

蓄電池隔離板用材の研究 (第2報)

上 村 武⁽¹⁾
斎 藤 寿 義⁽²⁾

1 緒 言

蓄電池隔離板用材については実際に使用される樹種がヒノキ材のみに限定され材の入手がかなり困難になっていること、またヒノキ材のごとき競合する用途の多い樹種を製品歩留りの悪い隔離板に多量に使用するの、木材利用の合理化の点からみて得策でないこと等の見地からすでに著者の1人がヒノキ材にかわる樹種の検討を行つた¹⁾。その結果ヒノキ材以外の10樹種について規格試験による特性を検討した結果、コウヤマキ、アカマツ、モミ、トドマツ、エゾマツ等、なかでも、モミ、トドマツ、エゾマツ等は隔離板として充分に使用しうることを明らかにした。しかし、隔離板は実用に際してさらに複雑な因子が働くものであるから、規格試験以外にもさらに実用的性能を検討しなければならないことも指摘した。その後著者達はさらに針葉樹4樹種について前報同様の規格試験を追加して行い、また規格試験上有望な樹種について、乾燥による収縮耐酸化性の試験を行い、また最後にこれら樹種による試作隔離板によつて、実際の電池を組立ててその寿命試験を行つた。これらの結果についてはそのつど速報的に公表してきたが、その成果をとりまとめておくことを要望されることも多いのでこのたびこれらを一括報告することとした。また、隔離板は通常乾燥によつて著しく電気抵抗を増加するので、電液を未注入のままで保存する場合、特に輸出用等として用いられる、いわゆる乾式隔離板においては大きな問題とされていた。この点に関しても乾燥法に対する若干の試験を行つてみたのであわせて報告する。蓄電池用木製隔離板は木材としては工業的な特殊用途であるのに、その製造法は著しく原始的なものである。近時合成樹脂製の隔離板もしだいに実用化されるにいたり、また、木材質を原料とする隔離板もパルプ化あるいは繊維板化した製品が研究されつつある²⁾。将来の蓄電池隔離板はこのような方向に進むべきであろうし、また、それが望ましいが、これら新製品は製品コストがかなり割高なこと、従来の木製隔離板の方が蓄電池極板に対して好ましい影響——リグニンの作用と考えられているが——を与えること、隔離板そのものの需要状況が分散的で大きな設備による工業製品として必ずしも適当ではないことなどの点から木製隔離板が市場から姿を消す事態が早急に到来するとも考えられない。本報告がその間において多少とも木材利用の合理化と隔離板、したがって重要輸出品の一つである蓄電池の性能向上に役だてば著者達の望外の幸である。本研究を行うにあたり、供試材の供与を受けた関係各営林局署、試験に際し多大の御援助を賜わり、また試験の一部に直接あたつていた日本電池株式会社窪川真男、塚田克己両氏、湯浅蓄電池株式会社服部正策氏、山浦正夫氏、古河電池株式会社富田清孝氏その他の方々、試験隔離板の製作に当られた、日本セパレータ製作所、ならびにこの研究を行うにあたり種々御指導御便宜を賜つた当场斎藤場長および小倉木材部長ならびに物理研究室の諸氏に深く感謝の意を表する。

2. 規格試験値および乾燥による収縮率

蓄電池隔離板の性能の指標は日本工業規格 (JIS C2310) によると電気抵抗、引張強さおよび揮発性

(1) 木材部木材材料科長 (2) 木材部木材材料科物理研究室員

有機酸の定量によつて定められる (Table 1)。前報¹⁾においてはヒノキ材以外にアカマツ、ヒバ、コウヤマキ、カラマツ、モミ、トドマツ、ツガ、エゾマツ、シナ、イタヤカエデの10樹種について規格試験を行い、そのうちコウヤマキ、アカマツ、モミ、トドマツ、エゾマツ等が、いずれも規格値より優良な値を示し、ヒノキと同程度あるいはそれ以上になつたが、このたびさらにサワラ、アカエゾマツ、トウヒ、タイワンヒノキを追加して処理方法を変えて規格試験を行つた。規格試験の方法はすべて JIS C2310 によつた。この方法は前報において採用した試験方法とほとんど差異はない。試験片は溝付AR型で Fig 1 に示すような断面

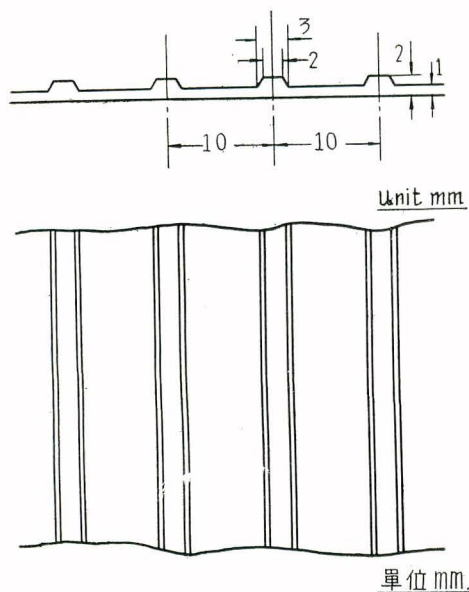


Fig. 1 木製隔離板の断面図
A sectional plan of wooden battery separator.

3%の時 50cc である。これは処理を完全に行わしめるに必要なかつ充分な量と思われる。

Table 1. 規 格 値

Japan industrial standard value of wooden battery separator.

種 別 Classification		電 気 抵 抗 Electrical resistance	引 張 強 さ Tensile strength $\perp$ to grain	揮発性有機酸 N/10 アルカリ消費量 Organic acid with volatility N/10 alkali consumption
乾湿の別 Type	材 質 Wood quality	$\Omega/\text{dm}^2/\text{mm}$	kg/mm^2	
湿 式 Moist	1 種 1st class	0.004 以下 under 0.004	0.08 以上 0.08 or more	4 以下 under 4
	2 種 2nd class	0.004 以下 under 0.004	0.04 以上 0.04 or more	6 以下 under 6
乾 式 Dry	1 種 1st class	0.03 以下 under 0.03	0.08 以上 0.08 or more	4 以下 under 4
	2 種 2nd class	0.03 以下 under 0.03	0.04 以上 0.04 or more	6 以下 under 6

Table 2. 規格試験値 (5樹種)
JIS test value (5 species).

	処 理 Treatment	ヒノキ HINOKI	サワラ SAWARA	アカエゾマツ AKAEZOMATU	トウヒ TOHI	タイワンヒノキ TAIWAN- HINOKI
電 気 抵 抗 Electrical resis- tance $\Omega/dm^2/mm$	O	0.0128	0.0884	0.0796	0.0090	0.0158
	A	0.0041	0.0025	0.0023	0.0023	0.0048
	E	0.0038	0.0021	0.0018	0.0022	0.0035
	C	0.0024	0.0017	0.0023	0.0021	0.0034
	D	0.0021	0.0016	0.0018	0.0018	0.0026
	E	0.0071	0.0024	0.0024	0.0025	0.0040
抗 張 力 Tensile strength to grain kg/mm^2	O	0.289	0.252	0.267	0.257	0.307
	A	0.190	0.165	0.153	0.191	0.240
	E	0.136	0.129	0.207	0.192	0.223
	C	0.169	0.149	0.215	0.203	0.234
	D	0.128	0.132	0.187	0.195	0.193
	E	0.186	0.172	0.211	0.197	0.308
有 機 酸 Organic Acid cc	O	7.3	4.8	14.7	14.7	19.9
	A	2.2	2.1	3.6	1.2	1.5
	B	1.6	2.4	3.0	1.2	3.2
	C	—	2.4	2.4	1.2	3.5
	D	—	1.8	2.7	2.4	2.9
	E	8.2	2.1	3.3	2.4	2.7

A	溶液濃度 3%	加熱温度 80°C	加熱時間 2 時間
B	" "	" "	" 5 "
C	" 1%	" 90°C	" 2 "
D	" "	" "	" 5 "
E	" 0.5%	" 100°C	" 1 "

Table2を見るとサワラはヒノキに比して同一処理の場合電気抵抗が著しく低いが、抗張力もD処理を除けばやや低い。アカエゾマツは電気抵抗は1%液処理でサワラよりやや多い。他はサワラと同程度以下であり、抗張力はA処理を除いてはヒノキを上まわっている。トウヒも同様に電気抵抗はおおむねサワラとヒノキの中間にあり、抗張力はヒノキに勝っている。タイワンヒノキは抗張力がすべてヒノキより大きく、電気抵抗はB、E処理がヒノキより低く他はヒノキ以上である。揮発性有機酸はアカエゾマツおよびタイワンヒノキにやや多いのがみられる。他は特に目だつた傾向もみられない。いずれにせよこれら表中に示した試験値は電気抵抗においてヒノキのA、E処理とタイワンヒノキA処理、有機酸でヒノキのE処理とを除く他は規格に定められた湿式第1種の標準値を十分に満足しており、規格試験値からは各樹種とも隔離板として利用可能である。だがよりよい性能を得るためには、サクラはヒノキに比して弱度の、タイワンヒノキはヒノキに比して少し強度の処理を施す方がよいと思われる。処理法が規格性能に及ぼす影響を及ぼすかを検

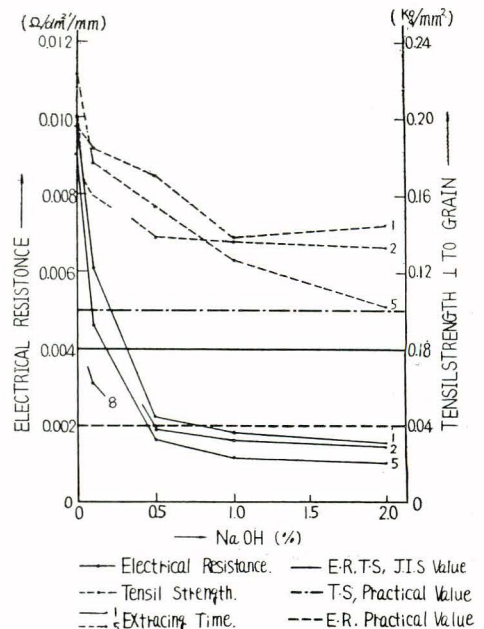
Fig. 2 サワラ材処理別規格試験値
JIS value of SAWARA treated with
various treatments.

Table 3. サワラ材処理別有機酸量 (cc)
The value of organic acid for SAWARA separator with various treatment.

時間 (h) 濃度 (%) Concentration.	1	2	5
0.5	1.6	1.5	2.4
1.0	2.7	1.5	2.1
2.0	2.4	3.0	3.0

するため、サワラ試料について処理液濃度および処理時間を変化せしめて 100°C 液量 200cc で処理を行い、それぞれの処理済試料について規格試験を行つてみた。結果は Fig.2 および Table 3 に示すごとくである。すなわちサワラ材の電気抵抗値は処理液の濃度および時間、特に前者が増加するにつれて急速に低下するが実用的には処理はかなり浅くて済み、それ以上の処理は強度の低下をみるのみでむしろ有害である。この結果からサワラ材に電気抵抗 $0.002 \Omega/\text{dm}^2/\text{mm}$ の値を与える。処理液の濃度と処理時間との関係を見ると Fig. 3 のようになる。同様

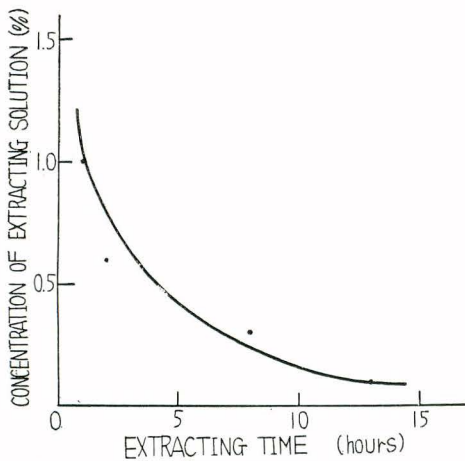


Fig. 3 サワラ材に電気抵抗 $0.002 \Omega/\text{dm}^2/\text{mm}$ の値を与える処理液濃度と処理時間の関係
Relation between treating and concentration of extreating solution that is given the value of electrical resistance of SAWARA separator as $0.002 \Omega/\text{dm}^2/\text{mm}$.

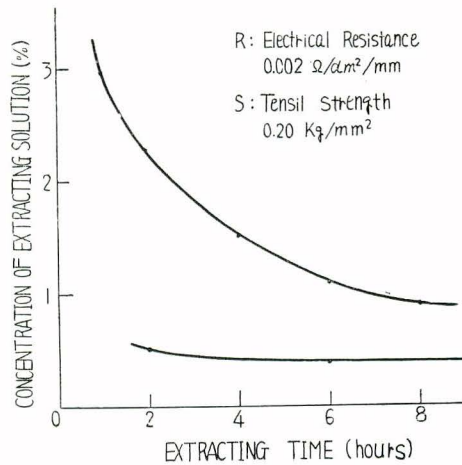


Fig. 4 桧材に電気抵抗 $0.002 \Omega/\text{dm}^2/\text{mm}$ および抗張力 $0.20 \text{ kg}/\text{mm}^2$ の値を与える処理液濃度と処理時間の関係
Relation between treating time and concentration of extreating solution that are given the value of electrical resistance $0.002 \Omega/\text{dm}^2/\text{mm}$ and tensile strength $0.20 \text{ kg}/\text{mm}^2$ of SAWARA-separator.

の過程によつて求めたヒノキ材の同一抵抗値、あるいは同一抗張力を与える。

処理条件 Fig. 4 に比較すると同一の抵抗値をうるための処理条件に格段の差があることが明らかである。なお、有機酸については Table 3 のごとくで処理条件と密接な関係は見られないが、すべて規格値以下で実用上差し支えない程度の量であつた。これを要するにこの範囲内の樹種では処理条件を適当に選ぶことによつて規格に合格する性能をうるということが容易であるといえよう。この結果はまた杉田氏⁵⁾の結果とも一致する。つぎにこれらの樹種が規格に定める値を満足させたとして、次に問題になるのは処理済隔離板の乾燥に基づく収縮である。一般に隔離板は湿式と称して処理済隔離板を飽水状態のまま使用するのが普通であつて、この場合収縮は問題とならないはずであるが、実際は組立工程において若干乾燥してしまう場合もあり、あるいは組み立てた電池に電液を注入せずに放置しておく場合も多いため、あまり収縮のはなはだしいものは使用が困難となる。木材は素材のままでは繊維飽和点までは収縮を伴わないが、あるいは収縮がきわめて少ないが、苛性曹達処理をしたもの、ことに隔離板のように薄いものは外界の影響を受けやすくかなり高含水率から収縮

をはじめ。Fig. 5 はAR型ヒノキ製市販隔離板(15cm×14cm 溝付)を研究室内に10枚を放置してその全乾含水率の変化に対する収縮率を調べたものであるが、個体差はあるがいずれも相当高含水率のところから収縮をはじめていることがわかる。収縮率はJIS規格にも規定はなく、一応ヒノキ製隔離板を用いるかぎりにおいてFig.5程度の収縮は実用上許容されているとみて差し支えない。ヒノキ以外の樹種を用いた場合、ヒノキ程度の収縮率以下であれば、この面からもな

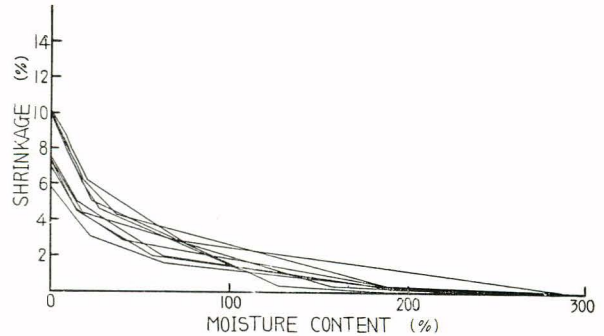


Fig. 5 室内に放置せるヒノキ製市販隔離板の含水率と収縮率
Relation between moisture content and shrinkage
during the drying coarse with HINOKI separator
(market goods) held in room.

んな問題はないことになる。Table 4 はC処理をほどこした隔離板を室内に一昼夜放置した場合の収縮率の一例であり、Fig. 6 はD処理をほどこした、隔離板を室内に放置して気乾状態となし、それ以後は60°Cの定温器内で乾燥し、最後に100°Cにおいて全乾状態として、全乾含水率に対する収縮率を調べたものである。ともに樹種により著しい差がある。ことにエゾマツ、アカエゾマツ、トドマツは収縮率が著しく大きく、またシナノキは特にはなはだしい。収縮のはなはだしい隔離板の木口断面を鏡検すると細胞膜は著しく収縮しており、むしろこのような収縮性はこれを利用することにより彎曲材の製造等が考えられるが隔離板としてはつごうが悪い性質である。この原因については、Hemicellulose の離脱のみとは考えられず、色素など樹種特有の成分の化学変化も考えられるが明らかでない。またコウヤマキは著しく収縮率が少ない。シナノキ

Table 4. C処理をほどこしたものの収縮率(24時間放置)
The shrinkage of wooden battery separator of every kinds species.

樹種 Species	収縮率 (%) Shrinkage	含水率 (%) Moisture content	樹種 Species	収縮率 (%) Shrinkage	含水率 (%) Moisture content
ヒノキ HINOKI	3.4	35.0	エゾマツ EZOMATSU	10.7	25.8
アカマツ AKAMATSU	3.4	24.3	シナ SHINA	10.0	29.0
ヒバ HIBA	2.2	25.0	イタヤ ITAYAKAEDE	5.1	26.7
コウヤマキ KOYAMAKI	0.9	24.0	アカエゾマツ AKAEZOMATSU	11.8	21.6
カラマツ KARAMATSU	3.2	26.0	ブナ BUNA	15.9	25.7
モミ MOMI	2.0	24.3	ミズメ MIZUME	14.6	25.3
トドマツ TODOMATSU	5.4	31.0	カツラ KATSURA	44.7	28.6
ツガ TSUGA	1.2	24.3	トチ TOCHI	17.9	22.0

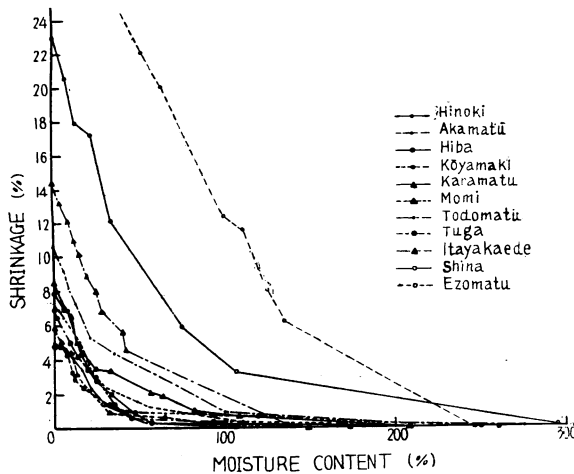


Fig. 6 D 処理をほどこした各種隔離板の含水率変化と収縮率
Relation between moisture content and shrinkage during the drying coarse with various species separators treated by D-treatment.

吸収紙で圧して水分の減少をはかる方法が用いられる。吸収紙によって乾燥した場合先へのべた収縮率がどの程度のもとなるかの傾向を明らかにする目的で処理法を変えたアカエゾマツ、トウヒ、サワラの3樹

種製の隔離板を上質の吸収紙に交互にはさんで徐々に乾燥し、最後に炉乾して全乾含水率に対する収縮率の変化を調べた (Fig. 7, 8, 9)。試料は処理済の 10 cm 角の隔離板を横方向に 2 cm 巾に切断したもので、それぞれ 3 枚宛の平均値である。3 枚相互間の偏差は著しいものではなかったが、アカエゾマツ、トウヒでは、図に見るように処理条件が異なるとかなり収縮率の差が見られる。収縮率の最も少なかったのは A 処理であり、前報同様処理温度と処理時間の少ないものが材質の変化が少ないことを示しているとも考えられる。これにくらべてサワラは各処理を通じて著しく収縮率が少なく、処理法のいかに問わず、収縮しにくいことを物語っている。Fig. 10 に針葉樹 10 樹種について、一応処理品が実用可能と思われる共通処理 (100°C 2%, 2 時間) をほどこし、同様に吸収紙乾燥による収縮率試験を行つた結果を示すが、図中ヒノキの収

が収縮しやすいといわれながらヒノキの代用材として下級の隔離板に使われていることを考えれば収縮の著しい樹種でも隔離板に使えないことはないが、これは下級品、著しく特殊なものを対象とした場合にかぎり、これらの樹種で良質な隔離板を製作することは処理法を変えなければ困難であろう。

後述するように隔離板には乾式のものがある。

乾式隔離板は湿式隔離板を乾燥したものであるが、この際収縮をできるだけ僅少にとどめ、また電気抵抗をできるだけ増大せしめないため従来、隔離板を空气中に放置せず腊葉を作る場合のように、

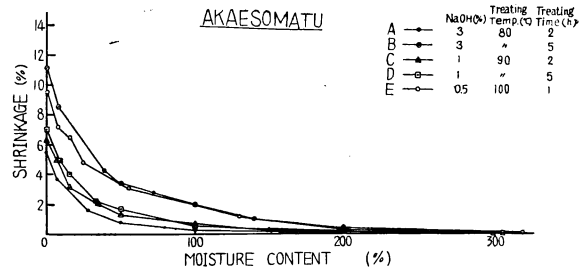


Fig. 7 吸収紙にて乾燥せる隔離板の含水率変化と収縮率 (アカエゾ)

Relation between moisture content and shrinkage during the drying coarse with separator dried by blotting-paper (AKAEZO).

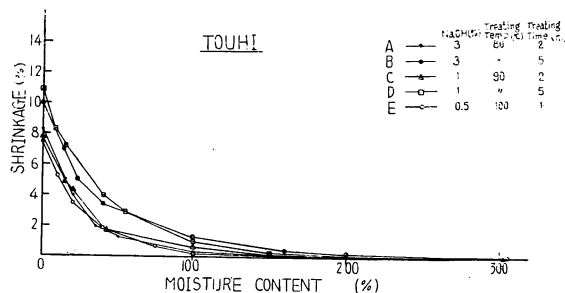


Fig. 8 吸収紙にて乾燥せる隔離板の含水率と収縮率 (トウヒ)
Relation between moisture content and shrinkage of separator dried with blotting-paper method. (TOCHI)

縮率は他の樹種をしのいで小さいにもかかわらず、前記サワラの収縮率は処理条件のいかに問わずそれをしのぐものと考えられる。なお、図に見るように処理法が適当でない影響も考えられるが、トドマツ、エゾマツ、アカエゾマツはやはりきわめて大きい収縮率を示している。サワラについてはさらに実用上の参考として、前記のように、処理液濃度および処理時間を変化せしめて、同様収縮率を測定した。その結果を Fig. 11 に示す。

3 耐酸化試験

隔離板は稀硫酸中に浸漬されて常時通電され、電気化学的な酸化現象を呈する。したがって、隔離板の耐久性を考える場合には、必ずしも規格試験の値によつてのみその品質を云々することはできない。本来はもつと直接的に耐酸性より、むしろ電池中における耐酸化性が明らかにされる必要がある。この点に関しては従来適当な試験法がなく、耐酸強度を測定する¹⁾⁵⁾とか、海軍規格に見られたように、酸分解有機物量の定量等がなされたにすぎなかつた。著者らは実際の電池に近い状態、すなわち、稀硫酸中に試料を浸し、鉛板で挟んで直流電流を通電することにより、隔離板の耐久性を検討する目的で次のような試験を行った。

(1) 耐酸性試験による重量、厚さ、および電気抵抗の減少

Fig. 12, 13 のごとく硝子槽中に試料を2枚の鉛板間にはさんで稀硫酸中に水平に置き、上から重錘により加圧して両鉛板間に蓄電池により一定の直流電流を流す。隔離板は徐々に消耗してその重量、厚さおよび電気抵抗を減ずる。一定時間後にその減量を測定すれば隔離板の消耗程度が明らかになるはずである。著者らはこの考えに従つて各種隔離板の消耗状態を調べた。測定には日本電池株式会社および湯浅蓄電池株式会社の協力を仰いで実用的な検定法として役立たせうかどうかを検討して

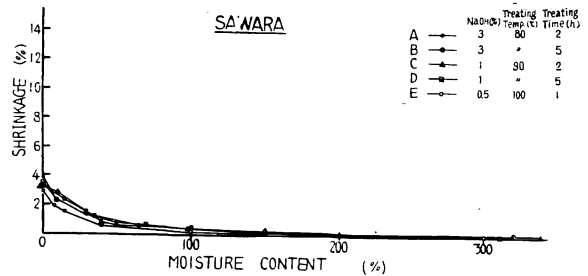


Fig. 9 吸取紙にて乾燥せる隔離板の含水率変化と収縮率 (サワラ)

Relation between moisture content and shrinkage of separator dried with blotting-paper method. (SAWARA)

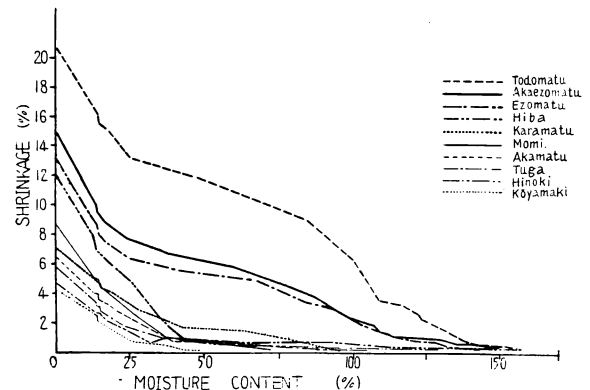


Fig. 10 実用可能な 10 樹種隔離板の吸取紙にて乾燥した場合の含水率変化と収縮率

Relation between moisture content and shrinkage of ten species of separators, these are assumed to be practical use, dried with blotting-paper method.

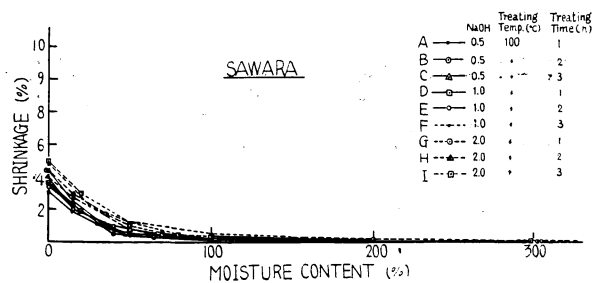


Fig. 11 サワラ材隔離板 9 処理の吸取紙にて乾燥した場合の含水率変化と収縮率

Relation between moisture content and shrinkage of separator, treated with nine kinds of treatments and dried with blotting-paper method. (SAWARA)

Fig. 12, 13 のごとく硝子槽中に試料を2枚の鉛板間にはさんで稀硫酸中に水平に置き、上から重錘により加圧して両鉛板間に蓄電池により一定の直流電流を流す。隔離板は徐々に消耗してその重量、厚さおよび電気抵抗を減ずる。一定時間後にその減量を測定すれば隔離板の消耗程度が明らかになるはずである。著者らはこの考えに従つて各種隔離板の消耗状態を調べた。測定には日本電池株式会社および湯浅蓄電池株式会社の協力を仰いで実用的な検定法として役立たせうかどうかを検討して

Table 5.
Consumptional condition after 144 hours proof test of

試 験 別 Kinds of test 種 別 Species	厚 さ (4 枚/mm) Thickness (4 leaves/mm)		
	通 電 前 Thickness before flowing current	通 電 後 Thickness after flowing current	減 量 (%) A loss of thickness
檜 HINOKI	8.01	6.88	14.2
モ ミ MOMI	7.71	7.16	7.1
コウヤマキ KŌYAMAKI	8.01	7.50	6.4
カラ 松 KARAMATSU	7.98	7.36	7.7
ツ ガ TSUGA	7.86	7.19	8.6
ヒ バ HIBA	7.88	7.19	8.7
ト ド 松 TODOMATSU	8.21	7.26	11.6
エ ゾ 松 EZOMATSU	8.53	7.94	6.9
赤 エ ゾ 松 AKAEZO-MATSU	7.89	7.00	11.3
赤 松 AKAMATSU	8.24	7.14	13.3
サ ワ ラ SAWARA	7.69	6.28	18.4

試験条件 (Test condition): 硫酸比重 (Density sulphuric acid) 1.300 (20°C) 温度 (Tmep.)

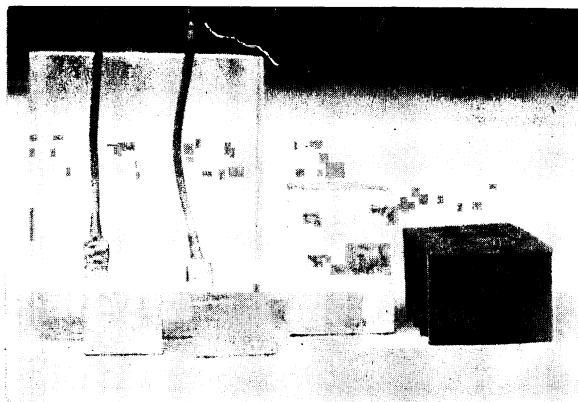
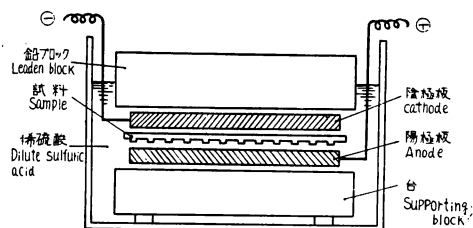


Fig. 12, Fig. 13 耐酸化試験装置
The apparatus for oxidation-proof test of
battery separator.

もらつた。その結果を Table 5 および Table 6 に示す。試験条件は表中に記載したとおりであるが、電気抵抗の測定は JIS規格に従い測定し、重量は Table 5 においては浸漬前に同種、同型の試料を電気恒温器中で 100°C で 24 時間乾燥した後測定し、浸漬後のものは試料を取りだして水洗後同様に乾燥重量を測定した。Table 6 については浸漬前の試料を水中から引上げ 1 分間空中に懸垂して水滴を滴化させたのち秤量し、浸漬後は同様に充分水洗したのち同様に秤量した。厚さについては浸漬前後とも湿潤状態において 4 枚を重ねて 2kg の錘をのせダイヤルゲージで平均厚さを測定した。試料としては、ヒノキ、モミ、コウヤマキ、カラマツ、ツガ、ヒバ、トドマツ、エゾマツ、アカ

エゾマツ、トウヒ、アカマツ、サワラの樹種について AR 型溝付のものをを用い、処理後水中に保存したものを

各種隔離板の消耗状態
wooden battery separator of every kinds species.

電 気 抵 抗 ($\Omega/\text{dm}^2/\text{mm}$) Electrical resistance			重 量 (1枚/g) Weight (1 leaf/g)		
通 電 前 Resistance before flowing current	通 電 後 Resistance after flowing current	減 量 (%) A loss of resistance	通 電 前 Weight before flowing current	通 電 後 Weight after flowing current	減 量 (%) A loss of weight
.00187	.00128	31.6	2.65	1.53	42.3
.00249	.00164	34.1	3.03	2.14	29.4
.00686	.00320	53.4	2.61	1.94	25.6
.00213	.00133	37.6	3.35	1.88	43.9
.00348	.00161	54.7	3.23	2.07	35.9
.00210	.00132	37.1	2.60	1.66	36.0
.00280	.00117	58.2	3.19	1.91	40.2
.00467	.00195	58.2	3.24	2.36	27.0
.00336	.00143	57.4	2.98	1.80	39.7
.00238	.00109	54.2	3.01	1.68	44.3
.00203	.00114	44.0	1.48	1.03	30.1

45°C, 荷重 (Load) 2 kg, 通電電流 (Current) 3.0 A/cm²

Table 6. 各種隔離板の消耗状態 Consumptional condition after 45 hours proof test of
wooden battery separator of every kinds species.

試 験 別 Kinds of test 種 別 Species	重 量 (1枚/g) Weight (1 leaf/g)			備 考 Remark
	通 電 前 Weight before flowing current	通 電 後 Weight after flowing current	減 量 (%) A loss of weight	
檜 HINOKI	21.8	12.1	44.3	45時間以下でショートしたものを含む Contain a sample which short circuited for less than 45 hours.
モ ミ MOMI	21.5	11.5	46.8	
コウヤマキ KÖYAMAKI	21.9	9.9	54.8	
カラ松 KARA-MATSU	22.4	14.8	34.0	
ツ ガ TSUGA	21.4	13.5	36.8	45時間以下でショートしたものを含む Contain a sample which short circuited for less than 45 hours.
ヒ バ HIBA	21.8	10.5	51.5	
トドマツ TODO-MATSU	21.3	13.2	38.3	
エゾマツ EZOMATSU	23.9	13.0	45.5	
赤エゾ AKAEZO-MATSU	23.7	12.7	46.0	45時間以下でショートしたものを含む Contain a sample which short circuited for less than 45 hours.
唐 檜 TOHI	22.1	9.5	57.5	
赤 マ ツ AKAMATSU	21.2	10.4	48.3	
サワラ SAWARA	20.8	8.6	58.5	

Table 7.
Consumptional condition after 144 hours proof test of SAWARA separators

試 験 別 Kinds of test 処 理 別 Kinds of treatment	厚 さ (4 枚/mm) Thickness (4 leaves/mm)			電 気 Electrical
	通 電 前 Thickness before flowing current	通 電 後 Thickness after flowing current	減 量 (%) A loss of thickness	通 電 前 Resistance before flowing current
A	8.29	6.94	16.2	.00266
B	8.28	6.74	18.5	.00225
C	8.17	6.96	14.8	.00172
D	8.31	6.56	21.0	.00220
E	8.03	6.86	14.6	.00199
F	8.27	6.66	19.5	.00176
G	7.94	6.99	12.0	.00161
H	7.69	6.28	18.4	.00203
I	8.04	7.04	12.4	.00133

Table 8. サワラ材隔離板処理別消耗状態
Consumptional condition after 45 hours proof test SAWARA separators treated with every kinds of conditions.

試 験 別 Kinds of test 処 理 別 Kinds of treatment	重 量 (1 枚/g) Weight (1 leaf/g)			備 考 Remark
	通 電 前 Weight before flowing current	通 電 後 Weight before flowing current	減 量 (%) A loss of weight	
A	20.8	9.9	52.2	45時間以下でショートしたものを含む Contain a sample which short circuited for less than 45 hours.
B	20.5	9.5	53.5	
C	21.3	8.4	60.7	
D	21.1	9.8	53.6	
E	21.1	8.6	59.3	
F	20.9	8.2	61.0	"
G	21.0	8.4	59.7	
H	21.1	9.6	54.6	45時間以下でショートしたものを含む Contain a sample which short circuited for less than 45 hours.
I	20.8	9.0	56.9	

70×70 mmの寸法にカミソリで切断して用いた。処理は全部一様に 100°C, 2%, 2時間とした。Table 5, 6によると重量, 厚さ, 電気抵抗のそれぞれを基準にした測定値は必ずしも密接な関係はなく, またa条件, b条件を比較してもそれぞれ一致しない部分が多く見られる, Table 7, 8はサワラ製隔離板で前記9種類の処理を行つたものについて同様の試験を行つた結果であるが, 処理程度との相関関係はあまり見られない。これは重量の測定も厚さの測定も飽水状態で測定され, あるいは浸漬前後において別試料を用いたため

サワラ材隔離板処理別消耗状態

treated with every kind of conditions.

抵抗 ($\Omega/\text{dm}^2/\text{mm}$) Resistance		重量 (1枚/g) Weight (1 leaf/g)		
通電後 Resistance after flowing current	減量 (%) A loss of resistance	通電前 Weight before flowing current	通電後 Weight after flowing current	減量 (%) A loss of weight
.00128	51.9	1.93	1.31	32.1
.00105	53.3	1.68	1.24	26.1
.00100	21.3	1.81	9.19	34.8
.00111	49.5	2.07	1.25	39.6
.00102	48.7	1.63	1.24	23.9
.00111	36.9	1.65	1.27	23.1
.00099	38.5	1.58	1.16	26.6
.00114	43.8	1.48	1.03	30.4
.00105	31.1	1.88	1.40	25.5

測定精度が低かつたこと、電気抵抗の測定は消耗が部分的にムラであつたため、その影響が著しいことなどのためであろうが、根本的には、隔離板がなんらかの原因である部分から消耗を始めるとその部分は他の部分に比し、電気抵抗が低くなり電流密度が大きくなるからであろう。したがつて、その部分は一層消耗が早められ、加速度的に消耗する結果、偶発的な原因に左右される分散が大きいのではないかと思われる。Fig 14 に通電後の試料の状態の 2, 3 の例を示すが表面の荒れ方は一ようでなく、部分的に短絡してピンホールをあいたものも見受けられる。

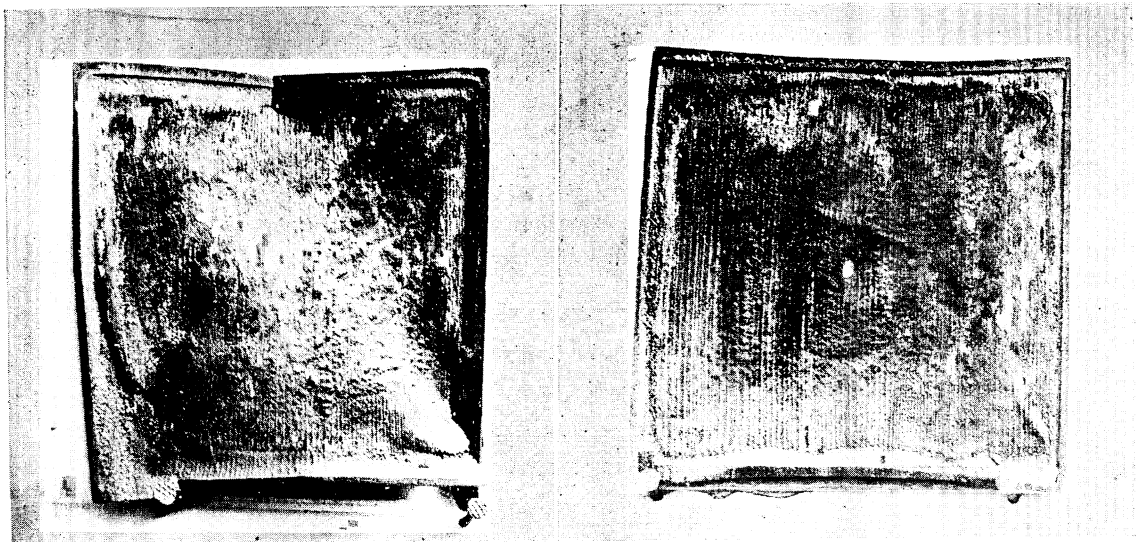


Fig. 14 耐酸化試験後の隔離板の例

Same examples of test separators after flowing current on the oxidation-proof test.

(2) 耐酸化試験による短絡時間の測定

著者らはさらにこれらの点を考慮して各隔離板の減量のかわりに隔離板が、(1) 同様装置中で短絡に到る時間を測定することにより、その耐久力も判定しようとした。蓄電池がその性能を失うにはいろいろの原因が考えられるが、直接隔離板に基因するものは隔離板の短絡である。この場合前同様に偶発的な原因(電極板の隔離板への部分的圧着、隔離板の微細構造のムラ等)が強く働くが、このような短絡を起しやすい条件の有無を直接測定する意味では、有意義であると思われる。この方法は日本電池窪川氏などによつて考案された²⁾ものであるが、(1)と同様の試料について試験を行つたところ、おおむね妥当な結果が得られた。装置は Fig. 12, 13 に示したものと同様であるが、荷重や通電条件等が Table 9 に記したように前と多少異なつてゐる。この状態において通電を開始してから、電圧を連続的に測定すれば、隔離板の消耗に応じて抵抗値が下るので電圧がわずかずつ下ってくるが、ついに隔離板が短絡する状態に達するとどうぜん電圧は急激に低下して帰零する。通電開始からこのときまでの時間を測定すれば短絡時間、したがつて隔離板の耐久力を

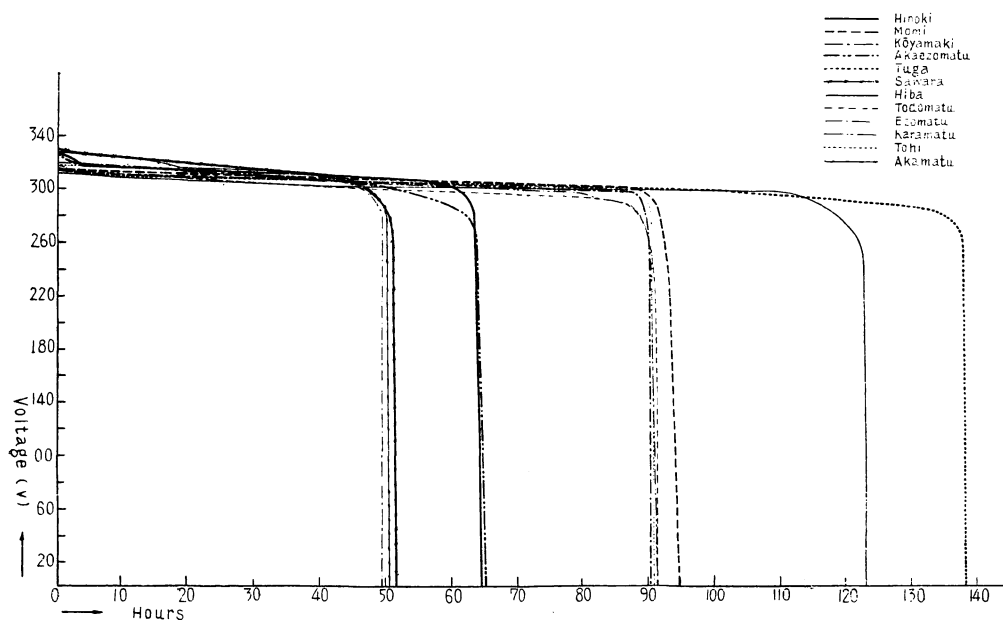


Fig. 15 通電電流を一定に保つた場合の経過時間と電圧との関係の一例

A example of curve of the voltage changing with time when it is constantly kept to flow the current.

測定できる。Fig. 15 は経過時間に対する電流を一定に保つ場合の電圧曲線の一例である。このようにして電圧の急降下した点から短絡時間を求め、さらに隔離板の厚さの異なる影響を防ぐために厚さ 1mm 当りの値に換算して短絡時間とした測定の結果を Table 9 に示す。この結果は 3 回の測定値の平均である。この程度の試験によつて樹種全体の傾向を云々するわけには行かないが、表によると、カラマツ、トウヒ、コウヤマキはヒノキと同程度であり、モミ、ツガ、ヒバ、アカマツはヒノキより耐久度が大で、エゾマツ、トドマツ、アカエゾマツ、サワラは耐久度が小さいことになる。しかし、これは各樹種を全部同一条件で処理をしたものであるから、必ずしも直接隔離板としての各樹種の比較にはならない。たとえば前述したように、サワラはヒノキに比し著しく弱い処理を適当とするのであるから、同程度の電気抵抗を有する隔離板同志を比較す

Table 9. 耐酸化試験における各種隔離板の短絡時間
The time to short-circuit of various separator on the oxidation-proof test.

種 別 Species	短絡開始時間 Time at (h/mm) short-circuit occurs
楡 HINOKI	88. 20
モ ミ MOMI	102. 30
コウヤマキ KŌYAMAKI	84. 40
カラマツ KARAMATSU	88. 00
ツ ガ TSUGA	141. 40
ヒ バ HIBA	107. 00
トドマツ TODOMATSU	53. 20
エゾマツ EZOMATSU	50. 40
赤エゾマツ AKAEZO- MATSU	69. 20
タ ウ ヒ TOHI	86. 40
赤 マ ツ AKAMATSU	106. 00
サ ワ ラ SAWARA	60. 40

試験条件 (Testing condition)
硫酸比重: 1.300 (20°C) 温度 45°C

Density of sulphuric acid: 1.300(20°C) Temp.: 45°C

荷重 : 5kg 通電電流 2.5A/25cm²

Load : 5kg Current : 2.5A/25cm²

Table 10. 耐酸化試験におけるサワラ
材隔離板各処理別の短絡時間
The time to short-circuit of SAWARA
separator with various treatment on
the oxidation-proof test.

処 理 別 Kinds of treatment	短絡開始時間 Time at short-circuit occurs
	h m
A	92. 30
B	73. 30
C	46. 00
D	70. 30
E	69. 00
F	42. 00
G	70. 30
H	48. 00
I	38. 30
ヒノキ市販品	56. 00

試験条件

Table 9 と同じ。

る方がよいと思われる。この点を確かめるために、ふたたび処理条件 (処理時間, 処理液濃度) を異にするサワラ製隔離板について全く同様に試験を行い、同時に比較のため市販ヒノキ製A R型隔離板についても試験を行つ

た。その結果を Table 10 に示す。表から処理の浅いほど、耐久力が増加することが明らかであるが、なお市販ヒノキ製隔離板の値および Fig. 3 と合わせて考えると電気抵抗 0.002 Ω/cm²/mm とした場合サワラの短絡時間は 70 時間程度となり、ヒノキ市販品の 56 時間より多く、サワラはヒノキに比し耐久力が劣つてはいないこと、Table 9 の処理条件はヒノキに対しては不足で、サワラにとつては過度であつたことなどが考えられる。

4. 実 用 試 験

以上のべたように規格試験, 収離試験, および耐酸化試験により, かなりの樹種が隔離板として実用に供しうることが明らかとなつたが, 蓄電池内における隔離板の作用およびその分解等についてはまだ明らかでない点も多いので, 従前の試験の結果を実際に活用するためには, さらに直接これらの隔離板をもつて電池を組み立ててその性能および耐久性を調べることが望ましい。

著者らは前述した利用可能な樹種中から, 供給事情, 加工性等において適当と思われる樹種としてサワラ, エゾマツ, トドマツ, アカエゾマツ, トウヒ, タイワンヒノキを選び, これに比較のためヒノキを加え, さらに

ヒノキ製の市販隔離板を加えて、それぞれ自動車用の蓄電池を組み立て実際に充放電試験を行つてみた。試験は日本電池株式会社京都工場および湯浅電池株式会社高槻工場において両社の試験設備によつて行つた。隔離板は自動車用 A R 型溝付 ($138 \times 147 \times 2\text{mm}$, ただし溝の部分の厚さ 1mm) のものを用い、前項同様にそれぞれの樹種に適当と思われる処理を行つて電気抵抗をほぼ一定にそろえた。処理条件および処理済試料の規格試験による特性は Table 11 のごとくである。表に示すごとく電気抵抗は $0.00121 \sim 0.00138$ の範囲におさまっている。なおサワラのみは処理条件を変えた 2 種類を用意した。

試料はこのために特に製作した柱目取り隔離板各樹種約 400~500 枚中から、無作意に 100 枚あてを抜きとつて 2 分し、それぞれを試験に供した。



Fig. 16 蓄電池の組み立て
Formation of storage battery with
wooden separator.

時間を記録し、さらに 10A で、端子電圧、電解液の比重が一定になるまで充電を行いさらに同様のことをつづけるのである。これを繰り返すとしだいに電池の容量は低下するが、遂に 20 時間率容量 (110Ah) の 40% , 44Ah 以下に低下し、ふたたび上昇しないことを確認したときに寿命試験を終了する。放電時間でいえばちやうど 1.70V まで低下する時間が 1 時間 6 分になったところがこの点である。規格ではこの点に達するまでの充放電サイクルが 300 回以上であれば合格とされている。このような方法で試験を行つた結果は、20 時間率容量試

験法は JIS D 5301 自動車用蓄電池試験方法によるもので、その概要は次のごとくである。すなわち、Fig. 16 のごとく供試隔離板を用いて 3 MA 型 6 V 自動車用電池を組み立て比重 1.28 の稀硫酸を注入して、各樹種 3 cell ずつ 9 個を直列につなく。1 cell には隔離板 14 枚が併列にはいつている。この電池に対し 5.5A で 50 時間初充電を行い、後電池電解液温度 $25 \pm 2^\circ\text{C}$, 放電電流 5.5A で、放電電圧が 1 cell 当り 1.75V に達する迄放電を継続する。これが 20 時間率容量試験と呼ばれるもので、この時間が 20 時間以上であれば蓄電池は良質なことを示す。つぎに電池を恒温水槽中で $40 \sim 45^\circ\text{C}$ の電解液温度に保ち (Fig. 17), 40A で 1 時間すなわち 40Ah の放電を行い、ひきつづき 10A の充電電流で 5 時間、すなわち 55Ah の充電を行い、この放電および充電をあわせて 1 回とし、同様操作を 25 回継続する。25 回目に 40A の放電電流で放電終止電圧が 1 cell 当り 1.70V になるまで全放電試験を行う。この



Fig. 17 恒温水槽内で試験中の供試蓄電池
The test battery indicated with the constant
temperature water bath.

Table 11. 実用試験に供した各種隔離板の処理条件および特性
The treating conditions and same characters of various kinds of separator
that were used on available test.

種 別 Species	処 理 条 件 Treating condition		電 気 抵 抗 Electrical resistance ($\Omega/dm^2/mm$)	抗 張 力 Tensile strength (kg/mm^2)	有 機 酸 Organic acid (cc)
	NaOH (%)	時 間 Time(hrs)			
サ ワ ラ A SAWARA (A)	0.8	1.0	0.00136	0.115	1.44
サ ワ ラ B SAWARA (B)	0.5	2.0	0.00130	0.129	1.44
ヒ ノ キ HINOKI	1.0	5.0	0.00121	0.159	1.94
タイワンヒノキ TAIWANHINOKI	1.0	6.7	0.00138	0.157	0.80
ト ウ ヒ TÔHI	0.8	2.0	0.00124	0.124	0.94
エ ゾ マ ツ EZOMATSU	1.0	2.0	0.00130	0.103	0.94
ア カ エ ゾ マ ツ AKAEZOMATSU	0.8	2.0	0.00128	0.128	0.94
ト ド マ ツ TODOMATSU	0.9	2.0	0.00126	0.125	2.34
市 販 品 (ヒノキ) Market goods (HINOKI)	—	—	0.00130	0.105	0.80

験については、いずれも 20 時間以上あり、特に隔離板の影響に基づく劣化現象はなんら見られなかつた。また、寿命試験については、Fig. 18, および Fig. 19 に充放電回数に対する容量(放電時間)を示す。

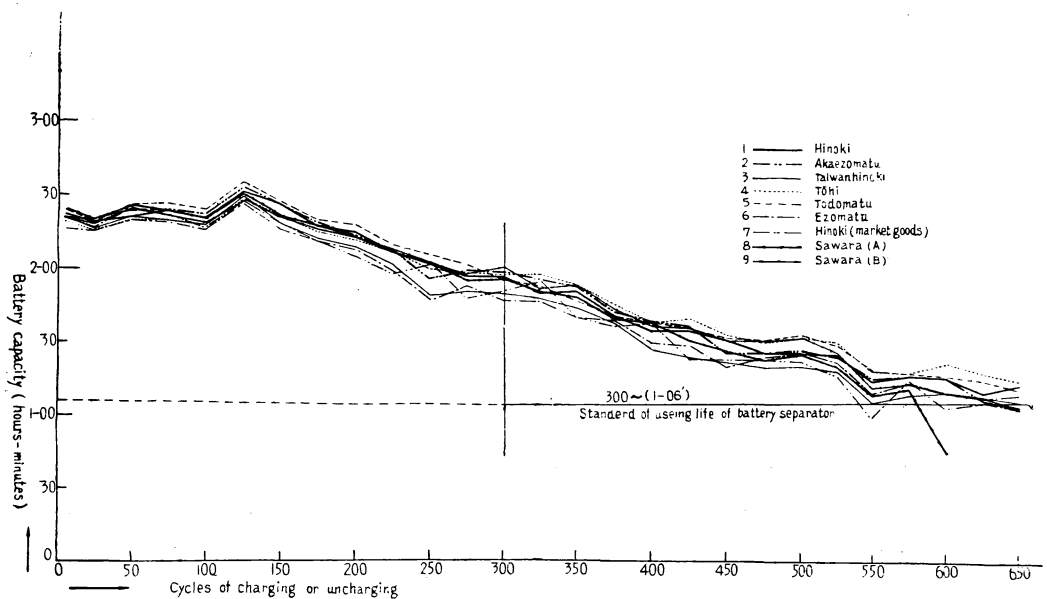


Fig. 18 充放電回数と容量(放電時間)との関係
The relation between battery capacity and cycles of charging or uncharging.

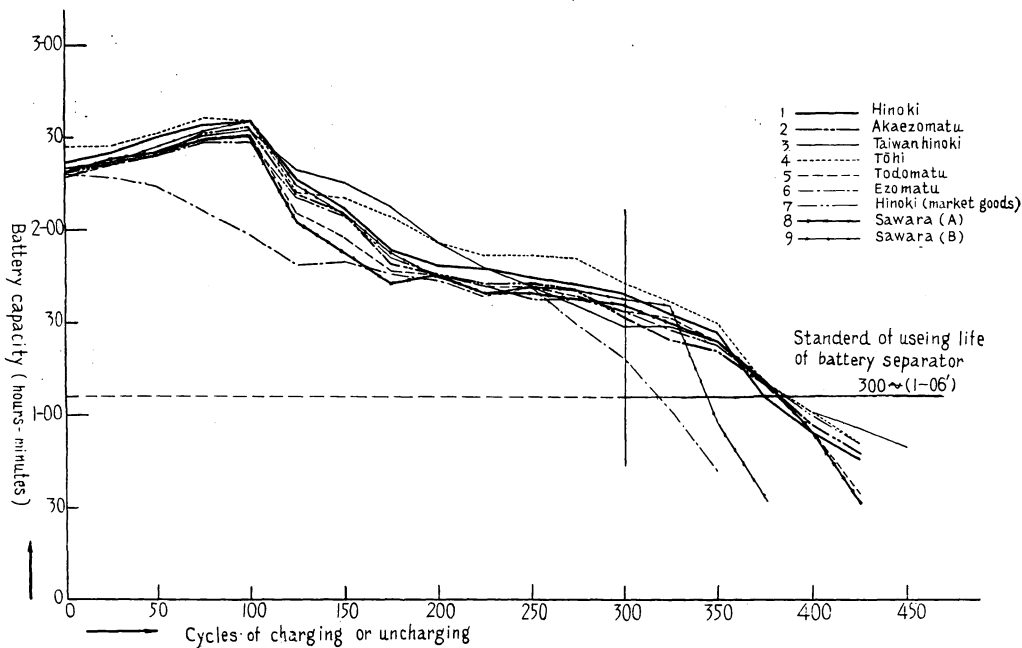
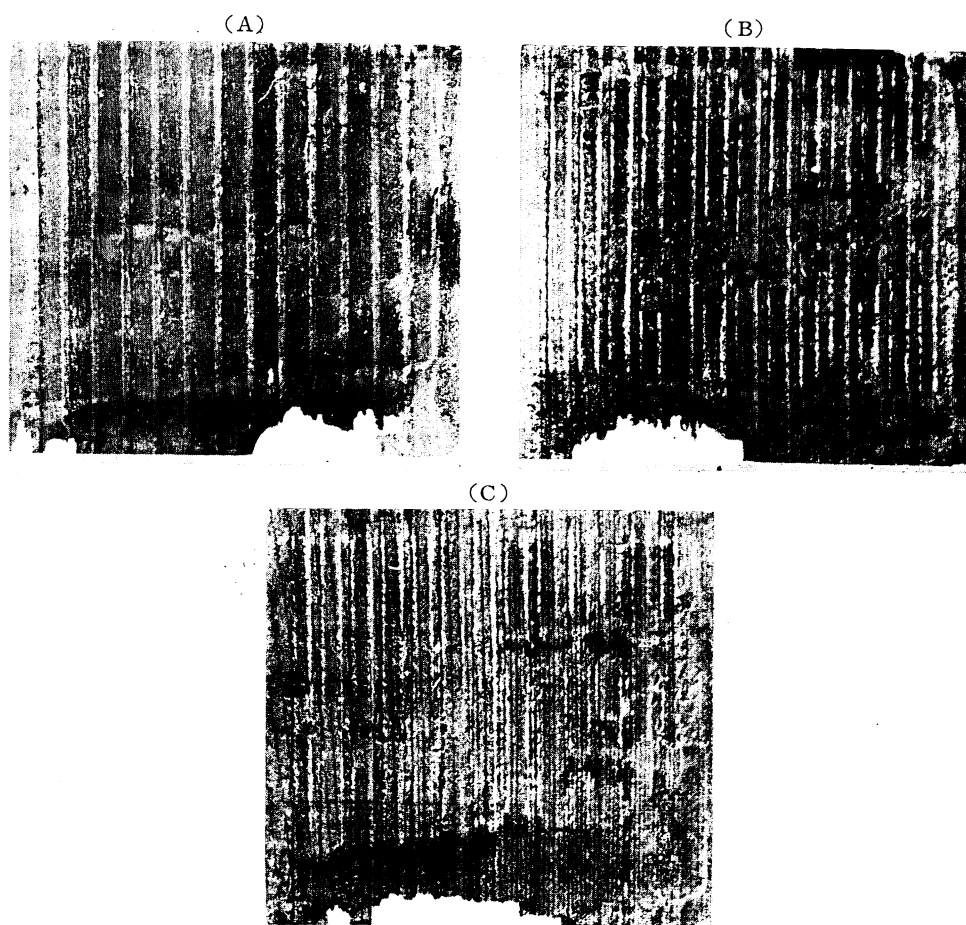


Fig. 19 充放電回数と容量（放電時間）との関係
The relation between battery capacity and cycles of charging or uncharging.

両図ともどの隔離板を使用した電池も規格値の 300 回は充分に超過しており、実用に耐えることを示している。両図を比較して Fig. 19 の方が Fig. 18 に比してかなり寿命回数が短いのは、試験効果促進のために特殊ペーストを用いて容量の減少を早めたものであるが、それでもなお 300 回以下には下つていない。ただ、Fig. 19 においてサワラ(B)およびエゾマツが試験後半において急に容量降下が大きくなっているが曲線の形からおしてこれは電池内部において一部作用物質微粒子の側面短絡が起つて容量低下を見たものと考えられる。Fig. 18 においては寿命は 550~650 回以上にも達しており、規格の倍以上の寿命があること、はじめに示した電気抵抗によつて明らかなごとく、本試験に用いた隔離板はやや過度と見られる処理を施こしてあつたにもかかわらず、この結果を得たことは、一応これら隔離板が実用上必要かつ充分な性能を具えているものと考えられる。樹種別の曲線を検討してみても、樹種間に特に有意な点があるとは思えないが、しいていえば、Fig. 18 においてはサワラ(B)およびヒノキ製市販隔離板が終末において若干容量低下が過大なように見え、Fig. 19 においては、先に記したサワラ(B)、エゾマツの他ヒノキ製がやや容量低下が多いように思われた。試験終了後蓄電池を分解、隔離板を取り出して見たが (Fig. 20)、肉眼的に見た表面（主として酸化されるのは陽極に面する溝のついた面である）の状態に特に顕著な差異は見られなかつた。しいていえば、タイワンヒノキ、アカエゾマツにやや陰極板劣化の傾向が、サワラにやや表面の荒れが見られるように思われた。なお試験の終了した隔離板について、横引張強度、重量減少率等を測定してみたが、測定値の分散がはなはだしく特別な傾向は見られなかつた。



A: HINOKI—Cell No. 1 B: (SAWARA)—Cell No. 7
C: (EZOMATSU)—Cell No. 5

Fig. 20 実用試験後蓄電池より取り出した隔離板の例
The examples of wooden separators in the storage battery after available test.

5. 隔離板乾式処理試験

蓄電池の隔離板は通常湿潤状態のまま利用される。しかし、保存や輸送を必要とするときは普通水中に保存し、あるいは密閉して輸送するなどの処理を構ずる場合もあるが、必ずしもこのような方法が取りにくい場合が多い。ことに、実際に蓄電池を組み立てる場合には多少の乾燥を受けて、かなり高い含水率から収縮をはじめることは前に記したとおりである。このように隔離板の乾燥がはじまると同時に電気抵抗もしだいに増加し、ついに気乾状態に達すると著しく高い値となり、ふたたび水中に浸漬してもなかなかもとの値に復帰しない⁸⁾。この現象は古くから知られているが、その原因は明らかにされていない。そもそも隔離板の基本的な性質は隔離板が陰陽両電極を隔離して両極の短絡を防ぎ、かつ作用物質粒子の凝縮による短絡をも防止しながら、一方その微細な間隙より電解液のイオンを自由に通過せしめて電池を形成するにある。電気抵抗が高くなることは必然的にこのイオン導通の微細間隙が減少したことを意味する。実用上の問題としては隔離板は乾燥することにより、引張強度はかえつて増加し、その他の性質も特に劣化することはないので、隔離板の乾燥にとつては電気抵抗の増加と収縮のみが問題となる。近時蓄電池の輸出、さらに隔離板の輸出

も増加するにつれて、乾式隔離板が問題とされるにいたつた。輸出される蓄電池は電池を組み立てて電液を注入しないまま輸送されるのが普通であり、隔離板もしばしば乾式あるいは半乾式のものが要求されるからである。従来は前にも記したとおり、わずかに吸取紙による吸取乾燥法がとられているのみであつた。JIS規格によると乾式隔離板の具うべき電気抵抗値は含水率 20% 以下の試料を比重 ($25 \pm 2^\circ\text{C}$) の硫酸中に 48 ± 1 時間浸漬した時 $0.03 \Omega/\text{dm}^2/\text{mm}$ 以下と定められている。すこし注意深く乾燥を行えば、この程度の電気抵抗値は得られるが、これは必ずしも望ましい値ではなく、湿式と同様な値をうることは困難としても、せめて $0.02 \Omega/\text{dm}^2/\text{mm}$ 以下 0.01 程度に近づけたいことがかねて望まれていた。著者らはこの点を検討するために若干の乾式処理法を比較検討してみた。

(1) 乾燥隔離板に対する減圧浸水の効果

乾式隔離板が電気抵抗の高くなる原因の主要なものとして、細胞腔中に空気が存在することによる吸水性の減少があげられる。この意味で乾式隔離板を使用に際して減圧浸水せしめ、後使用せしめることは電気抵抗を低下せしめる手段としては有効なものと考え、乾式隔離板を水中に沈め容器中の空気を真空ポンプにより減圧してその影響を調べた。試料はヒノキおよびサワラ製AR型薄付を用い、それぞれ 40 枚ずつを未処理材と処理材とに区分した。処理材の処理条件は温度 100°C 、処理液濃度 1%、処理時間はヒノキ 5 時間、サワラ 1 時間とした。それぞれの試料はさらに 5 群に分けてそれぞれ次のように処理した。

- 含水率約 50% に達するまで室内に放置して乾燥させる。
- 同様に乾燥させた後水中に沈め、真空ポンプによつて 10mmHg に減圧、12時間放置して吸水せしめる。
- a) と同様に乾燥した後 100°C で全乾する。
- c) の試料を b) と同様に減圧吸水させる。

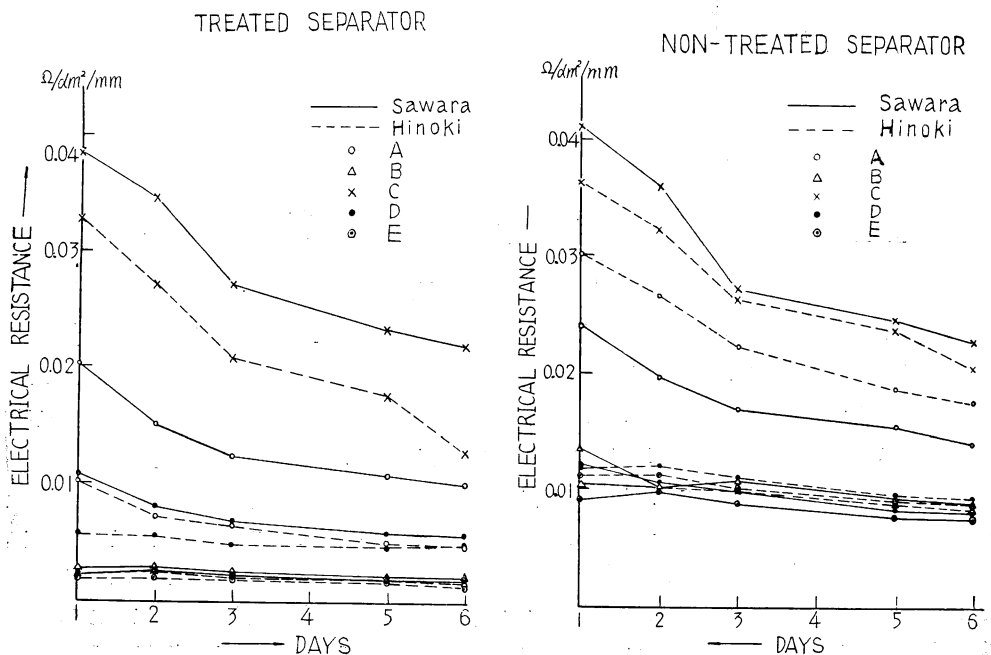


Fig. 21 ヒノキおよびサワラの各処理別による硫酸浸漬日数と電気抵抗との関係
The relation between the electrical resistance and soaked time (days) in sulphuric acid solvent of various treating separators (HINOKI, SAWARA).

e) 比較のためはじめから水中に浸漬保存したもの。

以上5種類の試料を比重 1.300 (20°C) の硫酸中に 25°C の恒温水槽中で浸漬し 24 時間ごとに規格試験に準じて電気抵抗を測定した結果を Fig. 21 に示す。図において電気抵抗値は日を過経するにしたがつて減少すること、最初の抵抗値の低いものは日を経過してもやはり低い抵抗値をとること等は前報^{1) 6)} 湿式の結果と同様で当然のことであるが、予期したごとく減圧飽水せるものは著しく抵抗値が低く、ほとんど浸水保存したものと同程度に低下している。また、これは乾燥時の含水率にもさほど影響されないことは c) が a) に比し、かなり高い値を示しているにもかかわらず、d) は b) と大差ない値に低下しているのを見ても明らかである。なおこの傾向は未処理材でも処理材でも同様であつたが、電気抵抗は当然処理材の方が低く、0.01 あるいは 0.005 $\Omega/\text{dm}^2/\text{mm}$ 以下になつたものが多い。したがつてこの方法は一応乾式隔離板の使用にあたつて利用できるものと考えられる。

(2) 乾燥法によるヒノキ製隔離板の特性

乾式隔離板の使用にあつて、減圧吸水せしめれば乾式も湿式同様に使えることはすでに明らかであるが、実際には真空ポンプを具える不便、手数を要する不便があり、消費者に励行されることも必ずしも容易ではない。さらに隔離板としては、その乾燥の際に電気抵抗を低下せしめておければ最も便利である。この点を検討するため、常識的に考えられる若干の乾燥法の比較検討を行つてみた。試料はヒノキ材 A R 型溝付のもので処理条件 100°C, 1%, 5 時間で苛性曹達処理を行つたものに次の5種類の乾燥処理を施した。赤外線乾燥も考えられるがこれについては不良な結果が報ぜられているので除外することとした⁸⁾。

- a) 室内に放置して気乾にする。
- b) 電気定温器中に 50°C で 4 時間放置する。
- c) 吸取紙を隔離板と交互に重ね約 2 kg の重錘をのせ、逐次紙を新しく交換して 60 時間処理した。
- d) 東芝製 100 W の小型高周波乾燥機により、周波数 5 M.C. で 4 1/4 時間乾燥した。
- e) 試料をデシケーター 中に入れ、真空ポンプで 10 mmHg まで減圧しながら常温に放置して約 1 週間置く。

以上の乾燥法によつて乾燥した試料を (1) と同様 25°C の硫酸中に浸漬し電気抵抗を測定した。なお、同時に比較のためそれぞれの乾燥法ごとに (1) と同様にして減圧浸水せしめた試料を作り同様に電気抵抗を測定した結果を Fig. 22 に示す。浸漬日数と、最初の抵抗値の影響については、やはり (1) にのべたのと全く同様であるが、各乾燥法間にはかなりの差が見られる。しかし、前記処理において、最終含水率を一ようにそろえることは至難なことであつたので、各乾燥法により試料の平均含水率間にはかなり不同があつた。前述のように乾燥度は電気抵抗に大きな影響を及ぼすのであるから含水率の差の影響を検討せねばならない。

Fig. 23 は Fig. 22 の 24 時間目と 144 時間目との結果

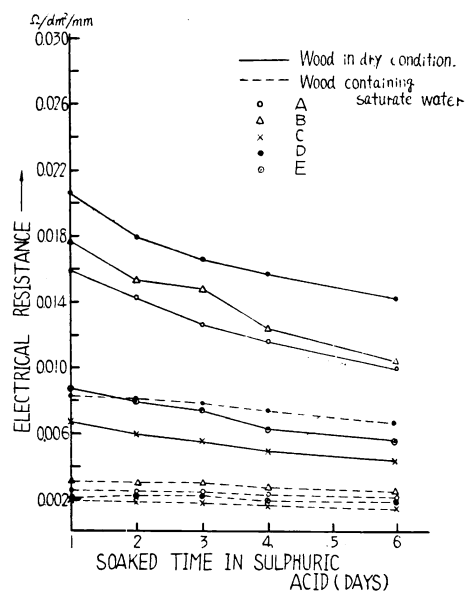


Fig. 22 ヒノキ製乾式隔離板の硫酸浸漬日数と電気抵抗
The relation between electrical resistance and soaked time (days) in sulphuric acid solvent of drying type separator (HINOKI).

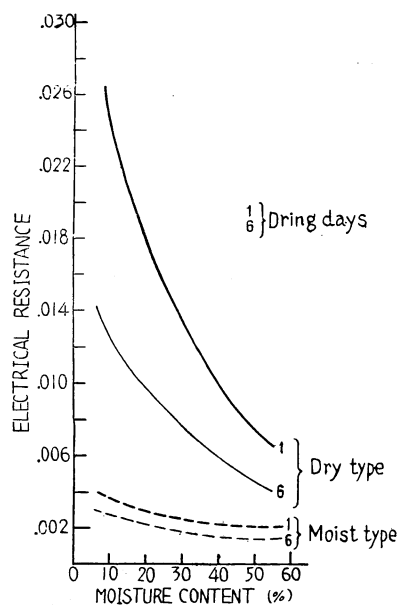


Fig. 23 ヒノキ製乾式隔離板の硫酸浸漬日数含水率

Relation between moisture content and soaked time in sulphuric acid solvent of drying type separator (HINOKI).

と含水率との関係を記したものであるが、含水率の影響が明らかに見られる。含水率と抵抗との関係を示す曲線に対して乾燥法の影響を見ると、高周波乾燥は著しく電気抵抗が高く、隔離板の乾燥法として不利なことを示しており、吸収紙によるものはやや有利であるように思われる。他の方法については他に特別な傾向は見られないように思われた。

なお、乾燥処理としては、この他に有機溶媒を用いることが考えられる。前と同様の処理を施したヒノキ製隔離板（平板 $10 \times 10 \times 0.2 \text{ cm}^3$ ）をそれぞれエチルアルコール、メチルアルコール、アセトン中に浸漬し、2~4週間放置してから引きあげ、気乾した場合の測定値を Table 12 に示す。有機溶媒は隔離板1枚当たり 30 cc とし隔離板を浸漬するについては、水分の浸出により溶媒の薄くなる事をおそれて、最初5時間、次回は24時間目に新しい溶媒と交換したのち蓋をして蒸散を防ぎ、放置することとした。Table 12によると、溶媒の効果はむしろ負であつて、同一試料と室内に放置して得られた気乾試料の電気抵抗値に比し、むしろいずれもはなはだ高く乾燥法としては全く不適当であつた。また、2~4週間の範囲内では、浸漬日数の影響は全く見られなかつた。

Table 12. ヒノキ製乾式隔離板の有機溶媒浸漬による電気抵抗値

The electrical resistance when the dry type HINOKI separator is soaked organic solvent.

溶媒 Extracted solution NaOH 処理の有無 Presence of NaOH treatment	Ethyl alcohol		Aceton		Methyl alcohol	
	電気抵抗 ($\Omega/\text{dm}^2/\text{mm}$) Electrical resistance	含水率 (%) Moisture contents	電気抵抗 ($\Omega/\text{dm}^2/\text{mm}$) Electrical resistance	含水率 (%) Moisture contents	電気抵抗 ($\Omega/\text{cm}^2/\text{mm}$) Electrical resistance	含水率 (%) Moisture contents
処理材 Treated separator	0.0278	9.6	0.0294	8.7	0.0495	9.9
無処理材 Non-treated separator	0.0422	10.0	0.0497	9.8		

(3) 乾燥法によるサワラ製隔離板の特性

第1報において、あるいは本稿においてものべたように、ヒノキ材は隔離板としてはタイワンヒノキ、コウヤマキ等とともに電気抵抗はかなり高い方に属する。したがって実際には、乾式隔離板として利用することはむしろ不利である。この意味で、電気抵抗値が他樹種に比しかなり低く、しかも収縮率のきわめて少ないサワラ材を利用することが有利ではないかと考えられる。乾式隔離板としてのサワラ材の適性を検討するために、次に記す12種類の乾式処理法を選び、処理法別の電気抵抗値および収縮率を検討してみた。試料はサワラAR型溝付。

a) 100°C , 処理液濃度 0.5%, 処理時間2時間で処理した試料を水中に保存したもの。

- b) 同一処理試料を室内において気乾したもの。
- c) b) の試料を前述の方法によつて減圧吸水せしめ、ふたたび気乾したもの。
- d) 同一処理試料を東芝製100W高周波発振機により乾燥したもの、ただし、圧力はかけない。
- e) d) 同様であるが試料の上下両面からの11kg圧力で加圧して乾燥したもの。
- f) a) と同一処理を施した隔離板の両耳を固定し、繊維と直角方向に収縮することを故意に防止し、上下両面3cmの間隔に1KWの電気熱板を置いて、風を送りながら60°Cに熱し乾燥したもの。
- g) a) と同様な処理を施した隔離板を前項に準じて、エチルアルコール中に14日間浸漬し、のちにひきあげて気乾したもの。
- h) g) の溶媒をアセトンに置きかえたもの。
- i) 未処理の試料をKCO₃ 2%水溶液中に14日間浸漬してから引上げ室内で気乾状態にしたもの。
- j) NaCO₃ 2%水溶液を用いて同様の処理をほどこしたもの。
- k) 未処理材をエチルアルコール中にg) 同様に14日間浸漬し、後気乾したもの。
- l) 同じく未処理材をアセトン中に浸漬したもの。

処理法は以上のごとくであるが、これらの隔離板の乾燥にあつては、乾燥を慎重に行い最終到達含水率がほぼ一定になるようにした。このためにはサワラ材の推定絶乾比重より含水率13~14%になる隔離板の重量を推定し、重量を監視しながら乾燥をすすめた。

試験の結果硫酸24時間および48時間浸漬の場合の電気抵抗をFig. 24に示す。図中縦棒は測定値の分散範囲、実線はそれぞれの処理法の平均値を結んだ線である。図をみると高周波乾燥は加圧の有無にかかわらず、ヒノキ同様不適当な値を示す。また、普通の方法で気乾したものに比して多少高い値を示すものは、高周波乾燥以外ではi)処理であり、あとは皆それ以下であつた。なかでも注目されるのはg), h)処理、特にh)処理がヒノキ材とは反対に最も良好な結果を与えていることである。k, l処理も充分に利用しうる値であり、この方は苛性曹達処理が不要であることを考えれば経済的に有利であるかもしれないが、特性としてはg), h)処理が優れている。アルコール、アセトン等は回収が容易であるから実用に供しうる可能性もあると思われる。有機溶媒がなにゆえにこのような働きをするかは明らかでないが、LIESL W.⁹⁾はアルコールアセトン浸漬処理によつてアカマツ材が著

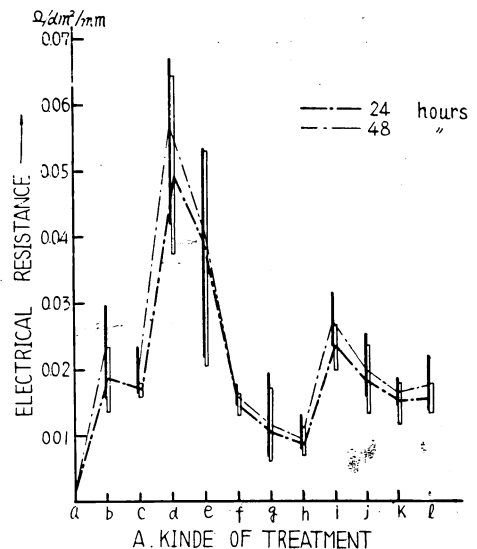


Fig. 24 サワラ製乾式隔離板の処理法と電気抵抗
Relation between electrical resistance and various treatments of SAWARA separator. (drying type)

しく防腐剤の滲透性を増すことを報告して、その原因を細胞膜紋孔におけるtorusの膜壁からの遊離によるものと説明している。本稿の場合にも、電気抵抗の程度が主として紋孔の開口度に基因するものと仮定すればあるいはこのような作用がなされているのかもしれない。本稿の場合ヒノキ材にはこのような作用に抗するアルカリや有機溶媒に難溶な障害物質を含んでいるものと解すべきであろう。収縮率については苛性曹達

処理を施ささないもの、および収縮を阻止した f) 処理が特に収縮が少なかったが、収縮の多いものでもヒノキ隔離板以下であり実用上なら問題は無い。これをもつてみると、サワラ材は乾式隔離板用材としてはなほはだ有用なものと考えられる。

要 約

1) 前報にのべたヒノキ、以下 11 樹種に加えてサワラ、アカエゾマツ、トウヒ、タイワンヒノキ、について前報同様に電気抵抗、抗張力、有機炭の試験を行い、次の結果を得た。

- a. サワラはヒノキに比し電気抵抗は著しく低い。抗張力は多少ヒノキに劣る。有機炭量は実用上充分に低い値を示す。
- b. アカエゾマツの電気抵抗はサワラとヒノキの中間であり、抗張力はヒノキ程度である。有機炭量はやや多いが実用上差し支えない。
- c. トウヒはほぼアカエゾマツ程度の性能を有する。
- d. タイワンヒノキは電気抵抗も抗張力もヒノキよりかなり大きい。
- e. したがって前記 4 樹種はすべて隔離板として利用可能である。

2) サワラはヒノキより弱度の、タイワンヒノキはヒノキより強度の処理を必要とする。ヒノキおよびサワラの適正処理条件は Fig. 3, 4 に示す。

3) 処理済み隔離板の乾燥による収縮率を調べたところ、エゾマツ、トドマツ、アカエゾマツは著しく大きく取扱上隔離板が乾燥を伴う時には不利である。これに反しサワラはきわめて収縮率が小さく隔離板として有利である (Fig. 6, 11)。

4) 隔離板の規格試験の結果を裏づけする意味で耐酸化試験を行つた。通電による隔離板の重量、厚さ、および電気抵抗等の減少を調べた。があまり意味がなかつた。短絡に至る時間の比較はおおむね隔離板の性質を示すものとして意義があるものと思われる。これによると、同一処理条件のもとでは、カラマツ、トウヒ、コヤマキはヒノキと同程度であり、モミ、ツガ、ヒバ、アカマツはヒノキより大、エゾマツ、トドマツ、アカエゾマツ、サワラはヒノキより小であつた (Table 9)。しかしこれは同程度の電気抵抗を示すように樹種ごとに処理条件を変えて比較するのが本当のように思われる。サワラで処理条件を変えて試験を行つた結果では、同一電気抵抗を示す場合サワラはヒノキと同程度あるいはそれ以上と考えられる (Table 10)。

5) 実際に隔離板として利用するに便利であると思われる樹種としてヒノキのほかにサワラ、エゾマツ、トドマツ、アカエゾマツ、トウヒ、タイワンヒノキを選び、樹種別にはほぼ同程度の電気抵抗を示す処理条件を与えた隔離板を作つて (Table 11) 実際に自動車用 6 V 蓄電池を組み立て、充放電の繰り返しによる実用寿命試験を行つた。その結果、各樹種共規格値をはるかに上廻り、ヒノキと同程度あるいはそれ以上の値を示し、処理法を適当にすれば各樹種とも隔離板として充分利用できることが明らかとなつた。

6) 乾式あるいは半乾式の隔離板を利用する場合に、乾燥による電気抵抗の増加を極力防止する必要がある。そのために乾式処理の方法を検討して次の結果を得た。

- a) ヒノキおよびサワラ製の乾燥した隔離板を減圧浸水して電気抵抗を測定したところ湿式のものと同程度と同等の低抵抗値が得られ、乾燥法の影響を除くことができた (Fig. 21)。
- b) ヒノキ製隔離板について種々の乾燥法の比較を行つた結果、高周波乾燥は特に抵抗値が高く、吸収紙に

c) サワラ製隔離板について種々の乾式処理法を行った結果、やはり高周波乾燥は著しく高い抵抗値を与えたがエチルアルコールおよびアセトンによる乾燥は、かなり低い抵抗値を与えた (Fig. 24)。この方法は実用に供しうるものと思われる。アルカリ処理をほどこさない場合も直接アルコールおよびアセトンに浸漬したものはアルカリ処理したものを気乾した場合よりかなり低い抵抗値を示した。これは、細胞膜にある絞孔部分において溶媒の働きにより torus が膜壁から遊離するためとも考えられる。ヒノキの場合は化学的に有害物質によつてこの結果が殺滅されるものではなからうか。要するに、サワラはヒノキに比し電気抵抗も低いので適当な乾式処理を行えば乾式隔離板として有利である。

文 献

- 1) 上村 武 : 林業試験場報告, 44, (1950) p. 101~116
- 2) ENDRESS, C.H. and C.G. ROSE: Electrochemical Society 99, 9, (1952)
- 3) PEAKES, L.V. : Ind. and Eng. Chem. 38, 8, (1946) p. 780~788
- 4) 杉田蔵信 : 鉄道業務研究資料, 7, 20, (1950)
- 5) " " " " " " 8, 11, (1951)
- 6) 中村良治・郷 功 : 鉄道省電気月報, 14, (1934)
- 7) 窪川真男・塚田克巳 : 電気化学, V.23, (1955) p. 11~14
- 8) 富田清孝 : 古河電池株式会社業務資料, (1950)
- 9) LIESE, W. : Holz als Roh- und Werkstoff, (1951) p. 374~378

Wood for Storage Battery Separator in Japan. II

Takeshi UEMURA and Hisayoshi SAITO

(Résumé)

1) The electrical resistance, tensile strength and $N/10$ alkali consumption by organic acid with volatility for the species of SAWARA, AKAEZOMATSU, TOHI and TAIWAN-HINOKI have been tested in the same ways that have already been reported for eleven species. The results obtained are as follows:

a) The electrical resistance of SAWARA is less than that of HINOKI, and in the case of tensile strength SAWARA is relatively inferior in comparison with HINOKI.

The content of organic acid is low in value and it is effective for practical use.

b) The electrical resistance of AKAEZOMATSU has a value between that of SAWARA and HINOKI, and the tensile strength of AKAEZOMATSU is the same as that of HINOKI.

The content of organic acid has a rather high value, but not so high as to disturb effectiveness in practical use.

c) Utilized characters are likely to be the same between TŌHI and AKAEZOMATSU.

d) Both the electrical resistance and tensile strength of TAIWANHINOKI are superior compared with those of HINOKI.

e) Therefore, the four species described above are useful for separator, judging from the tests.

Japanese Name	Scientific Name
HINOKI	<i>Chamaecyparis obtusa</i> (SIEB. et ZUCC.)
KARAMATSU	<i>Larix leptolepis</i> (SIEB. et ZUCC.) GORDON
HIBA	<i>Tsujopsis dolabrata</i> (LINN. fil) SIEB. et ZUCC.
KŌYAMAKI	<i>Sciadopitys verticillata</i> (THUNB.) SIEB. et ZUCC.
AKAMATSU	<i>Pinus densiflora</i> SIEB. et ZUCC.
MOMI	<i>Abies firma</i> SIEB. et ZUCC.
TODOMATSU	<i>Abies sachalinensis</i> (FR. SCHM.)
TSUGA	<i>Tsuga Siebolii</i> CARR.
EZOMATSU	<i>Picea jezoensis</i> (SIEB. et ZUCC.) CARR.
SHINANOKI	<i>Tilia japonica</i> (MIQ.) SIMONKAI.
ITAYAKAEDE	<i>Acer Mono</i> MAXIM.
AKAEZOMATSU	<i>Picea Glehni</i> (FR. SCHM.) MASTERS.
TAIWAN-HINOKI	<i>Chamaecyparis taiwanensis</i> MASAMUNE et SUZUKI
TŌHI	<i>Picea jezoensis</i> (SIEB. et ZUCC.) CARR. var. <i>hondoensis</i> (MAYR) REHDON
SAWARA	<i>Chamaecyparis pisitera</i> (SIEB. et ZUCC.) SIEB. et ZUCC. op. ENDL.

2) It is necessary in attaining suitable treatment that treatment of SAWARA be weak and TAIWANHINOKI severe compared with that of HINOKI. The suitable treatment is shown in Fig. 3, 4.

3) After treatment of separator, the shrinkage during the drying is measured, and results show that EZOMATSU, TODOMATSU and AKAEZOMATSU have larger values, and that it is of little use when the separator lies under drying condition (Fig. 6). However, SAWARA having less shrinkage than others is useful for separator, as shown in Fig. 11.

4) The oxidation-proof test is tested compared with the standard test of separator; the changing weight and thickness of separator by flowing current and the decrease of electrical resistance are tested.

There is no significance in the above oxidation-proof test except the relation between the character of separator and the time conducted after charge.

From the result of this relation, KARAMATSU, TŌHI and KŌYAMAKI have the same values as HINOKI under the same treating condition. However, MOMI, TSUGA, AKAMATSU have high values and TODOMATSU, AKAMATSU, SAWARA have values less than HINOKI (Tab. 9).

It is assumed that the most suitable way is to compare each species under the changing of treating condition so as to indicate the equal electrical resistance for each species. By so doing, the result under equal electrical resistance is gained that SAWARA is the same as or more superior than HINOKI.

5) It was found that the useful species are HINOKI, SAWARA, EZOMATSU, TODOMATSU, AKAEZOMATSU, TOHI and TAIWANHINOKI for practical tests, and these separators are manufactured with the treatment so as to indicate the same electrical resistance; practical test is conducted on the actual life of separators by the short-circuit in the 6V Battery.

The results obtained show that separators of all the species are adapted by suitable treatment compared with standard value.

6) In the case of applying drying type or semi-drying type, it is necessary to prevent the increase of electrical resistance with drying course.

The results obtained with the method of drying type treatment are as follows.

a) Dried separators of HINOKI and SAWARA are soaked in water vessel connected with vacume pump and, after that, electrical resistance is measured and compared with separator of wet type. In that way the low resistance is gained to eliminate the influence of drying method.

b) Various drying methods are examined with HINOKI separator and the electrical resistance measured.

It appears that the electrical resistance has a high value by drying with high frequency heating and organic solvent, but has a rather low value by drying with blotting-paper. However, there is no apparent difference between drying methods.

c) Various drying methods are examined with SAWARA separator and measured for electrical resistance.

The electrical resistance has also a high value by drying with high frequency heating. However, in drying with ethyl alcohol and acetone, it has an effectively low value, and in

the case of no alkali treatment it has a lower resistance than that of alkali treatment with soaked method into alcohol or acetone solvent.

The assumed reason for this is that in the part of pit membrane of cell wall, torus is apart from cell wall.

In the case of HINOKI, however, the effectiveness is decreased by the obstructing material in HINOKI structure.

We may conclude that SAWARA separator has low electrical resistance compared with that of HINOKI, and is effective for drying-type separator by suitable treatment.