

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-281160

(P2004-281160A)

(43) 公開日 平成16年10月7日(2004.10.7)

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)						
HO 1 M 4/06	HO 1 M 4/06	D	5HO24					
HO 1 M 4/08	HO 1 M 4/08	E	5HO50					
HO 1 M 4/52	HO 1 M 4/52							
HO 1 M 6/08	HO 1 M 6/08	A						
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 10 頁)								
(21) 出願番号	特願2003-69247 (P2003-69247)	(71) 出願人	000003539					
(22) 出願日	平成15年3月14日 (2003. 3. 14)		東芝電池株式会社					
			東京都品川区南品川 3 丁目 4 番 1 O 号					
		(74) 代理人	100088487					
			弁理士 松山 允之					
		(74) 復代理人	100108062					
			弁理士 日向寺 雅彦					
		(72) 発明者	豊田 夏樹					
			東京都品川区南品川 3 丁目 4 番 1 O 号 東					
			芝電池株式会社					
		F ターム (参考)	5H024	AA02	AA03	AA14	BB05	BB08
				CC02	CC14	DD15	FF07	HH01
			5H050	AA01	AA19	BA04	CA03	CA29
				CB13	DA04	EA09	GA03	GA08
				HA01				

(54) 【発明の名称】 密閉形ニッケル亜鉛一次電池、およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】本発明は、前記ニッケル高次酸化物を正極活物質とする密閉形ニッケル亜鉛一次電池において、電池組み立て時の正極成形体の破損に基づく電池性能の低下を防止することのできる密閉形ニッケル亜鉛一次電池、および、電池性能に優れ、かつ、製造効率に優れた製造方法を実現するものである。

【解決手段】本発明は、ニッケル高次酸化物を正極活物質とする合剤を中空円筒形状の正極成形体に成形し、筒状の金属缶に挿入した密閉型ニッケル亜鉛一次電池において、前記正極活物質に対し、0.5～20質量%の二酸化マンガンを添加したことを特徴とする密閉型ニッケル亜鉛一次電池である。このような電池は、正極合剤を金型を用いて成形し、金属缶に加圧せずに挿着して電池を組み立てることによって、その効果を発揮する。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ニッケル高次酸化物を正極活物質とする合剤を中空円筒形状の正極成形体に成形し、筒状の金属缶に挿入した密閉型ニッケル亜鉛一次電池において、
前記正極活物質に対し、0.5～20質量%の二酸化マンガンを添加したことを特徴とする密閉型ニッケル亜鉛一次電池。

【請求項 2】

前記二酸化マンガが、前記正極活物質に対し、3～7質量%添加されていることを特徴とする請求項 1 記載の密閉型ニッケル亜鉛一次電池。

【請求項 3】

ニッケル高次酸化物を正極活物質とする合剤を中空円筒形状の正極成形体に成形し、筒状の金属缶に挿入する密閉型ニッケル亜鉛一次電池の製造方法において、
ニッケル高次酸化物、および前記ニッケル高次酸化物に対して0.5～20質量%の割合で二酸化マンガを含む合剤を正極成形体成形金型に充填し、加圧成形して中空円筒状の正極成形体を製作する工程、
前記正極成形体を前記金属缶内部に挿入し、加圧することなく、正極成形体を前記容器内に配置させる工程、
および、前記正極成形体の中空内部にセパレータ、及びゲル状負極を充填し、負極集電棒を前記ゲル状負極に挿入して電池を組み立てる工程を少なくとも備えたことを特徴とする密閉型ニッケル亜鉛一次電池の製造方法。

【請求項 4】

前記二酸化マンガンの、前記ニッケル高次酸化物に対する配合の比率が、3～7質量%であることを特徴とする請求項 3 記載の密閉形ニッケル亜鉛一次電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はニッケル高次酸化物を正極活物質とする密閉形ニッケル亜鉛一次電池及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

最近、携帯電子機器の普及に伴い、電池の高容量化及び高率放電特性改善の要請が強く、アルカリ亜鉛一次電池の正極活物質については、従来より放電持続時間の向上を目的として、正極合剤中の黒鉛など、発電要素とはならない炭素系導電材の含有量を減少させて正極活物質の含有量を増加させることが検討されてきた。また、高率放電特性を改善するために、従来正極活物質として広く用いられてきた二酸化マンガに代えて、水酸化ニッケル系化合物のようなニッケル高次酸化物を正極活物質として用いることが検討されている（特許文献 1 参照）。

しかしながら、この電池においては、最近の携帯電子機器に用いる際に要求される高負荷特性が十分ではなく、この点の改善が望まれている。近年、この特性を改善した電池として、ニッケル高次酸化物を正極活物質とした密閉形ニッケル亜鉛電池の開発が進められている。

【0003】

このニッケル高次酸化物を正極活物質とする密閉形アルカリ亜鉛一次電池は、中空円筒状に成型された正極材料を、正極となる容器に収容し、正極合剤の内部にセパレータを介してゲル状負極材料を配置して電池として構成している。

【0004】

この電池について、図 1 を用いて詳細に説明する。図 1 がいわゆるインサイドアウト構造（電池缶体が正極側、電池蓋側が負極側となっている構造）と呼ばれている JIS 規格の LR 6 形（単 3 形）の電池の断面図である。

図 1 において 1 は、正極端子を兼ねる有底円筒形の金属缶であり、この金属缶 1 の内部に

10

20

30

40

50

、正極活物質を含有する正極合剤を、正極成形体成形用金型を用いて中空円筒状に成形された正極成形体 2 が金属缶 1 の内面に接触するように收容されている。この正極成形体 2 の中空内部には不織布などからなる有底円筒状のセパレータ 3 を介して、すでに一般に公知のゲル状亜鉛負極材料 4 が充填されている。そして、この負極材料 4 には金属棒からなる負極集電棒 5 が挿着され、この負極集電棒 5 の一端は負極材料 4 の表面から突出してリング状金属板 7 及び陰極端子を兼ねる金属封口板 8 に電氣的に接続されている。そして、正極となる金属缶 1 内面と、負極集電棒 5 の突出部外周面には、二重環状のポリアミド樹脂からなる絶縁ガスカート 6 が配設され、これらは絶縁されている。また、金属缶 1 の開口部はかしめられて液密に封止されている。

前記正極成形体 2 は、通常 3 個を重ねて電池容器に收容されている。

10

【 0 0 0 5 】

ところで、ニッケル高次酸化物を正極活物質とする合剤を中空円筒形状の正極成形体に成形し、筒状の正極となる金属缶に挿入すると、ニッケル高次酸化物を正極活物質とする正極合剤は、正極成形体の成形時に金型への合剤の付着が多く、成形体の寸法変動が大きい。その為、密閉形ニッケル亜鉛一次電池においては、筒型金属缶内の所定の位置に成形体を収める為、金属缶と成形体の密着性を高めるために、筒型金属缶に成形体を挿入後、再加圧工程を必要としている。挿入後の再加圧工程では、成形体の中空部にコア棒を挿入後、上杵で成形体を高さ方向に圧縮している。結果として成形体は径方向に膨張するので、正極缶内壁およびコア棒に密着する。その後上杵およびコア棒を引き抜き所定寸法としている。

20

【 0 0 0 6 】

この工程で、かかる密閉形ニッケル亜鉛一次電池においては、成形高さの変動により再加圧前の高さ寸法が高くなる、すなわち再加圧時の高さ方向の圧縮量が大きくなると、合剤の高さ方向での粗密差が大きくなり、コア棒引き抜き時の金型への食いつきが大きくなる。それによって、再加圧後の合剤に亀裂が入りやすくなり、最悪の場合、合剤の欠損が生じる。合剤の欠損が生じると、合剤重量が狙い値よりも小さくなる為、電解液量および負極容量とのバランスが崩れるため、電池性能低下を引き起こす原因となっていた。

【 0 0 0 7 】

【特許文献 1】特開 2 0 0 0 - 0 4 8 8 2 7 号公報

【 0 0 0 8 】

30

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、前記ニッケル高次酸化物を正極活物質とする密閉形ニッケル亜鉛一次電池において、電池組み立て時の正極成形体の破損に基づく電池性能の低下を防止することのできる密閉形ニッケル亜鉛一次電池、および、電池性能に優れ、かつ、製造効率に優れた製造方法を実現するものである。

【 0 0 0 9 】

【課題を解決するための手段】

第 1 の本発明は、ニッケル高次酸化物を正極活物質とする合剤を中空円筒形状の正極成形体に成形し、筒状の金属缶に挿入した密閉型ニッケル亜鉛一次電池において、前記正極活物質に対し、0 . 5 ~ 2 0 質量 % の二酸化マンガンを添加したことを特徴とする密閉型ニッケル亜鉛一次電池である。

40

【 0 0 1 0 】

第 2 の本発明は、ニッケル高次酸化物を正極活物質とする合剤を中空円筒形状の正極成形体に成形し、筒状の金属缶に挿入する密閉型ニッケル亜鉛一次電池の製造方法において、ニッケル高次酸化物、および前記ニッケル高次酸化物に対して 0 . 5 ~ 2 0 質量 % の割合で二酸化マンガンを含む合剤を正極成形体成形金型に充填し、加圧成形して中空円筒状の正極成形体を製作する工程、

前記正極成形体を前記金属缶内部に挿入し、加圧することなく、正極成形体を前記容器内に配置させる工程、

および、前記正極成形体の中空内部にセパレータ、及びゲル状負極を充填し、負極集電棒

50

を前記ゲル状負極に挿入して電池を組み立てる工程を少なくとも備えたことを特徴とする密閉型ニッケル亜鉛一次電池の製造方法である。

【0011】

【発明の実施の形態】

以下本発明の実施の形態について詳細に説明する。

本発明の密閉形ニッケル亜鉛一次電池において、正極として用いられる正極合剤は、オキシ水酸化ニッケル系化合物あるいは表面にコバルト系化合物を被着したオキシ水酸化ニッケル系化合物粒子に、二酸化マンガン粒子および必要に応じて炭素粒子のような導電剤、バインダー、潤滑剤等の添加成分を配合したものであり、これを金型を用いて加圧して中空円筒状の正極成形体に成形する。

10

この際にニッケル高次酸化物からなる正極活物質に二酸化マンガン粒子を添加することにより、正極成形体の製造時に成形寸法の変動を抑止することができる。これは正極合剤を金型に充填し、加圧成形した場合、ニッケル高次酸化物を含有する正極合剤が加圧によって金型内面に付着して、正極成形体を金型から取り出した後、金型内部に残留する現象が発生するが、二酸化マンガン粒子を添加すると、金型に付着した正極合剤がこの二酸化マンガン粒子によって削り取られ、その結果、金型内部に正極合剤が付着残留する現象が防止される為と考えられる。

【0012】

このように、二酸化マンガン粒子を配合した正極合剤を用いて成形した正極成形体は、成形時の材料減耗が少なく、成形寸法の変動が少ないため、この正極成形体を金属缶に収容し再加圧した場合の圧縮率変動も小さくなり、再加圧後の合剤の高さ方向での粗密差が減少し、その結果、正極成形体の破損率が減少する。上記正極合剤の減耗防止には、ニッケル高次酸化物に対して、二酸化マンガン粒子を少なくとも0.5質量%配合することが必要であり、3質量%以上添加することがさらに好ましい。

20

一方、二酸化マンガンを添加することによって、ニッケル高次酸化物を正極活物質とした密閉型ニッケル亜鉛一次電池の特徴であるハイレートパルス特性が低下することも確認している。具体的には1200mAの電流を3秒間放電させた後7秒間開放する過程を開路電圧が0.9Vに低下するまでのパルス放電持続時間で比較すると、20%以上添加したもので、4%以上の性能ダウンが認められる。従って、二酸化マンガン粒子の正極合剤への添加量は、20質量%以下、より好ましくは、7質量%以下である。

30

【0013】

以上に説明したように、本発明においては、ニッケル高次酸化物を含有する正極活物質に、0.5~20質量%の二酸化マンガン粒子を配合することにより、正極成形体の破損を効果的に防止するものである。

【0014】

また、本発明において、正極活物質に二酸化マンガン粒子を添加することにより、成形寸法の変動が小さくなり成形工程での寸法管理が容易になる為、あらかじめ金属缶に適合するように合剤寸法に成形し、筒型の金属缶に挿入するだけで金属缶と正極成形体とが十分接触し狙った電池特性を得ることが出来る。これによって前記金属缶に収容した正極成形体の再加圧成形工程が不要となり、製造設備の設置スペースの縮小、消費電力削減、管理工数の削減が可能となる。さらに再成形後の合剤の欠損は事実上皆無となり、製造した電池の電池性能不良を低減できる。

40

【0015】

以下、本発明を適用した電池の実施の形態について、図面を参照しながら詳細に説明する。

(正極合剤及び正極成形体)

本発明の正極成形体は、ニッケル高次酸化物からなる正極活物質、二酸化マンガン粒子、及び必要に応じて導電性付与剤としての炭素系導電材、ポリオレフィン等のバインダー、及びその他の添加剤成分からなる正極合剤材料を顆粒状に成形し、その表面に必要な応じて潤滑剤を被覆し、所要形状に成形したものである。

50

【0016】

本実施の形態において用いる二酸化マンガ粒子としては、例えば電解によって製造された電解二酸化マンガを破砕して得られる二酸化マンガ粒子を用いることができる。この二酸化マンガとしては、粒径範囲が、 $10 \sim 80 \mu\text{m}$ の範囲のものが適切である。この粒径範囲が上記範囲を下回った場合、正極成形体成形時の金型への原料残留を防止することが困難になり、成形体破損の可能性が大きくなる。一方、粒径範囲が上記範囲を上回った場合、金型への原料残留防止に必要な添加量が増加し性能低下の問題が発生して好ましくない、

【0017】

本発明において用いられる前記正極活物質であるニッケル高次酸化物としては、水酸化ニッケル系化合物、すなわち、水酸化ニッケル、およびオキシ水酸化ニッケルがあげられる。これらの内、オキシ水酸化ニッケルが高濃度である程、電池電圧が高く、放電容量も増すという点で望ましい。

10

【0018】

さらに、正極活物質である水酸化ニッケル系化合物自体が、亜鉛もしくはコバルト単独あるいはその両方と共晶しているものであることが、低電解液比率でも安定した放電が行えることから好ましい。水酸化ニッケル系化合物に共晶させる亜鉛もしくはコバルトの量としては、 $4.0 \sim 12.0\%$ の範囲が好ましい。亜鉛の量がこの範囲を下回ると、利用率低下の問題が発生し、またこの範囲を上回ると、比重低下により容量密度が低下する問題があるからである。

20

【0019】

また、かかる水酸化ニッケル系化合物粒子の表面には、オキシ水酸化コバルト、三酸化ニコバルト、一酸化コバルト、水酸化コバルト、金属ニッケル、金属コバルトより選ばれる少なくとも一つの物質により被覆されていることが望ましい。電気伝導度の高い物質によりオキシ水酸化ニッケルの表面が被覆されることで、正極全体の電気伝導性が高まり、放電容量、高率放電特性が向上するので好ましい。これらの物質の内でも、オキシ水酸化コバルト、金属ニッケル、金属コバルトを用いることが、より導電性が高いという理由で好ましい。

【0020】

かかる被覆層の量は、正極活物質に対して、 $2.0 \sim 6.0$ 質量%の範囲が望ましい。被覆層の量がこの範囲を上回ると、コスト高の問題が生じ、またこの範囲を下回ると、集電性低下の問題が生じて好ましくない。

30

【0021】

また、上記水酸化ニッケル系化合物からなる正極活物質に、Y、Er、Yb、Caの化合物を添加することにより、貯蔵時の容量維持率を改善することができる。本発明において用いられる上記化合物としては、例えば Y_2O_3 、 Er_2O_3 、 Yb_2O_3 、などの金属酸化物、および CaF_2 などの金属フッ化物があげられる。これらの金属酸化物および金属フッ化物は、正極活物質であるニッケル水酸化物に対して、 $0.1 \sim 2$ 質量%の範囲で用いることができる。金属酸化物もしくは金属フッ化物の配合量が上記範囲を下回った場合、貯蔵特性の改善効果が得られず、一方配合量が上記範囲を上回った場合、相対的に正極活物質の量が減るので高容量化に適さなくなるため好ましくない。

40

【0022】

上記本発明で用いる水酸化ニッケル系化合物の製造方法は、本出願人の出願である特願2001-310323号に詳細に説明されており、本発明においても、この出願に記載されている水酸化ニッケル系化合物を用いることが好ましい。

【0023】

また、本発明において用いられる炭素系導電材としては、黒鉛、カーボンブラックなど公知の電池用炭素系導電材を用いることができるが、特に黒鉛が好ましい。さらに、本発明において用いるバインダーとしては、電池の正極合剤用バインダーとして公知の物質を用いることができるが、そのうちでポリオレフィンが好ましい。本発明にお

50

いて、ポリオレフィンを添加する理由は、正極合剤において黒鉛を減量した場合、正極合剤の結着性が低下し、正極合剤の保形性が低下するのを防止するものであり、黒鉛より少量で正極合剤成分を結着することができる。本発明においては、ポリオレフィンとして、ポリエチレン及びポリプロピレンが挙げられる。これらのポリオレフィンは、正極合剤に粒子状で添加される。その平均粒径は、およそ $5 \sim 500 \mu\text{m}$ の範囲が好ましい。また、正極合剤には、正極合剤成型時に電解液を混合することにより成形性及び導電性を改善することができる。

【0024】

上記正極合剤において用いられる正極合剤材料の成分の配合比率は、正極合剤：炭素系導電材：バインダーが、質量比にして $100 : 3 \sim 12 : 0.05 \sim 0.5$ の範囲が好ましい。 10

炭素系導電材の量がこの範囲を下回った場合、放電容量は向上するが、正極活物質の導電性が低下し、起電力が低下するとともに重負荷放電特性が低下する。一方、上記範囲を上回った場合、成形性、成形作業性は良好となるが、正極活物質の量が制限されるため、放電容量が低下する。

また、バインダーの量がこの範囲を下回った場合、成形体の強度が低く電池制作時に歩留まりが低下する。一方、バインダーの量がこの範囲を上回った場合、正極活物質の量が制限されるため、放電容量が低下する。

【0025】

(正極合剤の製造)

20

以下、本発明の正極合剤の製造について、そのプロセスを示す図2を用いて、より詳細に説明する。

図1中、21ないし24が、本発明において用いる原材料であり、S21ないしS27が製造過程の工程であり、25が得られる正極合剤である。以下これらの工程を順次説明する。

【0026】

(S21：ドライ攪拌)

正極活物質であるニッケル高次酸化物に、二酸化マンガン粒子及び炭素系導電材粉末を加え万能攪拌ミキサーにてドライ攪拌する。

【0027】

30

(S22：ウェット攪拌)

上記ドライ攪拌によって得られた混合粉末100質量部に対し、電解液を添加して万能攪拌ミキサーにてウェット攪拌する。この工程により、上記ドライ攪拌で混合した正極合剤成分粉末が、相互に凝着し成形可能となる。この工程において用いる電解液の量は、正極合剤成分100質量部に対して、2～7質量部程度である。

【0028】

(S23：圧縮)

上記工程において配合された正極合剤は、次いで、ローラコンパクタと呼ばれるロール状プレス機によって圧縮加圧され、造粒のために充填密度を高められる。このローラコンパクタは、双ロール間に正極合剤を供給し、加圧して充填密度を高めるものであり、圧縮応力は、印加力をローラ幅で割った $0.5 \times 10^4 \sim 5 \times 10^4 \text{ N/cm}$ の範囲のものが好ましく、 $1.5 \times 10^4 \sim 3.5 \times 10^4 \text{ N/cm}$ の範囲がより好ましい。これによって、1mm以下の厚さの板状の被圧縮物が得られる。 40

【0029】

(S24：破碎)

上記工程によって処理された正極合剤は、圧縮塊状となっている。これを用いて成形体を作製するためには一旦粒状に造粒する必要がある。そのためにロール表面に互いに嵌合する突起を有する双ロールを用いたグラニュレータによる破碎処理を行う。圧縮塊状に成形された正極合剤はこのグラニュレータに通すことによって、粒状に破碎される。

【0030】

50

(S 2 5 : 篩い分け)

次に、14～60メッシュの自動篩分機にて分級して、粒径250～1180 μm程度の顆粒状正極合剤を選別し分級する。

【 0 0 3 1 】

(S 2 6 : 混合攪拌)

上記工程によって得られた顆粒状合剤に、所望に応じてエチレンビス飽和脂肪族アミド粉末のような潤滑剤を所定量添加し、混合攪拌する。これまでの工程によって、エチレンビス飽和脂肪酸アミド粉末を顆粒状正極合剤表面に付着させた顆粒状合剤が製造される。

【 0 0 3 2 】

(S 2 7 : 成形)

上記工程で造粒された顆粒状正極合剤粒子は、次いで、金型を用いて正極合剤に成形される。

インサイドアウト型電池の正極合剤は、中空円筒状をしており、中央のマンドレルを有し、所要の体積を有する円筒形状の金型中に上記正極合剤粒子を充填して、雄型を圧入することにより成形が行われる。このときの成形圧力は、 $0.5 \times 10^8 \sim 9.8 \times 10^8$ Paの圧力が好ましい。成形圧力が上記範囲を下回った場合、必要な正極合剤の充填密度が得られず、また、粒子同士の接触も確保しにくくなるので、電池とした場合、所定の放電容量が得られない。一方、成形圧力が上記範囲を上回った場合、正極合剤中に電解液が浸透しにくくなり、その利用率を下げてしまう。

【 0 0 3 3 】

(S 2 8 : 電池組み立て工程)

次いで、上記工程までで得られた正極成形体を用いて、密閉形電池を製造する。まず、金属缶に正極成形体を収納する。この際、正極成形体に圧力を加えて、正極缶と正極成形体との密着性を高めてもよいが、上記工程で製造された正極成形体は、寸法精度が向上しているため、強いて加圧することなく金属缶に挿着しても、金属缶と正極成形体とが十分密着し、必要な電氣的接続が得られる。さらに、この加圧によって、正極成形体の破損が生じる可能性が高まり、かえって加圧によって電池性能が低下することが考えられるので、正極成形体を金属缶に収容する際に加圧する必要はない。

次いで、図1に見られるように、正極成形体の中央の空所に、有底円筒状のセパレータ紙を配置し、その内部にゲル状負極を充填する。そして、このゲル状負極内部に負極集電棒を挿着し、以降、リング状金属板、金属封口板、絶縁ガスケット等を所定の位置に配置し、金属缶の開口端部をかしめ封口して電池を組み立てることができる。

【 0 0 3 4 】

【 実施例 】

(試験例 1)

まず、ニッケル高次酸化物であるオキシ水酸化ニッケルに対して、表1に示す量の二酸化マンガン粒子及び7質量%の黒鉛を配合し、顆粒状合剤を造粒した。これをJIS規格LR6形(単3形)用のサイズの円筒状の成形型に充填し、加圧成形して正極成形体を得た。この工程を複数回繰り返し、得られる正極成形体の高さを測定し、成型工程の実施回数と正極成形体の高さの関係を調べた。その結果を図3に示す。

【 0 0 3 5 】

図3の結果から、二酸化マンガン粒子を0.5質量%以上添加した正極合剤を使用した正極成形体においては、成形体高さの変化率が顕著に低下していることが明かとなった。

【 0 0 3 6 】

また、正極端子を兼ねるJIS規格LR6形(単3形)用の有底円筒形の金属缶1内に上述した正極成形体を収納して、正極成形体の中空部にコア棒を挿入し、上杵によって加圧して正極成形体を金属缶1の缶壁に密着させて正極成形合剤2とした。更に正極成形合剤2の中空部にアセタール化ポリビニルアルコール繊維の不織布からなる有底円筒状セパレータ3を挿入した。このセパレータ3内にゲル状負極を充填し、図1に示したJIS規格LR6形(単3形)アルカリ電池を組み立てた。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 7 】

上記工程によって得られた電池について、正極成形体の欠損の発生率を調査した。その結果を表 1 に併せて示す。

【 0 0 3 8 】

【 表 1 】

再加圧後の合剤欠損発生率

二酸化マンガ添加量 (%)	合剤欠損発生率 (ppm)
0.0	240
0.5	14
1.0	7
3.0	0
5.0	0
7.0	0
10.0	0
20.0	0
50.0	0

10

20

【 0 0 3 9 】

表 1 の結果から、正極活物質に二酸化マンガンを 0 . 5 質量 % 添加した正極成形合剤の欠損発生率が、低下し、実用的であることが明かとなった。

【 0 0 4 0 】

(試験例 2)

上記試験例 1 の電池の組み立て方法において、正極成形体を金属缶に収容する際に加圧せずに行ったこと以外試験例 1 と同様にして、電池を作成した。試験例 1 及び試験例 2 によって得られた電池について、1 2 0 0 m A の電流を 3 秒間放電させた後 7 秒間開放する過程を開路電圧が 0 . 9 V に低下するまでのパルス放電持続時間を調べた。その結果を表 2

30

【 0 0 4 1 】

【 表 2 】

1200mA 3s on/7s off, 0.9v cut 持続時間

二酸化マンガ添加量 (%)	再加圧あり (%)	再加圧なし (%)
0.0	100	101
0.5	100	101
1.0	100	100
3.0	99	100
5.0	98	99
7.0	97	98
10.0	96	97
20.0	92	93
50.0	81	81

40

50

【 0 0 4 2 】

表 2 に見られるように、二酸化マンガ粒子を 50 . 0 質量 % 添加した正極合剤を用いた電池においては、高負荷パルス放電特性が悪化していることが判明した。

【 0 0 4 3 】

【 発明の効果 】

以上に説明した本発明の密閉形ニッケル亜鉛一次電池によれば、電池組み立て時の正極成形体の破損に基づく電池性能の低下を防止することができる。

また、本発明の密閉形ニッケル亜鉛一次電池の製造方法によれば、電池性能に優れ、かつ、製造効率の改善された方法を実現することができる。

【 図面の簡単な説明 】

【 図 1 】 本発明により製造された密閉形アルカリ亜鉛一次電池を J I S 規格 L R 6 形 (単 3 形) に応用した電池の断面図。

【 図 2 】 本発明の正極成形体の製造工程を示すプロセスフロー図。

【 図 3 】 本発明の製造方法の効果を示すグラフ。

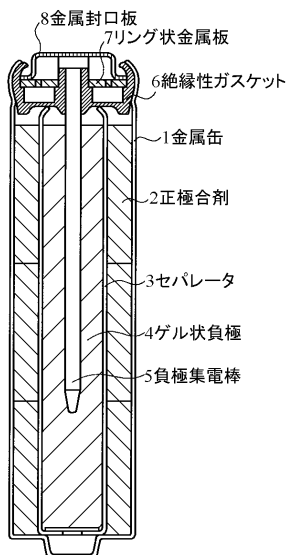
【 符号の説明 】

- 1 . . . 正極缶
- 2 . . . 正極合剤
- 3 . . . セパレータ
- 4 . . . ゲル状亜鉛負極
- 5 . . . 負極集電棒
- 6 . . . 絶縁ガスケット
- 7 . . . リング状金属板
- 8 . . . 金属封口板

10

20

【 図 1 】



【 図 2 】

