(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第4015211号

(P4015211)

(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	T
H01M 4/58	(2006.01)	H01M	4/58	
H01M 4/62	(2006.01)	H01M	4/62	C
H01M 6/06	(2006.01)	H01M	6/06	C

請求項の数 2　(全 5 頁)

(21)出願番号　特願平8-143931
(22)出願日　平成8年6月6日(1996.6.6)
(65)公開番号　特開平9-139201
(43)公開日　平成9年5月27日(1997.5.27)
審査請求日　平成15年3月11日(2003.3.11)
(31)優先権主張番号　08/479591
(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】チタン酸塩添加物を含む正極を有するアルカリ電池

(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及び$BaTiO_3$、K_2TiO_3、$CoTiO_3$及び$SrTiO_3$から選択される１種以上のチタン酸塩を含有する添加物を有する電池。

【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。

【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種以上のチタン酸塩添加物、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、シール剤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体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を、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している。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種以上のチタン酸塩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、本発明の正極は、二酸化マンガン活物質、並びに$BaTiO_3$、K_2TiO_3、$CoTiO_3$、及び$SrTiO_3$のうち１種以上を含有するチタン酸塩添加物を含有する。本発明の正極は、亜鉛負極及びアルカリ電解質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の周辺端に形成する。
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、スチール製であるのが好ましい金属ワッシャー72及び内部セルカバー74と接触する。メッキ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】

Ｄ型電池用の本発明の正極は、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、$BaTiO_3$ 、K_2TiO_3 、$SrTiO_3$ 、及び$CoTiO_3$ のようなチタン酸塩Ｘ（TiO_3 ）であるのが好ましい。

【００１０】

正極は、必要な材料を計量し、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】

【実施例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。$BaTiO_3$ 添加物を有する第１の実験Ｄ型電池及びK_2TiO_3 添加物を有する第２の実験Ｄ型電池を、添加物を含まないコントロール電池と共に構成した。３つの電池を 2.2Ωの抵抗に１日１時間つないだ。図２は、３つの電池の時間に対して得られた放電特性を示す。カットオフ電圧1.00ボルトで、K_2TiO_3 添加物を有する第２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１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ボルトで、K_2TiO_3 添加物を有する第２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１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。

上記の実施例から明らかなように、$BaTiO_3$ 及びK_2TiO_3 の添加物を用いることにより、アルカリ電池の使用性能の著しい向上が得られた。使用性能における向上は、$SrTiO_3$ 及び$CoTiO_3$ のような他のチタン酸塩を用いても得られた。

【００１２】

上記の実施例はＤ型電池を用いたが、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。

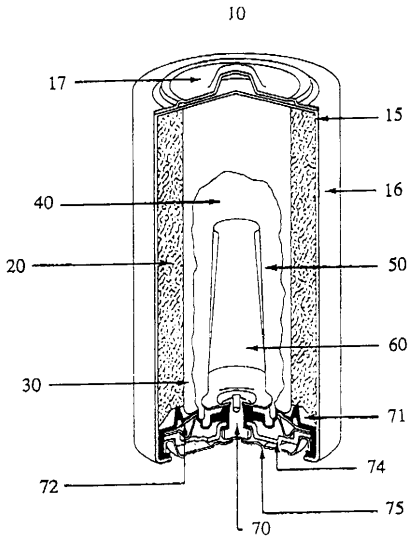
【図２】　添加物なしの正極を有する標準アルカリ電池と本発明の添加物を含む正極を有

する電池との使用性能を比較するグラフ。

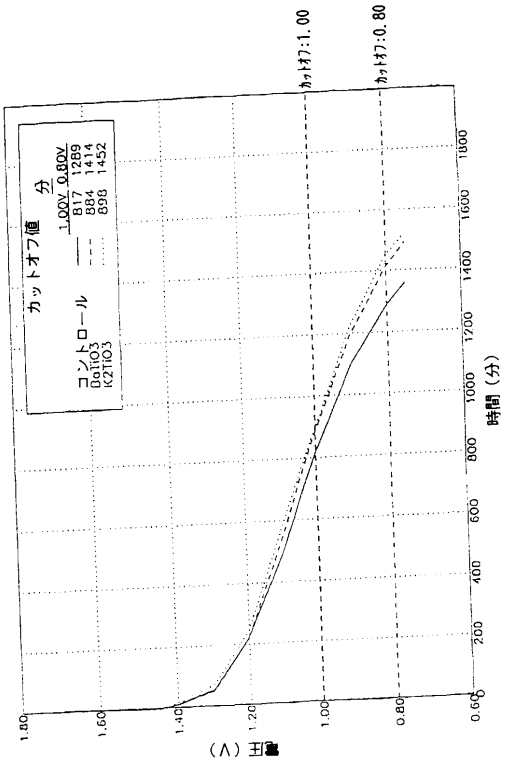
【符号の説明】

１０　円筒状アルカリバッテリー
１５　スチール缶
１６　めっきプラスチックフィルムラベル
１７　正極カバー
２０　正極
３０　セパレータ
４０　電解質
５０　負極
６０　集電体
７０　黄銅リベット
７１　ナイロンシール
７２　金属ワッシャ
７４　内部セルカバー
７５　負極カバー

【図１】



【図２】



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９４／０２７３３２（WO，Ａ１）
特開平０２－００７３６８（ＪＰ，Ａ）
特開昭６０－０９３７５７（ＪＰ，Ａ）
特表昭６０－５０１７３０（ＪＰ，Ａ）

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