(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2005-332811
(P2005-332811A)
(43)公開日　平成17年12月2日(2005.12.2)

(51)Int.Cl.[7]	F I		テーマコード（参考）
H01M 4/42	H01M 4/42		5H024
H01M 6/06	H01M 6/06	C	5H032
H01M 12/06	H01M 12/06	D	5H050

審査請求 未請求　請求項の数 5　OL　（全 15 頁）

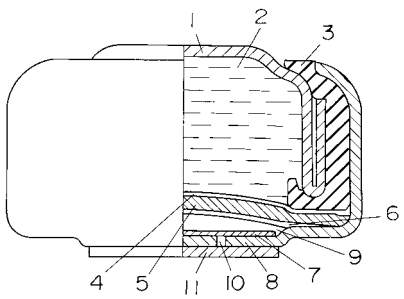
(21)出願番号　特願2005-124643 (P2005-124643)
(22)出願日　平成17年4月22日 (2005.4.22)
(31)優先権主張番号　特願2004-127846 (P2004-127846)
(32)優先日　平成16年4月23日 (2004.4.23)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(71)出願人　000005821
松下電器産業株式会社
大阪府門真市大字門真１００６番地
(74)代理人　100097445
弁理士　岩橋　文雄
(74)代理人　100103355
弁理士　坂口　智康
(74)代理人　100109667
弁理士　内藤　浩樹
(72)発明者　島村　治成
大阪府守口市松下町１番１号　松下電池工業株式会社内
(72)発明者　高村　侯志
大阪府守口市松下町１番１号　松下電池工業株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】アルカリ電池

(57)【要約】
【課題】亜鉛または亜鉛合金粒子の単位表面積あたりの電解液量と、前記粒子の比表面積とのバランスを最適化して電池のハイレート放電特性とガス発生抑制によって、電池の耐漏液性を向上させる。
【解決手段】亜鉛または亜鉛合金の粉末を活物質とする合剤を用いた負極、アルカリ電解液、正極を備え、前記活物質粉末の比表面積が、０．０１～１０m^2／ｇの粉末であるとともに、前記活物質に対する電解液量の重量比率が０．１～２の範囲であるアルカリ電池。
【選択図】図１



【特許請求の範囲】
【請求項１】
亜鉛又は亜鉛合金の活物質粉末を含む合剤を用いた負極、アルカリ電解液、正極を備え、前記活物質粉末は粒子間が焼結あるいは亜鉛以外の金属で結合されたアルカリ電池。
【請求項２】
活物質粉末の粒子間を結合する亜鉛以外の金属が錫である請求項１記載のアルカリ電池。
【請求項３】
活物質粉末の比表面積が０．０１～１０m^2／ｇである請求項１記載のアルカリ電池。
【請求項４】
活物質粉末に対するアルカリ電解液量の重量比率が０．１～２の範囲である請求項１記載のアルカリ電池。
【請求項５】
負極合剤は、水酸化リチウムを０．１５～０．９ｗｔ％の割合で含有する請求項１記載のアルカリ電池。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、アルカリ電池の負極活物質として用いる亜鉛または亜鉛合金粉末に関し、とくに負極活物質粉末状態の改良により電池のハイレート放電特性の向上を図るものである。
【背景技術】
【０００２】
従来からアルカリ電池の負極には、負極活物質に亜鉛または亜鉛合金の粉末を用い、これにアルカリ電解液、ゲル化剤を混合したゲル状負極を用いていた。
【特許文献１】特開２００１－３３２２４９号公報
【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【０００３】
しかしながら、負極活物質粉末は放電時にその表面に$Zn(OH)_4^{2-}$を生成し、その濃度が活物質粒子表面で急激に上昇することがあり、このイオンが亜鉛粒子の表面でＺｎＯや$Zn(OH)_2$となって析出していた。そして、これらの生成物は負極活物質表面で抵抗として働き、粒子間の接触状態が悪くなって電池の放電、とくに高率放電時の特性が低下していた。
【０００４】
本発明はこのような課題を解決するためのものであり、亜鉛または亜鉛合金の活物質粉末を用いたアルカリ電池の高率放電特性を向上させ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】
【０００５】
上記の課題を解決するために、本発明は、亜鉛又は亜鉛合金の粉末を活物質とする負極合剤を用いた負極、アルカリ電解液、正極を備えたアルカリ電池において、前記活物質粉末は粒子間が焼結あるいは亜鉛以外の金属で結合されていることを特徴とするものである。
【０００６】
また、活物質粉末の粒子間を結合する亜鉛以外の金属は錫であることが好ましい。
【０００７】
また、活物質粉末の粒子間の比表面積が０．０１～１０m^2／ｇであることが好ましい。
【０００８】
また、活物質粉末に対するアルカリ電解液量の重量比率が０．１～２の範囲であることが好ましい。さらに負極合剤は水酸化リチウムを０．１５～０．９ｗｔ％の割合で含有す

ることが好ましい。
【発明の効果】
【０００９】
本発明は、亜鉛又は亜鉛合金の粉末を活物質とする負極合剤を用いた負極、アルカリ電解液、正極を備えたアルカリ電池において、前記活物質粉末の粒子間を焼結または亜鉛以外の金属で結合したことを特徴とするものであるので、活物質粉末間の導電性を向上させて、電池のハイレート放電特性を向上させることができる。
【発明を実施するための最良の形態】
【００１０】
上記の課題を解決するために、本発明は、亜鉛又は亜鉛合金の粉末を活物質とする負極合剤を用いた負極、アルカリ電解液、正極を備えたアルカリ電池において、前記活物質粉末は粒子間が焼結あるいは亜鉛以外の金属で結合されていることを特徴とするものである。
【００１１】
また、活物質粉末の粒子間を結合する亜鉛以外の金属は錫であることが好ましい。
【００１２】
また、活物質粉末の粒子間の比表面積が０．０１～１０m^2／ｇであることが好ましい。
【００１３】
また、活物質粉末に対するアルカリ電解液量の重量比率が０．１～２の範囲であることが好ましい。さらに負極合剤は水酸化リチウムの０．１５～０．９ｗｔ％の割合で含有することが好ましい。
【００１４】
この構成により、前記活物質粉末の周囲にＺｎ（ＯＨ）$_4^{2-}$が存在して活物質表面にＺｎ（ＯＨ）$_2$やＺｎＯの絶縁被膜が生成されたとしても、活物質粒子間は焼結あるいは亜鉛以外の金属で結合されているため粒子間の導電性が維持され続け、導電性低下を招くことはない。
【００１５】
また、活物質粉末の比表面積は０．０１～１０m^2／ｇであることがとくに好ましい。活物質粉末の比表面積を０．０１m^2／ｇより小さくすると活物質粒子自体の大きさが大きくなってしまい、活物質と電解液との反応性が低下し、分極が大きくなる傾向が見られる。逆にこの比表面積が１０m^2／ｇより大きくなると活物質と電解液との反応性が高くなりすぎて活物質粉末の腐食が進みガス発生量が増加する傾向が見られる。
【００１６】
また、活物質粉末に対するアルカリ電解液の重量比率は０．１～２であることが好ましい。活物質粉末の重量に対する電解液の重量の比率を０．１より小さくすると前記粉末周囲のＺｎ（ＯＨ）$_4^{2-}$の濃度が急激に上昇してしまい、ＺｎＯやＺｎ（ＯＨ）$_2$の生成が促進され、そのＺｎＯやＺｎ（ＯＨ）$_2$膨張が大き過ぎてしまい、粒子間の結合が切れ、粒子間の導電性が低下する傾向が見られる。逆にこの比率を２より大きくすると負極合剤中で電解液の占める割合が大きくなり、その結果負極合剤中の活物質粉末の量が減り電池容量を低下させる傾向が見られる。
【００１７】
さらに、負極合剤が水酸化リチウムを０．１５ｗｔ％～０．９ｗｔ％の割合で含有することにより、亜鉛または亜鉛合金粉末の腐食が抑制されて水素ガス発生をさらに防止することができる。
【００１８】
また、亜鉛合金の組成としては、水素過電圧の大きなＡｌ，Ｂｉ，Ｉｎ，Ｃａを少なくとも１つを亜鉛に含有させた合金にすることで、ガス発生の抑制に効果がある。
【実施例１】
【００１９】

空気電池の構成について、図１を用いて説明する。図１は空気電池の部分断面図であり、１は負極ケース、２は亜鉛からなる負極、３はリング状の絶縁ガスケット、４は正、負極間のショート防止用セパレータ、５は空気極であり、６は空気極５への酸素供給と電解液の電池外部への漏液を防止するための撥水膜、７は空気を均一に拡散させるための空気拡散紙、８は正極ケースで、その底面には空気拡散紙７を収納するための空気拡散室９を有する。１０は正極ケース８底面に設けられた空気孔、１１はシール紙で未使用時に空気孔１０を封じて空気の侵入を遮断し、自己放電による電池の劣化を防止するためのものである。空気極５は、金属酸化物、黒鉛、活性炭およびフッ素系結着剤を主成分とする触媒１２をネット状の集電体１３に圧着することにより構成させる。

【００２０】

アルカリ乾電池の構成について、一部を断面にした正面図の図２を用いて説明する。図２において、電池ケース１０１の内部には、短筒状のペレット形状に成形された正極合剤１０２、セパレータ１０４およびゲル状負極１０３が収容されている。電池ケース１０１としては、内面にニッケルメッキが施された鋼のケースを用いることができる。電池ケース１０１の内面には、複数個の正極合剤１０２が密着した状態で収容されている。正極合剤１０２のさらに内側にはセパレータ１０４が配され、さらにその内側にゲル状負極１０３が充填されている。正極合剤１０２はつぎのようにして作製した。まず、二酸化マンガンと黒鉛と電解液とを、９０：６：１の重量割合で混合し、得られた混合物を充分に撹拌した後にフレーク状に圧縮成形した。ついで、フレーク状の正極合剤を粉砕して顆粒状の正極合剤とし、顆粒状の正極合剤を篩によって分級し、１０～１００メッシュの顆粒を中空円筒形に加圧成形してペレット状の正極合剤１０２を得た。ここで、正極は二酸化マンガンとオキシ水酸化ニッケルの混合物であっても良い。ついで４個の正極合剤１０２を電池ケース１０１内に挿入し、加圧治具によって正極合剤１０２を再成形して電池ケース１０１の内壁に密着させた。上記のようにして電池ケース１０１内に配置された正極合剤１０２の中央に有底円筒形のセパレータ１０４を配置し、セパレータ１０４内へ所定量のアルカリ電解液を注入した。所定時間経過後、アルカリ電解液とゲル化剤と亜鉛合金粉末とを含むゲル状負極１０３をセパレータ１０４内へ充填した。ゲル状負極１０３には、ゲル化剤であるポリアクリル酸ナトリウム１重量部、水酸化カリウム水溶液３３重量部、ならびに６６重量部の亜鉛合金粉末を含むものを用いた。また、セパレータ１０４は、ポリビニルアルコール繊維とレーヨン繊維を重量比率７：１０で混抄した不織布（厚さ２２０μｍ）を用いた。なお、用いたセパレータの密度は０．３０ｇ／ｃｍ^3、前記セパレータを構成する繊維の繊度は０．３デニールであった。なお、繊維の比率はこれに限られず、また、バインダーとして他の繊維を加えてもよい。続いて、負極集電子１０６をゲル状負極１０３の中央に差し込んだ。なお、負極集電子１０６には、ガスケット１０５および負極端子を兼ねる底板１０７を一体化させた。そして、電池ケース１０１の開口端部を、ガスケット１０５の端部を介して、底板１０７の周縁部にかしめつけ、電池ケース１０１の開口部を封口した。最後に、外装ラベル１０８で電池ケース１０１の外表面を被覆して、アルカリ乾電池を得た。

【００２１】

尚、電解液としては、ＫＯＨを水に溶解したアルカリ電解液を用いる。アルカリ電解液のＫＯＨ濃度は３０ｗｔ％～４５ｗｔ％である。電解液中には、亜鉛の自己放電を抑制するためにＺｎＯを溶解させてもよく、その溶解量は各アルカリ濃度に対し、飽和するまでの範囲すべてを含む。また、電解液には、水素ガス発生抑制のために、有機防食剤を溶解させても良い。有機防食剤は、水素発生を抑制するものであれば何でもよく、例えば、フルオロアルキルポリオキシエチレン（商品名：サーフロン＃Ｓ－１６１）等が挙げられる。また、電解液がゲル化状態であっても良い。ゲル化剤は、アルカリ電解液とゲル化するものであれば、何でもよく、ポリアクリル酸ナトリウム以外に、例えば、カルボキシメチルセルロース，ポリビニルアルコール，ポリエチレンオキサイド，ポリアクリル酸，ポリアクリル酸ソーダ，キトサンゲル，またはそれらをベースに重合反応、架橋度、分子量を変化させたもの等が挙げられる。

【００２２】
〈比表面積の測定について〉
比表面積の測定は、窒素吸着方法を利用し、マイクロメリテックス社製ＡＳＡＰ２０１０装置を用いて、測定した。以下条件を示す。
【００２３】
予備乾燥（脱気条件）：真空中　１２０℃　５時間
吸着ガス　：N_2（窒素）
〈負極の作製について〉
亜鉛粉末は、アトマイズ法を用いて合成したものを、分級して得られる。そして、表１に示すように亜鉛粉末を、還元雰囲気中で、３５０℃～５００℃の範囲で焼成し、粒子どうしを結合させた状態の負極を作製する。
【００２４】
また、亜鉛粉体どうしが、Ｓｎを介して結合状態のものを作る場合は、Ｓｎ量として１～２０ｗｔ％を亜鉛に混合して、還元雰囲気中、１８０℃～２５０℃の範囲で焼成することにより作製することができる。表１には、焼成温度が２３０℃の場合について示した。
【００２５】
また、亜鉛は、ガス発生の観点から、アトマイズ法で合成する際に、Ａｌ，Ｂｉ，Ｉｎ，Ｃａのうち少なくとも１つを５０～１０００ｐｐｍ含有した合金として使用することも可能である。その他の添加元素として、ＳｎやＰｂも効果的である。
【００２６】
〈電池試験〉
各電池を、２０℃、相対湿度６０％に保持した恒温槽に入れ、各電流密度で放電し、放電容量Ｃ２（ｍＡｈ）を求めた。また、各電池のＺｎ重量から、理論容量Ｃ１（ｍＡｈ）を計算した。理論容量Ｃ１に対する放電容量Ｃ２の比率Ｐ（％）を数式１に基づき算出して、各電池の高率放電特性を評価した。Ｐの値が大きい電池ほど、高率放電特性が良い電池である。結果を表２～表６に示す。
【００２７】

【表１】

材料	亜鉛への添加異種金属	亜鉛粉末の比表面積（m2／g）	亜鉛粉末の熱成温度（℃）	亜鉛形態	Sn含有量（wt%）
A1	なし	0.0055	—	粉末状	—
A2	なし	0.011	—	粉末状	—
A3	なし	0.105	—	粉末状	—
A4	なし	1.1	—	粉末状	—
A5	なし	6	—	粉末状	—
A6	なし	10	—	粉末状	—
A7	なし	21	—	粉末状	—
A8	Bi添加	0.006	—	粉末状	—
A9	In添加	0.01	—	粉末状	—
A10	Al添加	0.11	—	粉末状	—
A11	Ca添加	1.1	—	粉末状	—
A12	Al添加	1.9	—	粉末状	—
A13	Al、Bi、In添加	4	—	粉末状	—
A14	Ca、Bi、In添加	6.1	—	粉末状	—
A15	Al、Bi添加	8.2	—	粉末状	—
A16	Al、Bi、In、Ca添加	9.3	—	粉末状	—
A17	Bi、In添加	10	—	粉末状	—
A18	Bi、Ca添加	10	—	粉末状	—
A19	Al、In添加	16	—	粉末状	—
B1	なし	1	未焼成	粉末状	—
B2	なし	1	350	素焼き状	—
B3	なし	1	400	素焼き状	—
B4	なし	1	430	素焼き状	—
B5	なし	1	450	素焼き状	—
B6	なし	1	480	素焼き状	—
B7	なし	1	500	板状	—
B8	Al添加	1	未焼成	粉末状	—
B9	Al添加	1	350	素焼き状	—
B10	Bi添加	1	400	素焼き状	—
B11	In添加	1	440	素焼き状	—
B12	Ca添加	1	440	素焼き状	—
B13	Al、Bi添加	1	450	素焼き状	—
B14	Al、In添加	1	450	素焼き状	—
B15	Bi、In添加	1	460	素焼き状	—
B16	In、Ca添加	1	470	素焼き状	—
B17	Al、Bi、In添加	1	480	素焼き状	—
B18	Ca、Bi、In添加	1	480	素焼き状	—
B19	Al、Bi、In、Ca添加	1	500	板状	—
C1	なし	1	230	粉末状	0
C2	なし	1	230	素焼き状	0.5
C3	なし	1	230	素焼き状	1
C4	なし	1	230	素焼き状	5
C5	なし	1	230	素焼き状	10
C6	なし	1	230	素焼き状	20
C7	なし	1	230	板状	30
C8	Al添加	1	230	素焼き状	0
C9	Al添加	1	230	素焼き状	0.5
C10	Bi添加	1	230	素焼き状	1
C11	Bi添加	1	230	素焼き状	5
C12	In添加	1	230	素焼き状	10
C13	Ca添加	1	230	素焼き状	12
C14	Al、Bi添加	1	230	素焼き状	15
C15	Al、In添加	1	230	素焼き状	17
C16	Bi、In添加	1	230	素焼き状	18
C17	Al、Ca添加	1	230	素焼き状	18
C18	Al、Bi、In添加	1	230	素焼き状	19
C19	Ca、Bi、In添加	1	230	素焼き状	20
C20	Al、Bi、In、Ca添加	1	230	素焼き状	20
C21	Al、Bi、In、Ca添加	1	230	板状	30

【００２８】

【表２】

材料	空気電池における放電電流55mA/cm2時のP(%)	アルカリ乾電池における放電電流1A時のP(%)
B1	45	50
B2	70	77
B3	75	83
B4	80	88
B5	78	86
B6	70	77
B7	10	11
B8	50	55
B9	71	78
B10	76	84
B11	77	85
B12	79	87
B13	80	88
B14	81	90
B15	80	88
B16	80	88
B17	79	87
B18	80	88
B19	11	12

【００２９】

【表３】

材料	空気電池における放電電流60mA/cm2時のP(%)	アルカリ乾電池における放電電流1.1A時のP(%)
C1	50	55
C2	59	65
C3	70	77
C4	75	83
C5	71	78
C6	69	76
C7	30	33
C8	51	56
C9	58	64
C10	71	78
C11	76	84
C12	77	85
C13	78	86
C14	70	77
C15	70	77
C16	69	76
C17	69	76
C18	68	75
C19	68	75
C20	67	74
C21	29	32

【００３０】

【表４】

材料	空気電池における放電電流50mA／cm^2時のP(%)	空気電池における放電電流1mA／cm^2時の電池容量(mAh)	アルカリ乾電池における放電電流950mA時のP(%)	アルカリ乾電池における放電電流50mA時の電池容量(mAh)
A1	2	965	2	2654
A2	50	960	55	2640
A3	60	955	66	2626
A4	70	955	77	2626
A5	75	930	83	2558
A6	80	920	88	2530
A7	83	710	92	1953
A8	3	962	3	2646
A9	50	962	55	2646
A10	60	956	66	2629
A11	69	955	76	2626
A12	75	935	83	2571
A13	79	930	87	2558
A14	80	925	88	2544
A15	81	920	90	2530
A16	81	915	90	2516
A17	82	910	91	2503
A18	82	900	91	2475
A19	83	710	92	1953

表4における活物質粉末に対する電解液の重量比:0．65

【００３１】

【表５】

電解液／亜鉛の重量比	空気電池における放電電流65mA／cm^2時のP(%)	空気電池における放電電流1．1mA／cm^2時の電池容量(mAh)	アルカリ乾電池における放電電流1．15A時のP(%)	アルカリ乾電池における放電電流51mA時の電池容量(mAh)
0．01	18	100	20	275
0．02	21	150	23	413
0．03	22	200	24	550
0．05	25	250	28	688
0．06	28	300	31	825
0．065	30	360	33	990
0．07	32	410	35	1128
0．075	34	460	37	1265
0．08	35	475	39	1306
0．09	37	590	40	1623
0．1	52	821	58	2258
0．12	53	837	58	2302
0．17	54	868	60	2387
0．21	55	890	61	2448
0．25	56	909	62	2500
0．29	56	913	62	2511
0．32	57	933	63	2566
0．38	57	940	63	2585
0．41	58	949	63	2610
0．45	58	959	65	2637
0．5	58	963	65	2648
0．6	59	960	66	2640
0．8	59	952	66	2618
0．9	60	946	66	2602
1	60	943	66	2593
1．2	60	921	66	2533
1．5	60	911	67	2505
1．7	60	907	67	2494
1．9	61	903	68	2483
2	61	901	68	2478
2．1	62	650	68	1788
2．2	62	610	68	1678
2．25	62	600	68	1650
2．3	63	580	69	1595
2．35	63	550	69	1513
2．4	63	450	70	1238
2．5	63	420	70	1155
2．55	64	390	71	1073
2．6	64	350	71	963
2．9	65	300	71	825

【００３２】

【表６】

負極合剤に対する水酸化リチウム量(WT%)	電解液／亜鉛の重量比	空気電池における放電電流67mA／cm^2時のP(%)	空気電池における放電電流1．2mA／cm^2時の電池容量(mAh)	アルカリ乾電池における放電電流1．2A時のP(%)	アルカリ乾電池における放電電流52mA時の電池容量(mAh)
0．01	1	80	939	83	2582
0．02	1	80	941	83	2588
0．03	1	80	940	83	2585
0．05	1	80	939	83	2582
0．08	1	80	942	83	2591
0．09	1	81	935	84	2571
0．1	1	81	943	84	2593
0．11	1	81	944	84	2596
0．13	1	81	936	84	2574
0．14	1	81	937	84	2577
0．15	1	90	960	91	2640
0．16	1	90	961	91	2643
0．17	1	90	962	91	2646
0．19	1	90	963	91	2648
0．21	1	91	971	92	2670
0．23	1	91	972	92	2673
0．31	1	93	970	94	2668
0．35	1	93	977	94	2687
0．39	1	93	980	94	2695
0．4	1	93	979	94	2692
0．51	1	93	981	94	2698
0．56	1	93	983	94	2703
0．62	1	92	982	93	2701
0．65	1	92	984	93	2706
0．7	1	92	985	93	2709
0．72	1	92	988	93	2717
0．76	1	90	983	91	2703
0．8	1	90	989	91	2720
0．85	1	90	984	91	2706
0．9	1	90	986	91	2712
0．92	1	79	690	80	1898
0．95	1	78	680	79	1870
1．2	1	77	660	78	1815
1．3	1	75	650	76	1788
1．5	1	75	550	76	1513
1．7	1	75	450	76	1238
1．9	1	73	444	74	1221
2	1	70	423	71	1163
2．1	1	69	410	70	1128
2．2	1	65	405	66	1114

【００３３】

【数１】

$$P(\%) = (C2 / C1) \times 100$$

【００３４】

（実施例１）

表２に、表１の負極材料Ｂ１～Ｂ１９を用いて作製した空気電池およびアルカリ乾電池電池の放電電流５５ｍＡ／ｃｍ^{2}時及び１Ａ時におけるＰ（％）の測定した結果を示した。

【００３５】

負極用材料の作製方法としては、亜鉛粉末または亜鉛合金粉末の集合体（プレスしてペレット状に成形したものを含む）を、還元雰囲気中で、３５０℃～５００℃の各温度で焼成して作製した。焼成温度によりその集合体が、素焼き状のものになるものや溶融し過ぎて板状になるものが存在した。

【００３６】

材料Ｂ２～Ｂ６または、材料Ｂ９～Ｂ１８を負極材料として用いた空気電池及びアルカリ乾電池では、放電電流５５ｍＡ／ｃｍ^{2}時及び１Ａ時におけるＰ（％）の値が、未焼成の材料Ｂ１やＢ８を負極材料として用いた場合に比べ、ともに７０％以上と良好であった。しかし、焼成温度が５００℃の負極材料（Ｂ７，Ｂ１９）は、亜鉛形態が板状となり、それを負極材料として用いた空気電池並びにアルカリ乾電池は、Ｐの値が著しく低いものとなった。

【００３７】

このように、素焼き状に、すなわち亜鉛または亜鉛合金の粉体どうしが結合した状態であれば、放電レート特性がかなり向上し効果的であることがわかる。

【００３８】

また、負極に用いる亜鉛に、Ａｌ，Ｂｉ，Ｉｎ，Ｃａが少なくとも１つが含有した合金を用いると、ほとんど放電後の漏液が起こらなかった。これは、合金化することで,水素ガス発生が抑えられているものと考えられる。その他として、Ｓｎ，Ｐｂも添加効果がある。

【００３９】

これら添加量としては、５０ｐｐｍ～５０００ｐｐｍ範囲であれば効果的であり、５０ｐｐｍ～３００ｐｐｍ範囲であればさらに効果的である。

【００４０】

（実施例２）

表１のＣ１～Ｃ２１に示すような亜鉛粉末または亜鉛合金粉末と錫粉末との混合物を２３０℃で焼成した負極材料を用いて作製した空気電池及びアルカリ乾電池の、放電電流６０ｍＡ／ｃｍ^{2}時及び１．１Ａ時におけるＰ（％）の値を測定した結果を表３に示した。

【００４１】

負極材料の作製方法としては、亜鉛粉末または亜鉛合金粉末と、亜鉛粉末または亜鉛合金粉末と同程度以下の粒度のＳｎ粉末を乳鉢で混合し、その集合体（プレスしてペレット状に成形したものを含む）を、還元雰囲気中で、２３０℃で焼成して作製した。

【００４２】

材料Ｃ３～Ｃ６または、材料Ｃ１０～Ｃ２０を負極材料に用いた空気電池及びアルカリ乾電池のＰの値は、Ｓｎ含有量が１ｗｔ％に満たないＣ１，Ｃ２やＣ８，Ｃ９に比べ良好であった。また、Ｓｎ含有量が２０ｗｔ％より多いＣ７，Ｃ２１は、亜鉛形状が板状となり、それらを負極材料に用いた空気電池及びアルカリ乾電池のＰの値は低くなった。

【００４３】

このように、亜鉛粉末または亜鉛合金どうしが、Ｓｎを介して結合した素焼き状の状態であれば、放電レート特性がかなり向上し効果的である。

【００４４】

また、負極に用いる亜鉛にＡｌ，Ｂｉ，Ｉｎ，Ｃａのうち少なくとも１つが含有した合金を用いると、ほとんど放電後の漏液が起こらなかった。これは、合金化することで、水素ガス発生が抑えられて入るものと考えられる。その他として、Ｓｎ，Ｐｂも添加効果がある。

【００４５】

これら添加量としては、５０ｐｐｍ～５０００ｐｐｍ範囲であれば効果的であり、５０ｐｐｍ～３００ｐｐｍ範囲であればさらに効果的である。

【００４６】

（実施例３）

表１のＡ１～Ａ１９に示すような比表面積の異なる亜鉛粉末または亜鉛合金粉末を用い

て作製した空気電池及びアルカリ乾電池の、放電電流５０ｍＡ／ｃｍ^{2}時及び９５０ｍＡ時におけるＰ（％）の値と、放電電流１ｍＡ／ｃｍ^{2}時及び５０ｍＡ時おける放電容量（ｍＡｈ）を測定した結果を表４に示した。材料Ａ２～Ａ７または、材料Ａ９～Ａ１９を負極材料として用いた空気電池及びアルカリ乾電池のＰの値は、５０％以上と良好であった。また、材料Ａ１～Ａ６または、材料Ａ８～Ａ１８を負極材料として用いた空気電池及びアルカリ乾電池の放電容量（ｍＡｈ）は、９００ｍＡｈ以上及び２４５０ｍＡｈ以上確保され良好であった。

【００４７】

このように、亜鉛または亜鉛合金の比表面積が０．０１～１０ｍ^2／ｇの範囲にある場合、放電レート特性に優れ、高い放電容量が得られることがわかった。また、亜鉛または亜鉛合金の比表面積が、０．０１～１ｍ^2／ｇの範囲にあれば、空気電池及びアルカリ乾電池の電池容量（ｍＡｈ）が、９５５ｍＡｈ以上及び２６００ｍＡｈ以上確保され、さらに良い。

【００４８】

また、負極に用いる亜鉛に、Ａｌ，Ｂｉ，Ｉｎ，Ｃａのうち少なくとも１つが含有した合金を用いると、ほとんど放電後の漏液が起こらなかった。これは、合金化することで、水素ガス発生が抑えられて入るものと考えられる。その他として、Ｓｎ，Ｐｂも添加効果がある。亜鉛へのこれらの添加量としては、５０ｐｐｍ～５０００ｐｐｍ範囲であれば効果的であり、５０ｐｐｍ～３００ｐｐｍ範囲であればさらに効果的である。

【００４９】

（実施例４）

表５に、表１に示すＢ１７の材料に対して、電解液／亜鉛の重量比の異なる空気電池及びアルカリ乾電池を作製し、それぞれ放電電流６５ｍＡ／ｃｍ^{2}時及び１．１５Ａ時におけるＰ（％）値と、放電電流１．１ｍＡ／ｃｍ^{2}時及び５１ｍＡにおける放電容量（ｍＡｈ）を測定し、その結果を示した。

【００５０】

電解液／亜鉛の重量比が、０．１～２の範囲において、空気電池及びアルカリ乾電池のＰ（％）の値は、それぞれ７０％以上及び８０％以上と良好であった。また、空気電池及びアルカリ乾電池の放電電流１．１ｍＡ／ｃｍ^{2}時及び５１ｍＡ時における放電容量（ｍＡｈ）は、それぞれ８００ｍＡｈ以上及び２２００ｍＡｈ以上となり良好であった。

【００５１】

このように、電解液／亜鉛の重量比が、０．１～２であれば、放電レート特性に優れ、高い放電容量が得られることがわかった。さらに、電解液／亜鉛の重量比が、０．５～２であれば、空気電池のＰ（％）の値が８０％以上で、かつ放電容量が９００ｍＡｈ以上であり、またアルカリ乾電池のＰ（％）の値が８０％以上で、かつ放電容量が２２００ｍＡｈ以上であり、かなり効果的なものとなる。

【００５２】

また、負極に用いる亜鉛粉や板に、Ａｌ，Ｂｉ，Ｉｎ，Ｃａのうち少なくとも１つが含有した合金粉や板を用いると、ほとんど放電後の漏液が起こらなかった。これは、合金化することで、水素ガス発生が抑えられて入るものと考えられる。その他として、Ｓｎ，Ｐｂも添加効果がある。

【００５３】

これらの添加量としては、５０ｐｐｍ～５０００ｐｐｍ範囲であれば効果的であり、５０ｐｐｍ～３００ｐｐｍ範囲であればさらに効果的である。

【００５４】

（実施例５）

表１に示すＢ１７の材料を用いて、負極合剤に対する水酸化リチウム添加量の異なる空気電池とアルカリ乾電池を作製した電池を作製した。表６に空気電池及びアルカリ乾電池の放電電流６７ｍＡ／ｃｍ^{2}時及び１．２Ａ時におけるそれぞれのＰ（％）の値と、放電電流１．２ｍＡ／ｃｍ^{2}時及び５２ｍＡ時におけるそれぞれの放電容量（ｍＡｈ）を測定

した結果を示した。負極合剤に対する水酸化リチウム量が、０．１５～０．９の範囲では、空気電池及びアルカリ乾電池のＰ（％）の値は、ともに９０％以上と良好であり、放電容量は、それぞれ９５０ｍＡｈ以上、２６００ｍＡｈ以上と高容量を示した。このように、負極合剤に対する水酸化リチウム量が、０．１５～０．９の範囲であれば、放電レート特性に優れ、高い放電容量が得られることがわかった。また、負極合剤に対する水酸化リチウム量が、０．２１～０．７２の範囲であれば、空気電池及びアルカリ乾電池のＰ（％）の値が、それぞれ９１％以上及び９２％以上であり、かつ空気電池及びアルカリ乾電池の放電電流１．２ｍＡ／ｃｍ^{2}時及び５２ｍＡ時における電池容量（ｍＡｈ）が、それぞれ９７０ｍＡｈ以上及び２６５０ｍＡｈ以上とさらに良好であることがわかった。

【００５５】

また、負極に用いる亜鉛粉や板に、Ａｌ，Ｂｉ，Ｉｎ，Ｃａのうち少なくとも１つが含有した合金粉や板を用いると、ほとんど放電後の漏液が起こらなかった。これは、合金化することで、水素ガス発生が抑えられて入るものと考えられる。その他として、Ｓｎ，Ｐｂも添加効果がある。

【００５６】

これらの添加量としては、５０ｐｐｍ～５０００ｐｐｍ範囲であれば効果的であり、５０ｐｐｍ～３００ｐｐｍ範囲であればさらに効果的である。

【産業上の利用可能性】

【００５７】

本発明は、負極活物質として亜鉛または亜鉛合金を用いるアルカリ電池に適用されるものである。

【図面の簡単な説明】

【００５８】

【図１】本発明の空気電池の縦断面図

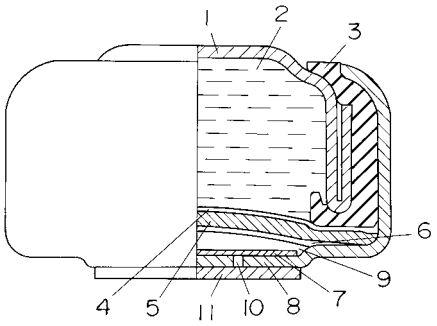
【図２】本発明のアルカリ乾電池の縦断面図

【符号の説明】

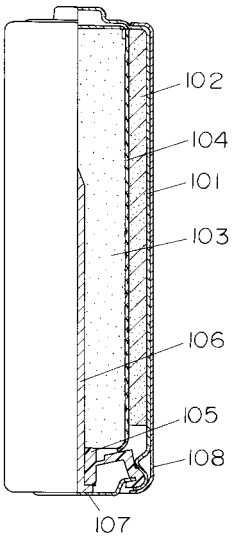
【００５９】

１　負極ケース
２　負極
３　ガスケット
４　セパレータ
５　空気極
６　撥水膜
７　空気拡散紙
８　正極ケース
９　空気拡散室
１０　空気孔
１１　シール紙
１０１　電池ケース
１０２　正極合剤
１０３　ゲル状負極
１０４　セパレータ
１０５　ガスケット
１０６　負極集電子
１０７　底板
１０８　外装ラベル

【図１】



【図２】



フロントページの続き

(72)発明者　小柴　信晴
大阪府守口市松下町１番１号　松下電池工業株式会社内

Ｆターム(参考) 5H024 AA03 AA14 CC02 DD01 EE01 FF09 FF10 HH00
5H032 AA01 AS03 AS12 CC11 CC16 EE01 HH00 HH01
5H050 AA02 AA13 AA20 BA04 CA05 CA12 CB13 DA03 DA09 EA02
FA07 FA17 HA01 HA07