガンを選別二酸化マンガンに変更
- ・アスファルト封口を合成樹脂封口に変更
- ・内装の紙筒を熱収縮チューブに変更
- ・糊式電解層をペーパーライナー方式に変更
- ・導電材の黒鉛をアセチレンブラックに変更
- ・塩化アンモニウム電解質を塩化亜鉛電解質に変更

②電池材料では高純度化（不純物減量化）があった。

- ・電解二酸化マンガンの不純物減量化
- ・亜鉛の高純度化、インヒビターの開発、水銀0（ゼロ）用の亜鉛合金の開発

③製造技術では電子制御ラインになったことであった。各種センサーと共に、マイクロコンピュータによる演算処理とフィードバック調整制御システムの開発によって、加工精度が向上した。したがってバラツキの少ない信頼性の高い無人の高速製造ラインになった。

その結果世界で高い品質レベルの製品になったことを述べた。またアルカリ乾電池も改善を進め、当初より高品質になったことを示した。

マンガン乾電池、アルカリ乾電池以外に、酸化銀電池を主とした1.5V系ボタン電池では、アナログウォッチ用として耐漏液性で信頼性のある製品故に、生産量の順調な伸びを示していることを述べた。さらに非水溶液を用いた3Vリチウム電池について、わが国が開発した技術について述べた。これら電池は電子機器の高機能化、多機能化の進歩と共に発展した。

そしてこれら電池の仕様は、JIS規格やIEC規格として整備されており、電子機器の設計者が安心して機器設計できるような環境が整っている。

また電池を取り巻いている社会との関係、他産業の技術との関係について、電池技術及び一次電池について、系統的に調査した。

携帯電話、ファックス、時計、カメラ、ヘッドフォンステレオ、ラジオ、パソコン、電卓、炊飯器、POSシステム、水道メーター、ガスメーター、補聴器、体

温計など、私たちのまわりにある電子機器のあらゆるものに電池が使用されている。もし今、これらの電子機器から電池をすべて取り去ってしまったら、どんな日常生活になるか想像できるであろうか？

これらの電子機器が生活の必需品であるとしたら、電池は生活の黒子であるとの感を強くする。

夜道や、停電のときの灯りが主用途であった乾電池が、文化的な日常生活を支える裏方にまで発展したわけである。

電池をとりまく環境はこの先どのようになってゆくのであろうか。2005年総務省のu-Japan政策ではユビキタスネット社会への移行が提唱されている。これはすべての物や場所にコンピューターが埋め込まれ、それらが互いに連携し、草の根のような情報のネットワークができる。そのネットワークによって、快適な社会生活が営まれるという概念である。

今後具体的な動きがどんどん目に見えて来ると思うが、重要な道具（ユビキタスツール）の一つはあらゆる物、場所に埋め込まれるセンサーや電子タグのようなコンピューターを抱いたデバイスである。

埋め込まれるデバイスは、受益者が誰かということとも関係するであろうが、価格が最も大きな課題であろう。このようなデバイスが電池を持てば、より高度な情報が処理できると考えられる。したがって安く、信頼性のある電池が要求されるだろう。今まではヘッドフォンステレオ、デジタルカメラ、携帯電話などわれわれが機器を使用するための電池であった。電子タグ等では、生活環境側で相互の情報すなわち物と物の間の情報も取り扱う電源である。人が直接にかかわらない所での電源であり、新しい電池の用途である。このような観点で、一次電池、二次電池を含め、多様な電池のニーズが想像出来る。

一次電池では二酸化マンガンと亜鉛及び二酸化マンガンとリチウムの系が価格の面等で今後も最有力な電池系と考える。

もう一つの重要な道具は、草の根のような情報のネットワークから必要な情報を取り出し利用するための携帯端末機であろう。

端末機の電源には携帯電話で習慣がついた二次電池が主に用いられるであろう。しかし電池の電力仕様が使い勝手に直接関係するため、携帯電話がユビキタスツールに進展したとしても、現在の携帯電話の電源のままでは電力仕様が不十分であろう。したがって電池

系を含め見直しがなされるであろう。

これらユビキタスツールの電池をグローバルな視点で考えると、需要が際限なく広がるように思える。

そのような需要を視野におき、小形軽量、長寿命、安価という潜在的なニーズに応えながら、要求に対応してゆくことが、裏方の役目でもあると考える。

平成18年度 登録候補一覧

番号	登録対象品	資料形態	所在地	制作者	コメント
1	電解二酸化マンガン製造用チタン(Ti)陽極電解槽	実物	東ソー日向株式会社	東ソー日向株式会社	1965年わが国で始めてチタン陽極を使用した電解二酸化マンガン工場で、製品は超高性能電池の主材料である
2	高吸液性アセチレンブラック製造設備	実物	電気化学工業株式会社 大牟田工場	電気化学工業株式会社	1988年から量産された高吸液性アセチレンブラックは超高性能マンガン乾電池のキー材料である
3	長網・円網コンビネーション抄紙機	実物	ニッポン高度紙工業株式会社	三菱重工業株式会社	超高性能マンガン乾電池のキー材料である二重紙ベーパーライナーの製造機
4	リチウムフォイル加工装置	実物	本城金属株式会社	本城金属株式会社	リチウム金属表面に安定で内部抵抗の小さい被膜を作るリチウムフォイル加工装置
5	空気湿電池	実物	松下電池工業株式会社 松下幸之助記念館	松下電池工業株式会社	磁石式電話器等に使用されていた据え置き式の空気湿電池で、現存する貴重な電池
6	「乾電池の知識」刊行本	実物	松下電池工業株式会社 松下幸之助記念館	松下電池工業株式会社	流通業者向けに刊行したもので昭和10年頃の乾電池製造の状況を知る貴重な資料

■謝 辞

このたびの「一次電池技術発展の系統化調査」に関しては多くの方々にお手数をお掛けし、ご協力頂いたことに対し深く感謝したい。

特に杉野 一夫氏、高岸 仁氏、岡島 由美子氏を始めとする(社)電池工業会の皆様には、多大な資料の閲覧に協力頂きかつご指導頂いたことを心よりお礼申し上げます。

一次電池の全体的な歴史に関しては、「日本乾電池工業史」「日本乾電池工業会史」「フラッシュ」及び「乾電池」を参考とし、工業会所蔵の各社社史を閲覧させていただいた。また自社社史のCD閲覧や松下幸之助記念館の見学にご尽力下さった松下電池工業株式会社佐藤 吉秀氏のご好意を感謝する。

産業技術史資料の所在調査にご協力頂いた東ソー日向株式会社、電気化学工業株式会社、ニッポン高度紙工業株式会社、本城金属株式会社、松下電池工業株式会社に謝意を表す。

また、個別の技術情報に関しては経営層の了承のもと、以下の関係部門各位から貴重な資料を数多くご提供頂いたことに対して感謝する。

FDKエナジー株式会社 筒井 清英氏

日立マクセル株式会社 伊東 範幸氏

三洋電機株式会社 宗慎 治氏

ソニーエナジー・デバイス株式会社 原 和男氏

東芝電池株式会社 千葉 信昭氏 前田 陸宏氏

関口 鴻二氏 久保田 進氏

岡山 定司氏 OB各位

東芝コンシューママーケット株式会社 滝沢 保則氏

東ソー株式会社 畠山 尚志氏 吉岡 耕三氏

東ソー日向株式会社 柳澤 希廣氏 七里 光道氏

草山 雅美氏

ほか製造部、総務部

電気化学工業株式会社 松永 四郎氏 石塚 芳己氏

ニッポン高度紙工業株式会社 橋田 義輝氏 溝淵 章夫氏

三井金属鉱業株式会社 横塚 隆一郎氏

東邦亜鉛株式会社 今井 力氏

本城金属株式会社 山本 成人氏

以上のほかにも数多くの方々からご指導、ご協力を頂き本報告書を完成することができたことを心より感謝したい。

<一次電池開発年表>

～1949（昭和24）年まで

- 1906 マンガン乾電池生産・岡田乾電池（現東芝電池）
- 1926 マンガン乾電池生産・湯浅蓄電池製造（現ジーエス・ユアサ）
- 1931 マンガン乾電池の生産・松下電池工業
- 1940 空気乾電池発売・松下電池工業
- 1942 空気湿電池発売・松下電池工業
- 1942「マツダ乾電池」発売・東京芝浦電気（現東芝）
- 1943 電解二酸化マンガン小規模生産・東芝
- 1945 積層電池発売・松下電池工業

1950（昭和25～34）年代

- 1950 東京電気化学工業（現 FDK）が東芝より乾電池部門及び電解二酸化マンガン工場を引継ぎ生産
- 1950 積層電池生産・日東電気工業（現日立マクセル）
- 1952 マンガン乾電池生産・日立マクセル
- 1954 亜鉛缶インパクト方式、金属外装缶採用乾電池生産・東芝電池
- 1954 「ナショナルハイパー」乾電池発売・松下電池工業
- 1955 積層乾電池 006P 発売・東芝電池
- 1955 塩化銀/亜鉛電池開発・ジーエス・ユアサ
- 1956 水銀電池生産・松下電池工業
- 1957 ラジオ専用乾電池発売・FDK
- 1957 酸化銀電池（魚雷用）開発・ジーエス・ユアサ
- 1959「コインバッテリー」（マンガン乾電池）開発・東芝電池
- 1959 塩化銀/マグネシウム海水電池開発・ジーエス・ユアサ

1960（昭和35～44）年代

- 1961 水銀電池生産・東芝電池
- 1963「ナショナルハイトップ」発売・松下電池工業
- 1963「キングパワー」乾電池発売・東芝電池
- 1963「コールトン」乾電池発売・ジーエス・ユアサ
- 1963 空気積層電池発売・ジーエス・ユアサ
- 1963 アルカリ乾電池生産・日立マクセル
- 1964 アルカリ乾電池発売・東芝電池
- 1964 テープレス 006P 生産・日立マクセル
- 1965 ベーパードライント方式「キングパワー単3」発売・東芝電池
- 1965 「ナショナルハイトップ 006P」発売・松下電池工業
- 1966 アルカリ乾電池開発・FDK
- 1966 「キンピカ」海水電池発売・ジーエス・ユアサ
- 1967 酸化銀電池生産・日立マクセル
- 1967 超高性能積層電池<006PU>発売・東芝電池
- 1967 「コールト」乾電池生産・日立マクセル
- 1967 アルカリ乾電池発売・松下電池工業
- 1969「キングパワー」<U>発売・東芝電池
- 1969「ナショナルハイトップ」発売・松下電池工業

1970（昭和45～54）年代

- 1970 「テラックスコールト 300」乾電池発売・日立マクセル

- 1971 フッ化黒鉛リチウム電池開発・松下電池工業
- 1971 超高性能キングパワー<U>発売・東芝電池
- 1971 注水電池「PS電池」開発・東芝電池
- 1973「スーパーコールト 400」発売・日立マクセル
- 1973 酸化銀電池発売・松下電池工業
- 1974 ボタン形ニッケル亜鉛電池開発・東芝電池
- 1975「新ハイトップ」乾電池発売・松下電池工業
- 1975 二酸化マンガンリチウム電池開発・三洋電機
- 1976 酸化銀電池量産・東芝電池
- 1976 ビン形リチウム電池発売・松下電池工業
- 1976 高性能乾電池発売・FDK
- 1977 超高性能乾電池発売・FDK
- 1977 コイン形リチウム電池開発・東芝電池
- 1978 酸化銀電池発売・FDK
- 1978 ベーパードライント開発・松下電池工業
- 1978 シートバッテリー開発・東芝電池

1980（昭和55～平成元）年代

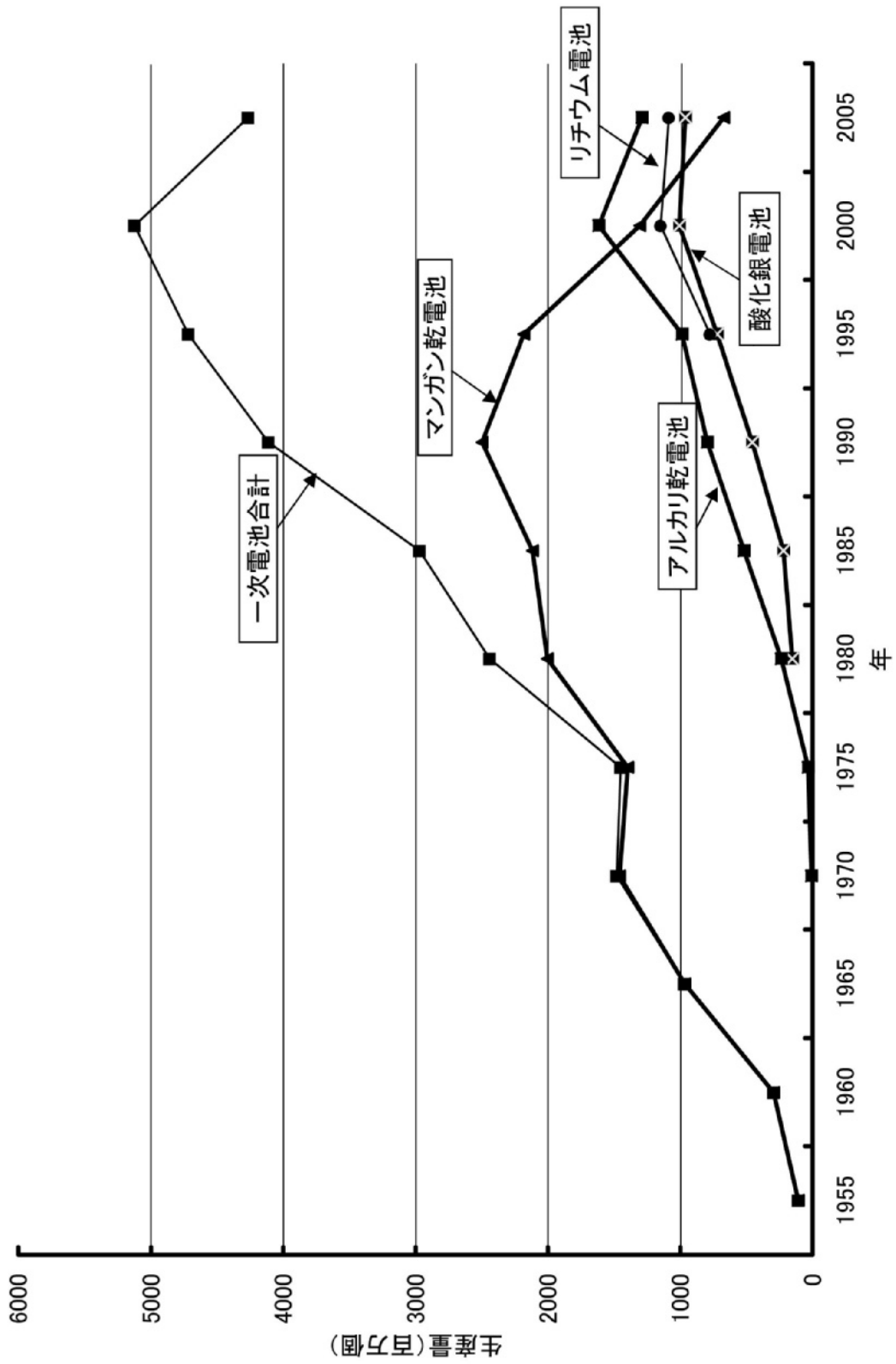
- 1980 補償付きマンガン乾電池発売・各社
- 1980 リチウムコイン電池生産・日立マクセル
- 1981 ボタン形空気亜鉛電池開発・東芝電池
- 1981 アルカリ乾電池「PHOTO」発売・FDK
- 1981 ベーパードライント電池開発・松下電池工業
- 1982 アルカリ乾電池「NEW PHOTO」発売・FDK
- 1983 塩化チニールリチウム電池池生産・日立マクセル
- 1983 塩化チニールリチウム電池開発・東芝電池
- 1983 リチウム電池発売・FDK
- 1983 アルカリ乾電池「ウルトラ」発売・松下電池工業
- 1984 リチウムシート電池開発・東芝電池
- 1985 有機固体電解質シート開発・ジーエス・ユアサ
- 1985 空気亜鉛電池生産・松下電池工業
- 1985 カメラ用リチウムパック電池発売・松下電池工業
- 1985 酸化銅リチウム電池開発・松下電池工業
- 1987 「ウルトラアルカリ」「ハイニックアルカリ」発売・松下電池工業
- 1987 補償付きアルカリ乾電池発売・FDK
- 1988 リチウム固体電解質電池開発・ジーエス・ユアサ

1990（平成2～11）年代

- 1991 マンガン乾電池：水銀0（ゼロ）使用・各社
- 1991 カトミゼロ使用マンガン乾電池発売・FDK
- 1992 アルカリ乾電池：水銀0（ゼロ）使用・各社
- 1992 単3形リチウム電池発売・富士フイルムバッテリー（現富士フイルムイメーシング）
- 1996「ハイニックアルカリ」発売・松下電池工業
- 1998「ベーパードライントセル」開発・松下電池工業
- 1999 薄型リチウムポリマー電池量産・松下電池工業
- 1999「ベーパードライント」開発・松下電池工業

〔この年表の記載内容は各社社史、日本乾電池工業会史、日本乾電池工業史を参考（一部公式WEBも参考）にした〕

資料 一次電池生産量の推移 (経済産業省機械統計による)



番号	登録対象品	資料形態	所在地	制作者	コメント
1	電解二酸化マンガン製造用 チタン(Ti)陽極電解槽	実物	東ソー日向株式会社	東ソー日向株式会社	1965年わが国で始めてチタン陽極を使用した 電解二酸化マンガン工場で、製品は 超高性能電池の主材料である
2	高吸液性アセチレンブラック 製造設備	実物	電気化学工業株式会社 大牟田工場	電気化学工業株式会社	1988年から量産された高吸液性アセチレン ブラックは超高性能マンガン乾電池の キー材料である
3	長網・円網コンビネーション 抄紙機	実物	ニッポン高度紙工業株式会社	三菱重工株式会社	超高性能マンガン乾電池のキー材料である 二重紙ペーパーライナーの製造機
4	リチウムフイル加工装置	実物	本城金属株式会社	本城金属株式会社	リチウム金属表面に安定で内部抵抗の 小さい被膜を作るリチウムスライル加工装置
5	空気湿電池	実物	松下電池工業株式会社 松下幸之助記念館	松下電池工業株式会社	磁石式電話器等に使用されていた据え置 き式の空気湿電池で、貴重である
6	「乾電池の知識」刊行本	実物	松下電池工業株式会社 松下幸之助記念館	松下電池工業株式会社	流通業者向けに刊行したもので昭和10年 頃の乾電池製造の状況を知る貴重な資料

本報告は平成18年度科学研究費補助金特定領域研究『日本の技術革新—経験蓄積と知識基盤化—』
計画研究「産業技術史資料に基づいた日本の技術革新に関する研究」(17074009)の研究成果である。

国立科学博物館 技術の系統化調査報告 第9集

平成19(2007)年3月30日

- 編集 独立行政法人 国立科学博物館
産業技術史資料情報センター
(担当:コーディネイト・エディット 永田 宇征 田里 誠、エディット 久保田 稔男)
- 発行 独立行政法人 国立科学博物館
〒110-8718 東京都台東区上野公園 7-20
TEL: 03-3822-0111
- デザイン・印刷 株式会社ジェイ・スパーク