

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7675720号  
(P7675720)

(45)発行日 令和7年5月13日(2025.5.13)

(24)登録日 令和7年5月1日(2025.5.1)

(51)国際特許分類		F I		
H 0 1 M	6/12 (2006.01)	H 0 1 M	6/12	A
H 0 1 M	4/06 (2006.01)	H 0 1 M	4/06	F
H 0 1 M	4/62 (2006.01)	H 0 1 M	4/62	C
		H 0 1 M	4/06	T

請求項の数 3 (全13頁)

(21)出願番号	特願2022-535395(P2022-535395)	(73)特許権者	000005810 マクセル株式会社 京都府乙訓郡大山崎町大山崎小泉1番地
(86)(22)出願日	令和3年7月9日(2021.7.9)	(74)代理人	100115901 弁理士 三輪 英樹
(86)国際出願番号	PCT/JP2021/025876	(74)代理人	100078064 弁理士 三輪 鐵雄
(87)国際公開番号	WO2022/009967	(72)発明者	井上 雄介 日本国京都府乙訓郡大山崎町大山崎小泉 1番地 マクセル株式会社内
(87)国際公開日	令和4年1月13日(2022.1.13)	審査官	寺坂 一也
審査請求日	令和6年4月24日(2024.4.24)		
(31)優先権主張番号	特願2020-118434(P2020-118434)		
(32)優先日	令和2年7月9日(2020.7.9)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ボタン形アルカリ電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

銀酸化物と導電助剤とを含有する正極合剤層を有する正極、亜鉛粒子を含有する負極およびアルカリ電解液を、外装缶、封口板および樹脂製ガスケットで構成された電池容器内に収容したボタン形アルカリ電池であって、

前記正極合剤層は、前記導電助剤としてカーボンブラックおよび黒鉛粒子を含有しており、前記電池容器内の水分量が、前記負極の亜鉛粒子1gあたり0.63~1gであることを特徴とするボタン形アルカリ電池。

【請求項2】

前記樹脂製ガスケットを装着した状態での前記封口板の内容積：a(μL)と、前記封口板の内部に充填された亜鉛粒子の質量：b(mg)との比：b/aが、1以上である請求項1に記載のボタン形アルカリ電池。

【請求項3】

前記電池容器内で、外装缶側の内容積のうち、正極合剤層の体積が占める割合が78%以上である請求項1または2に記載のボタン形アルカリ電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、負荷特性に優れ、信頼性の高いボタン形アルカリ電池に関するものである。

【背景技術】

## 【 0 0 0 2 】

銀酸化物を含有する正極と、アルカリ電解液とを有するアルカリ電池（酸化銀電池）は、一次電池として広く一般に使用されている。

## 【 0 0 0 3 】

この種の電池においては、特性向上を図るべく種々の検討がなされており、例えば、特許文献 1 には、放電反応をよりスムーズに進行させて負荷特性を高めるため、電池系内の水分量を、負極の亜鉛粒子または亜鉛合金粒子 1 g あたり 0.42 ~ 0.55 g とした扁平形酸化銀電池が開示されている。

## 【 0 0 0 4 】

また、特許文献 2 には、電池の容量を損なうことなく、正極合剤内での導電性を高めて電池の負荷特性を向上させるため、正極合剤における導電助剤の含有量を 3 ~ 7 質量%とし、正極合剤の成形体の密度を 5.0 ~ 7.0 g / cm<sup>3</sup> とした扁平形酸化銀電池が開示されている。

10

## 【 0 0 0 5 】

特許文献 1 あるいは 2 に記載された扁平形酸化銀電池では、電池の内部抵抗が低下するため、負荷特性をある程度向上させることができる。

## 【 先行技術文献 】

## 【 特許文献 】

## 【 0 0 0 6 】

【 文献 】 特開 2010 - 218711 号公報

20

【 文献 】 特開 2010 - 218710 号公報

## 【 発明の概要 】

## 【 発明が解決しようとする課題 】

## 【 0 0 0 7 】

一方、医療用途などにおいて、さらに電池の高出力化が要求されており、それに対応できるボタン形アルカリ電池の開発も進められている。例えば、電解液量をさらに多くしたり、正極合剤における導電助剤の含有量をさらに多くしたりする試みもなされている。

## 【 0 0 0 8 】

しかしながら、電池内の水分量を特許文献 1 に記載された範囲よりも多くしようとすると、電解液の漏液が生じやすくなる。特に、放電容量を大きくするため、電池の組み立ての際に、封口板の内部に充填する亜鉛粒子の量を多くして電池容器内の空隙を低減した場合には、漏液の問題がより生じやすくなる。

30

## 【 0 0 0 9 】

また、正極合剤における導電助剤、例えば黒鉛の含有量を特許文献 2 に記載された範囲よりも多くしても、必ずしも負荷特性を向上させることはできず、正極活物質の割合の減少に伴い却って負荷特性が低下するなど、電池の高出力化を実現するには、更なる検討が必要とされている。

## 【 0 0 1 0 】

本発明は、前記事情に鑑みてなされたものであり、その目的は、負荷特性に優れ、信頼性の高いボタン形アルカリ電池を提供することにある。

40

## 【 課題を解決するための手段 】

## 【 0 0 1 1 】

本発明に係るボタン形アルカリ電池は、銀酸化物と導電助剤とを含有する正極合剤層を有する正極、亜鉛粒子を含有する負極およびアルカリ電解液が、外装缶、封口板および樹脂製ガasketで構成された電池容器内に収容されたものであって、前記正極合剤層は、前記導電助剤としてカーボンブラックおよび黒鉛粒子を含有しており、前記電池容器内の水分量が、前記負極の亜鉛粒子 1 g あたり 0.63 ~ 1 g であることを特徴とする。

## 【 発明の効果 】

## 【 0 0 1 2 】

本発明によれば、負荷特性に優れ、信頼性の高いボタン形アルカリ電池を提供すること

50

ができる。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】本発明のボタン形アルカリ電池の一例を模式的に表す縦断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0014】

図1に、本発明のボタン形アルカリ電池の一例を模式的に表す縦断面図を示す。図1に示すボタン形アルカリ電池1は、正極4およびセパレータ6を内填した外装缶2の開口部に、負極5を内填した封口板3が、断面L字状で環状の樹脂製ガスケット7を介して嵌合しており、外装缶2の開口端部が内方に締め付けられ、これにより樹脂製ガスケット7が封口板3に当接することで、外装缶2の開口部が封口されて電池内部が密閉構造となっている。すなわち、図1に示すボタン形アルカリ電池1では、外装缶2、封口板3および樹脂製ガスケット7からなる電池容器内の空間（密閉空間）に、正極4、負極5およびセパレータ6を含む発電要素が装填されており、さらにアルカリ電解液（図示しない）が収容されている。そして、外装缶2は正極端子を兼ね、封口板3は負極端子を兼ねている。

10

【0015】

また、図1に示すボタン形アルカリ電池1においては、外装缶2の内底面とガスケット7の底面との間に、正極4の周縁部が配置されている。

【0016】

以下、本発明のボタン形アルカリ電池の構成を詳細に説明する。

20

【0017】

<負極>

本発明に係る負極は、亜鉛粒子を含有するものであり、粒子中の亜鉛が活物質として作用する。電池内での負極からの水素ガス発生を抑制するため、亜鉛粒子には、インジウム、ビスマス、アルミニウム、マグネシウムなどの元素を1種または2種以上含有させることが望ましい。

【0018】

前記元素の亜鉛粒子中の含有割合は、インジウムでは0.03質量%以上が好ましく、ビスマスでは0.02質量%以上が好ましく、アルミニウムでは0.0005質量%以上が好ましく、マグネシウムでは0.0002質量%以上が好ましい。

30

【0019】

一方、亜鉛粒子中での前記元素の含有割合が多すぎる場合には、電池の放電特性の低下や水素ガス発生量の増加などの問題を生じやすくなることから、各元素の含有割合は、インジウムでは0.07質量%以下とすることが好ましく、ビスマスでは0.06質量%以下とすることが好ましく、アルミニウムでは0.01質量%以下とすることが好ましく、マグネシウムでは0.003質量%以下とすることが好ましい。

【0020】

なお、前記亜鉛粒子は、環境負荷の観点から、通常は、水銀や鉛などの有害元素を含有しないものが使用される。

【0021】

亜鉛粒子の粒度は、例えば、全粉末中、粒径が75 $\mu\text{m}$ 以下の粒子の割合を25質量%以下とすることが好ましく、20質量%以下とすることがより好ましく、10質量%以下とすることが特に好ましい。また、粒径が75 $\mu\text{m}$ より大きく150 $\mu\text{m}$ 以下の粒子の割合を、50質量%以上とすることが好ましく、70質量%以上とすることがより好ましく、90質量%以上とすることが特に好ましい。

40

【0022】

亜鉛粒子の粒度は、75 $\mu\text{m}$ の目開きの篩い目（200メッシュの篩い目）を通過する粒子の割合、75 $\mu\text{m}$ の目開きの篩い目はしないが、150 $\mu\text{m}$ の目開きの篩い目（100メッシュの篩い目）を通過する粒子の割合、および150 $\mu\text{m}$ の目開きの篩い目を通過しない粒子の割合（ただし、これらの割合の合計は、100質量%となる）を基に求める

50

ことができる。

【0023】

負極は、前記亜鉛粒子とアルカリ電解液との混合物を用いて構成される。なお、負極の前記混合物には、必要に応じて、ポリアクリル酸ソーダ、カルボキシメチルセルロースなどのゲル化剤をさらに含有させることもできる。

【0024】

<電池容器内の水分量>

本発明のボタン形アルカリ電池では、電池反応の阻害要因を少なくして電池の内部抵抗を低減し、負荷特性を高める観点から、電池容器内の水分量、すなわち、負極、正極、セパレータなどの構成要素が含有する電解液を含めた、電池系内の全電解液中に含まれる水の質量が、負極の亜鉛粒子1gあたり0.63g以上となるよう、電解液組成や電解液量などが調整される。負荷特性をより高めるため、電池容器内の水分量は、負極の亜鉛粒子1gあたり0.7g以上とすることが好ましく、0.8g以上とすることがより好ましい。

10

【0025】

一方、電池容器内の水分量が多くなりすぎると、電池の貯蔵中に漏液が生じやすくなる他、電池の組み立て時に、容器内に電解液を注液する際、あるいは容器の封口の際に電解液が容器の外に溢れてしまい、組み立て不良発生の要因となるため、電池容器内の水分量は、負極の亜鉛粒子1gあたり1g以下とする必要があり、0.95g以下とすることが好ましく、0.9g以下とすることがより好ましい。

【0026】

ここで、正極活物質、負極活物質、バインダ、セパレータなどの構成要素が保持する水分、例えば吸着した水分が無視できる量である場合は、電池の組み立てに使用する電解液中の水分量を、電池容器内の水分量として用いればよい。

20

【0027】

また、電池の組み立て後に電池容器内の水分量を求める場合は、例えば、分解した電池を真空中110で12時間乾燥させて電池容器内の水分を蒸発させ、乾燥前と乾燥後の電池の質量の差から算出することができる。後記の実施例で示す電池容器内の水分量は、前者の方法によって電解液中の水分量を算出することにより求めた値である。

【0028】

<アルカリ電解液>

本発明のボタン形アルカリ電池では、アルカリ性の水溶液を電解液として用いる。含有させる電解質としては、アルカリ金属の水酸化物（水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなど）などが好適に用いられ、水酸化カリウムが特に好ましく用いられる。電解液の濃度は、例えば、水酸化カリウムの水溶液の場合、水酸化カリウムの濃度が、20質量%以上であることが好ましく、28質量%以上であることがより好ましい。一方、イオン伝導度を高めるため、水酸化カリウムの濃度は、40質量%以下であることが好ましく、35質量%以下であることがより好ましい。水酸化カリウムの水溶液の濃度をこのような値に調整することで、より負荷特性に優れた電池を構成することができる。

30

【0029】

電解液には、前記の各成分の他に、本発明の効果を損なわない範囲で、必要に応じて公知の各種添加剤を添加してもよい。例えば、亜鉛粒子の腐食（酸化）を抑制するために、酸化亜鉛、スズ酸化物、インジウム酸化物などを添加してもよい。

40

【0030】

<正極>

本発明に係る正極は、正極活物質である銀酸化物（酸化第一銀、酸化第二銀、銀ニッケル複合酸化物など）と、導電助剤とを少なくとも含む正極合剤を加圧成形することにより作製される成形体（正極合剤層）を用いて構成される。

【0031】

正極に用いられる銀酸化物は、顆粒状であることが好ましい。通常、銀酸化物は、粒子径が0.1~5μmの微粉末状で供されるが、この銀酸化物を造粒して顆粒状にして用い

50

ると、微粉末の状態 で用いた場合よりも抵抗が低くなるため、電池の負荷特性をより向上させることができる。

【0032】

銀酸化物を微粉末の状態 で用いた場合には、抵抗を低減するには、より多くの導電助剤を添加する必要がある、容量低下の要因となる。一方、顆粒状の銀酸化物を用いると、秤量性が向上して正極の重量バラつきが低減し、また、加圧成形した場合に充填性が高まり成形性が向上するので、抵抗が低減すると共に、電池の個々の特性のバラつきを低減することができる。更に、導電助剤として添加する炭素質材料などの使用量も低減でき、必要な容量を確保することができる。

【0033】

前記顆粒状の銀酸化物を使用する場合には、その粒子径が、 $50\ \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $75\ \mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、一方、 $500\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $300\ \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。また、そのかさ密度は、 $1.5\ \text{g}/\text{cm}^3$ 以上であることが好ましく、 $1.8\ \text{g}/\text{cm}^3$ 以上であることがより好ましく、一方、 $3.5\ \text{g}/\text{cm}^3$ 以下であることが好ましく、 $2.6\ \text{g}/\text{cm}^3$ 以下であることがより好ましい。このような形態の銀酸化物であれば、粉末状のものに比較して流動性がよく、前記の通り、秤量性・成形性が向上し、抵抗が低下して反応性が向上する。このため、電池の負荷特性がより優れたものとなり、また、個々の電池の特性のバラつきが低減する。なお、ここでいう顆粒状銀酸化物の粒子径には、レーザー回折・散乱式の粒子径分布（粒度分布）測定装置を用いて測定した値が使用される。また、顆粒状銀酸化物のかさ密度には、JIS R 1628に規定のかさ密度測定方法に準じて、所定量の顆粒状銀酸化物を容器に入れ、かさ密度測定装置を用いて求めた値が使用される。

【0034】

正極には、銀酸化物以外の活物質を含有させることもでき、二酸化マンガンやオキシ水酸化ニッケルなどを銀酸化物と混合して用いることもできる。

【0035】

本発明に係る正極では、導電助剤としてカーボンブラックと黒鉛粒子とを含有させる。これらの炭素質粒子を併用することにより、適切な密度を有する正極合剤層が形成されるため、電解液を吸液、保持しやすくなり、電池容器内の水分量を多くしても漏液や組み立て不良の発生を抑制することができると共に、正極の導電性が高まり、電池の負荷特性を向上させることができる。

【0036】

正極合剤層の密度は、導電性を高めるために $5.2\ \text{g}/\text{cm}^3$ 以上とすることが好ましく、一方、電解液を吸液、保持しやすくするために $5.5\ \text{g}/\text{cm}^3$ 以下とすることが好ましい。

【0037】

前記カーボンブラックとしては、ファーネスブラック、チャンネルブラック、アセチレンブラック、サーマルブラックなどが例示され、導電性が高く不純物が少ないアセチレンブラックが好ましく用いられる。カーボンブラックは、表面の官能基や不純物などに起因するガスの発生を抑制するため、BET比表面積が $85\ \text{m}^2/\text{g}$ 以下であるものが好ましく用いられる。一方、良好な導電ネットワークを形成させるため、カーボンブラックのBET比表面積は $15\ \text{m}^2/\text{g}$ 以上とすることが好ましい。

【0038】

また、前記黒鉛粒子は、正極合剤層の成形性を向上させるため、平均粒子径を $1\ \mu\text{m}$ 以上とすることが好ましく、導電性の向上の点から、 $7\ \mu\text{m}$ 以下とすることが好ましい。なお、カーボンブラックと黒鉛粒子の割合は、質量比で $20:80\sim 50:50$ の範囲とすることが好ましい。

【0039】

正極合剤層中での導電助剤の含有割合は、正極の導電性を高めるために4質量%以上とすることが好ましく、一方、正極活物質の割合を高めて放電容量を大きくするために、8

10

20

30

40

50

質量%以下とすることが好ましい。なお、正極合剤層中には、カーボンブラックおよび黒鉛粒子以外の導電助剤（炭素繊維など）を含有させることもできるが、正極合剤層が含有する導電助剤は、カーボンブラックおよび黒鉛粒子のみとすることもできる。

【0040】

正極は、例えば、正極活物質および導電助剤、アルカリ電解液などを混合して調製した正極合剤を所定の形状に加圧成形することで作製することができる。

【0041】

なお、負極あるいは正極の活物質の充填量を減らして電池容器内の空隙を多くすることにより、電池の組み立て時あるいは貯蔵時の漏液の問題を防ぐことは可能である。しかし、活物質量を減少させることは電池の容量低下につながるため、活物質を一定以上充填した状態、すなわち電池容器内の空隙が少ない状態でも、電池容器内の水分量を前記の範囲とし、負荷特性に優れた電池を構成することが望まれる。

10

【0042】

本発明では、例えば、樹脂製ガスケットを装着した状態での封口板の内容積（亜鉛粒子を充填可能な空隙の体積）を  $a$  ( $\mu\text{L}$ ) とし、前記封口板の内部に充填された亜鉛粒子の質量を  $b$  ( $\text{mg}$ ) とした場合に、 $b/a$  の値が1以上となる、すなわち、封口板の内容積のうちおよそ14%以上の容積を亜鉛粒子が占める場合であっても、電池容器内の水分量を前記の範囲とした際の漏液や組み立て不良などの問題が生じるのを防ぎながら、負荷特性に優れた電池を構成することができる。

【0043】

ここで、「樹脂製ガスケットを装着した状態での封口板の内容積」は、封口板の内底面からガスケットの開口端部までの間に形成された空間の容積を意味する。

20

【0044】

また、本発明では、正極合剤層の側面が外装缶の内側面に接触する、すなわち、封止された状態で、正極合剤層と外装缶との間に形成される空隙が、実質的にないか、あるいは、正極合剤層の底面と外装缶の内底面との間に限られ、例えば、電池容器内で外装缶側内容積の78%以上を正極合剤層が占める場合であっても、電池容器内の水分量を前記の範囲とした際の漏液や組み立て不良などの問題が生じるのを防ぎながら、負荷特性に優れた電池を構成することができる。

【0045】

電池の放電容量を大きくするため、 $b/a$  の値は1.1以上とすることが好ましく、1.15以上とすることがより好ましい。一方、亜鉛粒子が放電して酸化亜鉛が形成されることによる負極の体積膨張を考慮して、封口板の内部に空隙をある程度確保するため、 $b/a$  の値は2以下とすることが好ましく、1.5以下とすることがより好ましい。

30

【0046】

また、電池の放電容量を大きくするため、電池容器内で外装缶側の内容積のうち正極合剤層が占める割合は、82%以上とすることが好ましく、85%以上とすることがより好ましい。一方、セパレータなどを収容する空隙を確保するため、外装缶側の内容積のうち正極合剤層が占める割合は、97%以下とすることが好ましく、94%以下とすることがより好ましい。

40

【0047】

ここで、「電池容器内での外装缶側の内容積」は、電池容器内で、外装缶の内底面からガスケットの底面および開口端部までの間に形成された空間の容積を意味する。

【0048】

本発明のボタン形アルカリ電池に係るセパレータについては特に制限は無く、例えば、ピニロンとレーヨンを主体とする不織布、ピニロン・レーヨン不織布（ピニロン・レーヨン混抄紙）、ポリアミド不織布、ポリオレフィン・レーヨン不織布、ピニロン紙、ピニロン・リントーパルプ紙、ピニロン・マーセル化パルプ紙、ポリエチレン主鎖にアクリル酸をグラフト共重合させた構造を有するグラフト共重合体で構成されたグラフトフィルムなどを用いることができる。また、親水処理された微孔性ポリオレフィンフィルム（微孔性

50

ポリエチレンフィルムや微孔性ポリプロピレンフィルムなど)とセロファンフィルムとビニロン・レーヨン混抄紙のような吸液層とを積み重ねたものをセパレータとしてもよい。

【0049】

ボタン形アルカリ電池の外装缶には、例えば、鉄にニッケルメッキを施したものや、ステンレス鋼などが使用できる。また、封口板としては、内面に銅または黄銅などの銅合金で構成された金属層を形成した鉄やステンレス鋼などが使用できる。前記金属層の表面には、さらにスズの層を形成することがより好ましい。封口板の内面に銅または銅合金で構成された金属層を形成するのは、亜鉛との局部電池の形成を抑制して亜鉛の腐食を防止するためであるが、前記金属層の表面にさらにスズの層を形成することにより、前記の腐食防止効果をより高めることができる。

10

【0050】

外装缶と封口板は、その間にガスケットを介在させて封止され、ボタン形アルカリ電池が組み立てられる。前記ガスケットの素材には、ポリプロピレン、ナイロンなどアルカリ水溶液に耐性を有する樹脂を使用することができる。

【実施例】

【0051】

以下、実施例に基づいて本発明を詳細に述べる。ただし、下記実施例は、本発明を制限するものではない。

【0052】

実施例 1

20

< 正極の作製 >

正極活物質として、平均粒子径：150 μm、かさ密度：2.4 g/cm<sup>3</sup>の顆粒状にした酸化第一銀：94.3質量部と、BET比表面積：68 m<sup>2</sup>/g、一次粒子の平均粒子径：35 nmのアセチレンブラック粒子：1.9質量部と、BET比表面積：20 m<sup>2</sup>/g、平均粒子径：3.7 μmの黒鉛粒子：3.8質量部とを混合して混合物を作製し、この混合物84 mgを円板状に加圧成形することによって、充填密度5.35 g/cm<sup>3</sup>で、直径6.4 mmの正極合剤の成形体(正極合剤層)を作製した。

【0053】

< 電池の組み立て >

負極には、平均粒子径が120 μmであり、粒径が75 μm以下の粒子の割合が10質量%以下で、100~150 μmの粒子の割合が90質量%以上であり、Inを0.05質量%(500 ppm)、Biを0.04質量%(400 ppm)、Alを0.001質量%(10 ppm)の割合で含有する無水銀の亜鉛粒子を用いた。

30

【0054】

銅-ステンレス鋼-ニッケルの三層構造のクラッド板を用いて作製された封口板にナイロン66製のガスケットを装着し、その内側の空間に前記亜鉛粒子21 mgを充填し、さらに水酸化カリウムおよび酸化亜鉛をそれぞれ30.6質量%および4質量%の濃度で溶解させた水溶液よりなるアルカリ電解液を12 μL注入して負極を構成した。

【0055】

ガスケットを装着した状態での封口板の内容積は18 μLであり、亜鉛粒子の質量と、封口板の内容積との比の値は1.17であった。

40

【0056】

SUS430を用いて作製された、内径が6.4 mmの外装缶の内部に、前記と同じアルカリ電解液を8 μL注入した後、前記正極を配置し、正極(正極合剤層)の側面および底面を、それぞれ外装缶の内側面および内底面と接触させた。さらに、厚みが20 μmのセロハンフィルムと、ポリエチレン主鎖にアクリル酸をグラフト共重合させた構造を有するグラフト共重合体で構成された厚みが30 μmのグラフトフィルムとが積層された積層膜(株式会社ユアサメンプレシステム製「YG2152」)と、厚みが100 μmのビニロン・レーヨン混抄紙とを、前記正極の上に載置し、電解液を前記正極および前記混抄紙に吸液させ、前記ガスケットを介して、前記封口板と前記外装缶を封止し、ボタン形ア

50

ルカリ電池を作製した。

【0057】

なお、実施例1の電池では、電池の組み立て時に電解液の漏出は確認されなかった。

【0058】

この電池の容器内の水分量は、負極の亜鉛粒子1gあたり0.84gであり、外装缶側の内容積のうち正極合剤層が占める割合は、88%であった。また、封止の前後での封口板の内容積の変化が小さかったため、充填された亜鉛粒子の質量と封口板の内容積との比： $b/a$ の値は1.17とした。

【0059】

実施例2

外装缶の内部に注入するアルカリ電解液を4 $\mu$ Lに変更した以外は、実施例1と同様にしてボタン形アルカリ電池を作製した。

【0060】

なお、実施例2の電池では、電池の組み立て時に電解液の漏出は確認されなかった。この電池の容器内の水分量は、負極の亜鉛粒子1gあたり0.67gであった。

【0061】

実施例3

外装缶の内部に注入するアルカリ電解液を6 $\mu$ Lに変更した以外は、実施例1と同様にしてボタン形アルカリ電池を作製した。

【0062】

なお、実施例3の電池では、電池の組み立て時に電解液の漏出は確認されなかった。この電池の容器内の水分量は、負極の亜鉛粒子1gあたり0.76gであった。

【0063】

実施例4

アルカリ電解液を36質量%の水酸化カリウム水溶液に変更した以外は、実施例1と同様にしてボタン形アルカリ電池を作製した。

【0064】

なお、実施例4の電池では、電池の組み立て時に電解液の漏出は確認されなかった。この電池の容器内の水分量は、負極の亜鉛粒子1gあたり0.86gであった。

【0065】

実施例5

正極活物質として、平均粒子径：150 $\mu$ m、かさ密度：2.4g/cm<sup>3</sup>の顆粒状にした酸化第一銀：91.3質量部と、BET比表面積：68m<sup>2</sup>/g、一次粒子の平均粒子径：35nmのアセチレンブラック粒子：1.9質量部と、BET比表面積：20m<sup>2</sup>/g、平均粒子径：3.7 $\mu$ mの黒鉛粒子：3.8質量部と、TeO<sub>2</sub>粉末：3質量部とを混合して混合物を作製し、この混合物87mgを円板状に加圧成形することによって、充填密度5.35g/cm<sup>3</sup>で、直径6.4mmの正極合剤の成形体（正極合剤層）を作製した。この成形体を正極として用いた以外は、実施例1と同様にしてボタン形アルカリ電池を作製した。

【0066】

なお、実施例5の電池では、電池の組み立て時に電解液の漏出は確認されなかった。この電池の容器内の水分量は、負極の亜鉛粒子1gあたり0.84gであり、外装缶側の内容積のうち正極合剤層が占める割合は、92%であった。また、充填された亜鉛粒子の質量と封口板の内容積との比の値： $b/a$ は、1.17であった。

【0067】

比較例1

外装缶の内部に注入するアルカリ電解液を2.5 $\mu$ Lに変更した以外は、実施例1と同様にしてボタン形アルカリ電池を作製した。

【0068】

なお、比較例1の電池では、電池の組み立て時に電解液の漏出は確認されなかった。こ

10

20

30

40

50

の電池の容器内の水分量は、負極の亜鉛粒子 1 g あたり 0.61 g であった。

【0069】

比較例 2

外装缶の内部に注入するアルカリ電解液を 10  $\mu$ L とし、負極側に注入するアルカリ電解液を 14.5  $\mu$ L に変更した以外は、実施例 1 と同様にしてボタン形アルカリ電池を作製した。

【0070】

なお、比較例 2 では、組み立てた電池の約 80% において電解液の漏出が確認された。この電池の容器内の水分量は、電解液の漏出がなかった電池について、負極の亜鉛粒子 1 g あたり 1.03 g であった。

10

【0071】

比較例 3

正極活物質として、平均粒子径：150  $\mu$ m、かさ密度：2.4 g/cm<sup>3</sup> の顆粒状にした酸化第一銀：94.3 質量部と、BET 比表面積：20 m<sup>2</sup>/g、平均粒子径：3.7  $\mu$ m の黒鉛粒子：5.7 質量部とを混合して混合物を作製し、この混合物 91 mg を円板状に加圧成形することによって、充填密度 5.8 g/cm<sup>3</sup> で、直径 6.4 mm の正極合剤の成形体（正極合剤層）を作製した。この成形体を正極として用い、外装缶の内部に注入するアルカリ電解液を 2  $\mu$ L とした以外は、実施例 1 と同様にしてボタン形アルカリ電池を作製した。

【0072】

20

なお、比較例 3 では、電池の組み立て時に電解液の漏出は確認されなかった。この電池の容器内の水分量は、負極の亜鉛粒子 1 g あたり 0.61 g であり、外装缶側の内容積のうち正極合剤層が占める割合は、88% であった。また、充填された亜鉛粒子の質量と封口板の内容積との比の値：b/a は、1.17 であった。

【0073】

比較例 4

外装缶の内部に注入するアルカリ電解液を 8  $\mu$ L に変更した以外は、比較例 3 と同様にしてボタン形アルカリ電池を作製した。

【0074】

なお、比較例 4 では、組み立てた電池の約 60% において電解液の漏出が確認された。この電池の容器内の水分量は、電解液の漏出がなかった電池について、負極の亜鉛粒子 1 g あたり 0.84 g であった。

30

【0075】

作製した各電池について、正極合剤層中の導電助剤の種類および含有割合、電池容器内の水分量（亜鉛粒子 1 g あたり）と、組み立て不良（電解液の漏出）の発生の有無を表 1 に示す。

【0076】

40

50

【表 1】

	導電助剤の種類 および含有割合 (質量%)	電池容器内の水分量 〔亜鉛粒子1gあたり〕 (g)	組み立て不良 ○:無し ×:有り
実施例1	カーボンブラック:1.9 黒鉛粒子:3.8	0.84	○
実施例2	カーボンブラック:1.9 黒鉛粒子:3.8	0.67	○
実施例3	カーボンブラック:1.9 黒鉛粒子:3.8	0.76	○
実施例4	カーボンブラック:1.9 黒鉛粒子:3.8	0.86	○
実施例5	カーボンブラック:1.9 黒鉛粒子:3.8	0.84	○
比較例1	カーボンブラック:1.9 黒鉛粒子:3.8	0.61	○
比較例2	カーボンブラック:1.9 黒鉛粒子:3.8	1.03	×
比較例3	黒鉛粒子:5.7	0.61	○
比較例4	黒鉛粒子:5.7	0.84	×

## 【0077】

組み立て時に電解液の漏出がなかった実施例1～5、比較例1および比較例3の各電池について、以下の測定を行った。

## 【0078】

<電池の内部抵抗>

交流インピーダンス法により1kHzでのインピーダンスを測定し、その値を電池の内部抵抗として求めた。

## 【0079】

<電池の放電容量>

室温で、0.05mAの定電流で電池を放電させ、電池電圧が1Vに低下するまでの放電容量を求めた。

## 【0080】

<電池の負荷特性>

室温で、20mAおよび80mAの定電流で電池を放電させた時の、放電開始から10m秒後の電池電圧(閉回路電圧)をそれぞれ測定し、電池の負荷特性を評価した。

## 【0081】

それぞれの測定結果を表2に示す。

## 【0082】

10

20

30

40

50

【表 2】

	内部抵抗 ( $\Omega$ )	放電容量 (mAh)	負荷特性 (V)	
			20mA	80mA
実施例1	7.2	16.1	1.36	1.07
実施例2	8.0	16.0	1.32	1.03
実施例3	7.5	16.2	1.33	1.04
実施例4	8.8	16.1	1.32	1.04
実施例5	5.2	17.0	1.41	1.14
比較例1	10.8	15.9	1.23	0.81
比較例3	19.2	19.8	1.20	0.11

10

## 【0083】

実施例1～5の電池では、正極合剤層の導電助剤としてカーボンブラックおよび黒鉛粒子を含有させたことにより、電池容器内の水分量を負極の亜鉛粒子1gあたり0.63～1gの範囲に増やしても、電解液の漏出を防ぐことができた。このため、負荷特性に優れ、かつ信頼性の高いボタン形アルカリ電池を構成することができた。

20

## 【0084】

これに対し、電池容器内の水分量を本発明の範囲より少なくした比較例1および比較例3の電池では、電池の内部抵抗が高くなり、負荷特性が低下した。特に、正極合剤層の導電助剤として黒鉛粒子のみを含有させた比較例3において、より大きく特性が低下する結果となった。一方、電池容器内の水分量を本発明の範囲より多くした比較例2の電池では、一部の電池で電解液の漏出が認められる結果となった。

30

## 【0085】

また、正極合剤層の導電助剤として黒鉛粒子のみを含有させた電池は、電池の組み立て時に電解液が漏出しやすくなり、電池容器内の水分量を本発明の範囲まで増した比較例4では、一部の電池で電解液の漏出が認められる結果となった。

## 【0086】

本発明は、その趣旨を逸脱しない範囲で、前記以外の形態としても実施が可能である。本出願に開示された実施形態は一例であって、本発明は、これらの実施形態には限定されない。本発明の範囲は、前記の明細書の記載よりも、添付されている請求の範囲の記載を優先して解釈され、請求の範囲と均等の範囲内での全ての変更は、請求の範囲に含まれる。

## 【産業上の利用可能性】

## 【0087】

本発明のボタン形アルカリ電池は、負荷特性や信頼性に優れていることから、こうした特性を生かして、比較的高負荷での放電が行われ、高い信頼性が要求される医療用の測定機器などを始めとして、従来から知られているボタン形アルカリ電池が適用されている各種用途に好ましく用いることができる。

40

## 【符号の説明】

## 【0088】

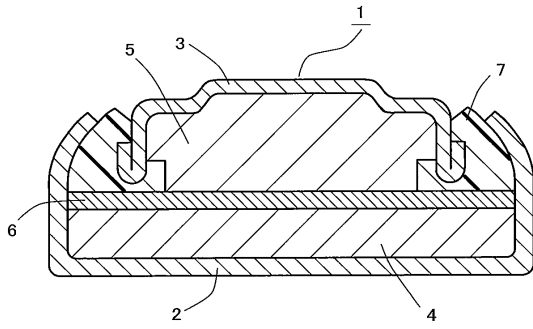
- 1 ボタン形アルカリ電池
- 2 外装缶
- 3 封口板
- 4 正極

50

- 5 負極
- 6 セパレータ
- 7 樹脂製ガスケット

【図面】

【図 1】



10

20

30

40

50

---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平7 - 006759 (JP, A)  
特開2010 - 218711 (JP, A)  
特開2020 - 030925 (JP, A)  
特開2006 - 019092 (JP, A)  
特表2009 - 541936 (JP, A)  
国際公開第2018 / 163485 (WO, A1)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)  
H01M 6 / 00 - 6 / 52  
H01M 4 / 00 - 4 / 62