

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2007年4月5日 (05.04.2007)

PCT

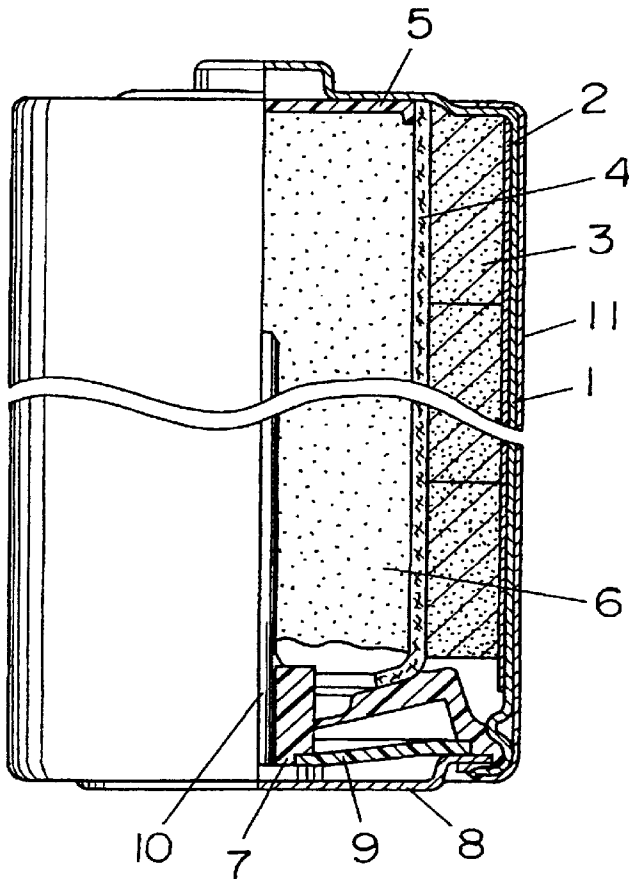
(10) 国際公開番号
WO 2007/037181 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 6/08 (2006.01) H01M 4/52 (2006.01)
H01M 4/06 (2006.01) H01M 4/62 (2006.01)
H01M 4/42 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/318883
- (22) 国際出願日: 2006年9月22日 (22.09.2006)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2005-279704 2005年9月27日 (27.09.2005) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 松下電器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5718501 大阪府門真市大字門真1006番地 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 泉 秀勝 (IZUMI, Hidekatsu). 岡田 忠也 (OKADA, Tadayu). 向井 保雄 (MUKAI, Yasuo). 藤原 教子 (FUJIWARA, Michiko). 野矢 重人 (NOYA, Shigeto).
- (74) 代理人: 石井 和郎, 外 (ISHII, Kazuo et al.); 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜2丁目3番6号 北浜山本ビル Osaka (JP).

[続葉有]

(54) Title: ALKALINE DRY CELL

(54) 発明の名称: アルカリ乾電池



(57) Abstract: Disclosed is an alkaline dry cell which is reduced in polarization during high-load pulse discharge to show an improved discharge property and is highly reliable with respect to the safety upon short circuit. In the positive electrode, a calcium compound having an iron element content of 150 ppm or less is added in an amount of 0.1 to 10 mol% relative to the amount of a positive electrode active material, an oxy nickel hydroxide powder having an average nickel value of 2.95 or higher and an average particle size of 8 to 18 μm is used, and the ratio of the oxy nickel hydroxide powder to a manganese dioxide powder falls within the range from 20:80 to 90:10 by weight. A zinc powder or a zinc alloy powder for use as a negative electrode active material comprises a first powder having a particle size exceeding 75 μm and not larger than 425 μm and a second powder having a particle size exceeding 5 μm and not larger than 75 μm , the ratio of the first powder to the second powder falls within the range from 65:35 to 75:25 by weight, and the concentration of an aqueous potassium hydroxide is 33 to 35% by weight.

(57) 要約: 強負荷パルス放電時の分極を抑制して放電特性を向上させ、かつ短絡時の安全性に関して高い信頼性を有するアルカリ乾電池を提供するため、正極に、鉄元素の含有量が150ppm以下であるカルシウム化合物を、正極活物質に対して0.1~10モル%添加し、2.95以上の平均ニッケル価数および8~18 μm の平均粒径を有するオキシ水酸化ニッケル粉末を用い、オキシ水酸化ニッケル粉末と二酸化マンガ粉末との重量比を20:80~90:10とし、負

極活物質である亜鉛粉末または亜鉛合金粉末として、粒径が75 μm を超え425 μm 以下である第一の粉末と、粒径が5 μm を超え75 μm 以下である第二の粉末と、を用い、かつ第一の粉末と第二の粉末との重量比を65:35~75:25とし、水酸化カリウム水

[続葉有]

WO 2007/037181 A1



(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD,

SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

アルカリ乾電池

技術分野

[0001] 本発明は、正極活物質としてオキシ水酸化ニッケル粉末と二酸化マンガン粉末とを含むアルカリ乾電池に関する。

背景技術

[0002] アルカリ乾電池は、インサイドアウト型の構造を有し、正極端子を兼ねる正極ケースの中に、正極ケースに密着して中空円筒状の正極合剤が配置されており、正極合剤の中央に、セパレータを介してゲル状負極が配置されている。近年のデジタル機器の普及に伴い、これらの電池が電源として使用される機器の負荷電力は次第に大きくなっている。そのため、強負荷放電性能に優れる電池が要望されてきた。これに対応するべく、特許文献1は、正極合剤にオキシ水酸化ニッケル粉末を混合することを提案している。正極にオキシ水酸化ニッケルを含む電池は、強負荷放電特性に優れており、近年では実用化に到っている。

[0003] 正極活物質としてオキシ水酸化ニッケル粉末を含むアルカリ乾電池は、従来のアルカリ乾電池に比べて優れた強負荷放電特性を有する。そのため、デジタルカメラに代表されるようなデジタル機器の主電源として普及しつつある。しかし、デジタル機器には、例えばデジタルカメラにおいては、ストロボ発光、光学レンズの出し入れ、液晶部の表示および画像データの記録媒体への書き込みといった様々な機能がある。よって、デジタル機器の電源として用いられる電池は、様々な機能に応じた強負荷電力を瞬時に得られることが必要である。

[0004] 正極活物質にオキシ水酸化ニッケル粉末を含むアルカリ乾電池は、高温保存することで正極ケースと正極合剤との間の抵抗が増大する。また、放電可能な正極活物質の量は減少する。そのため、オキシ水酸化ニッケル粉末を含まないアルカリマンガン乾電池よりも高温保存後の強負荷放電特性が劣るといった問題があった。これに対して、例えば特許文献2は、正極合剤へ亜鉛酸化物やカルシウム酸化物を添加することを提案している。

特許文献1:特開2000-48827号公報

特許文献2:特開2001-15106号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0005] オキシ水酸化ニッケル粉末を含むアルカリ乾電池においては、放電により水酸化ニッケルが生成する。水酸化ニッケルは絶縁体であるため、電池の放電が進むと瞬時の強負荷電力を供給しきれなくなる。その結果、例えば、デジタルカメラの場合、使用中に突然カメラの電源が切れることがある。すなわち、オキシ水酸化ニッケルを含むアルカリ乾電池においては、強負荷パルス放電時の分極が放電末期に大きくなるため、この突然電源が切れるといった問題が生じている。

[0006] また、上記特許文献2で正極合剤に添加することが提案されているカルシウム酸化物には、当該カルシウム酸化物の原料や製造方法に起因して、亜鉛合金粉末の腐食を助長する鉄元素などの不純物が多く混在している。そのため、常温での長期保存においては電池の耐漏液性が低下する。また、電池短絡時に電池温度が高くなる等の問題がある。

[0007] そこで、本発明は、正極に含まれる正極活物質粉末および添加剤、ならびに負極に用いる負極活物質粉末の最適化を図り、強負荷パルス放電時の分極を抑制して放電特性を向上させ、かつ電池短絡時の安全性に関して高い信頼性を有するアルカリ乾電池を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明のアルカリ乾電池は、

オキシ水酸化ニッケル粉末および二酸化マンガン粉末を含む正極活物質、ならびに黒鉛を含む導電剤、ならびにカルシウム化合物を具備する正極と、

亜鉛粉末または亜鉛合金粉末を含む負極活物質、ゲル化剤および水酸化カリウム水溶液を具備する負極と、を有し、

前記正極は、鉄元素の含有量が150ppm以下であるカルシウム化合物を、前記正極活物質に対して0.1~10モル%含み、

前記オキシ水酸化ニッケル粉末は、2.95以上の平均ニッケル価数および8~18

μm の平均粒径を有し、

前記オキシ水酸化ニッケル粉末と前記二酸化マンガン粉末との重量比は20:80～90:10であり、

前記亜鉛粉末または前記亜鉛合金粉末は、粒径が $75\mu\text{m}$ を超え $425\mu\text{m}$ 以下である第一の粉末と、粒径が $5\mu\text{m}$ を超え $75\mu\text{m}$ 以下である第二の粉末と、を含み、かつ前記第一の粉末と前記第二の粉末との重量比は、65:35～75:25であり、

前記水酸化カリウム水溶液の濃度は33～35重量%であること、を特徴とする。

前記オキシ水酸化ニッケル粉末は、粉末X線回折における(101)面の半値幅が $0.6\sim 0.8\text{deg.}/2\theta$ であり、かつ(001)面の半値幅が $0.5\sim 0.7\text{deg.}/2\theta$ である水酸化ニッケル粉末を酸化して得られたものであること、が好ましい。

[0009] 正極合剤および負極活物質粉末を上記のような構成とすることで、放電反応に影響する負極活物質の表面積が増大する。その結果、負極の分極を抑制することができるため、アルカリ乾電池の強負荷パルス放電特性を向上させることができる。

前記カルシウム化合物は、酸化カルシウムまたは水酸化カルシウムであることが好ましい。

発明の効果

[0010] 本発明によると、正極に含まれる活物質粉末および添加剤、ならびに負極に用いる負極活物質粉末が最適化される。その結果、強負荷パルス放電時の分極を抑制して放電特性を向上させ、かつ電池短絡時の安全性に関して高い信頼性を有するアルカリ乾電池を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]本発明の一実施の形態であるアルカリ乾電池の一部を断面にした正面図である。

[図2]水酸化ニッケル粉末の粉末X線回折図である。

発明を実施するための最良の形態

[0012] 本発明者らは、正極活物質として用いられているオキシ水酸化ニッケル粉末について、二次電池用に結晶性を制御した水酸化ニッケルを化学酸化して得たものであることを踏まえ、デジタル機器の特性に適うアルカリ乾電池用オキシ水酸化ニッケル粉

末を得るために、原材料である水酸化ニッケル粉末の結晶性の最適化を図った。

[0013] まず、本発明における負極活物質粉末を構成する、第一の粉末および第二の粉末について説明する。第一の粉末は75 μ mを超え425 μ m以下の粒径を有し、第二の粉末は75 μ m以下の粒径を有する。第一の粉末の粒径が425 μ mを超えると、全体の比表面積が小さくなる。その結果、負極の反応効率が低下する。また、第二の粉末の粒径が5 μ m未満であると、負極の反応効率が高まりすぎてしまう。その結果、電池短絡時の温度上昇が大きくなるため、電池内のガス発生量が増加することから好ましくない。

[0014] 第一の粉末の含有量が65重量%未満、すなわち、第二の粉末の含有量が35重量%を超えると、負極の反応効率が高まりすぎてしまう。その結果、電池短絡時の温度上昇が大きくなるため電池内のガス発生量が増加し、電池の耐漏液性が低下する。一方、第一の粉末の含有量が75重量%を超える、すなわち、第二の粉末の含有量が25重量%未満であると、全体の比表面積が小さくなる。そのため、電池の強負荷放電特性が低下する。

[0015] 上記のような負極活物質粉末、例えば亜鉛合金粉末を得る方法には、例えばガスアトマイズ法が挙げられる。例えば、ガスアトマイズ法では、以下のようにして亜鉛合金粉末を得ることができる。

まず、亜鉛インゴットを溶融させ、例えば、Bi、In、Al等の合金に含ませる金属を添加する。次にこの溶融させた亜鉛合金を流下用ノズルから流下させ、流れ出た合金に圧縮空気を吹き付けることにより亜鉛合金粉末を得ることができる。

上記の工程において、例えば、圧縮空気を吹き付ける圧力の調節や、流れ出る合金と圧縮空気の吹き出し部との距離の調節を行うことで、得られる亜鉛合金粉末の粒径を制御することができる。これにより、第一の粉末と第二の粉末とを得ることができる。

[0016] 負極には、例えば、負極活物質粉末と、水酸化カリウム水溶液と、ゲル化剤とを混合し、従来公知の方法でゲル化することで得られる、ゲル状負極を用いることができる。

ゲル化剤には、従来公知のものを用いることができる。例えば、ポリアクリル酸ナトリウムが挙げられる。

[0017] 水酸化カリウム水溶液の濃度は、33～35重量%であることが好ましい。水酸化カリウム水溶液の濃度が33重量%以上であることで、強負荷パルス放電特性がさらに向上する。一方、濃度が35重量%以下であることで、電池短絡時における負極活物質、例えば亜鉛の反応生成物の拡散を抑制することができる。その結果、電池温度の上昇を抑制することができる。

[0018] 正極は、カルシウム化合物を含むことが好ましい。カルシウム化合物の含有量は、正極活物質の総量の0.1mol%以上であることで、強負荷パルス放電特性をより向上させることができる。一方、10mol%以下であることで正極における正極活物質の含まれる割合が維持される。その結果、より優れた電池容量が得られる。

カルシウム化合物は、例えば、天然に存在する石灰石を原材料とするため、製造段階での精製の程度により、鉄元素などの不純物が多く混在している。鉄元素などの不純物は、電池の負極活物質である亜鉛合金粉末の腐食を助長する。

カルシウム化合物における鉄元素の含有量が150ppm以下であれば、耐漏液性および電池短絡時の安全性を向上させることができる。鉄元素の含有量は少なければ少ないほどよいが、1～50ppmであっても構わない。カルシウム化合物は、酸化カルシウムまたは水酸化カルシウムであることで、同様の効果が得られるため好ましい。

[0019] カルシウム化合物に含まれる鉄元素の含有量は、例えば、以下の方法で測定することができる。

まず、カルシウム化合物と、水と、例えば等量の2倍以上の塩酸とを加え、加熱してカルシウム化合物を溶解する。不溶成分が確認されない場合は、そのまま適切な容量に定容して測定試料とすることができる。不溶成分が認められる場合は、これを濾別し、濾液を定容して測定試料とする。

次に、測定試料中のFe濃度をICP発光分光分析法もしくは原子吸光分光分析法で測定する。測定方法は、マトリックス(塩酸, カルシウム濃度)を一致させた検量線法、もしくは標準添加法で行う。いずれの方法においても、測定波長の選択、試料の希釈など使用する装置にあわせて適切な測定条件を設定する。Feの標準試料はトレーサビリティが確認できるものを使用する。

測定したFe濃度、測定試料の容積およびカルシウム化合物量を用いて、カルシウ

ム化合物に含まれる鉄元素の含有量を求めることができる。

[0020] 上記のようなカルシウム化合物、例えば、酸化カルシウムは、以下のようにして得ることができる。

原料には、例えば鉄元素の含有量が110ppm以下の天然の石灰石(炭酸カルシウム)を用いる。石灰石を焼成炉に投入し、例えば重油・ガス・石炭や電気等の熱源を用いて約1000°Cで焼成することで炭酸根を除去し、酸化カルシウムが得られる。

また、水酸化カルシウムは、例えば、以下のようにして得ることができる。

酸化カルシウムと純水とを、例えば消化機に定量供給し、消化機内で混合攪拌して酸化カルシウムの消化(水和)を行うことで得られる。消化機から排出された水酸化カルシウムを熟成機に供給する。熟成機を経た水酸化カルシウムは消化のムラがなくなり付着水分が均一になった状態で排出される。この間に過剰な水分は蒸発し、水酸化カルシウム中に含まれる水分が殆どなくなるように消化水の量を調節する。

原料である天然の石灰石における鉄元素の含有量にもよるが、上記の方法により、カルシウム化合物(酸化カルシウムまたは水酸化カルシウム)に含まれる鉄元素の含有量を制御することができる。

[0021] 正極は、例えば、正極活物質であるオキシ水酸化ニッケルおよび二酸化マンガんと、導電剤である黒鉛と、カルシウム化合物と、電解液とをミキサーで混合する。その後、一定粒度に整粒したものを、中空円筒状に加圧成形する。こうして得られる正極合剤ペレットを、正極として用いることができる。

[0022] 本発明においては、正極活物質が、オキシ水酸化ニッケルおよび二酸化マンガンを含む。オキシ水酸化ニッケルは、例えば、水酸化ニッケル粉末を水酸化ナトリウム水溶液中に投入し、次亜塩素酸ナトリウム水溶液を十分量加え、攪拌することで得られる。

[0023] 上記の工程における水酸化ニッケル粉末の(101)面の半値幅が $0.6\text{deg.} / 2\theta$ 以上であることで、次亜塩素酸ナトリウム等による酸化が容易になる。そのため、オキシ水酸化ニッケル粉末に含まれる水酸化ニッケル粉末の割合が小さくなる。ここで、水酸化ニッケル粉末は、オキシ水酸化ニッケル粉末の放電を阻害する。よって、オキシ水酸化ニッケルに含まれる水酸化ニッケルの割合が小さくなることで、優れた強負

荷放電特性が得られる。一方、水酸化ニッケル粉末の(101)面の半値幅が $0.8\text{deg.} / 2\theta$ 以下であることで、水酸化ニッケル粉末から得られるオキシ水酸化ニッケル粉末の結晶サイズが大きくなる。そのため、強負荷パルス放電時に、水酸化ニッケル層が結晶表面全体に急激に形成されることを抑制することができる。すなわち、強負荷パルス放電時の分極を抑制することができる。

[0024] 水酸化ニッケル粉末の(001)面の半値幅が $0.5\text{deg.} / 2\theta$ 以上であることで、粒径が $8\mu\text{m}$ 以上のオキシ水酸化ニッケル粉末を作製することが容易となり、正極におけるオキシ水酸化ニッケルの充填性が向上することから好ましい。一方、水酸化ニッケル粉末の(001)面の半値幅が $0.7\text{deg.} / 2\theta$ 以下であることで、水酸化ニッケルの結晶配向性が高くなる。よって、得られるオキシ水酸化ニッケル粉末を電池に用いることで、正極において黒鉛等との密着性が向上する。そのため、特に電池の保存後の優れた強負荷放電特性を得ることができる。

[0025] 水酸化ニッケルは、例えば、以下のようにして得ることができる。

まず、硫酸ニッケル水溶液、水酸化ナトリウム水溶液およびアンモニア水溶液を混合して懸濁液を調製後、攪拌を行う。この懸濁液から、デカンテーションによって沈殿物を分離することで、水酸化ニッケルが得られる。なお、水酸化ニッケル粉末を得る工程において、水酸化ニッケル粉末の(101)面および(001)面の半値幅は、水酸化ナトリウム水溶液の濃度およびアンモニア水溶液の濃度に依存する。

[0026] オキシ水酸化ニッケル粉末は、平均ニッケル価数が2.95以上であることで、結果として、オキシ水酸化ニッケル粉末に含まれる水酸化ニッケル粉末の割合が小さくなる。そのため、優れた強負荷放電特性が得られる。平均ニッケル価数が3.00~3.05であることで、オキシ水酸化ニッケル粉末に含まれる水酸化ニッケル粉末の割合がさらに小さくなる。よって、電池の放電特性が安定してバラツキが少なくなることから好ましい。オキシ水酸化ニッケルの平均ニッケル価数は、上記のオキシ水酸化ニッケルを得る工程において、例えば、次亜塩素酸ナトリウムの添加量に依存する。

[0027] オキシ水酸化ニッケルの平均ニッケル価数は、例えば以下のようにして求めることができる。

(a) オキシ水酸化ニッケル中のニッケル重量比率の測定

オキシ水酸化ニッケル粉末を例えば0.05gと、濃硝酸を例えば10cm³とを加えて加熱、溶解させる。酒石酸水溶液を例えば10cm³と、イオン交換水とを加えて全量を例えば200cm³に体積調整して溶液を得る。溶液のpHをアンモニア水および酢酸を用いて調整する。臭素酸カリウムを、例えば1g加えて測定誤差となりうるコバルトイオン等を高次な状態に酸化させる。溶液を加熱攪拌しながらジメチルグリオキシムのエタノール溶液を添加し、ニッケル(II)イオンをジメチルグリオキシム錯化合物として沈殿させる。続いて、吸引濾過を行い、生成した沈殿物を捕集した後、例えば、110℃雰囲気乾燥させる。沈殿物の重量を測定し、得られる重量を用いて活物質粉末中に含まれるニッケル重量比率を以下の式より求められる。

$$\text{ニッケル重量比率} = \{ \text{沈殿物の重量 (g)} \times 0.2032 \} / \{ \text{活物質粉末の試料重量 (g)} \}$$

[0028] (b) 酸化還元滴定による平均ニッケル価数の測定

オキシ水酸化ニッケル粉末を例えば0.2gと、ヨウ化カリウム例えば1gと硫酸例えば25cm³とを混合、攪拌を行い完全に溶解させる。この過程で価数の高い金属イオン、すなわち、ニッケルイオンは、ヨウ化カリウムをヨウ素に酸化する。また、ニッケルイオン自身は2価に還元される。その後、例えば、20分放置後、pH緩衝液としての酢酸-酢酸アンモニウム水溶液とイオン交換水を加えて反応を停止させる。生成、遊離したヨウ素を例えば0.1mol/lのチオ硫酸ナトリウム水溶液で滴定する。この際の滴定量は上記のような価数が2価よりも大きい金属イオン量を反映する。

そこで、(a)で求められるニッケル重量比率と、(b)で求められる金属イオン量を用いて、オキシ水酸化ニッケルに含まれる平均ニッケル価数を求めることができる。

[0029] オキシ水酸化ニッケル粉末は、平均粒径が8 μm以上であることで、上記のように正極合剤の充填性が向上する。そのため、より優れた放電特性を得ることができる。一方、平均粒径が18 μm以下であることで、導電剤である黒鉛との接触性が向上する。そのため、初期および高温保存後の強負荷放電特性が向上する。

オキシ水酸化ニッケルの平均粒径は、上記の水酸化ニッケルを作製する工程において、調整する懸濁液の攪拌時間に依存する。

[0030] 正極合剤中のオキシ水酸化ニッケル粉末と二酸化マンガン粉末の重量比は、20:

80～90:10であることで、初度、高温保存後の放電特性および強負荷パルス特性の向上させることができ、さらに、電池短絡時の温度上昇を抑制することができる。特に、正極合剤中のオキシ水酸化ニッケル粉末と二酸化マンガン粉末の重量比は、20:80～60:40であると、強負荷パルス特性を向上できる。さらに、電池短絡時の温度上昇を十分に抑制することができるため好ましい。

[0031] 電解液には、従来公知のものを用いることができる。例えば、水酸化カリウム水溶液が挙げられる。この場合も、上記した負極に含まれるものと同様の水酸化カリウム水溶液を用いることができる。

水酸化カリウム水溶液の濃度は、33～35重量%であることが好ましい。水酸化カリウム水溶液の濃度が33重量%以上であることで、強負荷パルス放電特性が向上する。一方、濃度が35重量%以下であることで、電池短絡時における電池温度の向上を抑制することができる。

また、セパレータにも、従来公知のものを用いることができる。例えば、ポリビニルアルコール繊維と、レーヨンとを混抄した不織布等が挙げられる。

[0032] ここで、本発明の一実施の形態に係るアルカリ乾電池について、図1を参照しながら説明する。アルカリ乾電池は、筒状の正極合剤ペレット3と、その中空に充填されたゲル状負極6とを有する。正極と負極との間にはセパレータ4が介在している。正極ケース1の内面は、ニッケルのメッキ層を有し、その上には、黒鉛塗装膜2が形成されている。

アルカリ乾電池は、例えば以下のようにして作製される。

まず、正極ケース1の内部に、中空円筒状の正極合剤ペレット3を複数個挿入し、正極ケース1内において正極合剤ペレット3を再加圧する。これにより正極合剤ペレット3は、正極ケース1の内面に密着する。次に、正極合剤ペレット3の中空にセパレータ4と絶縁キャップ5とを配置する。

その後、セパレータ4と正極合剤ペレット3とを湿潤させる目的で電解液を正極合剤ペレット3の中空に注液する。電解液の注液後、セパレータ4の内側にゲル状負極6を充填する。

次に、樹脂製封口板7、負極端子を兼ねる底板8および絶縁ワッシャ9と一体化され

ている負極集電体10をゲル状負極6に差し込む。正極ケース1の開口端部を、樹脂封口体7の端部を介して、底板8の周縁部にかしめつけることにより、正極ケース1の開口部が密閉される。最後に、正極ケース1の外表面を外装ラベル11で被覆することで、アルカリ乾電池が得られる。

[0033] 以下、本発明の実施例について説明する。本発明の内容は、これらの実施例に限定されるものではない。

実施例

[0034] 《実験例》

2. 4mol/l硫酸ニッケル水溶液、5mol/lの水酸化ナトリウム水溶液、5mol/lのアンモニア水溶液を反応装置内に供給した。反応装置は、攪拌翼を備えており、装置内は40℃に保持した。それぞれの水溶液は、0.5ml/minの流量で連続的にポンプを用いて供給した。反応装置内のpHおよび金属塩濃度と金属水酸化物粒子濃度とのバランスが一定となり、定常状態になったところで、オーバーフローにて得られた懸濁液を採取した。懸濁液から、デカンテーションにより沈殿物を分離した。沈殿物をpH13~14の水酸化ナトリウム水溶液でアルカリ処理し、金属水酸化物粒子中の硫酸イオン等のアニオンを除去した。さらに、水洗と乾燥とを行い、水酸化ニッケル粉末1を得た。水酸化ニッケル粉末1は、レーザー回折式粒度分布計による体積基準の平均粒径が12.3 μ mであった。

[0035] 水酸化ニッケル粉末の粒子の結晶構造を、粉末X線回折装置を用いて、以下に示す条件により測定した。図2に代表的な水酸化ニッケル粉末の粉末X線回折図を示す。

[0036] 測定装置:理学株式会社製、粉末X線回折装置「RINT1400」

対陰極:Cu

フィルタ:Ni

管電圧:40kV

管電流:100mA

サンプリング角度:0.02deg.

走査速度:3.0deg./min.

発散スリット:1/2deg.

散乱スリット:1/2deg.

CuK α 線を用いたX線回折パターンを記録したところ、 β -Ni(OH) $_2$ 型の単相であることが確かめられた。水酸化ニッケル粉末1の $2\theta = 37\sim 40^\circ$ 付近の(101)面のピーク半価幅は0.92deg./ 2θ であった。また、 $2\theta = 18\sim 21^\circ$ 付近に位置する(001)面のピーク半値幅は0.90deg./ 2θ であった。なお、この半値幅は二次電池の高率充放電特性を重視して水酸化ニッケルの結晶性を制御した場合に有効な値である。

[0037] (101)面および(001)面の半値幅の異なる水酸化ニッケル粉末を得るために、水酸化ナトリウム水溶液およびアンモニア水溶液の濃度を変化させたこと以外、水酸化ニッケル粉末1と同様にして、水酸化ニッケル粉末2を得た。具体的には、水酸化ナトリウム水溶液の濃度を4.7mol/lとし、アンモニア水溶液の濃度を5.3mol/lとした。水酸化ニッケル粉末2は、(101)面のピーク半価幅が0.78deg./ 2θ であり、(001)面のピーク半値幅が0.61deg./ 2θ であった。また、水酸化ニッケル粉末2のレーザー回折式粒度分布計による体積基準の平均粒径は11.7 μ mであった。

[0038] 水酸化ニッケル粉末1と0.5mol/lの水酸化ナトリウム水溶液とを混合した。さらに、次亜塩素酸ナトリウム水溶液(有効塩素濃度:12wt%)を酸化剤当量として1.2になるように加えた。その後、反応雰囲気温度45 $^\circ$ Cで3時間攪拌してオキシ水酸化ニッケル粉末1を作製した。得られたオキシ水酸化ニッケル粉末は十分に水洗を行った後、60 $^\circ$ Cの真空乾燥を行い正極活物質粉末とした。また、水酸化ニッケル粉末2を用いたこと以外、上記と同様にして、オキシ水酸化ニッケル粉末2を作製した。

[0039] オキシ水酸化ニッケル粉末の平均ニッケル価数を以下の化学測定により求めた。

(a) 重量法(ジメチルグリオキシム法)によるニッケル重量比率の測定

オキシ水酸化ニッケル粉末0.05gに濃硝酸10cm 3 を加えて加熱を行い、溶解させた。酒石酸水溶液10cm 3 を添加した後、さらにイオン交換水を加えて全量を200cm 3 に体積調整した。アンモニア水及び酢酸を用いてpHを調整した後、臭素酸カリウム1gを加えて混合溶液を得た。次に、混合溶液を加熱攪拌しながらジメチルグリオキシムのエタノール溶液を添加して、ニッケル(II)イオンをジメチルグリオキシム錯化合物

として沈殿させた。吸引濾過を行い、生成した沈殿物を捕集して110℃雰囲気乾燥させ、沈殿物の重量を測定した。沈殿物のニッケル重量比率は次式により求めた。
ニッケル重量比率 = [沈殿物の重量(g) × 0.2032] / [正極活物質粉末の試料重量(g)]

[0040] (b) 酸化還元滴定による平均ニッケル価数の測定

オキシ水酸化ニッケル粉末0.2gにヨウ化カリウム1gと硫酸25cm³を加え、十分に攪拌を続けることで完全に溶解させた。20分の放置後、pH緩衝液として酢酸-酢酸アンモニウム水溶液とイオン交換水とを加えて反応を停止させた。そして、生成、遊離したヨウ素を0.1mol/lのチオ硫酸ナトリウム水溶液で滴定した。この際の滴定量は上記のような価数が2価よりも大きい金属イオン量を反映する。そこで、(a)で求めたニッケル重量比率と、(b)で求めた金属イオン量とを用い、オキシ水酸化ニッケル粉末の平均ニッケル価数を求めた。

[0041] また、正極が含むカルシウム化合物には、純正化学(株)製の特級試薬の水酸化カルシウムを用いた。上記の方法で鉄元素の含有量を測定したところ、21ppmであった。

[0042] 正極には、以下のようにして作製した正極合剤ペレットを用いた。

まず、オキシ水酸化ニッケル粉末1、二酸化マンガン粉末、黒鉛および電解液を重量比50:50:6.5:1の割合で混合した。さらに、上記の水酸化カルシウムを、正極活物質の総量に対して5mol%となるように添加した。これをミキサーで均一に混合した後、一定粒度に整粒して正極合剤を得た。正極合剤は、加圧成型して中空円筒状の正極合剤ペレットとした。電解液には、37重量%の水酸化カリウム水溶液を用いた。

また、セパレータには、ポリビニルアルコール繊維およびレーヨン繊維を混紗した不織布を用いた。

[0043] 負極は、以下のようにして得られたゲル状負極を用いた。

まず、亜鉛インゴットを熔融させ、その中に下記の含有量となるように、ビスマス、インジウム、アルミニウムを添加する。次にこの熔融した亜鉛合金を流下用ノズルから流下させ、流れ出た合金に圧縮空気を吹き付けることにより、ビスマス250ppm、インジウム250ppmおよびアルミニウム35ppmを含む亜鉛合金粉末を作製した。

上記において、圧縮空気を吹き付ける圧力を調節し、粒径が $75\ \mu\text{m}$ を超え $425\ \mu\text{m}$ 以下である第一の粉末と、粒径が $5\ \mu\text{m}$ を超え $75\ \mu\text{m}$ 以下である第二の粉末とを得た。

第一の粉末と第二の粉末とを、重量比65:35で混合し、負極活物質粉末とした。

負極活物質粉末と、37重量%の水酸化カリウム水溶液と、ポリアクリル酸ナトリウムとを混合して、従来と同様にゲル化を行いゲル状負極を得た。

[0044] 次に、図1に示す単3サイズのアルカリ乾電池を作製した。図1は、本発明の一実施の形態であるアルカリ電池の一部を断面にした正面図である。アルカリ乾電池は、以下のようにして作製した。

正極ケース1の内部に、中空円筒状の正極合剤ペレット3を複数個挿入した。これを、正極ケース1内において再加圧することにより正極ケース1の内面に密着させた。そして、この正極合剤ペレット3の中空にセパレータ4および絶縁キャップ5を挿入した後、電解液を注液した。電解液には、37重量%の水酸化カリウム水溶液を用いた。注液後、セパレータ4の内側にゲル状負極6を充填した。

次に、樹脂製封口板7、負極端子を兼ねる底板8、および絶縁ワッシャ9と一体化された負極集電体10を、ゲル状負極6に差し込んだ。正極ケース1の開口端部を封口板7の端部を介して底板8の周縁部にかしめつけて正極ケース1の開口部を密閉した。最後に正極ケース1の外表面に外装ラベル11を被覆して、アルカリ乾電池(電池1)を作製した。

[0045] 電解液として、37重量%の水酸化カリウム水溶液の代わりに、35、33、および31重量%の水酸化カリウム水溶液を用いたこと以外、電池1と同様にして電池2~4を作製した。

[0046] また、オキシ水酸化ニッケル粉末1の代わりにオキシ水酸化ニッケル粉末2を用いたこと以外、上記と同様にして電池5~8を作製した。

[0047] 負極活物質粉末において、第一の粉末と第二の粉末との重量比を85:15、75:25、または55:35としたこと以外、電池6と同様にして電池9~11を作製した。

[0048] また、負極活物質粉末において、第一の粉末と第二の粉末との重量比を85:15、75:25、または55:35としたこと以外、電池7と同様にして電池12~14を作製した。

[0049] [評価試験]

電池1～14、デジタルカメラでの電池実使用を想定した評価として、1.5W2秒－0.65W28秒のパルスを10サイクルとするパルス放電を1時間毎に行った。電圧が1.05Vに至るまでのサイクル数と1.05V時の電圧降下幅(ΔV)とを測定した(間欠放電特性)。表1～3に、各電池10個の平均値を、電池1の各放電における持続時間を100として示す。

また、電池を強制的に短絡させた際の電池温度上昇を評価した。具体的には、熱電対を用いて、電池短絡時の最高到達温度を測定した。表1～3に、各電池5個の最高到達温度の平均値を示す。

[0050] [表1]

(1) KOH濃度の検討

電池 No.	第一の粉末 (重量%)	第二の粉末 (重量%)	水酸化ニッケル (101)面半値幅	水酸化ニッケル (001)面半値幅	平均ニッケル価数	平均粒径 D50 (μm)	KOH濃度 (重量%)	間欠放電特性		短絡時の電池温度 ($^{\circ}\text{C}$)
								性能指数	ΔV 値 (mV)	
1	65	35	0.92	0.9	2.99	12.3	37	100	281	201
2	65	35	0.92	0.9	2.99	12.3	35	104	271	189
3	65	35	0.92	0.9	2.99	12.3	33	98	282	179
4	65	35	0.92	0.9	2.99	12.3	31	85	323	162

[0051] [表2]

(2) オキシ水酸化ニッケル粉末2を用いた場合の検討

電池 No.	第一の粉末 (重量%)	第二の粉末 (重量%)	水酸化ニッケル (101)面半値幅	水酸化ニッケル (001)面半値幅	平均ニッケル価数	平均粒径 D50 (μm)	KOH濃度 (重量%)	間欠放電特性		短絡時の電池温度 ($^{\circ}\text{C}$)
								性能指数	ΔV 値 (mV)	
5	65	35	0.78	0.61	3.01	11.7	37	112	258	173
6	65	35	0.78	0.61	3.01	11.7	35	113	256	146
7	65	35	0.78	0.61	3.01	11.7	33	103	273	138
8	65	35	0.78	0.61	3.01	11.7	31	89	318	120

[0052] 電池1～4(表1)と電池5～8(表2)とをそれぞれ比較するとわかるように、粉末X線回折における(101)面の半値幅が0.6～0.8deg./ 2θ で、かつ(001)面の半値幅が0.5～0.7deg./ 2θ である水酸化ニッケルから得られたオキシ水酸化ニッケルを用いた電池5～8の場合には、強負荷パルス放電時の分極がより確実に抑制さ

れている。さらに、電池短絡時の電池の温度上昇もより確実に抑制されている。

[0053] 一方、電解液である水酸化カリウム水溶液の濃度が35重量%を超えた電池5の場合には、短絡時の電池最高到達温度が173℃と高くなった。また、電解液である水酸化カリウム水溶液の濃度が33重量%を下回る電池8の場合には、電池のパルス放電特性が低下し、電解液である水酸化カリウム水溶液の濃度が33～35重量%の電池6、7では、優れた放電性能および短絡時の電池温度上昇抑制に優れた電池を得ることが出来た。よって、電解液である水酸化カリウム水溶液の濃度は、33～35重量%が好ましいことがわかる。

[0054] [表3]

(3) 第一の粉末と第二の粉末との重量比およびKOH濃度の検討

電池 No.	第一の粉末 (重量%)	第二の粉末 (重量%)	水酸化ニッケル (101)面半値幅	水酸化ニッケル (001)面半値幅	平均ニッケル 価数	平均粒径 D50 (μm)	KOH 濃度 (重量%)	間欠放電特性		短絡時の 電池温度 (°C)
								性能 指数	ΔV 値 (mV)	
6	65	35	0.78	0.61	3.01	11.7	35	113	256	146
9	85	15	0.78	0.61	3.01	11.7	35	92	310	132
10	75	25	0.78	0.61	3.01	11.7	35	107	268	135
11	55	45	0.78	0.61	3.01	11.7	35	120	246	171
7	65	35	0.78	0.61	3.01	11.7	33	103	273	138
12	85	15	0.78	0.61	3.01	11.7	33	92	310	127
13	75	25	0.78	0.61	3.01	11.7	33	107	268	130
14	55	45	0.78	0.61	3.01	11.7	33	109	264	170

[0055] 第一の粉末と第二の粉末との重量比が85:15である電池9および電池12は、放電特性が低下した。これは、強負荷パルス放電時の負極側の分極が大きいためであると考えられる。また、第一の粉末と第二の粉末との重量比が55:45である電池11と電池14の場合には、電池短絡時の温度上昇が著しく高くなった。

よって、負極活物質において、第一の粉末と第二の粉末との重量比は、65:35～75:25であれば好ましいことがわかる。

[0056] 水酸化ニッケル粉末の(101)面の半値幅は、本実施例では0.78deg. / 2θであったが、0.6～0.8deg. / 2θの範囲であれば同様の効果が得られた。

また、水酸化ニッケル粉末の(001)面の半値幅は、本実施例では0.61deg. / 2θであったが、0.5～0.7deg. / 2θの範囲であれば同様の効果が得られた。

[0057] オキシ水酸化ニッケル粉末の平均ニッケル価数は、本実施例では3.01であったが、2.95以上であれば同様の効果が得られた。

また、オキシ水酸化ニッケル粉末の平均粒径は、本実施例では11.7 μm であったが、8~18 μm の範囲であれば同様の効果が得られた。

[0058] オキシ水酸化ニッケルと二酸化マンガンの重量比は、本実施例では60:40としたが、20:80~90:10の範囲で同様の効果が得られた。

[0059] 水酸化カルシウムの含有量は、本実施例では正極活物質に対して5mol%であったが、0.1~10mol%の範囲であれば同様の効果が得られた。

また、水酸化カルシウムにおける鉄元素の含有量は、本実施例では21ppmとしたが、150ppm以下の範囲であれば同様の効果が得られた。

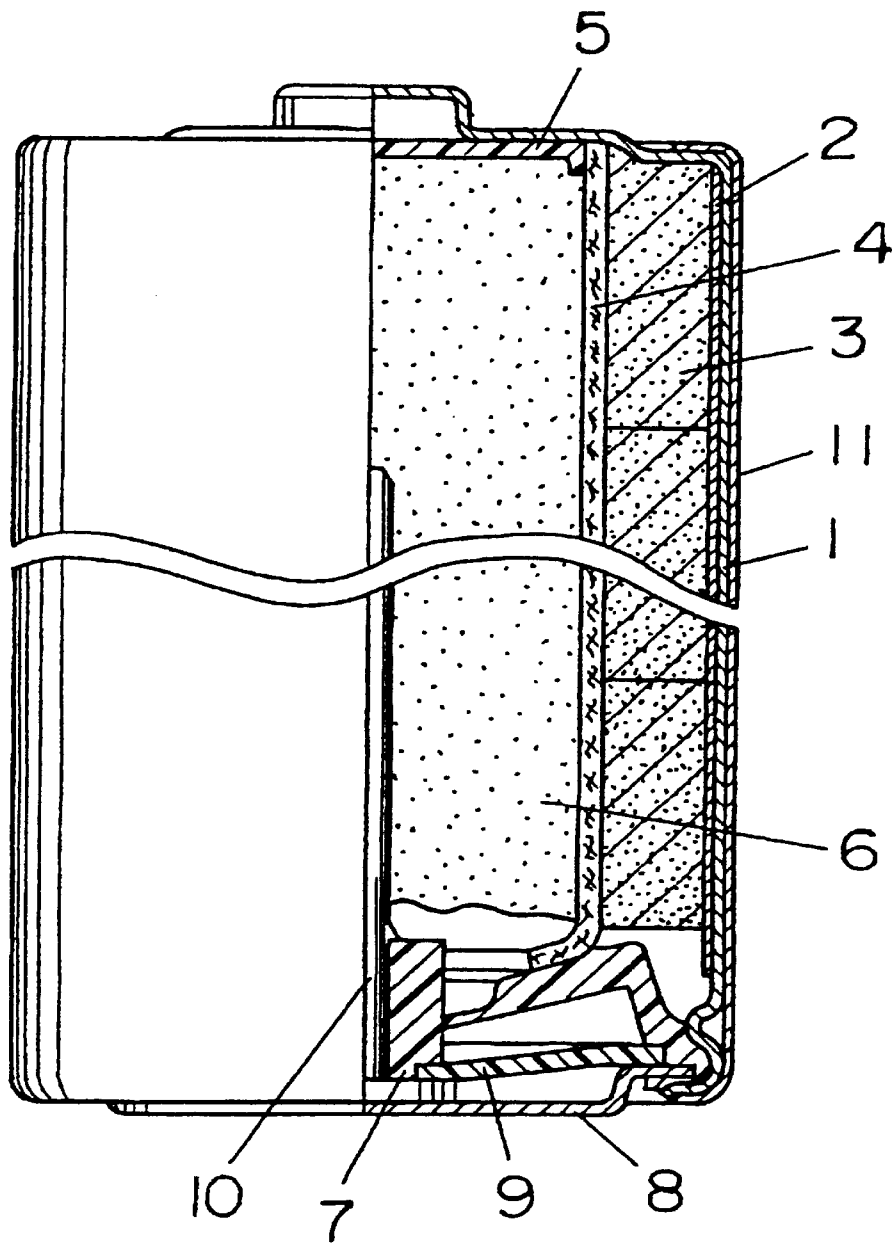
産業上の利用可能性

[0060] 本発明のアルカリ乾電池は、強負荷放電特性の向上および安全性の向上を必要とする機器の電源として利用することができる。

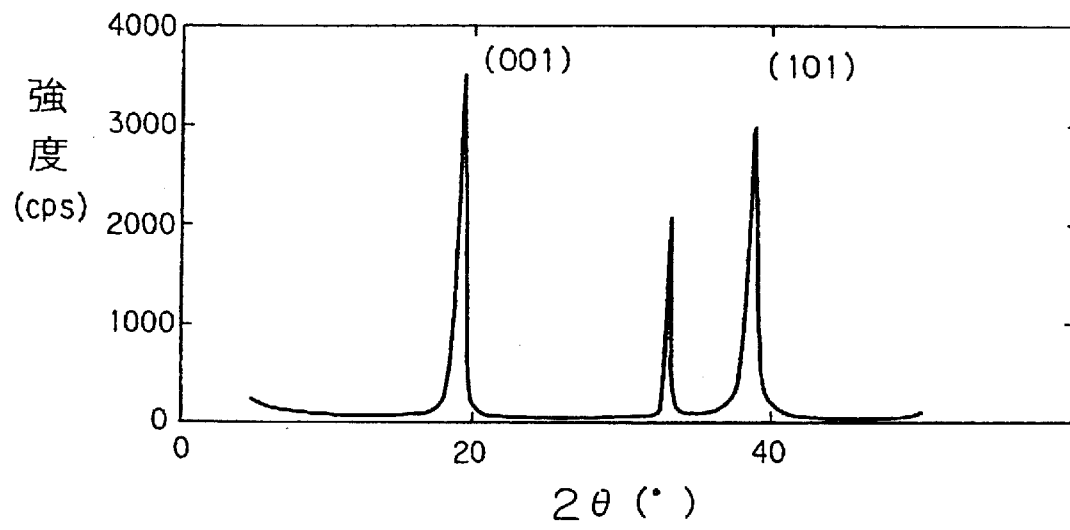
請求の範囲

- [1] オキシ水酸化ニッケル粉末および二酸化マンガン粉末を含む正極活物質、ならびに黒鉛を含む導電剤、ならびにカルシウム化合物を具備する正極と、
亜鉛粉末または亜鉛合金粉末を含む負極活物質、ゲル化剤および水酸化カリウム水溶液を具備する負極と、を有するアルカリ乾電池であって、
前記正極は、鉄元素の含有量が150ppm以下であるカルシウム化合物を、前記正極活物質に対して0.1～10モル%含み、
前記オキシ水酸化ニッケル粉末は、2.95以上の平均ニッケル価数および8～18 μm の平均粒径を有し、
前記オキシ水酸化ニッケル粉末と前記二酸化マンガン粉末との重量比は20:80～90:10であり、
前記亜鉛粉末または前記亜鉛合金粉末は、粒径が75 μm を超え425 μm 以下である第一の粉末と、粒径が5 μm を超え75 μm 以下である第二の粉末と、を含み、かつ前記第一の粉末と前記第二の粉末との重量比は、65:35～75:25であり、
前記水酸化カリウム水溶液の濃度は33～35重量%であること、
を特徴とするアルカリ乾電池。
- [2] 前記オキシ水酸化ニッケル粉末は、粉末X線回折における(101)面の半値幅が0.6～0.8deg. / 2θ であり、かつ(001)面の半値幅が0.5～0.7deg. / 2θ である水酸化ニッケル粉末を酸化して得られたものであること、を特徴とする請求項1に記載のアルカリ乾電池。
- [3] 前記カルシウム化合物は酸化カルシウムまたは水酸化カルシウムであること、を特徴とする請求項1記載のアルカリ乾電池。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/318883

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M6/08(2006.01)i, H01M4/06(2006.01)i, H01M4/42(2006.01)i, H01M4/52(2006.01)i, H01M4/62(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M6/08, H01M4/06, H01M4/42, H01M4/52, H01M4/62

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-15106 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 19 January, 2001 (19.01.01), Full text & EP 1121723 A1 & US 6566009 B1 & WO 2000/021151 A1	1-3
A	JP 2003-17079 A (Toshiba Battery Co., Ltd.), 17 January, 2003 (17.01.03), Full text (Family: none)	1-3
A	JP 2005-71991 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 17 March, 2005 (17.03.05), Full text & EP 1681737 A1 & WO 2005/015666 A1	1-3

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
05 December, 2006 (05.12.06)

Date of mailing of the international search report
12 December, 2006 (12.12.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/318883

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-151539 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 23 May, 2003 (23.05.03), Full text & EP 1408567 A1 & US 2004/0166411 A1 & WO 2003/009406 A1	1-3

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. H01M6/08(2006.01)i, H01M4/06(2006.01)i, H01M4/42(2006.01)i, H01M4/52(2006.01)i, H01M4/62(2006.01)i

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. H01M6/08, H01M4/06, H01M4/42, H01M4/52, H01M4/62

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
 日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2006年
 日本国実用新案登録公報 1996-2006年
 日本国登録実用新案公報 1994-2006年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2001-15106 A(松下電器産業株式会社) 2001.01.19, 全文 &EP 1121723 A1 &US 6566009 B1 &WO 2000/021151 A1	1-3
A	JP 2003-17079 A(東芝電池株式会社) 2003.01.17, 全文 (ファミリーなし)	1-3

C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 05.12.2006	国際調査報告の発送日 12.12.2006
--------------------------	--------------------------

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員)	4 X	9 3 5 1
	青木 千歌子 電話番号 03-3581-1101 内線 3477		

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2005-71991 A(松下電器産業株式会社)2005.03.17, 全文 &EP 1681737 A1 &WO 2005/015666 A1	1 - 3
A	JP 2003-151539 A(松下電器産業株式会社) 2003.05.23, 全文 &EP 1408567 A1 &US 2004/0166411 A1 &WO 2003/009406 A1	1 - 3