

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4265738号  
(P4265738)

(45) 発行日 平成21年5月20日 (2009. 5. 20)

(24) 登録日 平成21年2月27日 (2009. 2. 27)

(51) Int. Cl.

F 1

H O 1 M 4/62 (2006. 01)

H O 1 M 4/62 C

H O 1 M 4/06 (2006. 01)

H O 1 M 4/06 D

H O 1 M 6/08 (2006. 01)

H O 1 M 4/06 U

H O 1 M 6/08 A

請求項の数 2 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2002-302450 (P2002-302450)  
 (22) 出願日 平成14年10月17日 (2002. 10. 17)  
 (65) 公開番号 特開2004-139806 (P2004-139806A)  
 (43) 公開日 平成16年5月13日 (2004. 5. 13)  
 審査請求日 平成17年4月18日 (2005. 4. 18)

(73) 特許権者 000005810  
 日立マクセル株式会社  
 大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号  
 (74) 代理人 100078064  
 弁理士 三輪 鐵雄  
 (74) 代理人 100115901  
 弁理士 三輪 英樹  
 (72) 発明者 菅原 久典  
 大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立  
 マクセル株式会社内  
 (72) 発明者 玉腰 博美  
 大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立  
 マクセル株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルカリ電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

オキシ水酸化ニッケルを正極活物質として含有する正極合剤、亜鉛を負極活物質として含有するゲル状負極およびアルカリ水溶液からなる電解液を有するアルカリ電池であって、前記正極合剤が、平均粒径  $0.5 \sim 3 \mu\text{m}$  の黒鉛を正極活物質 100 質量部に対して 2 ~ 8 質量部含有することを特徴とするアルカリ電池。

【請求項 2】

正極合剤が、ポリテトラフルオロエチレンを正極活物質 100 質量部に対して 0.1 ~ 7 質量部含有することを特徴とする請求項 1 記載のアルカリ電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、アルカリ電池に関し、さらに詳しくは、オキシ水酸化ニッケルを正極活物質として含有し、亜鉛を負極活物質として含有するアルカリ電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、アルカリ電池としては、二酸化マンガンを正極活物質として用いたアルカリマンガン電池が主流を占めていたが、このアルカリマンガン電池では、電池性能の向上を図るため、正極合剤中に黒鉛を添加することが行われていた（例えば、特許文献 1 参照）。

【0003】

## 【特許文献 1】

特開平 7 - 1 4 2 0 6 0 号公報 ( 第 3 頁第 3 欄 )

## 【 0 0 0 4 】

また、近年、高出力・重負荷用途にオキシ水酸化ニッケルを正極活物質として用いたアルカリ電池が開発されており、その場合においても、正極合剤の調製にあたって黒鉛を添加することが行なわれている ( 例えば、特許文献 2 参照 ) 。

## 【 0 0 0 5 】

## 【特許文献 2】

特開 2 0 0 2 - 8 3 5 9 9 号公報 ( 第 1 頁 )

## 【 0 0 0 6 】

しかしながら、上記特開 2 0 0 2 - 8 3 5 9 9 号公報では、黒鉛だけでは十分な導電性を付与することができないため、酸化コバルトや酸化インジウムなどの導電性金属酸化物を添加しているが、その導電性金属酸化物の添加に伴って活物質のオキシ水酸化ニッケルの充填量が減少し、容量が低下するという問題があった。

## 【 0 0 0 7 】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記のような従来のオキシ水酸化ニッケルを正極活物質として用いたアルカリ電池における問題点を解決し、重負荷放電特性が優れたアルカリ電池を提供することを目的とする。

## 【 0 0 0 8 】

## 【課題を解決するための手段】

本発明は、オキシ水酸化ニッケルを正極活物質として含有する正極合剤、亜鉛を負極活物質として含有するゲル状負極およびアルカリ水溶液からなる電解液を有するアルカリ電池において、前記正極合剤に平均粒径 0 . 5 ~ 3  $\mu$ m の黒鉛を正極活物質 1 0 0 質量部に対して 2 ~ 8 質量部含有させることによって、前記課題を解決したものである。

## 【 0 0 0 9 】

## 【発明の実施の形態】

本発明においては、前記のように、正極合剤に平均粒径 0 . 5 ~ 3  $\mu$ m の黒鉛を正極活物質 1 0 0 質量部に対して 2 ~ 8 質量部含有させるが、これは次の理由に基づいている。すなわち、まず、黒鉛の平均粒径に関して述べると、黒鉛の平均粒径が 0 . 5  $\mu$ m より小さい場合は、正極合剤の成形体で構成される正極の強度が不十分になって、貯蔵中などに正極が膨潤して正極活物質と黒鉛との接触が十分に保てなくなって重負荷放電特性を十分に向上させることができず、また、黒鉛の平均粒径が 3  $\mu$ m より大きい場合は、黒鉛と正極活物質との接触面積が不十分になって、重負荷放電特性の向上効果が十分に発現しないためである。また、前記黒鉛の含有量に関して説明すると、黒鉛の含有量が正極活物質 1 0 0 質量部に対して 2 質量部より少ない場合は、正極合剤に十分な導電性を付与することができないため電池性能が低下し、また、8 質量部より多い場合は、正極活物質の充填量が低下して高容量化を達成できなくなるからである。

## 【 0 0 1 0 】

本発明においては、正極合剤に平均粒径 0 . 5 ~ 3  $\mu$ m の黒鉛を正極活物質 1 0 0 質量部に対して 2 ~ 8 質量部含有させるが、それ以外は従来と同様の構成を採用することができる。ただし、後に詳述するように正極合剤中にポリテトラフルオロエチレンを正極活物質 1 0 0 質量部に対して 0 . 1 ~ 7 質量部含有させることが好ましい。

## 【 0 0 1 1 】

正極の作製にあたっては、オキシ水酸化ニッケルを含む正極活物質に、前記のように平均粒径 0 . 5 ~ 3  $\mu$ m の黒鉛を正極活物質 1 0 0 質量部に対して 2 ~ 8 質量部と、必要に応じてバインダーを加えて乾式混合した後、さらにアルカリ水溶液を加えて湿式混合して、アルカリ水溶液を含んだ状態で正極合剤を調製し、そのアルカリ水溶液を含む正極合剤を加圧成形するか、あるいは前記正極活物質と前記黒鉛とバインダーとを混合してアルカリ水溶液を含まない正極合剤を調製し、そのアルカリ水溶液を含まない正極合剤を加圧成

10

20

30

40

50

形することが行われ、その正極合剤の成形体が正極として用いられる。ただし、正極の作製方法は、上記例示の方法に限られることなく、他の方法によってもよい。

【0012】

そして、上記正極合剤の調製にあたって、バインダーとしてポリテトラフルオロエチレンを用い、そのポリテトラフルオロエチレンを正極活物質100質量部に対して0.1~7質量部の割合で含有させると、正極合剤の成形体で構成される正極の強度が向上し、また、高温貯蔵においても正極の膨潤が抑制されて、重負荷放電特性および高温貯蔵特性が向上するので好ましい。

【0013】

また、正極合剤の調製にあたって、正極活物質としては、オキシ水酸化ニッケルを単独で用いる以外に、二酸化マンガンなどの金属酸化物をオキシ水酸化ニッケルと併用することができる。上記のように金属酸化物をオキシ水酸化ニッケルと併用する場合、金属酸化物の占める量は全正極活物質中（すなわち、オキシ水酸化ニッケルと金属酸化物との合計中）30質量%以下にすることが好ましいが、80質量%程度になっても使用することができる。

10

【0014】

ゲル状負極は従来構成のものでもよく、例えば、負極活物質としての亜鉛と、アルカリ水溶液からなる電解液と、ゲル化剤とを混合することによって調製される。また、電解液としては、例えば、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウムなどのアルカリ金属の水酸化物の水溶液を用いることができ、セパレータとしては、例えば、ビニロンとレーヨンを主体とする不織布、ビニロン・レーヨン不織布、ポリアミド不織布、ポリオレフィン・レーヨン不織布、ビニロン紙、ビニロン・リントーパルプ紙、ビニロン・マーセル化パルプ紙などを用いることができる。

20

【0015】

【実施例】

つぎに、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明する。ただし、本発明はそれらの実施例のみに限定されるものではない。なお、以下の実施例などにおいて、溶液などの濃度を示す%はいずれも質量基準によるものである。

【0016】

実施例1

30

正極活物質としてのオキシ水酸化ニッケル100質量部、平均粒径1 $\mu$ mの黒鉛3質量部およびポリテトラフルオロエチレン粉末0.5質量部を攪拌機で乾式混合し、これに水酸化カリウムを5.6%と酸化亜鉛を2.9%含むアルカリ水溶液6質量部を加えて湿式混合し、得られた混合物をプレス・粉碎を経たのち造粒して顆粒状正極合剤を得た。この顆粒状正極合剤を金型で成形し、円筒状の正極合剤の成形体からなる正極を得た。

【0017】

得られた円筒形正極を単3形の電池缶内に挿入した後、ビニロンとレーヨンを主体とする不織布からなる公知のアルカリ電池用セパレータを筒形に巻いて前記の円筒形正極の内部に接触するように収納した後、電解液として水酸化カリウム水溶液を30%含みかつ酸化亜鉛を2%含むアルカリ水溶液をセパレータの繊維の隙間に完全に染み渡るように注入した。

40

【0018】

ゲル状負極は以下に示すように作製した。前記の水酸化カリウムを30%含みかつ酸化亜鉛を2%含むアルカリ水溶液からなる電解液47.2質量部にポリアクリル酸ナトリウム0.57質量部とポリアクリル酸0.35質量部を加え、一晩放置してゲル状にした。このようにして得られたゲル状電解液をよく混合し、その中にガスアトマイズ法で作製した35メッシュから200メッシュの粒度分布を持つ亜鉛粉末100質量部を添加し、さらによく混合してゲル状負極を得た。このようにして得られたゲル状負極を脱泡した後、上記円筒状セパレータの内周側の空間内に充填し、以後、常法に準じて封口を行い、図1に示す構造で単3形のアルカリ電池を作製した。

50

## 【 0 0 1 9 】

ここで、図 1 に示す電池について説明すると、前記の正極 1 は端子付きの正極缶 2 内に収納されており、この正極缶 2 内の正極 1 の内周側にはセパレータ 3 を介して前記の構成からなるゲル状負極 4 が充填されている。そして、5 は負極集電体、6 は封口体、7 は金属ワッシャー、8 は樹脂ワッシャー、9 は絶縁キャップ、10 は負極端子板、11 は樹脂外装体であるが、負極集電体 5 以降のものは、いずれも公知の構成からなるものである。

## 【 0 0 2 0 】

## 実施例 2

平均粒径  $1\ \mu\text{m}$  の黒鉛に代えて、平均粒径  $3\ \mu\text{m}$  の黒鉛を用いた以外は、実施例 1 と同様にして単 3 形のアルカリ電池を作製した。

10

## 【 0 0 2 1 】

## 実施例 3

平均粒径  $3\ \mu\text{m}$  の黒鉛の含有量を正極活物質 100 質量部に対して 5 質量部にした以外は、実施例 2 と同様にして単 3 形のアルカリ電池を作製した。

## 【 0 0 2 2 】

## 実施例 4

平均粒径  $3\ \mu\text{m}$  の黒鉛の含有量を正極活物質 100 質量部に対して 7 質量部にした以外は、実施例 2 と同様にして単 3 形のアルカリ電池を作製した。

## 【 0 0 2 3 】

## 比較例 1

平均粒径  $1\ \mu\text{m}$  の黒鉛に代えて、平均粒径  $10\ \mu\text{m}$  の黒鉛を用いた以外は、実施例 1 と同様にして単 3 形のアルカリ電池を作製した。

20

## 【 0 0 2 4 】

## 比較例 2

平均粒径  $3\ \mu\text{m}$  の黒鉛の含有量を正極活物質 100 質量部に対して 12 質量部にした以外は、実施例 1 と同様にして単 3 形のアルカリ電池を作製した。

## 【 0 0 2 5 】

## 比較例 3

平均粒径  $1\ \mu\text{m}$  の黒鉛に代えて、平均粒径  $8\ \mu\text{m}$  の黒鉛を用いた以外は、実施例 1 と同様にして単 3 形のアルカリ電池を作製した。

30

## 【 0 0 2 6 】

## 比較例 4

平均粒径  $3\ \mu\text{m}$  の黒鉛の含有量を正極活物質 100 質量部に対して 10 質量部にした以外は、実施例 1 と同様にして単 3 形のアルカリ電池を作製した。

## 【 0 0 2 7 】

## 比較例 5

平均粒径  $1\ \mu\text{m}$  の黒鉛に代えて、平均粒径  $0.1\ \mu\text{m}$  の黒鉛を用いた以外は、実施例 1 と同様にして単 3 形のアルカリ電池を作製した。

## 【 0 0 2 8 】

## 比較例 6

平均粒径  $3\ \mu\text{m}$  の黒鉛の含有量を正極活物質 100 質量部に対して 1 質量部にした以外は、実施例 1 と同様にして単 3 形のアルカリ電池を作製した。

40

## 【 0 0 2 9 】

上記実施例 1 ~ 4 の電池および比較例 1 ~ 6 の電池のそれぞれ 10 個ずつについて、1 分間隔で 1 A のパルス電流を 10 秒間流すパルス放電試験を行い、1 A のパルス電流が流れた時点の電圧が  $1.0\ \text{V}$  以下に低下するまでに要するパルス放電の回数を測定して、それぞれ 10 個ずつについての平均値を求め、パルス放電特性を評価した。その結果を表 1 に示す。ただし、表 1 への表示にあたっては、比較例 1 の電池のパルス放電回数を 100 としたときの指数で示す。すなわち、実施例 1 ~ 4 の電池および比較例 2 ~ 6 の電池のパルス放電回数を比較例 1 の電池のパルス放電回数を 100 としたときの比率で示す。また、

50

表 1 には正極合剤に含有させた黒鉛の平均粒径および黒鉛の正極活物質 100 質量部に対する含有量についても示す。

【 0 0 3 0 】

【表 1】

	黒 鉛		パルス放電回数 (比較例 1 を 100 とする指数)
	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	正極活物質 100 質量部に対する含有量 (質量部)	
実施例 1	1	3	131
実施例 2	3	3	119
実施例 3	3	5	115
実施例 4	3	7	107
比較例 1	10	3	100
比較例 2	3	12	94
比較例 3	8	3	105
比較例 4	3	10	102
比較例 5	0.1	3	102
比較例 6	3	1	102

【 0 0 3 1 】

表 1 に示す結果から明らかなように、実施例 1 ~ 4 の電池は、比較例 1 ~ 6 の電池に比べて、1 A という重負荷でのパルス放電回数が多く、重負荷放電特性が優れていた。

【 0 0 3 2 】

実施例 5

正極活物質としてのオキシ水酸化ニッケル 100 質量部と、平均粒径  $1\ \mu\text{m}$  の黒鉛 3 質量部とを攪拌機で乾式混合し、これに水酸化カリウムを 56% と酸化亜鉛を 2.9% 含むアルカリ水溶液 6 質量部を加えて湿式混合し、得られた混合物をプレス・粉碎を経たのち造粒して顆粒状正極合剤を得た。この顆粒状正極合剤を金型で成形し、円筒状の正極合剤の成形体からなる正極を得た。

【 0 0 3 3 】

上記のようにして得られた正極を用いた以外は、実施例 1 と同様にして単 3 形のアルカリ電池を作製した。

【 0 0 3 4 】

実施例 6

実施例 5 における正極合剤の調製にあたって、ポリテトラフルオロエチレンを 1 質量部 (正極活物質 100 質量部に対して 1 質量部) 添加した以外は、実施例 1 と同様にして単 3 形のアルカリ電池を作製した。

【 0 0 3 5 】

## 実施例 7

ポリテトラフルオロエチレンの添加量を 1 質量部から 2 質量部に変更した以外は、実施例 6 と同様にして単 3 形のアルカリ電池を作製した。

【 0 0 3 6 】

## 実施例 8

ポリテトラフルオロエチレンの添加量を 1 質量部から 7 質量部に変更した以外は、実施例 6 と同様にして単 3 形のアルカリ電池を作製した。

【 0 0 3 7 】

上記実施例 5 ～ 8 の電池について実施例 1 と同様にパルス放電回数を調べた結果を表 2 に示す。ただし、これら実施例 5 ～ 8 の電池のパルス放電回数の表 2 への表示にあたっては、前記実施例 1 の場合などと同様に、比較例 1 の電池のパルス放電回数を 1 0 0 としたときの指数で示す。

【 0 0 3 8 】

また、上記とは別に、前記実施例 1 の電池と実施例 5 ～ 8 の電池を各 2 0 個ずつ用意し、まず、そのうちの 1 0 個ずつの電池を 1 A の放電電流で放電させて 0 . 9 V になるまでの放電時間を測定し、その平均時間を貯蔵前の放電時間とし、次に、残りの 1 0 個ずつの電池を 6 0 °C の恒温槽中に 2 0 日間貯蔵し、取り出してから 1 日室温で冷却後、同じく 1 A の放電電流で放電させて 0 . 9 V 以下になるまでの放電時間を測定し、その平均時間を貯蔵後の放電時間とし、貯蔵前の放電時間に対する貯蔵後の放電時間の割合を容量保持率として求め、高温での電池の貯蔵特性を評価した。その結果を表 2 に示す。ただし、表 2 への表示にあたっては、それらの電池の記載順序をポリテトラフルオロエチレンの含有量の少ないものの順、すなわち、正極合剤にポリテトラフルオロエチレンを含有させていない実施例 5 の電池、ポリテトラフルオロエチレンを 0 . 5 質量部含有させた実施例 1 の電池、ポリテトラフルオロエチレンを 1 質量部含有させた実施例 6 の電池、ポリテトラフルオロエチレンを 2 質量部含有させた実施例 7 の電池、ポリテトラフルオロエチレンを 7 質量部含有させた実施例 8 の電池の順にして示す。

【 0 0 3 9 】

【表 2】

	ポリテトラフルオロエチレン の正極活物質 1 0 0 質量部に 対する含有量 (質量部)	パルス放電回数 (比較例 1 を 1 0 0 とする指数)	貯蔵後の容量 保持率 (%)
実施例 5	0	1 1 0	6 5
実施例 1	0 . 5	1 3 1	8 3
実施例 6	1	1 2 4	8 4
実施例 7	2	1 1 9	8 5
実施例 8	7	1 1 3	8 7

【 0 0 4 0 】

表 2 に示す結果から明らかなように、ポリテトラフルオロエチレンを含有させていない実施例 5 の電池より、ポリテトラフルオロエチレンを含有させた実施例 1 および実施例 6 ～ 8 の電池の容量保持率が高く貯蔵特性が優れていた。

【 0 0 4 1 】

すなわち、ポリテトラフルオロエチレンを含有させた実施例 1 および実施例 6 ～ 8 の電池

は、ポリテトラフルオロエチレンを含有させていない実施例 5 の電池に比べて、60 という高温で 20 日間貯蔵後の 1 A という重負荷放電での容量保持率が高く、高温貯蔵後の重負荷放電でも良好な放電特性を示し、高温貯蔵特性が優れていた。

【0042】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、重負荷放電特性が優れたアルカリ電池を提供することができる。また、正極合剤にポリテトラフルオロエチレンを含有させることにより、高温貯蔵特性を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

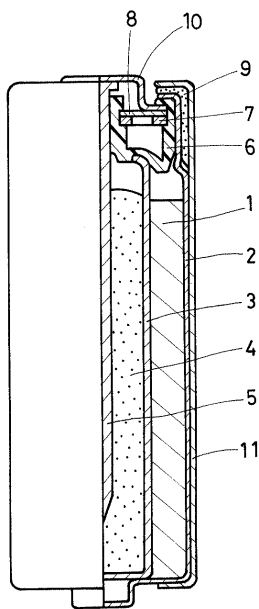
【図 1】本発明に係るアルカリ電池の一例を模式的に示す部分縦断面図である。

10

【符号の説明】

- 1 正極（正極合剤成形体）
- 4 ゲル状負極

【図 1】



---

フロントページの続き

(72)発明者 佐藤 淳

大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マクセル株式会社内

審査官 富士 美香

(56)参考文献 特開2003-017079(JP,A)

特開2000-251926(JP,A)

特開2000-251924(JP,A)

特開2002-008650(JP,A)

特開2001-325954(JP,A)

特開2003-123762(JP,A)

特開2002-083599(JP,A)

特開2002-246018(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/62

H01M 4/06

H01M 6/08