

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4904457号
(P4904457)

(45) 発行日 平成24年3月28日 (2012. 3. 28)

(24) 登録日 平成24年1月20日 (2012. 1. 20)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 M 4/54 (2006. 01)	HO 1 M 4/54
HO 1 M 4/06 (2006. 01)	HO 1 M 4/06 H
HO 1 M 4/52 (2010. 01)	HO 1 M 4/52

請求項の数 6 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2005-101167 (P2005-101167)	(73) 特許権者	506334182
(22) 出願日	平成17年3月31日 (2005. 3. 31)		DOWAエレクトロニクス株式会社
(65) 公開番号	特開2006-286234 (P2006-286234A)		東京都千代田区外神田四丁目14番1号
(43) 公開日	平成18年10月19日 (2006. 10. 19)	(74) 代理人	100076130
審査請求日	平成20年2月22日 (2008. 2. 22)		弁理士 和田 憲治
		(74) 代理人	100129470
			弁理士 小松 高
		(72) 発明者	田上 幸治
			東京都千代田区丸の内1丁目8番2号 同
			和鉱業株式会社内
		審査官	井上 能宏

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルカリ電池正極用材料及びその製造法並びにアルカリ電池正極材

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一般式 $A g_x N i_y O_2$ (ただし X/Y が 0.92 以下で 0.25 以上である) で表されるアルカリ電池正極用材料。

【請求項 2】

X線回折において $A g N i O_2$ ($X=Y=1$) の主ピークと同じ主ピークを有する 請求項 1 に記載のアルカリ電池正極用材料。

【請求項 3】

X線回折において $A g_2 O$ および $A g O$ のピークが現れない結晶である 請求項 2 に記載のアルカリ電池正極用材料。

【請求項 4】

X線回折において $N i (O H)_2$ および $N i O O H$ のピークが現れない結晶である 請求項 2 または 3 に記載のアルカリ電池正極用材料。

【請求項 5】

酸化銀 ($A g_2 O$) に 請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載の電池正極用材料を配合してなるアルカリ電池正極材。

【請求項 6】

$A g$ 塩と $N i$ 塩を水中で反応させて一般式 $A g_x N i_y O_2$ (ただし X/Y が 0.92 以下で 0.25 以上である) の化合物を析出させ、得られた殿物を液から分離したあと洗浄し、 $C O_2$ を含まない雰囲気中で乾燥する、請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載のアルカ

リ電池正極用材料の製造法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電池の正極用材料に関する。

【背景技術】

【0002】

従来より小型のアルカリ電池（通称ボタン電池）として、酸化銀電池が普及している。酸化銀電池は、正極活物質として酸化銀、負極活物質として亜鉛末、電解液としてアルカリ溶液例えばKOHやNaOHの水溶液を用いて構成される。酸化銀は放電容量が高いが酸化銀自身は絶縁体に近い抵抗値を示すので、黒鉛等の導電性物質を配合して正極合材に導電性を持たせているのが通常である。

10

【0003】

特許文献1～3は、銀とニッケルの複合酸化物であるAgNiO₂を電池の正極材料として使用することを開示している。例えば特許文献1では硝酸銀と硝酸ニッケルを当モル（モル比＝1／1）で反応させてAgNiO₂を合成しており、このAgNiO₂を正極材料とした電池では平坦な放電電圧曲線が得られると記載されている。特許文献2にはAgNiO₂の合成反応の最適化のための製法が記載されており、得られるAgNiO₂を正極材料とすると放電特性が安定した電池が得られると教示している。特許文献3には正極容器に酸化銀または二酸化マンガンとAgNiO₂と混合して装填したボタン電池が記載されている。

20

【特許文献1】特開昭57－849号公報

【特許文献2】特開平10－188975号公報

【特許文献3】米国特許公開US2002／0127469A1

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

前記の文献等によれば、AgNiO₂を電池の正極材料として使用すると高容量で放電特性の安定した電池を構成できる可能性が示されている。しかし、実際にはそのような技術は現実化していない。現状の酸化銀電池では、正極活物質として酸化銀を使用し、導電材として適量の黒鉛を酸化銀に配合しているのが通常である。

30

【0005】

その理由の一つとして、AgNiO₂は酸化銀より銀含有量が少ないという特徴を有するものの、実際にはその製造には複雑な工程を経る必要があり、しかも使用する酸化剤の原単価もかなりのコストに達するので、酸化銀と同等のスケールの設備で製造する場合、必ずしも安価な材料にはなり得なかった点が挙げられる。したがって、使用者側からすれば、AgNiO₂よりも安価で且つ導電性の優れた電池の正極用材料が望まれるところであった。

【0006】

したがって、本発明の課題は、AgNiO₂よりも安価に製造でき且つ良好な導電性を有する電池の正極用材料を提供することにある。

40

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、前記の課題解決のために多くの試験研究を行ってきたが、AgNiO₂よりも銀含有量が少ない領域でも良好な導電性をもち、しかも活物質としての特性を有する正極用材料に好適なAg_xNi_yO₂系の複合酸化物を見い出した。この複合酸化物は酸化銀に混合してペレットとする場合に、銀含有量が低い方が少量で良好な導電性を付与できるので、この点からも正極材料として好適である。

【0008】

すなわち本発明によれば、一般式Ag_xNi_yO₂（ただしX／Yは1より小さく、好ま

50

しくは0.92以下であり、0.25以上である)で表される電池正極用材料を提供する。この電池正極用材料は導電性化合物であり、X線回折において AgNiO_2 ($X=Y=1$)の主ピークと同じ主ピークを有し、代表的には Ag_2O および AgO のピークが現れずまた $\text{Ni}(\text{OH})_2$ および NiOOH のピークも現れない結晶からなる。この導電性化合物を酸化銀(Ag_2O)に適用配合することにより導電性と放電特性の優れた正極材を得ることができる。この導電性化合物を得るには、 Ag 塩と Ni 塩を水中で反応させて一般式 $\text{Ag}_x\text{Ni}_y\text{O}_2$ (ただし X/Y が1より小さく0.25以上)で表される化合物を析出させ、得られた殿物を液から分離したあと洗浄し、 CO_2 を含まない雰囲気中で乾燥する方法によって有利に製造できる。

【発明の効果】

10

【0009】

本発明の電池正極用材料は AgNiO_2 よりも安価で導電性がよく、活物質としての機能も備えるから、それ単独でも正極活物質として機能するほか、これを酸化銀に適量配合することによって低抵抗で放電特性の優れた安価な(酸化銀より銀含量の少ない)正極材を構成することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

本発明者らは、先述のとおり、 AgNiO_2 よりも Ni を過剰に含んでも AgNiO_2 と同様の結晶構造を有し、 AgNiO_2 と同様の放電特性を有する導電性化合物を見出した。この化合物は AgNiO_2 よりも Ag/Ni のモル比が1より小さいにも拘わらず AgNiO_2 と同等の結晶構造を有するので、一般式 $\text{Ag}_x\text{Ni}_y\text{O}_2$ ($X/Y < 1$)で表すことができる。 X/Y は好ましくは0.92以下であり、0.25以上である。

20

【0011】

この化合物は、 Ag —過剰 Ni デラホサイト型酸化物であると言える。本明細書ではこれを略して「 Ag —過剰 Ni 酸化物」と呼ぶ。 AgNiO_2 は、 AgCoO_2 などと同様に、 A を一価の金属、 B を三価の金属として ABO_2 で表されるデラホサイト型酸化物に包含されると見てよい。デラホサイト型酸化物は、 $\text{A}-\text{O}-\text{B}-\text{O}-$ の交互充填層の結晶構造を有しており、酸化物でありながら導電性を有する性質がある。本発明の Ag —過剰 Ni 酸化物は、 Ag と Ni の比率が1/1の等モルではなく、 Ni が過剰に存在する点でこれまでのデラホサイト型酸化物の定義からは外れる方向のものであるとも言えるが、同じ結晶構造を有し且つ良好な導電性を示すことが本発明により明らかとなった。なお、本発明者は Ag が過剰に存在した場合にも AgNiO_2 と同じ結晶構造を有し且つ良好な導電性を示すことを明らかにし、これを用いた電池正極用材料を先の特願2004-375474号明細書および図面に提案した。

30

【0012】

本発明の代表的な Ag —過剰 Ni 酸化物のX線回折パターン(後記実施例で得られた実施例3および4aのもの)を AgNiO_2 のそれ(比較例3)と対比して図1に示した。図1に見られるように、 Ag/Ni のモル比=0.6/1.40、すなわち $X/Y=0.43$ の実施例3の Ag —過剰 Ni 酸化物、および Ag/Ni のモル比=0.4/1.60、すなわち $X/Y=0.25$ の実施例4aの Ag —過剰 Ni 酸化物は、比較例3の AgNiO_2 と主ピークが一致しており、他のピークもほぼ一致している。本発明の Ag —過剰 Ni 酸化物では、デラホサイト型酸化物の $\text{A}-\text{O}-\text{B}-\text{O}-$ の交互充填層(本発明の化合物では $\text{Ag}-\text{O}-\text{Ni}-\text{O}-$ 層)における Ag レイヤーに Ni が固溶していることが考えられるが、 Ag^{+1} のイオン半径は Ni^{+3} のイオン半径の1.7倍程度であるので、 Ni の固溶範囲には自ずと限界があり、したがって、例えば図1において過剰 Ni 量の多い比較例6として示したものでは、 $2\theta=19^\circ$ 付近と 43° 付近に別のピークが現れており、他の相の混在が認められる。

40

【0013】

本発明の Ag — Ni 過剰酸化物はそれ単独でも正極活物質として使用できるが、酸化銀電池の正極活物質である酸化銀の一部を本発明の Ag —過剰 Ni 酸化物で置き換えること

50

によって、黒鉛等を特に配合しない場合でも、導電性が良く且つ性能の高い正極活物質が得られる。酸化銀中に配合するAg-過剰Ni酸化物量としては、当該酸化物中の銀含有量にもよるが、数重量%程度から導電性の向上に効果を示し始めるので、2重量%以上、好ましくは3重量%以上、さらに好ましくは5重量%以上とすればよい。

【0014】

図2は、酸化銀に対して本発明に従う $\text{Ag}_{0.8}\text{Ni}_{1.2}\text{O}_2$ の導電性化合物（後記の実施例のもの）を配合してペレットとした場合に、その混合比とペレットの抵抗率との関係をプロットしたものである（■印）が、混合比が25%に至るまで抵抗率の低下傾向が著しい。図2には、対照例として AgNiO_2 の導電性化合物（後記の比較例3のもの）を酸化銀に配合した場合（◆印）も示したが、この対照例に比べると本発明例のものは銀含量が少ないが、これを酸化銀に配合した場合の導電特性の改善効果は何ら遜色がない。図2の参考例（▲印）は、図1において他の相が現れた比較例6のものを酸化銀に配合した例を示しているが、この場合には抵抗率の低下傾向は緩やかであり、したがってこれを酸化銀に配合しても導電性の改善効果は低い。

10

【0015】

本発明に従うAg-過剰Ni酸化物は、Ag塩とNi塩を水中で反応させてNi過剰な銀ニッケル酸化物を析出させ、さらに酸化剤を投入して十分な熟成を行うことによって酸化銀や水酸化ニッケル等の副生を阻止し、Ag-過剰Ni酸化物単相の化合物として合成することができる。

【0016】

本発明者の経験によると、Ag塩とNi塩を水中で反応させてNi過剰な銀ニッケル酸化物を析出させた場合、この酸化物を通常の大気乾燥を行うと、粉体の色が茶色味を帯びたり、その銀含有から期待される放電容量が得られなかったりした。この原因は、Ni過剰な銀ニッケル酸化物は比表面積が高いために大気中の CO_2 を吸着し易いことにあることがわかった。Ni過剰な銀ニッケル酸化物と CO_2 とが反応すると炭酸銀が生成し、この炭酸銀はアルカリに溶解しやすい。このため、正極用材料に使用した場合には、アルカリ電解液に溶解し、セパレータの劣化による短絡や自己放電の原因となることが考えられる。炭酸銀の生成反応は湿式反応中よりも乾燥工程で進みやすく、乾燥工程において、粉体表面の微量な水分を介して熱エネルギーによって CO_2 と銀との反応が促進されるものと考えられる。従って、乾燥工程の雰囲気は極力 CO_2 との接触を避けるのが望ましく、実際には窒素やアルゴン等の不活性ガス中または脱炭酸エアール中に行なったり、真空中で行うのがよい。すなわち、前記の方法でAg-過剰Ni酸化物単相の化合物として湿式で合成したあと、得られた酸化物を液から分離して洗浄し、 CO_2 を含まない雰囲気中で乾燥することによって、放電特性の良好な電池用正極用材料が得られる。

20

30

【0017】

本発明に従うAg-過剰Ni酸化物は、「Agの無機酸塩」および「Niの無機酸塩」を酸化性のアルカリ水溶液中で次の手順で反応させるのがよい。

- (1) 「Agの無機酸塩」および「Niの無機酸塩」と、「水酸化アルカリ」とを水中で反応させて中和酸化物を得る。
- (2) 前記の中和反応の前または途中の液、若しくは得られた中和酸化物の懸濁液に酸化剤を添加して酸化処理する（金属イオンの価数を高める）。酸化剤は中和反応の前、途中または後において複数回添加するのが望ましい。
- (3) 酸化処理済酸化物を液から分離し、回収した酸化酸化物を水洗し、 CO_2 を含まない雰囲気中で乾燥し、得られた乾燥ケーキを解砕して粉体にする。

40

【0018】

中和反応に用いる水酸化アルカリとしては、水酸化ナトリウム（NaOH）や水酸化カリウム（KOH）を使用することができる。「Agの塩およびNiの塩」としては、これら各金属の硝酸塩、硫酸塩、塩酸塩またはリン酸塩等が使用可能であるが、各金属の硝酸塩または硫酸塩が好ましく、代表的には各金属の硝酸塩を使用することができる。例えば、硝酸銀（ AgNO_3 ）に対して、所望モル数の硝酸ニッケル $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2]$ を使用することができる。

50

【0019】

中和処理にあたってはアルカリ度は高い方がよく、例えば「Ag + Ni」に対して、モル比で5倍程度のアルカリが存在した方が反応が進み易い。反応温度は中和および酸化処理とも室温から100℃迄、好ましくは30～50℃で行うのがよい。攪拌については、中和および酸化の反応が均一に進行する程度の攪拌強度が必要である。また、中和反応および酸化反応が終了したあとも、所要温度で攪拌を保持して熟成処理を行う。

【0020】

反応に供する硝酸銀と硝酸ニッケルのAg / Niのモル比を変えることによって、最終化合物中のAg / Niの原子比、ひいては粒子中のAg / Niの原子比を0.25～1未満の範囲の任意の値に調節することができる。

10

【0021】

酸化処理は、酸化剤を用いて金属イオンの価数を上げることを内容とする処理であり、中和反応の開始時に酸化剤を添加しておいてもよく、中和の途中で酸化剤を添加しても、或いは中和殿物の懸濁液に酸化剤を添加してもよい。すなわち、中和処理と酸化処理は分離して行ってもよいし同時に行ってもよい。望ましくは、酸化処理を中和反応の前、途中または後の複数の段階に分けて実施するのがよい。酸化処理は攪拌下を実施するのがよいが、あまり温度が高すぎると酸化剤の分解が進むので100℃以下が好ましい。酸化剤としては、例えばKMnO₄、NaOCl、H₂O₂、K₂S₂O₈、Na₂S₂O₈またはオゾン等を使用することができるが、K₂S₂O₈、Na₂S₂O₈またはオゾンが望ましく、これらの酸化剤を使用することで過剰Ag - Ni酸化物粉体中の不純物が少なくできる。酸化剤の使用量は、前記の価数変化が充分に行える量とすることが必要である。具体的には、価数変化に対して当量以上、好ましくは2倍等量程度の酸化剤を添加するのがよい。

20

【実施例】

【0022】

以下に実施例を挙げるが、各例で得られた粉体の特性を評価した測定法について先ず説明する。

【0023】

〔粒径〕：ヘロス sympatec 社製のレーザー粒径測定器を用いて測定した。この測定法は高圧ガスで粒子を分散させてレーザー回折を行う乾式による粒径分析である。湿式法では試料と溶媒の親和性に大きく影響を受けるのに対して、この乾式法ではそのような影響を受けることなく粒径を測定できるので、本材料の場合には測定値に良好な再現性が現れた。この測定器は試料の分散圧を任意に調整できるが、本例では4.00barの分散圧とした。

30

〔X線回折〕：株式会社リガク製のX線回折装置を用いた。X線源としてはCu K α を用い、管電圧：50kV、電流：100mAで測定した。

〔比表面積〕：BET法による1点法で測定した。測定は100℃で10分の乾燥後の試料5gについて比表面積計（カンタクロム社製のカンタソープ Jr）を用いて行った。

〔化学分析〕：硫酸で溶解して滴定法を用いて化学分析した。

〔CO₂分析〕：JISR 9101の方法に従った。

【0024】

〔電池評価〕：放電容量の測定は3電極セルを構成して行った。正極合材としては、各例で得られた試料粉末95%とPTFE 5%との混合物（約100mg）を底面積1.77cm²の円形に成形し、この成形品をSUSメッシュの集電体上に圧着したものを使用した。参照極と負極は金属垂鉛板を使用し、電解液としては40% KOHを50mL使用した。測定は、電圧が1.2Vに達したときの放電容量を計測した。

40

〔抵抗率〕：各例の粉体試料を3t / cm²の圧力で断面積1cm²の円柱状のペレットに成形し、この円柱状ペレットの上下端に、ペレット断面積より大きな面積をもつ銅電極板を取付ける。この電極板二枚に挟まれたペレットをそのままSUS製の台にフラットに載せ、その上に、130kgfの荷重をもつSUS製の重しを載せる。この状態で各電極からインピダンス測定機にリード線をつなぎ、電極間の電気抵抗（ペレットの抵抗）を測定する。測定に際してはペレットを配置しない場合の抵抗値を予め求めておき、その値を装

50

置の抵抗として各例の測定値を補正した。

【0025】

〔成形密度〕：断面積 1 cm^2 のくり抜き穴が上下に貫通した金型（ダイス）に、そのくり抜き穴の径と同径をもつ台座を該くり抜き穴に挿入したあと、その上に粉体試料 1 g を装填する。さらに、その上からくり抜き穴の径と同径のポンチを挿入し、このポンチに 3 t の荷重を 3 分間かけて粉体試料を圧密する。得られた圧粉体の厚みと重量から成形密度を求める。

【0026】

〔比較例1〕

市販の電池正極に用いられているパウダータイプの酸化銀（同和鉱業株式会社製、平均粒径 $15\text{ }\mu\text{m}$ の Ag_2O ）を用いて、 Ag 含量、放電容量、成形密度、抵抗率の測定を行った。その結果を表1に示した。この酸化銀は Ag 含量から計算される酸化銀の純度が 99.9% 以上である。放電容量は 220 mAh/g であり、酸化銀の理論容量に近い値を示した。

10

【0027】

〔比較例2〕

市販の電池正極に用いられている顆粒タイプの酸化銀（同和鉱業株式会社製、平均粒径 $150\text{ }\mu\text{m}$ ）を用いて、 Ag 含量、成形密度、放電容量、抵抗率の測定を行い、その結果を表1に示した。放電容量や抵抗率は比較例1のものと同一値を示した。

【0028】

20

〔比較例3〕

本例は AgNiO_2 ($X/Y=1.0/1.0$) についての比較例である。

1リットルビーカーに、 0.5 リットルの純水、 3.0 mol の NaOH および 0.5 mol の過硫酸ソーダを投入し、液温を 30°C に調整した。この液に、銀 0.25 mol に相当する硝酸銀水溶液 1 リットルを 30 分間かけて投入し、 30°C に 1 時間保持した。

【0029】

この液に、ニッケル 0.25 mol に相当する硝酸ニッケル水溶液 1 リットルを 30 分かけて投入し、 30°C に 4 時間保持し、反応を終了した。反応スラリーをろ紙でろ過し、黒色ケーキを得た。このケーキを純水で十分に洗浄したあと、真空中 100°C で 12 時間かけて乾燥した。この乾燥品を乳鉢で解砕し、得られた黒色粉末を X 線回折で同定したところ、 AgNiO_2 であることが確認された。その X 線回折チャートを図1に示した。またこの粉末の評価試験の結果を表1に示した。

30

【0030】

〔実施例1a〕

本例は $\text{Ag}_x\text{Ni}_y\text{O}_2$ ($X/Y=0.96/1.04$) の例である。

1リットルビーカーに、 0.5 リットルの純水、 3.0 mol の NaOH および 0.25 mol の過硫酸ソーダを投入し、液温を 30°C に調整した。この液に、銀 0.24 mol に相当する硝酸銀水溶液 1 リットルを 30 分間かけて投入し、 30°C に 2 時間保持した。

【0031】

この液に、ニッケル 0.26 mol に相当する硝酸ニッケル水溶液 1 リットルを 30 分かけて投入し、 30°C に 2 時間保持し、次いでこの液に 0.25 mol の過硫酸ソーダを更に投入し、 30°C に 12 時間保持して反応を終了した。反応スラリーをろ紙でろ過し、黒色ケーキを得た。このケーキを純水で十分に洗浄したあと、真空中 100°C で 12 時間かけて乾燥した。この乾燥品を乳鉢で解砕し、得られた黒色粉末を X 線回折で同定したところ、比較例3の AgNiO_2 のピークと同様のピークが観測された。この粉末の評価試験の結果を表1に示した。

40

【0032】

〔実施例1b〕

本例は実施例1aの乾燥雰囲気を脱炭酸エアに代えた例である。

洗浄したケーキの乾燥雰囲気を真空から脱炭酸エアに代えた以外は実施例1aを繰り返す。

50

返した。脱炭酸エアは、モレキュラーシーブにエアを通過させることによって得た。得られた粉末の評価試験の結果を表1に示したが、粉体の CO_2 分析値および放電容量は実施例1aのものと同様の値となった。

【0033】

〔比較例4〕

本例は実施例1aの乾燥雰囲気を空气中に代えた例である。

洗浄したケーキの乾燥雰囲気を真空から大気に代えた以外は実施例1aを繰り返した。乾燥雰囲気の空気は脱炭酸などの処理を行わない通常の大気を用いた。得られた粉末の評価試験の結果を表1に示したが、粉体の CO_2 分析値が実施例1aおよび1bより増加して放電容量が低下している。

10

【0034】

〔実施例2〕

本例は $\text{Ag}_x\text{Ni}_y\text{O}_2$ ($X/Y=0.80/1.20$) の例である。

銀0.2 mol相当の硝酸銀とニッケル0.3 molに相当する硝酸ニッケルを使用した以外は実施例1aを繰り返した。得られた黒色粉末をX線回折で同定したところ、比較例3の AgNiO_2 のピークと同様のピークが観測された。この粉末の評価試験の結果を表1に示した。

【0035】

〔実施例3〕

本例は $\text{Ag}_x\text{Ni}_y\text{O}_2$ ($X/Y=0.60/1.40$) の例である。

20

銀0.15 mol相当の硝酸銀とニッケル0.35 molに相当する硝酸ニッケルを使用した以外は実施例1aを繰り返した。得られた黒色粉末をX線回折で同定したところ、図1に示したように、比較例3の AgNiO_2 のピークと同様のピークが観測され、酸化銀やニッケル水酸化物等のピークは見られない。この粉末の評価試験の結果を表1に示した。

【0036】

〔実施例4a〕

本例は $\text{Ag}_x\text{Ni}_y\text{O}_2$ ($X/Y=0.40/1.60$) の例である。

銀0.10 mol相当の硝酸銀とニッケル0.40 molに相当する硝酸ニッケルを使用した以外は実施例1aを繰り返した。得られた黒色粉末をX線回折で同定したところ、図1に示したように、比較例3の AgNiO_2 のピークと同様のピークが観測され、酸化銀やニッケル水酸化物等のピークは見られない。この粉末の評価試験の結果を表1に示した。

30

【0037】

〔実施例4b〕

本例は実施例4aの乾燥雰囲気を脱炭酸エアに代えた例である。

洗浄したケーキの乾燥雰囲気を真空から脱炭酸エアに代えた以外は実施例4aを繰り返した。脱炭酸エアは、モレキュラーシーブにエアを通過させることによって得た。得られた粉末の評価試験の結果を表1に示したが、粉体の CO_2 分析値および放電容量は実施例4aのものと同様の値となった。

【0038】

〔比較例5〕

本例は実施例4aの乾燥雰囲気を空气中に代えた例である。

40

すなわち、洗浄したケーキの乾燥雰囲気を真空から大気に代えた以外は実施例4aを繰り返した。乾燥雰囲気の空気は脱炭酸などの処理を行わない通常の大気を用いた。得られた粉末の評価試験の結果を表1に示したが、粉体の CO_2 分析値が実施例4aおよび1bより大幅に増加して放電容量も大きく低下している

【0039】

〔比較例6〕

本例は $\text{Ag}_x\text{Ni}_y\text{O}_2$ ($X/Y=0.20/1.80$) の例である。

銀0.05 mol相当の硝酸銀とニッケル0.45 molに相当する硝酸ニッケルを使用した以外は実施例1aを繰り返した。得られた黒色粉末をX線回折で同定したところ、図1に

50

示したように、 AgNiO_2 と同様のピークが観測されたが、 $2\theta = 43^\circ$ 付近および
 $2\theta = 19^\circ$ 付近に AgNiO_2 のものとは異なるピークが見られた。この粉末の評価試験
の結果を表1に示したが、実施例のものに比べると放電容量が低く、抵抗率も高い。

【0040】

【表 1】

		組成		粒径			BET	化学分析値		嵩密度	成形密度 (g/ml)	放電容量 (mAh/g) 1.2V終止	放電容量 (mAh/cc)	抵抗率 ($\Omega \cdot m$)
		Ag (x mol比)	Ni (y mol比)	x/y	平均粒径 (μm)	<3 μm (%)	>21 μm (%)	Ag (%)	CO2 (%)					
比較例1	酸化銀粉末	1.00	-	-	15			93.1		0.80	6.40	220	1408	>100000
比較例2	酸化銀顆粒	1.00	-	-	150			93.1		2.20	6.40	220	1408	>100000
比較例3	Ag-Ni酸化物	1.00	1.00	1.00	7	36	12	53.1	52.7	0.80	4.08	200	816	1.8
実施例1-a														
実施例1-b	実施例1の脱炭酸大気中	0.96	1.04	0.92	7									
比較例4	実施例1の大気中乾燥	0.96	1.04	0.92	7			50.9	0.12	0.76	3.92	195	765	1.4
実施例2									0.12					
実施例3		0.80	1.20	0.67	6	33	12	111.1	44.6	0.70	3.41	174	594	1.8
実施例4-a		0.60	1.40	0.43	7	30	18	153.3	35.7	0.60	2.92	151	441	2.6
実施例4-b	実施例4の窒素雰囲気乾燥	0.40	1.60	0.25	7	30	19	173.2	31.5	0.52	2.53	131	331	3.5
比較例5	実施例4の大気中乾燥	0.40	1.60	0.25					0.18			129		
									1.53			85		
比較例6		0.20	1.80	0.11	12	19	29	184	13.7	0.49	2.21	82	181	22.9

表1の結果から次のことが明らかである。

- (1) 本発明に従うAg-Ni過剰酸化物は、 AgNiO_2 よりも過剰のNiを含んでも AgNiO_2 と同じ結晶構造を有し、実施例1～4と比較例3の対比からわかるように、Ag含有量が低いにも拘わらずインピダンスが低く良好な導電材料として機能する。
- (2) しかも、このAg含有量が低い組成において、そのAg含有量に似合う放電容量を発現していることから、活物質としても機能する。
- (3) しかし、比較例6のように過剰Ni量が多くなりすぎると、 AgNiO_2 ものとは異なる相が現れて導電性も低下する。

【0042】

〔実施例5〕

本例は、導電性化合物としてのAg-Ni過剰酸化物を酸化銀に配合してペレット状の電池正極用材料を構成し、その抵抗率を調べたものである。

〔対照例〕として、比較例3で得られた AgNiO_2 を使用し、これを、比較例1の酸化銀に混合比を変えて配合してペレットとし、それらの抵抗率を測定した。その結果を表2に示した。表2には各ペレットのAg含有量（質量%）も併せて示した。

〔本発明例〕として、実施例2で得られた $\text{Ag}_{0.8}\text{Ni}_{1.20}\text{O}_2$ を使用し、これを、比較例1の酸化銀に混合比を変えて配合してペレットとし、それらの抵抗率を測定した。その結果を表2に示した。

〔参考例〕として、比較例6で得られた粉末を使用し、これを、比較例1の酸化銀に混合比を変えて配合してペレットとし、それらの抵抗率を測定した。その結果を表2に示した。表2の各抵抗率の変化を図2にプロットした。

【0043】

【表2】

酸化銀に対する混合量	対照例		本発明例		参考例	
	抵抗率($\Omega \cdot \text{m}$)	Ag含有量(%)	抵抗率($\Omega \cdot \text{m}$)	Ag含有量(%)	抵抗率($\Omega \cdot \text{m}$)	Ag含有量(%)
0% 酸化銀のみの場合	>100000	93	>100000	93	>100000	93
5%	73000	91	61000	91	45000	89
10%	5900	89	5300	88	5600	85
20%	37	85	9	83	1800	77
25%	10	83	2	81	900	73
30%	3	81	2	78	410	69
50%	2	73	2	69	100	53
100% 銀ニッケル酸化物単体	2	53	2	45	23	13

【0044】

表2および図2から、本発明例のAg-Ni過剰酸化物を酸化銀に配合したペレットは、 AgNiO_2 よりも低銀量でありながら AgNiO_2 と同等の導電性付与効果を示すことがわかる。参考例では、比較例6の粉末が導電性化合物以外の他相を含むので、本発明例のような優れた導電性付与効果を示さない。

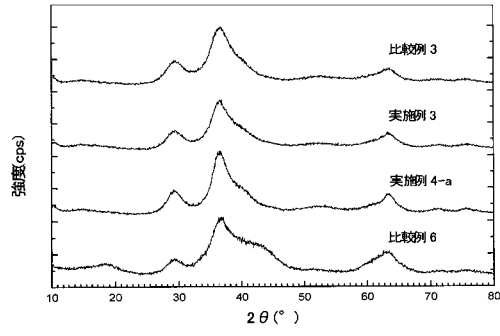
【図面の簡単な説明】

【0045】

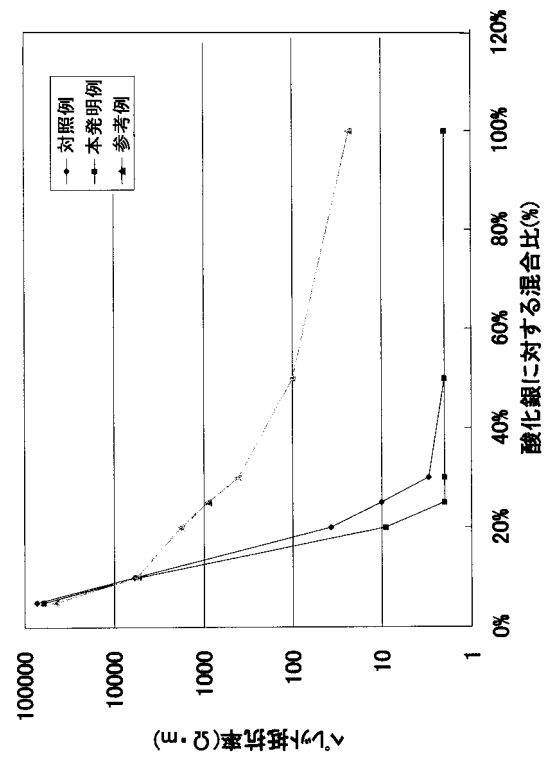
【図1】本発明に従う代表的なAg-Ni過剰酸化物のX線回折チャートを AgNiO_2 のそれと対比して示した図である。

【図2】酸化銀に本発明のAg-Ni過剰酸化物を配合した電池正極用材料の抵抗値の変化を示す図である。

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開昭60-105170 (JP, A)
特開2000-299103 (JP, A)
特開昭57-000849 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01M 4/00～ 4/62