

氏 名
授 与 学 位
学位授与年月日
学位授与の根拠法規
研究科、専攻の名称
学位論文題目
指 導 教 官
論文審査委員

の ざ わ む つ お
野 澤 睦 雄
博士 (工学)
平成9年3月25日
学位規則第4条第1項
東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 精密工学専攻
酸化銀電池の電解液漏洩封止に関する研究
東北大学教授 加藤 正名
主査 東北大学教授 加藤 正名 東北大学教授 加藤 康司
東北大学教授 井上 克己 東北大学教授 内田 勇

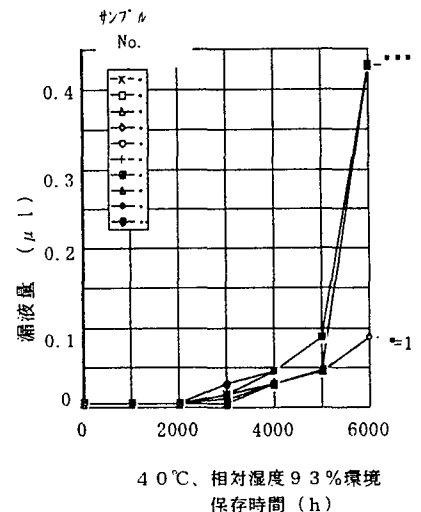
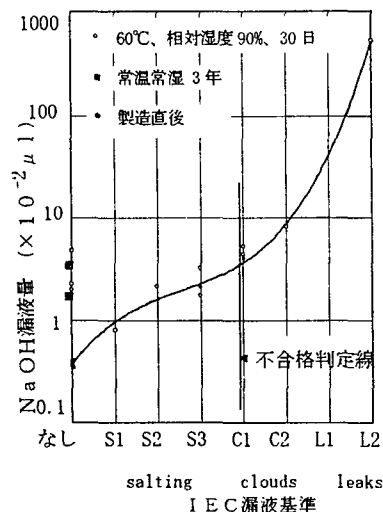
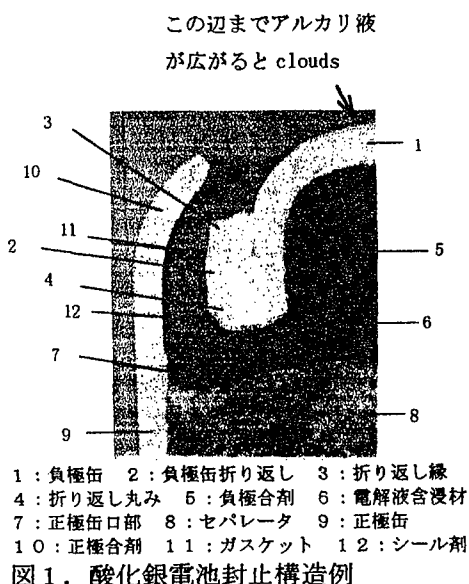
論文内容要旨

1. 緒論

酸化銀電池はアルカリ亜鉛電池の1つであって、アルカリ電解液の持つ性質のため漏液が重要な品質特性となっている。従来の研究はアルカリ液の金属板へのクリープ現象を主体に行われ、構造物としての酸化銀電池の漏液機構の解明はなされていない。本研究はその漏液機構を解明し、封止方法を開発することを目的とする。電解液は電気化学的な現象を主たる要因として負極缶の内面のCu表面を拡散し、電池の外部に漏れ出す。一方その封止はナイロンガスケットを負極缶の表面に機械的な圧力をもって押しつけ、ガスケットと負極缶の気密性を保つことを中心とする。従って酸化銀電池の漏液と封止の問題は、電気化学的側面と物理・機械的側面とを併せ持つ課題である。本研究では酸化銀電池の漏液に関する従来の研究にはほとんど取り扱われていない機械的な面をも考慮入れ、研究目的の達成をはかった。

2. 酸化銀電池電解液の漏液量

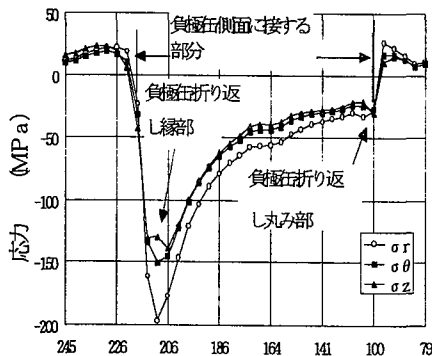
図1. は酸化銀電池の封止構造例である。問題の漏液は負極缶とガスケットとの間から生じ、洩れた電解液が負極缶の表面に広がることである。図2. は漏液の一般的定義であるIECの基準の漏液レベルが実際にどの程度の量の漏液であるか蛍光分析により定量した結果である。不良と判定される限界はC1であって、その漏液の絶対量は0.04~0.08 μl である。第4章におけるアルカリ液のクリープ実験の結果からアルカリ液がCu面を移動する速度は8mm/hと推定される。漏液が3年間で生じるものとして封止面のすきまの大きさを推定すると、不良が発生するすきまは0.2~0.4 μm^2 である。図3. は試作電池の



40℃、相対湿度93%の環境に保存した後の漏液判定値を図2の結果によって漏液量に換算したものである。図3.の漏液量は時間経過とともに増加し、封止面のすきまの大きさが時間とともに拡大するかあるいはそれに相当する漏れ速度の増大などがあることを示唆している。

3. ガスケットの力学的解析に基づく封止界面の間隙の推定

酸化銀電池の負極缶とガスケットとによる封止面のすきまの大きさの推定を以下の方法で行う。ガスケットの応力を有限要素法を用いて解析し、負極缶とガスケットとの間に作用する接触圧力を求める。求められた接触圧力によるガスケットの負極缶の表面の凹凸への充填量を同じく有限要素法を用いて計算し、充填されずに残されるすきまの断面積を求める。図4.は求められたガスケットの負極缶と接触部の応力である。



ガスケットの負極缶と接する側の接点No.
図4. ガスケットの負極缶と接する部位の応力計算結果

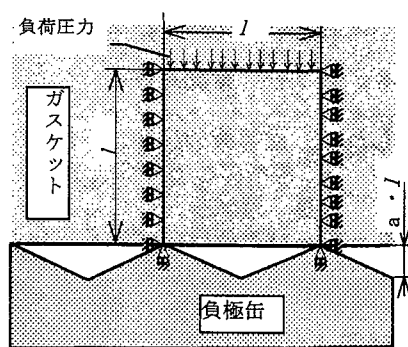


図5. 負極缶表面形状のモデルとガスケット計算条件

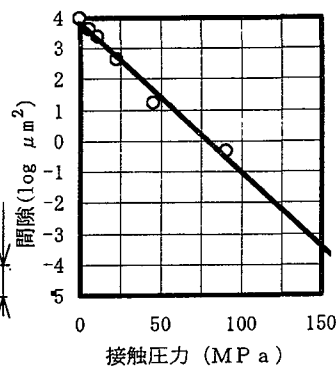


図6. 接触圧力とすきま断面積との関係推定結果

計算の条件は、軸対称弾性解、ガスケットナイロンの弾性係数は応力緩和試験によって求めた平均みかけ弾性係数 $E = 170 \text{ MPa}$ 、ポアソン比は文献値の $\nu = 0.46$ 、負荷ならびに境界条件は電池から取り出して自由にした形状のガスケットが電池内に組み込まれた状態の形状に強制変位されるものとしたものである。求められた接触応力は負極缶の折り返しの縁に接する部分で最大となり約 200 MPa である。図5.にガスケットが負極缶表面に充填される計算の条件を示す。負極缶の表面を表面あらさの測定チャートから決定した幅 $10 \mu\text{m}$ 、深さ $1 \mu\text{m}$ の2等辺3角形状の断面をもつものとし、ガスケットは平坦であるものとした。ガスケットの計算領域は正方形とし図に示される位置に圧力が加えられるものとした。計算条件は平面ひずみとした。図6.は前述の条件で外径 5.8 mm の負極缶の全周がモデル形状の凹凸でできているものとした場合の圧力とすきまの関係性を求めたものである。第2章で不良の発生する可能性のあるすきまの断面積は、 $0.2 \sim 0.4 \mu\text{m}^2$ と推定された。図6.に接触応力が約 90 MPa を越えるとすきま断面積が $0.2 \mu\text{m}^2$ 以下になることが示されている。負極缶側面の接触圧力は 200 MPa に達するため、ガスケットの応力計算により求めたすきまの推定値は不良が発生しないレベルとなる。負極缶の表面のモデル形状の溝の深さと溝幅との比を変えて同様の計算を行い、溝の深さと溝幅が $1:1$ では約 180 MPa まで圧力が加わらなるとすきまが存在する結果となった。電子顕微鏡で負極缶の表面を観察すると幅は小さいが深い溝の存在が認められる。従って負極缶とガスケットとの間には巨視的には封止されるが、微視的すきまは存在すると推定される。

4. 電解液のクリープと水素ガス発生に着目した漏液機構の解明

本章ではCu電極に対するアルカリ液のクリープへの影響要因と、Cu板とナイロンシートとを加圧装置を用いて圧縮することにより実現した封止モデルによって封止の圧力とアルカリ液が封止面を通過する時間の関係を検討する。次にCu電極とZn電極の間に流れる電流を測定することにより、Cu電極表面で起きている水の電気分解による水素ガスの発生量を定量する。水素ガスの発生はクリープ先端でも起きていることをアスファルトを塗布したCu板へのクリープ実験によって可視化し確認する。これらの実験により構造物としての酸化銀電池の漏液機構を推定し、その封止法を提案する。

図7.はCu電極へのアルカリ液のクリープに対する影響要因を検討する実験装置である。試験片面を昇るアルカリ液の高さをクリープ量とする。図8.にクリープ量の測定例を示す。図8.の実験開始時のアルカリ液のクリープ上昇速度をアルカリ液がCu面を移動する速度の推定値とした。実験にはまずアルカリ液

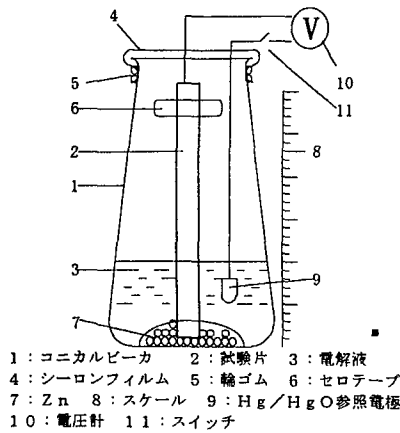


図7. クリープ実験装置

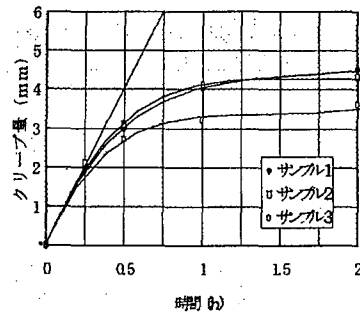


図8. クリープ量測定例

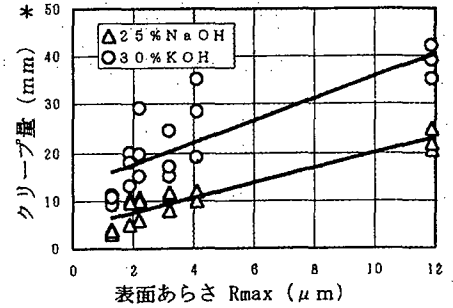


図9. アルカリ液のクリープに及ぼすCu面の表面あらさの影響

のクリープ現象への影響要因と考えられる、電解液の種類、濃度、糊剤の有無、試験片の表面あらさおよび試験片の電位について、直交実験を行い、各要因の寄与率を調べた。それらのうち試験片Cu面の表面あらさと電位について単独実験を行った。図9. は試験片のCu面の表面あらさがアルカリ液のクリープに及ぼす影響の測定結果である。表面あらさおよび電位はいずれも実験を行った範囲ではほぼ直線的な傾向でクリープに影響することが示された。次に加圧装置を用いてCu板とナイロンシートを圧接することにより電池の封止部分のモデル化を行い、負極缶のCu面とナイロンガasketの接触圧力およびCu面の表面あらさがアルカリ液が封止面を通過する時間に及ぼす影響を調べた。図10. は加圧装置の外観である。図11. は実験後の試験片の様子を示す写真の一例である。中央の電解液と亜鉛とがCu面に接している部分の直径は約10mm、ナイロンと圧接された封止部分の幅は約5mmである。封止部分の外側にアルカリ液が漏れ出すとCu面が変色する。接触圧力ならびにCu面の表面あらさが封止部分をアルカリ液が通過する時間に及ぼす影響を測定した結果を図12. に示す。接触圧力、表面あらさとも通過時間への影響要因である。

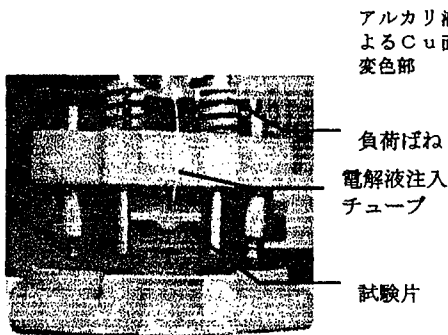


図10. 加圧装置外観

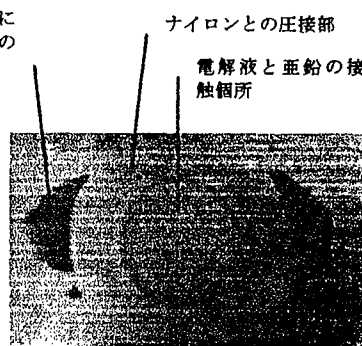


図11. 実験後の試験片例

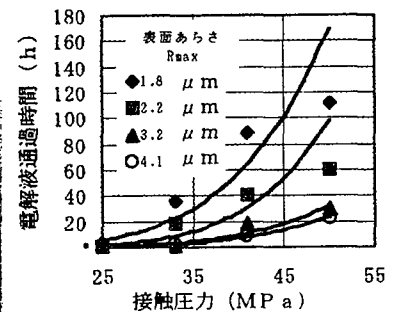


図12. 接触圧力と通過時間

次にCu面とナイロンシートとの間に柔軟な物質であるアスファルトを介在させた実験を行った。アスファルトの有無のアルカリ液が封止面を通過する時間への影響度合いは大きく、アスファルトが存在すると銅の表面あらさの寄与率が低下する。

酸化銀電池の中では、アルカリ電解液が存在する中で負極缶内面のCuと負極活物質であるZnとが電気的導通状態で接触している。その場合、Zn側では亜鉛の溶出反応 $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$ が生じ、Cu面では水の電気分解反応 $2H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^- + H_2$ が生じるが、電池内部ではCu表面に亜鉛が析出して水素ガスの発生は極く微量にとどまる。アルカリ液が封止部分にクリープにより拡散していく場合、クリープの先端においても水素ガスが発生していることを以下の方法で確認した。図13. にその概要を示す。図14. はアルカリ液が図13. 中央に示すの負極合剤からCu面上をクリープ拡散し、アスファルトを塗布した層を通過し外側のCu面を変色させ始めた様子を示す。電解液が通過したアスファルトには、水素ガスが発生してアスファルトを持ち上げてできた突起が多数生じた。図15. は図

審査結果の要旨

時計用電池の電解液漏洩は電池の機能を損なうのみでなく、時計の構造をも破壊するので、その漏洩封止は電池の品質を決定づける重要な要素である。電解液の漏洩は電気化学的なクリープによるものであることは知られているが、封止構造下での漏洩の機構は明確にされてはいない。本論文は、時計用酸化銀電池の封止の力学的構造と漏洩の機構を明確にし、封止の方法を開発したものであり、全編6章よりなる。

第1章は緒論であり、電池の漏洩に関するこれまでの研究成果と本論文の目的について述べている。

第2章では、まず、酸化銀電池の封止構造を明らかにし、本論文の研究対象となるアルカリ電解液の漏洩が、Cu負極缶とナイロンガスケットとの界面で発生することを述べている。次いで、実際に問題となる漏洩量を蛍光分析により測定し、これをIEC規格の外観検査による漏洩レベルと比較して、本論文で問題となる漏洩の絶対量を特定している。

第3章では、封止構造の力学的解析について述べている。まず、負極缶とガスケットとの界面の接触圧力を有限要素法により求め、この接触圧力下でのナイロンガスケットの負極缶表面凹凸への充填の可能性を検討し、界面の微視的間隙を力学的に完全に封止することはできないことを明らかにしている。

第4章では、まず、封止構造下でのアルカリ電解液のCu電極へのクリープの影響要因を解析して、クリープに対する電極表面粗さと接触圧力との影響を特定している。次いで、電極表面にアスファルトを膜状に塗付したモデルを用いて、封止界面に存在する微視的間隙にクリープした電解液が、侵入先端で電気分解により水素ガスを発生させ、このガス発生により微視的間隙が局所的に拡大し、新たなクリープを生じるという漏洩の機構を解明している。本研究により、封止構造下での漏洩にガス発生が関与していることがはじめて明らかになった。

第5章では、前章の結果に基づき、新たな封止方法を開発した結果について述べている。第一は、封止面の微視的間隙を充填するための柔軟物質エポキシ樹脂アスファルト混合物の開発であり、第二は、水素ガス発生を抑制する化学物質ジフェニルカルバジドの使用である。前者は時計用酸化銀電池に実用され優れた封止効果をあげており、後者は今後の実用が期待される技術である。

第6章は結論である。

以上要するに本論文は、時計用酸化銀電池の漏洩の機構を解明してその封止法を開発したものであり、電池工学ならびに機械工学の発展に寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。