酸化銀電池の電解液漏洩封止に関する研究 (第3報) *

—水素ガス発生に着目した漏液機構の検討—

野澤 睦雄** 加藤 正名***

A Study on Sealing for Silver Oxide Battery Electrolyte (3rd Report)

- Relation between Leakage and Hydrogen Gas in the Seal Made by Gasket and Anode Can -

Mutsuo NOZAWA and Masana KATO

In this report, it is shown how leakage occurs from the seal that has not macroscopic clearance but has microscopic one through which no alkaline electrolyte can leak from the batteries as refused quality. The seal is made by nylon-gasket and copper of anode can surface. The copper surface of anode-can in the battery has electric potential almost equal to zinc potential, because it is contacted to the zinc anode materials. If the copper is zinc potential and alkaline electrolyte exists, hydrogen gas is generated on it. Generation of hydrogen gas on the modeled copper surface in the seal is confirmed experimentally. And leak speed through sealing which is modeled by pressed copper plate and nylon sheet is investigated. Pressure between copper plate and nylon sheet and surface roughness of the copper plate both of which concern cross section area of microscopic clearance between the plate and nylon sheet affect for the time that alkaline electrolyte leak through out from the seal model. In conclusion, generation of hydrogen gas in the seal is main cause of leakage and decrease of microscopic clearances is one of the most important ways for improving leak characteristics of silver oxide batteries.

Key words: silver oxide battery, seal, nylon gaskets, anode-can, microscopic clearance, hydrogen gas, creeping of alkaline

1. はじめに

本研究第1報¹⁾に酸化銀電池サンプルの蛍光分析による実際の漏液量の評価結果をもとに、漏液不良が発生する場合の封止面に存在するすきまの断面積の大きさを示した。また第2報²⁾において有限要素法によるガスケットの応力解析をもとに、負極缶とガスケットとの間に存在するすきまの大きさは、第1報で示した不良が発生するすきまの断面積には達せず微視的なすきまのみ存在しうことを示した。

アルカリ電池の漏液に関する従来の研究³⁾⁴⁾は、アルカリ液の金属面へのクリープ現象を主としたものであり、いずれも金属板を這い上がるアルカリ液の挙動を取り扱ったものである。これらの研究によりアルカリ液が金属面を移動する要因についてはかなり解明されているが、前述のようなすきまの大きさが漏れ出すアルカリ液の量に比べて極めて小さい範囲の構造体である酸化銀電池から電解液が漏れ出す機構は解明されていない。

本研究では、従来の研究では取り上げられていないアルカリ液のクリープの先端における水素ガスの発生に着目し、微視的なすきましか存在しない電池の封止面からアルカリ液が漏れ出す機構を検討する。

2. Cu電極面における水素ガスの発生

通常酸化銀電池の負極缶の内面にはCuが用いられている。このCu面には負極活物質であるZnが電気的に接続していることとアルカリ電解液が存在することが必要である。従って負極缶の

Cu面はほぼZnの電位となる。Zn電位のCu面では水素ガスが発生することの確認およびその発生量の定量評価を行った。図1に測定概要を示す。Cu電極には酸化銀電池SR626SW用の負極缶、Zn電極は電池の負極合剤に用いる粒状Znを用いた。Cu電極に用いた負極缶のCu以外の面はエポキシ樹脂で被覆した。電解液は25重量%NaOHのZnO飽和溶解液である。容器には500mLコニカルビーカを用いた。Cu電極とZn電極の間に流れる電流を電流計で測定した。図2にその測定結果を示す。サンプルA～Dはサンプルの識別番号であって仕様上同一品である。

存在する化学物質の種類からZn電極側の反応は

Cu電極側の反応は

が主なものである。

Cu電極で発生しているガスは水素である。水素の電気化学当量は $0.418 \mu\text{L} / \mu\text{Ah}$ ⁵⁾、実験に用いたCu電極の表面積は約 50 mm^2 である。図2の実験では実験開始時点の電流は約 $300 \mu\text{A}$ であ

Fig.1 Schematic drawing of the method of measuring the current between Cu and Zn electrode

* 原稿受付 平成11年10月7日

** 正会員 関東東北東海 (二本松市高平75-3)

*** 正会員 秋田県立大学システム科学技術学部 (本荘市土谷字海老ノ口84-4)

Fig.2 Result of measuring current between Cu and Zn electrode

るから $2.5 \mu\text{L}/(\text{h}\cdot\text{mm}^2)$ のガス発生速度である。この値は 33 時間後には約 1000 分の 1 の $0.0025 \mu\text{L}/(\text{h}\cdot\text{mm}^2)$ 程度に低下する。

封止面の微視的領域におけるガス発生検討のため μm 単位に換算すると実験開始時のガス発生量は、 $2500 \mu\text{m}^3/(\text{h}\cdot\text{mm}^2)$ となる。この量は電解液が無制限にガス発生点に供給される場合の発生ガス量である。実際の封止面では電解液の供給量がすきまの大きさによって制限され、このような多量のガスは発生しないものと思われる。

3. クリープ先端における水素ガス発生

前述の実験はアルカリ電解液が多量に存在する条件下で行ったものである。同様のガス発生がクリープ先端においても生じていることを以下の実験によって確認した。

3.1 実験の概要

(1) 試験片

試験片の概要を図3に示す。用いた Cu 板は負極缶素材と同一の無酸素銅板、アルカリ液の供給源に Zn 粒、30 重量% KOH 液、糊剤 CMC から成る負極合剤を用いた。アスファルトを塗布する部分以外をあらかじめセロハンテープで遮蔽し、アスファルトとポリブテンを 2:1 の重量比でシンナーに溶解し遮蔽されていない部分に塗布、シンナー揮発後遮蔽テープを除去して図のような口字状のアスファルト塗布を完成させた。

(2) 実験容器と雰囲気条件

実験容器には 30 重量% KOH 200 mL を入れたシャーレを底に入れた内容積約 20 L のデシケータを用いた。雰囲気条件は 4.2 項に示すように、KOH 濃度によって決定される。

Fig.3 Test piece on the forefront of which gas generates (unit : mm)

(3) 実験方法

実験容器内に試験片を水平に置き、アルカリ液がクリープ拡散してアスファルトの外側の Cu 面を変色させることによりアルカリ液がアスファルトの下面を通過したことを確認する。

3.2 実験結果

図4にアルカリ液がアスファルトの下を通過し外側の Cu 面に広がり始める様子を示す。図5は、図4のアスファルトをトルエンにより除去した Cu 面の写真であり、アルカリの液滴が点在する。また図6は、図4のアスファルト部分の拡大写真である。これらの写真からアルカリ液はクリープによりアスファルト下の Cu 面を通過し、その際に水素ガスを発生する。発生した水素ガスはアスファルトに閉じこめられてガスホールを形成する。また図5に示されるように、ガスホールにはアルカリ液が侵入する。これら実験の結果、アルカリ液クリープ先端部においても水素ガスが発生していること、発生した水素ガスはアスファルト層内に溜まってガスホールを形成すること、そのガスホールにアルカリ液が侵入しアルカリ液の進出点を形成すること、そのアルカリ液の進出点からさらに次のガス発生点が形成されることが分かる。実際の酸化銀電池の封止面はアスファルトのように柔らかいものではなく、ナイロンガスケットと Cu の接触応力をもって接する面であってアスファルトと同一の現象になるとは断定できない。しかし、前報²⁾に示したように封止部のガスケットと負極

Fig.4 Photo of alkaline passing through asphalt zone and spreading over Cu surface ($\times 7$)

Fig.5 Photo of Cu plate from which asphalt was removed ($\times 7$)

Fig.6 Photo that shows that asphalt is risen up by the gas generation on Cu surface, which is accompanied by alkaline creep ($\times 34$)

缶 Cu 面との間には微視的なすきまが存在すると判断され、微視的なすきまへのアルカリ電解液の侵入と水素ガスの発生は当然起こるものと思われる。発生した水素ガスはアスファルトの場合と同様にガスの溜まりを造ると同時に接触応力の小さくなる微視的なすきまを伝わって外部に洩れるものと推定される。

4. 微視的なすきまの大きさが電解液の封止面通過時間に及ぼす影響

アルカリ液が封止面を通過する時間を評価特性として、封止面のすきまが漏液に及ぼす影響を検討する。前章の実験は Cu 板にアスファルトを塗布することにより造り出した微視的なすきま

の実験であった。本章では Cu 板とナイロンシートによる微視的なすきまのモデルの実験を行う。

封止面の微視的なすきまの大きさに影響を与える要因として、Cu 板の表面粗さとナイロンシートを銅板に押しつける応力とを取り上げる。実験する接触応力の範囲は、前報²⁾に示した実際の電池の中に存在するガスケットと負極缶の間の接触応力推定値の全域をカバーしていない。これは実際の電池が5年以上も時間が経たないと漏液しないので時間がかかりすぎるためである。

4.1 実験概要

図7は加圧装置の外観写真および主要部の断面図である。図8に試験片の寸法形状を示す。

水平においた Cu 板上にナイロンシートおよびナイロンリングを載せ中に粒状 Zn と粉末の糊剤 CMC を入れる。これを平面研削により平行度を出した鋼製ブロックに挟み加圧装置で圧縮した。次に図7に示す電解液注入チューブを通してアルカリ電解液を注入し、電解液を注入した時点からの経過時間とアルカリ液がナイロンシートが挟まれている部分を通り抜ける時間を計測する。

- ① Steel-block, ② Polystyrene, ③ Nylon-ring,
- ④ Nylon-sheet, ⑤ Cu plate, ⑥ Zn+CMC,
- ⑦ Inlet port for electrolyte, ⑧ Steel over plate of the die,
- ⑨ Steel under plate of the die ⑩ Bolt with load spring

Fig.7 Photo of load apparatus and schematic drawing of its cross-section

Fig.8 Dimensions of test pieces (unit: mm)

Cu color changed by contamination of alkaline

Fig.9 A sample of the Cu plate after test

Table 1 Test conditions

Factors	Levels	I	II	III	IV
Roughness Rmax	μm	1.9	2.2	3.2	4.1
Contact stress	MPa	25	33	41	50

4.2 試験片および実験条件

実験に用いた Cu 板とナイロンシートの条件は以下の通りである。

Cu 板：

材質：JIS H 3100C1020R 無酸素銅条

洗浄：アセトン，メタノール洗浄

表面状態：エペリーペーパーで表面を 1 方向に削り，圧延面を完全に除去

ナイロンシート：

材質：ナイロン 66，カーボンブラック添加品

製造条件：ガスケット成形と同一の条件で射出成形

加工条件：内径をポンチ抜きで円形の穴あけ加工

Cu 面の表面粗さと接触応力に関する 2 元配置実験⁶⁾とし，表 1 に示す実験水準⁷⁾を採用した。

実験雰囲気：

30 重量% KOH を 200mL 入れたシャーレを底に入れたデシケータ内の雰囲気条件で，相対湿度約 55%，温度 18~22℃である。デシケータ内の炭酸ガス濃度は実験開始後 30 分以内に 50ppm 以下となることを炭酸ガス測定器で確認した。

測定方法：

アルカリ液が封止面の外に漏れだし Cu 面を変色させる。図 9 に実験後の Cu 面の写真の一例を示す。実験中 Cu 面の変色の長さをクリープ量として目視観測し，実験開始後の経過時間とクリープ量との関係をグラフ化する。実験点の近似直線がクリープ量 0 の軸と交差する時間をアルカリ液が封止面を通過した時間と見なす。図 9 のアルカリ液による Cu 面の変色は左右ほぼ均等に存在し，負荷が均一に与えられていることが分かる。またアルカリ液の漏れ出す方向は，試験片の長手方向につけられたエペリーペーパーで削った傷の方向に完全に一致している。

4.3 実験結果

図 10 に測定結果を示す。図 11 に図 10 から判定した Cu 板とナイロンシートの接触応力がアルカリ液の封止面通過に要する時間に及ぼす影響を示す。接触応力が大きくなるにつれて，また表面粗さが小さくなるにつれてアルカリ液が封止面を通過するために要する時間が長くなる。接触応力の範囲は 25MPa から

Fig.10 Test result (sample surface roughness Rmax 1.8 μm)

Fig.11 Influence of contact pressure and surface roughness on the time that electrolyte passes through the nylon sheet zone

50MPa であるが，この場合のすきまの断面積を前報²⁾に与えられている接触応力とすきま断面積の関係の近似式

$$\log S = 0.7 - 0.06p$$

S ：すきまの断面積 (μm^2)， p ：接触応力 (MPa)

を用いて求めると，接触応力 25MPa の場合は $0.158 \mu\text{m}^2$ ，50MPa の場合は $0.0050 \mu\text{m}^2$ でその差異は約 32 倍である。

すきまの大きさとアルカリ液が封止部を通過するために必要とする時間は反比例するとは限らないが，25MPa の場合の漏れ出すまでの平均時間は 1.6h，50MPa の場合の平均時間は 56h で，その差異は 35 倍となり時間の差異もすきまの差異とその比率が反比例に近い値となっている。

接触応力と表面粗さは封止面のすきまの大きさの直接的な要因であり，この結果微視的なすきまの大きさがアルカリ液のクリープにより封止面を通過する時間の要因であると判定できる。Cu 面の表面粗さおよび Cu 面とナイロンシートとの接触応力を要因とし，アルカリ液が封止面を通過する時間を結果特性とする図 11 に表示したデータに対する分散分析結果を表 2 に示す。表 2 は統計的見地からも接触応力と表面粗さがアルカリ液の封止面を通過する時間に対する影響要因であることを示している。

Table 2 Result of analysis of variance

Factors	Degree of freedom	Sum of squares	Variance	Coefficient of variance	Rate %
A	3	6528.4	2176.1	6.53 *	33.3
B	3	7099.9	2366.6	7.10 **	36.7
e	9	3000.0	33.3		
T	15	16628.3			

* : 5% significance, ** : 1% significance

A : Surface roughness, B : Pressure, e : error, T : Total

- ① : Steel block ② : Polystyrene sheet
 ③ : Nylon ring ④ : Nylon sheet
 ⑤ : Cu plate ⑥ : Zn + CMC
 ⑦ : Inlet port for electrolyte ⑧ : Asphalt

Fig.12 Schematic drawing of test piece with asphalt and test apparatus around it

Table 3 Factors and levels of experiments of the time that the electrolyte passes throughout nylon ring under influence of asphalt

Factors \ Levels	I	II
Surface roughness R_{max} μm	2.2	4.1
Asphalt	non exist	exist
Contact stress MPa	60	50

5. 柔軟物質による封止面のすきまの縮小

前項の実験では封止面のモデルのすきまはCu板とナイロンシートとの接触応力及びCu面の表面粗さによって制御したが、Cu面とナイロンシートとの間に柔軟な物質を介在させることによりすきまを一層小さくすることができる。封止面に介在させる物質としてアスファルトを選択し、アスファルトの有無がアルカリ液の封止面を通過するために要する時間への影響を確認した。

5.1 実験の概要

加圧装置および雰囲気条件は前項の実験と同一である。Cu板とナイロンシートとの間に図12に示すようにアスファルトを介在させた。試験片Cu板及びナイロンシートの製造条件も前項と同一である。

5.2 実験条件

表3に実験の要因と実験に際して与えた水準値を示す。前章の実験は、2要因であったため4水準実験をしたが、ここではアスファルトが加わって3要因であるため、実験回数の点から2水準実験とした。

5.3 アスファルト介在有無が封止面をアルカリ液が通過する時間に及ぼす影響の実験結果

図13にアスファルト介在有無が封止面をアルカリ液が通過するために要する時間への影響の主効果グラフを示す。横軸の実験水準は表3の値に対応する。この結果アスファルトの介在のみ有意要因となり、前項の実験ではいずれも有意要因であった表面粗さおよび接触応力は有意要因とはならなかった。封止面にアスファルトが介在すると表面粗さおよび接触応力の寄与が低下す

Fig.13 Graph of the main effects

ることを意味する。この結果酸化銀電池の封止には、微視的なすきまの縮小、特にアルカリ液に腐食されずアルカリ液に対し撥水性を有する柔軟な物質を封止面に介在させることが最も有効な手段であると推定される。

6. 結 論

- (1) 酸化銀電池の封止面はCuとナイロンで構成されている。封止部のCu面はZnと金属接触しておりZnとほぼ同一の電位である。Zn電位のCu面からは水素ガスが発生する。
- (2) Cu面にアスファルトを塗布した封止面のモデルにより、アルカリ電解液がCu面にクリープ拡散していくその先端においても水素ガスが発生していることを確認した。
- (3) Cu板とナイロンシートとを加圧装置を用いて加圧し、ナイロンガasketと負極缶Cu面が接触応力をもって接するモデルとした。モデル封止面の接触応力および表面粗さがアルカリ液の封止面通過時間に及ぼす影響を確認した。封止面のすきまが小さいと通過に要する時間が長くなり、微視的すきまへの電解液供給が少ないとアルカリ液が封止面を通過する時間が長くなるものと判断される。
- (4) Cu板とナイロンシートとの圧接面にアスファルトを介在させ、封止面のCuの表面粗さ、接触応力およびアスファルトの介在の有無がアルカリ液の封止面通過時間に及ぼす影響を調べた。実験を行った要因の選択した水準の範囲では、アスファルトのみ有意となり、柔軟な物質を封止面に介在させることが良好な封止の手段であることが示された。
- (5) 封止面を構成しているCu面における水素ガスの発生を抑止することが酸化銀電池の封止性を向上させる重要な手段であることが示された。

参 考 文 献

- 1) 野澤睦雄, 加藤正名: 酸化銀電池の電解液漏洩封止に関する研究(第1報), 精密工学会誌, 66, 6 (2000) 922.
- 2) 野澤睦雄, 加藤正名: 酸化銀電池の電解液漏洩封止に関する研究(第2報), 精密工学会誌, 66, 8 (2000) 1252.
- 3) N. M. Hull and H. I. James: Why Alkaline Cells Leak, J. Electrochem. Soc., 124, 3 (1977) 332.
- 4) L. M. Baugh et al.: A Mechanism for Alkaline Cell Leakage, J. Appl. Electrochem., 8 (1978) 253.
- 5) 吉沢四郎監修: 電池ハンドブック, 電気書院, (1975) 1-35.
- 6) 外島 忍: 要説品質管理, 第1版, 日本規格協会, (1970) 147.
- 7) 同上, p.43.