身近な金属のミクロ組織を読む 第●回 60

●シリーズ●

材料の素顔に迫る 乾電池

大阪大学 接合科学研究所 教授
工学博士 小溝 裕一

歴史

紀元前2世紀には、電池が出現していたと考えられています。イラクのバグダット郊外の遺跡から発掘された壺の中には、鉄棒と電解液が入った銅製の円筒が入っていました。電解液には何が使用されていたかは定かではありませんが、ブドウ酒や酢が使用されていたのではないかと推測されています。「バクダット電池」と呼ばれるこの電池は、銅が正極、鉄が負極として働く仕組みで、現代の化学電池と同様の化学反応を利用しています。その後長い年月を経て、1800年にイタリアのボルタが、銅と亜鉛などを電極に、希硫酸を電解液とする有名な「ボルタ電池」を発明しました。1868年にフランスのルクランシェが、正極作用物質に二酸化マンガン、負極作用物質に亜鉛、電解液に塩化アンモニウム水溶液を用いた「ルクランシェ電池」を実用化しました。そして、1888年にドイツのガスナーは、ルクランシェ電池を電解液が外へ漏れ出さないモノに改良し、今日の乾電池となったと言われています。また、1887年（明治20年）日本の屋井先蔵が寒冷地でも使用可能な電池として発明したとも言われています。その後、使用原材料の進歩とともに製造方式、組成変更などいろいろな改良が積み重ねられ、今日のような豊富な種類の高性能・高品質の電池が生産されるようになりました。

電池の種類

電池の種類は図1に示すように、大きく分けると、化学反応を利用した「化学電池」と物理作用を利用した「物理電池」（シリコン太陽電池など）があります。化学電池は、放電するとエネルギーがなくなる「一次電池」と、充電して繰り返し使える「二次電池」とに分けられます。最も親しまれているのは一次電池でしょう。その中の主なものには、マンガン乾電池、アルカリ乾電池などの筒形乾電池や、アルカリボタン電池、リチウム電池などのボタン形電池があります。

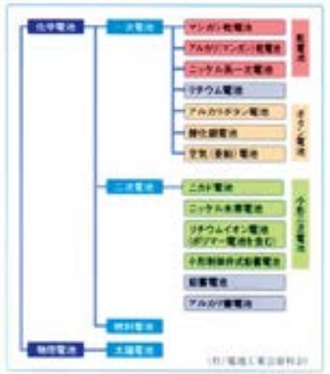


図1 電池の分類

化学電池の仕組み

乾電池は、正極（＋）と負極（－）を銅線などで結ぶと電流が流れますが、これはどうしてでしょう？

「イオン化傾向」という言葉を聞いたことがあるでしょう。イオン化傾向とは、金属がイオンになりたがる傾向の序列のことです。つまり、金属が水溶液に接したときに、プラスの電荷を持った陽イオンになりたがる傾向のことです。筆者が中学の頃は、図2に示すような順番でイオン化傾向を習いました。電池はイオン化傾向の大きなものと小さなものを組み合わせ、すなわち、電子を与えやすいものと受け取りやすいものを組み合わせて、電気の流れを起こすものです。

まず、乾電池では、負極側の化学反応によって生じたマイナス電子が、正極に向かって銅線の中を流れていき、このマイナス電子が、正極側での化学反応を引き起こします。電流とはマイナス電子の流れであることから、これらの反応が連続的に起こることによって電流は流れ続けるわけです。

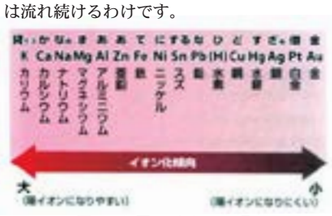


図2 金属のイオン化傾向

マンガン乾電池の構造

マンガン乾電池の中身を見てみましょう。マンガン乾電池の断面を図3に示します。一般的な電池は、正極（＋）と負極（－）および電解液の3つの材料から構成されています。マンガン乾電池では正極に二酸化マンガン、負極に亜鉛、そして電解液には塩化亜鉛を主体とした水溶液を使用していると教科書に書いてあります。

実際にマンガン乾電池を分解してみます。一番外側の樹脂ラベルをはがすと、円筒形の金属（M12）が現れます。これは鉄で出来た外装缶で、その内側には絶縁チューブ（M25）があります。上の金属キャップ（M1）と下の金属底板（M2）を取り除くと、また金属の筒が現れます。この金属を蛍光X線（XRF）で分析するとZnで、底面の負極につながっています。つまり負極は円筒形の亜鉛缶であり、容器の役割もしています。図2に示したイオン化傾向からいえば、ZnよりK,Ca,Na,Mg,Alの方が優れた負極材料のように思えます。しかし、KやNaは「アルカリ金属」と呼ばれ、水の中に浸すと激しく反応するため、これらを電池の負極に使おうとすると、水を全く使わない電解液を使用しなければなりません。また、CaやMgも「アルカリ土類金属」と呼ばれ、アルカリ金属と同様に水とよく反応します。Alは酸化されやすいため、金属の表面はすぐに絶縁性の酸化膜で覆われてしまいます。仮にAlを負極に使うと、表面はすぐにこのような絶縁被膜で覆われてしまうため、電流が流れにくくなってしまいます。これでは安定した出力を得ることは出来ません。イオン化傾向でAlの次にくる金属として、Znが負極材料として広く用いられるようになりました。

上の金属のキャップを開けると、真ん中に炭素の棒があり、周りには真っ黒な粉末を固めた物質が入っています（M11）。この真っ黒な物質をX線回折で分析した結果を図4に示します。分析結果から、これは炭素の粉と二酸化マンガンを塩化亜鉛水溶液の電解液に加えて、練り固めたものと判断できます。これがアセチレンブラックと呼ばれる正極合剤です。負極は円筒状の亜鉛缶であり、正極合剤を囲んで容器の役目も果たしています。このままですと正極と負極がショートしてしまうため、その間にセパレータ（M4）と呼ばれる膜を配しています。上の構成部材の分析結果をまとめて表1に示します。

正極にはイオン化傾向の小さなものを用いればよいのですが、図2でイオン化傾向の小さな金属は白金、金などの貴金属です。このような高価な金属を正極に用いるわけにいきませんので、実用電池では、貴金属の代わりに金属の酸化物を用います。酸化物は酸化されていますので、電子を受け取って還元される反応をおこす物質といえます。マンガン乾電池では二酸化マンガンという酸化物を正極に用います。なお、真ん中の炭素棒は、正極のように見えますが、そうではありません。炭素棒は電気をよく通すものの、反応は起こしません。単に電気を集める役目を果たすだけです。

図3 マンガン乾電池の断面

表1 XRF分析結果（mass%）

	Fe	Mn	Sn	Zn	K
外装缶（M12）	99.32	0.68			
金属キャップ（M1）	95.88	0.3	3.82		
金属底板（M2）	99.04	0.31	0.64		
負極材料（M3）				99.44	0.56

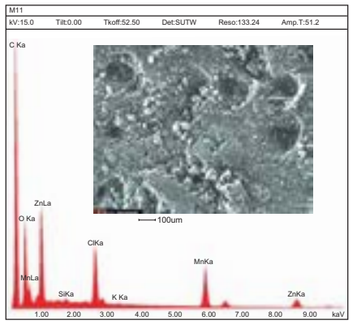


図4 マンガン乾電池の正極合剤のEPMA/EDX 分析結果（M11）

携帯電話やノートパソコン、デジタルカメラ、音楽プレイヤーなど我々の周りにはたくさんの電池があふれています。高性能な電池が製品の形状を変え、性能向上を実現していると言っても過言ではありません。私たちの生活の中でなくてはならない電池ですが、意外とその中身は知られていません。その電池の中をのぞいてみましょう。

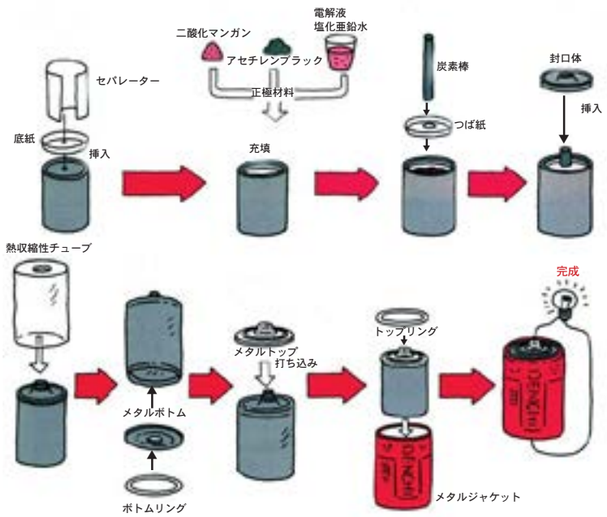


図5 マンガン乾電池の作り方

マンガン乾電池の作り方

解体結果からわかるように、乾電池の作り方は次のようなものです（図5）。

①電気分解で精錬した高純度の電気亜鉛を加熱炉で溶解し、防食性や固さを向上させるため鉛やマグネシウムなどの合金成分を加えて鍛造・圧延し、電池の種類にあわせて厚さ数mmのシート状にした後、これを丸形あるいは六角形に打ち抜いて亜鉛ペレットを作ります。そしてそれを衝撃成形法で亜鉛缶にします。これは負極と容器を兼ねたものになります。

②この亜鉛缶に電解液を保持させるため、電解液を吸収して膨潤する糊剤（でんぷんなど）を塗ったセパレータ紙と底紙を挿入します。

③そして二酸化マンガンとアセチレンブラック（黒い微粉末炭素。電解液を保持するとともに電導性があるので、正極合剤の電気抵抗を低くする役割を果たす。）とを混合して電解液を加えて調製した黒い粉末の正極合剤を充填します。

④その後、つば紙を入れて、電気を集める役目の炭素棒を合剤の真ん中に挿入し、ポリエチレン製の円盤状の封口体で封口します。これが電池の本体です。

⑤その後、プラスチック製の熱収縮チューブ（絶縁と液漏れ防止用）の中にボトムリング（シールリング）、メタルボトム（金属底板）、電池本体の順に入れて、加熱してチューブを収縮させて電池と密着させます。

⑥そしてこれを外装缶とするメタルジャケットの中に入れ、金属キャップとトップリング（絶縁リング）をのせ、メタルジャケットを上からクリンプすることで、我々が普段目にする乾電池が完成します。

アルカリ乾電池の構造

アルカリ乾電池は、亜鉛を負極に、二酸化マンガンを正極とする点ではマンガン乾電池と全く同じですが、違うのは、名前に「アルカリ」とついているように、電解液がアルカリ水溶液であるという点です。アルカリ乾電池の断面を図6に示します。マンガン乾電池では内側に正極合剤と呼ばれる二酸化マンガンからなるペースト状のものがあって、外側が負極の亜鉛缶という構成でした。アルカリ乾電池では内側に亜鉛粉末を電解液を混ぜて練り固めたもの（A11、X線分析ではZnO-Zn-KCO_3/1.5H_2Oが同定）を配し、セパレータを隔てて、外側に正極合剤（A12）があります。集電体（A1）は負極側に差し込まれており、成分は66%Cu-34%Znでした。外側は金属外装缶（A13）で覆われているのはマンガン乾電池と同じです。

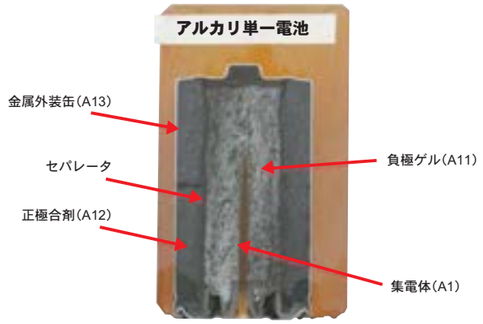


図6 アルカリ乾電池の断面

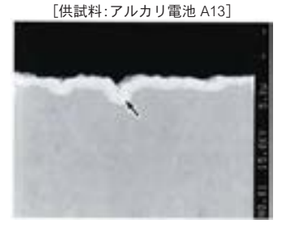
金属外装缶

電池の多くは電解質が液体のために金属缶で堅牢に覆わなければ、液漏れを起こします。特にアルカリ乾電池などは強アルカリ性の電解液を使用していますので、液が漏れて付着すると衣服や皮膚が損傷したり、機器の故障にもつながります。そのため、精度の高い製缶技術により、耐漏洩性に優れた缶が成形されています。また、外装缶は強アルカリの腐食環境にさらされているため、外装缶の材料には耐食性が要求されます。図7に分解したアルカリ乾電池の外装缶の分析結果を示します。今回調べた外装缶にはニッケルめっき鋼板が使用されていました。この外装缶を用い、（20%KOH+5%NaCl）溶液中で24時間浸漬したときの腐食減量を表2に示します。メッキ付きのままでは変化が見られませんでしたが、表面を研磨してメッキ層を除去すると、腐食試験後黒色のスケールが生成していました。メッキ鋼板でないと腐食減量も大きいことがわかります。昔は、液漏れにより乾電池の表面に赤錆が浮いているのをよく見かけましたが、最近ではほとんど見かけなくなりました。技術はどんどん進歩しているのです。

表2 アルカリ（KOH）腐食試験前後の減量
（20%KOH＋5%NaCl、60°C、24時間浸漬）

	腐食速度（g/m²h）	平均腐食速度（g/m²h）
アルカリ乾電池外装缶（A13）	-0.022	-0.011
	0	
アルカリ乾電池外装缶（A13）研磨材	0.029	0.024
	0.019	
マンガン乾電池外装缶（M12）	0	0
	0	
マンガン乾電池外装缶（M12）研磨材	0.043	0.048
	0.052	

［供試料：アルカリ電池 A13］



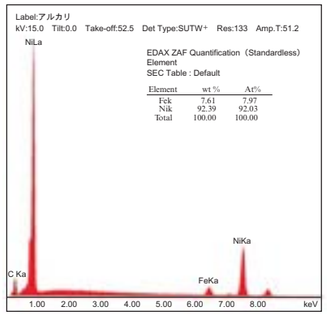


図7 アルカリ乾電池の外装缶に用いられたニッケルめっき鋼板（A13）

おわりに

マンガン乾電池とアルカリ乾電池を調べました。アルカリ乾電池はマンガン乾電池に比べ値段も高いですし、たいていの用途でマンガン乾電池より長寿命を発揮することが出来ますので、マンガン乾電池の上位互換と考えられるようです。しかし、しばらく休ませると出力を回復する性質から時計やリモコンなどのように微弱な電力を消費する機器や、間欠的に使用されるガスコンロやストーブの点火ヒータ、懐中電灯のように長期にわたって保管されるような用途にはマンガン乾電池が適しています。用途にあわせて使い分けてください。

参考文献
ふぇらむ、Vol.10,No5(2005),pp376-380
進化する電池の仕組み、箕浦秀樹、サイエンス・アイ新書
モノづくり解体新書三の巻、日刊工業新聞社
http://ja.wikipedia.org/wiki/

●お問合せはこちら