(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3553104号
(P3553104)
(45)発行日　平成16年8月11日(2004.8.11)　(24)登録日　平成16年5月14日(2004.5.14)

(51)Int.Cl.[7]		F I		
H01M	6/06	H01M	6/06	B
H01M	4/62	H01M	4/62	C
H01M	4/66	H01M	4/66	A

請求項の数 6　(全 59 頁)

(21)出願番号	特願平5-162964
(22)出願日	平成5年6月30日(1993.6.30)
(65)公開番号	特開平7-6759
(43)公開日	平成7年1月10日(1995.1.10)
審査請求日	平成11年11月10日(1999.11.10)
(31)優先権主張番号	特願平4-238264
(32)優先日	平成4年9月7日(1992.9.7)
(33)優先権主張国	日本国(JP)
(31)優先権主張番号	特願平4-311707
(32)優先日	平成4年11月20日(1992.11.20)
(33)優先権主張国	日本国(JP)
(31)優先権主張番号	特願平5-11210
(32)優先日	平成5年1月26日(1993.1.26)
(33)優先権主張国	日本国(JP)

(73)特許権者　595071852
株式会社エスアイアイ・マイクロパーツ
宮城県仙台市青葉区上愛子字松原４５－１
(74)代理人　100079212
弁理士　松下　義治
(72)発明者　渡邊　俊二
東京都江東区亀戸６丁目３１番１号　セイコー電子工業株式会社内
(72)発明者　酒井　次夫
宮城県仙台市太白区西多賀５丁目３０番１号　セイコー電子部品株式会社内
(72)発明者　坂本　秀夫
宮城県仙台市太白区西多賀５丁目３０番１号　セイコー電子部品株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】アルカリ電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

無水銀亜鉛を有する負極合剤と、

水酸化バリウムが添加された電解液と、

亜鉛、または亜鉛より水素過電圧の高い金属または合金の層からなる最外層が形成された集電体とを有することを特徴とするアルカリ電池。

【請求項２】

前記負極合剤には、硫酸インジウム、スルファミン酸インジウム、スズ酸カリウム、スズ酸ナトリウムから選ばれる１種以上の化合物が添加されていることを特徴とする請求項１に記載のアルカリ電池。

【請求項３】

前記電解液には、硫酸インジウム、スルファミン酸インジウム、スズ酸カリウム、スズ酸ナトリウムから選ばれる１種以上の化合物が添加されていることを特徴とする請求項１または２に記載のアルカリ電池。

【請求項４】

前記最外層が、インジウム、スズ、亜鉛インジウムのいずれかを含むことを特徴とする請求項１～３のいずれか一項に記載のアルカリ電池。

【請求項５】

前記電解液が水酸化カリウム系であることを特徴とする請求項１～４のいずれか一項に記載のアルカリ電池。

【請求項６】
前記電解液が水酸化ナトリウム系であることを特徴とする請求項１～４のいずれか一項に記載のアルカリ電池。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【産業上の利用分野】
本発明は、無水銀亜鉛粉末を負極活物質とし、正極活物質として、酸化銀、二酸化マンガン、酸素等を用いるアルカリ電池およびアルカリ電池を用いた時計に関するものである。
【０００２】
【従来の技術】
アルカリ電池に用いられる亜鉛粉末は、アルカリである電解液により腐食溶解され、それに伴う水素ガス発生や電池性能における自己放電が大きいといった課題があった。また、亜鉛と接触する銅等の集電体により電池を形成しそこからも水素ガスが発生していた。従来、これを防ぐ対策として、亜鉛を水素過電圧の高い水銀でこう化したり、電解液に酸化亜鉛を飽和近くまで加えることが行われていた。
【０００３】
しかし、近年使用済みの乾電池からの水銀による環境汚染が懸念されるようになり、種々の低水銀、無水銀化のための研究が行われるようになってきた。亜鉛を合金化したり、集電体をめっきしたり、電解液に無機有機のインヒビターを加えたりすることがそれである。
【０００４】
亜鉛を合金化することは、かなり以前から行われておりビスマス、インジウム、鉛等の金属が検討されてきた。特許としても数多く出願されており、例えば、公２５－２７８２２、公３３－３２０４、公６３－３９４２、開１－１０８６１等がある。
【０００５】
無機インヒビターとしては、インジウム化合物である酸化インジウム、水酸化インジウムが多く研究され、特許としても数多く出願されている。例えば、特公昭５１－３６４５０、特開昭４９－９３８３１、特開昭４９－１１２１２５、特開昭５９－１８６２５５、特開昭５９－１８６２５６、特開平４－２６０６１がそれである。アルカリ土類金属の化合物を用いものには開４９－８７２７、開４９－９３８３１、開４９－１２１９２６等がある。有機インヒビターとしては開２－８６０６４、開－３－２９２７０等がある。
【０００６】
一方、集電体においては表面を水素過電圧の高いインジウムやスズをめっきなどの方法でコーティングし、亜鉛との接触による電池の形成を阻止し水素発生を抑えることが行われていた。特許としては、開５２－７４８３４、開５２－９８９２９、開６０－２２１９５８、公５２－４２２１１等がある。
【０００７】
従来、このように個々の技術として検討されてきたが、水銀という強力な防食剤があったため、それぞれの技術の特性を理解し組み合わせによる最適化ということあまり行われなかった。
【０００８】
【発明が解決しようとする課題】
亜鉛の腐食溶解を防ぐために加えられる水銀は、コスト的に高いばかりでなく、環境を汚染するという大きな問題を含んでいる。また、酸化亜鉛の添加も電解液の粘度を高め伝導率を低下させるという課題を含んでいる。
【０００９】
無機インヒビターとしての酸化インジウム、水酸化インジウムも多くの問題を含んでいる。
酸化インジウムはかせいアルカリである電解液への溶解が極めて悪く、亜鉛粉末や集電体との接触により水素ガスを発生してしまう。これは、酸化インジウムの溶解性が悪く、亜

鉛表面や集電体表面を十分に被覆するだけのインジウムイオンを供給できないことと、製造上の不可避不純物により導電性をもってしまった酸化インジウムが亜鉛や集電体と接触し局部電池を形成してしまったためと考えられる。

【００１０】

水酸化インジウムは酸化インジウムに比べると多少かせいアルカリの電解液に溶解し、その溶解性は、粒子の大きさや結晶性に関係するといわれるが、硫酸インジウム、スルファミン酸インジウム、塩化インジウム等のインジウム化合物に比べると極めて溶解しにくい。そのため、酸化インジウムと同様の課題を生じる。また、両性金属であるインジウムは、水酸化イオンとポリイオンを生じ（無機化学シリーズ７　配位立体化学　著者　新村陽一　発行所　株式会社倍風館　６５～６６記述と類似のもの）電解液の粘度を増大するため、電解液の伝導度を落とし電池性能を低下させる。

【００１１】

電解液に溶解し易いインジウム化合物をインヒビターとして用いることは、従来の溶けにくいインヒビターを用いる場合よりかなりの効果が認められる。しかし、さらにインジウム化合物の特性を活かすには以下のような問題点も解決する必要がある。

【００１２】

亜鉛の電極電位は、インジウムの析出電位より低いため、インジウムイオンが電解液中に存在すると、亜鉛および亜鉛と接触している集電体上にインジウムが金属として析出する。しかし、インジウムの析出反応に伴い競争反応として水素発生を伴うため、アルカリ電池の液漏れや膨らみといった不良の発生原因となっていた。また、析出しなかったインジウムイオンが水酸化物として沈澱し電解液の導電率を低下させるという問題点があった。

【００１３】

インジウム化合物の他には、スズ、鉛といった水素過電圧の比較的高い金属の化合物がインヒビターとして用いられているが次のような課題点があった。

これらの金属の金属化合物から電解液に供給される金属イオンは亜鉛や集電体表面で還元され金属として析出する。しかし、一種類の金属で表面を覆うと結晶粒が粗大化し、均一に表面を覆うことが出来ず効果が半減してしまう。単一の金属で水素発生を抑えて、しかも放電特性も向上させるということは困難である。また、インジウムなどの化合物は高価であるため、１種だけで使用するとコスト的に高価になる。

【００１４】

亜鉛の腐食溶解は、亜鉛自体がアルカリ液中の水や水酸基により侵される場合と、亜鉛より貴である集電体の銅や真鍮等の金属との接触により局部電池を形成し溶解してしまうことが考えられる。　　そこで、亜鉛に水素過電圧の高い金属を添加し合金化し、腐食溶解を抑制しようという試みが最も多くなされてきた。特にインジウムを加えた場合はその効果が顕著に表れることが知られている。インジウムを例えば４００ｐｐｍ以上と比較的高濃度に加えた亜鉛を用いた場合は、集電体の銅等の接触によりインジウムや亜鉛の一部が一旦溶け出す。次に溶け出したインジウムイオンが集電体上に析出し、インジウムの膜を集電体上に形成するという機構により亜鉛の腐食溶解が抑制されることが考えられる。しかし、亜鉛と集電体の接触の初期においては、集電体上で還元されるインジウムイオンの量が極めて少ないため、水素が還元され水素ガスが発生してしまうという問題点があった。

【００１５】

亜鉛や集電体を亜鉛より貴な金属の化合物であるインヒビターにより腐食溶解を抑制しようという試みが最も多くなされてきた。しかし、従来の鉄などの不純物の多い亜鉛では、インヒビターを多く用いなければならず、例えば医薬用外劇物で公害物質に成り得る一酸化鉛などを多くいれなければ亜鉛の腐食溶解を抑制することができなかった。さらに、一酸化鉛やインジウム化合物を多くいれると針状結晶が析出し、セパレーターを突き破り短絡を起こしてしまう問題点もあった。

【００１６】

次に課題をアルカリ電池の中のコインまたはボタン型酸化銀電池に絞って考えると、コイ

ンまたはボタン型酸化銀電池は、汞化亜鉛を用いてきたため、水素ガス発生、自己放電等の課題を免れたといっても過言ではない。
近年、亜鉛粉末への添加剤、セパレータ、シール剤の改良、ゲル化剤の変更等の努力により、筒型のアルカリ電池は無水銀化されてきた。しかし、構造的に水素ガスの逃げ場のないコインまたはボタン型酸化銀電池では、ガス圧により膨らみや液漏れが起こったり、自己放電等の課題がありの無水銀化は達成されていない。

【００１７】

ここまで、従来のインヒビターや電池の水分量におけるの問題を記してきた。これらの改良により、アルカリ電池特性はかなり改良できる。しかし、水銀を取り除いた穴を埋めるまでには至っていない。さらに、改善するための課題について以下に記す。

【００１８】

従来の無機インヒビターだけを用いた場合、実際の電池では電解液の量はかなり少ないため集電体上に均一にインヒビターが行き渡らず金属コーティングされなかったり、負極合剤と集電体の間に気泡があるとそこだけ全く金属コーティングがなされない場所もできてしまうという問題があった。

【００１９】

集電体をインジウムやスズなどの金属で作製することあるいは、これらの金属でめっきすることはかなり有効な手段である。
しかし、スズを用いた場合は、銅の集電体を用いた場合よりは水素ガス発生を抑制できるが、水銀を用いた場合に匹敵するほどの効果は得られていない。

【００２０】

インジウムを用いた場合は、スズより確かに効果は大きいものの原料が高価でコストアップになってしまうという問題点があった。めっきのインジウムでは、つきまわりが悪く、均一な膜にならなかったり、表面に不純物が残ってしまい効果が薄れてしまうという問題点があった。

【００２１】

また、金属をコーティングした集電体だけでインヒビターを用いない場合は、放電途中で保存した場合の水素ガス発生への対策が不十分であるという問題があった。
さらに、従来効果のあるとされている有機インヒビターであるフッ化炭素・ポリオキシエチレン系やポリオキシエチレンアルキルアミド等を用いても十分な自己放電低下阻止を確保することはできなかった。

【００２２】

つまり、従来のそれぞれの防食法では十分な効果が得られないという問題点があることがわかった。それぞれのインヒビターの役割を再考察した結果、亜鉛または亜鉛より水素過電圧の高い金属をコーティングした集電体と各種インヒビターと併用することによりさらによい効果が表れることを見いだした。

【００２３】

さらに高容量を目指すには、水銀がなくなったことによる電池容量の低下を補わなければならないという課題がある。筒型アルカリ乾電池においては、活物質である亜鉛粉末を増加することが行われているが、スペース的に余裕のないボタン型またはコイン型アルカリ電池ではそれがほとんど不可能であるという問題点があった。

【００２４】

一方、水銀を含むアルカリ電池を搭載した時計と言う視点でみると、電池交換においては水銀を含む電池は小売り店で回収されるが、時計本体が廃棄されると公害物質である水銀も捨てられるという問題点があった。特に、近年の時計の低価格化に伴い、電池の寿命切れで廃棄させる時計の数が増加する可能性がある。

【００２５】

【課題を解決するための手段】

電解液または負極活物質中に硫酸インジウム、スルファミン酸インジウム、塩化インジウム等のインジウム化合物をインヒビターとして添加し、インジウムイオンを亜鉛や集電体

を覆うに十分な量を電解液中に存在させれば、インジウムを亜鉛および負極集電体にすみやかに析出させることが出来る。水素過電圧が大きいインジウムで亜鉛および集電体を覆うことにより、これらの腐食溶解を防ぐことが出来る。

【００２６】

さらに、これらのインヒビターを効果的に活用するために、予め電解液に錯化剤を添加し、インジウム化合物の溶解により生成するインジウムイオンを錯化することにより、インジウム析出時の水素発生や析出しなかったインジウムが水酸化物として沈澱し電解液の導電率を低下させるという課題を解決できる。

【００２７】

一種類の金属の化合物だけのインヒビターを用いることによる問題は、電解液または負極活物質中にインジウム化合物、４価のスズを含むスズ化合物、酸化鉛から選ばれる２種以上の化合物を添加し、これらの化合物に含まれる金属を合金として亜鉛および負極集電体に析出させるさせることにより解決できる。単一の金属被膜だけでは得られない特性を２種以上の金属を析出させることにより得られる。

【００２８】

インジウムを比較的高濃度に加えた亜鉛を用いた場合は、亜鉛から溶け出したインジウムイオンが集電体上に析出し、インジウムの膜を集電体上に形成するという機構により亜鉛や集電体の腐食溶解が抑制されることが考えられる。しかし、亜鉛と集電体の接触の初期においては、集電体上で還元されるインジウムイオンの量が極めて少ない。そのため、電解液または負極活物質中に亜鉛より貴なインジウム化合物、４価のスズを含むスズ化合物、酸化鉛から選ばれる１種以上の化合物をインヒビターとして添加し、金属イオンを亜鉛や集電体を覆うに十分な量を電解液中に存在させれば、鉛を亜鉛および負極集電体にすみやかに析出させることができ、水素発生を抑制することができる。この場合、亜鉛粉末中のインジウムの量にもよるがインヒビターの添加量は、亜鉛粉末に対し１０～１０００ｐｐｍ程度が好ましい。添加量が少ないと亜鉛や集電体を十分に被覆することができないし、添加量が多すぎる場合は、針状結晶がセパレーターを貫通し短絡を引き起こすという弊害がある。

【００２９】

鉄の含有率が亜鉛重量に対し４ｐｐｍ以下である無水銀亜鉛粉末を用い、電解液または負極活物質中にインヒビターとして亜鉛より貴なインジウム化合物、４価のスズを含むスズ化合物、酸化鉛から選ばれる１種以上の化合物を添加し、イオンを亜鉛や集電体を覆うに十分な量を電解液中に存在させれば、亜鉛より貴な金属の被膜を亜鉛および負極集電体にすみやかに析出させることができ、亜鉛の腐食溶解およびそれに伴う水素発生を抑制することができる。この場合、インヒビターの添加量は、亜鉛粉末に対し１０～１０００ｐｐｍ程度が好ましい。添加量が少ないと亜鉛や集電体を十分に被覆することができないし、針状結晶がセパレーターを貫通し短絡を引き起こすという弊害がある。

【００３０】

負極活物質に水素過電圧を高める効果や粉末作製時に粒形を整える効果があるといわれるガリウム、インジウム、鉛、ビスマス、アルミニウム、カルシウム等の金属を少なくとも一種以上含む無水銀亜鉛を用い、水酸化カリウム系の電解液の場合は電池内の水の量が無水銀亜鉛重量１ｍｇあたり０．３１～０．５７ｍｇ（または、常温で０．３１～０．５７μＬ）、水酸化ナトリウム系の電解液の場合は電池内の水の量が無水銀亜鉛重量１ｍｇあたり０．３２～０．５９ｍｇ（または、常温で０．３２～０．５９μＬ）とすることにより、ガス発生量が０．０３μＬ／ｇ／ｄａｙ以下かつ自己放電率が４％／年以下であるコインまたはボタン型酸化銀電池を製造することができる。

【００３１】

さらに、水銀を含有する電池性能に近づけるためには、種々の技術を組み合わせて用いる必要がある。

インジウム、鉛、ビスマス、カルシウム、アルミニウム等の金属を添加した無水銀亜鉛合金粉末と電池内の水分を保つためのゲル剤を負極合剤とし、最外層が亜鉛または亜鉛より

水素過電圧の高い金属によりコーティングされた集電体を用い、さらに電解液または負極活物質中にインジウム化合物、酸化鉛、アルカリ土類金属の水酸化物、ポリオキシエチレン基を持つ界面活性剤から選ばれるインヒビターを添加することにより、水素ガス発生が少なく電気特性の良好な電池を得ることができる。

【００３２】

特に、集電体のコーティングにおいては、必須元素として亜鉛を含み、選択元素としてインジウム、鉛、スズから選ばれる１種以上を含む合金層を設けることにより、水素ガス発生を抑制でき、しかもコスト的に有利なアルカリ電池を提供することができる。

【００３３】

さらに、水銀をなくしたことで自己放電が増加し容量が低下するという問題があるが、ある程度集電体の亜鉛合金層を厚くすることにより、電池缶内のスペースをあまり変化させずに電池の容量を増加することができる。

【００３４】

【作用】

硫酸インジウム、スルファミン酸インジウム、塩化インジウム等のインジウム化合物は濃厚かせいアルカリ溶液で溶解し、めっきで言うカソード還元可能なアルカリ錯イオンを形成する。

【００３５】

インジウムのアルカリ錯イオンは、自己の還元電位より低い電位を示す亜鉛表面還元されインジウムが金属としてすみやかに析出する。また、銅等の集電体は亜鉛と接触しているため、亜鉛と同じ電位になり、インジウムが同様に析出する。初期的に亜鉛および集電体表面がインジウムで覆われると、表面は総てインジウムの電位となり電気化学的な駆動力が失われるため、それ以上インジウムは析出しなくなる。しかし、放電により新たに亜鉛面が露出すれば、アルカリ錯イオンとして存在するインジウムが速やかに還元され析出する。

【００３６】

インジウム化合物のインヒビターは錯化剤を加えることによりさらに効果的に機能する。インジウムのアルカリ錯イオンや水和したインジウムイオンは不安定であるため、錯化剤がないと沈澱して電解液に溶けなかったり、溶けても僅かな環境の変化により水酸化物として沈澱したり、ポリイオン（無機化学シリーズ７配位立体化学　著者　新村陽一　発行所　株式会社倍風館　６５～６６記述と類似のもの）として粘凋溶液に変化しやすいためである。また、インジウムのアルカリ錯イオンや水和したインジウムイオンは、不安定で析出電位は低いが電位の範囲が広く析出時に水素ガス発生も誘起されてしまう。そのため、酒石酸塩やＥＤＴＡで錯化すれば、安定な錯イオンとなりインジウムの析出電位の範囲を狭くでき、しかも水素の析出電位から分離することができ、水素発生を伴わずインジウムだけを析出することが出来る。

【００３７】

インジウム以外に、スズや鉛も、亜鉛よりイオン化傾向が小さいため、電解液中にこれらの金属のイオンを存在させれば、亜鉛表面にこれらの金属を析出させることが出来る。また、集電体は亜鉛と接触しているため、亜鉛と同じ電位になり、前記の金属が析出する。インジウム化合物、４価のスズを含むスズ化合物、酸化鉛等を混ぜることにより、腐食溶解がさらに抑えられることの作用は定かではないが次のようなことが考えられる。

【００３８】

ひとつは、これらの金属が亜鉛や集電体上に析出するさいに合金化が起こるのではないかということである。合金化は、析出金属の結晶を微細化し、均一な欠陥のない膜で亜鉛および集電体の表面を覆う。例えば、インジウム－スズの合金であれば、アトミック％で約５０：５０の共晶点付近の組成を狙えば結晶は微細化する。３元系の合金であれば結晶はさらに複雑化し、結晶粒が粗大化するのを阻止するため均一な膜が得られやすくなる。

【００３９】

もうひとつは、それぞれの金属の持つ特性が混ぜることにより同時に活かせることである

。特に、鉛においては、単独に用いると針状結晶が析出し、亜鉛や集電体の表面を均一に覆うことが出来ず、効果がそれほどでない。しかし、電池組立時にインジウム化合物や４価のスズ含むスズ化合物含む電解液を先にいれ、次に酸化鉛を含む電解液をいれると、亜鉛や集電体は比較的均一な膜を形成するインジウムやスズ覆われ次に鉛の針状結晶を有する膜で覆われる。均一なインジウムやスズの膜は、亜鉛や集電体の腐食溶解を抑制し、針状結晶を有する鉛の膜は亜鉛や集電体の電気的なコンタクトを強め、耐衝撃性や放電特性を高める。

【００４０】

純亜鉛等の水素発生の大きい負極活物質では、表面での金属の析出と競争反応として起こる水素発生のため均一の膜ができにくく、析出金属の効果が少なくなる。そのため、亜鉛にインジウム、ビスマス、鉛、アルミニウム、カルシウム、ガリウム等を加え、ある程度水素発生を抑制した負極活物質を用いた法が効果的である。

【００４１】

亜鉛に水素過電圧の高い金属を添加し合金化し、腐食溶解を抑制しようという試みが最も多くなされてきた。特にインジウムを加えた場合はその効果が顕著に表れることが知られている。インジウムを例えば４００ｐｐｍ以上と比較的高濃度に加えた亜鉛を用いた場合は、集電体の銅等の接触によりインジウムや亜鉛の一部が一旦溶け出す。次に溶け出したインジウムイオンが集電体上に析出し、インジウムの膜を集電体上に形成するという機構により亜鉛の腐食溶解が抑制されることが考えられる。しかし、亜鉛と集電体の接触の初期においては、集電体上で還元されるインジウムイオンの量が極めて少ない。そのため、電解液または負極活物質中に亜鉛より貴なインジウム化合物、４価のスズを含むスズ化合物、酸化鉛から選ばれる１種以上の化合物をインヒビターとして添加し、金属イオンを亜鉛や集電体を覆うに十分な量を電解液中に存在させれば、鉛を亜鉛および負極集電体にすみやかに析出させることができ、水素発生を抑制することができる。

【００４２】

亜鉛中に鉄が多いと、亜鉛表面で鉄が露出しているところが多くなってしまう。表面の亜鉛と鉄は電解液中で局部電池を形成し、亜鉛が溶解し鉄からは水素が発生することになる。水素が発生している場所はインヒビターによる被膜が形成されにくく、インヒビターの効果が得られにくい。

【００４３】

鉄の含有率が亜鉛重量に対し４ｐｐｍ以下である無水銀亜鉛粉末を用い、電解液または負極活物質中にインヒビターとして亜鉛より貴なインジウム化合物、４価のスズを含むスズ化合物、酸化鉛から選ばれる１種以上の化合物を添加し、イオンを亜鉛や集電体を覆うに十分な量を電解液中に存在させれば、亜鉛より貴な金属の被膜を亜鉛および負極集電体にすみやかに析出させることができ、亜鉛の腐食溶解およびそれに伴う水素発生を抑制することができる。

【００４４】

インヒビターの添加量は、亜鉛粉末に対し１０～１０００ｐｐｍ程度が好ましい。添加量が少ないと亜鉛や集電体を十分に被覆することができないし、針状結晶がセパレーターを貫通し短絡を引き起こすという弊害がある。

一般にガリウム、インジウム、鉛、ビスマスは水素過電圧が高く、亜鉛に加えると水素ガス発生を抑制するといわれている。アルミニウム、カルシウムはアトマイズによる亜鉛粉末製造時に表面を滑らかにし、亜鉛粉末の表面積を減少させ、同様に水素ガス発生を抑制するといわれている。

【００４５】

また、作用は定かではないが電解液を液漏れの許す限り多くすることで、水素ガス発生および自己放電を抑制することができる。さらに電解液を増やすことにより、水素ガス発生および自己放電を抑制するために加えるインヒビターの絶対量を増やすことも可能となり、インヒビター効果も増加することが考えられる。

【００４６】

無水銀電池がこう化亜鉛の入った電池の性能に近づくためには、種々の技術の特徴を理解しそれらを組み合わせて用いなければならない。以下、個々の技術の作用について示す。亜鉛にインジウム、鉛、ビスマス、カルシウム、アルミニウム等の金属を添加するのは、大まかに言うと腐食溶解を防止し水素ガス発生を抑制するためである。しかし、各添加金属の役割はさまざまである。インジウム、鉛、ビスマス等の水素過電圧の高い金属は、亜鉛と合金化し水素過電圧を高め腐食溶解を防止する。一方、カルシウムやアルミニウムは、アトマイズによる作製時、合金表面を滑らかにする結果、電位分布を平均化し亜鉛粒子の表面積を低下させるため、腐食溶解防止に有効である。また、腐食溶解で亜鉛表面に水素が発生するとそこにインヒビターが供給されずインヒビターの効果も発揮できない。その意味でも本発明の金属添加による亜鉛の合金化は重要である。

【００４７】

ゲル剤として用いる架橋型ポリアクリル系の吸水性ポリマーは保水性が強く、電解液が、蒸発したり、必要以上にセパレーターや正極側に移動するのを防ぐ。そのため、インヒビターが隅々まで行き渡ったり、放電末期の液不足による内部抵抗の上昇を抑制したりすることができる。

【００４８】

集電体の最外層に亜鉛または亜鉛より水素過電圧の高い金属の層を形成するのは、負極活物質である無水銀亜鉛粉末と集電体の銅が接触し電池を形成しそこからも水素ガスが発生するのを防ぐためである。また、集電体を含む負極缶のプレス加工後に、亜鉛または亜鉛より水素過電圧の高い金属の層を形成すれば、加工時に集電体側に付着してしまった鉄等の不純物を遮蔽することができる。

【００４９】

特に、集電体表面に必須元素として亜鉛を含み、選択元素としてインジウム、鉛、スズから選ばれる１種以上を含む合金層を設けることは有効である。集電体表面と負極活物質である無水銀亜鉛表面の電位がほぼ等しくなるためである。そのため、集電体と負極活物質である無水銀亜鉛粉末が接触しても局部電池を形成しそこから水素ガスが発生することがなくなる。

【００５０】

集電体に亜鉛のみをめっきしても、電位差がなくなり効果が期待されそうであるが、めっき等で析出させた亜鉛は非常に活性で腐食され易いため水素ガス発生を抑制する効果は少ない。そのため、亜鉛中にインジウムや鉛を数１０ｐｐｍ以上加えた合金をめっきする必要がある。めっき処理においては、めっき液は一般の亜鉛めっき液に数１０～数１０００ｐｐｍインジウム化合物や鉛化合物やスズ化合物を加えたものを用い、陽極は亜鉛合金を用いれば良い。例えば、硫酸亜鉛系のめっき液の場合は硫酸インジウムを、シアン系のめっき液の場合はシアン化インジウムを加えれば良い。

【００５１】

インヒビターには無機系と有機系がある。そのなかでも無機インヒビターは大別すると２種類ある。一つは亜鉛より貴で水素過電圧の高い金属の化合物である。例えば、前述の硫酸インジウム、スルファミン酸インジウム、塩化インジウム、水酸化インジウム等のインジウム化合物がそれであり、これらは濃厚かせいアルカリ溶液で溶解し、めっきで言うカソード還元可能なアルカリ錯イオンを形成する。インジウムのアルカリ錯イオンは、自己の還元電位より低い電位を示す亜鉛表面で還元されインジウムが金属としてすみやかに析出する。初期的に亜鉛がインジウムで覆われると、表面は総てインジウムの電位となり電気化学的な駆動力が失われるため、それ以上インジウムは析出しなくなる。しかし、放電により新たに亜鉛面が露出すれば、アルカリ錯イオンとして存在するインジウムが速やかに還元され析出する。そのため、放電を途中でやめ保存した場合でも水素ガス発生が少なく、自己放電率を小さくするという効果がある。

【００５２】

亜鉛と接触している銅等の集電体上でも自己の還元電位より低い電位を示すためインジウムのアルカリ錯イオンは還元されインジウムが金属としてすみやかに析出する。しかし、

実際の電池では電解液の量はかなり少ないため集電体上に均一にインヒビターが行き渡らず金属コーティングされなかったり、負極合剤と集電体の間に気泡があるとそこだけ全く金属コーティングがなされない場所もできてしまい十分な効果が発揮できなかった。一酸化鉛や４価のスズ化合物もこの種の無機インヒビターである。

【００５３】

無機インヒビターのもう一つは亜鉛より卑な金属または非金属の酸化物や水酸化物である。作用は定かではないが、水素ガス発生の抑制と電気特性改善に効果があり、代表的なものにアルカリ土類金属の水酸化物である水酸化バリウムなどがある。しかし、最外層に亜鉛または亜鉛より水素過電圧の高い金属の層を有さない集電体を用いた場合は、集電体と亜鉛の接触による水素ガス発生が大きすぎその効果がほとんど表れない。

【００５４】

有機系の界面活性剤は、親水基が亜鉛表面に吸着し疎水基が水や水酸基が表面に近づくのを抑えるため亜鉛の腐食溶解を抑制する。効果としては、アルカリ金属の水酸化物に類似しており、最外層に亜鉛または亜鉛より水素過電圧の高い金属の層を有する集電体と併用することが望ましい。

【００５５】

また、作用は定かではないがポリオキシエチレンアルキルアミドと水酸化バリウム等のを併用すると著しい水素ガス発生抑制効果が得られる。ただし、有機界面活性剤はインジウム化合物や一酸化鉛との併用において亜鉛や集電体表面に過剰に吸着し、表面での還元を阻害する可能性があるため、添加量は効果のでる範囲で極力少なめにすることが望ましい。

【００５６】

亜鉛または亜鉛より水素過電圧の高い金属の集電体へのコーティングは亜鉛と集電体の接触による水素ガス発生を抑え、インジウム化合物や一酸化鉛は部分放電後の自己放電を抑え、アルカリ土類の水酸化物は電気的な特性を改善するというそれぞれの役割があり、それらを併用したとき最大の効果が得られることを見いだした。すなわち、最外層に亜鉛または亜鉛より水素過電圧の高い金属の層を有する集電体を用い、インヒビターとしてインジウム化合物、酸化鉛、アルカリ土類金属の水酸化物、ポリエチレンオキサイドを持つ界面活性剤から選ばれる１種以上の物質を添加し、アルカリ電池を作製すれば、未使用時および部分放電後の自己放電率が小さくしかも電気特性の良いものが得られる。

【００５７】

集電体に亜鉛合金をコーティングした場合、亜鉛合金はそのまま負極活物質となるため、集電体表面の亜鉛合金層を厚くすることにより、無水銀化で目減りした電池容量を補填することができる。例えば、直径６ｍｍの集電体に１０μｍめっきすると、亜鉛の比重は７．１３であるから負極活物質量は２ｍｇ増えることになる。亜鉛粉末としての負極活物質量が３０ｍｇとすると電池缶内のスペースをあまり変化させずに約６．７％容量を増加できることになる。ただし、粉末の負極活物質にに比べると表面積が小さいため大電流は期待できない。しかし、時計用電池のように微小放電を行う電池の容量向上には最適である。

【００５８】

また、亜鉛合金めっきを厚くすることは、電池缶の加工においても有利である。一般に負極集電体を有する負極缶はフープ材を打ち抜いてつくることが多い。この場合、フープ材の集電体となる側に厚めに亜鉛合金をめっきしておけば、加工において下地である例えば銅などの金属が露出する確立が減少することになる。

【００５９】

【実施例】

以下、実施例により本発明を説明する。

実施例１～３、比較例１により、本発明のインジウム化合物を用いた場合の効果について説明する

＜実施例１＞

容量２５ｍｌでガス発生量がわかるように目盛りのついた特製の試験管にアトマイズ法で作製したビスマス、インジウム、鉛をそれぞれ５００ｐｐｍ含む亜鉛粉末２ｇと面積０．６ｃ、厚さ０．１ｍｍの集電体と同じ材料である銅片を予め入れ、そこにテストする電解液を加え、６０℃に加温し、発生する水素ガスの容積を７日間測定した。テストの繰り返し数は１０回とし、結果はその平均値を用いた。電解液は、水酸化カリウム系の場合水酸化カリウム３０重量％で酸化亜鉛を飽和近くまでいれた液を、水酸化ナトリウム系の場合水酸化ナトリウム２５重量％で酸化亜鉛を飽和近くまでいれた液をベースにし、それにインジウム化合物を添加して調整した。

【００６０】

硫酸インジウムは日本化学産業株式会社製、スルファミン酸インジウムは同じく日本化学産業株式会社製の３５％溶液、塩化インジウムは和光純薬株式会社製、シアン化インジウムは伊藤薬品株式会社製を用いた。ンジウム化合物の添加量は、電解液に対し１０００ｐｐｍとした。結果を表１の水素発生量に示した。単位はμＬ／ｇ／ｄａｙ。

【００６１】

＜比較例１＞

実施例１と同様の試験で本発明のインジウム化合物をいれないもの、および酸化インジウムを電解液に対し１０００ｐｐｍ入れたものの測定を行った。酸化インジウムは関東化学株式会社製を用いた。結果を同じく表１の水素発生量に示した。単位はμＬ／ｇ／ｄａｙ。

【００６２】

【表１】

水素発生および電池試作テスト結果

実施例実験	電解液	ｲﾝｼﾞｳﾑ化合物 1000ppm	水素ｶﾞｽ発生量 μL/g/day	放電指数
1	KOH系	硫酸ｲﾝｼﾞｳﾑ	24.29	102
2	KOH系	ｽﾙﾌｧﾐﾝ酸ｲﾝｼﾞｳﾑ	30.51	102
3	KOH系	塩化ｲﾝｼﾞｳﾑ	35.40	101
4	KOH系	ｼｱﾝ化ｲﾝｼﾞｳﾑ	20.66	103
5	NaOH系	硫酸ｲﾝｼﾞｳﾑ	18.11	102
6	NaOH系	ｽﾙﾌｧﾐﾝ酸ｲﾝｼﾞｳﾑ	27.43	102
7	NaOH系	塩化ｲﾝｼﾞｳﾑ	29.67	102
8	NaOH系	ｼｱﾝ化ｲﾝｼﾞｳﾑ	14.21	103
比較例実験				
9	KOH系	－	516.63	100
10	KOH系	酸化ｲﾝｼﾞｳﾑ	196.10	97
11	NaOH系	－	420.36	100
12	NaOH系	酸化ｲﾝｼﾞｳﾑ	150.88	97

図１に水酸化カリウム系の電解液を用いたサンプルの試験日数に対する水素ガス発生量を示した。図中の１に示したインジウム化合物未添加のものは試験日数に対し、指数関数的に水素発生量が増加することがわかった。本発明のインジウム化合物である図中の２の硫酸インジウムを添加したものは、水素ガスの発生を抑えていることがわかる。図中の３の酸化インジウムを加えたものは、前半の水素ガス発生が多い。これは、酸化インジウムの溶解性が悪く、電解液へのインジウムイオンの供給が十分でなく、亜鉛および銅の表面を被覆するのに時間がかかるためと考えられる。

【００６３】

また、前半において未添加のものより悪い結果になっているのは、やはり酸化インジウム

が亜鉛や集電体と接触し局部電池を形成してしまったためと考えられる。シアン化インジウムは特性的に良好な結果を示したが、新たなる公害問題を発生する可能性があるため使用しないことが望ましい。

【００６４】

＜実施例２＞

正極缶に電解液の一部と酸化銀に合剤をいれて成形したペレット１１６ｍｇ（酸化銀含有率９８％）をいれ、ポリエチレンのセパレータ、セロファンのセパレータのせる。次にナイロンのガスケットを正極缶に押し込め、含浸材、ゲル化剤、亜鉛粉末３０ｍｇ、インヒビター等を加え、電解液の残りを適下した後負極缶をのせて封口しボタン型酸化銀電池を各種類１００個ずつ作製した。実施例１と同じ亜鉛と表１の電解液を用い、電池サイズはＳＲ６２１型とした。

【００６５】

ただし、インジウムの添加量は、亜鉛量に対して１０００ｐｐｍとした。結果を表１の放電指数に示した。放電特性は、抵抗２００Ωを用い、電解液が水酸化カリウム系の場合は直流法、水酸化ナトリウムの場合はパルス法で測定した。いずれの場合も、インヒビター無添加を放電指数１００とした。結果からもわるように、本発明のインジウム化合物は、放電特性においても有効であることがわかった。

【００６６】

＜実施例３＞

実施例２同様にして水素を透過させるために特別につくったポリプロピレンのガスケットを用いボタン型酸化銀電池を作製した。作製した酸化銀電池１０個を高温槽中の流動パラフィンで満たしたガラスの容器にいれ、上部に目盛りのついた捕集管を取り付け、発生する水素ガスの量を測定した。この状態で約１年の期間に相当するといわれる６０℃、２０日間保ち、２０日後の水素ガス発生量を調べた。インヒビターとしは、硫酸インジウムを用い亜鉛の重量に対し１０ｐｐｍ～５％の濃度でテストをした。評価結果を図２に示した。図より１００ｐｐｍ～１％でインヒビターが効果的に働くことがわかる。

【００６７】

ポリプロピレンのガスケットをナイロン製のものにもどし、ガス発生の少なかった硫酸インジウム濃度１００ｐｐｍ～１％の範囲でボタン型酸化銀電池を作製した。作製した酸化銀電池を同様に１０個　２５℃に保った高温槽中の流動パラフィンで満たしたガラスの容器にいれ、上部に発生する水素ガスの捕集管を取り付けた。６０℃、２０日間後では、水素ガス発生、缶の膨らみ、液漏れは認められなかった。硫酸インジウムでは亜鉛に対して１００ｐｐｍ～１％濃度で有効であったが他のインジウム化合物でもモル数を合わせ、濃度範囲を決定することにより同様の効果が認められた。

【００６８】

実際の電池試作では、実施例１の実験の水素ガス発生量より小さい値となっている。これは、実施例１で用いた銅片が実際の集電体の構造と違うことや発生した水素ガスの１部が酸化銀の還元によって消費されてしまったことなどが考えられる。実施例１の方法は水素ガス発生の量オーダーは違うが、実際の電池での水素発生を予測する代用特性を見る方法としては十分なものである。

【００６９】

実施例４～７により、インジウム化合物と本発明の錯化剤を用いた場合の効果について説明する

＜実施例４＞

水酸化カリウム３０重量％の電解液に作用極として１ｃｍ２　の白金極、対極として同様に１ｃｍ２　の白金極、参照極として東亜電波工業株式会社製比較電極ＨＣ－２０５Ｃを用いインジウム析出時の電流電位曲線を求めた。電位はプラス側からマイナス側へ１００ｍＶ／秒の速さで走査した。各電位に対する電流は、電極での反応を示し、例えばインジウムが析出したり、水素ガスが発生したりなどの還元反応が起こればそれに起因する電流が流れる。

【００７０】
図３に結果を示した。図中の４は電解液にスルファミン酸インジウムを０．１ｍｏｌ／Ｌ加えた場合で、参照極に対し－１．１Ｖ付近から電流が流れ出し、水素発生を伴いインジウムが析出する。５は電解液に０．１ｍｏｌ／Ｌの酒石酸カリウムを加えた後、スルファミン酸インジウムを０．１ｍｏｌ／Ｌ加えた場合の電流電位曲線である。インジウムは－１．４Ｖ付近で析出し、水素は－２．０Ｖ付近以下で発生することがわかった。これは、電極表面に水素過電圧の高いインジウムが析出したため、水素発生の電位がマイナス側にシフトしたものと考えられる。
【００７１】
これにより、インジウムの析出と水素発生の電位を分離することが出来た。実際の電池でもインジウムが先に析出すれば水素ガス発生はさらに小さくなるものと考えられる。電解液にスルファミン酸インジウムと酒石酸カリウムを加える場合、スルファミン酸インジウムを先に加えると水酸化インジウムやポリイオンが生成し、白濁するが、酒石酸カリウムを先に入れると白濁しない。
【００７２】
図３の６に電解液にスルファミン酸インジウムを０．１ｍｏｌ／Ｌ加えた後、０．１ｍｏｌ／Ｌの酒石酸カリウムを加えた場合の電流電位曲線を示した。図中－１．４Ｖ付近で、多少インジウムと思われる小さなピークが観測されるが、インジウムは酒石酸カリウムを加えなかったときと同様参照極に対し－１．１Ｖ付近から水素発生を伴い析出し、錯化剤を加えた効果が少なくなる。これは他のインジウム化合物や錯化剤についてもいえることで、速やかにインジウムの錯イオンを形成させ、沈澱を防ぐるためには電解液に錯化剤を先に溶解しておく必要がある。
【００７３】
＜実施例５＞
水酸化カリウム３０重量％で酸化亜鉛を飽和近くまでいれた電解液に作用極として１ｃｍ２　の白金極、対極として同様に１ｃｍ２　の白金極、参照極として東亜電波工業株式会社製比較電極ＨＣ－２０５Ｃを用いインジウム析出時の電流電位曲線を求めた。図４に結果を示した。図中の７は電解液にスルファミン酸インジウムを０．１ｍｏｌ／Ｌ加えた場合で、参照極に対し－１．５６Ｖ付近から水素発生を伴い金属が析出した。この金属の析出電位は、酸化亜鉛を入れなかった場合より低いため亜鉛とインジウムの合金である可能性がある。
【００７４】
８は電解液に０．１ｍｏｌ／Ｌの酒石酸カリウムを加えた後、スルファミン酸インジウムを０．１ｍｏｌ／Ｌ加えた場合の電流電位曲線である。－１．５Ｖ付近にインジウムの析出と思われるピークがあり、その後、－１．５６Ｖ付近から水素発生を伴い金属が析出した。－１．５Ｖ付近の析出物を確認するため電位を－１．５Ｖで３０秒ホールドし析出させた金属を硝酸に浸漬した。亜鉛で有れば瞬時に溶解するが、難溶であったため析出物はインジウムまたはインジウムの多い合金であることが推測される。
【００７５】
亜鉛の電極電位は測定の結果、参照電極に対し－１．５０９Ｖであった。ちょうど錯化剤を含んだ溶液での、インジウムまたはインジウムの多い合金だけが析出する電位に相当する。つまり、インジウムまたはインジウムの多い合金が亜鉛や亜鉛と接触する集電体に析出し、亜鉛や集電体の腐食溶解を防止する。
【００７６】
＜実施例６＞
容量２５ｍｌでガス発生量がわかるように目盛りのついた特製の試験管にアトマイズ法で作製したビスマス、インジウム、鉛をそれぞれ５００ｐｐｍ含む亜鉛粉末２ｇと面積０．６ｃｍ２　、厚さ０．１ｍｍの集電体と同じ材料である銅片を予め入れ、そこにテストする電解液を加え、６０℃に加温し、発生する水素ガスの容積を７日間測定した。テストは繰り返し数１０とし、結果はその平均値を用いた。

【００７７】
電解液は、水酸化カリウム系の場合水酸化カリウム３０重量％で酸化亜鉛を飽和近くまでいれた液を、水酸化ナトリウム系の場合水酸化ナトリウム２５重量％で酸化亜鉛を飽和近くまでいれた液をベースにし、それに錯化剤、インジウム化合物を添加して調整した。
【００７８】
硫酸インジウムは日本化学産業株式会社製、スルファミン酸インジウムは同じく日本化学産業株式会社製の３５％溶液、塩化インジウムは和光純薬株式会社製、シアン化インジウムは伊藤薬品株式会社製を用いた。
インジウム化合物の添加量は、電解液に対し１０００ｐｐｍ、錯化剤の添加量はインジウムイオンのモル比で２倍過剰とした。
【００７９】
表２に錯化剤を加えずにインジウム化合物を添加したときの結果を示した。表３に錯化剤を添加した場合の水素発生量に示した。表３の水素発生指数は表２の錯化剤以外は同じ電解液を用いた試験の水素発生量を１００とした値である。
水素ガス発生量を見ると、電流電位曲線から推測されるように水素発生が抑制されていることがわかる。シアン系も効果が認められるがシアン系は新たな公害問題を導く可能性があるため用いない方が無難である。
【００８０】
【表２】

錯化剤をいれない場合の水素ガス発生および電池試作テスト結果

実施例 実験No.	電解液	インジウム化合物 1000ppm	錯化剤	水素ガス発生量 μL/g/day	放電指数
1	KOH系	硫酸インジウム	—	24.29	100
2	KOH系	スルファミン酸インジウム	—	30.51	100
3	KOH系	塩化インジウム	—	35.40	100
4	KOH系	シアン化インジウム	—	20.66	100
5	NaOH系	硫酸インジウム	—	18.11	100
6	NaOH系	スルファミン酸インジウム	—	27.43	100
7	NaOH系	塩化インジウム	—	29.67	100
8	NaOH系	シアン化インジウム	—	14.21	100

【００８１】
【表３】

錯化剤をいれた場合の水素ガス発生および電池試作テスト結果

実施例 実験No.	電解液	インジウム化合物 1000ppm	錯化剤	水素ガス 発生指数	放電指数
9	KOH系	硫酸インジウム	酒石酸カリウム	98	102
10	KOH系	スルファミン酸インジウム	酒石酸カリウム	99	101
11	KOH系	塩化インジウム	酒石酸カリウム	98	103
12	KOH系	シアン化インジウム	酒石酸カリウム	99	102
13	NaOH系	硫酸インジウム	酒石酸ナトリウム	98	102
14	NaOH系	スルファミン酸インジウム	酒石酸ナトリウム	97	103
15	NaOH系	塩化インジウム	酒石酸ナトリウム	98	101
16	NaOH系	シアン化インジウム	酒石酸ナトリウム	98	102
17	KOH系	硫酸インジウム	ＥＤＴＡ	98	102
18	KOH系	スルファミン酸インジウム	ＥＤＴＡ	98	102
19	KOH系	塩化インジウム	ＥＤＴＡ	99	103
20	KOH系	シアン化インジウム	ＥＤＴＡ	98	103
21	NaOH系	硫酸インジウム	ＥＤＴＡ	97	101
22	NaOH系	スルファミン酸インジウム	ＥＤＴＡ	99	102
23	NaOH系	塩化インジウム	ＥＤＴＡ	98	102
24	NaOH系	シアン化インジウム	ＥＤＴＡ	97	102
25	KOH系	硫酸インジウム	グリシン	99	101
26	KOH系	スルファミン酸インジウム	グリシン	99	100
27	KOH系	塩化インジウム	グリシン	99	101
28	KOH系	シアン化インジウム	グリシン	99	101
29	NaOH系	硫酸インジウム	グリシン	99	101
30	NaOH系	スルファミン酸インジウム	グリシン	99	100
31	NaOH系	塩化インジウム	グリシン	99	101
32	NaOH系	シアン化インジウム	グリシン	98	101
33	KOH系	硫酸インジウム	シアン化カリウム	97	103
34	KOH系	スルファミン酸インジウム	シアン化カリウム	97	103
35	KOH系	塩化インジウム	シアン化カリウム	97	103
36	KOH系	シアン化インジウム	シアン化カリウム	97	104
37	NaOH系	硫酸インジウム	シアン化カリウム	97	103
38	NaOH系	スルファミン酸インジウム	シアン化カリウム	97	102
39	NaOH系	塩化インジウム	シアン化カリウム	97	102
40	NaOH系	シアン化インジウム	シアン化カリウム	96	103

＜実施例７＞

正極缶に電解液の一部と酸化銀に合剤をいれて成形したペレット１１６ｍｇ（酸化銀含有率９８％）をいれ、ポリエチレンのセパレータ、セロファンのセパレータのせる。次にナイロンのガスケットを正極缶に押し込め、含浸材、ゲル化剤、亜鉛粉末３０ｍｇ、インヒビター等を加え、電解液の残りを適下した後負極缶をのせて封口しボタン型酸化銀電池を各種類１００個ずつ作製した。実施例６と同じ亜鉛と表２の電解液を用い、電池サイズはＳＲ６２１型とした。

【００８２】

ただし、インジウムの添加量は、亜鉛量に対して１０００ｐｐｍとし、錯化剤の添加量はインジウムイオンのモル比で２倍とした。放電特性は、抵抗２００Ωを用い、電解液が水酸化カリウム系の場合は直流法、水酸化ナトリウムの場合はパルス法で測定した。いずれの場合も、錯化剤無添加を放電指数１００とした。結果を表２の右の放電指数に示した。グリシンの効果は少なめであるが、試したすべての錯化剤について効果が認められた。

【００８３】

以上代表的なインジウム化合物および錯化剤について実施例をもとに説明したが、インジウム化合物、錯化剤の効果は、実施例４、５に示したと同様に電流電位曲線を求めれば簡単に推測できる。同様の効果を示す他のインジウム化合物、錯化剤であっても本発明に応用できることは言うまでもない。また、実施例４では銀電池につての例を記載したが、亜鉛を用いるアルカリマンガン電池、空気電池等でも同様の効果が期待できる。

【００８４】

また、純亜鉛等の水素発生の大きい負極活物質では、表面にインジウム析出と競争反応として起こる水素発生のため均一の膜ができにくく、インジウム析出の効果が少なくなる。そのため、亜鉛にインジウム、ビスマス、鉛、アルミニウム、ガリウム、カルシウム等を加え、ある程度水素発生を抑制した負極活物質を用いた方が効果的である。

【００８５】

実施例８～１１に、本発明のインヒビターとしてインジウム化合物、４価のスズを含むスズ化合物、酸化鉛から選ばれる２種以上を用いた場合の効果について説明する

＜実施例８＞

容量２５ｍｌでガス発生量がわかるように目盛りのついた特製の試験管にアトマイズ法で作製したビスマス、インジウム、鉛をそれぞれ５００ｐｐｍ含む亜鉛粉末２ｇと面積０．６ｃｍ^2　、厚さ０．１ｍｍの集電体と同じ材料である銅片を予め入れ、そこにテストする電解液を加え、６０℃に加温し、発生する水素ガスの容積を７日間測定した。

【００８６】

テストは繰り返し数１０とし、結果はその平均値を用いた。電解液は、水酸化カリウム系の場合は水酸化カリウム３０重量％で酸化亜鉛を飽和近くまでいれた液を、水酸化ナトリウム系の場合は水酸化ナトリウム２５重量％で酸化亜鉛を飽和近くまでいれた液をベースにし、それに硫酸インジウム、スルファミン酸インジウム、スズ酸ナトリウム、酸化鉛から選ばれる化合物を添加して調整した。

【００８７】

硫酸インジウム、スズ酸ナトリウムは日本化学産業株式会社製、スルファミン酸インジウムは同じく日本化学産業株式会社製の３５％溶液、酸化鉛は和光純薬株式会社製を用いた。化合物の添加量は、電解液に対し合計で１０００ｐｐｍとした。結果を表４の水素発生量に示した。

【００８８】

【表４】

水素発生および電池試作テスト結果

実施例 No.	化合物の添加量 ppm 硫酸In	スルファミン酸In	PbO	スズ酸Na	電解液	集電体 銅枚数	水素発生量 μ/g/day	放電 指数
1	1000				KOH系	0	37.86	−
2		1000			KOH系	0	27.14	−
3			1000		KOH系	0	157.36	−
4				1000	KOH系	0	26.81	−
5	1000				KOH系	5	24.29	102
6		1000			KOH系	5	30.51	102
7			1000		KOH系	5	55.56	103
8				1000	KOH系	5	39.15	101
9	500		500		KOH系	5	21.43	103
10	500			500	KOH系	5	35.71	102
11			500	500	KOH系	5	50.00	103
12		500	500		KOH系	5	18.57	103
13		500		500	KOH系	5	46.43	102
14	333		333	333	KOH系	5	42.86	103
15		333	333	333	KOH系	5	42.86	103
16	1000				NaOH系	0	35.26	−
17		1000			NaOH系	0	23.85	−
18			1000		NaOH系	0	103.45	−
19				1000	NaOH系	0	24.17	−
20	1000				NaOH系	5	22.14	102
21		1000			NaOH系	5	27.51	102
22			1000		NaOH系	5	48.23	103
23				1000	NaOH系	5	35.12	101
24	500		500		NaOH系	5	18.82	103
25	500			500	NaOH系	5	31.48	102
26			500	500	NaOH系	5	44.22	103
27		500	500		NaOH系	5	16.11	103
28		500		500	NaOH系	5	39.64	102
29	333		333	333	NaOH系	5	37.26	103
30		333	333	333	NaOH系	5	35.12	103
31					KOH系	5	516.63	100

比較のため、実施例８と同じ実験で銅板をいれない実験結果を表４の１～４、１６～１９に示した。また、化合物をいれない実験の結果を表４の３１に示した。図５に表４の３１とガス発生の少なかったスルファミン酸インジウムと酸化鉛の組み合わせである表４の１２の試験日数に対する水素ガス発生量を示した。化合物未添加のもの９は試験日数に対し、指数関数的に水素発生量が増加することがわかり、スルファミン酸インジウムと酸化鉛を加えたもの１０は、水素ガスの発生を抑制していることがわかる。

【００８９】

酸化鉛は表４の３、４のデータからわかるように水素発生量が比較的多い。これは、鉛が析出するとき、針状結晶を生じ亜鉛や集電体の表面を均一に覆うことができないためと考えられる。組み合わせでみるとインジウムの化合物と酸化鉛の組み合わせが特によく、水

素発生を抑制し放電特性を向上させていることがわかる。

【００９０】

＜実施例９＞

正極缶に電解液の一部と酸化銀に合剤をいれて成形したペレット１１６ｍｇ（酸化銀含有率９８％）をいれ、ポリエチレンのセパレータ、セロファンのセパレータをのせる。次にナイロンのガスケットを正極缶に押し込め、含浸材、ゲル化剤、亜鉛粉末３０ｍｇをいれ、硫酸インジウム、スルファミン酸インジウム、スズ酸ナトリウム、酸化鉛から選ばれる化合物を加えた電解液の残りを適下した後、負極缶をのせて封口しボタン型酸化銀電池を各種類１００個ずつ作製した。

【００９１】

実施例８と同じ亜鉛と表４の電解液組成を用い、電池サイズはＳＲ６２１型とした。ただし、化合物の添加量は、亜鉛量に対して１０００ｐｐｍとした。結果を表４の放電指数に示した。放電特性は、抵抗２００Ωを用い、電解液が水酸化カリウム系の場合は直流法、水酸化ナトリウムの場合はパルス法で測定した。いずれの場合も、インヒビター無添加を放電指数１００とした。結果からもわるように、本発明は、放電特性においても有効であることがわかった。

【００９２】

特に酸化鉛を加えたものは針状結晶のによる電気的コンタクトの向上により放電指数は他のものよりよい。組み合わせでみるとインジウムの化合物と酸化鉛の組み合わせが特によく、水素発生を抑制し放電特性を向上させていることがわかる。インジウムが亜鉛や集電体からのガス発生を抑え、鉛が放電特性を向上させていることが想像できる。

【００９３】

＜実施例１０＞

実施例９同様にして水素を透過させるために特別につくったポリプロピレンのガスケットを用いボタン型酸化銀電池を作製した。作製した酸化銀電池１０個を高温槽中の流動パラフィンで満たしたガラスの容器にいれ、上部に目盛りのついた捕集管を取り付け、発生する水素ガスの量を測定した。この状態で約１年の期間に相当するといわれる６０℃、２０日間保ち、２０日後の水素ガス発生量を調べた。添加化合物としは、硫酸インジウム、酸化鉛を重量比で１：１で用い亜鉛の重量に対し合計で１０ｐｐｍ～５％の濃度でテストをした。評価結果を図６に示した。図より５０ｐｐｍ～１％で添加化合物が効果的に働くことがわかる。

【００９４】

ポリプロピレンのガスケットをナイロン製のものにもどし、ガス発生の少なかった硫酸インジウムと酸化鉛を用い濃度５０ｐｐｍ～１％の範囲でボタン型酸化銀電池を作製した。作製した酸化銀電池を同様に１０個６０℃に保った高温槽中の流動パラフィンで満たしたガラスの容器にいれ、上部に発生する水素ガスの捕集管を取り付けた。６０℃、２０日間後では、水素ガス発生、缶の膨らみ、液漏れは認められなかった。

【００９５】

硫酸インジウムと酸化鉛では亜鉛に対して５０ｐｐｍ～１％濃度で有効であったが他の化合物の組み合わせでもモル数を合わせ、濃度範囲を決定することにより同様の効果が認められた。

実際の電池試作では、実施例８の実験の水素ガス発生量より小さい値となっている。これは、実施例８で用いた銅片が実際の集電体の構造と違うことや発生した水素ガスの１部が酸化銀の還元によって消費されてしまったことなどが考えられる。実施例８の方法は水素ガス発生の量オーダーは違うが、実際の電池での水素発生を予測する代用特性を見る方法としては十分なものである。

【００９６】

＜実施例１１＞

実施例９同様にして水素を透過させるために特別につくったポリプロピレンのガスケットを用いボタン型酸化銀電池を作製した。ただし、電解液は亜鉛に対し５００ｐｐｍの硫酸

インジウムと酸化鉛の２種類つくり、順番を変えて２度に分けて加えた。作製したボタン型酸化銀電池につて実施例９同様に６０℃、２０日間の試験を行った。硫酸インジウムを先に加えた方は、水素発生量が０．１０μＬ／ｇ／ｄａｙ、酸化鉛を先に加えた方は０．１５μＬ／ｇ／ｄａｙであった。結果からもわかるように水素ガス発生に対し、硫酸インジウムを先に加えた方が効果が大きい。

【００９７】

実施例１２～１４により、インジウムを含む亜鉛に本発明のインヒビターとしてインジウム化合物、４価のスズを含むスズ化合物、酸化鉛から選ばれる１種以上の化合物を用いた場合の効果について説明する

＜実施例１２＞

容量２５ｍｌでガス発生量がわかるように目盛りのついた特製の試験管にアトマイズ法で作製したインジウムを含む亜鉛粉末２ｇと面積０．６ｃ　厚さ０．１ｍｍの集電体と同じ材料である銅片を予め入れ、そこにテストする電解液を加え、６０℃に加温し、発生する水素ガスの容積を７日間測定した。テストは繰り返し数１０とし、結果はその平均値を用いた。電解液は、水酸化カリウム系の場合水酸化カリウム３０重量％で酸化亜鉛を飽和近くまでいれた液を、水酸化ナトリウム系の場合水酸化ナトリウム２５重量％で酸化亜鉛を飽和近くまでいれた液をベースにし、それに一酸化鉛等の本発明のインヒビターを添加して調整した。

【００９８】

表５にインジウムの亜鉛粉末への添加量、一酸化鉛の添加量に対する水素ガスの発生量を示した。一酸化鉛の添加量は、電解液に対しｐｐｍで示した。結果も表５の水素発生量に示した。

【００９９】

【表５】

亜鉛粉末からの水素発生テスト結果

実験	電解液	亜鉛粉末中のIn含有量ppm	電解液中のPbO濃度ppm	水素ガス発生量 μL/g/day
1	KOH系	200	0	603.31
2	KOH系	200	10	398.88
3	KOH系	200	50	102.56
4	KOH系	200	100	14.29
5	KOH系	200	500	87.01
6	KOH系	200	1000	105.70
7	KOH系	200	5000	122.43
8	KOH系	500	0	516.92
9	KOH系	500	10	30.01
10	KOH系	500	50	20.13
11	KOH系	500	100	6.21
12	KOH系	500	500	14.73
13	KOH系	500	1000	40.56
14	KOH系	500	5000	143.32
15	KOH系	1800	0	99.21
16	KOH系	1800	10	10.05
17	KOH系	1800	50	5.33
18	KOH系	1800	100	5.05
19	KOH系	1800	500	10.11
20	KOH系	1800	1000	31.01
21	KOH系	1800	5000	142.58
22	NaOH系	200	0	55.01
23	NaOH系	200	10	327.38
24	NaOH系	200	50	70.25
25	NaOH系	200	100	10.67
26	NaOH系	200	500	62.98
27	NaOH系	200	1000	85.22
28	NaOH系	200	5000	110.12
29	NaOH系	500	0	501.39
30	NaOH系	500	10	25.52
31	NaOH系	500	50	16.33
32	NaOH系	500	100	3.99
33	NaOH系	500	500	9.63
34	NaOH系	500	1000	25.42
35	NaOH系	500	5000	103.44
36	NaOH系	1800	0	82.54
37	NaOH系	1800	10	10.11
38	NaOH系	1800	50	4.87
39	NaOH系	1800	100	4.51
40	NaOH系	1800	500	8.73
41	NaOH系	1800	1000	24.42
42	NaOH系	1800	5000	121.12

図７に水酸化カリウム系の電解液での水素ガス発生結果を示した。図中の１１はインジウムを２００ｐｐｍ添加した亜鉛粉末を用いた場合で、一酸化鉛の添加量が１００～４００ｐｐｍ程度で水素発生を抑制する効果がある。１２はインジウムを５００ｐｐｍ添加した亜鉛粉末を用いた場合で、一酸化鉛の添加量が１０ｐｐｍ以上で水素発生を抑制する効果がる。１３はインジウムを１８００ｐｐｍ添加した亜鉛粉末を用いた場合で２と同等の濃度範囲で効果がある。特にこのようにインジウムを高濃度添加した場合、一酸化鉛の添加量１００ｐｐｍ以下の効果が顕著で、公害物質としての鉛の添加量を削減することができる。

【０１００】

＜実施例１３＞

正極缶に電解液の一部と酸化銀に合剤をいれて成形したペレット１１６ｍｇ（酸化銀含有率９８％）をいれ、ポリエチレンのセパレータ、セロファンのセパレータをのせる。次に

ナイロンのガスケットを正極缶に押し込め、含浸材、ゲル化剤、亜鉛粉末３０ｍｇ、インヒビター等を加え、電解液の残りを適下した後負極缶をのせて封口しボタン型酸化銀電池を各種類１００個づつ作製した。電池サイズはＳＲ６２１型とした。一酸化鉛の添加量は、亜鉛量に対する量となるよう電解液をつくりなおした。これらを６０℃、２０日間保存し、自己放電率を測定した結果を表６に示した。

【０１０１】

【表６】

電池試作における自己放電率と水素発生テストの結果

実験No.	電解液	亜鉛粉末中のIn含有量ppm	亜鉛重量に対するPbOの重量ppm	自己放電率%	水素ガス発生量μL/g/day
1	KOH系	200	0	12.1	1.23
2	KOH系	200	10	9.9	0.95
3	KOH系	200	50	7.4	0.88
4	KOH系	200	100	4.1	0.50
5	KOH系	200	500	8.7	0.71
6	KOH系	200	1000	9.1	0.91
7	KOH系	200	5000	15.8	1.56
8	KOH系	500	0	11.2	1.11
9	KOH系	500	10	4.2	0.56
10	KOH系	500	50	3.5	0.41
11	KOH系	500	100	2.5	0.35
12	KOH系	500	500	2.9	0.32
13	KOH系	500	1000	3.6	0.47
14	KOH系	500	5000	18.9	1.49
15	KOH系	1800	0	10.3	1.02
16	KOH系	1800	10	2.2	0.30
17	KOH系	1800	50	1.7	0.25
18	KOH系	1800	100	1.5	0.22
19	KOH系	1800	500	2.1	0.28
20	KOH系	1800	1000	3.7	0.39
21	KOH系	1800	5000	16.6	1.70
22	NaOH系	200	0	10.3	1.15
23	NaOH系	200	10	8.2	0.90
24	NaOH系	200	50	6.5	0.74
25	NaOH系	200	100	3.3	0.42
26	NaOH系	200	500	7.5	0.72
27	NaOH系	200	1000	8.1	0.86
28	NaOH系	200	5000	13.2	1.35
29	NaOH系	500	0	10.2	1.00
30	NaOH系	500	10	4.0	0.44
31	NaOH系	500	50	2.9	0.32
32	NaOH系	500	100	2.2	0.30
33	NaOH系	500	500	2.3	0.29
34	NaOH系	500	1000	3.1	0.48
35	NaOH系	500	5000	16.7	1.38
36	NaOH系	1800	0	8.9	0.90
37	NaOH系	1800	10	1.9	0.31
38	NaOH系	1800	50	1.3	0.21
39	NaOH系	1800	100	0.9	0.19
40	NaOH系	1800	500	1.5	0.25
41	NaOH系	1800	1000	2.9	0.33
42	NaOH系	1800	5000	12.3	1.54

結果からもわるように、インジウムを５００ｐｐｍ添加した亜鉛粉末においては一酸化鉛を１００～１０００ｐｐｍ、インジウムを１８００ｐｐｍ添加した亜鉛粉末においては一酸化鉛を１０～１０００ｐｐｍ添加すれば電池容量減少が抑制されることがわかる。一酸

化鉛の高濃度の添加で電池容量が下がるのは、過剰の添加により、鉛の針状結晶が成長し短絡が起こったためではないかと考えられる。

【０１０２】

＜実施例１４＞

水素を透過させるために特別につくったポリプロピレンのガスケットを用いた以外は実施例１３同様にしてボタン型酸化銀電池を作製した。作製した酸化銀電池１０個を高温槽中の流動パラフィンで満たしたガラスの容器にいれ、上部に目盛りのついた捕集管を取り付け、発生する水素ガスの量を測定した。この状態で約１年の期間に相当するといわれる６０℃、２０日間保ち、２０日後の水素ガス発生量を調べた。結果を表６に示した。

【０１０３】

実施例からわかるように電解液では水酸化カリウム系に比べて水酸化ナトリウム系の方が、水素発生も穏やかで自己放電も少ない。また、亜鉛粉末中のインジウム含量が多いほど、良い結果が得られ一酸化鉛の添加量も小量で済む。

実際の電池試作では、実施例１２の実験の水素ガス発生量より小さい値となっている。これは、実施例１２で用いた銅片が実際の集電体の構造と違うことや発生した水素ガスの１部が酸化銀の還元によって消費されてしまったことなどが考えられる。

実施例１２の方法は水素ガス発生の量オーダーは違うが、実際の電池での水素発生を予測する代用特性を見る方法としては十分なものである。

【０１０４】

同様の実験を一酸化鉛の他に、インジウム化合物、４価のスズを含むスズ化合物およびこれらの混合物について行った。その結果は、ほぼ一酸化鉛の時と同じで、インジウムを５００ｐｐｍ添加した亜鉛粉末においてはインヒビターを１００～１０００ｐｐｍ、インジウムを１８００ｐｐｍ添加した亜鉛粉末においてはインヒビターを１０～１０００ｐｐｍ添加すれば電池容量減少が抑制されることがわかった。

【０１０５】

実施例１５～１７により、鉄が４ｐｐｍ以下の亜鉛に本発明のインヒビターとしてインジウム化合物、４価のスズを含むスズ化合物、酸化鉛から選ばれる１種以上の化合物を用いた場合の効果について説明する。

＜実施例１５＞

亜鉛粉末は、アトマイズ法で作製したガリウム１００ｐｐｍ、インジウム２００ｐｐｍ、鉛５００ｐｐｍ、アルミニウムを４５０ｐｐｍ含み、さらに鉄を５ｐｐｍ含むものを用いた。亜鉛粉末中の鉄の濃度は磁石で除鉄する事により調整した。除鉄後の濃度は原子吸光法で確認した。

【０１０６】

水素発生テストは、容量２５ｍｌでガス発生量がわかるように目盛りのついた特製の試験管に亜鉛粉末２ｇと面積０．６ｃ　厚さ０．１ｍｍの集電体と同じ材料である銅片を予め入れ、そこにテストする電解液を加え、６０℃に加温し、発生する水素ガスの容積を７日間測定することにより行った。。テストは繰り返し数１０とし、結果はその平均値を用いた。電解液は、水酸化カリウム系の場合水酸化カリウム３０重量％で酸化亜鉛を飽和近くまでいれた液を、水酸化ナトリウム系の場合水酸化ナトリウム２５重量％で酸化亜鉛を飽和近くまでいれた液をベースにし、それにインヒビターとして一酸化鉛等を添加して調整した。

【０１０７】

表７に亜鉛粉末中の鉄の濃度、インヒビターの添加量に対する水素ガスの発生量を示した。インヒビターの添加量は、電解液に対しｐｐｍで示した。結果も表７の水素発生量に示した。

【０１０８】

【表７】

亜鉛粉末からの水素発生テスト結果

実験No.	電解液	亜鉛粉末中のFe含有量ppm	電解液中のPbO濃度ppm	水素ガス発生量 μL/g/day
1	KOH系	5	0	570.00
2	KOH系	5	10	53.75
3	KOH系	5	50	56.25
4	KOH系	5	100	79.29
5	KOH系	5	500	120.85
6	KOH系	5	1000	158.92
7	KOH系	5	5000	284.28
8	KOH系	4	0	508.94
9	KOH系	4	10	21.14
10	KOH系	4	50	16.13
11	KOH系	4	100	20.15
12	KOH系	4	500	45.21
13	KOH系	4	1000	50.56
14	KOH系	4	5000	201.73
15	KOH系	2	0	516.92
16	KOH系	2	10	12.50
17	KOH系	2	50	12.50
18	KOH系	2	100	14.29
19	KOH系	2	500	30.21
20	KOH系	2	1000	53.57
21	KOH系	2	5000	162.85
22	NaOH系	5	0	423.85
23	NaOH系	5	10	42.36
24	NaOH系	5	50	40.23
25	NaOH系	5	100	66.34
26	NaOH系	5	500	100.25
27	NaOH系	5	1000	132.58
28	NaOH系	5	5000	278.90
29	NaOH系	4	0	396.37
30	NaOH系	4	10	19.36
31	NaOH系	4	50	12.72
32	NaOH系	4	100	15.64
33	NaOH系	4	500	38.38
34	NaOH系	4	1000	47.25
35	NaOH系	4	5000	190.01
36	NaOH系	2	0	43.56
37	NaOH系	2	10	11.23
38	NaOH系	2	50	10.12
39	NaOH系	2	100	12.93
40	NaOH系	2	500	27.81
41	NaOH系	2	1000	42.21
42	NaOH系	2	5000	130.10

図８に水酸化カリウム系の電解液での水素ガス発生結果を示した。
図中の１４は鉄の濃度が５ｐｐｍの亜鉛粉末を用いた場合で、他の二つに比べ全体的に水素発生量が多い。１５は鉄の濃度が４ｐｐｍの亜鉛粉末を用いた場合で、一酸化鉛の添加量が１０ｐｐｍ以上で水素発生を抑制する効果がる。１６は鉄の濃度が２ｐｐｍの亜鉛粉末を用いた場合で２と同等の濃度範囲で効果がある。特に不純物としての鉄を４ｐｐｍ以下とした場合、一酸化鉛の添加量１００ｐｐｍ以下の効果が顕著で、公害物質としての鉛の添加量を削減することができる。

【０１０９】

本実施例では磁石により除鉄し、鉄の濃度を下げた実験について記したが、亜鉛粉末の製造工程での精製により除鉄した亜鉛についての実験でもほぼ同様の結果が得られた。

＜実施例１６＞

正極缶に電解液の一部と酸化銀に合剤をいれて成形したペレット１１６ｍｇ（酸化銀含有

率９８％）をいれ、ポリエチレンのセパレータ、セロファンのセパレータをのせる。次にナイロンのガスケットを正極缶に押し込め、含浸材、ゲル化剤、亜鉛粉末３０ｍｇ、インヒビター等を加え、電解液の残りを適下した後負極缶をのせて封口しボタン型酸化銀電池を各種類１００個づつ作製した。電池サイズはＳＲ６２１型とした。一酸化鉛の添加量は、亜鉛量に対する量となるよう電解液をつくりなおした。

【０１１０】

これらを常温の１年間に相当するといわれる６０℃、２０日間保存し、自己放電率を測定した結果を表８に示した。

【０１１１】

【表８】

電池試作における自己放電率と水素発生テストの結果

実験 No.	電解液	亜鉛粉末中の鉄含有量ppm	亜鉛重量に対するPbOの重量ppm	自己放電率 %	水素ｶﾞｽ発生量 μL/g/day
1	KOH系	5	0	13.2	0.98
2	KOH系	5	10	8.7	0.76
3	KOH系	5	50	7.2	0.79
4	KOH系	5	100	4.0	0.48
5	KOH系	5	500	8.6	0.64
6	KOH系	5	1000	8.5	0.77
7	KOH系	5	5000	16.2	1.48
8	KOH系	4	0	13.0	0.89
9	KOH系	4	10	3.8	0.45
10	KOH系	4	50	3.5	0.37
11	KOH系	4	100	2.2	0.33
12	KOH系	4	500	2.8	0.29
13	KOH系	4	1000	3.9	0.40
14	KOH系	4	5000	17.6	1.42
15	KOH系	2	0	11.0	0.82
16	KOH系	2	10	2.2	0.24
17	KOH系	2	50	1.5	0.23
18	KOH系	2	100	1.4	0.21
19	KOH系	2	500	2.2	0.25
20	KOH系	2	1000	3.5	0.33
21	KOH系	2	5000	17.2	1.62
22	NaOH系	5	0	10.1	0.92
23	NaOH系	5	10	8.0	0.72
24	NaOH系	5	50	5.5	0.67
25	NaOH系	5	100	4.1	0.40
26	NaOH系	5	500	7.4	0.65
27	NaOH系	5	1000	7.2	0.73
28	NaOH系	5	5000	14.2	1.28
29	NaOH系	4	0	9.2	0.80
30	NaOH系	4	10	3.7	0.35
31	NaOH系	4	50	2.0	0.29
32	NaOH系	4	100	2.0	0.29
33	NaOH系	4	500	2.2	0.26
34	NaOH系	4	1000	3.2	0.41
35	NaOH系	4	5000	15.2	1.31
36	NaOH系	2	0	7.1	0.72
37	NaOH系	2	10	1.5	0.25
38	NaOH系	2	50	0.8	0.19
39	NaOH系	2	100	0.7	0.18
40	NaOH系	2	500	1.1	0.23
41	NaOH系	2	1000	2.9	0.28
42	NaOH系	2	5000	9.8	1.46

結果からもわるように、鉄が４ｐｐｍ以下の亜鉛粉末用いた電池においては、一酸化鉛を１０～１０００ｐｐｍ添加すれば自己放電率を４％以下に抑制できることがわかる。一酸化鉛の高濃度の添加で電池容量が下がるのは、過剰の添加により、鉛の針状結晶が成長し短絡が起こったためではないかと考えられる。

【０１１２】

＜実施例１７＞

水素を透過させるために特別につくったポリプロピレンのガスケットを用いた以外は実施例１６同様にしてボタン型酸化銀電池を作製した。作製した酸化銀電池１０個を高温槽中の流動パラフィンで満たしたガラスの容器にいれ、上部に目盛りのついた捕集管を取り付け、発生する水素ガスの量を測定した。この状態で約１年の期間に相当するといわれる６０℃、２０日間保ち、２０日後の水素ガス発生量を調べた。結果を表８に示した。

【０１１３】

実施例からわかるように電解液では水酸化カリウム系に比べて水酸化ナトリウム系の方が、水素発生も穏やかで自己放電も少ない。また、亜鉛粉末中の鉄含量が少ないほど、良い結果が得られ一酸化鉛の添加量も小量で済む。

実際の電池試作では、実施例１５の実験の水素ガス発生量より小さい値となっている。これは、実施例１５で用いた銅片が実際の集電体の構造と違うことや発生した水素ガスの１部が酸化銀の還元によって消費されてしまったことなどが考えられる。

【０１１４】

実施例１５の方法は水素ガス発生の量オーダーは違うが、実際の電池での水素発生を予測する代用特性を見る方法としては十分なものである。

同様の実験を一酸化鉛の他に、インジウム化合物、４価のスズを含むスズ化合物およびこれらの混合物について行った。その結果は、ほぼ一酸化鉛の時と同じで、インヒビター１０～１０００ｐｐｍ添加すれば自己放電率を４％以下に抑制できることがわかった。

【０１１５】

本発明では、最も混入しやすく、水素発生の危険性の高い鉄について記したが、ニッケル、コバルトやアンチモン等の不純物も極力減らした法がよいことは言うまでもない。また、亜鉛等の水素発生の大きい負極活物質では、表面への鉛析出と競争反応として起こる水素発生のため均一の膜ができにくく、鉛析出の効果が少なくなる。そのため、亜鉛にインジウム、ビスマス、鉛、アルミニウム、ガリウム、カルシウム等を加え、ある程度水素発生を抑制した負極活物質を用いた法がさらに効果的である。

【０１１６】

実施例１８～２１により、電池中の水分をコントロールした場合の効果について説明する。

＜実施例１８＞

正極缶に電解液の一部と酸化銀に合剤をいれて成形したペレット（酸化銀含有率９８％）をいれ、ポリエチレンのセパレータ、セロファンのセパレータをのせる。

【０１１７】

次に水素を透過させるために特別につくったポリプロピレンのガスケットを正極缶に押し込め、含浸材、ゲル化剤、亜鉛粉末、インヒビター等を加え、電解液の残りを適下した後負極缶をのせて封口しボタン型酸化銀電池を作製した。

電解液は、水酸化カリウム系の場合水酸化カリウム３０重量％で酸化亜鉛を飽和近くまでいれた液を、水酸化ナトリウム系の場合水酸化ナトリウム２５重量％で酸化亜鉛を飽和近くまでいれた液をベースにし、それに必要に応じてインヒビターを添加して調整した。インヒビターを加える場合は亜鉛重量に対し１０００ｐｐｍの量とし、電解液中に溶かし込んだ。。

【０１１８】

作製したコインまたはボタン酸化銀電池１０個を高温槽中の流動パラフィンで満たしたガラスの容器にいれ、上部に目盛りのついた捕集管を取り付け、発生する水素の量を測定した。この状態で約１年の期間に相当するといわれる６０℃、２０日間保ち、２０日後の水

素発生量と自己放電率を調べた。電池容量は２５ｋΩの抵抗をつなぎ放電させることにより測定した。同種の電池の６０℃、２０日間保存前後の電池容量の変化により自己放電率は計算した。

【０１１９】

作製評価した、コインまたはボタン酸化銀電池のサイズ、使用した亜鉛粉末中の金属の含有率、電解液、水分量、添加したインヒビターと６０℃、２０日間保存での水素発生量と自己放電率を表９および表１０に示した。

【０１２０】

【表９】

試作酸化銀電池の水素発生量および自己放電率

実験No.	電池サイズ	添加金属組成（ppmVS亜） Ga	In	Pb	Bi	Al	電解液	水分量	インヒビター	60℃20日間		常温1年間
1	SR626		500	500	500		NaOH系	0.448	——	0.37	3.00	0.00	3.10
2	SR626		500	500	500		KOH系	0.428	——	0.39	2.50	0.00	2.50
3	SR626			500	500		NaOH系	0.448	——	0.41	2.70	0.00	2.60
4	SR626			500	500		KOH系	0.428	——	0.47	2.40	0.00	2.50
5	SR626	100	200	500		450	NaOH系	0.448	——	0.40	2.50	0.00	2.60
6	SR626	100	200	500		450	KOH系	0.428	——	0.46	2.60	0.00	2.60
7	SR621		500	500	500		NaOH系	0.459	——	0.38	2.10	0.00	2.10
8	SR621		500	500	500		KOH系	0.440	——	0.40	3.10	0.00	3.30
9	SR621			500	500		NaOH系	0.459	——	0.43	2.80	0.00	2.70
10	SR516			500	500		KOH系	0.440	——	0.45	2.70	0.00	2.70
11	SR516		500	500	500		NaOH系	0.476	——	0.35	2.80	0.00	2.70
12	SR516		500	500	500		KOH系	0.455	——	0.37	2.80	0.00	2.60
13	SR516			500	500		NaOH系	0.476	——	0.41	2.90	0.00	2.50
14	SR516			500	500		KOH系	0.455	——	0.45	3.00	0.00	2.90
15	SR527		500	500	500		NaOH系	0.488	——	0.38	2.70	0.00	2.80
16	SR527		500	500	500		KOH系	0.463	——	0.39	2.60	0.00	2.60
17	SR527			500	500		NaOH系	0.488	——	0.43	2.50	0.00	2.40
18	SR527			500	500		KOH系	0.463	——	0.47	2.70	0.00	2.60
19	SR726		500	500	500		NaOH系	0.441	——	0.35	2.10	0.00	2.50

【0121】

【表10】

試作酸化銀電池の水素発生量および自己放電率

実験No.	電池サイズ	添加金属組成（ppmVS亜） Ga	In	Pb	Bi	Al	電解液	水分量	インヒビター	60℃20日間		常温1年間	
20	SR726		500	500	500		KOH系	0.423	—	0.36	1.50	0.00	2.00
21	SR726			500	500		NaOH系	0.441	—	0.37	1.90	0.00	1.80
22	SR726			500	500		KOH系	0.423	—	0.45	2.20	0.00	2.10
23	SR1120		500	500	500		NaOH系	0.441	—	0.35	1.90	0.00	2.10
24	SR1120		500	500	500		KOH系	0.423	—	0.34	2.60	0.00	2.10
25	SR1120			500	500		NaOH系	0.441	—	0.37	2.30	0.00	2.20
26	SR1120			500	500		KOH系	0.423	—	0.38	2.40	0.00	2.50
27	SR626		500	500	500		NaOH系	0.448	硫酸In	0.33	2.50	0.00	2.50
28	SR626		500	500	500		KOH系	0.428	硫酸In	0.35	2.30	0.00	2.60
29	SR626			500	500		NaOH系	0.448	硫酸In	0.38	2.70	0.00	2.50
30	SR626			500	500		KOH系	0.428	硫酸In	0.42	2.80	0.00	2.90
31	SR626	100	200	500		450	NaOH系	0.448	硫酸In	0.37	2.70	0.00	2.70
32	SR626	100	200	500		450	KOH系	0.428	硫酸In	0.41	2.80	0.00	2.80
33	SR626			500			NaOH系	0.448	硫酸In	0.39	2.80	0.00	2.70
34	SR626			500			KOH系	0.428	硫酸In	0.42	2.60	0.00	2.60
35	SR626			500			NaOH系	0.448	スルファミン酸In	0.42	2.70	0.00	2.50
36	SR626			500			KOH系	0.428	スルファミン酸In	0.45	2.70	0.00	2.40
37	SR626			500			NaOH系	0.448	PbO	0.42	2.50	0.00	2.90
38	SR626			500			KOH系	0.428	PbO	0.44	2.50	0.00	2.20

この表９および表１０中、添加金属組成は亜鉛に対する重量をｐｐｍで表した。水分量は亜鉛１ｍｇに対して水が何ｍｇ入っているかを示した。水素発生量の単位はμＬ／ｇ／ｄａｙで亜鉛量に対する１日の水素発生量を表の６０℃２０日間、常温１年の各欄の右に示し、自己放電率の単位は％で示した。硫酸Ｉｎは硫酸インジウム、スルファミン酸Ｉｎは

スルファミン酸インジウム、ＰｂＯは酸化鉛を示す。水素発生量を常温での値に換算し直すと総て０．０３μＬ／ｇ／ｄａｙ以下に抑えられているわかる。また、自己放電率も４％／年以下にすることが出来た。

【０１２２】

＜実施例１９＞

実施例１８の６０℃、２０日間の保存が常温での１年間に相当するか実際に１年間のテストを行ってみた。

実施例１８で用いたポリプロピレンのガスケットを通常の酸化銀電池の製造で用いられているナイロン製のものにかえ同様にコインまたはボタン酸化銀電池を作製した。作製した酸化銀電池を１０個２５℃に保った高温槽中の流動パラフィンで満たしたガラスの容器にいれ、上部に発生する水素ガスの捕集管を取り付けた。この状態で１年間保ち、１年後の水素発生量と自己放電率を調べた。測定方法は実施例１８と同様である。結果の水素発生量と自己放電率を表９および表１０の右端に示した。

【０１２３】

試験の結果どのサンプルにおいてもガス発生は、認められなかった。これは、電池内で発生した微量の水素が、酸化銀の還元によって消費されたためと考えられる。自己放電率は、６０℃、２０日間の保存とほぼ同等で全て４％以下の値となった。

【０１２４】

＜実施例２０＞

電解液は水酸化カリウム系では、水酸化カリウムに酸化亜鉛を飽和近くまで加えたものを用いた。亜鉛１ｍｇあたりに加える電解液の量を０．３７～０．９６ｍｇ、水の量に直すと０．２５～０．６５ｍｇと変化させ、実施例１８同様にインジウム、鉛、ビスマスをそれぞれ５００ｐｐｍ含む亜鉛とポリプロピレンのガスケットを用い、ＳＲ６２６サイズの酸化銀電池をつくり、６０℃、２０日間保存テストを行った。

【０１２５】

図９に添加した水の量に対する水素発生量を示した。水素発生量は１日に亜鉛１ｇから発生する量を示し、単位はμＬ／ｇ／ｄａｙである。結果より、水の量が０．３１ｍｇ以上で水素発生量が０．５４μＬ／ｇ／ｄａｙ（常温での値に換算すると０．０３μＬ／ｇ／ｄａｙ）以下に下がることがわかる。また、水の量が０．５７ｍｇ以上になると液漏れの発生が認められた。

【０１２６】

同様に水酸化ナトリウム系の電解液を用い亜鉛１ｍｇあたり加える電解液の量を０．３６～０．９２ｍｇ、水の量に直すと０．２５～０．６５ｍｇと変化させ、６０℃、２０日間保存テストを行った。結果を図１０に示した。水の量が０．３２ｍｇ以上で水素発生量が０．５４μＬ／ｇ／ｄａｙ以下に下がることがわかる。また、水の量が０．５９ｍｇ以上になると液漏れの発生が認められた。

【０１２７】

すなわち、亜鉛１ｍｇあたり加える水の量は、電解液が水酸化カリウム系の場合０．３１～０．５７ｍｇ、水酸化ナトリウムの場合０．３２～０．５９ｍｇであることが望ましい。

＜実施例２１＞

実施例２０で水素発生が０．５４μＬ／ｇ／ｄａｙ以下で、液漏れがなかった水の量の範囲で、実際に問題がないか、実施例１９の方法を用い常温１年間保存テストを行い試した。水酸化カリウム系では亜鉛１ｍｇあたり加える水の量が０．３１、０．４４、０．５７ｍｇとなるように電解液を加えた。同様に水酸化ナトリウム系では水の量が０．３２、０．４５、０．５９ｍｇとなるように電解液を加えた。実施例２０同様でガスケットをナイロンに変え酸化銀電池をそれぞれ１０個作製した。作製した酸化銀電池の常温１年間保存テスト結果は、水素発生なし、自己放電率も全て４％以下であり実用上問題がないことがわかった。

【０１２８】

実施例２２～２４により、各技術を組み合わせた場合の効果について説明する。
実際に電池で特性を調べる前に特製の試験管により、それぞれのインヒビターやめっきした銅板からどのくらい水素ガスが発生するか調べた。以下にその方法を記す。
【０１２９】
容量２５ｍｌでガス発生量がわかるように目盛りのついた特製の試験管にアトマイズ法で作製したビスマス、インジウム、鉛をそれぞれ５００ｐｐｍ含む亜鉛粉末２ｇと面積０．６ｃｍ２　厚さ０．１ｍｍの集電体と同じ材料である銅片を予め入れ、そこにテストする電解液を加え、６０℃に加温し、発生する水素ガスの容積を７日間測定した。テストは繰り返し数１０とし、結果はその平均値を用いた。電解液は、水酸化カリウム系の場合は水酸化カリウム３０重量％で酸化亜鉛を飽和近くまでいれた液を、水酸化ナトリウム系の場合は水酸化ナトリウム２５重量％で酸化亜鉛を飽和近くまでいれた液をベースにし、それに必要に応じインヒビターを添加して調整した。
【０１３０】
＜実施例２２＞
電気めっきおよび置換めっきによりコーティングした銅板とインヒビターの組み合わせにより亜鉛からの水素発生を測定した。めっき処理について以下に示す。

・インジウム（Ｉｎ）めっき
　方法　　：電気めっき
　めっき浴　：２５℃
　　：硫酸インジウム６０ｇ／ｌ
　　：硫酸ナトリウム１０ｇ／ｌ
　めっき膜厚：０．３μｍ
・スズ（Ｓｎ）めっき
　方法　　：電気めっき
　めっき浴　：７０℃
　　：スズ酸カリウム１００ｇ／ｌ
　　：水酸化カリウム１５ｇ／ｌ
　　：酢酸カリウム５ｇ／ｌ
　めっき膜厚：０．３μｍ
・亜鉛インジウム（Ｚｎ・Ｉｎ）めっき
　方法　　：置換めっき（６０℃に加熱した下記めっき浴に銅板と亜鉛を入れ１時間放置）
　めっき浴　：ＫＯＨ３０％
　　：ＺｎＯ飽和
　　：硫酸インジウム０．３％
　めっき膜厚：０．３μｍ

表１１にＫＯＨ系、表１２にＮａＯＨ系の電解液を用いた場合の銅板へのめっきおよびインヒビターに対する水素ガス発生測定結果について示した。
【０１３１】
【表１１】

めっきした銅板を用いた場合の水素ガス発生テスト

実施例 実験No.	めっき の種類	電解液	電解液中のｲﾝﾋﾋﾞﾀｰ 濃度:100ppm	水素ｶﾞｽ発生量 μL/g/day
1	In	KOH系	−	31.43
2	In	KOH系	硫酸ｲﾝｼﾞｳﾑ	14.28
3	In	KOH系	ｽﾙﾌｧﾐﾝ酸ｲﾝｼﾞｳﾑ	12.41
4	In	KOH系	水酸化ｲﾝｼﾞｳﾑ	16.73
5	In	KOH系	一酸化鉛	17.85
6	In	KOH系	水酸化ﾊﾞﾘｳﾑ	8.57
7	In	KOH系	ﾌｯ化炭素･POE	12.14
8	Sn	KOH系	−	35.78
9	Sn	KOH系	硫酸ｲﾝｼﾞｳﾑ	16.11
10	Sn	KOH系	ｽﾙﾌｧﾐﾝ酸ｲﾝｼﾞｳﾑ	17.72
11	Sn	KOH系	水酸化ｲﾝｼﾞｳﾑ	16.53
12	Sn	KOH系	一酸化鉛	17.91
13	Sn	KOH系	水酸化ﾊﾞﾘｳﾑ	10.89
14	Sn	KOH系	ﾌｯ化炭素･POE	14.38
15	Zn･In	KOH系	−	32.34
16	Zn･In	KOH系	硫酸ｲﾝｼﾞｳﾑ	15.27
17	Zn･In	KOH系	ｽﾙﾌｧﾐﾝ酸ｲﾝｼﾞｳﾑ	13.35
18	Zn･In	KOH系	水酸化ｲﾝｼﾞｳﾑ	18.83
19	Zn･In	KOH系	一酸化鉛	16.82
20	Zn･In	KOH系	水酸化ﾊﾞﾘｳﾑ	11.30
21	Zn･In	KOH系	ﾌｯ化炭素･POE	13.01

【０１３２】
【表１２】

めっきした銅板を用いた場合の水素ガス発生テスト

実施例 実験No.	めっき の種類	電解液	電解液中のｲﾝﾋﾋﾞﾀｰ 濃度:100ppm	水素ｶﾞｽ発生量 μL/g/day
22	In	NaOH系	−	29.41
23	In	NaOH系	硫酸ｲﾝｼﾞｳﾑ	14.75
24	In	NaOH系	ｽﾙﾌｧﾐﾝ酸ｲﾝｼﾞｳﾑ	10.58
25	In	NaOH系	水酸化ｲﾝｼﾞｳﾑ	15.37
26	In	NaOH系	一酸化鉛	14.14
27	In	NaOH系	水酸化ﾊﾞﾘｳﾑ	7.82
28	In	NaOH系	ﾌｯ化炭素･POE	9.34
29	Sn	NaOH系	−	30.10
30	Sn	NaOH系	硫酸ｲﾝｼﾞｳﾑ	15.03
31	Sn	NaOH系	ｽﾙﾌｧﾐﾝ酸ｲﾝｼﾞｳﾑ	15.28
32	Sn	NaOH系	水酸化ｲﾝｼﾞｳﾑ	15.38
33	Sn	NaOH系	一酸化鉛	14.53
34	Sn	NaOH系	水酸化ﾊﾞﾘｳﾑ	8.72
35	Sn	NaOH系	ﾌｯ化炭素･POE	12.43
36	Zn･In	NaOH系	−	32.83
37	Zn･In	NaOH系	硫酸ｲﾝｼﾞｳﾑ	14.98
38	Zn･In	NaOH系	ｽﾙﾌｧﾐﾝ酸ｲﾝｼﾞｳﾑ	13.19
39	Zn･In	NaOH系	水酸化ｲﾝｼﾞｳﾑ	14.13
40	Zn･In	NaOH系	一酸化鉛	14.27
41	Zn･In	NaOH系	水酸化ﾊﾞﾘｳﾑ	9.98
42	Zn･In	NaOH系	ﾌｯ化炭素･POE	9.84

インヒビターの濃度は電解液に対する値で示してある。フッ化炭素・ポリオキシエチエン（ＰＯＥ）系の界面活性剤はフッ化炭素の炭素数が１０で、ＰＯＥの重合度は５０のものを用いた。通常はフッ化炭素の炭素数が４～２０で、ＰＯＥの重合度は３０～１００のものを用いれば同様の効果が得られる。

【０１３３】

インヒビターを加えないものに対し、本発明のインヒビターを加えたものは水素ガス発生量が１／３から１／２程度に減少しており、水素ガス発生抑制に対し効果があることがわかる。めっきやインヒビターによる差はあまりでていない。また図１１にインジウムめっき銅板を用いた場合の測定結果で試験日数に対する水素ガス発生量を示した。インジウム化合物については、硫酸インジウムについてのみ図に示した。

【０１３４】

本実施例においてはめっき膜厚は０．３μｍのものを用いた場合の結果を示したが、実際には０．１～１μｍの膜厚のものを用いた場合でも結果にほとんど差はなかった。

＜比較例２＞

比較のため、実施例２２と同じ要領でめっきしない銅板を用い実験を行った。実験結果を表１３および図１２に示した。

【０１３５】

【表１３】

めっきしてない銅板を用いた場合の水素ガス発生テスト

比較例 実験No.	電解液	電解液中のｲﾝﾋﾋﾞﾀｰ 濃度:100ppm	水素ｶﾞｽ発生量 μL/g/day
1	KOH系	−	516.00
2	KOH系	硫酸ｲﾝｼﾞｳﾑ	30.56
3	KOH系	ｽﾙﾌｧﾐﾝ酸ｲﾝｼﾞｳﾑ	28.73
4	KOH系	水酸化ｲﾝｼﾞｳﾑ	29.07
5	KOH系	一酸化鉛	24.15
6	KOH系	水酸化ﾊﾞﾘｳﾑ	480.32
7	KOH系	ﾌｯ化炭素･POE	465.29
8	NaOH系	−	450.24
9	NaOH系	硫酸ｲﾝｼﾞｳﾑ	25.86
10	NaOH系	ｽﾙﾌｧﾐﾝ酸ｲﾝｼﾞｳﾑ	27.59
11	NaOH系	水酸化ｲﾝｼﾞｳﾑ	25.48
12	NaOH系	一酸化鉛	20.25
13	NaOH系	水酸化ﾊﾞﾘｳﾑ	400.44
14	NaOH系	ﾌｯ化炭素･POE	392.91

インヒビターを添加してないものおよび水酸化バリウム、フッ化炭素・ポリオキシエチレン系の界面活性剤を添加したものは試験日数に対し、指数関数的に水素ガス発生量が増加することがわかる。一方、硫酸インジウム、酸化鉛を加えたものは、水素ガスの発生を抑制していることがわかる。これは、インジウムや鉛の化合物は銅板をコーティングする作用があるが、水酸化バリウムや界面活性剤はその作用がないためである。

【０１３６】

＜実施例２３＞

実施例２２同様にめっきした銅板を用い、インヒビターを組み合わせて用いた場合の水素ガス発生をＫＯＨ系の電解液を用い測定した。結果を表１４に示した。

【０１３７】

【表１４】

インジウムめっきした銅板とインヒビターを組み合わせて用いた場合の水素ガス発生テスト

実施例実験No.	インヒビター濃度ｐｐｍ				水素発生量
	硫酸In	PbO	水酸化Ba	ﾌｯ素･POE	μ1/g/day
43	100	100	0	0	15.82
44	100	0	100	0	10.10
45	100	0	0	100	13.41
46	0	100	100	0	14.64
47	0	100	0	100	15.54
48	0	0	100	100	12.47
49	100	100	100	0	14.87
50	100	100	0	100	12.21
51	100	0	100	100	13.05
52	100	100	100	100	13.94

表中のインヒビターの欄は電解液に添加したそれぞれのインヒビターの電解液に対する濃

度を示している。水素ガス発生は実施例同様に低いレベルでインヒビターを複数用いてもあまり弊害はないことがわかる。

【０１３８】

次に実際に電池を作製し、集電体へのめっきやインヒビターの効果を調べた。

＜実施例２４＞

正極缶に電解液の一部と酸化銀に合剤をいれて成形したペレット１１６ｍｇ（酸化銀含有率９８％）をいれ、ポリエチレンのセパレータ、セロファンのセパレータのせる。次にナイロンのガスケットを正極缶に押し込め、含浸材、ゲル化剤、亜鉛粉末３０ｍｇをいれ、必要に応じインヒビターを加えた電解液の残りを適下した後、負極缶をのせて封口しボタン型酸化銀電池を各種類１００個づつ作製した。

【０１３９】

負極缶へのめっきの種類・膜厚、加えたインヒビターの種類・濃度、閉路電圧・自己放電率を表１５、１６に示した。

【０１４０】

【表１５】

ＫＯＨ系電解液を用いた電池の特性

実施例実験No	めっきの種類	ｲﾝﾋﾋﾞﾀｰ濃度ppm 硫酸In	PbO	水酸化Ba	ﾌｯ素POE	自己放電率% 未放電	部分放電後	閉路電圧V 未放電	部分放電後
53	ー	0	0	0	0	5.6	9.4	1.159	1.180
54	In	0	0	0	0	4.5	6.2	1.165	1.192
55	In	1000	0	0	0	2.6	2.7	1.169	1.198
56	In	0	1000	0	0	2.7	2.8	1.168	1.197
57	In	0	0	1000	0	2.5	4.9	1.185	1.198
58	In	0	0	0	1000	2.9	5.1	1.165	1.185
59	In	1000	1000	0	0	2.5	2.6	1.168	1.198
60	In	1000	0	1000	0	2.4	2.6	1.185	1.239
61	In	1000	0	0	1000	2.5	2.7	1.168	1.198
62	In	0	1000	0	1000	2.6	2.7	1.167	1.197
63	In	0	1000	1000	0	2.7	2.7	1.167	1.238
64	In	0	1000	1000	1000	2.6	2.6	1.186	1.238
65	In	1000	1000	1000	0	2.6	2.7	1.186	1.129
66	In	1000	1000	0	1000	2.7	2.7	1.168	1.198
67	In	1000	0	1000	1000	2.6	2.6	1.185	1.238
68	In	1000	1000	1000	1000	2.6	2.7	1.185	1.238
69	Sn	0	0	0	0	5.7	10.5	1.160	1.181
70	Sn	1000	0	0	0	4.7	6.8	1.166	1.193
71	Sn	0	1000	0	0	2.7	2.7	1.171	1.198
72	Sn	0	0	1000	0	2.7	2.8	1.170	1.198
73	Sn	0	0	0	1000	2.6	5.0	1.186	1.197
74	Sn	1000	1000	0	0	3.0	5.3	1.165	1.187
75	Sn	1000	0	1000	0	2.6	2.7	1.169	1.199
76	Sn	1000	0	0	1000	2.4	2.5	1.187	1.240
77	Sn	0	1000	0	1000	2.4	2.8	1.169	1.200
78	Sn	0	1000	1000	0	2.5	2.6	1.168	1.197
79	Sn	0	1000	1000	1000	2.7	2.8	1.169	1.240
80	Sn	1000	1000	1000	0	2.5	2.8	1.188	1.240
81	Sn	1000	1000	0	1000	2.8	2.8	1.186	1.131
82	Sn	1000	0	1000	1000	2.8	2.8	1.170	1.199
83	Sn	1000	1000	1000	1000	2.7	2.6	1.186	1.239
84	Zn･In	0	0	0	0	5.7	9.8	1.166	1.193
85	Zn･In	1000	0	0	0	4.9	7.1	1.170	1.199
86	Zn･In	0	1000	0	0	2.8	2.7	1.170	1.197
87	Zn･In	0	0	1000	0	2.9	2.9	1.187	1.199
88	Zn･In	0	0	0	1000	2.6	4.8	1.166	1.184
89	Zn･In	1000	1000	0	0	2.9	5.3	1.168	1.200
90	Zn･In	1000	0	1000	0	2.6	2.7	1.186	1.240
91	Zn･In	1000	0	0	1000	2.6	2.7	1.170	1.199
92	Zn･In	0	1000	0	1000	2.6	2.9	1.168	1.199
93	Zn･In	0	1000	1000	0	2.7	2.7	1.168	1.238
94	Zn･In	0	1000	1000	1000	2.9	2.9	1.188	1.240
95	Zn･In	1000	1000	1000	0	2.8	2.8	1.188	1.131
96	Zn･In	1000	1000	0	1000	2.6	2.9	1.168	1.200
97	Zn･In	1000	0	1000	1000	2.9	2.8	1.187	1.239
98	Zn･In	1000	1000	1000	1000	2.7	2.7	1.186	1.239

【０１４１】
【表１６】

ＮａＯＨ系電解液を用いた電池の特性

実施例実験No	めっきの種類	ｲﾝﾋﾋﾞﾀｰ濃度ppm 硫酸In	PbO	水酸化Ba	ﾌｯ素POE	自己放電率% 未放電	部分放電後	閉路電圧V 未放電	部分放電後
99	－	0	0	0	0	5.3	9.0	1.158	1.180
100	In	0	0	0	0	4.2	5.9	1.164	1.193
101	In	1000	0	0	0	2.2	2.3	1.169	1.199
102	In	0	1000	0	0	2.2	2.4	1.167	1.197
103	In	0	0	1000	0	2.2	4.6	1.187	1.199
104	In	0	0	0	1000	2.5	4.8	1.166	1.186
105	In	1000	1000	0	0	2.1	2.3	1.169	1.199
106	In	1000	0	1000	0	1.9	2.2	1.186	1.239
107	In	1000	0	0	1000	2.0	2.5	1.169	1.197
108	In	0	1000	0	1000	2.3	2.6	1.169	1.196
109	In	0	1000	1000	0	2.3	2.2	1.169	1.238
110	In	0	1000	1000	1000	2.0	2.1	1.187	1.237
111	In	1000	1000	1000	0	2.4	2.4	1.186	1.131
112	In	1000	1000	0	1000	2.4	2.3	1.170	1.198
113	In	1000	0	1000	1000	2.3	2.0	1.187	1.239
114	In	1000	1000	1000	1000	2.2	2.5	1.186	1.237
115	Sn	0	0	0	0	5.5	10.2	1.160	1.183
116	Sn	1000	0	0	0	4.4	6.5	1.167	1.194
117	Sn	0	1000	0	0	2.4	2.3	1.173	1.199
118	Sn	0	0	1000	0	2.5	2.6	1.171	1.200
119	Sn	0	0	0	1000	2.4	4.7	1.186	1.197
120	Sn	1000	1000	0	0	2.7	5.0	1.166	1.186
121	Sn	1000	0	1000	0	2.2	2.5	1.170	1.201
122	Sn	1000	0	0	1000	2.1	2.3	1.187	1.241
123	Sn	0	1000	0	1000	2.2	2.5	1.170	1.201
124	Sn	0	1000	1000	0	2.2	2.2	1.167	1.198
125	Sn	0	1000	1000	1000	2.2	2.5	1.171	1.241
126	Sn	1000	1000	1000	0	2.3	2.6	1.189	1.242
127	Sn	1000	1000	0	1000	2.6	2.5	1.187	1.133
128	Sn	1000	0	1000	1000	2.6	2.3	1.172	1.200
129	Sn	1000	1000	1000	1000	2.4	2.4	1.186	1.239
130	Zn･In	0	0	0	0	5.3	9.5	1.168	1.194
131	Zn･In	1000	0	0	0	4.6	6.6	1.171	1.201
132	Zn･In	0	1000	0	0	2.4	2.5	1.172	1.198
133	Zn･In	0	0	1000	0	2.5	2.7	1.187	1.200
134	Zn･In	0	0	0	1000	2.3	4.6	1.168	1.185
135	Zn･In	1000	1000	0	0	2.6	5.0	1.170	1.200
136	Zn･In	1000	0	1000	0	2.3	2.3	1.188	1.241
137	Zn･In	1000	0	0	1000	2.2	2.4	1.171	1.198
138	Zn･In	0	1000	0	1000	2.4	2.5	1.169	1.199
139	Zn･In	0	1000	1000	0	2.6	2.5	1.167	1.237
140	Zn･In	0	1000	1000	1000	2.7	2.6	1.187	1.242
141	Zn･In	1000	1000	1000	0	2.4	2.3	1.188	1.132
142	Zn･In	1000	1000	0	1000	2.6	2.7	1.167	1.201
143	Zn･In	1000	0	1000	1000	2.6	2.6	1.189	1.240
144	Zn･In	1000	1000	1000	1000	2.5	2.5	1.186	1.240

表中インヒビターの濃度は亜鉛重量に対する値を示している。自己放電率の測定は１年間に相当するといわれる６０℃、２０日間保った後行った。部分放電後の自己放電率は５０％深度放電（部分放電）後６０℃、２０日間放置し測定した。閉路電圧は未放電時と部分放電後－１０℃で測定した。

【０１４２】

インヒビターを加えたものは加えないもの（表１５の実施例Ｎｏ．５４、６９、８４、表１６の実施例Ｎｏ．１００、１１５、１３０）に比べ、自己放電率が小さくなっている。部分放電については、硫酸インジウム、一酸化鉛といった集電体である負極缶の銅面をコ

ーティングするタイプのものを加えたものが、自己放電率を改善している。閉路電圧については水酸化バリウムを加えたものが高くなっていることがわかる。コーティングするタイプのインヒビターと水酸化バリウムを加えると、未放電時の自己放電率、部分放電後の自己放電率、閉路電圧が改善されることが表よりわかる。今回の実験では、部分放電後の閉路電圧が未放電後の閉路電圧が未放電時より高くなるというこう化亜鉛を用いた場合と逆の挙動を示した。この原因については現在検討中である。

【０１４３】

負極缶へのめっきは実施例２２同様に行い、各膜厚が０．３μｍの時の結果を示した。０．１～１μｍの膜厚のものを用いた場合でも結果にほとんど差はなかった。

さらに、ＫＯＨ系の電解液とインジウムめっきを施した負極缶を用いて作製した電池でインヒビター濃度に対する１年相当後の自己放電率と部分放電後の自己放電率を測定した。

【０１４４】

結果を図１３、１４に示した。自己放電率３％程度以下を実用範囲とすると、亜鉛に対する濃度で硫酸インジウムは５０～５０００ｐｐｍ、一酸化鉛は２０～５０００ｐｐｍ、水酸化バリウムは５０ｐｐｍ以上、フッ化炭素・ポリオキシエチレン系の界面活性剤は１００ｐｐｍ以上で効果があることがわかった。５０％深度放電後の自己放電率に対しては、硫酸インジウムは５０～５０００ｐｐｍ、一酸化鉛は２０～５０００ｐｐｍで効果があった。水酸化バリウム、フッ化炭素・ポリオキシエチレン系の界面活性剤は部分放電後についてはあまり効果がない。インジウム化合物につては、硫酸インジウムでの結果を示したが他の化合物につてもほぼ同じ濃度範囲で効果かがあった。また、ＮａＯＨ系の電解液や他の負極缶めっきを用いても効果を示すインヒビターの濃度範囲はほとんど同じであった。

【０１４５】

実施例２５～２９により、各技術を組み合わせた場合の効果について説明する。実施例２２～２４とは界面活性剤を変えた組み合わせで評価を行った。電池の試作においては亜鉛の種類も変えて評価した。

実際に電池で特性を調べる前に特製の試験管により、それぞれのインヒビターやめっきした銅板からどのくらい水素がすが発生するか調べた。以下にその方法を記す。

【０１４６】

容量２５ｍｌでガス発生量がわかるように目盛りのついた特製の試験管にアトマイズ法で作製したビスマス、インジウム、鉛をそれぞれ５００ｐｐｍ含む亜鉛粉末２ｇと面積０．６ｃｃｍ２　厚さ０．１ｍｍの集電体と同じ材料である銅片を予め入れ、そこにテストする電解液を加え、６０℃に加温し、発生する水素ガスの容積を７日間測定した。テストは繰り返し数１０とし、結果はその平均値を用いた。電解液は、水酸化カリウム系の場合は水酸化カリウム３０重量％で酸化亜鉛を飽和近くまでいれた液を、水酸化ナトリウム系の場合は水酸化ナトリウム２５重量％で酸化亜鉛を飽和近くまでいれた液をベースにし、それに必要に応じインヒビターを添加して調整した。

【０１４７】

＜実施例２５＞

電気めっきおよび置換めっきによりコーティングした銅板とインヒビターの組み合わせにより亜鉛からの水素発生を測定した。めっき処理について以下に示す。

【０１４８】

・インジウム（Ｉｎ）めっき

方法　　：電気めっき

めっき浴　：硫酸インジウム６０ｇ／ｌ、硫酸ナトリウム１０ｇ／ｌ、２５℃

めっき膜厚：０．３μｍ

・スズ（Ｓｎ）めっき

方法　　：電気めっき

めっき浴　：スズ酸カリウム１００ｇ／ｌ、水酸化カリウム１５ｇ／ｌ、酢酸カリウム５ｇ／ｌ、７０℃

めっき膜厚：０．３μｍ
・亜鉛インジウム（Ｚｎ・Ｉｎ）めっき
方法　　：置換めっき；６０℃に加熱した下記めっき浴に銅板と亜鉛を入れ１時間放置
めっき浴　：ＫＯＨ３０％、ＺｎＯ飽和、硫酸インジウム０．３％
めっき膜厚：０．３μｍ
表１７にＫＯＨ系、表１８にＮａＯＨ系の電解液を用いた場合の銅板へのめっきおよびインヒビターに対する水素ガス発生測定結果について示した。インヒビターの濃度は電解液に対する値で示してある。

【０１４９】

【表１７】

めっきした銅板を用いた場合の水素ガス発生テスト

実施例 実験No.	めっき の種類	電解液	電解液中のｲﾝﾋﾋﾞﾀｰ 濃度:100ppm	水素ｶﾞｽ発生量 μL/g/day
1	In	KOH系	－	31.43
2	In	KOH系	硫酸ｲﾝｼﾞｳﾑ	14.28
3	In	KOH系	ｽﾙﾌｧﾐﾝ酸ｲﾝｼﾞｳﾑ	12.41
4	In	KOH系	水酸化ｲﾝｼﾞｳﾑ	16.73
5	In	KOH系	一酸化鉛	17.85
6	In	KOH系	水酸化ﾊﾞﾘｳﾑ	8.57
7	In	KOH系	POERA	8.42
8	Sn	KOH系	－	35.78
9	Sn	KOH系	硫酸ｲﾝｼﾞｳﾑ	16.11
10	Sn	KOH系	ｽﾙﾌｧﾐﾝ酸ｲﾝｼﾞｳﾑ	17.72
11	Sn	KOH系	水酸化ｲﾝｼﾞｳﾑ	16.53
12	Sn	KOH系	一酸化鉛	17.91
13	Sn	KOH系	水酸化ﾊﾞﾘｳﾑ	10.89
14	Sn	KOH系	POERA	10.02
15	Zn･In	KOH系	－	32.34
16	Zn･In	KOH系	硫酸ｲﾝｼﾞｳﾑ	15.27
17	Zn･In	KOH系	ｽﾙﾌｧﾐﾝ酸ｲﾝｼﾞｳﾑ	13.35
18	Zn･In	KOH系	水酸化ｲﾝｼﾞｳﾑ	18.83
19	Zn･In	KOH系	一酸化鉛	16.82
20	Zn･In	KOH系	水酸化ﾊﾞﾘｳﾑ	11.30
21	Zn･In	KOH系	POERA	10.98

【０１５０】

【表１８】

めっきした銅板を用いた場合の水素ガス発生テスト

実施例 実験No.	めっき の種類	電解液	電解液中のｲﾝﾋﾋﾞﾀｰ 濃度:100ppm	水素ｶﾞｽ発生量 μL/g/day
22	In	NaOH系	－	29.41
23	In	NaOH系	硫酸ｲﾝｼﾞｳﾑ	14.75
24	In	NaOH系	ｽﾙﾌｧﾐﾝ酸ｲﾝｼﾞｳﾑ	10.58
25	In	NaOH系	水酸化ｲﾝｼﾞｳﾑ	15.37
26	In	NaOH系	一酸化鉛	14.14
27	In	NaOH系	水酸化ﾊﾞﾘｳﾑ	7.82
28	In	NaOH系	POERA	8.13
29	Sn	NaOH系	－	30.10
30	Sn	NaOH系	硫酸ｲﾝｼﾞｳﾑ	15.03
31	Sn	NaOH系	ｽﾙﾌｧﾐﾝ酸ｲﾝｼﾞｳﾑ	15.28
32	Sn	NaOH系	水酸化ｲﾝｼﾞｳﾑ	15.38
33	Sn	NaOH系	一酸化鉛	14.53
34	Sn	NaOH系	水酸化ﾊﾞﾘｳﾑ	8.72
35	Sn	NaOH系	POERA	9.52
36	Zn･In	NaOH系	－	32.83
37	Zn･In	NaOH系	硫酸ｲﾝｼﾞｳﾑ	14.98
38	Zn･In	NaOH系	ｽﾙﾌｧﾐﾝ酸ｲﾝｼﾞｳﾑ	13.19
39	Zn･In	NaOH系	水酸化ｲﾝｼﾞｳﾑ	14.13
40	Zn･In	NaOH系	一酸化鉛	14.27
41	Zn･In	NaOH系	水酸化ﾊﾞﾘｳﾑ	9.98
42	Zn･In	NaOH系	POERA	8.95

ポリオキシエチレンアルキルアミド（表および図ではＰＯＥＲＡで示す）はアルキル基にアミド結合を介し窒素にポリオキシエチレン（ＰＯＥ）が２つ結合したものである。ここではアルキル基の炭素数が１１個、ＰＯＥの重合度が１５のものを用いた。通常はアルキル基の炭素数が３～３０で、ＰＯＥの重合度は２～５０のものを用いれば同様の効果が得られる。

【０１５１】

インヒビターを加えないものに対し、本発明のインヒビターを加えたものは水素ガス発生量が１／３から１／２程度に減少しており、水素ガス発生抑制に対し効果があることがわかる。めっきやインヒビターによる差はあまりでていない。また図１５にインジウムめっき銅板を用いた場合の測定結果で試験日数に対する水素ガス発生量を示した。インジウム化合物については、硫酸インジウムについてのみ図に示した。

【０１５２】

本実施例においてはめっき膜厚は０．３μｍのものを用いた場合の結果を示したが、実際には０．１～１μｍの膜厚のものを用いた場合でも結果にほとんど差はなかった。

＜比較例３＞

比較のため、実施例２５と同じ要領でめっきしない銅板を用い実験を行った。実験結果を表１９および図１６に示した。

【０１５３】

【表１９】

めっきしてない銅板を用いた場合の水素ガス発生テスト

比較例 実験No.	電解液	電解液中のｲﾝﾋﾋﾞﾀｰ 濃度:100ppm	水素ｶﾞｽ発生量 μL/g/day
1	KOH系	―	516.00
2	KOH系	硫酸ｲﾝｼﾞｳﾑ	30.56
3	KOH系	ｽﾙﾌｧﾐﾝ酸ｲﾝｼﾞｳﾑ	28.73
4	KOH系	水酸化ｲﾝｼﾞｳﾑ	29.07
5	KOH系	一酸化鉛	24.15
6	KOH系	水酸化ﾊﾞﾘｳﾑ	480.32
7	KOH系	POERA	432.19

インヒビターを添加してないものおよび水酸化バリウム、フッ化炭素・ポリオキシエチレン系の界面活性剤を添加したものは試験日数に対し、指数関数的に水素ガス発生量が増加することがわかる。一方、硫酸インジウム、酸化鉛を加えたものは、水素ガスの発生を抑制していることがわかる。これは、インジウムや鉛の化合物は銅板をコーティングする作用があるが、水酸化バリウムや界面活性剤はその作用が少ないためである。

【０１５４】

＜実施例２６＞

実施例２５同様にめっきした銅板を用い、インヒビターを組み合わせて用いた場合の水素ガス発生をＫＯＨ系の電解液を用い測定した。結果を表２０に示した。

【０１５５】

【表２０】

インジウムめっきした銅板とインヒビターを組み合わせて用いた場合の水素ガス発生テスト

実施例実験No.	インヒビター濃度ｐｐｍ				水素発生量
	硫酸In	PbO	水酸化Ba	POERA	μl/g/day
43	100	100	0	0	15.82
44	100	0	100	0	10.10
45	100	0	0	100	12.28
46	0	100	100	0	14.64
47	0	100	0	100	15.40
48	0	0	100	100	9.28
49	100	100	100	0	13.73
50	100	100	0	100	12.12
51	100	0	100	100	8.88
52	100	100	100	100	8.54

表中のインヒビターの欄は電解液に添加したそれぞれのインヒビターの電解液に対する濃度を示している。水素ガス発生は実施例同様に低いレベルでインヒビターを複数用いてもあまり弊害はないことがわかる。特に、水酸化バリウムとポリオキシエチレンアルキルアミドを同時に加えたものの水素ガス発生は少ない

次に実際に電池を作製し、集電体へのめっきやインヒビターの効果を調べた。

【０１５６】

＜実施例２７＞

正極缶に電解液の一部と酸化銀に合剤をいれて成形したペレット１１６ｍｇ（酸化銀含有率９８％）をいれ、ポリエチレンのセパレータ、セロファンのセパレータのせる。次にナ

イロンのガスケットを正極缶に押し込め、含浸材、ゲル化剤、亜鉛粉末３０ｍｇをいれ、必要に応じインヒビターを加えた電解液の残りを適下した後、負極缶をのせて封口しボタン型酸化銀電池を各種類１００個づつ作製した。

【０１５７】

亜鉛粉末は、アトマイズで作製したビスマス１３０ｐｐｍ、インジウム５００ｐｐｍ、アルミニウム３０ｐｐｍ含むものを用いた。

負極缶へのめっきの種類・膜厚、加えたインヒビターの種類・濃度、閉路電圧・自己放電率を表２１、２２に示した。

【０１５８】

【表２１】

ＫＯＨ系電解液を用いた電池の特性

実施例実験No	めっきの種類	ｲﾝﾋﾋﾞﾀｰ濃度ppm				自己放電率%		閉路電圧V	
		硫酸In	PbO	水酸化Ba	POERA	未放電	部分放電後	未放電	部分放電後
53	―	0	0	0	0	5.8	9.9	1.158	1.179
54	In	0	0	0	0	4.3	5.9	1.165	1.192
55	In	1000	0	0	0	2.7	2.7	1.169	1.198
56	In	0	1000	0	0	2.7	2.8	1.168	1.197
57	In	0	0	1000	0	2.5	4.9	1.186	1.198
58	In	0	0	0	1000	2.6	5.0	1.165	1.185
59	In	1000	1000	0	0	2.5	2.6	1.168	1.197
60	In	1000	0	1000	0	2.4	2.6	1.186	1.239
61	In	1000	0	0	1000	2.4	2.5	1.168	1.199
62	In	0	1000	0	1000	2.4	2.6	1.168	1.197
63	In	0	1000	1000	0	2.6	2.7	1.167	1.238
64	In	0	1000	1000	1000	2.4	2.4	1.188	1.239
65	In	1000	1000	1000	0	2.6	2.6	1.186	1.240
66	In	1000	1000	0	1000	2.5	2.6	1.170	1.200
67	In	1000	0	1000	1000	2.3	2.5	1.185	1.240
68	In	1000	1000	1000	1000	2.4	2.4	1.186	1.238
69	Sn	0	0	0	0	4.7	6.8	1.167	1.193
70	Sn	1000	0	0	0	2.8	2.7	1.168	1.198
71	Sn	0	1000	0	0	2.7	2.8	1.170	1.199
72	Sn	0	0	1000	0	2.6	5.0	1.187	1.199
73	Sn	0	0	0	1000	2.6	5.1	1.165	1.185
74	Sn	1000	1000	0	0	2.6	2.7	1.168	1.197
75	Sn	1000	0	1000	0	2.4	2.5	1.187	1.240
76	Sn	1000	0	0	1000	2.4	2.4	1.168	1.201
77	Sn	0	1000	0	1000	2.4	2.6	1.169	1.196
78	Sn	0	1000	1000	0	2.7	2.8	1.167	1.240
79	Sn	0	1000	1000	1000	2.6	2.5	1.189	1.240
80	Sn	1000	1000	1000	0	2.7	2.6	1.185	1.240
81	Sn	1000	1000	0	1000	2.5	2.6	1.172	1.200
82	Sn	1000	0	1000	1000	2.3	2.6	1.186	1.241
83	Sn	1000	1000	1000	1000	2.4	2.5	1.188	1.241
84	Zn･In	0	0	0	0	4.9	7.1	1.171	1.199
85	Zn･In	1000	0	0	0	2.6	2.7	1.167	1.197
86	Zn･In	0	1000	0	0	2.9	3.0	1.188	1.200
87	Zn･In	0	0	1000	0	2.6	5.0	1.166	1.186
88	Zn･In	0	0	0	1000	2.6	5.0	1.168	1.197
89	Zn･In	1000	1000	0	0	2.5	2.6	1.186	1.239
90	Zn･In	1000	0	1000	0	2.5	2.7	1.169	1.200
91	Zn･In	1000	0	0	1000	2.4	2.7	1.168	1.199
92	Zn･In	0	1000	0	1000	2.5	2.5	1.168	1.237
93	Zn･In	0	1000	1000	0	2.6	2.9	1.188	1.241
94	Zn･In	0	1000	1000	1000	2.5	2.5	1.187	1.241
95	Zn･In	1000	1000	1000	0	2.5	2.6	1.169	1.200
96	Zn･In	1000	1000	0	1000	2.7	2.6	1.187	1.240
97	Zn･In	1000	0	1000	1000	2.4	2.6	1.187	1.239
98	Zn･In	1000	1000	1000	1000	2.5	2.6	1.188	1.240

【０１５９】
【表２２】

ＮａＯＨ系電解液を用いた電池の特性

実施例実験No	めっきの種類	ｲﾝﾋﾋﾞﾀｰ濃度ppm 硫酸In	PbO	水酸化Ba	POERA	自己放電率% 未放電	部分放電後	閉路電圧V 未放電	部分放電後
99	－	0	0	0	0	5.5	9.6	1.157	1.181
100	In	0	0	0	0	4.0	5.5	1.167	1.194
101	In	1000	0	0	0	2.3	2.4	1.169	1.199
102	In	0	1000	0	0	2.2	2.5	1.169	1.198
103	In	0	0	1000	0	2.2	4.7	1.185	1.199
104	In	0	0	0	1000	2.2	4.8	1.166	1.184
105	In	1000	1000	0	0	2.1	2.3	1.169	1.199
106	In	1000	0	1000	0	1.9	2.2	1.188	1.240
107	In	1000	0	0	1000	1.9	2.2	1.168	1.200
108	In	0	1000	0	1000	2.1	2.4	1.167	1.199
109	In	0	1000	1000	0	2.2	2.4	1.169	1.238
110	In	0	1000	1000	1000	1.8	1.9	1.189	1.240
111	In	1000	1000	1000	0	2.4	2.2	1.187	1.241
112	In	1000	1000	0	1000	2.2	2.1	1.171	1.202
113	In	1000	0	1000	1000	2.0	2.2	1.186	1.240
114	In	1000	1000	1000	1000	2.0	2.0	1.188	1.240
115	Sn	0	0	0	0	4.4	6.4	1.169	1.195
116	Sn	1000	0	0	0	2.5	2.2	1.169	1.200
117	Sn	0	1000	0	0	2.5	2.3	1.170	1.200
118	Sn	0	0	1000	0	2.4	4.7	1.189	1.200
119	Sn	0	0	0	1000	2.3	4.7	1.167	1.184
120	Sn	1000	1000	0	0	2.2	2.1	1.169	1.196
121	Sn	1000	0	1000	0	2.1	2.3	1.188	1.240
122	Sn	1000	0	0	1000	1.9	2.1	1.169	1.200
123	Sn	0	1000	0	1000	2.2	2.3	1.168	1.198
124	Sn	0	1000	1000	0	2.5	2.4	1.169	1.240
125	Sn	0	1000	1000	1000	2.4	2.2	1.190	1.240
126	Sn	1000	1000	1000	0	2.4	2.3	1.186	1.241
127	Sn	1000	1000	0	1000	2.3	2.4	1.174	1.199
128	Sn	1000	0	1000	1000	2.0	2.4	1.186	1.241
129	Sn	1000	1000	1000	1000	2.1	2.2	1.89	1.241
130	Zn･In	0	0	0	0	4.6	6.7	1.172	1.201
131	Zn･In	1000	0	0	0	2.3	2.4	1.169	1.198
132	Zn･In	0	1000	0	0	2.7	2.5	1.188	1.201
133	Zn･In	0	0	1000	0	2.4	4.8	1.168	1.187
134	Zn･In	0	0	0	1000	2.3	4.8	1.170	1.197
135	Zn･In	1000	1000	0	0	2.1	2.4	1.188	1.240
136	Zn･In	1000	0	1000	0	2.2	2.4	1.170	1.199
137	Zn･In	1000	0	0	1000	2.2	2.5	1.169	1.199
138	Zn･In	0	1000	0	1000	2.2	2.2	1.167	1.236
139	Zn･In	0	1000	1000	0	2.1	2.6	1.187	1.243
140	Zn･In	0	1000	1000	1000	2.3	2.0	1.187	1.242
141	Zn･In	1000	1000	1000	0	2.3	2.4	1.168	1.201
142	Zn･In	1000	1000	0	1000	2.2	2.4	1.189	1.241
143	Zn･In	1000	0	1000	1000	2.2	2.4	1.187	1.240
144	Zn･In	1000	1000	1000	1000	2.3	2.3	1.187	1.241

表中インヒビターの濃度は亜鉛重量に対する値を示している。自己放電率の測定は１年間に相当するといわれる６０℃、２０日間保った後行った。部分放電後の自己放電率は５０％深度放電（部分放電）後６０℃、２０日間放置し測定した。閉路電圧は未放電時と部分放電後－１０℃で測定した。

【０１６０】

インヒビターを加えたものは加えないもの（表２１の実施例Ｎｏ．５４、６９、８４、表２２の実施例Ｎｏ．１００、１１５、１３０）に比べ、自己放電率が小さくなっている。

部分放電については、硫酸インジウム、一酸化鉛といった集電体や亜鉛表面をコーティングするタイプのものを加えたものが、自己放電率を改善している。閉路電圧については水酸化バリウムを加えたものが高くなっていることがわかる。コーティングするタイプのインヒビターと水酸化バリウムを加えると、未放電時の自己放電率、部分放電後の自己放電率、閉路電圧が改善されることが表よりわかる。今回の実験では、部分放電後の閉路電圧が未放電時より高くなるというこう化亜鉛を用いた場合と逆の挙動を示した。この原因については現在検討中である。

【０１６１】

負極缶へのめっきは実施例２５同様に行い、各膜厚が０．３μｍの時の結果を示した。０．１～１μｍの膜厚のものを用いた場合でも結果にほとんど差はなかった。

＜実施例２８＞

さらに、ＫＯＨ系の電解液とインジウムめっきを施した負極缶を用いて作製した電池でインヒビター濃度に対する１年相当後の自己放電率と部分放電後の自己放電率を測定した。

【０１６２】

結果を図１７、１８に示した。自己放電率３％程度以下を実用範囲とすると、図１７より亜鉛に対する濃度で硫酸インジウムは５０～５０００ｐｐｍ、一酸化鉛は２０～５０００ｐｐｍ、水酸化バリウムは５０ｐｐｍ以上、ポリオキシエチレンアルキルアミドは５ｐｐｍ以上で効果があることがわかった。

【０１６３】

５０％深度放電後の自己放電率に対しては、図１８より硫酸インジウムは５０～５０００ｐｐｍ、一酸化鉛は２０～５０００ｐｐｍで効果があった。水酸化バリウム、ポリオキシエチレンアルキルアミドは部分放電後についてはあまり効果がない。部分放電後の自己放電率を下げるには硫酸インジウムまたは一酸化鉛と水酸化バリウム・ポリオキシエチレンアルキルアミドを併用することが効果的であることがわかった。ただし、併用においてはポリオキシエチレンアルキルアミドを１０００ｐｐｍ以下にすることが望ましい。インジウム化合物につては、硫酸インジウムでの結果を示したが他の化合物につてもほぼ同じ濃度範囲で効果かがあった。また、ＮａＯＨ系の電解液や他の負極缶めっきを用いても効果を示すインヒビターの濃度範囲はほとんど同じであった。

【０１６４】

＜実施例２９＞

亜鉛組成を変えて、実施例２７同様に電池を試作した。電解液はＫＯＨ系、負極缶へのめっきはインジウムのものを用い、インヒビターとしては、硫酸インジウム、一酸化鉛、水酸化バリウム、ポリオキシエチレンアルキルアミドを亜鉛に対して１０００ｐｐｍづつ添加した。結果を表２３に示した。

【０１６５】

【表２３】

ＫＯＨ系電解液を用いた電池の特性

実施例実験No	亜鉛へ添加した金属濃度ppm					自己放電率%		閉路電圧V	
	Pb	Bi	In	Al	Ca	未放電	部分放電後	未放電	部分放電後
145	500	-	-	-	-	2.9	2.8	1.186	1.200
146	500	50	-	-	-	2.8	2.8	1.187	1.235
147	500	-	-	250	-	2.8	2.7	1.186	1.235
148	500	500	500	-	-	2.3	2.5	1.186	1.234
149	10	100	515	30	-	2.7	2.7	1.188	1.222
150	23	240	-	-	-	2.9	2.9	1.189	1.200
151	28	240	1780	-	-	2.5	2.6	1.189	1.240
152	-	140	480	-	-	2.4	2.6	1.185	1.239
153	-	130	500	30	-	2.4	2.4	1.186	1.238
154	-	130	500	-	50	2.3	2.4	1.188	1.236

自己放電率は、請求範囲に示した添加物の組成において、実用範囲である３％以下に納まっていることがわかる。自己放電率を下げるには数種の合金にすることが望ましい。

【０１６６】

実施例３０～３１に、ゲル化剤との組み合わせを中心に評価した結果について示した。

＜実施例３０＞

実際に電池を作る前に、本発明の効果を水素ガス発生テストというかたちで確認した。テストは亜鉛粉末と本発明のゲル化剤、水酸化バリウム及び集電体と同じ材料の銅板との組合せにより行った。容量２５ｍｌでガス発生量がわかるように目盛りのついた特製の試験管にアトマイズ法で作製したビスマス、インジウム、鉛をそれぞれ５００ｐｐｍ含む亜鉛粉末２ｇ、そこにテストする電解液を加え、６０℃に加温し、発生する水素ガスの容積を７日間測定した。ゲル化剤は亜鉛に対して１．５％加えた。また電池の負極亜鉛重量と負極集電体表面積の比が同じになるよう亜鉛粉末２ｇと表面積０．６ｃｍ２　厚さ０．１ｍｍの集電体と同じ材料である銅片５枚を一緒に用いて同様にガス発生を測定した。テストは繰り返し数６とし、結果はその平均値を用いた。

【０１６７】

電解液は、水酸化カリウム系の場合は水酸化カリウム３０重量％で酸化亜鉛を飽和近くまでいれた液を、水酸化ナトリウム系の場合は水酸化ナトリウム２５重量％で酸化亜鉛を飽和近くまでいれた液をベースにし、それに水酸化バリウムを添加して調整した。水酸化バリウムは和光純薬（株）製、ＣＭＣはダイセル化学工業（株）製の１２６０番と１３８０番、ＰＡＳは和光純薬工業（株）製の試薬と日本純薬（株）製レオジック２５０Ｈを用いた。水酸化バリウムの添加量は、電解液に対し０～５００００ｐｐｍとした。結果を表２４の水素発生量に示した。

【０１６８】

【表２４】

水素ガス発生量

番号	電解液種類	ゲル化剤	銅片の有無	水酸化ﾊﾞﾘｳﾑ添加量 ppm	水素ガス発生量 μℓ/g/day
1	KOH	CMC 1260	無	0	35.71
2	KOH	CMC 1380	無	0	30.43
3	KOH	PAS 和光	無	0	22.12
4	KOH	PAS 250H	無	0	13.58
5	KOH	CMC 1260	無	1000	24.73
6	KOH	CMC 1380	無	1000	19.39
7	KOH	PAS 和光	無	1000	8.65
8	KOH	PAS 250H	無	1000	6.82
9	KOH	CMC 1260	有	1000	215.31
10	KOH	CMC 1380	有	1000	189.56
11	KOH	PAS 和光	有	1000	99.49
12	KOH	PAS 250H	有	1000	81.72
13	KOH	無	無	50000	2.02
14	KOH	無	無	10000	1.99
15	KOH	無	無	5000	2.01
16	KOH	無	無	1000	2.10
17	KOH	無	無	500	2.24
18	KOH	無	無	100	2.55
19	KOH	無	無	0	3.19
20	KOH	無	有	50000	28.42
21	KOH	無	有	10000	31.54
22	KOH	無	有	1000	46.37
23	KOH	無	有	100	84.25
22	KOH	無	有	0	516.63
25	NaOH	無	無	50000	1.90
26	NaOH	無	無	10000	1.95
27	NaOH	無	無	5000	2.00
28	NaOH	無	無	1000	2.02
29	NaOH	無	無	500	2.12
30	NaOH	無	無	100	2.31
31	NaOH	無	無	0	3.46
32	NaOH	無	有	50000	25.13
33	NaOH	無	有	10000	27.58
34	NaOH	無	有	1000	31.49
35	NaOH	無	有	100	95.61
36	NaOH	無	有	0	252.89

単位はμｌ／ｇ／ｄａｙである。表２４の結果より、水酸化バリウムを添加しているものはゲル化剤種類、亜鉛粉末単体、亜鉛粉末＋銅片での比較、電解液種類に係わらず水素発生量が少ない、またゲル化剤種類では架橋型アクリル系水溶性樹脂であるＰＡＳのガス発生が少ないことが判る。特に架橋型アクリル系水溶性樹脂であるＰＡＳと水酸化バリウムの組合せが良いことが判る。水酸化バリウム添加量５００ｐｐｍ以上では過飽和になったので白濁状態の電解液を用いた。また実施例３０では水酸化バリウムを電解液に添加したが、粉末亜鉛中に全量添加した場合でも同様な結果が得られた。

【０１６９】

＜実施例３１＞

ＳＲ６２１サイズのボタン形酸化銀電池を作成した。負極缶は集電体に０．１μｍのスズめっきを施した物を用いた。亜鉛は実施例３０で用いたもの、ゲル化剤は架橋型アクリル系水溶性樹脂であるレオジック２５０Ｈ、電解液はそれぞれ酸化亜鉛を飽和近くまで添加

した水酸化カリウム３０重量％液および水酸化ナトリウム２５重量％液を用いた。ゲル化剤の添加量は亜鉛に対して１．５％、水酸化バリウムの添加量は亜鉛に対して０～５００００ｐｐｍとした。従来例としてゲル化剤にＣＭＣ１２６０＃を用いて水酸化バリウムを添加しない電池を作製した。電気特性の評価結果を表２５の放電指数に示した。

【０１７０】

【表２５】

電池評価結果

番号	電解液種類	水酸化ﾊﾞﾘｳﾑ添加量（ppm）	放電指数	水素ガス発生量 μｌ/g/day
1	KOH	50000	97	0.208
2	KOH	10000	100	0.205
3	KOH	1000	103	0.227
4	KOH	100	102	0.708
5	KOH	10	102	1.693
6	KOH	0	101	1.812
従来例	KOH	0	100	2.513
7	NaOH	50000	98	0.192
8	NaOH	10000	101	0.185
9	NaOH	1000	102	0.183
10	NaOH	100	102	0.228
11	NaOH	10	101	0.342
12	NaOH	0	101	0.549
従来例	NaOH	0	100	0.712

電気特性は、電解液が水酸化カリウム系の場合は負荷抵抗２００Ω・直流法、水酸化ナトリウム系の場合は負荷抵抗２ｋΩ・パルス法で測定した。いづれの場合も、従来例を放電指数１００とした。結果からもわかるように、本発明のゲル化剤に架橋型アクリル系水溶性樹脂を用い水酸化バリウムを添加したものは従来例に比べて放電性能が良い。

【０１７１】

水素を透過させるために特別につくったポリプロピレン製のガスケットを用いて同様にしてボタン形酸化銀電池を作製した。ゲル化剤は架橋型アクリル系水溶性樹脂であるレオジック２５０Ｈを亜鉛に対して１．５％用いた。水酸化バリウムは亜鉛の重量に対し１０ｐｐｍ～５％の濃度でテストをした。作製した酸化銀電池１０個を高温槽中の流動パラフィンで満たしたガラスの容器にいれ、上部に目盛りのついた捕集管を取り付け、発生する水素ガスの量を測定した。この状態で６０℃、２０日間保ち、２０日後の水素ガス発生量を調べた。評価結果を表２５の水素ガス発生量に、電解液に水酸化カリウム３０重量％液を用いた場合の結果を図１９に示した。図より１００ｐｐｍ～１％で水酸化バリウムが効果的に働くことがわかる。

【０１７２】

ポリプロピレン製のガスケットをナイロン製のものにもどし、ガス発生の少なかった水酸化バリウム濃度１００ｐｐｍ～１％の範囲でボタン形酸化銀電池を作製した。作製した酸化銀電池１０個を同様に高温槽中の流動パラフィンで満たしたガラスの容器にいれ、上部に発生する水素ガスの捕集管を取り付けた。６０℃、２０日間保存後では、水素ガス発生、電池缶の膨らみ、液漏れは認められなかった。

【０１７３】

実際の電池での水素ガス発生量は、実施例３０の実験の水素ガス発生量より小さい値となっている。これは、実施例３０で用いた銅片が実際の集電体の構造と違うことや発生した水素ガスの一部が酸化銀の還元によって消費されてしまったことなどが考えられる。実施例３０の方法は水素ガス発生の量オーダーは違うが、実際の電池での水素発生を予測する

代用特性を見る方法としては十分なものである。
【０１７４】
実施例３２～３５により集電体に亜鉛合金層を設けた場合の効果と本発明のアルカリ電池を時計に用いた場合の評価結果について示した。
実際に電池で特性を調べる前に特製の試験管により、めっきした銅片（集電体と同じ材料）からどのくらい水素ガスが発生するか調べた。以下にその方法を記す。
【０１７５】
容量２５ｍｌでガス発生量がわかるように目盛りのついた特製の試験管にアトマイズ法で作製したビスマス、インジウム、鉛をそれぞれ５００ｐｐｍ含む亜鉛粉末２ｇとめっきした面積０．６ｃｍ２　厚さ０．１ｍｍの集電体と同じ材料である銅片に本発明のめっきを施したものを予め入れ、そこに電解液を加え、６０℃に加温し、発生する水素ガスの容積を７日間測定した。テストは繰り返し数１０とし、結果はその平均値を用いた。電解液は、水酸化カリウム系の場合は水酸化カリウム３０重量％で酸化亜鉛を飽和近くまでいれた液を、水酸化ナトリウム系の場合は水酸化ナトリウム２５重量％で酸化亜鉛を飽和近くまでいれた液を用いた。
【０１７６】
＜実施例３２＞
電気めっきおよび置換めっきによりコーティングした銅片と亜鉛からの水素発生を測定した。銅片へのめっき処理は４種類行った。条件については以下に示す。
【０１７７】
＝置換めっき（亜鉛－インジウム）
方法　　：置換めっき
６０℃に加熱した下記めっき液に銅片と亜鉛を入れ１時間放置
めっき液　：ＫＯＨ３０％、ＺｎＯ飽和、硫酸インジウム０～３０００ｐｐｍ
温度　　：６０℃
めっき膜厚：時間により調整した。厚さは、めっき前後の重量より求めた。
【０１７８】
＝置換めっき（亜鉛－鉛）
方法　　：置換めっき
６０℃に加熱した下記めっき浴に銅片と亜鉛を入れ１時間放置
めっき液　：ＫＯＨ３０％、ＺｎＯ飽和、酸化鉛０～３０００ｐｐｍ
温度　　：６０℃
めっき膜厚：時間により調整した。厚さは、めっき前後の重量より求めた。
【０１７９】
＝電気めっき（シアン系）
方法　　：銅製の網に銅片をはさみ通電し、めっきした。銅片を適度に移動させめっきされない部分ができないようにした。
めっき液　：シアン化亜鉛７０ｇ／ｌ、シアン化ナトリウム５０ｇ／ｌ、水酸化ナトリウム１００ｇ／ｌ、シアン化インジウム０～３０００ｐｐｍ
温度　　：２５℃
電流密度　：５Ａ／ｄｍ２
めっき膜厚：時間により調整した。厚さは、めっき前後の重量より求めた。
【０１８０】
＝電気めっき（酸性）
方法　　：銅製の網に銅片をはさみ通電し、めっきした。銅片を適度に移動させめっきされない部分ができないようにした。
めっき液　：硫酸亜鉛２４０ｇ／ｌ、硫酸ナトリウム３０ｇ／ｌ、酢酸ナトリウム１５ｇ／ｌ、硫酸インジウム０～３０００ｐｐｍ
温度　　：２５℃
電流密度　：２Ａ／ｄｍ２

めっき膜厚：時間により調整した。厚さは、めっき前後の重量より求めた。

【０１８１】

それぞれの処理を施した銅片、亜鉛粉末、電解液を特性の試験管に入れそこから発生する水素ガスの量を調べた。水素ガス発生が大きいほど実際の電池では自己放電が大きいことが予想される。

【０１８２】

【表２６】

ＫＯＨ系電解液での水素ガス発生量

実施例 実験No.	めっき処理		めっき液中の添加物濃度(ppm) に対する水素ガス発生量μl/g/day				
	めっき種類	添加物	0	10	100	1000	3000
1	置換めっき	硫酸In	516.92	14.29	10.71	12.14	8.57
2	置換めっき	PbO	↑	13.28	12.96	96.34	120.36
3	電気めっき	ｼｱﾝ化In	↑	15.47	13.22	10.25	10.81
4	電気めっき	硫酸In	↑	18.24	15.26	15.13	7.41

【０１８３】

【表２７】

ＮａＯＨ系電解液での水素ガス発生量

実施例 実験No.	めっき処理		めっき液中の添加物濃度(ppm) に対する水素ガス発生量μl/g/day				
	めっき種類	添加物	0	10	100	1000	3000
5	置換めっき	硫酸In	480.23	13.00	10.17	11.53	7.11
6	置換めっき	PbO	↑	12.75	11.28	90.56	102.31
7	電気めっき	ｼｱﾝ化In	↑	14.54	12.82	9.43	9.84
8	電気めっき	硫酸In	↑	18.06	14.19	14.98	6.45

表２６にインジウム化合物、酸化鉛の各濃度でめっきした銅片に対するＫＯＨ系電解液での水素ガス発生量を示した。表２７には、ＮａＯＨ系電解液での結果を示した。

表２６、２７より、１０ｐｐｍ程度の僅かなインジウム化合物や酸化鉛をめっき液に添加し、めっき膜を合金化することにより、無添加のものに比べ大幅に水素ガス発生を抑制できることがわかる。ただし、高濃度の酸化鉛の添加においては、めっき膜に針状の鉛が析出し水素ガス発生は悪化する。

【０１８４】

置換めっきした銅片をオージェ分光分析で定量測定したところ、めっき液への硫酸インジウムの添加量が１０００ｐｐｍの場合めっき膜には約０．３％のインジウムが、１００ｐｐｍの添加量の場合は約０．１％のインジウムが存在することがわかった。めっき液に硫酸インジウムを１００ｐｐｍ以下添加し作製しためっき膜では、検出限界以下でインジウムを測定することはできなかった。しかし、極微量のインジウムがめっき膜へ入ることにより水素ガス発生抑制効果が得られると考えられる。他の種類のめっきも同様に、亜鉛中にインジウムや鉛が析出し、亜鉛の水素過電圧を下げるため水素ガス発生抑制効果が得られると考えられる。

【０１８５】

【表２８】

ＫＯＨ系電解液での膜厚に対する水素ガス発生量

実施例 実験No.	めっき処理		めっき膜厚(μｍ)に対する 水素ガス発生量μl/g/day					
	めっき種類	添加物	0	0.015	0.074	0.082	0.152	0.222
9	置換めっき	硫酸In	516.9	11.79	7.50	13.21	8.93	8.75

【０１８６】
【表２９】

ＮａＯＨ系電解液での膜厚に対する水素ガス発生量

実施例 実験No.	めっき処理		めっき膜厚(μｍ)に対する 水素ガス発生量μl/g/day					
	めっき種類	添加物	0	0.015	0.074	0.082	0.152	0.222
10	置換めっき	硫酸In	480.2	12.36	6.23	6.02	7.71	7.11

表２８、２９に１０００ｐｐｍ硫酸インジウムを添加した置換めっきでの膜厚にたいする水素ガス発生量を示した。表２８、２９より０．０１５μｍとかなり薄さから効果があることがわかる。
【０１８７】
＜実施例３３＞
次に、実際に電池を試作し負極缶へのめっきの効果を確かめた。
正極缶に電解液の一部と酸化銀に合剤をいれて成形したペレット１１６ｍｇ（酸化銀含有率９８％）をいれ、ポリエチレンのセパレータ、セロファンのセパレータのせる。次にナイロンのガスケットを正極缶に押し込め、含浸材、ゲル化剤、亜鉛粉末３０ｍｇをいれ、必要に応じインヒビターを加えた電解液の残りを適下した後、負極缶をのせて封口しボタン型酸化銀電池を各種類１００個づつ作製した。
【０１８８】
亜鉛粉末は、アトマイズで作製したビスマス５００ｐｐｍ、インジウム５００ｐｐｍ、鉛５００ｐｐｍ含むものを用いた。負極缶へのめっきは実施例３２同様に行った。
負極缶へのめっきの種類に対する自己放電率を表３０、３１に示した。自己放電率の測定は１年間に相当するといわれる６０℃、２０日間保った後行った。
【０１８９】
【表３０】

ＫＯＨ系電解液で試作した電池の自己放電率

実施例 実験No.	めっき処理		一年相当後の自己放電率％
	めっき種類	添加物	
11	なし	−	5.8
12	置換めっき	硫酸In	2.5
13	置換めっき	PbO	2.8
14	電気めっき	ｼｱﾝ化In	2.4
15	電気めっき	硫酸In	2.4

【０１９０】
【表３１】

ＮａＯＨ系電解液で試作した電池の自己放電率

実施例 実験No.	めっき処理		一年相当後の自己放電率%
	めっき種類	添加物	
16	なし	－	5.5
17	置換めっき	硫酸In	2.2
18	置換めっき	PbO	2.5
19	電気めっき	ｼｱﾝ化In	2.1
20	電気めっき	硫酸In	2.2

表３０、３１より、本発明のめっきした負極缶を用いることにより、めっきしない負極缶を用いたものより自己放電を抑制できることがわかる。
ここでは、めっき液へのインジウム化合物の添加量は１０００ｐｐｍ、酸化鉛の添加量は１００ｐｐｍで、各膜厚が０．１μｍの時の結果を示した。０．０１～３μｍの膜厚のものを用いた場合でも結果にほとんど差はなかった。また、めっき液へのインジウム化合物の添加量は１０～３０００ｐｐｍ、酸化鉛の添加量は１０～１００ｐｐｍ、の範囲で同等の効果が得られた。スズ酸カリウム、スズ酸ナトリウムについても同様の試験を行ったところ、添加量１０～３０００ｐｐｍの範囲で同等の効果が得られた。また、これらの濃度範囲でインジウム化合物、酸化鉛、スズ酸カリウム、スズ酸ナトリウムを混合して添加しためっき液を用いても同等の効果が得られた。

【０１９１】

＜実施例３４＞

めっき膜の不純物遮蔽効果についてテストを行った。
プレス加工時に集電体表面に鉄系の異物が付着し、ガス発生不良が発生したＳＲ５２１サイズの負極缶について、めっきを行った。ガス発生不良とは電池にすると膨れや破裂の原因となるもので、負極缶の集電体である銅側の凹面に電解液と１００μｍ前後の亜鉛粉末を数個入れると瞬時にガスが発生することで確認できる。亜鉛がアノード、水素過電圧の低い鉄がカソードとなり水素が発生するためである。
めっきは、バレルを用いた置換めっきで行った。以下条件を記す。

【０１９２】

＝置換めっき（亜鉛－インジウム）
方法　　：置換めっき
バレルを用い、６０℃に加熱した下記めっき液に負極缶と亜鉛片れ入れめっきした。

【０１９３】

負極缶　　：ＳＲ５２１サイズ　　約１０００個
亜鉛片　　：３×３×０．１ｍｍ　約１５００枚
めっき液　：ＫＯＨ３０％、ＺｎＯ飽和、硫酸インジウム０～３０００ｐｐｍ
温度　　：６０℃
時間　　：５、１５、３０分
めっき膜厚：厚さは、ダミーとして入れた銅片のめっき前後の重量より求めた。

【０１９４】

時間に対する膜厚は、５分で０．０４１μｍ、１５分で０．０９０μｍ、３０分で０．１４８μｍとなった。それぞれ、１００個づづ抜き取りガス発生の確認を行った。その結果、５分のめっきでは１００個中７８個にガス発生が認められた。１５、３０分のめっきでは、ガス発生が認められなかった。このことより、０．１μｍ前後のめっき厚で不純物の遮蔽効果があることがわかった。

【０１９５】

＜実施例３５＞

次に実施例３３の様に直接負極缶めっきするのではなく、フープ材にめっきしてから負極缶の形に形成した場合の結果を示す。この場合、めっきを電気めっきにより厚くできるというメリットはあるが、機械的な加工により柔らかいめっき膜に欠陥ができ易いという問題がある。以下めっき条件を示す。

【０１９６】

・電気めっき（シアン系）

方法　　：ニッケル、ステンレス、銅の三層クラッドのフープ材のニッケル側をマスキングし、銅側にめっきを行った。

めっき浴　：シアン化亜鉛７０ｇ／ｌ、シアン化ナトリウム５０ｇ／ｌ、水酸化ナトリウム１００ｇ／ｌ、シアン化インジウム１０００ｐｐｍ

浴温度　　：２５℃

電流密度　：５Ａ／ｄｍ２

めっき膜厚：時間により調整した。（フープ材の送り速度の調整）厚さは、樹脂に埋め込み光学顕微鏡で写真撮影し求めた。

【０１９７】

膜厚は１、２、３、４、７、１０μｍのものを作製した。それぞれの膜厚の亜鉛合金をめっきしたフープ材より、１００個づつ負極缶を作製した。加工により銅面が露出した負極缶の個数を調べた。結果を表７に示した。結果より３μｍ以上で銅面は露出しなくなることがわかる。

【０１９８】

各膜厚の負極缶を用いＮａＯＨ系電解液で実施例３３同様に電池を１００個づつ試作した。

【０１９９】

【表３２】

負極缶ピンホールおよび自己放電率

めっき膜厚(μｍ)	1	2	3	4	7	10	こう化亜鉛使用
銅面の露出した負極缶(個)	8	3	0	0	0	0	
初期容量(mAh)	23.2	23.3	23.4	23.6	24.1	24.8	23.1
二年後の容量(mAh)	21.2	21.7	22.0	22.7	23.0	23.8	22.6
自己放電率(%/年)	4.4	3.5	2.9	1.9	2.1	2.0	1.1

初期の容量および２年後相当（６０℃、４０日保存後）の容量を表３２に示した。比較のためこう化亜鉛を用いた場合の結果も表の右端に記した。表３２より、２μｍ以下のめっきでは、めっき膜の加工による欠陥のため実施例３３の負極缶に直接めっきしたときに比べ容量が小さい。膜厚が４μｍのとき、２年後の容量がこう化亜鉛を用いた場合とほぼ同じになる。例えば、時計に電池を組み込んだ場合電池寿命は約二年である。二年間でこう化亜鉛を用いた電池同等以上の容量を期待するには、表３２より４μｍ以上亜鉛合金をめっきする必要がある。電池設計において、亜鉛合金めっき厚は３μｍ以上で、２年間で目的の容量が得られるような厚さにすれば良い。

【０２００】

＜実施例３６＞

こう化率１０％の亜鉛を用いた従来の電池と本発明の負極缶に４μｍ亜鉛－インジウム合金を実施例３５と同様の方法で施し無水銀亜鉛を用いた電池とを実際に腕時計に装着し携帯テストを行い、時計の止まるまでの日数を測定した。テストは各１０個づつ行った。

【０２０１】

【表３３】

腕時計での電池寿命

	電池仕様 こう化亜鉛 使用電池	無水銀亜鉛 ４μmめっき負極缶 使用電池
電池寿命(日数)	751.1	758.3
σ	14.8	23.6

結果を表３３に示した。時計が止まるまでの日数はほぼ同じで無水銀でも容量を下げずに済むことができた。
実施例３５に示した様に、加速試験で二年後の容量がこう化亜鉛を用いた電池と同じになるような膜厚を目安にすれば、実際の時計での使用においてもこう化亜鉛を用いたときと同等の容量が得られることがわかる。
すなわち、電池設計において、亜鉛合金めっき厚は３μm以上で、２年間で目的の容量が得られるような厚さにすれば良い。例えば、目的とする容量のこう化亜鉛を用いた電池の亜鉛の重量（水銀分を除く）Ｗ０を自己放電率／年をＳＤ０、設計する無水銀亜鉛を用いた電池の亜鉛の重量をＷ０（こう化亜鉛と同じ）、自己放電率をＳＤ１とし、集電体の面積をＳ、亜鉛の比重を７．１３とすると亜鉛合金の膜厚Ｄ１は
Ｄ１＝（Ｗ０×（１－２×ＳＤ０）／（１－２×ＳＤ１）－Ｗ０）／７．１３／Ｓ
とすれば良いことになる。

【０２０２】
本実施例３５、３６では、クラッド材に３μm以上の亜鉛－インジウム合金をめっきすることについて述べたが、実施例３２、３３で示したように亜鉛合金は必須元素として亜鉛を含み、選択元素としてインジウム、鉛、スズから選ばれる１種以上を含む合金であればほとんど同様の効果が得られる。また、亜鉛合金層の形成法は他の方法であっても同様の効果が得られることは言うまでもない。例えは、亜鉛合金をもう一層クラッドしたり、乾式めっきや溶射を用いる方法等がそれにあたる。

【０２０３】
また、インジウムまたは鉛等を含む亜鉛合金層にビスマス、ガリウム、アルミニウム、カルシウム等の亜鉛合金の水素過電圧を高める元素が存在しても本発明の効果が損なわれることはない。加え方によっては、さらなる自己放電抑制効果が期待できる。

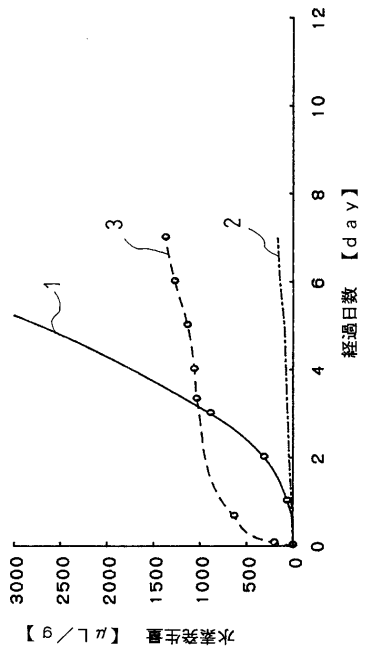
【０２０４】
【発明の効果】
以上実施例でも述べたように本発明によると、電池特性を劣化させることなく水素の発生を抑制したアルカリ電池を作製することが出来る。特にガス発生に対し敏感で高性能の要求されるコイン型、ボタン型のアルカリ電池に対して有効である。

【０２０５】
また、本発明の集電体への亜鉛合金めっきにおいては、時計などの微小放電用に用いれば、こう化亜鉛を用いた電池同等もしくはそれ以上の容量が達成できる。さらに、本発明のアルカリ電池を搭載した時計が廃棄されても、公害物質である水銀を含まないため環境を汚染することはない。また、アルカリ電池を用いる応用製品であれば、その応用製品を廃棄したとしても、公害物質である水銀を含まないため環境を汚染することはない。

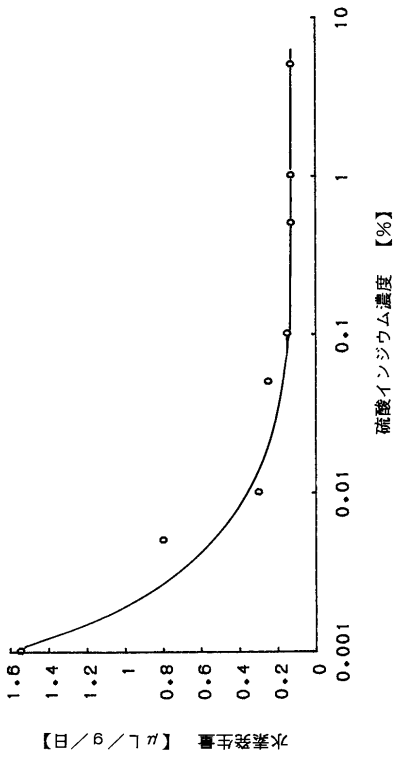
【図面の簡単な説明】
【図１】経過日数に対する水素ガスの発生量を示した。
【図２】硫酸インジウム濃度に対する水素ガス発生量を示した。
【図３】水酸化カリウム溶液中での常温における電流電位曲線である。
【図４】酸化亜鉛を飽和近くまで溶かした水酸化カリウム溶液中での常温における電流電位曲線である。

【図５】経過日数に対する水素ガスの発生量を示した。
【図６】硫酸インジウム濃度に対する水素ガス発生量を示した。
【図７】本発明の電解液への一酸化鉛添加量に対する水素ガスの発生量を示した図である。
【図８】電解液への一酸化鉛添加量に対する水素ガスの発生量を示した図である。
【図９】水酸化カリウム系の電解液を用いた場合の亜鉛１ｍｇあたり加えた水の量に対する水素発生量を示した。
【図１０】水酸化ナトリウム系の電解液を用いた場合の亜鉛１ｍｇあたり加えた水の量に対する水素発生量を示した。
【図１１】めっきした銅板に本発明のインヒビターを加えた場合の経過日数に対する水素ガスの発生量を示した。
【図１２】めっきしていない銅板に本発明のインヒビターを加えた場合の経過日数に対する水素ガスの発生量を示した。
【図１３】インヒビター濃度に対する自己放電率の変化を示した。
【図１４】インヒビター濃度に対する５０％深度放電後の自己放電率の変化を示した。
【図１５】めっきした銅板に本発明のインヒビターを加えた場合の経過日数に対する水素ガスの発生量を示した。
【図１６】めっきしていない銅板に本発明のインヒビターを加えた場合の経過日数に対する水素ガスの発生量を示した。
【図１７】インヒビター濃度に対する自己放電率の変化を示した。
【図１８】インヒビター濃度に対する５０％深度放電後の自己放電率の変化を示した。
【図１９】水酸化バリウムに対する水素ガス発生量を示した図である　。
【符号の説明】
１　電解液に亜鉛と銅板を加えた場合
２　電解液に亜鉛と銅板と本発明のインジウム化合物である硫酸インジウムを加えた場合
３　電解液に亜鉛と銅板と酸化インジウムを加えた場合
４　スルファミン酸インジウムのみ添加の場合の電流電位曲線
５　酒石酸カリウム添加後、スルファミン酸インジウムを添加の場合の電流電位曲線
６　スルファミン酸インジウム添加後、酒石酸カリウム添加の場合の電流電位曲線
７　スルファミン酸インジウムのみ添加の場合の電流電位曲線
８　酒石酸カリウム添加後、スルファミン酸インジウム添加の場合の電流電位曲線
９　本発明の化合物を加えない場合
１０　本発明の化合物であるスルファミン酸インジウムと酸化鉛を加えた場合
１１　インジウムを２００ｐｐｍ添加した亜鉛粉末を使用した場合
１２　インジウムを５００ｐｐｍ添加した亜鉛粉末を使用した場合
１３　インジウムを１８００ｐｐｍ添加した亜鉛粉末を使用した場合
１４　鉄を５ｐｐｍ含有する亜鉛粉末を使用した場合
１５　鉄を４ｐｐｍ含有する亜鉛粉末を使用した場合
１６　鉄を２ｐｐｍ含有する亜鉛粉末を使用した場合

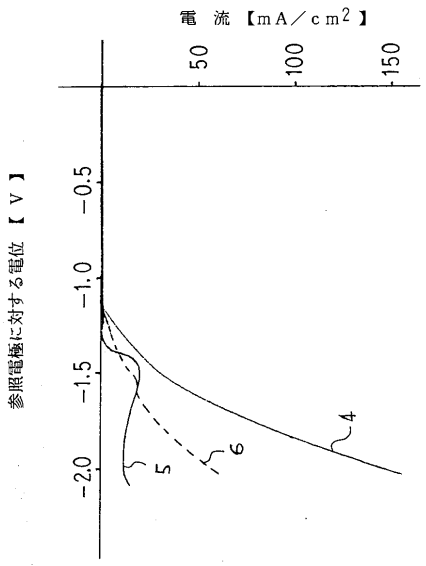
【図１】


水素発生量 【μＬ／ｇ】
経過日数 【ｄａｙ】
1
2
3

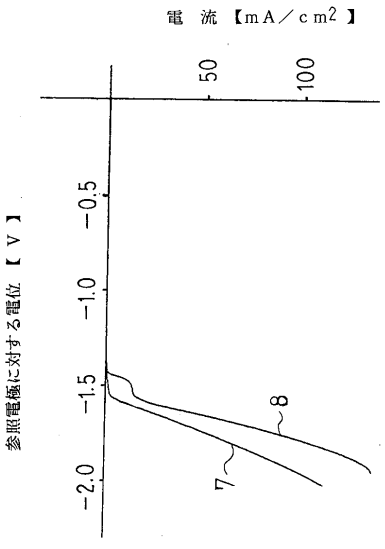
【図２】


水素発生量 【μＬ／ｇ／日】
硫酸インジウム濃度 【%】

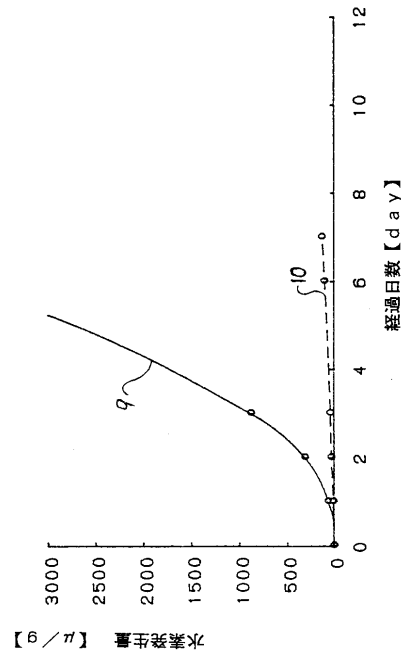
【図３】


電 流 【mA／cm2】
参照電極に対する電位 【Ｖ】
4
5
6

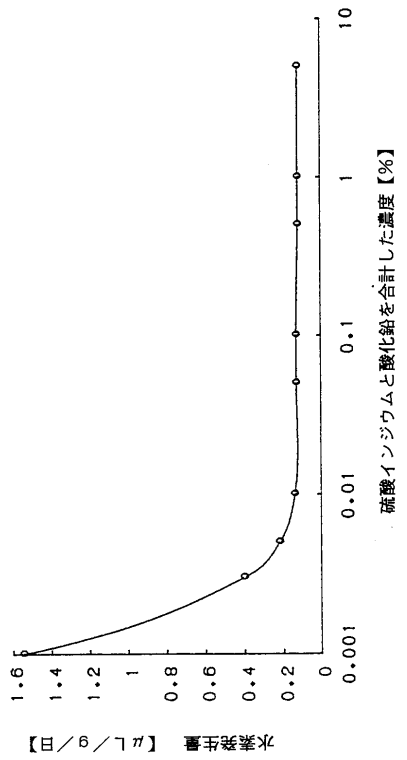
【図４】


電 流 【mA／cm2】
参照電極に対する電位 【Ｖ】
7
8

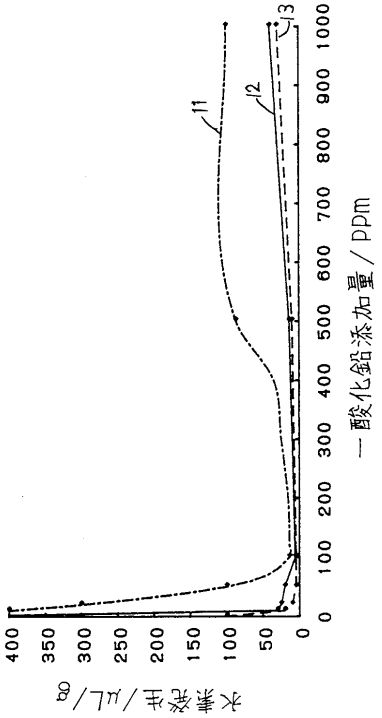
【図５】


水素発生量 【μ／g】
経過日数【day】
9
10

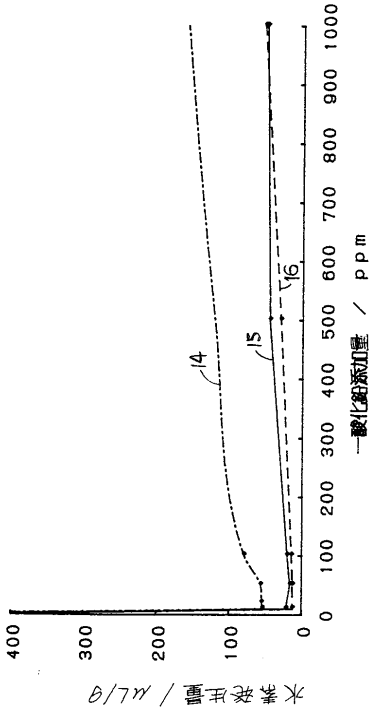
【図６】


水素発生量 【μL／g／日】
硫酸インジウムと酸化鉛を合計した濃度【%】

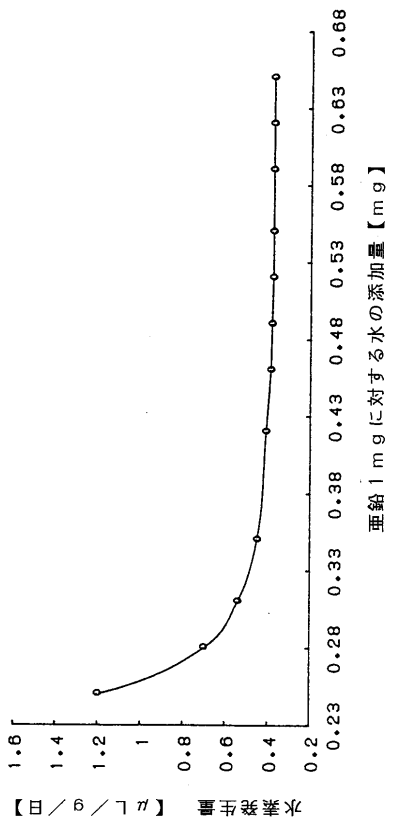
【図７】


水素発生/μL/g
一酸化鉛添加量／ppm
11
12
13

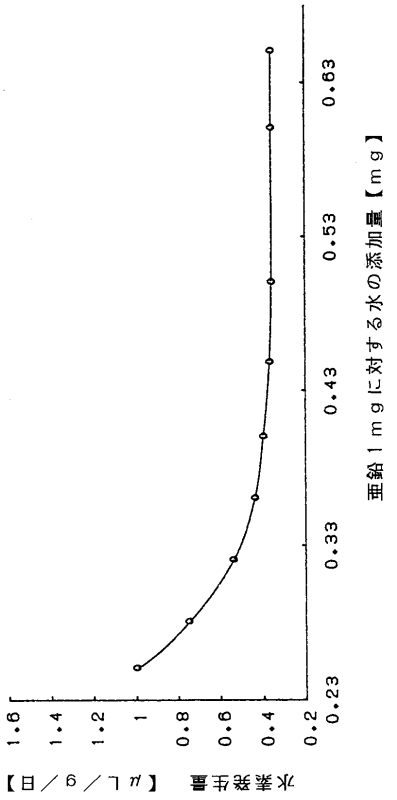
【図８】


水素発生量 / μL/g
一酸化鉛添加量 / ppm
14
15
16

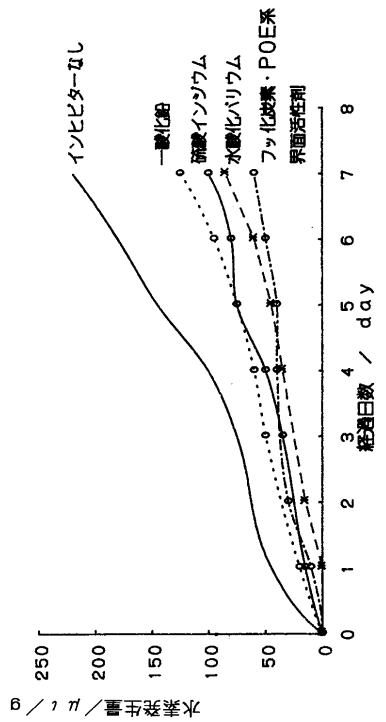
【図９】



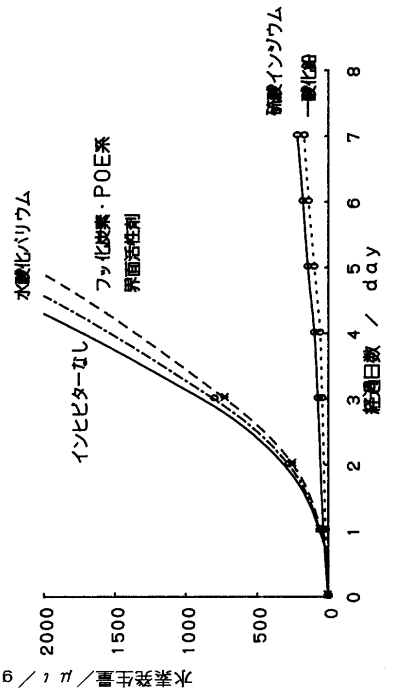
【図１０】



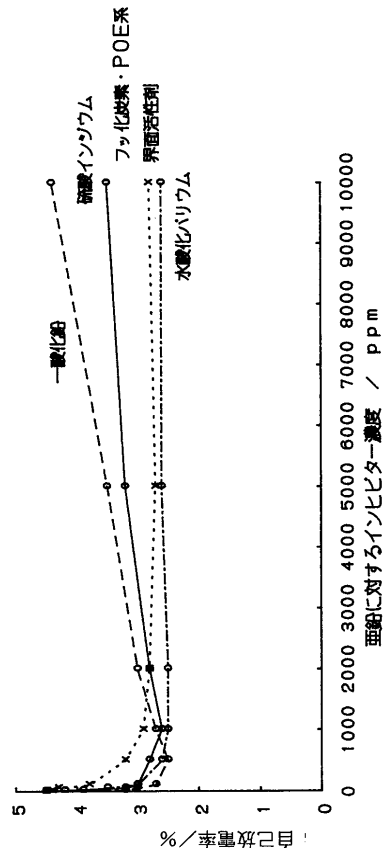
【図１１】



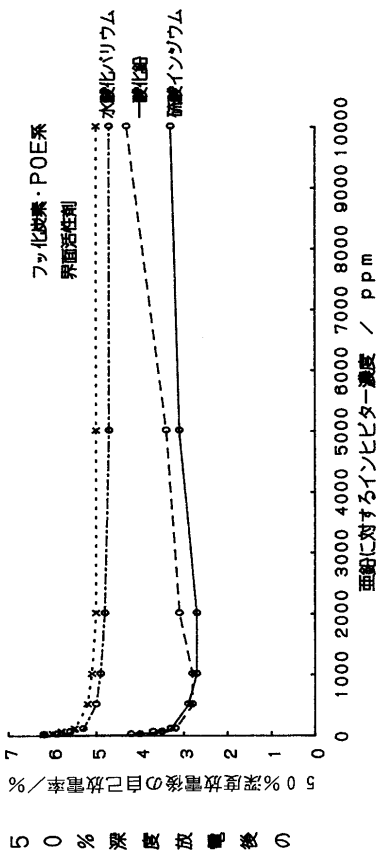
【図１２】



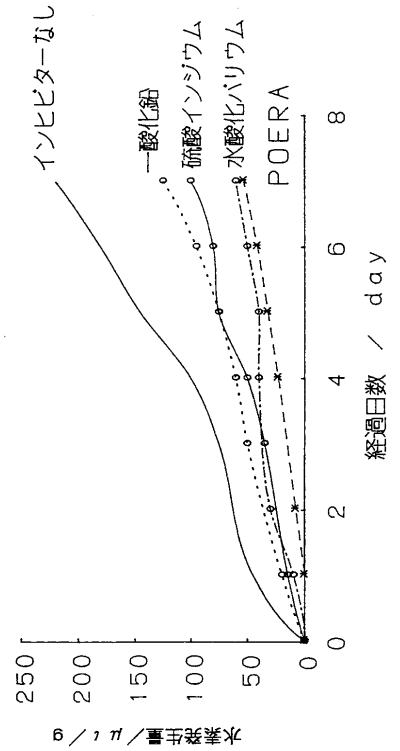
【図１３】



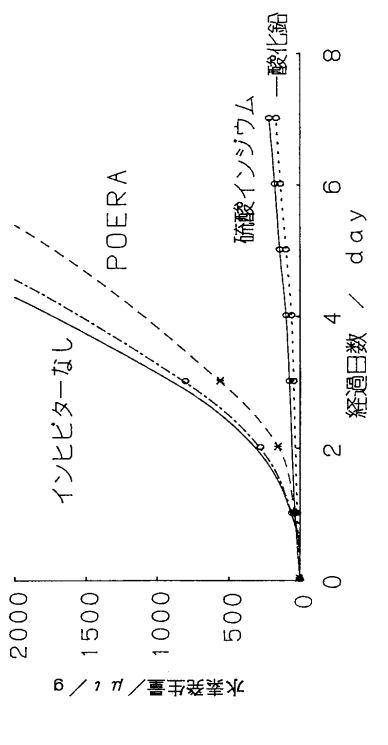
【図１４】



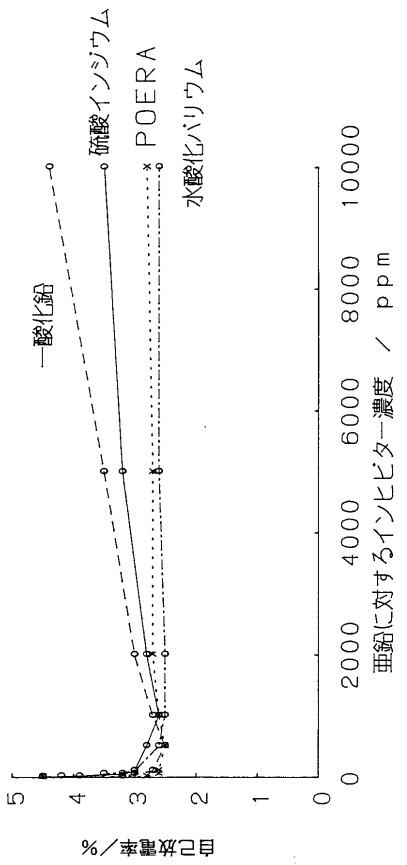
【図１５】



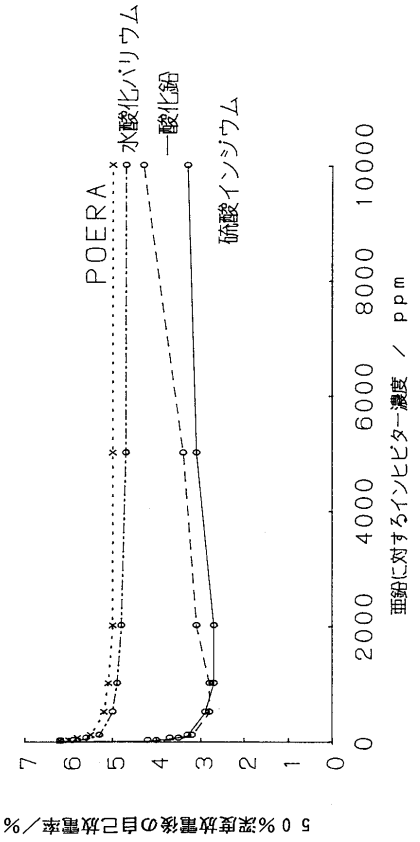
【図１６】



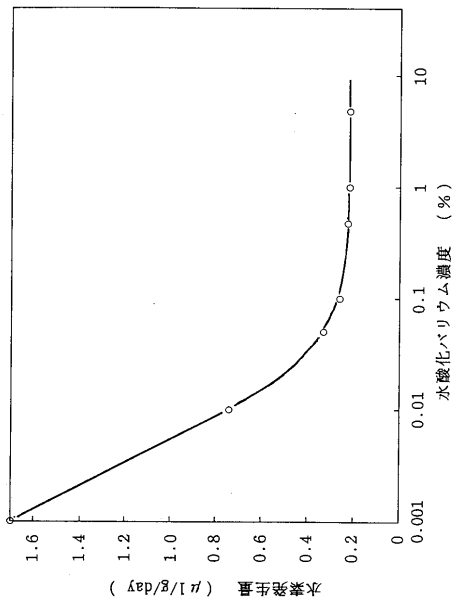
【図１７】


自己放電率／%
0
1
2
3
4
5
0
2000
4000
6000
8000
10000
亜鉛に対するインヒビター濃度 ／ ppm
—酸化鉛
硫酸インジウム
POERA
水酸化バリウム

【図１８】


50%深度放電後の自己放電率／%
0
1
2
3
4
5
6
7
0
2000
4000
6000
8000
10000
亜鉛に対するインヒビター濃度 ／ ppm
POERA
水酸化バリウム
—酸化鉛
硫酸インジウム

【図１９】


水素発生量 （μl/g/day）
0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
1.2
1.4
1.6
0.001
0.01
0.1
1
10
水酸化バリウム濃度 （%）

フロントページの続き

(31)優先権主張番号 特願平5-12956
(32)優先日 平成5年1月28日(1993.1.28)
(33)優先権主張国 日本国(JP)
(31)優先権主張番号 特願平5-91684
(32)優先日 平成5年4月19日(1993.4.19)
(33)優先権主張国 日本国(JP)
(31)優先権主張番号 特願平4-207925
(32)優先日 平成4年8月4日(1992.8.4)
(33)優先権主張国 日本国(JP)
(31)優先権主張番号 特願平4-207926
(32)優先日 平成4年8月4日(1992.8.4)
(33)優先権主張国 日本国(JP)
(31)優先権主張番号 特願平4-207927
(32)優先日 平成4年8月4日(1992.8.4)
(33)優先権主張国 日本国(JP)
(31)優先権主張番号 特願平4-209008
(32)優先日 平成4年8月5日(1992.8.5)
(33)優先権主張国 日本国(JP)
(31)優先権主張番号 特願平4-238263
(32)優先日 平成4年9月7日(1992.9.7)
(33)優先権主張国 日本国(JP)

審査官 青木 千歌子

(56)参考文献 特開平０２－２６７８５６（ＪＰ，Ａ）
特開平０２－２０４９６９（ＪＰ，Ａ）
特開平０３－２１４５６３（ＪＰ，Ａ）
特開平０３－０２９２７０（ＪＰ，Ａ）
特開平０２－１１９０５３（ＪＰ，Ａ）
特開平０１－３０７１６１（ＪＰ，Ａ）
特開昭６１－１４３９３９（ＪＰ，Ａ）
特開昭６１－１１６７５５（ＪＰ，Ａ）
特開昭６２－１２３６５６（ＪＰ，Ａ）
特開昭６３－２７９５６７（ＪＰ，Ａ）
特開昭６３－２８１３５５（ＪＰ，Ａ）
特開昭５８－１８９９６６（ＪＰ，Ａ）
特開昭６０－２２１９５８（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.^{7}, ＤＢ名)
H01M 6/00-6/12
H01M 4/00-4/62
H01M 4/64-4/84