

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4991982号
(P4991982)

(45) 発行日 平成24年8月8日(2012.8.8)

(24) 登録日 平成24年5月18日(2012.5.18)

(51) Int.Cl.		F I	
HO 1 M 4/62	(2006.01)	HO 1 M 4/62	C
HO 1 M 4/26	(2006.01)	HO 1 M 4/26	H

請求項の数 16 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2002-574143 (P2002-574143)	(73) 特許権者	512095196
(86) (22) 出願日	平成14年3月15日 (2002.3.15)		アンゾード インコーポレイテッド
(65) 公表番号	特表2004-526287 (P2004-526287A)		ANZODE INC.
(43) 公表日	平成16年8月26日 (2004.8.26)		アメリカ合衆国 94954 カリフォル
(86) 国際出願番号	PCT/NZ2002/000036		ニア州 ペタルーマ アドビ クリーク
(87) 国際公開番号	W02002/075830		ドライブ 1856
(87) 国際公開日	平成14年9月26日 (2002.9.26)	(74) 代理人	100068755
審査請求日	平成17年3月15日 (2005.3.15)		弁理士 恩田 博宣
(31) 優先権主張番号	510554	(74) 代理人	100105957
(32) 優先日	平成13年3月15日 (2001.3.15)		弁理士 恩田 誠
(33) 優先権主張国	ニュージーランド (NZ)	(74) 代理人	100142907
前置審査			弁理士 本田 淳
		(72) 発明者	ホール シモン バーナーズ
			ニュージーランド パルマーストン ノー
			ス チャーチ ストリート 104
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 亜鉛電極の製造に使用する組成物を製造する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

亜鉛電極の製造に使用する組成物を製造する方法であって、

1. 亜鉛水酸化物の第一の沈殿物を製造し、
2. $C_6 \sim C_{30}$ 脂肪酸のアルカリ塩の溶液を、前記第一の沈殿物の懸濁液と混合し、さらに、
3. 前記混合物に鉍酸の塩の溶液を加えて、前記組成物を第二の沈殿物として提供する

ステップを含み、前記組成物が、亜鉛酸化物及び/又は亜鉛水酸化物と、 $C_6 \sim C_{30}$ 脂肪酸の不溶性塩の混合物である、
ことを特徴とする方法。

【請求項 2】

前記第一の沈殿物が、グラファイトを含むことを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

$C_6 \sim C_{30}$ 脂肪酸のアルカリ塩の前記溶液が、亜鉛で飽和されていることを特徴とする、
請求項 1 又は請求項 2 に記載の方法。

【請求項 4】

$C_6 \sim C_{30}$ 脂肪酸の前記アルカリ塩が、天然由来の $C_{12} \sim C_{22}$ 脂肪酸のアルカリ塩であることを特徴とする、請求項 1 から請求項 3 のいずれか1項に記載の方法。

【請求項 5】

C₆～C₃₀脂肪酸の前記アルカリ塩が、ステアリン酸のアルカリ金属塩であることを特徴とする、請求項1から請求項4のいずれか1項に記載の方法。

【請求項6】

C₆～C₃₀脂肪酸の前記アルカリ塩が、ステアリン酸カリウムであることを特徴とする、請求項1から請求項5のいずれか1項に記載の方法。

【請求項7】

前記鉍酸の塩が硫酸亜鉛であることを特徴とする、請求項1から請求項6のいずれか1項に記載の方法。

【請求項8】

前記組成物が、亜鉛酸化物及び/又は亜鉛水酸化物と、ステアリン酸亜鉛の混合物であることを特徴とする、請求項1から請求項7のいずれか1項に記載の方法。

10

【請求項9】

前記ステアリン酸亜鉛対亜鉛酸化物及び/又は亜鉛水酸化物のモル比が、0.0001:1から0.5:1の範囲であることを特徴とする、請求項8に記載の方法。

【請求項10】

前記範囲が、0.05:1から0.4:1であることを特徴とする、請求項9に記載の方法。

【請求項11】

前記範囲が、0.075:1から0.25:1であることを特徴とする、請求項9に記載の方法。

【請求項12】

前記鉍酸の塩がステアリン酸カルシウムであることを特徴とする、請求項1から請求項6のいずれか1項に記載の方法。

20

【請求項13】

前記組成物が、亜鉛酸化物及び/又は亜鉛水酸化物と、ステアリン酸カルシウムの混合物であることを特徴とする、請求項12に記載の方法。

【請求項14】

前記ステアリン酸カルシウム対亜鉛酸化物及び/又は亜鉛水酸化物のモル比が、0.0001:1から0.2:1の範囲であることを特徴とする、請求項13に記載の方法。

【請求項15】

前記範囲が、0.01:1から0.1:1であることを特徴とする、請求項14に記載の方法。

【請求項16】

前記範囲が、0.03:1から0.15:1であることを特徴とする、請求項14に記載の方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、亜鉛電極の製造に使用する組成物を製造する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

充電可能なアルカリ電気化学セル、特にニッケル亜鉛バッテリーにおける亜鉛電極の利用可能性は長年に亘って実現されてきた（下記の文献1参照）。ニッケル亜鉛バッテリーは、次の項目を含めて良好な性能評価基準を有することが明らかにされてきた。

40

(i) 55 - 85 Wh / kg のエネルギー密度

(ii) 140 - 200 W / kg の出力密度

(iii) 1.75 V の開回路電位

(iv) < 0.8 % / 日の自己放電率

【0003】

しかし、実際上の使用に十分なサイクルに関してそのようなバッテリーが充電及び放電されるのを妨げる亜鉛電極に関連したいくつかの問題が存在する。これらの問題は、亜鉛電極が一般に「形状変化」と言われるように放電/充電サイクルに際して形状を変える傾向があることから発生する。形状変化は、亜鉛酸塩種 $Zn(OH)_4^{2-}$ としてのアルカリ電解質における亜鉛電極の放電生成物の溶解度が原因である。最終的には、固形亜鉛水酸化

50

物が電極表面上に溶液から析出されるが、これは、放電反応サイトから遠く離れた場所で発生する場合がある。従って、再充電の際には、亜鉛電極は、ある場所では厚くなり他の場所では薄くなる。これは、電極がそれぞれ膨張するか又は破損する大きな規模で発生するか、又は、亜鉛電極表面上の亜鉛金属クリスタライトの活性表面積の減少に限定することができる。

【 0 0 0 4 】

形状変化に加え、亜鉛の樹枝状結晶成長の現象もまた発生する。樹枝状結晶成長は、再充電時の亜鉛金属の再堆積が、表面全体にわたる均一な分布としてではなく、電極表面上の点の集合で起きる時に発生する。還元に対する亜鉛材料の供給源は、析出した亜鉛水酸化物ではなく、溶液中の溶解亜鉛である。細い針すなわち亜鉛金属の樹枝状結晶が電極表面から成長し、最終的にニッケル電極に対して内部的な電気短絡を形成してバッテリーの故障を引き起こす。

【 0 0 0 5 】

形状変化と樹枝状結晶成長との影響を無効にするか又は防止するために、いくつかの異なる手法が試された。これらの大部分は、電解液中の亜鉛電極放電生成物の溶解度を減少させることに集中された。これは、亜鉛電極の固形活物質、電解質、及びセパレータを変更することによって試されたが、後者は、セルを短絡させるであろう樹枝状結晶の成長をセパレータを通じて防止するためである。これらの変更は、以下の表 1 - 3 に要約される。

。

【 0 0 0 6 】

【表 1】

改善された性能を示す固形活物質に対する添加物	
添加物	参照文献
アセチレン・ブラック	(2)
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	(3)
CdO	(4)
有機ポリマー	(5)
亜鉛合金	(6 - 8)
SnO 又は $\text{Sn}(\text{OH})_2$ 、 PbO 又は $\text{Pb}(\text{OH})_2$	(9)
HgO +有機バインダ	(10)
$\text{Ba}(\text{OH})_2$ 又は $\text{Sr}(\text{OH})_2$	(11)

【 0 0 0 7 】

【表 2】

改善された性能を示す電解質に対する添加物	
添加物	参照文献
ZnO、 $(\text{NH}_4)_2\text{CS}$	(12)
炭酸塩	(13)
Et_4NBr	(14)
ポリ（プロピレングリコール）のアルカリエーテル	(15)
脂肪酸塩及び脂肪酸エステル混合物	(16)
脂肪族アルコール及び炭化水素	
フッ化物塩及び水酸化物	(17, 18)

10

【0008】

【表 3】

改善された性能を示すセパレータに対する添加物	
添加物	参照文献
カルボキシメチルセルロース	(19)
スクロース脂肪酸エステル	(20)
ソルビタン脂肪酸エステル	(21)

20

【0009】

ボキャロー他は、ソ連邦特許番号SU1457760（1992年）（下記文献16）において、いくつかの長アルキル鎖エステル、アルコール、及び炭化水素と共に混合物としての C_{10} - C_{16} 脂肪酸を含有し、改善された性能を示したニッケル亜鉛バッテリーのための電解質を開示した。

オカベ他は、2つの特許において、ニッケル亜鉛バッテリーセパレータ上にコーティングされた日本特許番号JP07161376（下記文献20）におけるスクロースの脂肪酸エステルと、日本特許番号JP07161375（下記文献21）におけるソルビタンとの使用でこの構成要素に亘る樹枝状結晶の成長を抑制することを説明している。この強アルカリ電解質中では、脂肪酸エステルの加水分解が起こり、電解質に自由脂肪酸を生み出す可能性が最も高い。

30

【0010】

文献1： J. Jindra：「J. Power Sources」66（1997年）15

文献2： E. Frackowiak：「Power Sources」13（1991年）225

文献3： R. Jain、T. C. Adler、F. R. McLarnon、及び、E. J. Cairns：「J. Appl. Electrochem.」22（1992年）1039

40

文献4： A. Renuka、A. Veluchamy、N. Venkatakris han、S. S. Begun、V. R. Chidambaram、及び、R. Sabap athi：「J. Appl. Electrochem.」22（1992年）182

文献5： 欧州特許出願番号EP578501；「Chem. Abstr.」120（1994年）139 222

文献6： 日本国特許番号JP0428160；「Chem. Abstr.」117（1992年）30 534

文献7： 日本国特許番号JP03122235；「Chem. Abstr.」115（1991年）23 6319

文献8： 日本国特許番号JP03297057；「Chem. Abstr.」11

50

6 (1 9 9 2 年) 1 7 7 7 6 2

文献 9 : 日本国特許番号 J P 0 4 1 2 6 3 5 6 ; 「 Chem . Abstr . 」 1 1 7 (1 9 9 2 年) 1 5 4 5 6 1

文献 1 0 : 米国特許番号 4 , 3 6 8 , 2 4 4

文献 1 1 : 米国特許番号 5 , 5 5 6 , 7 2 0

文献 1 2 : R . Shivkumar , G . Paruthimal Kalaignam、及び、T . Vasudevan : 「 J . Power Sources 」 5 5 (1 9 9 5 年) 5 3

文献 1 3 : A . Renuka , A . Veluchamy、及び、N . Venkatakrishnan : 「 J . Power Sources 」 3 4 (1 9 9 1 年) 3 8 1

文献 1 4 : Z . Baochong , Ch . Meng , Xu Dongari、及び、W . Yindong : 「 Ext . Abstr . 」、第 4 6 回 ISE 会議、Xiamen、中国、1 9 9 5 年、第 2 巻、「 Abstr . 」番号 5 - 4 3

文献 1 5 : ソ連邦特許番号 S U 1 3 1 1 5 5 3 ; 「 Chem . Abstr . 」 1 1 9 (1 9 9 3 年) 5 2 8 9 9

文献 1 6 : ソ連邦特許番号 S U 1 4 5 7 7 6 0 ; 「 Chem . Abstr . 」 1 1 8 (1 9 9 3 年) 2 5 8 1 3 7

文献 1 7 : 米国特許番号 5 , 4 5 3 , 3 3 6

文献 1 8 : 米国特許番号 5 , 4 3 0 2 , 4 7 5

文献 1 9 : 日本国特許番号 J P 0 3 2 3 0 4 8 0

文献 2 0 : 日本国特許番号 J P 0 7 1 6 1 3 7 6

文献 2 1 : 日本国特許番号 J P 0 7 1 6 1 3 7 5

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 1 】

これらの変更がニッケル亜鉛電池の低い充電率及び放電率での性能を改善することが示されたが、高い充電率及び放電率において形状変化が明らかに低く、樹枝状結晶成長のない充電可能なニッケル亜鉛電池に対する必要性が依然として存在する。

従って、本発明の目的は、この必要とされるものを達成する方向にある、又は少なくとも有益な選択を公衆にもたらす充電用にも使用し得る亜鉛電極の製造に使用する組成物を製造する方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 2 】

従って、請求項 1 に記載の発明は、亜鉛電極の製造に使用する組成物を製造する方法であって、1. 亜鉛水酸化物の第一の沈殿物を製造し、2. $C_6 \sim C_{30}$ 脂肪酸のアルカリ塩の溶液を、前記第一の沈殿物の懸濁液と混合し、さらに、3. 前記混合物に鉍酸の塩の溶液を加えて、前記組成物を第二の沈殿物として提供するステップを含み、前記組成物が、亜鉛酸化物及び/又は亜鉛水酸化物と、 $C_6 \sim C_{30}$ 脂肪酸の不溶性塩の混合物であることを特徴とする方法をその要旨とする。

請求項 2 に記載の発明によれば、請求項 1 に記載の方法において、第一の沈殿物が、グラファイトを含む。

請求項 3 に記載の発明によれば、請求項 1 又は請求項 2 に記載の方法において、 $C_6 \sim C_{30}$ 脂肪酸のアルカリ塩の前記溶液が、亜鉛で飽和されている。

請求項 4 に記載の発明によれば、請求項 1 から請求項 3 のいずれか 1 項に記載の方法において、 $C_6 \sim C_{30}$ 脂肪酸の前記アルカリ塩が、天然由来の $C_{12} \sim C_{22}$ 脂肪酸のアルカリ塩である。

請求項 5 に記載の発明によれば、請求項 1 から請求項 4 のいずれか 1 項に記載の方法において、 $C_6 \sim C_{30}$ 脂肪酸の前記アルカリ塩が、ステアリン酸のアルカリ金属塩である。

請求項 6 に記載の発明によれば、請求項 1 から請求項 5 のいずれか 1 項に記載の方法において、 $C_6 \sim C_{30}$ 脂肪酸の前記アルカリ塩が、ステアリン酸カリウムである。

請求項 7 に記載の発明によれば、請求項 1 から請求項 6 のいずれか1項に記載の方法において、前記鉍酸の塩が硫酸亜鉛である。

請求項 8 に記載の発明によれば、請求項 1 から請求項 7 のいずれか1項に記載の方法において、前記組成物が、亜鉛酸化物及び/又は亜鉛水酸化物と、ステアリン酸亜鉛の混合物である。

請求項 9 に記載の発明によれば、請求項 8 に記載の方法において、前記ステアリン酸亜鉛対亜鉛酸化物及び/又は亜鉛水酸化物のモル比が、0.0001:1から0.5:1の範囲である。

請求項 10 に記載の発明によれば、請求項 9 に記載の方法において、前記範囲が、0.05:1から0.4:1である。

請求項 11 に記載の発明によれば、請求項 9 に記載の方法において、前記範囲が、0.075:1から0.25:1である。

請求項 12 に記載の発明によれば、請求項 1 から請求項 6 のいずれか1項に記載の方法において、前記鉍酸の塩がステアリン酸カルシウムである。

請求項 13 に記載の発明によれば、請求項 12 に記載の方法において、前記組成物が、亜鉛酸化物及び/又は亜鉛水酸化物と、ステアリン酸カルシウムの混合物である。

請求項 14 に記載の発明によれば、請求項 13 に記載の方法において、前記ステアリン酸カルシウム対亜鉛酸化物及び/又は亜鉛水酸化物のモル比が、0.0001:1から0.2:1の範囲である。

請求項 15 に記載の発明によれば、請求項 14 に記載の方法において、前記範囲が、0.01:1から0.1:1である。

請求項 16 に記載の発明によれば、請求項 14 に記載の方法において、前記範囲が、0.03:1から0.15:1である。

【0013】

本明細書では、用語「 $C_6 - C_{30}$ 脂肪酸」は、長さが6から30の炭素原子の飽和、不飽和、及び、ポリ不飽和の天然由来及び合成の脂肪酸を含む。それはまた、1つ又はそれ以上の置換基で更に置換することができる、及び/又は、芳香族炭素環又は複素環、溶融芳香族環又は芳香族環を含む多環システムを組み込むことができるような脂肪酸を含む。芳香族環は、任意選択的に自己置換されてもよい。適切な置換基は、ハロゲン、アミノ、ニトロ、アルキル、アルコキシ、カルボキシル、ヒドロキシ、アミド、又はエステル基を含む。

【0014】

用語「 $C_6 - C_{30}$ アルキルスルホン酸」は、長さが6から30の炭素原子のアルキルスルホン酸を含む。それはまた、1つ又はそれ以上の置換基で更に置換することができる、及び/又は、芳香族炭素環又は複素環、溶融芳香族環又は芳香族環を含む多環システムを組み込むことができるようなアルキルスルホン酸を含む。芳香族環は、任意選択的に自己置換されてもよい。適切な置換基は、用語「 $C_6 - C_{30}$ 脂肪酸」において上述したものを含む。

用語「誘導体」は、「 $C_6 - C_{30}$ 脂肪酸」又は「 $C_6 - C_{30}$ アルキルスルホン酸」に関して使用される場合には、自由脂肪酸又はアルキルスルホン酸塩を生み出すためにアルカリ性の条件下で加水分解できる、エステルのような任意の誘導体を意味する。

【0020】

本発明は、上述のように広範に規定されたが、それに制限されることはなく、以下の説明がその実施例を提供する実施形態も含むものである。

ここで、本発明は、添付図面を参照して更に詳細に以下に説明される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0021】

以上に規定されるように、本発明は、新しい亜鉛電極とそのような電極を包含する充電用にも使用し得る亜鉛セルとに関する。

本出願者は、脂肪酸、又は、その塩、エステル、又は誘導体を亜鉛電極の活性組成物に組み込むことにより、意外にも、亜鉛電極の形状変化と樹枝状結晶成長の量との相当の低

10

20

30

40

50

減を達成することができることを発見した。特に、本発明の好ましい実施形態において、亜鉛電極の活性亜鉛含有材料は、高い充電放電率での少なくとも350回の充電/放電の後に、電極上で十分な電気活性表面区域を維持して電極の初期容量の少なくとも55%をもたらすことが発見された。

【0022】

本発明の他の好ましい実施形態では、亜鉛電極の活性亜鉛含有材料は、高充電/放電率での1134回の充電/放電サイクルの後に、電極上で十分な電気活性表面区域を維持して電極の初期容量の少なくとも80%をもたらすことが発見された。

更に、容器のセパレータ又は壁面上のいずれかにおけるセル内の亜鉛活性組成物の識別可能な転移はない。

10

従って、本発明の充電用にも使用し得る亜鉛電極は、少なくとも次のものを含む活性組成物を包含する。

(a) 酸化及び還元状態の間で繰り返し循環することができる亜鉛の供給源。

(b) $C_6 - C_{30}$ 脂肪酸、塩、エステル、及びそれらの他の誘導物、 $C_6 - C_{30}$ アルキルスルホン酸塩化物、塩、エステル、及びそれらの他の誘導物からなる群から選ばれる少なくとも1つの化合物(上述の通り規定されたもの)。

【0023】

本発明の好ましい実施形態において、活性組成物の構成要素(b)は、天然由来の $C_{12} - C_{22}$ 脂肪酸、又は、その塩又はエステルを含む。好ましくは、構成要素(b)は、 $C_{16} - C_{20}$ 脂肪酸、塩、又はエステルであり、特に好ましい脂肪酸は、ステアリン酸、又は、その塩又はエステルである。

20

亜鉛の供給源は、酸化及び還元状態(充電状態において亜鉛金属を包含する)の間で繰り返し循環することができる亜鉛の任意の電気化学的活性形態とすることができることが認められるであろう。しかし、亜鉛の供給源は、亜鉛塩(硫酸塩亜鉛又は硝酸塩亜鉛など)により、又は、亜鉛酸化物及び/又は水酸化物により提供されることが一般に好ましい。本発明のこれらの実施形態において、活性組成物は、亜鉛の供給源と脂肪酸、塩、又はエステルとの混合物を含むのが好ましい。

【0024】

活性組成物は、脂肪酸と亜鉛塩(例えば、硫酸塩亜鉛又は硝酸塩亜鉛)とのアルカリ混合物との急速混合により、脂肪酸及び亜鉛水酸化物の亜鉛塩の析出による密接な混合物として形成することができる。モノステアレートモノヒドロキシド亜鉛塩のような種はまた、この調製で形成され、バッテリー性能を更に向上させる。代替の実施形態では、活性組成物は、単に2つの構成要素(a)と(b)を別々の調製の後に固形材料として混合させることによって調製される。

30

更に別の代替実施形態では、活性組成物は、亜鉛脂肪酸塩が次の充電/放電サイクルで形成するように、カリウム、ナトリウム、又はリチウム塩などの脂肪酸の他の塩を亜鉛水酸化物又は亜鉛酸化物に追加することによって形成することができる。

【0025】

活性組成物はまた、脂肪酸、カルシウム塩(例えば、硫酸塩カルシウム又は硝酸塩カルシウム)、及び亜鉛塩のアルカリ混合物の急速な混合により、脂肪酸とカルシウム水酸化物とのカルシウム塩の析出による密接な混合物として形成することができる。モノステアレートモノヒドロキシドカルシウム塩のような種はまた、この調製で形成され、バッテリー性能を更に向上させることができる。

40

代替実施形態では、活性組成物は、カルシウム脂肪酸塩が次の充電/放電サイクルで形成するように、カリウム、ナトリウム、又はリチウム塩などの脂肪酸の他の塩を、カルシウム塩と共に亜鉛水酸化物又は亜鉛酸化物に追加することによって形成することができる。

【0026】

更に別の代替実施形態では、活性組成物は、マグネシウム、ストロンチウム、又はバリウム脂肪酸塩が次の充電/放電サイクルで形成するように、カリウム、ナトリウム、又は

50

リチウム塩などの脂肪酸の他の塩を、マグネシウム、ストロンチウム、又はバリウム塩と共に亜鉛水酸化物又は亜鉛酸化物に追加することによって形成することができる。

1つの好ましい実施形態では、活性組成物は、亜鉛酸化物及び/又は亜鉛水酸化物と亜鉛ステアリン酸塩との混合物を含む。そのような混合物は、ステアリン酸にアルカリを追加し、次に硫酸塩亜鉛又は硝酸塩亜鉛を追加することによって都合よく調製することができる。

【0027】

別の好ましい実施形態では、活性組成物は、亜鉛酸化物及び/又は亜鉛水酸化物とカルシウムステアリン酸塩との混合物を含む。そのような混合物は、亜鉛塩と硝酸カルシウムなどのカルシウム(II)塩とを含有するアルカリステアリン酸塩溶液からの析出によって都合よく調製することができる。

10

更に別の好ましい実施形態では、活性組成物は、亜鉛酸化物及び/又は亜鉛水酸化物と、マグネシウムステアリン酸塩、ストロンチウムステアリン酸塩、又はバリウムステアリン酸塩との混合物を含む。そのような混合物は、亜鉛塩とマグネシウム(II)、ストロンチウム(II)、又はバリウム(II)の塩とを含有するアルカリステアリン酸塩溶液からの析出によって都合よく調製することができる。

【0028】

他の好ましい実施形態では、活性組成物は、亜鉛酸化物及び/又は亜鉛水酸化物と、鉄(II)ステアリン酸塩、鉄(III)ステアリン酸塩、又はアルミニウムステアリン酸塩との混合物を含む。そのような混合物は、亜鉛塩と鉄(II)、鉄(III)、又はアルミニウム(III)の塩とを含有するアルカリステアリン酸塩溶液からの析出によって都合よく調製することができる。

20

更に別の好ましい実施形態では、活性組成物は、亜鉛酸化物及び/又は亜鉛水酸化物と、鉛ステアリン酸塩、錫ステアリン酸塩、又はカドミウムステアリン酸塩との混合物を含む。そのような混合物は、亜鉛塩と鉛、錫、又はカドミウムの塩とを含有するアルカリステアリン酸塩溶液からの析出によって都合よく調製することができる。

【0029】

更に別の実施形態では、活性組成物は、亜鉛の供給源と、カルシウム、マグネシウム、ストロンチウム、バリウム、鉄(II)、鉄(III)、アルミニウム、鉛、錫、又はカドミウムの供給源とを適切な集電装置上に貼り付けし、次に脂肪酸エステル溶液、固体、又は溶融物と共に噴霧、浸漬、又はコーティングすることによって都合よく調製することができる。活性組成物はまた、陽極を形成するために、脂肪酸エステルを含む焼結亜鉛粉体をカルシウム、マグネシウム、ストロンチウム、バリウム、鉄(II)、鉄(III)、アルミニウム、鉛、錫、又はカドミウムの供給源と共にプレスすることによって調製することができる。

30

【0030】

鉛の供給源、及び、脂肪酸、又は、塩、エステル、又は他のその誘導体、又はアルキルスルホン酸、又は、塩、エステル、又は他のその誘導体に加え、亜鉛電極の活性組成物は、例えば、 $Pb(NO_3)_2$ などの鉛(II)塩を任意選択的に含むことができる。鉛(II)塩が含まれる場合、鉛(II)対亜鉛のモル比は、好ましくは、0.0005:1から0.1:1までの範囲である。鉛塩を追加すると、再充電中に陽極での水素が発生する速度が低下する。

40

鉛の供給源、及び、脂肪酸、又は、塩、エステル、又は他のその誘導体、又は、アルキルスルホン酸、又は、塩、エステル、又は他のその誘導体に加え、亜鉛電極の活性組成物は、例えば、 $Cu(NO_3)_2$ などの銅(II)塩を任意選択的に含むことができる。銅(II)塩が含まれる場合、銅(II)対亜鉛のモル比は、好ましくは、0.0005:1から0.1:1までの範囲である。

【0031】

任意選択的に、活性組成物は、グラファイト粉を含むこともできる。グラファイト粉が含まれる場合、グラファイト粉の活性組成物に対する重量構成比は、好ましくは0.1か

50

ら 60%、より好ましくは、10 から 45%、更により好ましくは、15 から 35%である。グラファイトを追加することにより、活性組成物の電気抵抗を低くできる。

本発明の亜鉛電極はまた、通常、集電装置を含むことになる。従って、電極は、活性組成物を例えば銅箔スロット又は編み真鍮メッシュのグラファイト布などの適切な集電装置上に貼り付けることによって調製される。代替として、適切な支持上に固形活物質が分配され、電解的に又は他の方法で還元され、集電装置として亜鉛金属のネットワークを付与する。

【0032】

別の態様では、本発明は、本発明の亜鉛電極を陽極として含有する充電用にも使用し得る亜鉛セルを提供する。本発明の亜鉛電極を含有する充電用にも使用し得る亜鉛セルは、ニッケル/亜鉛セル(充電状態でNi(OH)₂としてニッケル電極を含有する)、亜鉛/空気セル、銀/亜鉛セル(充電状態で、銀酸化物として銀電極を含有する)、及びマンガ

10

ン/亜鉛セル(充電状態で二酸化マンガンのマンガニウム電極を含有する)を含む。本発明の充電用にも使用し得る亜鉛セルは、当業技術で公知の方法を使用して、適切な電解質、電極コネクタ、及びセパレータを電極に組み込むことによって調製される。

【0033】

一実施形態では、電解質は、適切なベースの水溶液である。適切なベースには、以下に限定されるものではないが、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、及び、水酸化リチウム、及びそれらの混合物が含まれる。好ましい実施形態では、電極は、水酸化カリウムの水溶液である。

20

一実施形態では、電解質は、亜鉛酸化物で飽和している。

一実施形態では、電解質は、テトラブチルアンモニウム塩化物などの適切なテトラアルキルアンモニウム塩化物で飽和している。好ましい実施形態では、テトラブチルアンモニウム塩化物は、水酸化テトラブチルアンモニウムである。

【0034】

好ましい実施形態では、電解質は、亜鉛酸化物及び水酸化テトラブチルアンモニウムの両方で飽和した水酸化カリウムの水溶液である。

一実施形態では、電極の固形活物質に対する電解質のアクセス可能性は、例えば、電極アセンブリを電解質媒体中で安定な適切な材料中に収納することによって制限される。適切な材料には、以下に限定されるものではないが、ポリエチレンなどの不活性プラスチックが含まれる。

30

【0035】

本発明の充電用にも使用し得るセルは、密封又は非密封モードのいずれかで作動することができる。セルは、好ましくは、密封モードで作動し、セル内で発生した酸素ガスを亜鉛と反応させ、更に、樹枝状結晶が生成されるのを抑制する。非密封モードで作動する場合は、逆止弁を使用してセルを排気させて空気が侵入するのを防止し、セル内の炭酸ガスの飽和レベルを制御するのが好適である。

添付図面と非制限的实施例を参照して、本発明は、更に詳細に説明される。

【実施例1】

【0036】

図1に示されるように、セルは、2つの亜鉛電極と、1つのニッケル電極とを有するほぼAAサイズで構成された。電極の寸法は、38mm×70mm×1mmであった。ニッケル電極は、2つの亜鉛電極の間に挟まれ、ナイロン織布のセパレータとナイロン織布内に収容された電極アセンブリとを使用して分離された。電極アセンブリは、平らな状態でセルの容器内に取り付けられた。

40

ニッケル電極は、中国「Guangdong Province」の「Jiangmen」所在の「J」・バッテリー・カンパニー・リミテッドで製造されたAAサイズのニッケルカドミウム・バッテリーから取得され、変更を加えずに使用された。

【0037】

亜鉛電極は、亜鉛ステアリン酸塩対亜鉛水酸化物のモル比が0.163:1で炭素粉が

50

混合された（最終混合物の重量比が30％）活性組成物から調製された。固形活物質は、2つの連続析出工程による密接な混合として調整された。第1の析出工程では、硫酸塩亜鉛（0.1モル）は、水（400mL）に溶解し、溶液は50 - 60 に加熱された。水酸化ナトリウム水溶液は、別の溶液として調製された（200mL中0.2モルの水酸化ナトリウム）。グラファイト（8.68g）は、水酸化ナトリウム溶液中に分散させられ、水酸化ナトリウム/グラファイトの懸濁液がゆっくりと追加されて、硫酸塩溶液になるように攪拌された。十分に混合された亜鉛水酸化物とグラファイト微粒子との灰色の懸濁液が形成された。pHは、pH 8 - 9に調整された。

【0038】

ステアリン酸（0.0326モル）と水酸化カリウム（0.0326モル）との化学量論的な混合から調製された50 - 60 でのカリウムステアリン酸塩（500mL）が、ゆっくりと追加され、50 - 60 で水酸化グラファイト亜鉛の懸濁液になるまで攪拌された。この混合物のpHは、8 - 9に調整された。カリウムステアリン酸塩が亜鉛水酸化物及びグラファイト粉と十分に確実に混合されるように、混合物は5 - 10分間攪拌された。

【0039】

第2の析出工程において、水（100mL）中に溶解した硫酸塩亜鉛の溶液（0.0163モル）が、カリウムステアリン酸塩、亜鉛水酸化物、及びグラファイトの混合物に追加された。これにより、瞬時にステアリン酸塩亜鉛が析出し、十分な混合としてステアリン酸塩亜鉛、亜鉛水酸化物、及びグラファイトが存在する灰色の析出物として、亜鉛に固形活物質が付与された。この最終的な析出混合物は、70 まで加熱され、更に10分間攪拌された。攪拌が中断されると、固形活物質混合物は、均一質量と一致する層のない均一灰色材料として沈殿した。室温まで冷却した後、この固形活物質は、濾過されて水洗され、乾燥されずに直ちに使用された。

【0040】

活性組成物は、ポリエステル不織布を介在させることにより、集電装置上で物理的に支持された。集電装置は、アルカリ錫酸ナトリウムから金属錫を電気化学的にメッキ（2Aで2分間）されたグラファイト織布であった。外部の電気接触は、グラファイト布上にニッケル泊をクリンピングして作られた。

亜鉛固形活物質は、それぞれの亜鉛電極が0.040モルの亜鉛水酸化物を含むように集電装置上に貼り付けられた。

電解液は、水酸化テトラブチルアンモニウムで飽和され、ZnOで飽和された7MのKOHであった。

【0041】

図1に示されたセルの概略図では、セルは、バッテリーケース1、陰極コネクタ2、陽極コネクタ3、陰極プレート内部接続ストラップ4、陰極プレート5、陽極プレート6、及びセパレータ7を含む。

セルは、充電及び放電モードに亘って循環された。200mAの電流で2.25時間維持されたサイクル番号31から179を除いて、充電は、200mAの電流で2時間維持された。セルの電圧がセルの全放電を示す1Vに下がるまで、4.9 の一定負荷で放電された。

放電電流は、セル電圧を一定の抵抗負荷で除して計算された。放電容量は、放電期間に亘って時間の関数として放電電流を積分して計算された。

【0042】

サイクル数を関数とする放電容量が図2に示されている。セルは、49サイクルで83%の最大容量の保持を最初に示し（サイクル37と98 - 102におけるこの値を超えるわずかなずれを除いて）、350サイクルでも引き続き平均55%の放電容量を有していたことが分るであろう。これは、最初の最大容量の保持と比較して、34%の放電容量の実質的損失をもたらす何らかの形状変化を表す。

亜鉛固形活物質がZnO又はZn(OH)₂のいずれかで形成され、構成及び電解質組

10

20

30

40

50

成がそれ以外は同一である従来技術のセルは、このような充電／放電の条件の下では、30 サイクル以内に樹枝状結晶が成長するために機能しなくなる。更に、電気化学セル全体にわたる亜鉛固形活物質の転移及び再分布による大きな形状変化があるのは明白である。本電気化学セルでは、大きな形状変化は見られない。

【実施例 2】

【0043】

図 1 に示されるように、亜鉛電極が 2 つでニッケル電極が 1 つの 1 . 0 アンペア時間のセルが構成された。亜鉛電極の寸法は、幅 9 2 mm × 高さ 6 4 mm × 厚さ 2 mm で、ニッケル電極の寸法は、幅 8 7 mm × 高さ 5 9 mm × 厚さ 2 mm であった。ニッケル電極は、2 つの亜鉛電極の間に挟まれた。電極アセンブリは、セルの容器内に平らな状態で取り付けられた。

ニッケル電極は、金属スポンジのニッケル集電装置上に、水酸化ニッケル (I I)、グラファイト、及びコバルト (I I) の混合物を貼り付けることによって調製された。端子に導通する外部ニッケル泊は、スポンジのニッケル上にスポット溶接された。固形活物質は、水酸化ニッケル (I I) (0 . 2 モル) とグラファイト (6 g) とを十分に乾燥混合し、続いて水 (2 0 m L) と硫酸塩コバルト (I I) (0 . 0 2 モル) とを追加し、続いて更に混合することによって調製された。最後に、水酸化カリウム (0 . 0 4 モル) がこのスラリーに追加混合され、吸引によって余分の水が除去された。集電装置には十分なペーストが付加され、そのためにニッケル電極上に 0 . 1 2 モルの水酸化ニッケル (I I) が存在した。

【0044】

亜鉛電極は、カルシウムステアリン酸塩対亜鉛水酸化物のモル比が 0 . 0 5 2 7 対 1 で炭素粉が混合された (最終固形活物質の重量比が 1 9 %) 活性組成物から調製された。固形活物質は、実施例 1 で説明された 2 つの連続析出工程による密接な混合として調整された。条件は、実施例 1 に説明されたものと同一であるが、次のような変更がある。実施例 2 における第 1 の析出工程では、グラファイト (3 g) と亜鉛水酸化物 (0 . 1 モル) との懸濁液が調製され、次にステアリン酸塩カリウム (0 . 0 1 0 5 4 モル) と混合された。第 2 の析出工程では、硝酸塩カルシウムの水溶液 ($5 . 2 7 \times 10^{-3}$ モル) がグラファイトと亜鉛水酸化物との懸濁液に追加され、ステアリン酸塩カルシウム、亜鉛水酸化物、及びグラファイトの十分な混合物としての固形活物質を析出した。

【0045】

固形水酸化カリウム (0 . 3 g) が、固形活物質と十分に混合され (粉碎により)、固形活物質の集電装置上への貼り付けを容易にした。

亜鉛電極集電装置は、3 層の 4 0 × 4 0 の真鍮網目を互いにスポット溶接することによって組み立てられた。外部の電気接点は、ニッケル箔を真鍮網目に溶接して作られた。電解質に曝されないように、ニッケル箔にはエポキシ樹脂の接着剤がコーティングされた。

それぞれの亜鉛電極が 0 . 1 モルの亜鉛水酸化物に相当する固形活物質を含有するように、十分なペーストが調製された。

【0046】

ニッケル及び亜鉛電極の各々は、底部、側部、及び上縁部 (ニッケル泊電気接触の突起のための小さな開口部を除く) をヒートシールされた 2 つのナイロン織布層でそれぞれ個別に密封された。密封されたニッケル電極は、2 つの密封された亜鉛電極の間に配置され、それらは、次にナイロンの細糸で巻かれ、電極の縁部が密接に接触するのを確実にした。巻かれた電極アセンブリは、次に、収縮包装ポリエチレン膜で密封され、底部と側縁部が密封されるが、上縁部に沿って開放される。6 0 × 6 0 のナイロン網目の 2 つの層が電極アセンブリの一方の側面の外側面に配置され、加圧下で「パースペクス」ケースが組み立てられる時に、電極アセンブリに亘って均一な圧力を確保した。セルは、垂直な形態に方向付けされた。

電解液は、水酸化テトラブチルアンモニウムで飽和され、Z n O で飽和された 7 M の K O H であった。

【 0 0 4 7 】

図 1 に示されるセルの概略図では、セルは、バッテリーケース 1、陰極コネクタ 2、陽極コネクタ 3、陰極プレート内部接続ストラップ 4、陰極プレート 5、陽極プレート 6、及びセパレータ 7 を含む。ぴったりと適合するポリエチレンバッグは図示されていない。

セルは、160 mA で 10 時間の充電、5 分間の開回路、セル電圧が 1.3 V に低下する時間までの 160 mA での放電、続いて 5 分間の開回路からそれぞれ成る 2 つの形成サイクルを受ける。

次に、セルは、充電及び放電モードを通して循環された。充電は、500 mA で 2 時間続けられた。充電が完了するとすぐに、セルは 5 分間開回路に保持された。セル電圧がセルの全放電を示す 1.3 V に下がるまで、600 mA の一定電流で放電が維持された。放電が完了するとすぐに、セルは 5 分間開回路に保持された。

10

【 0 0 4 8 】

サイクル数を関数とする放電容量が図 3 に示されている。新規な亜鉛固形活物質を含有するセルが、1134 サイクルの間、80 % を超える放電容量を維持したことが分るであろう。最初の 500 サイクルの間、サイクルごとに小さな変化はあるものの 95 % を超す容量が維持された。

500 番目から 700 番目のサイクルの間で、容量は、95 % から 89 % まで徐々に低下した。これにより、本発明で実現された改良亜鉛電極は、かなりの形状変化又は樹枝状結晶成長を受けないことが明らかである。

電気化学セルにおいて、大きな形状変化は見られなかった。

20

【 0 0 4 9 】

更に、新規の亜鉛固形活物質を含有するセルにおいて明白な最初の 700 サイクルに亘る容量の僅かな低下は、ある期間のセルの制御された意図的な外部電気短絡によって回復させることができる。このようにして、新規の亜鉛固形活物質を含有するセルの 720 回の完全な充電 / 放電サイクル（すなわち、放電後の 5 分間の開回路期間で終了する）の後、セルは、外部導電線を使用して 24 時間の間電氣的に放電された。これに続いて、3 回の通常の充電 / 放電サイクル（図 3 に示されていない）の後、セルは、90 % の容量に回復した。この容量の改善は、サイクルと共に続けられ、次の 10 サイクルの後（サイクル 731）では、セル容量は、最初の 500 サイクルに亘って示された 95 % の容量に戻った。この短絡後の回復は、次の 140 サイクルの間維持され、サイクルごとにほとんど容量の変化がなかった。875 サイクルの後、容量に連続した低下が見られ、そのために 1027 サイクルの完了により容量は 88 % であって、これは満足すべき性能として必要な容量 80 % を超えるものである。1134 サイクルを完了するとすぐに、容量は 80 % 容量判断基準まで低下した。

30

【 0 0 5 0 】

固形活物質にステアリン酸塩亜鉛及び亜鉛水酸化物、又は、ステアリン酸塩カルシウム及び亜鉛水酸化物の組合せを使用することは、放電又は充電速度を著しく低下させることなく、亜鉛電極の放電生成物の溶解度を低下させる。いかなる理論に拘束されることも欲するものではないが、亜鉛電極の放電生成物のこの溶解度の低下は、形状変化及び樹枝状結晶形成に対する亜鉛電極の感受性を低下させると考えられる。

40

本発明は、特定の実施形態に関連して説明されたが、当業者は、本発明の範囲から逸脱することなく変形及び変更を為し得ることを認めるであろう。

【 産業上の利用可能性 】

【 0 0 5 1 】

上述の通り、本発明が充電用にも使用し得る電気化学セルに使用される亜鉛電極を提供することが認められる。

有利な態様においては、本発明の電極を組み込んだ充電用にも使用し得る電気化学セルは、形状変化又は樹枝状結晶形成による急速な障害なしに、繰り返して充電及び放電することができる。この電気化学セルは、携帯用装置又は固定式エネルギー貯蔵用途に使用することができる。

50

【図面の簡単な説明】

【 0 0 5 2 】

【図 1】本発明の充電用にも使用し得る亜鉛セルの概略図である。

【図 2】十字線が 355 サイクルにおける 55% 理論バッテリー容量を示し、破線が 49 サイクルにおける 83% の初期最大容量を示す（37 サイクル及び 98 - 102 サイクルにおけるこの値を超える短いずれは無視する）、放電 / 充電サイクルに対するサイクル数の関数としての本発明の充電用にも使用し得る亜鉛セルのバッテリー容量を示す図である。

【図 3】破線が理論容量の 80% を示し、1134 回を超える充電 / 放電サイクルに対して計測放電容量がこの 80% 容量の上方に残る、放電 / 充電サイクルに対するサイクル数の関数としての本発明の別の充電用にも使用し得る亜鉛セルのバッテリー容量を示す図である。

10

【符号の説明】

【 0 0 5 3 】

- 1 バッテリーケース
- 2 陰極コネクタ
- 3 陽極コネクタ
- 4 陰極プレート内部接続ストラップ
- 5 陰極プレート
- 6 陽極プレート
- 7 セパレータ

20

【図 1】

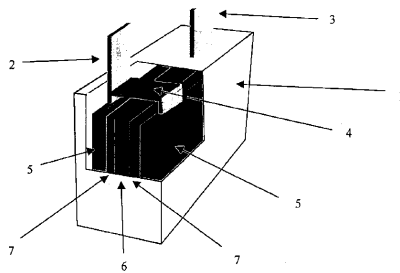


FIGURE 1

【図 2】

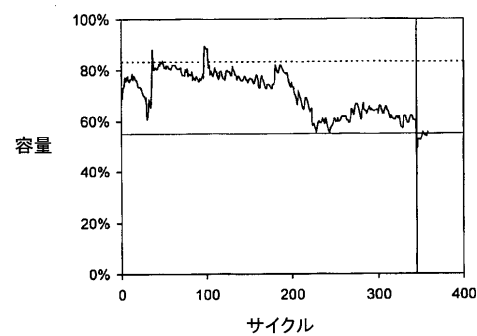


FIGURE 2

【図 3】

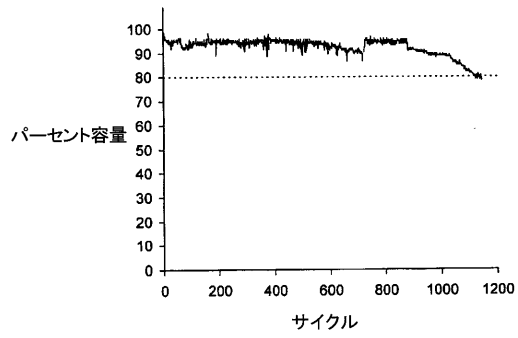


FIGURE 3

フロントページの続き

(72)発明者 リウ ジンロン
ニュージーランド パルマーストン ノース エプソン ストリート 33

審査官 小川 進

(56)参考文献 特開平07-065854(JP,A)
特開平09-298060(JP,A)
特公平05-084024(JP,B2)
特開平11-026013(JP,A)
特開平06-203819(JP,A)
特開平06-283157(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/62

H01M 4/26

H01M 10/30