

アルカリ電池の持続力と回復力について

静岡県立科学技術高等学校

自然科学部 3年 古永家章悟 笹生汰一 藤田春翔 綿野将

1. 研究動機

私たちは昨年、マンガン電池の電圧が休ませると回復するのはなぜかということに興味を持ち、休ませるとどれくらい回復するのかを明らかにする研究をした。昨年の研究から、マンガン電池の起電力低下は缶付近の Zn^{2+} 濃度が大きくなること、起電力回復は拡散現象により Zn^{2+} 濃度が均一になることが原因であることだと考えた。さらに、起電力が急激に低下することは OH^- の減少による標準電極電位の変化、水分量の減少や $Zn(OH)_2$ の増加によりイオンが動きにくくなることが原因だと考えた。これらの実験からマンガン電池の起電力変化の仕組みが分かったが、その後、似た構造で違う性質をもつアルカリ電池に興味を持った。アルカリ電池は正極や負極が同じであるにも関わらず、マンガン電池よりも長持ちすると知られている。そこで、アルカリ電池の長持ちにはどのような改良がされているのか、アルカリ電池の場合は起電力の回復はどのように起きるのかを疑問に感じ、本研究を行った。

2. 研究目的

マンガン電池とアルカリ電池の持続力、起電力回復の比較をし、その違いがみられる原因を明らかにするため、昨年の研究を元にアルカリ電池の回復について調べる。

3. 電池について

(1) マンガン電池について

マンガン電池の構造は図1のようになっている。中心には炭素棒があり、正極活物質には二酸化マンガン、負極活物質には亜鉛が使われており、電解液には塩化亜鉛水溶液が使われている。また、正極と負極の間にはショートを防ぐためにセパレーターが使われている。マンガン電池の反応は図2のようになっている。負極では亜鉛が亜鉛イオンになる酸化反応、正極では二酸化マンガンが水と反応し、酸化水酸化マンガンと水酸化物イオンができる還元反応が起きている。電池内部ではそれぞれの反応で生じた亜鉛イオンと水酸化物イオンが反応して水酸化亜鉛になる。また、全体の反応では水が使われている。

(2) アルカリ電池について

アルカリ電池は図3のような構造をしている。負極活物質の亜鉛が内側に粉末として詰められており、正極活物質の二酸化マンガンがセパレーターを通してその外側にあることがマンガン電池と異なっている。その中でも大きな違いは電解液が水酸化カリウム水溶液であることだ。反応式に

マンガン電池の構造

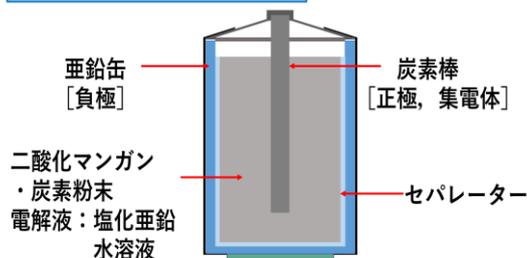


図1 マンガン電池の内部構造

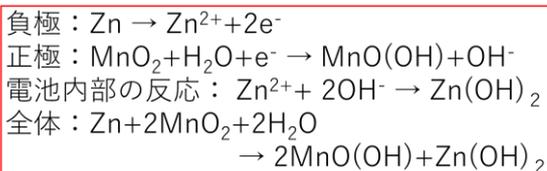


図2 マンガン電池内部の反応式

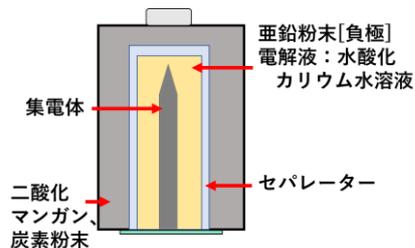


図3 アルカリ電池の構造

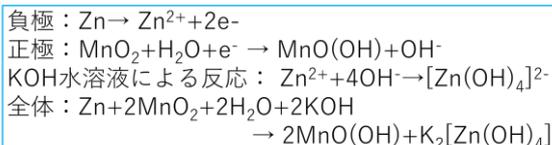


図4 アルカリ電池の反応式

着目すると、水酸化カリウム水溶液から水酸化物イオンが多量に供給されるので、錯イオンである $[Zn(OH)_4]^{2-}$ が生じている (図4)。また、全体の反応から水が使われていることがわかる。

(3) 起電力の決まり方

電池の起電力は正極活物質と負極活物質の標準電極電位の差から決まっている。マンガン電池とアルカリ電池はともに、正極活物質の二酸化マンガンの 0.15V と負極活物質の $-1.23V$ の差から約 1.5V と求められる (図5)。

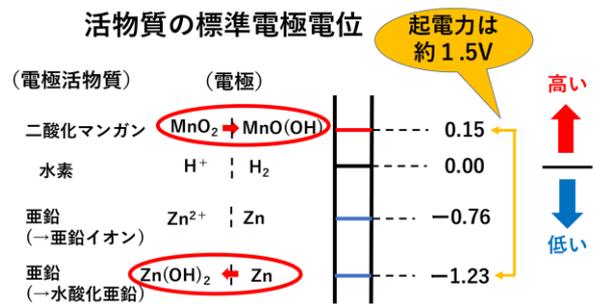


図5 マンガン、アルカリ電池の活物質の標準電極電位

4. 昨年の研究

(1) 実験構想と結果

マンガン電池が休ませると起電力が回復することを確かめるために以下の実験を行った。これらの実験では、マンガン電池は Fujitsu 製の単一を使った。

(実験 A)

電池が使えなくなる原因、回復する原因を明らかにするために、起電力、内部抵抗の変化を調べた。電池4本のデータを平均すると図6のようなグラフになった。●は起電力、▲は内部抵抗となっており、左軸が起電力、右軸が内部抵抗の変化を放電時間ごとに示している。起電力に着目すると、鉛直な線から2時間放電後に1日休ませることで回復することが読み取れる。この折れ線グラフの上部の点を繋いだ線は放電前の起電力を示している。18時間までは回復時の起電力は約 1.4V 付近まで回復し回復量は約 0.12V であるが、その後は回復時の起電力は下がり放電による起電力低下も激しくなった。一方、内部抵抗は24時間までは少しずつ大きくなっているが、それ以降は急激に増加し増加の仕方は不均一だった。

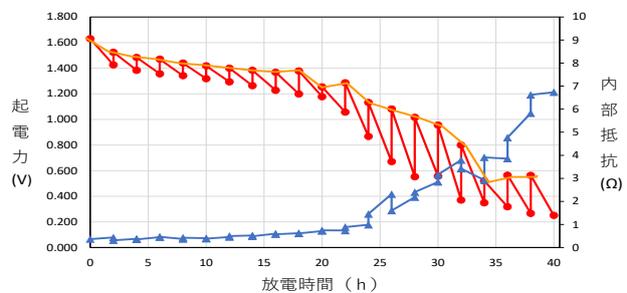


図6 起電力と内部抵抗の平均

(実験 B)

起電力低下、内部抵抗増加の原因を考えるために放電前後の中身を比較した。マンガン電池の内部粉末の様子は、未使用のもの(図7左)では、土のように湿っていて柔らかかったが、24時間放電すると(図7右)、指でつまむだけでは形が簡単に崩れないほど乾燥し硬くなっていた。特に外側の亜鉛缶付近ほど硬くなっていた。一方、亜鉛缶の様子は、40時間以上放電したものは分解するとボロボロになっていた(図8)。また、質量を測定し使用前と比較すると、亜鉛が 12.37g 減っていることが分かった。



図7 電池の内部粉末 (左:未使用、右:24時間放電後)

(実験 C)

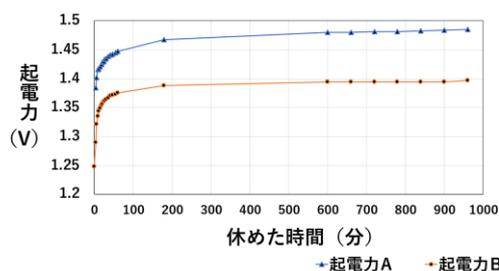
水分量が起電力低下と内部抵抗増加に影響していると考え、水分量の減少量を調べた。シリカゲルを用いて常温で乾燥した結果、マンガン電池は約24時間の放電で、1本当たり約 4.5g の水が消費されていることが分かった。



図8 亜鉛缶の様子 (左:40時間放電、右:新品)

(実験 D)

内部の反応の違いが起電力の変化に影響していると考え、放電中の電池内部の温度変化を調べた。サーモカメラを使って写真をとると、亜鉛缶表面の温度が高くなっていた。そのため、缶付近で反応が活発に起きていると考えられる。



(実験 E)

起電力の回復のペースを調べるため、休ませてすぐの起電力変化を調べた。図9を見ると、休めた直後の起電力回復の変化が最も大きく、休めて50分程で最大時の約7割程度まで起電力は回復した。その後は傾きが緩やかになり、600分以降は回復がほぼ完了していた。

図9 休めることによる半分電池の起電力変化

(実験 F)

ある程度放電した電池の内部粉末が硬くなった原因が水酸化亜鉛にあると考え、内部粉末に水酸化亜鉛を垂らした際の変化を観察した。未使用、使用後の内部粉末は、ともに水酸化亜鉛を加えることで塊状に固まった。未使用の内部粉末は柔らかく、指で押すだけで軽く砕けたが、24時間放電後の内部粉末は未使用の塊より硬く、指で強く押さないと砕けなかった。

(2) 考察

実験 A から放電積算時間 18 時間を境に起電力低下と回復の変化の仕方が異なっている結果を得た。そこで、18 時間より前を「領域 A」、後を「領域 B」として、起電力低下と回復が起こる要因をそれぞれの場合で考察した。

(a) 領域 A と領域 B での起電力の低下について

領域 A と B での起電力低下の主な原因を電池内部の粉末中の様子に着目し、考察した。放電前の粉末中には電解液の $ZnCl_2$ 水溶液が存在するため、 Zn^{2+} が均一に分布している。放電を始めると、亜鉛缶では Zn^{2+} が溶け出し、正極に流れた電子は粉末中の炭素を伝わって粉末中の MnO_2 と均一に反応し、 OH^- が生成する。この OH^- は Zn^{2+} と反応して $Zn(OH)_2$ が生成する。また、 Zn^{2+} は缶付近しか生成しないので、缶付近で $Zn(OH)_2$ が多く生成すると考えられる。これは粉末が缶付近ほど硬く、 $Zn(OH)_2$ を加えた粉末が硬くなったことから推察される。さらに放電を続けると、 Zn^{2+} は缶付近でしか生成しないため、缶付近の Zn^{2+} 濃度は大きくなる。その結果、ルシャトリエの原理によって Zn^{2+} の数を減らそうと逆反応の反応速度が大きくなり、見かけの反応速度が小さくなって、 Zn が Zn^{2+} になる負極活物質の反応が起こりにくくなる。このようにして、使い始めてすぐに起電力が低下したと考えた。

(b) 領域 A と領域 B での起電力の回復について

実験 1 の結果から 2 時間放電後の電池を休ませると、起電力が回復している。この原因は、ある程度の時間放電した電池を休めると、粉末中の不均一に分布している Zn^{2+} が拡散現象によって移動し均一になろうとして、放電前の Zn^{2+} の分布に近づくために起こると考えた。このとき、拡散現象だとみなしたのは実験 E の結果で電池を休めると、休めて 50 分という短い時間で回復がほぼ完了したためである。

(c) 領域 B での回復時の起電力低下

領域 B では領域 A と異なり、休めても回復時の起電力は 1.4V 以下で、30 時間以降は約 0.9V までしか回復しなかった。また、使用時の起電力はすぐに低下し、豆電球は僅かしか点灯しなかった。この違いの原因は 3 つあると考察した。

1つ目は MnO_2 の減少である。缶付近では $Zn(OH)_2$ が多く生成されるため、 OH^- が多く消費され、缶付近で先に MnO_2 がなくなると考えられる。缶付近での反応が活発なことはサーモカメラの温度上昇からも示唆できる。さらに、 MnO_2 は固体で動かないので、缶付近で先に MnO_2 がなくなると考えられる。したがって、缶付近では OH^- が供給されなくなり、 $Zn(OH)_2$ ができなくなって Zn が Zn^{2+} になる反応で終了する。よって、負極活物質の標準電極電位が $-0.76V$ に下がり起電力は電池が使えなくなる目安である終止電圧の約 $0.9V$ に近づくと考えた (図 10)。

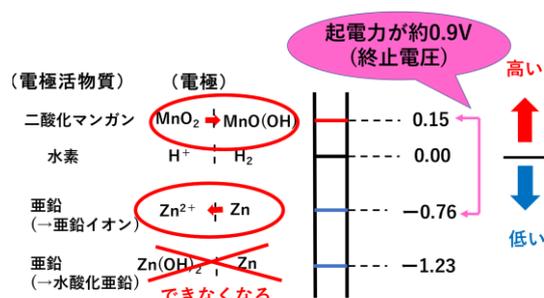


図 10 標準電極電位の低下

2つ目は水分量の減少である。24 時間放電すると水が $4.5g$ 減り、分解してみても内部粉末が乾燥していることが分かった。そのため、放電を続けると、内部粉末中の水分量が減少してイオンが動きにくくなり、起電力が急激に低下すると考えた。

3つ目は $Zn(OH)_2$ の増加である。 $Zn(OH)_2$ を加えた内部粉末が硬くなっていたことから、領域 B では $Zn(OH)_2$ が多く存在していると考えられる。 $Zn(OH)_2$ は固形物であり、実際に硬くなっていたことから、反応が進むにつれて固形物が増えて水が通れなくなり、粉末中のイオンが動きづらくなると考えられる。したがって、粉末中で反応が起こりづらくなり、起電力が低下すると考えた。

このように、 MnO_2 の減少、水分量の減少、 $Zn(OH)_2$ の増加の 3つの原因で起電力が急激に低下し、放電前の起電力まで回復しなくなったと考えた。また、内部抵抗の急激な増加の要因も、水分量の減少と $Zn(OH)_2$ の増加にあると考えた。

5. 実験 1 : アルカリ電池の起電力と内部抵抗について

(1) 目的

アルカリ電池とマンガン電池の起電力と内部抵抗の変化を比較し、アルカリ電池の改良点と回復の仕方の違いを見つける。

(2) 実験方法

- ① アルカリ電池を 4 本用意して、電池 1~4 と番号を振る
- ② 電池の起電力、内部抵抗を求める
- ③ 電池 4 本をそれぞれ豆電球に 2 時間接続して放電する
- ④ 2 時間放電後、②の操作を行い、放電防止のため電池はそれぞれサランラップで包む
- ⑤ 原則 1 日休めて②~④の操作を繰り返す (図 11)

※実験では、アルカリ電池は maxell 製の単一を使った。

(3) 実験結果

4 本の電池の平均をとり、起電力 (左軸) と内部抵抗 (右軸) を放電時間ごとに示したグラフにした (図 12)。●は起電力で、▲が内部抵抗である。グラフは折れ線で示してある

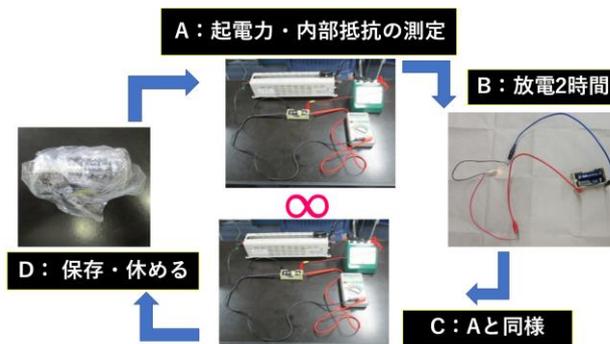


図 11 実験手順

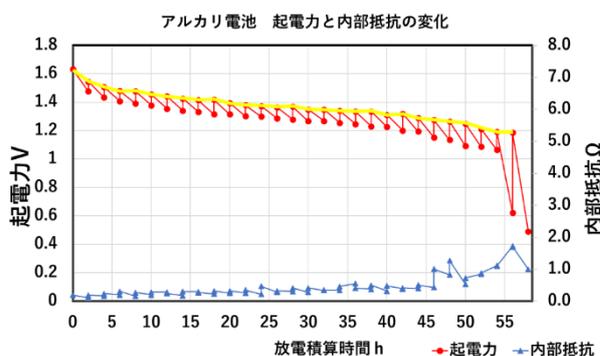


図 12 起電力と内部抵抗の変化

ので、2時間放電後から休ませた際の起電力の回復量が図12から見てとれる。上部の点をつないだ線は放電前の起電力を示している。

グラフから読み取れる特徴を図13にまとめた。放電時間が54時間までは回復量は約0.09Vで、回復時の起電力は緩やかに低下した。54時間以降は回復時の起電力が急激に下がり、回復量自体は増加しているように見える。一方、内部抵抗は放電時間46時間までは少しずつ大きくなっているが、それ以降は増加のペースが大きくなり、その増加の仕方は不均一である。

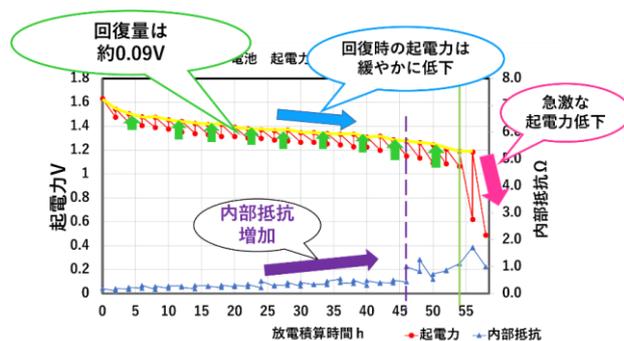


図13 グラフから読み取れる特徴

(4) 考察

アルカリ電池とマンガン電池の起電力の変化を比較したグラフを図14に示した。ここから、マンガン電池の方が速い段階で起電力が急激に低下し、アルカリ電池の方が約3倍の持続力があると読み取れる。そして、図12のグラフを元にマンガン電池、アルカリ電池の放電積算時間18時間までの回復量をそれぞれ平均すると、マンガン電池の回復量は約0.12V、アルカリ電池の回復量は約0.09Vとなり、マンガン電池の方が少しだけ回復量大きいことがわかった。

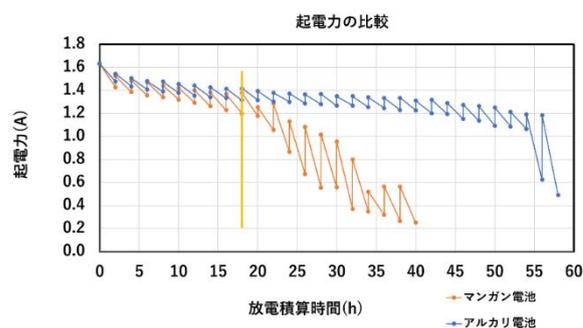


図14 起電力の比較

さらにアルカリ電池とマンガン電池の内部抵抗の変化を比較したグラフを図15に示した。どちらの電池も最初は緩やかに増加するが、その後はマンガン電池は急激に増加し、アルカリ電池は比較的緩やかである。また、マンガン電池は起電力が落ち始めた後に内部抵抗が上がり始めるが、アルカリ電池は内部抵抗の上昇が先に起きているように見える。

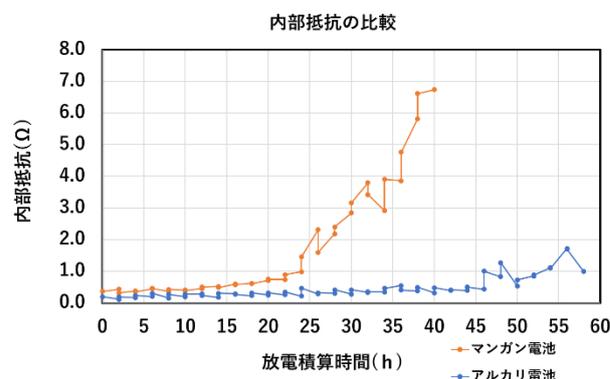


図15 内部抵抗の比較

6. 実験2：アルカリ電池の内部構造

(1) 目的

アルカリ電池の方が持続力がみられる原因を考えるため、分解し放電後の中身を比較する。

(2) 実験方法

58時間放電したアルカリ電池をペンチなどで分解する。

※新品のアルカリ電池と内部を比較しようと考えていたが、分解の際に小さい火花が生じたため、新品は危険だと判断し行わなかった。

(3) 実験結果

24時間放電後のアルカリ電池を分解すると、中身は図16のようになった。セパレーターと金属缶の間にある二酸化マンガンは図17のように乾燥していて硬くなっていた。ここから放電により水分量が減少していることがわかる。一方、内部の亜鉛粉末は柔らかく湿っていた(図18)。



図 16 内部の様子

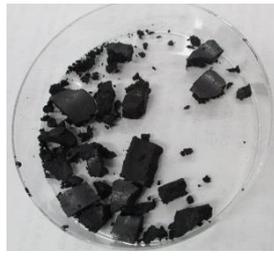


図 17 二酸化マンガンの様子

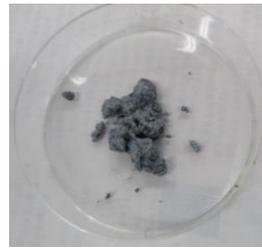


図 18 亜鉛粉末の様子

(4) 考察

マンガン電池は亜鉛板が外側、二酸化マンガンが含まれる粉末が内側になっているのに対し、アルカリ電池は亜鉛粉末が内側、二酸化マンガンが外側となっており、構造は異なっている。しかし、同じ傾向も見られ、長時間放電すると、どちらの電池も二酸化マンガンが含まれる粉末が硬くなった。マンガン電池の粉末では放電により水分量が減少して、水酸化亜鉛が生成していたため、アルカリ電池内の粉末も、放電により水分量が減少し、水酸化亜鉛が生成していると考えられる。マンガン電池は亜鉛缶と接する部分が硬くなっていたのに対し、アルカリ電池では粉末の内側の方が湿っているので、イオンの移動が起こりやすいと考えられる。

7. 実験 3 : アルカリ電池とマンガン電池の起電力低下の様子

(1) 目的

マンガン電池とアルカリ電池を休めずに放電し続けた場合の起電力の変化を確かめる。

(2) 実験方法

それぞれの電池の起電力を 1 時間おきに測定し、起電力測定時以外は連続で放電し、放電は計 24 時間行った。※睡眠時間確保のため、起電力が測定できていない点を含む。

(3) 実験結果

マンガン電池は約 12 時間から起電力低下が少しずつ大きくなっていったが、アルカリ電池では 24 時間たっても同じくらいの低下具合だった (図 19)。

(4) 考察

マンガン電池の方がアルカリ電池よりも起電力低下が速い速度で進んでいく様子が見られる。そのため、マンガン電池は Zn^{2+} の缶付近の飽和が解消されにくいのに対して、アルカリ電池では Zn^{2+} が部分的にたまりにくい構造をしているのだと考えられる。

24時間連続放電 比較

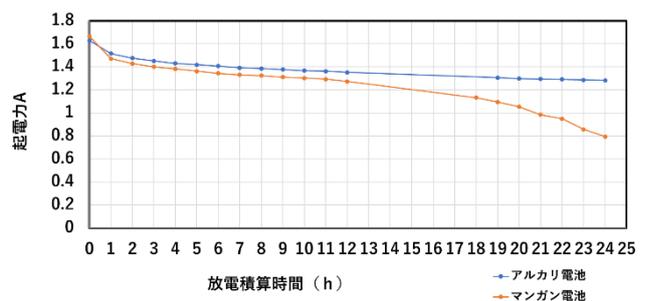


図 19 24時間連続放電 起電力比較

アルカリ電池では Zn^{2+} が部分的にたまりにくい構造をしているのだと考えられる。

8. 全体考察

実験よりマンガン電池とアルカリ電池には、以下のように共通点と異なる点の 2 つが見られた。

共通点

- ①使用すると起電力が低下する。
- ②休ませると起電力の回復が起こる。
- ③長時間放電すると起電力の急激な低下が見られ、そのころに内部抵抗の増加が起こる。

異なる点

- ④持続力がアルカリ電池はマンガン電池の約 3 倍であり、アルカリ電池は使用時に起電力が下がりくい。
- ⑤起電力の回復量はマンガン電池が約 0.12V、アルカリ電池が約 0.09V で、マンガン電池の回復量の方が大きい。

⑥アルカリ電池では内部抵抗の増加が緩やかで、内部抵抗が大きく増加を始めるタイミングはマンガン電池では急激な起電力低下とほぼ同時だが、アルカリ電池はその前に現れる。

(1) 共通点について

マンガン電池の考え方をもとに、アルカリ電池の内部変化を考えると次のようになった。

①放電を始めると、中心にある亜鉛粉末から電解液に Zn^{2+} が溶け出し、 MnO_2 粉末へ移動する。この時、 MnO_2 粉末の内側の付近でしか Zn^{2+} が反応しないので、 Zn^{2+} 濃度が増加すると考えられる。その結果、ルシャトリエの原理により Zn が Zn^{2+} になる反応が起こりにくくなり、起電力が低下すると考えた。

②休ませると MnO_2 粉末中の Zn^{2+} 濃度の偏りが拡散現象により解消されるため、回復すると考えた。

③長時間放電を続けると、 MnO_2 の減少による OH^- 供給の減少、水分量の減少、 $Zn(OH)_2$ の増加による硬化が起こると考えられる。水分量の減少については MnO_2 粉末が硬くなっていたことから推測される。 $Zn(OH)_2$ の増加については、最初は OH^- の供給が多く、錯イオン $[Zn(OH)_4]^{2-}$ となるために硬化は起こりにくいが (図 20)、長時間放電を続けると、 OH^- の供給が減少するために錯イオンが生成されにくくなり、 $Zn(OH)_2$ が生成してくると考えられる (図 21)。そのため、最終的には $Zn(OH)_2$ が増加し硬化が進むことでイオンが動きにくくなって、起電力が急激に低下するとともに内部抵抗の増加もみられると考えた。



図 20 水酸化カリウムにより起こる反応

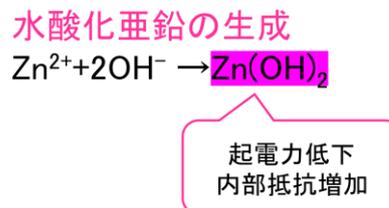


図 21 長時間放電すると起こる反応

(2) 異なる点

④アルカリ電池の持続力の原因は電解液の違いにあると考えた。マンガン電池は $ZnCl_2$ 水溶液であることにに対し、アルカリ電池は強塩基性の KOH 水溶液である。マンガン電池では内部の MnO_2 粉末中に Zn^{2+} が初めから存在し、電子を得た MnO_2 が OH^- を放出すると、すぐに Zn^{2+} と OH^- が反応して $Zn(OH)_2$ が生成する。一方で、アルカリ電池は KOH 水溶液を含むことで多くの OH^- が存在し、 MnO_2 粉末にくる Zn^{2+} とすぐに反応して、過剰の OH^- により錯イオン $[Zn(OH)_4]^{2-}$ が生成し、固形化する $Zn(OH)_2$ が内部に残らなくなる (図 20)。その結果、 $Zn(OH)_2$ が内部を硬化するのを防ぎ、イオンが動きにくくなることによる起電力低下、内部抵抗増加が起こりにくくなる。よって、起電力が長時間維持されるのだと考えられる。

また、負極が亜鉛板ではなく、亜鉛粉末であるため、反応する表面積が増えて Zn^{2+} 供給が増加することも、起電力低下を起こしにくい要因であると考えられる。実際、内部抵抗のグラフの比較から、マンガン電池の方が早い段階で内部抵抗は急激に増加した。マンガン電池を 40 時間放電したものは亜鉛缶がボロボロであったが、アルカリ電池は 58 時間放電したものは亜鉛粉末が中心部に十分な量が残っていた。このことから Zn の量が内部抵抗の増加の仕方を決めているとも考えられる。

したがって、アルカリ電池には電解液を KOH 水溶液にし、亜鉛板を亜鉛粉末にするといった改善がされていることで、使用時の Zn^{2+} の飽和を防ぎ、長時間使用に耐えられる Zn を内蔵しているのだと考えられる。

⑤実験 1 より放電積算時間 18 時間までのマンガン電池の回復量は約 0.12V、アルカリ電池の回復量は約 0.09V とマンガン電池の方が回復力が大きい。起電力低下の具合は 2 つの電池で異なる。18 時間までで考えると、起電力が低下した分だけ、どちらの電池も休ませることにより

回復しているとみなせる。そのため、起電力低下が大きいマンガン電池ほど回復力が大きくなり、マンガン電池よりも起電力低下が小さいアルカリ電池は回復が小さくなると考えられる。⑥アルカリ電池では、内部抵抗の増加が急激に起きていない。マンガン電池では放電後に Zn(OH)_2 の生成による水分量の損失、硬化がイオンの移動を妨げていた。一方、アルカリ電池ではマンガン電池と同様に MnO_2 粉末は硬化していたが、内部の亜鉛粉末が柔らかいことから、 Zn^{2+} 供給は保たれやすい状態が維持される。そのため、内部抵抗増加が緩やかなのではないかと考えた。

また、内部抵抗の増加が起電力低下よりも前に起きているのは、 MnO_2 粉末付近では $[\text{Zn(OH)}_4]^{2-}$ が生成されなくなり、 Zn(OH)_2 が最終的に残ることで硬化が進むので内部抵抗の増加は徐々に進むが、起電力については、 Zn^{2+} が動きやすいことと、 OH^- がまだ反応できる程度に残っていることで、標準電極電位が下がらない状態をしばらく続けられたために、内部抵抗増加が起きてもすぐに起電力が急激に低下しなかったのではないかと考えた。

このように、アルカリ電池とマンガン電池で見られた共通点の要因は、構造の違いによらず、負極活物質が Zn 、正極活物質が MnO_2 であるため、放電により Zn^{2+} 濃度が極所的に増加や、休ませると Zn^{2+} が拡散や長時間放電による OH^- の供給不足、水分量の減少、 Zn(OH)_2 増加といった変化が起こるためだと考えた。一方で、1つ1つの劣化原因を緩和するために、構造の工夫をし、それが異なる点が見られた要因になっていると考えた。その工夫は、電解液が KOH 水溶液であること、負極が亜鉛粉末であることだ。そして、起電力低下の仕方が回復量に関係し、 Zn(OH)_2 による硬化と OH^- の供給減少がずれることで、内部抵抗増加のタイミングが異なると考えた。

9. まとめと今後の課題

私たちはマンガン電池が休ませると回復する原因は何かという昨年の研究をきっかけに、アルカリ電池も休めると回復するかどうか気がなり、研究を始めた。

実験結果からアルカリ電池とマンガン電池には共通点と異なる点があることがわかった。共通点は使用すると起電力が低下すること、休ませると起電力の回復が起こること、内部抵抗の増加は起電力が急激に低下する頃に見られることである。

一方で、異なる点はアルカリ電池の持続力はマンガン電池の約3倍であること、マンガン電池の方がアルカリ電池より起電力の回復量が少し大きいこと、アルカリ電池の内部抵抗の増加のペースや増加のタイミングがマンガン電池と異なることであった。

共通点と異なる点からアルカリ電池の仕組みをマンガン電池と比較することで、構造やグラフの傾向の違いなどを元にして深く考察することができ、アルカリ電池は長持ちするように、マンガン電池の弱点をいかに効率よく改良しているのかが研究を通してつくづくわかった。

今後は放電前と放電中の電池の内部粉末を取り出して Zn^{2+} 濃度を調べて比較するなどといった、 Zn^{2+} 濃度の変化を測る方法を考えて考察の裏付けをしていきたい。また、アルカリ電池の放電前の状態が分解できていないために、はっきりした根拠が考察で示せなかった箇所があったため、調べてみたい。さらに、小電力で休ませながら長時間使用するリモコンなどの場合はマンガン電池の方が適しているといわれているので、それが本当なのか確かめてみたい。

10. 参考文献

「マンガン電池の回復力について」静岡県立科学技術高校自然科学部 (2022)

<https://gakusyuu.shizuoka-c.ed.jp/science/sonota/ronnbunshu/R4/223076.pdf>

「電池が一番わかる」京極一樹 (技術評論社)

「電池のすべてが一番わかる」福田京平 (技術評論社)