

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5154225号
(P5154225)

(45) 発行日 平成25年2月27日 (2013. 2. 27)

(24) 登録日 平成24年12月14日 (2012. 12. 14)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 M 2/16 (2006. 01)

H O 1 M 2/16

P

H O 1 M 6/08 (2006. 01)

H O 1 M 6/08

A

請求項の数 16 (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2007-527469 (P2007-527469)
 (86) (22) 出願日 平成17年5月19日 (2005. 5. 19)
 (65) 公表番号 特表2008-500708 (P2008-500708A)
 (43) 公表日 平成20年1月10日 (2008. 1. 10)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2005/017714
 (87) 国際公開番号 W02005/114764
 (87) 国際公開日 平成17年12月1日 (2005. 12. 1)
 審査請求日 平成20年5月19日 (2008. 5. 19)
 (31) 優先権主張番号 10/851, 280
 (32) 優先日 平成16年5月21日 (2004. 5. 21)
 (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 100082005
 弁理士 熊倉 禎男
 (74) 代理人 100084009
 弁理士 小川 信夫
 (74) 代理人 100084663
 弁理士 箱田 篤
 (74) 代理人 100093300
 弁理士 浅井 賢治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルカリ電気化学的電池用熱可塑性セパレータ及びその製造方法

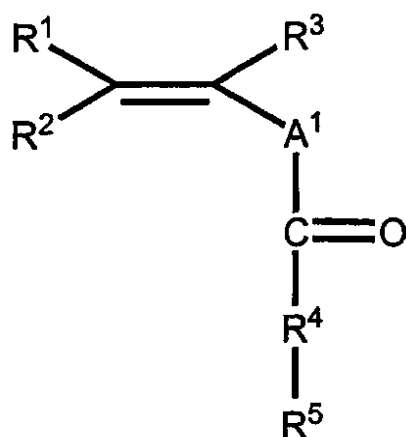
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

第一の電極、第二の電極、アルカリ電解質及びセパレータを含むアルカリ電気化学的電池であって、前記セパレータが、

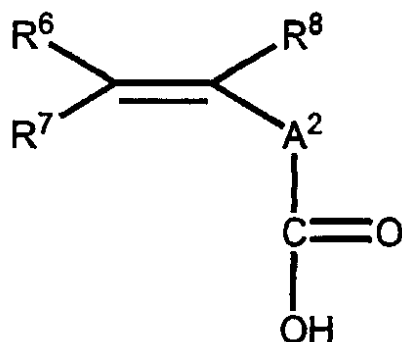
以下に示す式(I)のモノマー、

【化 1】



以下に示す式(II)のモノマー又はその塩、

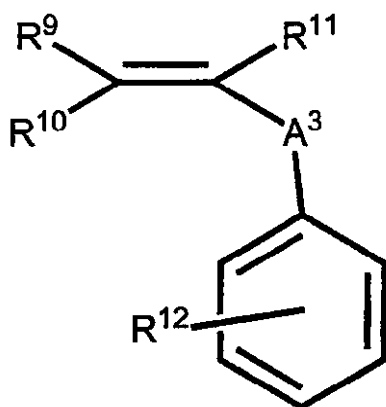
【化 2】



10

及び、以下に示す式(III)のモノマー、

【化 3】



20

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 及び R^{11} は、水素原子、1～10個の炭素原子を有するアルキル基、アリール基からなる群から選択され、 R^4 は、酸素及びアミン基からなる群から選択され、 R^5 は、1～12個の炭素原子を有するアルキル基、及びアリール基からなる群から選択され、 R^{12} は、水素原子、ヒドロキシ基、及び1～10個の炭素原子を有するアルキル基からなる群から選択され、かつ、 A^1 、 A^2 及び A^3 は、直接結合及び8

30

個以下の炭素原子を有するアルキル又はアルコキシ基からなる群から選択される。)の反応生成物であるポリマーを含む多相熱可塑性ポリマーフィルムを有する、アルカリ電気化学的電池。

【請求項 2】

A^1 、 A^2 及び A^3 が、直接結合であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{11} 及び R^{12} が、水素原子である請求項 1 記載のアルカリ電気化学的電池。

【請求項 3】

R^4 が、酸素原子を表す請求項 1 記載のアルカリ電気化学的電池。

【請求項 4】

R^5 が、4 個までの炭素原子を有するアルキル基である請求項 1 記載のアルカリ電気化学的電池。

40

【請求項 5】

a. 式(I)のモノマーが、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、tert-ブチルアクリレート、n-ヘキシルアクリレート、n-ドデシルアクリルアミド、ノクタデシルアクリルアミド、n-オクチルアクリルアミド、メタクリレート、n-ブチルメタクリレート、2-フェノキシエチルアセテート、2-フェノキシメタクリレート、デシルメタクリレート、ドデシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、ヘキサデシルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、オクタデシルメタクリレート、プロピルメタクリレート、テトラデシルメタクリレート、アクリルアミド、及びエチルエタクリレートからなる群から選択され、

50

b. 式(II)のモノマーが、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、2-、3-及び4-ペンテン酸、2-、3-、4-及び5-ヘキセン酸、ヘプテン酸、オクテン酸、ノネン酸、デカン酸、ウンデセン酸、ドデセン酸、トリデセン酸、テトラデセン酸、ペンタデセン酸、ヘキサデセン酸、ヘプタデセン酸、オクタデセン酸、ノナデセン酸及びイソセン酸からなる群から選択され、かつ

c. 式(III)のモノマーが、スチレン、メチルスチレン、ブチルスチレン、プロピルスチレン、ブチルスチレン、4-tert-ブトキシスチレン、4-tert-ブチルスチレン、2,5-ジメチルスチレン及び2-メトキシスチレンからなる群から選択される、請求項1記載のアルカリ電気化学的電池。

【請求項6】

10

a. 式(I)のモノマーが、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-ブチルアクリレート及びtert-ブチルアクリレートからなる群から選択され、

b. 式(II)のモノマーが、アクリル酸及びメタクリル酸からなる群から選択され、かつ

c. 式(III)のモノマーが、スチレンである、

請求項5記載のアルカリ電気化学的電池。

【請求項7】

式(I)のモノマーが、n-ブチルアクリレートであり、式(II)のモノマーが、アクリル酸であり、かつ式(III)のモノマーが、スチレンである、請求項6記載のアルカリ電気化学的電池。

【請求項8】

20

前記ポリマーが、質量%で、

a. 約10～約60モル%の式(I)のモノマー、

b. 約5～約35モル%の式(II)のモノマー、及び

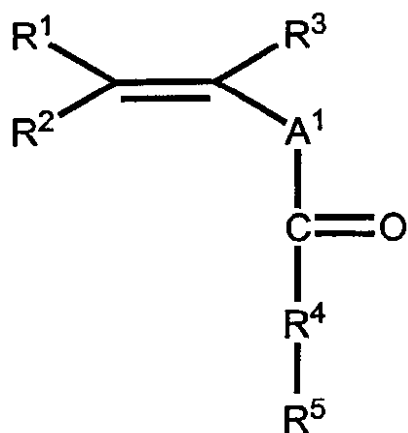
c. 約30～約80モル%の式(III)のモノマー、

を含む請求項5記載のアルカリ電気化学的電池。

【請求項9】

以下に示す式(I)のモノマー、

【化4】

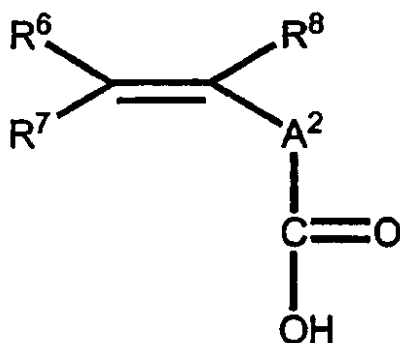


30

以下に示す式(II)のモノマー又はその塩、

40

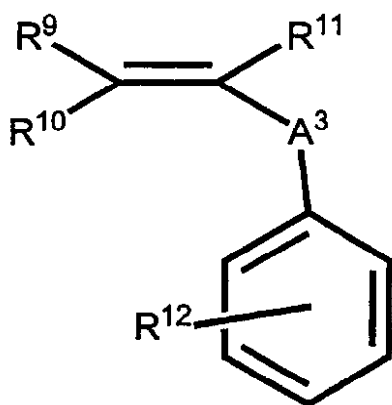
【化 5】



10

及び、以下に示す式(III)のモノマー、

【化 6】



20

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 及び R^{11} は、水素原子、1～10個の炭素原子を有するアルキル基、アリール基からなる群から選択され、 R^4 は、酸素及びアミン基からなる群から選択され、 R^5 は、1～12個の炭素原子を有するアルキル基、及びアリール基からなる群から選択され、 R^{12} は、水素原子、ヒドロキシ基、及び1～10個の炭素原子を有するアルキル基からなる群から選択され、かつ、 A^1 、 A^2 及び A^3 は、直接結合及び8個以下の炭素原子を有するアルキル又はアルコキシ基からなる群から選択される。)

30

の反応生成物であるポリマーを含む多相熱可塑性ポリマーフィルムを有する、アルカリ電気化学的電池用セパレータ。

【請求項 10】

A^1 、 A^2 及び A^3 が、直接結合であり、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{11} 及び R^{12} が、水素原子である請求項9記載のアルカリ電気化学的電池用セパレータ。

【請求項 11】

R^4 が、酸素原子を表す請求項9記載のアルカリ電気化学的電池用セパレータ。

【請求項 12】

R^5 が、4個以下の炭素原子を有するアルキル基である請求項9記載のアルカリ電気化学的電池用セパレータ。

40

【請求項 13】

a. 式(I)のモノマーが、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、tert-ブチルアクリレート、n-ヘキシルアクリレート、n-ドデシルアクリルアミド、n-オクタデシルアクリルアミド、n-オクチルアクリルアミド、メタクリレート、n-ブチルメタクリレート、2-フェノキシエチルアセテート、2-フェノキシメタクリレート、デシルメタクリレート、ドデシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、ヘキサデシルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、オクタデシルメタクリレート、プロピルメタクリレート、テトラデシルメタクリレート、アクリルアミド、及びエチルエタクリレートからなる群から選択され、

50

b. 式(II)のモノマーが、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、2-、3-及び4-ペンテン酸、2-、3-、4-及び5-ヘキセン酸、ヘプテン酸、オクテン酸、ノネン酸、デカン酸、ウンデセン酸、ドデセン酸、トリデセン酸、テトラデセン酸、ペンタデセン酸、ヘキサデセン酸、ヘプタデセン酸、オクタデセン酸、ノナデセン酸及びエイコセン酸からなる群から選択され、かつ

c. 式(III)のモノマーが、スチレン、メチルスチレン、ブチルスチレン、プロピルスチレン、ブチルスチレン、4-tert-ブトキシスチレン、4-tert-ブチルスチレン、2,5-ジメチルスチレン及び2-メトキシスチレンからなる群から選択される、請求項9記載のアルカリ電気化学的電池用セパレータ。

【請求項14】

10

a. 式(I)のモノマーが、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-ブチルアクリレート及びtert-ブチルアクリレートからなる群から選択され、

b. 式(II)のモノマーが、アクリル酸及びメタクリル酸からなる群から選択され、かつ

c. 式(III)のモノマーがスチレンである、

請求項13記載のアルカリ電気化学的電池用セパレータ。

【請求項15】

式(I)のモノマーがn-ブチルアクリレートであり、式(II)のモノマーがアクリル酸であり、かつ式(III)のモノマーがスチレンである、請求項9記載のアルカリ電気化学的電池用セパレータ。

【請求項16】

20

前記ポリマーが、

a. 約10～約60モル%の式(I)のモノマー、

b. 約5～約35モル%の式(II)のモノマー、及び

c. 約30～約80モル%の式(III)のモノマー、

を含む請求項9記載のアルカリ電気化学的電池用セパレータ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、一般的には電気化学的電池用セパレータ及び本発明のセパレータを用いた電池の組み立て方法に関する。特に本発明は、アルカリ電解質を有する電気化学的電池において使用する熱可塑性セパレータに関する。

30

【背景技術】

【0002】

円筒状電池は、懐中電灯、ラジオ及びカメラのような幅広い種類の機器において消費者が使用するのに適する。これらの機器において使用される電池は、典型的には2つの電極、セパレータ、ある量の電解質(electrolyte)及び密閉組立品を内蔵するための円筒状金属容器を用いる。典型的な電極材料には、カソードとしての二酸化マンガン及びアノードとしての亜鉛が含まれる。亜鉛は、通常ゲル中に懸濁した微粒子の形で使用される。水酸化カリウムの水溶液が公知の電解質である。従来は1枚以上の紙の細片から形成されるセパレータが電極間に置かれている。電解質はセパレータ及びゲル化媒体により容易に吸収される。

40

電池の必須成分の一はセパレータであり、それはアノード及びカソード間にイオン伝導度を供給しつつ、それらの間の直接的な電氣的接触を回避しなければならない。アノード及びカソードが物理的に相互に接触した場合には、化学反応が起こり、電池の有用な電気化学的性能は無になる。

【0003】

電極間に非導電性であると同時にイオン透過性であるバリヤーを提供する上に、好ましいセパレータはまたその他のいくつかの基準を満足しなければならない。第一には、セパレータは電池の電気化学的能力に寄与せず、多くの市販の電池の容積は業界基準により限定されているために、セパレータは、アノード、カソード又は電解質により占められうる

50

電池内の体積を最大にするために可能な最小の体積を占めるべきである。この目的を達成するためには、理想的なセパレータは、アノード及び/又はカソードの表面に密接に付着することにより電極間の界面として機能する単一層の薄い材料であろう。第二には、好ましいセパレータは不規則な形状の電極表面に適合しうる。例えば、アノード及びカソード間の界面が奥まった部分及び/又は突出部を有する起伏のある表面である場合には、セパレータは受け入れがたく裂けたり、しわがよったり、あるいはゆがんだりすることなく電極の表面に適合できなければならない。第三には、セパレータのイオン伝導度は、電池の高率放電を可能にするのに必要なイオン交換速度を支持するのに十分高くなければならない。第四には、セパレータは、裂けたり割れたりすることなく市販の電池組立工程の厳しさに耐えるのに十分強靱でなければならない。第五には、セパレータは、苛性アルカリ電解質又は電極の電気化学的活物質の一のような電池のその他の成分のいずれかによる受け入れがたい化学分解に耐えられなければならない。第六には、セパレータは、アノードからカソードへの界面が管状ではない、角柱電池又は袋状電池のような電池構造の使用を容易にする幅広い種類の3次元形状に溶融加工されうるべきである。第七には、セパレータは、低価格の製造を可能にするために、押出機のような市販の製造装置で加工されうるべきである。

10

【0004】

市販の円筒状アルカリ電池において使用される一般的なセパレータは、管を形成するために巻きつけられた紙の細片である。管の一方の端部は開放されているが、反対側の端部はシールされているか閉じられている。残念ながら、巻きつけられた紙の管から形成されるセパレータは、前述の基準の多くを完全には満たさない。例えば、管は通常2層以上の紙を組み込んでいるので、電解質を吸収するまえのセパレータの厚さは0.13mm以上である。巻きつけられた管は構造上剛性であるため、管状のアノード-カソード界面を有する電池構築物にはよく適合するが、巻きつけられた管は不規則な形をしたアノード-カソード界面を有する電池構築物には適合できない。更に、従来のセパレータの細片は、容易には種々の3次元の形状に構成できない。

20

前述の望ましい特徴の多くを有するセパレータを開発することにより実現されうる有意な経済的及び技術的利点のために、望ましい特徴をいくつか含むセパレータが開発され、以下の特許で文書化された。

米国特許第4,315,062号は、ポリスチレン樹脂を溶剤に溶解させて溶液を形成し、溶液を直接カソードの表面上に置き、溶剤を除去することによりカソードの暴露表面上に薄い、実質的に連続した塗膜が残ることによる、電気化学的電池において使用するためのセパレータの形成方法に関する。必要とされる溶剤の使用は、適する溶剤として特許に開示されていたベンゼン又はトルエンのような溶剤の取り扱い時に生み出されるかもしれない環境上の危険を引き起こす原因のために望ましくない工程である。

30

【0005】

仏国特許第2.463.513号には、1種以上の親水性モノマー、1種以上の疎水性モノマー、ならびに1種以上のジビニルモノマーの共重合から得られるポリマーセパレータが開示されている。ジビニルモノマーは、本質的に親水性及び疎水性モノマーの架橋を引き起こす公知の架橋剤である。架橋したポリマーは熱可塑性ではないので、ポリマーは望ましい3次元の形状を有するセパレータを得るために押し出されることも、溶融加工法で物理的に変化させることもできない。

40

米国特許第4,285,751号には、約1:0.15~1:0.6の体積比の熱可塑性ゴム及び充填剤の実質的に均一の混合物から形成される薄いシートである電池セパレータが記載されている。セパレータは良好な導電率及び樹脂状構造に対する高度の阻害を示す。充填剤は、接触する電解質に対して実質的に化学的に不活性である成分でもよい。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

これらの発明にもかかわらず、アルカリ電解質を含む電気化学的電池においてセパレー

50

タとして使用される場合に、前述のような基準を満たしうる熱可塑性ポリマーセパレータの必要性が残る。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、熱可塑性ポリマーセパレータを有するアルカリ電気化学的電池に関する。ポリマーの微細構造及び組成が、アルカリ電池における機能に必要とされる物理的及び化学的特徴を有するセパレータを提供する。

一実施態様においては、本発明は容器、第一の電極、第二の電極、アルカリ電解質及びセパレータを含む電気化学的電池である。容器はそれらの空洞を形成する。空洞内に位置する第一の電極は容器と接触する。電解質は電極と接触する。電極間に位置し、それらを物理的に相互に離隔するセパレータは、ニートの多相熱可塑性ポリマーである。

10

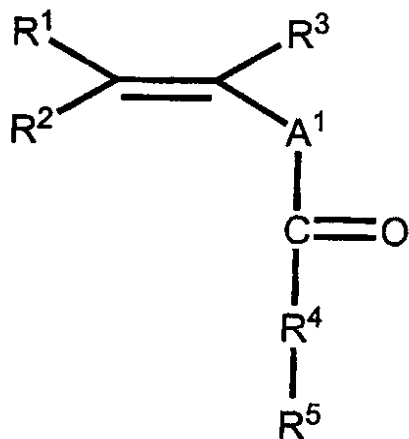
別の実施態様においては、本発明は、第一の電極、第二の電極、アルカリ電解質及びセパレータを含む電気化学的電池である。セパレータは、

以下に示す式Iのモノマー、

20

【0008】

【化1】



30

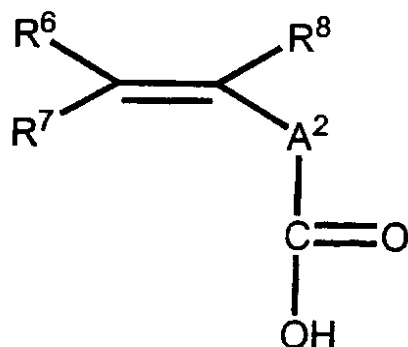
【0009】

以下に示す式IIのモノマー又はその塩、及び

【0010】

40

【化 2】



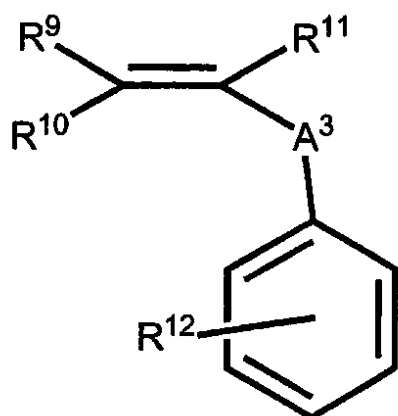
10

【 0 0 1 1 】

以下に示す式IIIのモノマー、

【 0 0 1 2 】

【化 3】



20

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 及び R^{11} は、水素原子、1～10個の炭素原子を有するアルキル基、アリール基からなる群から選択され、 R^4 は、酸素及びアミン基からなる群から選択され、 R^5 は、1～12個の炭素原子を有するアルキル基、及びアリール基からなる群から選択され、 R^{12} は、水素原子、ヒドロキシル基、及び1～10個の炭素原子を有するアルキル基からなる群から選択され、かつ、 A^1 、 A^2 及び A^3 は、直接結合及び8個以下の炭素原子を有するアルキル又はアルコキシ基からなる群から選択される。)

30

【 0 0 1 3 】

の反応生成物であるポリマーである。

更に別の実施態様においては、本発明は電気化学的電池を製造する方法である。方法は以下の工程、すなわち容器及び容器内に位置する第一の電極を含む電極部分組立品を提供する工程を含む。第一の電極は容器内に空洞を形成し、容器と接触する。別の工程においては、ニートの多相熱可塑性ポリマーにより封入された電気化学的活物質を含む第二の電極を提供する。別の工程においては、封入された第二の電極が容器内に配置され、第一の電極に隣接して置かれる。別の工程においては、電解質が容器に導入される。電解質は熱可塑性ポリマーと接触する。別の工程においては、容器を閉鎖する。

40

更に別の実施態様においては、本発明は電気化学的電池を製造する方法である。方法は以下の工程、即ち、容器及び容器内に位置する第一の電極を含む電極部分組立品を提供する工程を含む。第一の電極は容器内に空洞を形成し、容器と接触する。別の工程においては、空洞内にニートの多相熱可塑性ポリマーを配置する。ポリマーは第一の電極と接触し、空洞内に内部領域を形成する。内部領域は、多相熱可塑性ポリマーにより電氣的に第一の電極と隔離される。別の工程においては、電気化学的活物質を含む第二の電極が内部領域に配置される。別の工程においては、電解質が容器に導入される。電解質は熱可塑性ポリマーと接触する。別の工程においては、容器を閉鎖する。

50

【 0 0 1 4 】

図面、特に図 1 を参照すると、従来の電気化学的電池の横断面図が示されている。電池の外側から始めると、電池成分は、ラベル10、容器12、容器12の内部表面に隣接して位置する第一の電極50、第一の電極50の内部表面56と接触するセパレータ20、セパレータ20により形成される内部領域68内に配置される第二の電極60である。密閉組立品70は、開放端部14、閉鎖端部16及びそれらの間の側壁18を有する容器12に固定されている。閉鎖端部16、側壁18及び密閉組立品70は、電池の電極が内蔵されている体積を形成する。

第一の電極50は、二酸化マンガ、黒鉛及び水酸化カリウムを含む水溶液の混合物である。電極は、開放端部を有する容器にある量の混合物を配置し、次いで混合物をラムにより、容器の側壁と同心の空洞を形成する管状固体に成形することにより形成される。第一の電極50は、棚部52及び内部表面56を有する。あるいは、カソードは、二酸化マンガを含む混合物から複数の環を形成し、次いで環を容器内に挿入して管状の第一の電極を形成することにより形成することもできる。

【 0 0 1 5 】

第二の電極60は、水性アルカリ電解質、亜鉛粉末、及び架橋されたポリアクリル酸のようなゲル化剤の均質混合物である。水性アルカリ電解液は、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、又はそれらの混合物のようなアルカリ金属水酸化物を含む。水酸化カリウムが好ましい。本発明の電池において使用するのに適するゲル化剤は、米国オハイオ州クリーブランドにあるNoveonから入手しうるCarbopol 940(登録商標)のような架橋ポリアクリル酸でもよい。カルボキシメチルセルロース、ポリアクリルアミド及びポリアクリル酸ナトリウムが、アルカリ電解質溶液において使用するのに適するその他のゲル化剤の例である。亜鉛粉末は、純粋な亜鉛でも、インジウム、鉛、ビスマス、リチウム、カルシウム及びアルミニウムからなる群から選択される 1 種以上の金属を適量含む合金でもよい。適するアノード混合物は、6 7 質量%の亜鉛粉末、0 . 5 0 質量粉末のゲル化剤及び3 2 . 5 質量%のアルカリ電解液(4 0 質量%の水酸化カリウムを含む)を含む。亜鉛の量は、アノードの6 3 ~ 7 0 質量%でもよい。発泡抑制剤、有機又は無機錆止め剤、バインダー又は界面活性剤のようなその他の成分は前述の成分に任意に添加しうる。発泡抑制剤又は錆止め剤の例には、インジウム塩(例えば、水酸化インジウム)、ペルフルオロアルキルアンモニウム塩、アルカリ金属スルフィド等が含まれうる。界面活性剤の例には、ポリエチレンオキシド、ポリエチレンアルキルエーテル、ペルフルオロアルキル化合物等が含まれうる。

第二の電極は、前述の成分をリボンブレンダー又はドラムミキサーに入れて混合し、混合物を湿ったスラリーにすることにより製造しうる。

【 0 0 1 6 】

本発明の電池において使用するのに適する電解質は、水酸化カリウムの3 7 質量%水溶液である。電解質は、ある量の流体電解質を第一の電極により形成される空洞に配置することにより電池に導入しうる。電解質はまた、第二の電極を製造するのに使用する工程中に、ゲル化媒体に水酸化カリウムの水溶液を吸収させることにより電池に導入しうる。

密閉組立品70は、密閉部材72及び集電装置76を含む。密閉部材72は、電池の内部圧力が過剰になる場合に密閉部材72を破るベント82を含むように成形する。密閉部材72は、集電装置76が第一の電極の集電装置として作用する容器12と電氣的に絶縁されるという条件で、ナイロン6,6又は金属のようなその他の材料から製造しうる。集電装置76は、真鍮製の細長い釘状の成分である。集電装置76は、密閉部材72内の中心に位置する穴を通して挿入される。

セパレータ20は不織繊維から製造される。セパレータの機能の一は、第一及び第二の電極の界面にバリヤーを提供することである。バリヤーは、電氣的には絶縁性で、イオンの透過性でなければならない。

【 0 0 1 7 】

図 2 には、本発明の電気化学的電池の横断面図が示されている。図 1 及び図 2 の決定的な違いはセパレータである。図 1 においては、セパレータ20は、第一の電極50の内径よりわずかに小さい外径を有する棒の周りにセパレータの材料の 1 枚の細片を 2 回巻きつける

10

20

30

40

50

ことにより形成される巻きつけられた管である。次いで巻きつけられた管を棒から除去し、第一の電極50により形成される空洞に挿入した。栓22を管に挿入し、容器の閉鎖端部16に対して設置した。栓の直径は、セパレータ20の内径と締め込みを形成するように選択した。栓22は非導電性材料製でなければならない。図1におけるセパレータ20とは著しく異なり、図2におけるセパレータ30は、単一層の成形された多相熱可塑性フィルムである。この実施態様においては、セパレータ30は第二の電極60を封入する。セパレータ30はまた、容器12の閉鎖端部16と境を接する閉鎖端部34を有する。

セパレータ30は、3種の化学的に異なるモノマーを重合してニートの多相微細構造を有するターポリマーを形成することにより製造された非架橋ポリマーである。モノマーの1は、特に、セパレータ及び電解質が電池の容器に挿入されて相互に接触した後にセパレータのイオン伝導度に変化を引き起こす電池の水性苛性電解質と反応する化学的に反応性の側基を有するポリマーを製造するように選択された。

【0018】

本発明の電池において有用な好ましいセパレータはニートの多相熱可塑性ポリマーフィルムである。本明細書において使用されている“ニートの(neat)”という用語は、ポリマーが、カーボンブラック、炭塵、黒鉛、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム及び二酸化チタンのような充填剤を含まないということを意味する。ポリマーは、ポリマーの化学構造を変化させることなく加熱又は溶解され何回も形状が形成されうる“熱可塑性”であると考えられる。本明細書に記載されているようにポリマーは、ポリマーが、(1)第一の物理的モルホロジー及び第一のポリマー化学的組成を有する第一の相、(2)第二の物理的モルホロジー及び第二のポリマー化学的組成を有する第二の相を有し、かつ(3)第一の化学的組成は第二の化学的組成とは異なるという、多相ポリマーであると定義されている。両方の相は高分子材料であるため、一方の相のポリマーの化学は他方の相のポリマー化学とは異なるに違いない。共有結合のような化学的結合が一方の相と他方の相を結合しうる。2以上の相の存在が、1以上の物理的モルホロジーを有するが均質な化学的組成であるポリマーの場合には容易には得られない多相ポリマーにおける性能の利点を可能にする。例えば、ポリマーが結晶質層及び非晶質層のみを有する場合には、ポリマーは本明細書において定義される多相ポリマーではない。これに対し、本発明の電池において使用するのに好ましいポリマーは、アクリル酸に富む第一の相及び連続したスチレンに富む相である第二の相を有するポリマーである。第一の相は、セパレータの至る所にイオン伝導度の高いドメインを提供する。第二の相は、ポリマーを電池組立工程の厳しさ及び電池内の環境に耐える熱可塑性及び十分な耐久性とするのに必要な熔融加工性及び寸法安定性を提供する。

【0019】

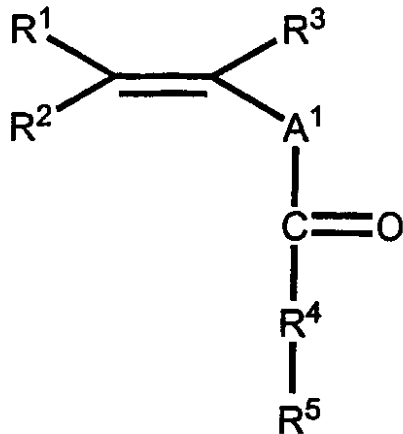
好ましい実施態様においては、本発明の電池において有用なセパレータのイオン伝導度は、電池のアルカリ電解質と接触した後は、アルカリ電解質と接触するまえの同一セパレータのイオン伝導度と比較して増大する。例えば、電解質と接触するまえには、本発明の電池において有用なニートの熱可塑性フィルムは、1 mS/cm未満のイオン伝導度を有する。室温において10日間40質量%のKOH電解質に浸漬した後の同一セパレータは、7 mS/cm以上のイオン伝導度となりうる。セパレータのイオン伝導度は、25において40%のKOHに沈めた2つの白金電極を用いて測定でき、インピーダンスは1 kHzにおいて測定される。イオン伝導度の増大は、ポリマーの非イオン伝導性部分をイオン伝導性の存在に変換することによりポリマーのイオン伝導度の実質的な増大を引き起こすポリマーにおける化学的变化及び電解質の吸収のためである。ポリマーの化学的変換の検出には拡散反射FTIR分光法を使用しうる。

好ましい実施態様においては、本発明の電池において有用なセパレータは、本明細書においてモノマーIとして特定されている第一のモノマー、本明細書においてモノマーIIとして特定されている第二のモノマー、及び本明細書においてモノマーIIIとして特定されている第三のモノマーの反応性生物であるターポリマーである。モノマーIは、アルカリ水溶液との接触時に溶液と反応してそれによりポリマーの化学的組成を変えてセパレータ

のイオン伝導度を増大させるターポリマーを形成するようにモノマーII及びIIIと重合しうる能力に関して選択される。電解質と化学的に反応してセパレータのイオン伝導度を増大させるモノマーIの部分は、化学的に反応性の側基である。モノマーIの一般的な化学構造を以下に示す。

【0020】

【化4】



10

【0021】

20

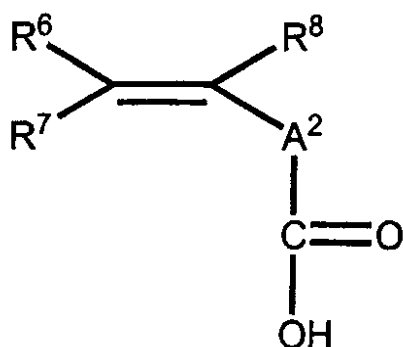
モノマーIとして使用するのに適するモノマーは、以下の化合物から選択されうる。メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、tert-ブチルアクリレート、n-ヘキシルアクリレート、n-ドデシルアクリルアミド、n-オクタデシルアクリルアミド、n-オクチルアクリルアミド、メタクリレート、n-ブチルメタクリレート、2-フェノキシエチルアセテート、2-フェノキシメタクリレート、デシルメタクリレート、ドデシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、ヘキサデシルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、オクタデシルメタクリレート、プロピルメタクリレート、テトラデシルメタクリレート、アクリルアミド、ビニルベンゾエート及びエチルエタクリエート。

モノマーIIは親水性モノマーである。モノマーIIの一般的な化学構造を以下に示す。

30

【0022】

【化5】



40

【0023】

適する親水性モノマーは、以下の化合物から選択されうる。アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、2-、3-及び4-ペンテン酸、2-、3-、4-及び5-ヘキセン酸、ヘプテン酸、オクテン酸、ノネン酸、デカン酸、ウンデセン酸、ドデセン酸、トリデセ

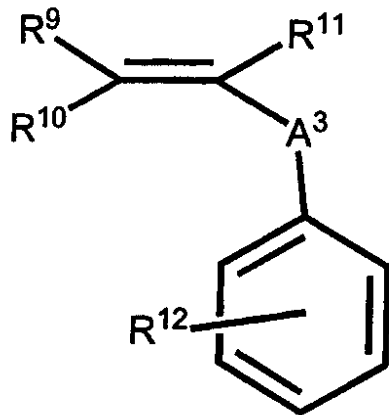
50

ン酸、テトラデセン酸、ペンタデセン酸、ヘキサデセン酸、ヘプタデセン酸、オクタデセン酸、ノナデセン酸、エイコセン酸、及びそれらの対応するアルカリ塩。

モノマーIIIは疎水性モノマーである。

【0024】

【化6】



10

【0025】

適する疎水性モノマーは、以下の化合物から選択されうる。スチレン、メチルスチレン、ブチルスチレン、プロピルスチレン、ブチルスチレン、4-tert-ブトキシスチレン、4-tert-ブチルスチレン、2,5-ジメチルスチレン、2-メトキシスチレン及びp-アセトキシスチレン。

20

セパレータを製造するのに3種のモノマーを使用すると、アルカリ電気化学的電池の効率放電を支持するのに十分なイオン伝導度を提供しうるニートの多相熱可塑性セパレータを提供するという本発明の目的を実現しやすくすると同時に、セパレータは、電池に組み立てられる前及び後の両方で望ましくない物理的及び/又は化学的分解に耐えることができるに違いない。ニートの多相溶融加工性セパレータが特に好ましい。本発明において使用されるセパレータは、以下に記載するような特徴を有するモノマーからポリマーを重合することにより所望の目的が得られる。モノマーの組み合わせは、競合する及び/又は対立する基準を満たすように選択されなければならない。

30

本発明の電池において有用なセパレータは、前述の3種のモノマーの反応生成物でありうる。モノマーIとして前述のように定義されたモノマーの一は、セパレータの製造及び電池の組立工程中にセパレータの靱性に寄与し、電池の電解質のようなアルカリ水溶液との接触時には、モノマーは鹸化のような化学反応を受けてセパレータのイオン伝導度を増大させる。例えば、アルカリ電解液は、本明細書において側基として記載されているモノマーIの少なくとも一部を加水分解して、それによりセパレータのイオン伝導度を向上させるアクリル酸のような反応生成物を発生させる。モノマーIは、アルカリ水溶液と反応してポリマーフィルムのイオン伝導度を増大させる反応生成物を生成する側基を含まなければならない。アクリレートは好ましい側基を含む。好ましくは、ポリマーを製造するのに使用される溶液中のモノマーIの量は、10～60モル%である。更に好ましくは、モノマーIの量は25～50モル%である。モノマーIの量が少なすぎる場合には、ポリマーフィルムの靱性が低すぎて、内部抵抗が高すぎるであろう。高い内部抵抗は、電池がデジタルカメラ又は携帯ゲーム機のような電池式の機器に適切に電力を供給する時間の長さである電池のランタイムに悪影響を及ぼすであろう。

40

【0026】

モノマーIIとして前述のように定義された第二のモノマーは、ポリマーフィルムの至るところでイオン伝導度に寄与する親水性モノマーである。ポリマーを製造するのに使用される溶液中のモノマーIIの量は、35モル%未満でなければならない。モノマーIIの量が35モル%を超える場合には、得られるポリマーは、電池が存続しうるに違いないが、ポリマーの溶融加工性を阻害しうる、71の周囲温度のような貯蔵条件に暴露された場合

50

に物理的に安定ではないかもしれない。モノマーIIの量が5モル%未満である場合には、得られるポリマーのイオン伝導度が、ポリマーが電気化学的電池においてセパレータとして機能するには低すぎる。したがって、モノマーIIの好ましい量は、5～35モル%である。更に好ましい範囲は、10～25モル%である。

モノマーIIIとして前述のように定義された第三のモノマーは、セパレータに電池組立の厳しさならびに組み立てられた電池内の条件に耐えうる熔融加工性及び寸法安定性を提供する疎水性モノマーである。好ましくは、ポリマーを製造するのに使用されるモノマーIIIの量は、30～80モル%である。更に好ましくは、溶液中のモノマーIIIの量は40～70モル%である。モノマーIIIの量が80モル%を超える場合には、ポリマーのイオン伝導度が低すぎてポリマーがセパレータとして使用できず、セパレータが脆すぎて電池の組立及びセパレータの製造工程中の亀裂の発生を防げないかもしれない。モノマーIIIの量が30モル%未満である場合には、ポリマーはアルカリ電気化学的電池内のセパレータとして使用される際の物理的及び化学的損傷に耐えるほど耐久性ではないかもしれない。

【0027】

本発明の電池において使用するのに適するポリマーフィルムを製造するのに使用する方法について記載しよう。まず、以下のモノマーを入手して500mlのガラス製反応器に入れた。94.5mlのブチルアクリレート(モノマーI)；17.0mlのアクリル酸(モノマーII)；85mlのスチレン(モノマーIII)；284mlの脱イオン水；及び5.65gのポリ(エチレングリコール)(本明細書においてはPEGと同じである)。PEGは懸濁液安定剤として機能する。ミキサーの羽根車部分を溶液に挿入し、反応容器を閉じた。羽根車で溶液を攪拌しながら溶液を加熱し、溶液から酸素をパージするためにアルゴンガスを使用した。溶液が80℃に達したときに、0.812gの2,2-アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)を添加した。AIBNは重合開始剤として機能した。開始剤を添加した後、容器の温度を80℃に保持し、溶液をアルゴン雰囲気下で6時間攪拌した。6時間の終了時に容器を冷却して開放した。反応器には白色固体のポリマー及び残留液体があった。ポリマーを反応器から取り出し、数片に割って真空オープン中に置いた。ポリマーを室温で24時間乾燥させた。真空オープン内の温度を45℃に上昇させ、ポリマーをさらに一日乾燥させた。次いでポリマーをブレンダーに入れ、粉碎して粉末とした。乾燥を継続するために粉末を真空オープンに戻した。乾燥した粉末を0.1%のANOX(登録商標)BB110(米国インディアナ州ウエストラフィエットにあるGreat Lakes Chemicalから入手)(加工安定性を向上させるために添加する酸化防止剤である)と混合した。次いで均質を確保するために粉末混合物を手動で攪拌した。約0.3gの混合物を、加熱されたクロムプレート、Carver Pressのmodel C上に置かれている薄いテフロン(登録商標)をコーティングしたアルミニウムシート上に注いだ。第二のテフロン(登録商標)シートを試料上に置き、別のクロムプレートを第二のテフロン(登録商標)シートの上に置いた。次いで、その間に粉末を有するテフロン(登録商標)シートを、182℃に予熱されたCarver Pressの定盤間に挿入した。プレスを使用して、約1分間テフロン(登録商標)シート上に約1.7MPaの圧力を加えた。圧力を開放した後、フィルムを冷却してテフロン(登録商標)シート間から取り出した。

【0028】

定盤間から取り出したフィルムの厚さは約0.06mmであった。フィルムを、およそ幅2.15cm長さ5.35cmの長方形を形成するように切った。長方形のフィルムをマンドレルの周りに巻き、側部及び底部の継ぎ目をヒートシールして一方が開放端部である円筒を形成した。円筒状のフィルムバスケットを、容器及び容器と接触して中心に位置する空洞を形成する第一の電極を含む電極部分組立品に挿入した。形成されたフィルムバスケットにより形成された空間は、本明細書においては“内部領域”として記載されている。次に、0.89gの36.5質量%KOH溶液をバスケット内に入れ、フィルム及び第一の電極に浸み込ませた。6.58gのゲル化アノードをバスケット内に配置した。0.13gの36.5質量%KOH電解液をバスケット内に入れた。密閉組立品を容器の開放端部に固定することにより密閉された電気化学的電池を形成した。

本発明の電池において使用するのに好ましいセパレータは、2相の微細構造を有する連続的な熱可塑性ポリマーである。相の一はイオン伝導性でなければならない。他方の相はイオン伝導性でも非イオン伝導性でもよい。本明細書において使用されている“連続的な”という用語は、1000×の倍率で走査電子顕微鏡により調べたときにフィルムの表面に目に見えるピンホールがないことを意味する。これに対し、従来の不織セパレータは、拡大しなくても人の目に見える空洞を本質的に形成する繊維のランダムな配列から形成される。繊維質のセパレータは、空洞は集まると曲がりくねった経路を繊維質セパレータのいたるところに形成する。2相微細構造の存在は、小さな点がフィルムのイオン伝導度を提供するアクリル酸に富む相であり、背景により表される相がフィルムの寸法安定性を提供するスチレンに富む相である図3に示されるような相画像を形成する原子間力顕微鏡を用いて確認されう。

10

【0029】

本発明の電池においてセパレータとして有用な熱可塑性ポリマーフィルムの厚さは、0.0025～0.60mmである。好ましくは、フィルムの厚さは0.010～0.100mmであろう。

本発明の電池において使用するのに好ましいセパレータは支持体なしである。ニートの多相熱可塑性ポリマーフィルムは多孔性支持体に固定しうるが、支持体の存在は、単独のセパレータ材料としてニートの熱可塑性ポリマーフィルムを用いることにより得られる体積及び費用の利点を損なう。

本発明の電池を組み立てるのに使用しうる第一の方法について記載しよう。方法の工程は図4に示されている。工程100においては、電極部分組立品が提供される。部分組立品は、開放端部、閉鎖端部及びそれらの間の側壁を有する容器を含む。二酸化マンガ及び黒鉛を含む第一の電極が容器の内部表面に対して形成されており、それらの中心に位置する空洞を形成する。工程102においては、ニートの多相熱可塑性ポリマーフィルムにより封入されたゲル化した第二の電極が提供される。第二の電極は、例えば、ポリマーを閉鎖端部及び開放端部を有する管状の空洞にブロー成形することにより製造される成形されたカップ内に第二の電極及び電解質を配置することにより封入される。第二の電極をポリマーで内側を覆った空洞内に配置させた後、カップの開放端部をニートの多相ポリマーでシールし、それにより第二の電極を封入する。第二の電極は亜鉛粉末を含む混合物であり、電解液を含んでも含まなくてもよい。工程104においては、封入された第二の電極が容器内に配置され、第一の電極に隣接される。工程106においては電解液が容器に導入される。電解液は熱可塑性ポリマーフィルムと接触する。工程108において密閉組立品が容器の開放端部に固定される。

20

30

【0030】

本発明の電池を組み立てるのに使用しうる第二の方法について記載しよう。方法の工程は図5に示されている。工程110においては、前述のそれと同様な電極部分組立品が提供される。第一の電極により形成された空洞は管状で、容器の開放端部と同心円状でもよい。あるいは、空洞は図6に示されるように波状の断面58を有してもよく、その場合には第一の電極90は、第一の電極により形成される空洞が円筒状である場合の電極間の界面の表面積と比較して第一及び第二の電極間の界面の表面積を増大させる凹面の奥まった部分92及び突出部94を含む。工程112においては、ニートの多相熱可塑性ポリマーフィルムから成形されたカップ状のセパレータが第一の電極により形成される空洞内に配置される。カップは、ブロー成形、真空成形、連続式真空成形又は熱成形により成形されう。フィルムは第一の電極と接触し、空洞内に内部領域を形成する。内部領域は、熱可塑性フィルムにより第一の電極とは電氣的に隔離される。フィルムは、電池の電解液と反応してポリマーフィルムのイオン伝導度を増大させる反応生成物を発生させる化学的に反応性の側基を含むターポリマーでもよい。例えば、側基が、ポリマー中のブチルアクリレートモノマー部分がアクリル酸に変換される鹸化反応を受けるであろう。工程114においては、第二の電極が、成形された熱可塑性フィルムにより形成された内部領域内に配置される。第二の電極は亜鉛粉末のような電気化学的活物質を含む。工程116においては電解液が内部領域

40

50

に導入される。電解液は熱可塑性ポリマーフィルムと接触する。電解質は、ポリマーフィルム、第一の電極及び第二の電極と接触する。工程118は、密閉組立品を容器の開放端部に固定することにより容器を閉鎖することを表す。

【0031】

所望であれば、本発明の電池において使用する熱可塑性ポリマーフィルムセパレータのイオン伝導度は、セパレータを加熱された苛性アルカリ水溶液に暴露させることにより向上させうる。例えば、前述の方法の一により製造された完成した電気化学的電池を少なくとも50に2日間以上加熱する。電池が60のようなそれより高温に加熱すると、電池が60にとどまる時間の長さは、電池が50に加熱されるのに必要な時間の長さより減少するかもしれない。それとは反対に、電池は40又は30に加熱してもよいが、電池が40又は30にとどまらなければならない時間の長さは、電池が50に加熱され、イオン伝導度を同様に増大させるのに必要な時間の長さより長くなるであろう。セパレータを暴露する苛性アルカリ水溶液は、25質量%以上の水酸化カリウム、水酸化ナトリウム又は水酸化カリウム及び水酸化ナトリウムの組み合わせを含むべきである。

10

完成した本発明の電池内に含まれるニートの多相熱可塑性ポリマーフィルムセパレータのイオン伝導度を増大させるために前記電池を加熱する代わりに、セパレータを電極部分組立品に挿入する前にセパレータを苛性アルカリ水溶液中で加熱することによってもセパレータのイオン伝導度は同様に増大する。

【実施例】

【0032】

20

3個の本発明のD-寸法アルカリ電池及び6個の対照電池を組み立て、250mAの定電流試験装置で放電させた。電池は、およそ幅33mm及び高さ60mmであった。本発明の電池において使用したセパレータは、壁部の厚さが0.5~0.6mmの管を形成するように押し出されたニートの多相熱可塑性ポリマーフィルムであった。押し出されたポリマーフィルムは、電池を組み立てる前に、50において37質量%のKOH溶液に3週間浸漬した。対照電池は、従来の市販の不織セルロースを基剤とするセパレータを3枚使用した。すべての電池は、第一の電極における電気化学的活物質として二酸化マンガンを、第二の電極における電気化学的活物質として亜鉛粉末を使用した。熱可塑性ポリマーフィルムは、35モル%のブチルアクリレート、25モル%のアクリル酸及び40モル%のスチレンを含むモノマーの混合物から重合した。1.0ボルトのカットオフには、本発明の電池は平均2766分のランタイムを提供した。これに対し、対照電池は平均2656分のランタイムを提供した。

30

本発明の電気化学的電池は、図2に示される細長い円筒状電池に限定されない。袋状電池、角柱電池、又はボタン電池のようなその他の電池形状の使用は容易である。角柱電池は、典型的には、平面層のセパレータにより隔離された平面電極を使用する。ボタン電池は円形の断面を有し、電池の高さは電池の直径より小さい。ボタン電池は、電極間に巻かれていない層のセパレータを使用する。袋状電池は、電池の容器の形成に可撓性フィルムを使用する。

【図面の簡単な説明】

【0033】

40

【図1】従来のアルカリ電気化学的電池の横断面図である。

【図2】本発明のアルカリ電気化学的電池の横断面図である。

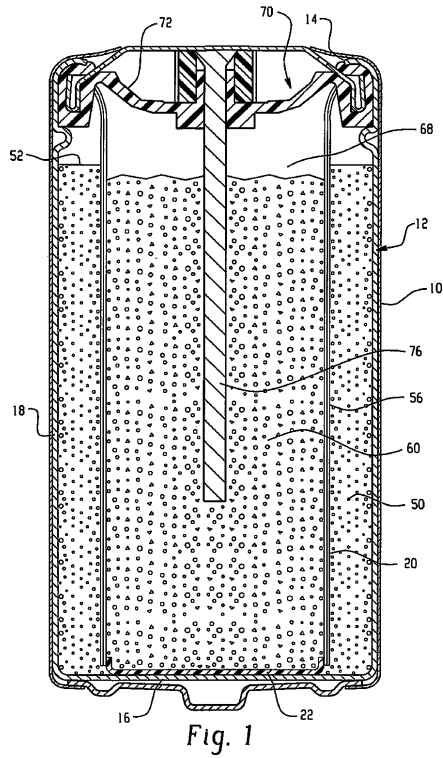
【図3】本発明の電池において有用な2相熱可塑性ポリマーフィルムの原子間力顕微鏡の相画像を示す。

【図4】本発明の電池を製造するのに使用される第一の方法における工程を示す。

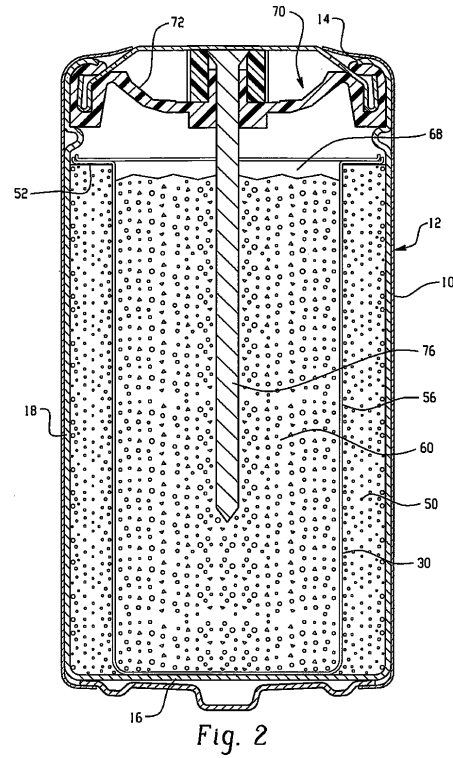
【図5】本発明の電池を製造するのに使用される第二の方法における工程を示す。

【図6】本発明の電池において有用な電極部分組立品の上面図である。

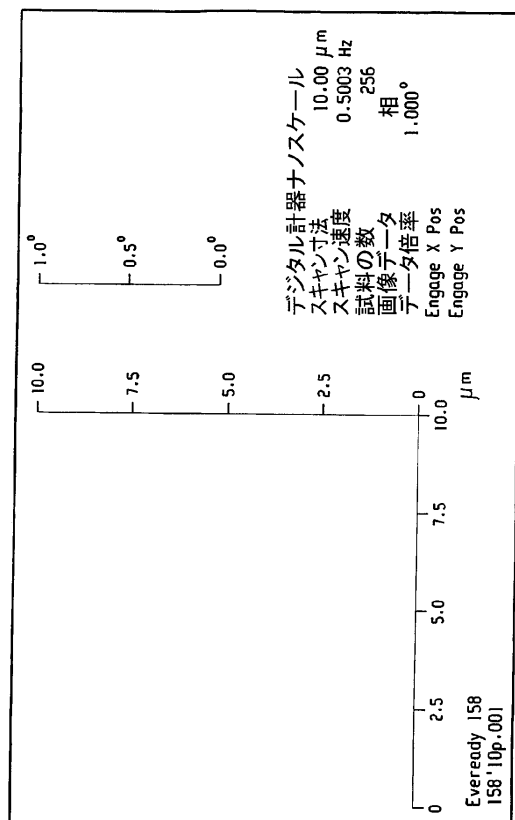
【図 1】



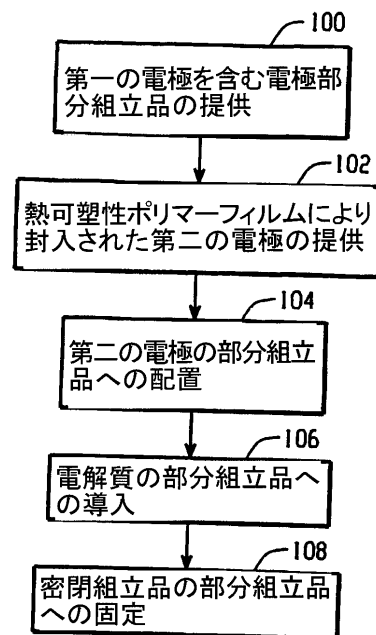
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【図 5】

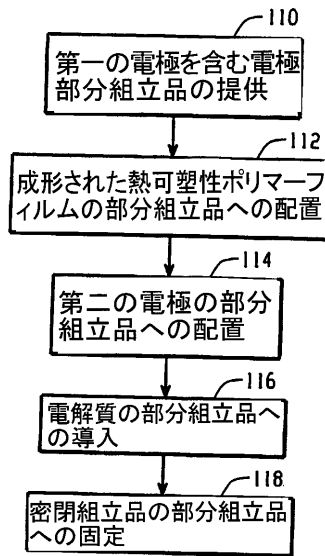


Fig. 5

【図 6】

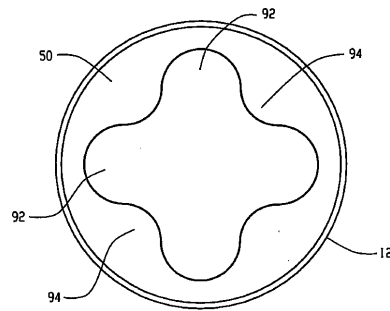


Fig. 6

フロントページの続き

(74)代理人 100114007

弁理士 平山 孝二

(72)発明者 シューバート マーク エイ

アメリカ合衆国 オハイオ州 4 4 2 1 2 ブランズウィック オーク パーク サークル 1 6
3 6

審査官 宮部 裕一

(56)参考文献 特表2005-507543(JP,A)

特開2003-115323(JP,A)

国際公開第2005/080454(WO,A1)

特開平05-247882(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 2/16

H01M 6/08