(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2006-222009
(P2006-222009A)
(43)公開日　平成18年8月24日(2006.8.24)

(51) Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
H01M 4/42	(2006.01)	H01M	4/42		4K018
B22F 1/00	(2006.01)	B22F	1/00	R	5H024
C22C 18/00	(2006.01)	C22C	18/00		5H050
H01M 6/06	(2006.01)	H01M	6/06	C	

審査請求 未請求　請求項の数 4　ＯＬ　（全 13 頁）

(21)出願番号　特願2005-35728(P2005-35728)
(22)出願日　平成17年2月14日(2005.2.14)

(71)出願人　000006183
三井金属鉱業株式会社
東京都品川区大崎１丁目１１番１号
(74)代理人　100072084
弁理士　竹内　三郎
(74)代理人　100110962
弁理士　市澤　道夫
(72)発明者　渕野　誠治
山口県下関市彦島迫町５－４－９
(72)発明者　鎌田　恒好
山口県下関市彦島迫町６－６－２５
(72)発明者　熊田　直樹
山口県下関市彦島西山町１－９－９

Fターム(参考)　4K018 AA40　BA10　BB04　BC01　BD10
5H024 AA11　AA14　DD14　HH01　HH13
最終頁に続く

(54)【発明の名称】アルカリ電池用亜鉛合金粉末及びこれを用いたアルカリ電池

(57)【要約】
【課題】　特にハイレート放電特性に優れ、好ましくはガス発生抑制特性にも優れたアルカリ電池を実現できる亜鉛合金粉末を提供する。
【解決手段】　粉体全体に占める粒径８５０μｍ以上の範囲にある粒子群の質量比率が１％未満であり、粉体全体に占める粒径４５μｍ未満の範囲にある粒子群の質量比率が１％未満であり、粒径１５０μｍ以上の範囲にある粒子群に対する、粒径１５０μｍ未満の範囲にある粒子群の質量比率（－１５０）／（＋１５０）が１．０以上であれば放電特性が顕著に優れたものとなる。
【選択図】　なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
粉体全体に占める粒径８５０μｍ以上の範囲にある粒子群の質量比率が１％未満であり、粉体全体に占める粒径４５μｍ未満の範囲にある粒子群の質量比率が１％未満であり、粒径１５０μｍ以上の範囲にある粒子群に対する、粒径１５０μｍ未満の範囲にある粒子群の質量比率が１．０以上である特徴を有する粒度分布からなるアルカリ電池用亜鉛合金粉末。
【請求項２】
粒径１５０μｍ以上の範囲にある粒子群に対する粒径１５０μｍ未満の範囲にある粒子群の質量比率が２．０以上である特徴を有する請求項１記載のアルカリ電池用亜鉛合金粉末。
【請求項３】
粒径４５μｍ以上７５μｍ未満の範囲にある粒子群に対する、粒径７５μｍ以上１５０μｍ未満の範囲にある粒子群の質量比率が２．８以上であり、かつ粒径４５μｍ以上６３μｍ未満の範囲にある粒子群に対する、粒径６３μｍ以上７５μｍ未満の範囲にある粒子群の質量比率が１．３以上である特徴を有する請求項２に記載のアルカリ電池用亜鉛合金粉末。
【請求項４】
請求項１〜３のいずれかに記載のアルカリ電池用亜鉛合金粉末を負極活物質として用いてなるアルカリ電池。

【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、アルカリ電池の負極活物質として用いる亜鉛合金粉末であって、詳しくは、優れた電池特性を実現可能な亜鉛合金粉末に関する。
【背景技術】
【０００２】
現在、アルカリ電池（アルカリ乾電池）は、二酸化マンガン粉末と黒鉛粉末とから正極が構成され、負極は、亜鉛合金粉末と電解液(ＫＯＨ水溶液)とゲル化剤とから構成されるのが一般的である。
亜鉛合金粉末は、粒子の表面積が比較的大きくて電解液中での反応性が高いため大電流放電に適している反面、電解液中での反応によってガス発生が促進され、電池の内部圧力が上昇しガスケットの安全弁が作動するなどして電解液の漏出を招く可能性があるという課題を抱えている。このため、この種のアルカリ電池（アルカリ乾電池）並びにこれの構成材料である亜鉛合金粉末の開発においては、ガス発生を如何に抑えるかが重要な研究課題の一つである。
【０００３】
ガス発生の抑制手段としては、例えば、Ａｌ、Ｂｉ及びＩｎ等のガス発生抑制効果のある金属元素を合金元素として亜鉛に添加する方法や、亜鉛合金粉末の反応面積を小さくする方法などが提案されてきたが、特に後者の場合、電池特性、中でも放電特性とガス発生とがトレードオフの関係にあるため、反応面積を大きくなると放電特性は上がるが、亜鉛が溶出し易くなってガス発生量が多くなる。逆に反応面積を小さくすると、ガス発生量は抑制できるが、内部抵抗が高まって放電特性、特にハイレート放電特性が低下するという課題を抱えていた。
【０００４】
このような課題に対し、例えば特許文献１の発明などは、放電性能とガス発生抑制との両立を図るべく、－２００メッシュの微細粉末の含有量と１００メッシュ〜３５メッシュの粗大粉末の最適量とを規定するという観点から、－２００メッシュの粉末体の比率が１

０〜４０重量％であり、１００〜５０メッシュの粉末体の比率が２０〜４５重量％であり、５０〜３５メッシュの粉末体の比率が３〜１０重量％であって、粒度分布曲線において２つのピークが存在することを特徴とするアルカリ電池用亜鉛合金粉末を提案している。

【０００５】

【特許文献１】特開２００４−２５３２７６号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００６】

本発明は、亜鉛合金粉末の粒度分布と、放電性能及びガス発生との関係について研究を進め、これによって得られた新たな知見に基づき、放電性能、特にハイレート放電性能に優れ、好ましくは当該放電性能とガス発生抑制とを両立し得る新たなアルカリ電池用亜鉛合金粉末を提供せんとするものである。

【課題を解決するための手段】

【０００７】

様々な粒度分布の亜鉛合金粉末を試作して試験した結果、粉体全体に占める粒径８５０μm以上の範囲にある粒子群の質量比率（「（＋８５０）／（全体）」とも言う）が１％未満であり、且つ粉体全体に占める粒径４５μm未満の範囲にある粒子群の質量比率（「（−４５）／（全体）」とも言う）が１％未満である粒度分布からなるアルカリ電池用亜鉛合金粉末においては、粒径１５０μm以上の範囲にある粒子群に対する、粒径１５０μm未満の範囲にある粒子群の質量比率（「（−１５０）／（＋１５０）とも言う」）が１．０付近である場合を境に、放電特性（特にハイレートでの放電特性）が急激に変化し、（−１５０）／（＋１５０）が１．０以上、好ましくは２．０以上になると、放電特性が顕著に高まることを新たに見出した。

また、（−１５０）／（＋１５０）が２．０以上の亜鉛合金粉末において、粒径４５μm以上７５μm未満の範囲にある粒子群に対する、粒径７５μm以上１５０μm未満の範囲にある粒子群の質量比率（「（７５−１５０）／（４５−７５）」とも言う）が２．８以上であり、且つ、粒径４５μm以上６３μm未満の範囲にある粒子群に対する、粒径６３μm以上７５μm未満の範囲にある粒子群の質量比率（「（６３−７５）／（４５−６３）」とも言う）が１．３以上であると、放電特性が顕著に高いばかりか、それでいてガス発生率を低レベルに抑えることができることも新たに見出した。

【０００８】

そこで本発明は、（＋８５０）／（全体）が１％未満であり、且つ（−４５）／（全体）が１％未満である粒度分布からなるアルカリ電池用亜鉛合金粉末において、（−１５０）／（＋１５０）が１．０以上、好ましくは２．０以上である特徴を有する粒度分布からなるアルカリ電池用亜鉛合金粉末を提案する。

また、当該アルカリ電池用亜鉛合金粉末の中でも、より好ましいアルカリ電池用亜鉛合金粉末として、（−１５０）／（＋１５０）が２．０以上であって、（７５−１５０）／（４５−７５）が２．８以上であり、且つ（６３−７５）／（４５−６３）が１．３以上である特徴を有する粒度分布からなるアルカリ電池用亜鉛合金粉末を提案する。

【０００９】

本発明の亜鉛合金粉末をアルカリ電池の負極活物質として用いれば、電池放電特性、特にハイレート放電特性を高めることができる。また、粒度分布をさらに特定することにより、電池放電特性が顕著に高く、同時にガス発生量を低レベルに抑えることができる優れた新たなアルカリ電池を実現することが可能である。

【発明を実施するための最良の形態】

【００１０】

以下、本発明の実施形態について説明する。ただし、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。

【００１１】

（合金組成）

本発明が対象とする亜鉛合金粉末の組成は、亜鉛を９９．６質量％以上含有する亜鉛合金であれば、不可避不純物元素を含んでいてもいなくてもよいし、また、亜鉛以外の合金元素としての添加元素が添加されていてもいなくてもよい。

【００１２】

不可避不純物元素としては、Ｐｂ、Ｆｅ、Ｃｄ、Ｃｕ、Ｎｉ、Ｃｏ、Ａｓ、Ｍｏ、Ｓｎ、Ｓｂ、Ｇｅなどが挙げられるが、これら不可避不純物元素の含有量は２５ｐｐｍ以下、特に２０ｐｐｍ以下であるのが好ましい。

中でもＰｂについては、環境問題などから、Ｐｂ元素濃度が２０ｐｐｍ以下、特に１０ｐｐｍ以下、中でも特に５ｐｐｍ以下であるのが好ましい。

【００１３】

また、Ｆｅ元素濃度は特に水素ガス発生に影響するため、Ｆｅ元素濃度は１０ｐｐｍ以下、特に５ｐｐｍ以下、中でも特に４ｐｐｍ以下であるのが好ましい。Ｆｅ元素濃度を１０ｐｐｍ以下、特に５ｐｐｍ以下に制御する方法は、特に限定するものではないが、例えば、亜鉛鉱石から公知の方法で処理（不純物除去処理）した亜鉛原料を入手し、亜鉛原料のＦｅ元素濃度を測定して１０ｐｐｍ以下（特に５ｐｐｍ以下）のものを選別するようにしてもよいし、また、入手した亜鉛原料を磁選機などの選別機を使用して１０ｐｐｍ以下（特に５ｐｐｍ以下）のものを選別するようにしてもよい。また、適宜方法により亜鉛合金粉末を製造した後、当該亜鉛合金粉末中のＦｅ元素濃度を測定して１０ｐｐｍ以下（特に５ｐｐｍ以下）のものを選別するようにしてもよい。なお、Ｆｅは、亜鉛合金粉末の製造工程からアルカリ電池の製造工程までのいずれの過程でも混入する可能性があるため、亜鉛合金粉末の製造工程では、亜鉛合金粉末中に鉄が混入し易い機械及び器具をできるだけ避けて使用するのが好ましい。

【００１４】

他方、添加元素（すなわちＺｎ以外の合金元素）としては、水素ガス発生を有効に抑制するという観点から、Ａｌ、Ｂｉ、Ｉｎ、Ｃａ、Ｔｌ、Ｍｇ、Ｇｅ、Ｇａ、Ｓｎ、Ｂａ、Ｔｅ、Ｓｒ及びＢｅなどを好ましいものとして例示できる。

中でも、水素ガス発生を有効に抑制する観点からすると、Ａｌ、Ｂｉ及びＩｎをバランス良く添加することが好ましく、中でも特にＩＣＰ発光分光分析法による亜鉛合金中のＡｌ、Ｂｉ及びＩｎの各元素濃度がいずれも１０ｐｐｍ～１００００ｐｐｍであり、かつ、Ｉｎ元素濃度とＢｉ元素濃度との比率が０．６：１～５：１であるのが好ましい。この際の添加元素濃度は、亜鉛合金粉末の製造工程で合金粉末として製造された元素や、アルカリ電池の製造工程で添加されて亜鉛合金粉末と一体となった元素、すなわち、添加することにより亜鉛と置換して析出した元素やメッキされた元素をも含むものであり、最終的に亜鉛合金粉末中に所定濃度含まれていればよい。

【００１５】

（粒度分布）

本発明の亜鉛合金粉末は、その粒度分布において、粉体全体に占める粒径８５０μｍ以上の範囲にある粒子群（；８５０μｍの網目サイズを通過しない粒子群）の質量比率（（＋８５０）／（全体））が１％未満、好ましくは０％（測定限界未満含む）であり、且つ粉体全体に占める粒径４５μｍ未満の範囲にある粒子群（；４５μｍの網目サイズを通過する粒子群）の質量比率（（－４５）／（全体））が１％未満、好ましくは０％（測定限界未満含む）であって、しかも、粒径１５０μｍ以上の範囲にある粒子群（；１５０μｍの網目サイズを通過しない粒子群）に対する、粒径１５０μｍ未満の範囲にある粒子群（；１５０μｍの網目サイズを通過する粒子群）の質量比率（（－１５０）／（＋１５０））が１．０以上であることが重要であり、好ましくは２．０以上である。

様々な粒度分布の亜鉛合金粉末を試作して試験を繰り返した結果、（－１５０）／（＋１５０）が１．０以上、好ましくは２．０以上になると、放電特性（特にハイレートでの放電特性）が急激に高まることが判明した。

思うに、１５０μｍ以上の粗粉は、電池特性（特にハイレート特性）に大きな影響を与えないばかりか、むしろこのような粗粉が酸化されることによって電子伝導が妨げられる

ものと考えることができる。
【００１６】
上記の特徴を有する粒度分布からなる亜鉛合金粉末の中でも、（（－１５０）／（＋１５０））が２．０以上であって、粒径４５μｍ以上７５μｍ未満の範囲にある粒子群（；７５μｍの網目サイズは通過するが、４５μｍの網目サイズは通過しない粒子群）に対する、粒径７５μｍ以上１５０μｍ未満の範囲にある粒子群（；１５０μｍの網目サイズは通過するが、７５μｍの網目サイズは通過しない粒子群）の質量比率（（７５－１５０）／（４５－７５））が２．８以上、特に３．５以上であるのがより好ましい。
【００１７】
さらにその中でも、粒径４５μｍ以上６３μｍ未満の範囲にある粒子群（；６３μｍの網目サイズは通過するが、４５μｍの網目サイズは通過しない粒子群）に対する、粒径６３μｍ以上７５μｍ未満の範囲にある粒子群（；７５μｍの網目サイズは通過するが、６３μｍの網目サイズは通過しない粒子群）の質量比率（（６３－７５）／（４５－６３））が１．３以上、特に１．５以上、中でも特に２．０以上であるのがより一層好ましい。
【００１８】
（（－１５０）／（＋１５０））が２．０以上であり、且つ、（７５－１５０）／（４５－７５）が２．８以上であり、且つ、（６３－７５）／（４５－６３）が１．３以上であれば、放電特性が顕著に高く、しかもガス発生量を顕著に低レベルに抑えることができる。
思うに、１５０μｍ未満の粒子は反応に関与し易く、中でも粒径が小さい程反応面積が大きく反応性が高い反面、ガス発生も生じ易いため、このような影響から上記のような粒度分布比率を備えたものが、放電特性が顕著に高く、且つガス発生量が顕著に少なくなるものと考えられる。
【００１９】
なお、本発明における亜鉛合金粉末の粒度分布を測定するには、ＲＯ－ＴＡＰ法による篩振盪機を用い、ＪＩＳ　Ｚ　２５１０記載の方法に準じて分級することにより行うのが好ましい。
【００２０】
（亜鉛合金粉末の製造方法）
本発明に係る亜鉛合金粉末の製造方法としては、所定の粒度分布の亜鉛合金粉末を得ることができれば、その具体的方法を特に限定するものではない。
以下、好ましい製造方法の一例を紹介する。
【００２１】
亜鉛原料を加熱溶解し、必要に応じて添加元素を所定量添加し、得られた亜鉛合金の熔湯を粉末化し、篩い分けして所定の粒度分布に揃え、その後必要に応じて磁石により磁力選別すれば、所望の亜鉛合金粉末を得ることができる。但し、本発明の亜鉛合金粉末の製造方法をこの方法に限定するものではない。以下、詳述する。
【００２２】
亜鉛原料としては、例えば、蒸留法、電解法、又は蒸留法及び電解法の併用法等のような各種の製法から比較的容易に得られる一般的な高純度（Ｐｂ２０ｐｐｍ以下）の亜鉛金属原料を用いることができる。
【００２３】
粉末化する方法としては、空気アトマイズ法、不活性ガスアトマイズ法、水アトマイズ法、油アトマイズ法、真空アトマイズ法、その他のアトマイズ法を挙げることができるが、本発明が所望する粒度分布に調整するには、空気アトマイズ法、不活性ガスアトマイズ法、ディスクアトマイズ法等を採用するのが好ましい。
【００２４】
空気アトマイズ法或いは不活性ガスアトマイズ法を採用する場合は、溶湯温度、溶湯を流下させるノズルの材質、ノズル径、噴射ガスの酸度濃度、噴射圧力、チャンバー内の雰囲気及び温度、流下させる溶湯と噴射ガス出口間の距離などの条件を、技術常識に基づい

て適宜調整して実施すればよい。

【００２５】

　また、ディスクアトマイズ法を採用する場合には、溶湯温度、滴溶湯を流下させるノズルの材質及びノズル径、ディスクの材質、ディスク回転速度、チャンバー内雰囲気、チャンバー内温度、滴下速度、ノズルとディスクの距離、ディスクサイズ、ディスク形状などの条件を、技術常識に基づいて適宜調整して実施すればよい。

【００２６】

　なお、必要に応じて、得られた亜鉛合金粉末を、大気雰囲気又はＨｅ、Ｎｅ、$Ｈ_2$、ＣＯ、$ＮＨ_3$等の不活性ガス或いは還元性ガス雰囲気下で、熱処理炉内において１００～５００℃の温度条件で熱処理するようにしてもよい。不活性ガスあるいは還元性ガス雰囲気中所定温度条件下で熱処理を行なうことにより、亜鉛合金粉末の結晶は均一で安定したものとすることができる。また、亜鉛合金粒子表面に酸化物層ができていても熱処理によって除去することができる。

【００２７】

　亜鉛合金粉末の篩い分けは、４５μｍ（３２５Ｍ）、６３μｍ（２５０Ｍ）、７５μｍ（２００Ｍ）、１０６μｍ（１４０Ｍ）、１５０μｍ（１００Ｍ）、３００μｍ（５０Ｍ）、４２５μｍ（３６Ｍ）、８５０μｍ（２０Ｍ）などの網目の大きさのフィルタを使って調整して粒度分布を調整すればよい。具体的にはＲＯ－ＴＡＰ法による篩振盪機を用い、ＪＩＳ　Ｚ　２５１０記載の方法に準じて分級しながら調整するのが好ましい。

　但し、ディスクアトマイズ法を採用する場合には、その条件を適宜設定することによって、篩い分けせずとも所望の粒度分布を備えた亜鉛合金粉末を得ることも可能である。

【００２８】

（アルカリ電池の製造）

　本発明に係る亜鉛合金粉末の利用方法は特に限定するものではないが、現在のところ、アルカリマンガン電池の負極活物質として利用するのが最も好適である。

　アルカリ電池の構成は特に限定するものではないが、例えば、亜鉛合金粉末を負極活物質とし、これに電解液を混合してゲル状化したものを負極材とし、正極には、例えば二酸化マンガン粉末と黒鉛粉末とを混合して正極材とし、アルカリマンガン電池を作製することができる。

　ここで、電解液には、例えば水酸化カリウム水溶液（例えば濃度４０％）に酸化亜鉛を飽和させたものに、ゲル化剤としてカルボキシルメチルセルロースとポリアクリル酸ナトリウムもしくはポリアクリル酸を添加（例えば１．０％程度）したものなどを用いることができる。但し、このような電解液に限定されるものではない。

【実施例】

【００２９】

　以下、本発明に係るアルカリ電池用亜鉛合金粉末を実施例に基づいて説明するが、本発明の範囲が下記実施例に限定されるものではない。

【００３０】

（ガス発生試験）

　ガス発生試験は、電解液として濃度４０重量％の水酸化カリウム水溶液に酸化亜鉛を飽和させたものを５ｍＬ用い、これに亜鉛合金粉末（サンプル）１０ｇを浸漬して４５℃で３日間保持し、その間のガス発生量を測定した。

　１日あたりの平均ガス発生速度μＬ／（ｇ・ｄａｙ）を特性値として評価し、その結果を表及び各図にガス発生量として示した。

【００３１】

（電池特性試験）

　電池特性試験は、次のようにして行った。

　濃度４０質量％の水酸化カリウム水溶液に酸化亜鉛を飽和させたものに、ゲル化剤としてポリアクリル酸ナトリウムを５．０質量％加えて攪拌し、ゲル状電解液を作製した。

　亜鉛合金粉末（サンプル）０．４１ｇを、上記ゲル状電解液０．２２ｇと混合してゲル

状化したものを負極材とし、正極（対極）には発泡Ｎｉを用い、参照極にはＨｇ／ＨｇＯ電極を用いて単極セル（図１参照）を作製した。

上記単極セルを作製し、２０℃で２時間エージングを行った後、１００ｍＡ（１１０ｍＡ／ｃｍ^2、ＬＲ６で１０００ｍＡ程度に相当）定電流にて電位（ｖｓＨｇ／ＨｇＯ）－０．８Ｖに至るまでの時間を測定した。

この結果を１００ｍＡ電池特性として、各表及び各図に示した。

【００３２】

(サンプル１－１４の作製)

純度９９．９％以上の原料亜鉛（Ｐｂ２０ｐｐｍ）を溶解した亜鉛溶融物に、Ｂｉを１５０ｐｐｍ、Ｉｎを５００ｐｐｍ、Ａｌを５０ｐｐｍ添加し、溶湯温度を５００℃に調整し、直径３ｍｍの穴を有するセラミック製ノズルを用いて下方に細流化させ、チャンバー内にて細流に圧縮空気（酸素濃度２１容量％）を噴射して亜鉛合金粉末を得た。

この際、溶湯の流下速度：１．２ｋｇ／ｍｉｎ、チャンバー内雰囲気：空気（酸素濃度２０容量％以上）、チャンバー内温度：５０℃、圧縮空気酸素濃度：２１容量％、圧縮空気噴射圧力：５．０ｋｇ／ｃｍ^2、流下させる溶湯と噴射ガス出口間の距離：６０ｍｍであった。

【００３３】

得られた亜鉛合金粉末を、網目サイズ８５０μｍ、４２５μｍ、３００μｍ、１５０μｍ、１０６μｍ、７５μｍ、６３μｍ、４５μｍの８種類の篩網を用いて篩い分けし、各粒径範囲の粒子群を表１の割合で混合して亜鉛合金粉末（試験サンプル）を作製した。

なお、篩い分けは、ＲＯ－ＴＡＰ法による篩振盪機（飯田製作所製：IIDA SIEVE SHAKER）を用いて、ＪＩＳ　Ｚ　２５１０記載の方法に準じて１００ｇにつき１５分かけて分級した。篩網はナイロン網（筒井理化学器機株式会社製UNIT TESTＩＮG SIEVES）を用いた。

亜鉛合金粉末中の鉄元素濃度はＩＣＰ発光分光分析法により測定した。

【００３４】

【表１】

サンプル	組成(ppm)					混合比率 兼 粒度分布（μm）								
	Al	Bi	In	Ca	Fe	-45	45-63	63-75	75-106	106-150	150-300	300-425	425-850	+850
1	50	150	500	-	1	0	3	6	25	28	28	10	0	0
2	50	150	500	-	2	0	4	9	35	43	9	0	0	0
3	50	150	500	-	1	0	5	9	50	35	1	0	0	0
4	50	150	500	-	1	0	6	13	47	25	9	0	0	0
5	50	150	500	-	2	0	5	8	38	40	9	0	0	0
6	50	150	500	-	2	0	3	10	37	41	9	0	0	0
7	50	150	500	-	1	0	5	10	28	40	14	3	0	0
8	50	150	500	-	1	0	1	2	6	13	49	26	3	0
9	50	150	500	-	1	0	2	4	15	21	37	19	2	0
10	50	150	500	-	2	0	14	28	40	9	9	0	0	0
11	50	150	500	-	1	0	11	22	47	11	9	0	0	0
12	50	150	500	-	1	0	9	22	17	22	26	4	0	0
13	50	150	500	-	2	0	10	3	38	40	9	0	0	0
14	50	150	500	-	2	0	7	6	38	40	9	0	0	0

【００３５】

【表２】

サンプル	(45-150)/(150-850)	(75-150)/(45-75)	(63-75)/(45-63)	ガス発生量（μl/g·d）	100mA 電池特性 (min)
1	1.6	5.9	2.0	2.2	44
2	10.1	6.0	2.3	2.1	47
3	99.0	6.1	1.8	2.5	46
4	10.1	3.8	2.2	2.4	47
5	10.1	6.0	1.6	2.3	46
6	10.1	6.0	3.3	2.0	47
7	4.9	4.5	2.0	2.3	48
8	0.3	6.3	2.0	2.0	35
9	0.7	6.0	2.0	1.9	35
10	10.1	1.2	2.0	5.7	48
11	10.1	1.8	2.0	4.9	48
12	2.3	1.3	2.5	4.8	50
13	10.1	6.0	0.3	4.6	48
14	10.1	6.0	0.9	3.7	47

【００３６】

(サンプル１５－２８の作製)

Ｂｉを５００ｐｐｍ、Ｉｎを５００ｐｐｍ、Ａｌを０ｐｐｍ添加した以外は、上記サンプル１－１４と同様に亜鉛合金粉末（試験サンプル）を作製した。各粒径範囲の粒子群の混合比率は表２に示した。

【００３７】

【表３】

サンプル	組成(ppm)					混合比率 兼 粒度分布（μm）								
	Al	Bi	In	Ca	Fe	-45	45-63	63-75	75-106	106-150	150-300	300-425	425-850	+850
15	–	500	500	–	1	0	3	6	25	28	28	10	0	0
16	–	500	500	–	1	0	4	9	35	43	9	0	0	0
17	–	500	500	–	2	0	5	9	50	35	1	0	0	0
18	–	500	500	–	1	0	6	13	47	25	9	0	0	0
19	–	500	500	–	2	0	5	8	38	40	9	0	0	0
20	–	500	500	–	1	0	3	10	37	41	9	0	0	0
21	–	500	500	–	1	0	5	10	28	40	14	3	0	0
22	–	500	500	–	1	0	1	2	6	13	49	26	3	0
23	–	500	500	–	1	0	2	4	15	21	37	19	2	0
24	–	500	500	–	2	0	14	28	40	9	9	0	0	0
25	–	500	500	–	2	0	11	22	47	11	9	0	0	0
26	–	500	500	–	2	0	9	22	17	22	26	4	0	0
27	–	500	500	–	2	0	10	3	38	40	9	0	0	0
28	–	500	500	–	1	0	7	6	38	40	9	0	0	0

【００３８】

【表４】

サンプル	(45-150)/(150-850)	(75-150)/(45-75)	(63-75)/(45-63)	ガス発生量 (μl/g·d)	100mA 電池特性 (min)
15	1.6	5.9	2.0	2.1	38
16	10.1	6.0	2.3	2.3	41
17	99.0	6.1	1.8	2.2	42
18	10.1	3.8	2.2	2.5	42
19	10.1	6.0	1.6	2.4	41
20	10.1	6.0	3.3	2.1	40
21	4.9	4.5	2.0	2.3	42
22	0.3	6.3	2.0	1.8	33
23	0.7	6.0	2.0	2.1	34
24	10.1	1.2	2.0	5.5	42
25	10.1	1.8	2.0	4.7	43
26	2.3	1.3	2.5	4.7	42
27	10.1	6.0	0.3	4.8	41
28	10.1	6.0	0.9	4.0	41

【００３９】

(サンプル２９－４２の作製)

Ｂｉを２５０ｐｐｍ、Ｉｎを２５０ｐｐｍ、Ａｌを０ｐｐｍ、Ｃａを１００ｐｐｍ添加した以外は、上記サンプル１－１４と同様に亜鉛合金粉末（試験サンプル）を作製した。各粒径範囲の粒子群の混合比率は表３に示した。

【００４０】

【表５】

サンプル	組成(ppm)					混合比率 兼 粒度分布（μm）								
	Al	Bi	In	Ca	Fe	-45	45-63	63-75	75-106	106-150	150-300	300-425	425-850	+850
29	–	250	250	100	2	0	3	6	25	28	28	10	0	0
30	–	250	250	100	2	0	4	9	35	43	9	0	0	0
31	–	250	250	100	2	0	5	9	50	35	1	0	0	0
32	–	250	250	100	2	0	6	13	47	25	9	0	0	0
33	–	250	250	100	2	0	5	8	38	40	9	0	0	0
34	–	250	250	100	2	0	3	10	37	41	9	0	0	0
35	–	250	250	100	1	0	5	10	28	40	14	3	0	0
36	–	250	250	100	2	0	1	2	6	13	49	26	3	0
37	–	250	250	100	2	0	2	4	15	21	37	19	2	0
38	–	250	250	100	2	0	14	28	40	9	9	0	0	0
39	–	250	250	100	2	0	11	22	47	11	9	0	0	0
40	–	250	250	100	2	0	9	22	17	22	26	4	0	0
41	–	250	250	100	1	0	10	3	38	40	9	0	0	0
42	–	250	250	100	2	0	7	6	38	40	9	0	0	0

【００４１】

【表６】

サンプル	(45-150)/(150-850)	(75-150)/(45-75)	(63-75)/(45-63)	ガス発生量 (μl/g·d)	100mA 電池特性 (min)
29	1.6	5.9	2.0	1.7	42
30	10.1	6.0	2.3	2.0	45
31	99.0	6.1	1.8	1.7	45
32	10.1	3.8	2.2	2.0	45
33	10.1	6.0	1.6	2.2	45
34	10.1	6.0	3.3	2.0	45
35	4.9	4.5	2.0	2.0	46
36	0.3	6.3	2.0	1.5	33
37	0.7	6.0	2.0	1.4	33
38	10.1	1.2	2.0	4.6	46
39	10.1	1.8	2.0	3.3	45
40	2.3	1.3	2.5	3.2	47
41	10.1	6.0	0.3	3.8	46
42	10.1	6.0	0.9	3.0	45

【００４２】

以上、Ｂｉ、Ｉｎ、Ａｌ、Ｃａを添加金属として含有する亜鉛合金について試験したが、Ｂｉ、Ｉｎ、Ａｌ、Ｃａなどと同様にガス抑制効果が知られているＭｇ、Ｓｎ、Ｇａ、Ｂａ、Ｓｒなどの金属元素については、これらのいずれか或いはこれらの二種類以上を添加してなる組成の亜鉛合金についても上記サンプル１－４２と同様の結果が得られるものと考えられる。

【図面の簡単な説明】

【００４３】

【図１】電池特性試験で作製した単極セルを示した断面図である。

【図２】Ａｌ／Ｂｉ／Ｉｎ＝５０／１５０／５００の合金組成（サンプル１－１４）において、（－１５０）／（＋１５０）の比率毎にガス発生速度と放電特性（放電時間）とをプロットし、その関係を示したグラフである。

【図３】同じくＡｌ／Ｂｉ／Ｉｎ＝５０／１５０／５００の合金組成において、（７５－１５０）／（４５－７５）の比率毎にガス発生速度と放電特性（放電時間）とをプロットし、その関係を示したグラフである。

【図４】同じくＡｌ／Ｂｉ／Ｉｎ＝５０／１５０／５００の合金組成において、（６３－７５）／（４５－６３）の比率毎にガス発生速度と放電特性（放電時間）とをプロットし、その関係を示したグラフである。

【図５】Ｂｉ／Ｉｎ＝５００／５００の合金組成（サンプル１５－２８）において、（－１５０）／（＋１５０）の比率毎にガス発生速度と放電特性（放電時間）とをプロットし、その関係を示したグラフである。

【図６】同じくＢｉ／Ｉｎ＝５００／５００の合金組成において、（７５－１５０）／（４５－７５）の比率毎にガス発生速度と放電特性（放電時間）とをプロットし、その関係を示したグラフである。

【図７】同じくＢｉ／Ｉｎ＝５００／５００の合金組成において、（６３－７５）／（４５－６３）の比率毎にガス発生速度と放電特性（放電時間）とをプロットし、その関係を示したグラフである。

【図８】Ｂｉ／Ｉｎ／Ｃａ＝２５０／２５０／１００の合金組成（サンプル２９－４２）において、（－１５０）／（＋１５０）の比率毎にガス発生速度と放電特性（放電時間）とをプロットし、その関係を示したグラフである。

【図９】同じくＢｉ／Ｉｎ／Ｃａ＝２５０／２５０／１００の合金組成において、（７５－１５０）／（４５－７５）の比率毎にガス発生速度と放電特性（放電時間）とをプロットし、その関係を示したグラフである。

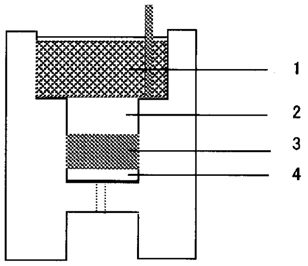
【図１０】同じくＢｉ／Ｉｎ／Ｃａ＝２５０／２５０／１００の合金組成において、（６３－７５）／（４５－６３）の比率毎にガス発生速度と放電特性（放電時間）とをプロットし、その関係を示したグラフである。

【符号の説明】

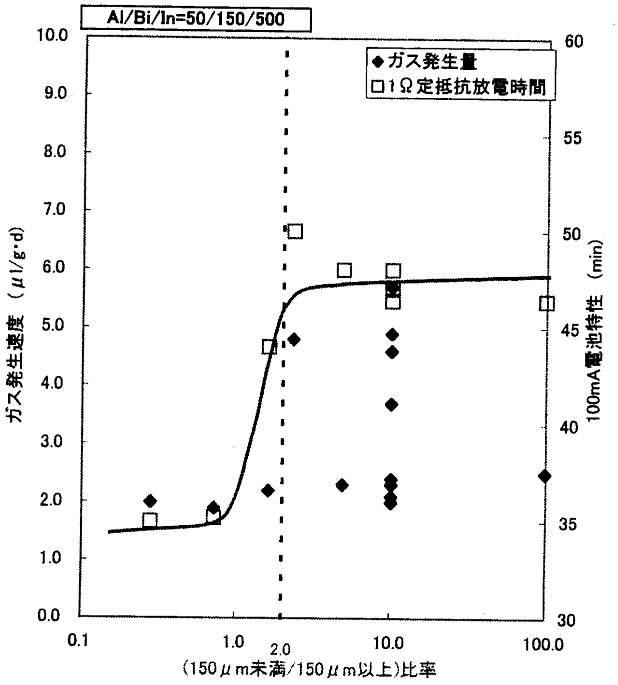
【００４４】

１　正極（対極）、２　電解液、３　負極、４　集電板

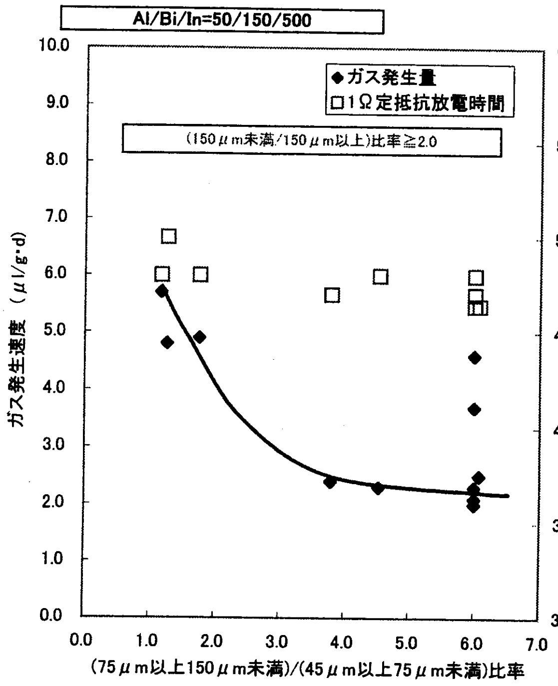
【図１】


1
2
3
4

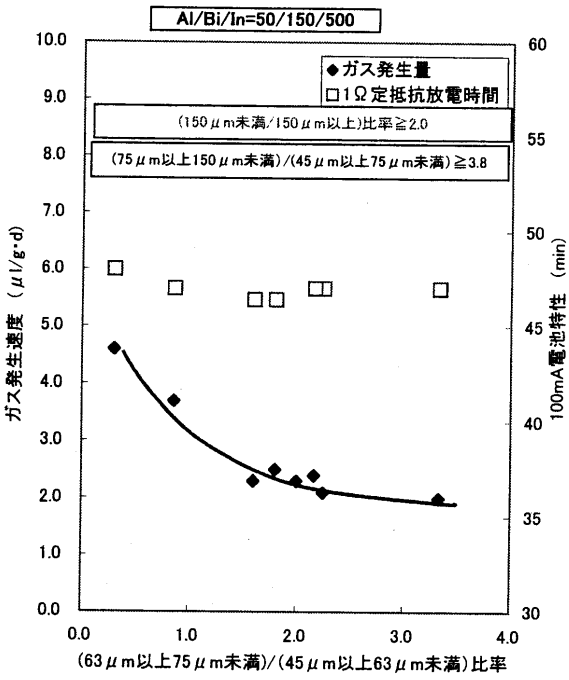
【図２】


Al/Bi/In=50/150/500
◆ガス発生量
□1Ω定抵抗放電時間
ガス発生速度 (μl/g・d)
100mA電池特性 (min)
(150μm未満/150μm以上)比率
0.1
1.0
2.0
10.0
100.0

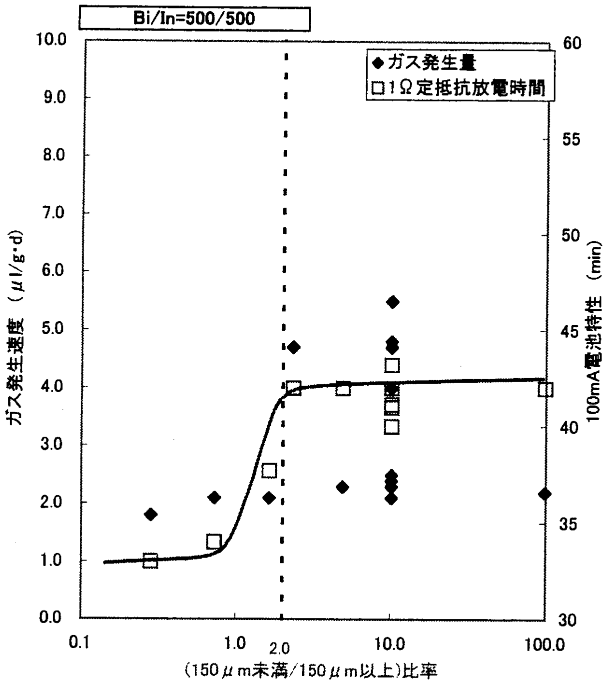
【図３】


Al/Bi/In=50/150/500
◆ガス発生量
□1Ω定抵抗放電時間
(150μm未満/150μm以上)比率≧2.0
ガス発生速度 (μl/g·d)
100mA電池特性 (min)
(75μm以上150μm未満)/(45μm以上75μm未満)比率

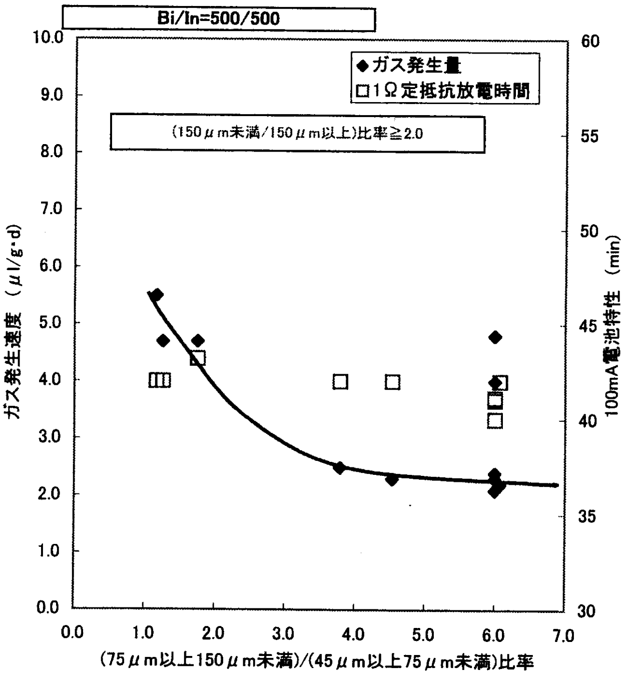
【図４】


Al/Bi/In=50/150/500
◆ガス発生量
□1Ω定抵抗放電時間
(150μm未満/150μm以上)比率≧2.0
(75μm以上150μm未満)/(45μm以上75μm未満)≧3.8
ガス発生速度 (μl/g·d)
100mA電池特性 (min)
(63μm以上75μm未満)/(45μm以上63μm未満)比率

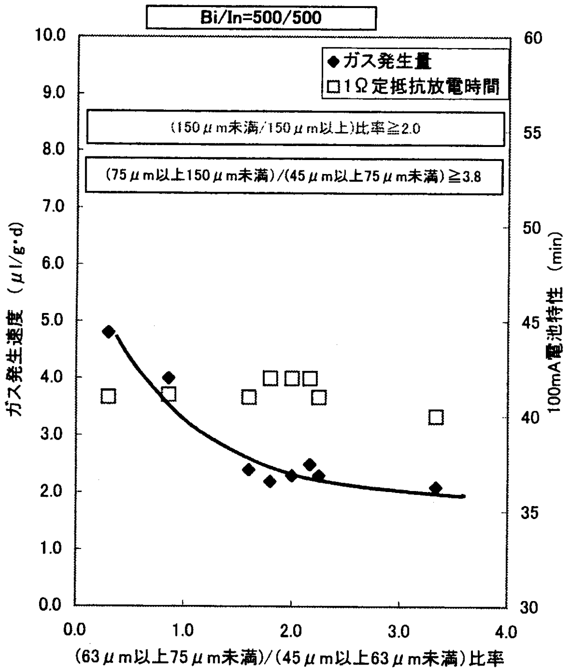
【図５】


Bi/In=500/500
◆ガス発生量
□1Ω定抵抗放電時間
ガス発生速度 (μl/g·d)
100mA電池特性 (min)
(150μm未満/150μm以上)比率

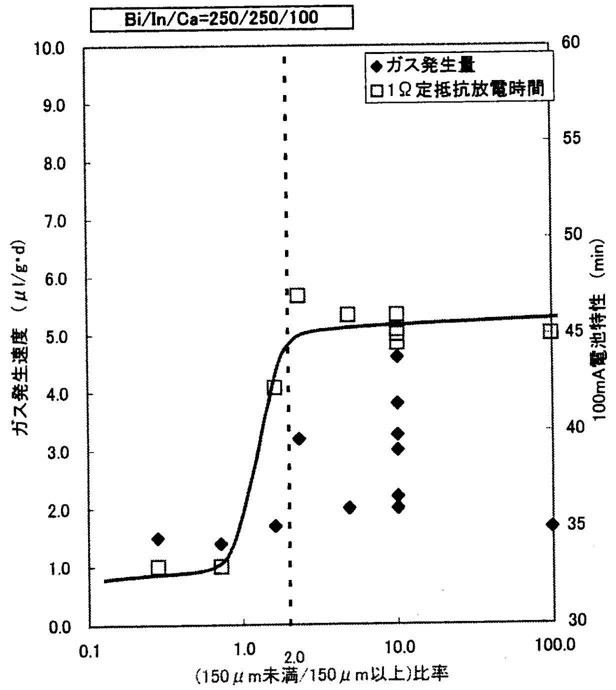
【図６】


Bi/In=500/500
◆ガス発生量
□1Ω定抵抗放電時間
(150μm未満/150μm以上)比率≧2.0
ガス発生速度 (μl/g·d)
100mA電池特性 (min)
(75μm以上150μm未満)/(45μm以上75μm未満)比率

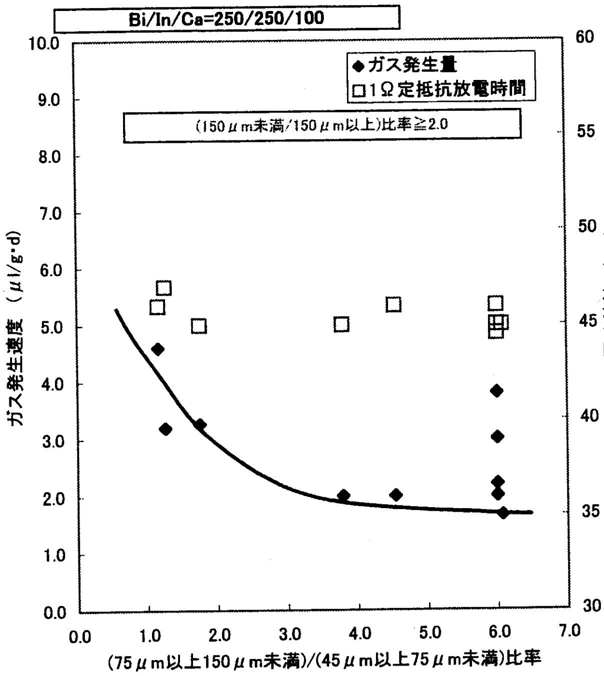
【図７】


Bi/In=500/500
◆ガス発生量
□1Ω定抵抗放電時間
(150μm未満/150μm以上)比率≧2.0
(75μm以上150μm未満)/(45μm以上75μm未満)≧3.8
ガス発生速度 (μl/g・d)
100mA電池特性 (min)
(63μm以上75μm未満)/(45μm以上63μm未満)比率

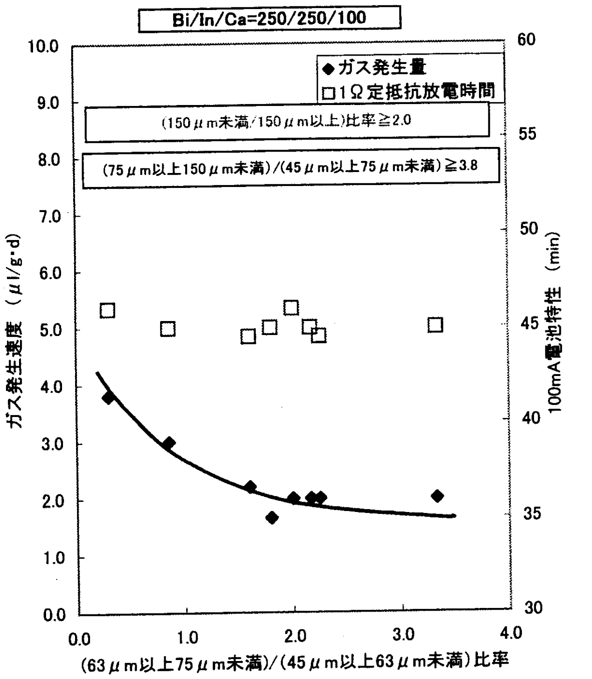
【図８】


Bi/In/Ca=250/250/100
◆ガス発生量
□1Ω定抵抗放電時間
ガス発生速度 (μl/g・d)
100mA電池特性 (min)
(150μm未満/150μm以上)比率

【図９】


Bi/In/Ca=250/250/100
◆ガス発生量
□1Ω定抵抗放電時間
(150μm未満/150μm以上)比率≧2.0
ガス発生速度 (μl/g・d)
100mA電池特性 (min)
(75μm以上150μm未満)/(45μm以上75μm未満)比率

【図１０】


Bi/In/Ca=250/250/100
◆ガス発生量
□1Ω定抵抗放電時間
(150μm未満/150μm以上)比率≧2.0
(75μm以上150μm未満)/(45μm以上75μm未満)≧3.8
ガス発生速度 (μl/g・d)
100mA電池特性 (min)
(63μm以上75μm未満)/(45μm以上63μm未満)比率

フロントページの続き

Ｆターム(参考) 5H050 AA02 BA04 CA17 CB13 HA01 HA05