

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号
特表2010-524174
(P2010-524174A)

(43) 公表日 平成22年7月15日 (2010.7.15)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/06 (2006.01)	HO 1 M 4/06 U	5 H O 2 4
HO 1 M 6/08 (2006.01)	HO 1 M 6/08 A	5 H O 5 0
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/62 C	
HO 1 M 4/48 (2010.01)	HO 1 M 4/48 1 O 1	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2010-502077 (P2010-502077)	(71) 出願人	397043422 エバレデイ バッテリ カンパニー イン コーポレーテッド アメリカ合衆国 ミズーリ州 63141 セントルイス メアリービル ユニバー シテイ ドライブ 533
(86) (22) 出願日	平成20年3月6日 (2008.3.6)	(74) 代理人	100082005 弁理士 熊倉 禎男
(85) 翻訳文提出日	平成21年10月2日 (2009.10.2)	(74) 代理人	100067013 弁理士 大塚 文昭
(86) 国際出願番号	PCT/US2008/002945	(74) 代理人	100086771 弁理士 西島 孝喜
(87) 国際公開番号	W02008/123911	(74) 代理人	100109070 弁理士 須田 洋之
(87) 国際公開日	平成20年10月16日 (2008.10.16)		
(31) 優先権主張番号	60/921, 401		
(32) 優先日	平成19年4月2日 (2007.4.2)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
(31) 優先権主張番号	11/901, 803		
(32) 優先日	平成19年9月19日 (2007.9.19)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルカリ化学電池

(57) 【要約】

【課題】 サービスを向上させたアルカリ化学電池を提供する。

【解決手段】 亜鉛を活物質として含み、固体酸化亜鉛と界面活性剤の相乗的組合せをさらに含む負電極を備えたアルカリ化学電池を提供する。より特定的には、本発明は高ドレイン・デバイスにより用いるときに向上したサービスを提供することができるアルカリ化学電池を開示する。

【選択図】 図 1

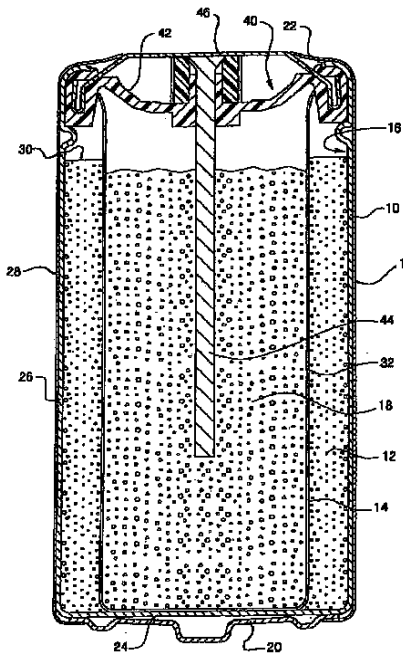


FIG. 1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一次アルカリ化学電池であって、
容器と、
前記容器内に配置され、正電極、負電極、前記正電極と前記負電極の間に配置されたセパレータ、及びアルカリ電解質を含んだ、電極アSEMBリと、
を備え、

前記負電極は、亜鉛、固体酸化亜鉛、及び前記固体酸化亜鉛の表面に吸着された界面活性剤を含み、

前記界面活性剤は水溶性ブロック共重合体を含み、

前記ブロック共重合体は、少なくとも 1 つの陰イオン官能基及び少なくとも 1 つの非イオン官能基を有する、
ことを特徴とする電池。

【請求項 2】

前記固体酸化亜鉛は $8 \text{ m}^2/\text{g}$ より大きな B E T 表面積を有することを特徴とする、請求項 1 に記載の電池。

【請求項 3】

前記亜鉛は、前記負電極の全重量に基づいた、62 乃至 70 重量パーセントの量で存在し、前記固体酸化亜鉛は、前記負電極の全重量に基づいた、1.5 乃至 5.0 重量パーセントの量で存在することを特徴とする、請求項 2 に記載の電池。

【請求項 4】

前記ブロック共重合体は、1000 より大きな数平均分子量を有することを特徴とする、請求項 3 に記載の電池。

【請求項 5】

前記酸化亜鉛の B E T 表面積は $20 \text{ m}^2/\text{g}$ より大きいことを特徴とする、請求項 4 に記載の電池。

【請求項 6】

前記亜鉛は、前記負電極の全重量に基づいた、64 乃至 68 重量パーセントの量で存在し、前記固体酸化亜鉛は、前記負電極の全重量に基づいた、2 乃至 3 重量パーセントの量で存在し、

前記負電極は溶存酸化亜鉛をさらに含む、
ことを特徴とする、請求項 5 に記載の電池。

【請求項 7】

前記固体酸化亜鉛は $40 \text{ m}^2/\text{g}$ より大きな B E T 表面積を有し、
前記負電極はゲル化剤を含み、
前記正電極は二酸化マンガンを含む、
ことを特徴とする、請求項 6 に記載の電池。

【請求項 8】

前記亜鉛は、前記負電極の全重量に基づいた、64 乃至 68 重量パーセントの量で存在し、前記固体酸化亜鉛は、前記負電極の全重量に基づいた、1.5 乃至 5.0 重量パーセントの量で存在し、

前記固体酸化亜鉛は $20 \text{ m}^2/\text{g}$ より大きな B E T 表面積を有し、
前記固体酸化亜鉛は 2 ミクロンより大きな D 50 粒径を有し、

前記界面活性剤は、前記負電極の全重量に基づいた、0.00064 乃至 0.20 重量パーセントの量で存在する、
ことを特徴とする、請求項 1 に記載の電池。

【請求項 9】

一次アルカリ化学電池であって、
容器と、
前記容器内に配置され、二酸化マンガンを含む正電極、負電極、前記正電極と前記負電

10

20

30

40

50

極の間に配置されたセパレータ、及びアルカリ電解質を含んだ、電極アセンブリと、
を備え、

前記負電極は、亜鉛、固体酸化亜鉛、及び、水溶性ブロック共重合体を含んだ界面活性剤を含み、

前記固体酸化亜鉛は $8 \text{ m}^2/\text{g}$ より大きな B E T 表面積を有する、
ことを特徴とする電池。

【請求項 10】

前記亜鉛は、前記負電極の全重量に基づいた、62 乃至 70 重量パーセントの量で存在し、前記固体酸化亜鉛は、前記負電極の全重量に基づいた、1.5 乃至 5.0 重量パーセントの量で存在することを特徴とする、請求項 9 に記載の電池。

10

【請求項 11】

前記ブロック共重合体は、少なくとも 2 つの異なる官能基、及び 1000 より大きな数平均分子量を有し、

前記酸化亜鉛の B E T 表面積は $20 \text{ m}^2/\text{g}$ より大きい、
ことを特徴とする、請求項 9 に記載の電池。

【請求項 12】

前記亜鉛は、前記負電極の全重量に基づいた、64 乃至 68 重量パーセントの量で存在し、前記固体酸化亜鉛は、前記負電極の全重量に基づいた、2 乃至 3 重量パーセントの量で存在し、

前記負電極は溶存酸化亜鉛をさらに含む、
ことを特徴とする、請求項 9 に記載の電池。

20

【請求項 13】

前記界面活性剤は、前記負電極の全重量に基づいた、0.00064 乃至 0.20 重量パーセントの量で存在することを特徴とする、請求項 12 に記載の電池。

【請求項 14】

前記亜鉛は、前記負電極の全重量に基づいた、64 乃至 68 重量パーセントの量で存在し、前記固体酸化亜鉛は、前記負電極の全重量に基づいた、1.5 乃至 5.0 重量パーセントの量で存在し、

前記固体酸化亜鉛は $20 \text{ m}^2/\text{g}$ より大きな B E T 表面積を有し、

前記固体酸化亜鉛は 2 ミクロンより大きな D50 粒径を有し、

前記界面活性剤は、前記負電極の全重量に基づいた、0.00064 乃至 0.20 重量パーセントの量で存在し、

前記ブロック共重合体は少なくとも 1 つの陰イオン官能基を含む、
ことを特徴とする、請求項 9 に記載の電池。

30

【請求項 15】

一次アルカリ化学電池であって、

容器と、

前記容器内に配置され、二酸化マンガンを含む正電極、負電極、前記正電極と前記負電極の間に配置されたセパレータ、及びアルカリ電解質を含んだ、電極アセンブリと、
を備え、

40

前記負電極は、亜鉛、固体酸化亜鉛、及び、少なくとも 2 つの異なる型の官能基を有する水溶性ブロック共重合体を含んだ界面活性剤を含み、

前記亜鉛は 62 乃至 70 重量パーセントの量で存在し、

前記固体酸化亜鉛は 1.5 乃至 5.0 重量パーセントの量で存在し、

前記界面活性剤は 0.00064 乃至 0.20 重量パーセントの量で存在し、

前記全ての重量パーセントは、前記負電極の全重量に基づく、

ことを特徴とする電池。

【請求項 16】

前記固体酸化亜鉛は $8 \text{ m}^2/\text{g}$ より大きな B E T 表面積を有することを特徴とする、請求項 15 に記載の電池。

50

【請求項 17】

前記亜鉛は、前記負電極の全重量に基づいた、64乃至68重量パーセントの量で存在し、前記固体酸化亜鉛は、前記負電極の全重量に基づいた、2乃至3重量パーセントの量で存在し、

前記負電極は溶存酸化亜鉛をさらに含む、
ことを特徴とする、請求項16に記載の電池。

【請求項 18】

前記酸化亜鉛のBET表面積は $20\text{ m}^2/\text{g}$ より大きく、
前記ブロック共重合体は1000より大きな数平均分子量を有し、
前記ブロック共重合体は少なくとも1つの陰イオン官能基及び少なくとも1つの非イオン官能基を有する、
ことを特徴とする、請求項17に記載の電池。

10

【請求項 19】

前記亜鉛は、前記負電極の全重量に基づいた、64乃至68重量パーセントの量で存在し、

前記固体酸化亜鉛は $20\text{ m}^2/\text{g}$ より大きなBET表面積を有し、
前記固体酸化亜鉛は2ミクロンより大きなD50粒径を有する、

ことを特徴とする、請求項15に記載の電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0001】

本発明は、活物質として亜鉛を含み、固体酸化亜鉛及び界面活性剤の相乗的組合せをさらに含む負電極、及びこの負電極を備えたアルカリ化学電池に関する。より特定的には、本発明は高ドレイン・デバイスで用いるときに向上したサービスを提供することができるアルカリ化学電池に関する。

【背景技術】

【0002】

アルカリ化学電池は、一般にLR6(AA)、LR03(AAA)、LR14(C)及びLR20(D)として知られる電池サイズで市販されている。電池は、国際電気標準会議(International Electrotechnical Commission)のような組織によって定められた寸法標準に適合する必要がある円筒形状を有する。化学電池は消費者により、広範囲の電気デバイス、例えば時計、ラジオ、玩具、電子ゲーム、一般にフラッシュ電球を含むフィルムカメラ、並びにデジタルカメラ、に電力供給するために用いられる。そのような電気デバイスは、低ドレインから高ドレインに至るような広範囲の放電条件を有する。デジタルカメラのような高ドレイン・デバイスの使用が増加するために、製造業者は望ましい高ドレイン放電特性を有するバッテリーを製造することが望ましい。

30

【0003】

バッテリーの形状及びサイズは固定されていることが多いので、バッテリー製造業者は電池の特性を変更して性能を向上させる必要がある。デジタルカメラのような特定のデバイスにおけるバッテリー性能をどのように向上させるかの問題に取り組む試みは、普通、電池の内部構造に対する変更を含む。例えば、電池の内部構造は電池内用いられる活物質の量を増加することによって変更されている。

40

【0004】

特許文献1は、報告によれば、単結晶亜鉛粒子を含む亜鉛アノードを有する水性化学電池内の腐食を、少量のガス抑制界面活性剤、例えばGAF社からのRA600のような有機リン酸塩抑制剤を電池に加えることによって減少させることに関する。相乗的に低減された腐食速度と電池の気泡発生は、報告によれば、水銀含有量の減少によっても達成される。

【0005】

特許文献2は、亜鉛アノードのアルカリ電池における負荷電圧不安定の発生を抑制する

50

方法に関する。アノードの活物質は、亜鉛合金粒子のゲル化スラリー、ゲル化剤、アルカリ性水溶液、並びに、陰イオン界面活性剤及び非イオン界面活性剤を含んだ混合界面活性剤を含む。ゲル化アノード活物質は、報告によれば、負荷電圧不安定の発生を抑制すると同時に、報告によれば電池が水銀の追加量を含まない場合でも水素の発生を低減する。

【0006】

特許文献3は、アルカリ化学電池のゲル化アノードに組み込まれ、随意に有機リン酸エステル界面活性剤を有する、スルホン酸型有機界面活性剤を開示している。2つの界面活性剤と一緒にゲル化アノードに加えられると、報告によれば放電漏れ電流が減少し、ゲルの気泡発生が、両方の界面活性剤のないゲルのそれに比べると抑制されると報告されている。さらに電池の放電特性は、両方の界面活性剤添加物のない電池のそれに比べると改善されると報告されている。

10

【0007】

特許文献4は、アノードが電気化学的活物質を含む化学電池に用いるためのアノード組成物の製造方法に関するもので、その方法は、電気化学的活物質を、アルカリ水溶液、有機界面活性剤、インジウム化合物、及びゲル化剤と混合して、インジウム化合物又はその一部分がアルカリ環境内に添加されるようにするステップを含む。

【0008】

特許文献5は、ラムダ型二酸化マンガン及びガンマ型二酸化マンガンを含むカソードと、亜鉛を含むアノードと、カソードとアノードの間のセパレータと、アノード及びカソードに接触するアルカリ電解質とを含むアルカリ・バッテリーに関する。

20

【0009】

特許文献6は、第1の電極と、第2の電極と、第1の電極及び第2の電極の間のセパレータと、バッテリーの外部環境と流体連結する膜とを含む、非密封型の電気化学的電源に関する。第2の電極はセパレータと膜の間に存在する。膜は、膜の第2の部分とは異なる性質、例えば、密度、多孔率、物質移動抵抗、厚さ、又はガス透過率を有する第1の部分を含む。

【0010】

特許文献7は、化学電池及び電池の製造法に関する。幾つかの実施形態において、化学電池は、ハウジング、ハウジング内の負電極、ハウジング内のワックス含有正電極、及び負電極と正電極の間のセパレータを含む。

30

【0011】

特許文献8は、単独で又は基材上に支持された状態で、銀／亜鉛電池又は亜鉛／空気電池のような化学電池のセパレータとして用いることができる、エチレン型不飽和カルボン酸、例えば、アクリル酸又はメタアクリル酸と、芳香族スルホン酸塩又はカルボン酸塩、例えば、スチレンスルホン酸ナトリウムとの共重合体に関する。

【0012】

特許文献9は、最先端ドレイン速度と低ドレイン速度の両方において最適の放電効率を与えることのできるアルカリ化学電池に関する。一実施形態において、アノードの電気化学的容量の、カソードの電気化学的容量に対する比は、1.33:1と1.40:1の間にあり、アノードとカソードの界面の表面積は最大にされる。

40

【0013】

特許文献10は、報告によれば、アルカリ電極の亜鉛電極を、親水性短繊維、添加剤、及び共に指定の粒径を有する酸化亜鉛粉末と金属亜鉛粉末に対する接合剤を加えることによって調製された活物質を用いて、形成することにより、向上させたサイクル寿命に関する。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0014】

【特許文献1】米国特許第4,777,100号明細書

【特許文献2】米国特許第5,401,590号明細書

50

- 【特許文献3】米国特許第6, 872, 489号明細書
【特許文献4】米国特許第7, 008, 723号明細書
【特許文献5】米国特許第7, 045, 252号明細書
【特許文献6】米国特許第7, 056, 617号明細書
【特許文献7】米国特許第7, 066, 970号明細書
【特許文献8】米国特許出願公開第2005/0123833号明細書
【特許文献9】米国特許出願公開第2006/0068288号明細書
【特許文献10】特開第59-035360号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0015】

上記を考慮すると、バッテリーに高ドレイン速度で放電することを要求するデバイスにおいて適切な実行時間を提供し、並びに、バッテリーに低ドレイン速度で放電することを要求するデバイスにおいて適切な実行時間を提供する機能を有するアルカリ化学電池に対する必要性が存在する。特に、デジタルスチルカメラ(DSC)テストのような高ドレイン・テストの間、良好に機能するアルカリ化学電池に対する必要性が存在する。

【課題を解決するための手段】

【0016】

本発明の目的は、様々な放電条件下、特に高い放電速度において、効果的に放電することができる化学電池を提供することである。

20

【0017】

本発明のさらに別の目的は、亜鉛、固体酸化亜鉛及び有効量の界面活性剤を含む負電極を備えたアルカリ化学電池を提供することであり、その負電極は、特に固体酸化亜鉛及び界面活性剤を含まない電池と比較して、改善されたデジタルスチルカメラ・テスト・サービスを電池にもたらす。

【0018】

本発明の一態様において、容器と容器内に配置された電極アセンブリとを備える一次アルカリ化学電池が開示され、その電極アセンブリは、正電極、負電極、正電極と負電極の間に配置されたセパレータ、及びアルカリ電解質を含み、ここで、負電極は亜鉛と、固体酸化亜鉛と、固体酸化亜鉛の表面に吸着された界面活性剤とを含み、この界面活性剤は水溶性ブロック共重合体を含み、このブロック共重合体は少なくとも1つの陰イオン官能基と少なくとも1つの非イオン官能基とを有する。

30

【0019】

本発明の別の態様において、容器と容器内に配置された電極アセンブリとを備える一次アルカリ化学電池が開示され、その電極アセンブリは、二酸化マンガンを含む正電極、負電極、正電極と負電極の間に配置されたセパレータ、及びアルカリ電解質を含み、ここで、負電極は亜鉛と、固体酸化亜鉛と、水溶性ブロック共重合体を含んだ界面活性剤とを含み、固体酸化亜鉛は $8\text{ m}^2/\text{g}$ より大きいBET表面積を有する。

【0020】

本発明のさらに別の態様において、容器と容器内に配置された電極アセンブリとを備える一次アルカリ化学電池が開示され、その電極アセンブリは、二酸化マンガンを含む正電極、負電極、正電極と負電極の間に配置されたセパレータ、及びアルカリ電解質を含み、ここで、負電極は亜鉛と、固体酸化亜鉛と、少なくとも2つの異なる型の官能基を有する水溶性ブロック共重合体を含んだ界面活性剤とを含み、ここで、亜鉛は62乃至70重量パーセントの量で存在し、固体酸化亜鉛は1.5乃至5.0重量パーセントの量で存在し、界面活性剤は0.00064乃至0.20重量パーセントの量で存在し、ここで、全ての重量パーセントは負電極の全重量に基づくものである。

40

【0021】

本発明の詳細な説明を添付の図面と共に読むことにより、本発明はより良く理解され、他の特徴及び利点が明白となる。

50

【図面の簡単な説明】

【0022】

【図1】本発明のアルカリ化学電池の断面の正面図である。

【発明を実施するための形態】

【0023】

本発明は、本発明に特に適した、釘型又はボビン型構造と通常のLR6（AA）サイズのアルカリ電池と同じ寸法とを有する、円筒型電池1の正面断面図を示す図1を参照することにより、より良く理解されることになる。しかし、本発明による電池は、プリズム型又はボタン型形状のような、当技術分野で既知の他のサイズ及び形状並びに電極配置を有することができることを理解されたい。図1に示した化学電池の構成要素の材料及び設計は、例証のためであり、他の材料及び設計で置き換えることができる。

10

【0024】

図1において、化学電池1は、密閉底端部24、上端部22及びそれらの間の側壁26を有する容器又はカン10を含んで示されている。密閉底端部24は、隆起部を含む端子カバー20を含む。実施形態において正端子カバー20は底端部24に溶接又は他の方法で取り付けられる。一実施形態において、端子カバー20は、例えば、その中央領域に突き出た小隆起を有するめっきスチールで形成することができる。容器10は、内面がニッケル、コバルト及び／又は他の金属又は合金でめっきされることが好ましいスチールのような金属、或いは、化学電池内の種々の投入物と適合する十分な構造的特性を有する他の材料で形成することができる。ラベル28は容器10の外面の周りに形成することができ、負端子カバー46が容器10及び正端子20から電氣的に絶縁される限り、正端子カバー20及び負端子カバー46の周辺端部の上に形成することができる。

20

【0025】

容器10の内部には、第1の電極18及び第2の電極並びにそれらの間のセパレータ14が配置される。第1の電極18は、セパレータ14と、容器10の開口端22に固着された密閉アセンブリ40とによって画定されたスペースの内部に配置される。閉鎖端24、側壁26、及び密閉アセンブリ40は電池の電極が収容される空洞を画定する。

【0026】

密閉アセンブリ40は、ガスケットのような密閉部材42、電流コレクタ44、及び電流コレクタ44に電氣的に接触する導電性端子46を含む。密閉部材42は、電池の内圧が過大になる場合に密閉部材が破れることを可能にする圧力放出口を含むことが好ましい。密閉部材42は、ポリマー又はエラストマー材料、例えばナイロン6, 6、ポリ（フェニレンオキシド）又はポリスチレンと結合させたポリプロピレン・マトリックスのような射出成形可能なポリマー・ブレンド、又は、電流コレクタ44及び導電性端子46が第2の電極12の電流コレクタとして働く容器10から電氣的に絶縁される条件で金属のような他の材料、から形成することができる。図示した実施形態においては、電流コレクタ44は細長い釘又はボビン形の構成要素である。電流コレクタ44は、銅又は真鍮のような金属又は金属合金、導電めっきの金属又はプラスチック・コレクタなどから作られる。他の適切な材料を用いることもできる。電流コレクタ44は、密閉部材42の好ましくは中央に配置された孔を通して挿入される。

30

40

【0027】

第1の電極18は、負電極又はアノードとすることが好ましい。負電極は、1つ又はそれ以上の活物質、導電性材料、固体酸化亜鉛、及び界面活性剤の混合物を含む。負電極は、随意に他の添加物、例えば、接合剤又はゲル化剤などを含むことができる。

【0028】

亜鉛は、本発明の負電極の好ましい主要活物質である。負電極内に用いられる亜鉛の体積は、望ましい粒子間接触及び望ましいアノード対カソード（A：C）比を維持するのに十分であることが好ましい。負電極内の亜鉛の体積は、約20乃至約30体積パーセント、より好ましくは約24乃至約28体積パーセントとすることができる。特に、負電極混合物の中実パッキングは、亜鉛のより低い全濃度にもかかわらず、亜鉛と酸化亜鉛の相対

50

的体積寄与が類似しているため、以前の既知の設計から相対的に変化しない。亜鉛の体積パーセントは、亜鉛の体積を、以下に説明するように、負電極をセパレータで内側を覆われた空洞に配置する直前の負電極の体積で割ることにより決定される。亜鉛の体積パーセントは、負電極をセパレータのかごの中に投入する前に決定する必要がある、その理由は、負電極をセパレータで画定される空洞に挿入すると直ぐに、負電極内に組み込まれた電解質の一部がセパレータ及びカソード内に移動するからである。亜鉛の体積パーセントは、亜鉛の密度（ 7.13 g/cc ）、負電極混合物の体積、及び負電極混合物の重量に基づく。

【0029】

粒子間の接触は、バッテリーの有用寿命の間維持されなければならない。負電極内の亜鉛の体積が小さすぎる場合、電池がデバイスに電力を供給しているとき、電池の電圧が突然許容できない低い値に降下する可能性がある。この電圧降下は負電極の導電性マトリックス内の連続性の喪失に起因すると考えられる。導電性マトリックスは、未放電の亜鉛粒子、導電性の電気化学的に形成される酸化亜鉛、又はそれらの組合せから形成され得る。電圧降下は、酸化亜鉛が形成され始めた後、しかし存在する全亜鉛粒子の間を橋絡するのに十分なネットワークが構築される前に、起る可能性がある。従って、亜鉛が反応するにつれて、結局、連続的なネットワークを形成するのに十分な亜鉛がなくなり、しかし残りの亜鉛粒子を橋絡する酸化亜鉛も十分でないことがあり得る。より多くの電気化学的酸化亜鉛が形成されるにつれて、酸化亜鉛は亜鉛よりも低密度であり、より大きなスペースを占め、従って亜鉛粒子を橋絡するので、導電性マトリックスが再形成され得る。電圧が低いままである場合、消費者は電池を交換しなければならない。電圧が迅速に許容できる値に回復する場合、デバイスは正常な動作を再開することができる。しかし、消費者は、デバイスの動作の一時的な中断が、バッテリーの寿命が尽きかけていることの徴候であると間違

【0030】

本研究において用いるのに適した亜鉛は、B I A 100、B I A 115のような種々の名称のもとで多くの異なる商業的供給源から購入することができる。ベルギーのブリュッセル所在のUmicore SA社は亜鉛供給業者の一例である。好ましい実施形態において、亜鉛粉末は一般に $75 \mu\text{m}$ 未満の細粒を25乃至40パーセント有し、 $75 \mu\text{m}$ 未満の細粒を28乃至38パーセント有することが好ましい。一般に、低い割合の細粒は、望ましいDSCサービスの実現を可能にせず、高い割合の細粒を用いると気泡発生が増加し得る。電池内の負電極の気泡発生を削減してテスト・サービス結果を維持するためには適当な亜鉛合金が必要である。

【0031】

負電極内に存在する亜鉛の量は、負電極、即ち、亜鉛、固体酸化亜鉛、界面活性剤及びゲル化電解質の総重量に基づいた、一般に約62乃至約70重量パーセント、望ましくは約64乃至約68重量パーセント、好ましくは約65乃至66重量パーセントの範囲である。本発明の負電極には固体酸化亜鉛が存在する。

【0032】

本発明の負電極内には固体酸化亜鉛が存在する。固体酸化亜鉛と水溶性ブロック共重合体の界面活性剤とは、本明細書で説明するように、相乗剤であり、固体酸化亜鉛及び界面活性剤を含まない負電極を含んだ化学電池と比較すると、DSCサービスを著しく改善することが見出されている。固体酸化亜鉛及び界面活性剤は、比較的低速のサービスがあったとしても、それを認めうるほどに損なうことはない。固体酸化亜鉛は負電極中に、負電極の全重量に基づいた、約1.5乃至約5重量パーセント、好ましくは約2乃至約3重量

パーセントの量で存在する。固体酸化亜鉛の体積は、負電極の全体積に基づいた約1乃至約2体積パーセントであることが好ましい。より高濃度の固体酸化亜鉛は、DSCサービスのような高速サービスを向上させることになるが、また負電極の粘度及び降伏応力を増加させ、これらは負電極投入の問題を生じる可能性がある。より低濃度の固体酸化亜鉛は、高速DSCサービスを低下させることになる。

【0033】

固体酸化亜鉛の表面積がDSCサービス向上をもたらす重要な特性であることが思いがけなく発見された。負電極内に用いられる固体酸化亜鉛のBET表面積が増加すると、負電極の導電率が改善されてDSCサービスが向上する傾向がある。BET表面積は固体酸化亜鉛表面への界面活性剤の吸着に影響し、固体酸化亜鉛の表面電荷特性に影響する。固体酸化亜鉛のBET表面積は、一般に $8\text{ m}^2/\text{g}$ より大きく、望ましくは $20\text{ m}^2/\text{g}$ より大きく、 $40\text{ m}^2/\text{g}$ より大きいことが好ましい。BET表面積は、固体酸化亜鉛試料を 150°C で1時間脱ガスした後、複数点校正を有するMicrometrics社のTristar 3000 BET比表面積アナライザを用いて計測することができる。本発明において用いるのに適した固体酸化亜鉛は、一般に、2ミクロンより大きい、好ましくは約5ミクロンの粒径D50（平均直径）を有する。ZnOの粒径はCILAS粒径アナライザを用いて計測した。固体ZnOを水中に分散させ、350mlのセル内に入れて、分析中、超音波で攪拌した。さらに、負電極内に存在する酸化亜鉛及び界面活性剤は、放電した酸化亜鉛形成パターンを変化させ、亜鉛の周りの酸化亜鉛放電生成物の殻を分散させ、それにより、ヒドロキシルイオンの亜鉛への移動を改善し、濃度分極を改善すると考えられる。DSCサービスの向上は、低い電池内部抵抗及び濃度分極減少の両方によるものと考えられる。本発明の負電極内において有用な固体酸化亜鉛は、タイ、Samutprakarn州、Bagpoo所在のGlobal Chemical社、及び台湾、Tachia所在のPan-Continental Chemical社から購入することができる。

【0034】

本発明において用いられる固体酸化亜鉛は、DSCサービスのような高速サービスを向上させ、並びにアノードの流動性を増してDSCサービスの変動性を低減するために、高度に活性であることが好ましい。活性固体酸化亜鉛の量は、アノード組成物中に存在する固体酸化亜鉛の全重量に基づいた、一般に90パーセントより多く、95パーセントより多いことが好ましい。

【0035】

アノードに加えられる固体酸化亜鉛は高純度で、高い亜鉛内の気泡発生及び低いサービスを生じ得る不純物のレベルが低いことが好ましい。固体酸化亜鉛には、30ppm未満の鉄、3ppm未満の銀及び砒素、各々1ppm未満の銅、ニッケル、クロム及びカドミウム、各々0.50ppm未満のモリブデン、バナジウム及びアンチモン、0.1ppm未満の錫、並びに0.05ppm未満のゲルマニウムしか含まれないことが好ましい。

【0036】

非イオン又は陰イオン界面活性剤、又はそれらの組合せの界面活性剤が負電極内に存在する。アノード抵抗は固体酸化亜鉛のみの添加によっては放電中に増加するが、界面活性剤の添加により緩和されることが見出されている。界面活性剤の添加は、固体酸化亜鉛の表面電荷密度を増して上記のアノード抵抗を低くする。界面活性剤の使用は、界面活性剤が固体酸化亜鉛上に吸着したとき、より多孔性の高い放電生成物の形成を助けると考えられる。界面活性剤が陰イオン性であるとき、これは負電荷を運び、アルカリ溶液中で、固体酸化亜鉛の表面に吸着された界面活性剤は、固体酸化亜鉛粒子表面の表面電荷密度を変化させると考えられる。吸着された界面活性剤は、固体酸化亜鉛粒子間の静電反発力を引き起こすと考えられる。界面活性剤は固体酸化亜鉛の添加に起因するアノード抵抗の増加を低減すると考えられるが、その理由は、固体酸化亜鉛上の吸着された界面活性剤が固体酸化亜鉛粒子表面の表面電荷密度の増加をもたらすからである。固体酸化亜鉛のBET表面積が大きいほど、より多くの界面活性剤が固体酸化亜鉛表面に吸着することができる。

【0037】

好ましい界面活性剤は、ドイツ、ヴェーセル所在のBYK-Chemie社のDISPERBYK-190である。界面活性剤は固体酸化亜鉛を分散させるのに十分な量、即ち、負電極の全重量に基づいた、好ましくは約0.00064乃至約0.20重量パーセント又はそれ以上の量で存在する。DISPERBYK-190は、1つ又はそれ以上の官能基、多分少なくとも2つの異なる型の官能基を有する、水溶性の高分子量ブロック共重合体を含む溶液と考えられる。界面活性剤は、それらそれぞれの官能基のために陰イオン／非イオン特性を有する。さらに、ブロック共重合体DISPERBYK-190の数平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィによる測定で1000より大きい。水溶性は、電極組成物中に疎水性成分があれば、それにより弱められる可能性がある。一実施形態において、界面活性剤は、負電極内に用いられる亜鉛の約10乃至約100ppm、好ましくは約15乃至約50ppmの量用いられる。DISPERBYK-190は有機溶媒を何も含まないと考えられるので、水溶液系に適している。DISPERBYK-190は、mg KOH/g単位で10の酸価、及び20℃で1.06g/mlの密度を有する。

10

【0038】

アルカリ電解質水溶液は、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムなどのようなアルカリ金属水酸化物、又は、それらの組合せを含む。水酸化カリウムが好ましい。負電極のゲル化電解質を形成するのに用いられるアルカリ電解質は、アルカリ電解質の全重量に基づいた、約26乃至約36重量パーセント、望ましくは約26乃至約32重量パーセント、好ましくは約26乃至約30重量パーセントの量のアルカリ金属水酸化物を含む。負電極のアルカリ金属水酸化物と添加された固体酸化亜鉛との間に相互作用が生じ、より低いアルカリ金属水酸化物がDSCサービスを改善することが見出された。より低いアルカリ性の電解質が好ましいが、アノードの急速な電解質分離をもたらし得る。アルカリ金属水酸化物の濃度増加は、より安定なアノードを作成するが、DSCサービスを低下させ得る。

20

【0039】

当技術分野で周知のように、架橋ポリアクリル酸のようなゲル化剤、例えば、米国オハイオ州、クリーブランド所在のNovelon社から入手可能なCarbopol（登録商標）940、を負電極に用いることが好ましい。カルボキシメチルセルロース、ポリアクリルアミド及びポリアクリル酸ナトリウムは、アルカリ電解質溶液中で用いるのに適した他のゲル化剤の例である。ゲル化剤は、負電極内で亜鉛及び固体酸化亜鉛粒子の実質的に均一な分散を維持するために望ましい。ゲル化剤の存在量は、電解質分離をより低速にするように、そして、アノード投入の問題をもたらす降伏応力におけるアノード粘度が大き過ぎないように選択される。

30

【0040】

負電極内に随意に入れることができる他の成分には、それらに限定されないが、気泡発生抑制剤、有機又は無機耐食剤、めっき剤、結合剤又は他の界面活性剤が含まれる。気泡発生抑制剤又は耐食剤の例には、水酸化インジウムのようなインジウム塩、ペルフルオロアルキルアンモニウム塩、アルカリ金属硫化物などを含めることができる。一実施形態において、溶存酸化亜鉛は、ボビン又は釘型電流コレクタ上のめっきを改良するように、そして負電極シェルフの気泡発生を低減するように電解質の溶解によって存在することが好ましい。添加された溶存酸化亜鉛は、アノード組成物中に存在する固体酸化亜鉛とは分離し異なる。負電極電解質の全重量に基づいた、約1重量パーセントの量の溶存酸化亜鉛のレベルが、一実施形態において好ましい。溶性又は溶存酸化亜鉛は、酸化亜鉛を150℃で1時間脱ガスした後、複数点校正を有するMicrometrix社のTristar 3000 BET比表面積アナライザを用いて計測すると、一般に約4m²/g又はそれ以下のBET表面積を有し、そして、前記のCILAS粒径アナライザを用いて計測すると、約1ミクロンの粒径D50（平均直径）を有する。さらに別の実施形態において、電池の放電中のセパレータを通しての電池短絡を実質的に防ぐために、負電極電解質の全重量に基づいた約0.3重量パーセントの量の珪酸ナトリウムが負電極中に存在することが好ましい。

40

50

【0041】

負電極は、当技術分野で既知の多くの異なる方法で形成することができる。例えば、負電極成分はドライブレンドして電池に加えることができ、アルカリ電解質は別個に加えられる、又は好ましい実施形態においては、前ゲル化負電極プロセスが用いられる。

【0042】

一実施形態において、亜鉛及び固体酸化亜鉛粉末、及びゲル化剤以外の他の随意の粉末が組み合わされて混合される。その後、亜鉛及び固体酸化亜鉛を含む混合物に界面活性剤が導入される。アルカリ電解質、可溶性酸化亜鉛及びゲル化剤、並びに随意的他の液体成分を含んだ前ゲルが、界面活性剤、亜鉛及び固体酸化亜鉛の混合物に導入され、これがさらに混ぜ合わされて実質的に均質の混合物が得られ、次に電池に加えられる。代替的に、さらに別の好ましい実施形態において、固体酸化亜鉛は、アルカリ電解質、ゲル化剤、可溶性酸化亜鉛及び他の所望の液体を含んだ負電極前ゲルの中に分散され、例えば約15分間混ぜ合わされる。次に、固体酸化亜鉛及び界面活性剤が添加され、負電極は、追加の時間、例えば約20分間混ぜ合わされる。負電極内に用いられるゲル化電解質の量は、負電極の全重量に基づいた、一般に約25乃至約35重量パーセント、好ましくは約32重量パーセントである。ゲル化電解質の体積パーセントは、負電極の全体積に基づいた、約70%であることが好ましい。負電極製造プロセス中に、ゲル化剤に吸着された水性アルカリ電解質に加えて、アルカリ金属水酸化物の水溶液、即ち、「遊離電解質」をまた製造プロセス中に電池に加えることができる。遊離電解質は、それを、正電極又は負電極、又はそれらの組合せにより画定された空洞内に配置することにより電池内に組み込むことができる。遊離電解質を電池内に組み込むのに用いられる方法は、遊離電解質が負電極、正電極、及びセパレータに接触するならば、あまり重要ではない。本発明の一実施形態において、遊離電解質は、負電極混合物を加える前及び加えた後に添加される。一実施形態において、約0.97グラムの29重量パーセントKOH溶液がLB型電池に遊離電解質として添加されるが、そのうちの約0.87グラムが負電極が挿入される前にセパレータで内側が覆われた空洞に添加される。29重量パーセントKOH溶液の残り部分は、負電極が挿入された後で、セパレータで内側が覆われた空洞に注入される。

【0043】

本研究において脱ガス後に用いるのに適した負電極は、実重量／実体積を理論重量／実体積で除して算出されたとき、一般に約96乃至約100パーセント、好ましくは約98乃至約100パーセントの負電極密度を有する。負電極への固体酸化亜鉛の添加は、電池に加える前のゲル化負電極の粘度増加をもたらす。負電極の粘度は、FR6型電池に対して一般に約70,000乃至約100,000cps、好ましくは約70,000乃至約95,000cpsの範囲である。負電極の粘度は、他の負電極混合物と比較すると相対的に高いので、例えば、電池のスループット又はプロセス速度を遅くし、負電極の投入速度とノズル引き出し速度をバランスさせることにより、プロセス条件を最適化することができる。ポンプのサイズ、ピストンの外径、及びノズルの内径、並びに、ポンプのタイミング及びポンプのストローク速度が、容器内への負電極の投入に影響する可能性がある。負電極の重量は、LR6型電池に対して、一般に約6乃至約7グラム、望ましくは約6.3乃至約6.7グラム、好ましくは約6.37乃至約6.61グラムの範囲である。

【0044】

第2の電極12は、本明細書においては正電極又はカソードとも呼ぶが、二酸化マンガンを経電化学的活物質として含むことが好ましい。二酸化マンガンは、正電極、即ち、二酸化マンガン、導電性材料、正電極電解質、及び硫酸バリウムのような添加物の総重量に基づいた、一般に80乃至86重量パーセント、好ましくは約81乃至85重量パーセントの量で存在する。二酸化マンガンは、天然二酸化マンガン(NMD)、化学合成二酸化マンガン(CMD)、又は電解二酸化マンガン(EMD)として市販されている。本発明の電池に用いるのに好ましい二酸化マンガンはEMDである。EMDの供給業者には、オクラホマ州オクラホマ・シティ所在のKerr-McGee Chemical Corporation、日本、東京所在の東ソー株式会社、オーストラリア、ニューカッスル

所在の Delta EMD、及び、メリーランド州バルチモア所在の Erachen Comilog 社が含まれる。正電極は、電極の所望の成分を組み合わせ、混合し、次いである量の混合物を容器の開口端に投入し、次にラムを用いて混合物を成形して中実管状形態にすることによって形成され、これが容器内の空洞を画定し、後にその中にセパレータ 14 及び第 1 の電極 18 が配置される。第 2 の電極 12 は、図 1 に示すようにレッジ 30 及び内側表面 32 を有する。代替的に、正電極は、二酸化マンガンを含む混合物から複数のリングを前形成し、次いでそのリングを容器内に挿入して管状の第 2 の電極を形成することによって、形成することができる。図 1 に示す電池は、典型的には 3 個又は 4 個のリングを含むことになる。

【0045】

正電極は、導電性材料、例えばグラファイトのような他の成分を含むことができ、これは二酸化マンガンを混合させたとき実質的に正電極全体に及ぶ導電性マトリックスをもたらす。導電性材料は、天然の、即ち、採掘された、又は合成の、即ち製造されたものとすることができる。一実施形態において本発明の電池は、約 12 乃至約 14 の範囲の酸化物対炭素比 (O : C 比) の活物質を有する正電極を含む。酸化物対炭素比が大きすぎると、容器・カソード間の抵抗を減少させ、これは、全体的な電池抵抗に影響し、DSC テストのような高速テスト、又はより高いカットオフ電圧に対して潜在的な効果を有する可能性がある。さらにグラファイトは膨張させるか又は膨張させないようにすることができる。アルカリ・バッテリーに用いるためのグラファイトの供給業者には、オハイオ州ウェストレイク所在の Timcal America、イリノイ州シカゴ所在の Supreior Graphite Company、及び、スイス、バーゼル所在の Lonza 社が含まれる。導電性材料は、正電極の全重量に基づいた、一般に約 5 乃至約 10 パーセントの量で存在する。グラファイトの量が多すぎると、二酸化マンガンの挿入量、従って電池の容量が減少し、グラファイトの量が少なすぎると、容器とカソードの接触抵抗及び／又はバルクのカソード抵抗が増加する。付加的な添加物の一例は、硫酸バリウム (BaSO_4) であり、これはイタリア、マッサ所在の Bario E. Derivati S. p. A から市販されている。硫酸バリウムは、正電極の全重量に基づいた、一般に約 1 乃至約 2 重労働パーセントの量で存在する。他の添加物には、例えば、酢酸バリウム、二酸化チタン、コアチレンのような結合剤、及びステアリン酸カルシウムを含めることができる。

【0046】

一実施形態において、二酸化マンガンを、導電性材料、及び硫酸バリウムのような正電極成分が混ぜ合わせられて均質な混合物が形成される。混合プロセスの間、約 37% 乃至約 40% KOH 溶液のようなアルカリ電解質溶液を混合物中に均一に分散させて、正電極材料全域にわたる溶液の均一な分布を確実にする。次に混合物を容器に入れ、ラムを用いて成形する。成形の前及び後に容器内の水分と正電極が混合し、この混合物の成分は、高品質の正電極の成形を可能にするように最適化することが好ましい。混合水分の最適化は、湿性混合物による跳ね及びはみ出しを最小にし、そして乾性混合物による剥離及び過度な工具磨耗を最小にして、正電極を成形することを可能にし、この最適化は所望の大きなカソード重量を達成する助けとなる。正電極混合物中の水分含量は、全体的な電池電解質の平衡に影響し、高速テストに影響を及ぼす可能性がある。

【0047】

電池設計者によって用いられる 1 つのパラメータは、1 つの電極の電気化学的容量の、対向電極の電気化学的容量に対する比、例えば、アノード (A) 対カソード (C) 比、即ち、A : C 比として電池設計を特徴付ける。亜鉛を負電極又はアノード内に用い、二酸化マンガンを正電極又はカソード内に用いる本発明の LR6 型アルカリ一次電池に対しては、A : C 比は好ましくは 1.32 : 1 より大きく、1.34 : 1 より大きいことが望ましく、衝撃成形正電極に対しては 1.36 : 1 であることが好ましい。リング成形正電極に対する A : C 比は、約 1.2 : 1 のようにより低くすることができる。

【0048】

セパレータ 14 は、第 1 の電極 18 を第 2 の電極 12 から分離するために設けられる。

セパレータ 14 は、正電極の電気化学的活物資と負電極の電気化学的活物資との物理的絶縁分離を維持し、かつ電極物質の間のイオン輸送を可能にする。さらにセパレータは電解質のウィッキング媒体として、かつ負電極の断片化部分が正電極の頂部と接触することを防ぐカラーとして機能する。セパレータ 14 は、層状のイオン透過性不織繊維ファブリックとすることができる。典型的なセパレータは、普通、2つ又はそれ以上の紙層を含む。通常のセパレータは、普通、セパレータ材料を前成形してカップ形バスケットにし、後で、第2の電極 12 及び閉端面 24 及びその上の任意の正電極物質によって画定される空洞に挿入するようにするか、又は、電池の組み立て中に、セパレータの2つの長方形シートを、材料が互いに90°回転した角度で空洞内に挿入してバスケットを形成することにより形成される。通常の前形成されたセパレータは、典型的には、第2の電極の内壁に適合する円筒形状に巻かれ、閉じた底端部を有する不織ファブリックのシートで形成される。

10

【実施例 1】

【0049】

固体酸化亜鉛及び界面活性剤 Disperbyk-190 を含んだ負電極を含む本発明の電池を評価するために、固体酸化亜鉛及び界面活性剤を含まない対照電池と本発明の電池とを個々に、DSC テスト手順を用いてテストし、各々の電池の閉路電圧がある最小値より高く留まる時間の長さを記録した。この DSC テストは、「高速」テストと考えられ、例えばデジタルカメラのデバイス内におけるような高速使用の電池性能を示す。DSC テストは、2つのパルス、即ち、1500mW の2秒間の第1のパルス、続いて650mW の28秒間の第2のパルス、を用いて化学電池を循環させる。このパルス系列は10回繰返し、次に55分間の休止期間をおく。その後、パルス系列及び休止期間を、ここで実施するテストのための所定のカットオフ電圧 1.05 ボルトに至るまで繰返す。1.05 ボルトに至るまでの時間を記録する。

20

【0050】

化学電池、即ち LR6 サイズの電池は、以下のように構築した。電池、電極、セパレータ、密閉アセンブリ及び容器の物理的配置は図 1 に示す。本発明の電池に用いられる正電極は、二酸化マンガ (84.01 重量パーセント)、グラファイト (6.45 重量パーセント)、37% KOH アルカリ電解質水溶液 (8.35 重量パーセント)、及び硫酸バリウム (1.19 重量パーセント) を含む。二酸化マンガ、グラファイト及び硫酸バリウムを混合して均質な混合物を形成した。その中に 37% KOH 溶液を均一に分散させた。負電極は、亜鉛 (65.497 重量パーセント)、28.82% ゲル化電解質 (32.137 重量パーセント)、固体酸化亜鉛 (2.231 重量パーセント)、及び DISPERBYK-190 界面活性剤 (0.135 重量パーセント) を含むものであった。ゲル化電解質は、28.8 重量パーセント KOH 溶液、1.7 重量パーセントのゲル化剤 (Carbopol)、1% の酸化亜鉛及び 0.3% の珪酸ナトリウムから形成した。対照電池は、固体酸化亜鉛及び DISPERBYK-190 界面活性剤の代りに付加的な亜鉛を含むものであった。

30

【0051】

混ぜ合わせた正電極材料を容器に加えた。成形ラムを正電極材料中に強制的に挿入し、粉末を衝撃成形して中実管状要素にした。正電極の全重量は 10.80 ± 0.4 グラムであった。次に、セパレータをラムにより形成された空洞内に挿入した。セパレータは 2 層型の H&V BVA 03039 セパレータとした。6.49 ± 0.12 グラム量の負電極をセパレータで内側を覆われた空洞内に加えた。負電極内に含まれる電解質に加えて、別の 0.97 グラムの 29 重量パーセント KOH 溶液をセパレータで内側を覆われた空洞内に添加したが、そのうちの約 0.87 グラムは負電極を挿入する前にセパレータで内側を覆われた空洞内に添加し、残りの部分は、負電極を容器内に挿入した後に注入した。次いで、密閉アセンブリを容器の開端部に固着した。電流コレクタ及びラベルを含む端子カバーを容器の外面に固着した。

40

【0052】

対照及び例証的電池について実施された DSC テストによれば、1.05 ボルトに至る

50

まで数分間、対照電池と比較して例証的電池のほうが長く、例証的電池は32%長い平均サービス時間を有する。

【0053】

有益なことに、固体酸化亜鉛及び界面活性剤を負電極内に含む本発明の電池は、デジタルスチルカメラ・テストによるカットオフまでのより長いサービス時間によって証明されたように、向上した高速サービスを提供する。

【実施例2】

【0054】

化学電池内の異なるBET表面積を有する固体酸化亜鉛の比較

固体酸化亜鉛のBET表面積が、界面活性剤Disperbyk-190を含む電池のDSCテスト結果、及びその電池内のアノード抵抗に影響を及ぼすことを予期せずに発見した。LR6サイズの電池をいかのように構築した。電池、電極、セパレータ、密閉アセンブリ及び容器の物理的配置は図1に示す。各電池の正電極は、二酸化マンガ(8.01重量パーセント)、グラファイト(6.45重量パーセント)、37%KOHアルカリ電解質水溶液(8.35重量パーセント)、及び硫酸バリウム(1.19重量パーセント)を含むものであった。二酸化マンガ、グラファイト及び硫酸バリウムを混合して均質な混合物を形成した。その中に37%KOH溶液を分散させた。負電極は、NGBIA100亜鉛(65重量パーセント)、30%のゲル化電解質(31.9987重量パーセント)、固体酸化亜鉛(3重量パーセント)、及びDISPERBYK-190界面活性剤(0.0013重量パーセント)を含むものであった。ゲル化電解質は、30重量パーセントKOH溶液、1.7重量パーセントのゲル化剤(Carbopol)、1重量%のKOH溶液に溶解した酸化亜鉛、及び0.3%の珪酸ナトリウム、を含むものであった。

【0055】

混ぜ合わせた正電極材料を容器に加えた。成形ラムを正電極材料中に強制的に挿入し、粉末を衝撃成形して中実管状要素にした。正電極の全重量は10.8グラムであった。次に、セパレータをラムにより形成された空洞内に挿入した。セパレータは2層型のH&VBVA03039セパレータとした。6.49グラム量の負電極をセパレータで内側を覆われた空洞内に添加した。負電極内に含まれる電解質に加えて、別の0.97グラムの37重量パーセントKOH溶液をセパレータで内側を覆われた空洞内に投入したが、そのうちの約0.87グラムは負電極を挿入する前にセパレータで内側を覆われた空洞内に添加し、残りの部分は、負電極を容器内に挿入した後に注入した。次いで、密閉アセンブリを容器の開端部に固着した。電流コレクタ及びラベルを含む端子カバーを容器の外面に固着した。

【0056】

固体酸化亜鉛のBET表面積が異なる6つの異なる型の電池をテストした。異なるBET表面積を有する各々の型の電池のアノード抵抗をテストした。アノード抵抗は、Solartron SI1287インピーダンス・アナライザを用いて計測した。5ccのプラスチック円筒にアノードを充填し、端部をインピーダンス計測ができるように金のタブ電極で閉じてパラフィンで密封した。前記の異なるBET表面積の酸化亜鉛を有する電池を個々に、前述のDSCテスト手順を用いて計測した。各々の電池の閉路電圧が1.05ボルトより高く留まる時間の長さを記録した。アノード抵抗の結果及びDSCテスト結果を以下の表1に示す。BET表面積は前述のように算出した。

表 I

電池の固体酸化亜鉛 のBET表面積 (m^2/g)	負電極の抵抗 (Ω)	DSCサービス (1.05Vカットオフまでの時間(分))
4.4	0.3	48 ± 3
11.1	0.1	53 ± 4
14.4	0.11	52 ± 2
27.6	0.08	51 ± 2
37.1	0.04	59 ± 4
41.6	0.05	52 ± 6

10

【0057】

表1に示すように、負電極抵抗は、固体酸化亜鉛のBET表面積が $4.4 \text{ m}^2/\text{g}$ を超えると小さくなった。さらに予想外のことであるが、DSCサービス時間はBET表面積が $4.4 \text{ m}^2/\text{g}$ を超えると長くなった。従って、本発明の好ましい実施形態において、前記の界面活性剤と併用した比較的大きなBET表面積を有する固体酸化亜鉛が有用であることが示された。

【0058】

本発明を実施する業者及び当業者であれば、開示された着想の趣旨から逸脱せずに、本発明に種々の変更及び改良を施すことができることを理解するであろう。保護が与えられる範囲は添付の特許請求の範囲、及び、法的に許される解釈の範囲によって決定される。

20

【符号の説明】

【0059】

- 1：化学電池
- 10：容器
- 12：第2の電極
- 14：セパレータ
- 18：第1の電極
- 20：端子カバー
- 22：上端部（開口端）
- 24：密閉底端部
- 26：側壁
- 28：ラベル
- 30：レッジ
- 32：内側表面
- 40：密閉アセンブリ
- 42：密閉部材
- 44：電流コレクタ
- 46：負端子カバー（導電性端子）

30

【図 1】

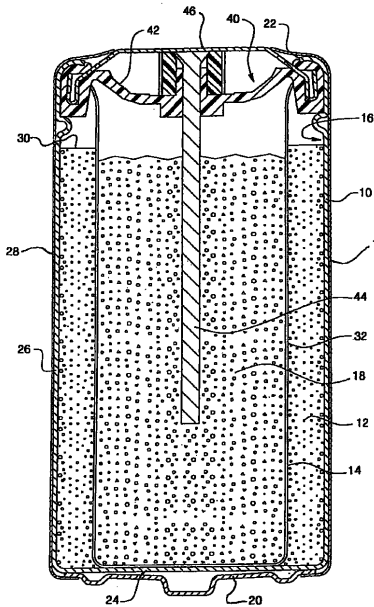


FIG. 1

【手続補正書】

【提出日】平成21年10月7日(2009.10.7)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一次アルカリ化学電池であって、
容器と、

前記容器内に配置され、正電極、負電極、前記正電極と前記負電極の間に配置されたセパレータ、及びアルカリ電解質を含んだ、電極アセンブリと、
を備え、

前記負電極は、亜鉛、固体酸化亜鉛、及び前記固体酸化亜鉛の表面に吸着された界面活性剤を含み、

前記界面活性剤は水溶性ブロック共重合体を含み、

前記ブロック共重合体は、少なくとも 1 つの陰イオン官能基及び少なくとも 1 つの非イオン官能基を有する、
ことを特徴とする電池。

【請求項 2】

前記固体酸化亜鉛は $8 \text{ m}^2/\text{g}$ より大きな B E T 表面積を有することを特徴とする、請求項 1 に記載の電池。

【請求項 3】

前記亜鉛は、前記負電極の全重量に基づいた、62 乃至 70 重量パーセントの量で存在

し、前記固体酸化亜鉛は、前記負電極の全重量に基づいた、1.5乃至5.0重量パーセントの量で存在することを特徴とする、請求項2に記載の電池。

【請求項4】

前記ブロック共重合体は、1000より大きな数平均分子量を有することを特徴とする、請求項3に記載の電池。

【請求項5】

前記酸化亜鉛のBET表面積は $20\text{ m}^2/\text{g}$ より大きいことを特徴とする、請求項4に記載の電池。

【請求項6】

前記亜鉛は、前記負電極の全重量に基づいた、64乃至68重量パーセントの量で存在し、前記固体酸化亜鉛は、前記負電極の全重量に基づいた、2乃至3重量パーセントの量で存在し、

前記負電極は溶存酸化亜鉛をさらに含む、ことを特徴とする、請求項5に記載の電池。

【請求項7】

前記固体酸化亜鉛は $40\text{ m}^2/\text{g}$ より大きなBET表面積を有し、
前記負電極はゲル化剤を含み、
前記正電極は二酸化マンガンを含む、
ことを特徴とする、請求項6に記載の電池。

【請求項8】

前記亜鉛は、前記負電極の全重量に基づいた、64乃至68重量パーセントの量で存在し、前記固体酸化亜鉛は、前記負電極の全重量に基づいた、1.5乃至5.0重量パーセントの量で存在し、

前記固体酸化亜鉛は $20\text{ m}^2/\text{g}$ より大きなBET表面積を有し、
前記固体酸化亜鉛は $2\text{ }\mu\text{m}$ より大きなD50粒径を有し、
前記界面活性剤は、前記負電極の全重量に基づいた、0.00064乃至0.20重量パーセントの量で存在する、
ことを特徴とする、請求項1に記載の電池。

【請求項9】

一次アルカリ化学電池であって、
容器と、
前記容器内に配置され、二酸化マンガンを含む正電極、負電極、前記正電極と前記負電極の間に配置されたセパレータ、及びアルカリ電解質を含んだ、電極アSEMBリと、
を備え、

前記負電極は、亜鉛、固体酸化亜鉛、及び、水溶性ブロック共重合体を含んだ界面活性剤を含み、

前記固体酸化亜鉛は $8\text{ m}^2/\text{g}$ より大きなBET表面積を有する、
ことを特徴とする、請求項1に記載の電池。

【請求項10】

前記亜鉛は、前記負電極の全重量に基づいた、62乃至70重量パーセントの量で存在し、前記固体酸化亜鉛は、前記負電極の全重量に基づいた、1.5乃至5.0重量パーセントの量で存在することを特徴とする、請求項9に記載の電池。

【請求項11】

前記ブロック共重合体は、少なくとも2つの異なる官能基、及び1000より大きな数平均分子量を有し、

前記酸化亜鉛のBET表面積は $20\text{ m}^2/\text{g}$ より大きい、
ことを特徴とする、請求項9に記載の電池。

【請求項12】

前記亜鉛は、前記負電極の全重量に基づいた、64乃至68重量パーセントの量で存在し、前記固体酸化亜鉛は、前記負電極の全重量に基づいた、2乃至3重量パーセントの量

で存在し、

前記負電極は溶存酸化亜鉛をさらに含む、
ことを特徴とする、請求項 9 に記載の電池。

【請求項 1 3】

前記界面活性剤は、前記負電極の全重量に基づいた、0.00064 乃至 0.20 重量パーセントの量で存在することを特徴とする、請求項 1 2 に記載の電池。

【請求項 1 4】

前記亜鉛は、前記負電極の全重量に基づいた、64 乃至 68 重量パーセントの量で存在し、前記固体酸化亜鉛は、前記負電極の全重量に基づいた、1.5 乃至 5.0 重量パーセントの量で存在し、

前記固体酸化亜鉛は $20 \text{ m}^2/\text{g}$ より大きな B E T 表面積を有し、

前記固体酸化亜鉛は $2 \text{ }\mu\text{m}$ より大きな D 5 0 粒径を有し、

前記界面活性剤は、前記負電極の全重量に基づいた、0.00064 乃至 0.20 重量パーセントの量で存在し、

前記ブロック共重合体は少なくとも 1 つの陰イオン官能基を含む、
ことを特徴とする、請求項 9 に記載の電池。

【請求項 1 5】

一次アルカリ化学電池であって、
容器と、

前記容器内に配置され、二酸化マンガンを含む正電極、負電極、前記正電極と前記負電極の間に配置されたセパレータ、及びアルカリ電解質を含んだ、電極アセンブリと、
を備え、

前記負電極は、亜鉛、固体酸化亜鉛、及び、少なくとも 2 つの異なる型の官能基を有する水溶性ブロック共重合体を含んだ界面活性剤を含み、

前記亜鉛は 62 乃至 70 重量パーセントの量で存在し、

前記固体酸化亜鉛は 1.5 乃至 5.0 重量パーセントの量で存在し、

前記界面活性剤は 0.00064 乃至 0.20 重量パーセントの量で存在し、

前記全ての重量パーセントは、前記負電極の全重量に基づく、
ことを特徴とする、請求項 1 に記載の電池。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2008/002945

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
INV. H01M4/06	H01M4/24	H01M4/50 H01M4/62 H01M6/06
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) H01M		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 128 222 A (YOSHIZAWA HIROSHI [JP] ET AL) 7 July 1992 (1992-07-07) column 1, line 5 - line 11; figure 1 column 4, line 20 - line 30 column 2, line 56 - line 67	1,15
X	US 2006/046135 A1 (HUANG WEIWEI [US]) 2 March 2006 (2006-03-02)	1,15
Y	paragraphs [0095], [0096]; claims 1,20,26; table 1	1,15
Y	US 2006/068288 A1 (JOHNSON ROBERT P [US]) 30 March 2006 (2006-03-30) paragraph [0025]; claim 1; tables 2,5	1,15
-/--		
☒ 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 document 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. *Z* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 2 September 2008		Date of mailing of the international search report 10/09/2008
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 ep@nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Hintermaier, Frank

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2008/002945

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E	WO 2008/051508 A (EVEREADY BATTERY INC [US]; WU JAMES X [US]) 2 May 2008 (2008-05-02) paragraphs [0043], [0044], [0048]; figure 1	1
E	WO 2008/057401 A (EVEREADY BATTERY INC [US]; STIMITS JASON L [US]; DREGER JEFFREY S [US]) 15 May 2008 (2008-05-15) paragraphs [0059], [0062]; figure 1	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/US2008/002945

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5128222	A	07-07-1992	AU 620280 B1	13-02-1992
			CA 2042527 A1	23-10-1992
			DE 69127190 D1	11-09-1997
			DE 69127190 T2	19-02-1998
			EP 0510239 A1	28-10-1992
			JP 2006822 C	11-01-1996
			JP 4322060 A	12-11-1992
			JP 7038306 B	26-04-1995
US 2006046135	A1	02-03-2006	CN 101048896 A	03-10-2007
			EP 1790024 A1	30-05-2007
			JP 2008511961 T	17-04-2008
			WO 2006026232 A1	09-03-2006
US 2006068288	A1	30-03-2006	CN 101053097 A	10-10-2007
			EP 1794826 A1	13-06-2007
			JP 2008515168 T	08-05-2008
			WO 2006039425 A1	13-04-2006
WO 2008051508	A	02-05-2008	US 2008096074 A1	24-04-2008
WO 2008057401	A	15-05-2008	US 2008102360 A1	01-05-2008

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

(74)代理人 100109335

弁理士 上杉 浩

(72)発明者 フェンソア アレックス ティー

アメリカ合衆国 オハイオ州 44011 エイヴォン ビリングスリー ロウ 36112

(72)発明者 ウー ジェイムス ジェイ

アメリカ合衆国 オハイオ州 44138 オルムステッド タウンシップ グレンサイド レー
ン 27058

(72)発明者 エヤーズ カスリーン イー

アメリカ合衆国 コネチカット州 06033 グラストンバリー マーティン テラス 21

Fターム(参考) 5H024 AA03 AA14 CC02 CC14 DD14 EE06 EE09 FF08 FF09 GG06

HH01 HH13

5H050 AA02 BA04 CA05 CB13 DA03 DA09 DA14 EA12 EA28 FA07

HA01 HA05 HA07 HA11