

納本

小型蓄電池電槽材料としての

フェニキサイトとセルロイドとの比較試験

日本電池株式会社

始



小型蓄電池電槽材料としてのフェニキ サイトとセルロイドとの比較試験

安 達 久 雄

概 概

セルロイドの物理的分解性及び化学的分解性に就き述べ、両分解性に対するセルロイド及びフェニキサイトの比較試験を行い、小型蓄電池電槽材料としての両者の優劣を比較せり。

緒 言

今日携帯用小型蓄電池の電槽材料としては主としてセルロイドが使用されて居るが斯くの如くセルロイドが重用せられる所以は機構の堅緻の點ではエポナイト電槽には稍劣るが硝子電槽には優り、其の他の重量の軽い點や、取扱の簡便の點等ではエポナイト及び硝子電槽に断然優る事は明らかである。然しセルロイドを電槽として使用する際の難點はセルロイドが物理的にも化学的にも極めて分解し易い事である。物理的分解とは主として熱に依る分解である。抑々セルロイドは硝酸纖維素と樟腦とより成り、兩者共極めて可燃性を有する爲め蓄電池が實用状態にある場合遭遇する環境の變化に依つてはセルロイド電槽の分解度が促進され、危険な事態を惹起する事は當然考へられるわけであつて、今日迄之の熱に依る分解性防止策として幾多の研究が行はれ其の結果種々の改良が加へられたが、セルロイドの熱に依る分解性の原因は主原料たる硝酸纖維素と樟腦との存在に依るのであつて兩者の中特に硝酸纖維素は燃焼に必要な酸

素の一部の強烈なる酸化剤たる硝酸の形で、セルロイド組織中に擔つて居る爲め自發的に熱分解を起すのである従つてセルロイドの原料として硝酸纖維素を使用する以上はセルロイドの熱に依る分解性を防止する事は頗る困難な事であり假りに難燃性に爲し得たとしても其の燃焼開始遅延時間は時間的に極めて僅少と云ふべく蓄電池電槽の本來の目的から考ふるならば斯る熱に依る分解性の防止よりも寧ろセルロイドの化学的分解性主として蓄電池電解液たる硫酸の浸蝕に依り絶えず其の組織を浸蝕破壊し、同時に浸蝕に依り分解生成せらるゝ諸種の不純物即ち硝酸、有機酸、有機物、鐵等の爲め、或ひは蓄電池の基板を損傷せしめ、或ひは活動物質たる陽極の過酸化鉛及び陰極の海綿狀鉛に作用して自己放電を促進せしめて其の容量を低下せしむる等蓄電池に多大の損傷を與ふる作用の方が蓄電池に取つては一層重大である。筆者は携帯用小型蓄電池電槽材料としてのフェニキサイト及びセルロイドの兩者に就き熱に依る分解度及び硫酸浸蝕に依る分解度を比較研究したが數種實驗の結果フェニキサイトが電槽材料としてはセルロイドより優秀である事を認めた。

セルロイド

セルロイドは一般に硝酸纖維素が樟腦中に溶解分散して出來た固溶體であると云はれて居る。併し最近のX線其の他の方法に依る研

究の結果に依ると硝酸纖維素と樟腦とは—O—NO₂と—CO—との兩基に依つて部分的に結合し、複合化合物を形成して居ると考へられて居る。セルロイドの成分の割合は硝酸纖維素の70~75%樟腦25~30%配合のものは強度最大であり、光澤度強く、安定度も高い。樟腦配合量には一定の限度があつて、其の配合範囲は30~15%である。其の他使用目的の如何に依つて軟化劑としてヒマシ油、溶劑として95%酒精、安定劑として尿素其の他染料が混合せられる。セルロイドは本來無色透明質であるが實際には少し曇り且やゝ黄色を有して居る。セルロイドの物理性は比重は1.32~1.35であるが染料料を含有するものは1.50以上に達する。屈折率は1.45~1.50、熱傳導率は0.0003~0.00025、膨脹率は37°Cにて1°Cに對し1cmに付き0.00004~0.00025、耐電恒数は1mmに付き850~1500V、透光率は80~85%である。

フェニキサイト

フェニキサイトはセルロイドの缺點たる分解性防止の爲め發明されたものであつて外觀は透明セルロイドに比し乳白色を呈して居る、比重は一般セルロイドに比し可成り小さい。

實 験

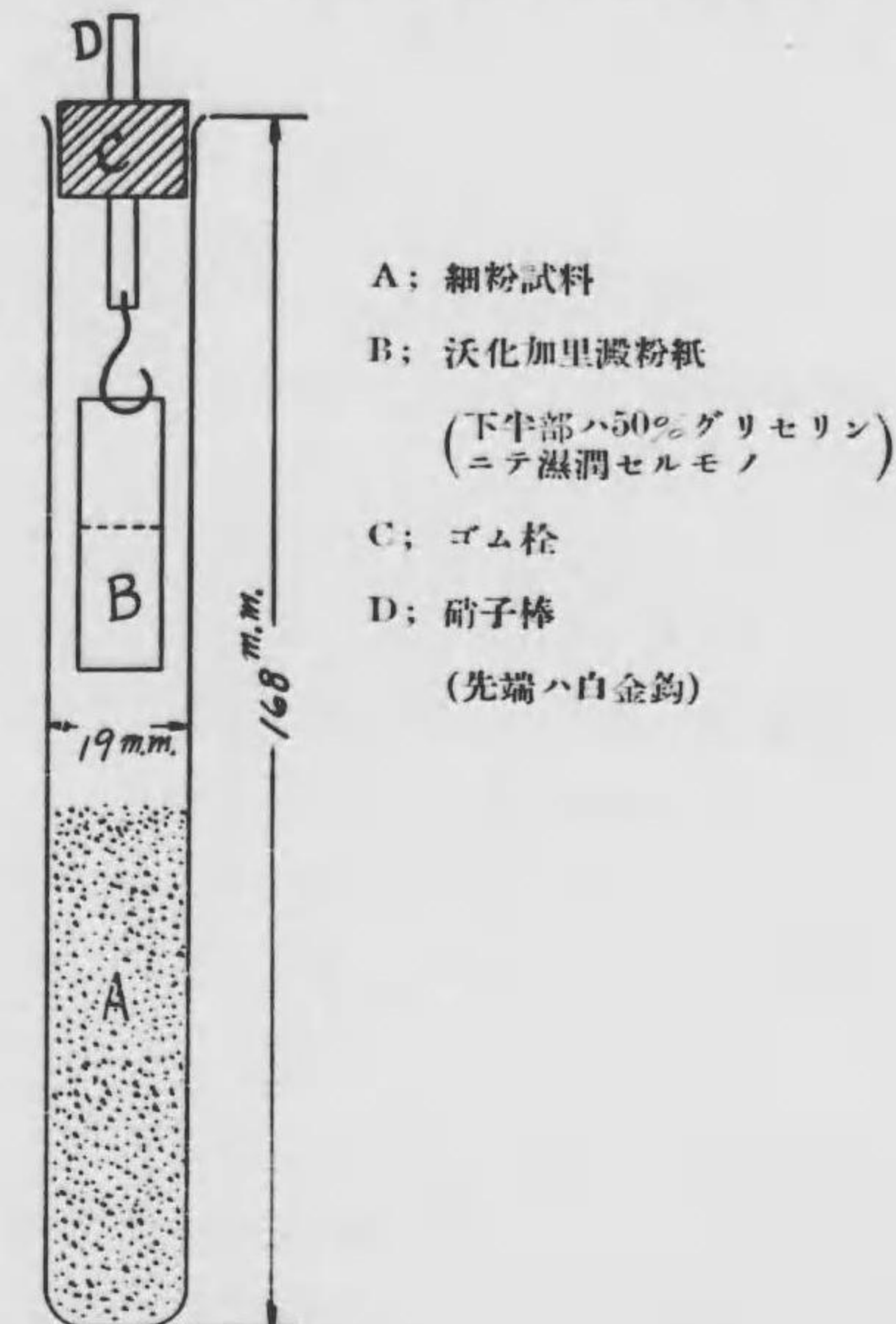
セルロイド及びフェニキサイトの物理的分解度主として熱に依る分解度と化學的分解度主として硫酸浸蝕に依る分解度とを實測比較した。

[1] 熱に依る分解度測定

常溫に於いてはセルロイドの分解は極めて徐々たるものであつて其の保存又は貯藏法の如何に關せず自然發火を起す様な事は無いが

加熱されると分解を起す。セルロイドの分解は硝酸纖維素の分解である。硝酸纖維素分子は強力なる酸化劑たる硝酸根と酸化され易い炭水化物との結合より成つて居るが、加熱されると此の結合は破壊され纖維素と硝酸根とに分れるが、出來た硝酸根は直ちに纖維素を酸化し同時に硝酸根自身は還元し亜硝酸となり、更に進んで酸化窒素となり纖維素は酸化纖維素となる。而して此の反應の進行と共に熱を發生する。此の反應熱に依りセルロイド自體の溫度は上昇する、而して時に發火點に達すれば自然發火を起すに至るが加熱溫度が低ければ發生する熱量は少量である上に放射し依つてセルロイドの溫度は餘り上昇せぬ。故に比較的低溫度に於ける分解ではセルロイドは單にコロイド性が減殺され、セルロイドのコロイド組織を破壊するに止まる。然し同時に弾性は減少し、可塑性は増大する。若し加熱溫度が80°C~90°Cに達する場合には弾性は無くなり、全然可塑性のみの物質となつて柔軟質となる。要するにセルロイドは約100°C以下の溫度に於いては可成り分解しても發火するには至らぬ。蓄電池電槽として長期使用中に於いては偶發的發火現象よりも、比較的低溫度に於ける溫度の變化に依りセルロイドの組織が絶えず徐々に分解を起し、組織の劣化を來す現象の方が重要視すべきであると考ふる。即ち常溫にて放置される場合にも長い期間に亙る時は溫度、濕度等の變化に依りセルロイド組織は絶えず分解劣化する事は上述の如くであるが熱に依る分解度測定法としては室溫の如き低溫度に於いては簡単に比較出來ぬ故80°Cに於ける分解開始時間を以て分解度を測定せり。

試験法はアーベル試験法に従ひ行つた。試験法の概略を示せば次の如し、一定量のセルロイドを一定溫度(80°C)に熱し。其の熱分解に依つて發生する酸化窒素瓦斯を沃化加里澱粉紙にて檢し分解が開始せらるゝに至る迄の時間を測定し、此の時間に依つて熱に對する安定度を測定する。アーベル Abel 氏の發案になるを以てアーベル耐熱度と稱する。本試験はA圖の如き試験管を用ふ。試験管はエナ



アーベル耐熱試験管
A 圖

硝子を用ひ外徑19mm、長さ約168mmのものエナ硝子管を得難き時は普通の試験管を稀鹽酸にて煮沸し清水にて煮沸し、蒸溜水にて洗滌し使用し得(筆者は後者を使用せり)。試験管はゴム栓にて密閉し、栓の中心を貫いて硝子棒を付け、其の先端に鈎狀の白金線を融着せしむる。此の白金線の先端に沃化加里澱粉紙を吊す。澱粉紙の下半部は50%グリセリ

ンにて濕潤する。試料(フェニキサイト又はセルロイド)を細粉とし、其の5瓦を上記試験管に入れ管底より40mmの高さにゴム栓をして、豫め80°Cに保持せる湯浴中に浸け加熱する。試験管を湯浴中に挿入の時より時間を測定し試料の熱分解に依つて發生する酸化窒素瓦斯の爲め、沃化加里澱粉紙のグリセリン浸潤部との境界線の所に褐色の帯が出來初める時迄の時間を秒時計に依り測定せり。一時に3個以上の試験を行ひ、其の平均を取つた。沃化加里澱粉紙は次の如く製造せるものなり。澱粉3瓦を蒸溜水250ccを加へ、徐々に熱し、10分間煮沸し、之にKI1瓦を蒸溜水250ccに溶解せる溶液を加へ、之に濾紙を約10分間浸漬し、清潔なる暗所にて乾燥せるものなり。試験紙は5萬倍のKNO₃溶液15ccに稀硫酸(1:5)2、3滴を加へたる液に浸す時は直ちに藍色を呈し蒸溜水15ccに稀硫酸2~3滴を加へたる液に浸すも着色せざるものを使用せり。測定結果は第1表に示す通りである。セルロイドは相當優秀なるもので尙熱に依

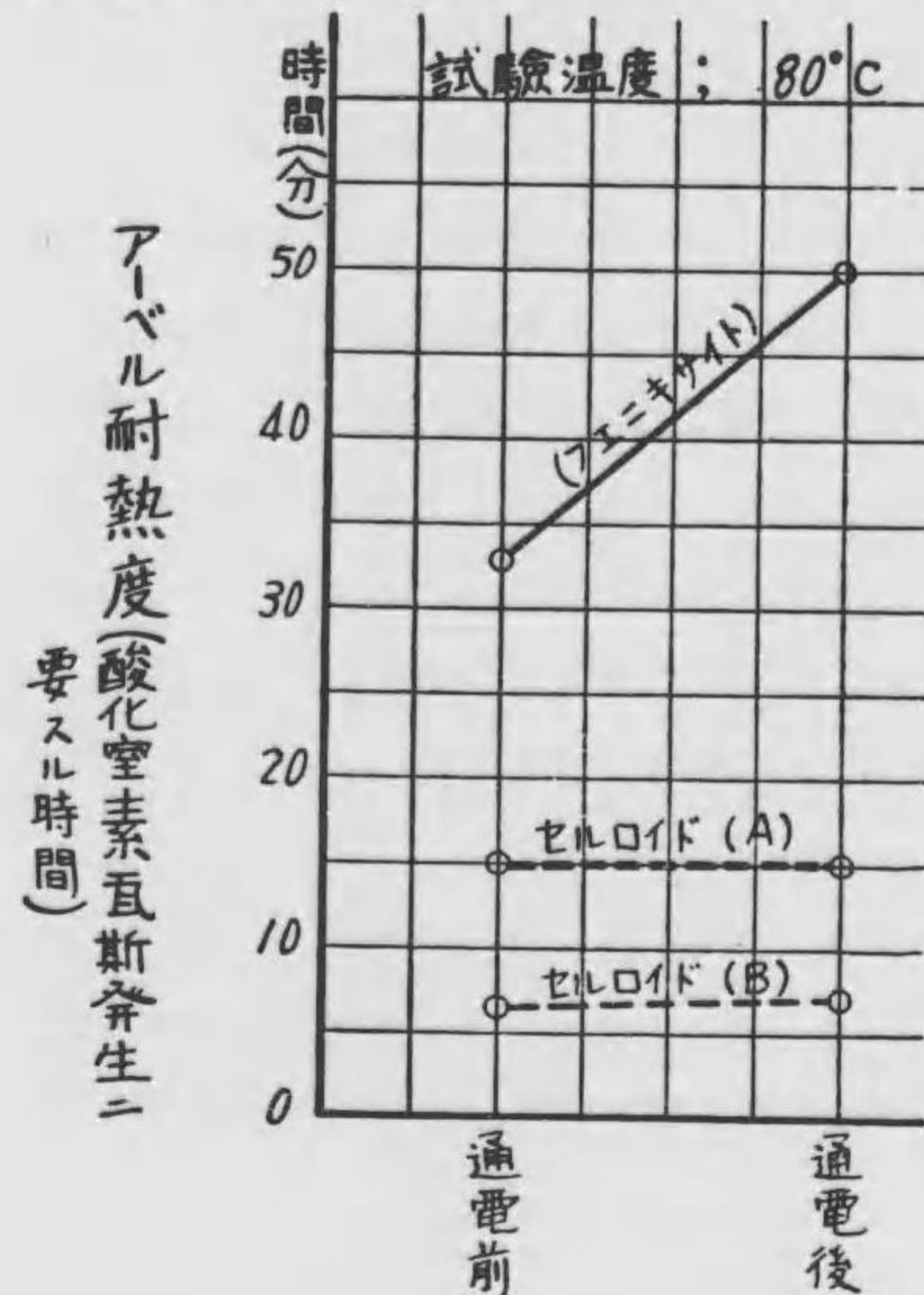
第 1 表

資料ノ種別	比 重	アーベル耐熱度
フェニキサイト	1.314	33分
セルロイド 1	1.376	15分
2	1.418	6.5分

る分解度はアーベル耐熱度15分内外であるに反し、フェニキサイトはアーベル耐熱度33分であつた。

即ち耐熱度はフェニキサイトはセルロイドに比し2倍以上である事が認められる。第1圖は新しい試料と電槽として使用せし試料とに就いての比較を示せるものなり。圖中通電

前とあるは新らしい試料で、通電後とあるは蓄電池に組立て、40°Cの恒温槽中にて1アンペアの充電電流にて24時間通電したる後取り出したる試料なり。第2表はアーベル耐熱度と試料の品質との関係を示せるものにして、



第1圖

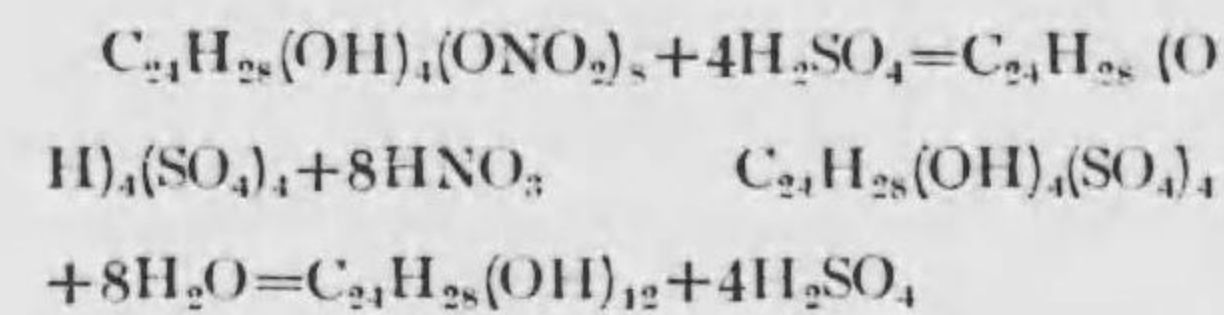
第2表

浴温度	アーベル耐熱度	品質
80°C	0分	不良
	5分内外	やゝ不良
	10分内外	やゝ良
	10分以上	良

セルロイド製品としては、アーベル耐熱度10分以上であれば使用に耐へるものと云へる。然し電槽として長期使用する爲めには出来るだけ耐熱度の高いもの程優秀なわけである。故に本試験の結果に依りフェニキサイトの方がセルロイドよりも電槽材料として優秀であると云ふ事が出来る。

〔2〕 硫酸侵蝕に依る分解度測定

化學的分解とは主として硫酸の侵蝕に依る分解であり、電槽として使用される場合、外氣から受ける分解作用は常温に於ける限りは極めて徐々にしか進行せぬが、反面電槽の内面は電解液たる硫酸との接觸に依り、絶えず硫酸の侵蝕作用を受け、爲めに分解反応が行はれる。セルロイドは弱い酸及び弱いアルカリ液には犯されぬが、強無機酸の濃厚溶液又はアルカリの濃厚溶液に依り分解し、溶解する。強酸即ち硫酸に依る分解反応を示せば次の如し。



即ち第一次反應に依り硫酸はセルロイドを分解し、硝酸を生成すると共に、第二次反應に依り纖維素を生成し、再び硫酸は復生せらるゝ。従つて硫酸は反覆反應を繰返すわけである。而して此の分解反應は硫酸の濃度の上昇と温度の上昇とに依り更に促進される。尙セルロイド及びフェニキサイトの組織中に含有せる安定剤、軟化剤、溶剤、洗顔料等も同時に硫酸に侵蝕されて分解を起し、其の分解生成物たる有機酸、有機物、鐵等の不純物が電解液中に溶解、浸出し、硝酸と共に或ひは基板を腐蝕し、或ひは蓄電池の活動物質たる陽極の過酸化鉛及び陰極の海綿狀鉛に作用して自己放電を起し、蓄電池に多大の障害を及ぼす。故に硫酸、浸漬に依り試料の受くる影響及び生成せらるゝ不純物の量を測定し、セルロイドとフェニキサイトとを比較せり。温度、電流等環境の變化に對する影響を検する爲め、試験方法を次の三つの場合に大別し測

定せり。(A)試料を45°Cに於いて硫酸に浸漬する場合。(B)試料を常温に於いて硫酸に長期間浸漬する場合。(C)試料を常温にて陰陽兩極板間に吊るし、充放電を行ふ場合。

(A) 試料を 45°C に於て硫酸に浸漬する場合。

蓄電池が實用状態に於いて遭遇する最悪の場合として45°Cを選んだ。硫酸比重1.28と1.40との2種に就き行ひ、硫酸の濃度の大小に依る分解速度の影響を検べ、各々の場合に就き試料の減量及び硝酸、有機酸、有機物、鐵等不純物の生成量を測定し比較せり。試料の大きさはセルロイドは40mm×50mm×1mmでありフェニキサイトは40mm×50mm×0.9mmであつて、厚さに於いてフェニキサイトは10%程薄いわけである。浸漬日数2日~15日迄

の間を5種類に分ち、各場合に就き硫酸比重1.28と1.40との場合とに區別し浸漬せり。試料は各4枚宛別々の容器に入れた。實測結果は第3表、第4表、及び第2、3、4、5、6圖に示せり。表中重量の減少とあるは試料1cm²に於いての減少量をmgrにて表はせるもの、硝酸量は分解に依つて生ずる硝酸量を試料1cm²に於いての生成量をmgrで表はせるもの、有機酸は試料100cm²に於いて分解に依り生成せらるゝ有機酸の量をN/10水酸化バリウム溶液で滴定するに要するcc数を示し、有機物は同じく試料100cm²に於いて分解に依り生成せらるゝ有機物の量をN/10過マンガン酸加里溶液で滴定するに要せしcc数を示す。浸漬に依る試料の外観の變化はフェニキサイトもセルロイドも大差なし。第2圖は浸漬日数と浸

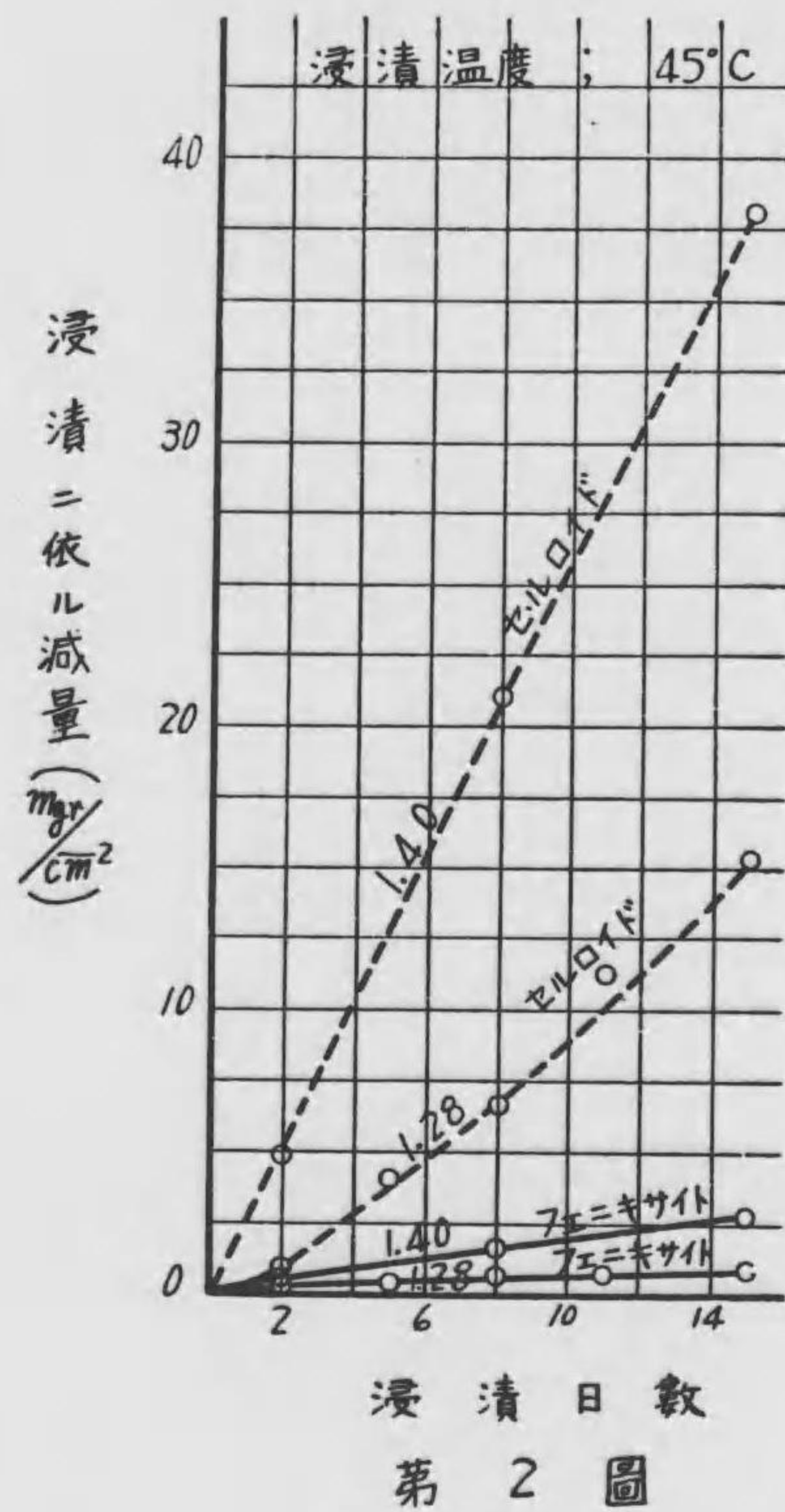
第3表

浸漬液ノ温度：45°C							
資料ノ種別	硫酸比重	浸漬日数	重量ノ減少 mgr/cm ²	硝酸量 mgr/cm ²	有機酸 cc/100cm ²	有機物 cc/100cm ²	鐵 %
セルロイド	1.28	2	0.768	0.0546	1.23	99.8	痕跡
〃	〃	5	4.070	0.1090	1.36	174.0	〃
〃	〃	8	6.670	0.2180	1.63	314.0	〃
〃	〃	11	11.300	0.3270	2.18	359.0	〃
〃	〃	15	15.280	0.4360	2.59	399.0	〃
〃	1.40	2	4.850	0.0765	6.28	205.0	〃
〃	〃	8	21.050	0.4360	18.45	745.0	〃
〃	〃	15	37.900	0.8730	44.00	1087.0	〃
フェニキサイト	1.28	2	0.336	0.0089	0.88	17.2	〃
〃	〃	5	0.406	0.0670	0.89	28.3	〃
〃	〃	8	0.624	0.0895	0.89	28.6	〃
〃	〃	11	0.804	0.1120	1.03	29.1	〃
〃	〃	15	0.843	0.2230	1.08	46.0	〃
〃	1.40	2	0.459	0.0223	0.96	16.6	〃
〃	〃	8	1.573	0.1120	3.15	67.8	〃
〃	〃	15	2.820	0.3350	6.15	150.3	〃

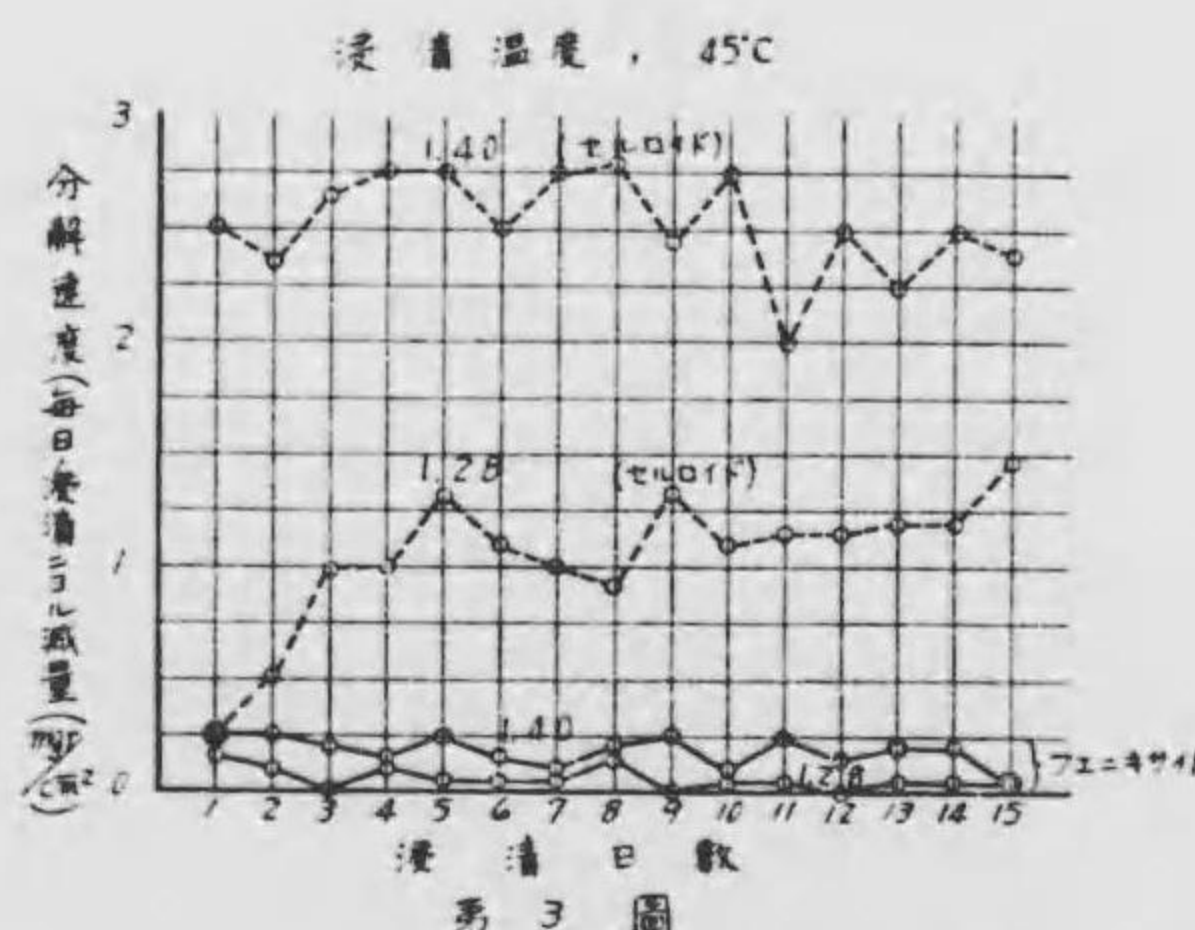
第 4 表

浸漬液ノ温度 45°C				
資料ノ種別	硫酸比重	浸漬日数	浸漬後ノ資料ノ状態	浸漬液ノ着色状態
セルロイド	1.28	2	透明度少し悪クナル	無色
〃	〃	5	〃	〃
〃	〃	8	表面少し荒レ半透明	〃
〃	〃	11	〃	淡黄色
〃	〃	15	〃	〃
〃	1.40	2	表面荒レ半透明	黄色
〃	〃	8	〃	〃
〃	〃	15	表面可成り荒レ透明度悪シ	濃茶褐色
フェニキサイト	1.28	2	透明度少し悪シ	無色
〃	〃	5	〃	〃
〃	〃	8	表面淡褐色トナリ透明度悪シ	〃
〃	〃	11	〃	淡黄色
〃	〃	15	褐色ノ斑點現ハレ半透明	黄色
〃	1.40	2	透明度少し悪シ	微淡黄色
〃	〃	8	淡褐色ヲ呈シ透明度悪シ	黄色
〃	〃	15	褐色ノ斑點現ハレ半透明	黄褐色

漬に依る試料の重量の減少との關係を硫酸比重1.28と1.40の場合に就き示し、第3圖は毎1日の浸漬に依る減少量即ち分解速度を示す。重量の減少はセルロイドもフェニキサイトも殆んど直線的なるも、其の減量の絶対値に於いてはフェニキサイトはセルロイドの約1/15なり。硫酸の濃度の増大と共に試料の減量の増大する事はセルロイドもフェニキサイトも同様なり。硫酸1.40の場合の減量は硫酸1.28の場合の減量の2倍以上なり。硝酸生成量はセルロイドは硫酸比重1.40の時も1.28の時も殆んど浸漬日數に正比例して直線的に増加す

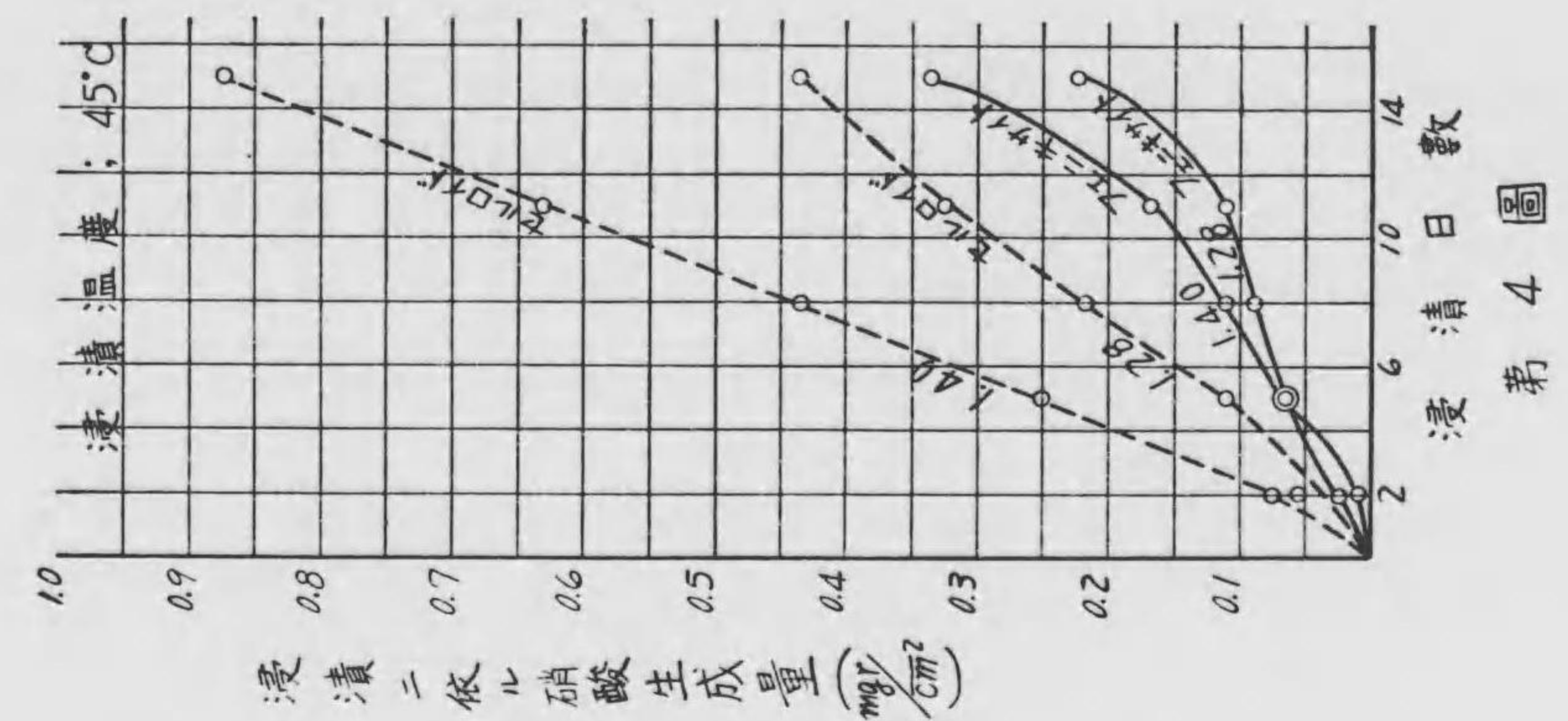


第 2 圖

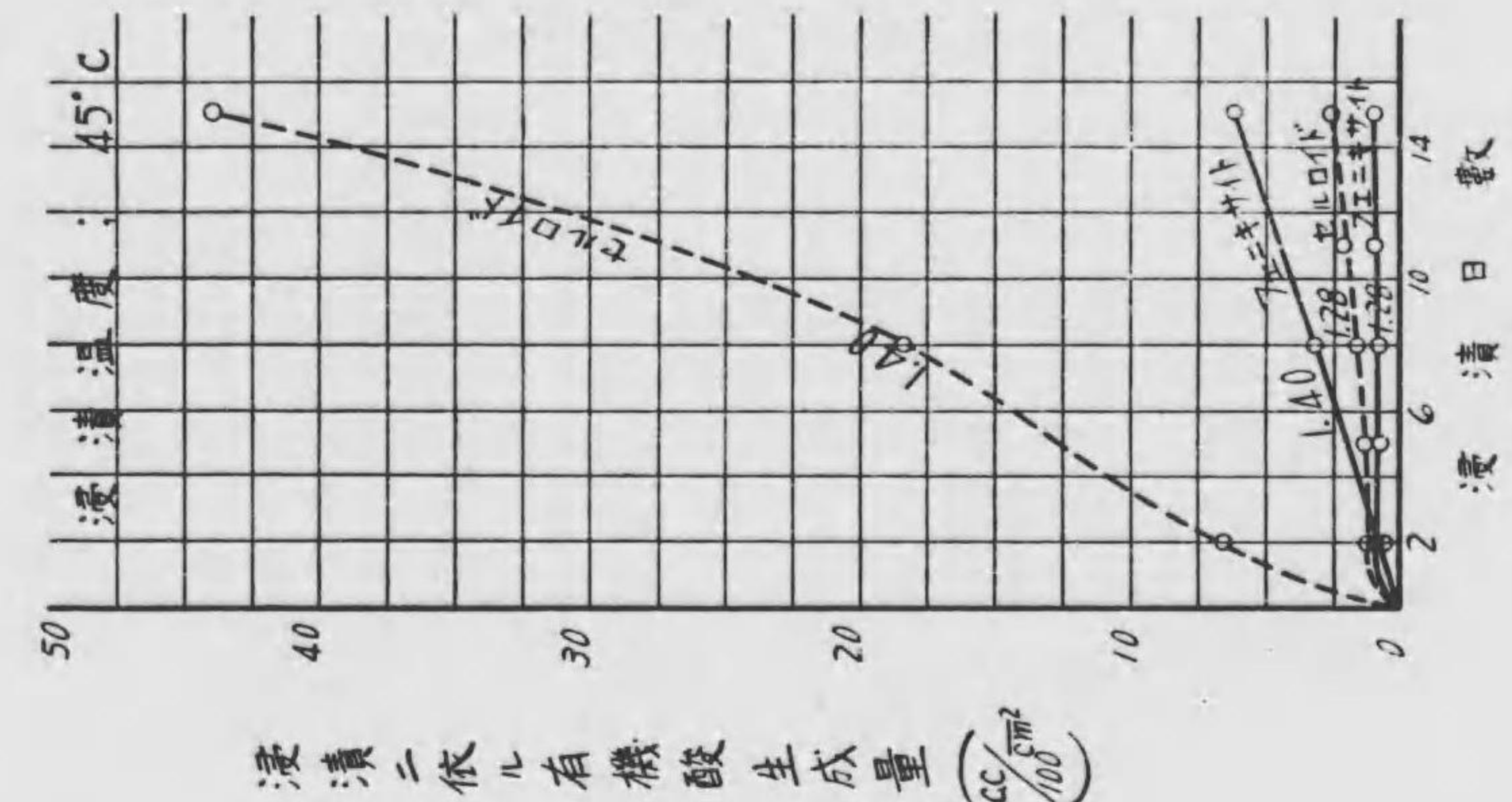


第 3 圖

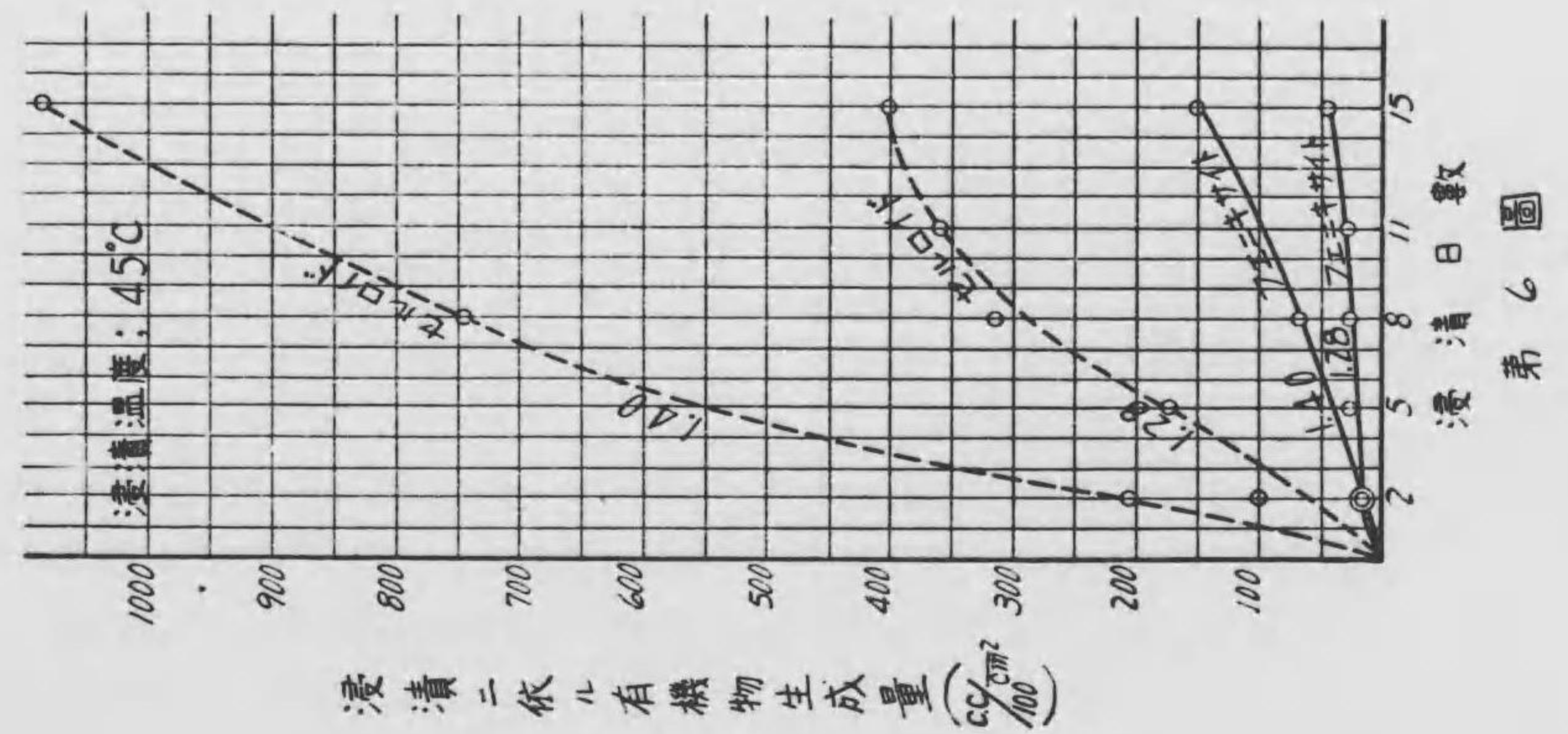
るに反し、フェニキサイトは1.40、1.28何れの場合も最初多く、次第に減少す。其の生成量を比較するに硫酸1.28の時はフェニキサイトはセルロイドの約1/2であり、1.40の時はフェ



第 4 圖



第 5 圖



第 6 圖

ニキサイトはセルロイドの約1/3なり。有機酸も有機物も共に其の生成量は、フェニキサイトはセルロイドに比し極めて僅少なり。硫酸1.28の場合よりも1.40の場合の方が其の差大なり。鉄分はフェニキサイトもセルロイドも何れも痕跡にして差なし。以上の結果を総合すれば45°Cに於いて浸漬する場合はフェニキサイトはセルロイドに比し、分解度は僅少なる事を認めた。

(B) 試料を常温に於いて硫酸に

長期浸漬する場合

試料の大きさは前実験に同じ。各試料4枚宛を別々の容器に入れ長期放置する。硫酸比重は1.28と1.40との2種。浸漬月数は1ヶ月~5ヶ月の間なり。即ち浸漬月数1ヶ月~5ヶ月迄5種類に分ち、其の各種に就き硫酸1.28と1.40との兩比重に分類し、各種共試料4枚宛別々の容器に入れ浸漬放置する。浸漬温度10°~18°C。實測結果は第5、6表及び7、8、9、10、11圖に示す。浸漬に依る試料の減量の状態は

第5表

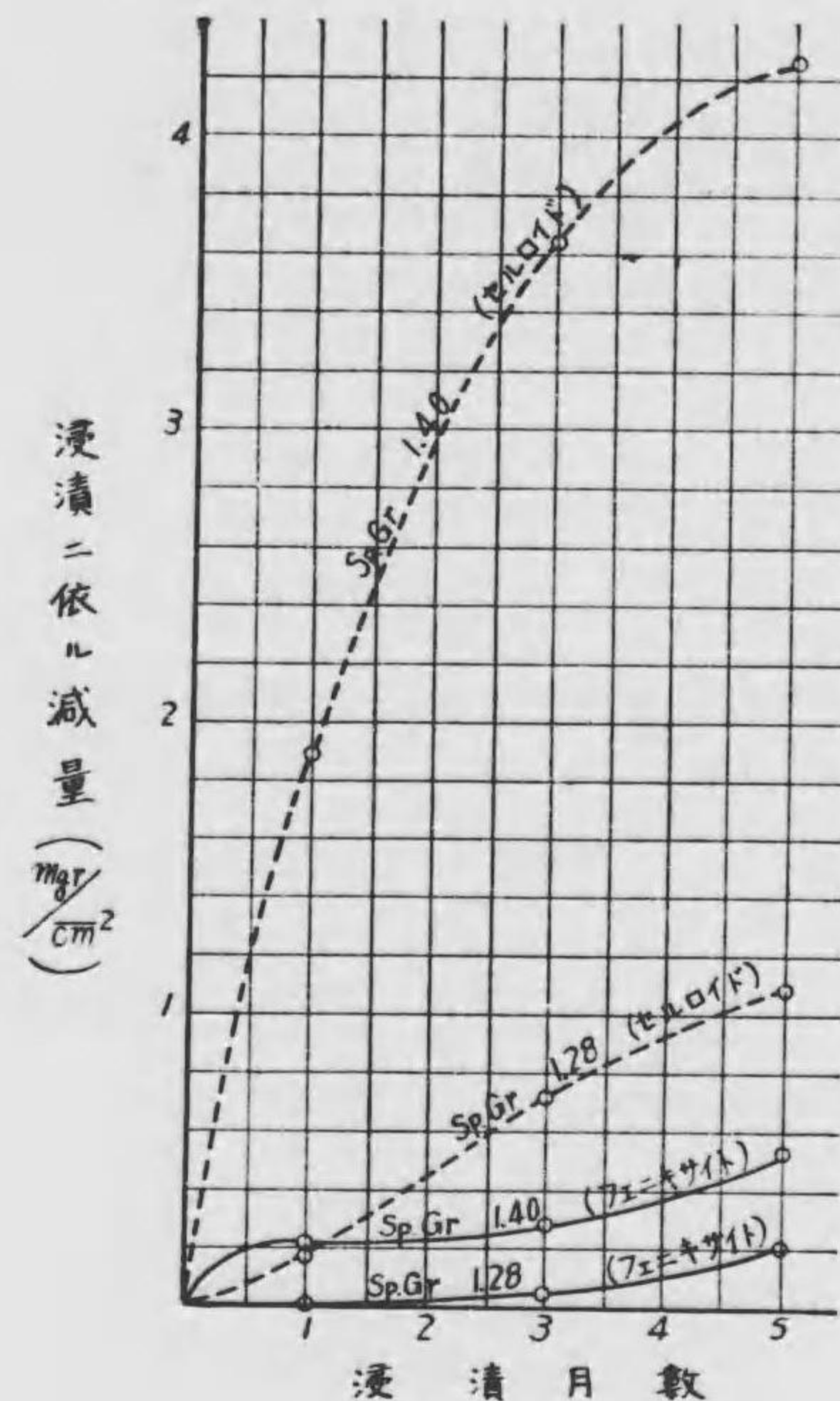
浸漬液ノ温度：常温							
資料ノ種別	硫酸比重	浸漬月数	重量ノ減少 mgr/cm ²	硝酸量 mgr/cm ²	有機酸 cc/100cm ²	有機物 cc/100cm ²	鐵 %
セルロイド	1.28	1	0.178	0.0109	1.16	4.4	痕跡
〃	〃	3	0.719	0.0327	3.37	7.3	〃
〃	〃	5	1.090	0.0655	5.41	10.6	〃
〃	1.40	1	1.890	0.0327	1.38	12.1	〃
〃	〃	3	3.640	0.0546	1.77	88.1	〃
〃	〃	5	4.260	0.0873	2.30	126.0	〃
フェニキサイト	1.28	1	0	0.0022	0.89	7.3	〃
〃	〃	3	0.0529	0.0022	1.66	11.4	〃
〃	〃	5	0.2090	0.0089	1.99	15.0	〃
〃	1.40	1	0.214	0.0078	0.96	10.9	〃
〃	〃	3	0.284	0.0112	1.10	14.4	〃
〃	〃	5	0.529	0.0335	1.30	17.9	〃

第6表

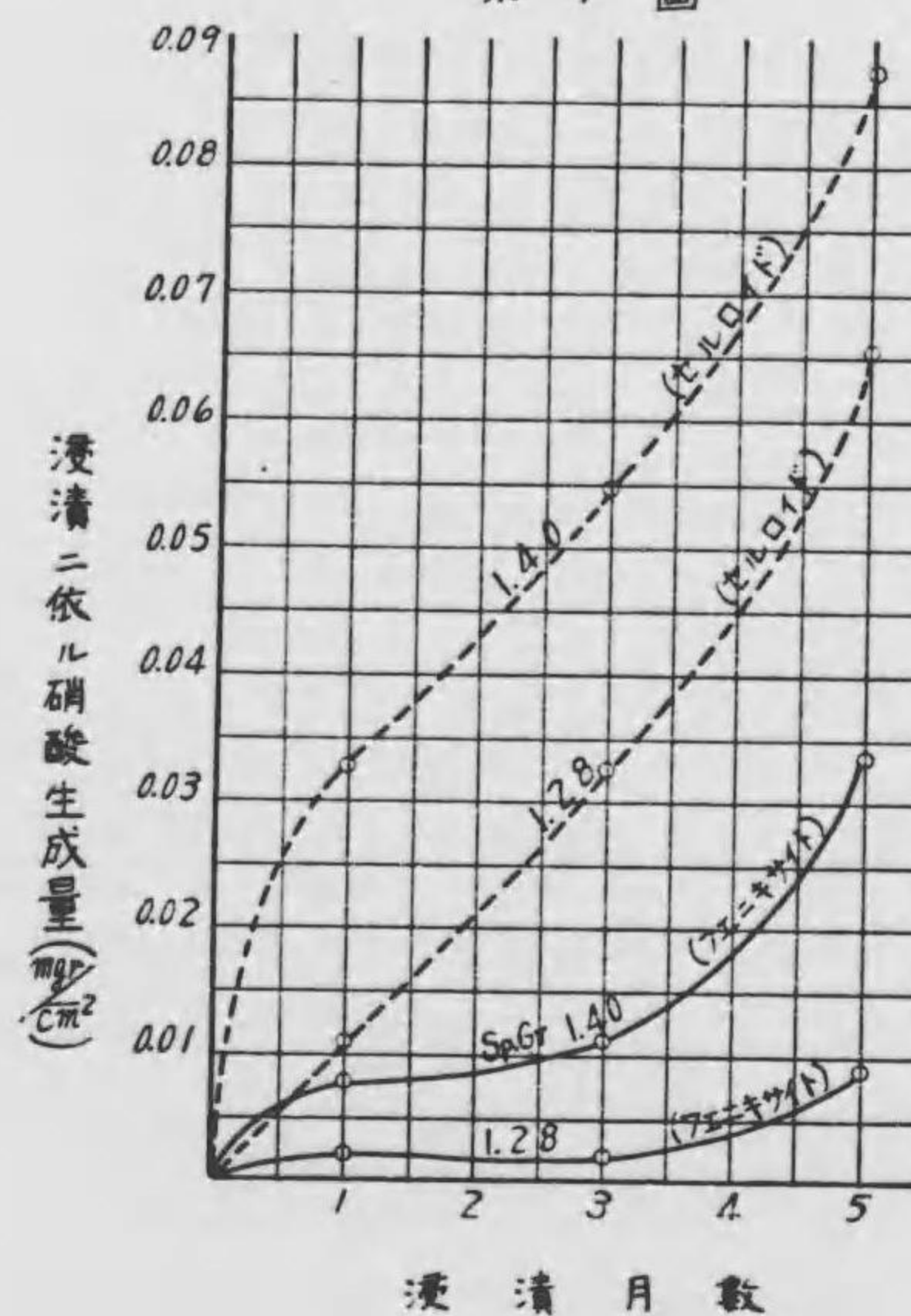
浸漬液ノ温度：常温				
資料ノ種別	硫酸比重	浸漬月数	浸漬試験後ノ資料ノ状態	浸漬液ノ着色状態
セルロイド	1.28	1	異状ナシ	無色
〃	〃	3	透明度少シ悪ク淡褐色ヲ呈ス	〃
〃	〃	5	透明度少シ悪ク淡黄色ヲ呈ス	〃
〃	1.40	1	半透明半褐色	淡黄色
〃	〃	3	〃	〃
〃	〃	5	半透明褐色ヲ呈ス	〃

フェニキサイト	1.28	1	異状ナシ	無色
〃	〃	3	異状ナシ	〃
〃	〃	5	透明度少シ悪ク淡褐色ヲ呈ス	〃
〃	1.40	1	異状ナシ	淡黄色
〃	〃	3	透明度少シ悪ク淡褐色ヲ呈ス	〃
〃	〃	5	透明度悪ク褐色ヲ呈ス	〃

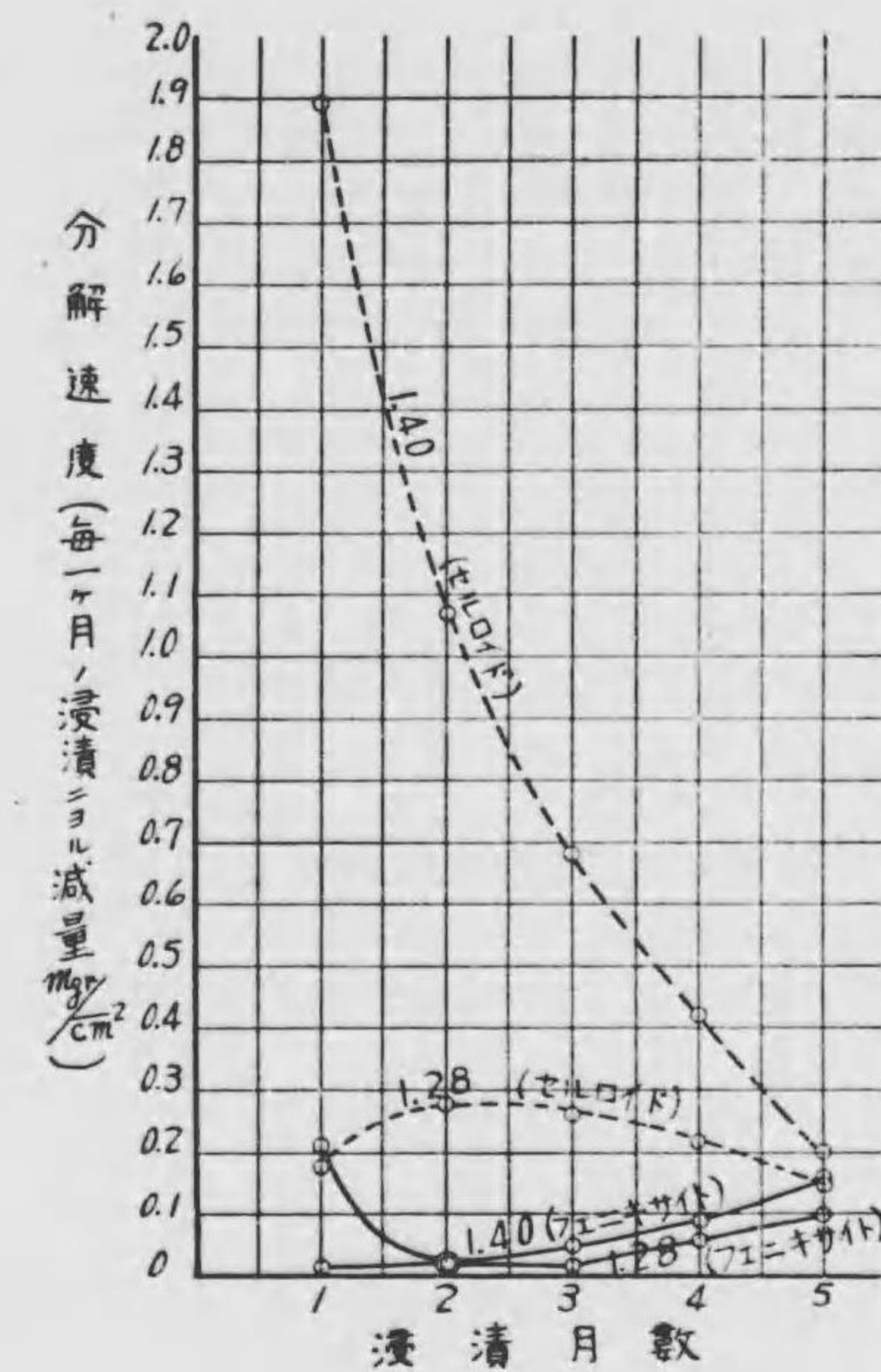
硫酸1.40の場合のセルロイドは浸漬月数に對し殆んど直線的に増加して行き其の値はフェニキサイトの浸漬硫酸1.40と1.28との兩場合



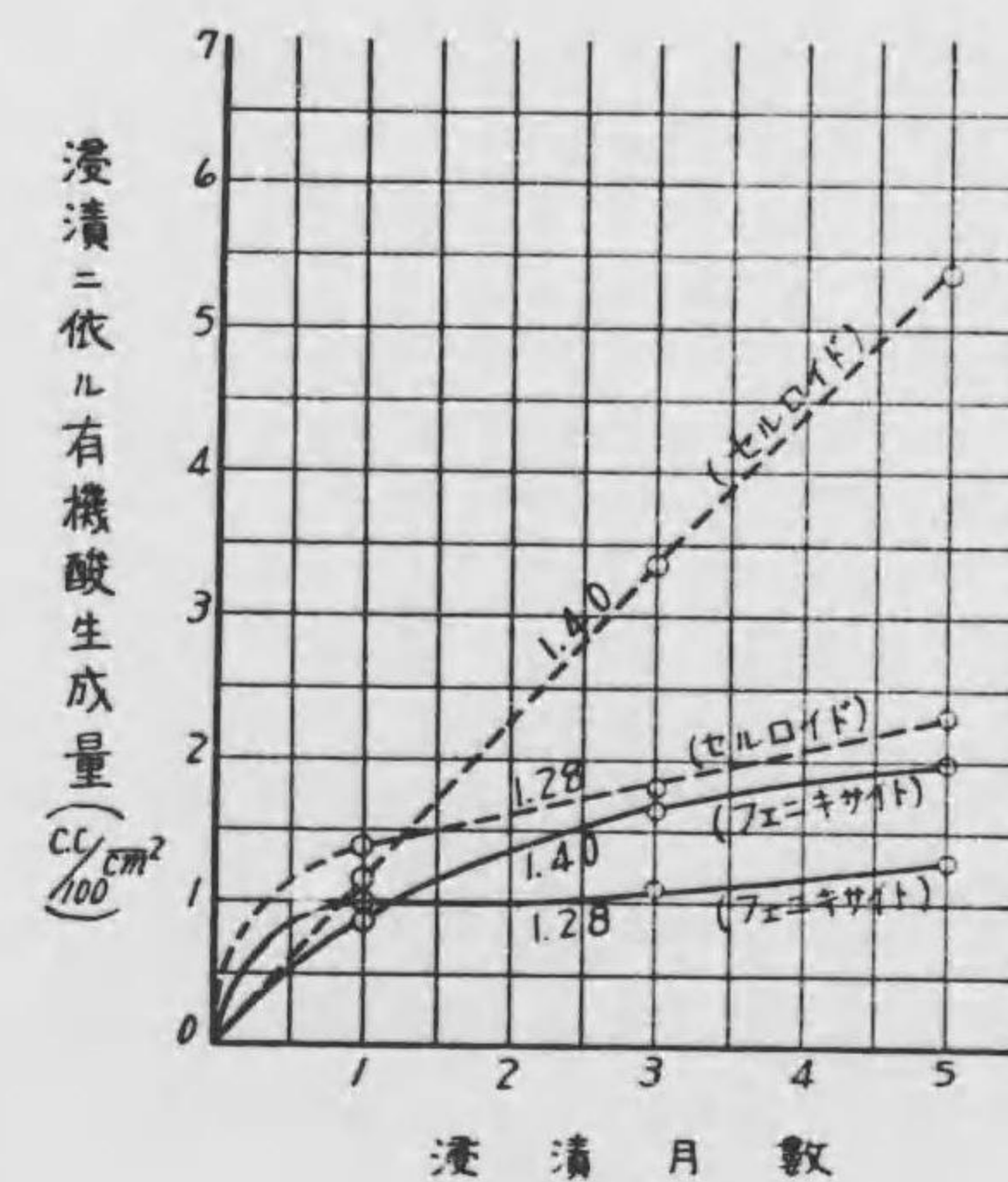
第7圖



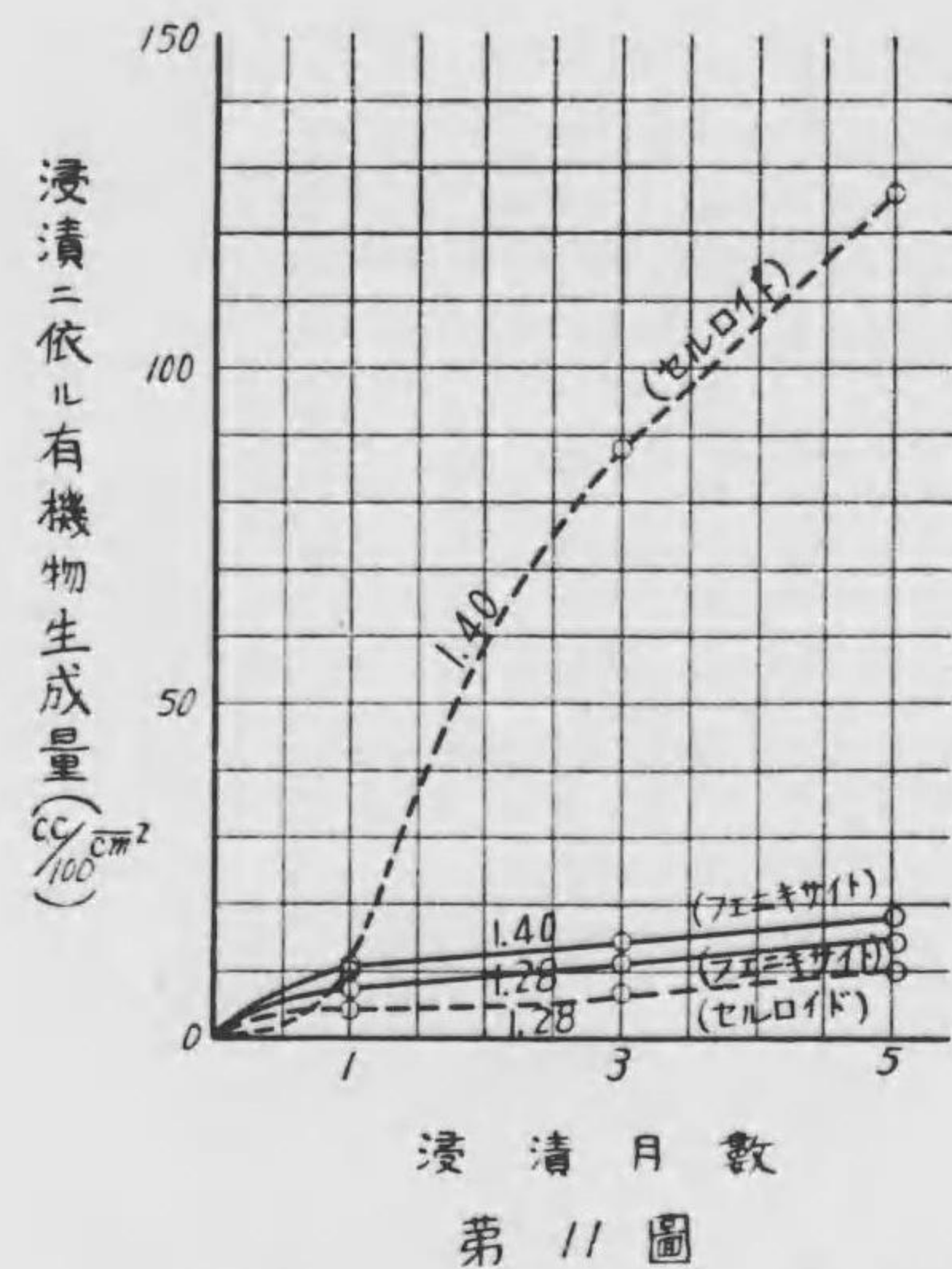
第9圖



第8圖



第10圖



よりも問題にならぬ程大きい。フェニキサイトは硫酸1.40に浸漬の場合の減量もセルロイドの硫酸1.28に浸漬の場合の共れよりも小さい。次に硝酸量を見るに硫酸1.40の場合にはセルロイドはフェニキサイトの3倍の値を示し、硫酸1.28の時は約6倍の値を示す。有機酸は硫酸1.40の場合のセルロイドは最初1ヶ月の間はフェニキサイトと大差なきも浸漬月数の増加と共に急激に増大し、浸漬5ヶ月後にはフェニキサイトの約3倍近い数値を示す。硫酸1.28の場合はセルロイドはフェニキサイトの約2倍の数値を示す。有機物は硫酸1.40の場合のセルロイドだけ断然多し。フェニキサイトのは1.40の時も1.28の時も大差なし。以上の結果を総合すれば常温長期浸漬の場合にはセルロイドは硫酸の濃度の増加に伴ひ、分解度は著しく増加するもフェニキサイトは僅かしか増加せぬ。尙全體的に見て常温にて長期浸漬の場合は前の45°Cと浸漬の場合に比し其の浸漬期間5ヶ月に渉るも試料の減量及び硝

酸、有機酸、有機物等の生成量は何れも僅少であり尙且フェニキサイトはセルロイドに比し何れの場合にも僅少値を示せり。硫酸1.40の場合は殊に著しい。本実験の結果より明かなる如く常温に於ける硫酸浸蝕に依る分解は浸漬5ヶ月に及ぶも極めて僅少なるに反し45°C浸漬の場合は浸漬日数僅か15日なるに分解度は常温浸漬の場合に比し遙かに大なり即ち温度の上昇が硫酸浸蝕に依る分解度を如何に促進するかを解かる。

(C) 試料を常温にて陰陽兩極板間に吊るし充放電を行ふ場合

前2種の試験に於いては常温の場合と高温の場合とに就き唯浸漬したわけであつたが本試験に於いては試料を電池の中に挿入し且充放電を行ふ場合の影響を検した。試料の大きさはセルロイドは40mm×150mm×1mmフェニキサイトは40mm×150mm×0.9mmなり。斯る大きさの試料を陰陽兩極板一枚宛を對立せしめた硝子槽の中央に吊るし、比重1.25の硫酸を満たし、1時間率(充電6アンペア放電5アンペア)にて充放電を繰返したるものと極板を入れず唯硝子槽中に試料を1.25の硫酸中に浸漬したるものとに就き比較せり。充放電率は1時間率なるを以て1日に12回充放電を繰返せり。従つて浸漬15日間の場合は180回、浸漬30日間の場合は360回、浸漬45日間の場合は540回、浸漬60日間の場合は720回、充放電を爲せり。實測結果は第7、8表及び第12、13、14、15、16、17、18表に示す。第12圖は充放電回数と重量の減量との關係を示して居り、圖中60日間無通電とあるは極板を入れず唯1.25の硫酸中に試料を浸漬する事60日に及びしものなり。減量の割合は常温に於ける長

第7表

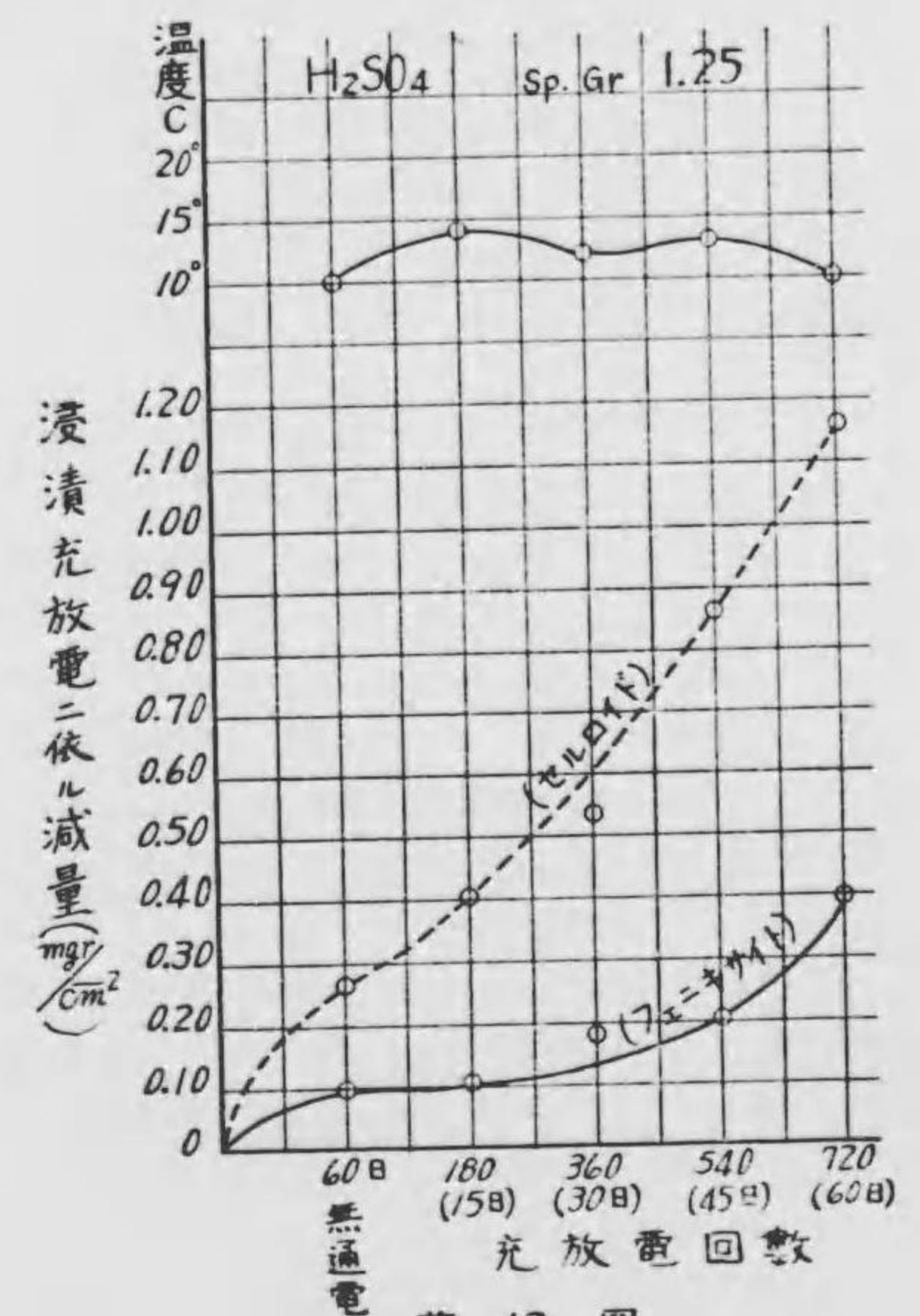
浸漬硫酸ノ比重: 1.25、浸漬液ノ温度: 常温							
充放電: 1時間率(充電6A: 放電5A)							
資料ノ種別	浸漬日数	充放電回数	重量ノ減少 mgr/cm ²	硝酸量 mgr/cm ²	有機酸 cc/100cm ²	有機物 cc/100cm ²	鐵%
セルロイド	60	0	0.264	0.1730	0.925	12.2	痕跡
〃	15	180	0.404	0.1040	1.300	16.2	0.00012
〃	30	360	0.536	0.0098	0.930	48.6	0.0008
〃	45	540	0.863	0.00024	1.850	22.0	0.00032
〃	60	720	1.150	0	1.260	11.6	0.00025
フェニキサイト	60	0	0.096	0.0351	0.713	11.3	痕跡
〃	15	180	0.104	0.0175	0.910	15.3	0.00019
〃	30	360	0.237	0.0035	0.580	42.5	0.0008
〃	45	540	0.203	0	0.613	9.9	0.00032
〃	60	720	0.402	0	1.210	10.6	0.00025

第8表

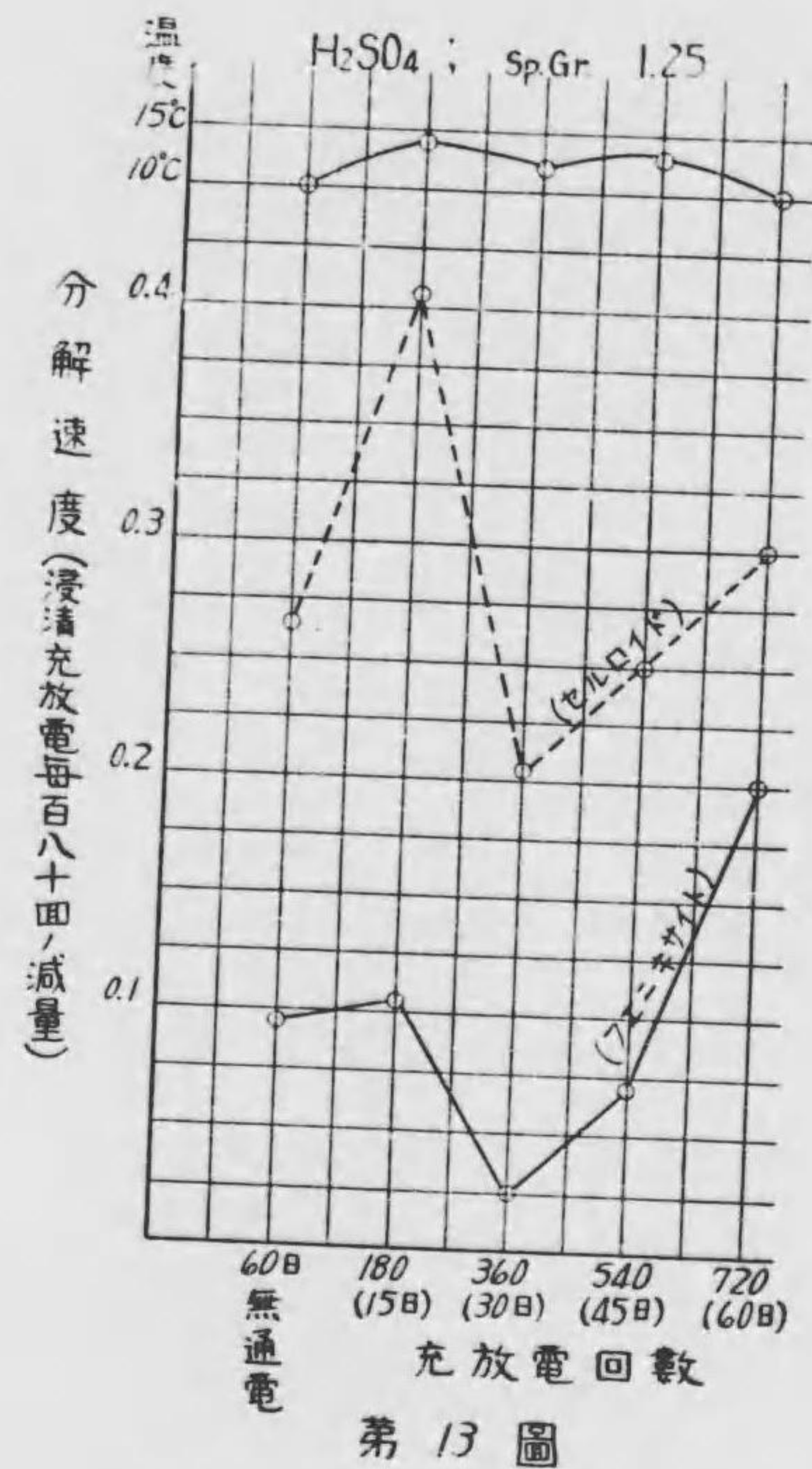
浸漬硫酸ノ比重: 1.25、浸漬液ノ温度: 常温					
充放電: 1時間率(充電6A: 放電5A)					
資料ノ種別	浸漬日数	充放電回数	アンモニヤ%	浸漬試験後ノ資料ノ状態	浸漬液ノ着色状態
セルロイド	60	0	0	異常ナシ	無色
〃	15	180	0.0010	〃	〃
〃	30	360	0.0083	〃	〃
〃	45	540	0.0056	〃	〃
〃	60	720	0.0220	〃	〃
フェニキサイト	60	0	0	〃	〃
〃	15	180	0.0307	〃	〃
〃	30	360	0.0033	〃	〃
〃	45	540	0.0050	〃	〃
〃	60	720	0.0220	〃	〃

期浸漬試験の場合の硫酸1.28の中に5ヶ月間浸漬する場合とほぼ等しい。即ち常温浸漬の時より硫酸の濃度少し低く且短期間の間に等しい減量率を示して居る事は蓄電池を充放電する事に依り、其の電気回路中に挿入せられたセルロイド又はフェニキサイトは絶えず通

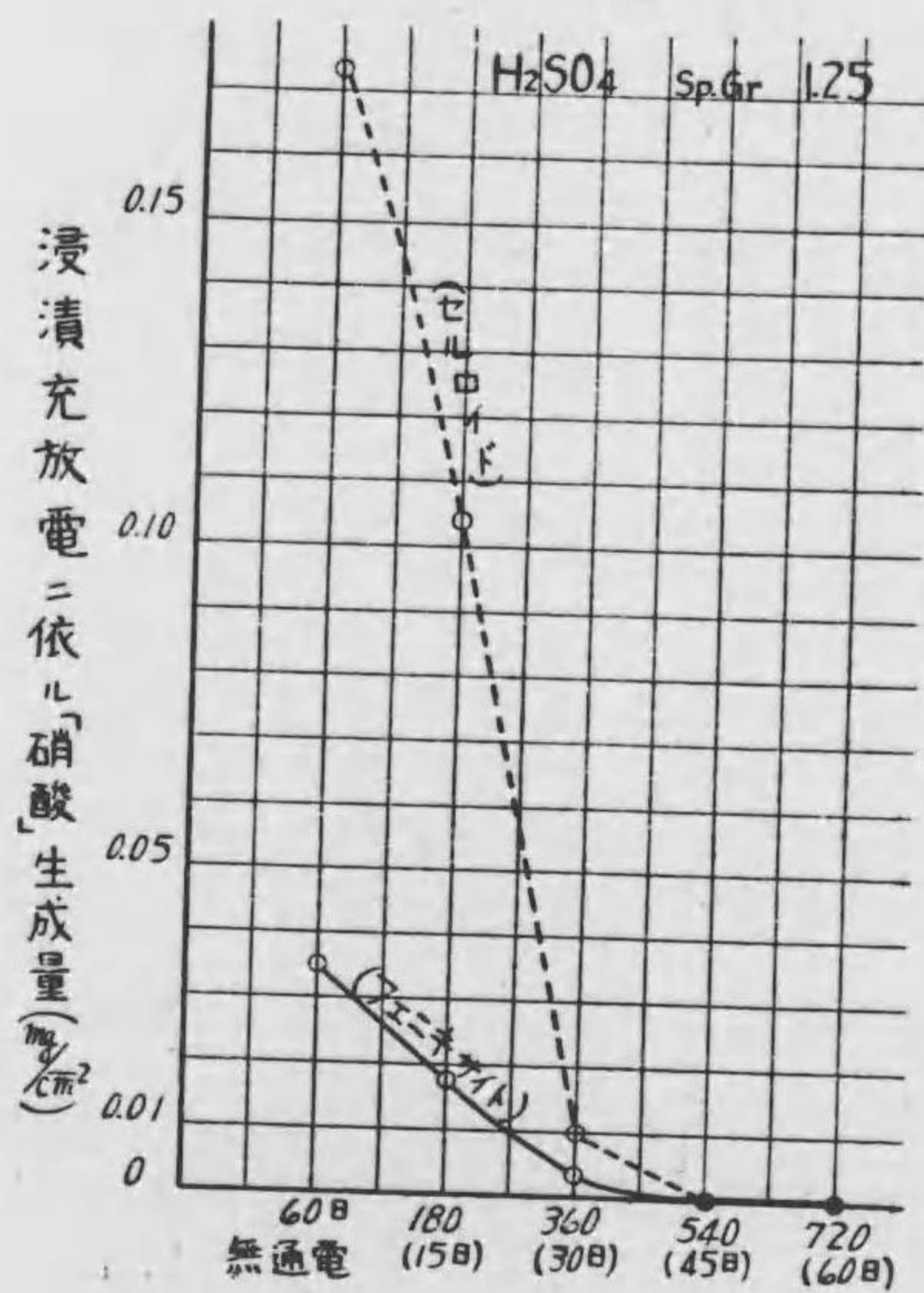
電される事になり、之に依り試料の分解度が相當促進される事をして居る。硝酸生成量は最初の180回充放電する間に於いて可成り



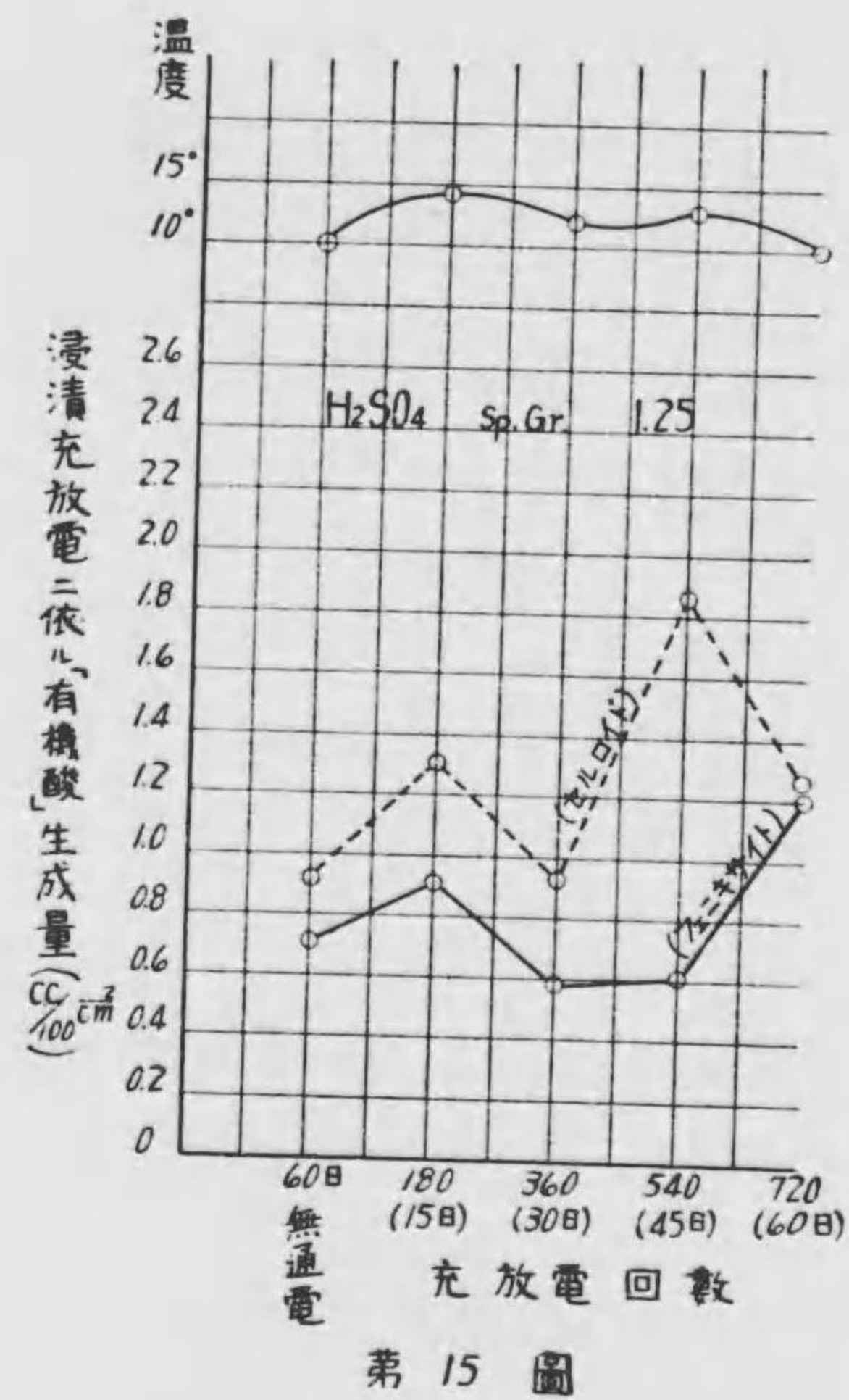
第12圖



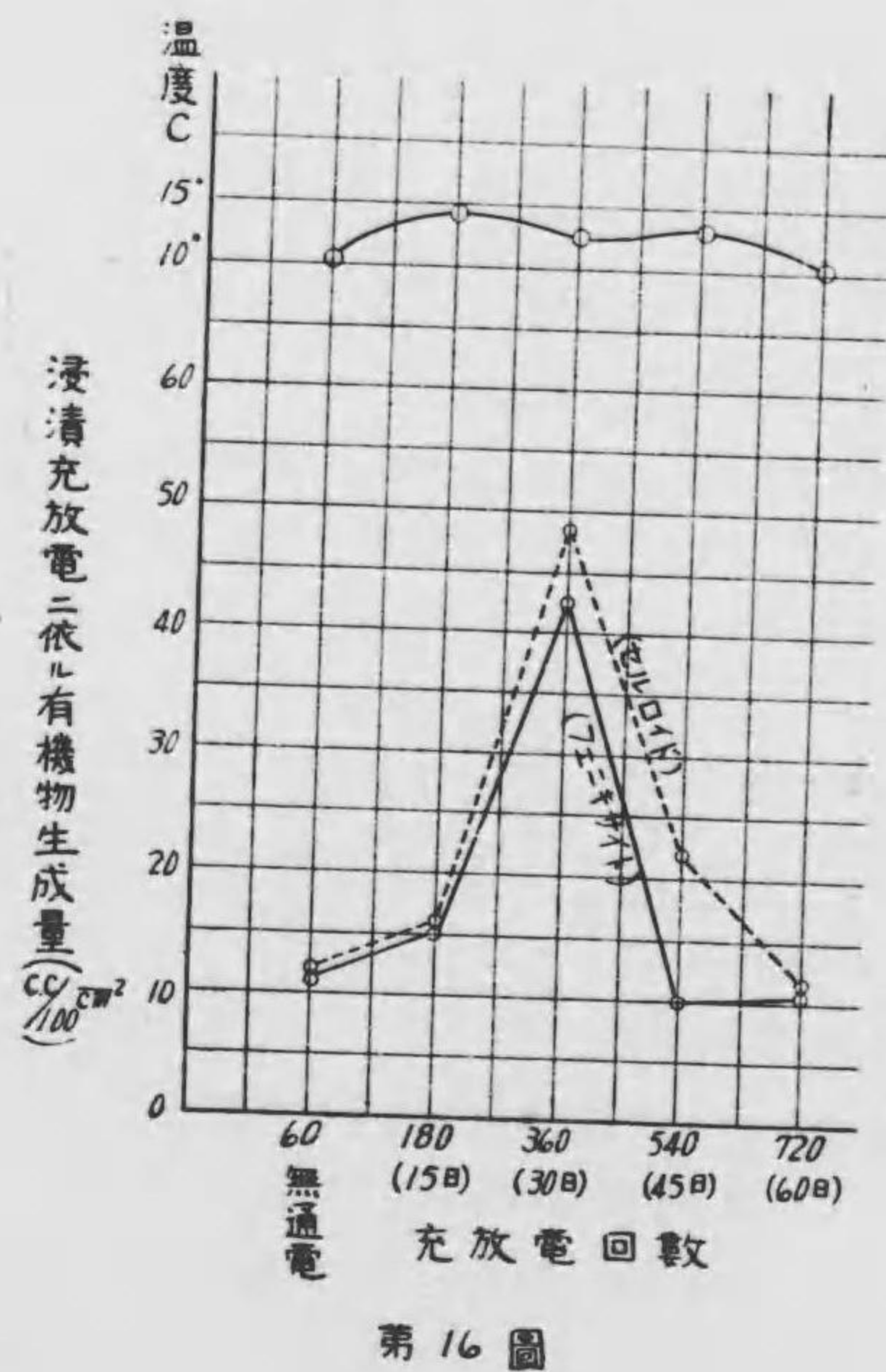
第 13 圖



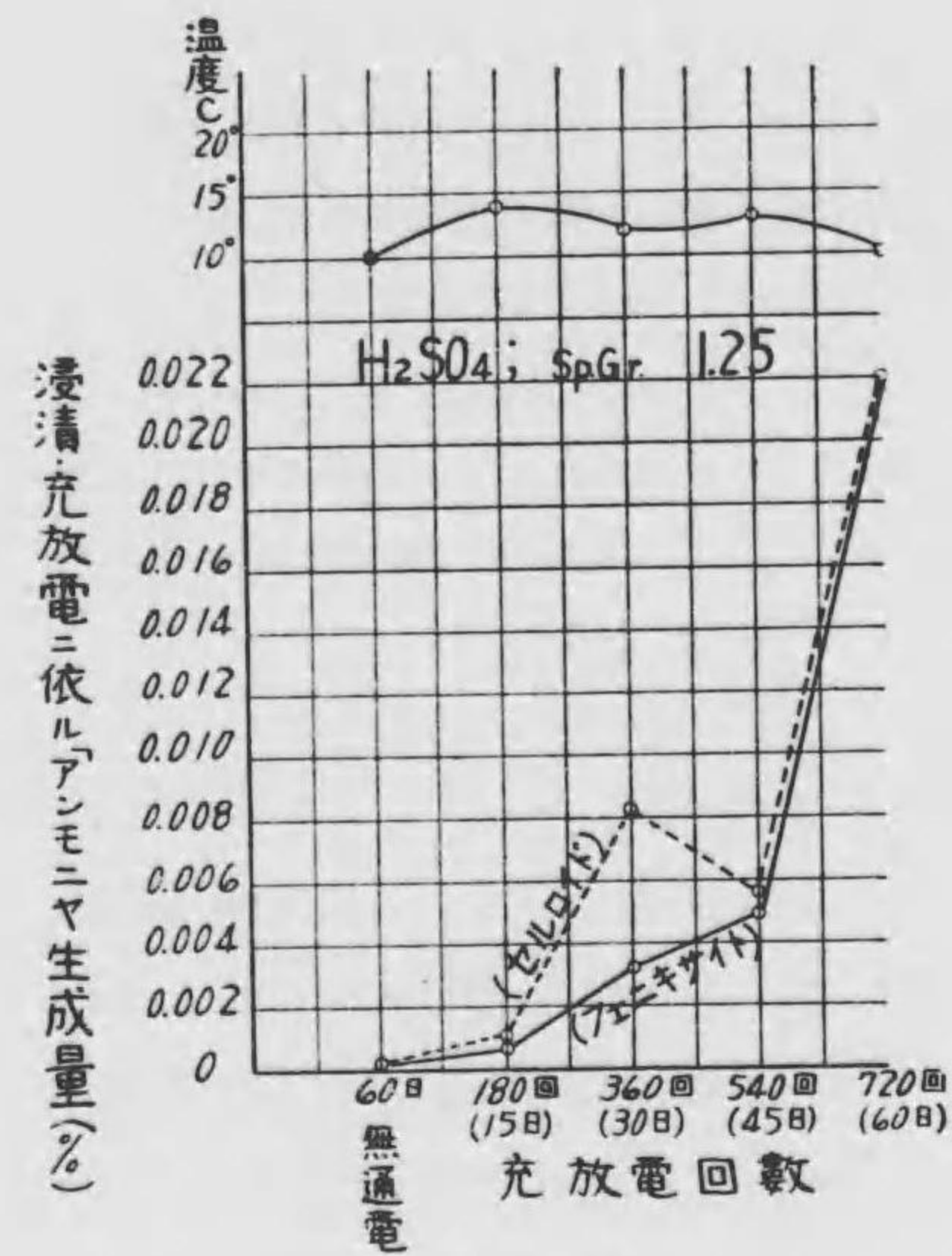
第 14 圖



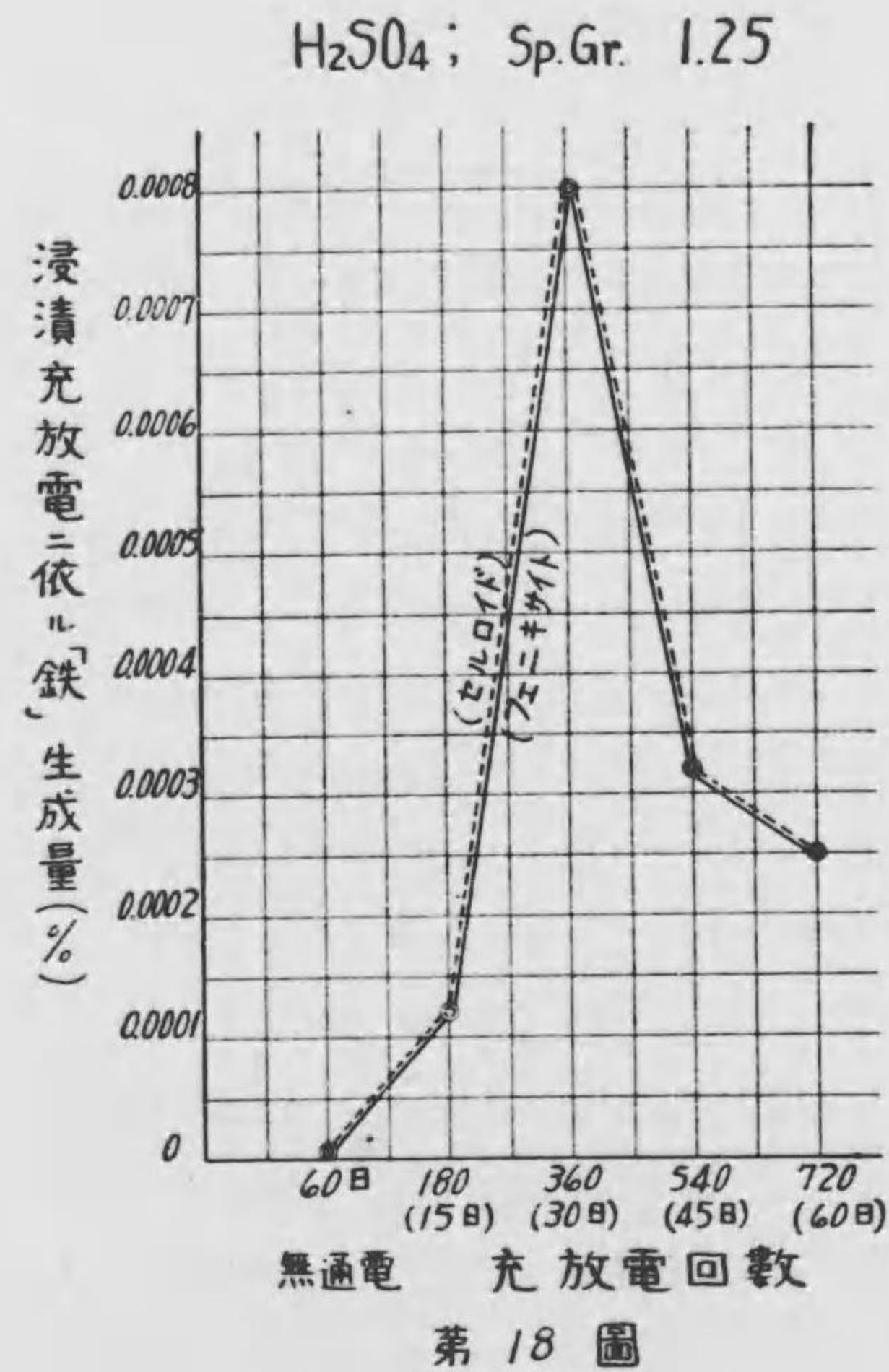
第 15 圖



第 16 圖



第 17 圖



第 18 圖

多く、常温浸漬 1.28 の場合より多い。此の傾向はセルロイドもフェニキサイトも同様なり之は即ち充放電に依り試料の分解度が促進される爲めと考へられる。而して硝酸は生成されると同時に他方電池の充放電の進行と共に極板より發生する發生機の水素の爲めに還元されてアンモニアに轉換する作用が行はれる斯の如く硝酸は電池が充放電を行ふ際には生成作用とアンモニアへの還元作用とが並行して行はれるわけである。然も之の硝酸生成作用よりもアンモニアへの還元作用の方が充放電の進行と共に加速度的に促進される爲め硝酸生成量は實際は充放電の進行と共に増大しながらもアンモニアへ還元される爲め、其の量は次第に減少し、反對にアンモニアの量は次第に増加するわけである。セルロイドの硝酸量は最初の 180 回充放電の間はフェニキサイトの約 10 倍生成されるが、充放電と共に減少し充放電 540 回に至るとフェニキサイトもセルロイドも殆んど零に近くなる。アンモニアは硝酸と反對に最初の 180 回充放電の時は極めて僅少であるが充放電の進行と共に急激に増加し殊に充放電 540 回以後 720 回迄の間に於いて特に著しい増加を示す。アンモニア量はセルロイドもフェニキサイトも殆んど同じ位であるが、尙多少フェニキサイトの方が少なし。有機酸は充放電の進行に伴ひ餘り増加せぬ、充放電の途中に於いて多少の變化を示し充放電 720 回に於いても充放電 180 回の場合と殆んど同じ値なり。然しフェニキサイトはセルロイドに比し其の量少なし。有機物は充放電 360 回に於いて極大値を示し、更に充放電が進むに従ひ減少す。フェニキサイトはセルロイドに比し少し少なし。鉄分は有機

物同様充放電 360 回に於いて極大値を示す。

而してフェニキサイトもセルロイドも差なし
鐵分は 45°C に於ける硫酸浸漬の場合にも常
温にて長期浸漬する場合にも、何れも差跡な
るに反し、充放電を行ふ場合は前二者に比較
して可成り多量に生成される。之は充放電に
依り分解度が促進される結果とも考へられる
が、其の主なる原因は充放電に使用せし陰陽
兩極板が新製のものならざりし爲め極板中よ
り鐵分が浸出せし爲めと思はれる。

3. 分解生成物が蓄電池に及ぼす影響

以上 3 種の浸漬試験に依りフェニキサイト
とセルロイドとを比較したが、次に硫酸の侵
蝕に依り分解生成せらるゝ不純物即ち硝酸、
有機酸、有機物、鐵及び充放電に依り生成せ
らるゝアンモニヤ等は蓄電池に對し少なから
ざる害を及ぼすに依り、此等不純物の影響に
就き少し述べる。

1. 硝 酸

硝酸は兩極に對して害を及ぼすものなり。
即ち充電の際には陽極に作用す。即ち格子た
る鉛素地を腐蝕する。其の際の反應式は次の
如し。 $Pb + 2NO_3 \rightarrow Pb(NO_3)_2$
 $(Pb + 2NO_3) + SO_4 \rightarrow PbSO_4 + 2NO_3$
第一次反應に依り硝酸鉛が出来るが硝酸鉛は
可溶性なる爲め沈澱せずして共存する SO_4 イ
オンの作用を受けて不溶性硫酸鉛となり沈澱
する。同時に硝酸が復出される爲め之れが又
鉛を腐蝕すると云ふ様に腐蝕作用を繰返す。

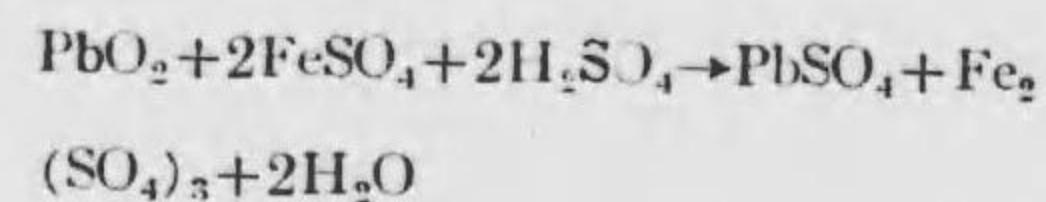
放電の場合には陰極板に作用し、陰極活動
物質たる海綿狀鉛に作用し前式と同様の反應
を行ひ硝酸鉛を生成し、更に不溶性硫酸鉛と
なり自己放電を起す。尙硝酸の一部は發生機
の水素のため還元されてアンモニヤになる。

2. アンモニヤ

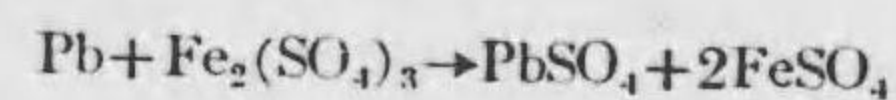
アンモニヤは充放電の進行と共に増加する
即ち生成硝酸の一部は充放電に伴ひ發生する
發生機の水素の還元作用を受けてアンモニヤ
になる。故に充放電の進行と共に硝酸量は次
第に減少し、反對にアンモニヤは次第に増加
して行く。アンモニヤは兩極の活動物質に作
用し自己放電を起す。

3. 鐵

鐵は陰陽兩極板に作用し、自己放電を促進
する。即ち鐵は酸に溶解して第一鐵鹽を作り
而して此の第一鐵鹽は陽極活動物質たる過酸
化鉛を還元し、硫酸第二鐵鹽となり、陽極を
放電するのである。其の際の反應式は次の如
し。



斯くて生成せられた第二鐵イオンは充電流と
共に陰極の方に移動し、其處で海綿狀鉛を酸
化し、自からは還元されて第一鐵鹽になる。
斯くして陰極も又放電するのである。其の際
の反應式は次の如し。

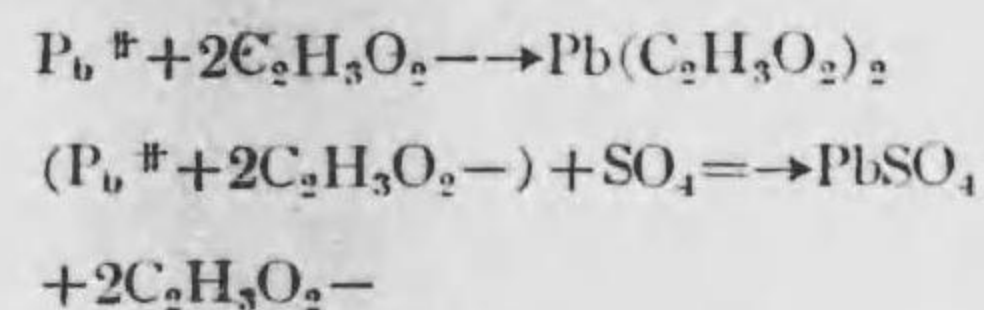


放電流と共に更に第一鐵イオンは再び陽極に
至り、又第二鐵イオンに酸化される。斯くて
間斷無く兩極間を逍遙して、各充放電毎に此
の反應を繰返し、兩極共自己放電を起し、兩
極をして共に不活性状態に變ぜしむ。又鐵の
存在は充電の際の電流効率を悪くする。

4. 有機酸

有機酸は陰極には作用せず、陽極の基板に
作用し、鉛生地を腐蝕する。有機酸例へば醋
酸は陽極の鉛素地を腐蝕し、可溶性醋酸鉛を
生成し、更に共存する硫酸イオンの作用を受

けて不溶性硫酸鉛を生成する。



斯くて硫酸鉛と共に他方醋酸が復生せられ
之れが再び陽極の鉛素地を腐蝕すると云ふ様
に反覆此の腐蝕作用を繰返す。又醋酸の一部
は充電電流に依り、徐々に分解されて、炭酸
瓦斯となつて逃去する。

5. 有機物

有機物は有機酸同様陰極には害を及ぼさず
に陽極のみに作用し、陽極活動物質たる過酸
化鉛を還元する。即ち有機物は他の還元剤と
同様過酸化鉛を還元し、自己放電を起したと
同様になる。又陽極板の鉛格子をも腐蝕する。

結 論

以上二、三の實驗に依つてセルロイドとフ
エニキサイトとの熱に依る分解度及び硫酸侵
蝕に依る分解度及び硫酸侵蝕に依る分解生成
物たる硝酸、有機酸、有機物、鐵、アンモ
ニヤ等諸種の不純物の蓄電池に及ぼす影響に就
き比較研究したと思ふにセルロイドは重量の
軽い點及び取扱の簡便なる點等色々好條件を

備へて居る爲め今日小型蓄電池電槽材料とし
て相當廣範圍に互つて重用されて居るが、熱
に依り分解し易き點及び硫酸侵蝕に依り分解
し易き點等二大缺點を有する爲め電槽として
實際使用中に於ける環境の變化はセルロイド
の熱に依る分解度を促進し次第に組織を破壊
する心配があり、又化學的安定度低き爲め電
解液たる硫酸の侵蝕作用に依り絶えず分解し
且硫酸の濃度の上昇及び温度の上昇は此の分
解作用を一層促進せしめ硝酸初め諸種の不純
物を生成して或ひは蓄電池の基板を腐蝕し、
或ひは活動物質たる過酸化鉛又は海綿狀鉛と
作用して自己放電を起す等蓄電池に多大の悪
影響を及ぼす爲め電槽材料としては尙充分満
足する事が出来なかつたがフェニキサイトは
以上のセルロイドとの比較試験の結果に徴し
て明かなる如く、比重はセルロイドの 1.376 に
對しフェニキサイトは 1.314 であつて重量の
點に於いても可成り輕量であり、又熱に依る
分解度も硫酸侵蝕に依る分解度も何れもセル
ロイドに比し遙かに小さい等種々の好條件を
有する故携帯用小型蓄電池電槽材料としてフ
エニキサイトは極めて優秀である。

昭和十二年十月二十五日印刷
昭和十二年十一月一日發行

〔非賣品〕

京都市新町今出川北日本電池株式会社

編輯人 可兒義明

京都市新町今出川北日本電池株式会社

發行人 今井捨吉

京都市柳馬場通三條下ル

印刷人 福井松之助

京都市新町今出川北
日本電池株式会社内

發行所 ジーエスニュース編輯部

特 248

101

終

37
50