

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5000301号
(P5000301)

(45) 発行日 平成24年8月15日(2012.8.15)

(24) 登録日 平成24年5月25日(2012.5.25)

(51) Int. Cl.		F I	
HO 1 M 14/00	(2006.01)	HO 1 M 14/00	Z
C 2 5 D 3/02	(2006.01)	C 2 5 D 3/02	
C 2 5 D 3/22	(2006.01)	C 2 5 D 3/22	
HO 1 M 8/18	(2006.01)	HO 1 M 8/18	

請求項の数 29 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2006-533002 (P2006-533002)	(73) 特許権者	500307340
(86) (22) 出願日	平成16年5月13日 (2004.5.13)		アーケマ・インコーポレイテッド
(65) 公表番号	特表2007-506261 (P2007-506261A)		アメリカ合衆国19406ペンシルベニア
(43) 公表日	平成19年3月15日 (2007.3.15)		州キング・オブ・プロシア、ファースト・
(86) 国際出願番号	PCT/US2004/014900		アベニュー900
(87) 国際公開番号	W02004/105051		900 First Avenue, Ki
(87) 国際公開日	平成16年12月2日 (2004.12.2)		ng of Prussia, Penns
審査請求日	平成19年1月25日 (2007.1.25)		ylvania 19406 U. S. A
(31) 優先権主張番号	60/471, 654	(74) 代理人	100067817
(32) 優先日	平成15年5月19日 (2003.5.19)		弁理士 倉内 基弘
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100126527
			弁理士 遠藤 朱砂
		(74) 代理人	100130465
			弁理士 吉田 匠

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 亜鉛ランタノイドスルホン酸電解質

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

電気化学的エネルギー貯蔵装置のための電解質水溶液であって、
 (a) ジメチルジスルフィド (CH_3SSCH_3)、ジメチルスルフィド (CH_3SCH_3)、ジメチルスルホン ($\text{CH}_3\text{SO}_2\text{CH}_3$)、トリクロロメチルメチルスルホン ($\text{CH}_3\text{SO}_2\text{CCl}_3$)、ジクロロメチルメチルスルホン ($\text{CH}_3\text{SO}_2\text{CHCl}_2$)、メチルメタンチオスルホネート ($\text{CH}_3\text{SO}_2\text{SCH}_3$)、およびメチルメタンスルホネート ($\text{CH}_3\text{SO}_3\text{SCH}_3$) が合計量で 50 mg/L 未満である高純度スルホン酸と、
 (b) 0 価の酸化状態に還元可能な酸化された状態にある 2 B 族金属の 1 種以上の金属と、
 (c) 金属状態に還元不可能な酸化された状態にあるランタノイド系列の 1 種以上の金属と、
 を含み、
 遊離のスルホン酸が $1 \sim 300\text{ g/L}$ である水溶液。

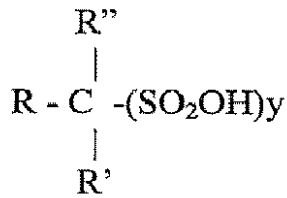
【請求項2】

前記高純度スルホン酸が、アルキルモノスルホン酸、アルキルポリスルホン酸、アリー
 ルモノスルホン酸、アリールポリスルホン酸、またはそれらの混合物から誘導されたもの
 である請求項1の水溶液。

【請求項3】

前記高純度スルホン酸が以下の形で導入される請求項1の水溶液：

【化 1】



(ここでR、R'、R''は同一または異なるものであり、それぞれ独立して、水素、フェニル、Cl、F、Br、I、CF₃または(CH₂)_n(nは1~7である)などの低級アルキル基(これは非置換であってもよく、酸素、Cl、F、Br、I、CF₃、-SO₂OHにより置換されていてもよい)である。)

10

【請求項 4】

前記スルホン酸が、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、プロパンスルホン酸、メタンジスルホン酸、モノクロロメタンジスルホン酸、ジクロロメタンジスルホン酸、1,1-エタンジスルホン酸、2-クロロ-1,1-エタンジスルホン酸、1,2-ジクロロ-1,1-エタンジスルホン酸、1,1-プロパンジスルホン酸、3-クロロ-1,1-プロパンジスルホン酸、1,2-エチレンジスルホン酸、1,3-プロピレンジスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ブタンスルホン酸、ペルフルオロブタンスルホン酸、ペンタンスルホン酸、フェニルスルホン酸、フェノールスルホン酸、p-トルエンスルホン酸およびキシレンスルホン酸より選択される一種又は二種以上の混合物である請求項 1

20

【請求項 5】

前記高純度スルホン酸が、溶液 1 リットル当たり 10 ~ 300 g の濃度を有する請求項 1 の水溶液。

【請求項 6】

前記高純度スルホン酸が、溶液 1 リットル当たり 30 ~ 300 g の濃度を有する請求項 1 の水溶液。

【請求項 7】

pH が 0.5 ~ 4 である請求項 1 の水溶液。

【請求項 8】

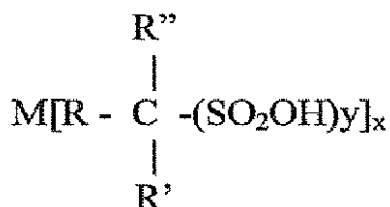
前記高純度スルホン酸が、スルホン酸の混合物である請求項 1 の水溶液。

30

【請求項 9】

前記金属が、下記式の高純度アルキルスルホン酸または高純度アリアルスルホン酸の金属塩として導入される請求項 1 の水溶液：

【化 2】



40

ここでR、R'、R''は同一または異なるものであり、それぞれ独立して、水素、フェニル、Cl、F、Br、I、CF₃または(CH₂)_n(nは1~7である)などの低級アルキル基(これは非置換であってもよく、酸素、Cl、F、Br、I、CF₃、-SO₂OHにより置換されていてもよい)であり、xは1~4で変化し、Mは周期表の2B族またはランタノイド系列の群の金属である。)

【請求項 10】

個々の金属塩は、溶液 1 リットル当たり 1 ~ 500 g の濃度で使用される請求項 9 の水溶液。

【請求項 11】

50

個々の金属塩は、溶液 1 リットル当たり 10 ~ 400 g の濃度で使用される請求項 9 の水溶液。

【請求項 12】

個々の金属塩は、溶液 1 リットル当たり 30 ~ 150 g の濃度で使用される請求項 9 の水溶液。

【請求項 13】

前記高純度スルホン酸が、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、プロパンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸またはそれらの混合物である請求項 9 の水溶液。

【請求項 14】

前記スルホン酸金属塩が、メタンスルホン酸亜鉛である請求項 9 の水溶液。

10

【請求項 15】

前記スルホン酸金属塩が、メタンスルホン酸セリウム (III) である請求項 9 の水溶液。

【請求項 16】

前記スルホン酸金属塩が、メタンスルホン酸セリウム (IV) である請求項 9 の水溶液。

【請求項 17】

前記アルカンスルホン酸金属塩が、メタンスルホン酸バナジウムである請求項 9 の水溶液。

【請求項 18】

前記溶液の pH 調整のために緩衝剤が添加される請求項 1 の水溶液。

20

【請求項 19】

前記緩衝剤がホウ酸である請求項 18 の水溶液。

【請求項 20】

前記溶液に導電性塩が添加された請求項 1 の水溶液。

【請求項 21】

前記導電性塩がアンモニウムイオンである請求項 20 の水溶液。

【請求項 22】

高純度スルホン酸に、2 B 族金属及びランタノイド系列の一種以上の金属である金属を、純金属、金属炭酸塩、金属酸化物または他の金属塩として、金属イオン濃度が 1 g / L ~ 150 g / L となるように溶解させることによる金属 - スルホン酸塩を含む請求項 1 の水溶液の調製方法。

30

【請求項 23】

基板上に2 B 族金属または 2 B 族金属の合金を電気めっきするため溶液中に電流を通すことを含む請求項 1 の水溶液からの金属析出方法。

【請求項 24】

前記基板が、鋼、銅もしくは銅 - 合金、ニッケルもしくはニッケル - 合金、コバルトもしくはコバルト - 合金、耐火性金属もしくは酸化物、炭素の不活性電極または有機基材である請求項 23 の方法。

【請求項 25】

前記高純度スルホン酸がメタンスルホン酸である請求項 23 の方法。

40

【請求項 26】

前記溶液が、スルホン酸と他の無機酸および有機酸との混合物を含む請求項 23 の方法。

【請求項 27】

直流、パルス電流または P R 電流の波形が使用される請求項 23 の方法。

【請求項 28】

可溶性もしくは不溶性または不活性なアノードが使用される請求項 23 の方法。

【請求項 29】

前記溶液の温度が 20 ~ 95 である請求項 23 の方法。

【発明の詳細な説明】

50

【技術分野】

【0001】

本発明は、2003年5月19日出願の米国仮特許出願第60/471,654号の優先権を主張する。

【0002】

本発明は、エネルギー貯蔵装置用の高純度金属スルホン酸の使用、高純度金属スルホン酸電解質の調製方法、前記金属スルホン酸溶液の効果的使用方法及びかかる方法や溶液を用いることにより作られる製品に関する。特に、本発明は、亜鉛など2B族金属のめっき方法にとって高い陰極効率を有するスルホン酸溶液、ランタノイド系列イオンに高溶解性をもたらすスルホン酸溶液、および電気分解中に望ましくない臭気を生じ得る、低濃度の低原子価硫黄化合物または還元可能な高原子価硫黄化合物を有するスルホン酸溶液、を

10

【背景技術】

【0003】

電気化学的方法は、多くの、大規模で据置のエネルギー貯蔵装置の用途において使用されている。エネルギー貯蔵装置の定格は、総体的な電源供給および放電時間に依存する。電源供給は、金属-空気型電池における1キロワット(1kW)から揚水式電池における1ギガワット(1GW)以上まで変化することができる。放電時間もわずか数秒から数時間以上と変化する。

【0004】

20

エネルギー貯蔵装置の信頼性または電力特性のさらなる改良には、實際上、無停電電源装置(UPS)が欠かせないであろう。かかる電気貯蔵方法は、コンデンサや超電導磁気エネルギー貯蔵(SMES)装置の使用を含む。停電時に、これらの装置が途切れなき電力供給源を確保するためごく短時間に使用される。

【0005】

貯蔵装置はまた、電源が、ある主電源(例えば電力供給網)から別の主電源へ切り替えられる場合に、数秒から数分の間に使用されることもある。

【0006】

電氣的エネルギー貯蔵装置は、利用可能な電源が限られている場合に、大口ユーザーにコスト削減をもたらすため使用されることもある。かかる電力装置は、エネルギー需要がピークに達している間に数分から数時間充分な電力量を提供し、またはオフピーク時において使用するための電力貯蔵装置を提供する。

30

【0007】

エネルギー貯蔵方法の能力およびそれに伴う電力出力は、装置の工学的設計、かかる装置で使用される電解質の組成および必要とされる電力定格のタイプに依存する。それぞれに得失を有する商用のエネルギー貯蔵方法はいろいろある。これらは、ポリスルフィド-プロミド電池(PSB)、バナジウムレドックス電池(VRB)、亜鉛臭素電池(ZnBr)、ナトリウム硫黄電池(NaS)、リチウムイオン電池、圧縮空気エネルギー貯蔵(CAES)、大規模な鉛酸蓄電池(LSLA)、揚水式発電(pumped hydro)、電解コンデンサおよびフライホイール技術を含む。

40

【0008】

PSB、VRBおよびZnBrの、3つのフロー型の電池がある。PSB電池は、2種のナトリウム電解質、臭化ナトリウムおよび硫化ナトリウムを使用する。この単電池の酸化還元電位は約1.5Vであり、効率は約75%である。VRBは、それぞれにバナジウムを含む2つの単電池を使用する。一方の単電池では V^{+2}/V^{+3} が使用され、他方では V^{+4}/V^{+5} が使用される。酸化還元電位は約1.4~1.6Vであり、効率はPSB電池よりわずかに高く約85%である。ZnBrの酸化還元電位は約1.8Vではあるが、効率はわずかに約75%にとどまる。すべてこれらフロー型電池は比較的高い電力定格を有し、補給用電力が長期間にわたり必要とされるエネルギー管理型の用途として使用される。すべてこれらフロー型電池は低エネルギー密度を欠点として有する。

50

【 0 0 0 9 】

NaS電池は、約88%の効率で約2ボルトの酸化還元電位を生ずるために溶融硫黄および溶融ナトリウムを使用する。このタイプの電池の主な欠点は、金属を溶解状態に維持するのに高温300℃が必要であること、これら材料を用いる場合の安全性の懸念および高い製造コストである。

リチウムイオン電池は、100%近い効率、高エネルギー密度および長いライフサイクルを有する。小規模な用途にとっては有用であるが、大規模な使用に関しては、約600ドル/kWhという本質的に高いコストが主な欠点である。

【 0 0 1 0 】

CAESのプラントは、長い発電期間にわたりギガワット範囲での電力の発生が可能である。しかし、CAESのプラントは約1千万ドルという大変な費用がかかり、このようなプラントを建てるのに数年かかる。CAESのプラントは、特定の地域に作られるものであり、燃料のような天然ガスが必要である。

10

【 0 0 1 1 】

近年、新たなレドックスエネルギー貯蔵装置がElectrochemical Design Associates、the Plurion Redox Batteryにより紹介された。この電池は、メタンスルホン酸(MSA)中において亜鉛およびセリウムの混合塩を使用する。この単電池の酸化還元電位は2ボルトを超過する。亜鉛およびセリウムの塩に基づくこのエネルギー貯蔵装置は、the Electrical Energy Storage Application and Technology meeting, 2002 EESAT meeting (<http://www.sandia.gov/EESAT/>)にて、B.J.Dougherty氏および共同研究者によって明らかにされた。同論文にはセリウムイオン(例えば、Ce⁺³またはCe⁺⁴)の組成については言及されていない。

20

【 0 0 1 2 】

MSAはさまざまな電気化学的方法に使用されており、最も顕著なのが電着(例えば、めっき)の用途においてである。他の有機酸および無機酸に勝る利点をもたらす一方で、MSA(および他のスルホン酸)ならびに金属-スルホネート電解質の純度および組成は、良質の金属被覆と高い電解効率を有する方法を確実に得るため、独特の平衡を保たせなければならない。

【 0 0 1 3 】

電気化学的な用途におけるスルホン酸(特にMSA)の使用は新しくはない。Proell, W.A.氏は米国特許第2,525,942号において、非常に多くの種類の電気めっきにおけるアルカンスルホン酸電解質の使用が記載されている。大部分において、Proell氏の組成は純度不特定の混合アルカンスルホン酸を使用した。米国特許第2,525,942号において、Proell氏は、特に鉛、ニッケル、カドミウム、銀および亜鉛について記載している。他の米国特許第2,525,943号において、Proell氏は、特に銅の電気めっきにおけるアルカンスルホン酸系電解質の使用を記載し、めっき組成物の厳密な組成および純度に関しては明らかにしなかった。別の刊行物(Proell, W.A.; Faust, C.L.; Agruss, B.; Combs, E.L.著、"The Monthly Review of the American Electroplaters Society" 1947, 34, 541-9)において、Proell氏は混合アルカンスルホン酸系電解質からなる、銅めっき用の好ましい組成物を記載している。

30

40

【 0 0 1 4 】

Martyak氏および共同研究者は、EP 0786539 A2において、MSA系電解質からの亜鉛析出を検討している。酸性電解質は、約5g/L~約175g/Lの亜鉛-スルホン酸塩を含んでいた。同出願にてpHについては、亜鉛スルホネート溶液はpHが約2.0またはそれより大きく、好ましくはpH3~5の範囲内で一番作用する、と主張した。亜鉛析出の効率は、高い電流密度ですらほぼ100%である。溶液への添加剤は、亜鉛析出の質に影響を及ぼした。亜鉛表面での粗さを最小限にするため、アルキレンオキシド系のブロックコポリマーおよびランダムコポリマーなどの有機添加剤を使用することが必要であった。

【 0 0 1 5 】

50

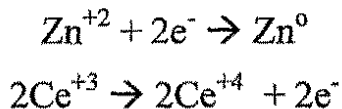
スルホン酸中におけるセリウムの使用は、Kreh氏および共同研究者による、米国特許第4,701,245 A1号、米国特許第4,670,108 A1号、米国特許第4,647,349 A1号および米国特許第4,639,298 A1号における発明の範囲であった。これらの特許における有機化合物の酸化は、メタンスルホン酸セリウム(IV)やトリフルオロメタンスルホン酸セリウム(IV)などのセリウム(IV)化合物の使用によって行われた。すべての場合に、酸化は、最も高い酸化状態であるセリウムイオン Ce^{+4} を使用することのみにより達成された。セリウム(III) (Ce^{+3}) / セリウム(IV) (Ce^{+4}) のMSA中の濃度は、安定した酸化環境を維持するのに重要である。米国特許第4,639,298号に記載されたセリウム濃度は、少なくとも0.2Mであるが、 Ce^{+3} と Ce^{+4} との間で差異は生じない。 Ce^{+4} イオンだけが酸化剤であり、酸化反応を行うためMSA溶液中に必要である。遊離MSAの濃度はまた、セリウム化合物を溶解することを促進するのに重要であり、好ましい遊離MSAの濃度は1.5M~約9.0Mである。

10

【0016】

このように、スルホン酸電解質中の亜鉛およびセリウムの塩に基づく新たなエネルギー貯蔵装置は、多くの難題に至る。亜鉛イオンから亜鉛金属へのカソード反応は、セリウム(III)イオンからセリウム(IV)イオンへの酸化により平衡を保たせなければならない：

【化1】



20

【0017】

カソードで還元された亜鉛イオンの各1モルに対し、2モルのセリウム(IV)イオンがアノードで生じる。この方法においては、酸化還元装置に導電率を与え、必要とされる電圧を低くするために付加的な遊離酸が必要である。しかし、EP 0786539 A2で検討されているように、亜鉛析出のpHは、2.0より大きく、好ましくはpH3~5であるべきである。市場で受け入れられる析出率および均質な亜鉛めっきに達するためには亜鉛イオン濃度も高くあるべきである。米国特許第4,639,298 A1号においてKreh氏および共同研究者は、1.5Mより大きい、好ましくは3.0Mより大きい高濃度の遊離スルホン酸の使用を検討している。セリウムの可溶性に必要なこの高濃度の遊離スルホン酸は、低いpH (< 1.0) をもたらし、よって亜鉛析出工程に影響を及ぼす。高濃度の遊離スルホン酸は、 Ce^{+3} / Ce^{+4} の溶解度比にも影響を及ぼす。

30

【特許文献1】米国特許第2,525,942号明細書

【特許文献2】米国特許第2,525,943号明細書

【特許文献3】EP 0786539 A2明細書

【特許文献4】米国特許第4,701,245 A1号明細書

【特許文献5】米国特許第4,670,108 A1号明細書

【特許文献6】米国特許第4,647,349 A1号明細書

【特許文献7】米国特許第4,639,298 A1号明細書

40

【非特許文献1】Proell, W.A., Faust, C.L., Agruss, B., Combs, E.L. 著、"The Monthly Review of the American Electroplaters Society"、1947, 34, 541 - 9

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0018】

したがって、亜鉛イオンから亜鉛金属への高い析出効率を生ずるスルホン酸中の亜鉛とランタノイド系列の塩とに基づく組成物、ならびにレドックス電池へ十分な導電率を与えなおかつレドックス対を完結する溶液中においてランタノイド系列イオンの高溶解度を維持する遊離スルホン酸、を含む新たな電気化学的なエネルギー貯蔵装置を提供することが望ましいであろう。

50

【0019】

臭気を生じ得る不純物を含有するスルホン酸の使用時によく生じる臭気などの悪影響なしに、亜鉛などの金属の強い還元能力を用いて効果的に使用することができる、新たなスルホン酸組成物を提供することが特に望ましいであろう。

【課題を解決するための手段】

【0020】

好ましくは、亜鉛などの2B族金属塩とセリウムなどのランタノイド系列金属塩とを高純度スルホン酸中で用いる時に、新たな高エネルギー、高性能な電力貯蔵装置が可能であることが今や見出された。本発明の重要な点は、亜鉛イオンおよびランタノイド系列イオンを効果的に溶解するため、スルホン酸濃度のうちの限られた遊離酸濃度を有する高純度スルホン酸を使用することが予期せぬ卓越性を有することである。

10

【0021】

本発明の電解質は、低濃度の遊離スルホン酸 ($1 - 1480 \text{ g/L}$) を含むことを重要な部分として特徴とする。遊離スルホン酸が低濃度であると亜鉛析出の高い陰極効率が見込めて、さらに溶液の導電率が充分である。遊離スルホン酸が低濃度であると、ランタノイド系列イオンの溶解度増大も見込める。

【0022】

本発明の電解質は、高濃度スルホン酸電解質から沈殿することがあり得る、低濃度のランタノイド系列イオンを含むことを重要な部分として特徴とする。

【0023】

本発明のスルホン酸電解質は、低濃度の還元された硫黄化合物、または活性金属により若しくは電気分解により硫化物などの低原子価硫黄化合物 (臭気を引き起こす不純物) に還元されやすい低濃度の高酸化状態での硫黄化合物、を含むこと、すなわち高純度であること、も重要な部分として特徴とする。特に、本発明の好ましい電気化学的組成物は、低濃度である、ジメチルジスルフィド、($(\text{DMDS})(\text{CH}_3\text{SSCH}_3)$)、ジメチルスルフィド ($(\text{DMS})(\text{CH}_3\text{SCH}_3)$)、ジメチルスルホン ($(\text{DMSO}_2)(\text{CH}_3\text{SO}_2\text{CH}_3)$)、トリクロロメチルメチルスルホン ($(\text{TCMS})(\text{CH}_3\text{SO}_2\text{CCl}_3)$)、ジクロロメチルメチルスルホン ($(\text{DCMS})(\text{CH}_3\text{SO}_2\text{CHCl}_2)$)、メチルメタンチオスルホネート ($(\text{MMTS})(\text{CH}_3\text{SO}_2\text{SCH}_3)$) およびメチルメタンスルホネート ($(\text{MMS})(\text{CH}_3\text{SO}_3\text{CH}_3)$) を有する。

20

30

【0024】

特に、好ましい本発明の高純度スルホン酸において、還元された硫黄化合物の総濃度は、約 50 mg/L 未満、より好ましくは 10 mg/L 未満、さらに好ましくは 5 mg/L 未満である。

【0025】

本発明は、電池および他のエネルギー貯蔵装置を含む、本発明のスルホン酸を使用した製造品も包含する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0026】

本発明の組成物は、電気化学的に金属状態へと還元可能なスルホン酸電解質中の金属イオンと、金属状態へと還元できない酸化状態にある1種以上の金属と、高純度の遊離スルホン酸と、および随意に亜鉛析出反応を高めるためまたはレドックス電池の導電率を増大させるための添加剤とを適宜に含む。金属イオンは、好ましくは、高純度スルホン酸の金属塩として加えられる。

40

【0027】

上述のように、本発明の電解質は、スルホン酸溶液からの亜鉛イオンなどの2B (周期表の2B族) 金属イオンの析出において特に有効であり、さらにランタノイド系列 (周期表のランタノイド系列) イオンを高濃度に維持する。特に、本発明のスルホン酸溶液は、電池等のエネルギー貯蔵装置において有用である。

【0028】

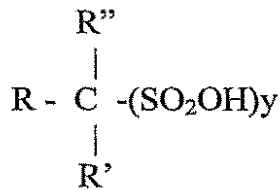
50

本発明の電解質は、一般に、少なくとも1つの可溶性の2B金属塩、好ましくは亜鉛塩、1またはそれ以上の可溶性のランタノイド、好ましくはセリウム、スルホン酸塩、高純度の酸性電解質、随意に緩衝剤および随意に導電性塩、を含む。とりわけ、本発明の電解質組成物は、好ましくは、高純度アルキルスルホン酸または高純度アリアルスルホン酸の亜鉛塩；高純度アルキルスルホン酸または高純度アリアルスルホン酸のランタノイド塩；高純度スルホン酸電解質、好ましくは高純度アルキルスルホン酸または高純度アリアルスルホン酸などの酸性水溶液；随意にホウ酸系緩衝剤；随意に高純度アルキルスルホン酸または高純度アリアルスルホン酸系塩の陰イオン部分を有した導電性塩、を含む。

【0029】

亜鉛金属またはさまざまな亜鉛塩は、亜鉛-ランタノイド電解質においても存在する。亜鉛スルホン酸塩は、本発明の溶液中で使用でき、下記式の高純度アルキルスルホン酸または高純度アリアルスルホン酸として、該亜鉛塩の陰イオン部分のスルホン酸および任意の遊離酸が導入される：

【化2】



【0030】

(ここでR、R'、R''同一または異なるものであり、それぞれ独立して、水素、フェニル、Cl、F、Br、I、CF₃または(CH₂)_n(nは1~7である)などの低級アルキル基(これは非置換であってよく、酸素、Cl、F、Br、I、CF₃、-SO₂OHにより置換されていてもよい)である。好ましいアルキルスルホン酸は、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸およびプロパンスルホン酸であり、好ましいアルキルポリスルホン酸は、メタンジスルホン酸、モノクロロメタンジスルホン酸、ジクロロメタンジスルホン酸、1,1-エタンジスルホン酸、2-クロロ-1,1-エタンジスルホン酸、1,2-ジクロロ-1,1-エタンジスルホン酸、1,1-プロパンジスルホン酸、3-クロロ-1,1-プロパンジスルホン酸、1,2-エチレンジスルホン酸、1,3-プロピレンジスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ブタンスルホン酸、ペルフルオロブタンスルホン酸、ペンタンスルホン酸であり、アリアルスルホン酸は、フェニルスルホン酸、フェノールスルホン酸、p-トルエンスルホン酸およびキシレンスルホン酸である。メタンスルホン酸亜鉛は特に好ましい亜鉛塩である。)

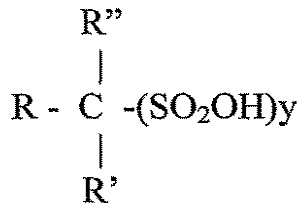
【0031】

亜鉛塩は、本発明の電気化学的組成物において、比較的広い濃度範囲で適宜に存在することができる。好ましくは、亜鉛塩が、溶液1リットル当たり約5~約500gの濃度で、より好ましくは、溶液1リットル当たり約20~約400gの濃度で、さらに好ましくは、溶液1リットル当たり約40~約300gの濃度で使用できる。

【0032】

セリウム塩などのさまざまなランタノイド塩は、電解質中にも存在しうる。ランタノイド系列スルホン酸塩は、本発明の溶液中で使用でき、下記式の高純度アルキルスルホン酸または高純度アリアルスルホン酸として、該ランタノイド系列塩の陰イオン部分のスルホン酸および任意の遊離酸が導入される：

【化3】



【0033】

(ここでR、R'およびR''は、同一または異なるものであり、それぞれ独立して、水素、フェニル、Cl、F、Br、I、CF₃または(CH₂)_n(nは1~7)などの低級アルキル基であり、非置換または酸素、Cl、F、Br、I、CF₃、-SO₂OHによって置換されたものである。好ましいアルキルスルホン酸は、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸およびプロパンスルホン酸であり、好ましいアルキルポリスルホン酸は、メタンジスルホン酸、モノクロロメタンジスルホン酸、ジクロロメタンジスルホン酸、1,1-エタンジスルホン酸、2-クロロ-1,1-エタンジスルホン酸、1,2-ジクロロ-1,1-エタンジスルホン酸、1,1-プロパンジスルホン酸、3-クロロ-1,1-プロパンジスルホン酸、1,2-エチレンジスルホン酸、1,3-プロピレンジスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ブタンスルホン酸、ペルフルオロブタンスルホン酸、ペンタンスルホン酸であり、アリールスルホン酸は、フェニルスルホン酸、フェノールスルホン酸、p-トルエンスルホン酸およびキシレンスルホン酸である。メタンスルホン酸セリウム(III)およびメタンスルホン酸セリウム(IV)は、特に好ましいランタノイド塩である。)

10

20

【0034】

好ましいランタノイド系列酸塩は、スルホン酸セリウム塩であり、本発明の電解質においては比較的狭い濃度範囲で適宜に存在している。Ce⁺³およびCe⁺⁴の個々の濃度は、溶液中の遊離酸の濃度により支配される。

【0035】

好ましくは、スルホン酸セリウム(III)塩は、溶液1リットル当たり約5~約800gの濃度で、より好ましくは、溶液1リットル当たり約20~約600gの濃度で、さらに好ましくは、溶液1リットル当たり約50~約300gの濃度で使用できる。

30

【0036】

スルホン酸セリウム(IV)塩は、溶液1リットル当たり約0.1~約100gの濃度で、より好ましくは、溶液1リットル当たり約0.5~約50gの濃度で、さらに好ましくは、溶液1リットル当たり約1~約25gの濃度で使用できる。

【0037】

本発明の電解質は、溶液の導電率増大のために高純度の遊離スルホン酸も含んでよい。好ましい高純度の遊離スルホン酸は、亜鉛およびランタノイド系列塩の陰イオンと同様の陰イオンを有するが、高純度遊離スルホン酸の混合物も本発明の範囲内である。好ましいアルキルスルホン酸は、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸およびプロパンスルホン酸であり、好ましいアルキルポリスルホン酸は、メタンジスルホン酸、モノクロロメタンジスルホン酸、ジクロロメタンジスルホン酸、1,1-エタンジスルホン酸、2-クロロ-1,1-エタンジスルホン酸、1,2-ジクロロ-1,1-エタンジスルホン酸、1,1-プロパンジスルホン酸、3-クロロ-1,1-プロパンジスルホン酸、1,2-エチレンジスルホン酸、1,3-プロピレンジスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ブタンスルホン酸、ペルフルオロブタンスルホン酸、ペンタンスルホン酸であり、アリールスルホン酸は、フェニルスルホン酸、フェノールスルホン酸、p-トルエンスルホン酸およびキシレンスルホン酸である。遊離酸の濃度は、約1~約1480g/L、より好ましくは約10~約1200g/L、さらに好ましくは約30~約300g/Lを変動する。電解質のpHは、約0.5~4、より好ましくは約2~3での変動が可能である。

40

【0038】

50

本発明の電解質溶液中で緩衝剤を使用するならば、緩衝剤はホウ酸および/または四ホウ酸塩を包含できる。緩衝剤を含む電解質溶液は、遊離酸 300 g/L 未満の、より低濃度の遊離酸で最もよく作用し、緩衝化されていない電解質溶液と比べてより均質な亜鉛めっきを生じる。緩衝剤の濃度は、約 0.1 g/L ~ 飽和状態まで、より好ましくは約 1 g/L ~ 約 75 g/L、さらに好ましくは約 5 g/L ~ 約 50 g/L の範囲で変動が可能である。

【0039】

本発明の電解質溶液中で導電性塩を使用するならば、導電性塩はアンモニウムイオンを包含できる。

【0040】

本発明のスルホン酸電解質は、好ましくは室温または室温以上、例えば 85 °C に至るか少々超えるくらい、で使用される。スルホン酸溶液を、空気噴霧器、加工品の物理的運動、衝撃または他の適した方法を用いるなどして使用中に混合した。

【0041】

エネルギー貯蔵の需要によって、好ましくは 0.01 ~ 150 アンペア/dm² (A/dm²) の範囲で変動する電流で電気分解が行われる。

【0042】

記載されている本発明は、カソード基板に亜鉛層を効果的に析出させるため、直流、パルス電流または PR 電流の波形の使用も含む。

【0043】

さまざまな基板において、上述のように本発明の亜鉛でのめっきが可能である。基板は、炭素、鋼、銅、アルミニウムまたはそれら金属の合金が含まれるがこれに限定されない。

【0044】

上記の本発明の記載は、単にそれらの事例に過ぎず、請求の範囲で説明したような発明の要旨を逸脱しない範囲で、変更や改良を行うことができるのは言うまでもない。

【実施例】

【0045】

実施例 1

この実施例は、遊離メタンスルホン酸の、低濃度の亜鉛イオン含有溶液の導電率への効果を示す。Zn⁺²濃度を 32.5 グラム/リットル (g/L) で一定にして、なおかつ遊離 CH₃SO₃H を 0 ~ 300 g/L の間で変化させて、Zn(CH₃SO₃)₂ 溶液を調製した。各溶液を 65 °C になるまで熱し、導電率は以下の表に示すように mS/cm で記録した。

10

20

30

【表 1】

	32.5 g/l Zn ⁺⁺ , 0g/l CH ₃ SO ₃ H	32.5 g/l Zn ⁺⁺ , 100 g/l CH ₃ SO ₃ H	32.5 g/l Zn ⁺⁺ , 200 g/l CH ₃ SO ₃ H	32.5 g/l Zn ⁺⁺ , 300g/l CH ₃ SO ₃ H
20°C	40.2	231	337	366
25°C	41.3	226	331	362
30°C	41.4	220	324	355
35°C	44.1	210	316	350
40°C	46.2	214	308	342
45°C	49.9	201	302	338
50°C	54.6	194.8	296	330
55°C	60.1	190	291	323
60°C	65.2	185.1	287	313
65°C	70.2	180.5	282	308

【 0 0 4 6 】

このデータは、遊離酸を含まない亜鉛イオン溶液については温度に比例した導電率の増加を示すが、100～300 g/Lの遊離酸を含む溶液中では導電率の減少を示す。300 g/Lに至るまでは遊離酸に比例して導電率は増加する。0～100 g/Lおよび100～200 g/Lの遊離酸である時では導電率の増加が大きいが、200～300 g/Lの遊離酸である時は導電率では折り返し減少となる。したがって、亜鉛酸性電解質は、200 g/L以下の遊離酸では、導電率への重大な悪影響なく機能することが可能である。

【 0 0 4 7 】

実施例 2

この実施例は、遊離メタンスルホン酸濃度の、ランタノイド金属を含まない溶液中における、亜鉛析出についての陰極効率への影響を示す。

【表 2】

	32.5 g/l Zn ⁺⁺ /0 g/l CH ₃ SO ₃ H	32.5 g/l Zn ⁺⁺ /100 g/l CH ₃ SO ₃ H	32.5 g/l Zn ⁺⁺ /200 g/l CH ₃ SO ₃ H	32.5 g/l Zn ⁺⁺ /300 g/l CH ₃ SO ₃ H
原重量	8.3981	8.2876	8.4798	8.3211
最終の重量	8.4874	8.3781	8.5452	8.3702
陰極効率 (30A/dm ²)	87.91%	89.09%	64.38%	48.34%
外観	薄い灰色	薄い灰色	薄い灰色	薄い灰色
槽電圧	2.42	1.21	0.96	0.84
原重量	8.4533	8.1982	8.2135	8.4224
最終の重量	8.6323	8.3891	8.3581	8.5577
陰極効率 (60A/dm ²)	88.11%	93.97%	71.18%	66.60%
外観	薄い灰色	薄い灰色	薄い灰色	薄い灰色
槽電圧	4.41	2.25	1.7	1.61

【 0 0 4 8 】

Zn⁺²濃度を32.5 g/Lで一定にして、なおかつ遊離CH₃SO₃Hを0～300 g/Lの間で変化させて、Zn(CH₃SO₃)₂溶液を調製した。各溶液を55℃になるまで熱し、30 A/dm²および60 A/dm²で低炭素鋼上に亜鉛を析出した。上の表のデータは、陰極効率が、0 g/Lおよび100 g/Lの遊離酸では高く市場で受け入れられるが、200 g/Lの遊離メタンスルホン酸ではわずかに低下し、300 g/Lの遊離メタンスルホン酸ではかなり低下していることを示す。

【 0 0 4 9 】

10

20

30

40

50

実施例 3

この実施例は、遊離メタンスルホン酸の、高濃度の亜鉛イオン含有溶液の導電率への影響を示す。Zn⁺²濃度を32.5 g/Lで一定にして、なおかつ遊離CH₃SO₃Hを0～500 g/Lの間で変化させて、Zn(CH₃SO₃)₂溶液を調製した。各溶液を65になるまで熱し、導電率は以下の表に示すようにmS/cmで記録した。

【表 3】

	32.5 g/l Zn ⁺⁺ , 0 g/l CH ₃ SO ₃ H	32.5 g/l Zn ⁺⁺ , 100 g/l CH ₃ SO ₃ H	32.5 g/l Zn ⁺⁺ , 200 g/l CH ₃ SO ₃ H	32.5 g/l Zn ⁺⁺ , 300 g/l CH ₃ SO ₃ H	32.5 g/l Zn ⁺⁺ , 400 g/l CH ₃ SO ₃ H	32.5 g/l Zn ⁺⁺ , 500 g/l CH ₃ SO ₃ H
20°C	55.6	163.5	224	219	209	150.2
25°C	62.7	179.2	240	234	210	151.1
30°C	69.7	199.3	260	256	210	159
35°C	76.7	212	281	278	214	158.3
40°C	83.7	227	305	302	218	158.1
45°C	91	244	327	323	224	158.7
50°C	96.4	260	348	346	229	158.6
55°C	106.2	276	366	374	235	158.4
60°C	113.1	291	387	391	239	157.9
65°C	119.4	302	406	409	243	157.8

10

【0050】

このデータは、400 g/L以下の遊離MSAの各電解質については温度に比例して導電率が増加したこと、300 g/Lに至るまでは遊離酸に比例して導電率が増加しその後減少したこと、0～100 g/Lの遊離酸については、100～200 g/Lまたは200～300 g/Lの遊離酸での導電率の増加に比べてより大きく導電率が増加したことを示す。したがって、亜鉛酸性電解質は、300 g/L以下の遊離酸では、導電率への重大な悪影響なく機能することが可能である。

20

【0051】

実施例 4

この実施例は、遊離メタンスルホン酸の、高濃度の遊離亜鉛イオン含有溶液中における、亜鉛析出についての陰極効率への影響を示す。

30

【0052】

Zn⁺²濃度を65 g/Lで一定にして、なおかつ遊離CH₃SO₃Hを0～300 g/Lの間で変化させて、Zn(CH₃SO₃)₂溶液を調製した。各溶液を65になるまで熱し、30 A/dm²および60 A/dm²で低炭素鋼上に亜鉛を析出した。上の表のデータは、陰極効率が、0 g/Lおよび100 g/Lの遊離酸では高く市場で受け入れられるが、200 g/Lおよび300 g/Lの遊離メタンスルホン酸ではかなり低下していることを示す。

【表4】

	65 g/l Zn ⁺⁺ /0 g/l CH ₃ SO ₃ H	65 g/l Zn ⁺⁺ /100 g/l CH ₃ SO ₃ H	65 g/l Zn ⁺⁺ /200 g/l CH ₃ SO ₃ H	65 g/l Zn ⁺⁺ /300 g/l CH ₃ SO ₃ H
原重量	8.4916	8.4557	8.5237	8.192
最終の重量	8.5882	8.5509	8.5705	8.2044
陰極効率 (30A/dm ²)	95.10%	93.72%	46.07%	8.55%
外観	薄い灰色	薄い灰色	薄い灰色	薄い灰色
槽電圧	2.35	1.06	0.73	0.73
原重量	8.3091	8.3626	8.2063	8.4544
最終の重量	8.5077	8.5555	8.348	8.4926
陰極効率 (60A/dm ²)	97.76%	94.95%	69.75%	37.61%
外観	薄い灰色	薄い灰色	薄い灰色	薄い灰色
槽電圧	4.22	2.05	1.57	1.52

10

【0053】

実施例5

この実施例は、ホウ酸濃度および遊離メタンスルホン酸濃度の、亜鉛イオン含有溶液の導電率への影響を示す。Zn⁺⁺濃度を65 g/Lで一定にして、なおかつ遊離CH₃SO₃Hを0~300 g/Lの間で変化させて、Zn(CH₃SO₃)₂溶液を調製した。各溶液を65 になるまで熱し、導電率は以下の表に示すようにmS/cmで記録した。

20

【表 5】

	65 g/l Zn ⁺⁺ /0 g/l CH ₃ SO ₃ H + 70 g/l Ce ⁺³ + 0 g/l H ₃ BO ₃	65 g/l Zn ⁺⁺ /100 g/l CH ₃ SO ₃ H + 70 g/l Ce ⁺³ + 0 g/l H ₃ BO ₃	65 g/l Zn ⁺⁺ /200 g/l CH ₃ SO ₃ H + 70 g/l Ce ⁺³ + 0 g/l H ₃ BO ₃	65 g/l Zn ⁺⁺ /300 g/l CH ₃ SO ₃ H + 70 g/l Ce ⁺³ + 0 g/l H ₃ BO ₃
20°C	81.2	141.4	156	135.1
25°C	90.6	158.2	169.9	150.8
30°C	97.4	168.5	190.5	165.8
35°C	108.6	183.5	204	182.2
40°C	116.1	198.2	221	201
45°C	127.6	214	238	216
50°C	135.4	228	257	234
55°C	147.8	242	274	253
60°C	155.1	257	293	271
65°C	163.1	271	307	288

10

	65 g/l Zn ⁺⁺ /0 g/l CH ₃ SO ₃ H + 70 g/l Ce ⁺³ + 10 g/l H ₃ BO ₃	65 g/l Zn ⁺⁺ /100 g/l CH ₃ SO ₃ H + 70 g/l Ce ⁺³ + 10 g/l H ₃ BO ₃	65 g/l Zn ⁺⁺ /200 g/l CH ₃ SO ₃ H + 70 g/l Ce ⁺³ + 10 g/l H ₃ BO ₃	65 g/l Zn ⁺⁺ /300 g/l CH ₃ SO ₃ H + 70 g/l Ce ⁺³ + 10 g/l H ₃ BO ₃
20°C	78.4	130.1	142.4	123.2
25°C	86.5	142.1	155.2	134.5
30°C	95.6	156.4	171.3	148.8
35°C	105.3	170.2	188.5	167.5
40°C	114.6	186.4	201	188.2
45°C	123.1	201	222	201
50°C	131.2	216	242	219
55°C	143.5	232	258	237
60°C	153.9	248	271	259
65°C	165.1	262	287	274

20

	65 g/l Zn ⁺⁺ /0 g/l CH ₃ SO ₃ H + 70 g/l Ce ⁺³ + 25 g/l H ₃ BO ₃	65 g/l Zn ⁺⁺ /100 g/l CH ₃ SO ₃ H + 70 g/l Ce ⁺³ + 25 g/l H ₃ BO ₃	65 g/l Zn ⁺⁺ /200 g/l CH ₃ SO ₃ H + 70 g/l Ce ⁺³ + 25 g/l H ₃ BO ₃	65 g/l Zn ⁺⁺ /300 g/l CH ₃ SO ₃ H + 70 g/l Ce ⁺³ + 25 g/l H ₃ BO ₃
20°C	79.2	121.5	133.4	113.6
25°C	85.6	131.3	143.2	121.2
30°C	92.7	145.1	154.6	132.5
35°C	101.2	152.5	171.8	149.2
40°C	110.7	172.1	187.4	163.2
45°C	119.3	180.2	202	177.2
50°C	128.5	196.4	217	193.2
55°C	137.8	214	238	211
60°C	148.1	234	270	234
65°C	158.6	251	284	255

30

	65 g/l Zn ⁺⁺ /0 g/l CH ₃ SO ₃ H + 70 g/l Ce ⁺³ + 50 g/l H ₃ BO ₃	65 g/l Zn ⁺⁺ /100 g/l CH ₃ SO ₃ H + 70 g/l Ce ⁺³ + 50 g/l H ₃ BO ₃	65 g/l Zn ⁺⁺ /200 g/l CH ₃ SO ₃ H + 70 g/l Ce ⁺³ + 50 g/l H ₃ BO ₃	65 g/l Zn ⁺⁺ /300 g/l CH ₃ SO ₃ H + 70 g/l Ce ⁺³ + 50 g/l H ₃ BO ₃
20°C	74.2	110.3	114.1	98.4
25°C	81.2	120.7	120.2	107.1
30°C	88.7	132.3	135.1	119.4
35°C	95.8	145.1	147.1	133.7
40°C	104.2	156.5	161.6	145.5
45°C	111.9	167.2	173.9	157.1
50°C	120.8	179.8	189.3	169.1
55°C	130.1	193.8	205	183.1
60°C	138.1	214	226	201
65°C	147.9	223	242	220

40

ホウ酸は、特により低いホウ酸濃度で、導電率にわずかな影響を有した。

【0055】

実施例 6

この実施例は、ホウ酸濃度および遊離メタンスルホン酸濃度の、高濃度の遊離亜鉛イオン含有溶液中における、亜鉛析出についての陰極効率への影響を示す。

【0056】

Zn⁺²濃度 65 g / L で一定にし、20 g / L のホウ酸を加え、なおかつ遊離 CH₃SO₃H を 0 ~ 300 g / L の間で変化させて Zn(CH₃SO₃)₂ 溶液を調製した。各溶液を 65 になるまで熱し、30 A / dm² および 60 A / dm² で低炭素鋼上に亜鉛を析出した。以下の表におけるデータは、300 g / L の遊離メタンスルホン酸において、陰極効率が高いことを示す。

【表 6】

	65 g/l Zn ⁺⁺ /0 g/l CH ₃ SO ₃ H	65 g/l Zn ⁺⁺ /100 g/l CH ₃ SO ₃ H/20 g/l H ₃ BO ₃	65 g/l Zn ⁺⁺ /200 g/l CH ₃ SO ₃ H/20 g/l H ₃ BO ₃	65 g/l Zn ⁺⁺ /300 g/l CH ₃ SO ₃ H/20 g/l H ₃ BO ₃
原重量	8.6218	8.4511	8.3278	8.4332
最終の重量	8.7221	8.5513	8.4133	8.5171
陰極効率 (30A/dm ²)	98.74%	98.64%	84.17%	82.60%
外観	薄い灰色	薄い灰色	薄い灰色	薄い灰色
槽電圧	2.38	1.24	1.01	0.9
原重量	8.5532	8.4611	8.3298	8.5475
最終の重量	8.7351	8.6512	8.5131	8.7181
陰極効率 (60A/dm ²)	89.54%	93.57%	90.23%	83.97%
外観	薄い灰色	薄い灰色	薄い灰色	薄い灰色
槽電圧	4.25	2.22	1.7	1.64

【0057】

実施例 7

この実施例は、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム塩の濃度ならびに遊離メタンスルホン酸濃度の、亜鉛イオン含有溶液の導電率への影響を示す。Zn⁺²濃度を 65 g / L で一定にして、なおかつ遊離 CH₃SO₃H を 0 ~ 300 g / L の間で変化させて、Zn(CH₃SO₃)₂ 溶液を調製した。各溶液を 65 になるまで熱し、導電率は以下の表に示すように mS / cm で記録した。

10

20

30

【表 7】

	65 g/l Zn ⁺⁺ /0 g/l CH ₃ SO ₃ H + 70 g/l Ce ⁺³ + 14 g/l Ce ⁺⁴ + 0 g/l LiCF ₃ SO ₃	65 g/l Zn ⁺⁺ /100 g/l CH ₃ SO ₃ H + 70 g/l Ce ⁺³ + 14 g/l Ce ⁺⁴ + 0 g/l LiCF ₃ SO ₃	65 g/l Zn ⁺⁺ /200 g/l CH ₃ SO ₃ H + 70 g/l Ce ⁺³ + 14 g/l Ce ⁺⁴ + 0 g/l LiCF ₃ SO ₃	65 g/l Zn ⁺⁺ /300 g/l CH ₃ SO ₃ H + 70 g/l Ce ⁺³ + 14 g/l Ce ⁺⁴ + 0 g/l LiCF ₃ SO ₃
20°C	83.7	140.2	159.2	138.8
25°C	91.7	156.2	176.6	156.5
30°C	101.4	171.4	194.1	174.5
35°C	110.9	190	216	188.1
40°C	120.2	203	230	205
45°C	129.6	218	250	225
50°C	139.8	235	270	240
55°C	149	250	285	258
60°C	159.2	264	304	277
65°C	170	278	319	295

10

	65 g/l Zn ⁺⁺ /0 g/l CH ₃ SO ₃ H + 70 g/l Ce ⁺³ + 14 g/l Ce ⁺⁴ + 10 g/l LiCF ₃ SO ₃	65 g/l Zn ⁺⁺ /100 g/l CH ₃ SO ₃ H + 70 g/l Ce ⁺³ + 14 g/l Ce ⁺⁴ + 10 g/l LiCF ₃ SO ₃	65 g/l Zn ⁺⁺ /200 g/l CH ₃ SO ₃ H + 70 g/l Ce ⁺³ + 14 g/l Ce ⁺⁴ + 10 g/l LiCF ₃ SO ₃	65 g/l Zn ⁺⁺ /300 g/l CH ₃ SO ₃ H + 70 g/l Ce ⁺³ + 14 g/l Ce ⁺⁴ + 10 g/l LiCF ₃ SO ₃
20°C	76.2	135	140.2	135.4
25°C	84.7	149.3	152.4	148.9
30°C	94	165.2	170.2	161.1
35°C	104.2	179.8	183.5	179.4
40°C	112.2	195.8	199.7	196.1
45°C	121.6	212	219	214
50°C	131.1	228	238	233
55°C	140.5	244	259	253
60°C	151	258	275	270
65°C	162.2	275	295	287

20

	65 g/l Zn ⁺⁺ /0 g/l CH ₃ SO ₃ H + 70 g/l Ce ⁺³ + 014 g/l Ce ⁺⁴ + 25 g/l LiCF ₃ SO ₃	65 g/l Zn ⁺⁺ /100 g/l CH ₃ SO ₃ H + 70 g/l Ce ⁺³ + 14 g/l Ce ⁺⁴ + 25 g/l LiCF ₃ SO ₃	65 g/l Zn ⁺⁺ /200 g/l CH ₃ SO ₃ H + 70 g/l Ce ⁺³ + 14 g/l Ce ⁺⁴ + 25 g/l LiCF ₃ SO ₃	65 g/l Zn ⁺⁺ /300 g/l CH ₃ SO ₃ H + 70 g/l Ce ⁺³ + 14 g/l Ce ⁺⁴ + 25 g/l LiCF ₃ SO ₃
20°C	76.2	129.2	138.1	129.4
25°C	84.2	141.2	152.3	142.2
30°C	91.1	156.6	165	158.3
35°C	101.1	174.2	181	173
40°C	109.8	189.2	197.5	191.3
45°C	119.7	194.5	215	208
50°C	129.7	216	232	225
55°C	138.9	232	250	241
60°C	149.8	249	273	259
65°C	160.2	263	287	275

30

	65 g/l Zn ⁺⁺ /0 N CH ₃ SO ₃ H + 70 g/l Ce ⁺³ + 14 g/l Ce ⁺⁴ + 50 g/l LiCF ₃ SO ₃	65 g/l Zn ⁺⁺ /1 N CH ₃ SO ₃ H + 70 g/l Ce ⁺³ + 14 g/l Ce ⁺⁴ + 50 g/l LiCF ₃ SO ₃	65 g/l Zn ⁺⁺ /2 N CH ₃ SO ₃ H + 70 g/l Ce ⁺³ + 14 g/l Ce ⁺⁴ + 50 g/l LiCF ₃ SO ₃	65 g/l Zn ⁺⁺ /3 N CH ₃ SO ₃ H + 70 g/l Ce ⁺³ + 14 g/l Ce ⁺⁴ + 50 g/l LiCF ₃ SO ₃
20°C	73.2	116.3	129.2	112.4
25°C	82.2	129.2	145.4	124
30°C	90.6	141.2	162.1	131
35°C	105.3	154.6	181.2	154.2
40°C	109.2	169.8	196	171.2
45°C	120.8	185.4	211	187
50°C	130.7	201	227	202
55°C	140.4	216	244	218
60°C	151.8	233	260	236
65°C	160.8	248	275	254

40

リチウムトリフルオロメタンスルホン酸塩は、特により低い濃度で、導電率にわずかな影響を有した。

【0059】

実施例 8

この実施例は、遊離メタンスルホン酸濃度の、 Ce^{+3} イオンの存在下での亜鉛析出についての陰極効率への影響を示す。

【0060】

Zn^{+2} 濃度を65 g/Lおよび Ce^{+3} 濃度を70 g/L(メタンスルホン酸塩として添加)で一定にして、なおかつ遊離 CH_3SO_3H を0~300 g/L Nの間で変化させて、 $Zn(CH_3SO_3)_2$ 溶液を調製した。各溶液を65 になるまで熱し、30 A/dm² および60 A/dm²で低炭素鋼上に亜鉛を析出した。以下の表におけるデータは、陰極効率が、0 g/Lおよび100 g/Lの遊離酸で高電流密度においては高く市場で受け入れられるが、200 g/Lおよび300 g/Lの遊離メタンスルホン酸ではかなり低下していることを示す。

【表 8】

	65 g/l Zn^{+2} /10 N CH_3SO_3H + 70 g/l Ce^{+3}	65 g/l Zn^{+2} /1 N CH_3SO_3H + 70 g/l Ce^{+3}	65 g/l Zn^{+2} /2 N CH_3SO_3H + 70 g/l Ce^{+3}	65 g/l Zn^{+2} /3 N CH_3SO_3H + 70 g/l Ce^{+3}
原重量	8.293	8.7048	8.6407	8.6837
最終の重量	8.3877	8.7702	8.6967	8.6971
陰極効率 (30A/dm ²)	93.23%	64.38%	55.13%	26.38%
外観	薄い灰色	薄い灰色	薄い灰色	薄い灰色
槽電圧	1.74	1.26	0.71	0.83
原重量	8.5111	8.0504	8.435	8.1435
最終の重量	8.7113	8.2337	8.5739	8.1937
陰極効率 (60A/dm ²)	98.54%	90.23%	68.37%	49.42%
外観	薄い灰色	薄い灰色	薄い灰色	薄い灰色
槽電圧	3.26	2.24	1.76	2.28

【0061】

実施例 9

この実施例は、遊離メタンスルホン酸濃度の、 Ce^{+3} イオンおよび Ce^{+4} イオンの存在下での亜鉛析出についての陰極効率への影響を示す。

【0062】

Zn^{+2} 濃度を65 g/L、 Ce^{+3} 濃度を70 g/L、および Ce^{+4} 0.1 Mの(メタンスルホン酸塩として加えた)と一定にし、遊離 CH_3SO_3H を0~300 g/Lの間で変化させて、 $Zn(CH_3SO_3)_2$ 溶液を調製した。各溶液を65 になるまで熱し、30 A/dm²および60 A/dm²で低炭素鋼上に亜鉛を析出した。以下の表におけるデータは、陰極効率が、0 g/Lおよび100 g/Lの遊離酸濃度で低電流密度または高電流密度においては高く市場で受け入れられるが、200 g/Lおよび300 g/Lの遊離メタンスルホン酸ではかなり低下していることを示す。

【表 9】

	65 g/l Zn ⁺⁺ /0 g/l CH ₃ SO ₃ H+70 g/l Ce ⁺³ +14 g/l Ce ⁺⁴	65 g/l Zn ⁺⁺ /100 g/l CH ₃ SO ₃ H+70 g/l Ce ⁺³ +14 g/l Ce ⁺⁴	65 g/l Zn ⁺⁺ /200 g/l CH ₃ SO ₃ H+70 g/l Ce ⁺³ +14 g/l Ce ⁺⁴	65 g/l Zn ⁺⁺ /300 g/l CH ₃ SO ₃ H+70 g/l Ce ⁺³ +14 g/l Ce ⁺⁴
原重量	8.7301	8.6603	8.1086	8.3527
最終の重量	8.8215	8.7471	8.1695	8.3627
陰極効率 (30A/dm ²)	89.98%	85.45%	59.95%	19.69%
外観	薄い灰色	薄い灰色	薄い灰色	薄い灰色
槽電圧	1.73	1.42	1.23	1.68
原重量	8.0713	8.1279	8.5645	8.5081
最終の重量	8.2684	8.3174	8.6992	8.55
陰極効率 (60A/dm ²)	97.02%	93.28%	66.30%	41.25%
外観	薄い灰色	薄い灰色	薄い灰色	薄い灰色
槽電圧	3.57	2.88	2.21	2.7

【 0 0 6 3 】

実施例 1 0

この実施例は、種々の濃度のメタンスルホン酸に関する、セリウム(IV)塩の溶解度の影響を示す。それらに相応するメタンスルホン酸塩でメタンスルホン酸塩から 65 g / L の Zn⁺²および 70 g / L の Ce⁺³を含有する水溶液を調製した。メタンスルホン酸セリウム(IV)塩を徐々に加えて、少なくとも 24 時間溶解させておいた。黄色の沈殿物が Ce⁺⁴飽和の開始を示した。

【表 1 0】

	遊離 CH ₃ SO ₃ H: 100 g/l	遊離 CH ₃ SO ₃ H: 200 g/l	遊離 CH ₃ SO ₃ H: 300 g/l
総可溶 Ce ⁺⁴ (g/l)	54.79	20.87	4.06
総可溶 Ce ⁺⁴ (M)	0.391	0.149	0.029

【 0 0 6 4 】

遊離 MSA の濃度が増加すると、Ce⁺⁴の溶解度は低下する。エネルギー貯蔵装置におけるセリウム(IV)イオンの析出や、できる限り、膜やセパレーター、多孔質電極の目詰りを最小にするためには、低濃度の遊離 MSA および低濃度の Ce⁺⁴を用いた Zn - Ce 単電池を機能させることが賢明である。

【 0 0 6 5 】

実施例 1 1

この実施例では、低濃度のメタンスルホン酸に関する、セリウム(IV)塩の溶解度の影響を示す。それに相応するメタンスルホン酸塩で 65 g / L の Zn⁺²および 70 g / L の Ce⁺³を含有する水溶液を調製した。メタンスルホン酸セリウム(IV)塩を徐々に加えて、少なくとも 24 時間溶解させておいた。黄色の沈殿物が Ce⁺⁴飽和の開始を示した。

【表 1 1】

	遊離 CH ₃ SO ₃ H: 25 g/l	遊離 CH ₃ SO ₃ H: 50 g/l	遊離 CH ₃ SO ₃ H: 75 g/l
総可溶 Ce ⁺⁴ (g/l)	59.97	55.21	50.16
総可溶 Ce ⁺⁴ (M)	0.428	0.394	0.358

【 0 0 6 6 】

実施例 1 2

この実施例では、微量不純物の、活性金属の溶解中の望ましくない臭気の生成への影響を示す。亜鉛金属を、亜鉛イオン濃度が 65 g / L になるまで、精製 70 % MSA に入れて溶解した。亜鉛金属の溶解の間、臭気は認められなかった。亜鉛金属を、10 mg / L のメチルメタンスルホン酸塩(MMTS)(CH₃SO₂SCH₃)を含む 70 % MSA に

も入れて溶解した。溶解の間、刺激臭が認められた。

フロントページの続き

(74)代理人 100129333

弁理士 中島 拓

(72)発明者 ニコラス マイケル マーティアーク

アメリカ合衆国 1 8 9 0 1 ペンシルベニア、ドイルズタウン、ヘッジロウ レイン 3 0 7

(72)発明者 マーティン ノソウィッツ

アメリカ合衆国 1 9 3 0 1 ペンシルベニア、パオリ、フェザント ラン ロード 2 1 7

審査官 佐武 紀子

(56)参考文献 国際公開第03/017395(WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 8/18

H01M 8/20

C25D 3/22