

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5587438号
(P5587438)

(45) 発行日 平成26年9月10日(2014.9.10)

(24) 登録日 平成26年8月1日(2014.8.1)

(51) Int.Cl.			F I		
HO 1 M	6/08	(2006.01)	HO 1 M	6/08	A
HO 1 M	4/50	(2010.01)	HO 1 M	4/50	
HO 1 M	2/02	(2006.01)	HO 1 M	2/02	E

請求項の数 3 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2012-556309 (P2012-556309)	(73) 特許権者	000005821
(86) (22) 出願日	平成24年8月21日 (2012.8.21)		パナソニック株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2012/005223		大阪府門真市大字門真1006番地
(87) 国際公開番号	W02013/057860	(74) 代理人	110001427
(87) 国際公開日	平成25年4月25日 (2013.4.25)		特許業務法人前田特許事務所
審査請求日	平成24年12月14日 (2012.12.14)	(72) 発明者	布目 潤
(31) 優先権主張番号	特願2011-231391 (P2011-231391)		大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニック株式会社内
(32) 優先日	平成23年10月21日 (2011.10.21)	(72) 発明者	加藤 文生
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニック株式会社内
		(72) 発明者	築地 真知子
			大阪府門真市大字門真1006番地 パナソニック株式会社内

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】

有底円筒形の電池ケース内に、セパレータを介して負極と二酸化マンガンを含む正極とが収納され、前記電池ケースの開口部がガスケットを介して封口されてなるアルカリ電池であって、

前記電池ケースの胴体部の厚さは、0.10～0.17mmの範囲にあり、

前記二酸化マンガンの粉末X線回折測定による110面の半値幅は、2.30～2.70度の範囲にある、アルカリ電池。

【請求項 2】

前記半値幅は、2.40～2.62度の範囲にある、請求項1記載のアルカリ電池。

10

【請求項 3】

前記負極は亜鉛からなり、

前記正極の理論容量に対する前記負極の理論容量の比率は、1.07～1.17の範囲にある、請求項1または2に記載のアルカリ電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、高容量のアルカリ電池に関する。

【背景技術】

【0002】

20

アルカリ電池は、日用品としての玩具、ゲーム機、携帯用電子機器等の主電源として今日幅広く普及しており、機器に使用して長持ちすることが所望されている。機器の駆動時間を長くするには、電池内に充填する活物質を多く充填する必要があり、正極活物質である二酸化マンガンの含有量を多くする必要がある。

【0003】

これに対して、黒鉛の添加率と細孔を適性化して高容量化を図る技術が、例えば、特許文献1に記載されている。

【0004】

また、電池ケースの胴体部の厚みを薄くして、黒鉛の充填密度を規定することにより、高容量かつ電池ケースの膨張を抑える技術が、特許文献2に記載されている。

10

【0005】

また、二酸化マンガンの結晶構造の110面の半値幅と電位をそれぞれ所定範囲にすることにより、中負荷での放電性能を向上し、また、110面と021面のピーク強度比を所定範囲にすることによって、強負荷と低負荷での放電性能を向上する技術が、特許文献3、4に記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2011-511411号公報

【特許文献2】特開2009-159257号公報

20

【特許文献3】特開2011-68552号公報

【特許文献4】特表2007-141643号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

高容量化を達成するために、電池ケースの胴体部の厚みを薄くするなどして、より多くの活物質を充填することが必要とされる。ところが、アルカリ電池を使用する機器の多くは、リチウムイオン電池などを使う機器のように高度な制御回路を備えておらず、電池は深い放電深度まで放電（以下、深放電という）されやすい。また、機器内の回路に漏れ電流がある場合、更に深放電まで使用されることが避けられない。

30

【0008】

二酸化マンガンは放電に伴い結晶が膨張し、それにより正極全体が膨張することが知られている。その膨張程度は放電深度が深いほど大きくなるが、上述のように、放電深度を制御できない機器が存在するため、深放電された場合の膨張を無視することはできない。すなわち、二酸化マンガンの充填量を増やして放電容量を向上させようとする、正極の膨張に直面することになる。そのため、正極が過度に膨張すると電池ケースを圧迫し、電池ケースの胴体部の厚みが薄い場合には、電池ケースの外径が膨張してしまうという問題が出現する。

【0009】

特許文献2では、黒鉛の添加率が所定範囲であれば二酸化マンガンの膨張を吸収して電池ケースの膨張を抑えられると記載されている。しかし、通常のアルカリ電池を構成する正極では、黒鉛はすでに高密度化されているため、特に黒鉛の添加率が低い領域では深放電に至った二酸化マンガンの膨張を抑える効果が十分でない場合がある。また、黒鉛密度を体積あたりの量（ g/cm^3 ）で考慮しているが、実際には、正極のペレットの成型密度によって細孔量も影響する。そのため、高密度で成型されるほど空隙が吸収できる二酸化マンガンの膨張は少なくなり、二酸化マンガンの膨張による電池ケース（正極の外側）やセパレータ（正極の内側）への応力は大きくなる。また、黒鉛の添加率は、ハイレート放電とローレート放電とのバランス（一般的に、黒鉛の添加率が高いと正極の導電性が向上してハイレート放電特性が向上するが、二酸化マンガンが減少するためローレート放電特性が低下する。）や、保存性能に大きく影響を及ぼすために、安易に変更することは他

40

50

の性能を損なうことにも繋がり、変更が難しい場合がある。

【0010】

本願発明者は、アルカリ電池の放電容量を大きくするためには電池ケースの胴体部の厚みを薄くして内容積を増やすことがまず必要であり、その際に、深放電後に二酸化マンガンの膨張によって電池ケースの外径が過剰に膨張してしまうことが課題であると認識した。さらに、黒鉛の添加率を増加したり、二酸化マンガンの充填密度を低減させることなく、高容量を維持したまま電池ケースの膨張を抑制する手法について鋭意検討した。

【0011】

すなわち、JIS規格で定められた電池の最大外径(14.5mm)に近い寸法(例えば、14.3mm)の単3形アルカリ電池を試作し、これを使用機器の電池収納部に装着して、一定の負荷の下で電池が所定の電圧(例えば、0.6V)に達するまで放電を行ったところ、放電後の電池を電池収納部から脱着する際、スムーズに脱着できない電池があることに気がついた。

【0012】

この原因を調べたところ、電池ケースの胴体部の厚さを薄くした電池において、放電後の電池の外径が放電前の外径よりも増大していることが分かった(典型的には、0.08mm程度の増大)。この現象について、図2を参照しながら、以下に説明する。

【0013】

二酸化マンガンを活物質とする正極は、放電反応により膨張することが知られているが、図2に示すように、正極2の側面は、電池ケース1で押さえられている一方、正極2の上面(封口部側)は開放されているため、正極2は図中の上の方向、すなわち封口部側に膨張する。しかしながら、電池ケース1の胴体部1aの厚さが薄くなると、正極2の側面を押さえる力が弱くなるため、正極2は電池の径方向にも膨張することになる。これにより、電池ケース1の胴体部の厚さを薄くした電池において、放電後の電池の外径が増大したものと考えられる。

【0014】

また、調査の結果、単3形の電池を電源として駆動する機器の電池収納部と単3形の電池とのマッチングは、電池の外径が約14.35mmを越えるものでは、スムーズに機器に装填できないものが少なからず存在することがわかった。すなわちJIS規格で定められた電池の最大外径(14.5mm)で構成すると実用性に欠けることが判明した。

【0015】

本発明は、かかる点に鑑みなされたもので、その主な目的は、放電容量を向上させるために電池ケースの胴体部の厚さを薄くしアルカリ電池において、放電後の電池の外径の増大を抑制し、機器の電池収納部から脱着が容易な高性能かつ利便性の高い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】

【0016】

上記の目的を達成するために、本発明は、有底円筒形の電池ケース内に、セパレータを介して負極と二酸化マンガンからなる正極とが収納され、電池ケースの開口部がガスケットを介して封口されてなるアルカリ電池において、電池ケースの胴体部の厚さは、0.1~0.17mmの範囲にあり、二酸化マンガンの粉末X線回折測定による110面の半値幅は、2.30~2.70度の範囲にあることを特徴とする。

【発明の効果】

【0017】

本発明によれば、電池ケースの胴体部の厚さを薄くした電池において、放電後の電池の外径の増大を抑制し、機器の電池収納部から脱着が容易な、高容量のアルカリ電池を実現することができる。

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1】本発明におけるアルカリ電池の構成を示した半断面図である。

10

20

30

40

50

【図2】本発明の課題を説明したアルカリ電池の部分断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0019】

本発明は、有底円筒形の電池ケース内に、セパレータを介して二酸化マンガンからなる正極と負極とが収納され、電池ケースの開口部がガasketを介して封口されてなるアルカリ電池において、電池ケースの胴体部の厚さは、 $0.1 \sim 0.17$ mmの範囲にあり、二酸化マンガンの粉末X線回折測定による110面の半値幅が $2.30 \sim 2.70$ 度の範囲にあることを特徴とする。

【0020】

上記半値幅が $2.40 \sim 2.62$ 度の範囲であるとより好ましい。

10

【0021】

二酸化マンガンの粉末X線回折測定による110面の半値幅が所定の範囲にある場合に、上記課題が解決される理由は以下の通りと考えられる。ここで、二酸化マンガンの結晶構造の110面とは、粉末X線回折測定で、 2θ が $22 \pm 1^\circ$ 付近に見られる明確なピークであり、二酸化マンガンラムスデライト構造と仮定した場合に、110面と帰属されるものを称する。

【0022】

アルカリ電池で使用される通常の二酸化マンガンは、ガンマー型の結晶系のものが使用される。また、近年では、高負荷放電性能を向上させるために、イプシロン型と呼ばれる結晶構造内にMnの欠損の率が高いものが好まれて使用されている。

20

【0023】

二酸化マンガンにおいては、Mn原子とO原子の規則的な配置内に、Mnの欠損サイトが生じると、そこに水素イオンが配置され、二酸化マンガン固相内での水素イオン伝導を早めることが知られている。しかし、このMn欠損は、二酸化マンガン合成中に結晶の歪みや、原子配列の不整が起きることにより増加するもので、結晶成長が進みにくい条件下で実現される。したがって、従来の高負荷放電性能を重視した二酸化マンガンは、比較的結晶性が低いといえる。

【0024】

粉末X線回折測定による110面のピークの半値幅が小さいことは、結晶が揃っていることを示している。すなわち、Mn原子とO原子の配列が規則正しいこと、及び、一次結晶粒子が大きく微粒子化による原子配列の乱れが少ないことを意味している。そして、放電末期で、Mn原子とO原子の配列中にH原子が入ってくることによって、原子間の距離が伸び、これによって、歪を内部に抑え込むことができ、結晶粒子が割れることを少なくできる。

30

【0025】

逆に、ピーク半値幅が大きい場合は、放電によるH原子の挿入が引き金となり、結晶内の原子間距離の変動による歪で結晶粒子が崩れたり、外見上大きくなったりする現象が起こる。したがって、放電末期の正極合剤の膨張という観点で捉えれば、粉末X線回折測定による110面の半値幅が小さいほど正極合剤の膨張が抑制される。

【0026】

また、負極が亜鉛からなり、X線正極の理論容量に対するX線負極の理論容量の比率が、 $1.07 \sim 1.17$ であると更に好ましい。

40

【0027】

これは、電池の放電反応によって正極も負極も化学変化し膨張するが、この現象の両方のバランスが取れた範囲で、最も放電容量が高く、かつ膨張が少なくなるためである。

【0028】

例えば、比率が 1.17 より大きい場合では、負極が少なすぎて、正極が過度に放電されるため、負極を過剰に充填している一方で、正極の電位降下が先となり、放電容量が少なくなる。また、二酸化マンガンは所定の電圧時に、より深くまで放電されているため膨張が大きい。逆に、比率が 1.07 より小さい場合では、負極の電圧降下が早く起こりす

50

ぎて、二酸化マンガンの深度が浅い時点で放電終止にいたってしまうため、放電容量が増加しない。

【0029】

ある好適な実施形態において、アルカリ電池の外径は、14.10～14.34mmの範囲にある。また、電池ケースの胴体部の外径は、13.95～14.19mmの範囲にある。これにより、より高容量化が図られた電池において、放電後の電池を使用機器の電池収納部からスムーズに着脱することが可能となり、より実用性の高い電池を得ることができる。

【0030】

以下に、本発明の実施形態について、図面を参照しながら説明する。以下の図面においては、説明の簡略化のため、実質的に同一の機能を有する構成要素を同一の参照符号で示す。なお、本発明は以下の実施形態に限定されない。

10

【0031】

図1は、本発明の一実施形態におけるアルカリ電池の構成を模式的に示した半断面図である。

【0032】

図1に示すように、有底円筒状の電池ケース1内に、セパレータ4を介して正極2と負極3が収納され、電池ケース1の開口部1bがガスケット5及び負極端子板7で封口されている。

【0033】

20

ここで、電池ケースの胴体部1aの厚さは、0.10～0.17mmの範囲にあり、これにより、電池の放電容量を大きくすることができる。また、正極2は、二酸化マンガンの粉末X線回折測定による110面の半値幅が2.30～2.70度の範囲にある。

【0034】

これにより、放電後の電池の外径の増大を抑制することができる。その結果、JIS規格で定められた最大外径に近い外径を有する電池を使用機器の電池収納部に装着しても、放電後の電池を、電池収納部からスムーズに脱着させることができる。

【0035】

ここで、アルカリ電池の外径は、14.1～14.34mmの範囲にあることが好ましい。また、電池ケースの胴体部1aの外径は、13.95～14.29mmの範囲にあることが好ましい。

30

【0036】

また、電池ケースの胴体部1aの厚さは、電池ケースの開口部1bの厚さよりも薄くなっている。さらに、電池ケースの胴体部1aの厚さは、電池ケースの開口部の厚さよりも15%以上薄くなっていることが好ましい。これにより、電池内容積が大きく高容量化が図られた電池において、封口部の強度も維持することが容易である。

【0037】

正極2は、二酸化マンガンの少なくとも黒鉛が添加された材料からなり、正極中の黒鉛の添加率は、質量比率で3.5～7.0%の範囲にあることが好ましい。これは、正極中に添加された黒鉛は、放電反応に必要な正極内の電子伝導を向上させる目的に加え、正極をペレット状に成型して形状を維持するバインダーのような役割も果たす。

40

【0038】

また、黒鉛粒子は、粉体の状態から加圧されると、真密度である2.26g/ccを上限に圧縮されるが、正極ペレット成型の段階でかなり高密度まで成型にされている。もし、正極の成型密度が非常に低かったり、黒鉛の添加率がある程度高い場合には、放電末期の二酸化マンガンの正極膨張を効果的に緩和する。しかし、正極を高充填とし二酸化マンガンを高めた場合には、二酸化マンガンの膨張を低下させることの方が効果的であることを、本発明者は見出した。

【0039】

50

二酸化マンガンの粉末X線回折測定による110面の半値幅とは、二酸化マンガン粉末を、CuK α 線を光源とするX線回折測定を行い、得られた回折パターンにおいて、2 θ が22 \pm 1 $^\circ$ 付近の110面の回折線の半値幅をいう。また、未使用の電池を分解し、内部から採取した正極合剤からも、二酸化マンガンの110面の半値幅を得ることができる。この場合、分解後、速やかにアルカリ電解液を水洗し、室温の乾燥雰囲気下で乾燥した正極合剤をX線回折測定すればよい。

【0040】

二酸化マンガンに添加する黒鉛の種類、粒径等は特に制限されないが、平均粒径が10~25 μ mの高純度の人造黒鉛が正極の成型性に優れている点で好ましい。また、同サイズの鱗片状の天然黒鉛や膨脹化黒鉛を用いてもよい。また、正極導電材としてカーボンブラックや炭素繊維等を、また、結着剤としてポリエチレン粉末等が、滑沢剤としてステアリン酸塩等が添加されていてもよい。

10

【0041】

また、二酸化マンガンの結晶構造や粒径等は特に制限されず、ベータ型、ガンマー型、ラムダ型、デルタ型、イプシロン型の二酸化マンガンを用いることができる。また、正極活物質として、二酸化マンガン以外に、オキシ水酸化ニッケル、酸化銀、酸化銅等が含まれていてもよい。高密度であり、放電性能にもすぐれる電解二酸化マンガンを用いることが好ましい。

【0042】

本発明における二酸化マンガンは、必要な電池性能を示すことその他、放電末期(例えば、43 $^\circ$ の負荷で電池電圧が0.6Vになるまでの連続放電)での正極の膨張が小さいことが望まれる。平均粒径は30~60 μ m、より好ましくは35~45 μ mの粒子であるとよい。Mnの酸化度は高い方が好ましく、Mnの価数として3.9~4.0価であると好ましい。3.4%KOH水溶液中で、Hg/HgO参照電極に対して23 $^\circ$ で測定した電位は、250~280mVであれば好ましい。

20

【0043】

二酸化マンガンの粉末X線回折測定による110面の半値幅が2.40~2.62度の範囲であるとより好ましい。

【0044】

二酸化マンガンのMn欠損の比率を反映する高温(100~400 $^\circ$)での質量減少率は、3.1~3.9%の範囲であることが放電性能の点で好ましく、3.2~3.7%の範囲であると更に好ましい。

30

【0045】

二酸化マンガンのBET比表面積は、22~34m²/gであることが好ましい。また、正極中には、アナターゼ型二酸化チタンやルチル型二酸化チタン、メタチタン酸、チタン酸バリウムの粒子を0.02~0.5%程度添加すると、放電末期での正極での放電副反応を抑制できるため好ましい。

【0046】

本発明において、負極は特に限定されないが、アルカリ電池を例にとると、アルカリ電解液とゲル化剤によってゲル状にした粉末亜鉛電極が好ましく、正極・負極の放電容量の比率は、正極の理論放電容量に対する負極の理論放電容量が1.00~1.25であると好ましい。特に、1.07~1.17であると放電性能が高く好ましい。この場合の放電容量は、二酸化マンガンの理論放電容量を284mAh/g、亜鉛の理論放電容量を710mAh/gとするものである。

40

【0047】

なお、本発明は、電池ケース1の胴体部1aの厚さを薄くした場合に顕在化する問題、すなわち放電後の電池の外径寸法の増大を抑制するものであるが、電池ケース1の封口部のかしめ強度の低下を防止するために、電池ケース1の開口部1bの厚さを、胴体部1aの厚さよりも厚く形成することが好ましい。この場合、電池ケース1の胴体部1aの厚さは、開口部1bの厚さよりも15%以上薄くなっているのが望ましい。

50

【0048】

電解液は、水酸化カリウムを主成分とする水溶液を用いることができ、32.5～34.5質量%の水酸化カリウムと、1.0～3.0質量%の酸化亜鉛の水溶液を用いると好ましい。負極には、珪酸化合物を少量添加すると、正極及び負極の膨張が抑制されより好ましい。具体的には NaSiO_2 を0.1～0.3質量%添加すると好ましい。

【0049】

正極ペレットは、成型した後に電池ケース内に装填し、再度電池ケース内で加圧成型する工程（二次加圧）により、2～10 μm のクラックが入っているものが好ましい。具体的には、単3形の電池において、正極ペレットを0.4～1.5tの加重で電池ケース内にて再成型すると、二酸化マンガンの放電による膨張の応力が緩和され好ましい。

10

【0050】

ここで、セパレータは、例えば、種々の化学繊維を混抄して形成した不織布シートや、セロファンやポリオレフィン系等の合成樹脂から成る多孔性シート等を用いることができる。

【実施例】

【0051】

以下、本発明の実施例を挙げて本発明の構成及び効果をさらに説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0052】

図1に示した単3形のアルカリ電池（LR6）を、以下の<1>から<7>の手順で作製した。

20

【0053】

<1>電池ケース

ニッケルめっき鋼板から、所定の開口部1b及び胴体部1aの厚さを有する有底円筒形の電池ケース1をプレス加工にて作製した。

【0054】

<2>セパレータ

1：1の質量比率で溶剤紡糸セルロース繊維とポリビニルアルコール系繊維を主体として混抄した坪量25 g/m^2 、厚さ0.09mmの不織布シートを3重に巻いて有底筒状のセパレータ4を作製した。

30

【0055】

<3>封口ユニット

ガスケット5は、ナイロン6,6を主成分として、所定の寸法、形状に射出成型して作製した。また、負極端子板7は、ニッケルめっき鋼板を所定の寸法、形状にプレス加工して作製し、負極集電体6は、真鍮を釘型となるようにプレス加工して作製し、表面にスズめっきを施した。そして、負極端子板7に負極集電体6を電気溶接した後、負極集電体6をガスケット5の中心の貫通孔に圧入して、封口ユニットを作製した。

【0056】

<4>アルカリ電解液

水酸化カリウム及び酸化亜鉛をそれぞれ所定量含有する水溶液からなるアルカリ電解液を準備した。

40

【0057】

<5>正極の作製

平均粒径40 μm の二酸化マンガン粉末と黒鉛粉末とを所定の質量比で混合し、この混合物とアルカリ電解液とを100：1.9の質量比で混合し、十分に攪拌した後、フレーク状に圧縮成型した。その後、フレーク状の正極合剤を粉碎して顆粒状とし、これを中空円筒状に加圧成型してペレット状の正極2を得た。

【0058】

二酸化マンガン粉末は、以下のように作製した電解二酸化マンガンを用いた。2L容量の丸底セパラブルフラスコを電解槽とし、5 $\text{cm} \times 5 \text{cm}$ で厚さ1mmのチタン板を陽極

50

、3 cm × 3 cmで厚さ0.2 mmの白金板を陰極として用いた。陽極の両側に各2 cmの距離を空けて一対の陰極を配置した。電解開始時の電解浴の溶液には、硫酸濃度15 g/L、硫酸マンガン濃度70 g/Lの水溶液を用いた。硫酸マンガンおよび硫酸は、いずれも関東化学(株)製の特級試薬を用いた。電解反応による変化を加味し、24時間の電解終了時に硫酸濃度が19 g/Lに至るように、ほぼ一定の割合で、水素イオン濃度(硫酸濃度)を変化させた。ここでは、硫酸、純水および硫酸マンガンの溶液を、ほぼ一定の割合で電解浴に供給した。なお、硫酸マンガン濃度は、電解開始から終了までの間、一定に維持した。電解温度は、電解槽をマントルヒーターにて調温することにより、 95 ± 1 とし連続電解時間24時間電解した。電解電流密度は、 $21 \sim 50 \text{ A/m}^2$ の間の一定値とした。

10

【0059】

電解終了後、二酸化マンガンをチタン板から剥し、約300 μmに粗粉碎し、60のイオン交換中で洗浄し、デカンテーションにより水溶液のpHが6になるまで中和した。その後、二酸化マンガンを乾燥させ、平均粒径40 μmまで粉碎した。この粉末10 gに対し100 mLのイオン交換水を入れ、攪拌しながら0.1 Nの水酸化ナトリウム水溶液を滴下し、上澄みのpHが6になるまで中和した。その後、粉末を90の熱風で2時間乾燥し、正極に用いる二酸化マンガンを得た。

【0060】

電解電流密度を21、25、29、33、34、42、43、45、 50 A/m^2 に変化させることによって、それぞれ作製された電解二酸化マンガンの粉末X線回折測定による110面の半値幅は、2.11、2.21、2.30、2.40、2.42、2.62、2.65、2.70、2.80°であるものが作製された。

20

【0061】

<6>ゲル状負極の調製

ゲル化剤(架橋分岐型ポリアクリル酸からなる増粘剤、及び高架橋鎖状型ポリアクリル酸ナトリウムからなる吸水性ポリマー)と、アルカリ電解液と、亜鉛合金粉末とを0.26:0.54:35.2:64.0の質量比で混合して負極3を得た。なお、亜鉛合金粉末は、0.02質量%のインジウムと、0.01質量%のピスマスと、0.005質量%のアルミニウムとを含有したものをを用いた。

【0062】

<7>アルカリ電池の組立

ペレット状の正極2を電池ケース1内に挿入し、加圧治具により正極2を加圧して電池ケース1の内壁に密着させた。電池ケース1の内壁に密着させた正極2の中央に、セパレータ4を配置した後、所定量の負極3をセパレータ4内に充填した。そして、封口ユニットを介して電池ケース1の開口端部をかじめ封口した後、外装ラベル8で電池ケース1の外表面を被覆した。

30

【0063】

(1)電池ケースの胴体部の厚さと二酸化マンガンの110面の半値幅との関係

電池ケースの胴体部の厚さが0.10~0.20 mmの間で、正極の二酸化マンガンの110面の半値幅が2.40度と2.80度であるものを用いたことに変えたこと以外、上記<1>から<7>の手順で電池1~8を作成した。

40

【0064】

そして、これらの電池の深放電後の電池外径を評価するため、電池1個あたり43の負荷で、電池電圧が0.60 Vになるまで放電し、放電前後の電池の最大外径の増大を測定した。この結果を表1に示した。

【0065】

【表 1】

	電池ケースの 胴体部の 厚さ [mm]	二酸化マンガンの 110面の X線回折の半値幅 [度]	正極中の 黒鉛の添加率 [%]	深放電後の 電池外径 [mm]	深放電前後の 電池外径の増加 [mm]
電池 1	0.20	2.80	6.0	14.31	0.01
電池 2	0.20	2.40	6.0	14.30	0.00
電池 3	0.17	2.80	6.0	14.35	0.05
電池 4	0.17	2.40	6.0	14.31	0.01
電池 5	0.15	2.80	6.0	14.37	0.07
電池 6	0.15	2.40	6.0	14.32	0.02
電池 7	0.10	2.80	6.0	14.39	0.09
電池 8	0.10	2.40	6.0	14.33	0.03

【0066】

この結果、半値幅が2.40の二酸化マンガンを用いた電池2、4、6、8は、それぞれ半値幅が2.80の二酸化マンガンを用いた電池1、3、5、7よりも電池外径が小さく、乾電池を装填した機器から速やかに脱着できる14.35mm未満であり、膨張が抑えられていることが分かる。

【0067】

(2) 二酸化マンガンの110面の半値幅と正極中の黒鉛の添加率との関係

10

20

30

40

50

電池ケースの胴体部の厚さを0.15mmとし、二酸化マンガンの110面の半値幅が2.40度と2.80度であるものを用いたこと、および正極中の黒鉛の添加率を3.5~7.0%の範囲で変化させたこと以外、上記<1>から<7>の手順で電池9から18を作製した。

【0068】

そして、(1)と同様の深放電後の電池外径を評価した。また、放電性能を評価するため、250mAの定電流で1時間放電、23時間休止のパターンで電池電圧が0.9Vに至るまでの時間を評価した。放電は全て20 で評価し、電池9の性能を100とした場合の相対値で比較した。これらの結果を表2に示した。

【0069】

【表 2】

	電池ケースの 胴体部の 厚さ [mm]	二酸化マンガンの 110面の X線回折の半値幅 [度]	正極中の 黒鉛の添加率 [%]	深放電後の 電池外径 [mm]	深放電前後の 電池外径の増加 [mm]	放電性能 [指数]
電池9	0.15	2.80	7.0	14.37	0.07	100
電池10	0.15	2.40	7.0	14.32	0.02	101
電池11	0.15	2.80	6.0	14.39	0.09	98
電池12	0.15	2.40	6.0	14.32	0.02	102
電池13	0.15	2.80	5.5	14.38	0.08	99
電池14	0.15	2.40	5.5	14.32	0.02	103
電池15	0.15	2.80	4.7	14.39	0.09	98
電池16	0.15	2.40	4.7	14.32	0.02	103
電池17	0.15	2.80	4.4	14.40	0.10	96
電池18	0.15	2.40	4.4	14.33	0.03	105

【0070】

その結果、110面の半値幅が2.80度である電池9、11、13、15、17では、深放電後の電池外径はいずれも14.35mm以上であり膨張が大きく、黒鉛の添加率が低いものほど膨張が大きくなっていることがわかる。

【0071】

一方、110面の半値幅が2.40度である電池10、12、14、16、18では、何れも電池外径はいずれも14.35未満であり、黒鉛の添加率が小さいもの（例えば電池20）でも、膨張が十分に抑えられている。

10

20

30

40

50

【0072】

また、放電性能は、半値幅が2.80と大きい電池15や17では、黒鉛の添加率が少ないと放電性能が低下する傾向にあるが、半値幅が2.40と小さい場合(たとえば、電池16や電池18)では、黒鉛の添加率が低下しても放電性能の低下傾向がない。

【0073】

この現象は、一般に、黒鉛による導電性が低下すると二酸化マンガンの充填量が増えても、放電性能が低下するが、二酸化マンガンの半値幅が適正なものを用いた場合には、黒鉛の添加率が低下しても放電性能が低下しにくく、深放電での膨張も抑えられるという効果が見られている。

【0074】

(3) 電池ケースの胴体部の厚さと二酸化マンガンの110面の半値幅との関係

電池ケースの胴体部の厚さが0.10mmと0.17mmにおいて、二酸化マンガンの110面の半値幅が2.11度と2.80度の間で変化させたものを用いたこと以外、上記<1>から<7>の手順で作成した電池19から46について、上記と同様の深放電後の電池外径と、放電性能として評価した。これらの結果を表3に示した。

【0075】

【表3】

電池ケースの胴体部の厚さ [mm]	二酸化マンガンの110面の半値幅 X線回折の半値幅 [度]	正極中の黒鉛の添加率 [%]	深放電後の電池外径 [mm]	深放電後の電池外径の増加 [mm]	放電性能 [個数]
電池19	2.11	6.0	14.30	0.00	94
電池20	2.21	6.0	14.31	0.01	97
電池21	2.30	6.0	14.31	0.01	100
電池22	2.40	6.0	14.32	0.02	102
電池23	2.62	6.0	14.33	0.03	102
電池24	2.70	6.0	14.34	0.04	100
電池25	2.80	6.0	14.35	0.05	97
電池26	2.11	6.0	14.30	0.00	94
電池27	2.21	6.0	14.31	0.01	98
電池28	2.30	6.0	14.33	0.03	101
電池29	2.40	6.0	14.33	0.03	103
電池30	2.62	6.0	14.34	0.04	102
電池31	2.70	6.0	14.34	0.04	101
電池32	2.80	6.0	14.39	0.09	97
電池33	2.11	5.0	14.30	0.00	94
電池34	2.21	5.0	14.31	0.01	98
電池35	2.30	5.0	14.32	0.02	102
電池36	2.40	5.0	14.33	0.03	103
電池37	2.62	5.0	14.33	0.03	103
電池38	2.70	5.0	14.34	0.04	102
電池39	2.80	5.0	14.38	0.08	94
電池40	2.11	4.4	14.30	0.00	93
電池41	2.21	4.4	14.31	0.01	98
電池42	2.30	4.4	14.33	0.03	102
電池43	2.40	4.4	14.32	0.02	104
電池44	2.62	4.4	14.33	0.03	104
電池45	2.70	4.4	14.34	0.04	102
電池46	2.80	4.4	14.40	0.10	92

【0076】

その結果、電池 19 ~ 46 の結果で分かるように、110 面の半値幅が 2.80 度から 2.11 度へ小さくなるほど深放電後の電池外径が小さく、膨張が抑えられていることがわかる。電池ケースの胴体部の厚さが 0.10 mm の電池 26 ~ 32 においても同様な傾向であり、電池外径増加の抑制効果は大きくなっているように見える。

【0077】

また、黒鉛の添加率が 5.0 % と少ない場合の電池 33 ~ 39、および黒鉛の添加率が 4.4 % とさらに少ない場合の電池 40 ~ 46 においても、110 面の半値幅の影響は同様であることが分かる。

【0078】

放電性能においては、たとえば、電池 29、30 が電池 28、31 よりも高いように、110 面の半値幅が 2.40 度から 2.62 度のものについて最も好ましい。これは、この物性の二酸化マンガンは、放電末期で膨張が小さいことから、電池ケースの膨張を抑制しているだけではなく、放電末期での正極内でのイオンの移動の障害が少ないためと考えられ、好ましい。

10

【0079】

また、たとえば電池 22、36、43 を比べると、電池ケース側面厚、110 面の半値幅が同じであるが、黒鉛の添加率を低下させる方向において、放電性能が良化している。一方、電池 25、39、46 を比べると、黒鉛の添加率が低下するほど放電性能が低下している。これは、黒鉛の添加率が少なくなると、従来の結晶性の低い二酸化マンガンでは放電性能が低下する現象であるのに対し、110 面の半値幅が適正範囲の二酸化マンガンでは、放電性能の低下を抑制し、放電性能を向上させる効果が最大化されることを示している。

20

【0080】

(4) 負極と正極の理論容量比の関係

電池ケースの胴体部の厚さを 0.17 mm とし、二酸化マンガンの 110 面の半値幅が 2.42 度と 2.65 度において、また負極 / 正極の理論容量比を 1.00 ~ 1.27 の間で変化させたこと以外、上記 < 1 > から < 7 > の手順で作成した電池 47 ~ 56 について、上記と同様の深放電後の電池外径と放電性能として評価した。これらの結果を表 4 に示した。

【0081】

30

【表 4】

	電池ケースの 胴体部の 厚さ [mm]	二酸化マンガンの 110面の X線回折の半価幅 [度]	正極に対する 負極の理論容量 比率	深放電後の 電池外径 [mm]	深放電前後の 電池外径の増加 [mm]	放電性能 [指数]
電池47	0.17	2.42	1.00	14.33	0.03	98
電池48	0.17	2.42	1.07	14.33	0.03	103
電池49	0.17	2.42	1.12	14.32	0.02	104
電池50	0.17	2.42	1.17	14.32	0.02	103
電池51	0.17	2.42	1.25	14.32	0.02	99
電池52	0.17	2.65	1.00	14.34	0.04	98
電池53	0.17	2.65	1.07	14.34	0.04	102
電池54	0.17	2.65	1.12	14.34	0.04	103
電池55	0.17	2.65	1.17	14.33	0.03	102
電池56	0.17	2.65	1.25	14.33	0.03	99

【0082】

その結果、電池47～51の結果で分かるように、正極に対する負極の理論容量比が1.07～1.17の間で放電性能が高く好ましい。この理由としては、放電末期において、正および負極の分極がほぼ同時のタイミングで大きくなり放電終止電圧に至る範囲が1.07～1.17において最適であるためと考えられる。電池52～56においても、同様の傾向にある。

【0083】

10

20

30

40

50

また、本発明において、正極に結晶性の高い二酸化マンガンをを用いたことで、放電末期の正極の膨張が抑えられ、正極のみならず、負極の分極も最小に抑えられ、上記のとおり正極に対する負極の理論容量比を適正化することで、最も高い放電性能が得られた。

【産業上の利用可能性】

【0084】

本発明のアルカリ電池は高い信頼性と放電性能を有し、乾電池を電源とするあらゆる機器に好適に用いられる。

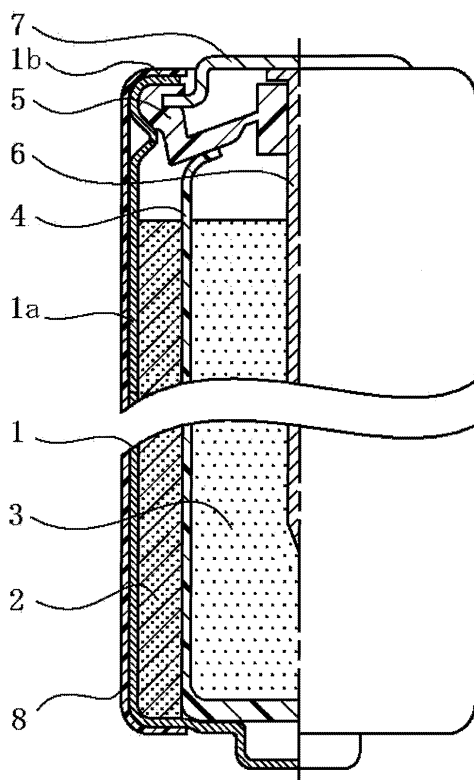
【符号の説明】

【0085】

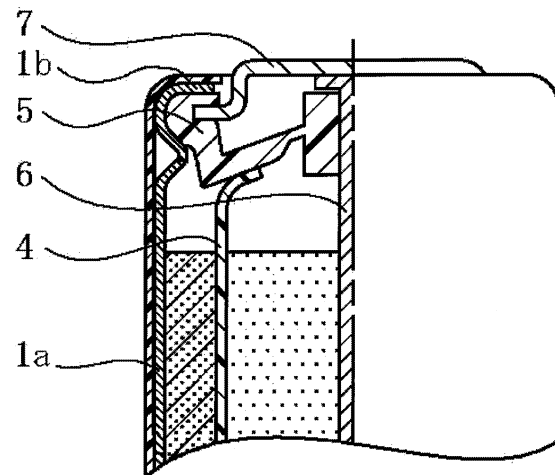
- | | |
|-----|-------|
| 1 | 電池ケース |
| 1 a | 胴体部 |
| 1 b | 開口部 |
| 2 | 正極 |
| 3 | 負極 |
| 4 | セパレータ |
| 5 | ガスケット |
| 6 | 負極集電体 |
| 7 | 負極端子板 |
| 8 | 外装ラベル |

10

【図1】



【図2】



フロントページの続き

審査官 國島 明弘

- (56)参考文献 特開2009-158257(JP,A)
特開2005-322613(JP,A)
特開2011-068552(JP,A)
特開2009-135067(JP,A)
特開2011-140711(JP,A)
特開2002-289186(JP,A)
特開2000-306575(JP,A)
特開2010-153287(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M	6/08
H01M	2/02
H01M	4/50