

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4416320号
(P4416320)

(45) 発行日 平成22年2月17日 (2010.2.17)

(24) 登録日 平成21年12月4日 (2009.12.4)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 M 4/62 (2006.01)

H O 1 M 4/62 C

C O 1 B 31/04 (2006.01)

C O 1 B 31/04 I O 1 B

H O 1 M 4/06 (2006.01)

H O 1 M 4/06 E

請求項の数 12 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2000-527145 (P2000-527145)
 (86) (22) 出願日 平成11年1月6日 (1999.1.6)
 (65) 公表番号 特表2002-500428 (P2002-500428A)
 (43) 公表日 平成14年1月8日 (2002.1.8)
 (86) 国際出願番号 PCT/US1999/000270
 (87) 国際公開番号 WO1999/034673
 (87) 国際公開日 平成11年7月15日 (1999.7.15)
 審査請求日 平成17年12月1日 (2005.12.1)
 (31) 優先権主張番号 60/072,269
 (32) 優先日 平成10年1月7日 (1998.1.7)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (31) 優先権主張番号 09/213,544
 (32) 優先日 平成10年12月17日 (1998.12.17)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 397043422
 エバレダイ 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
 (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 100082005
 弁理士 熊倉 禎男
 (74) 代理人 100065189
 弁理士 宍戸 嘉一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 強化グラファイトを組み込んだ正極を有するアルカリ電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

活性材料と、膨張グラファイト粒子を含む電気伝導性カーボン材料とを有する正極を含んでなる電気化学的電池であって、前記膨張グラファイト粒子が、2.7～3.1ml/gの範囲の灯油吸収値を有し、膨張グラファイト粒子が17～32μmの平均粒子サイズを有することを特徴とする電気化学的電池。

【請求項 2】

膨張グラファイト粒子が40～85μmの範囲の d_{90} 値を有する、請求項1に記載の電気化学電池。

【請求項 3】

膨張グラファイト粒子が3～9μmの範囲の d_{10} 値を有する、請求項1または2に記載の電気化学電池。

【請求項 4】

膨張グラファイト粒子が、少なくとも18m²/gの対質量比表面積を有する、請求項1～3のいずれか1項に記載の電気化学電池。

【請求項 5】

膨張グラファイト粒子が0.09～0.14g/ccのタップ密度を有する、請求項1～4のいずれか1項に記載の電気化学電池。

【請求項 6】

膨張グラファイト粒子が0.07g/ml以下のスコット密度を有する、請求項1～5のいずれ

か 1 項に記載の電気化学電池。

【請求項 7】

正電極の活性物質が主として二酸化マンガンを含む、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の電気化学電池。

【請求項 8】

膨張グラファイト粒子が天然グラファイト起源である、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の電気化学電池。

【請求項 9】

膨張グラファイト粒子が正極の 3.2 ~ 6.25 質量 % を占める、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の電気化学電池。

10

【請求項 10】

活性物質、および、強熱減量による測定で 99.9 パーセントよりも高い純度を有する膨張グラファイト粒子を含む導電性カーボン材料を含む陽電極を有する、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の電気化学電池。

【請求項 11】

グラファイト粒子が 99.95 % よりも高い純度を有する、請求項 10 に記載の電気化学電池。

【請求項 12】

膨張グラファイト粒子中のアンチモン、ヒ素、モリブデン、バナジウム、クロム、鉄、銅、スズの総量が 170ppm 以下である、請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の電気化学電池。

20

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、電気化学的電池に係り、特に、二酸化マンガんと、伝導性マトリックスを形成するための伝導性カーボン材料との混合物で形成されたカソードを有するアルカリ電気化学的電池に関する。

典型的なアルカリ電気化学的電池は、円筒状のスチール缶を有し、このスチール缶の内面に形成された活性物質としての二酸化マンガンを含有するカソードを有する。亜鉛粉末及びバインダーを有するアノードは、電池の中心部分に施されている。隔離板がアノードとカソードとの間に配置され、アルカリ電解質がアノード、カソード、及び隔離板を連絡している。伝導性アノード集電器は、通常アノードの活性物質中に挿入され、カバー及びシールアセンブリがスチール缶の開口端を閉鎖している。

30

【0002】

従来のアルカリ電池では、カソードは正極として構成され、アノードは負極として構成されている。カソードは、通常、カソード活性物質としての電解質二酸化マンガ、電気伝導性材料としてのグラファイト、水酸化カリウム溶液、及び脱イオン水を含む。二酸化マンガンは非常に低い比導電率を有するので、伝導性グラファイトを加えてスチール缶とカソード活性物質との間の電気伝導性を高めることもある。結果として、伝導性グラファイトは、活性二酸化マンガ粒子全体及びスチール缶に電気伝導性マトリックスを与える。

【0003】

40

アルカリ電池の設計における主要な目標は、電池の実用性能を高めることである。実用性能は、所定の荷電下で、電池がその意図した目的のためにもはや利用できないとみなされる特定の電圧まで放電するのにかかる時間の長さである。実用性能を高めるために取られる 1 つのアプローチは、電池の内容積を増やして、電池内で利用できる活性物質の量を増やすことである。しかし、スチールの外寸は、一般に商業的な拘束によって決まっており、特定サイズの電池内の活性物質の量を増やす能力は制限されている。

【0004】

電池内で、カソード活性物質と混合された高含量のグラファイトは、カソードの電氣的伝導性を向上させることができる。しかし、多量のグラファイトは、より大きな電圧をも消費し、順次、カソードで使用できる二酸化マンガ活性物質の量を減少させ、その結果電

50

池の放電容量の減少を導いてしまう。他方、グラファイトの量を減らすと、使用可能な活性二酸化マンガンの量を増加できるが、カソードの内部抵抗の増加を導き、電池の放電性能を低減させる。従って、電池のカソード内に含有される伝導性材料と二酸化マンガ活性物質との比率の好適な妥協点を得ることが必要である。

【0005】

電気化学的電池の、特に高放電率における電気化学的電池の放電特性を改善するために種々の試みが為されている。二酸化マンガンの伝導率は、相対的に低いので、グラファイト及び/又はアセチレンブラックのような補助的な伝導剤が、よく他のカソード成分と混ぜられる。しかし、グラファイト及びアセチレンブラックは、容積の大きな消費及び高い吸収特性を含め、本質的な欠点を有している。

10

さらに、電池のカソードに使用されている従来の伝導性添加剤は、高濃度の不純物を含み、ガス発生の増加をきたす。水素の過剰なガス発生が電池の性能を減じることは周知である。従って、電池内のガス発生を最小にすることが望ましい。このような添加剤で実用性能が増加するにもかかわらず、依然として実用性能を高める新規な方法を見つける要望が、電池設計者の主要な目標のままである。

【0006】

0.5~15 μ mの平均粒径を有する膨張グラファイト(expanded graphite)は、二酸化マンガカソードを有するアルカリ電池に有利に取り込まれるとして、US-A-5,482,798に開示されている。

今や、驚くべきことに、アルカリ電気化学的電池の実用性能は、電池のカソード中に特定の性質を有する伝導性の膨張グラファイト粒状材料を取り込むことによって改善できることがわかった。

20

従って、第1の観点では、本発明は、活性物質と、膨張グラファイト粒子を含有する電気伝導性カーボン材料とを有する正極を含んでなる電気化学的電池であって、膨張カーボン粒子が、2.2~3.5ml/gの範囲の灯油吸収値を有することを特徴とする電気化学的電池を提供する。

【0007】

さらに一般的には、低体積を占める伝導性マトリックスを与えるための膨張グラファイト粒子を含んでなる電気伝導性カーボンと併用された、電解質二酸化マンガンのような活性カソード材料を含んでなる電気化学的電池用のカソードであって、前記膨張グラファイト粒子が、好ましくは2.2~3.5ml/gの範囲の灯油吸収値を有する、電気化学的電池用のカソードが提供される。本発明のカソードは、アルカリ電極を有する電気化学的電池での使用に特に利用される。

30

【0008】

別の観点では、本発明は、活性物質と、強熱減量によって測定される純度が99.9%以上、好ましくは99.95%以上の膨張グラファイト粒子を含有する電気伝導性カーボン材料とを有する正極を含んでなる電気化学的電池を提供する。

本発明の一観点による電気化学的電池のカソードは、低体積を占める伝導性マトリックスを与えるための膨張グラファイト粒子を含んでなる電気伝導性カーボンと併用された、電解質二酸化マンガンのような活性カソード材料を含む。該膨張グラファイト粒子は、好ましくは質量比に対する平均表面積が少なくとも18m²/gであり、平均粒径が17~32 μ mの範囲であり、かつ灯油吸収が2.2~3.5ml/gの範囲である。本カソードは、特にアルカリ電極を有する電気化学的電池での使用に利用される。

40

【0009】

本発明の電池は、特有の特徴を有する膨張グラファイトを利用する。本質的に、グラファイトは、膨張され、選別されて所望の最終結果を達成するが、平坦な粒子というよりはカップ形状に特徴があるようである。このような粒子は、電極の二酸化マンガとよりよく接触できるようであり、より伝導性を与え、よって必要なグラファイトの量を低減できる。その結果生じた体積は、代わりに活性物質によって占有されうるので、性能及び実用寿命が高まる。

50

本発明のグラファイトは、特有の物理的特徴を有する。特有の特徴が存在することを条件として、グラファイトが有用である。これら特徴は、グラファイトを定義する必要はないが、それらの特性である。特に、灯油吸収試験は、従来グラファイトに適用されていないかったが、好適なグラファイトは、通常2.2~3.5ml/gの灯油吸収を有する。

【0010】

グラファイトを個別に、又はいずれかの組合せによって特徴づけるのに使用できる他の特徴は、重要性の高い順に：平均粒径(d_{50})； d_{90} 粒径；質量比に対する表面積(BET比表面積)；タップ密度；及びスコット密度である。 d_{10} 粒径も有用な測定値であり、特に d_{50} 及び/又は d_{90} の測定値と併用される。

添付図面について、本発明をさらに説明する。

10

【0011】

ここで、図1には、円筒状のアルカリ電気化学的電池10の斜断透視図が示されている。アルカリ電池10は、円筒形で1つの開口端を有するスチール缶を含む。スチール缶12の端部を除くスチール缶12の外面の周囲に金属化プラスチックフィルムラベル14が形成されている。スチール缶12の閉鎖端に、好ましくはメッキスチールで形成された正極カバー16がある。フィルムラベル14は、正極カバー16の周縁を覆って形成されている。

【0012】

好ましくは二酸化マンガ、グラファイト、45%水酸化カリウム(KOH)、脱イオン水、及び伝導性缶コーティングの混合物で形成されるカソード20は、スチール缶12の内側面に形成されている。さらに、任意にバインダーをカソード混合物20に添加してよい。隔離板22は、好ましくは電池内のいかなる固体粒子の移動も妨げると共に電気を絶縁する不織布で形成され、カソード20の内面の周りに配設される。水酸化カリウムで形成された電極24は、隔離板22の内側に配設される。アノード18は、好ましくは垂鉛粉末、ゲル化剤、及び他の添加剤から形成され、黄銅で形成されうる集電器26に接触して電極24内に配設される。従って、カソード20は電池の正極として構成され、アノード18は電池の負極として構成されている。

20

集電器26は、負極カバー36に接触している。スチール缶12の開口端にナイロンシール30が形成されて、スチール缶12に含有される活性成分の漏れを防止している。負極カバー36は、好ましくはメッキスチールで形成され、集電器26に接して配設される。負極カバー36は、ナイロンシール30によってスチール缶12から電氣的に絶縁されている。

30

【0013】

本発明のカソード20は、電解質二酸化マンガ(EMD)のような活性カソード材料を含む。さらに、カソード20は、ここでは膨張グラファイトと呼ばれる伝導性カーボン材料を含み、二酸化マンガ粒子間及び二酸化マンガとスチール缶との間のカソード20内に伝導性マトリックスを与え、電気化学的電池10の実用性能を高める。

本発明のカソード20は、好ましくは電解質二酸化マンガ(EMD)粒子を活性カソード材料として利用する。電解質二酸化マンガは、比較的比伝導率が低く、それゆえ、通常、伝導性材料が、電解質二酸化マンガ粒子と共にカソード20に加えられる。本発明に従い、電解質二酸化マンガに、カソード抵抗を低くし、かつカソード20内の電気伝導性を強化するような量の伝導性材料を添加して、より多量の二酸化マンガを許容して、電池の実用性能を高める。

40

【0014】

本発明に従い、伝導性材料として膨張グラファイト粒子がカソード20に添加される。ここで、膨張グラファイトは、結晶格子が膨張されたグラファイトである。例えば、酸/酸化剤を取込んだ後の熱処理を含め、グラファイトを膨張させる多くの公知の方法がある。膨張グラファイトが、電気伝導性材料として、通常従来のグラファイトに必要とされるより少ないが、十分な伝導性及びカソード成形性を与える量で添加されることによって、特に高放電率用途において、全体的な電池性能を高めることができる。アルカリ電池のカソ

50

ード 20 に膨張グラファイトを使用すると、結晶グラファイトを含む従来のカーボンに比し、全体的な見掛けカソード抵抗率がずっと低くなる。さらに、膨張グラファイトは、アルカリ電池 10 のカソード 20 の一般的な既定容積内に、より多くの電解質二酸化マンガンの使用を許容する。

【0015】

図 2 は、電池 10 のカソード 20 の膨張グラファイトの製造方法及び使用方法を示す。一実施形態によれば、膨張グラファイト添加材は、好ましくは天然グラファイトを含み、まず化学的に処理され、加熱されて次のプロセスで記載されるような大きさに膨張する。天然グラファイトは、通常、工程 42 によって地球から採掘され、工程 44 で高純度に精製される。精製プロセスは、US-A-3,807,961(Markel)に開示されているような、又は連続浮遊選鉱及び化学処理のような他の技法による熱処理プロセスを含む。工程 46 で、高純度グラファイトは、好ましくは、各グラファイト層が硫酸及び硝酸に浸るまで硫酸及び硝酸に浸漬される。代わりに、グラファイトの酸処理に過酸化水素及びクロム酸を使用して

10

【0016】

好ましくは真空含浸によって、グラファイト層が酸浸漬されると、グラファイトは、工程 48 に示されるように熱処理に供される。グラファイト層の膨張の程度は、時間及び温度の調節を注意深く行うことによって調節できる。加熱プロセスは、好ましくは酸処理されたグラファイト材料を即座に、約 1000 の加熱炉に、約 2 ~ 10 分間、グラファイトの大きさが膨張して離層するまで入れることを含む。該熱処理には、850 ~ 1100 の範囲の炉温度が好適である。この熱処理プロセスは、グラファイトをその元の厚さの約 300 倍に膨張させて、縮緬の波状面にする。生成した膨張グラファイト層は、通常従来の膨張されていない結晶グラファイト層よりもかなり薄い。

20

【0017】

方法論 40 の加熱プロセス後、工程 50 で示されるように、膨張グラファイトは圧縮される。圧縮された膨張グラファイトを洗浄し、この時点で乾燥してもよい。次に、圧縮された膨張グラファイトは、ジェットミルを用いて製粉プロセスに供される。製粉された膨張グラファイトは、工程 52 に示されるように、17 ~ 32 μm の範囲の平均粒径を有することが好ましい。ここで、平均粒径は、 d_{50} 平均粒径を意味し、Microtrac 全範囲分析計で測定できる。全分布の 90 % がそれ以下である粒径を d_{90} 値、全分布の 10 % がそれ以下である粒径を d_{10} 値という。製粉プロセスが完了したら、工程 54 に示されるように、膨張グラファイトを二酸化マンガン及び他の添加剤と予備混合して、電池 10 のカソード 20 を形成してよい。カソード混合物は、好ましくは電池 10 のスチール缶 12 内に配置され、電池 10 は、好ましくは公知の衝撃成形又はリング成形法によって組み立てられる。

30

【0018】

方法 40 は工程 55 に進み、カソード衝撃成形電池組立法によって、カソード混合物が缶に加えられる。工程 56 経由で、公知の衝撃成形法によって、カソード混合物が衝撃成形される。これは、通常、缶の長軸方向に強制的に作動される円筒状ラムロッドを用いて、カソード混合物を充填することを含む。これは、全混合物を加えて続いてラムロッドでカソード混合物を充填するか、経時的にいくらかの混合物を添加してその後ラムロッドで充填してもよい。いずれにしても、ラムロッドが、カソード混合物内の中心に配置されるアノードキャビティを形成する。

40

【0019】

カソードリング成形法によれば、方法 40 は工程 57 に進み、カソード混合物がリングに成形される。リング成形カソードを形成するプロセスは、通常正確に測った電荷のカソード混合物をリング形状のダイセットに添加して、ダイ圧力でリングの形にカソード混合物を成形することを含む。カソードリングを成形して電池缶に挿入するプロセスは、技術的に広く知られている。次に、工程 58 により、1 又は 1 以上のリング成形されたカソードリングは、スチール缶に挿入される。これは、定数の 1 以上のカソードリングをマンドレ

50

ル上に装填し、そのマンドレルを缶中に下ろし、カソードリングを上から一撃して缶中に押し込むことによって行うことができる。特定の電池に挿入されるカソードリングの数は、電池の大きさによって変わる。例えば、A A A - 及び A A A A - 型アルカリ電池の場合は、3又は4個のカソード成形リングが、それぞれの電池のカソードを形成するのに適切である。一端挿入されると、工程59で、カソードリングは一緒に圧縮されて、リングが緻密に合わされ、他方のトップに積み重ねられ、缶の内壁の周りに配置される。

【0020】

例証目的のために、本発明に使用する膨張された、高度な層状のグラファイト製品の製造方法を、以下に詳細に記載する。本方法は、層状グラファイトの好適な出発原料の供給；グラファイト層間化合物(G I C)による出発原料のインターカレーション；熱膨張グラファイトを得るためのG I Cの膨張；及び粒径の高度な均一性、高い見掛け体積、及び質量比に対する高い表面積を有する離層された、剥離グラファイト製品を得るための熱膨張されたグラファイトのエア製粉；を必要とする。

出発原料は、好ましくはある程度の三次元秩序を有する、天然の鉱物薄片グラファイト又は合成グラファイト、すなわち高配向性熱分解性(highly oriented pyrolytic)グラファイト(「H O P G」)である。グラファイトの三次元秩序の程度は、X線回析(「X R D」)によって確認できる。X R Dパラメーターは、 L_c と言われ、X R D解析に基づき、本発明の方法に最も適したグラファイトは、2.000 (0.2000nm)を超え、好ましくはそれ以上の L_c 値を有する。

【0021】

好ましい方法では、出発原料は、通常モザンビークで採掘されるような天然の薄片グラファイトであり、最小限レベルの純度99.9 L O I (強熱減量)に加工され、約-20メッシュ~+60メッシュ、好ましくは約30メッシュ~70メッシュ(200~600 μ m)のグラファイト粒径を有する。このような天然の薄片グラファイトは、イリノイ、シカゴのSuperior Graphite Co.から2901グレードグラファイトとして入手できる。

精製された出発原料は、グラファイト構造の積層の間に挿入するG I Cでインターカレートされる。これを遂行する多種多様な方法がある。典型的には、グラファイト粒子は、高濃度の硫酸と硝酸の組合せのような強酸化酸で処理される。挿入酸として硫酸を使用する場合は、グラファイトを処理する酸の硫酸含量は、少なくとも2.0質量%、好ましくは3.0%程度であるべきである。好ましいインターカレートされたグラファイトは、コネチカット、ダンブリーのUCAR Carbon Company製の酸処理された化学的薄片グラファイトであり、硫酸及び硝酸でインターカレートされた天然のグラファイトである。好ましい薄片グラファイトのインターカレーション後の加熱減量は、好ましくは約12質量%~22質量%である。

【0022】

次に、インターカレートされたグラファイトを処理してG I Cを形成して、個々の粒子の積層を分離させ、アコーディオン様の立体配置にグラファイトを膨張させる。グラファイトを酸インターカレートする場合は、膨張は、インターカレートされたグラファイトを急速に約850 ~1,000 の温度に加熱する。このような加熱は、インターカレートされたグラファイトを火炎で直接加熱することによって、インターカレートされたグラファイトを熱面に置くことによって、赤外線加熱エレメントを用いて、誘導加熱等のようないずれの方法で行ってもよい。インターカレートされたグラファイトは、熱膨張されて通常元の体積の125倍以上に膨張され、約250ml/g以上の見掛け体積を有し、35m²/g以上の対質量比表面積を有する。

【0023】

グラファイトが適切にインターカレートされ剥離された後、グラファイトをエア製粉に供し、さらに膨張グラファイトを離層させ、分離させる。これによって微細グラファイトが得られ、同一粒径に製粉されているが、インターカレート及び膨張されていない同一原料よりも実質的に高い比表面積を示す。膨張グラファイトは流体エネルギー型アトリションミル又はエアミル内で製粉される。好ましい方法では、平面構成又は「パンケーキ型」

エアミルを用いて平均粒径約 $30\ \mu\text{m}$ で、対質量比表面積が $18\ \text{m}^2/\text{g}$ 以上の製品を製造する。

【0024】

膨張グラファイトを製造するための膨張又は剥離及び製粉工程は、以下の工程を包含する。インターカレートされたグラファイト薄片(好ましくは上記に合致する薄片グラファイト)は、薄片フィーダー中に落とされ、薄片グラファイトは、ガス炊きか焼/炉の炎に連続的に供給され、インターカレートされた薄片を、1分未満で、少なくとも約870 (1,600°F)の温度に加熱する。実際には、インターカレートされたグラファイト薄片は、か焼炉に約150lb/hr(68kg/hr)の割合で供給される。

か焼炉中、インターカレートされたグラファイト薄片は、好ましくは膨張して、少なくとも250ml/gの見掛け体積及び約 $35\ \text{m}^2/\text{g}$ の対質量比表面積を有する熱膨張グラファイト薄片又はウォームを形成する。熱膨張グラファイトは、か焼炉を出て、サイクロンに入り、熱膨張グラファイト薄片を同調バーナーガスから分離する。熱膨張グラファイト薄片は、サイクロンの底面から第2の薄片フィーダーに落ち、一方、か焼炉から排出されるガスは、サイクロンの上部から気体洗浄装置に出る。

【0025】

薄片フィーダーから、熱膨張グラファイト薄片がエアミルに供給される。エアミルは、ポジティブフィード誘導システム、粉碎及び分類(「類別」)チャンパー、及び単流を包含する。類別チャンパーに入る熱膨張グラファイト薄片は、循環流体(エア)の流れによって同調され、ジェット作用により、熱膨張グラファイト粒子は粒子間衝突によって分解される。遠心力によって、より大きく、重い熱膨張グラファイト薄片は類別チャンパーの外周方向に移動させられ、それらはジェット気流中に再び誘導されてさらに粉碎される。微細粒子はミルの出口に移動する。

【0026】

実際には、エアミルはAljet 24インチ(610mm)平面構成アトリションミルであり、熱膨張グラファイト薄片を約120lb/hr(54kg/hr)の割合で処理して、約0.050g/cc(又は200ml/g)の見掛け体積、少なくとも約 $18\sim22\ \text{m}^2/\text{g}$ の対質量比表面積、及び約 $30\ \mu\text{m}$ の平均粒径を有する熱膨張グラファイト薄片を生成する。エア製粉された熱膨張グラファイト薄片についてのこれらの特性は、熱膨張グラファイト薄片が製粉される割合を調整することによって変化しうる。ミルに過剰供給すると、粗い熱膨張グラファイト薄片となり、不十分な供給の場合は、より微細な熱膨張グラファイト薄片になる。

【0027】

エア製粉された熱膨張グラファイト薄片は、第2サイクロンを通過し、所望質量の製粉化熱膨張グラファイト薄片を分離して完成品ビン中にそれらを蓄積させる。望ましくない熱膨張グラファイト薄片又は「微細品」は、サイクロンからバグハウスに排出され、微細品は「廃棄物」ビンに蓄積される。所望の膨張グラファイト粒子は、本発明の電池のカソードに使用される。

【0028】

本発明の膨張グラファイトの主要な特徴の1つは、その粒子形状であり、低質量パーセントのカーボンを含有するアルカリ電池カソードの達成を可能にする。ここで、図3には、走査電子顕微鏡(SEM)で撮った5000倍に拡大された写真で、上述のプロセスによって製造された膨張グラファイトが示されている。膨張グラファイトの結晶は、カップ又は野球グラブ型の立体配置を有している。これは、従来の結晶グラファイトが通常平坦な層状面を有するのと対照的である。

【0029】

カップ型の立体配置は、平坦な結晶グラファイトが理論的にその表面上に電解質二酸化マンガン粒子とのただ1つの接触点を有するのに対して、膨張グラファイト粒子に、従来の平坦なグラファイトよりも電解質二酸化マンガン粒子との多くの接触点を持たせ、これによって膨張グラファイト粒子は、より低い全接触抵抗を与えるという利点を有すると考えられる。

【0030】

膨張グラファイト粒子に与えられた複数の接触点は、電気的接触を高めるので、電池10のカソード20で必要な量のグラファイトを低減させる。膨張グラファイト粒子に認められる複数の接触点は、二酸化マンガン粒子間に多数の伝導通路を許容するので、代替の電気伝導通路を利用可能にする。このことは、酸化又は電気的不連続性が1以上の電流通路で発生する場合に、特に有利である。さらに、膨張グラファイト粒子は、電解質の保持を向上させる。

膨張グラファイト粒子が形成され製粉されるとすぐ、以下のように電解質二酸化マンガンを混合されてカソード20を形成する。1の二酸化マンガンは、特に膨張グラファイトの粒子形状及び大きさによって、他の粒子よりもカップ形状の膨張グラファイト粒子とよく適合するので、膨張グラファイトを用いて、使用する電解質二酸化マンガンに基づく異なった伝導率を有するカソード混合物を形成しうる。

10

【0031】

電解質二酸化マンガン及びカップ形状の膨張グラファイト粒子を、一緒にミキサーで短時間高強度で混合する。ミキサーは、日本のFukae Powtec株式会社によって製造販売されているFSシリーズモデル番号LFS-GS-2Jでよく、特有形状のドラムの側面に材料を押し出す垂直方向の攪拌ブレードを有するブレンダーを有している。ミキサーのドラム側面に、実際の混合を行う小さい、高速チョッパーブレードがある。ドラムの設計により、添加された粉末の全部をブレンドすることさえできる。電解質二酸化マンガン及び膨張グラファイト粒子は、3～7分の時間で、攪拌ブレードの速度250～1000RPM、かつチョッパーブレードの速度680～2500RPMでミキシングすることが推奨される。ミキシングを延長すると微細に粉砕された膨張グラファイト粒子となり、電気抵抗率が増大する。

20

上述のミキシング法により、好ましくは特定のシーケンスが続く。最も重い材料、具体的には電解質二酸化マンガンを、まずミキサーに加え、次いで膨張グラファイト粒子のような軽量の材料を加える。適度に混合すると、電解質二酸化マンガン及び膨張グラファイト材料は、引き続き取扱いの際に分離しないだろう。

【0032】

一実施形態によれば、電池のバルクカソードは、好ましくはカソードの全質量に対して3.2質量%～6.25質量%の範囲の量の膨張グラファイトを含有し、さらに詳しくはカソードの全質量に対して約5質量%を含有する。このことは、従来の電池が一般に同一のカソードサイズ及び構成について全カソードの質量に対して8質量%～10.5質量%の量の従来の合成グラファイトを必要とするのと対照的である。従って、膨張グラファイトを使用すると、アルカリ電池に現在用いられている従来のグラファイトより少ない体積及び質量の消費ですむ。低体積の伝導性材料を使用した結果として、カソード内に付加的な使用可能な容積が残り、添加される電解質二酸化マンガン又は他の活性カソード材料を利用して、特に高率の実用用途のために、電池の実用性能を高めることができる。

30

【0033】

図4には、種々の膨張グラファイト材料についてのフラデッド半電池試験(flooded half-cell testing)の測定結果が示されている。半電池構成は、フラデッド電解質条件における0.5グラムのカソードペレットの試験を含む。100mA/gの電解質二酸化マンガンの放電は、現在の標準サイズAA電気化学的電池についての約1000mAの定電流放電に相当する。カソード混合物中の電解質二酸化マンガン：カーボンの質量比20：1を使用し、該混合物中の4.8質量%のカーボンに相当する。

40

【0034】

総じて、本発明の膨張グラファイトは、Microtrac全範囲分析計で測定した場合、約23.6 μ mの d_{50} 平均粒径を示した。Microtrac全範囲分析計の読みは、 d_{50} 平均粒径及び d_{90} 及び d_{10} 値を与える。好適なMicrotrac全範囲分析計は、Microtrac Inc.で製造販売されているモデル番号9200シリーズである。また、Microtrac全範囲分析計は、最初に、測定粒子の表面積及び周囲を計算し、それから体積を計算できる。さらに、Microtrac全範囲分析計は、測定粒子の平均体積及び平均表面積を測定する。本発明によれば、Microtrac

50

全範囲分析計で測定した d_{50} 平均粒径は $1.7 \sim 3.2 \mu\text{m}$ の範囲が好ましい。

【0035】

図4に示されるように、膨張グラファイトの複数のS1～S17と標識された試料を、性能及び物理的性質に関して分析した。膨張グラファイトの各試料について、フラデッド半電池試験に対する100mA/g電解質二酸化マンガンの放電によって、0.9ボルトカットオフに達する分数で、実用時間を決定した。実用性能に加え、Microtrac全範囲分析計で測定した平均粒径(d_{50})、 d_{90} 値及び d_{10} 値(マクロメートルで)が、Microtrac全範囲分析計で計算された体積の平均径及び面積の平均径と共に得られる。

【0036】

他の性能の測定は、BET表面積(m^2/g)、灯油吸収(ml/g)、ペレット抵抗(オーム)、水(質量パーセント)、スコット密度(g/cm^3)、及び実密度(g/cm^3)を含む。付加的な測定としては、計算された表面積(m^2/cm^3)、見掛け体積(g/cm^3)及びタップ密度(g/cm^3)の測定を含む。最適な実用性能は、試料S1で達成され、19.61マクロメートルの平均粒径を有する膨張グラファイトについて、97.1分の実用時間を有していた。しかし、実用性能は、膨張グラファイトの種々の特性、並びに二酸化マンガ及び電池の他の特性によって異なる。

【0037】

図5～10は、図4の表で示される測定試験データから選択されたデータが、グラフにプロットして示されており、電池のカソードでの使用に最適な膨張グラファイトを決定するために使用できる。特に、図5は、S1～S17の各試料についてMicrotrac全範囲分析計で測定された体積の平均径に対する分での実用時間を示す。図6は、Microtrac全範囲分析計で測定された面積の平均径を、分での実用時間と共に示す。図7は、グラム毎のミリメートル(ml/g)での膨張グラファイトの灯油吸収に対する実用時間を示す。図8は、16.39立方センチメートル(1立方インチ)あたりのグラムでのスコット体積に対する実用時間を示す。図9は、グラム毎の平方メートル(m^2/g)での膨張グラファイトのBET表面積に対する実用時間を示し、図10は、オームでのカソードペレットの抵抗に対する実用時間を示す。

【0038】

図5～10に示される各グラフから、電池の所定のカソードに使用して意図した用途のために最適な実用時間を達成しうる最適な膨張グラファイトを決定できる。

膨張グラファイト粒子の物理的特性は、Microtrac全範囲分析計又は他の同等の粒子分析計で測定できる。このような粒子分析計で測定可能な膨張グラファイト粒子の物理的特性には、体積の平均径、面積の平均径及び計算される表面積が含まれる。

【0039】

灯油吸収は、膨張グラファイトの灯油に比例する電解質を吸収する能力の指標である。本発明の膨張グラファイトは、好ましくは2.2～3.5ミリリットル/グラム(ml/g)の範囲、さらに好ましくは2.6～3.3ミリリットル/グラム(ml/g)、最も好ましくは2.7～3.1ミリリットル/グラム(ml/g)の範囲の灯油吸収を示す。灯油吸収の測定値は、96%の灯油と4%のジメチルジ(ココアルキル)四級アンモニウムクロライドで調製された灯油/界面活性剤溶液、一例としてはAkzo Nobel Chemicals, Inc.から入手可能なARQUAD 2C-75で、一定量の膨張グラファイトを湿らせることによって得られる。灯油を一定割合で連続的に攪拌しながら加え、膨張グラファイトと一緒に凝集して単一の球になったときの吸収値を、試料に添加した溶液のミリリットル数で測定する。

【0040】

特定の実施形態では、灯油吸収試験手順は、10～25グラムプラス又はマイナス0.1グラムの膨張グラファイトの試料を、クリーンな乾燥した500ミリリットルのエーレンマイヤーフラスコに加え、そのフラスコを振盪機の保持器に入れることを含む。ピュレットの先端部を、フラスコの口の上約2.54cm(1インチ)の好ましい高さに調節する。振盪機は、Burrell Scientificから入手可能なBurrellリスト作用振盪機モデル番号BB、又は同等のものでよく、振幅レバーを位置「5」に設定してフラスコ内で試料を穏やかに攪拌する。ピュレットのコックを開け、毎秒3～4滴、毎秒約9～12ミリリットルに相当する割

10

20

30

40

50

合で、灯油溶液を施す。溶液を加え、混合物を撈拌すると、粉末材料が小さい塊を形成する時に達する。この時、振盪機のレバーの振幅は、好ましくは位置「10」に上昇させ、添加する溶液は毎秒1滴に減少させ、最終点を通過してしまうことを回避する。溶液を添加し、振とうし続けると、小さい球が相互に一緒になって大きい球を生成し、最終点に達し、所望の単一球が認められる。連続的な撈拌で破壊しない単一球が形成された時のビュレットの読みを記録し、吸収値は試料に添加した溶液のミリリットル数に等しい。

【0041】

さらに、他の測定試験データは、膨張グラファイトのタップ密度の値を含みうる。タップ密度試験手順は、一定の試料質量の膨張グラファイトを、目盛付きシリンダー内で、1,000タップのような所定数のタップに、初期振動数で、4分のような時間の間さらし、充填

10

すること、例えばボイドを塞ぐことを一貫した反復方式で行うことを含む。手順は、粉末漏斗を用いて目盛付きシリンダー中の所定量の膨張グラファイトを秤量することを含む。シリンダーは、Quantachrome社から入手可能なモデル番号DA1のような二重自動タップ装置に入れてよい。二重自動タップ装置を設定して、所定数のタップを与える所定の時間に対して、シリンダーに均一の反復タップを与える。そして、シリンダーを装置から取り除き、膨張グラファイトの試料の体積を測定する。また、膨張グラファイトを秤量する。タップ密度の値は、膨張グラファイトのグラムでの測定質量を、タップ密度試験手順に従って測定された体積で除した値の関数である。このタップ密度試験手順により、立方センチメートル当たりのグラム数でタップ密度値が得られる。

【0042】

20

特に図12に言及すると、グラフは、上述のタップ密度試験手順によって測定されたタップ密度値の実例を示している。タップ密度は、カットオフ電圧0.9ボルトに達する膨張グラファイトの各試料についての実用性能の時間及び分の関数として与えられる。本発明によれば、膨張グラファイトは0.09~14g/ccの範囲のタップ密度値を有することが好ましい。

本発明の膨張グラファイト粒子は、高純度に精製される。以下の表は、膨張グラファイト粒子に存在しうる各不純物についての百万分率(PPM)での不純物の所望の最大量をリストしている。

【0043】

全不純物	最大許容量
a) アンチモン(Sb)*	2.0
b) ヒ素(As)*	1.0
c) モリブデン(Mo)*	2.0
d) バナジウム(V)*	10.0
e) クロム(Cr)*	5.0
f) 鉄(Fe)*	150.0
g) 銅(Cu)*	5.0
h) スズ(Sn)*	2.0
i) アルミニウム(Al)	25.0
j) カルシウム(Ca)	75.0
k) コバルト(Co)	3.0
l) 鉛(Pb)	5.0
m) ニッケル(Ni)	5.0
n) ケイ素(Si)	200.0

30

【0044】

従って、好ましい膨張グラファイトは、不純物の総計の全最大許容量が490ppm以下であり、0.049%の不純物又は99.951%の純粋な膨張グラファイトということになる。膨張グラファイト粒子は、少なくとも99.95%以上の純度を有することが好ましい。最も重大と考えられる不純物は、(*)でマークされ、アンチモン、ヒ素、モリブデン、バナジウム、クロム、鉄、銅、及びスズを含み、一緒にして総計の全最大量が、好ましくは重大な不純物

40

50

の量が170ppm以下であるべきであり、0.017%の重大な不純物又は99.983%の重大でない不純物ということになる。

【0045】

実用性能を最適化するため、膨張グラファイト粒子は、2.2~3.5ミリリットル/グラム(ml/g)、さらに好ましくは2.7~3.1ミリリットル/グラムの範囲の灯油吸収値を有することが好ましい。さらに、膨張グラファイトが、17~32 μ m範囲の平均粒径及び40~85マイクロメートルの範囲の d_{90} 値の両方を有することも好ましく、膨張グラファイトが18m²/g以上の対質量比平均表面積を有することもさらに好ましい。膨張グラファイトの最も好ましい粒度分布は、17~32マイクロメートルの平均粒径、40~85 μ mの d_{90} 値及び3~9マイクロメートルの d_{10} 値によって定義される。タップ密度が、0.09~0.14g/ccの範囲の好ましい値を有することが好ましい。膨張グラファイトが0.07グラム/ミリリットル(g/ml)以下、好ましくは0.05g/ml以下のスコット密度を有することが、さらに好ましい。

10

【0046】

第2の実施形態によれば、上述の酸-浸漬され、熱処理された膨張グラファイトに代えて、酸処理されない、離層されたグラファイトを使用してよい。酸処理されない、離層されたグラファイトは、熱処理プロセスで加工されるが、酸浸漬を必要としない。代わりに、天然のグラファイトをオープンに入れ、上述したように加熱処理するが、酸浸漬処理は行わない。酸処理されず、熱処理プロセスにより、天然のグラファイトは離層され、複数の薄いグラファイトストリップが形成される。

20

【0047】

さらに別の実施形態によれば、化学処理された合成膨張グラファイトを使用できる。この化学処理された合成膨張グラファイトを、酸化物対カーボンの質量比が20:1の電解質二酸化マンガンを含むカソード混合物に使用することができる。フラデッド半電池試験によって、合成膨張グラファイトは、50mA/gの二酸化マンガン定電流において高率の性能を示す。また、この合成の化学処理された膨張グラファイトを含むカソード混合物は、上記のような熱処理膨張グラファイトを含むカソード混合物の範囲内の値を有する低いベレット抵抗率を示した。

最初の試験結果に基づき、この特定の合成膨張グラファイトをカソード中に含有する標準AAサイズ電池は、この材料がリング成形及び衝撃成形の両方のカソード組立てでカソードの実用性能を高めるので、現在の工場製品より高率の実用性能を示す。

30

【0048】

図11には、多くの試料から、電気化学的電池10のカソード20での使用に最適な膨張グラファイトを決定する方法60が示されている。本方法は、示したようなグラファイト試料A62、試料B64、及び試料C66のような複数のグラファイト試料から一度に1つの試料を採取することを含む。グラファイトの各試料は鉱山から得、精製プロセスで精製された天然グラファイトを含んでよい。異なった鉱山から得、異なったプロセスで精製されたグラファイトは、異なった特性を生じ、それらから生成される膨張グラファイトの特性にもまた影響を及ぼしうる。グラファイトの試料が与えられてから、方法論60は膨張グラファイトを製造する工程68を含む。膨張グラファイトは、図2で示されるような、酸処理、加熱、及び製粉して特有の粒径、形状、及び他の特性を達成する上述の方法40によって製造されうる。

40

【0049】

製造された膨張グラファイトについて、方法60の工程70は、製造された膨張グラファイト粒子の種々の特性を測定する。測定は、Microtrac全範囲分析計によって得られるような d_{50} 、 d_{90} 及び d_{10} 平均粒径測定のような膨張グラファイトの平均粒径の測定を含む。他の測定する特性は、膨張グラファイト粒子の表面積、好ましくは平均表面積の測定を含む。膨張グラファイトのかさ密度、及び実密度も測定される。密度は、16.39立方センチメートル(1立方インチ)あたりのグラム数で測定され、スコット体積を含んでよい。さらに、測定特性は、膨張グラファイトの灯油吸収、及びタップ密度の測定を含む。同様

50

に方法 60 に従って膨張グラファイトの他の特性が測定され、使用されると理解すべきである。

【0050】

上述の測定された特性に基づき、測定データ曲線を作成でき、それから所定の膨張グラファイトの性能が、工程 72 で計算できる。測定データ曲線は、図 5 ~ 10 に示されるグラフと同様である。測定された膨張グラファイトについての計算された性能に基づき、工程 74 で、種々の膨張グラファイトについて計算された性能と比較することによって、電池 10 のカソード 20 で使用するための最適な膨張グラファイトに関して決定がなされる。所定の膨張グラファイトについて、性能の計算を使用して、ブロック 76 に示されるように、膨張グラファイトの製造に使用しうるフィードバック設定値を調整することができる。

10

【0051】

設定値の調整は、グラファイトの酸処理の浸漬時間の調整、熱処理の時間と温度の調整、及び特定の膨張グラファイトの平均粒径を得るために使用される製粉割合と時間の調整のような手動又は自動のプロセス管理調整を含んでよい。方法 60 に従い、計算された性能を用いて、グラファイトの特定試料用の膨張グラファイトを製造するプロセスを調整できるだろう。また、グラファイトの種々の試料を用いて膨張グラファイトを製造してよく、性能特性を計算し、比較して、入手可能な試料から最適な膨張グラファイトを決定することができる。

【図面の簡単な説明】

20

【図 1】 本発明に従って構成されたアルカリ電気化学的電池の一実施例の斜断透視図である。

【図 2】 電気化学的電池のカソード用の膨張グラファイトを製造する方法を示す流れ図である。

【図 3】 電気化学的電池のカソード用の膨張グラファイト添加材の拡大写真である。

【図 4】 試験した膨張グラファイトの種々の試料及びそれらの測定した特性の性能分析を示す表である。

【図 5】 図 4 に示される試験した膨張グラファイト粒子の体積の平均径を示すグラフである。

【図 6】 図 4 に示される試験した膨張グラファイト粒子の面積の平均径を示すグラフである。

30

【図 7】 図 4 に示される試験した膨張グラファイト試料の膨張グラファイトの灯油吸収を示すグラフである。

【図 8】 図 4 に示される試験した膨張グラファイト試料のスコット体積を示すグラフである。

【図 9】 図 4 に示される試験した膨張グラファイト試料の膨張グラファイトの BET 表面積を示すグラフである。

【図 10】 図 4 に示される試験した膨張グラファイト試料のペレット抵抗を示すグラフである。

【図 11】 本発明による電気化学的電池のカソード用に好ましい膨張グラファイトを決定するための方法論を示すブロック図である。

40

【図 12】 膨張グラファイト粒子の試料について測定されたタップ密度を示すグラフである。

【圖 2】

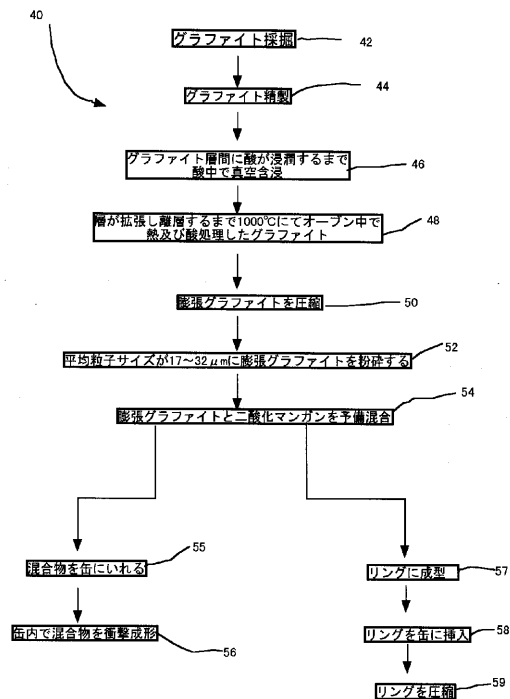
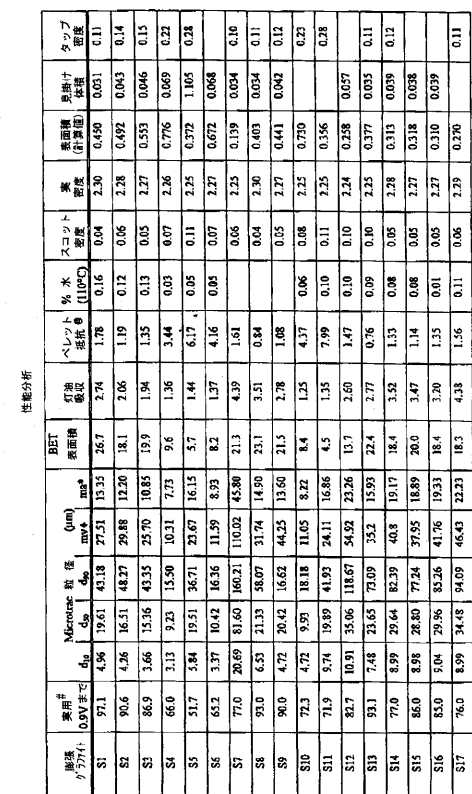


Fig. 2

【 図 4 】



20:1 O:C 出で、100 mA/g EMD
 *mv= 体積の平均値
 *mE= 面積の平均値
 @ 20:1 O:C 出で、完全に緩和

FIG. 4.

【図 5】

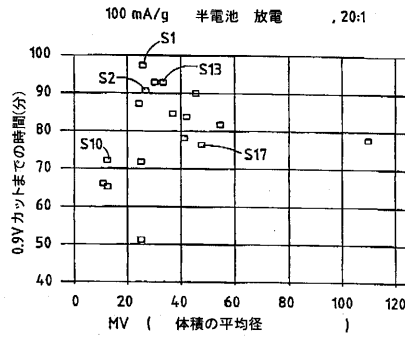


FIG. 5

【図 6】

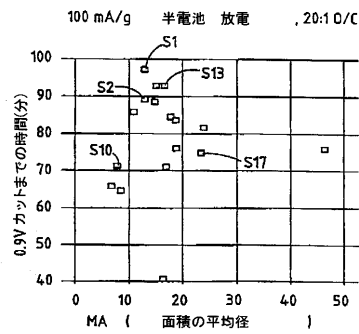


FIG. 6

【図 7】

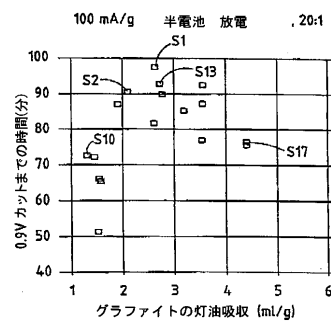


FIG. 7

【図 8】

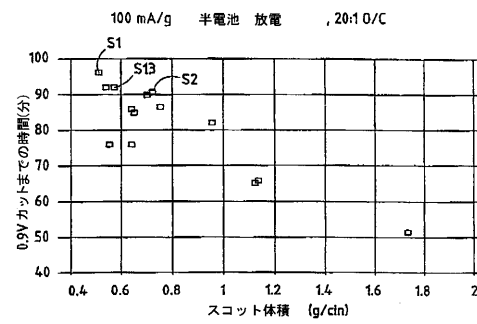


FIG. 8

【図 9】

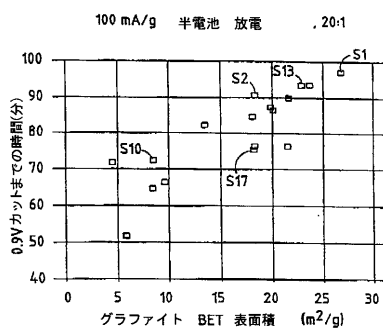


FIG. 9

【図 10】

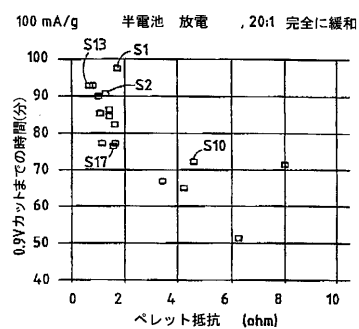
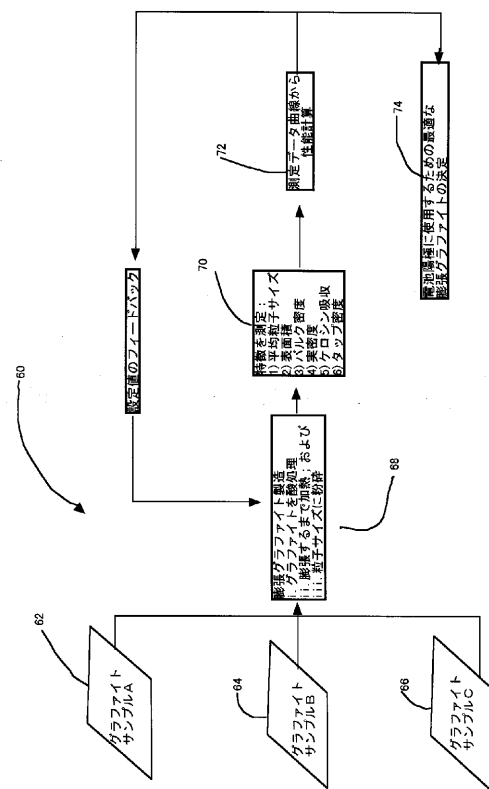


FIG. 10

【図 11】



【図 12】

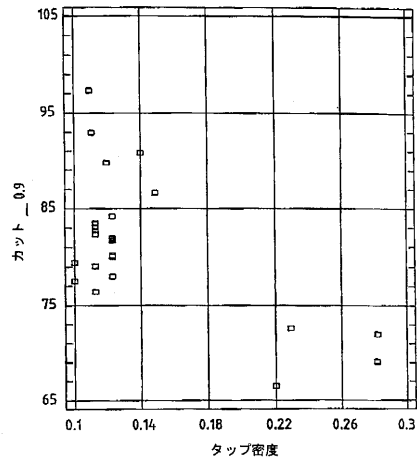


FIG. 12

フロントページの続き

- (74)代理人 100096194
弁理士 竹内 英人
- (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
- (74)代理人 100086771
弁理士 西島 孝喜
- (74)代理人 100084663
弁理士 箱田 篤
- (72)発明者 ナーディ ジョン シー
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 松岡 徹

- (56)参考文献 特開平09-035719(JP,A)
特開平01-275415(JP,A)
特開平06-279011(JP,A)
特開平02-195647(JP,A)
特開昭64-048368(JP,A)
特開昭57-009065(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/62

H01M 4/06