無汞化アルカリマンガン乾電池の高率放電及び保存特性の改良。 正極活物質に添加したグラファイトの粒子径と負極集電体への インジウムの表面修飾が及ぼす影響

矢野 睦*, 赤井 泰夫†, 鹿田 和裕†, 栗村 正明†,
藤谷 伸, 西尾 晃治

Improvement of High-rate Discharge and Storage Capability of Mercury-free Alkaline Manganese Batteries. Influence of Diameter of Graphite Particle in Positive Active Material and Indium Modification for Negative Current Collector

Mutsumi YANO*, Yasuo AKAI†, Kazuhiro SHIKADA†, Masaaki KURIMURA†,
Shin FUJITANI and Koji NISHIO

Received September 2, 1997; Accepted October 28, 1997

Addition of graphite powder as a conductive material for the positive electrode, and modification of the negative current collector with indium have been examined to improve the high-rate discharge and storage capability of mercury-free alkaline manganese batteries. The graphite powder with a mean diameter of about $6.0\mu\text{m}$ effectively suppressed polarization of the positive electrode during discharge. The modification with indium effectively decreased both the internal cell impedance and hydrogen gas evolution due to the self-discharging reaction of zinc. A mercury-free alkaline manganese battery using the graphite powder and the negative current collector exhibited the same high-rate discharge and storage capability as a battery with 0.15wt% mercury in zinc powder.

1 緒 言

近年のコードレス機器の多様化と高機能化に伴い、その電源である電池の高性能化への要望が高まっている。

アルカリマンガン乾電池は、マンガン乾電池の約 1.5 倍のエネルギー密度を持つため、消費電力の大きい用途にも適しており、ライトから PHS などの携帯機器に至るまで幅広くポータブル機器の電源として使用されるようになった。この電池の負極亜鉛には、高濃度のアルカリ電解液中において集電性の低下による放電性能の劣化や水素ガスの発生による自己放電を抑制するため、水素過電圧が高く、亜鉛粒子間の導電性を高める作用のある水銀が添加されてきた。しかし、環境汚染への配慮から水銀を含まない乾電池の要望が高まり、その開発が国内

外多方面でなされてきた¹⁻¹⁵⁾。

水素ガス発生抑制に有効な水銀に替わる添加元素として山川¹¹⁾は、インジウム、鉛、ビスマス及びビスズを 2 種類以上添加した場合に、水素ガス発生抑制の効果が認められることを報告している。また三浦¹³⁾は、インジウム、ビスマス及びカルシウムを添加した亜鉛合金粉末にフッ化炭素系界面活性剤などの有機系のインヒビターを添加することにより、水銀を添加した亜鉛合金粉末と同程度まで水素ガス発生が抑制できることを報告している。

しかし、上記の元素を単に合金化したり、添加物を添加した亜鉛粉末を用いた場合、電池内部抵抗が上昇するなどの問題があった。

著者らは、ビスマスを 0.025 wt% 添加した亜鉛合金粒子表面に 0.10 wt% のインジウムを表面修飾した Zn-In-Bi 合金を用いることにより、アルカリマンガン乾電池の無汞化技術を開発した¹⁴⁻¹⁵⁾。一方、PHS などの高い放電速度が要求される用途には、電池の内部抵抗をさらに低減して放電特性を向上させる必要がある。

本報では、上記の Zn-In-Bi 合金で無汞化したアルカ

三洋電機(株)ニューマテリアル研究所 (〒573-0063 枚方市走谷 1-18-13) New Materials Research Center SANYO Electric Co., Ltd. (1-18-13, Hashiridani, Hirakata, Osaka 573-0063, Japan)
†三洋エクセル(株) (〒681-0063 鳥取県岩美郡岩美町太田 28) SANYO EXCELL Co., Ltd. (28, Oota, Iwami-cho, Iwami-gun, Tottori 681-0063 Japan)

Key Words: Alkaline Manganese Battery, Mercury-free, Graphite

リマンガン乾電池の高率放電特性の向上を目的として、正極活物質である二酸化マンガンへのグラファイトの添加と棒状の負極集電体へのインジウムの表面修飾が高率放電特性及び保存特性に及ぼす影響をLR6タイプの試験セルを用いて検討した。特に、グラファイトの粒径及びインジウムの修飾量と電池の内部抵抗及び保存時の亜鉛の自己放電による水素ガス発生量との関係を定量的に検討した。

2 実験方法

2.1 亜鉛合金粉末の作製

純度 99.99% の亜鉛と純度 99.999% のビスマスの所定量を混合して空気中で約 500℃ で融解後、溶湯を圧縮空気で噴霧するアトマイズ法により合金粉末を得た。これを 20～200 メッシュの粒度に分級し、試料とした。

亜鉛合金粒子表面へのインジウムの修飾は、乾式法¹⁴⁾で行った。すなわち、所定量の亜鉛合金粉末と純度 99.99% のインジウムを 180℃ で 1 時間、窒素雰囲気中でステンレススチール製の回転揺動式混合装置を用いて混合した。この際、融点 156.4℃ のインジウムは融解して亜鉛合金粒子表面を被覆する。

比較試料として、水銀で表面修飾した亜鉛粉末を湿式法で調整した⁹⁾。5 wt% 水酸化カリウム水溶液中に亜鉛粉末を浸漬し、これに所定量の水銀を攪拌しながら滴下した。これをろ過、水洗した後、60℃ で 5 時間、90 pa の減圧下で真空乾燥して所定量の水銀を亜鉛粒子表面に被覆した。

このようにして得た亜鉛合金粉末試料の組成は、試料を 30 wt% の硝酸水溶液で溶解し、所定の濃度となるように蒸留水で希釈し、原子吸光法で定量した。

2.2 正極二酸化マンガンへのグラファイト添加

正極導電剤として添加するグラファイトは、灰分 0.3 wt% の人造黒鉛を用いた。グラファイトの粒度は機械的粉碎法を用いて平均粒径が 2.0, 4.0, 6.0, 10.0, 12.5 及び従来使用されてきた 20.0 μm となるように調整した。なお、グラファイトの平均粒径は島津製作所製レーザー回折式粒度分布測定装置を用いて測定した。

このグラファイトと正極活物質の二酸化マンガン及び 30 wt% の水酸化カリウム水溶液を 5 : 88 : 7 の重量比で混合した後、加圧成形して中空円筒状の正極を得た。

2.3 負極集電体へのインジウムの表面修飾

負極集電体表面へのインジウムの修飾も乾式法で行った。すなわち、所定量の真鍮製の負極集電体（高さ：30.0 mm、外径：1.5 mm）と純度 99.99% のインジウムを 2.1 項に記載した方法と同様に回転揺動式混合装置を用いて混合し所定量のインジウムを修飾した。

このようにして得た集電体の組成は、2.1 項と同様にして原子吸光法で定量した。

2.4 試験セルの作製方法

試験セルとして、Fig. 1 に示す LR6 タイプ（高さ：50.0 mm、外径：14.5 mm）の円筒型密閉セルを作製した。

負極には亜鉛合金粉末、増粘剤のポリアクリル酸粉末及び酸化亜鉛を飽和溶解した 40 wt% の水酸化カリウム水溶液を 68 : 1 : 31 の重量比で混合し亜鉛合金粉末を均一分散させたものを用いた。試験セル 1 個当りの正極二酸化マンガン量を 10 g、負極亜鉛合金粉末量を 3.7 g とし正極の容量を負極の容量の 1.2 倍とした。

2.5 高率放電特性及び保存特性の測定方法

高効率放電特性は、電池の内部抵抗と定抵抗放電時の放電容量により、また保存特性は、一定時間放電後の自己放電に伴う水素ガス発生量の測定により評価した。

電池の内部抵抗測定には、LCR メータ（横河電機製）を用い、1 kHz 交流法にて行った。その後、10.0 Ω 、7.5 Ω 、3.9 Ω 、2.0 Ω 及び 1.0 Ω の定抵抗で電池電圧が 0.9 V に達するまで放電した。

自己放電に伴う水素ガス発生量は、試験セルを 3.9 Ω の定抵抗で 1 時間、全容量の約 20% まで放電した後、封口部を一部開口し、Fig. 2 に示したピペットを備えた容積 50 cm^3 のガラスセルに入れ、流動パラフィンを充填して密栓し、この時のピペットのメニスカスの目盛りの上昇から定量した。なお、保存温度及び時間は 60℃、20 日とした。

Fig. 1 Structure of an alkaline-manganese battery.

Fig. 2 Apparatus for measuring the amount of hydrogen gas evolution.

3 結果及び考察

3.1 正極活物質へ添加したグラファイトの粒子径が放電特性に及ぼす影響

導電剤として平均粒子径が $2.0 \sim 20.0 \mu\text{m}$ のグラファイト

Fig. 3 Influence of mean diameter of graphite added to the MnO_2 on discharge capacity with various load (O : 10.0Ω , $\bullet$: 7.5Ω , $\square$: 3.9Ω , $\blacksquare$: 2.0Ω , $\blacktriangle$: 1.0Ω).

トを添加した二酸化マンガンを正極に、ビスマスを $0.025 \text{ wt}\%$ 添加した亜鉛合金粒子に $0.10 \text{ wt}\%$ のインジウムを表面修飾した亜鉛合金粉末（以下 Zn-In-Bi 系合金粉末と記す）を負極に用いた試験セルを用いて、グラファイトの平均粒子径と放電容量及び放電電圧の関係を検討した。

Fig. 3 及び Fig. 4 に、作製直後の試験セルの放電特性を測定して得られた放電容量と作動電圧を示す。グラファイトの平均粒子径が増加するに伴い放電容量が増加し、いずれの抵抗値においても平均粒子径が $6.0 \mu\text{m}$ で最大値を示し、 10.0Ω 定抵抗放電では 2200 mAh , 7.5Ω で 2100 mAh , 3.9Ω で 1700 mAh , 2.0Ω で 1440 mAh , 1.0Ω では 1050 mAh となった。また、これに対応して作動電圧についても平均粒子径が $6.0 \mu\text{m}$ で最大値を示し、 10.0Ω 定抵抗放電では、 1.157 V , 7.5Ω で 1.125 V , 3.9Ω で 1.105 V , 2.0Ω で 1.080 V , 1.0Ω では 1.050 V となった。しかし、平均粒子径が $6.0 \mu\text{m}$ 以上に増加すると放電容量、作動電圧ともに単調に減少した。

試験セルの作製条件が同じであることから、平均粒子径が $6.0 \mu\text{m}$ で高い放電容量及び作動電圧が得られる原因として、グラファイトの正極中での分散性が考えられる。すなわち、粒子径が小さくなるにしたがい二次凝集が生じ易くなる。一方、粒子径が大きくなるとグラファイトの二酸化マンガ粒子表面の分布が不均一となり集電性が低下するためと考えられる。一方、正極のポロシティや電子伝導性も集電性に影響している可能性もあり、今後この点についてポロシメータや直流 4 端子法などの分析を用いて検討していく必要がある。

Fig. 4 Influence of mean diameter of graphite added to the MnO_2 on operating voltage (O : 10.0Ω , $\bullet$: 7.5Ω , $\square$: 3.9Ω , $\blacksquare$: 2.0Ω , $\blacktriangle$: 1.0Ω).

3.2 負極集電体へのインジウムの表面修飾が放電特性に及ぼす影響

アルカリマンガン乾電池の内部抵抗の要因として、亜鉛粒子間及び集電体と亜鉛粒子間の接触抵抗が挙げられる⁵⁾。

そこで、亜鉛粒子と集電体との接触抵抗を低減するため亜鉛粒子間の接触抵抗低減に効果が認められたインジウム⁶⁾の集電体への表面修飾の効果を検討した。なお、ここで用いた試験セルの負極にはビスマス を 0.025 wt% 添加した亜鉛合金粒子に 0.10 wt% のインジウムを表面修飾した亜鉛合金粉末 (以下、Zn-In-Bi 合金と記す) を、正極には平均粒径 $6.0\ \mu\text{m}$ のグラファイトを添加した二酸化マンガンをを用いた。

Fig. 5 に、集電体表面へのインジウムの修飾量と電池内部抵抗の関係を示す、インジウムの修飾量を 0.0025 wt% まで増加すると、電池の内部抵抗は $82\ \text{m}\Omega$ から $75\ \text{m}\Omega$ まで減少した。一方修飾量が 0.0025 wt% 以上では $75\ \text{m}\Omega$ の一定値を示した。この値は、水銀 0.15 wt% で表面修飾した亜鉛合金粉末を用いた試験セルと同等である。

堀井ら¹⁶⁾は、開孔鋼板など¹⁷⁾の 2 次元集電体を用いた水酸化ニッケル極の利用効率を測定している。この中で、集電体表面にコバルトを表面修飾すると、水酸化ニッケル粒子と集電体との間にコバルトの導電性マトリクスが形成され、利用率が約 30% 向上することを報告している。

以上のことから、負極亜鉛についても同様に負極集電体に表面修飾したインジウムは、Fig. 6 に示すように隣接する亜鉛粒子の表面に存在するインジウムと接合してインジウムの導電性マトリクスを形成し、これが、接触抵抗を低減させるものと考えられる。

次に、この試験セルの放電特性を測定した。比較とし

Fig. 5 Influence of In content in negative current collector and internal cell impedance.

て、インジウムを表面修飾していない集電体を用いた場合と負極として 0.15 wt% の水銀で表面修飾した亜鉛粉末を用いた場合についても同様の測定を行った。

Fig. 7 に、その結果を示す。Zn-In-Bi 合金粉末を負極とし、インジウムを表面修飾した集電体を用いた試験セルは、 $10.0\ \Omega$ 定抵抗放電では 2200 mAh, $7.5\ \Omega$ で 2100 mAh, $3.9\ \Omega$ で 1750 mAh, $2.0\ \Omega$ で 1500 mAh, $1.0\ \Omega$ では 1150 mAh の放電容量が得られた。これは、0.15 wt% の水銀で表面修飾した亜鉛合金粉末と同等である。一方、インジウムを表面修飾していない集電体を用いた電池は、 $10.0\ \Omega$ 定抵抗放電では 2200 mAh, $7.5\ \Omega$ で 2100 mAh, $3.9\ \Omega$ で 1700 mAh, $2.0\ \Omega$ で 1440 mAh, $1.0\ \Omega$ では 1050 mAh の放電容量となり、インジウムを表面修飾した場合と比較して、特に $3.9\ \Omega$ 以下の

Fig. 6 Schematic illustration of conductive matrix between current collector and zinc alloy particles.

Fig. 7 Relation between discharge resistance and discharge capacity.

(Test cell employing negative collector with In modification (○), without In modification (●) and Zn-Hg alloy powder as anode active material (□).

Table 1 Effect of In modification to negative current collector on suppressing the amount of hydrogen gas evolution after 20 days storage at 60°C.

Zinc alloy	Amount of hydrogen gas evolution (cm ³)	
	In modification	No modification
Zn-In-Bi	0.95	1.00
Zn-Hg	0.95	0.95

放電条件では放電容量の低下が顕著となった。

3.3 集電体へのインジウムの表面修飾が保存特性に及ぼす影響

アルカリマンガン乾電池の自己放電は、負極亜鉛と集電体との間に局部電池が形成されることにより生じ、この時、密閉化の阻害要因となる水素ガスが発生する¹⁸⁾。

そこで、0.0025 wt%のインジウムで表面修飾した集電体とZn-In-Bi合金を用いた試験セルの自己放電に伴う水素ガス発生量を測定した。比較のため、インジウムを表面修飾していない場合と水銀を表面修飾した場合についても測定した。

Table 1に、3.9Ωで1時間、約20%まで定抵抗放電した後、60°Cで20日間保持した時の水素ガス発生量を示す。集電体にインジウムを表面修飾することにより、水素ガス発生量が1.00 cm³から水銀を表面修飾した場合と同等の0.95 cm³まで減少した。

この原因として、負極集電体と亜鉛との局部電池の形成抑制以外に亜鉛粒子中の添加剤の効果も考えられる。すなわち、放電時に亜鉛が電解液中にZn(OH)₄²⁻として溶解しインジウム及びビスマスが亜鉛中に濃縮され、しかも放電後も亜鉛表面にインジウムが均一に分布するため高い水素過電圧が保持されるためと考えられる¹⁹⁾。

以上のように、平均粒径6.0 μmのグラファイトを添加した二酸化マンガンを正極に、Zn-In-Bi合金粉末を負極に、さらに0.0025 wt%のインジウムを表面修飾した集電体を用いることにより、水銀で表面修飾した亜鉛合金粉末を負極に用いた場合と同等の高率放電性と保存特性が得られた。

4 結 論

無汞化したアルカリマンガン乾電池の高率放電特性と自己放電特性の向上を目的として、正極の二酸化マンガンのグラファイトの添加及び負極集電体へのインジウムの表面修飾が放電特性及び保存特性に及ぼす影響を検討した結果、以下の結論を得た。

- (1) 正極二酸化マンガんにグラファイト添加をすることにより内部抵抗が低減され放電時の分極が抑制される。その効果は、グラファイトの平均粒径が6.0 μmの時

に最大となる。

- (2) 負極集電体へのインジウムの表面修飾は、電池の内部抵抗が低減されるとともに自己放電が抑制される。
- (3) 負極活物質としてZn-In-Bi合金粉末、負極集電体にインジウムを0.0025 wt%表面修飾したものを、正極に6.0 μmのグラファイトを添加したものをを用いたアルカリマンガン乾電池は、水銀を0.15 wt%表面修飾した亜鉛合金粉末と同等の高率放電特性と保存特性が得られる。

以上のように、グラファイトを添加した正極、Zn-In-Bi合金負極及びインジウムを表面修飾した負極集電体を用いることにより玩具やPHSなどの高率放電用途にも使用できる高性能の無汞化したアルカリマンガン乾電池を開発した。

文 献

- 1) T. D. Dirkse and R. Timmer, *J. Electrochem. Soc.*, **116**, 162 (1969).
- 2) F. Mansfield and S. Gilman, *J. Electrochem. Soc.*, **117**, 1328 (1970).
- 3) T. S. Lee, *J. Electrochem. Soc.*, **120**, 707 (1973).
- 4) L. Z. Vorkapic, D. M. Drazic and A. R. Despic, *J. Electrochem. Soc.*, **121**, 1385 (1974).
- 5) K. V. Kordesch, *Batteries*, Vol. 1, p. 324, Marcel Dekker Inc., New York (1974).
- 6) T. S. Lee, *J. Electrochem. Soc.*, **122**, 171 (1975).
- 7) M. Meeus, Y. Strauven and L. Groothaert, *Extended Abstracts of 15th International Power Sources Symposium*, p. 1 (1986).
- 8) 高橋正雄, 受託研究報告書(昭和60年度)「アルカリ性亜鉛電極の調査研究」(独電気化学協会電池技術委員会, p. 1-12 (1986)).
- 9) 笠原暢順, 植村豊秀, 岡田篤幸, 第27回電池討論会予稿集, p. 7 (1986).
- 10) 三浦 晃, 高田寛治, 岡崎良二, 小川博通, 植村豊秀, 中村精伸, 笠原暢順, *電気化学*, **57**, 459 (1989).
- 11) 山川宏二, 椿野晴繁, 河西 清, *電気化学*, **59**, 325 (1991).
- 12) Y. Sato, M. Takahashi, H. Asakura, K. Kobayakawa, N. Cida and K. Yoshida, *J. Power Sources*, **38**, 317 (1992).
- 13) 三浦 晃, 第3回コロイドおよび界面科学部会要旨集, p. 66 (1996).
- 14) 矢野 睦, 野上光造, 米津育郎, 西尾晃治, 赤井泰夫, 栗村正明, *電気化学*, **65**, 154 (1997).
- 15) 矢野 睦, 赤井泰夫, 栗村正明, 藤谷 伸, 西尾晃治, *電気化学*, **65**, 650 (1997).
- 16) 堀井 徹, 大西益弘, 綿田正治, 押谷政彦, 松丸雄次, 第31回電池討論会予稿集, p. 57 (1990).
- 17) 海谷英男, 秋元道代, 谷川太志, *電気化学*, **64**, 752 (1995).
- 18) 吉沢四郎監修, *新しい電池*, 東京電機大学出版, p. 48 (1978).
- 19) M. Yano, Y. Akai, M. Kurimura, S. Fujitani and K. Nishio, *J. Appl. Electrochem.*, in contribution.