(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118872102 A
(43)申请公布日 2024.10.29

(21)申请号 202280090844.2
(22)申请日 2022.12.23
(30)优先权数据
2022-024605 2022.02.21 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.08.02
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2022/047540 2022.12.23
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/157469 JA 2023.08.24
(71)申请人 松下知识产权经营株式会社
地址 日本
(72)发明人 布目润 藤吉聪
(74)专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事务所(普通合伙) 11277
专利代理师 刘新宇 李茂家
(51)Int.Cl.
H01M 6/08(2006.01)
H01M 4/06(2006.01)
H01M 4/42(2006.01)
H01M 4/50(2006.01)
H01M 50/44(2006.01)
H01M 50/489(2006.01)

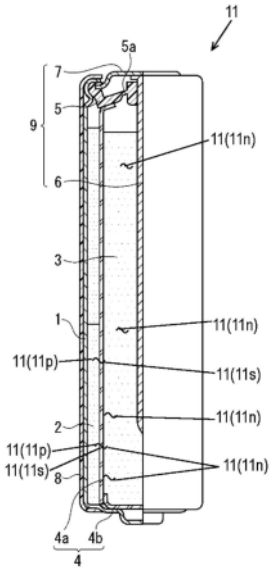
权利要求书1页 说明书11页 附图1页

(54)发明名称

碱性干电池

(57)摘要

碱性干电池具备:正极;负极;配置于正极与负极之间的分隔件;以及,包含于正极、负极和分隔件中的电解液。正极包含二氧化锰,该二氧化锰的X射线衍射谱图中的110面的衍射峰的半值宽度W为2.4°以下。负极含有包含锌的负极活性物质的粉末,粒径为75μm以下的颗粒在该粉末中的全部颗粒中所占的比率为33质量%以上。分隔件的厚度为150μm以上且210μm以下。



CN 118872102 A

1.一种碱性干电池,其具备:正极;负极;配置于所述正极与所述负极之间的分隔件;以及,包含于所述正极、所述负极和所述分隔件中的电解液,

所述正极包含二氧化锰,

所述二氧化锰的X射线衍射谱图中的110面的衍射峰的半值宽度W为2.4°以下,

所述负极含有包含锌的负极活性物质的粉末,

粒径为75μm以下的颗粒在所述粉末中的全部颗粒中所占的比率为33质量%以上,

所述分隔件的厚度为150μm以上且210μm以下。

2.根据权利要求1所述的碱性干电池,其中,所述半值宽度W为1.8°以上且2.4°以下。

3.根据权利要求1或2所述的碱性干电池,其中,粒径为75μm以下的所述颗粒的所述比率为33质量%以上且55质量%以下。

4.根据权利要求1~3中任一项所述的碱性干电池,其中,所述分隔件的厚度为170μm以上且200μm以下。

碱性干电池

技术领域

[0001] 本公开涉及碱性干电池。

背景技术

[0002] 碱性干电池(碱性锰干电池)与锰干电池相比,容量大,可以取出大的电流,因此,被广泛利用。为了改善碱性干电池的性能,研究了电池构成构件的改良。

[0003] 专利文献1中提出了一种碱性干电池,具备:包含锌粉末的负极;电解液;分隔件;和,正极,前述锌粉末包含粒径超过75μm且为425μm以下的第1锌颗粒60～80重量%和粒径为75μm以下的第2锌颗粒40～20重量%。

[0004] 专利文献2中提出了一种碱电池用分隔件,其是在使具有羧基的交联型高吸水性高分子化合物5.0～45.0g/m^2附着于包含耐碱性纤维的湿式无纺布中并交联而得到的基材上贴合包含耐碱性纤维的湿式无纺布而成的,其中,在该交联型高吸水性高分子化合物中,以相对于分隔件每单位面积包含1.0×10^{-4}～10mg/cm^2的方式添加硅酸盐化合物。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2003-151539号公报

[0008] 专利文献2:日本特开2007-227067号公报

发明内容

[0009] 为了改善碱电池的性能而减小分隔件的厚度时,放电过程中的休止时有时发生内部短路。

[0010] 本公开的一侧面的碱性干电池具备:正极;负极;配置于前述正极与前述负极之间的分隔件;以及,包含于前述正极、前述负极和前述分隔件中的电解液,前述正极包含二氧化锰,前述二氧化锰的X射线衍射谱图中的110面的衍射峰的半值宽度W为2.4°以下,前述负极含有包含锌的负极活性物质的粉末,粒径为75μm以下的颗粒在前述粉末中的全部颗粒中所占的比率为33质量%以上,前述分隔件的厚度为150μm以上且210μm以下。

[0011] 根据本公开,可以抑制碱性干电池的放电过程中的休止时发生内部短路。

附图说明

[0012] 图1为以本公开的一实施方式中的碱性干电池的一部分为截面的主视图。

具体实施方式

[0013] 碱性干电池具备:正极;负极;配置于正极与负极之间的分隔件;包含于正极、负极和分隔件中的电解液,正极包含二氧化锰作为正极活性物质,负极含有包含锌的负极活性物质。本说明书中,将正极、负极和分隔件中所含的电解液分别也称为“正极内电解液”、“负极内电解液”和“分隔件内电解液”。

[0014] 通过减小分隔件的厚度,从而可以增加活性物质的填充量,或可以降低内阻,而相反地,在放电过程中的休止时发生内部短路,放电时间有时变短。本发明人等针对上述内部短路进行了调查,结果得到了以下的见解。

[0015] 随着电池的放电的进行(放电电量的增大),正极膨胀,孔隙率增加,且由于正极的膨胀而分隔件被压缩,由此,分隔件内电解液的一部分向正极移动,分隔件内电解液的量减少。另外,放电进行某种程度时,分隔件内电解液的pH降低。分隔件的厚度小的情况下,在放电时分隔件内电解液的量容易减少,该pH容易降低。

[0016] 推测上述分隔件内电解液的pH的降低基于随着分隔件内电解液的量的减少而引起的二氧化锰的特异性作用。以下,对与通常预计的方向相反的二氧化锰所产生的特异性作用进行阐述。

[0017] 对于正极中的二氧化锰,与其接触的溶液为碱性的情况下,具有该溶液的pH越接近于中性、越多释放质子并中和的作用。与此相对,该溶液为质子浓度低的强碱性的情况下,二氧化锰所产生的质子的释放量变少。因此,与正极相接的分隔件包含很多强碱性的电解液的情况下,分隔件内电解液的pH基本不降低。另一方面,电池的放电进行,分隔件内电解液的量逐渐减少,可见二氧化锰所释放的质子量即使微小、分隔件内电解液的质子浓度也上升的倾向。其结果,分隔件内电解液越减少,二氧化锰所产生的质子的释放量越加速增加,分隔件内电解液的pH越容易降低。令人惊奇的是,该pH有时降低至9左右。

[0018] 负极中,在放电时产生锌离子,负极内电解液的锌离子的浓度提高。在放电过程中的休止时,正极的膨胀停止,由此,包含高浓度的锌离子的负极内电解液的一部分向包含pH降低了的电解液的分隔件缓慢且每次少量地移动,大量锌离子向分隔件内电解液中扩散。另一方面,与水溶液为高pH时相比,pH例如为9～10那样的中性域时水溶液中的锌离子的溶解度变得极小。由此,在放电过程中的休止时,在构成分隔件的纤维的间隙,具有导电性的氧化锌的微小晶体无数析出,其发挥P型半导体那样的作用,从而产生内部短路。分隔件的厚度小的情况下,分隔件内电解液容易减少,因此,pH降低至中性左右,该微小晶体容易在分隔件内析出,此外进一步正负极间的距离也短,因此,容易发生内部短路。需要说明的是,放电前的电解液通常是pH为15左右的强碱性,换算为氧化锌而约5质量%的锌能溶解于电解液中。

[0019] 有二氧化锰的X射线衍射谱图中的110面的衍射峰的半值宽度越小、正极(二氧化锰)的膨胀率越降低的倾向,放电时的分隔件内电解液向正极的移动被抑制。

[0020] 有微粒(粒径为75μm以下的颗粒)在负极中所含的负极活性物质颗粒中所占的比率越大、负极中所含的负极活性物质的表面积越大、负极的电解液保持力越提高的倾向,休止时的负极内电解液向分隔件的移动被抑制。

[0021] 胶凝剂的添加量、分子量也对负极的电解液保持力产生影响,但相对于在放电过程中的休止时产生的负极内电解液向分隔件的移动,与胶凝剂的添加量等相比,负极活性物质的表面张力带来更大的影响。胶凝剂的添加量等可能给从电池刚刚制造后至使用开始为止的保存期间中的电解液在负极与分隔件和正极之间的移动带来影响。

[0022] 基于上述见解,本发明人等着眼于上述半值宽度W和上述微粒的比率而进行了深入研究。其结果发现:减小分隔件的厚度至210μm以下的情况下,使半值宽度W和微粒的比率为特定的范围,从而可以抑制放电过程中的休止时的内部短路。

[0023] 即,本公开的实施方式的碱性干电池具备:正极;负极;配置于正极与负极之间的分隔件;以及,包含于正极、负极、和分隔件中的电解液(碱电解液)。正极包含二氧化锰,二氧化锰的X射线衍射谱图中的110面的衍射峰的半值宽度W为2.4°以下。负极含有包含锌的负极活性物质的粉末,粒径为75μm以下的颗粒(以下,也称为“微粒”)在该粉末中的全部颗粒中所占的比率为33质量%以上。分隔件的厚度T为150μm以上且210μm以下。

[0024] 半值宽度W为2.4°以下、且微粒的比率为33质量%以上的情况下,通过减小分隔件的厚度T至210μm以下,从而高容量化和内阻的降低成为可能,且放电过程中的休止时的内部短路被抑制。但是,分隔件的厚度T低于150μm的情况下,正负极的距离变小,且分隔件的机械强度降低,在电池落下等时,分隔件有时发生损伤,有时发生内部短路。

[0025] (正极)

[0026] 正极包含二氧化锰作为正极活性物质。作为正极活性物质,通常使用有电解二氧化锰,作为电解二氧化锰的晶体结构,可以举出γ型等。

[0027] 二氧化锰的X射线衍射谱图中的110面的衍射峰的半值宽度W为2.4°以下,优选1.8°以上且2.4°以下,更优选1.9°以上且2.3°以下。半值宽度W为1.8°以上的情况下,二氧化锰的晶体内的氢离子的扩散速度的降低、和基于其的强负荷放电性能的降低被抑制。

[0028] 半值宽度W小的情况下,微晶尺寸大,放电时Mn原子和O原子在规定位点排列的晶格中掺入H原子所产生的晶体颗粒的膨胀率小。由此,放电时的正极的膨胀被抑制。

[0029] 需要说明的是,上述“110面的衍射峰”在衍射角2θ=22±1°附近处可见,将二氧化锰假定为斜方锰矿结构的情况下,是归属于110面的衍射峰。上述“半值宽度W”是半值全宽(FWHM:full width at half maximum)。

[0030] 半值宽度W根据以下的方法求出。

[0031] 分解未使用(未放电状态)的电池,采集正极并进行水洗、干燥,然后进行粉碎,得到粉末试样。对于得到的粉末试样,进行基于CuKα射线的粉末X射线衍射测定。使用通过上述测定得到的X射线衍射谱图(纵轴:X射线衍射强度、横轴:衍射角2θ),求出110面的衍射峰的半值宽度W。

[0032] (负极)

[0033] 负极包含锌或锌合金作为负极活性物质。从耐腐蚀性的观点出发,锌合金优选包含选自由铟、铋和铝组成的组中的至少1种。锌合金优选包含100ppm以上且280ppm以下的铟、60ppm以上且200ppm以下的铋、以及10ppm以上且80ppm以下的铝。

[0034] 负极活性物质通常以粉末状的形态使用。从负极的填充性和负极内的碱电解液的扩散性的观点出发,负极活性物质粉末的全部颗粒的平均粒径例如为80μm以上且200μm以下,优选100μm以上且150μm以下。

[0035] 需要说明的是,本说明书中,平均粒径是指体积基准的粒度分布中的中值粒径(D50)。平均粒径例如使用激光衍射和/或散射式粒度分布测定装置求出。

[0036] 负极中所含的负极活性物质的粉末中的全部颗粒中所占的微粒的比率为33质量%以上,优选33质量%以上且55质量%以下,更优选36质量%以上且46质量%以下。微粒的比率为55质量%以下的情况下,反应性适度大,外部短路时的电池温度的上升被抑制,容易确保安全性。

[0037] 微粒是粒径为75μm以下的颗粒,是通过孔径75μm(200目)的筛的颗粒。负极活性物

质的粉末中的全部颗粒中所占的微粒的比率越大,负极活性物质与电解液接触的面积越增大,放电反应越容易推进,负极的电解液保持性越改善。

[0038] 负极中所含的负极活性物质的粉末中的全部颗粒中所占的微粒的比率如以下求出。

[0039] 分解未使用(未放电状态)的电池,取出负极,从负极取出负极活性物质的粉末,测定其质量W0。之后,用筛自负极活性物质的粉末分离微粒(粒径为75μm以下的颗粒),测定其质量W1。求出W1/W0×100作为该微粒的比率。

[0040] 上述粉末自负极的负极活性物质的取出如以下进行。首先,在负极中加入充足量的蒸馏水并搅拌,清洗负极活性物质。具体而言,使负极活性物质沉淀在蒸馏水中,去除包含负极活性物质以外的成分(胶凝剂、电解液等)的上清液。重复进行该作业多次。进而,用无水乙醇清洗负极活性物质,去除稍附着于负极活性物质的水分后,以100℃在短时间内进行干燥。由此,可以抑制负极活性物质表面的氧化。

[0041] (分隔件)

[0042] 作为分隔件,优选使用无纺布。分隔件中使用例如包含纤维素纤维和聚乙烯醇纤维的无纺布片。无纺布片例如通过将纤维素纤维和聚乙烯醇纤维作为主体并混抄而得到。作为纤维素纤维,例如可以举出人造丝纤维(再生纤维)。无纺布中的聚乙烯醇纤维的含量例如相对于每100质量份纤维素纤维为25质量份以上且150质量份以下。

[0043] 分隔件的厚度T为150μm以上且210μm以下,优选为170μm以上且200μm以下。需要说明的是,此处所谓分隔件的厚度T是指,电池内吸收了电解液的状态的分隔件的厚度,相当于电池内的正极与负极之间的距离。

[0044] 配置于正极与负极之间的分隔件中通常使用圆筒型的分隔件。圆筒型的分隔件可以通过将厚度t(μm)的基材片1张以圆筒状卷绕X层而构成。另外,也可以通过将重叠了厚度t(μm)的基材片X张的层叠片以圆筒状卷绕1层而构成。上述厚度t为电池内吸收了电解液的状态的基材片的厚度的情况下,t×X成为厚度T。分隔件具有基材片的卷绕开始的一端部与基材片的卷绕末端的另一端部彼此重合的部分P1的情况下,分隔件的厚度T是指该部分P1以外的部分的厚度。

[0045] 需要说明的是,分隔件的厚度T如以下求出。

[0046] 对于未使用(放电前)的电池,利用计算机断层摄影法(CT),得到收纳于电池内的发电元件(包含电解液的、正极、负极和分隔件)的截面的X射线CT图像。使用该截面图像,测定夹持收纳于电池内的分隔件(具有部分P1时,排除该部分P1)的正极与负极之间的任意10个点的距离,算出它们的平均值,作为厚度T。

[0047] 分隔件的密度可以为0.22g/cm^{3}以上且0.29g/cm^{3}以下。该情况下,充分确保机械强度,电池的制造过程、电池的落下等中分隔件的损伤被抑制,即使厚度小,也可以充分隔离正极与负极。分隔件的密度通过分隔件的质量除以分隔件的体积而求出。上述分隔件的质量是指,不含电解液的干燥了的状态的分隔件的质量。分隔件的质量如下求出:从电池取出分隔件,将分隔件用水清洗并去除电解液。进行干燥后,测定其质量,由此求出。分隔件的体积基于分隔件的面积和上述的厚度T而求出。分隔件的面积通过从电池取出分隔件、测量分隔件的纵和横的尺寸而求出。

[0048] 电解液中使用例如氢氧化钾水溶液。电解液中的氢氧化钾的含量例如为30质量%

以上且50质量％以下。电解液可以还包含氧化锌。电解液中的氧化锌的含量例如为1质量％以上且5质量％以下。需要说明的是，电解液中的氢氧化钾和氧化锌的含量(质量％)分别是指，相对于电解液整体的质量而言的电解液中所含的氢氧化钾和氧化锌的质量的比率(百分率)。

[0049] 以下，基于附图，对本实施方式的碱性干电池详细进行说明。需要说明的是，本公开不限定于以下的实施方式。另外，不脱离发挥本公开的效果的范围的范围内可以适宜变更。进而，也可以与其他实施方式组合。

[0050] 图1为以本公开的一实施方式中的碱性干电池10的横切一半为截面的主视图。

[0051] 如图1所示，碱性干电池10具备包含中空圆筒形的正极2、配置于正极2的中空部内的凝胶状的负极3、配置于它们之间的分隔件4和属于碱电解液的电解液11的发电元件。发电元件被收纳于兼具正极端子的有底圆筒形的金属制壳体1内。壳体1中使用例如镀镍钢板。正极2与壳体1的内壁相接地配置。为了提高正极2与壳体1之间的密合性，优选壳体1的内表面被碳覆膜所覆盖。

[0052] 有底圆筒形的分隔件4由圆筒型的分隔件4a和底部4b构成。分隔件4a沿正极2的中空部的内表面配置，隔离正极2与负极3。圆筒型的分隔件4a为配置于正极与负极之间的分隔件，具有150μm以上且210μm以下的厚度。底部4b配置于正极2的中空部的底部，隔离负极3与壳体1。

[0053] 电解液11至少渗透于正极2、负极3和分隔件4中，因此，至少包含正极2、负极3和分隔件4中分别包含的正极内电解液11p、负极内电解液11n和分隔件内电解液11s。

[0054] 壳体1的开口部由封口单元9所封口。封口单元9具备树脂制的垫片5、兼具负极端子的负极端子板7和负极集电体6。垫片5具有局部变薄的环状的薄壁部5a。电池内压如果超过规定值，则薄壁部5a发生断裂气体向电池外部被释放。负极集电体6嵌入至负极3内。负极集电体6的材质例如为黄铜等包含铜和锌的合金制。负极集电体6根据需要可以进行镀锡等镀覆处理。负极集电体6具备具有头部和主体部的钉状的形态，主体部嵌入至设置于垫片5的中央筒部的贯通孔，负极集电体6的头部焊接于负极端子板7的中央部的平坦部。壳体1的开口端部借助垫片5的外周端部铆接于负极端子板7的周缘部的凸缘部。壳体1的外表面上覆盖有外壳标签8。

[0055] 正极2包含属于正极活性物质的二氧化锰和电解液。正极2中所含的二氧化锰的X射线衍射谱图中的110面的衍射峰的半值宽度W为2.4°以下。

[0056] 正极的制作中，二氧化锰以粉末的形态使用。二氧化锰的平均粒径例如为25μm以上且55μm以下，优选32μm以上且50μm以下。该情况下，容易得到良好的电池性能。二氧化锰的粒度可以根据粉碎、分级等来调整。

[0057] 正极活性物质除二氧化锰以外可以还包含其他锰氧化物、Ni等的氧化物等。该情况下，正极活性物质中所占的二氧化锰的比率例如为50质量％以上，可以为75质量％以上。

[0058] 正极2除二氧化锰和电解液之外还能包含导电剂。作为导电剂，例如除乙炔黑等炭黑之外，还可以举出石墨等导电性碳材料。作为石墨，可以使用天然石墨、人造石墨等。导电剂可以为纤维状等，但优选为粉末状。导电剂的平均粒径例如可以从5nm以上且50μm以下的范围选择。对于导电剂的平均粒径，导电剂为炭黑的情况下，优选5nm以上且40nm以下，石墨的情况下，优选3μm以上且50μm以下。

[0059] 正极中的石墨的含量相对于二氧化锰和石墨的总计每100质量份可以为3质量份以上且8质量份以下,优选4质量份以上且7质量份以下。石墨的含量为7质量%以下的情况下,容易充分确保二氧化锰的填充量,容易得到良好的电池性能。

[0060] 正极2例如可以如下得到:将包含正极活性物质、导电剂和电解液的正极合剂加压成型为粒料状,从而得到。也可以将正极合剂暂时形成鳞片状、颗粒状,根据需要分级后,加压成型为粒料状。粒料也可以收纳于壳体内后,使用规定的器具,以密合于壳体内壁的方式进行二次加压。正极(正极合剂)根据需要还含有其他成分(例如聚四氟乙烯)。

[0061] 正极中的二氧化锰的密度例如为2.70g/cm^{3}以上且3.10g/cm^{3}以下,优选2.80g/cm^{3}以上且3.05g/cm^{3}以下。正极中的二氧化锰的密度可以通过正极中所含的二氧化锰的质量除以正极的体积而求出。正极中所含的二氧化锰的质量可以如下求出:从电池取出正极,使正极充分溶解于酸后,去除不溶成分并回收溶液,利用高频电感耦合等离子体发射光谱法(ICP发射光谱分析法),求出溶液中所含的Mn的含量,换算为MnO_2量,从而可以求出。正极的体积可以通过电池的X射线CT图像中测量正极的外径、内径和高度并基于这些值而求出。

[0062] 正极的密度例如为2.85g/cm^{3}以上且3.30g/cm^{3}以下,优选2.90g/cm^{3}以上且3.20g/cm^{3}以下。正极的密度可以通过正极的质量除以正极的体积而求出。正极的质量是包含正极内电解液11p的正极的质量,可以通过从电池取出正极,测定其质量而求出。正极的体积可以根据上述方法而求出。

[0063] 负极3为凝胶状,包含负极活性物质的粉末、电解液和胶凝剂。负极3中所含的负极活性物质的粉末中的全部颗粒中所占的微粒(粒径为75μm以下的颗粒)的比率为33质量%以上。

[0064] 作为胶凝剂,没有特别限制地使用碱性干电池的领域中使用的公知的胶凝剂,例如可以使用吸水性聚合物等。作为这样的胶凝剂,例如可以举出聚丙烯酸、聚丙烯酸钠。胶凝剂的添加量相对于每100质量份负极活性物质可以为0.5质量份以上且2质量份以下。

[0065] 分隔件中优选使用上述示例的无纺布,除无纺布以外还可以使用玻璃纸等微多孔膜。底部4b中可以使用圆筒型的分隔件4a中示例者。

[0066] 图1中,有底圆筒形的分隔件4由圆筒型的分隔件4a和底部4b构成,但不限定于此。作为分隔件,也可以使用有底圆筒形的一体物,可以使用碱性干电池的领域中使用的公知的形状的分隔件。

[0067] [实施例]

[0068] 以下,基于实施例和比较例对本公开具体进行说明,但本公开不限定于以下的实施例。

[0069] 《实施例1~35、比较例1~26》

[0070] 按照下述的步骤,制作图1所示的单3型的圆筒形碱性干电池10(LR6)。

[0071] (正极的制作)

[0072] 在正极活性物质94.3质量份和石墨粉末(平均粒径8μm)5.7质量份的总计100质量份中添加聚四氟乙烯0.2质量份,得到混合物。在混合物100.2质量份中,加入电解液2质量份并充分搅拌后,压缩成型为鳞片状,得到正极合剂。电解液中使用包含2质量%的ZnO的KOH水溶液(浓度40质量%)。

[0073] 粉碎鳞片状的正极合剂而形成颗粒状,将由10~100目的筛分级其而得到的颗粒

的规定量加压成型为外径13.65mm、高度21.7mm的规定的中空圆筒形的粒料,将该正极粒料2个收纳于电池壳体内。

[0074] 正极活性物质中使用通过电解法而合成的γ型二氧化锰的粉末(平均粒径40μm)。通过适宜调整基于电解法的合成时的电流值,从而将二氧化锰的基于CuKα射线的粉末X射线衍射谱图中的110面的衍射峰的半值宽度W作为表1～3所示的值。

[0075] (负极的制作)

[0076] 将负极活性物质100质量份与电解液49质量份与胶凝剂1质量份混合,得到凝胶状的负极。负极活性物质中使用包含0.02质量%的铟、0.01质量%的铋和0.0045质量%的铝的锌合金粉末。胶凝剂中使用交联分支型聚丙烯酸和高交联链状型聚丙烯酸钠的混合物。电解液中使用包含2质量%的ZnO的KOH水溶液(浓度33质量%)。

[0077] 对于锌合金粉末,使用筛得到粒径超过75μm且为500μm以下的粗粉末以及粒径75μm以下的微粉末,之后,适宜调整粗粉末与微粉末的混合比率,由此,将锌合金粉末中的微粉末的含有率作为表1～3所示的值。锌合金粉末的平均粒径为100μm以上且150μm以下的范围内。

[0078] (碱性干电池的组装)

[0079] 在壳体1内沿纵向嵌入2个正极粒料后,进行加压,形成密合于壳体1的内壁的状态的正极2。壳体1中使用内表面由碳覆膜所覆盖的、镀镍钢板制的有底圆筒形的壳体(外径14.0mm、高度49.9mm)。

[0080] 将有底圆筒形的分隔件4配置于正极2的内侧,向壳体1内注入规定量的电解液,吸收于分隔件4。分隔件4用圆筒型的分隔件4a和底部4b而构成。圆筒型的分隔件4a和底部4b中使用的是,以质量比为1:1的人造丝纤维和聚乙烯醇纤维为主体进行混抄而成的无纺布片。圆筒型的分隔件4a通过将无纺布片卷绕2层而构成。底部4b的厚度设为140μm。分隔件浸渗用(壳体内注液用)的电解液中使用与负极制作用的电解液相同者。在该状态下放置规定时间,使电解液从分隔件4渗透至正极2。之后,在分隔件4的内侧填充规定量的凝胶状负极3。

[0081] 圆筒型的分隔件4a的厚度T通过改变无纺布片的厚度从而成为表1～3所示的值。根据圆筒型的分隔件4a的厚度T,适宜调整电池内中的正极2和负极3的填充量。正极2的填充量的调整通过改变正极粒料的内径而进行。电池内填充的正极与负极的质量比设为恒定。厚度T越小,正负极的填充量越大。

[0082] 将由垫片5、负极端子板7和负极集电体6构成的封口单元9设置于壳体1的开口部。此时,将负极集电体6的主体部嵌入至负极3内。将壳体1的开口端部借助垫片5铆接于负极端子板7的周缘部,将壳体1的开口部封口。由外壳标签8覆盖壳体1的外表面。如此制作碱性干电池10。表中,A1～A35为实施例1～35的电池,B1～B26为比较例1～26的电池。

[0083] 正极2中的二氧化锰的密度为2.93～2.96g/cm^3。正极2的密度为3.10g/cm^3。圆筒型的分隔件4a的密度为2.7g/m^3。

[0084] 对于实施例和比较例的各电池,进行以下的评价。

[0085] [评价1:放电过程中的内部短路发生率]

[0086] 在20±1℃的环境下,进行250mA的恒定电流放电1小时,之后,休止23小时,进行重复该步骤的间歇放电。此时,调查了电池的闭路电压达到0.9V为止的放电时间。需要说明的

是,放电时间是250mA放电下的放电时间的总计,排除休止时间。放电时间低于8.5小时的情况下,判定为在放电过程中发生了内部短路。对于6个电池,分别进行间歇放电,求出6个电池中放电过程中发生了内部短路的电池的个数。将评价结果示于表1～3。

[0087] [表1]

[0088]

	二氧化锰的XRD谱图中的110面的衍射峰的半值宽度W（°）	微粒在锌合金粉末中所占的比率（质量%）	分隔件的厚度T（μm）	内部短路的发生数／试验数
B1	2.60	30	170	4/6
B2	2.39	30	170	1/6
B3	2.18	30	170	1/6
B4	2.05	30	170	1/6
B5	1.91	30	170	1/6
B6	2.60	30	190	3/6
B7	2.39	30	190	1/6
B8	2.18	30	190	1/6
B9	2.05	30	190	1/6
B10	1.91	30	190	1/6
B11	2.60	30	200	2/6
B12	2.39	30	200	1/6
B13	2.18	30	200	1/6
B14	2.05	30	200	1/6
B15	1.91	30	200	1/6
B16	2.60	30	210	1/6
B17	2.60	30	230	0/6

[0089] [表2]

[0090]

	二氧化锰的XRD谱图中的110面的衍射峰的半值宽度W（°）	微粒在锌合金粉末中所占的比率（质量%）	分隔件的厚度T（μm）	内部短路的发生数／试验数
B18	2.60	33	150	2/6
A1	2.39	33	150	0/6
A2	2.18	33	150	0/6
A3	2.05	33	150	0/6
A4	1.91	33	150	0/6
A5	1.80	33	150	0/6
B19	2.60	33	170	2/6
A6	2.39	33	170	0/6
A7	2.18	33	170	0/6
A8	2.05	33	170	0/6
A9	1.91	33	170	0/6
A10	1.80	33	170	0/6
B20	2.60	33	190	1/6
A11	2.39	33	190	0/6
A12	2.18	33	190	0/6
A13	2.05	33	190	0/6
A14	1.91	33	190	0/6
A15	1.80	33	190	0/6
B21	2.60	33	200	1/6
A16	2.39	33	200	0/6
A17	2.18	33	200	0/6
A18	2.05	33	200	0/6
A19	1.91	33	200	0/6
A20	1.80	33	200	0/6
B22	2.60	33	210	1/6
A21	2.39	33	210	0/6

[0091] [表3]

[0092]

	二氧化锰的XRD谱图中的110面的衍射峰的半值宽度W（°）	微粒在锌合金粉末中所占的比率（质量%）	分隔件的厚度T（μm）	内部短路的发生数／试验数
B23	2.60	40	170	2/6
A22	2.39	40	170	0/6
A23	2.18	40	170	0/6
A24	2.05	40	170	0/6
A25	1.91	40	170	0/6
B24	2.60	40	190	2/6
A26	2.39	40	190	0/6
A27	2.18	40	190	0/6
A28	2.05	40	190	0/6
A29	1.91	40	190	0/6
B25	2.60	40	200	1/6
A30	2.39	40	200	0/6
A31	2.18	40	200	0/6
A32	2.05	40	200	0/6
A33	1.91	40	200	0/6
B26	2.60	40	210	1/6
A34	2.39	55	150	0/6
A35	1.80	55	150	0/6

[0093] 分隔件的厚度为210μm以下、半值宽度W为2.4°以下、微粒在锌合金粉末中的全部颗粒中所占的比率为33质量%以上的电池A1～A35中，未见发生了内部短路的电池。电池A1～A35中，分隔件的厚度小至210μm以下，可以增加正负极的填充量。

[0094] 分隔件的厚度为210μm以下的电池B1～B16、B18～B26中，半值宽度W超过2.4°和/或微粒在锌合金粉末中的全部颗粒中所占的比率低于33质量%，可见发生了内部短路的电池。

[0095] 电池B17中，未发生内部短路，但分隔件的厚度大于210μm，因此，正负极的填充量减少。

[0096] 产业上的可利用性

[0097] 本公开的碱性干电池例如适合作为便携式音响设备、电子游戏、灯等的电源使用。

[0098] 附图标记说明

[0099] 1壳体

[0100] 2正极

[0101] 3负极

[0102] 4分隔件

[0103] 4a圆筒型的分隔件

[0104] 4b底部

[0105] 5垫片

[0106] 5a薄壁部

[0107] 6负极集电体

[0108] 7负极端子板

[0109] 8外壳标签

[0110] 9封口单元。

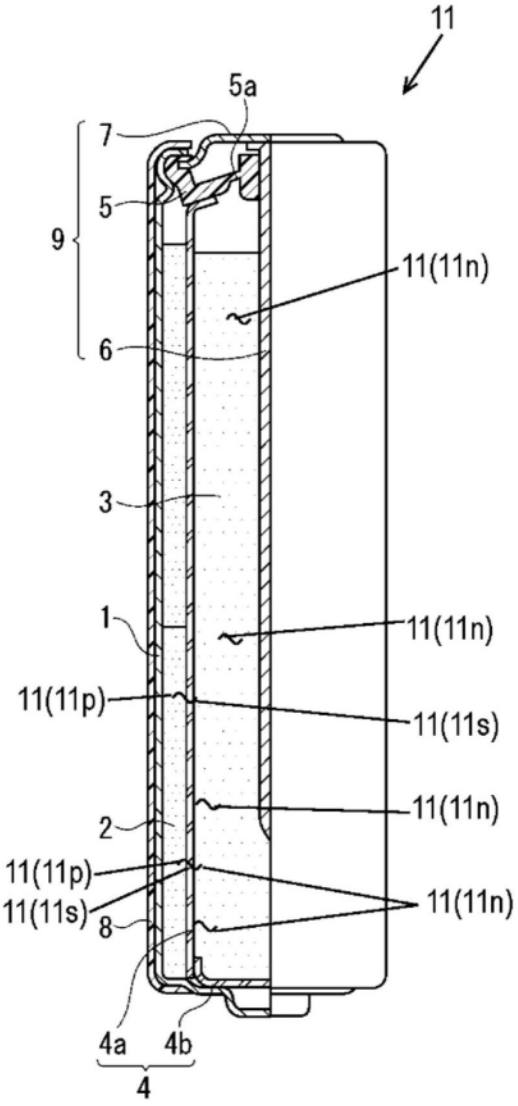

11
5a
7
5
9
11(11n)
6
3
1
11(11n)
11(11p)
11(11s)
11(11n)
2
11(11p)
11(11s)
11(11n)
8
4a
4b
4

图1