

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2009-211840

(P2009-211840A)

(43) 公開日 平成21年9月17日(2009.9.17)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1M 6/12 (2006.01)	HO 1M 6/12 A	5HO11
HO 1M 4/66 (2006.01)	HO 1M 4/66 A	5HO17
HO 1M 4/64 (2006.01)	HO 1M 4/64 B	5HO24
HO 1M 2/04 (2006.01)	HO 1M 2/04 H	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2008-51123 (P2008-51123)  
 (22) 出願日 平成20年2月29日 (2008.2.29)

(71) 出願人 000002325  
 セイコーインスツル株式会社  
 千葉県千葉市美浜区中瀬1丁目8番地  
 (74) 代理人 100068755  
 弁理士 恩田 博宣  
 (74) 代理人 100105957  
 弁理士 恩田 誠  
 (72) 発明者 山口 典重  
 千葉県千葉市美浜区中瀬1丁目8番地 セイコーインスツル 株式会社内  
 Fターム(参考) 5H011 AA01 AA13 CC02 CC06 CC08  
 DD09 DD17 DD21  
 5H017 AA02 AS06 AS10 BB14 BB16  
 CC03 DD05 EE01 EE07 HH03

最終頁に続く

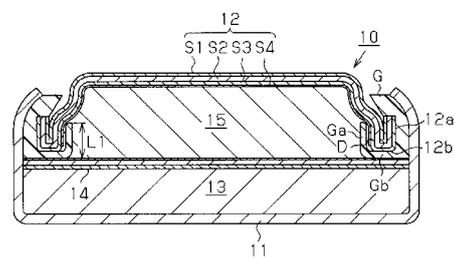
(54) 【発明の名称】 アルカリ電池の製造方法及びアルカリ電池

(57) 【要約】

【課題】本発明は、水素ガスが発生しないアルカリ電池を提供する。

【解決手段】アルカリ電池の製造方法であって、負極缶12の銅よりなる集電体層の表面を酸により化学研磨する第一工程と、負極缶12の化学研磨した集電体層の表面を導電性高分子により1価の銅イオン化の表面処理する第二工程と、負極缶12の表面処理した集電体層に銅よりも水素過電圧の高い金属もしくは合金からなる被覆層を形成する第三工程と、正極合剤13と負極合剤15とセパレータ14とアルカリ電解液を包含した正極缶11と負極缶12とをガスカートGを挟持するように、かして封止する第四工程とからなる。

【選択図】図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

正極缶の開口部に負極缶の開口部を嵌合し、正極缶と負極缶とをガスケットを介して密封して形成された密封空間に、セパレータを配置するとともに、前記セパレータを挟んで、前記正極缶側に正極合剤を配置し、前記負極缶側には亜鉛粉末又は亜鉛合金粉末を含む負極合剤を配置し、さらに、その密封空間にアルカリ電解液を充填したアルカリ電池の製造方法であって、

前記負極缶の銅よりなる集電体層の表面を酸により化学研磨する第一工程と、

前記負極缶の化学研磨した集電体層の表面を導電性高分子により1価の銅イオン化の表面処理する第二工程と、

前記負極缶の表面処理した集電体層に銅よりも水素過電圧の高い金属もしくは合金からなる被覆層を形成する第三工程と、

正極合剤と負極合剤とセパレータとアルカリ電解液を包含した正極缶と負極缶とをガスケットを挟持するように、かしめて封止する第四工程とからなるアルカリ電池の製造方法。

## 【請求項 2】

請求項 1 に記載のアルカリ電池の製造方法において、

前記化学研磨に使用する酸は、硫酸と過酸化水素の混合水溶液であること特徴とするアルカリ電池の製造方法。

## 【請求項 3】

請求項 1 又は 2 に記載のアルカリ電池の製造方法において、

前記表面処理に使用する導電性高分子は、ポリアニリンを主成分とする導電性高分子溶液であること特徴とするアルカリ電池の製造方法。

## 【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 に記載のアルカリ電池の製造方法において、

前記銅よりも水素過電圧の高い金属もしくは合金からなる被覆層は、錫被覆層であって、無電解錫メッキ液にて、厚さ  $0.03 \sim 0.1 \mu\text{m}$  の錫もしくは錫合金で形成されることを特徴とするアルカリ電池の製造方法。

## 【請求項 5】

正極缶の開口部に負極缶の開口部を嵌合し、正極缶と負極缶とをガスケットを介して密封して形成された密封空間に、セパレータを配置するとともに、前記セパレータを挟んで、前記正極缶側には正極合剤を配置し、前記負極缶側には亜鉛粉末又は亜鉛合金粉末を含む負極合剤を配置し、さらに、その密封空間にアルカリ電解液を充填したアルカリ電池であって、

前記負極缶の銅よりなる集電体層の化学研磨及び表面処理が行われた表面が、ピンホール及び亀裂のない厚さ  $0.03 \sim 0.1 \mu\text{m}$  の錫もしくは錫合金で被覆されていることを特徴とするアルカリ電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、アルカリ電池の製造方法及びアルカリ電池に関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

従来、腕時計など小型の電子機器に用いられるコイン形或いはボタン形等の扁平形アルカリ電池は、図 4 に示すように、正極缶 51 の開口端が、ガスケット G を介して負極缶 52 によって封止される。負極缶 52 は、その開口端縁に断面 U 字状に外周面に沿って折り返された折り返し部 52a と折り返し底部 52b が形成される。そして、負極缶 52 は、この折り返し部 52a において、ガスケット G を介して正極缶 51 の開口端縁の内周面によって締め付けられて密封保持される。

## 【0003】

10

20

30

40

50

この負極缶 5 2 は、ニッケルより成るニッケル層 S 1 と、ステンレスよりなるステンレススチール層 S 2 と、銅よりなる集電体層 S 3 との 3 層クラッド材がカップ状にプレス加工されて構成される。

【0004】

正極缶 5 1 内には、正極合剤 5 3 が収容され、負極缶 5 2 内には、正極合剤 5 3 とセパレータ 5 4 を介して水銀を含まない亜鉛または亜鉛合金粉末を負極活物質とする負極合剤 5 5 が配置され、アルカリ電解液が注入されてなる。

【0005】

負極合剤 5 5 は、亜鉛または亜鉛合金粉末に水銀をアマルガム化した汞化亜鉛を使用することにより、亜鉛または亜鉛合金粉末から発生する水素ガス (H<sub>2</sub>)、更に亜鉛または亜鉛合金粉末が、負極缶 5 2 の集電体層 S 3 の銅とアルカリ電解液を介して接触することによってこの集電体層 S 3 から発生する水素ガス (H<sub>2</sub>) を抑制するようにしている。

10

【0006】

この水素ガス発生の反応は、亜鉛または亜鉛合金粉末がアルカリ電解液に溶解して起こる反応であり、亜鉛は酸化されて酸化亜鉛に変化するものである。これに対し、上述したように、水銀によりアマルガム化された汞化亜鉛を使用することによって、水素発生の抑制を行うことができ、これによってこの水素発生に伴う容量保存性の低下、内圧の上昇による耐漏液性の低下、電池の膨れをそれぞれ抑制する効果を得ることができる。

【0007】

ところが、近年、環境問題から、これらコイン形あるいはボタン形の扁平形アルカリ電池においても、水銀の使用をできるだけ回避する方向にあって、水銀の使用を回避するための多くの研究がなされている。

20

【0008】

この水素ガスの発生を効果的に抑えるために、集電体層 S 3 の銅よりも水素過電圧の高い金属である錫より成る被覆層を集電体層 S 3 の表面にメッキする方法の提案がなされている (例えば特許文献 1 参照)。被覆層 (錫メッキ層) は、無電解メッキや電解メッキなどで、上述した錫を被着することによって形成される。

【0009】

さらに、負極缶の銅全面をメッキ法により錫を被着後、120 から 180 で 2 分以上熱処理することにより銅 - 錫拡散合金層を錫メッキ厚みの 30% 以上とする方法の提案もなされている (例えば特許文献 2 参照)。

30

【特許文献 1】特開 2001 - 307739 号公報 (第 2 項から第 5 項、第 1 図、第 2 図)

【特許文献 2】特開平 9 - 55194 号公報 (第 2 項から第 3 項、第 1 図、第 2 図)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

上記のアルカリ電池では、完全に水素ガスの発生を防止することができなかった。

これは、負極缶 5 2 に設けられた被覆層 (錫メッキ層) は 5 μm 以下と薄く、かつ、無電解メッキなどで形成されるため、被覆層 (錫メッキ層) にピンホールや亀裂等の欠陥が生じ易い。被覆層 (錫メッキ層) にピンホールや亀裂等が存在した場合、その欠陥部分から水素が発生し、容量保存性の低下、耐漏液性の低下、電池缶の膨張などを生じる。

40

【0011】

また、負極缶 5 2 にクラッド材を用いる場合には、圧延加工で製作するため銅表面に不純物が付着する可能性が高く、不純物が付着した場合、被覆層 (錫メッキ層) の欠陥を引き起こし、上述した水素ガスが発生するおそれがある。

【0012】

また、被覆層 (錫メッキ層) を熱処理することにより銅 - 錫拡散合金層を形成する方法では、拡散合金層は成長するものの、熱処理温度が 120 ~ 180 と錫の融点よりも低い場合、水素ガス発生の主原因である錫メッキ層 (被覆層) にピンホールや亀裂等が存在した場合には、それら錫メッキ層 (被覆層) の欠陥を修繕できない。

50

## 【 0 0 1 3 】

本発明は、上記課題を解決し、水素ガスが発生しない無水銀のアルカリ電池の製造方法及びアルカリ電池を提供することを目的とするものである。

## 【課題を解決するための手段】

## 【 0 0 1 4 】

本発明のアルカリ電池の製造方法は、正極缶の開口部に負極缶の開口部を嵌合し、正極缶と負極缶とをガスケットを介して密封して形成された密封空間に、セパレータを配置するとともに、前記セパレータを挟んで、前記正極缶側に正極合剤を配置し、前記負極缶側には垂鉛粉末又は垂鉛合金粉末を含む負極合剤を配置し、さらに、その密封空間にアルカリ電解液を充填したアルカリ電池の製造方法であって、前記負極缶の銅よりなる集電体層の表面を酸により化学研磨する第一工程と、前記負極缶の化学研磨した集電体層の表面を導電性高分子により1価の銅イオン化の表面処理する第二工程と、前記負極缶の表面処理した集電体層に銅よりも水素過電圧の高い金属もしくは合金からなる被覆層を形成する第三工程と、正極合剤と負極合剤とセパレータとアルカリ電解液を包含した正極缶と負極缶とをガスケットを挟持するように、かして封止する第四工程とからなる。

10

## 【 0 0 1 5 】

本発明のアルカリ電池の製造方法によれば、負極缶の銅層よりなる集電体層に銅よりも水素過電圧の高い金属もしくは合金からなる被覆層を形成する前に、まず、酸で負極缶の銅層よりなる集電体層を化学研磨を行うことにより、集電体層に付着している異物や細かなキズなどを除去することができる。つまり、負極缶をプレス加工で作製する際に集電体層の表面に付着する均一で緻密な前記被覆層の形成を阻害する異物やキズ等を十分除去できる。続いて、導電性高分子で負極缶の銅層よりなる集電体層を表面処理することで、該銅層よりなる集電体層の表面が $Cu^+$ （1価の銅イオン）のみとなる。つまり、導電性高分子で負極缶の銅よりなる集電体層の表面に、均一な銅よりも水素過電圧の高い金属もしくは合金からなる緻密な被覆層の形成を阻害する2価の銅イオンが、1価の銅イオンとランダムに存在しなくなる。

20

## 【 0 0 1 6 】

従って、第一工程及び第二工程を行うことで、負極缶に形成される銅よりも水素過電圧の高い金属もしくは合金からなる被覆層は、ピンホールや亀裂などの欠陥が無く均一で緻密な厚みの錫被覆層の形成が可能となる。その結果、集電体層が前記被覆層から露出して水素ガスが発生するといったことはない。

30

## 【 0 0 1 7 】

このアルカリ電池の製造方法において、前記化学研磨に使用する酸は、硫酸と過酸化水素の混合水溶液であってもよい。

これによれば、負極缶の銅層よりなる集電体層に銅よりも水素過電圧の高い金属もしくは合金からなる被覆層を形成する前に、まず、硫酸と過酸化水素の混合水溶液で負極缶の銅層よりなる集電体層を化学研磨を行うことにより、集電体層に付着している異物や細かなキズなどを除去することができる。

## 【 0 0 1 8 】

このアルカリ電池の製造方法において、前記表面処理に使用する導電性高分子は、ポリアニリンを主成分とする導電性高分子溶液であってもよい。

40

これによれば、ポリアニリンを主成分とする導電性高分子溶液で負極缶の銅層よりなる集電体層を表面処理することで、該銅層よりなる集電体層の表面を $Cu^+$ （1価の銅イオン）のみにできる。つまり、導電性高分子で負極缶の銅よりなる集電体層に、均一な銅よりも水素過電圧の高い金属もしくは合金からなる被覆層の形成を阻害する2価の銅イオンが、1価の銅イオンとランダムに存在しなくなる。

## 【 0 0 1 9 】

このアルカリ電池の製造方法において、前記銅よりも水素過電圧の高い金属もしくは合金からなる被覆層は、錫被覆層であって、無電解錫メッキ液にて、厚さ $0.03 \sim 0.1 \mu m$ の錫もしくは錫合金で形成されてもよい。

50

## 【0020】

これによれば、化学研磨及び表面処理なつた集電体層にピンホールや亀裂等の欠陥を生じない均一で薄い錫被覆層を短時間に形成することができる。

本発明のアルカリ電池は、正極缶の開口部に負極缶の開口部を嵌合し、正極缶と負極缶とをガスケットを介して密封して形成された密封空間に、セパレータを配置するとともに、前記セパレータを挟んで、前記正極缶側には正極合剤を配置し、前記負極缶側には亜鉛粉末又は亜鉛合金粉末を含む負極合剤を配置し、さらに、その密封空間にアルカリ電解液を充填したアルカリ電池であつて、前記負極缶の銅よりなる集電体層の化学研磨及び表面処理が行われた表面が、ピンホール及び亀裂のない厚さ0.03~0.1 $\mu$ mの錫もしくは錫合金で被覆されている。

10

## 【0021】

本発明のアルカリ電池によれば、集電体層が錫被覆層から露出して水素ガスが発生するといったことはない。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0022】

図1と図2を用いて本発明のアルカリ電池を説明する。図1はボタン形(偏平形)のアルカリ電池10の断面図を示している。正極缶11の開口端が断面J字状のガスケットGを介して負極缶12によって封止される。

## 【0023】

この正極缶11は、ステンレススチール板にニッケルメッキを施した構成とされ、正極端子を兼ねた構成とされる。この正極缶11内には正極合剤13が、コイン状もしくはボタン状に成形されたペレットとして収容配置される。

20

## 【0024】

そして、この正極缶11内の正極合剤13上に、セパレータ14を配置する。このセパレータ14は、例えば不織布、セロファン、ポリエチレンをグラフト重合した膜の3層構造とする。そして、セパレータ14に、アルカリ電解液を含浸させる。アルカリ電解液としては、例えば水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液、あるいは、水酸化ナトリウム水溶液と水酸化カリウム水溶液の混合水溶液を用いることができる。

## 【0025】

正極缶11の開口端縁の内周面にリング状のガスケットGを配置する。そして、セパレータ14上に、負極合剤15を載置する。この負極合剤15は、非含有水銀すなわち、水銀を含まない亜鉛または亜鉛合金粉末とアルカリ電解液、増粘剤等からなりジェル状である。

30

## 【0026】

この負極合剤15を収容するように、正極缶11の開口部内に、負極缶12を挿入する。この負極缶12は、その開口部に断面U字状に外周面に沿って折り返されたU字状の折り返し部12aと折り返し底部12bが形成され、この折り返し部12aにおいて、ガスケットGを介して正極缶11の開口端縁の内周面によって締めつけられて封止される(第四工程)。

## 【0027】

この負極缶12は、ニッケルより成るニッケル層S1と、ステンレスよりなるステンレススチール層S2と、銅よりなる集電体層S3との3層クラッド材を、集電体層S3を内側にしてカップ状にプレス加工したものである。そして、カップ状にプレス加工した後に、負極缶12は、硫酸と過酸化水素水等の混合水溶液で負極缶12の集電内面12c(集電体層S3の表面)を化学研磨(第一工程)した後、ポリアニリン等の導電性高分子材料で表面処理(第二工程)後、負極缶12の内面領域に錫の無電解メッキ等により錫被覆層S4を形成(第三工程)する。

40

## 【0028】

負極缶12の内面領域にのみ錫被覆層S4を設けると耐漏液性が向上して好ましい。内面領域とは、負極缶12の内側(電解液と接する側)であり、かつ折り返し底部12bよ

50

り内面の領域である。そして、ガスケットGと接する折り返し部12aと、折り返し底部12bには錫被覆層S4を形成しない。これは、クリープ現象により電解液が這い上がるのを防止し耐漏液性を向上させている。詳述すると、集電体層S3より錫被覆層S4の方が、アルカリ電解液が這い上がり易いためである。

【0029】

必要部分、即ち、断面U字状に外周面に沿って折り返された折り返し部12aとこの折り返し底部12bを除いた内面に、硫酸と過酸化水素水等の混合水溶液、ポリアニリン等の導電性高分子溶液、錫の無電解メッキ液を滴下、除去、洗浄、乾燥を繰り返して行うことにより、均一で緻密な錫被覆層S4を形成することができる。

【0030】

錫被覆層S4の厚さは、 $0.03\mu\text{m}$ から $0.1\mu\text{m}$ とすることが好ましい。これは、 $0.03\mu\text{m}$ 未満の厚さでは、混酸等による化学研磨、導電性高分子による表面処理を行っても均一な錫被覆層S4が形成せず、ピンホールや亀裂等の欠陥を生じるためである。また、膜厚が $0.1\mu\text{m}$ を越えると、その分だけ錫被覆層S4の形成に時間が要するにも拘らず、なんらその錫被覆層S4を厚くしたことによる特段の利益が生じないことによる。

【0031】

また、負極缶12の折り返し部12aの内周と前記ガスケットGの中央側突起部Gaとの間に形成される隙間Dを負極缶12の厚さW以下とし、その突起部Gaの長さL1を折り返し部12aの長さL2より短くかつ該長さL2の $1/2$ 以上とすることが好ましい。

【0032】

これは、まず、負極缶12とガスケットGの隙間Dを負極缶12の厚さW以下とし、かつ、ガスケットGの中央側突起部Gaの長さL1を負極缶12の折り返し部12aの長さL2より短くかつ該長さL2の $1/2$ 以上とすることにより、電池10をかしめて封止する際、負極缶12とガスケットGの隙間Dが狭く、ガスケットGの中央側突起部Gaの長さL1が負極缶12の折り返し部12aの長さL2の $1/2$ 以上と長いため、負極缶12とガスケットGの間に負極合剤15が噛み込むことを防止できるためである。

【0033】

その上、ガスケットGの中央側突起部Gaが最長でも負極缶12の内面(内面領域の面)に強く接触しない折り返し部12aの長さL2より短い長さとするこゝで、ガスケットGの中央側突起部Gaが負極缶12の突っ支い棒となることがない。これによって、電池10をかしめて封止する際、負極缶12の折り返し底部12bがガスケットGの底面フラット部Gbを強く押し、負極缶12とガスケットGの間に負極合剤15が噛み込むことを防止できる。

【0034】

なお、本発明で用いる正極合剤13での正極活物質は、酸化銀、二酸化マンガン、ニッケルと銀の複合酸化物、オキシ水酸化ニッケルを用いることができるが、これに限定されない。

【実施例1】

【0035】

図1で示した構造のSR626SW電池を実施例1として作製した。ニッケル層S1と、SUS304によるステンレススチール層S2と、銅による集電体層S3からなる厚さWが $0.2\text{mm}$ の3層クラッド材をプレス加工することによって、折り返し部12aと折り返し底部12bを有した負極缶12が形成される。そして、図3(a)に示すように、この負極缶12の集電体層S3の集電内面12cに硫酸と過酸化水素の混合水溶液21を滴下しその集電内面12a領域のみを化学研磨後水洗する。

【0036】

続いて、図3(b)に示すように、ポリアニリンを主成分とする導電性高分子溶液22を滴下して表面処理し、導電性高分子溶液22を回収後、水洗、乾燥する。

続いて、図3(c)に示すように、無電解錫メッキ液23を滴下し、無電解錫メッキ液

10

20

30

40

50

23を回収後、水洗、乾燥して、負極缶12の集電内面12a領域に膜厚が $0.07\mu\text{m}$ の緻密で結晶構造の大きい錫被覆層S4を形成し負極缶12を作製した。

【0037】

一方、水酸化ナトリウム水溶液と水酸化カリウム水溶液からなるアルカリ電解液を注入し、次に正極合剤13をディスク状に成形したペレットを、正極缶11内に挿入して、正極合剤13にアルカリ電解液を吸収させる。

【0038】

この正極合剤13によるペレット上に、不織布、セロファン、ポリエチレンをグラフト重合した膜の3層構造の円形状に打ち抜いたセパレータ14を装填し、このセパレータ14に、水酸化ナトリウム水溶液と水酸化カリウム水溶液からなるアルカリ電解液を滴下して含浸させた。

10

【0039】

このセパレータ14上に、水銀を含まないアルミニウム、インジウム、ビスマスを含む亜鉛合金粉、酸化亜鉛、増粘剤、水酸化ナトリウム水溶液、および、水酸化カリウム水溶液から成るジェル状の負極合剤15を載置し、この負極合剤15を覆って負極缶12を、正極缶11の開口端縁内に、66ナイロンにアスファルト+エポキシ系シーラントを塗布して成るナイロン製リング状のガスケットGを挿入し、正極缶11の開口端縁をかしめることで密封してアルカリ電池を作製した。

【0040】

この場合、負極缶12の折り返し部12aの内周とガスケットGの中央側突起部Gaの隙間Dは負極缶12の厚さWの $1/4$ の $0.05\text{mm}$ とし、その突起部Gaの長さL1は負極缶12の折り返し部12aの長さL2の $2/3$ とした。

20

【実施例2】

【0041】

実施例2は、実施例1と同様な構成にするものの、負極缶12の折り返し部12aの内周とガスケットGの中央側突起部Gaの隙間Dは $0.10\text{mm}$ とし、その突起部Gaの長さL1は負極缶12の折り返し部12aの長さL2の $2/3$ とした。

【実施例3】

【0042】

実施例3は、実施例1と同様な構成にするものの、負極缶12の折り返し部12aの内周とガスケットGの中央側突起部Gaの隙間Dは $0.05\text{mm}$ とし、その突起部Gaの長さL1は負極缶12の折り返し部12aの長さL2の $1/2$ とした。

30

【実施例4】

【0043】

実施例4は、実施例1と同様な構成にするものの、錫被覆層S4の膜厚を $0.03\mu\text{m}$ とした。

【実施例5】

【0044】

実施例5は、実施例1と同様な構成にするものの、錫被覆層S4の膜厚を $0.1\mu\text{m}$ とした。

40

〔比較例1〕

この比較例1は、実施例1と同様な構成にするものの、錫被覆層S4の膜厚を $0.01\mu\text{m}$ とした。

〔比較例2〕

この比較例2は、実施例1と同様な構成にするものの、硫酸と過酸化水素の混合水溶液による化学研磨工程を省いた。

〔比較例3〕

この比較例3は、実施例1と同様な構成にするものの、硫酸と過酸化水素の混合水溶液による化学研磨工程とポリアニリンを主成分とする導電性高分子溶液による処理工程を省いた。

50

## 〔比較例 4〕

この比較例 4 は、実施例 1 と同様な構成にするものの、負極缶 1 2 の折り返し部 1 2 a の内周とガスケット G の中央側突起部 G a の隙間 D は 0 . 2 5 mm とし、その突起部 G a の長さ L 1 は負極缶 1 2 の折り返し部 1 2 a の長さ L 2 の 2 / 3 とした。

## 〔比較例 5〕

この比較例 5 は、実施例 1 と同様な構成にするものの、負極缶 1 2 の折り返し部 1 2 a の内周とガスケット G の中央側突起部 G a の隙間 D は 0 . 0 5 mm とし、その突起部 G a の長さ L 1 は負極缶 1 2 の折り返し部 1 2 a の長さ L 2 の 1 / 3 とした。

## 【 0 0 4 5 】

上述した実施例 1 から 5、比較例 1 から 5 の電池をそれぞれ 2 0 0 個ずつ作製した。これら 1 0 0 個ずつの電池を、温度 4 5 °C、相対湿度 9 3 % の過酷環境下で保存し、1 2 0 日後の漏液発生率についての評価結果を表 1 に示す。また、これら 1 0 0 個ずつの電池を温度 6 0 °C、相対湿度 0 % の環境で 1 0 0 日間保存し、3 0 k Ω で定抵抗放電させ、1 . 2 V を終止電圧とした時の放電容量 [ m A h ] を表 1 に示す。なお、このいずれの電池も初期放電容量は 2 8 m A h 前後であった。

## 【 0 0 4 6 】

【表 1】

	電池形状		膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	化学研磨 工程の有無	導電性高分子 処理の有無	耐漏液性 45°C93%100日後 発生率 (%)	自己放電 60°C100日後
	隙間D (mm)	突起部高さL1 (L1/L2)					
実施例1	0.05	2/3	0.07	有	有	0%	25.3mAh
実施例2	0.10	2/3	0.07	有	有	0%	25.4mAh
実施例3	0.05	1/2	0.07	有	有	0%	25.4mAh
実施例4	0.05	2/3	0.03	有	有	0%	25.2mAh
実施例5	0.05	2/3	0.1	有	有	0%	25.5mAh
比較例1	0.05	2/3	0.01	有	有	0%	23.6mAh
比較例2	0.05	2/3	0.07	無	有	0%	24.5mAh
比較例3	0.05	2/3	0.07	無	無	0%	23.5mAh
比較例4	0.25	2/3	0.07	有	有	12%	25.5mAh
比較例5	0.05	1/3	0.07	有	有	5%	25.3mAh

10

20

30

40

(1) はじめに、この表1より実施例4及び5と比較例1とを比較するに、錫被覆層S4の膜厚を、0.03 $\mu\text{m}$ から0.1 $\mu\text{m}$ とすることで、容量保存性を向上できることが

50

わかる。

【0047】

これは、錫被覆層S4の膜厚を0.03 $\mu$ m以上とすることで、混酸等による化学研磨、導電性高分子による表面処理の効果も相まって均一な錫被覆層S4を形成し、ピンホールや亀裂等の欠陥の発生を防止できるためである。なお、錫被覆層の厚さを0.1 $\mu$ m以下としたのは、その分だけ被覆層S4の形成に時間が要するにも拘らず、なんら錫被覆層S4を厚くしたことによる特段の利益が生じないことによる。

【0048】

(2)次に、この表1より実施例1と比較例2及び3を比較するに、硫酸と過酸化水素の混合水溶液による化学研磨とポリアニリンを主成分とする導電性高分子溶液による処理を行うことにより、容量保存性を向上できることがわかる。

10

【0049】

これは、錫の無電解メッキ前に混酸による化学研磨、および、ポリアニリン等の導電性高分子材料でメッキ面を表面処理することにより、亀裂やピンホールの無い緻密な錫被覆層S4が形成されたためと考えられる。

【0050】

(3)次に、この表1より実施例1及び2と比較例4とを比較するに、負極缶12の折り返し部12aの内周とガスケットGの中央側突起部Gaの隙間Dを負極缶12の厚さW以下とすることで、耐漏液特性を向上できることがわかる。これは、電池10をかしめて封止する際、負極缶12とガスケットGの隙間Dが狭いために、負極缶12とガスケットGの間に負極合剤15が噛み込むことを防止できるためと考えられる。

20

【0051】

(4)最後に、この表1より実施例3と比較例5とを比較するに、ガスケットGの中央側突起部Gaの長さL1を負極缶12の折り返し部12aの長さL2の1/2以上とすることで、耐漏液特性を向上できることがわかる。これも、電池10をかしめて封止する際、ガスケットGの中央側突起部Gaの長さL1が負極缶12の折り返し部12aの長さL1の1/2以上と長いため、負極缶12とガスケットGの間に負極合剤15が噛み込むことを防止できるためと考えられる。

【0052】

その上、ガスケットGの中央側突起部Gaが最長でも負極缶12の内面に強く接触しないような長さとするので、ガスケットGの中央側突起部Gaが負極缶12の突っ支い棒となることがないので、電池10をかしめて封止する際、負極缶12の折り返し底部12bがガスケットGの底面フラット部Gbを強く押し、負極缶12とガスケットGの間に負極合剤15が噛み込むことを防止する役割を果たすものと考えられる。

30

【0053】

次に、上記のように構成した本実施形態の効果を以下に記載する。

(1)本実施形態によれば、負極缶12の銅よりなる集電体層S3に銅よりも水素過電圧の高い錫被覆層S4を形成する前に、まず、硫酸と過酸化水素の混合水溶液21にて負極缶12の集電体層S3を化学研磨して、集電体層S3に付着している異物や細かなキズなどを除去した。

40

【0054】

従って、負極缶12をプレス加工で作製する際に集電体層S3の表面に付着する均一で緻密な錫被覆層S4の形成を阻害する異物やキズ等を十分除去することができる。

(2)本実施形態によれば、錫被覆層S4を形成する前であって、負極缶12の集電体層S3を化学研磨した後に、ポリアニリンを主成分とする導電性高分子にて負極缶12の集電体層S3の表面1価の銅イオンのみとなるように表面処理をした。

【0055】

従って、負極缶12の銅よりなる集電体層S3の表面が、均一で緻密な錫被覆層S4の形成を阻害する2価の銅イオンが、1価の銅イオンとランダムに存在することを防止することができる。

50

## 【0056】

(3) 本実施形態によれば、負極缶12の銅よりなる集電体層S3を化学研磨及び表面処理した後に、錫被覆層S4を形成した。従って、無電解錫メッキ液23にて負極缶12に形成される錫被覆層S4は、ピンホールや亀裂などの欠陥が無く均一で緻密な厚みの錫被覆層S4の形成が可能となる。その結果、集電体層が前記被覆層から露出して水素ガスが発生するといったことはない。

## 【0057】

しかも、錫被覆層S4の膜厚を0.03~0.1 $\mu$ mにしたので、ピンホールのない均一で緻密な厚みの錫被覆層S4が短時間に形成することができる。

(4) 本実施形態によれば、負極缶12の折り返し部12aの内周とガスケットGの中央側突起部Gaの隙間Dを負極缶12の厚さW以下にした。

10

## 【0058】

従って、電池10を、かして封止する際、負極缶12とガスケットGの隙間Dが狭いことから、負極缶12とガスケットGの間に負極合剤15が噛み込むことを防止でき、耐漏液特性を向上することができる。

## 【0059】

(5) 本実施形態によれば、ガスケットGの中央側突起部Gaの長さL1を負極缶12の折り返し部12aの長さL2より短くかつ該長さL2の1/2以上にした。

従って、ガスケットGの中央側突起部Gaの長さL1が負極缶12の折り返し部12aの長さL2の1/2以上と長いため、電池10をかして封止する際、負極缶12とガスケットGの間に負極合剤15が噛み込むことを防止できる。

20

## 【0060】

しかも、ガスケットGの中央側突起部Gaが最長でも折り返し部12aの長さL2より短く負極缶12の内面に強く接触しないような長さなので、ガスケットGの中央側突起部Gaが負極缶12の突っ支い棒となることがない。その結果、電池10をかして封止する際、負極缶12の折り返し底部12bがガスケットGの底面フラット部Gbを強く押し、負極缶12とガスケットGの間に負極合剤15が噛み込むことを防止することができる。

## 【0061】

尚、上記実施形態は以下のように変更してもよい。

30

負極缶12の被覆層としては、錫ばかりでなく銅よりも水素過電圧の高い金属もしくは合金として、インジウム(融点156.6)、ビスマス(融点271.4)の1種以上の金属もしくは合金であっても良い。

## 【0062】

この場合にも同様に、負極缶12の内側にピンホール、亀裂、および不純物等による欠陥のない被覆層を形成できるので、負極活物質である亜鉛が負極缶12の集電体層S3と接することにより発生する水素ガス(H<sub>2</sub>)を抑制し、この亜鉛の腐食を抑制できると共にアルカリ電解液のクリープ現象による耐漏液特性を向上できる。本発明を用いれば、水銀を使用することなく良好なアルカリ電池を得ることができる。

40

## 【0063】

また、本発明は上述例に限ることなく本発明の要旨を逸脱することなく、その他種々の構成が採り得ることは勿論である。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0064】

【図1】本発明のアルカリ電池の断面図。

【図2】本発明の負極缶の断面図。

【図3】(a)は集電体層への化学研磨を説明するための説明図、(b)は集電体層への表面処理工程を説明するための説明図、(c)は集電体層への錫無電解メッキを説明する説明図。

【図4】従来のアルカリ電池の断面図。

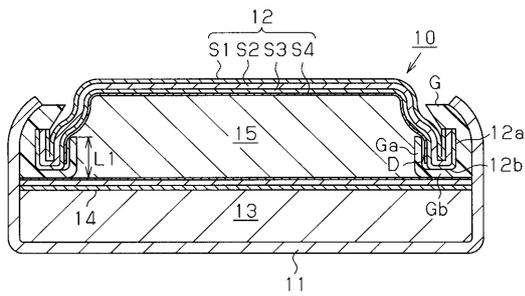
50

【符号の説明】

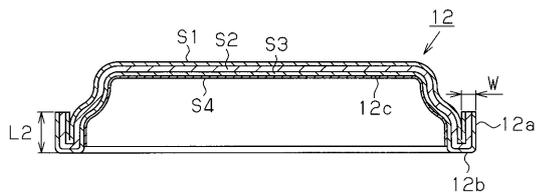
【0065】

10 ... アルカリ電池、11 ... 正極缶、12 ... 負極缶、12a ... 折り返し部、12b ... 折り返し底部、13 ... 正極合剤、14 ... セパレータ、15 ... 負極合剤、21 ... 混合水溶液、22 ... 導電性高分子溶液、23 ... 無電解錫メッキ液、D ... 隙間、G ... ガasket、Ga ... 中央側突起部、L1, L2 ... 長さ、S1 ... ニッケル層、S2 ... ステンレススチール層、S3 ... 集電体層、S4 ... 錫被覆層、W ... 厚さ。

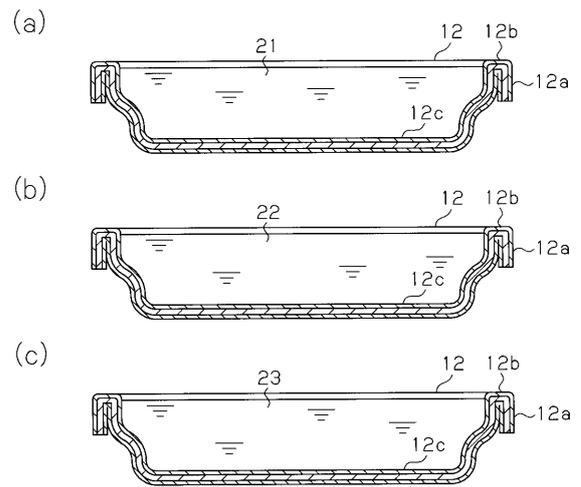
【図1】



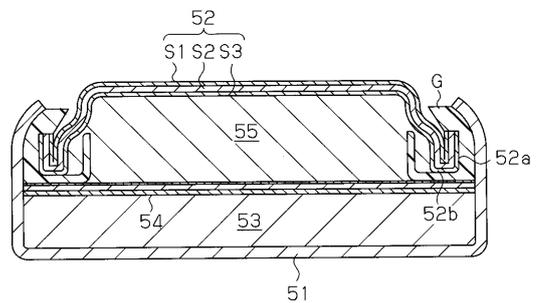
【図2】



【図3】



【図4】



---

フロントページの続き

Fターム(参考) 5H024 AA02 AA03 AA04 AA14 BB04 BB11 CC03 CC19 DD01 DD15  
EE01 EE09 FF07 FF08 FF09 HH13