

# アルカリマンガン乾電池正極缶用 Ni-Co合金めっき材料の開発

吉岡興\*<sup>1</sup>・堀江慎一郎\*<sup>2</sup>・石原和彦\*<sup>3</sup>・友森龍夫\*<sup>4</sup>

Development of the Nickel-Cobalt Alloy Plating Material for Alkaline Manganese  
Battery Cathode Case

Koh YOSHIOKA, Shinichiro HORIE, Kazuhiko ISHIHARA, Tatsuo TOMOMORI

**Synopsis** : Toyo Kohan has developed nickel plating materials for alkaline manganese batteries and has applied to market demand. Nickel plating steel sheets are used as cathode cases of alkaline manganese batteries. And generally, the materials are shaped to cathode cases by press forming after annealing. The necessary characteristics of the materials are low electric resistance and less elution into electrolyte.

Recently, required characteristic of the batteries is long prevention life. However, nickel-only plating cannot realize such sufficient characteristic. Cobalt plating layer is found to be useful for controlling the increment of internal resistance of the batteries caused after long-term preservation. On the other hand, it was revealed that cobalt is incline to elute into electrolyte.

Therefore, annealed materials of the nickel-cobalt alloy plating is developed, which is superior in the low electric resistance and the solubility-resistance after long-term preservation.

**Keywords** : nickel-cobalt alloy plating ; alkaline manganese battery ; long-life ; solubility-resistant

## 1. 緒言

当社のニッケルめっき鋼板（商品名：ニッケルトップ（以下、NTと表記））は1987年に営業生産を開始して以来、一次および二次電池の電池缶や自動車燃料給油管などに広く使用されており、さらに需要拡大が期待されている<sup>1,2)</sup>。特にアルカリマンガン乾電池（以下、アルカリ電池と表記）用の電池缶（正極缶）に関してNTは市場ニーズに対し常に開発を続け、新しい仕様を世に出しながら拡販を続け現在の地位を確立にするに至っている<sup>3)</sup>。

近年のアルカリ電池の市場では長寿命化（＝長期保管性）が求められるようになってきている。アルカリ電池が、家庭では未使用のまま長期保管されるという使用環境を背景とした品質面の向上に対する市場ニーズによるものであり、長期保管した電池でも初期特性からの低下が少ない事が求められている。電池メーカーが明記する使用推奨期限も5年

以上が一般的となっており、10年を謳う電池メーカーも増えてきている。この電池特性の長寿命化に対して各電池部材の改良が実施されている。その中でアルカリ電池の正極缶として使用されるNTのNiめっき皮膜に必要な特性は、経時後の接触抵抗の上昇が小さく、かつ強アルカリ性である電解液（水酸化カリウム水溶液）に対して金属の耐溶出性に優れることである。Fig.1に示すように正極缶内面のNiめっき皮膜は電解液に湿潤している正極活物質と密着している状態にある。この環境下で経時されるとNiめっき皮膜は強固な酸化皮膜を形成する。これにより正極缶内面の表面抵抗が上昇することで、電池の内部抵抗も上昇し、放電特性は悪化する。つまり、長期間放電特性を維持するためには、経時により酸化しても表面抵抗の上昇が小さい皮膜が必要となる<sup>4)</sup>。また、電解液に正極缶から金属が溶出すると、イオンとなり負極へ移行する。移行した金属イオンは負極で析出し、負極活物質の亜鉛を腐食させ水素ガスが発生する。これに伴い電池内圧が上昇し漏液に繋がる

\*1 技術研究所 研究部 薄板材料グループ チームリーダー

\*2 本社 薄板・建装営業部 マーケティンググループ

\*3 下松事業所 冷延鋼板工場 表面処理課 課長

\*4 元 技術研究所 研究部 薄板材料グループ グループリーダー

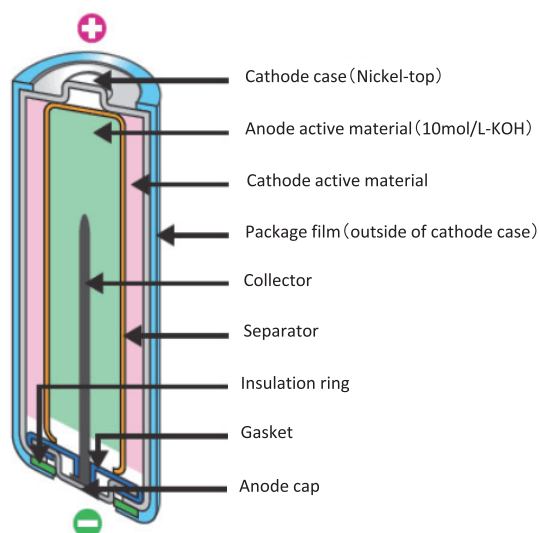


Fig.1 Structure of an alkaline battery

可能性が高く、電解液に対して耐溶出性に優れる皮膜が必要となる。

筆者らは、経時による内部抵抗の上昇を抑制するため、導電性酸化物となるCoに着目し、正極缶内面のめっき皮膜としてCoめっきの検討を開始した。検討を進める中でCoめっき皮膜はNiめっき皮膜と比較して経時後の表面抵抗は低いが、電解液に対して溶出しやすく、水素ガスの発生量が多いことが判明した。そこで、耐溶出性に優れるNiと表面抵抗に優れるCoの両特性を有するNi-Co合金めっきが最適であると判断した。

同時に課題となるのが、正極缶のプレス成形に適しためっき皮膜の選定である。アルカリ電池正極缶用のめっき鋼板は、一般的にトランスファープレスにより成形されるため、プレス成形条件に適しためっき皮膜が求められる。Niめっきはめっき後の熱処理によりFe-Ni拡散層（下層）と軟質再結晶Ni層（上層）の2層構造になり、Fe-Ni拡散

層により鋼基材との密着性が向上し<sup>5-7)</sup>、かつ軟質再結晶Ni層により基材に対する加工追随性が向上することから基材のFe露出が抑制される。この効果として、正極缶内面では水素ガス発生が抑制され、正極缶外面では耐錆性に優れるため、日本、欧米含め熱処理材が現在広く使用されている。

そこで本報では、Niめっきと比較して経時後の電池特性に優れ、かつ電解液に対する耐溶出性が同等であるNi-Co合金めっきの熱処理材（合金めっき後に熱処理を実施）について最適なCoの含有比率の検討を行った。検討ではめっき材の評価と共に模擬的にアルカリ電池を作製し、電池特性についても検証した。

## 2. 実験方法

### 2.1 供試材

#### 2.1.1 めっき板

めっき鋼板の基材は低炭素冷延鋼板（以下、冷延鋼板と表記）を用い、Ni-Co合金めっき中のCoの含有比率（以下、Co含有比率と表記）が異なるNi-Co合金めっきを施した。冷延鋼板の化学組成および材料仕様をTable 1に示す。Ni-Co合金めっきは、Table 2に示すワット浴をベースとしためっき液に硫酸コバルトを添加することで種々のCo/Niモル比のめっき液を作製し、各めっき液を用いてTable 3に示すめっき条件にて行った。また、めっき後にアルゴン雰囲気下において700°Cで1分間の熱処理を施した。

Table 3 Plating conditions

Plating bath temperature	60°C
Current density (CD)	10A/dm <sup>2</sup>
pH	4.0
Agitation	Air

Table 1 Specification of substrate

Chemical composition/wt%					Mechanical profiles			Thickness /mm
C	Si	Mn	P	S	YP N/mm <sup>2</sup>	TS N/mm <sup>2</sup>	EL %	
0.03	0.01	0.28	0.009	0.009	235	354	38	0.25

Table 2 Plating bath compositions

No.	g/L						cc/L	Co/Ni mole ratio
	NiSO <sub>4</sub>	NiCl <sub>2</sub>	CoSO <sub>4</sub>	CoCl <sub>2</sub>	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	NaCl	Surfactant	
A	250	40	0	0	30	0	1	0.00
B	241	40	9	0	30	0	1	0.03
C	235	40	15	0	30	0	1	0.05
D	220	40	30	0	30	0	1	0.11
E	190	40	60	0	30	0	1	0.24
F	160	40	90	0	30	0	1	0.41
G	105	40	145	0	30	0	1	0.91
H	50	40	200	0	30	0	1	2.00
I	0	30	170	90	30	0	1	7.38
J	0	0	250	90	30	20	1	(Co plating)

2.1.2 正極缶

LR6型アルカリ電池用のめっき仕様を考慮する場合、緒言で述べたようにNiめっき皮膜の基材との密着性や加工追従性の観点からもFe-Ni拡散層を有する熱処理材が好ましい。そこで、正極缶内面の仕様は下層: Niめっき、上層: Ni-Co合金めっき、正極缶外面はNiめっきとし、めっき後700°Cで1分間の熱処理を施した。評価した正極缶内外面のめっき構成をTable 4に示す。

LR6型正極缶は、板厚0.25mmの冷延鋼板に上述のめっきおよび熱処理を施した後、計6工程の多段絞りしごき加工および4工程の仕上げ工程（PIP部成形など）により作製した。潤滑剤として低粘度鉱物油系のプレス油を使用した。

2.1.3 アルカリ電池

アルカリ電池の電池特性はLR6型の電池を作製することにより評価した。評価したアルカリ電池の正極缶内外面の

めっき構成をTable 5に、電池の作製フローをFig.2に示す。

LR6型にプレス成形した正極缶はアセトン内で超音波洗浄することにより脱脂した。その後、内面側に導電膜として黒鉛を塗布し、更に缶底（PIP部）にPP（ポリプロピレン）シートを挿入した。

次いで市販電池より採取した正極活物質（二酸化マンガ、黒鉛および水酸化カリウムを含む粉末）をリング状に成形したペレットを正極缶内に挿入して加圧充填した。ペレットのリング内面側に不織布であるセパレーターを挿入し、電解液（10mol/Lの水酸化カリウム溶液）を1ml注入した。次いで正極活物質と同様に市販電池より採取した負極活物質（酸化亜鉛、水酸化カリウムを含むゲル状物）を所定量セパレーターの内側に注入した。

かしめ工程では正極缶開口部をネックイン加工し、負極集電棒（負極底板に予めスポット溶接したSnめっき真鍮棒および樹脂封口体）を負極活物質内に装填し、プレス機でかしめることでLR6型のアルカリ電池を作製した。

Table 4 Plating conditions of cathode cases  
A: applied annealing after Ni-Co alloy plating

Sample name			Ni100	Co100	Ni-Co50
Inside of a cathode case	Ni-Co layer	Co ratio (wt%)	0	100	50
		Thickness (μm)	0	0.1	0.2
Outside of a cathode case	Ni layer	Thickness (μm)	1.0	1.0	1.0
		Thickness (μm)	1.0	1.0	1.0
Annealing (after plating)			A	A	A

Table 5 Plating conditions of alkaline batteries  
N/A: not applied annealing after Ni-Co alloy plating  
A: applied annealing after Ni-Co alloy plating

Sample name			Ni100	Co100	Ni-Co50
Inside of a cathode case	Ni-Co layer	Co ratio (wt%)	0	100	50
		Thickness (μm)	0	0.1	0.2
Outside of a cathode case	Ni layer	Thickness (μm)	1.0	1.0	1.0
		Thickness (μm)	1.0	1.0	1.0
Annealing (after plating)			N/A A	N/A A	N/A A

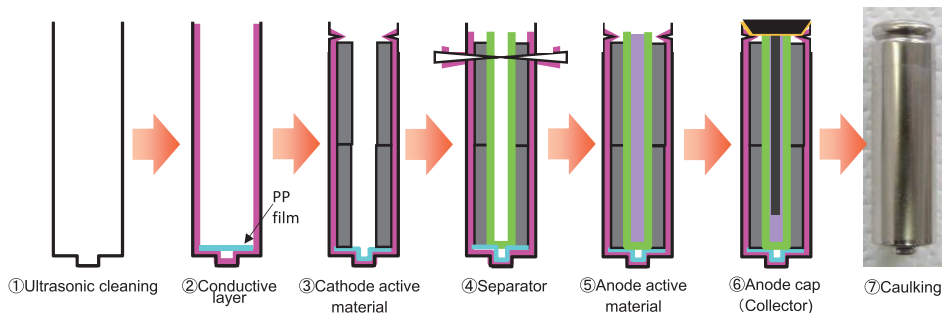


Fig.2 Production flow of an alkaline battery

## 2.2 各種測定

### 2.2.1 Co含有比率および表面状態調査

2.1.1で作製しためっき板について、蛍光X線分析(X-ray Fluorescence, ㈱リガク製ZSX100e)にてCo含有比率を定量測定した。Co含有比率は各種めっき条件(浴温、電流密度およびpHなど)でも変化するが<sup>8,9)</sup>、本報ではめっき条件は同一とし、Co/Niのモル比を変更することにより調整した。また、めっきの表面状態は電界放射型走査電子顕微鏡(FE-SEM: Field Emission Scanning Electron Microscope, 日本電子㈱製JSM-9330F)により観察した。

### 2.2.2 電解液への耐溶出性評価

Ni-Co合金めっき板の電解液に対する耐溶出性は、アルカリ電池の電解液に浸漬することで評価した。耐溶出性試験においてはFig.3に示すように、25mm角のめっきサンプルの端面および裏面を塩ビ-酢ビ系樹脂接着剤で被覆後、7.5、10および12mol/Lの水酸化カリウム水溶液の中に浸漬したまま、60°Cの恒温槽で20日間経時させた。経時前後におけるNi-Co合金めっき皮膜中のCo量を蛍光X線分析にて定量し、その差を溶出量とした。

正極缶での溶出量評価は、Fig.4に示すように正極缶内に電解液を5ml注入し、シリコン栓で密栓後60°Cの恒温槽にて20日間経時した。経時後の電解液内のCoおよびFeの量を誘導結合プラズマ発光分光分析(㈱島津製作所製

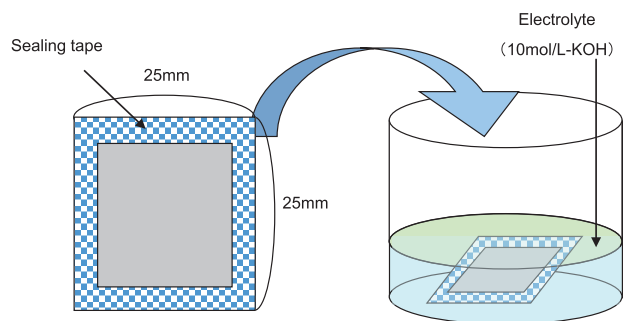


Fig.3 Dissolution test of plating sheets

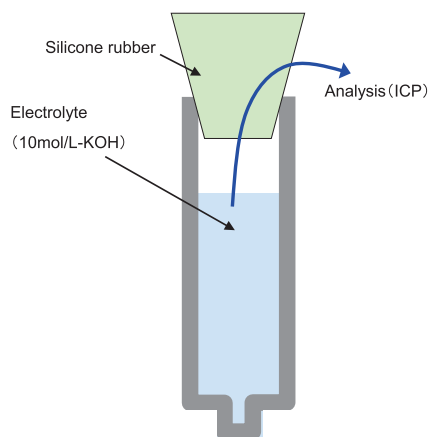


Fig.4 Dissolution test of cathode cases

ICPE-9000)にて定量した。

### 2.2.3 電池特性評価

#### (1) 電池特性

電池特性は静特性と動特性でそれぞれ評価した。静特性評価は開路電圧(Open circuit voltage: OV)、内部抵抗(Internal resistance: IR)、短絡電流(Short circuit current: SCC)の3特性で評価した。動特性評価は電池特性試験システム(㈱計測器センター製)を用い、間欠放電およびパルス放電とした。間欠放電の放電条件は3.9Ω-1hr/day、パルス放電の放電条件は29.5s-0.5A⇔0.5w-2Aとし、共にカットオフを0.9Vとした(電圧が0.9Vを下回るまでの放電時間を計測)。

また、長期保管後の電池特性を評価する為に、電池作製1日後の電池特性を初期特性とし、60°Cの恒温槽で20日間保管後を経時特性としてそれぞれ比較した。

#### (2) ガス量評価

電池内に発生した水素ガス量の評価は電池の破壊試験にて評価した。Fig.5に示すように、電池を水中で破壊し、電池内に発生した水素ガスを収集し定量した。電池作製1日後のガス量を初期特性とし、間欠放電後に60°Cの恒温槽で20日間保管した電池を経時特性として評価した。

### 2.2.4 電気化学的評価

Ni-Co合金めっきのCoの耐溶出性について、アノード分極測定により電気化学的に評価を行った。Fig.6に示すように測定範囲はφ6mmのサンプルとし、それ以外のめっき面は耐薬テープ(フッ素樹脂系)にてシールした。測定液は電解液である10mol/Lの水酸化カリウムとし、試験温度は60°Cとした。対極はPt板、参照電極はAg/AgCl、塩橋はKCl寒天とした。掃引速度は30mV/minとし、溶液に浸漬後5分間保持後に分極を開始した。

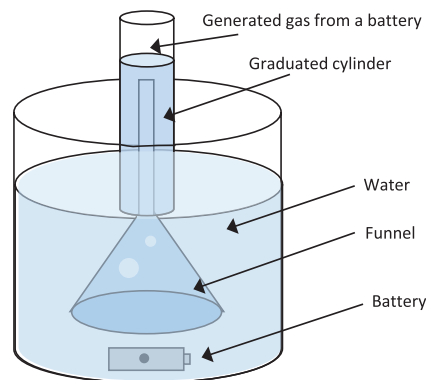


Fig.5 Gas collection method

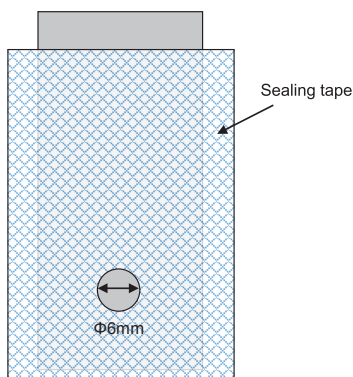


Fig.6 Sample state of the anode polarization curve

### 3. 実験結果

#### 3.1 めっき板での評価結果

##### 3.1.1 Co/Niモル比とCo含有比率

Fig.7にめっき液中のCo/Niモル比とめっき層中のCo含有比率の関係を示す。なお、比較浴であるめっき浴JはCoめっきであるため、同図中には結果を記載していない。本実験での条件下ではCo/Niモル比とCo含有比率はほぼ同等であり、Co/Niモル比の変更により任意にCo含有比率を制御することが可能であった。鉄族金属に属しているCoやNiは他の合金めっきと異なり、電気化学的に卑な金属が優先的に析出する異常共析であり、電流密度が低いほど、より卑であるCoの方がNiより優先析出しやすいが<sup>10)</sup>、本条件では電流密度が比較的高いことから、比例関係になったものと考えられる。

##### 3.1.2 Co含有比率と析出状態

Fig.8にCo含有比率別の析出状態を示す。熱処理なし(めっきのまま)の場合、結晶粒は緻密であるが、Co含有比率の上昇に伴い比較的大きい二次粒子が共析する傾向が確認され、Co含有比率が70%を越えると、Coに由来する鱗片状の結晶との混粒状態を呈した。これに対し、熱処理後では一様に再結晶化すると同時に結晶粒が成長すること

により、二次粒子や鱗片状の結晶との混粒状態はなくなった。

#### 3.1.3 電解液への耐溶出性

Fig.9にNi-Co合金めっきにおけるCo含有比率と電解液への溶出量の関係((a)熱処理なし、(b)熱処理あり))を示す。熱処理の有無に関わらず、Co含有比率の上昇に伴い電解液内へのCo溶出量は増加した。また熱処理によりCoの溶出が抑制され、熱処理なしの場合はCo含有比率:40wt%程度から溶出量が急増するのに対し、熱処理ありの場合はCo含有比率:70wt%程度まで溶出が抑制されている。

#### 3.2 正極缶における電解液への耐溶出性

前節で述べためっき板における耐溶出性の結果より、正極缶およびアルカリ電池の電池特性におけるNi-Co合金めっきの評価は、Ni-50wt%Coを一例とした。Fig.10に熱処理を施した100wt%Ni、100wt%CoおよびNi-50wt%Coめっき材(以下、それぞれNi100、Co100およびNi-Co50と表記)の正極缶内面における電解液へのCoおよびFeの溶出量の測定結果を示す。Coの溶出量は、Co含有比率の上昇に伴い増加し、Ni-Co50はCo100と比較してCoの溶出

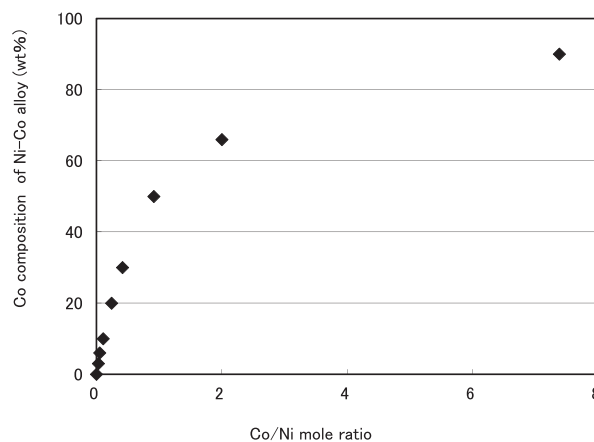


Fig.7 Relation between Co composition of Ni-Co alloy and Co/Ni mole ratio

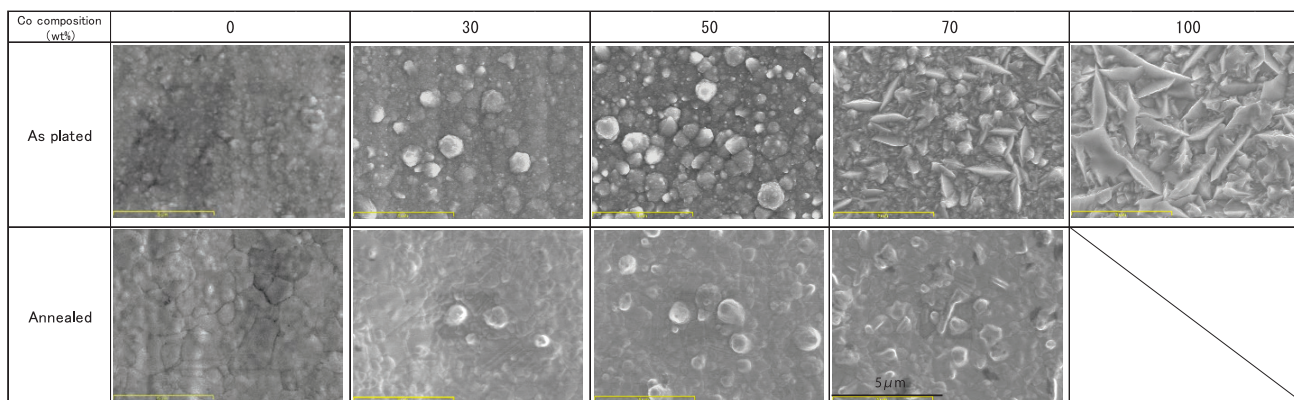


Fig.8 SEM images according to Co composition

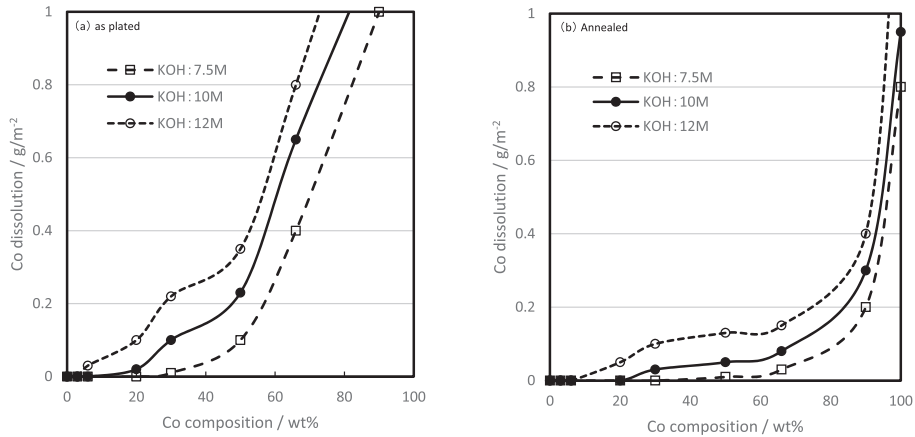


Fig.9 Relation between Co dissolution and Co composition

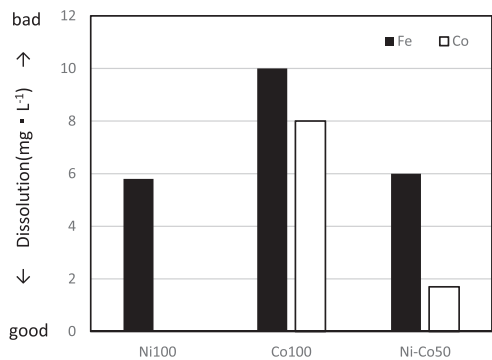


Fig.10 Relation between dissolution inside of cathode can and Co composition

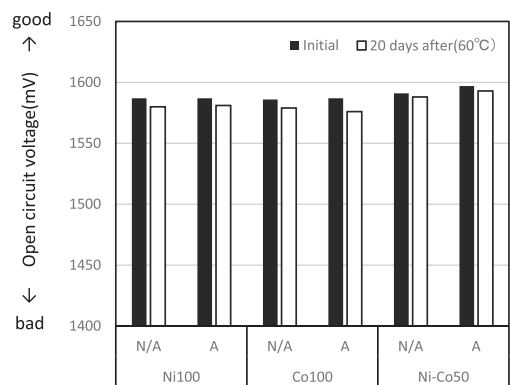


Fig.11 Relation between open circuit voltage and Co composition

N/A : not applied annealing after Ni-Co alloy plating  
A : applied annealing after Ni-Co alloy plating

が1/4程度まで抑制されており、めっき板での結果を裏付ける結果であった。ただし、プレス加工によりめっき皮膜に割れが発生し、正極缶内面は基材のFeが露出している状態である。Ni100およびNi-Co50はほぼ同量のFe溶出量であるが、Co100はこれらの1.6倍と高い数値を示している。Co100においてFe溶出が多い理由を断定することは難しいが、Ni-Co50とCo100のめっき皮膜の硬度差による割れの発生状態の違いや基材との電位差の違いなどに伴うミクロ的な腐食の増加によるものと考えられる。

アルカリ電池の長期保管性の指標となる水素ガスの発生量は、金属の溶出により促進されるため、CoおよびFeの総合的な溶出量が重要となる。Ni-Co合金めっきの適用はFe溶出の面においても効果的に寄与していると考えられる。

### 3.3 電池特性

Fig.11, 12および13に電池特性の静特性の結果をそれぞれ示す。

Fig.11に示す开路電圧において初期特性および経時特性でめっき構成による差異はなく、アルカリ電池としてどの構成も問題ないと判断可能である。Fig.12に示す内部抵抗において、Ni-Co50はNi100やCo100より低く優れており、かつ、Ni100と比較して経時による上昇が少なかった。さ

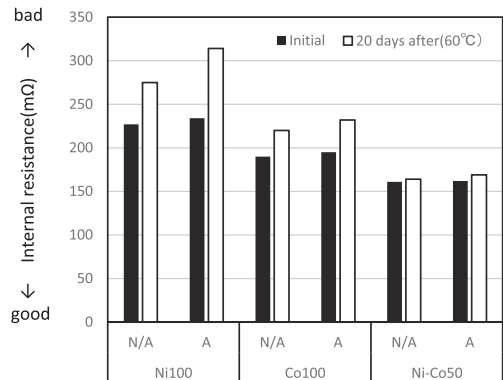


Fig.12 Relation between internal resistance and Co composition

N/A : not applied annealing after Ni-Co alloy plating  
A : applied annealing after Ni-Co alloy plating

らに、Ni100やCo100では熱処理により内部抵抗が上昇する傾向にあるが、Ni-Co50は熱処理の影響が認められなかった。Fig.13に示す短絡電流においてNi-Co50はNi100やCo100より高く優れている。熱処理ありにおいてNi100は経時により60%まで低下するのに対し、Ni-Co50の経時特性は初期特性に対し96%でありほとんど低下がなかった。

Fig.14および15に動特性の結果をそれぞれ示す。

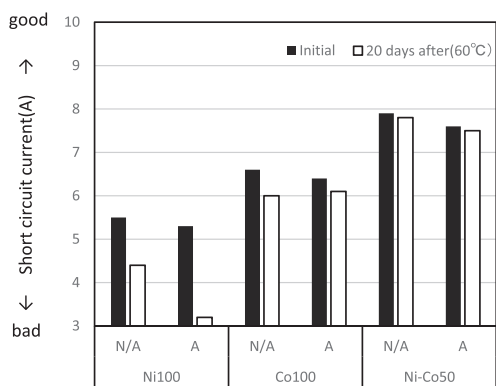


Fig. 13 Relation between short circuit current and Co composition  
N/A : not applied annealing after Ni-Co alloy plating  
A : applied annealing after Ni-Co alloy plating

Fig. 14に示す間欠放電においてNi-Co50はNi100やCo100より放電時間が長く、優れている。Ni-Co50の経時特性はNi100の約1.3倍の放電特性を示し、また経時による特性低下量もNi100およびCo100より少なかった。Fig. 15に示すパルス放電においてNi100は初期特性では放電が確認されたが、経時特性は急激に低下し放電はほとんど確認されなかった。これに対しNi-Co50は初期特性から

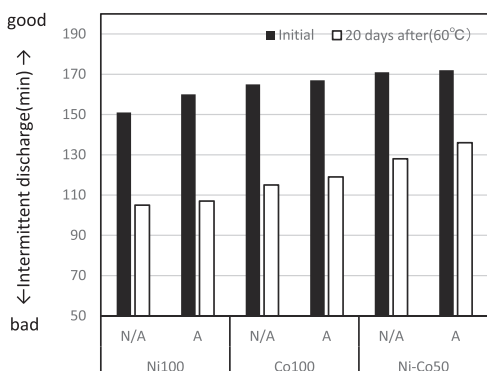


Fig. 14 Relation between intermittent discharge and Co composition  
N/A : not applied annealing after Ni-Co alloy plating  
A : applied annealing after Ni-Co alloy plating

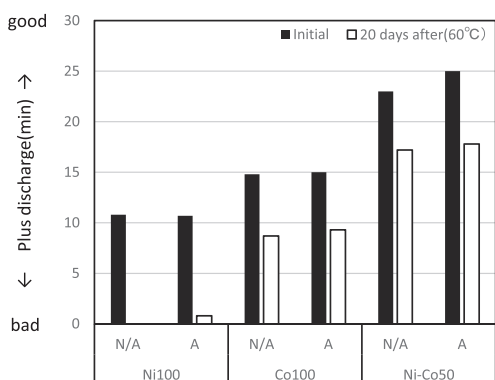


Fig. 15 Relation between plus discharge and Co composition  
N/A : not applied annealing after Ni-Co alloy plating  
A : applied annealing after Ni-Co alloy plating

Ni100対比で200%以上を示した。経時による特性の低下も小さく、初期特性の75%程度を示した。Co100は初期特性および経時特性共にNi100よりは優れるが、Ni-Co50より劣る結果であった。

Fig. 16に電池内で発生したガス量を示す。初期のガス量は、めっき種や熱処理有無による差異は認められない。一方、経時後のガス量はCo100およびNi-Co50共に熱処理ありの方が優れており、Ni100と同様の効果が得られていた。ただし、ガス量はCo100が最も多く、正極缶で確認された電解液へのCoおよびFe溶出量の傾向（前掲Fig.10）とガス量が一致した。Ni-Co50の熱処理ありはNi100の熱処理ありと経時特性でもほぼ同等であり、Co100に対してガス発生が抑制されていた。

電池特性（静特性、動特性およびガス量）を総合的に判断し、熱処理ありのNi-Co50はガス発生量が一般的なNi100と同等でありながら、静特性および動特性においてNi100より優れる結果であった。

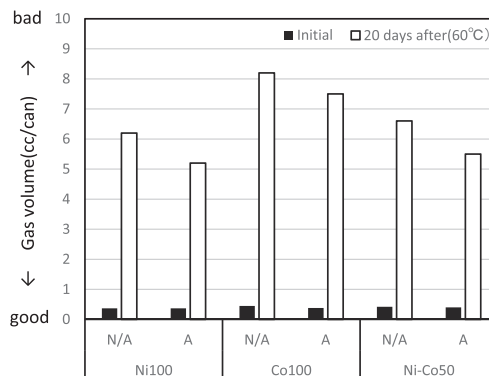


Fig. 16 Relation between gas volume and Co composition  
N/A : not applied annealing after Ni-Co alloy plating  
A : applied annealing after Ni-Co alloy plating

## 4. 考察

### 4. 1 Ni-Co合金めっきの電解液に対する電気化学的關係

アルカリ電池における正極缶内面のめっき皮膜の環境は前掲Fig.1に示すとおりである。Ni-Co合金めっき皮膜は正極活物質と密着している状態にあることから、「正極活物質の電位=Ni-Co合金めっき皮膜に印加される電位」と推定が可能である。そこで、電解液中における浸漬時および正極活物質の電位時における腐食電流密度をアノード分極曲線にて評価した。2. 1. 3で作製したリング状の正極活物質を電解液に浸漬した場合の自然電位を測定した結果、-0.05 ~ 0.1Vを示した。

Fig. 17は、Ni-Co合金めっきにおいてCo含有比率を変化させた場合の電解液に対するめっき板のアノード分極曲線の測定結果を示しており、(a)が熱処理なし、(b)が熱処理ありの場合である。Zone1のプロットの開始点の電位は電解液に対する自然電位に等しく、Zone2は正極活物質

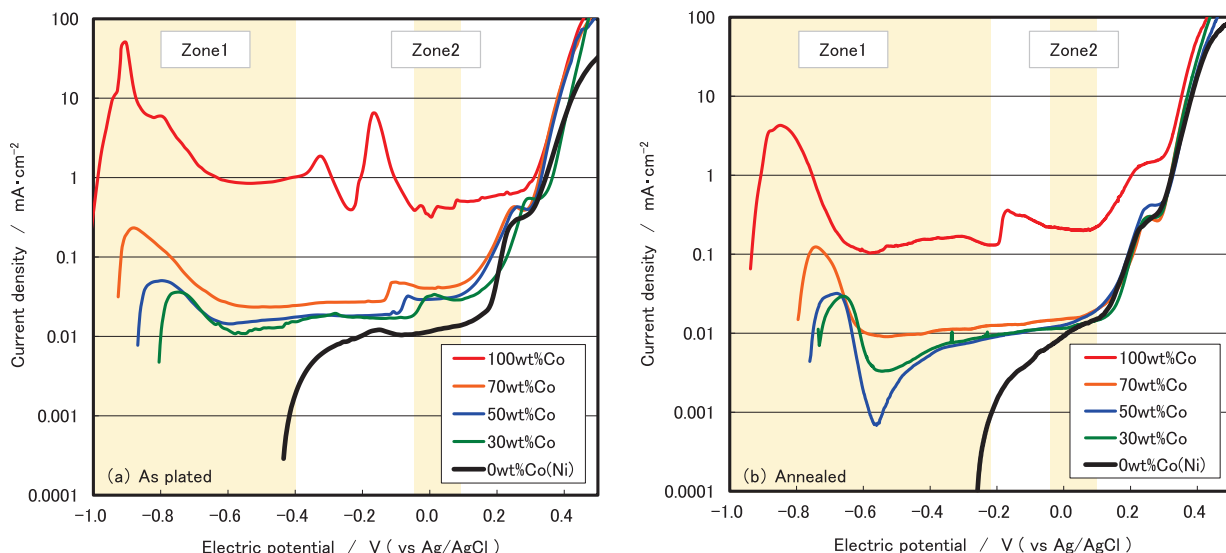


Fig.17 Relation between Current density and electric potential on plates (a polarization curve according to Co composition)

の電位帯である。

(a) に示す熱処理なしの場合、自然電位においてはNiの-0.42Vに対しCoは-1.0Vであり、CoがNiより電解液中において卑であることを示している。Zone1において自然電位でのCoの腐食電流密度は0.5mA/cm<sup>2</sup>に対し、Ni-Co合金めっきはCo含有比率が低いほど腐食電流密度が低く、自然電位も貴側にシフトしており、Co : 100wt%より電解液に対する耐食性 (=耐溶出性) に優れると考えられる。ここで注目すべき点がZone2の傾向である。電池内環境に近似する電位においても、Coの腐食電流密度はNiより高い (Coの腐食速度が速い)。同様に、Ni-Co合金めっきのCo含有比率が低い程、腐食電流密度の低下が確認された。

(b) に示す熱処理ありは熱処理なしと比較し、Zone1の自然電位が貴側へシフトし、さらにZone2の腐食電流密度は低下し、Niめっきのみとほぼ同等となっており、熱処理なしよりさらに良好な耐食性を示している。これらは3.1.3で述べたCo含有比率が低いほど電解液に対する耐食性に優れることを裏付けている。

次に正極缶内面側のNi-Co合金めっきの腐食電流密度をアノード分極曲線にて評価した結果をFig.18に示す。正極缶胴中央部を形状変形がない状態で切り出し、めっき板同様にφ6mmにて評価した。アノード分極曲線の測定条件としてはめっき板の測定条件と同じとした。

めっき板での調査と同様にZone1および2の電位帯に着目すると、Ni-Co50はNi100とほぼ同様の分極挙動を示している。めっき板と自然電位が異なる理由は、プレス加工における基材のFe露出の影響と推察が可能であり、表層にあるNi, CoおよびFeの3元素の混成電位として表われていると考えられる。同様に、Zone2においてもNi-Co50はNi100とほぼ同等であり、正極缶内面においてNi100に近い表面状態にあると言え、めっき板同様3.2で述べた

結果を裏付けている。

#### 4.2 Ni-Co合金めっきの熱処理におけるCo溶出抑制効果

Fig.19にNi-Co合金の状態図を示す<sup>11)</sup>。NiとCoの合金は成分が均一に混じり合った全率固溶体として存在していると言える。3.1.2で述べたように熱処理によりNi-Co合金めっきもNiめっきと同様に再結晶化し、結晶粒間でのCo含有比率が均一化することによりCoの溶出の原因となる粒子レベルでの電位差の起点が低減していると推察可能である。

また、Fig.20にNi-Co50の熱処理の有無における高周波GDS (グロー放電発光分析, ㈱リガク製3860型) によるめっき皮膜の深さ方向への元素分布の分析結果を示す。(b) に示す熱処理ありは、(a) に示す熱処理なしと比較してNi-Co層とNi層、Ni層とFe (基材) との間でそれぞれ相互拡散の状態を呈していることが確認される。熱処理ありのCoの最大ピーク強度は熱処理なしより低くなり、かつ、下層のNi層内へ分布が広がっている。熱処理によりNi-Co層のCo量はそのままに、より深さ方向に拡散し、Co濃度が傾斜している状態を呈している。

さらに、正極缶内面はプレス成形により皮膜に割れを生じ、表面には上層: Ni-Co合金めっきの中に下層: Niめっきが局所的に現れている状態となっているため、Ni-Co層とNi層の電位差によりCoの溶出が促進される状態にある。これに対し、上述のとおり熱処理によりCoが拡散することにより上下層の間に中間的な層として上層よりCo含有比率の低いNi-Co層が形成されることにより、熱処理なしと比較すると電位差が低減され、正極缶におけるCoの溶出が抑制されていると考えられる。また、軟質化することにより、プレス成形による皮膜の割れ自体も熱処理なしと比較すると少ないこともCoの溶出量が少ない大きな要因



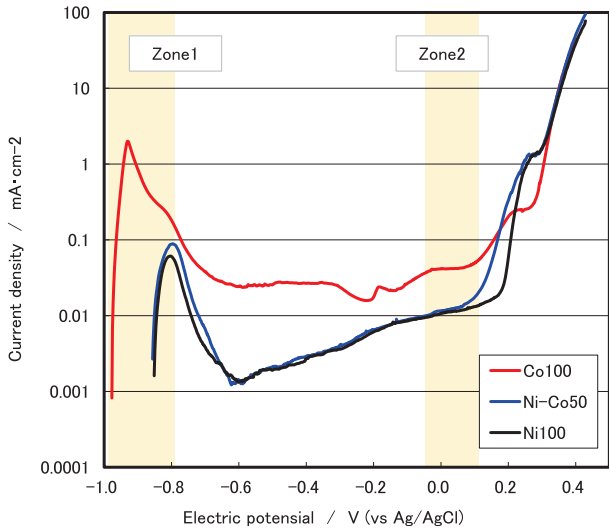


Fig.18 Relation between Current density and electric potential on cathode cases(a polarization curve according to Co composition)

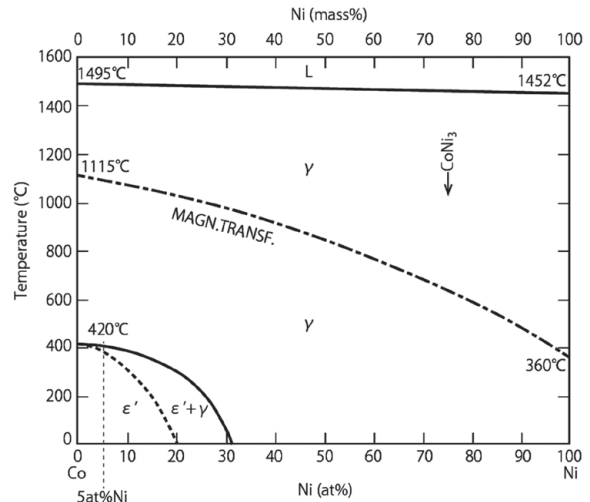


Fig.19 Phase diagram of Ni-Co alloy<sup>11)</sup>

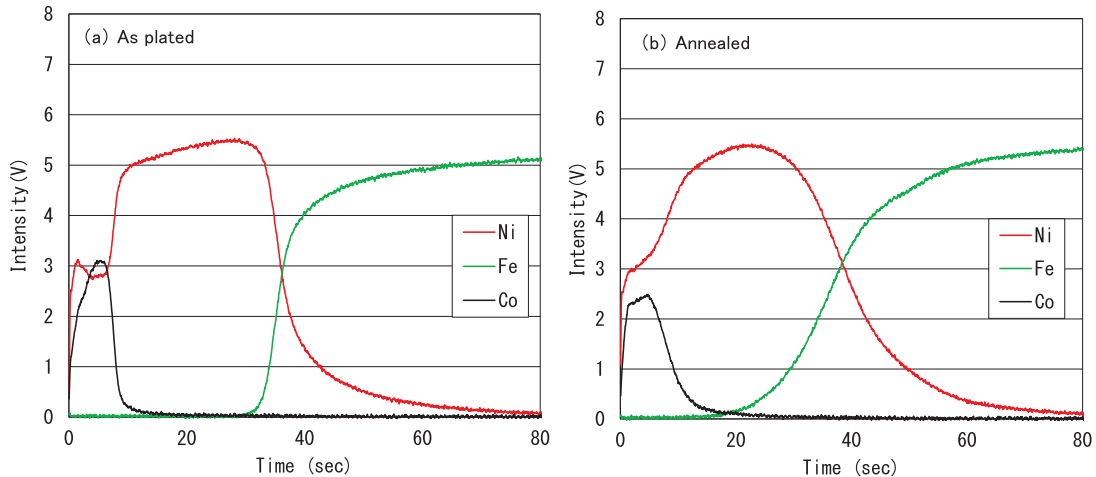


Fig.20 Chemical profiles of Ni-Co50 in thickness direction

である。

熱処理によりNi-Co合金めっき層が再結晶化し、結晶粒間でのCo含有比率の均一化および軟質化によるめっき皮膜の割れに起因する電位差が低減されることにより腐食起点が減少しCoの耐溶出性が改善されたと考えられる。

## 5. 結言

長期保管性に優れたアルカリ電池用Niめっき材の開発を目的として、Ni-Co合金めっきのCo含有比率別の電解液への溶出挙動および電池特性を調査した結果、以下の結論を得た。

- (1) Ni-Co合金めっき材はCo含有比率が高いとCoが溶出するが、熱処理により抑制可能であった。めっき後の熱処理なしではCo含有比率：40wt%以下、熱処理ありではCo含有比率：70wt%以下において漏液（水素

ガス発生）に繋がる電解液へのCoの溶出が抑制可能であった。

- (2) 電池特性においてもNi-Co合金めっき材はNiめっき材やCoめっき材より優れ、特に経時特性に優れていた。本材料は長期保管性が求められるアルカリ電池の正極缶材料として適していると考えられる。
- (3) 長期保管性の課題であったCoの耐溶出性は、Ni-Co合金めっきを熱処理することにより大幅に改善された。熱処理によりNi-Co合金めっき層は再結晶化し、結晶間でCo含有比率が均一化し、さらに軟質化によるめっき皮膜の割れに起因する電位差が低減されたことが大きな要因と推定される。

## 引用文献

- 1) 大村等, 大村英雄: 東洋鋼鉄, 29 (1991), 43.
- 2) 今居武士: 新日鉄住金技報, 398 (2014), 10.

- 3) 大村等, 友森龍夫, 大村英雄, 山根啓二: 東洋鋼鋳, **32** (1994), 19.
- 4) 村上秀二: 電子材料, **4** (2001), 44.
- 5) 石塚清和, 山田輝昭, 濃野通博: 特開2003-277981.
- 6) 高橋武寛, 石塚清和, 川西孝二: 新日鉄住金技報, **398** (2014), 70.
- 7) 三奈木秀幸, 岡松栄次: WO201124443 A1.
- 8) 渡辺徹: 日本金属学会誌, **66** (2002), 350.
- 9) S. Nigam, S. K. Patel, S. S. Mahapatra, N. Sharma and K. S. Ghosh: Materials Science and Engineering, **75** (2015), 012024.
- 10) 石原祥江, 加瀬敬年, 齋藤いほえ, 鈴木昭一, 矢部賢: めっきの基礎, 槇書店, 東京, (1994), 217.
- 11) 金属データブック, 日本金属学会編, 丸善, 東京, (2006), 530.