

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4610146号
(P4610146)

(45) 発行日 平成23年1月12日 (2011. 1. 12)

(24) 登録日 平成22年10月22日 (2010. 10. 22)

(51) Int. Cl.

F I

HO 1 M 4/24 (2006. 01)
 B 2 2 F 1/00 (2006. 01)
 B 2 2 F 9/00 (2006. 01)
 B 2 2 F 9/08 (2006. 01)
 HO 1 M 4/06 (2006. 01)

HO 1 M 4/24 H
 B 2 2 F 1/00 R
 B 2 2 F 9/00 B
 B 2 2 F 9/08 A
 HO 1 M 4/06 U

請求項の数 6 (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-508519 (P2001-508519)
 (86) (22) 出願日 平成12年4月27日 (2000. 4. 27)
 (65) 公表番号 特表2003-504804 (P2003-504804A)
 (43) 公表日 平成15年2月4日 (2003. 2. 4)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2000/003798
 (87) 国際公開番号 W02001/003209
 (87) 国際公開日 平成13年1月11日 (2001. 1. 11)
 審査請求日 平成19年3月27日 (2007. 3. 27)
 (31) 優先権主張番号 199 30 214.6
 (32) 優先日 平成11年6月30日 (1999. 6. 30)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(73) 特許権者 501459619
 グリーロ ヴェルケ アクチェンゲゼルシ
 ャフト
 ドイツ連邦共和国 デー 4 7 1 6 9 デュ
 イスブルク ヴェーゼラー シュトラーセ
 1
 (74) 代理人 110000109
 特許業務法人特許事務所サイクス
 (74) 代理人 100092635
 弁理士 塩澤 寿夫
 (74) 代理人 100096219
 弁理士 今村 正純
 (74) 代理人 100095843
 弁理士 釜田 淳爾

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属粒子及び／又は合金粒子と液体電解溶媒との混合物、及びそれらの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

金属粒子及び／又は合金粒子と液体電解媒体との混合物であって、前記金属粒子及び／又は合金粒子は、亜鉛及び／又は亜鉛合金からなり、不均一な形状及び不均一な表面を有し、かつ圧縮した金属粉末及び／又は圧縮した合金粉末の固有密度の重量に対して33%未満の嵩密度を有し、かつ前記液体電解媒体体積は、乾燥充填物中の前記粒子間の空隙に相応する体積よりも大きいことを特徴とする前記混合物。

【請求項 2】

前記液体電解媒体がゲル化剤により凝固される請求項 1 に記載の混合物。

【請求項 3】

前記亜鉛及び／又は亜鉛合金の重量に対し65%未満含有される請求項 1 または 2 に記載の混合物。

【請求項 4】

前記亜鉛及び／又は亜鉛合金の重量に対し62%未満含有される請求項 3 に記載の混合物。

【請求項 5】

金属粒子及び／又は合金粒子と液体電解媒体との混合物の製造方法であって、液体金属又は液体合金が、噴霧又は粒状化により、不均一な形状および不均一な表面を有し、かつ圧縮した金属粉末及び／又は圧縮した合金粉末の固有密度の重量に対し33%未満の嵩密度を有する粒子に加工され、かつ過大サイズのものと及び／又は過小サイズのものを分離した

後、前記粒子がゲル化剤を含む又はゲル化剤を添加した液体電解媒体に導入されること、前記液体電解媒体の体積は乾燥充填物中の前記金属粒子又は合金粒子間の空隙に相応する体積よりも大きいこと、を特徴とする前記製造方法。

【請求項 6】

液体電解媒体の体積が乾燥充填物中の粒子間の空隙に相応する体積よりも大きい液体電解媒体を含む混合物を製造するための、不均一な表面を有し、かつ圧縮した金属粉末及び／又は圧縮した合金粉末の固有密度の重量に対して 33%未満の高密度を有する、不均一な形状を有する金属粒子及び／又は合金粒子の使用。

【発明の詳細な説明】

【0001】

10

本発明は、金属粒子及び／又は合金粒子と液体電解媒体との混合物、及びにそれらの製造方法に関する。

【0002】

そのような混合物は知られ、かつ異なる目的で使用されており、これらの混合物は、前記金属粒子及び／又は合金粒子が液体電解媒体に可溶性であり、それにより電流を放出することができる場合に特に重要である。このように、特に、これらは粒子が酸又はアルカリに可溶性である金属粒子又は合金粒子の混合物である。そのような化学反応は、例えば、バッテリーやアキュムレータ、すなわち充電式電池における電流の生成に広く使用されている。

【0003】

20

かなり頻繁に用いられる混合物は、亜鉛粒子又は亜鉛合金粒子と液体電解媒体のようなアルカリ溶液とからなる。これらの混合物は、例えば、二酸化マンガンを液体電解媒体の成分との混合物とともに用いられ、これら 2 つの混合物は、普通、セパレーターにより分離されている。亜鉛粒子又は亜鉛合金粒子は、様々な既知の方法、例えば、微粒化 (atomization) 又は粒状化 (granulation) により液体亜鉛又は液体亜鉛合金から製造される。製造条件、粒径、粒径分布及び粒子の外形によっては、篩分画 (sieve fractions) は、しばしば過大サイズのものと同小サイズのものから分離される。

【0004】

WO 98/50969 から、これまで電気化学電池において水銀と混合されることがなかった亜鉛粒子又は亜鉛合金粒子を用いることが知られている。この亜鉛粒子は可能な限り均一な形状に整えられている。そのような電気化学電池において従来用いられていた亜鉛粒子は、不均一な形状を有しているため、亜鉛粒子間で好ましくない電気接触が起こることが欠点であると考えられている。この欠点をなくすために、これまで負極内で亜鉛粒子濃度を増加させる試みが行われている。しかしながら、これは、電解媒体及び反応生成物が利用し得る空隙を減少させる。

30

【0005】

本書類の 1 頁と 2 頁において、先行技術及び品質の改善のために従来用いられていた方法の両方が検討される。

【0006】

WO 98/50969 によれば、品質は、等しい大きさの均一な形状を有する亜鉛粒子を使用することにより改善される。好ましくは、多かれ少なかれ多量の他の亜鉛粒子と混合される均一形状を有する板状体 (platelets) が用いられ、その結果、タップ密度が低下する。このような板状体の約 10% の添加により前記亜鉛含有量は 69 ~ 71% から 62 ~ 64% に減少する。

40

【0007】

そのような混合物の欠点は、製造工程の間に分離しないであろう、そのような板状体と他の亜鉛粉末との均質混合物を製造することが実際にはかなり困難であるという事実であり、それによって不均質なタップ密度となり、それゆえ不均質なバッテリー充填物となる。

【0008】

50

本発明の目的は、再現性のある方法で容易に製造することができ、分離することがなく、バッテリーやアキュムレータに組み入れられた場合に、ガスの放出を回避しつつ、性能、耐久性、激しい放電に対する抵抗及び機械的衝撃に関して最適な特性を示す金属粒子及び／又は合金粒子と液体電解媒体との混合物を提供することにある。

【0009】

この目的は、不均一な形状及び不均一な表面を有し、かつ圧縮した金属粉末及び／又は圧縮した合金粉末の固有密度 (the specific density) の重量に対し33%未満 (below) の嵩密度を有し、かつ前記液体電解媒体体積が乾燥充填物中の前記粒子間の空隙に相應する体積よりも大きい金属粒子及び／又は合金粒子により達成される。

【0010】

そのような混合物は、前記液体電解媒体がゲル化剤により凝固される場合に最適な特性を有する。好ましく用いられるのは金属粒子及び／又は合金粒子が亜鉛及び／又は亜鉛合金からなる混合物である。これらの混合物は、好ましくは亜鉛及び／又は亜鉛合金の重量に対し、65%未満 (less than)、さらに好ましくは62%未満を含有すべきである。

【0011】

本発明による混合物に好適であり、不均一な表面を有し、かつ圧縮した金属粉末及び／又は圧縮した合金粉末の固有密度の重量に対し33%未満の嵩密度を有する金属粒子及び／又は合金粒子は、例えば、不均一な亜鉛粒子が形成される粒状化方法により製造することができる。特に、溶解したガスの突然の放出により、金属溶融物の凝固により、及び多孔性鑄造物の形成により不均一な粒子が形成される。そのような粒子は、非常に広い粒径分布を有しており、不均一な形状を有し、不均一な表面を有する。したがって、その表面は、金属の単位重量に対してかなり大きい。それにもかかわらず、粒子は、多くの直接的な電気接触を生じ得る。液体電解媒体中でのゲル化剤の使用は、機械的衝撃に対する感度を著しく減少させる。

【0012】

亜鉛と亜鉛合金とが使用される場合、圧縮した金属粉末及び／又は圧縮した合金粉末の固有密度の重量に対する33%未満の嵩密度は、約2.3 g/mlの嵩密度を意味する。上記の不均一な微粒子を使用して、さらに2.3 g/ml未満の嵩密度を製造することができるので、混合物中に亜鉛の重量に対して62%未満の含有量を有するバッテリー充填物を製造することができる。セパレーター及び二酸化マンガンを含むアルカリ亜鉛バッテリーでは、例えば、大量のガス放出を回避しつつ、そのような混合物は、性能、耐久性、激しい放電に対する抵抗及び機械的衝撃において優れた特性を有する。

【0013】

そのような金属粒子及び／又は合金粒子の嵩密度は、例えば、ASTM-B 212により測定される。そのような混合物は、殆ど全ての粒子の間で依然として十分な直接接触を有するが、電流が生成される場合、液体電解媒体及び反応生成物のための十分な空隙も有する。

【0014】

過剰の液体電解媒体によって、これらの混合物は、通常の方法で容易に注入することができる。したがって、バッテリーのための従来の製造方法をそのまま用いる限り、より少ない亜鉛とより多くの液体電解媒体を含むが、従来のバッテリーでは示されていない、完成したバッテリーの特性における有利点を示す混合物を注入することができる。これらの特性は、0.9V/セルの最小電圧が確保されている間は、常に高出力を提供することができるバッテリーには特に有利である。この目的のための亜鉛合金として、250 ppmのビスマス、800 ppmのインジウム、30 ppm未満の鉛を含む合金は、特に好適であると分かった。もちろん、他の合金や合金種 (alloy ranges) にも十分適している。

【0015】

したがって、本発明は、金属粒子及び／又は合金粒子と液体電解媒体との混合物だけでなく、液体金属又は液体合金が、噴霧又は粒状化により、不均一な形状を有し、不均一な表面と圧縮した金属粉末及び／又は圧縮した合金粉末の密度の重量に対し33%未満の嵩密度とを有する粒子に加工され、かつ過大サイズのもの及び／又は過小サイズのを任

10

20

30

40

50

意に分離した後、前記粒子がゲル化剤を任意に含む又はゲル化剤を添加した液体電解媒体に導入されること、前記液体電解媒体の体積が乾燥充填物中の前記金属粒子又は合金粒子間の空隙に相応する体積よりも大きい、を特徴とする、そのような混合物の製造方法にも関する。

【0016】

最後に、本発明は、液体電解媒体の体積が乾燥充填物中の粒子間の空隙に相応する体積よりも大きい液体電解媒体を含む混合物を製造するための、不均一な表面と圧縮した金属粉末及び／又は圧縮した合金粉末の固有密度の重量に対して33%未満の嵩密度を有する、不均一な形状を有する金属粒子及び／又は合金粒子の使用に関する。

【0017】

添付した図1～4では、様々な亜鉛系合金粒子が50倍の倍率で示されている。

図1は、主として丸みのある粒子及び3.62 g/mlの嵩密度を有する従来の通常の生成物を示す。

図2～4は、2.40 g/ml(図2)、2.00 g/ml(図3)及び1.85 g/ml(図4)の嵩密度を有する同一亜鉛合金の不均一な生成物を示す。

【0018】

図3及び4における生成物は、乾燥充填物中の粒子間の空隙に相応する量よりも多い液体電解媒体を含む液体電解媒体を有する混合物に製造されたときに最適の結果を示す。そのような混合物からなるバッテリーは、ガス放出を回避しつつ、性能、耐久性、激しい放電に対する抵抗及び機械的衝撃において最適な結果を示す。

【図面の簡単な説明】

【図1】 主として丸みのある粒子及び3.62 g/mlの嵩密度を有する従来の通常の生成物を示す図である。

【図2】 2.40 g/mlの嵩密度を有する亜鉛合金の生成物を示す図である。

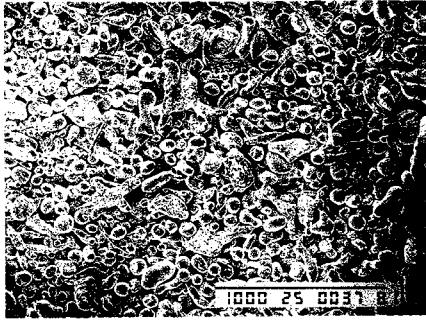
【図3】 2.00 g/mlの嵩密度を有する亜鉛合金の生成物を示す図である。

【図4】 1.85 g/mlの嵩密度を有する亜鉛合金の生成物を示す図である。

10

20

【図 1】



【図 3】



【図 2】



【図 4】



 フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
H 0 1 M 6/06 (2006.01)	H 0 1 M 6/06	C	
H 0 1 M 10/28 (2006.01)	H 0 1 M 10/28	Z	

(72)発明者 グレーザー ヴォルフガング
 ドイツ連邦共和国、デー 3 8 6 4 0 ゴッスラー、ジーベン リンデン 7

審査官 富士 美香

(56)参考文献 特開平 0 7 - 1 6 1 3 5 6 (J P , A)
 特開平 1 0 - 3 3 4 9 0 8 (J P , A)
 特開昭 5 9 - 1 9 0 2 8 9 (J P , A)
 特開平 0 7 - 2 5 4 4 0 6 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H01M 4/24
 B22F 1/00
 B22F 9/00
 B22F 9/08
 H01M 4/06
 H01M 6/06
 H01M 10/28