(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第4015716号
(P4015716)
(45)発行日　平成19年11月28日(2007.11.28)　(24)登録日　平成19年9月21日(2007.9.21)

(51)Int.Cl.		F I		
H01M 4/06	(2006.01)	H01M	4/06	E
H01M 4/62	(2006.01)	H01M	4/62	C
H01M 6/06	(2006.01)	H01M	6/06	C

請求項の数 3　(全 7 頁)

(21)出願番号　特願平8-143930
(22)出願日　平成8年6月6日(1996.6.6)
(65)公開番号　特開平9-106811
(43)公開日　平成9年4月22日(1997.4.22)
審査請求日　平成15年3月11日(2003.3.11)
(31)優先権主張番号　08/485424
(32)優先日　平成7年6月7日(1995.6.7)
(33)優先権主張国　米国(US)

(73)特許権者　594134970
エヴァレディー　バッテリー　カンパニー　インコーポレイテッド
アメリカ合衆国　ミズーリー州　６３１６４　セント　ルイス　チェッカーボード　スクウェア　(番地なし)
(74)代理人　100059959
弁理士　中村　稔
(74)代理人　100067013
弁理士　大塚　文昭
(74)代理人　100065189
弁理士　宍戸　嘉一
(74)代理人　100096194
弁理士　竹内　英人

最終頁に続く

(54)【発明の名称】添加物を有する正極を有する電池

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
亜鉛を含む負極、正極、及びアルカリ電解液を有し、該正極が二酸化マンガン活物質を含有し、かつ、Fe_2O_3－TiO_2、ヒュームドTiO_2、Nb_2O_5、Al_2O_3又はSnOのうち１以上を含有する添加物を含有する電池。
【請求項２】
添加物が正極の0.1～10重量％である請求項１記載の電池。
【請求項３】
添加物がヒュームドTiO_2を含有し、ヒュームドTiO_2のアナターゼ：ルチルの比が70：30～80：20である請求項１又は２記載の電池。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は一般的には、正極添加物を含む電池（electrochemical cell）に関し、特に二酸化マンガン、１以上の酸化物添加物、及びその他の正極成分から形成される正極を有する一次アルカリ電池に関する。
【０００２】
【従来の技術】
代表的なアルカリ電池には、活物質として二酸化マンガンを含有し、かつスチール製缶の内部表面上に形成される正極、亜鉛を含有し電池の中央に配置される負極、負極と正極と

の間に配置されるセパレータフィルム、並びに負極、正極、及びセパレータと同時に接触するアルカリ電解液を有するスチール製円筒状缶が挙げられる。導電性負極集電体を負極活物質に挿入し、シール材がスチール製缶の開口端を閉じている。

【０００３】

アルカリバッテリーを設計する際の第１の目標は、電池の使用性能（service performance)を向上させることにある。使用性能は、電池が意図する目的にはもはや用いられない特定の電圧まで、ある抵抗の下で放電できる電池の時間である。使用性能を向上させるのに用いられる１つのアプローチとして、電池内の活物質の量を増やすために電池の内部容積を増やすことが挙げられる。しかし、電池の工業的な外部寸法は固定しており、それによって電池内部の活物質の量を増やす能力も限られている。電池の外部寸法を維持させたまま、電池内により多くの活物質を収容するために、従来のアルカリ電池のスチール製ラベルは、より薄いめっきプラスチックフィルムから作られたもので置換されている。よって、スチール製缶を大きくして、より大きな内部容積をもたらすことができる。薄いプラスチックフィルムラベルに切替えることにより、代表的なアルカリ電池の使用性能は著しく向上した。

【０００４】

電池の使用性能を向上させるために用いられる他のアプローチとして、電極の材料をより良く利用することによってもたらされるものが挙げられる。このアプローチは、ミエチェコウスカ（Mieczkowska)らの米国特許第 5,342,712号で用いられており、活物質として二酸化マンガンを有する正極に添加物としてアナターゼ型二酸化チタンを用いることが開示されている。

【０００５】

【発明が解決しようとする課題】

過去に使用性能は向上しているものの、使用性能を向上させる新しい方法を見出す必要性は、電池設計者の第１の目標として、いまなお存在している。

【０００６】

【課題を解決するための手段】

本発明は、正極活物質に１以上の添加物を添加することにより、アルカリ電池の使用性能を改良する。この長所及びその他の長所を達成するために、並びに本明細書に具体的に記載されて且つ広く記載される本発明の目的にしたがって、本発明の電池に含まれる正極は二酸化マンガン活物質及び添加物を含有し、該添加物はＦｅ$_2$Ｏ$_3$－ＴｉＯ$_2$、ＴｉＯ$_2$（Ｐ－25）、Ｎｂ$_2$Ｏ$_5$、Ａｌ$_2$Ｏ$_3$、又はＳｎＯのうち１以上を含有する。該正極は、亜鉛負極及びアルカリ電解液を有する電池に用いるのに特に適している。

添付図面を参照しながら以下の詳細な説明及び特許請求の範囲を読めば、本発明を実施する者、及び当業者は、本発明のこれらの特徴及びその他の特徴、対象、並びに利益を理解するであろう。

【０００７】

【発明の実施の形態】

図１は、代表的な円筒状アルカリバッテリー10の破断面を示す。アルカリバッテリー10は、円筒状で１つの開口端を有するスチール缶15を含んでいる。めっきプラスチックフィルムラベル16を、スチール缶15の両端以外のスチール缶15の外側表面に形成する。スチール缶15の閉鎖端で、正極カバー17はめっきしたスチールから形成するのが好ましい。フィルムラベル16を、正極カバー17の周囲端に形成する。

正極20は二酸化マンガン、グラファイト、水酸化カリウム45％溶液、脱イオン水、テフロン（TEFLON）（登録商標）溶液、及び添加物の混合物から形成するのが好ましく、これをスチール缶15の内側表面付近に形成する。不織布から形成するのが好ましい、バッテリー内の固体粒子の移動を防止するセパレータ30を、正極20の内側表面付近に配置する。水酸化カリウムからなる電解質40を、セパレータ30の内側に配置する。亜鉛粉末、ゲル化剤及びその他の添加物からなるのが好ましい負極50を、黄銅からなるのがよい集電体60と接触するように電解質40内に配置する。

【０００８】
集電体60は、スチール缶15の開口端に形成される黄銅リベット70と接触する。ナイロンシール71がスチール缶15の開口端に形成されて、スチール缶15に含まれる有効成分の漏れを防止する。ナイロンシール71は、好ましくはスチール製の金属ワッシャ72及び内部セルカバー74と接触する。めっきしたスチールからなるのが好ましい負極カバー75は、内部セルカバー74及び黄銅リベット70と接触するように配置され、負極カバー75はナイロンシール71に形成される孔を通じて集電体60と接触する。負極カバー75は、ナイロンシール71によってスチール缶15から電気的に絶縁されている。
【０００９】
本発明のＤ型電池用の正極は、MnO_2 をおよそ 71.76重量％～ 81.66重量％、グラファイトを約8.52重量％、アルカリ溶液、例えば45％ＫＯＨ溶液を7.87重量％、脱イオン水を約0.36重量％、バインダー材料、例えばテフロン（登録商標）を約1.49重量％、及び添加物をおよそ 0.1重量％～10重量％含有するのが好ましい。より好ましくは、MnO_2 を約 76.76～ 80.76重量％、及び添加物を１～５重量％として、MnO_2 と添加物とを組合せた重量％が、好ましくはおよそ81.76 重量％で一定であるようにする。正極に用いられるアルカリ溶液の量は、電池の大きさによって変化し、バインダー材料の量も同様に変化する。添加物はＳｎＯ、Al_2O_3、Fe_2O_3－TiO_2、TiO_2（Ｐ－25）、又はNb_2O_5であってもよい。TiO_2（Ｐ－25）は、デガッサ社（Degussa Corporation）から購入可能なヒュームド二酸化チタンである。沈殿法を用いて製造される二酸化チタンの多くの形態と異なり、TiO_2（Ｐ－25）は、O_2 及びH_2 の存在下で$TiCl_4$ の高温（＞1200℃）火炎加水分解により製造する。冷却の間にバーナーから１次粒子の凝集体が生じ、これが最終的な粒径及び分布となる。一連のサイクロンが反応ガスから固体物質を分離する。その後、生成物を水蒸気に暴露して、反応の副産物であるＨＣｌを除去する。TiO_2（Ｐ－25）は非孔質であり、かつ角が丸まった立方体の粒子形状を有する。TiO_2（Ｐ－25）の結晶学の研究により、アモルファス、アナターゼ、及びルチル型の多形態が存在することがわかっている。アナターゼ：ルチルの比は、70：30～80：20である。
【００１０】
正極は、必要な物質を計量し、MnO_2、添加物、及びグラファイトを混合し、ブレンドし、均一な混合物を得ることによって作ることができる。その後、脱イオン水、テフロン（登録商標）溶液及びＫＯＨ溶液を乾燥正極成分と混合して、均一な正極混合物を形成する。正極混合物をその後、スチール缶15内に置き、環状かつ円筒状に成形する。
上述のように、上記でリストアップした添加物を少量添加することにより、アルカリ電池の使用性能が著しく向上することを見出した。以下の実施例は、本発明を実施することによって得られる利点を示すものである。
【００１１】
【実施例】
比較実験１
上述のように、コントロールのアルカリＤ型電池を調製した。但し、正極に添加物を含めないで、かつその添加物による重量％はMnO_2 をさらに提供した。
SnO_2 を 1.6重量％含有する正極を有する第１の実験のＤ型電池、Fe_2O_3－TiO_2 の添加物を有する第２の実験のＤ型電池（本発明の実施例）、及びTiO_2（Ｐ－25）添加物を含む第３の実験のＤ型電池（本発明の実施例）を構成した。４つの電池を 1.0Ω の抵抗に連続につないで電池の電圧を一定時間測定した。図２は、４つの電池の時間に対する放電特性のグラフである。カットオフ電圧（cutoff voltage）0.75ボルトで、SnO_2 添加物を含む第１の実験電池は、コントロール電池より使用性能で24％の向上を示した。Fe_2O_3－TiO_2 添加物を含む第２の実験電池、及びTiO_2（Ｐ－25）添加物を含む第３の実験のＤ型電池は、コントロール電池より使用性能で９％の向上を示した。
【００１２】
比較実験２

$BaTiO_3$ 添加物を有する第４の実験のＤ型電池及びK_2TiO_3 添加物を有する第５の実験のＤ型電池を、添加物を含まないコントロールとともに構成した。３つの電池を2.2Ωの抵抗に１日に１時間つなげた。図３は、３つの電池の時間に対する放電特性の結果を示す。カットオフ電圧1.00ボルトに対して、K_2TiO_3 添加物を有する第５の実験電池は、コントロール電池より使用性能で10%の向上を示し、$BaTiO_3$ 添加物を有する第４の実験電池は、コントロール電池より使用性能で８%の向上を示した。カットオフ電圧0.80ボルトに対して、K_2TiO_3 添加物を有する第５の実験電池は、コントロール電池より使用性能で13%の向上を示す一方、第４の実験電池は、コントロール電池より使用性能で10%の向上を示した。

【００１３】

比較実験３

Nb_2O_5 添加物を有する第６の実験のＤ型電池（本発明の実施例）及び添加物を含まないコントロール電池を構成し、時間毎に４分間 2.2Ω抵抗につなげるのを１日に８時間連続して行う 2.2Ω光断続フラッシュライト（light intermittent flashlight)（ＬＩＦ）試験をした。図４は、第６の実験電池とコントロール電池の時間に対する放電特性の結果を示す。カットオフ電圧1.00ボルトに対して、第６の実験電池は、コントロール電池より使用性能において改良は見られなかった。しかし、カットオフ電圧0.90ボルトに対して、第６の実験電池は、コントロール電池より使用性能で７%の向上を有した。

【００１４】

比較実験４

コントロールＤ型電池に用いたのと同じ重量%を用いて、コントロールのアルカリＡＡ型電池を上述のように調製した。但し、正極には添加物を含めないで、その添加物による重量%はMnO_2 をさらに提供した。SnO_2 を 1.6重量%含有する正極を有する第７の実験のＡＡ型電池及びTiO_2 添加物の添加物を有する第８の実験のＡＡ型電池（本発明の実施例）を構成した。３つの電池を 1.8Ωの抵抗につないで15秒間のＯＮと45秒間のＯＦＦのサイクル（即ち、１サイクルは１分となる）でＩＥＣ試験をして、電池の電圧をＯＮ／ＯＦＦサイクルの時間で測定した。図５は、３つの電池のサイクルに対する放電特性のグラフを示す。カットオフ電圧 0.9ボルトで、SnO_2 添加物を含む第７の実験電池は、コントロール電池より使用性能で25%の向上を示した。TiO_2 添加物を含む第８の実験電池は、コントロール電池より使用性能で15%の向上を示した。

【００１５】

上記の実施例から明らかなように、SnO_2、Fe_2O_3－TiO_2、TiO_2（Ｐ－25）、$BaTiO_3$、K_2TiO_3 及びNb_2O_5 の添加物を用いることによって、アルカリ電池の使用性能において著しい向上を得ることができる。ＳｎＯ、Al_2O_3、WO_3、$SrTiO_3$、$CoTiO_3$、及びV_2O_5 を用いることによっても、使用性能における向上を得た。

上記の実施例はＤ型及びＡＡ型の電池に限定していたが、電池の型に関係なく使用性能における向上を得ることができることは、当業者であれば理解できるであろう。上記のいくつかの添加物は、連続試験においてその他のものよりよい性能を挙げる一方、その他のものは断続試験でよい性能を挙げるので、これらの添加物を組合わせて、連続及び断続使用の双方において電池全体の使用性能を向上させるのが望ましい。

本発明を実施する者及び当業者によって、開示された概念から離れずに、本発明に対してさまざまな変形及び改良をなすことができることが理解されるであろう。

【図面の簡単な説明】

【図１】　本発明にしたがって構成した電池の一例の破断外観図。

【図２】　添加物なしの正極を有する標準アルカリ電池と添加物を含む正極を有する電池との使用性能を比較するグラフ。

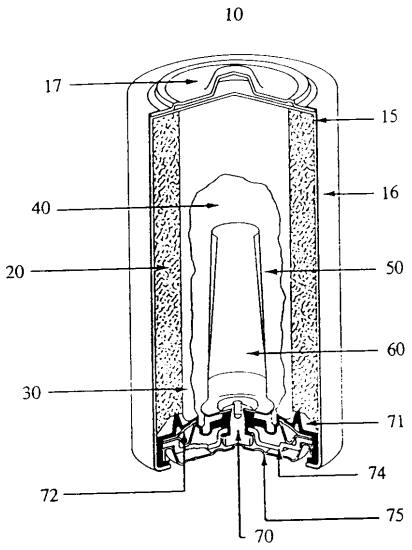
【図３】　添加物なしの正極を有する標準アルカリ電池と添加物を含む正極を有する電池との使用性能を比較するグラフ。

【図４】　添加物なしの正極を有する標準アルカリ電池と添加物を含む正極を有する電池

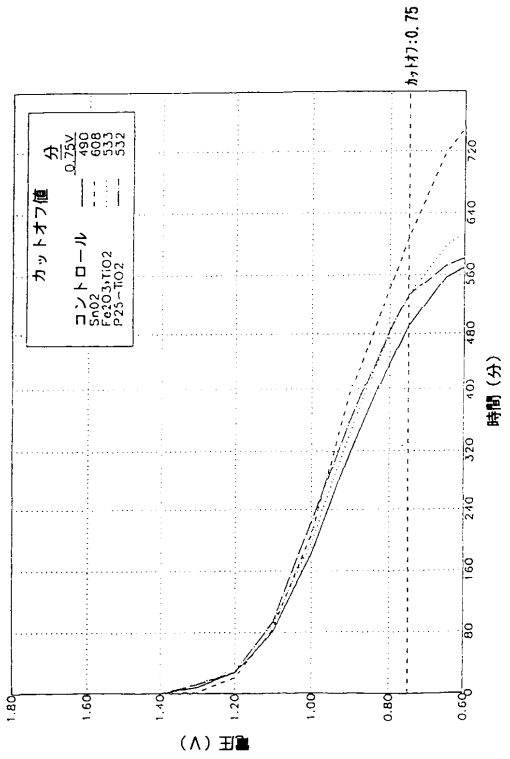
との使用性能を比較するグラフ。

【図５】　添加物なしの正極を有する標準アルカリ電池と添加物を含む正極を有する電池との使用性能を比較するグラフ。

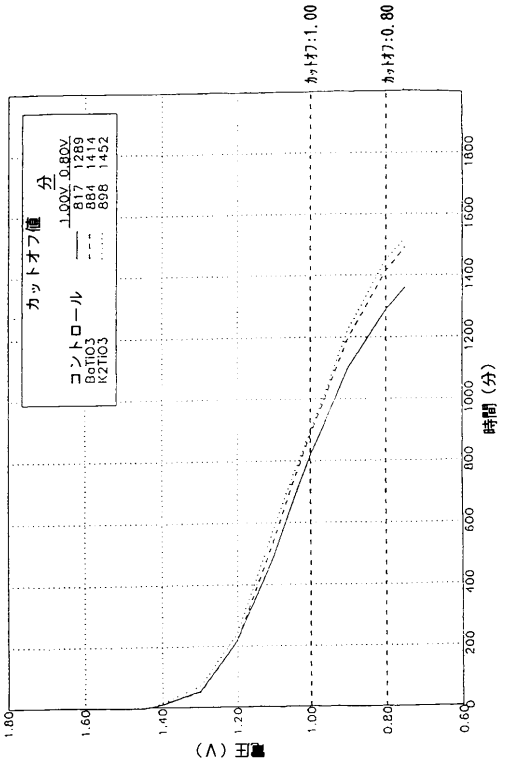
【図１】



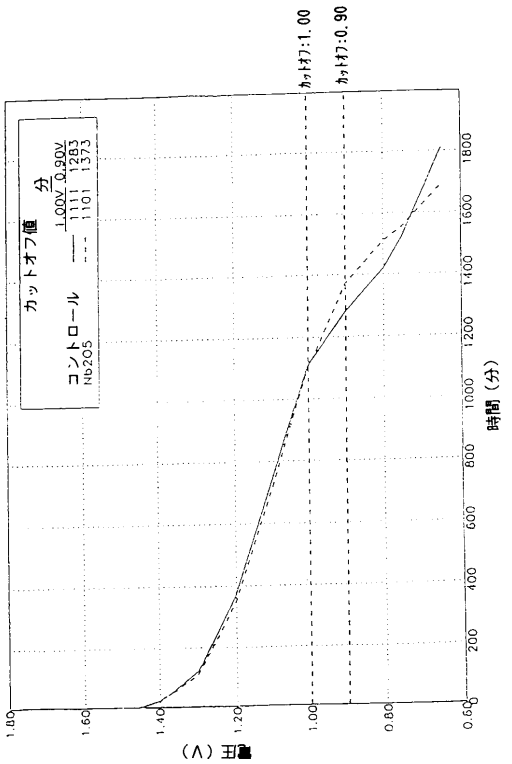
【図２】



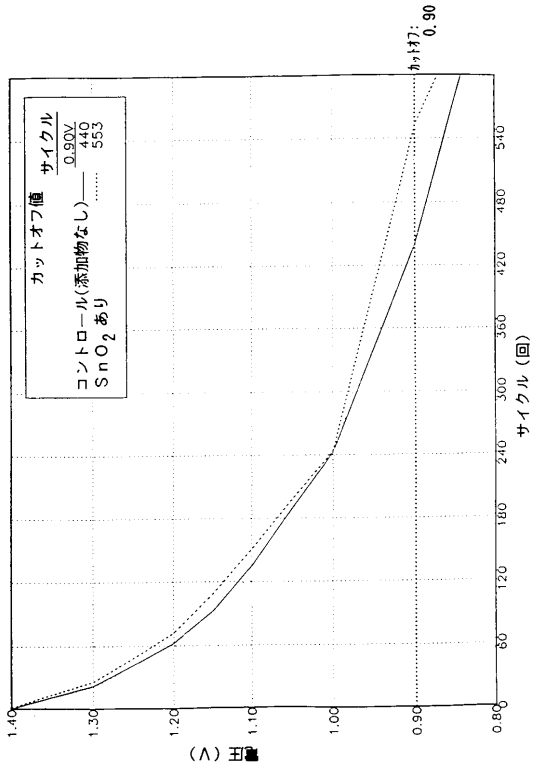
【図３】


カットオフ値 分
1.00V 0.80V
コントロール 817 1289
BaTiO3 884 1414
K2TiO3 898 1452
カットオフ:1.00
カットオフ:0.80
電圧（V）
時間（分）

【図４】


カットオフ値 分
1.00V 0.90V
コントロール 1111 1283
Nb2O5 1101 1373
カットオフ:1.00
カットオフ:0.90
電圧（V）
時間（分）

【図５】


カットオフ値 サイクル
0.90V
コントロール（添加物なし） 440
SnO2 あり 553
カットオフ: 0.90
電圧（V）
サイクル（回）

フロントページの続き

(74)代理人 100074228
弁理士 今城 俊夫
(74)代理人 100084009
弁理士 小川 信夫
(74)代理人 100082821
弁理士 村社 厚夫
(72)発明者 ウェンディー エム スウィアブート
アメリカ合衆国 オハイオ州 ４４１４５ ウェストレイク ウェイマス サークル ２１１－１５３５
(72)発明者 ジョン シー ナーディー
アメリカ合衆国 オハイオ州 ４４２１２ ブランズウィック タイラー ドライヴ ３３９８

審査官 國島 明弘

(56)参考文献 国際公開第９７／０８７７０（WO，Ａ１）
国際公開第９６／０２５７７２（WO，Ａ１）
国際公開第９４／０２７３３２（WO，Ａ１）
国際公開第９２／１７９１０（WO，Ａ１）
米国特許第５４２４１４５（ＵＳ，Ａ）
米国特許第３２５７２４２（ＵＳ，Ａ）
特表平１１－５００２５８（ＪＰ，Ａ）
特表昭６１－５００２４２（ＪＰ，Ａ）
特開昭５６－１３００８２（ＪＰ，Ａ）
特開昭６１－２９４７６８（ＪＰ，Ａ）
特開昭６２－１８７１１８（ＪＰ，Ａ）
特開昭５６－０６１７７１（ＪＰ，Ａ）
特開昭６１－１１０７８８（ＪＰ，Ａ）
特開昭５５－０３９１４６（ＪＰ，Ａ）
特表昭６０－５０１７３０（ＪＰ，Ａ）
特開昭６０－０９３７５７（ＪＰ，Ａ）
特開平０１－２７９５６２（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
H01M 4/06
H01M 4/62
H01M 6/06