

(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2004-200155

(P2004-200155A)

(43) 公開日 平成16年7月15日(2004.7.15)

(51) Int. Cl. ⁷	F I		テーマコード (参考)
HO 1 M 4/06	HO 1 M 4/06	E	5 HO 2 4
HO 1 M 4/62	HO 1 M 4/62	C	5 HO 5 0
HO 1 M 6/06	HO 1 M 6/06	C	

審査請求 未請求 請求項の数 26 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2003-398069 (P2003-398069)	(71) 出願人	503435527
(22) 出願日	平成15年11月27日 (2003.11.27)		チェレヤ エムパランツァ イ ガルドス
(31) 優先権主張番号	200202867		、ソシエダ マノニマ (チェガサ)
(32) 優先日	平成14年12月13日 (2002.12.13)		スペイン王国 アラバ ビトーリア E S
(33) 優先権主張国	スペイン (ES)		- O 1 O 1 3 アルタパドラ 1 1
		(74) 代理人	100082887
			弁理士 小川 利春
		(74) 代理人	100090918
			弁理士 泉名 謙治
		(74) 代理人	100072774
			弁理士 山本 量三
		(72) 発明者	アルディ レガサ フランシスコ ハビエル
			スペイン王国 アラバ ビトーリア クキ
			レリア 3 2 - 2 ° イスケルド
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気化学的素子又は電池、及びその陰極

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 二酸化マンガンを正極に用いた一次電池の放電時間及び出力特性を改善する。

【解決手段】 負極、セパレータ、及び二酸化マンガンの正極を含む電気化学的素子又は電池において、正極は酸化タングステン、ジルコニウム化合物、ルチル形構造の酸化チタン、酸化イットリウム、酸化セリウム、ゼオライト及びアルミノケイ酸塩のうち少なくとも1つの無機結晶性添加剤を正極質量に対して1万分の1 (0.0001) % ~ 十 (10) % 含有する。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

陽極、セパレータ、及び二酸化マンガンの陰極を有する電気化学的素子又は電池において、前記陰極は酸化タングステン、ジルコニウム化合物、ルチル形構造の酸化チタン、酸化イットリウム、酸化セリウム、ゼオライト及びアルミノケイ酸塩のうち少なくとも 1 つの無機結晶性添加剤を含有し、これらのうち少なくとも 1 つは陰極質量に対して 1 万分の 1 (0.0001) % と十 (10) % の間の配合比又は範囲に存することを特徴とする電気化学的素子又は電池。

【請求項 2】

前記陰極に含まれる無機結晶性添加剤は酸化タングステン、具体的には、バリウムタン 10
グステン酸塩 (BaWO_4)、ナトリウムタングステン酸塩 (Na_2WO_4)、ストロンチウムタン
グステン酸塩 (SrWO_4)、又はマンガンの (II) タングステン酸塩 (MnWO_4) であることを特
徴とする請求項 1 に記載の電気化学的素子又は電池。

【請求項 3】

前記陰極に含まれる無機結晶性添加剤はジルコニウム化合物、具体的には、オキシ硝酸
ジルコニウム ($\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$) 又はオキシ塩化ジルコニウム (ZrOCl_2) であることを特徴
とする請求項 1 に記載の電気化学的素子又は電池。

【請求項 4】

前記陰極に含まれる無機結晶性添加剤はルチル形構造の二酸化チタン (TiO_2) である 20
ことを特徴とする請求項 1 に記載の電気化学的素子又は電池。

【請求項 5】

前記陰極に含まれる無機結晶性添加剤は酸化イットリウム (Y_2O_3) 又は二酸化セリウム
(CeO_2) であることを特徴とする請求項 1 に記載の電気化学的素子又は電池。

【請求項 6】

前記陰極に含まれる無機結晶性添加剤はゼオライト、アルミノケイ酸塩クレイ、又はそ
れらの混合物であることを特徴とする請求項 1 に記載の電気化学的素子又は電池。

【請求項 7】

前記陰極に含まれるゼオライトは Si/Al 比が 20 - 600 の範囲である ZSM-5 ペンタシ
ル構造を有することを特徴とする請求項 1 に記載の電気化学的素子又は電池。

【請求項 8】

前記陰極に含まれるアルミノケイ酸塩クレイは Si/Al 比が 2 - 5 の範囲であるカオリン 30
又はモンモリロナイト型であることを特徴とする請求項 1 に記載の電気化学的素子又は電
池。

【請求項 9】

前記陰極に含まれる無機結晶性添加剤の総予想量は、1 又はそれ以上の特定の無機結晶
性添加剤よりなることを特徴とする請求項 1 に記載の電気化学的素子又は電池。

【請求項 10】

前記無機結晶性添加剤は結晶水を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の電気化学的素
子又は電池。

【請求項 11】

前記無機結晶性添加剤は異物のイオンを含み、それらをドーピングされていることを特徴と
する請求項 1 に記載の電気化学的素子又は電池。 40

【請求項 12】

前記素子又は電池はアルカリ性であることを特徴とする請求項 1 に記載の電気化学的素
子又は電池。

【請求項 13】

前記陽極は亜鉛粒子を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の電気化学的素子又は電池
。

【請求項 14】

更に電解液を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の電気化学的素子又は電池。 50

【請求項 15】

請求項 1 に記載の電気化学的素子又は電池の陰極において、前記陰極は二酸化マンガよりなり、更に酸化タングステン、ジルコニウム化合物、ルチル形構造の酸化チタン、酸化イットリウム、酸化セリウム、ゼオライト及びアルミノケイ酸塩のうち少なくとも 1 つの無機結晶性添加剤を含有し、これらのうち少なくとも 1 つは陰極質量に対して 1 万分の 1 (0.0001) % と十 (10) % の間の配合比又は範囲に存することを特徴とする電気化学的素子又は電池の陰極。

【請求項 16】

前記陰極に含まれる無機結晶性添加剤は酸化タングステン、具体的には、バリウムタングステン酸塩 (BaWO_4)、ナトリウムタングステン酸塩 (Na_2WO_4)、ストロンチウムタングステン酸塩 (SrWO_4)、又はマンガ (II) タングステン酸塩 (MnWO_4) であることを特徴とする請求項 1 又は請求項 15 に記載の電気化学的素子又は電池の陰極。 10

【請求項 17】

前記陰極に含まれる無機結晶性添加剤はジルコニウム化合物、具体的には、オキシ硝酸ジルコニウム ($\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$) 又はオキシ塩化ジルコニウム (ZrOCl_2) であることを特徴とする請求項 1 及び請求項 15 に記載の電気化学的素子又は電池の陰極。

【請求項 18】

前記陰極に含まれる無機結晶性添加剤はルチル形構造の二酸化チタン (TiO_2) であることを特徴とする請求項 1 及び請求項 15 に記載の電気化学的素子又は電池の陰極。

【請求項 19】

前記陰極に含まれる無機結晶性添加剤は酸化イットリウム (Y_2O_3) 又は二酸化セリウム (CeO_2) であることを特徴とする請求項 1 及び請求項 15 に記載の電気化学的素子又は電池の陰極。 20

【請求項 20】

前記陰極に含まれる無機結晶性添加剤はゼオライト、アルミノケイ酸塩クレイ、又はそれらの混合物であることを特徴とする請求項 1 及び請求項 15 に記載の電気化学的素子又は電池の陰極。

【請求項 21】

前記陰極に含まれるゼオライトは Si/Al 比が 20 - 600 の範囲である ZSM-5 ペンタシル形構造を有することを特徴とする請求項 1 及び請求項 15 に記載の電気化学的素子又は電池の陰極。 30

【請求項 22】

前記陰極に含まれるアルミノケイ酸塩クレイは Si/Al 比が 2 - 5 の範囲であるカオリン又はモンモリロナイト型であることを特徴とする請求項 1 及び請求項 15 に記載の電気化学的素子又は電池の陰極。

【請求項 23】

前記陰極に含まれる無機結晶性添加剤の総予想量は、1 又はそれ以上の特定の無機結晶性添加剤よりなることを特徴とする請求項 1 及び請求項 15 に記載の電気化学的素子又は電池の陰極。

【請求項 24】

前記無機結晶性添加剤は結晶水を含むことを特徴とする請求項 1 及び請求項 15 に記載の電気化学的素子又は電池の陰極。 40

【請求項 25】

前記無機結晶性添加剤は異物のイオンを含み、それらをドーブされていることを特徴とする請求項 1 及び請求項 15 に記載の電気化学的素子又は電池の陰極。

【請求項 26】

電気化学的素子又は電池の陰極において、前記陰極は請求項 15 に記載の二酸化マンガ製陰極を有するガルバニック (電解) 素子であることを特徴とする陰極。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、陽極、セパレータ、及び二酸化マンガンの陰極を有する電気化学的素子又は電池、及びその陰極に関する。

【背景技術】

【0002】

本発明は、電気化学的に活性な二酸化マンガンの化合物を基材とした結晶性添加剤からなり、放電容量の改善された二酸化マンガンの陰極、及びその一次電池への用途に関する。

【0003】

一次アルカリ電池は通常、二酸化マンガンの陰極、亜鉛製の陽極、アルカリ電解液、及び電解液が透過可能なセパレータよりなる。

【0004】

陽極は通常、表面積の大きな亜鉛粉末と、安定剤となるゲル化剤とよりなる。しかし、陽極は可塑剤の存在下又は非存在下において高温又は低温焼結粉末から形成することもできる。以前使用されていたアマルガム化法は、製造される電池の環境適合性の改善のため最近では廃止されている。

【0005】

アルカリ電解液は殆どの場合KOH水溶液である。場合によっては、他の水酸化物、例えばNaOH又はLiOHが使われる。セパレータは陽極を陰極から電気的に絶縁する役目をする。

【0006】

陰極に一般的に使われる材料は電解液に浸漬したガンマ二酸化マンガンの材料の抵抗を低下させるため、各種の炭素粒子例えば、グラファイト又はカーボンブラック又はアセチレンブラックが添加される。陰極の機械的特性は通常、可塑剤を配合することにより改善される。

【0007】

米国特許第5,342,712号は、二酸化マンガンの二酸化チタンを加えた結果、放電容量が改善されることを強調している。それにより高又は中程度の放電電流での放電時間は10-15%増加された。この放電電流の増加は放電時の電池の電圧増加を伴う。そうであっても、低放電電流使用時にはチタニウムの添加は望ましくない挙動を起こしてしまう。添加剤の効果は、陰極中の陽子の移動度の改善が、それに関連した極性を減少させることに起因する。この特許によれば、この効果はアナターゼ構造にのみ限られ、ルチル形二酸化チタンを添加した場合にまで普遍化されるものではない。

【0008】

米国特許第5,532,085号, 5,569,564号, 5,599,644号, 5,895,734号, 5,919,588号及び6,143,446号は、他のチタニウム化合物を添加することによる類似の効果について記載している。これらすべての場合、放電時間の改善は10%より大きい。

【0009】

多くの場合、上記記載の添加剤の利点は、それらの比較的高抵抗性による部分的なオフセットが電池の内部抵抗を増加させることである。それらの伝導性を改良するため、国際公開第00/79622号は、添加剤、例えばTiO₂を他の酸化物、例えばNb₂O₅とともにドーピングすることを提案している。しかし、この方法は、材料費の増加を招く。

チタン化合物に替わって提案された他の添加剤はCaWO₄, ZnMn₂O₄, SnO, Al₂O₃, Nb₂O₅及びSnO₂である。

米国特許第6,348,259号は、雲母、ケイ酸塩、ZrO₂, Al₂O₃, SiO₂及びZnOが塗布又は非塗布により添加されたことによる二酸化マンガンのより優れた放電挙動；及び、塗布された粒子及び塗布されなかったものの両者とも30%を超える放電時間の改善をもたらすことを記載している。前述された特許とは異なって、塗布又は非塗布いずれでも、雲母の添加により、低放電電流下においても放電挙動を改善するという確かな改良が見られる。

【発明の開示】

【0010】

10

20

30

40

50

本発明の目的は、ガルバニック（電解）電池、電気化学的電池、及び一次電池に使用されたとき、放電時間が延びかつ出力の改善された、二酸化マンガンの電極を提供することである。

以下の詳細な説明は、本発明の他の側面を明確にする。

【0011】

本発明の目的は、無機結晶性添加剤を含む二酸化マンガンの陰極を開発することである。これらの添加剤は酸化物、ケイ酸塩、金属のオキソ硝酸塩、及び金属の或る種のタングステン酸塩である。最も適した酸化物は、ルチル形構造の酸化チタン；酸化イットリウム及び二酸化セリウムであり、最も適したケイ酸塩は、各種のアルミノケイ酸塩であり、層状構造（Si/Al比が2－5の範囲であるカオリナイト形又はモンモリロナイト形のクレイ）及びペンタシル（Si/Al比が20－600の範囲であるZSM-5型のゼオライト）の両者であり；オキソ硝酸塩のうちジルコニウムオキソ硝酸塩は特に効果的であり；最も適したタングステン酸塩はバリウム、ナトリウム、ストロンチウム及びマンガンのそれである。これらの添加剤（又はそれらの混合物）を二酸化マンガンの電極と混合して電極を製造する場合、一次電池中において該電極を使用すると、その放電容量及び出力に著しい改善をもたらす。

10

【0012】

この点に関して、上述した添加剤は市販品を使用可能である。本方法の本質に顕著な影響を与えなければ、添加剤は、いずれの結晶サイズ又は分布であっても使用することは可能である。

20

二酸化マンガンの挙動を改善するために配合された添加剤は結晶水を含有してもよく、または異物のイオンを含んでもよく、したがってそれらをドーピングされていてもよい。

上記した添加剤と混合された二酸化マンガンの電極を用いて作成された電極は、より大きな放電容量に対応した長時間の放電時間を発揮する。添加剤は、陰極成分として0.0001%－10%の範囲の量に配合されれば顕著な効果を示す。特に、上述した添加剤により変性された二酸化マンガンの電極は、その陰極が変性されていない同様の一次電池に較べて、30%までの放電時間（及び容量）の増加をもたらす。

添加剤の実際の量及びその性質は、二酸化マンガンの電極を使用した一次電池の個別の使用によって決まる。0.05%量の添加は市販の電池の放電時間に実測可能な程度の効果を与えるが、10%量の添加が望ましい。

30

したがって、電極の予見される用途に応じて添加剤の種類と量を変化させることが望ましい。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

以下、実施例1及び2に基づいて、本発明を詳細に説明する。これらの実施例は、本発明を説明しその理解を助けるものである。しかしながら、これらは実際の本発明を限定するものではない。

放電実験の結果を、以下の添付図面に示す。

第1図は実施例1に従って製造され試験された電池の放電時間に対してプロットされた電池の電圧を示す。実線は標準的な電池の挙動を示し、破線は本発明に従った添加剤を含む実験的な電池の挙動を示す。

40

第2図は実施例2に従って製造され試験された電池の放電時間に対してプロットされた電池の電圧を示す。実線は標準的な電池の挙動を示し、破線は本発明に従った添加剤を含む実験的な電池の挙動を示す。

最後に、本発明の範囲と目的を外れない限り、本発明の性質を説明するために記載され及び例示された部分の細部、材料及び設備について当業者による変更は可能であると理解されたい。

【実施例1】

【0014】

LR6サイズの垂鉛/二酸化マンガンの従来型のアルカリ一次電池を、従来の活性な陽極材

50

料(anode material)及び陰極材料(cathode material)、電解液、及び分離膜を用いて作成した。陽極材料は粉末化された亜鉛合金及びゲル化剤を含有するゲル化した混合物から形成された。セパレータとしては厚さ0.125mmのアルカリ電池用に製造された市販の不織紙を用いた。電解液としてはKOHをおよそ40重量%含有する水溶液を用いた。

活性な陰極材料は、電解二酸化マンガン89重量%、グラファイト6重量%、及びKOHの9N溶液5重量%を混合して作成された。

この実施例では、LR6サイズの亜鉛/二酸化マンガンの実験的なアルカリ電池を、 $ZrOCl_2$ を0.1重量%含むこと以外は上記の標準的な電池についてと同様の方法で作成した。標準的な電池と実験的な電池とで合計重量を揃えるために、電解二酸化マンガンの量は、配合された添加剤と同量を減じた。

10

標準的な電池と実験的な電池の両者は、1Aの定電流で放電した。実験的な電池は、容量と出力については放電挙動に顕著な改善が見られた。実験的な電池は、標準的な電池のそれと較べて、25-30%のより好ましい放電挙動を示した。

【実施例2】

【0015】

LR6サイズの亜鉛/二酸化マンガンの従来型のアルカリ一次電池を、従来の活性な陽極及び陰極材料、電解液、及び分離膜を用いて作成した。陽極材料は粉末化された亜鉛合金及びゲル化剤を含有するゲル化した混合物から形成された。セパレータとしては厚さ0.125mmのアルカリ電池用に製造された市販の不織紙を用いた。電解液としてはKOHをおよそ40重量%含有する水溶液を用いた。

20

活性な陰極材料は、電解二酸化マンガン89重量%、グラファイト6重量%、及びKOHの9N溶液5重量%を混合して作成された。

この実施例では、LR6サイズの亜鉛/二酸化マンガンの実験的なアルカリ電池を、 $ZrOCl_2$ を0.1重量%含むこと以外は上記の標準的な電池についてと同様の方法で作成した。標準的な電池と実験的な電池とで合計重量を揃えるために、電解二酸化マンガンの量は、配合された添加剤と同量を減じた。

標準的な電池と実験的な電池の両者は、2.20hmsの抵抗を通して、定電流で放電した。得られた放電容量はおよそ10%改善された。

【図面の簡単な説明】

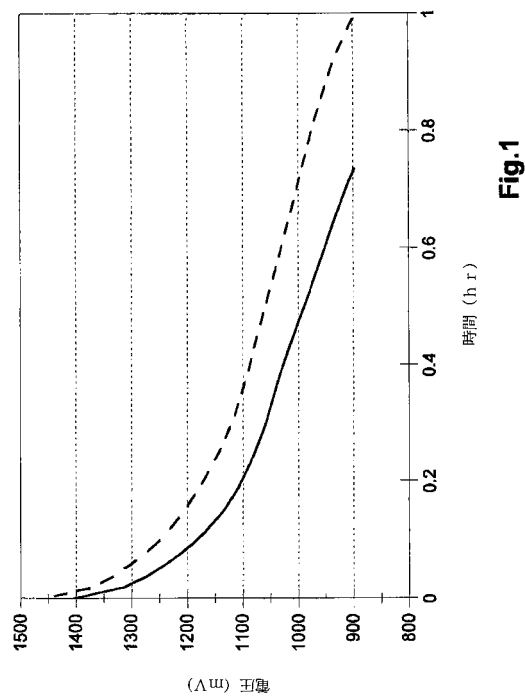
【0016】

30

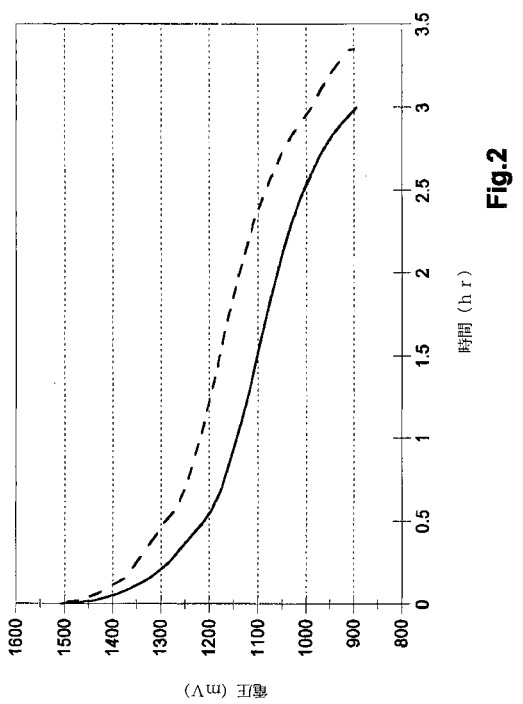
【図1】実施例1に従って製造され試験された電池の放電時間に対してプロットされた電池の電圧を示すもので、実線は標準的な電池の挙動を示し、破線は本発明に従った添加剤を含む実験的な電池の挙動を示す。

【図2】実施例2に従って製造され試験された電池の放電時間に対してプロットされた電池の電圧を示すもので、実線は標準的な電池の挙動を示し、破線は本発明に従った添加剤を含む実験的な電池の挙動を示す。

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

(72)発明者 ペーレス オルテス ヘルナンド

スペイン王国 アラバ ビトーリア バラドリド 10-6 °セ

(72)発明者 カンテロ ウリベエケバリア イゴル

スペイン王国 ギプスコア サン セバスティアン パセオ エルロンド 3-2 °デ

(72)発明者 クルイソフ ハナ

チェコ共和国 プラハ

(72)発明者 ファタコフ ドナ

チェコ共和国 プラハ

(72)発明者 クリテイル ピョートル

チェコ共和国 ニンブルク

Fターム(参考) 5H024 AA03 AA14 EE05 EE06 FF07 HH01

5H050 AA02 AA08 BA03 BA04 CA05 CB13 DA09 EA01 EA12 FA19

HA01 HA02