

(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  
2020年1月2日(02.01.2020)



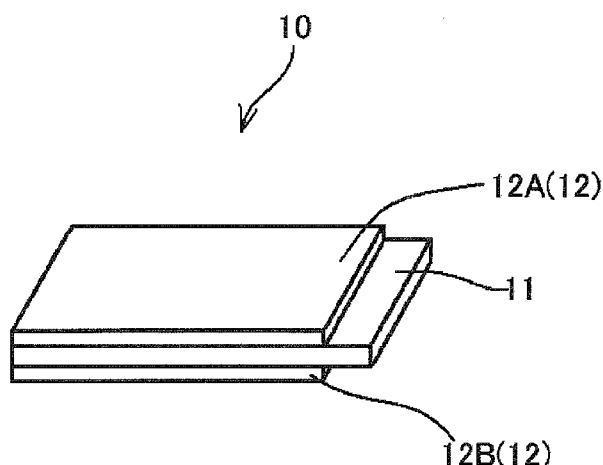
(10) 国際公開番号

**WO 2020/004253 A1**

- (51) 国際特許分類:  
*H01M 4/24* (2006.01) *H01M 4/62* (2006.01)  
*H01M 4/38* (2006.01) *H01M 4/64* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2019/024677
- (22) 国際出願日: 2019年6月21日(21.06.2019)
- (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 2018-120215 2018年6月25日(25.06.2018) JP
- (71) 出願人: 凸版印刷株式会社(TOPPAN PRINTING CO.,LTD.) [JP/JP]; 〒1100016 東京都台東区台東一丁目5番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 芹川 正寛 (SERIKAWA Masahiro);  
〒1100016 東京都台東区台東一丁目5番1号 凸版印刷株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 廣瀬 一, 外 (HIROSE Hajime et al.);  
〒1056032 東京都港区虎ノ門四丁目3番1号 城山トラストタワー32階 特許業務法人日栄国際特許事務所 Tokyo (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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,

(54) **Title:** NEGATIVE ELECTRODE COMPOSITION FOR ALKALINE SECONDARY BATTERIES AND NEGATIVE ELECTRODE FOR ALKALINE SECONDARY BATTERIES

(54) 発明の名称: アルカリ二次電池用負極組成物及びアルカリ二次電池用負極



(57) **Abstract:** The present invention provides: a negative electrode for alkaline secondary batteries, which is capable of achieving a good balance between the output characteristics and the cycle life at high levels; and a composition which constitutes this negative electrode. A negative electrode (10) for alkaline secondary batteries according to the present invention comprises an active material, a binder resin and a conductive agent that contains a conductive carbon material; and if the value of D50 in the cumulative particle size distribution of the active material as determined by using a laser diffraction particle size distribution measuring instrument is taken as the average particle diameter X and the value of D20 is taken as the particle diameter Y, the average particle diameter X is 10  $\mu$ m or less and the value of the particle diameter Y is from 30% to 70% of the average particle diameter X.

NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,  
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,  
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,  
UG, US, UZ, VC, VN, 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, 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, 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, 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))

---

(57) 要約: 出力特性及びサイクル寿命の両立が高いレベルで実現可能なアルカリ二次電池用負極及びそれを構成する組成物を提供する。アルカリ二次電池用負極(10)は、活物質と、バインダー樹脂と、導電性炭素材料を含む導電剤とを有し、上記活物質をレーザー回折式粒度分布計で測定した累積粒度分布のD50の値を平均粒子径Xとし、D20の値を粒子径Yとした場合に、上記平均粒子径Xが10μm以下であり、かつ上記粒子径Yの値が上記平均粒子径Xの30%~70%である。

## 明 細 書

発明の名称：

アルカリ二次電池用負極組成物及びアルカリ二次電池用負極

### 技術分野

[0001] 本発明は、アルカリ二次電池用負極組成物及びアルカリ二次電池用負極に関する。

### 背景技術

[0002] 近年、アルカリ二次電池は、H E V ( H y b r i d E l e c t r i c V e h i c l e ) や電動工具など高出力が求められる用途に高い需要がある。高出力化手法としては、特許文献1～3に記載されるような技術が挙げられ、電極の対向面積や負極合金の粒度分布を揃える手法が検討されてきた。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0003] 特許文献1：特開2000-092491号公報

特許文献2：特開2001-135311号公報

特許文献3：特許第4698291号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、特許文献1～3に記載されるような技術では、出力特性と耐久性（サイクル寿命）の両立の向上に改善の余地があった。

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、出力特性及びサイクル寿命の両立が高いレベルで実現可能なアルカリ二次電池用負極及びそれを構成する組成物を提供することを目的とする。

#### 課題を解決するための手段

[0005] 上記課題を解決するための本発明の一態様のアルカリ二次電池用負極組成物は、活物質と、

バインダー樹脂と、

導電性炭素材料を含む導電剤と、を有し、

上記活物質をレーザー回折式粒度分布計で測定した累積粒度分布のD 50の値を平均粒子径Xとし、D 20の値を粒子径Yとした場合に、

上記平均粒子径Xが10  $\mu$ m以下であり、かつ上記粒子径Yの値が上記平均粒子径Xの30%以上70%以下の範囲内である。

[0006] また、上記課題を解決するためのアルカリ二次電池用負極の一態様としては、シート状金属基材上に、アルカリ二次電池用負極組成物が積層され、

該アルカリ二次電池用負極組成物が、

活物質と、

バインダー樹脂と、

導電性炭素材料を含む導電剤と、を有し、

上記活物質をレーザー回折式粒度分布計で測定した累積粒度分布のD 50の値を平均粒子径Xとし、D 20の値を粒子径Yとした場合に、

上記平均粒子径Xが10  $\mu$ m以下であり、かつ上記粒子径Yの値が上記平均粒子径Xの30%以上70%以下の範囲内である。

## 発明の効果

[0007] 本発明の一態様によれば、出力特性及びサイクル寿命の両立が高いレベルで実現可能なアルカリ二次電池用負極及びそれを構成する組成物を提供することができる。

## 図面の簡単な説明

[0008] [図1]アルカリ二次電池用負極の一実施形態の構成を示す斜視図である。

## 発明を実施するための形態

[0009] 以下、本発明の一実施形態について、図面を参照して説明する。

以下の詳細な説明では、本発明の実施形態について、完全な理解を提供するように、特定の細部について記載する。しかしながら、かかる特定の細部が無くとも、一つ以上の実施形態が実施可能であることは明確である。また、図面を簡潔なものとするために、周知の構造及び装置を、略図で表す場合

がある。

[0010] (アルカリ二次電池用負極)

図1に示すように、本実施形態のアルカリ二次電池用負極10は、基材11と、その両面に形成された負極合材層12A、12Bとを有する。ここで、負極合材層12は、基材11の片面又は両面に設けられればよく、アルカリ二次電池用負極10の構成としては、基材11の片面に、負極合材層12の順で積層された態様でもよい。すなわち、アルカリ二次電池用負極10は、基材11と、基材11の片面又は両面に設けられた負極合材層12が少なくともこの順で積層してなる。なお、負極合材層12は、基材11上に導電剤が含まれた合材インキが塗工されることによって形成される。

[0011] <基材>

基材11は、可撓性を備えた金属製の板状部材である。基材11は、例えば、金属を薄く打ち延ばした箔状集電体からなり、表面及び端面が平滑である基材が挙げられる。そのため、基材11としては、発泡ニッケルや、負極合材層12の形成に不利な多孔質体構造による凹凸を有するものは含まず、二次元構造で孔加工を有するもの（例えばパンチングプレート）を含む。

[0012] [基材の材質]

基材11の材質としては、アルカリ電解液耐性の観点から、ニッケルが好ましい。また、コストの観点から、鉄材質の表面を電解液による腐食防止のためにニッケルメッキしたものが好ましい。

基材11には、負極合材インキを塗工するために表面が平滑な平板状の箔が用いられる。

[0013] [基材の厚み]

また、基材11の厚みは、例えば、4 $\mu$ m以上40 $\mu$ m以下であることが好ましい。基材11の厚みが4 $\mu$ m以上になると、基材11自身の強度がより向上し、塗工及びプレス加工時に電極の破損が生じにくくなる。また、基材11の厚みが40 $\mu$ m以下であれば、基材11自身の強度を適切にしやすい、塗工時の基材11の巻き取りがより容易になる。具体的には、基材11

の厚みを、例えば $4\ \mu\text{m}$ 以上 $40\ \mu\text{m}$ 以下とすることで、負極をプレスした際（例えばロールギャップ $0$ 、プレス圧 $5\ \text{t}$ ）の表面状態としてシワや剥離が目視で確認できない程度の耐久性を付与することができる。なお、基材 $11$ として、例えば、二次元構造で孔加工を有するものを採用した場合には、その開口密度に応じて、製造上破断せず、表面状態としてシワや剥離が目視で確認できない程度の耐久性を有する限りにおいて上記範囲の上限を超えることがある。

[0014] [ニッケルメッキの厚み]

上述したように、基材 $11$ としてニッケルメッキしたものをを用いる場合、ニッケルメッキの厚みは、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $5\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.2\ \mu\text{m}$ 以上 $3\ \mu\text{m}$ 以下がより好ましい。ニッケルメッキの厚みが、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上になると、電解液による腐食が生じにくくなる。また、ニッケルメッキの厚みが $5\ \mu\text{m}$ 以下になると、コスト的に有利になる。

[0015] <負極合材層>

負極合材層 $12$ は、基材 $11$ 上に設けられる層であり、少なくとも負極活物質、導電剤、及びバインダー樹脂を含む。負極合材層 $12$ は、本発明の効果を損なわない範囲で他の添加物を含んでもよく、例えば、ヒンダードアミン系光安定剤等のラジカル捕捉剤を含んでもよい。上記ラジカル捕捉剤を含む場合、ラジカル捕捉剤の上記活物質に対する含有率は、 $0.01$ 重量%以上 $2.0$ 重量%以下である。

負極合材層 $12$ は、基材 $11$ 上に合材インキ（アルカリ二次電池用負極組成物）が塗工されることによって形成される。すなわち、この合材インキは、少なくとも負極活物質、導電剤、及びバインダー樹脂を含有し、必要に応じてラジカル捕捉剤を含有してもよい。負極合材層 $12$ の厚みは、例えば、 $20\ \mu\text{m}$ 以上 $120\ \mu\text{m}$ 以下である。

[0016] [負極活物質]

負極活物質としては、アルカリ二次電池用の負極活物質として公知のものを使用できる。例えば、水素吸蔵合金、亜鉛、カドミウム、鉄などが挙げら

れる。上記水素吸蔵合金としては、電解液中で電気化学的に発生させた水素を吸蔵でき、かつ放電時にその吸蔵水素を容易に放出できるものであれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択される。

[0017] [負極活物質の粒子径]

負極活物質の平均粒子径は、体積基準粒度分布による粒子径D50として、 $0.01\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下であり、体積基準粒度分布による粒子径D20が、その30%以上70%以下の寸法である。

すなわち、負極活物質をレーザー回折式粒度分布計で測定した累積粒度分布のD50の値を粒子径Xとし、D20の値を粒子径Yとした場合に、粒子径Xが $0.01\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下であり、かつ粒子径Yの値が粒子径Xの30%以上70%以下の範囲内であるものが用いられる。

[0018] なお、粒子径Xは、 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $10\mu\text{m}$ 以下が好ましい。

ここで、本実施形態で平均粒子径とは、粒子、水及び分散体を混合した混合物を、例えば、動的光散乱方式の粒度分布計（マイクロトラック・ベル（株）製「マイクロトラックMT3100II」）を使用して、体積基準粒度分布において、粒子径の細かいものからその粒子の体積割合を積算していったときに、50%となるところの平均粒子径（メディアン径）を「D50」とし、20%となるところの粒子径を「D20」とする。

[0019] [負極活物質の配合割合]

活物質が合材インキの不揮発分の合計に占める割合は、80重量%以上98重量%以下が好ましく、85重量%以上95重量%以下がより好ましい。

[0020] [導電剤]

上記合材インキには、導電剤が含まれる。導電剤としては、例えば、ニッケル粉末、酸化コバルト、水酸化コバルト、カーボン等を挙げることができ、これらを2つ又はそれ以上組み合わせて用いることもできる。これらの中でも、カーボンの導電剤が好ましく、黒鉛や、粒子状カーボンも好ましい。

上記カーボンの導電剤としては、カーボンブラック、グラファイト、カーボンナノチューブ、炭素繊維、フラーレン類を挙げることができる。カーボ

ンブラックは、例えば、不定形カーボン（アモルファスカーボン）と粒子状カーボンとがあり、粒子状カーボンとしては、黒鉛化カーボン、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、ファーネスブラックが挙げられる。これらの中でも、アモルファスカーボン、黒鉛化カーボン、アセチレンブラック、ファーネスブラックが好ましい。

[0021] 上記カーボンブラックは、気体又は液体の原料を反応炉中で連続的に熱分解し製造するファーネスブラック、特にエチレン重油を原料としたケッチェンブラック、原料ガスを燃焼させて、その炎をチャンネル鋼底面にあて急冷し析出させたチャンネルブラック、ガスを原料とし燃焼と熱分解を周期的に繰り返すことにより得られるサーマルブラック、特にアセチレンガスを原料とするアセチレンブラックなどが好ましい。また、通常行われている酸化処理されたカーボンブラックや、中空カーボン等も使用できる。カーボンブラックは、単独で、もしくは2種類以上併せて使用することができる。なお、これらのカーボンブラックにさらに熱処理（黒鉛化処理）を行ったものが黒鉛化カーボンである。

[0022] カーボンブラックの平均一次粒子径は、 $0.01\ \mu\text{m}$ 以上 $0.3\ \mu\text{m}$ 以下が好ましい。ここで、平均一次粒子径は、透過型電子顕微鏡（TEM）を用いて、1万倍～10万倍に適宜拡大した画像から、10～50個の粒子の数値を平均することで得られる。さらに、カーボンブラックは、その比表面積の値が大きいほど、カーボンブラック粒子どうしの接触点が増えるため、電極の内部抵抗を下げるのに有利となる。具体的には、窒素の吸着量から求められる比表面積（BET）で、 $20\ \text{m}^2/\text{g}$ 以上 $1500\ \text{m}^2/\text{g}$ 以下が好ましく、 $50\ \text{m}^2/\text{g}$ 以上 $1500\ \text{m}^2/\text{g}$ 以下がより好ましく、 $100\ \text{m}^2/\text{g}$ 以上 $1500\ \text{m}^2/\text{g}$ 以下が更に好ましい。比表面積が $20\ \text{m}^2/\text{g}$ を下回るカーボンブラックを用いると、十分な導電性を得ることが難しくなる場合があり、 $1500\ \text{m}^2/\text{g}$ を超えるカーボンブラックは、市場では入手が困難である。

[0023] 市販のカーボンブラックとしては、例えば、トーカブラック#4300、

#4400、#4500、#5500等（東海カーボン（株）製、ファーンレスブラック）、プリンテックスL等（デグサ（株）製、ファーンレスブラック）、Raven7000、5750、5250、5000ULTRAIII、5000ULTRA等、Conductex SC ULTRA、Conductex 975 ULTRA等、PUER BLACK100、115、205等（コロンビヤン（株）製、ファーンレスブラック）、#2350、#2400B、#2600B、#3050B、#3030B、#3230B、#3350B、#3400B、#5400B等（三菱化学（株）製、ファーンレスブラック）、MONARCH1400、1300、900、VulcanXC-72R、Black Pearls2000等（キャボット（株）製、ファーンレスブラック）、Ensaco250G、Ensaco260G、Ensaco350G、SuperP-Li（TIMCAL（株）製）、ケッチェンブラックEC-300J、EC-600JD（アクゾ（株）製）、デンカブラック、デンカブラックHS-100、FX-35（電気化学工業（株）製、アセチレンブラック）等が挙げられるが、これらに限定されるものではなく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0024] [バインダー樹脂]

バインダー樹脂は、負極合材層12を形成する際に、負極活物質同士を結着させる、更には基材に対しての密着性向上のために使用される。バインダー樹脂としては、アクリル系樹脂が好ましく、このような樹脂としては、例えば、ポリマーエマルションが挙げられる。

[0025] [ポリマーエマルション]

バインダー樹脂は、例えば、ガラス転移温度が、 $-20^{\circ}\text{C}$ 以上 $20^{\circ}\text{C}$ 以下のポリマーエマルションであることが好ましい。このようなポリマーエマルションとしては、例えば、水和性の官能基を含有する第1のモノマー1重量%以上5重量%以下と、芳香環を含有する第2のモノマー20重量%以上60重量%以下と、水和性官能基及び芳香環を含有しない第3のモノマー35重量%以上79重量%以下と、を含み、当該モノマー混合物を乳化重合によ

り合成したアクリルエマルションであることが好ましい。このエマルションを負極合材層12が含有することで、負極の導電性がより向上し、充放電サイクル特性（サイクル寿命）もより向上する。

[0026] [第1のモノマー]

第1のモノマーは、親水性の官能基を含有するモノマーである。例えば、アクリル酸ヒドロキシエチル（ホモポリマーのガラス転移温度 $T_g = -15^\circ\text{C}$ 、以下同様）、アクリル酸ヒドロキシプロピル（ $T_g = -7^\circ\text{C}$ ）、アクリル酸ヒドロキシブチル（ $T_g = -80^\circ\text{C}$ ）、メタクリル酸ヒドロキシエチル（ $T_g = 55^\circ\text{C}$ ）、メタクリル酸ヒドロキシプロピル（ $T_g = 26^\circ\text{C}$ ）、メタクリル酸ヒドロキシブチル等（ $T_g = -40^\circ\text{C}$ ）のヒドロキシ基含有モノマー、アクリルアミド（ $T_g = 153^\circ\text{C}$ ）、メタクリルアミド（ $T_g = 77^\circ\text{C}$ ）、ダイアセトンアクリルアミド（ $T_g = 77^\circ\text{C}$ ）、N-イソプロピルアクリルアミド（ $T_g = 134^\circ\text{C}$ ）、N-メチルアクリルアミド（ $T_g = 130^\circ\text{C}$ ）、N-メチルメタクリルアミド（ $T_g = 65^\circ\text{C}$ ）、N,N-ジメチルアクリルアミド（ $T_g = 119^\circ\text{C}$ ）、N-エチルアクリルアミド（ $T_g = 100^\circ\text{C}$ ）、N,N-ジエチルアクリルアミド（ $T_g = 81^\circ\text{C}$ ）、N-ブチルアクリルアミド（ $T_g = 46^\circ\text{C}$ ）、ヒドロキシエチルアクリルアミド（ $T_g = 98^\circ\text{C}$ ）、アクリロイルモルホリン（ $T_g = 145^\circ\text{C}$ ）等のアミド基含有モノマー、メタクリル酸グリシジル（ $T_g = 41^\circ\text{C}$ ）、アクリル酸グリシジル（ $T_g = 10^\circ\text{C}$ ）等のグリシジル基含有モノマー、等が挙げられる。

[0027] 第1のモノマーの使用量は、全モノマー中1重量%以上5重量%以下が好ましく、2重量%以上4重量%以下がさらに好ましい。1重量%以上になると、水分子との水和の効果により、化学的安定性がより向上する。また、5重量%以下になると、乳化重合時の安定性がより高まる。すなわち、エマルションの流動性が増し、エマルションが凝集しにくい傾向にある。

[0028] [第2のモノマー]

第2のモノマーについて説明する。第2のモノマーを用いることにより、アルカリ溶液中で加水分解され易い例えばアクリル酸アルキルエステルの使

用量を削減できるため、耐アルカリ性をより向上できる。さらに、エマルションのガラス転移点を適切な範囲にコントロールすることにより、基材への密着性をより向上できる。

第2のモノマーの使用量は、全モノマー中20重量%以上60重量%以下が好ましく、25重量%以上55重量%以下がより好ましい。20重量%以上になると、ポリマーの耐アルカリ性がより向上する。また、60重量%以下であれば、基材への密着性がより向上する。

第2のモノマーとしては、スチレン（ホモポリマーのガラス転移温度 $T_g = 100^\circ\text{C}$ 、以下同様）、 $\alpha$ -メチルスチレン（ $T_g = 168^\circ\text{C}$ ）及びベンジルメタクリレート（ $T_g = 54^\circ\text{C}$ ）等が挙げられる。

[0029] [第3のモノマー]

第3のモノマーについて説明する。

本実施形態における第3のモノマーとは、第1のモノマー及び第2のモノマー以外のラジカル重合性のモノマーである。

第3のモノマーとしては、例えば、メタクリル酸メチル（ $T_g = 100^\circ\text{C}$ ）、メタクリル酸エチル（ $T_g = 65^\circ\text{C}$ ）、メタクリル酸ブチル（ $T_g = 20^\circ\text{C}$ ）、メタクリル酸イソブチル（ $T_g = 67^\circ\text{C}$ ）、メタクリル酸ターシャリーブチル（ $T_g = 107^\circ\text{C}$ ）、メタクリル酸2-エチルヘキシル（ $T_g = -10^\circ\text{C}$ ）、メタクリル酸シクロヘキシル（ $T_g = 66^\circ\text{C}$ ）等のメタクリル酸エステル類；

[0030] アクリル酸メチル（ホモポリマーのガラス転移温度 $T_g = -8^\circ\text{C}$ 、以下同様）、アクリル酸エチル（ $T_g = -20^\circ\text{C}$ ）、アクリル酸ブチル（ $T_g = -45^\circ\text{C}$ ）、アクリル酸-2-エチルヘキシル等（ $T_g = -55^\circ\text{C}$ ）のアクリル酸エステル類；等を挙げることができる。

第3のモノマーは、ポリマーの理論ガラス転移温度 $T_g$ が、 $-20^\circ\text{C}$ 以上 $20^\circ\text{C}$ 以下となるように、適宜選択することが好ましい。また、ポリマーの理論ガラス転移温度 $T_g$ の範囲は $-15^\circ\text{C}$ 以上 $15^\circ\text{C}$ 以下がさらに好ましい。

[0031] 本実施形態におけるエマルションのポリマーの理論ガラス転移温度  $T_g$  は下記の式 [1] により導かれる。

$$1/T_g = [(W_1/T_{g1}) + (W_2/T_{g2}) + \dots + (W_n/T_{gn})] / 100 \dots [1]$$

ただし、

$W_1$  : モノマー 1 の重量%、

$T_{g1}$  : モノマー 1 のみから形成され得るホモポリマーのガラス転移温度 (K)、

$W_2$  : モノマー 2 の重量%、

$T_{g2}$  : モノマー 2 のみから形成され得るホモポリマーのガラス転移温度 (K)、

$W_n$  : モノマー  $n$  の重量%、

$T_{gn}$  : モノマー  $n$  のみから形成され得るホモポリマーのガラス転移温度 (K)、

(ここで、 $W_1 + W_2 + \dots + W_n = 100$ )

[0032] なお、ラジカル重合性不飽和モノマーを水性媒体中で重合する際に乳化剤として、ラジカル重合性不飽和基を有するものを使用する場合には、ラジカル重合性不飽和モノマーの構成の特定及び共重合体の  $T_g$  の計算に際して、ラジカル重合性不飽和基を有する乳化剤はモノマーには含めないものとする。

[0033] [乳化剤]

本実施形態におけるバインダー樹脂は、乳化重合で共重合する。共重合の際、重合安定性の観点から乳化剤を用いることが好ましい。

乳化剤は、用いるモノマーの合計 100 重量部に対して、0.1 重量部以上 5 重量部以下が好ましく、1 重量部以上 3 重量部以下より好ましい。乳化剤量が 0.1 重量部以上になると、重合安定性がより向上する。また、乳化剤量が 5 重量部以下になると、二次電池電極の耐アルカリ性がより向上する。

本実施形態では、乳化剤として、アニオン性乳化剤やノニオン性乳化剤を単独若しくは併用できる。また、乳化剤は、ラジカル重合性の官能基を有する反応性乳化剤であってもよいし、ラジカル重合性の官能基を有さない非反応性乳化剤であってもよい。あるいは、両者を併用することもできる。

[0034] 本実施形態において用いられる乳化剤のうち、反応性乳化剤は、分子内にラジカル重合可能な不飽和2重結合を1個以上有するアニオン性又はノニオン性の乳化剤である。例えば、スルホコハク酸エステル系（市販品としては、例えば、花王（株）製ラテムルS-120P、S-180A、三洋化成（株）製エレミノールJS-2等）、アルキルフェノールエーテル系（市販品としては、第一工業製薬（株）製アクアロンKH-10、RN-20等）が挙げられる。

本実施形態において用いられる乳化剤のうち、非反応性乳化剤としては、アニオン系非反応性乳化剤とノニオン系非反応性乳化剤とが挙げられる。

[0035] アニオン系非反応性乳化剤

アニオン系非反応性乳化剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレン多環フェニルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩等が挙げられる。

具体的には、アニオン系非反応性乳化剤としては、ハイテノールNF-08〔エチレンオキサイド単位の繰り返し数（以下、「EOユニット数」という）：8〕、NF-17（EOユニット数：17）〔以上、第一工業製薬（株）製〕、エレミノールCLS-20（EOユニット数：10）、エレミノールES-12（EOユニット数：6）、ES-30（EOユニット数：15）、ES-70（EOユニット数：35）〔以上、三洋化成工業（株）製〕等が挙げられる。

[0036] ノニオン系非反応性乳化剤

また、ノニオン系非反応性乳化剤としては、例えば、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類；ポリオキシエチレンラ

ウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類；ポリオキシエチレンジスチレン化フェニルエーテル等のポリオキシ多環フェニルエーテル類；ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル等が挙げられる。

具体的には、ノニオン系非反応性乳化剤としては、エマルゲン 1108（EO ユニット数：8）、1118S-70（EO ユニット数：18）、1135S-70（EO ユニット数：35）、1150S-70（EO ユニット数：50）〔以上、花王（株）製〕等が挙げられる。

[0037] 上記の非反応性乳化剤は単独で用いてもよく、複数種併用することも可能である。

なお、乳化剤のうち、反応性乳化剤としては、従来公知のものを使用できる。

本実施形態において用いることができるラジカル重合開始剤としては、例えば、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム等の過硫酸塩類が挙げられる。

重合開始剤の使用量は、乳化重合に使用するモノマーの合計 100 重量部に対し 0.1 重量部以上 1 重量部以下であることが好ましく、0.2 重量部以上 0.8 重量部以下であることがより好ましい。0.1 重量部以上になると、重合安定性がより向上する。また、1 重量部以下になると、耐水性がより向上する。

[0038] また、過酸化物系開始剤と還元剤とを組み合わせたレッドックス開始剤を用いることも好ましい。レッドックス開始剤としては、過酸化物系開始剤と還元剤の組み合わせが好ましい。過酸化物系開始剤としては、パーブチル H（ターシャリーブチルヒドロパーオキサイド）、パーブチル O（ターシャリーブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート）、キュメンヒドロパーオキサイド、p-メンタンヒドロパーオキサイドが挙げられる。還元剤としては、エルビット N（イソアスコルビン酸ナトリウム）、L-アスコルビン酸（ビタミン C）、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム、ピロ亜硫酸

ナトリウム（SMB S）、次亜硫酸ナトリウム（ハイドロサルファイト）が挙げられる。

[0039] 合材インキ（アルカリ二次電池用負極組成物）は、活物質 100 重量部に対してバインダー樹脂を 0.05 重量部以上 20 重量部以下配合することが好ましく、0.1 重量部以上 10 重量部以下がより好ましい。0.05 重量部未満では、活物質同士の結着力が低下し、その結果、活物質と基材 11 の接触が保たれず、正極の利用率が低下する恐れがある。また、20 重量部を超えると、合材インキに占める活物質の割合が低下し、電極のエネルギー密度が低下し易い。さらに、電気を通しにくいポリマーの割合が増大することによって、電極の電気抵抗が増大する恐れもある。

合材インキには、さらに成膜助剤、消泡剤、レベリング剤、分散剤、防腐剤、pH調整剤、粘性調整剤などを必要に応じて配合できる。

合材インキの粘度は、塗工方法により適宜選択できるが、100 mPa・s 以上、30,000 mPa・s 以下とするのが好ましい。

[0040] （アルカリ二次電池用負極の製造方法）

アルカリ二次電池用負極の製造方法は、基材 11 上に負極合材層 12 を形成する工程を含む。

ここで、負極合材層 12 を形成する工程は、バインダー樹脂と、活物質と、導電剤とを含む合材インキ（アルカリ二次電池用負極組成物）を基材 11 上に塗工、乾燥しておこなわれる。

アルカリ二次電池用負極 10 は、基材 11 の上に負極合材層 12 を形成後、電極を平版プレスやカレンダーロール等によりプレス処理されてもよい。これにより、基材 11 と負極合材層 12 との密着性がより向上する。

[0041] [分散機・混合機]

合材インキを製造するときの活物質及びバインダー樹脂の分散及び混合は、顔料分散等に通常用いられている分散機、混合機が使用できる。例えば、ディスパー、ホモミキサー、若しくはプラネタリーミキサー等のミキサー類；エム・テクニク（株）製「クレアミックス」、若しくは PRIMIX 社

「フィルミックス」等のホモジナイザー類；ペイントコンディショナー（レッドデビル（株）製）、ボールミル、サンドミル（シンマルエンタープライゼス（株）製「ダイノミル」等）、アトライター、パールミル（アイリッヒ（株）製「DCPミル」等）、若しくはコボールミル等のメディア型分散機；湿式ジェットミル（ジーナス（株）製「ジーナスPY」、スギノマシン（株）製「スターバースト」、ナノマイザー（株）製「ナノマイザー」等）、エム・テクニク（株）製「クレアSS-5」、若しくは奈良機械（株）製「MICROS」等のメディアレス分散機；又は、その他ロールミル等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、分散機としては、分散機からの金属混入防止処理を施したものをを用いることが好ましい。

[0042] 例えば、メディア型分散機を使用する場合は、アジテーター及びベッセルがセラミック製又は樹脂製の分散機を使用する方法や、金属製アジテーター及びベッセル表面をタングステンカーバイド溶射や樹脂コーティング等の処理をした分散機を用いることが好ましい。そして、メディアとしては、ガラスビーズ、又は、ジルコニアビーズ、若しくはアルミナビーズ等のセラミックビーズを用いることが好ましい。また、ロールミルを使用する場合についても、セラミック製ロールを用いることが好ましい。分散装置は、1種のみを使用してもよいし、複数種の装置を組み合わせ使用してもよい。

[0043] （アルカリ二次電池）

本実施形態のアルカリ二次電池用負極を備えたアルカリ二次電池は、本実施形態のアルカリ二次電池用負極と、正極と、電解液と、セパレータとを備える。

正極は、基材と、基材の片面又は両面に設けられたプライマー層、正極合材層が少なくともこの順で積層してなる。なお、上記プライマー層は、基材の片面又は両面にプライマー組成物を塗工することによって形成され、上記正極合材層は、上記プライマー層上に導電剤が含まれた合材インキが塗工されることによって形成される。

本実施形態のアルカリ二次電池用負極を備えたアルカリ二次電池の形状は

、ペーパー型、円筒型、コイン型、ボタン型、又は積層型等使用する目的に応じた種々の形状とすることができる。

[0044] 上記電解液としては、水酸化カリウム水溶液や、水酸化カリウム水溶液に水酸化ナトリウム又は水酸化リチウムを添加したもの等が挙げられる。

上記セパレータとしては、例えば、ポリエチレン不織布、ポリプロピレン不織布、ポリアミド不織布及びそれらに親水性処理を施したものが挙げられるが、特にこれらに限定されるものではない。

本実施形態のアルカリ二次電池用負極を備えたアルカリ二次電池は、変電所、バス、トラック、電車等の用途に好ましく使用できる。

## 実施例

[0045] 以下に、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、以下の実施例は本発明の権利範囲を何ら制限するものではない。なお、実施例及び比較例における「部」は「重量部」を表す。

[0046] (実施例1)

[負極インキの作製]

まず、湿式ビーズミルにて、水60重量部を投入し循環しているところに、活物質(A)としての水素吸蔵合金40重量部を投入し、累積粒度分布のD50の値(平均粒子径X)が $8\mu\text{m}$ 、累積粒度分布D20の値(粒子径Y)が $2.4\mu\text{m}$ (平均粒子径Xの30%)となるように粉碎した。

粉碎した水素吸蔵合金100部、バインダー樹脂(B)としてアクリルエマルション(トーヨーケム(株)製、TOCRYL S-171、不揮発分42%、ポリマーの理論ガラス転移温度 $T_g = -2^\circ\text{C}$ )を不揮発分として10部、導電剤(C)としてカーボン(東海カーボン(株)製、トーカブラック#4300)を10部添加し、乾燥後の残留固形分が60%になるよう純水を添加しディスパーで15分間攪拌して負極インキ(アルカリ二次電池用負極組成物)を作製した。

[0047] [負極合材層の形成]

その後、厚み $15\mu\text{m}$ のNiめっき鋼板からなる基材の両面に負極インキ

をそれぞれ目付量  $200 \text{ g/m}^2$  となるようにアプリータで塗工し、乾燥後の厚みがそれぞれ  $100 \mu\text{m}$  となるように負極合材層を形成し、実施例 1 の負極を作製した。すなわち、この負極の作製においては、負極合材層の合計の厚みが  $150 \mu\text{m}$  であり、負極合材層中の負極活物質目付量が  $450 \text{ g/m}^2$  になるように負極合材層を形成した。したがって、本実施例 1、及び以下の実施例 2～10、比較例 1～4 の負極厚みは  $215 \mu\text{m}$  となる。

[0048] [正極インキの作製]

水酸化ニッケル 100 部に対してカーボン（東海カーボン（株）製、トーカブラック #4300）を 10 部、及びバインダー樹脂としてアクリルエマルジョン（トーヨーケム（株）製、TOCRYL S-171、不揮発分 42%、ポリマーの理論ガラス転移温度  $T_g = -2^\circ\text{C}$ ）を不揮発分として 10 部添加し、乾燥後の残留固形分が 60% になるよう純水を添加し、ディスペーで 15 分間攪拌して正極インキを作製した。

[0049] [プライマー組成物の作製]

導電性材料として、平均粒子径  $25 \mu\text{m}$ 、アスペクト比 68 の葉状グラファイト（日本黒鉛工業（株）製、UP-20）を 100 部に対して分散剤（BASF（株）製、Joncryl 70J）を 5 部添加し乾燥後の残留固形分が 30% となるよう純水を添加し、プライマー組成物の調整を行った。その後、このプライマー組成物をビーズミルで 20 パス分散処理を行った。

[0050] [プライマー層の形成]

厚み  $15 \mu\text{m}$  の Ni めっき鋼板からなる基材の両面に、プライマー組成物をアプリータで塗工し、その後乾燥させてプライマー層を形成した。プライマー層は、片面あたりの厚みを  $1 \mu\text{m}$  として形成した。

[0051] [正極合材層の形成]

各プライマー層に対して正極インキをそれぞれ目付量  $150 \text{ g/m}^2$  となるようにアプリータで塗工し、乾燥後の厚みがそれぞれ  $100 \mu\text{m}$  となるように正極合材層を形成し、正極を作製した。すなわち、この正極においては、正極合材層の合計の厚みが  $200 \mu\text{m}$  であり、正極合材層中の正極活物質

目付量が $300\text{ g/m}^2$ になるように正極合材層を形成した。したがって、本実施例1及び以下の実施例2～11、比較例1～4の正極の総厚みは $217\text{ }\mu\text{m}$ となる。

[0052] [アルカリ二次電池の作製]

コインセルに負極、厚みが $200\text{ }\mu\text{m}$ のスルホン化処理PP不織布セパレータ、正極の順に積層し、アルカリ電解液を注入、1日養生し、電解液を浸透させて実施例1のアルカリ二次電池を作製した。

[0053] (実施例2)

活物質(A)の粒子径 $Y$ を $5.6\text{ }\mu\text{m}$ とした以外は、実施例1と同様にして、実施例2のアルカリ二次電池用負極組成物を作製した。

その後、実施例2のアルカリ二次電池用負極組成物を用いて、実施例1と同様にして実施例2のアルカリ二次電池用負極を作製した。

その後、実施例2のアルカリ二次電池用負極を用いて、実施例1と同様にして実施例2のアルカリ二次電池を作製した。

[0054] (実施例3)

活物質(A)の粒子径 $Y$ を $4.8\text{ }\mu\text{m}$ とした以外は、実施例1と同様にして、実施例3のアルカリ二次電池用負極組成物を作製した。

その後、実施例3のアルカリ二次電池用負極組成物を用いて、実施例1と同様にして実施例3のアルカリ二次電池用負極を作製した。

その後、実施例3のアルカリ二次電池用負極を用いて、実施例1と同様にして実施例3のアルカリ二次電池を作製した。

[0055] (実施例4)

導電剤(C)としてカーボン10部の代わりにグラファイト10部を添加した以外は、実施例3と同様にして、実施例4のアルカリ二次電池用負極組成物を作製した。

その後、実施例4のアルカリ二次電池用負極組成物を用いて、実施例1と同様にして実施例4のアルカリ二次電池用負極を作製した。

その後、実施例4のアルカリ二次電池用負極を用いて、実施例1と同様に

して実施例4のアルカリ二次電池を作製した。

[0056] (実施例5)

導電剤(C)としてカーボン10部の代わりに、カーボン9部及びカーボンナノチューブ(CNT)1部を添加した以外は、実施例3と同様にして、実施例5のアルカリ二次電池用負極組成物を作製した。

その後、実施例5のアルカリ二次電池用負極組成物を用いて、実施例1と同様にして実施例5のアルカリ二次電池用負極を作製した。

その後、実施例5のアルカリ二次電池用負極を用いて、実施例1と同様にして実施例5のアルカリ二次電池を作製した。

[0057] (実施例6)

導電剤(C)としてカーボン10部の代わりに、グラファイト9部及びカーボンナノチューブ(CNT)1部を添加した以外は、実施例3と同様に、実施例6のアルカリ二次電池用負極組成物を作製した。

その後、実施例6のアルカリ二次電池用負極組成物を用いて、実施例1と同様にして実施例6のアルカリ二次電池用負極を作製した。

その後、実施例6のアルカリ二次電池用負極を用いて、実施例1と同様にして実施例6のアルカリ二次電池を作製した。

[0058] (実施例7)

導電剤(C)としてカーボン10部の代わりに、カーボンナノチューブ(CNT)10部を添加した以外は、実施例3と同様にして、実施例7のアルカリ二次電池用負極組成物を作製した。

その後、実施例7のアルカリ二次電池用負極組成物を用いて、実施例1と同様にして実施例7のアルカリ二次電池用負極を作製した。

その後、実施例7のアルカリ二次電池用負極を用いて、実施例1と同様にして実施例7のアルカリ二次電池を作製した。

[0059] (実施例8)

活物質(A)の平均粒子径Xを10 $\mu$ mとし、活物質(A)の粒子径Yを7 $\mu$ mとした以外は、実施例1と同様にして、実施例8のアルカリ二次電池

用負極組成物を作製した。

その後、実施例 8 のアルカリ二次電池用負極組成物を用いて、実施例 1 と同様にして実施例 8 のアルカリ二次電池用負極を作製した。

その後、実施例 8 のアルカリ二次電池用負極を用いて、実施例 1 と同様にして実施例 8 のアルカリ二次電池を作製した。

[0060] (実施例 9)

活物質 (A) の平均粒子径  $X$  を  $10\ \mu\text{m}$  とし、活物質 (A) の粒子径  $Y$  を  $3\ \mu\text{m}$  とした以外は、実施例 1 と同様にして、実施例 9 のアルカリ二次電池用負極組成物を作製した。

その後、実施例 9 のアルカリ二次電池用負極組成物を用いて、実施例 1 と同様にして実施例 9 のアルカリ二次電池用負極を作製した。

その後、実施例 9 のアルカリ二次電池用負極を用いて、実施例 1 と同様にして実施例 9 のアルカリ二次電池を作製した。

[0061] (実施例 10)

活物質 (A) の平均粒子径  $X$  を  $10\ \mu\text{m}$  とし、活物質 (A) の粒子径  $Y$  を  $5\ \mu\text{m}$  とした以外は、実施例 1 と同様にして、実施例 10 のアルカリ二次電池用負極組成物を作製した。

その後、実施例 10 のアルカリ二次電池用負極組成物を用いて、実施例 1 と同様にして実施例 10 のアルカリ二次電池用負極を作製した。

その後、実施例 10 のアルカリ二次電池用負極を用いて、実施例 1 と同様にして実施例 10 のアルカリ二次電池を作製した。

[0062] (実施例 11)

実施例 10 と同様にしてアルカリ二次電池用負極組成物を作製した。

その後、作製したアルカリ二次電池用負極組成物を用いて、基材の厚さを  $45\ \mu\text{m}$  にした以外は実施例 10 と同様にして実施例 11 のアルカリ二次電池用負極を作製した。

その後、実施例 11 のアルカリ二次電池用負極を用いて、実施例 10 と同様にして実施例 11 のアルカリ二次電池を作製した。

## [0063] (比較例 1)

活物質 (A) の平均粒子径 X を  $15 \mu\text{m}$  とし、粒子径 Y を  $6 \mu\text{m}$  とした以外は、実施例 1 と同様にして、比較例 1 のアルカリ二次電池用負極組成物を作製した。

その後、比較例 1 のアルカリ二次電池用負極組成物を用いて、実施例 1 と同様にして比較例 1 のアルカリ二次電池用負極を作製した。

その後、比較例 1 のアルカリ二次電池用負極を用いて、実施例 1 と同様にして比較例 1 のアルカリ二次電池を作製した。

## [0064] (比較例 2)

活物質 (A) の粒子径 Y を  $6 \mu\text{m}$  とした以外は、実施例 1 と同様にして、比較例 2 のアルカリ二次電池用負極組成物を作製した。

その後、比較例 2 のアルカリ二次電池用負極組成物を用いて、実施例 1 と同様にして比較例 2 のアルカリ二次電池用負極を作製した。

その後、比較例 2 のアルカリ二次電池用負極を用いて、実施例 1 と同様にして比較例 2 のアルカリ二次電池を作製した。

## [0065] (比較例 3)

活物質 (A) の粒子径 Y を  $1.8 \mu\text{m}$  とした以外は、実施例 1 と同様にして、比較例 3 のアルカリ二次電池用負極組成物を作製した。

その後、比較例 3 のアルカリ二次電池用負極組成物を用いて、実施例 1 と同様にして比較例 3 のアルカリ二次電池用負極を作製した。

その後、比較例 3 のアルカリ二次電池用負極を用いて、実施例 1 と同様にして比較例 3 のアルカリ二次電池を作製した。

## [0066] (比較例 4)

導電剤 (C) を含まない以外は、実施例 3 と同様にして、比較例 4 のアルカリ二次電池用負極組成物を作製した。

その後、比較例 4 のアルカリ二次電池用負極組成物を用いて、実施例 1 と同様にして比較例 4 のアルカリ二次電池用負極を作製した。

その後、比較例 4 のアルカリ二次電池用負極を用いて、実施例 1 と同様に

して比較例 4 のアルカリ二次電池を作製した。

[0067] (評価)

上述の通り作製した実施例 1 ～ 11 及び比較例 1 ～ 4 のアルカリ二次電池について、以下の要領で「サイクル寿命」、「出力特性」を評価した。

[0068] <サイクル寿命>

作製した実施例 1 ～ 11 及び比較例 1 ～ 4 のアルカリ二次電池について、0.2c, 120%充電→0.2c, 1.0Vカット放電10サイクルの活性化処理を行った後、1cで60分間充電の後10分間休止を挟み、1cで1.0Vまで放電し、10分間休止を設けるプログラムを1サイクルと規定し、上記サイクルを休み無く繰り返し実行した。その後、放電利用率が60%を下回るところで試験終了とし、そのサイクル回数をサイクル寿命とした。その結果を下記評価基準で評価し、表1に示す。

[0069] [評価基準]

- ◎：サイクル寿命が2000回以上
- ：サイクル寿命が1000回以上、2000回未満
- ×：サイクル寿命が500回以上、サイクル寿命が1000回未満
- ××：サイクル寿命が500回未満

[0070] <出力特性>

作製した実施例 1 ～ 11 及び比較例 1 ～ 4 のアルカリ二次電池について、1cで満充電の状態から、10cで1.0Vまで放電した際の放電利用率、20cで1.0Vまで放電した際の放電利用率及び40cで1.0Vまで放電した際の放電利用率を測定し、以下の評価基準で出力特性を評価した。評価結果を表1に示す。

[0071] [評価基準]

- ◎：40c放電利用率が60%以上
- ：20c放電利用率が80%以上、40c放電利用率が60%未満
- ×：10c放電利用率が90%以上、20c放電利用率が80%未満
- ××：10c放電利用率が90%未満

[0072] ＜総合評価＞

総合評価は、「サイクル寿命」及び「出力特性」のそれぞれの評価を総合した評価である。具体的には、「◎」、「○」で示した例は、「サイクル寿命」及び「出力特性」が良好であることを示し、「×」、「××」で示した例は、「サイクル寿命」及び「出力特性」が好ましくないことを示す。

[0073] 表 1 に示すように、水素吸蔵合金において所定の粒度分布の微粉を含むように規定した実施例 1 ～ 11 は、サイクル寿命、出力特性が良好であり、比較例 1 ～ 4 に比べて、出力が向上すると共に、高入出力性と耐久性の両立を実現した。比較例 1 ～ 4 においては、水素吸蔵合金において所定の粒度分布の微粉が多すぎる（比較例 1, 2）と出力特性がよくなく、比較例 3 のように所定の粒度分布の微粉が少なすぎるとサイクル寿命がよくなかった。また、実施例 3 ～ 7 と比較例 4 との比較から、炭素系材料（導電剤）を含むことによって、結着剤による電気抵抗増大を軽減し、かつ水素吸蔵合金の酸化劣化を抑制することがわかった。

[0074] このように、表 1 に示す結果から、出力特性及びサイクル寿命の両立が高いレベルで実現可能なアルカリ二次電池用負極組成物及びアルカリ二次電池用負極を提供することができる。

[0075]

[表1]

|              |        | 実施例 1 | 実施例 2 | 実施例 3 | 実施例 4 | 実施例 5 | 実施例 6 | 実施例 7 | 実施例 8 | 実施例 9 | 実施例 10 | 実施例 11 | 比較例 1 | 比較例 2 | 比較例 3 | 比較例 4 |
|--------------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|-------|-------|-------|-------|
| 平均粒子径 X [μm] |        | 8     | 8     | 8     | 8     | 8     | 8     | 8     | 10    | 10    | 10     | 10     | 15    | 8     | 8     | 8     |
| 粒子径 Y [μm]   |        | 2.4   | 5.6   | 4.8   | 4.8   | 4.8   | 4.8   | 4.8   | 7     | 3     | 5      | 5      | 6     | 6     | 1.8   | 4.8   |
| カーボン(部)      |        | 10    | 10    | 10    | 0     | 9     | 0     | 0     | 10    | 10    | 10     | 10     | 10    | 10    | 10    | 0     |
| グラファイト(部)    |        | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     | 9     | 0     | 0     | 0     | 0      | 0      | 0     | 0     | 0     | 0     |
| CNT(部)       |        | 0     | 0     | 0     | 0     | 1     | 1     | 10    | 0     | 0     | 0      | 0      | 0     | 0     | 0     | 0     |
| 評価           | 出力特性   | ◎     | ○     | ○     | ○     | ◎     | ◎     | ○     | ○     | ○     | ○      | ○      | x x   | x     | ◎     | x     |
|              | サイクル寿命 | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     | ◎     | ○     | ◎      | ○      | ◎     | ○     | x     | x x   |

符号の説明

[0076] 10 アルカリ二次電池用負極

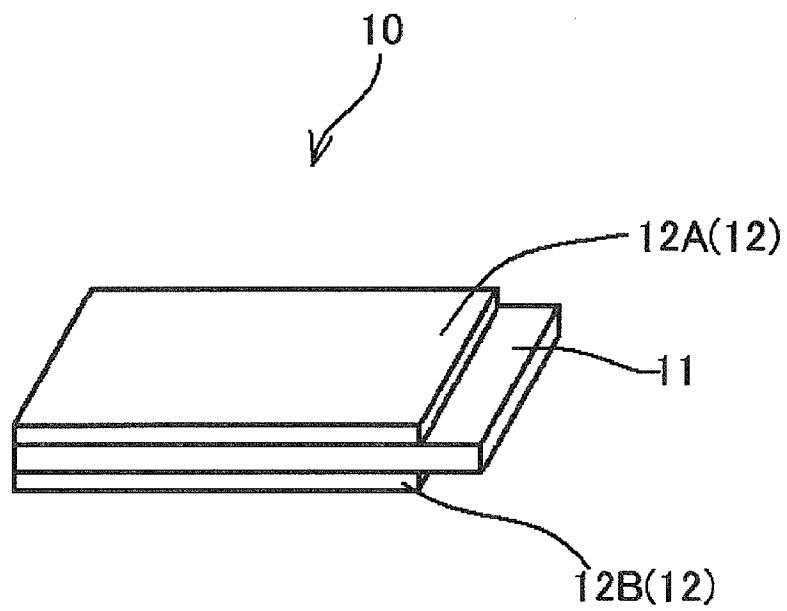
1 1 基材

1 2 (1 2 A, 1 2 B) 負極合材層

## 請求の範囲

- [請求項1] 活物質と、  
バインダー樹脂と、  
導電性炭素材料を含む導電剤と、を有し、  
前記活物質をレーザー回折式粒度分布計で測定した累積粒度分布の  
D 5 0 の値を平均粒子径 X とし、D 2 0 の値を粒子径 Y とした場合に  
、  
前記平均粒子径 X が  $10\ \mu\text{m}$  以下であり、かつ前記粒子径 Y の値が  
前記平均粒子径 X の 3 0 % 以上 7 0 % 以下の範囲内であることを特徴  
とするアルカリ二次電池用負極組成物。
- [請求項2] 前記粒子径 Y の値が前記平均粒子径 X の 4 0 % 以上 6 0 % 以下の範  
囲内である請求項 1 に記載のアルカリ二次電池用負極組成物。
- [請求項3] 前記活物質が、水素吸蔵合金である請求項 1 又は 2 に記載のアルカ  
リ二次電池用負極組成物。
- [請求項4] シート状金属基材上に、請求項 1 ～ 3 の何れか一項に記載のアルカ  
リ二次電池用負極組成物が積層されたことを特徴とするアルカリ二次  
電池用負極。
- [請求項5] 前記シート状金属基材の厚さが  $4\ \mu\text{m}$  以上  $40\ \mu\text{m}$  以下の範囲内で  
ある請求項 4 に記載のアルカリ二次電池用負極。

[図1]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/024677

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. H01M4/24 (2006.01) i, H01M4/38 (2006.01) i, H01M4/62 (2006.01) i,  
H01M4/64 (2006.01) i

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)

Int.Cl. H01M4/24, H01M4/38, H01M4/62, H01M4/64

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 | 1971-2019 |
| Registered utility model specifications of Japan         | 1996-2019 |
| Published registered utility model applications of Japan | 1994-2019 |

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. |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | JP 2000-038606 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 08 February 2000, claim 1 & US 6322926 B1, claim 1 & EP 975035 A1                                 | 1-5                   |
| A         | JP 2000-182608 A (JAPAN METALS & CHEMICALS CO., LTD., SANOH INDUSTRIAL CO., LTD.) 30 June 2000, claim 1 (Family: none)                            | 1-5                   |
| A         | JP 2003-007293 A (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) 10 January 2003, claim 1 & US 2003/0031927 A1, claim 1 & EP 1271677 A1 & CN 1399361 A | 1-5                   |

☐

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  
05 September 2019 (05.09.2019)

Date of mailing of the international search report  
17 September 2019 (17.09.2019)

Name and mailing address of the ISA/  
Japan Patent Office  
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,  
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M4/24(2006.01)i, H01M4/38(2006.01)i, H01M4/62(2006.01)i, H01M4/64(2006.01)i

## 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（I P C））

Int.Cl. H01M4/24, H01M4/38, H01M4/62, H01M4/64

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 | 1971-2019年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996-2019年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-2019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<br>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<br>請求項の番号 |
|-----------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| A               | JP 2000-038606 A（信越化学工業株式会社）2000.02.08,<br>請求項1 & US 6322926 B1, 請求項1 & EP 975035 A1                      | 1-5            |
| A               | JP 2000-182608 A（日本重化学工業株式会社, 三桜工業株式会社）<br>2000.06.30, 請求項1（ファミリーなし）                                      | 1-5            |
| A               | JP 2003-007293 A（松下電器産業株式会社）2003.01.10, 請求項1<br>& US 2003/0031927 A1, 請求項1 & EP 1271677 A1 & CN 1399361 A | 1-5            |

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矛盾するものではなく、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

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05.09.2019

国際調査報告の発送日

17.09.2019

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

赤樫 祐樹

4 X

3 4 3 8

電話番号 03-3581-1101 内線 3477