

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5191253号  
(P5191253)

(45) 発行日 平成25年5月8日(2013.5.8)

(24) 登録日 平成25年2月8日(2013.2.8)

(51) Int. Cl.		F I
HO 1 M 4/06	(2006.01)	HO 1 M 4/06 E
HO 1 M 4/50	(2010.01)	HO 1 M 4/50
HO 1 M 4/62	(2006.01)	HO 1 M 4/62 C

請求項の数 3 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2008-64973 (P2008-64973)	(73) 特許権者	503025395
(22) 出願日	平成20年3月13日 (2008.3.13)		FDKエナジー株式会社
(65) 公開番号	特開2009-224077 (P2009-224077A)		静岡県湖西市鷺津614番地
(43) 公開日	平成21年10月1日 (2009.10.1)	(74) 代理人	100114605
審査請求日	平成23年3月3日 (2011.3.3)		弁理士 渥美 久彦
		(72) 発明者	野上 武男
			静岡県湖西市鷺津614番地 FDKエナ ジー株式会社内
		(72) 発明者	前橋 美希
			静岡県湖西市鷺津614番地 FDKエナ ジー株式会社内
		(72) 発明者	土田 雄治
			静岡県湖西市鷺津614番地 FDKエナ ジー株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルカリ電池用正極合剤及びアルカリ電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

正極活物質として二酸化マンガンを含有し、導電剤として黒鉛を含有するアルカリ電池用正極合剤において、二酸化マンガンの平均粒径が30 μm以上70 μm以下の範囲であり、黒鉛の平均粒径が60 μm以上280 μm以下の範囲であり、二酸化マンガンに対する黒鉛の平均粒径比が2.0以上4.0以下の範囲であることを特徴とするアルカリ電池用正極合剤。

【請求項2】

二酸化マンガンと黒鉛との重量比率が9:1~32:1の範囲であることを特徴とする請求項1に記載のアルカリ電池用正極合剤。

【請求項3】

請求項1または2に記載のアルカリ電池用正極合剤を用いたことを特徴とするアルカリ電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、アルカリ電池用正極合剤及びそれを使用したアルカリ電池に係り、特に正極活物質として二酸化マンガンを含有しかつ導電剤として黒鉛を含有するアルカリ電池用正極合剤及びそれを使用したアルカリ電池に関するものである。

【背景技術】

## 【0002】

従来の一般的なアルカリ電池は、有底円筒形の正極缶の内部に正極合剤、負極合剤、セパレータ等といった発電要素を収納し、その開口部を負極端子板、負極集電子及び封口ガasketからなる負極集電体で閉塞した構造を有している。また、アルカリ電池に使用される正極合剤は、正極活物質である二酸化マンガン、導電剤である黒鉛、バインダ、電解液等を混合、圧延、造粒することにより作製され、さらにこれを円筒状に成形することで正極合剤成形体とされる。黒鉛としては、天然黒鉛や人造黒鉛などが使用されているほか、放電特性の向上を目的として膨張化黒鉛などが使用されている（例えば特許文献1を参照）。

## 【0003】

ところで、アルカリ電池の製造コスト低減を実現するためには安価な正極合剤を使用する必要があり、一般的には大粒径の黒鉛を使用して正極合剤を作製することが望ましい。即ち、大粒径の黒鉛であれば、解砕、分級などの工程を削減でき、その分安価なものとなるからである。

【特許文献1】特開2005-216739号公報

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0004】

ところが、正極合剤における黒鉛を小粒径のものから大粒径のものに置き換えただけでは、以下のような問題が生じる。

## 【0005】

即ち、正極合剤成形体の加圧成形を行う際に、成形型内に正極合剤を高密度に充填できなくなり、結果として成形性が低下してしまう。従って、得られる正極合剤成形体における粒子の反応面積や接触面積が小さくなり、電気抵抗も大きくなってしまう。ゆえに、このような正極合剤成形体を使用したアルカリ電池では、放電特性の向上を図ることが困難になる。

## 【0006】

本発明は上記の課題に鑑みてなされたものであり、その目的は、コスト性及び成形性に優れたアルカリ電池用正極合剤を提供することにある。また、本発明の別の目的は、このような優れた正極合剤を用いることにより安価でかつ放電特性に優れたアルカリ電池を提供することにある。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0007】

上記課題を解決するための手段[1]～[3]を以下に列挙する。

## 【0008】

[1] 正極活物質として二酸化マンガンを含み、導電剤として黒鉛を含むアルカリ電池用正極合剤において、二酸化マンガンの平均粒径が30 $\mu$ m以上70 $\mu$ m以下の範囲であり、黒鉛の平均粒径が60 $\mu$ m以上280 $\mu$ m以下の範囲であり、二酸化マンガンに対する黒鉛の平均粒径比が2.0以上4.0以下の範囲であることを特徴とするアルカリ電池用正極合剤。従って、手段1によると、二酸化マンガンと黒鉛とにつき平均粒径及びその比率を好適化したことで、正極合剤の高密度充填が可能となり、成形性を向上させることができる。また、比較的大粒径であって安価な黒鉛を使用しているため、コスト性についても向上させることができる。

## 【0009】

[2] 二酸化マンガンと黒鉛との重量比率が9:1～32:1の範囲であることを特徴とする手段1に記載のアルカリ電池用正極合剤。従って、手段2によると、二酸化マンガンと黒鉛との重量比率も好適化したことで、コスト性及び成形性をより確実に向上させることができる。

## 【0010】

[3] 手段1または2に記載のアルカリ電池用正極合剤を用いたことを特徴とするアル

10

20

30

40

50

カリ電池。従って、手段3によると、このようにコスト性及び成形性に優れた正極合剤を用いることにより、安価でかつ放電特性に優れたアルカリ電池を実現することができる。

【発明の効果】

【0011】

以上詳述したように、請求項1、2に記載の発明によると、コスト性及び成形性に優れたアルカリ電池用正極合剤を提供することができる。請求項3に記載の発明によると、このような優れた正極合剤を用いることにより安価でかつ放電特性に優れたアルカリ電池を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

以下、本発明を具体化した一実施の形態のアルカリ電池11を図1に基づき詳細に説明する。

【0013】

図1に示されるように、本実施形態の筒型のアルカリ電池11を構成する正極缶21は、正極集電体を兼ねる有底円筒状の電池用金属部品であり、例えばニッケルめっき鋼板を深絞りプレス加工することで形成されている。正極缶21の内部空間には、発電要素30（即ち、正極合剤成形体31、セパレータ41及びゲル状負極合剤51）が装填可能となっている。正極缶21の内部には、中空円筒状に成形された複数個の正極合剤成形体31が縦積みかつ同心状に圧入装填されている。発電要素30の一部をなす正極合剤成形体31は、正極活物質、導電剤、バインダ等を混合した材料（即ち正極合剤）を中空円筒状に成形した部材である。これら正極合剤成形体31の内側には有底円筒状のセパレータ41が挿入されている。セパレータ41及び正極合剤成形体31中には、アルカリ電解液が浸潤されている。セパレータ41の中空部には、亜鉛合金粉末、ゲル化剤、アルカリ電解液などを混合してなるゲル状負極合剤51が充填されている。アルカリ電解液として、本実施形態では水酸化カリウム水溶液を用いている。亜鉛合金粉末として、本実施形態では数十～数百ppmのインジウム、ビスマス及びアルミニウムを含有するものを用いている。また、ゲル化剤としては、例えば、カルボキシメチルセルロース、ポリアクリル酸及びその塩類、アルギン酸ソーダ、エーテル化デンプン等が好適である。

正極缶21の開口部内面側には、負極端子板61と集電棒71と封口ガスカート81とを組み付けてなる電極用集電体60が配置されかつカシメ付けられている。その結果、正極缶21が液密的に封口されている。また、正極缶21の胴部外面側には外装ラベル23が貼り付けられている。

【0014】

この封口ガスカート81は中央部にボス部82を備えており、そのボス部82を貫通する断面円形状のボス孔82a内には集電棒71が挿通可能となっている。ボス部82の周囲には薄肉部を介して中間隔壁部85が形成され、さらにその外周部にはコ字状をなす屈曲部84を介して周縁パッキング部83が形成されている。この封口ガスカート81は、平面視で円形状を呈する合成樹脂製の部材であって、例えばナイロン等のようなポリアミド樹脂からなる射出成形部品である。なお、ポリアミド樹脂の代わりに、ポリプロピレン等のようなポリオレフィン樹脂等を用いてもよい。

【0015】

負極端子板61は導電性金属製の板材からなる。この負極端子板61は、外側面に平坦な端子面が形成された中央平板部と、この中央平板部の外周部に一体的に形成された環状凹部とを備えている。

【0016】

集電棒71は導電性金属からなる棒材であって、その先端部73がゲル状負極合剤51中に挿入配置されるようになっている。一方、集電棒71の基端部72は、ボス部82のボス孔82aに挿通されるとともに、負極端子板61の内面側中央部に対してスポット溶接等により固着されている。なお、本実施形態では、集電棒71を構成する母材としてスズめっき真鍮線を使用している。

10

20

30

40

50

## 【0017】

以上のように構成された集電体60は、正極缶21の開口部に配置されるとともに、開口部側の端部が周縁パッキング部83とともに径方向中心に向けて直角に折曲されている。その結果、集電体60が正極缶21の開口部に強固にかつ液密的に取り付けられている。

## 【0018】

ここで、本実施形態のアルカリ電池11にて使用される正極合剤成形体31は、正極活物質として二酸化マンガンを含有し、導電剤として黒鉛を含有した正極合剤を用いて形成されている。二酸化マンガンの平均粒径は30 $\mu\text{m}$ 以上70 $\mu\text{m}$ 以下の範囲、黒鉛の平均粒径は60 $\mu\text{m}$ 以上280 $\mu\text{m}$ 以下の範囲となるようにそれぞれ設定されている。また、二酸化マンガンに対する黒鉛の平均粒径比は2.0以上4.0以下の範囲となるように設定され、二酸化マンガンと黒鉛との重量比率は9:1~32:1の範囲となるように設定されている。

10

## 【0019】

使用する黒鉛については特に限定されないが、低コスト化の観点から、膨張化黒鉛よりも、天然黒鉛や人造黒鉛などといった非膨張化黒鉛を選択することが望ましい。

## 【0020】

正極合剤成形体31の電気抵抗( )は特に限定されないが、例えば0.10~0.50の範囲となるように設定されることが好ましい。なお、電気抵抗の測定方法として、例えば、特願2005-216739号公報に記載された「特定電気抵抗の測定方法」を採用することができる。

20

## 【0021】

以下、上述した実施形態をより具体化した実施例を説明する。

## 【実施例1】

## 【0022】

A. 評価用サンプルの作製及び評価試験の方法

## 【0023】

ここでは、まず、正極活物質である二酸化マンガ、導電剤である黒鉛、バインダであるポリアクリル酸、電解液である水酸化カリウム水溶液を混合、圧延、造粒することによりアルカリ電池用正極合剤を作製し、さらにこれを加圧成形して中空円筒状の正極合剤成形体31とした。このとき、各評価用サンプルについて、二酸化マンガ及び黒鉛の平均粒径(レーザー回折法により測定した平均粒径)をそれぞれ任意に変更した。また、二酸化マンガと黒鉛との重量比率(配合比)も任意に変更した。黒鉛としては、天然黒鉛、人造黒鉛または膨張化黒鉛を使用した。電池1本あたりの正極合剤充填量は全て同一になるようにした。

30

## 【0024】

そして次に、上記の正極合剤成形体31を用いて、下記の手順で単1形(LR20)のアルカリ電池11を作製した。まず、有底円筒形状の正極缶12内に正極合剤成形体31を装填し、その正極合剤成形体31の内側に有底円筒状に成形されたセパレータ41を装填した。次に、そのセパレータ41の中空部に、電解液である水酸化カリウム水溶液を注入するとともに、亜鉛合金粉末、ゲル化剤、水酸化カリウム水溶液を主材料とするゲル状負極合剤51を充填した。この後、発電要素30を収容した正極缶21の開口部を集電体60で封口し、アルカリ電池11の評価用サンプルとした。

40

## 【0025】

得られた評価用サンプルについては下記の条件で評価試験を行った。

(1) 正極合剤の成形性(各n=5としたときの平均値)

## 【0026】

一定重量(33g)の正極合剤を一定圧力(10t)で成形し、得られた成形体の密度を比較した。なお、密度が高いものほど成形性がよいものとした。

(2) 放電特性(各n=5としたときの平均値)

50

## 【0027】

温度を20 に設定し、2.2、1時間/日の条件で放電させ、終止電圧0.8Vに至るまでの時間を測定した。

## 【0028】

そして、従来例と比較して黒鉛コストが95%以下、正極合剤密度が98%以上、放電特性が98%以上であるものを、本発明における実施例として位置付けた。表1は、二酸化マンガンと黒鉛との重量比率を一定(15:1)にして、これらの平均粒径比を変更した場合の黒鉛コスト、正極合剤密度(正極合剤密度)、放電特性の結果を示す。表2は、二酸化マンガンと黒鉛との平均粒径比を一定(3.0)にして、これらの重量比率を変更した場合の黒鉛コスト、正極合剤密度(正極合剤密度)、放電特性の結果を示す。表中、

10

## B. 評価試験の結果

## 【表1】

試作例	平均粒径		黒鉛/ 二酸化 マンガン 粒径比	黒鉛 コスト 比較	正極合剤 成形性 (相対値) *各従来例=100*	LR20 放電特性 (相対値)	備考
	二酸化 マンガン ( $\mu\text{m}$ )	黒鉛 ( $\mu\text{m}$ )					
従来例1	30	30	1.0	×	100	100	コスト高
比較例1	30	55	1.8	△	100	100	コスト効果小
実施例1	30	60	2.0	◎	100	100	
実施例2	30	90	3.0	◎	100	100	
実施例3	30	120	4.0	◎	99	100	
比較例2	30	125	4.2	○	95	99	成形性低下
従来例2	50	50	1.0	×	100	100	コスト高
比較例3	50	95	1.9	△	100	100	コスト効果小
実施例4	50	100	2.0	◎	100	100	
実施例5	50	150	3.0	◎	99	100	
実施例6	50	200	4.0	◎	99	99	
比較例4	50	205	4.1	○	93	99	成形性低下
従来例3	70	70	1.0	×	100	100	コスト高
比較例5	70	135	1.9	△	99	100	コスト効果小
実施例7	70	140	2.0	◎	99	100	
実施例8	70	210	3.0	◎	98	99	
実施例9	70	280	4.0	◎	98	98	
比較例6	70	285	4.1	○	91	95	成形性・放電特性低下
(従来例1)	30	30	1.0	×	100	100	コスト高
(実施例1)	30	60	2.0	◎	100	100	
比較例7	25	60	2.4	○	97	101	成形性低下
比較例8	20	60	3.0	○	94	101	成形性低下
(従来例3)	70	70	1.0	×	100	100	コスト高
(実施例9)	70	280	4.0	◎	98	98	
比較例9	75	280	3.7	○	99	95	放電特性低下
比較例10	80	280	3.5	○	100	92	放電特性低下

20

30

40

## 【0029】

(1) 従来例1、比較例1・2・7・8、実施例1~3

## 【0030】

従来例1、比較例1・2・7・8、実施例1~3では、二酸化マンガンの平均粒径を3

50

0 μm、黒鉛の平均粒径の30 μm ~ 285 μmとした。その結果、二酸化マンガンに対する黒鉛の平均粒径比が2.0 ~ 4.0となる範囲で黒鉛のコスト低減効果があり、かつ成形性及び放電特性が従来例1と同等となった(実施例1 ~ 3)。これに対し、平均粒径比2.0未満の比較例1では、黒鉛の粒径が小さすぎて、十分なコスト低減効果が得られなかった。一方、平均粒径比4.0超の比較例2では、黒鉛の粒径が大きすぎて、成形性が低下した。なお、平均粒径比が2.0 ~ 4.0となる範囲であっても、二酸化マンガンの平均粒径が30 μm未満であると、成形性が低下した(比較例7・8)。

## 【0031】

(2) 従来例2、比較例3・4、実施例4 ~ 6

## 【0032】

従来例2、比較例3・4、実施例4 ~ 6では、二酸化マンガンの平均粒径を50 μm、黒鉛の平均粒径の50 μm ~ 205 μmとした。その結果、二酸化マンガンに対する黒鉛の平均粒径比が2.0 ~ 4.0となる範囲で黒鉛のコスト低減効果があり、かつ成形性及び放電特性が従来例2と同等となった(実施例4 ~ 6)。これに対し、平均粒径比2.0未満の比較例3では、黒鉛の粒径が小さすぎて、十分なコスト低減効果が得られなかった。一方、平均粒径比4.0超の比較例4では、黒鉛の粒径が大きすぎて、成形性が低下した。

## 【0033】

(3) 従来例3、比較例5・6・9・10、実施例7 ~ 9

## 【0034】

従来例3、比較例5・6・9・10、実施例7 ~ 9では、二酸化マンガンの平均粒径を70 μm、黒鉛の平均粒径の70 μm ~ 285 μmとした。その結果、二酸化マンガンに対する黒鉛の平均粒径比が2.0 ~ 4.0となる範囲で黒鉛のコスト低減効果があり、かつ成形性及び放電特性が従来例3と同等となった(実施例7 ~ 9)。これに対し、平均粒径比2.0未満の比較例5では、黒鉛の粒径が小さすぎて、十分なコスト低減効果が得られなかった。一方、平均粒径比4.0超の比較例6では、黒鉛の粒径が大きすぎて、成形性が低下した。なお、平均粒径比が2.0 ~ 4.0となる範囲であっても、二酸化マンガンの平均粒径が280 μm超であると、放電特性が低下した(比較例9・10)。

## 【表2】

試作例	配合比率(重量比)		黒鉛 コスト 比較	正極合剤 LR20		備考
	二酸化 マンガ	黒鉛 含有率 (%)		成形性 (相対値)	放電特性 (相対値)	
比較例11	8 : 1	11	△	102	96	コスト高、放電特性低下
実施例10	9 : 1	10	⊙	101	99	
(実施例5)	15 : 1	6.3	⊙	100	100	
実施例11	32 : 1	3.0	⊙	98	99	
比較例12	33 : 1	2.9	○	96	95	成形性、放電特性低下

## 【0035】

(4) 比較例11・12、実施例5・10・11

## 【0036】

比較例11・12、実施例5・10・11では、二酸化マンガ(平均粒径30 μm ~ 70 μm)と黒鉛(平均粒径90 μm ~ 210 μm)との重量比率(配合比率)を8 : 1 ~ 33 : 1の範囲内で設定した。言い換えると、黒鉛配合率を2.9重量% ~ 11重量%の範囲内で設定した。その結果、配合比率が9 : 1未満(黒鉛含有率10重量%超)の比較例11では、黒鉛による十分なコスト低減効果が得られず、二酸化マンガ量の減少により放電特性も低下した。また、配合比率が32 : 1超(黒鉛含有率3.0重量%未満)

の比較例 1 2 では、正極合剤の成形性が低下して導電性の低下を来たしたため、放電特性も低下した。

### C. 結論

#### 【 0 0 3 7 】

従って、上記各実施例によれば、二酸化マンガンと黒鉛とにつき平均粒径及びその比率を好適化したことで、正極合剤の高密度充填が可能となり、成形性を向上させることができる。また、比較的大粒径であって安価な黒鉛を使用しているため、コスト性についても向上させることができる。以上の結果、大粒径黒鉛を使用しているにもかかわらず、コスト性及び成形性の両方に優れたアルカリ電池用正極合剤を実現することができる。また、このように優れた正極合剤からなる正極合剤成形体 3 1 を用いることにより、安価でかつ放電特性に優れたアルカリ電池 1 1 を実現することができる。

10

#### 【 0 0 3 8 】

なお、本発明の実施の形態は以下のように変更してもよい。

#### 【 0 0 3 9 】

・上記実施形態では、本発明を LR 2 0 ( 単 1 形 ) の円筒形アルカリ電池に具体化した。が、他のタイプの円筒形アルカリ電池、例えば、LR 1 4 ( 単 2 形 )、LR 6 ( 単 3 形 )、LR 0 3 ( 単 4 形 )、LR 1 ( 単 5 形 ) などに具体化してもよい。

#### 【 0 0 4 0 】

・上記実施形態では、アルカリ電池用正極合剤をあらかじめ中空円筒状に成形して正極合剤成形体 3 1 を作製し、これを正極缶 2 1 内に装填することでアルカリ電池 1 1 を作製したが、これとは異なる製造方法を採用してもよい。例えば、正極缶 2 1 内に未成形のアルカリ電池用正極合剤を入れ、この状態で正極合剤を突き固めて中空円筒状にする、という方法でもよい。

20

#### 【 0 0 4 1 】

・封口ガスケット 8 1 の構造は上記実施形態に限定されず、これとは異なる構造を有する封口ガスケットを使用しても勿論構わない。

#### 【 0 0 4 2 】

次に、特許請求の範囲に記載された技術的思想のほかに、前述した実施の形態によって把握される技術的思想を以下に列挙する。

#### 【 0 0 4 3 】

( 1 ) 手段 1 乃至 3 のいずれか 1 項において、二酸化マンガンの平均粒径及び黒鉛の平均粒径の値が、レーザー回折法による測定値であること。

30

#### 【 0 0 4 4 】

( 2 ) 手段 1 乃至 3、思想 1 のいずれか 1 項において、前記黒鉛は非膨張性黒鉛であること。

#### 【 0 0 4 5 】

( 3 ) 手段 1 乃至 3、思想 1、2 のいずれか 1 項において、前記アルカリ電池用正極合剤は中空円筒状に成形された成形体 ( 成形合剤 ) であること。

#### 【 図面の簡単な説明 】

#### 【 0 0 4 6 】

【 図 1 】 本発明を具体化した実施形態のアルカリ電池を示す断面図。

40

#### 【 符号の説明 】

#### 【 0 0 4 7 】

1 1 ... アルカリ電池

3 1 ... 正極合剤成形体



---

フロントページの続き

審査官 富士 美香

- (56)参考文献 特開平10-302793(JP,A)  
特開平08-167413(JP,A)  
特開2007-188714(JP,A)  
特開平10-154509(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M	4/06
H01M	4/50
H01M	4/62