(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2023年8月24日(24.08.2023)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2023/157469 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/06 (2006.01) *H01M 6/08* (2006.01)
H01M 4/42 (2006.01) *H01M 50/44* (2021.01)
H01M 4/50 (2010.01) *H01M 50/489* (2021.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2022/047540

(22) 国際出願日： 2022年12月23日(23.12.2022)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2022-024605 2022年2月21日(21.02.2022) JP

(71) 出願人:パナソニックＩＰマネジメント株式会社(**PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒5406207 大阪府大阪市中央区城見２丁目１番６１号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 布目 潤 (**NUNOME Jun**). 藤吉 聡 (**FUJIYOSHI Satoshi**).

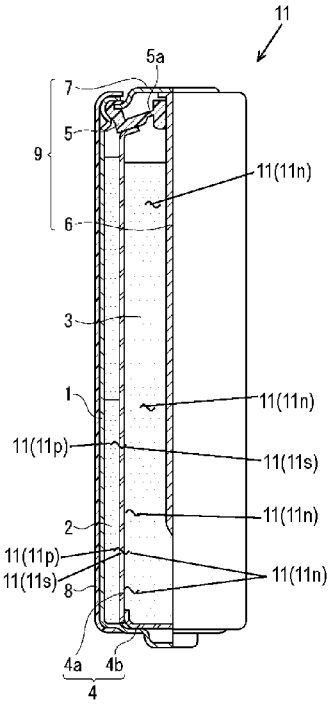
(74) 代理人: 鎌田 健司, 外 (**KAMATA Kenji** et al.); 〒5406207 大阪府大阪市中央区城見２丁目１番６１号 パナソニックＩＰマネジメント株式会社内 Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,

(54) **Title:** ALKALINE DRY CELL

(54) 発明の名称： アルカリ乾電池



(57) **Abstract:** This alkaline dry cell comprises a positive electrode, a negative electrode, a separator disposed between the positive electrode and the negative electrode, and a liquid electrolyte included in the positive electrode, the negative electrode, and the separator. The positive electrode includes manganese dioxide. The half width W of the 110-plane diffraction peak is at most 2.4° in the X-ray diffraction pattern of the manganese dioxide. The negative electrode includes a powder of a negative electrode active material including zinc. Of all of the particles in the powder, the proportion taken up by particles that have a particle size of at most 75 μm is at least 33 mass%. The thickness of the separator is 150-210 μm, inclusive.

(57) 要約：アルカリ乾電池は、正極と、負極と、正極と負極との間に配されるセパレータと、正極、負極、およびセパレータ中に含まれる電解液と、を備える。正極は二酸化マンガンを含み、当該二酸化マンガンのＸ線回折パターンにおける１１０面の回折ピークの半値幅Ｗは、２．４°以下である。負極は、亜鉛を含む負極活物質の粉末を含み、当該粉末中の全粒子に占める粒径が７５μｍ以下である粒子の割合が、３３質量％以上である。セパレータの厚みが、１５０μｍ以上、２１０μｍ以下である。

WO 2023/157469 A1

［続葉有］

TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

明　細　書

発明の名称 ： アルカリ乾電池

技術分野

[0001]　本開示は、アルカリ乾電池に関する。

背景技術

[0002]　アルカリ乾電池（アルカリマンガン乾電池）は、マンガン乾電池に比べて容量が大きく、大きな電流を取り出すことができるため、広く利用されている。アルカリ乾電池の性能向上を目的として、電池構成部材の改良が検討されている。

[0003]　特許文献１では、亜鉛粉末を含む負極と、電解液と、セパレータと、正極とを具備し、前記亜鉛粉末が、粒径が７５μｍを超え４２５μｍ以下の第１の亜鉛粒子を６０～８０重量％および粒径が７５μｍ以下の第２の亜鉛粒子を４０～２０重量％含む、アルカリ乾電池が提案されている。

[0004]　特許文献２では、耐アルカリ性繊維を含む湿式不織布に、カルボキシル基を有する架橋型高吸水性高分子化合物を５．０～４５．０ｇ／ｍ^{2}付着させ、架橋させた基材に、耐アルカリ性繊維を含む湿式不織布を貼り合せてなるアルカリ電池用セパレータであって、該架橋型高吸水性高分子化合物中に、ケイ酸塩化合物がセパレータ単位面積当りに１．０×１０$^{-4}$～１０ｍｇ／ｃｍ^{2}含まれるように添加されてなる、アルカリ電池用セパレータが提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開２００３－１５１５３９号公報

特許文献2：特開２００７－２２７０６７号公報

発明の概要

[0006]　アルカリ電池の性能向上のためにセパレータの厚みを小さくすると、放電途中での休止時に内部短絡が発生することがある。

[0007] 本開示の一側面にかかるアルカリ乾電池は、正極と、負極と、前記正極と前記負極との間に配されるセパレータと、前記正極、前記負極、および前記セパレータ中に含まれる電解液と、を備え、前記正極は、二酸化マンガンを含み、前記二酸化マンガンのＸ線回折パターンにおける１１０面の回折ピークの半値幅Wは、２．４°以下であり、前記負極は、亜鉛を含む負極活物質の粉末を含み、前記粉末中の全粒子に占める粒径が７５μｍ以下である粒子の割合が、３３質量％以上であり、前記セパレータの厚みが、１５０μｍ以上、２１０μｍ以下である。

[0008] 本開示によれば、アルカリ乾電池の放電途中の休止時における内部短絡の発生を抑制することができる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]図１は、本開示の一実施形態におけるアルカリ乾電池の一部を断面とする正面図である。

発明を実施するための形態

[0010] アルカリ乾電池は、正極と、負極と、正極と負極との間に配されるセパレータと、正極、負極、およびセパレータ中に含まれる電解液と、を備える、正極は、正極活物質として二酸化マンガンを含み、負極は、亜鉛を含む負極活物質を含む。本明細書中、正極、負極、およびセパレータ中に含まれる電解液を、それぞれ、「正極内電解液」、「負極内電解液」、および「セパレータ内電解液」とも称する。

[0011] セパレータの厚みを小さくすることにより、活物質の充填量を増やしたり、内部抵抗を低減したりすることができる反面、放電途中の休止時に内部短絡が生じ、放電時間が短くなることがある。本発明者らは、上記の内部短絡について調べたところ、以下のような知見が得られた。

[0012] 電池の放電の進行（放電電気量の増大）に従って、正極は膨張し多孔度が増すとともに正極の膨張によりセパレータが圧縮されることにより、セパレータ内電解液の一部が正極へ移動し、セパレータ内電解液の量が減少する。また、放電がある程度進行すると、セパレータ内電解液のｐＨが低下する。

セパレータの厚みが小さい場合、放電時にセパレータ内電解液の量が減少し易く、そのｐＨが低下し易い。

[0013] 上記のセパレータ内電解液のｐＨの低下は、セパレータ内電解液の量の減少に伴って起こる二酸化マンガンの特異な作用によるものと推測される。以下、一般に予想される方向とは逆のような二酸化マンガンによる特異な作用について述べる。

[0014] 正極中の二酸化マンガンは、それに接触する溶液が塩基性の場合、当該溶液のｐＨが中性に近いほどプロトンを多く放出して中和する作用を有する。これに対して、当該溶液が、プロトン濃度が低い強塩基性である場合、二酸化マンガンによるプロトンの放出量は少なくなる。従って、正極に接するセパレータが強塩基性の電解液を多く含んでいる場合、セパレータ内電解液のｐＨは殆ど下がらない。一方、電池の放電が進行し、セパレータ内電解液の量が減少してくると、二酸化マンガンが放出するプロトン量が僅かでもセパレータ内電解液のプロトン濃度は上昇する傾向がみられる。その結果、セパレータ内電解液が減少するほど、二酸化マンガンによるプロトンの放出量が加速度的に増加し、セパレータ内電解液のｐＨが低下し易くなる。驚くべきことに当該ｐＨが９付近まで低下する場合がある。

[0015] 負極では放電時に亜鉛イオンが生じ、負極内電解液の亜鉛イオンの濃度が高まる。放電途中での休止時には、正極の膨張が止まり、それにより高濃度の亜鉛イオンを含む負極内電解液の一部が、ｐＨが低下した電解液を含むセパレータへゆっくりと少量ずつ移動し、セパレータ内電解液中に多くの亜鉛イオンが拡散する。一方、水溶液中の亜鉛イオンの溶解度は、水溶液が高ｐＨの時に比べて、ｐＨが例えば９～１０のような中性域の時に極めて小さくなる。よって、放電途中での休止時に、セパレータを構成する繊維の隙間において、導電性を有する酸化亜鉛の微小結晶が無数に析出し、これがＰ型半導体のような役割を果たすことで内部短絡が生じる。セパレータの厚みが小さい場合、セパレータ内電解液が減少し易いことからｐＨが中性付近まで低下してセパレータ内に当該微小結晶が析出し易いことに加えて、さらに正負

極間の距離も短いため、内部短絡が生じ易い。なお、放電前の電解液は、通常、ｐＨが１５程度の強アルカリ性であり、酸化亜鉛に換算して約５質量％の亜鉛が電解液中に溶解し得る。

[0016] 二酸化マンガンのＸ線回折パターンにおける１１０面の回折ピークの半値幅が小さいほど、正極（二酸化マンガン）の膨張率が低下する傾向があり、放電時のセパレータ内電解液の正極への移動が抑制される。

[0017] 負極に含まれる負極活物質粒子に占める微粒子（粒径が７５μｍ以下の粒子）の割合が大きいほど、負極に含まれる負極活物質の表面積が大きく、負極の電解液保持力が高まる傾向があり、休止時における負極内電解液のセパレータへの移動が抑制される。

[0018] ゲル化剤の添加量や分子量も負極の電解液保持力に影響を及ぼすが、放電途中の休止時に生じる負極内電解液のセパレータへの移動に対しては、ゲル化剤の添加量等よりも負極活物質の表面張力の方が、より大きな影響を与えると考えられる。ゲル化剤の添加量等は、電池の製造直後から使用開始までの保存期間中における負極とセパレータおよび正極との間の電解液の移動に対して影響を及ぼし得る。

[0019] 上記の知見に基づいて、本発明者らは、上記の半値幅Ｗおよび上記の微粒子の割合に着目し、鋭意検討を行った。その結果、セパレータの厚みを２１０μｍ以下に小さくする場合、半値幅Ｗおよび微粒子の割合を特定の範囲とすることにより、放電途中の休止時の内部短絡が抑制されることを見出した。

[0020] すなわち、本開示の実施形態に係るアルカリ乾電池は、正極と、負極と、正極と負極との間に配されるセパレータと、正極、負極、およびセパレータ中に含まれる電解液（アルカリ電解液）と、を備える。正極は二酸化マンガンを含み、二酸化マンガンのＸ線回折パターンにおける１１０面の回折ピークの半値幅Ｗは、２．４°以下である。負極は、亜鉛を含む負極活物質の粉末を含み、当該粉末中の全粒子に占める粒径が７５μｍ以下である粒子（以下、「微粒子」とも称する。）の割合が、３３質量％以上である。セパレー

タの厚みＴが、１５０μｍ以上、２１０μｍ以下である。

[0021] 半値幅Ｗが２．４°以下であり、かつ、微粒子の割合が３３質量％以上である場合、セパレータの厚みＴを２１０μｍ以下に小さくすることにより、高容量化および内部抵抗の低減が可能となるとともに、放電途中の休止時の内部短絡が抑制される。ただし、セパレータの厚みＴが１５０μｍ未満である場合、正負極の距離が小さくなるとともに、セパレータの機械的強度が低下し、電池の落下等の際にセパレータが損傷することがあり、内部短絡が生じることがある。

[0022] （正極）

正極は、正極活物質として二酸化マンガンを含む。正極活物質としては、通常、電解二酸化マンガンが用いられ、電解二酸化マンガンの結晶構造としては、γ型などが挙げられる。

[0023] 二酸化マンガンのＸ線回折パターンにおける１１０面の回折ピークの半値幅Ｗは、２．４°以下であり、１．８°以上、２．４°以下が好ましく、１．９°以上、２．３°以下がより好ましい。半値幅Ｗが１．８°以上である場合、二酸化マンガンの結晶内の水素イオンの拡散速度の低下、および、それによる強負荷放電性能の低下が抑制される。

[0024] 半値幅Ｗが小さい場合、結晶子サイズが大きく、放電時に所定サイトにＭｎ原子とＯ原子が配列した結晶格子中にＨ原子が入り込むことによる結晶粒子の膨張率が小さい。よって、放電時の正極の膨張が抑制される。

[0025] なお、上記の「１１０面の回折ピーク」は、回折角２θ＝２２±１°付近に見られ、二酸化マンガンをラムスデライト構造と仮定した場合に１１０面に帰属される回折ピークである。上記の「半値幅Ｗ」は、半値全幅（ＦＷＨＭ：full width at half maximum）である。

[0026] 半値幅Ｗは、以下の方法により求められる。

[0027] 未使用（未放電状態）の電池を分解し、正極を採取し、水洗し、乾燥した後、粉砕し、粉末試料を得る。得られた粉末試料についてＣｕＫα線による粉末Ｘ線回折測定を行う。上記測定により得られたＸ線回折パターン（縦軸

：Ｘ線回折強度、横軸：回折角２θ）を用いて１１０面の回折ピークの半値幅Ｗを求める。

[0028] （負極）

負極は、負極活物質として、亜鉛または亜鉛合金を含む。亜鉛合金は、耐食性の観点からインジウム、ビスマス、およびアルミニウムからなる群より選択される少なくとも１種を含むことが好ましい。亜鉛合金は、１００ｐｐｍ以上、２８０ｐｐｍ以下のインジウムと、６０ｐｐｍ以上、２００ｐｐｍ以下のビスマスと、１０ｐｐｍ以上、８０ｐｐｍ以下のアルミニウムとを含むことが好ましい。

[0029] 負極活物質は、通常、粉末状の形態で使用される。負極の充填性および負極内でのアルカリ電解液の拡散性の観点から、負極活物質粉末の全粒子の平均粒径は、例えば８０μｍ以上、２００μｍ以下であり、好ましくは１００μｍ以上、１５０μｍ以下である。

[0030] なお、本明細書中、平均粒径とは、体積基準の粒度分布におけるメジアン径（Ｄ５０）を意味する。平均粒径は、例えば、レーザ回折および／または散乱式粒度分布測定装置を用いて求められる。

[0031] 負極に含まれる負極活物質の粉末中の全粒子に占める微粒子の割合は、３３質量％以上であり、３３質量％以上、５５質量％以下が好ましく、３６質量％以上、４６質量％以下がより好ましい。微粒子の割合が５５質量％以下である場合、反応性が適度に大きく、外部短絡時の電池温度の上昇が抑制され、安全性が確保され易い。

[0032] 微粒子は、粒径が７５μｍ以下の粒子であり、目開き７５μｍ（２００メッシュ）の篩を通過する粒子である。負極活物質の粉末中の全粒子に占める微粒子の割合が大きいほど、負極活物質と電解液とが接する面積が増大し、放電反応が進み易く、負極の電解液保持性が向上する。

[0033] 負極に含まれる負極活物質の粉末中の全粒子に占める微粒子の割合は、以下のようにして求められる。

[0034] 未使用（未放電状態）の電池を分解し、負極を取り出し、負極から負極活

物質の粉末を取り出し、その質量Ｗ０を測定する。その後、篩を用いて負極活物質の粉末より微粒子（粒径が７５μｍ以下の粒子）を分離し、その質量Ｗ１を測定する。Ｗ１／Ｗ０×１００を当該微粒子の割合として求める。

[0035] 上記の負極からの負極活物質の粉末の取り出しは、以下のようにして行う。まず、負極に十分な量の蒸留水を加えて攪拌し、負極活物質を洗浄する。具体的には、蒸留水中において負極活物質を沈殿させ、負極活物質以外の成分（ゲル化剤、電解液など）を含む上澄み液を除去する。この作業を数回繰り返し行う。さらに、無水エタノールで負極活物質を洗浄し、負極活物質に僅かに付着する水分を除去した後、１００℃で短時間で乾燥する。これにより負極活物質の表面の酸化を抑制できる。

[0036] （セパレータ）

セパレータとしては、不織布を用いるのが好ましい。セパレータには、例えば、セルロース繊維およびポリビニルアルコール繊維を含む不織布シートが用いられる。不織布シートは、例えば、セルロース繊維およびポリビニルアルコール繊維を主体として混抄して得られる。セルロース繊維としては、例えば、レーヨン繊維（再生繊維）が挙げられる。不織布中のポリビニルアルコール繊維の含有量は、例えば、セルロース繊維１００質量部当たり、２５質量部以上、１５０質量部以下である。

[0037] セパレータの厚みＴは、１５０μｍ以上、２１０μｍ以下であり、１７０μｍ以上、２００μｍ以下であることが好ましい。なお、ここでいうセパレータの厚みＴとは、電池内で電解液を吸収した状態のセパレータの厚みを意味し、電池内での正極と負極との間の距離に相当する。

[0038] 正極と負極との間に配されるセパレータには、通常、円筒型のセパレータが用いられる。円筒型のセパレータは、厚みｔ（μｍ）の基材シートの１枚を円筒状にＸ重に巻いて構成されていてもよい。また、厚みｔ（μｍ）の基材シートのＸ枚を重ね合わせた積層シートを円筒状に１重に巻いて構成されていてもよい。上記厚みｔが、電池内で電解液を吸収した状態の基材シートの厚みである場合、ｔ×Ｘが厚みＴとなる。セパレータが、基材シートの巻

き始めの一端部と、基材シートの巻き終わりの他端部とが互いに重なり合う部分Ｐ１を有する場合、セパレータの厚みＴとは、当該部分Ｐ１以外の部分の厚みを意味する。

[0039] なお、セパレータの厚みＴは、以下のようにして求められる。

[0040] 未使用（放電前）の電池について、コンピューター断層撮影法（ＣＴ）により、電池内に収容される発電要素（電解液を含む、正極、負極、およびセパレータ）の断面のＸ線ＣＴ画像を得る。当該断面画像を用いて、電池内に収容されるセパレータ（部分Ｐ１を有する場合、当該部分Ｐ１を除く。）を挟む正極と負極の間の任意の１０点の距離を測定し、それらの平均値を算出し、厚みＴとする。

[0041] セパレータの密度は、０．２２ｇ／ｃｍ^{3}以上、０．２９ｇ／ｃｍ^{3}以下であってもよい。この場合、機械的強度が十分に確保され、電池の製造過程や電池の落下等においてセパレータの損傷が抑制され、厚みが小さくても正極と負極とを十分に隔離できる。セパレータの密度は、セパレータの質量をセパレータの体積で除して求められる。上記のセパレータの質量とは、電解液を含まない乾燥した状態のセパレータの質量を意味する。セパレータの質量は、電池からセパレータを取り出し、セパレータを水で洗浄して電解液を除去し、乾燥した後、その質量を測定することで求められる。セパレータの体積は、セパレータの面積と、上記の厚みＴとに基づいて求められる。セパレータの面積は、電池からセパレータを取り出し、セパレータの縦および横の寸法を計測することで求められる。

[0042] 電解液には、例えば、水酸化カリウム水溶液が用いられる。電解液中の水酸化カリウムの含有量は、例えば、３０質量％以上、５０質量％以下である。電解液は、さらに酸化亜鉛を含んでもよい。電解液中の酸化亜鉛の含有量は、例えば、１質量％以上、５質量％以下である。なお、電解液中の水酸化カリウムおよび酸化亜鉛の含有量（質量％）は、それぞれ、電解液全体の質量に対する電解液中に含まれる水酸化カリウムおよび酸化亜鉛の質量の比率（百分率）を意味する。

[0043] 以下、本実施形態に係るアルカリ乾電池を図面に基づいて詳細に説明する。なお、本開示は、以下の実施形態に限定されるものではない。また、本開示の効果を奏する範囲を逸脱しない範囲で、適宜変更は可能である。さらに、他の実施形態との組み合わせも可能である。

[0044] 図１は、本開示の一実施形態におけるアルカリ乾電池１０の横半分を断面とする正面図である。

[0045] 図１に示すように、アルカリ乾電池１０は、中空円筒形の正極２と、正極２の中空部内に配されたゲル状の負極３と、これらの間に配されたセパレータ４と、アルカリ電解液である電解液１１とを含む発電要素を備える。発電要素は、正極端子を兼ねる有底円筒形の金属製ケース１内に収容されている。ケース１には、例えば、ニッケルめっき鋼板が用いられる。正極２は、ケース１の内壁に接して配されている。正極２とケース１との間の密着性を高めるため、ケース１の内面は炭素被膜で被覆されていることが好ましい。

[0046] 有底円筒形のセパレータ４は、円筒型のセパレータ４ａと、底部４ｂとで構成されている。セパレータ４ａは、正極２の中空部の内面に沿って配され、正極２と負極３とを隔離している。円筒型のセパレータ４ａが、正極と負極との間に配されるセパレータであり、１５０μｍ以上、２１０μｍ以下の厚みを有する。底部４ｂは、正極２の中空部の底部に配され、負極３とケース１とを隔離している。

[0047] 電解液１１は少なくとも正極２と負極３とセパレータ４とに浸透しており、たがって、正極２と負極３とセパレータ４とにそれぞれ含まれた正極内電解液１１ｐと負極内電解液１１ｎとセパレータ内電解液１１ｓとを少なくとも含む。

[0048] ケース１の開口部は、封口ユニット９により封口されている。封口ユニット９は、樹脂製のガスケット５と、負極端子を兼ねる負極端子板７と、負極集電体６とを備える。ガスケット５は、局所的に薄くなっている環状の薄肉部５ａを有する。電池内圧が所定値を超えると、薄肉部５ａが破断して電池外部へガスが放出される。負極３内に負極集電体６が挿入されている。負極

集電体６の材質は、例えば、真鍮などの銅および亜鉛を含む合金製である。負極集電体６は、必要により、スズメッキなどのメッキ処理がされていてもよい。負極集電体６は、頭部と胴部とを有する釘状の形態を有しており、胴部はガスケット５の中央筒部に設けられた貫通孔に挿入され、負極集電体６の頭部は負極端子板７の中央部の平坦部に溶接されている。ケース１の開口端部は、ガスケット５の外周端部を介して負極端子板７の周縁部の鍔部にかしめつけられている。ケース１の外表面には外装ラベル８が被覆されている。

[0049] 正極２は、正極活物質である二酸化マンガンと、電解液とを含む。正極２に含まれる二酸化マンガンのＸ線回折パターンにおける１１０面の回折ピークの半値幅Wは、２．４°以下である。

[0050] 正極の作製において、二酸化マンガンは粉末の形態で用いられる。二酸化マンガンの平均粒径は、例えば２５μｍ以上、５５μｍ以下であり、好ましくは３２μｍ以上、５０μｍ以下である。この場合、良好な電池性能が得られ易い。二酸化マンガンの粒度は、粉砕、分級等により調整できる。

[0051] 正極活物質は、二酸化マンガン以外に、他のマンガン酸化物、Ｎｉなどの酸化物などを含んでもよい。この場合、正極活物質に占める二酸化マンガンの割合は、例えば、５０質量％以上であり、７５質量％以上であってもよい。

[0052] 正極２は、二酸化マンガンおよび電解液に加え、導電剤を含み得る。導電剤としては、例えば、アセチレンブラック等のカーボンブラックの他、黒鉛等の導電性炭素材料が挙げられる。黒鉛としては、天然黒鉛、人造黒鉛等が使用できる。導電剤は、繊維状等であってもよいが、粉末状であることが好ましい。導電剤の平均粒径は、例えば、５ｎｍ以上、５０μｍ以下の範囲から選択できる。導電剤の平均粒径は、導電剤が、カーボンブラックの場合、５ｎｍ以上、４０ｎｍ以下が好ましく、黒鉛の場合、３μｍ以上、５０μｍ以下が好ましい。

[0053] 正極中の黒鉛の含有量は、二酸化マンガンおよび黒鉛の合計１００質量部

あたり、３質量部以上、８質量部以下であってもよく、好ましくは４質量部以上、７質量部以下である。黒鉛の含有量が７質量％以下である場合、二酸化マンガンの充填量が十分に確保され易く、良好な電池性能が得られ易い。

[0054] 正極２は、例えば、正極活物質、導電剤、および電解液を含む正極合剤をペレット状に加圧成形することにより得られる。正極合剤を、一旦、フレーク状や顆粒状にし、必要により分級した後、ペレット状に加圧成形してもよい。ペレットは、ケース内に収容された後、所定の器具を用いて、ケース内壁に密着するように二次加圧してもよい。正極（正極合剤）は、必要に応じて、さらに他の成分（例えば、ポリテトラフルオロエチレン）を含有してもよい。

[0055] 正極における二酸化マンガンの密度は、例えば、２．７０ｇ／ｃｍ^{3}以上、３．１０ｇ／ｃｍ^{3}以下であり、好ましくは、２．８０ｇ／ｃｍ^{3}以上、３．０５ｇ／ｃｍ^{3}以下である。正極における二酸化マンガンの密度は、正極に含まれる二酸化マンガンの質量を正極の体積で除することにより求めることができる。正極に含まれる二酸化マンガンの質量は、電池から正極を取り出し、正極を酸で十分に溶解させた後、不溶分を除去して溶液を回収し、高周波誘導結合プラズマ発光分光法（ＩＣＰ発光分析法）により、溶液中に含まれるＭｎの含有量を求め、MnO_2量に換算することにより求めることができる。正極の体積は、電池のＸ線ＣＴ画像において、正極の外径、内径、および高さを計測し、これらの値に基づいて求めることができる。

[0056] 正極の密度は、例えば、２．８５ｇ／ｃｍ^{3}以上、３．３０ｇ／ｃｍ^{3}以下であり、好ましくは、２．９０ｇ／ｃｍ^{3}以上、３．２０ｇ／ｃｍ^{3}以下である。正極の密度は、正極の質量を正極の体積で除することにより求めることができる。正極の質量は、正極内電解液１１ｐを含む正極の質量であり、電池から正極を取り出し、その質量を測定することにより求めることができる。正極の体積は、上述の方法により求めることができる。

[0057] 負極３は、ゲル状であり、負極活物質の粉末と、電解液と、ゲル化剤とを含む。負極３に含まれる負極活物質の粉末中の全粒子に占める微粒子（粒径

が７５μｍ以下の粒子）の割合は、３３質量％以上である。

[0058] ゲル化剤としては、アルカリ乾電池の分野で使用される公知のゲル化剤が特に制限なく使用され、例えば、吸水性ポリマー等が使用できる。このようなゲル化剤としては、例えば、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸ナトリウムが挙げられる。ゲル化剤の添加量は、負極活物質１００質量部あたり、０．５質量部以上、２質量部以下であってもよい。

[0059] セパレータには、上記で例示する不織布が好ましく用いられ、不織布以外に、セロファンなどの微多孔膜を用いてもよい。底部４ｂには、円筒型のセパレータ４ａで例示するものを用いることができる。

[0060] 図１では、有底円筒形のセパレータ４は、円筒型のセパレータ４ａと底部４ｂとで構成されているが、これに限定されない。セパレータとして有底円筒形の一体物を用いてもよく、アルカリ乾電池の分野で使用される公知の形状のセパレータが使用できる。

[0061] ［実施例］

以下、本開示を実施例および比較例に基づいて具体的に説明するが、本開示は以下の実施例に限定されるものではない。

[0062] 《実施例１～３５、比較例１～２６》

下記の手順により、図１に示す単３形の円筒形アルカリ乾電池１０（ＬＲ６）を作製した。

[0063] （正極の作製）

正極活物質９４．３質量部および黒鉛粉末（平均粒径８μｍ）５．７質量部の合計１００質量部にポリテトラフルオロエチレンを０．２質量部添加し、混合物を得た。混合物１００．２質量部に電解液２質量部を加えて充分に攪拌した後、フレーク状に圧縮成形して、正極合剤を得た。電解液には、ＺｎＯを２質量％含むＫＯＨ水溶液（濃度４０質量％）を用いた。

[0064] フレーク状の正極合剤を粉砕して顆粒状とし、これを１０～１００メッシュの篩によって分級して得られた顆粒の所定量を、外径１３．６５ｍｍ、高さ２１．７ｍｍの所定の中空円筒形のペレットに加圧成形して、この正極ペ

レット２個を電池ケース内に収めた。

[0065] 正極活物質には、電解法により合成されたγ型二酸化マンガンの粉末（平均粒径４０μｍ）を用いた。電解法による合成時の電流値を適宜調整することにより、二酸化マンガンのＣｕＫα線による粉末Ｘ線回折パターンにおける１１０面の回折ピークの半値幅Ｗを表１～３に示す値とした。

[0066] （負極の作製）

負極活物質１００質量部と、電解液４９質量部と、ゲル化剤１質量部とを混合し、ゲル状の負極を得た。負極活物質には、０．０２質量％のインジウムと、０．０１質量％のビスマスと、０．００４５質量％のアルミニウムとを含む亜鉛合金粉末を用いた。ゲル化剤には、架橋分岐型ポリアクリル酸および高架橋鎖状型ポリアクリル酸ナトリウムの混合物を用いた。電解液には、ＺｎＯを２質量％含むＫＯＨ水溶液（濃度３３質量％）を用いた。

[0067] 亜鉛合金粉末については、篩を用いて、粒径が７５μｍ超、５００μｍ以下である粗粉末と、粒径７５μｍ以下の微粉末とを得、その後、粗粉末と微粉末との混合比率を適宜調整することにより、亜鉛合金粉末中の微粉末の含有率を表１～３に示す値とした。亜鉛合金粉末の平均粒径は、１００μｍ以上、１５０μｍ以下の範囲内であった。

[0068] （アルカリ乾電池の組立て）

ケース１内に正極ペレットを縦に２個挿入した後、加圧して、ケース１の内壁に密着した状態の正極２を形成した。ケース１には、内面が炭素被膜で覆われた、ニッケルめっき鋼板製の有底円筒形のケース（外径１４．０ｍｍ、高さ４９．９ｍｍ）を用いた。

[0069] 有底円筒形のセパレータ４を正極２の内側に配置し、ケース１内に電解液を所定量注入し、セパレータ４に吸収させた。セパレータ４は、円筒型のセパレータ４ａおよび底部４ｂを用いて構成した。円筒型のセパレータ４ａおよび底部４ｂには、質量比が１：１であるレーヨン繊維およびポリビニルアルコール繊維を主体として混抄した不織布シートを用いた。円筒型のセパレータ４ａは、不織布シートを２重に巻いて構成した。底部４ｂの厚みは、１

４０μｍとした。セパレータ含浸用（ケース内注液用）の電解液には、負極作製用の電解液と同じものを用いた。この状態で所定時間放置し、電解液をセパレータ４から正極２へ浸透させた。その後、所定量のゲル状負極３を、セパレータ４の内側に充填した。

[0070] 円筒型のセパレータ４ａの厚みＴは、不織布シートの厚みを変えることにより、表１～３に示す値とした。円筒型のセパレータ４ａの厚みＴに応じて、電池内における正極２および負極３の充填量を適宜調整した。正極２の充填量の調整は、正極ペレットの内径を変えることにより行った。電池内に充填する正極と負極との質量比は一定とした。厚みＴが小さいほど、正負極の充填量は大きくなった。

[0071] ガスケット５、負極端子板７、および負極集電体６からなる封口ユニット９をケース１の開口部に設置した。このとき、負極集電体６の胴部を負極３内に挿入した。ケース１の開口端部を、ガスケット５を介して、負極端子板７の周縁部にかしめつけ、ケース１の開口部を封口した。外装ラベル８でケース１の外表面を被覆した。このようにして、アルカリ乾電池１０を作製した。表中、Ａ１～Ａ３５は実施例１～３５の電池であり、Ｂ１～Ｂ２６は比較例１～２６の電池である。

[0072] 正極２における二酸化マンガンの密度は、２．９３～２．９６ｇ／ｃｍ^{3}であった。正極２の密度は、３．１０ｇ／ｃｍ^{3}であった。円筒型のセパレータ４ａの密度は、２．７ｇ／ｍ^{3}であった。

[0073] 実施例および比較例の各電池について、以下の評価を行った。

[0074] ［評価１：放電途中での内部短絡発生率］

２０±１℃の環境下で、２５０ｍＡの定電流放電を１時間行い、その後、２３時間休止するステップを繰り返す間欠放電を行った。このとき、電池の閉路電圧が０．９Ｖに達するまでの放電時間を調べた。なお、放電時間は、２５０ｍＡ放電における放電時間の合計であり、休止時間を除く。放電時間が８．５時間を下回る場合、放電途中で内部短絡が発生したと判定した。６個の電池に対して、それぞれ間欠放電を行い、６個の電池のうち放電途中で

内部短絡が発生した電池の個数を求めた。評価結果を表１～３に示す。

[0075] [表1]

	二酸化マンガンのXRDパターンにおける１１０面の回折ピークの半値幅W（°）	亜鉛合金粉末中に占める微粒子の割合（質量%）	セパレータの厚みT（μm）	内部短絡の発生数／試験数
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

[0076]

[表2]

	二酸化マンガンのXRDパターンにおける110面の回折ピークの半値幅W（°）	亜鉛合金粉末中に占める微粒子の割合（質量%）	セパレータの厚みT（μm）	内部短絡の発生数／試験数
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

[0077]

[表3]

	二酸化マンガンのXRDパターンにおける１１０面の回折ピークの半値幅Ｗ（°）	亜鉛合金粉末中に占める微粒子の割合（質量%）	セパレータの厚みＴ（μｍ）	内部短絡の発生数／試験数
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

[0078] セパレータの厚みが２１０μｍ以下であり、半値幅Wが２．４°以下であり、亜鉛合金粉末中の全粒子に占める微粒子の割合が３３質量%以上である電池Ａ１～Ａ３５では、内部短絡が発生した電池は見られなかった。電池Ａ１～Ａ３５では、セパレータの厚みが２１０μｍ以下と小さく、正負極の充填量を増やすことができた。

[0079] セパレータの厚みが２１０μｍ以下である電池Ｂ１～Ｂ１６、Ｂ１８～Ｂ２６では、半値幅Wが２．４°超、および／または、亜鉛合金粉末中の全粒子に占める微粒子の割合が３３質量%未満であり、内部短絡が発生した電池が見られた。

[0080] 電池Ｂ１７では、内部短絡は発生しなかったが、セパレータの厚みが２１

０μｍよりも大きいため、正負極の充填量が減少した。

産業上の利用可能性

[0081] 本開示に係るアルカリ乾電池は、例えば、ポータブルオーディオ機器、電子ゲーム、ライト等の電源として好適に用いられる。

符号の説明

[0082] １ ケース

２ 正極

３ 負極

４ セパレータ

４ａ 円筒型のセパレータ

４ｂ 底部

５ ガスケット

５ａ 薄肉部

６ 負極集電体

７ 負極端子板

８ 外装ラベル

９ 封口ユニット

請求の範囲

[請求項1] 正極と、負極と、前記正極と前記負極との間に配されるセパレータと、前記正極、前記負極、および前記セパレータ中に含まれる電解液と、を備え、

前記正極は、二酸化マンガンを含み、

前記二酸化マンガンのＸ線回折パターンにおける１１０面の回折ピークの半値幅Wは、２．４°以下であり、

前記負極は、亜鉛を含む負極活物質の粉末を含み、

前記粉末中の全粒子に占める粒径が７５μｍ以下である粒子の割合が、３３質量％以上であり、

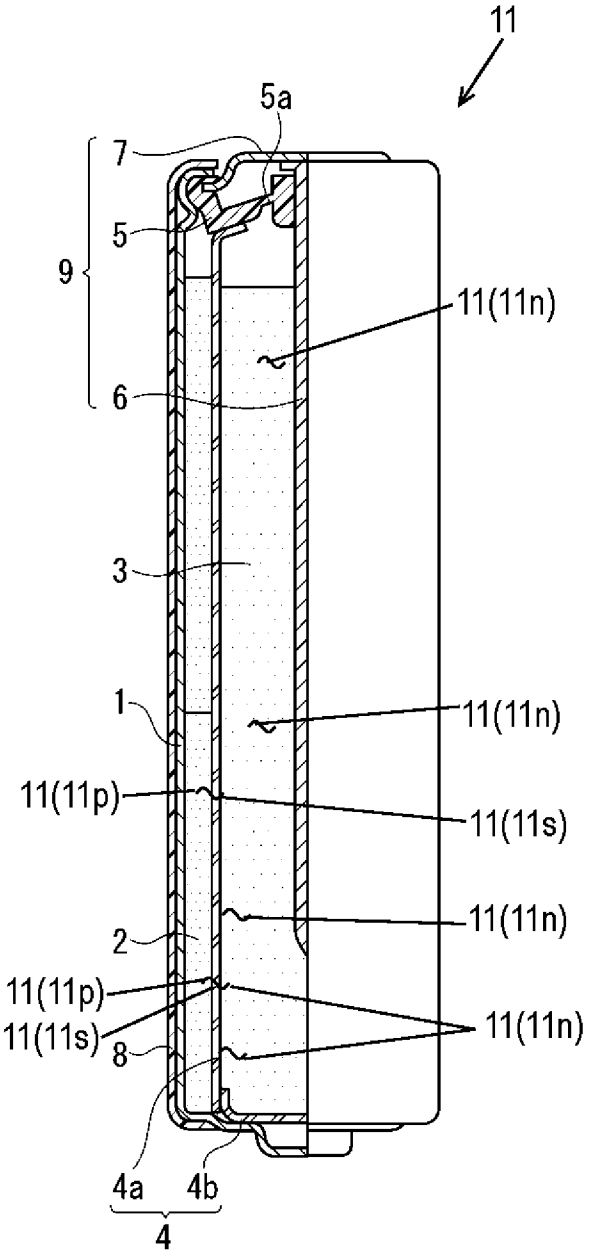
前記セパレータの厚みが、１５０μｍ以上、２１０μｍ以下である、アルカリ乾電池。

[請求項2] 前記半値幅Wは、１．８°以上、２．４°以下である、請求項１に記載のアルカリ乾電池。

[請求項3] 粒径が７５μｍ以下である前記粒子の前記割合が、３３質量％以上、５５質量％以下である、請求項１または２に記載のアルカリ乾電池。

[請求項4] 前記セパレータの厚みが、１７０μｍ以上、２００μｍ以下である、請求項１～３のいずれか１項に記載のアルカリ乾電池。

[図1]


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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2022/047540

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/06(2006.01)i; ***H01M 4/42***(2006.01)i; ***H01M 4/50***(2010.01)i; ***H01M 6/08***(2006.01)i; ***H01M 50/44***(2021.01)i; ***H01M 50/489***(2021.01)i
FI: H01M6/08 A; H01M4/50; H01M4/42; H01M50/489; H01M4/06 U; H01M4/06 E; H01M50/44

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M4/06; H01M4/42; H01M4/50; H01M6/08; H01M50/44; H01M50/489

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023
Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2014/002327 A1 (PANASONIC CORP.) 03 January 2014 (2014-01-03) claim 1, paragraph [0031], examples	1-4
Y	WO 2020/158124 A1 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 06 August 2020 (2020-08-06) paragraph [0053], examples	1-4
Y	JP 2008-098164 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND. CO., LTD.) 24 April 2008 (2008-04-24) claim 1, paragraph [0010]	3, 4
A	WO 2013/157181 A1 (PANASONIC CORP.) 24 October 2013 (2013-10-24) entire text, all drawings	1-4

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
07 February 2023	**21 February 2023**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2022/047540

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2014/002327 A1	03 January 2014	US 2014/0349174 A1 claim 1, paragraph [0032], examples EP 2713424 A1 CN 103636031 A	
WO 2020/158124 A1	06 August 2020	(Family: none)	
JP 2008-098164 A	24 April 2008	US 2008/0085448 A1 claim 1, paragraph [0010]	
WO 2013/157181 A1	24 October 2013	US 2014/0087240 A1 entire text, all drawings	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2022/047540

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

H01M 4/06(2006.01)i; H01M 4/42(2006.01)i; H01M 4/50(2010.01)i; H01M 6/08(2006.01)i; H01M 50/44(2021.01)i; H01M 50/489(2021.01)i
FI: H01M6/08 A; H01M4/50; H01M4/42; H01M50/489; H01M4/06 U; H01M4/06 E; H01M50/44

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

H01M4/06; H01M4/42; H01M4/50; H01M6/08; H01M50/44; H01M50/489

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２３年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y	WO 2014/002327 A1（パナソニック株式会社）03.01.2014（2014-01-03） 請求項1,[0031],実施例	1-4
Y	WO 2020/158124 A1（パナソニックＩＰマネジメント株式会社）06.08.2020（2020-08-06） [0053],実施例	1-4
Y	JP 2008-098164 A（松下電器産業株式会社）24.04.2008（2008-04-24） 請求項1,[0010]	3,4
A	WO 2013/157181 A1（パナソニック株式会社）24.10.2013（2013-10-24） 全文,全図	1-4

☐ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
07.02.2023	21.02.2023

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
冨士　美香 4X 9271
電話番号 03-3581-1101 内線 3435

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2022/047540

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2014/002327 A1	03.01.2014	US 2014/0349174 A1 請求項1,[0032],実施例 EP 2713424 A1 CN 103636031 A	
WO 2020/158124 A1	06.08.2020	（ファミリーなし）	
JP 2008-098164 A	24.04.2008	US 2008/0085448 A1 請求項1,[0010]	
WO 2013/157181 A1	24.10.2013	US 2014/0087240 A1 全文,全図	