

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5114763号
(P5114763)

(45) 発行日 平成25年1月9日 (2013.1.9)

(24) 登録日 平成24年10月26日 (2012.10.26)

(51) Int.Cl.

F I

H O 1 M 4/42 (2006.01)
B 2 2 F 1/00 (2006.01)
C 2 2 C 18/00 (2006.01)
C 2 2 F 1/02 (2006.01)
C 2 2 F 1/16 (2006.01)

H O 1 M 4/42
B 2 2 F 1/00 C
B 2 2 F 1/00 R
C 2 2 C 18/00
C 2 2 F 1/02

請求項の数 5 (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2005-152780 (P2005-152780)
(22) 出願日 平成17年5月25日 (2005.5.25)
(65) 公開番号 特開2006-40883 (P2006-40883A)
(43) 公開日 平成18年2月9日 (2006.2.9)
審査請求日 平成20年4月11日 (2008.4.11)
(31) 優先権主張番号 特願2004-184987 (P2004-184987)
(32) 優先日 平成16年6月23日 (2004.6.23)
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 506334182
DOWAエレクトロニクス株式会社
東京都千代田区外神田四丁目14番1号
(74) 代理人 100107548
弁理士 大川 浩一
(72) 発明者 江原 厚志
東京都千代田区丸の内一丁目8番2号
同和鋳業株式会社内
(72) 発明者 北村 利哉
東京都千代田区丸の内一丁目8番2号
同和鋳業株式会社内

審査官 井上 能宏

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およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

アルミニウム、インジウム、ガリウム、タリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、カドミウム、錫および鉛からなる群より選ばれた少なくとも1種以上の元素を0.0001～0.500重量%含有し、ビスマス0.001～0.050重量%含有し、残部が亜鉛および不可避不純物からなる亜鉛合金粉末を、不活性ガスまたは還元性ガス雰囲気中において300～400℃で60分間以下の時間熱処理することを特徴とする、アルカリ電池用亜鉛合金粉末の製造方法。

【請求項2】

前記ビスマスの量が0.004～0.050重量%であることを特徴とする、請求項1に記載のアルカリ電池用亜鉛合金粉末の製造方法。

10

【請求項3】

前記ビスマスの量が0.009～0.030重量%であることを特徴とする、請求項1に記載のアルカリ電池用亜鉛合金粉末の製造方法。

【請求項4】

前記ビスマスの量が0.012～0.020重量%であることを特徴とする、請求項1に記載のアルカリ電池用亜鉛合金粉末の製造方法。

【請求項5】

請求項1乃至4のいずれかに記載のアルカリ電池用亜鉛合金粉末の製造方法によって製造されたアルカリ電池用亜鉛合金粉末を負極活物質として用いることを特徴とする、アルカ

20

リ一次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、アルカリ電池用亜鉛合金粉末およびその製造方法に関し、特に、アルカリ乾電池などの電池の負極材として使用する亜鉛合金粉末およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、アルカリ乾電池などの電池の負極材として、水素過電圧が高く比較的安価な亜鉛粉末が使用されている。しかし、電池の負極材として亜鉛のみを使用すると、電池使用時に水素ガスが多量に発生し、そのため、電池内の電解液が漏れるという問題があった。

10

【0003】

この問題を解決するために、電池の負極剤として使用する亜鉛を水素過電圧が高い水銀によってアマルガム化することが長年行われてきた。しかし、この方法では、廃乾電池を処分する際に水銀による公害の問題があるため、水銀を使用しない亜鉛粉末、すなわち無水銀化の亜鉛粉末を開発することが求められていた。

【0004】

このような無水銀化の亜鉛粉末として、水銀に次いで水素過電圧が高く且つインヒビター効果があるビスマス、アルミニウム、インジウム、ガリウム、タリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、カドミウム、錫、鉛などの元素と合金化した亜鉛合金粉末が使用されている。また、このような亜鉛合金粉末を熱処理することによって亜鉛合金粉末内の結晶粒を安定化させる方法（例えば、特許文献1、特許文献2参照）や、亜鉛合金粉末の表面にビスマスやインジウムを効率よくコーティングする方法（例えば、特許文献3参照）も提案されている。

20

【0005】

しかし、上記の特許文献1～3に記載された方法では、インヒビターとして使用するビスマスなどの添加量を増加することによって電池の放電前のガス発生量を抑えられるものの、放電後のガス発生量が増大するという問題があった。すなわち、電池の放電前のガス発生量を低減するためには、ビスマスなどの添加量を増加することが効果的であり、一方、放電後のガス発生量を低減するためには、ビスマスなどの添加量を少なくすることが有効であるので、放電前と放電後のガス発生量の低減を両立させることができないという問題があった。

30

【0006】

この問題を解決するために、インヒビターとしてビスマスなどを添加した亜鉛合金粉末を、酸素濃度が100ppm未満の不活性ガス雰囲気中において150～250℃の温度で2時間以上熱処理する方法が提案されている（例えば、特許文献4参照）。

【0007】

【特許文献1】特許2932285号公報（第2頁）

【特許文献2】特公平7-123043号公報（段落番号0005-0007）

【特許文献3】特開2000-113883公報（段落番号0007-0014）

40

【特許文献4】特開2001-273893公報（段落番号0011-0013）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかし、上記の特許文献4に記載された方法では、亜鉛合金粉末を150～250℃の温度で2時間以上熱処理する必要があるため、長時間の熱処理を必要とし、また、放電前の水素ガス発生量を十分に少なくすることができない場合がある。

【0009】

したがって、本発明は、このような従来の問題点に鑑み、放電前および放電後の水素ガス発生量を低減して電池内の電解液の漏れを防止することができるアルカリ電池用亜鉛合

50

金粉末を短時間の熱処理で製造することができる、アルカリ電池用亜鉛合金粉末およびその製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究した結果、亜鉛粉末に添加するビスマスの量を少なくし且つ250℃より高い温度で熱処理することにより、電池の放電前および放電後のいずれにおいても水素ガス発生量が少ないアルカリ電池用亜鉛合金粉末を短時間の熱処理で製造することができることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0011】

すなわち、本発明によるアルカリ電池用亜鉛合金粉末の製造方法は、アルミニウム、インジウム、ガリウム、タリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、カドミウム、錫および鉛からなる群より選ばれた少なくとも1種以上の元素を0.0001~0.500重量%含有し、ビスマスを0.001~0.050重量%含有し、残部が亜鉛および不可避不純物からなる亜鉛合金粉末を、不活性ガスまたは還元性ガス雰囲気中において250℃より高い温度で熱処理することを特徴とする。

【0012】

このアルカリ電池用亜鉛合金粉末の製造方法において、ビスマスの量が0.004~0.050重量%であるのが好ましい。また、熱処理の温度が400℃より低い場合、好ましくは300℃以上で400℃より低い場合には、ビスマスの量が0.009~0.030重量%であるのが好ましく、0.012~0.020重量%であるのがさらに好ましい。また、熱処理の温度が400℃以上である場合には、ビスマスの量が0.004~0.010重量%であるのが好ましい。

【0013】

本発明によるアルカリ電池用亜鉛合金粉末は、アルミニウム、インジウム、ガリウム、タリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、カドミウム、錫および鉛からなる群より選ばれた少なくとも1種以上の元素を0.0001~0.500重量%含有し、ビスマスを0.001~0.012重量%含有し、残部が亜鉛および不可避不純物からなり、かさ密度が3.01 g/cm³以上、好ましくは3.03 g/cm³以上であることを特徴とする。

【0014】

また、本発明によるアルカリ電池用亜鉛合金粉末は、アルミニウム、インジウム、ガリウム、タリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、カドミウム、錫および鉛からなる群より選ばれた少なくとも1種以上の元素を0.0001~0.500重量%含有し、ビスマスを0.027~0.050重量%含有し、残部が亜鉛および不可避不純物からなり、かさ密度が2.76 g/cm³以上、好ましくは2.78 g/cm³以上であることを特徴とする。

【0015】

また、本発明によるアルカリ電池用亜鉛合金粉末は、アルミニウム、インジウム、ガリウム、タリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、カドミウム、錫および鉛からなる群より選ばれた少なくとも1種以上の元素を0.0001~0.500重量%含有し、ビスマスを0.012~0.027重量%含有し、残部が亜鉛および不可避不純物からなり、Biの添加量をx(重量%)、かさ密度をy(g/cm³)とすると、 $y \geq 3.25 - 18x$ であることを特徴とする。

【0016】

上記のアルカリ電池用亜鉛合金粉末は、不活性ガスまたは還元性ガス雰囲気中において250℃より高い温度で熱処理されているのが好ましい。また、上記のアルカリ電池用亜鉛合金粉末において、EPM分析におけるサンプリング時間300ミリ秒でバックグラウンドの平均値に対するビスマス偏析物のピーク最大値の比(ピーク最大値/バックグラウンド)が4.0以上であるのが好ましく、4.2以上であるのがさらに好ましい。

【0017】

さらに、本発明によるアルカリ一次電池は、上記のアルカリ電池用亜鉛合金粉末または上記のアルカリ電池用亜鉛合金粉末の製造方法によって製造されたアルカリ電池用亜鉛合金粉末を負極活物質として用いることを特徴とする。

【発明の効果】

【0018】

本発明によれば、電池の放電前の水素ガス発生量が非常に少なく且つ放電後の水素ガス発生量も少ないアルカリ電池用亜鉛合金粉末を短時間の熱処理により製造することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

本発明によるアルカリ電池用亜鉛合金粉末の製造方法の実施の形態では、ビスマスなどを亜鉛に添加して混合溶融することにより得られた亜鉛合金溶湯をガスアトマイズ法によりアトマイズ化し、篩により分級して、アルミニウム、インジウム、ガリウム、タリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、カドミウム、錫および鉛からなる群より選ばれた少なくとも1種以上の元素を0.0001~0.500重量%含有し、ビスマスを0.001~0.050重量%、好ましくは0.004~0.050重量%含有し、残部が亜鉛および不可避不純物からなる亜鉛合金粉末を製造し、得られた亜鉛合金粉末を不活性ガスまたは還元性ガス雰囲気中において250℃より高い温度で熱処理する。ビスマスの添加量が0.001重量%未満であると、放電前のガス発生量の抑制効果が十分でなく、一方、ビスマスの添加量が0.050重量%より多くなると、ビスマスの過剰添加により放電前のガス発生量が増大するとともに、過放電後のガス発生量も増大する。

【0020】

このアルカリ電池用亜鉛合金粉末の製造方法の実施の形態において、熱処理の温度が400℃より低い温度の場合、好ましくは300℃以上で400℃より低い温度の場合には、ビスマスの量が0.009~0.030重量%であるのが好ましく、0.012~0.020重量%であるのがさらに好ましい。熱処理の温度が上記の範囲の温度の場合には、ビスマスの量が0.009~0.030重量%の場合に、放電前および過放電後のガス発生量を著しく低減させることができ、ビスマスの量が0.012~0.020重量%の場合に、放電前および過放電後のガス発生量をさらに著しく低減させることができる。

【0021】

また、熱処理の温度が400℃以上の温度である場合には、ビスマスの量が0.004~0.010重量%であるのが好ましい。ビスマスの量がこの範囲の場合に、放電前ガス発生量および過放電後ガス発生量を著しく低減させることができる。

【0022】

また、上記の本発明によるアルカリ電池用亜鉛合金粉末の製造方法の実施の形態によって、アルミニウム、インジウム、ガリウム、タリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、カドミウム、錫および鉛からなる群より選ばれた少なくとも1種以上の元素を0.0001~0.500重量%含有し、ビスマスを0.001~0.050重量%含有し、残部が亜鉛および不可避不純物からなるアルカリ電池用亜鉛合金粉末であって、ビスマスの含有量が0.001~0.012重量%の場合には、かさ密度が 3.01 g/cm^3 以上、好ましくは 3.03 g/cm^3 以上、ビスマスの含有量が0.027~0.050重量%の場合には、かさ密度が 2.76 g/cm^3 以上、好ましくは 2.78 g/cm^3 以上、ビスマスの含有量が0.012~0.027重量%の場合には、Biの添加量をx(重量%)、かさ密度をy(g/cm^3)として、 $y \geq 3.25 - 1.8x$ であるアルカリ電池用亜鉛合金粉末を製造することができる。

【0023】

なお、充填率が高ければ同体積の電池容量が大きくなるため、かさ密度が高いほど好ましいが、上述したように、本発明によるアルカリ電池用亜鉛合金粉末の製造方法の実施の形態によれば、ビスマスの添加量が同じでもかさ密度を高くすることができるので、充填率を向上させて同体積の電池容量を大きくすることができる。このようにアルカリ電池用

10

20

30

40

50

亜鉛合金粉末の製造方法の実施の形態によってかさ密度を高くすることができるのは、亜鉛合金粉末の表面が滑らかになるためであると考えられる。亜鉛合金粉末の表面が滑らかになると、亜鉛合金粉末の表面活性が低下して水素ガス発生量が低減すると考えられる。したがって、かさ密度を高くすることにより、水素ガス発生量を低減することができる。

【実施例】

【0024】

以下、本発明によるアルカリ電池用亜鉛合金粉末およびその製造方法の実施例について詳細に説明する。

【0025】

[実施例1～7]

まず、Al、BiおよびInの金属を亜鉛と混合溶融して得られた亜鉛合金溶湯を、ガスアトマイズ法により空気中で噴霧してアトマイズ化した後、篩により分級して35～200メッシュ程度の粒度の亜鉛合金粉末を製造した。それぞれの亜鉛合金粉末の組成分析を原子吸光法によって行ったところ、表1に示す組成であった。

【0026】

【表 1】

	Al (ppm)	Bi (ppm)	In (ppm)	Fe (ppm)	Pb (ppm)	Cd (ppm)	Cu (ppm)
実施例 1	34	42	500	1.5	6.4	0.7	0.5
実施例 2	31	91	517	3.0	3.9	0.5	0.5
実施例 3	32	122	498	2.0	5.2	0.6	0.4
実施例 4	32	151	501	2.1	6.8	0.9	0.7
実施例 5	32	272	497	2.7	3.7	0.5	0.3
実施例 6	29	369	505	1.9	5.2	1.0	0.3
実施例 7	30	481	499	2.5	4.0	0.5	0.4
実施例 8	34	42	500	1.5	6.4	0.7	0.5
実施例 9	31	91	517	3.0	3.9	0.5	0.5
実施例 10	32	122	498	2.0	5.2	0.6	0.4
実施例 11	32	151	501	2.1	6.8	0.9	0.7
実施例 12	32	272	497	2.7	3.7	0.5	0.3
実施例 13	29	369	505	1.9	5.2	1.0	0.3
実施例 14	30	481	499	2.5	4.0	0.5	0.4
比較例 1	34	42	500	1.5	6.4	0.7	0.5
比較例 2	31	91	517	3.0	3.9	0.5	0.5
比較例 3	32	122	498	2.0	5.2	0.6	0.4
比較例 4	32	151	501	2.1	6.8	0.9	0.7
比較例 5	32	272	497	2.7	3.7	0.5	0.3
比較例 6	29	369	505	1.9	5.2	1.0	0.3
比較例 7	30	481	499	2.5	4.0	0.5	0.4
比較例 8	34	665	497	1.7	3.6	1.5	0.7
比較例 9	34	42	500	1.5	6.4	0.7	0.5
比較例 10	31	91	517	3.0	3.9	0.5	0.5
比較例 11	32	151	501	2.1	6.8	0.9	0.7
比較例 12	32	272	497	2.7	3.7	0.5	0.3
比較例 13	30	481	499	2.5	4.0	0.5	0.4

【0027】

次に、得られた亜鉛合金粉末をそれぞれ熱処理炉によって窒素ガス雰囲気中において 300℃で30分間熱処理した後、窒素ガス雰囲気中で室温まで徐冷した。このようにして熱処理したそれぞれの亜鉛合金粉末のかさ密度を J I S Z 2504 により測定した。また、粒子断面写真からゼフェリー・プラニメーター法（粒子断面の面積をその中に含まれる結晶粒の個数で割って平方根をとる方法）により結晶粒径を求めた。これらの結果を表 2 および図 1 に示す。

【0028】

また、上記のように熱処理した亜鉛合金粉末 5 g を、酸化亜鉛を飽和させた 40% K O H 溶液 10 g 中に混合し、60℃で3日間保持し、発生したガス量の平均速度を初期ガス

量（放電前ガス量）として算出した。その結果を表 2 および図 2 に示す。

【0029】

さらに、上記のように熱処理した亜鉛合金粉末を、酸化亜鉛を飽和させた 40% KOH 溶液およびポリアクリル酸と混合してゲルを作製し、このゲルを負極剤とし、二酸化マンガンを正極剤として、LR6 電池（単 3 アルカリ電池）を作製した。この電池を 10 Ω の抵抗で 48 時間放電した後、60 °C で 8 時間保持し、電池内に発生したガス量（過放電後ガス量）を測定した。その結果を表 2 および図 3 に示す。

【0030】

【表 2】

	熱処理 温度(°C)	熱処理 時間(分)	かさ密度 (g / cm ³)	結晶粒径 (μ m)	初期ガス (μ l / g・day)	過放電後ガス (ml / cell)
実施例 1	300	30	3.04	86	13.1	2.4
実施例 2	300	30	3.03	99	4.0	3.5
実施例 3	300	30	3.03	94	2.9	4.2
実施例 4	300	30	2.99	88	1.6	4.7
実施例 5	300	30	2.79	75	1.8	6.9
実施例 6	300	30	2.78	90	3.0	9.1
実施例 7	300	30	2.80	83	6.0	10.4
実施例 8	400	30	3.11	96	6.2	2.9
実施例 9	400	30	3.11	95	1.7	3.2
実施例 10	400	30	3.08	—	—	—
実施例 11	400	30	3.06	—	—	—
実施例 12	400	30	2.89	—	—	—
実施例 13	400	30	2.88	—	—	—
実施例 14	400	30	2.82	—	—	—
比較例 1	—	—	2.91	59	32.6	2.2
比較例 2	—	—	2.91	58	13.2	3.0
比較例 3	—	—	2.91	65	10.1	3.8
比較例 4	—	—	2.86	75	5.7	4.5
比較例 5	—	—	2.71	70	2.4	6.4
比較例 6	—	—	2.71	58	3.2	7.5
比較例 7	—	—	2.67	63	6.0	9.6
比較例 8	—	—	2.66	70	12.2	13.0
比較例 9	200	30	2.98	—	—	—
比較例 10	200	30	2.98	—	—	—
比較例 11	200	30	2.96	—	—	—
比較例 12	200	30	2.73	—	—	—
比較例 13	200	30	2.71	—	—	—

【0031】

[実施例 8 ~ 14]

実施例 1～7 と同様の方法により、表 1 に示す組成の亜鉛合金粉末を製造した後、熱処理温度を 400℃とした以外は実施例 1～7 と同様の方法により熱処理を行った亜鉛合金粉末について、実施例 1～7 と同様の方法により、かさ密度、初期ガス量および過放電後ガス量を測定（実施例 10～14 ではかさ密度のみを測定）した。これらの結果を表 2 および図 1～3 に示す。

【0032】

[比較例 1～8]

実施例 1～7 と同様の方法により、表 1 に示す組成の亜鉛合金粉末を製造した後、熱処理を行わない亜鉛合金粉末について、実施例 1～7 と同様の方法により、かさ密度、初期ガス量および過放電後ガス量を測定した。これらの結果を表 2 および図 1～3 に示す。

10

【0033】

[比較例 9～13]

実施例 1～7 と同様の方法により、表 1 に示す組成の亜鉛合金粉末を製造した後、熱処理温度を 200℃とした以外は実施例 1～7 と同様の方法により熱処理を行った亜鉛合金粉末について、実施例 1～7 と同様の方法により、かさ密度を測定した。これらの結果を表 2 および図 1 に示す。

【0034】

表 1、表 2 および図 1 からわかるように、実施例 1～14 のような熱処理を行うと、比較例 1～8 のように熱処理を行わなかった場合や比較例 9～13 のように低い温度（200℃）で熱処理を行ったと比べて、同じ Bi の添加量でもかさ密度が高くなっており、Bi の添加量を少なくしても高いかさ密度を維持することができ、充填率を向上させることができる。特に、実施例 1～3 および 8～10 のように Bi の添加量が 122 ppm 以下の場合には、かさ密度を 3.03 g/cm^3 以上にする事ができ、実施例 5～7 および 12～14 のように Bi の添加量が 272 ppm 以上の場合には、かさ密度を 2.78 g/cm^3 以上にする事ができる。また、実施例 4 および 11 のように Bi の添加量が 151 ppm の場合には、かさ密度を 2.99 以上にする事ができ、Bi の添加量が 122～272 ppm の場合には、Bi の添加量を $x \text{ (ppm)}$ 、かさ密度を $y \text{ (g/cm}^3\text{)}$ とすると、 $y \geq 3.25 - 0.0018x \text{ (ppm)}$ にすることができる。すなわち、Bi の添加量を $x \text{ (重量\%)}$ 、かさ密度を $y \text{ (g/cm}^3\text{)}$ とすると、 $y \geq 3.25 - 1.8x \text{ (重量\%)}$ にすることができる。

20

30

【0035】

また、表 1、表 2 および図 2 からわかるように、実施例 1～9 のような熱処理を行うと、比較例 1～8 のように熱処理を行わなかった場合と比べて、同じ Bi の添加量でも初期ガス量（放電前ガス量）が大幅に減少している。また、実施例 1～9 のような熱処理を行うと、Bi 添加量 151 ppm（実施例 4）の場合までは、初期ガス量（放電前ガス量）は、Bi 添加量の増加とともに減少し、その後は Bi 添加量の増加とともに増大している。一方、表 1、表 2 および図 3 からわかるように、過放電後ガス量は、Bi 添加量の増加とともに増大している。したがって、実施例 1～9 のような熱処理を行うと、Bi の添加量が少なくても初期ガス量（放電前ガス量）を大幅に減少させることができるので、Bi の添加量を少なくして過放電後ガス量も減少させることができるのがわかる。すなわち、放電前ガス量の低減と過放電後ガス量の低減を両立することができる。

40

【0036】

また、実施例 1～9 および比較例 1～8 について、結晶粒径と放電前ガス量の関係を図 4 に示し、結晶粒径と過放電後ガス量の関係を図 5 に示す。これらの図および表 2 からわかるように、実施例 1～9 のような熱処理を行うと、比較例 1～8 のように熱処理を行わない場合と比べて、Bi の添加量が同じでも結晶粒径が大きくなり、同じ結晶粒径でも初期ガス量および過放電後ガス量を少なくすることができる。

【0037】

[実施例 15～19、比較例 14～17]

30 ppm の Al と 90 ppm の Bi と 500 ppm の In を含む亜鉛合金粉末を用意

50

し、それぞれ表 3 に示す熱処理を行い（比較例 9 では熱処理を行わなかった）、実施例 1 ～ 7 と同様の方法により初期ガス量（放電前ガス量）を測定した。その結果を表 3 および図 6 に示す。表 3 および図 6 からわかるように、実施例 15 ～ 19 のように熱処理温度 300 ～ 400 °C で熱処理を行うと、初期ガス量を大幅に減少させることができる。

【0038】

【表 3】

	熱処理 温度(°C)	熱処理 時間(分)	初期ガス ($\mu\text{l/g}\cdot\text{day}$)
比較例 14	室温	0	9.3
比較例 15	200	30	8.2
比較例 16	200	60	7.6
比較例 17	200	120	8.4
実施例 15	300	15	3.3
実施例 16	300	30	3.1
実施例 17	300	60	1.6
実施例 18	400	15	1.1
実施例 19	400	30	1.7

10

20

【0039】

[実施例 20 ～ 24、比較例 18 ～ 21]

200 ppm の Al と 40 ppm の Bi と 200 ppm の In を含む亜鉛合金粉末を用意し、それぞれ表 4 に示す熱処理を行い（比較例 18 では熱処理を行わなかった）、実施例 1 ～ 7 と同様の方法により初期ガス量（放電前ガス量）を測定した。その結果を表 4 および図 7 に示す。表 4 および図 7 からわかるように、実施例 20 ～ 24 のように熱処理温度 300 ～ 400 °C で熱処理を行うと、初期ガス量を大幅に減少させることができる。

【0040】

【表 4】

	熱処理 温度(°C)	熱処理 時間(分)	初期ガス ($\mu\text{l/g}\cdot\text{day}$)
比較例 18	室温	0	29.6
比較例 19	200	30	31.1
比較例 20	200	60	33.3
比較例 21	200	120	31.8
実施例 20	300	15	26.7
実施例 21	300	30	22.2
実施例 22	300	60	17.3
実施例 23	400	15	11.3
実施例 24	400	30	9.6

30

40

【0041】

[実施例 25]

まず、ビスマス 40 ppm とアルミニウム 200 ppm とインジウム 200 ppm とを

50

含む亜鉛合金の溶湯を、ガスアトマイズ法により空気中で噴霧してアトマイズ化した後、35～200メッシュの篩により粒度を調整した亜鉛合金粉末を用意した。次に、この亜鉛合金粉末を熱処理炉によって窒素ガス雰囲気中において400℃で30分間熱処理した後、窒素ガス雰囲気中で室温まで徐冷した。

【0042】

得られた亜鉛合金粉末を樹脂に埋め込んで表面研磨を行った後、E P M A 装置（電子プローブ微小分析（Electron Probe Micro Analysis）装置）（日本電子株式会社製のJXA-8200）によって、加速電圧20kV、照射電流 2×10^{-8} A、サンプリング時間300ミリ秒、ピクセル個数30×30個、ピクセルサイズ0.5 μmの測定条件で表面分析を行ったところ、Bi偏析物のピーク最大値は37カウント、バックグラウンドの平均値は8.9カウント、バックグラウンドに対するピーク最大値の比（ピーク最大値／バックグラウンド）は4.2であった。

10

【0043】

また、上記のように熱処理した亜鉛合金粉末5gを、酸化亜鉛を飽和させた40% KOH溶液10g中に混合し、60℃で3日間保持し、発生したガス量の平均速度を初期ガス量（放電前ガス量）として算出したところ、初期ガス量は6.1 μl / g · dayであった。

【0044】

さらに、上記のように熱処理した亜鉛合金粉末を、酸化亜鉛を飽和させた40% KOH溶液およびポリアクリル酸と混合してゲルを作製し、このゲルを負極剤とし、二酸化マンガンを正極剤として、LR6電池（単3アルカリ電池）を作製した。この電池を10Ωの抵抗で48時間放電した後、60℃で8時間保持し、電池内に発生したガス量（過放電後ガス量）を測定したところ、過放電後ガス量は2.8 ml / cellであった。

20

【0045】

[実施例26]

ビスマスの添加量を100 ppmとした以外は、実施例25と同様の方法によって得られた亜鉛合金粉末について、実施例25と同様の方法により表面分析を行ったところ、Bi偏析物のピーク最大値は41カウント、バックグラウンドの平均値は8.8カウント、バックグラウンドに対するピーク最大値の比（ピーク最大値／バックグラウンド）は4.6であった。また、実施例25と同様の方法により初期ガス量および過放電後ガス量を求めたところ、初期ガス量は3.1 μl / g · dayであり、過放電後ガス量は4.0 ml / cellであった。

30

【0046】

[実施例27]

ビスマスの添加量を150 ppm、アルミニウムの添加量を30 ppm、インジウムの添加量を500 ppmとした以外は、実施例25と同様の方法によって得られた亜鉛合金粉末について、実施例25と同様の方法により表面分析を行ったところ、Bi偏析物のピーク最大値は123カウント、バックグラウンドの平均値は8.2カウント、バックグラウンドに対するピーク最大値の比（ピーク最大値／バックグラウンド）は15.1であった。また、実施例25と同様の方法により初期ガス量および過放電後ガス量を求めたところ、初期ガス量は1.6 μl / g · dayであり、過放電後ガス量は4.7 ml / cellであった。

40

【0047】

[比較例22]

熱処理を行わなかった以外は、実施例25と同様の方法によって得られた亜鉛合金粉末について、実施例25と同様の方法により表面分析を行ったところ、Bi偏析物のピーク最大値は21カウント、バックグラウンドの平均値は9.9カウント、バックグラウンドに対するピーク最大値の比（ピーク最大値／バックグラウンド）は2.1であった。また、実施例25と同様の方法により初期ガス量および過放電後ガス量を求めたところ、初期ガス量は26.9 μl / g · dayであり、過放電後ガス量は2.9 ml / cellであ

50

った。

【0048】

[比較例23]

熱処理を行わなかった以外は、実施例26と同様の方法によって得られた亜鉛合金粉末について、実施例25と同様の方法により表面分析を行ったところ、Bi偏析物のピーク最大値は22カウント、バックグラウンドの平均値は9.4カウント、バックグラウンドに対するピーク最大値の比（ピーク最大値／バックグラウンド）は2.3であった。また、実施例25と同様の方法により初期ガス量および過放電後ガス量を求めたところ、初期ガス量は $5.3 \mu\text{l} / \text{g} \cdot \text{day}$ であり、過放電後ガス量は $3.6 \text{ml} / \text{cell}$ であった。

10

【0049】

[比較例24]

熱処理を行わなかった以外は、実施例27と同様の方法によって得られた亜鉛合金粉末について、実施例25と同様の方法により表面分析を行ったところ、Bi偏析物のピーク最大値は22カウント、バックグラウンドの平均値は9.3カウント、バックグラウンドに対するピーク最大値の比（ピーク最大値／バックグラウンド）は2.4であった。また、実施例25と同様の方法により初期ガス量および過放電後ガス量を求めたところ、初期ガス量は $5.0 \mu\text{l} / \text{g} \cdot \text{day}$ であり、過放電後ガス量は $4.5 \text{ml} / \text{cell}$ であった。

【0050】

[比較例25]

熱処理温度を 150°C 、熱処理時間を120分間とした以外は、実施例25と同様の方法によって得られた亜鉛合金粉末について、実施例25と同様の方法により表面分析を行ったところ、Bi偏析物のピーク最大値は30カウント、バックグラウンドの平均値は8.7カウント、バックグラウンドに対するピーク最大値の比（ピーク最大値／バックグラウンド）は3.4であった。また、実施例25と同様の方法により初期ガス量および過放電後ガス量を求めたところ、初期ガス量は $25.0 \mu\text{l} / \text{g} \cdot \text{day}$ であり、過放電後ガス量は $3.0 \text{ml} / \text{cell}$ であった。

20

【0051】

[比較例26]

熱処理温度を 150°C 、熱処理時間を120分間とした以外は、実施例26と同様の方法によって得られた亜鉛合金粉末について、実施例25と同様の方法により表面分析を行ったところ、Bi偏析物のピーク最大値は32カウント、バックグラウンドの平均値は8.8カウント、バックグラウンドに対するピーク最大値の比（ピーク最大値／バックグラウンド）は3.6であった。また、実施例25と同様の方法により初期ガス量および過放電後ガス量を求めたところ、初期ガス量は $6.1 \mu\text{l} / \text{g} \cdot \text{day}$ であり、過放電後ガス量は $4.1 \text{ml} / \text{cell}$ であった。

30

【0052】

[比較例27]

熱処理温度を 150°C 、熱処理時間を120分間とした以外は、実施例27と同様の方法によって得られた亜鉛合金粉末について、実施例25と同様の方法により表面分析を行ったところ、Bi偏析物のピーク最大値は35カウント、バックグラウンドの平均値は8.9カウント、バックグラウンドに対するピーク最大値の比（ピーク最大値／バックグラウンド）は3.9であった。また、実施例25と同様の方法により初期ガス量および過放電後ガス量を求めたところ、初期ガス量は $5.9 \mu\text{l} / \text{g} \cdot \text{day}$ であり、過放電後ガス量は $4.8 \text{ml} / \text{cell}$ であった。

40

【0053】

実施例25～27および比較例22～27の結果を表5、表6、図8および図9に示す。

【0054】

50

【表 5】

	添加物			雰囲気	
	Bi (ppm)	Al (ppm)	In (ppm)	温度 (°C)	時間 (min)
実施例 25	40	200	200	400	30
実施例 26	100	200	200	400	30
実施例 27	150	30	500	400	30
比較例 22	40	200	200	—	—
比較例 23	100	200	200	—	—
比較例 24	150	30	500	—	—
比較例 25	40	200	200	150	120
比較例 26	100	200	200	150	120
比較例 27	150	30	500	150	120

10

【 0 0 5 5 】

20

【表 6】

	Bi 偏析物 (EPMA)			ガス発生量	
	ピーク 最大値 (count)	バック グラウンド (count)	ピーク最大値 ／バック グラウンド	初期 ガス ($\mu\text{l/g}\cdot\text{day}$)	過放電後 ガス (ml/cell)
実施例 25	37	8.9	4.2	6.1	2.8
実施例 26	41	8.8	4.6	3.1	4.0
実施例 27	123	8.2	15.1	1.6	4.7
比較例 22	21	9.9	2.1	26.9	2.9
比較例 23	22	9.4	2.3	5.3	3.6
比較例 24	22	9.3	2.4	5.0	4.5
比較例 25	30	8.7	3.4	25.0	3.0
比較例 26	32	8.8	3.6	6.1	4.1
比較例 27	35	8.9	3.9	5.9	4.8

30

【 0 0 5 6 】

40

表 5 および 表 6 からわかるように、比較例 22～27 では、バックグラウンドに対するピーク最大値の比（ピーク最大値／バックグラウンド）が 4.0 未満であるが、実施例 25～27 では、この比が 4.0 以上であり、同じビスマス添加量の場合に過放電後ガス量を増大させることなく初期ガス量を低減させることができる。特に、ビスマス添加量が 40 ppm の実施例 25 では、同じビスマス添加量の比較例 22 および 25 と比べて、図 8 に示すように、大幅に初期ガス量を低減させることができ、図 9 に示すように、過放電後ガス量を増大させることはなく、また、ビスマス添加量が少ないほど過放電後ガス量が少なくなるので、特に好ましい。すなわち、実施例 25～27 では、ビスマス添加量を少なくして過放電後ガス量を増大させるのを防止し、且つ少ないビスマス添加量でも初期ガス

50

量を低減させることができ、特に、実施例 25 のようにビスマス添加量が少ない場合にその効果が顕著になる。

【0057】

また、実施例 25～27 のアルカリ電池用亜鉛合金粉末の断面の反射電子像から、母体中よりも粒界相にビスマスが多く偏析し、粒界相にビスマスとインジウムの単体、固溶体または金属間化合物が存在しているのがわかった。電池の放電前の水素ガスは主に亜鉛結晶粒界の腐食により発生するので、この結晶粒界にビスマスやインジウムを単体、固溶体または金属間化合物の形態で選択的に偏析させることにより、亜鉛結晶粒界が腐食される部分を減少させることができ、ビスマスやインジウムの添加量が少なくても亜鉛粉のガス発生を効果的に抑制することができると考えられる。また、この効果は、実施例 25 のように、ビスマスの添加量を少なくしても得ることができるので、放電後のガス発生量を抑制することもできる。

【図面の簡単な説明】

【0058】

【図 1】実施例 1～14 および比較例 1～13 において Bi 添加量とかさ密度の関係を示すグラフである。

【図 2】実施例 1～9 および比較例 1～8 において Bi 添加量と放電前ガス量の関係を示すグラフである。

【図 3】実施例 1～9 および比較例 1～8 において Bi 添加量と過放電後ガス量の関係を示すグラフである。

【図 4】実施例 1～9 および比較例 1～8 において結晶粒径と放電前ガス量の関係を示すグラフである。

【図 5】実施例 1～9 および比較例 1～8 において結晶粒径と過放電後ガス量の関係を示すグラフである。

【図 6】実施例 15～19 および比較例 14～17 において熱処理時間と放電前ガス量の関係を示すグラフである。

【図 7】実施例 20～24 および比較例 18～21 において熱処理時間と放電前ガス量の関係を示すグラフである。

【図 8】実施例 25～27 および比較例 22～27 においてバックグラウンドに対するピーク最大値の比（ピーク最大値／バックグラウンド）と初期ガス量との関係を示すグラフである。

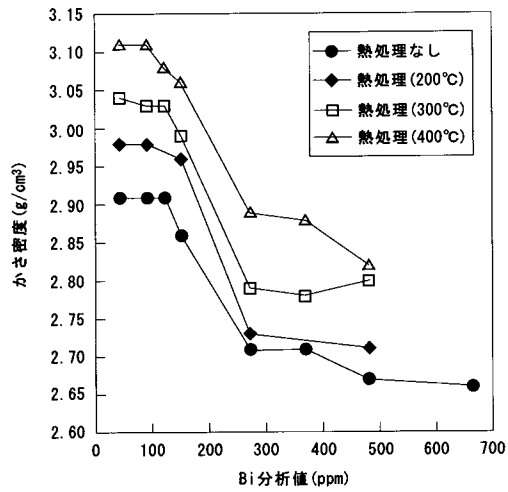
【図 9】実施例 25～27 および比較例 22～27 においてバックグラウンドに対するピーク最大値の比（ピーク最大値／バックグラウンド）と過放電後ガス量との関係を示すグラフである。

10

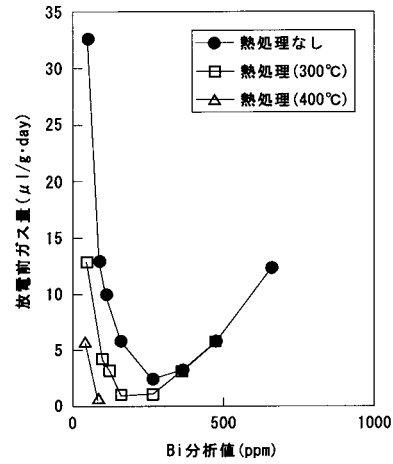
20

30

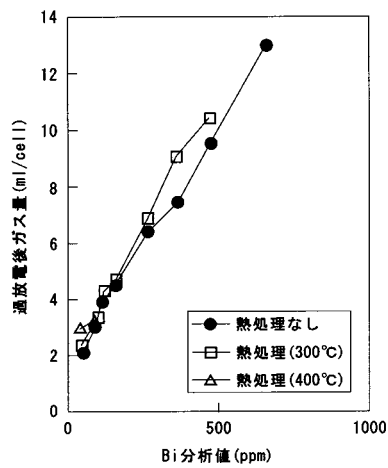
【図 1】



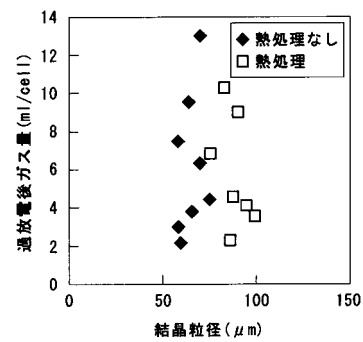
【図 2】



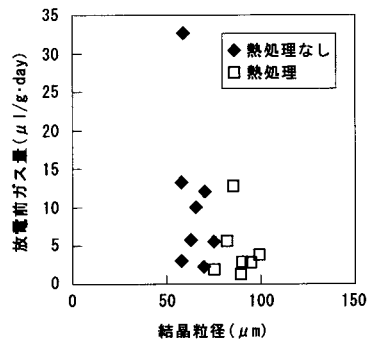
【図 3】



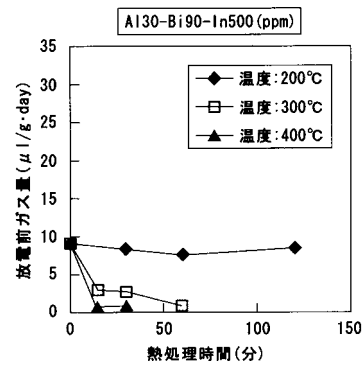
【図 5】



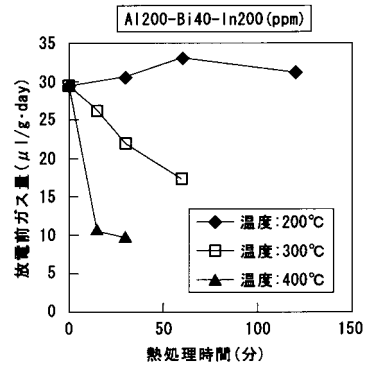
【図 4】



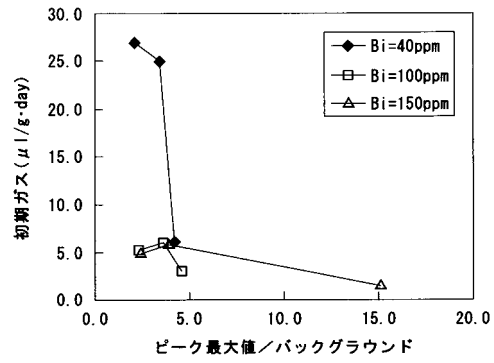
【図 6】



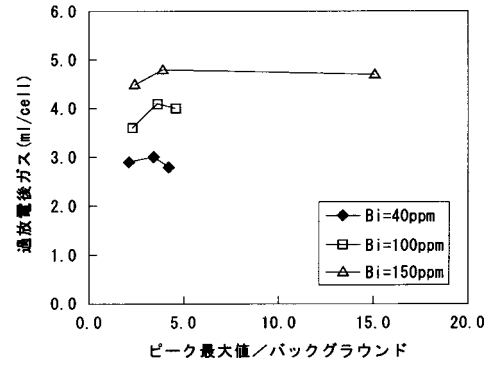
【図 7】



【図 8】



【図 9】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
H01M	6/06	(2006.01)	C 2 2 F	1/16	B
C 2 2 F	1/00	(2006.01)	H01M	6/06	C
			C 2 2 F	1/00	6 2 1
			C 2 2 F	1/00	6 6 1 C
			C 2 2 F	1/00	6 8 2
			C 2 2 F	1/00	6 9 1 B
			C 2 2 F	1/00	6 9 1 C
			C 2 2 F	1/00	6 9 2 A

(56)参考文献 特開平05-182660 (JP, A)
 特開2001-250544 (JP, A)
 特開2001-351622 (JP, A)
 国際公開第2003/090956 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
 H01M 4/00～4/62
 B22F 1/00～1/02
 C22C 18/00～18/04
 C22F 1/00～1/18