

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5149511号  
(P5149511)

(45) 発行日 平成25年2月20日(2013.2.20)

(24) 登録日 平成24年12月7日(2012.12.7)

(51) Int.Cl.

HO1M 10/30 (2006.01)  
HO1M 4/52 (2010.01)

F 1

HO1M 10/30  
HO1M 4/52 1 O 1

A

請求項の数 15 外国語出願 (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2007-20646 (P2007-20646)  
 (22) 出願日 平成19年1月31日 (2007.1.31)  
 (65) 公開番号 特開2007-214125 (P2007-214125A)  
 (43) 公開日 平成19年8月23日 (2007.8.23)  
 審査請求日 平成22年1月8日 (2010.1.8)  
 (31) 優先権主張番号 11/346861  
 (32) 優先日 平成18年2月1日 (2006.2.1)  
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者 504237337  
 パワージェニックス システムズ, イン  
 コーポレーテッド  
 アメリカ合衆国 カリフォルニア州 92  
 131-1109, サンディエゴ, キ  
 ャロル キャニオン ロード 10109  
 (74) 代理人 110000028  
 特許業務法人明成国際特許事務所  
 (72) 発明者 ジェフリー・フィリップス  
 アメリカ合衆国 カリフォルニア州 920  
 37 ラ・ホーヤ, カレ・ミラマー, 57  
 40

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ニッケル亜鉛電池の電解質組成

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

充電式ニッケル亜鉛電池であって、  
 亜鉛又は亜鉛化合物を含む陰極と、  
 酸化ニッケル、水酸化ニッケル、および/又は、オキシ水酸化ニッケルを含む正極と、  
0.025Mないし0.25Mの範囲のリン酸塩と、4Mないし9Mの範囲の遊離アルカリとを含む電  
 解質で、1M以下のホウ酸塩を含む電解質と、  
 を備える電池。

## 【請求項 2】

請求項1記載の電池であって、リン酸塩が、0.05Mないし0.15Mの濃度範囲で前記電解質 10  
 中に存在する、電池。

## 【請求項 3】

請求項1記載の電池であって、遊離アルカリが、4Mないし6Mの濃度範囲で前記電解質中  
 に存在する、電池。

## 【請求項 4】

請求項1記載の電池であって、遊離アルカリが、6Mないし9Mの濃度範囲で前記電解質中  
 に存在する、電池。

## 【請求項 5】

請求項4記載の電池であって、遊離アルカリが、ナトリウム、リチウムおよびカリウム  
 の水酸化物として存在する、電池。 20

**【請求項 6】**

請求項 5 記載の電池であって、前記電解質は、0Mないし4Mの範囲(0Mを除く)の水酸化リチウムと、1.5Mないし3.5Mの範囲の水酸化ナトリウムと、4Mないし7Mの範囲の水酸化カリウムとを含む、電池。

**【請求項 7】**

請求項 1 記載の電池であって、前記電解質が、更にインジウム化合物を含む、電池。

**【請求項 8】**

請求項 7 記載の電池であって、インジウム化合物が、硫酸インジウム、酢酸インジウム、フッ化インジウムのいずれかである、電池。

**【請求項 9】**

請求項 7 記載の電池であって、インジウム化合物が、0.0003Mないし0.01Mの濃度範囲で前記電解質中に存在する、電池。

**【請求項 10】**

請求項 1 記載の電池であって、前記電解質が、更にポリエチレングリコール、水酸化テトラブチルアンモニウム、および、アルキルリン酸エステルからなる群から選択される化合物を含む、電池。

**【請求項 11】**

請求項 1 記載の電池であって、前記正極が、フッ素化ポリオレフィンおよび分散剤の一方又は両方以外の有機化合物を含まない、電池。

**【請求項 12】**

請求項 1 記載の電池であって、密閉型である充電式ニッケル亜鉛電池。

**【請求項 13】**

請求項 1 記載の電池であって、充電式ニッケル亜鉛電池を形成する前に、前記電解質の組成が存在する、電池。

**【請求項 14】**

請求項 1 記載の電池であって、前記電解質が、更に0.01Mないし1Mの範囲のフッ化物を含む、電池。

**【請求項 15】**

ニッケル亜鉛電池の作成方法であって、

インジウムをアノード溶解させた溶液を作成し、

前記溶液に水酸化物を加え、

亜鉛電極を準備し、

ニッケル含有電極を準備し、

前記電極と前記溶液とを組み合わせて、電池を作成する、

方法。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、充電式電池に関し、更に詳しくは、充電式ニッケル亜鉛電池の電解質および電極組成に関する。

**【背景技術】****【0002】**

様々なモバイル接続を可能にする携帯用通信装置・演算装置の出現によって、充電式電池分野の発展や技術革新が促進されてきた。容量や出力の増加に伴い、電動工具等、種々の領域で、充電式電源の使用が可能になってきた。通常、電動工具は大きな電流量を必要とするため、充電式電源には急速に放電する特性が求められてきた。本明細書で後述するように、本発明の技術は、電動工具に留まらず、無停電電源装置(UPS)、電気自動車、高出力家庭用電気機器等、高容量で高電流放電を必要とする他の様々な分野に適用可能である。当然のことながら、本発明は、多くの主要な家庭用電気機器のように比較的低い放電率が求められる分野にも適用可能である。

10

20

30

40

50

## 【0003】

従来の充電式電源で通常用いられる材料の中には有害なものがあり、これら従来の充電式電源を、有害物質の使用量を削減あるいはゼロにした、より安全で環境に優しい電源に転換することが望まれている。特に、広く普及しているニッケルカドミウム(NiCd)電池の代替品が求められている。

## 【0004】

充電式ニッケル亜鉛(NiZn)電池は、手ごろなコストで、ニッケルカドミウム電池と同等あるいはこれを超える出力重量比を持つが、サイクル寿命が比較的短いこともあり、広く用いられてこなかった。言い換えれば、ニッケル亜鉛電池でフルに充電・放電可能なサイクルは、同等のニッケルカドミウム電池で可能なサイクルのほんの一部だけであった。この分野の研究者には周知であるが、この短いサイクル寿命の原因は、少なくとも部分的には、亜鉛の再分配と樹枝状結晶の形成にある。電動工具等、急速放電を必要とする機器にニッケル亜鉛電池を用いた場合、これは特に大きな問題となる。様々な電解質組成の開発により、ある程度の改善は見られたが、いまだにサイクル寿命は大きな問題となっている。従って、長いサイクル寿命を持つニッケル亜鉛電池を可能にする電解質の開発が求められている。また、低温で高い放電率と高性能を可能にする電解質の開発が求められている。

10

## 【発明の開示】

## 【0005】

本発明は、高率放電等、厳しい条件の用途に適した電解質を備えるニッケル亜鉛電池を提供する。本発明の種々の形態は、リン酸緩衝液電解質を備える電池に関するものである。これらの電池は、(a)亜鉛あるいは亜鉛化合物を含む陰極と、(b)酸化ニッケル、水酸化ニッケル、および/あるいは、オキシ水酸化ニッケルを含む正極と、(c)(i)約0.025M(モル)ないし0.25M(モル)の範囲のリン酸塩と(溶液中にはさらに高濃度のリン酸塩が存在していてもよい)、(ii)約0.01Mないし1Mの範囲のフッ化物と、(iii)約4Mないし9Mの範囲の遊離アルカリとを含む電解質と、を備えるものでもよい。電解質に、約1M以下のホウ酸塩(例えば、約0.1M以下のホウ酸塩)が含有されるものでもよい。これらの電解質組成は、電池の製造、使用の様々な段階で存在し、例えば、電池の作成前から存在するものでもよい。

20

## 【0006】

30

リン酸塩の濃度は、約0.05Mないし0.15Mの範囲(例えば、約0.07Mないし0.11Mの範囲)であってもよい。(例えば、0以下)の低温、(少なくとも250サイクル以上の)長サイクル寿命、および/あるいは比較的低い放電率が必要とされる用途では、電解質が約4Mないし6Mの範囲の遊離アルカリを含み、別の用途では、電解質が約6Mないし9Mの範囲の遊離アルカリを含む。電解質中の遊離アルカリは、ナトリウム、リチウム、および/あるいは、カリウム等、一種類あるいは複数種類の水酸化物として存在するものでもよい。

## 【0007】

上述の水酸化物並びにリン酸塩に加え、亜鉛腐食を最小限にする化合物を電解質中に含むようにしてもよい。この化合物の例としては、ポリエチレンジリコール、水酸化テトラブチルアンモニウム、アルキルリン酸エステルが挙げられる。また、電解質中に、硫酸インジウム等のインジウム化合物を含むようにしてもよい。この場合、電解質中に存在するインジウム化合物の濃度は、例えば、0.0003Mないし0.01Mの範囲である。

40

## 【0008】

ニッケル亜鉛電池が、電極材料の量と比較して少量の電解質を含むようにしてもよい。この場合、電池は「密閉型」で働き、比較的高濃度の遊離アルカリを含む。長期サイクル後にも電解質中に高濃度の水酸化物が存在するように、電極(正極および/あるいは陰極)に酸化されにくい有機化合物を用いることもできる。

## 【0009】

本発明の上記並びに他の特徴や利点を、以下、図面に従って詳細に説明する。

50

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0010】

本発明は、ニッケル亜鉛二次電池に用いられる電極および電解質を提供する。いくつかの実施形態において、電解質は、樹枝状結晶の形成やその他の形態での亜鉛電極中の原料再分配を抑制する組成を持ち、さらに、低温高性能、長サイクル寿命、低インピーダンス、高出力密度、高率放電用途への適合性等のうち、一つあるいは複数の特徴を備える。

## 【0011】

電解質組成：

樹枝状結晶の形成やその他の形態での亜鉛電極中の原料再分配を抑制する効果のある電解質に関しては、1993年6月1日交付のEisenbergの米国特許第5,235,836号に記載がある。10  
このEisenberg特許に記載されるアルカリガルバニ電池の電解質組成は、(1)1リットル当たり2.5ないし11.0当量範囲の酸に対して化学量論的に過剰な水酸化物濃度となる量のアルカリ水酸化物あるいはアルカリ土類水酸化物と、(2)溶液1リットル当たり0.01ないし1.0当量の濃度範囲に対応する量の可溶性アルカリフッ化物あるいはアルカリ土類フッ化物と、(3)ホウ酸塩、ヒ酸塩、および/あるいはリン酸塩(例えば、ホウ酸カリウム、メタホウ酸カリウム、ホウ酸ナトリウム、および/あるいはメタホウ酸ナトリウム)と、を含む。これらの条件を満たす組成の例が、Eisenberg特許の実施例として説明されている。

## 【0012】

種々の実施形態によれば、本発明の電解質は、Eisenberg特許に開示される電解質の利点を備え、更に、性能を改善したものであり、特に、高率放電、低インピーダンス、高出力、長サイクル寿命、低原料再分配、低温高性能等の電池性能特性のうち、一つあるいは複数の性能特性を実現するものである。20

## 【0013】

また、種々の実施形態では、本発明のニッケル亜鉛電池は、「密閉型」電解質を備える。このような電池は、活性電極材料の量に比べて比較的少量の電解質を備え、電池の内側領域に遊離液状電解質を備える「開放型」電池とは容易に区別可能である。密閉型電池は、比較的軽量で、電池サイクルの間に生成される水素と酸素の再結合を容易にする。このような密閉型電池の詳細に関しては後述する。

## 【0014】

電池の電解質組成は、通常、電池の寿命と共に変化する。他に明記されない限り、本発明の電解質組成は、電池製造工程における電池への電解質の導入から、電池の形成、通常使用時の電池サイクルに至るまで、電池寿命のいずれの段階にも適用可能である。通常使用時において、フル充電状態から完全放電状態への電池サイクルの過程で電解質組成が変化することもある。発明の実施形態として説明する電解質組成は、特定の充電容量や他の電池条件に何ら関係するものではない。他に明記されない限り、ここで説明する電解質組成は、電池サイクルのいかなる段階で電池中に存在するものでもよい。30

## 【0015】

低濃度のホウ酸塩を含むリン酸緩衝液：

高アルカリリン酸緩衝電解質は、従来のニッケル亜鉛電池用の緩衝アルカリ電解質組成と比べて、複数サイクルの間、非常に高い出力密度で低温作動性を持つことが見出された。本発明に従う実施例の電解質は、緩衝剤として、主としてリン酸塩を含み、ホウ酸塩等、他の緩衝剤はほとんどあるいは全く含まない。さらに、電解質は、比較的高濃度の遊離アルカリを、主として水酸化イオンの形で含有する。遊離アルカリの濃度は、実施形態に応じて、例えば、約4M以上、あるいは、約6M以上、あるいは、約7M以上である。また、遊離アルカリの濃度は、例えば、約4Mないし6Mの濃度範囲であり、あるいは、別の例では、約6Mないし9Mの濃度範囲である。40

## 【0016】

リン酸緩衝電解質は、予想外に性能を向上させる。リン酸緩衝液のpHは12で、ホウ酸緩衝液のpHは13.7であるため、電池の作動時に、より広いpH変動がリン酸緩衝電解質

に生じると予測される。しかし、その一方で、リン酸亜鉛は比較的不溶性が高いため、亜鉛の再分配の可能性は減少する。

#### 【0017】

さらに性能を向上させるために、フッ化物等の他の成分をリン酸緩衝電解質に含有させるようにしてもよい。また、亜鉛の溶解度を減少させるために、ケイ酸塩等のアニオンを加えてよい。また、特に、高濃度の遊離アルカリを含有する電解質中の亜鉛の腐食を抑制するために、腐食防止成分を加えてよい。腐食防止成分の例としては、水酸化テトラブチルアンモニウムや硫酸インジウムが挙げられる。このような腐食防止成分の詳細に関しては後述する。

#### 【0018】

前述したように、本実施例のリン酸緩衝電解質は、比較的高濃度の遊離アルカリを含有する。電解質の遊離アルカリは、電解質の塩基成分が酸性成分を中和した後に電解質中に残る総アルカリを意味する。例えば、8モルの水酸化カリウムと4モルの二塩基性ホウ酸ナトリウム( $\text{Na}_2\text{HBO}_3$ )とを組み合わせて1リットルのホウ酸緩衝電解質を形成すると、他の酸や塩基が何も電解質に加えられていないと仮定した場合、電解質には4Mの遊離アルカリが存在する。

#### 【0019】

遊離アルカリは、多くの場合、水酸化物イオンの形で溶液中に存在する。ただし、時間経過と共に、また、充電/放電サイクルの過程で、遊離アルカリとして存在する水酸化物の一部は、二酸化炭素と反応して炭酸塩を形成したり、また、可溶性酸化亜鉛と結合して亜鉛酸アニオンを形成したりして、失われる。電池の種類によっては、遊離アルカリのかなりの割合、例えば、最大で約20%が、炭酸塩として存在する。

#### 【0020】

高濃度の遊離アルカリを含有する電解質は、密閉型のニッケル亜鉛電池で特に有用である。密閉型電池では、利用可能な電解質の貯蔵庫を持たないため、比較的高濃度の水酸化物が少量の利用可能な電解質の性能を向上させる。

#### 【0021】

##### リン酸緩衝電解質の具体例：

一実施形態において、本発明のリン酸緩衝液は、以下の成分を含む。

##### 1. 総遊離アルカリ：

主として水酸化物の形で7モルのアルカリを含有(電池の種類によっては、最終的に所定量、例えば、0.7モルの炭酸塩を含む)。このように高いアルカリ度を実現するために、(例えば、充分に塩基性のナトリウム塩等の)塩の形でリン酸を含有することが望ましく、最初の水酸化物溶液に存在する総水酸化物の大部分あるいはすべてが遊離アルカリとして残存する。遊離アルカリは、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、および水酸化カリウム等の一つあるいは複数の水酸化物の形で存在するものでもよい。例えば、約0Mないし4Mの範囲の水酸化リチウムと、約1.5Mないし3.5Mの範囲の水酸化ナトリウムと、約4Mないし7Mの範囲の水酸化カリウムとを含有する。水酸化物の相対量は、上記濃度範囲の割合に従うものでもよい。

##### 2. 緩衝液：

###### A. リン酸塩：

電解質中に、約0.05モルないし0.15モルのリン酸塩、例えば、約0.1モルのリン酸塩を含有する。より高濃度のリン酸塩(例えば、0.25モルのリン酸塩)は、特に低温では、溶解しにくい可能性がある。リン酸塩としては、リン酸、一塩基性塩(例えば、 $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ )、二塩基性塩、三塩基性塩等、種々の形のリン酸塩が利用可能である。非常に高濃度の遊離アルカリが必要な場合には、三塩基性塩が用いられる。

B(ホウ酸塩、炭酸塩、および/あるいはヒ酸塩等の)他の緩衝成分を少量含有することも可能であるが、このような成分の濃度は相対的に低くなければならない。ホウ酸塩が全く存在しない組成や、リン酸以外のどのような種類の緩衝成分も存在しない組成もありえる。

10

20

30

40

50

### 3. フッ化物：

フッ化物の濃度は、約0.01モルないし1モルの範囲であってもよい。例えば、約0.2モルないし1モルの範囲、あるいは、約0.2モルないし0.4モルの範囲であってもよい。フッ化物は、アルカリフッ化物やアルカリ土類フッ化物等、一つあるいは複数の様々なフッ化物の形で含有される。他の例としては、チタン、アルミニウム、銀、ガリウム、インジウム、錫、テルル、鉛、ビスマス、dブロックの遷移金属、fブロックのラントノイドのフッ化物、これらの組合せ等が挙げられる。

### 4. インジウム塩：

インジウムの濃度は、例えば、約0.0003モルないし0.01モルの範囲である。インジウムは、例えば、硫酸インジウム、酢酸インジウム、および/あるいはフッ化インジウム等、塩の形で含有される。前述したように、インジウム塩は、高アルカリ電解質中において、亜鉛の腐食を抑制すると考えられる。この添加剤は、オプションで加えられる。(約0.001M以上の)比較的高濃度のインジウムをアルカリ電解質溶液に加える際に、特別な手法が必要とされる場合もある。例えば、アノードとして金属インジウムを用いたアノード溶解法によって、溶液中に必要濃度のインジウムを加えることもできる。

### 5. 水酸化テトラブチルアンモニウム (TBAH) :

この添加剤は、オプションで加えられる。前述したように、この化合物は、電解質における亜鉛腐食を抑制すると考えられる。TBAHは、約0.001Mないし0.02Mの濃度範囲(例えば、0.005Mないし0.01Mの範囲)で加えられるものでもよい。あるいは、TBAHを約0.001Mないし0.002Mの濃度範囲で加えてよい。

#### 【0022】

上記の組成を必要に応じて変更してもよい。例えば、炭酸塩を約0.1Mないし1Mの濃度範囲で加えてもよい。この場合、炭酸ナトリウムや炭酸カリウムのように可溶性の高い炭酸塩を用いるようにしてもよい。更に、亜鉛腐食を抑制する目的で、水酸化テトラブチルアンモニウムの代わりに、あるいは、これに加えて、別の添加剤を用いてもよい。用いられる添加剤の例としては、ポリエチレングリコールや(Rohm and Haas社により市販される)RA600等のアルキルリン酸エステルが挙げられる。また、電解質における亜鉛の溶解度を下げる目的で一種類あるいは複数種類の添加剤を加えるようにしてもよい。加えられる添加剤の例としては、ケイ酸塩、没食子酸塩、ホルムアルデヒド・スルホキシル酸塩、シュウ酸塩、オレイン酸塩、ステアリン酸塩、硫化物、炭酸塩、並びに、これらの組み合わせが挙げられる。このような添加剤は、ナトリウム塩やカリウム塩のように可溶性の塩として加えられるものでもよい。

#### 【0023】

##### 電解質組成分析：

電解質の性能に関して様々な試験を行い、本明細書に開示する発明概念の有用性を立証した。まず、溶解度、伝導度、ACインピーダンス等の基本的なパラメータに基づき本発明の電解質組成の評価を行う手順を説明する。

#### 【0024】

最初の電解質変動実験では、(総)アルカリ度、ホウ酸塩濃度、および、リン酸塩濃度を3つの独立変数とした。(抵抗として測定される)伝導度、亜鉛溶解度、および、(いくつかの群では)最終的に組み立てた電池のACインピーダンスを3つの主要な従属変数として測定し、電池性能の評価を行った。変動範囲は、それぞれ、ホウ酸塩濃度を0Mから1.5M、総アルカリ度を4Mから10M、リン酸塩濃度を0M(75ppm)あるいは0.1Mとした。

#### 【0025】

因子変動を4 4 3(4段階のアルカリ度、4段階のホウ酸塩濃度、3段階のリン酸塩濃度)として、15種類の電解質組成を準備した。種々のパラメータの測定結果に基づき、この中から4種類の電解質組成を電池製造用に選択した。この最初の分析後、広範囲にわたる試験を実施し、所定の条件や用途に最適な半発明の電解質組成を規定した。

#### 【0026】

##### 亜鉛溶解度：

10

20

30

40

50

亜鉛の溶解度は、一般に、アルカリ度の減少と共に、また、ホウ酸塩濃度の増加と共に、減少し、また、リン酸塩の存在は、亜鉛の溶解度に大きな影響を及ぼさないことがわかった。亜鉛の溶解度は、アルカリ度に対して、ほぼ線形の変化を示した(1.5Mのホウ酸塩に対して、水酸化物濃度を3段階に変動させた)。この結果を図1Aに示す。ホウ酸塩濃度が低い領域(0Mから1M)では、ホウ酸塩濃度を変化させても、亜鉛の溶解度は、ほぼ一定の値を示した。また、ホウ酸塩濃度が1Mを超えると、亜鉛の溶解度は急激に減少した(総OH濃度8.5Mのプロット参照)。結果を図1Bに示す。

## 【0027】

電解質の伝導度：

プラスチックチューブで接続した2つの電解質容器を持つ装置を用いて、細いプラスチックチューブ内の電解質の抵抗を測定することにより、間接的に伝導度を求めた。抵抗は、ホウ酸塩濃度の増加(少なくとも0Mから1.5Mの範囲)と共に増加し、また、アルカリ度の増加と共に減少した。リン酸塩の濃度を0Mから0.1Mに増加すると、抵抗も増加傾向を示した。抵抗の対アルカリ度プロットは曲線的に増加し、アルカリ度が9Mを超えたところでほぼ一定の値になった。一方、抵抗の対ホウ酸塩濃度プロットは、実験した範囲においては、ほぼ直線的な変化を示した。

## 【0028】

図2Aに示すように、リン酸塩含有電解質の低温での抵抗は、ホウ酸塩含有電解質の低温での抵抗よりも低い値を示した。室温において、水酸化カリウム溶液の伝導度は、6Mをわずかに超える濃度で最大値に達した。図2Bは、(他の添加剤が存在しない水溶液として)遊離KOHの伝導度と濃度との関係を示すグラフである。

## 【0029】

ACインピーダンス：

サイクル性能は、インピーダンスと密接に関係し、低いインピーダンスの電解質が最もよいサイクル性能を示した。

## 【0030】

リン酸緩衝電解質の実施例：

温度增加と電流量：

図3は、リン酸緩衝電解質あるいはホウ酸緩衝電解質を用いてサブC型ニッケル亜鉛電池を作成した場合の室温における1ボルト定電圧放電の結果を示すグラフである。電池は、約2アンペア/時間の容量、約4ミリオームのインピーダンス、約1.74ボルトの開路電圧、約1.6ボルトの負荷電圧を持つジェリーロール型電池とした。ホウ酸緩衝電池の電解質組成は以下の通りであった。

ホウ酸塩： 1.5M(ホウ酸として加え、水酸化物で中和した)。

総アルカリ： 8.5M(水酸化ナトリウム(2.24M)、水酸化カリウム(5.9M)、水酸化リチウム(0.35M)として加えた)。

遊離アルカリ： 約4M(総アルカリの一部はホウ酸の中和に消費された)。作成後、4Mの遊離アルカリのうち、約0.8Mが炭酸塩に変わった。

フッ化物： 約0.28M(フッ化カリウムとして加えた)。

## 【0031】

リン酸緩衝電池の電解質組成は以下の通りであった。

ホウ酸塩： 約1.0M(三塩基性リン酸ナトリウムとして加えた)。

総アルカリおよび遊離アルカリ： 主に水酸化物として8Mのアルカリ(炭酸塩を加える場合には10%削減可能)。水酸化物は、水酸化ナトリウム(0.84M)、水酸化カリウム(6.73M)、水酸化リチウム(0.4M)として加えた。

フッ化物： 約0.28M(フッ化カリウムとして加えた)。

硫酸インジウム： 500ppm

水酸化テトラブチルアンモニウム： 0.005M

## 【0032】

この1ボルト定電圧放電実験では、同一の構造で、異なった電解質および/あるいは異なる

10

20

30

40

50

った陰極の酸化亜鉛組成を持つ複数の電池を用いて試験を行った。図3には、2つの代表的な電池、即ち、ホウ酸電解質電池とリン酸電解質電池に関する実験結果を示す。印加電圧と電流量（アンペア）を時間の関数として示した。

#### 【0033】

この実験では、リン酸緩衝電池の放電電流は、室温で、1分後に、150アンペアから60アンペアに減少した。ただし、（電動工具用途での適当な持続時間である）20秒間の持続時間における平均電流は約125Aであった。約48グラムの重量の電池における1ボルト放電では、20秒間、約2500W/kgの平均出力密度を持つことを意味し、これは、ホウ酸緩衝電池等、他の系の電池で測定される平均出力密度と比べてはるかに大きな値である。また、1分後のリン酸緩衝電池の温度は70℃に過ぎない。高率放電条件下では、セパレータ等の温度感受性構成部品に対する内部損傷の恐れをなくすためには、サブC型電池の外部温度は85℃を超えないことが望ましい。10

#### 【0034】

図4は、同様の実験を-26℃で行った結果を示す。図4の実験でも、図3の実験と同様に、上述の組成のホウ酸緩衝電解質あるいはリン酸緩衝電解質を備える2種類のサブC型電池を用いた。この実験結果からわかるように、非常に低温条件でも、リン酸緩衝電解質は、ホウ酸緩衝電解質よりもはるかに高い性能を示した。

#### 【0035】

サイクル寿命：

図5Aに、各サイクルで10アンペアの定電流で電池放電を行い、また、50サイクルごとに20アンペアの定電流放電を行った（さらに、次のサイクル開始までに24時間待機させた）サイクル寿命実験の結果を示す。図5Aに示す結果から、200サイクル時のリン酸緩衝電池の容量は、ホウ酸緩衝電池の容量と比較して有意に高いことがわかる。容量の差異は、30サイクルに近づくにつれて大きくなる。20

#### 【0036】

高率放電条件下では、リン酸緩衝電池のサイクル寿命がホウ酸緩衝電池のサイクル寿命と比較して長い効果がより顕著に現れる。図5Bに高率放電実験(30アンペア放電)の結果を示す。この実験結果からわかるように、このような高い放電率では、ホウ酸電解質は、リン酸電解質よりも早く劣化し、容量が低くなる。

#### 【0037】

低温試験：

低温(約-10℃)条件下で、完全に放電され、約0.3ボルトの容量になるまで、サブC型電池を12アンペアの定電流で放電させる。クーロン数に基づいて、電池容量を求める。図6Aに示すように、（上述したように0.1Mのリン酸塩を含有するアルカリ電解質を備える）リン酸緩衝電池は、約0.38アンペア/時間の低温容量を有する。これに対して、(1.5Mホウ酸を含有する)従来のホウ酸緩衝電池では、低温容量は、約0.22アンペア/時間にすぎない。すなわち、リン酸電解質を備える電池では、-10℃で12A放電を行った場合の容量は約0.38Ahであり（図6Aのプロット）、これに対して、ホウ酸電解質を備える電池を同じ条件で放電した場合の容量は約0.22Ahであった。放電中の電池温度の増加も図6Aに示す。また、同様の放電実験を-18℃で行った結果を図6Bに示す。3040

#### 【0038】

インピーダンス：

高アルカリ度のリン酸緩衝電解質を備える電池は、室温で測定した場合、定アルカリ度のホウ酸緩衝電解質を備える電池と比較して、約10ないし20%低いインピーダンスを示した。より低温の条件下、特に-20℃未満では、ホウ酸電解質の粘度の増加により、このインピーダンスの差はもっと大きくなる。溶液にした場合、リン酸電解質の伝導度は、ホウ酸電解質の伝導度に比べて20%高い。

#### 【0039】

1kHzで測定したサブC型電池のインピーダンスを以下の表に示す。

【表1】

電解質	電池インピーダンス (ミリオーム)
1.5M ホウ酸塩+4M 遊離アルカリ含有電解質	4.6
0.1M リン酸塩+7M 遊離アルカリ含有電解質	3.76
0.1M リン酸塩+6M 遊離アルカリ含有電解質	3.95
0.1M リン酸塩+5M 遊離アルカリ含有電解質	4.39

10

## 【0040】

## コバルト再分配：

コバルトは、ニッケルの正極に添加剤として用いられることが多い、電極の伝導度を向上させる等多くの利点がある。ただし、コバルトを正極内に局在させ、電池内部に再分配させないことが重要である。コバルトが亜鉛陰極に達すると、水素放出の過電圧を下げ、水素ガスの発生触媒として作用する。電池作成時並びに電池サイクル時における正極から陰極へのコバルトの再分配は大きな問題となる。リン酸緩衝電解質を用いることにより、従来のホウ酸緩衝電解質を用いた場合と比べ、ニッケル正極から亜鉛陰極へのコバルトの移動量を減少させることができる。例えば、0.1Mリン酸塩と7M遊離アルカリとを含有する電解質を備えるサブC型ニッケル亜鉛電池を作成して測定を行った場合、亜鉛電極のコバルト含量は53.4ppmであった。これに対して、(同量のコバルトを含有する)同じ正極を用いて、(1.5Mのホウ酸塩と約4Mの遊離アルカリとを含有する)ホウ酸電解質を備えるサブC型ニッケル亜鉛電池を作成して測定を行った場合、ある電池の亜鉛電極のコバルト含量は153.2ppm、また、別の電池の亜鉛電極のコバルト含量は155.3ppmであった。リン酸電解質は、コバルト化合物の溶解度を減少させ、その結果、電池作成時および通常の電池サイクル時における正極から陰極へのコバルトの移動を抑制すると考えられる。

20

## 【0041】

## 性能基準：

何らこれに限定されるものではないが、電池性能基準を簡単に説明する。ここで説明する性能基準の大部分は、当業者には周知であり、所望の最適な性能を規定する範囲も周知のものである。ここでは、説明の便宜上、これらの基準を例示するものにすぎない。

30

## 【0042】

## 高率放電：

いくつかの実施形態では、本発明の電解質組成は、電動工具用の電池等、高率(放電)の用途で用いられた場合に、優れた性能を発揮する。放電期間を通して、高率での繰り返し放電能力は、本質的に望ましい特性である。「高放電率」の電池は、亜鉛電極表面積1cm<sup>2</sup>あたり少なくとも約0.01アンペアの放電率で放電可能である(例えば、平均放電率が約0.01ないし0.4アンペア/cm<sup>2</sup>)。これに対して、「低放電率用途」に用いられる電池では、約0.001ないし0.01アンペア/cm<sup>2</sup>の平均放電率で放電することが求められる。低放電率用途の例としては、家庭用電気機器の一部や電力会社における負荷平準化が挙げられる。例えば、1.5アンペア/時のニッケル亜鉛電池は、約10アンペア以上の放電率で、例えば、約10アンペアから60アンペアの範囲の放電率で放電可能である。

40

## 【0043】

放電率は、一般に他の方法でも測定される。例えば、電池のC値は、電池の定格出力を一時間で完全に放電させる放電率を示す。この測定値は、電池の定格出力に明らかに依存する。2Ahの定格出力を持つサブC型ニッケル亜鉛電池は、20Aあるいは10Cの高率で放電可能である。

## 【0044】

電池のある放電サイクルで複数回の高率放電が行われ、その放電率が異なる場合もある

50

。電池は最大放電率にあわせて設計されている。例えば、サブC型電池では、約20アンペアが最大放電率となるが、これは丸のこ駆動時の放電率である。その後、同じ電池を、約10アンペアの比較的低い放電率が必要とされるドリルやレシプロソーで用い、その後、約20アンペアの放電率の丸のこにもう一度入れる、という使い方も考えられる。この一連の操作が、満充電から完全放電までの一度の放電サイクルで行われる可能性もある。従って、ここで説明する高率放電や用途は、高い放電率が放電サイクル中ずっと維持されることを必ずしも意味しない。用途によっては、放電サイクルのうちの短期間、あるいは一部のパルスでのみ高い放電率を維持し、次に高率放電が必要となるまでに回復させる電池構成が適している。

## 【0045】

10

出力密度は、放電率を反映するパラメータである。電池の出力は、電圧と電流の積として算出される。出力密度は、電池の単位重量あたりの出力である。本明細書で記載された高アルカリ電解質を備えるジェリーロール型のニッケル亜鉛電池では、20秒間の高率放電の間、約2500ワット/Kg以上の平均出力密度を維持することができる。

## 【0046】

種々の電池設計の特徴が、出力密度と高率放電能力とに影響を与える。例えば、内部インピーダンスが低ければ、電池の高率放電が容易になる。電池のインピーダンスのかなりの割合は、電解質および電極において上昇する。従って、イオン伝導性の高い電解質が望ましい。電解質中の水酸化物の濃度レベルを最適な伝導度範囲内あるいはその近傍に維持することが、高率放電用途では必要となる。遊離水酸化物の減少により、伝導度と電池容量が左右されるため、高率放電能力に悪影響を及ぼす可能性がある。電池を高率で放電あるいは充電する場合には、高率充放電に伴い高温になることから、有機材料が酸化しやすくなり、その結果、二酸化炭素が生成しやすくなるため、電解質中で所望の遊離水酸化物濃度レベルを維持することはかなり困難である。二酸化炭素は、遊離水酸化物と反応し、炭酸塩を形成するため、電解質中の遊離水酸化物濃度を減少させる。

20

## 【0047】

長サイクル寿命：

電池のサイクル寿命は、所定の条件下で電池を作動させた場合に可能な充電 - 放電サイクルの数で表される。サイクル寿命は、通常、所定の放電条件下で電池が所定の放電能力を維持できるサイクル数として求められる。一般に、短サイクル寿命の電池の必要交換回数に比べて、長サイクル寿命の電池の必要交換回数は少ないという利点がある。種々の実施形態によれば、本発明の電解質を用いたニッケル亜鉛電池では、サイクル寿命が約200サイクル以上であり、約500サイクル以上のサイクル寿命を持つ電池も作成可能である。サイクルは、所定の用途に応じて規定されることも多い。放電深度（通過クーロン数あるいは電池電圧）、放電率、充電率および充電条件等、所定の基準でサイクルが規定される。高率放電条件、重放電、急速放電等は、明らかにサイクル寿命に負の効果をもたらす。前述したように、本発明の高アルカリ電解質を用いた電池は、高率放電を行ったとしても、長いサイクル寿命を維持することができる。

30

## 【0048】

他に明記されない限り、各電池サイクルでは、電池の定格出力（サブC型電池の場合約1.8ないし1.9A/時）の100%の深度まで12A（サブC型電池）の放電率で電池が放電される。電動工具用の再充電には、通常、約1.5時間が必要である。電池の定格出力は、電池の大きさと構造により決まる。

40

## 【0049】

放電中に電解質中に溶け出した亜鉛が充電中に不均一に再析出することに起因する形状変化と樹枝状結晶の形成を抑制することが、サイクル寿命を向上させる大きな要因となる。この亜鉛電極の形状変化やそれに付随する問題は数十年前から知られてはいるが、原因となる機構に関しては、いまだ議論の対象となっている。ただし、電解質や電極の組成が大きな影響を及ぼすことについては、議論の余地はない。

## 【0050】

50

また、サイクル寿命は電池インピーダンスにも影響されるが、この電池インピーダンスは、電解質中の遊離水酸化物濃度によって左右される。例えば、電解質中の遊離水酸化物濃度がいったん最適範囲からはずれると、電池容量やサイクル寿命が急激に低下することが、わかっている。

#### 【0051】

##### 低温作動：

種々の実施例によれば、本明細書で記載された電解質を用いた電池は、低温で非常に高い性能を示す。電池を冬季使用したり、北極や南極に近い地域で使用したりという、用途も数多くあるが、この場合には、低温性能が重要である。例えば、電動工具を0 以下10の気温で使用する機会も多くある。

#### 【0052】

「良好な」低温性能を持つニッケル亜鉛電池とは、例えば、室温での出力の約65%の出力を0 で維持可能なものをいい、あるいは、室温での出力の約65%の出力を-20 でも維持可能なものをさす。

#### 【0053】

本発明のいくつかの電解質は、特に、低温での高率放電に適している。いくつかの実施形態では、電池は、0 で、更に望ましいものでは、-20 で、亜鉛電極表面積cm<sup>2</sup>あたり約0.08アンペア以上の放電が可能である。

#### 【0054】

いくつかの高アルカリリン酸緩衝電解質は、低温で非常に優れた性能を示す。このような電解質とその低温性能に関しては後述する。20

#### 【0055】

##### 低インピーダンス：

電池の容量や出力は、部分的には電池のインピーダンスにより左右される。例えば、「低インピーダンス」サブC型電池は、約5ミリオーム未満、好ましくは、約4.5ミリオーム未満、更に好ましくは、約4ミリオーム未満の総ACインピーダンス(1kHzで測定)を有する。

#### 【0056】

ニッケル亜鉛電池では、電解質およびセパレータが、電池の総インピーダンスの50%を超える部分に関与する。電解質に基づくインピーダンスは、電解質の伝導度に依存し、電解質の伝導度は、電解質中の遊離水酸化物量に左右される。電解質の伝導度は、水酸化カリウム濃度以外の要因にも左右されるが、図2Bに示すように、単純な組成の溶液で最大伝導度を得ることができる最適の遊離水酸化物量を求めることができる。また、水酸化物濃度を維持することによりインピーダンスを低く抑えることができる。30

#### 【0057】

電池のインピーダンスに大きな影響を与える他の要因としては、集電方法や集電材料の選択が挙げられる。ジェリーロール型電池のいずれかの端部に電極全面に接する集電円板を配置することにより、均一の電流密度を得ることが容易になり、電池インピーダンスを低下させることができる。また、重量金属の集電体や銅のような高伝導体を用いた場合にも、電池の総インピーダンスを最低限に抑えることができる。40

#### 【0058】

##### 性能を向上させる設計要因：

本発明の電解質組成および電池の性能は、以下の要因により向上可能である。

- (a) 長時間にわたって、遊離水酸化物濃度レベルを最適範囲内に維持する。
- (b) 電解質における亜鉛腐食と溶解を抑制する。
- (c) 電解質における緩衝範囲（例えば、ホウ酸塩/リン酸塩の比率）を最適化する。

#### 【0059】

##### 遊離水酸化物濃度レベルの維持/二酸化炭素削減：

前述したように、遊離水酸化物濃度を所定の濃度範囲に維持することにより、ニッケル亜鉛電池が有効に働いている間ずっと、電解質を高伝導度（低インピーダンス）の状態に

10

20

30

40

50

保持できる。また、遊離水酸化物濃度を調節することにより、間接的に、長いサイクル寿命や高率放電能力が獲得できる。例えば、いくつかの実施例では、電池性能の低下と水酸化物濃度の低下との間に相関関係も認められた。

#### 【0060】

有機化合物の酸化による二酸化炭素の発生は、遊離水酸化物濃度の低下要因の一つである。二酸化炭素は、水酸化物と反応して炭酸塩を生成し、その結果、電解質中の遊離水酸化物濃度を減少させると考えられる。電極の湿式処理に用いられる有機化合物等の酸化が二酸化炭素の発生源であり、水酸化物濃度の低下を引き起こす要因となっている、と考えられる。従って、二酸化炭素の発生量、および/あるいは、電池内の酸化しやすい有機化合物量を最小限に抑える対策を探ることが望ましい。10

#### 【0061】

電極の湿式処理に用いられる有機化合物（特に、カルボキシメチルセルロース(CMC)やヒドロキシセルロース(HEC)等のセルソース系化合物）が二酸化炭素発生源となると考えられる。これらの有機化合物（および/あるいは他の酸化しやすい有機化合物）を削減あるいは除去するような電極処理操作が本発明の重要な特徴の一つである。

#### 【0062】

電極中に存在する酸化しやすい有機化合物の量を制限することにより、二酸化炭素の量を削減できる。このために、電極の一つあるいは両方を乾式処理で作成する手法、および/あるいは、酸化しやすい有機化合物を他の物質に置き換える手法が考えられる。例えば、電池製造に用いる電極に含有される酸化しやすい有機化合物の量を0.5重量%以下に制限する。20

#### 【0063】

ニッケル電極の乾式処理に関しては、本出願に組み込まれる、2005年3月1日出願の米国仮特許出願第60/657,825号「ニッケル亜鉛電極の製造法」に記載されている。乾式製造工程では、CMC等の流量制御剤が不要であり、湿式製造工程で通常用いられるような他の有機材料も不要となる。亜鉛電極の乾式処理に関しては、米国特許出願第60/657,825号に記載されている。少なくともニッケル電極を乾式処理で作成することにより、二酸化炭素発生源となる電池電極内に存在する有機化合物を除去あるいは大きく削減することができる。。30

#### 【0064】

亜鉛電極、あるいは、少なくとも亜鉛電極作成に用いる酸化亜鉛を電極作成前に加熱する処理も望ましい。この「焼成」処理は、米国特許出願第10/921,062号にも記載されているが、分散剤等の有機物質や炭酸塩を電極材から取り除くものである。これにより、問題を引き起こす可能性のある二酸化炭素発生源を除去あるいは少なくとも削減することができる。焼成条件は、処理すべき電極材の組成と量により異なる。例えば、作成した電極あるいは電極成分を150ないし320の温度範囲で約0.5時間から2時間焼成する。

#### 【0065】

処理に用いられる酸化しやすい有機材料を酸化しにくい材料に置き換えることにより、二酸化炭素発生や酸化しやすい有機材料の存在による悪影響を減らすことができる。セルロース系化合物の代わりに、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸塩、(PTFE等のフッ素化ポリオレフィンを含む)ポリオレフィン等の化合物を電極の一つあるいは両方の湿式処理における結合剤、分散剤、フロー剤等として用いることが望ましい。40

#### 【0066】

水酸化物減少の問題は、(電池における電解質総量が比較的低い)「密閉条件」で電池を作動させる場合に顕著である。本出願に組み込まれる、2005年4月26日出願の米国特許出願第11/116,113号「ニッケル亜鉛電池の設計」に記載されるように、様々な理由により、電池は密閉条件で作動させることが望ましい。密閉型電池では、通常、電池電極スタッフ内の空隙容積が完全に電解質によって充てんされることはない。これに対して、「開放型」電池では、空隙容積が完全に電解質によって充てんされ、電池には過剰の電解質が取り込まれることになる。例えば、電解質充てん後の密閉型電池の空隙容積は、充てん前の50

総空隙容積の約10%未満である。

#### 【0067】

電池の電解質は、ほとんど、より好ましくは、まったく炭酸塩を含有しないことが望ましい。炭酸塩は、電池内での水酸化物と二酸化炭素の反応生成物であり、電解質中に存在する場合には、電解質のイオン輸送能力を低下させる。前述したように、炭酸塩は、有機材料の酸化によって電解質中に取り込まれ、あるいは、電極作成時に用いられる材料に含有されている。市販されている酸化亜鉛の多くは、かなりの量の炭酸塩を含有している。例えば、陰極の作成時に用いられる酸化亜鉛には、約1重量%以下炭酸塩が含有される。また、電池作成前の電解質には、約1%未満の炭酸塩が含まれている。

#### 【0068】

ニッケル亜鉛電池の使用に伴い、水酸化物量がある程度減少すると考えられる。このため、通常の作動に伴い溶液から失われる電解質を考慮して、電池に存在する水酸化物の初期含有量を増やす。電解質中に存在する水酸化物濃度の好適な作動範囲がわかれれば、その作動範囲の上限あるいはそれよりもわずかに多い量に、水酸化物の処理機濃度を設定すればよい。電解質中に存在する水酸化物の初期濃度は7M以上であることが望ましい。電池サイクルの過程で生じる炭酸塩を測定する実験を行ったところ、最初の充電後に炭酸塩濃度は0.39Mまで上昇しており、150回以上の電池サイクル後には、この濃度は0.7M以上に增加了。

#### 【0069】

8.6Mの水酸化物と1.5Mのホウ酸塩を含有する電解質を用いたサブC型電池を約20サイクルさせた場合の炭酸塩濃度の増加を図7に示す。図示するように、炭酸塩濃度は、電池作成直後には、総アルカリ濃度の7%をわずかに超える程度であったが、200サイクル終了時には、総アルカリ濃度の約14%にまで上昇した。

#### 【0070】

##### 亜鉛腐食と電解質における亜鉛溶解度の低下：

放電時、亜鉛が酸化されて金属亜鉛が亜鉛(II)イオンとなり、亜鉛酸アニオン(例えば、 $Zn(OH_4)^{2-}$ )の形で電解質に溶解する。溶解した亜鉛の電極再析出が不均一であることに起因する形状変化や樹枝状結晶形成は、サイクル寿命に大きな影響を与える。

#### 【0071】

また、電解質における亜鉛溶解度を低下させる目的で、電解質に一種類あるいは複数種類の添加剤を加えるようにしてもよい。利用可能な添加剤の例としては、ホルムアルデヒド・スルホキシル酸、シュウ酸、オレイン酸、リン酸、ケイ酸、ステアリン酸、硫化物および炭酸の各アニオンが挙げられる。

#### 【0072】

亜鉛の腐食は、形状変化や樹枝状結晶の形成を引き起こすばかりでなく、水素の発生要因ともなる。電解質にインジウムを加えることにより、亜鉛腐食が抑制され、Eisenberg特許に開示される電解質以上にサイクル寿命を向上させることができた。溶液の総容積1リットルあたり約0.003モルないし0.01モルの濃度範囲で電解質にインジウムを加えることが望ましい。

#### 【0073】

##### 緩衝作用：

水酸化物濃度を管理し、亜鉛溶解と腐食を抑制することに加えて、電解質に含有されるホウ酸塩・リン酸塩の比率を調節することにより、電池のサイクル寿命や容量を向上することができる。

#### 【0074】

電解質に含有されるホウ酸塩、ヒ酸塩、および/あるいは、リン酸塩といった3価のアニオンが緩衝剤として機能する。このような緩衝作用は、(高アルカリ環境が望ましい)正極にも(低アルカリ環境が望ましい)陰極にも好ましく作用する。上記で引用したEisenberg特許は、電解質にホウ酸塩、リン酸塩、あるいは、ヒ酸塩を単独または組み合わせて使用することを開示しているが、本発明者らは、今回、ホウ酸塩とリン酸塩の濃度あるい

10

20

30

40

50

は比率を調製することにより特に好ましい性能が得られることを見出した。リン酸塩および/あるいはホウ酸塩の量を様々に変化させた電解質の実施例に関しては、別の項で説明した。

### 【0075】

#### 製造工程 :

本発明の電解質は、所望の量の水酸化物溶液にリン酸塩や他の成分を加えることにより作成される。加えた成分を溶かすために、溶液を例えば50から60に加熱してもよい。このように加熱することにより、インジウムのように溶解度の低い成分を添加する場合には特に、電解質の製造時間を短縮することができる。前述したように、アノード溶解等他の手法でインジウムを導入するようにしてよい。

10

### 【0076】

本発明の電解質を製造する手順の一例を以下に示す。

#### A. 組成 :

2.63リットルの高アルカリリン酸緩衝電解質の標準的な組成を以下に示す。

脱イオン水 : 試薬特級 967グラム 33.05%

水酸化カリウム溶液(45%KOH) 2196グラム 59.01%

水酸化ナトリウム(NaOH) 88.5グラム 2.38%

水酸化リチウム(LiOH) 25.2グラム 0.677%

フッ化カリウム(KF) 45.3グラム 1.22%

酸化亜鉛(ZnO) 4.8グラム 0.129%

20

リン酸ナトリウム( $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) 127.05グラム 3.41% ( $0.1\text{M PO}_4^{3-}$ )

硫酸インジウム( $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ ) 4.29グラム 0.115% (500 ppm In)

#### B. 混合手順 :

1. 後の工程においてバッチで添加するすべての成分を秤量する。

2. 1ガロンのプラスチック容器にKOH溶液を入れる。

3. 脱イオン水を75ないし85に加熱する。

4. 加熱した脱イオン水を容器に加える。

5. 攪拌機上に置いて、攪拌子を用いて、溶液の混合・攪拌を開始する。

6. 溶液を攪拌しながら、固体の成分を一種類ずつ加えていく。

a. 水酸化ナトリウムと水酸化リチウムを加え、溶解させる(透明な溶液になる)。

30

b. リン酸ナトリウムを加え、溶解させる(透明な溶液になる)。

c. 他の化合物を加える(KF、ZnO、インジウム)。

7. 容器にフタをねじ込んで空気が入らないようにして、加えた成分がすべて完全に溶けるまで、あるいは、最低5時間、マグネットイックスターラで攪拌・混合する。

8. 電解質をろ過し、混合攪拌をしても溶けなかったり、沈殿した固形物を除去する。

a. 吸引ろ過用のブフナー漏斗を準備する。

b. 真空ポンプとろ過装置を準備する。

c. 真空ポンプのスイッチをONにする。

d. 電解質溶液を漏斗に注ぐ。

e. 電解質溶液をすべてろ過した後、ろ液を集めて、適当なラベルを貼った容器に電解質を貯蔵する。

40

f. 新品のきれいなプラスチックびん(容積: 150-250ml)に30mlの電解質サンプルを入れる。

g. 真空ポンプのスイッチをOFFにする。

### 【0077】

#### 電池構造 :

図8Aおよび図8Bに、本発明の一実施例としての円筒型電池の主要構造を示す。図8Aは電池の分解組立図である。電極および電解質層を備える円筒体(ジェリーロール)801を準備する。陰極集電円板803と正極集電円板805とを円筒体801の両端に設置する。この陰極集電円板および陽極集電円板は、内部端子として機能し、陰極集電円板は陰極に電気的に

50

接続され、正極集電円板は正極に電気的に接続される。フタ809と缶体813が外部端子として機能する。陰極集電円板803には突起807が形成され、これにより、陰極集電円板803がフタ809に接続される。一方、正極集電円板805は、電気的に缶体813に接続される。図示した例では、陰極集電円板803と正極集電円板805には複数の孔があけられており、ジェリーロールとの接合を容易にし、および/あるいは、電池のある部分から別の部分への電解質の移動を容易にする。あるいは、複数の孔の代わりに、接合および/あるいは電解質分配を容易にする目的で、各集電円板に（放射方向あるいは円周方向に）長孔をあけたり、溝を切ったりしてもよい。図8Aおよび図8Bに示す電池は、通常のNiCd電池とは極性が逆になつておる、フタが陰極に缶体が正極になつておる。玉縁部815にはめ込まれたガスケット811により、フタ809と缶体813とが電気的に絶縁される。

10

## 【0078】

本発明の技術は、様々な大きさや構造のニッケル亜鉛電池に適用可能である。例えば、本発明の電解質を、図8Aおよび図8Bに示した円筒形電池のみでなく、比較的小型の角型電池や様々な非携帯用途のもっと大きな電池にも用いることができる。

## 【0079】

結語：

以上、本発明並びにその好適な実施例を説明してきたが、本発明の実施に当たっては、当業者には自明のことであるが、本発明の範囲内で、様々な変形・変更可能である。本出願で引用した文献の開示は、すべて、あらゆる目的で、引例として本発明に組み込まれる。

20

## 【図面の簡単な説明】

## 【0080】

【図1A】電解質中のアルカリ度の変化に対する亜鉛溶解度の変化を示すグラフである。

【図1B】、電解質中のホウ酸塩濃度の変化に対する亜鉛溶解度の変化を示すグラフである。

【図2A】リン酸含有電解質とホウ酸含有電解質の低温における抵抗を示すグラフである。

## 【図2B】KOH溶液における遊離KOH濃度に対する伝導度を示すグラフである。

【図3】リン酸緩衝電解質あるいはホウ酸緩衝電解質を用いてサブC型ニッケル亜鉛電池を作成した場合の室温における1ボルト定電圧放電の結果を示すグラフである。

30

【図4】リン酸緩衝電解質あるいはホウ酸緩衝電解質を用いてサブC型ニッケル亜鉛電池を作成した場合の-26℃における1ボルト定電圧放電の結果を示すグラフである。

【図5A】10アンペア定電流放電のサイクル実験を行い、50サイクルごとに周期的に20アンペア定電流放電を組み合わせた場合の、リン酸電解質電池とホウ酸電解質電池のサイクル寿命と容量の比較を示す図である。

【図5B】30アンペア定電流放電のサイクル実験を行った場合の、リン酸電解質電池とホウ酸電解質電池のサイクル寿命と容量の比較を示す図である。

【図6A】ホウ酸緩衝電池とリン酸緩衝電池の-10℃の低温における容量を示す図である。

【図6B】ホウ酸緩衝電池とリン酸緩衝電池の-18℃の低温における容量を示す図である。

40

【図7】サブC型電池の複数サイクル間での、本発明のアルカリ電解質における炭酸塩濃度の変化を示すグラフである。

## 【図8A】本発明の一実施例としての電池の分解組み立て図である。

## 【図8B】図8Aに示す電池の断面図である。

【図 1 A】

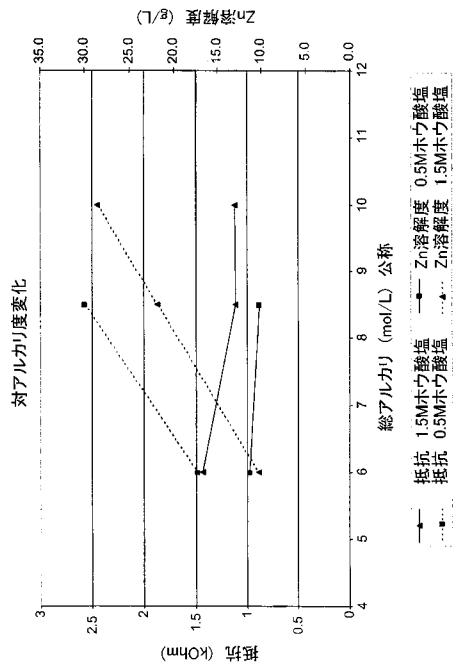


FIG. 1A

【図 1 B】

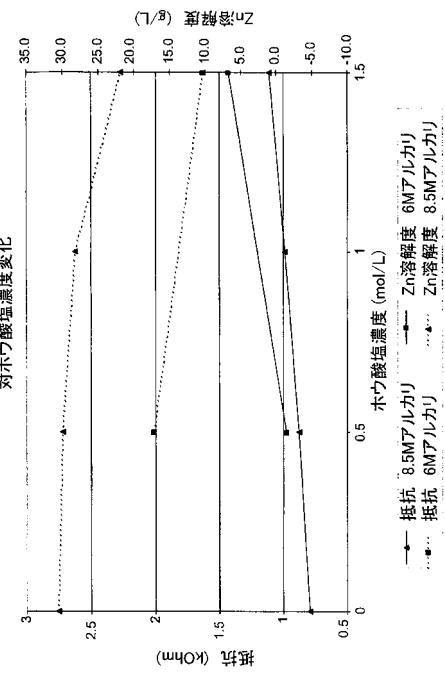


FIG. 1B

【図 2 A】

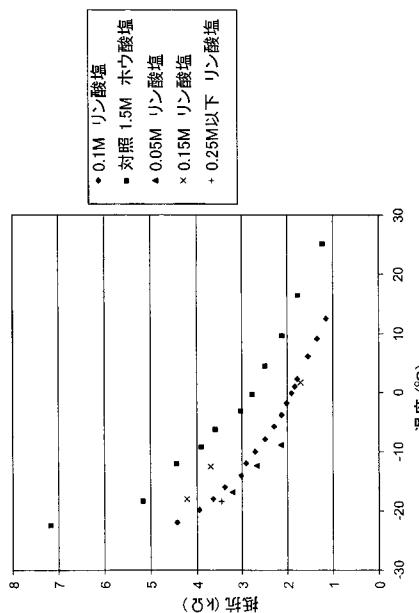


FIG. 2A

【図 2 B】

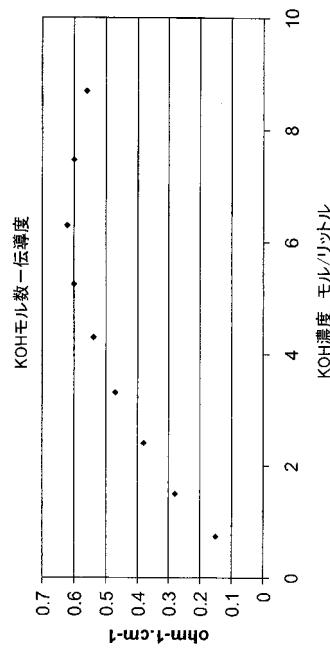
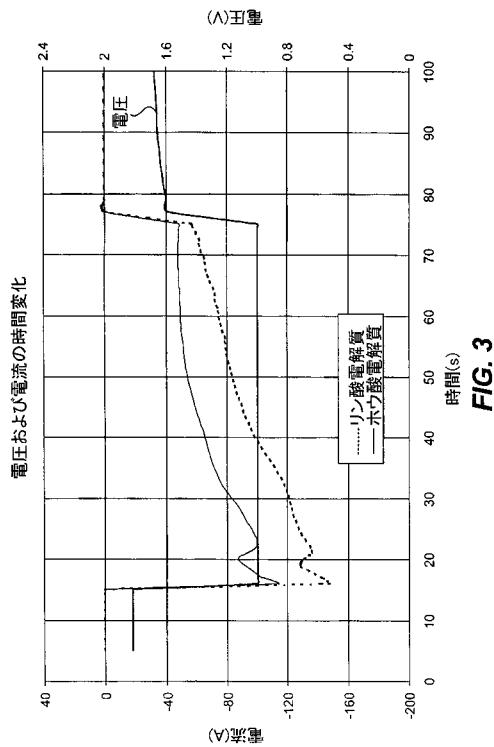
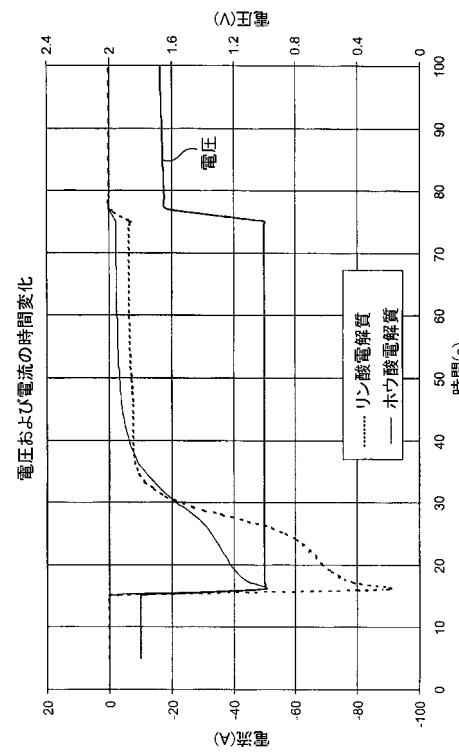


FIG. 2B

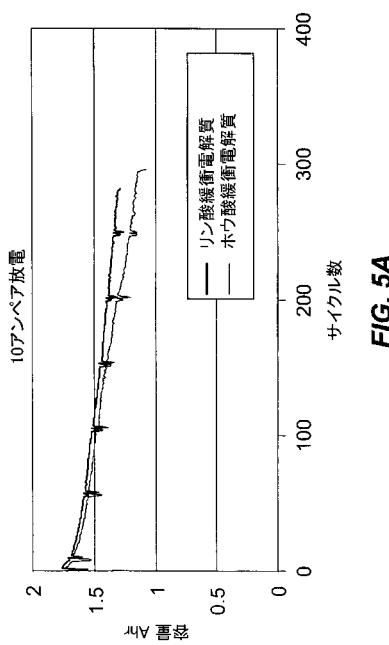
【図3】



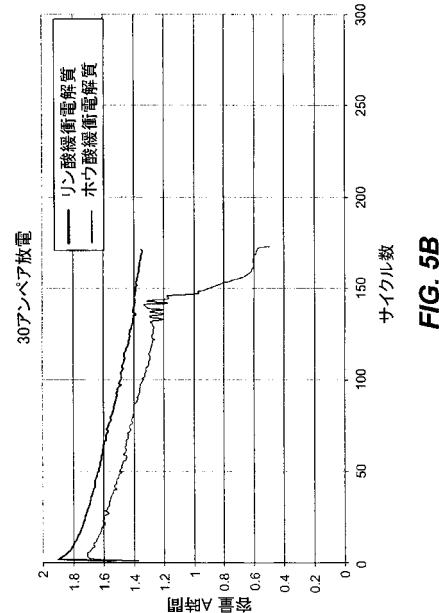
【図4】



【図5A】



【図5B】



【図 6 A】

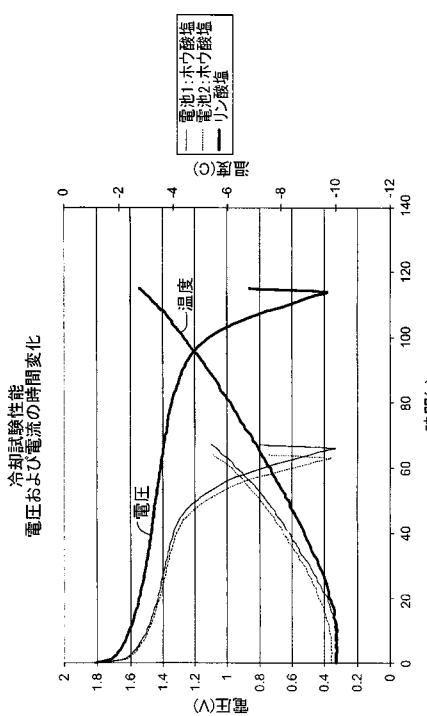


FIG. 6A

【 图 6 B 】

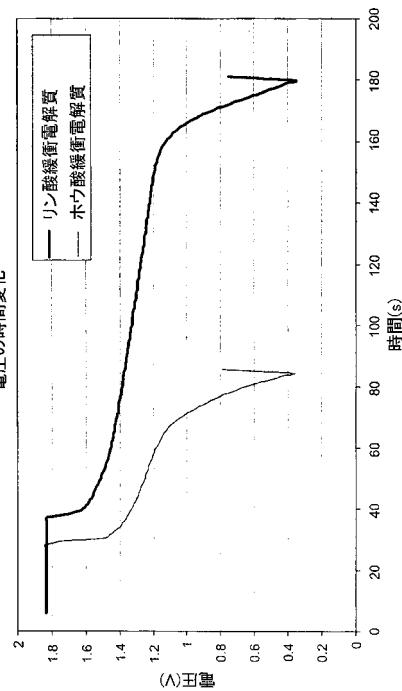


FIG. 6B

【図7】

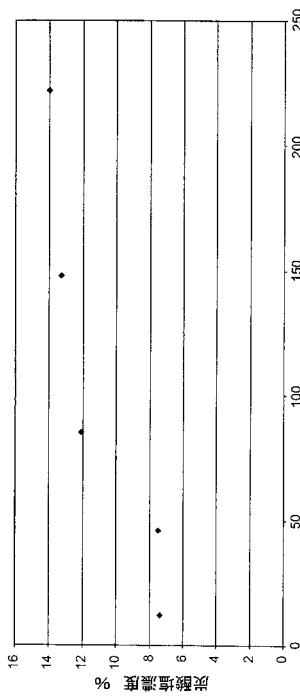


FIG. 7

【図 8 A】

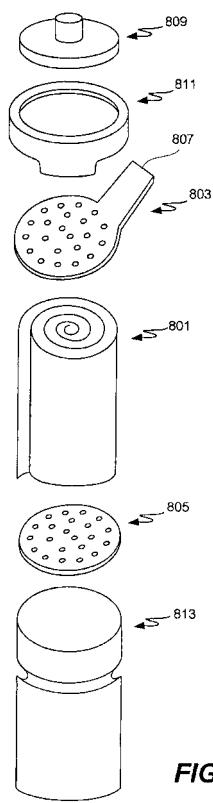
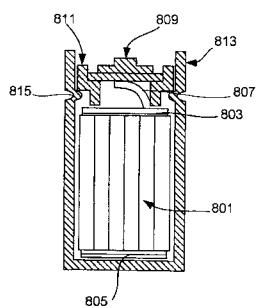


FIG. 8A

【図 8 B】

**FIG. 8B**

---

フロントページの続き

(72)発明者 サマレシュ・モハンタ

アメリカ合衆国 カリフォルニア州92121 サン・ディエゴ, ウィンドワード・リッジ・ウェイ, 6546

審査官 富士 美香

(56)参考文献 特開2005-203369(JP,A)

特開平08-185856(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 10/30

H01M 4/52