

SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
EIDGENÖSSISCHES INSTITUT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

(11) **CH** **698 996 B9**

(51) Int. Cl.: **H01M 6/06** (2006.01)

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein

Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

(12) PATENTSCHRIFT

(15) Korrekturinformation:
Korrigierte Fassung Nr. 3
Beschreibung
Abschnitt Nr. 32, 34, 36

(21) Anmeldenummer: 01305/05

(22) Anmeldedatum: 08.08.2005

(30) Priorität: 09.08.2004 JP 2004-231854

(24) Patent erteilt: 31.12.2009

(45) Patentschrift veröffentlicht: 31.12.2009

(48) Berichtigung veröffentlicht: 30.06.2010

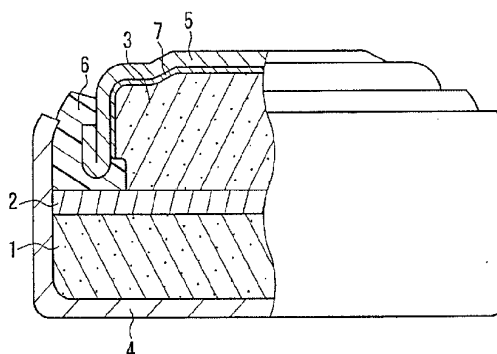
(73) Inhaber:
HITACHI MAXELL, LTD., 1-88, Ushitora-1-chome,
Ibaraki-shi
Osaka 567-8567 (JP)

(72) Erfinder:
Hisanori Sugahara, Osaka 567-8567 (JP)
Hiromi Tamakoshi, Osaka 567-8567 (JP)

(74) Vertreter:
ABREMA Agence Brevets et Marques Ganguillet &
Humphrey, 16, avenue du Théâtre
1005 Lausanne (CH)

(54) Elektrolyt für Alkalibatterien und dessen Herstellverfahren sowie Alkalibatterien.

(57) Der Elektrolyt der Erfindung für Alkalibatterien umfasst das Hydroxyd des Alkalimetalls, die chemische Verbindung des Indiums und das Wasser, und die gelöste Menge der chemischen Verbindung des Indiums beträgt 100 ppm oder mehr. Ausserdem umfasst das Verfahren zur Herstellung des Elektrolyts der Erfindung für Alkalibatterien die ersten Stufe, bei der das Hydroxyd des Alkalimetalls und die chemische Verbindung des Indiums ins Wasser gelöst werden, und die zweite Stufe, bei der die bei der ersten Stufe geschaffte Lösung mit Wasser zugefüllt und verdünnt wird. Durch Verwendung des Elektrolyts für Batterien der Erfindung für Alkalibatterien kann die Entstehung des Gases während der Lagerung der Batterien aufgehalten werden und die Lagerungseigenschaft der Alkalibatterien verbessert werden.



Beschreibung

Hintergrund der Erfindung

1. Gebiet der Erfindung

[0001] Die Erfindung betrifft Elektrolyt für Alkalibatterien und dessen Herstellverfahren sowie Alkalibatterie, zu der der Elektrolyt angewandt ist.

2. Beschreibung der betroffenen Technik

[0002] In den letzten Jahren ist die Alkalibatterie entwickelt, zu der das quecksilberlose (Quecksilber nicht enthaltene) Zink als Material des Negativpols unter Gesichtspunkt zum Aufhalten der Verseuchung der Umwelt angewandt. Solche Alkalibatterie hat aber das Problem, dass durch die Korrosion des Zinks das Hydrogeniumgas entsteht. In den obengenannten Batterien gibt es auch das Problem, dass das Hydrogeniumgas durch die örtlichen Reaktion als Batterien zwischen Zink und Kupfer entsteht, das zur Wirkung der Stromsammelung innerhalb der Negativpolendplatte plattiert ist, die sich mit dem Negativpolmittel berührt. Wenn das Gas während der Lagerung der Alkalibatterie innen entsteht, ergibt sich die Ausdehnung der Batterie oder Verschlechterung der Leistung.

[0003] Zum Lösen solcher Probleme sind Alkalibatterien in Veröffentlichungsnummer No. 1994-84 521 (Patent No. 3 317 526, im Folgenden als Patentdokument 1 genannt) vorgeschlagen, zu deren Elektrolyt die chemische Verbindung des Wismuts und Indiums zugesetzt ist. In der Technik gemäss dem Patentdokument 1 ist die obengenannte Entstehung des Hydrogeniumgases durch die Wirkung der im Elektrolyt zugesetzten chemischen Verbindung des Wismuts und Indiums aufgehalten.

[0004] Trotzdem ist derzeit noch gefordert, dass die Entstehung des Hydrogeniumgases mehr aufgehalten wird als durch die Technik des Patentdokuments 1. Besonders bei der sogenannten knopfförmigen Batterie, die selbst klein ist, ist die Reduzierung des obengenannten entstehenden Gases stark gefordert.

Zusammenfassung der Erfindung

[0005] Der Elektrolyt für Alkalibatterien gemäss der Erfindung ist Elektrolyt für Alkalibatterien, der das Hydroxid des Alkalimetalls, die chemische Verbindung des Indiums und das Wasser umfasst, und die gelöste Menge der chemischen Verbindung des Indiums 100 ppm oder mehr beträgt.

[0006] Die Alkalibatterie gemäss der Erfindung umfasst den obengenannten Elektrolyt für Alkalibatterien gemäss der Erfindung.

[0007] Das Herstellverfahren des Elektrolyts für Alkalibatterien ist ein Herstellverfahren des Elektrolyts für Alkalibatterien, der das Hydroxid des Alkalimetalls, die chemische Verbindung des Indiums und das Wasser umfasst, und das Verfahren umfasst die erste Stufe, bei der das Hydroxid des Alkalimetalls und die chemische Verbindung des Indiums ins Wasser gelöst wird, und die zweite Stufe, bei der die durch das obengenannten ersten Verfahren geschaffte Wasserlösung zusätzlich mit dem Wasser verdünnt wird.

Kurze Beschreibung der Figuren

[0008]

Fig. 1 zeigt den Teilschnitt, der den Teil der Alkalibatterie gemäss der Erfindung darstellt.

Fig. 2 zeigt die vergrösserte Darstellung des Hauptteils gemäss der Fig. 1.

Beschreibung des vorgezogenen Ausführungsbeispiels

[0009] Der Elektrolyt für Alkalibatterien gemäss der Erfindung umfasst mindestens das Hydroxid des Alkalimetalls, die chemische Verbindung des Indiums und das Wasser, und die gelöste Menge der chemischen Verbindung des Indiums beträgt 100 ppm oder mehr. Hierbei bedeutet «ppm» die physische Menge in Bezug auf die Masse.

[0010] Beim Elektrolyt für Alkalibatterien gemäss der Erfindung wird die Entstehung des Gases in Batterien durch die Wirkung der chemischen Verbindung des Indiums aufgehalten. Ausserdem wird die Entstehung des Hydrogeniumgases aufgrund der Korrosion des Zinks im Material des Negativpols durch die Anwesenheit der chemischen Verbindung des Indiums im Elektrolyt aufgehalten, und die Entstehung des Hydrogeniumgases wird auch dadurch aufgehalten, dass der Film der indiumenthaltene Zinklegierung auf der mit dem Zink im Negativpolmittel kontaktierenden Oberfläche der Negativendplatte gebildet wird, und dass die örtliche Batteriewirkung zwischen dem Zink im Negativpolmittel und dem Kupfer der Oberfläche der Negativendplatte aufgehalten wird.

[0011] Das Herstellverfahren des Elektrolyts für Alkalibatterien gemäss der Erfindung umfasst die erste Stufe, bei der das Hydroxid des Alkalimetalls und die chemische Verbindung des Indiums ins Wasser gelöst wird, und die zweite Stufe, bei der die durch das obengenannte erste Verfahren geschaffte Wasserlösung zusätzlich mit dem Wasser verdünnt wird.

[0012] Durch das Herstellverfahren gemäss der Erfindung kann der Elektrolyt für Alkalibatterien gemäss der Erfindung optimal hergestellt werden.

[0013] Allerdings auch beim durch das Patentedokument 1 veröffentlichte Elektrolyt kann die Entstehung des Wasserstoffgases wie oben durch die Wirkung der chemischen Verbindung des Indiums aufgehalten werden. In diesem Elektrolyt ist aber die chemische Verbindung des Indiums im Zustand, dass sie darin fast nie gelöst und als Festkörper gestreut ist. Es wurde durch Untersuchung der Erfinder et al. festgestellt, dass die chemische Verbindung des Indiums, die im Elektrolyt nicht gelöst und gestreut ist, zum Aufhalten der Entstehung des Wasserstoffgases nicht effektiv wirkt. Durch das herkömmliche Verfahren kann die gelöste Menge (Dichte) der chemischen Verbindung des Indiums im Elektrolyt z.B. nur ca. 20 ppm erreichen.

[0014] Deshalb haben der Erfinder et al. das Verfahren zum dichteren Lösen der chemischen Verbindung des Indiums im Elektrolyt untersucht, und endlich konnte den Elektrolyt, in dem die chemische Verbindung des Indiums mit der Dichte von 100 ppm und mehr gelöst ist, durch Annahme des Herstellverfahren des Elektrolyts gemäss der Erfindung erfolgreich schaffen.

[0015] Die Alkalibatterie der Erfindung ist eine Batterie, die den Elektrolyt für Alkalibatterien gemäss der Erfindung hat. Durch Verwendung des Elektrolyts für Alkalibatterien gemäss der Erfindung kann die Entstehung des Wasserstoffgases innerhalb der Batterie bei der Lagerung stark aufgehalten werden, sodass eine in der Eigenschaft zur Lagerung hervorragende Alkalibatterie bereitgestellt werden kann. Also die Alkalibatterie der Erfindung ist in der Eigenschaft zur Lagerung ausgezeichnet.

[0016] Als die im Elektrolyt gemäss der Erfindung anwendbare chemische Verbindung des Indiums werden z.B. das Indiumhydroxyd $[\text{In}(\text{OH})_3]$, das Indiumoxyd $[\text{In}_2\text{O}_3]$, das Indiumsulfat $[\text{In}_2(\text{SO}_4)_3]$, das Indiumsulfid $[\text{In}_2\text{S}_3]$, das Indiumnitrat $[\text{In}(\text{NO}_3)_3]$, das Indiumbromid $[\text{InBr}_3]$ und das Indiumchlorid $[\text{InCl}_3]$ genannt, aber nicht damit begrenzt. Daraus ist das Indiumhydroxyd besonders geeignet.

[0017] Die im Elektrolyt gelöste Menge der chemischen Verbindung des Indiums beträgt 100 ppm oder mehr, vorzugsweise 400 ppm oder mehr. Wenn die gelöste Menge der chemischen Verbindung des Indiums zu wenig ist, reduziert sich die Aufhaltungswirkung gegen der Entstehung des Wasserstoffgases bei der Anwendung für Alkalibatterien. Andererseits obwohl die obere Menge nicht begrenzt ist soweit sie lösbar ist, wenn trotzdem zu viele Mengen zum Lösen zu versuchen ist, wird die längere Zeit zum gleichmässigen Lösen der chemischen Verbindung des Indiums gefordert, und zur Herstellung des Elektrolyts brauchen viele Aufwendungen. Ausserdem lösen sich viele Mengen der chemischen Verbindungen des Indiums an sich schwierig und hängen von Herstellungsbedingungen wie Temperatur oder Umrührbedingung ab. Dadurch wird die Abweichung der Chargen vergrössert und es kann sehr schwierig sein, stabil den Elektrolyt herzustellen, der die gleiche Menge der chemischen Verbindung des Indiums gleichmässig gelöst ist. Dafür beträgt die obere Grenze der gelösten Mengen der chemischen Verbindung des Indiums vorzugsweise z.B. 1500 ppm. Allerdings die hier genannte gelöste Menge der chemischen Verbindung des Indiums im Elektrolyt ist der nach der Messmethode gemessene Wert, die in der nachstehenden Ausführung angenommen wird.

[0018] Als Hydroxyd des für den Elektrolyt verwandten Alkalimetalls werden z.B. das Natriumhydroxyd, das Natriumkalium, das Lithiumhydroxyd usw. genannt. Ausser einem dieser Hydroxyde alleine können zwei oder mehr gemischt verwandt werden. Z.B. können das Natriumhydroxyd und das Kaliumhydroxyd können gemischt verwandt werden, oder das Gemisch von dem Natriumhydroxyd und wenige Menge des Kaliumhydroxyds, von dem Kaliumhydroxyd und wenige Menge des Lithiumhydroxyds oder von dem Natriumhydroxyd, dem Kaliumhydroxyd und wenige Menge des Lithiumhydroxyds kann verwandt werden. Besonders der das Natriumhydroxyd enthaltene Zustand (d.h. das Natriumhydroxyd allein, oder das Gemisch von dem Natriumhydroxyd und jeweils dem Hydroxyd des als Beispiel obengenannten Alkalimetalls) wird zur effektiven Lösung der chemischen Verbindung des Indiums vorgezogen.

[0019] Der Anteil des Hydroxyds des Alkalimetalls im Elektrolyt beträgt vorzugsweise mehr als 20 Massen-% und weniger als 40 Massen-%, noch vorzugsweise mehr als 20 Massen-% und weniger als 35 Massen-%. Weil durch Einstellung des Anteils des Hydroxyds des Alkalimetalls innerhalb dieses Bereichs die Leitfähigkeit des Elektrolyts verbessert werden kann.

[0020] Ausser der oben geschriebenen Komponenten kann verschiedene Art der Zusätze innerhalb des Bereichs, in dem die Wirkung nicht beeinflusst wird, nach Bedarf dem Elektrolyt zugetan werden. Z.B. zum Vermeiden der Korrosion (Oxydation) des für die Negativpol der Alkalibatterie verwandten Zinks kann das Zinkoxyde zugesetzt werden.

[0021] Zur Herstellung des Elektrolyts gemäss der Erfindung wird das die nachstehenden ersten und zweiten Stufe umfassende Herstellverfahren angenommen. Zuerst bei der ersten Stufe werden das Hydroxyd des Alkalimetalls und die chemische Verbindung des Indiums ins Wasser gelöst. Bei dieser ersten Stufe wird ein Teil des Wassers zur Verwendung für das Mischen mit dem Hydroxyd des Alkalimetalls und der chemischen Verbindung des Indiums zugetan und durch das Umrühren gemischt. Das heisst, dadurch, dass nicht alle Mengen, sondern ein Teil des für Elektrolyt verwandten Wassers und das Hydroxyd des Alkalimetalls sowie die chemische Verbindung des Indiums gemischt werden, kann die Alkalidichte in der Wasserlösung erhöht werden, also mit höherem pH-Wert, und die chemische Verbindung des Indiums kann dadurch leicht gelöst werden.

[0022] Die bei der ersten Stufe verwandte Wassermenge beträgt gegenüber der bei der ersten und zweiten Stufe verwandten Gesamtmenge vorzugsweise mehr als 15 Massen-%, noch vorzugsweise 20 Massen-%, und weniger als 75 Mas-

sen-%, noch vorzugsweiser 60 Massen-%. Wenn die bei der ersten Stufe verwandte Wassermenge zu wenig ist, kann sich das zumischende Hydroxyd des Alkalimetalls nicht vollkommen lösen, und die gelöste Menge der chemischen Verbindung kann weniger sein. Andererseits, wenn die bei der ersten Stufe verwandte Wassermenge zu viel ist, kann die Alkalidichte in der Wasserlösung zu dünn sein, und die chemische Verbindung des Indiums kann nicht effektiv gelöst werden.

[0023] Ausserdem ist die bei der ersten Stufe verwandte Wassermenge vorzugsweise die Menge, in der das Hydroxyd des Alkalimetalls sättigt. Dadurch kann die Alkalidichte des bei der ersten Stufe geschafften Wasserlösung am dichtesten sein, sodass die Löslichkeit der chemischen Verbindung des Indiums mehr verbessert wird. Allerdings ist es nicht erforderlich, das Hydroxyd des Alkalimetalls und die chemische Verbindung des Indiums gleichzeitig ins Wasser zu mischen. Z.B. zuerst durch das Mischen des Wassers und des Hydroxyds des Alkalimetalls kann die hochdichte Wasserlösung des Alkalimetalls hergestellt werden, und danach kann die chemische Verbindung zugesetzt und gemischt werden.

[0024] Bei der nachfolgenden zweiten Stufe wird die gesamten Restmenge des Wassers, das bei der ersten Stufe nicht verwandt wird, in die bei der ersten Stufe geschaffte Wasserlösung zugefüllt, und nach dem Mischen z.B. durch die Umrührung wird die verdünnte Wasserlösung als Elektrolyt gemäss der Erfindung verwandt. Durch diese zweite Stufe wird die Dichte des Hydroxyd des Alkalimetalls im Elektrolyt eingestellt. Allerdings kann das bei der zweiten Stufe zugesetzte Wasser einmalig zugetan werden, oder aber in zwei- oder dreimalig geteilt zugetan werden.

[0025] Die Temperatur, bei der der Elektrolyt bei der oben geschriebenen ersten und zweiten Stufe hergestellt wird, wird nicht besonders begrenzt, aber durch die Einstellung der Flüssigkeitstemperatur zwischen 40 und 100 °C kann die chemische Verbindung des Indiums effektiver gelöst werden. Zum Einstellen der Flüssigkeitstemperatur im oben geschriebenen Bereich kann es erhitzt werden, aber die beim Lösen des Hydroxyds des Alkalimetalls entstehende Hitze kann auch genutzt werden. Die Mischzeit und die Umrührungsbedingung bei der ersten und zweiten Stufe werden nicht besonders begrenzt, aber die Mischzeit und die Umrührungsbedingung ist vorgezogen, bei der sich alle des Hydroxyds des Alkalimetalls und der chemischen Verbindung des Indiums lösen, oder bis die Sättigung lösen kann. Allerdings wenn der nicht gelöste Rest der chemischen Verbindung des Indiums nach dem Ende der ersten Stufe verbleibt, ist es genug, dass er durch Filterung oder Entnehmen der oberen klaren Flüssigkeit herausgenommen wird.

[0026] Allerdings die Wahl des Zeitpunkts, wann der Bestandteil ausser dem Hydroxyd des Alkalimetalls und der chemischen Verbindung in den Elektrolyt zugesetzt wird, ist nicht besonders begrenzt. Deshalb kann er bei der ersten oder auch bei der zweiten Stufe zugesetzt werden. Z.B. beim Zusetzen des obengenannten Zinkoxyds kann es bei der ersten oder bei der zweiten Stufe durchgeführt werden. Unter dem Gesichtspunkt zur Erhöhung der Löslichkeit des Zinkoxyds ist die Alkalidichte vorzugsweise höher, und vorzugsweise wird es bei der ersten Stufe zugesetzt.

[0027] Nächstens wird von der Alkalibatterie der Erfindung beschrieben. Die Alkalibatterie der Erfindung ist nicht besonders begrenzt, ausser dass sie den Elektrolyt gemäss der Erfindung hat, und die bei der herkömmlichen Alkalibatterie angenommenen Ausführung kann angewandt werden. Wenn die Alkalibatterie der Erfindung eine Alkalibatterie ist, für deren Negativpolmittel als Aktivmaterial des Negativpol das quecksilberlose Zink oder quecksilberlose Zinklegierung verwandt ist, dazu die Oberfläche der mit dem Negativmittel kontaktierenden Negativendplatte mit dem Kupfer oder der Kupferlegierung gedeckt ist (besonders knopfförmige Alkalibatterie), wird das Sinken der Kapazität durch die Entstehung des Hydrogeniumgases bei der Lagerung aufgehalten, und die Eigenschaft bei der Lagerung wird verbessert.

[0028] Auf der Oberfläche der obengenannten Negativpolendplatte wird der Film der das Indium enthaltenen Zinklegierung durch die im Elektrolyt gelöste chemische Verbindung des Indiums gebildet. Dadurch wird die örtliche Batteriewirkung, die zwischen dem Zink im Negativmittel und dem Kupfer oder der Kupferlegierung entsteht, aufgehalten. Ausserdem, obwohl der Elektrolyt für die Alkalibatterie, in dem die chemische Verbindung mehr als 100 ppm gelöst ist, verwandt wird, wenn der Elektrolyt in die Batterie gefüllt wird, wird der Film der das Indium enthaltenen Zinklegierung in der Batterie gebildet, sodass sich die gelöste Menge der chemischen Verbindung des Indiums reduziert. Die weniger werdende gelöste Menge beträgt z.B. ca. 30 ppm. Die Dicke des Films der Zinklegierung, der das Indium enthält und auf der obengenannten Negativpolendplatte gebildet ist, ist fast gleich dünn wie die des Verzinkens, der bei der normalen Alkalibatterie durch die Lösen- und Kristallbildungsreaktion auf der Kupferoberfläche der Negativpolendplatte gebildet wird.

[0029] Anschliessend wird ein vorgezogenes Beispiel der Alkalibatterie gemäss der Erfindung beschrieben. Allerdings wird die Alkalibatterie der Erfindung auf die in der Figur dargestellten Batterie nicht begrenzt.

[0030] Fig. 1 zeigt ein Teilschnitt, der eine knopfförmige Alkalibatterie als Beispiel der Alkalibatterie gemäss der Erfindung schematisch darstellt, und Fig. 2 zeigt die vergrösserte Darstellung des Hauptteils gemäss der Fig. 1.

[0031] In der Fig. 1 umfasst die knopfförmige Alkalibatterie das Positivpolmittel 1, das Negativpolmittel 3, und den zwischen dem Positivpolmittel 1 und dem Negativpolmittel 3 angeordneten Scheider 2. Dazu sind das Positivpolmittel 1, das Negativpolmittel 3 und der Scheider 2 zwischen der Positivpoldose 4 und der Negativendplatte 5 angeordnet.

[0032] Das Positivpolmittel 1 wird dadurch hergestellt, dass das gemischte Pulver aus dem Positivpolmittel wie erste Silberoxyd (Ag_2O), Mangandioxyd, zweite Silberoxyd (AgO), Nickelhydroxyd usw. und dem Leithilfsmittel wie Kohlenstoff, Graphit usw. scheibenförmig pressgeformt, und lässt sich ein Teil des Elektrolyts enthalten. Das Negativpolmittel 3 umfasst z.B. im Zustand des Pulvers das aus quecksilberlosen Zink oder quecksilberlosen Zinklegierung bestehenden Aktivmaterial des Negativpols, und lässt sich die grössere Hälfte des Elektrolyts enthalten. Der Scheider 2 wird z.B. dadurch herge-

stellt, dass die wasserfreundlich behandelte poröse Polypropylenfolie, Zellophanfolie, und Aufsaugschicht wie Mischmahlpapier aus Vinylon und Rayon gestapelt sind.

[0033] Die Positivpoldose 4 wird durch das Ziehen des Blechs aus rostfreiem Stahl geformt, und deren Oberfläche ist vernickelt. In der Positivpoldose 4 sind das Positivpolmittel 1, der Scheider 2 und das Negativpolmittel 3 angeordnet. Die Negativpolendplatte 5 ist die ringförmige Dichtung 6 klemmend in der Öffnung der Positivpoldose 4 festgehalten und schliesst die Öffnung ab. Die Öffnungskante der Positivpoldose 4 ist nach innen geprägt, und die ringförmige Dichtung 6 ist dadurch mit der Negativpolendplatte 5 gedrückt kontaktiert, sodass das Innere der Batterie in geschlossener Ausführung gebildet ist. Die Negativpolendplatte 5 ist durch das Ziehen aus dem Crad-Bleche geformt. Die Dichtung 6 ist aus verschiedener Art des Kunststoffs wie Polyäthylen, Polypropylen usw. oder aus dem Gummi und deren Schnitt ist in L-Form gebildet.

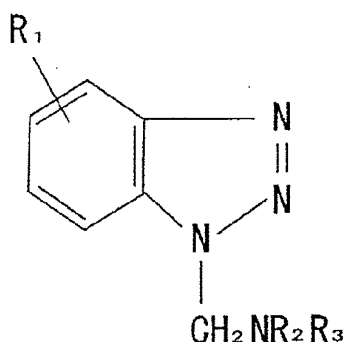
[0034] Also bei der in Fig. 1 dargestellten knopfförmigen Alkalibatterie ist das den Strom erzeugende Element, das das Positivpolmittel 1, das Negativpolmittel 3, und den Alkalielektrolyt umfasst, in dem geschlossenen Raum aufgenommen, der von der Positivpoldose 4, der Negativpolendplatte 5 und der ringförmigen Dichtung 6 gebildet ist. Allerdings in Fig. 1 zeigt 7 der nachgeschriebenen Film der Zinklegierung.

[0035] Die Negativpolendplatte 5 ist, wie in der Fig. 2 dargestellt, mit der Nickelschicht 5b vorgesehen, die auf der äusseren Oberfläche des rostfreien Stahlblechs 5a die schöne Ansicht und die Korrosionsfestigkeit gibt, sowie mit der Kupferschicht 5c auf der inneren Oberfläche des rostfreien Stahlblechs 5a, die sich also mit dem Negativpolmittel 3 berührt, vorgesehen. Diese Negativpolendplatte 5 wird normalerweise durch das Ziehen des plattierten Crad-Blechs, der aus dem rostfreien Stahl 5a, der Nickelschicht 5b und der Kupferschicht 5c besteht, in der den Umfangsumschlag 5Z habenden Form hergestellt. Auf der Oberfläche der Kupferschicht 5c der Negativpolendplatte 5, die sich mit dem Negativpolmittel 3 berührt, ist der das Indium enthaltene Film 7 der Zinklegierung gebildet. Allerdings ist der das Indium enthaltene Film 7 der Zinklegierung zur besseren Erkennung auf der Zeichnung dicker dargestellt, in Wirklichkeit aber ist er noch dünner gegenüber der Dicke der Negativpolendplatte 5. In der Fig. 2 ist der in der Fig. 1 identische Teil mit dem gleichen Zeichen gezeichnet, und dessen Beschreibung wird ausgelassen.

[0036] Obwohl in Fig. 2 die Darstellung ausgelassen ist, lässt sich vorzugsweise zwischen der Umfangsumschlag 5Z der Negativpolendplatte 5 und der ringförmigen Dichtung 6 z.B. das Dichtungsmaterial wie des Asphaltpitchs, des Polyamids oder des fluoriertes Öls gedrückt berühren. Ausserdem ist auch vorzugsweise der Film 9, der aus dem N-Aminomethyl-Derivat der dem Benzotriazol zugehörigen chemischen Verbindung besteht, die mit der nachstehenden chemischen Formel 1 definiert wird, auf der Oberfläche 8 der mit der ringförmigen Dichtung 6 berührten Negativpolendplatte 5 gebildet. Dieser Film 9 verbindet sich aufgrund starker Aktivität der dem Benzotriazol zugehörigen chemischen Verbindung zu dem Kupfer chemisch fest und fein mit der Oberfläche der Kupferschicht 5c und wirkt zur Vermeidung des Herauslaufens des Alkalielektrolyts aufgrund des elektrochemischen Ausdehnungsphänomens auf der Oberfläche der Kupferschicht 5c. Ausserdem, wenn das obengenannte flüssige Dichtungsmaterial zwischen dem Film 9 und der ringförmigen Dichtung 6 liegt, kann die Entstehung des Herauslaufens des Elektrolyts effektiver vermieden werden.

(Chemische Formel 1)

[0037]



(In der Formel ist R_1 der Wasserstoff, das Halogen oder das Alkyl-Radikal, sowie R_2 und R_3 sind der Wasserstoff oder das Alkyl-Radikal. R_2 und R_3 können identisch sein oder auch unterschiedlich sein.)

[0038] Im Folgenden wird die Erfindung basierend auf dem Ausführungsbeispiel beschrieben. Allerdings wird die Erfindung auf die nachstehenden Ausführungsbeispiele nicht begrenzt.

(Ausführungsbeispiel 1)

<Herstellung des Elektrolyts>

[0039] Natriumhydroxyd (Reinheit 96%) von 550 g, Zinkoxyd (Reinheit 99%) von 100 g und Indiumhydroxyd von 10 g wurden ins Wasser von 340 g [25 Massen-% der zur Herstellung des Elektrolyts zu verwendende Gesamtmenge des Wassers

(im Folgenden «Gesamtmenge des Wassers» genannt)] zugesetzt und für 20 Min. umgerührt (Umrührgeschwindigkeit: 1500 rpm). Danach wurde der Rest des Wassers von 1010 g (75 Massen-% der Gesamtmenge des Wassers) zugefüllt und für 20 Min. umgerührt (Umrührgeschwindigkeit: 1500 rpm). Diese Wasserlösung wurde für drei Tage in der Raumtemperatur ruhig gehalten, und das nicht-lösend verbleibende Indiumhydroxyd wurde durch Entnahme der oberen klaren Flüssigkeit herausgenommen. Diese entnommene klare Flüssigkeit wurde als Elektrolyt für Alkalibatterien verwandt.

<Herstellung der Alkalibatterien>

[0040] Der plattierte Crad-Blech, der aus Nickelschicht/rostfreie Stahl (SUS-304) / Kupferschicht besteht, wurde zur Herstellung der Negativpolendplatte mit der Pressmaschine durchgepresst, und in der den Umfangsumschlag habenden Form bearbeitet, wie in der Fig. 1 gezeigt. Die Positivpoldose wurde durch die Ziehen-Bearbeitung des vernickelten rostfreien Stahl (SUS-304) hergestellt.

[0041] Für das Positivpolmittel wurden das erste Silberoxyd von 110 mg als Aktivmaterial des Positivpols, das Mangandioxyd von 20 mg ebenfalls als Aktivmaterial des Positivpols und der Graphit von 2 mg als Hilfsmittel der Leitfähigkeit gemischt und in die Form der Scheibe (Aussendurchmesser 6.3 mm und Dicke 0.9 mm) durch Pressen geformt und verwandt. Für das Negativpolmittel wurde als Aktivmaterial des Negativpols das quecksilberlose Zinkpulver von 37 mg verwandt. Mit obengenannten Elektrolyt, Positivpolmittel, Negativpolmittel und Negativpolendplatte wurde die knopfförmige Batterie von dem Aussendurchmesser 6.8 mm und der Dicke 2.6 mm hergestellt, die gleich wie die in der Fig. 1 gezeigt ist.

(Ausführungsbeispiel 2)

[0042] Ausser der Verwendung des wie folgt hergestellten Elektrolyts wurde die Alkalibatterie gleich wie im Ausführungsbeispiel 1 hergestellt.

[0043] Natriumhydroxyd von 550 g (Reinheit 96%), Zinkoxyd von 100 g (Reinheit 99%) und Indiumhydroxyd von 10 g wurden ins Wasser von 675 g (50 Massen-% der Gesamtmenge des Wassers) zugesetzt und für 20 Min. umgerührt (Umrührgeschwindigkeit: 1500 rpm). Danach wurde der Rest des Wassers von 675 g (50 Massen-% der Gesamtmenge des Wassers) zugefüllt und für 20 Min. umgerührt (Umrührgeschwindigkeit: 1500 rpm). Diese Wasserlösung wurde für drei Tage in der Raumtemperatur ruhig gehalten, und das nicht-lösend verbleibende Indiumhydroxyd wurde durch Entnahme der oberen klaren Flüssigkeit herausgenommen. Diese entnommene klare Flüssigkeit wurde als Elektrolyt für Alkalibatterien verwandt.

(Ausführungsbeispiel 3)

[0044] Ausser der Verwendung des wie folgt hergestellten Elektrolyts wurde die Alkalibatterie gleich wie im Ausführungsbeispiel 1 hergestellt.

[0045] Natriumhydroxyd von 550 g (Reinheit 96%), Zinkoxyd von 100 g (Reinheit 99%) und Indiumhydroxyd von 10 g wurden ins Wasser: 900 g (67 Massen-% der Gesamtmenge des Wassers) zugesetzt und für 20 Min. umgerührt (Umrührgeschwindigkeit: 1500 rpm). Danach wurde der Rest des Wassers von 450 g (33 Massen-% der Gesamtmenge des Wassers) zugefüllt und für 20 Min. umgerührt (Umrührgeschwindigkeit: 1500 rpm). Diese Wasserlösung wurde für drei Tage in der Raumtemperatur ruhig gehalten, und das nicht-lösend verbleibende Indiumhydroxyd wurde durch Entnahme der oberen klaren Flüssigkeit herausgenommen. Diese entnommene klare Flüssigkeit wurde als Elektrolyt für Alkalibatterien verwandt.

(Ausführungsbeispiel 4)

[0046] Ausser der Verwendung des wie folgt hergestellten Elektrolyts wurde die Alkalibatterie gleich wie im Ausführungsbeispiel 1 hergestellt.

[0047] Natriumhydroxyd von 550 g (Reinheit 96%) und Zinkoxyd von 100 g (Reinheit 99%) wurden ins Wasser von 900 g (67 Massen-% der Gesamtmenge des Wassers) zugesetzt und für 20 Min. umgerührt (Umrührgeschwindigkeit: 1500 rpm). Dann wurde das Indiumhydroxyd von 10 g zugesetzt und für 20 Min. umgerührt (Umrührgeschwindigkeit: 1500 rpm). Danach wurde der Rest des Wassers von 450 g (33 Massen-% der Gesamtmenge des Wassers) zugefüllt und für 20 Min. umgerührt (Umrührgeschwindigkeit: 1500 rpm). Diese Wasserlösung wurde für drei Tage in der Raumtemperatur ruhig gehalten, und das nicht-lösend verbleibende Indiumhydroxyd wurde durch Entnahme der oberen klaren Flüssigkeit herausgenommen. Diese entnommene klare Flüssigkeit wurde als Elektrolyt für Alkalibatterien verwandt.

(Ausführungsbeispiel 5)

[0048] Ausser der Verwendung des wie folgt hergestellten Elektrolyts wurde die Alkalibatterie gleich wie im Ausführungsbeispiel 1 hergestellt.

Kaliumhydroxyd von 850 g (Reinheit 85%), Zinkoxyd von 110 g (Reinheit 99%) und Indiumhydroxyd von 10 g wurden ins Wasser von 260 g (25 Massen-% der Gesamtmenge des Wassers) zugesetzt und für 20 Min. umgerührt (Umrührgeschwindigkeit: 1500 rpm). Danach wurde der Rest des Wassers von 790 g (75 Massen-% der Gesamtmenge des Wassers) zugefüllt und für 20 Min. umgerührt (Umrührgeschwindigkeit: 1500 rpm). Diese Wasserlösung wurde für drei Tage in der

Raumtemperatur ruhig gehalten, und das nicht-lösend verbleibende Indiumhydroxyd wurde durch Entnahme der oberen klaren Flüssigkeit herausgenommen. Diese entnommene klare Flüssigkeit wurde als Elektrolyt für Alkalibatterien verwandt.

(Ausführungsbeispiel 6)

[0049] Ausser der Verwendung des wie folgt hergestellten Elektrolyts wurde die Alkalibatterie gleich wie im Ausführungsbeispiel 1 hergestellt.

Kaliumhydroxyd von 850 g (Reinheit 85%), Zinkoxyd von 110 g (Reinheit 99%) und Indiumhydroxyd von 10 g wurden ins Wasser von 525 g (50 Massen-% der Gesamtmenge des Wassers) zugesetzt und für 20 Min. umgerührt (Umrührgeschwindigkeit: 1500 rpm). Danach wurde der Rest des Wassers von 525 g (50 Massen-% der Gesamtmenge des Wassers) zugefüllt und für 20 Min. umgerührt (Umrührgeschwindigkeit: 1500 rpm). Diese Wasserlösung wurde für drei Tage in der Raumtemperatur ruhig gehalten, und das nicht-lösend verbleibende Indiumhydroxyd wurde durch Entnahme der oberen klaren Flüssigkeit herausgenommen. Diese entnommene klare Flüssigkeit wurde als Elektrolyt für Alkalibatterien verwandt.

(Ausführungsbeispiel 7)

[0050] Ausser der Verwendung des wie folgt hergestellten Elektrolyts wurde die Alkalibatterie gleich wie im Ausführungsbeispiel 1 hergestellt.

Kaliumhydroxyd von 850 g (Reinheit 85%), Zinkoxyd von 110 g (Reinheit 99%) und Indiumhydroxyd von 10 g wurden ins Wasser von 700 g (67 Massen-% der Gesamtmenge des Wassers) zugesetzt und für 20 Min. umgerührt (Umrührgeschwindigkeit: 1500 rpm). Danach wurde der Rest des Wassers von 350 g (33 Massen-% der Gesamtmenge des Wassers) zugefüllt und für 20 Min. umgerührt (Umrührgeschwindigkeit: 1500 rpm). Diese Wasserlösung wurde für drei Tage in der Raumtemperatur ruhig gehalten, und das nicht-lösend verbleibende Indiumhydroxyd wurde durch Entnahme der oberen klaren Flüssigkeit herausgenommen. Diese entnommene klare Flüssigkeit wurde als Elektrolyt für Alkalibatterien verwandt.

(Vergleichsbeispiel 1)

[0051] Ausser der Verwendung des wie folgt hergestellten Elektrolyts wurde die Alkalibatterie gleich wie im Ausführungsbeispiel 1 hergestellt.

[0052] Dem Natriumhydroxyd von 550 g (Reinheit 96%) und dem Zinkoxyd von 100 g (Reinheit 99%) wurde das Wasser von 1350 g (100 Massen-% der Gesamtmenge des Wassers) zugefüllt, und für 20 Min. umgerührt (Umrührgeschwindigkeit: 1500 rpm), dann in der Raumtemperatur gekühlt. Danach wurde das Indiumhydroxyd von 10 g zugesetzt und für 20 Min. umgerührt (Umrührgeschwindigkeit: 1500 rpm). Diese Wasserlösung wurde für drei Tage in der Raumtemperatur ruhig gehalten, und das nicht-lösend verbleibende Indiumhydroxyd wurde durch Entnahme der oberen klaren Flüssigkeit herausgenommen. Diese entnommene klare Flüssigkeit wurde als Elektrolyt für Alkalibatterien verwandt.

(Vergleichsbeispiel 2)

[0053] Ausser der Verwendung des wie folgt hergestellten Elektrolyts wurde die Alkalibatterie gleich wie im Ausführungsbeispiel 1 hergestellt.

[0054] Dem Natriumhydroxyd von 550 g (Reinheit 96%) und dem Zinkoxyd von 100 g (Reinheit 99%) wurde das Wasser von 1350 g (100 Massen-% der Gesamtmenge des Wassers) zugefüllt, und für 20 Min. umgerührt (Umrührgeschwindigkeit: 1500 rpm), dann in der Raumtemperatur gekühlt. Diese wurde als Elektrolyt für Alkalibatterien verwandt.

(Vergleichsbeispiel 3)

[0055] Ausser der Verwendung des wie folgt hergestellten Elektrolyts wurde die Alkalibatterie gleich wie im Ausführungsbeispiel 1 hergestellt.

[0056] Dem Kaliumhydroxyd von 850 g (Reinheit 85%) und dem Zinkoxyd von 110 g (Reinheit 99%) wurde das Wasser von 1050 g (100 Massen-% der Gesamtmenge des Wassers) zugefüllt, und für 20 Min. umgerührt (Umrührgeschwindigkeit: 1500 rpm), dann in der Raumtemperatur gekühlt. Danach wurde diesem das Indiumhydroxyd von 10 g zugesetzt und für 20 Min. umgerührt (Umrührgeschwindigkeit: 1500 rpm). Diese Wasserlösung wurde für drei Tage in der Raumtemperatur ruhig gehalten, und das nicht-lösend verbleibende Indiumhydroxyd wurde durch Entnahme der oberen klaren Flüssigkeit herausgenommen. Diese entnommene klare Flüssigkeit wurde als Elektrolyt für Alkalibatterien verwandt.

(Vergleichsbeispiel 4)

[0057] Ausser der Verwendung des wie folgt hergestellten Elektrolyts wurde die Alkalibatterie gleich wie im Ausführungsbeispiel 1 hergestellt.

Dem Kaliumhydroxyd von 850 g (Reinheit 85%) und dem Zinkoxyd von 110 g (Reinheit 99%) wurde das Wasser von 1050 g (100 Massen-% der Gesamtmenge des Wassers) zugefüllt, und für 20 Min. umgerührt (Umrührgeschwindigkeit: 1500 rpm), dann in der Raumtemperatur gekühlt. Diese wurde als Elektrolyt für Alkalibatterien verwandt.

[0058] Die gelöste Menge der chemischen Verbindung des Indiums im hergestellten Elektrolyt und das Kapazitätshaltungsverhältnis der Alkalibatterien wurden durch nachstehende Methode gemessen. Das Ergebnis ist in der Tabelle 1 gezeigt.

[Gelöste Menge der chemischen Verbindung des Indiums im Elektrolyt]

[0059] Als Messgerät wurde der Leuchtende-spektroskopische-analyser «IRIS 1000» von der Nippon Jarrell-Ash Co., Ltd. verwandt. Vorher wurde die Kalibrationskurve, die den Zusammenhang zwischen der gelöste Menge des Indiumhydroxyds und der Wellenlänge von 325.609 nm in Bezug auf das Indium (In) darstellt, mit der Lösung, in der die gelöste Menge des Indiumhydroxyds bekannt ist (0 ppm, 0,1 ppm, 1 ppm und 10 ppm), geschafft. Und durch die Messung der leuchtenden Stärke von 325.609 nm wurde die gelöste Menge des Indiumhydroxyds mittels der obengenannten Kalibrationskurve geschafft.

[Kapazitätshaltungsverhältnis der Alkalibatterien]

[0060] Zuerst wurde die Entladekapazität dadurch gemessen, dass jeweils 10 Stück Batterien vor der Lagerung mit 20°C und 15 k# bis 1.2 V entladen wurden. Und nachdem jeweils andere 10 Stück Batterien als die obengenannten Batterien mit 60°C für 40 Tage gelagert und dann mit 20°C und 15 k# bis 1.2 V entladen wurden, wurde die Entladekapazität gemessen. Anschliessend wurde das Verhältnis der Entladekapazität nach der Lagerung zu der Entladekapazität vor der Lagerung mittels der nachstehenden Formel als Kapazitätshaltungsverhältnis gerechnet.

Kapazitätshaltungsverhältnis (%) =

$100 \times (\text{Entladekapazität nach der Lagerung}) / (\text{Entladekapazität vor der Lagerung})$

Tabelle 1

[0061]

	HG im		Elektrolyt		Kapazitätshaltungsverhältnis der
	Zink-Pulver (M-%)	Hydroxyd des Alkalimetalls	Verbindung des Indiums	Lösungsmenge der Verbindung des Indiums (ppm)	Alkalibatterien (%)
Ausführung 1	0	NaOH	In(OH) ₃	1140	95
Ausführung 2	0	NaOH	In(OH) ₃	1220	96
Ausführung 3	0	NaOH	In(OH) ₃	850	93
Ausführung 4	0	NaOH	In(OH) ₃	150	88
Ausführung 5	0	KOH	In(OH) ₃	260	89
Ausführung 6	0	KOH	In(OH) ₃	410	91
Ausführung 7	0	KOH	In(OH) ₃	300	89
Vergleich 1	0	NaOH	In(OH) ₃	20	83
Vergleich 2	0	NaOH	Keine	—	80
Vergleich 3	0	KOH	In(OH) ₃	10	81
Vergleich 4	0	KOH	Keine	—	79

[0062] Wie aus der Tabelle 1 erkennbar, bei den Batterien der Ausführungen 1 bis 7, in der die chemische Verbindung des Indiums (Indiumhydroxyd) optimal gelöst ist, ist die Entstehung des Gases gut aufgehalten, das Kapazitätshaltungsverhältnis ist höher und die ausgezeichnete Lagerungseigenschaft kann festgehalten werden. Demgegenüber bei den Alkalibatterien der Vergleichsbeispiele 1 bis 4, in deren Elektrolyt die chemische Verbindung des Indiums nicht oder wenig gelöst ist, ist das Kapazitätshaltungsverhältnis niedriger und die Lagerungseigenschaft ist schlechter im Vergleich mit Alkalibatterien der Ausführungen 1 bis 7.

Patentansprüche

1. Elektrolyt für Alkalibatterien, wobei der Elektrolyt ein Hydroxyd eines Alkalimetalls, eine chemische Indiumverbindung und Wasser umfasst, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge der gelösten Indiumverbindung 100 ppm oder mehr beträgt.
2. Elektrolyt für Alkalibatterien gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil des Hydroxyds des Alkalimetalls 20 bis 40 Massen-% beträgt.
3. Alkalibatterie, dadurch gekennzeichnet, dass die Alkalibatterie den Elektrolyt für Alkalibatterien gemäss einem der Ansprüche 1 oder 2 hat.
4. Verfahren zur Herstellung eines Elektrolyts für Alkalibatterien gemäss Anspruch 1, wobei der Elektrolyt ein Hydroxyd eines Alkalimetalls, eine chemische Indiumverbindung und Wasser umfasst, wobei das Verfahren umfasst: einen ersten Schritt, bei dem das Hydroxyd des Alkalimetalls und die chemische Indiumverbindung in Wasser gelöst werden, und einen zweiten Schritt, bei dem der im ersten Schritt geschaffenen Wasserlösung Wasser zugegeben und diese damit verdünnt wird.
5. Verfahren zur Herstellung eines Elektrolyts für Alkalibatterien gemäss Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass von der Gesamtmenge des Wassers, die beim ersten und zweiten Schritt verwendet wird, beim ersten Schritt 15 bis 75 Massen-%, und beim zweiten Schritt der Rest des Wassers verwendet wird.
6. Verfahren zur Herstellung eines Elektrolyts für Alkalibatterien gemäss Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass die beim ersten Schritt verwendete Wassermenge derart ist, dass die Lösung mit dem Hydroxyd des Alkalimetalls gesättigt ist.
7. Verfahren zur Herstellung eines Elektrolyts für Alkalibatterien gemäss einem der Ansprüche 4 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass bei dem im zweiten Schritt geschaffenen Elektrolyt die Menge des Hydroxyds des Alkalimetalls 20 bis 40 Massen-% beträgt.

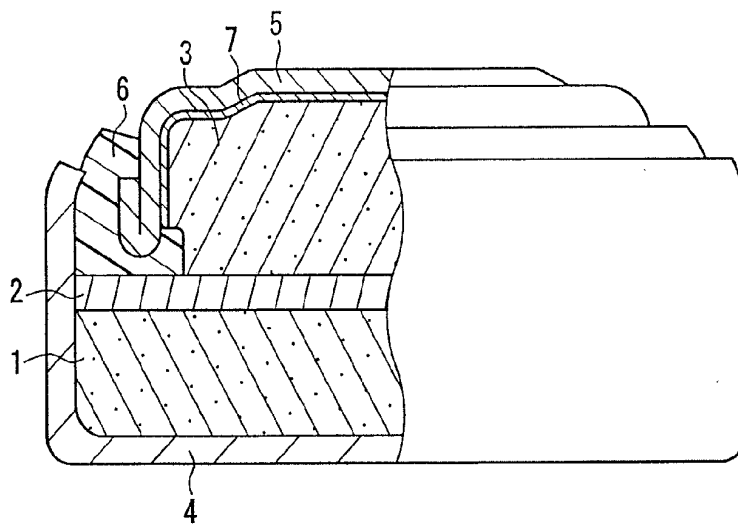


FIG. 1

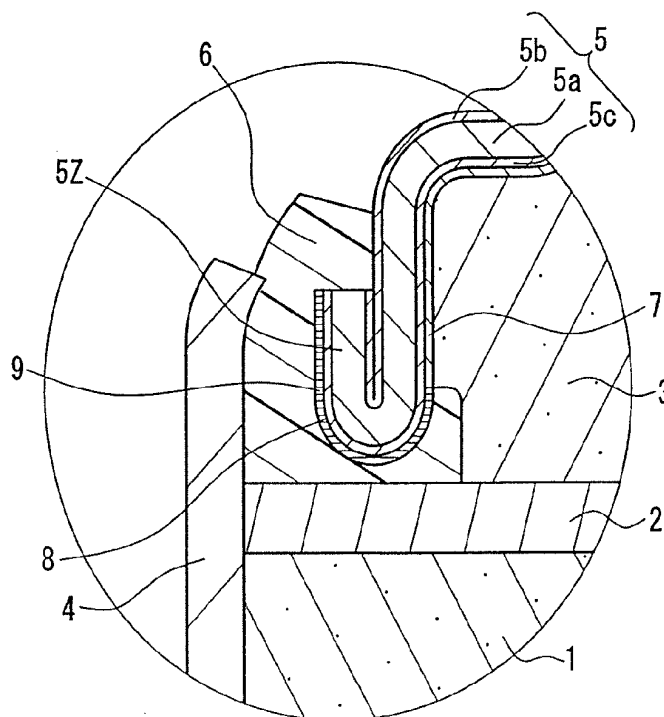


FIG. 2