

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5244387号
(P5244387)

(45) 発行日 平成25年7月24日 (2013. 7. 24)

(24) 登録日 平成25年4月12日 (2013. 4. 12)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 M 4/42 (2006. 01)

H O 1 M 4/42

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

H O 1 M 6/08

A

請求項の数 38 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2007-519308 (P2007-519308)
 (86) (22) 出願日 平成17年6月24日 (2005. 6. 24)
 (65) 公表番号 特表2008-504666 (P2008-504666A)
 (43) 公表日 平成20年2月14日 (2008. 2. 14)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2005/022531
 (87) 国際公開番号 W02006/012313
 (87) 国際公開日 平成18年2月2日 (2006. 2. 2)
 審査請求日 平成20年6月17日 (2008. 6. 17)
 (31) 優先権主張番号 10/878, 223
 (32) 優先日 平成16年6月28日 (2004. 6. 28)
 (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 100067013
 弁理士 大塚 文昭
 (74) 代理人 100086771
 弁理士 西島 孝喜
 (74) 代理人 100109070
 弁理士 須田 洋之

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ブレンドされた亜鉛粉体を用いたアルカリ化学セル

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

電気化学セルであって、

少なくとも第 1 の亜鉛粉体及び第 2 の亜鉛粉体を含むブレンド亜鉛粉体を含む第 1 の電極を備え、

前記第 1 及び第 2 の粉体が、共通粒径範囲内の粒体を有し、前記共通粒径範囲内の前記第 1 の粉体の粒体が、前記共通粒径範囲内の前記第 2 の粒体の平均粗度指数値よりも少なくとも 2 . 0 パーセント高い平均粗度指数値を有することを特徴とする電気化学セル。

【請求項 2】

前記共通粒径範囲内の前記第 1 の粉体の粒体の平均粗度指数値が、前記共通粒径範囲内の前記第 2 の粉体の粒体の平均粗度指数値よりも少なくとも 3 . 0 パーセント高いことを特徴とする請求項 1 に記載の電気化学セル。

【請求項 3】

前記共通粒径範囲内の前記第 1 の粉体の粒体の平均粗度指数値が、前記共通粒径範囲内の前記第 2 の粉体の粒体の平均粗度指数値よりも少なくとも 3 . 5 パーセント高いことを特徴とする請求項 2 に記載の電気化学セル。

【請求項 4】

前記共通粒径範囲内の前記第 1 の粉体の粒体の平均長短度指数値が、前記共通粒径範囲内の前記第 2 の粉体の粒体の平均長短度指数値よりも少なくとも 3 パーセント大きいことを特徴とする請求項 1 に記載の電気化学セル。

10

20

【請求項 5】

前記共通粒径範囲内の前記第 1 の粉体の粒体の平均長短度指数値が、前記共通粒径範囲内の前記第 2 の粉体の粒体の平均長短度指数値よりも少なくとも 3 . 5 パーセント大きいことを特徴とする請求項 4 に記載の電気化学セル。

【請求項 6】

前記共通粒径範囲内の前記第 1 の粉体の粒体の平均長短度指数値が、前記共通粒径範囲内の前記第 2 の粉体の粒体の平均長短度指数値よりも少なくとも 4 . 0 パーセント大きいことを特徴とする請求項 5 に記載の電気化学セル。

【請求項 7】

前記第 1 の粉体が第 1 の粉体製造プロセスで形成され、前記第 2 の粉体が第 2 の粉体製造プロセスで形成され、前記第 1 及び第 2 の粉体製造プロセスが互いに異なることを特徴とする請求項 1 に記載の電気化学セル。

10

【請求項 8】

前記粉体製造プロセスが、遠心微粒化、ガス微粒化、及びインパルス微粒化からなるグループから選択されることを特徴とする請求項 7 に記載の電気化学セル。

【請求項 9】

前記ブレンド亜鉛粉体を含む前記第 1 の電極と、
二酸化マンガンを含む第 2 の電極と、
前記両電極間に置かれたセパレータと、
前記セパレータ及び両電極に接触したアルカリ電解質と、
を収容する容器を更に含むことを特徴とする請求項 1 に記載の電気化学セル。

20

【請求項 10】

前記第 1 の粉体及び前記第 2 の粉体が同じ化学元素を含む亜鉛合金であることを特徴とする請求項 1 に記載の電気化学セル。

【請求項 11】

前記合金内の前記化学元素の量が同じであることを特徴とする請求項 10 に記載の電気化学セル。

【請求項 12】

亜鉛粉体の混合物を含む第 1 の電極を備える化学セルであって、
前記亜鉛粉体の混合物が、
第 1 の粉体を粒径に基づいて少なくとも 2 つのグループに区分し、
第 2 の粉体を粒径に基づいて少なくとも 2 つのグループに区分し、
前記第 1 の粉体からの少なくとも 1 つのグループと前記第 2 の粉体からの少なくとも 1 つのグループとは共通の粒径範囲を有し、前記第 1 の粉体の共通粒径範囲内のグループは、前記第 2 の粉体の共通粒径範囲内のグループの平均粗度指数値よりも少なくとも 2 . 0 パーセント高い平均粗度指数値を有しており、
次いで前記第 1 の粉体の共通粒径範囲からのグループを前記第 2 の粉体からの少なくとも 1 つのグループとブレンドする、
ことによって得られることを特徴とする電気化学セル。

30

【請求項 13】

前記第 2 の粉体のグループが、前記共通粒径範囲を含まない粒径範囲を有することを特徴とする請求項 12 に記載の電気化学セル。

40

【請求項 14】

前記第 1 の粉体のグループが、75 ミクロン未満の粒径範囲を有し、前記第 2 の粉体のグループが 75 ミクロンを越える粒径範囲を有することを特徴とする請求項 12 に記載の電気化学セル。

【請求項 15】

前記第 1 の粉体のグループが、75 ミクロンから 150 ミクロンの間の粒径範囲を有し、前記第 2 の粉体のグループが 150 ミクロンを越える粒径範囲を有する第 1 の部分と、75 ミクロン未満の粒径範囲を有する第 2 の部分とを含むことを特徴とする請求項 12 に

50

記載の電気化学セル。

【請求項 1 6】

前記第 1 の粉体のグループが、150 ミクロンを越える粒径範囲を有し、前記第 2 の粉体のグループが 150 ミクロン未満の粒径範囲を有することを特徴とする請求項 1 2 に記載の電気化学セル。

【請求項 1 7】

前記共通粒径範囲内の前記第 1 の粉体のグループの平均粗度指数値が、前記共通粒径範囲内の前記第 2 の粉体のグループの平均粗度指数値よりも少なくとも 3.0 パーセント高いことを特徴とする請求項 1 2 に記載の電気化学セル。

【請求項 1 8】

前記共通粒径範囲内の前記第 1 の粉体のグループの平均粗度指数値が、前記共通粒径範囲内の前記第 2 の粉体のグループの平均粗度指数値よりも少なくとも 3.5 パーセント高いことを特徴とする請求項 1 7 に記載の電気化学セル。

【請求項 1 9】

前記共通粒径範囲内の前記第 1 の粉体のグループの平均長短度指数値が、前記共通粒径範囲内の前記第 2 の粉体のグループの平均長短度指数値よりも少なくとも 3.0 パーセント大きいことを特徴とする請求項 1 2 に記載の電気化学セル。

【請求項 2 0】

前記共通粒径範囲内の前記第 1 の粉体のグループの平均長短度指数値が、前記共通粒径範囲内の前記第 2 の粉体のグループの平均長短度指数値よりも少なくとも 3.5 パーセント大きいことを特徴とする請求項 1 9 に記載の電気化学セル。

【請求項 2 1】

前記共通粒径範囲内の前記第 1 の粉体のグループの平均長短度指数値が、前記共通粒径範囲内の前記第 2 の粉体のグループの平均長短度指数値よりも少なくとも 4.0 パーセント大きいことを特徴とする請求項 2 0 に記載の電気化学セル。

【請求項 2 2】

前記第 1 の粉体が第 1 の粉体製造プロセスで形成され、前記第 2 の粉体が第 2 の粉体製造プロセスで製造され、前記第 1 及び第 2 の粉体製造プロセスが互いに異なることを特徴とする請求項 1 2 に記載の電気化学セル。

【請求項 2 3】

前記粉体製造プロセスが、遠心微粒化、ガス微粒化、及びインパルス微粒化からなるグループから選択されることを特徴とする請求項 2 2 に記載の電気化学セル。

【請求項 2 4】

前記亜鉛粉体の混合物を含む前記第 1 の電極と、
二酸化マンガンを含む第 2 の電極と、
前記両電極間に置かれたセパレータと、
前記セパレータ及び両電極に接触したアルカリ電解質と、
を収容する容器を更に含むことを特徴とする請求項 1 2 に記載の電気化学セル。

【請求項 2 5】

前記第 1 の粉体及び前記第 2 の粉体が同じ化学元素を含む亜鉛合金であることを特徴とする請求項 1 2 に記載の電気化学セル。

【請求項 2 6】

前記合金内の前記化学元素の量が同じであることを特徴とする請求項 2 5 に記載の電気化学セル。

【請求項 2 7】

ブレンド亜鉛粉体を製造する方法であって、
第 1 の粉体を粒径に基づいて少なくとも 2 つのグループに区分する段階と、
第 2 の粉体を粒径に基づいて少なくとも 2 つのグループに区分する段階と、
前記第 1 の粉体からの少なくとも 1 つのグループを前記第 2 の粉体からの少なくとも 1 つのグループとブレンドし、これによって前記ブレンド亜鉛粉体を形成する段階と、

10

20

30

40

50

を含み、

前記第 1 の粉体からの少なくとも 1 つのグループと前記第 2 の粉体からの 1 つのグループとが共通粒径範囲を有し、前記第 1 の粉体の共通粒径範囲内の粉体が、前記第 2 の粉体の共通粒径範囲内の粒体の平均粗度指数値よりも少なくとも 2 . 0 パーセント高い平均粗度指数値を有することを特徴とする方法。

【請求項 2 8】

前記第 2 の粉体からの前記少なくとも 1 つのグループが、前記共通粒径範囲を含まない粒径範囲を有することを特徴とする請求項 2 7 に記載の方法。

【請求項 2 9】

前記共通粒径範囲内の前記第 1 の粉体の粒体の平均粗度指数値が、前記共通粒径範囲内の前記第 2 の粉体の粒体の平均粗度指数値よりも少なくとも 3 . 0 パーセント高いことを特徴とする請求項 2 7 に記載の方法。

10

【請求項 3 0】

前記共通粒径範囲内の前記第 1 の粉体の粒体の平均粗度指数値が、前記共通粒径範囲内の前記第 2 の粉体の粒体の平均粗度指数値よりも少なくとも 3 . 5 パーセント高いことを特徴とする請求項 2 9 に記載の方法。

【請求項 3 1】

前記共通粒径範囲内の前記第 1 の粉体の粒体の平均長短度指数値が、前記共通粒径範囲内の前記第 2 の粉体の粒体の平均長短度指数値よりも少なくとも 3 . 0 パーセント大きいことを特徴とする請求項 2 7 に記載の方法。

20

【請求項 3 2】

前記共通粒径範囲内の前記第 1 の粉体の粒体の平均長短度指数値が、前記共通粒径範囲内の前記第 2 の粉体の粒体の平均長短度指数値よりも少なくとも 3 . 5 パーセント大きいことを特徴とする請求項 3 1 に記載の方法。

【請求項 3 3】

前記共通粒径範囲内の前記第 1 の粉体の粒体の平均長短度指数値が、前記共通粒径範囲内の前記第 2 の粉体の粒体の平均長短度指数値よりも少なくとも 4 . 0 パーセント大きいことを特徴とする請求項 3 2 に記載の方法。

【請求項 3 4】

前記第 1 の粉体が第 1 の粉体製造プロセスで形成され、前記第 2 の粉体が第 2 の粉体製造プロセスで製造され、前記第 1 及び第 2 の粉体製造プロセスが互いに異なることを特徴とする請求項 2 7 に記載の方法。

30

【請求項 3 5】

前記粉体製造プロセスが、遠心微粒化、ガス微粒化、及びインパルス微粒化からなるグループから選択されることを特徴とする請求項 2 7 に記載の方法。

【請求項 3 6】

前記第 1 の粉体及び前記第 2 の粉体が、同じ化学元素を含む亜鉛合金であることを特徴とする請求項 2 7 に記載の方法。

【請求項 3 7】

前記合金内の前記化学元素の量が同じであることを特徴とする請求項 2 7 に記載の方法。

40

【請求項 3 8】

前記ブレンド亜鉛粉体が、単一モード粒径分布を有することを特徴とする請求項 2 7 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、一般にアルカリ化学セルに関する。より詳細には、本発明は、ブレンド亜鉛粉体を含むアノードを有するアルカリセルに関する。

【背景技術】

50

【 0 0 0 2 】

円筒形化学セルは、懐中電灯、ラジオ及びカメラなどの広範なデバイスにおいて消費者が使用するのに好適である。これらのデバイスで使用されるバッテリーは通常、2つの電極、セパレータ、ある量の電解質、及び集電体を含む閉鎖組立体を収容する円筒型金属容器を使用する。典型的な電極材料には、カソードとして二酸化マンガンとアノードとして亜鉛がある。一般的な電解質は水酸化カリウムの水溶液である。セパレータは、一般には1つ又はそれ以上の紙ストリップで形成され、電極間に配置される。電解質は、セパレータ及びアノードに容易に吸収される。

【 0 0 0 3 】

市販の円筒形アルカリバッテリーは、粒体の亜鉛を含むアノードを使用している。アノードは、水性電解質を吸収したゲルである。亜鉛粒体は、ゲル内部に均一に分散され、これにより粒体間の接触が、アノード全体にわたり導電性マトリクスを構築するようになる。集電体が亜鉛に接触し、アノードとセル端子のうちの1つとの間に導電経路を形成する。

【 0 0 0 4 】

消費者に対してより良好に機能するバッテリーを提供することが常に要求されているので、バッテリー技術者は、消費者のデバイスへのバッテリーの給電時間の長さを向上させるように絶えず努めている。同時に、セルコストを低減しながらセルの供用性能を維持する必要性が最も重要になっている。供用性を改善するこれまでの試みには、亜鉛合金の改質、亜鉛粒体の形状の変更、亜鉛粉体の粒径分布の修正、及び易流動性の亜鉛粒体から亜鉛凝集体への成形が含まれていた。例えば、米国特許第6,022,639号は、アルカリ化学セルで使用される亜鉛粉体へ亜鉛フレークを混和することを記述している。残念ながら、亜鉛フレークの使用は、亜鉛フレークを含有するゲル化アノードの粘度を大幅に増大させることが知られている。粘度が増大すると、セル製造工程の効率に悪影響を及ぼす加工上の問題を引き起こす可能性がある。米国特許第6,284,410号では、亜鉛細粒又は亜鉛粉末の亜鉛粉体への添加を記述している。細流又は粉末の添加は、セルの性能全体に有利であると説明されている。しかしながら、細粒又は粉末の添加により、ゲル化アノードの粘度が増大し、セル製造工程での加工上の問題を引き起こす可能性があることが知られている。ビスマス、インジウム、アルミニウム、鉛、スズ、又はマンガンといった1つ又はそれ以上の元素を亜鉛と合金化することによって、セルの作動時間を向上させる多くの試みがなされてきた。元素を亜鉛と合金化することは、セルの供用性を高めるのに有効であることが立証されているが、合金化工程は、亜鉛製造施設での追加コストが発生し、最終的にはセルコストを増大させる。易流動性亜鉛粉体から亜鉛凝集体を形成することは、米国特許公開2004/0013940 A1に記述されている。凝集体は、或る種の使用試験でのセルの作動時間を向上させるが、凝集体を形成するのに必要な工程段階がまた、亜鉛のコストを増大させ、従ってバッテリーコストが増大する。上述の亜鉛に対する変更の全ては、亜鉛粉体の或る物理的及び/又は化学的特性を変えることによってセル性能を向上させるように亜鉛粉体を設計する業界全体の努力として総称することができる。しかしながら、セルに対するあらゆる追加コストを最低限に抑えながら供用の改善を可能とし、或いは、セルの供用を維持しながらセルコストを低下させる亜鉛粉体の開発における更なる向上に対する必要性が引き続き存在する。

【 0 0 0 5 】

【特許文献1】米国特許第6,022,639号公報

【特許文献2】米国特許第6,284,410号公報

【特許文献3】米国特許公開2004/0013940 A1公報

【発明の開示】

【 0 0 0 6 】

本発明は、製造が経済的で且つデバイスで使用されたときに望ましい作動時間を提供する亜鉛粉体を用いたセルを提供する。

【 0 0 0 7 】

1つの実施形態において、本発明の電気化学セルは、少なくとも第1の粉体と第2の粉

10

20

30

40

50

体とのブレンドである第１の電極を含む。第１及び第２の粉体の双方は、共通の粒径範囲内の粒体を有する。共通の粒径範囲内の第１の粉体の粒体は、共通の粒径範囲内の第２の粉体の粒体の粗度指数値よりも少なくとも２．０パーセント高い粗度指数値を有する。

【０００８】

本発明はまた、亜鉛粉体の混合物を含む電気化学セルに関する。混合物は、第１の粉体及び少なくとも第２の粉体からの亜鉛粒体を含む。第１の粉体の粒径の範囲と第２の粉体の粒径の範囲とは重なり合わない。

【０００９】

本発明はまた、第１の粉体を粒径に基づいて少なくとも２つのグループに区分し、第２の粉体を粒径に基づいて少なくとも２つのグループに区分することによって得られる亜鉛粉体の混合物を含み、第１の粉体からの少なくとも１つのグループと第２の粉体からの少なくとも１つのグループとは共通の粒径範囲を有し、第１の粉体の共通粒径範囲内のグループは、第２の粉体の共通粒径範囲内のグループの粗度指数値よりも少なくとも２．０パーセント高い平均粗度指数値を有する化学セルに関する。次いで、第１の粉体の共通粒径範囲からのグループを第２の粉体からの少なくとも１つのグループとブレンドする。

【００１０】

本発明はまた、ブレンド亜鉛粉体を製造する工程に関する。本工程は次の段階を含む。第１の粉体を粒径に基づいて少なくとも２つのグループに区分する段階。第２の粉体を粒径に基づいて少なくとも２つのグループに区分する段階。第１の粉体からの少なくとも１つのグループを第２の粉体からの少なくとも１つのグループとブレンドし、これによってブレンド亜鉛粉体を形成する段階。第１の粉体からの少なくとも１つのグループと第２の粉体からの１つのグループとが共通の粒径範囲を有する。第１の粉体の共通粒径範囲内の粒体は、第２の粉体の共通粒径範囲内の粒体の平均粗度指数値よりも少なくとも２．０パーセント高い平均粗度指数値を有する。

【発明を実施するための最良の形態】

【００１１】

ここで図面及びより詳細には図１を参照すると、本発明の組立化学セルの断面図が示される。セルの構成部品は、セルの外側から始めて、容器１０、容器１０の内側表面に隣接して位置する第１の電極５０、第１の電極５０の内側表面５６に接触するセパレータ２０、セパレータ２０によって定められるキャビティ内に配置された第２の電極６０、及び容器１０に固定された閉鎖組立体７０がある。容器１０は、開放端部１２、閉鎖端部１４及びこれらの間の側壁１６を有する。閉鎖端部１４、側壁１６及び閉鎖組立体７０は、セルの電極が収容される容積を定める。

【００１２】

第１の電極５０は、二酸化マンガんと、黒鉛と、水酸化カリウム含有水溶液との混合物を含む。この電極は、二酸化マンガンを含有するある量の混合物を開口容器内に配置し、次いで該混合物をラムを用いて容器の側壁と同軸のキャビティを定める中実の円筒形状に成形することによって形成される。第１の電極５０は、棧部５２及び内側表面５６を有する。或いは、カソードは、二酸化マンガンを含む混合物から複数のリングを予備成形し、次いで該リングを容器に挿入して円筒形状の第１の電極を形成することによって形成してもよい。

【００１３】

第２の電極６０は、水性アルカリ電解質と、２つ又はそれ以上の亜鉛粉体のブレンドと、架橋ポリアクリル酸のようなゲル化剤との均一な混合物である。水性アルカリ電解質は、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、又はこれらの混合物のようなアルカリ金属水酸化物を含む。好ましいのは水酸化カリウムである。本発明のセルで用いるのに好適なゲル化剤は、米国オハイオ州クリーブランド所在のＢ．Ｆ．Ｇoodrich, Performance Divisionから入手可能なCarbopol 940（登録）などの架橋ポリアクリル酸とすることができる。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は、アルカリ電解質溶液での使用に好適な他のゲル化剤

の例である。ブレンド亜鉛粉体は、純亜鉛か、或いはインジウム、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グループから選択された１つ又はそれ以上の金属の適量を含む合金とすることができる。適切なアノード混合物は、６７重量パーセントの亜鉛粉末と、０．５０重量パーセントのゲル化剤と、３２．５重量パーセントのアルカリ電解質とを含み、このアルカリ電解質は４０重量パーセントの水酸化カリウムを有する。亜鉛の量は、アノードの重量の６３パーセントから７０パーセントの範囲とすることができる。ガス発生抑制剤、有機又は無機防錆剤、結合剤、或いは界面活性剤といった他の要素を上記の成分に任意選択的に添加することができる。ガス発生抑制剤或いは防錆剤の例としては、インジウム塩（水酸化インジウムのような）、ペルフルオロアルキルアンモニウム塩、アルカリ金属硫化物などがある。界面活性剤の例としては、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などがある。

10

【００１４】

第２の電極は、上述の成分をリボンブレンダ又はドラムミキサで組み合わせて、次いで該混合物を徐々に湿潤スラリに加工することによって製造することができる。

【００１５】

本発明のセルで用いるのに適切な電解質は、３７重量パーセントの水酸化カリウム水溶液である。電解質は、第１の電極によって定められたキャビティ内にある量の流体電解質を配置することによってセル内に組み込むことができる。電解質はまた、第２の電極の製造に用いられる工程中、水酸化カリウム水溶液をゲル化媒質に吸収させることによってセルに導入することができる。電解質が第１の電極５０、第２の電極６０及びセパレータ２０に接触している場合には、電解質をセル内に導入するのに使用される方法は重要ではない。

20

【００１６】

閉鎖組立体７０は、閉鎖部材７２及び集電体７６を備える。閉鎖部材７２は、セルの内圧が過剰になると閉鎖部材７２を破裂させることが可能なバント８２を含むように成形される。閉鎖部材７２はナイロン６，６製であってよく、或いは、集電体７６が第１の電極の集電体として機能する容器１０から電気的に絶縁されている場合には、金属などの他の材料で作ることができる。集電体７６は、黄銅製の細長い釘状の構成部品である。集電体７６は、閉鎖部材７２の中央に位置する穴を通して挿入される。

【００１７】

セパレータは、不織繊維製である。セパレータの機能の１つは、第１の電極と第２の電極との間の界面に障壁を形成することである。この障壁は、電気絶縁性があり、イオン透過性でなければならない。適切なセパレータが、ＷＯ０３／０４３１０３に開示されている。

30

【００１８】

本発明のセルに使用されるブレンド亜鉛粉体は、少なくとも第１の亜鉛粉体と第２の亜鉛粉体との組み合わせである。第１及び第２の粉体の特性は、亜鉛粉体の粒径分布内の全範囲の亜鉛粒体がランダムに生成される亜鉛粉体製造工程で製造されていた従来型の亜鉛粉体を用いては容易には得られない供用及び／又はコストの利点が提供されるように選択する必要がある。こうした工程においては、粒体は、工程の種類及びその工程を制御するのに使用される特定の条件によって決定付けられる基本的な物理特性を有する。工程によって粒体に与えられる物理特性は、電気化学セルにおいて亜鉛が有効に放電する程度に有意に影響する可能性のある特徴の１つとして、発明者らによって認識されていた。例えば、発明者らは、粒径分布のような他の物理的パラメータと組み合わせた、粒体粗度及び／又は粒体長短度などの亜鉛粒体の特性を用いて、第１の亜鉛粉体、又は第２の亜鉛粉体と組み合わせることが可能な第１の亜鉛粉体の特定の粒径分布、又は第２の亜鉛粉体の特定の粒径分布を選択し、望ましい供用又はコスト的利点をもたらすことになるブレンド亜鉛粉体を生成できることを認識した。上述のように、電気化学的活物質として亜鉛粉体を使用するバッテリー業界及び亜鉛粉体を供給する亜鉛製造業者は、粒径分布、粒体形状及び亜鉛と合金化される化学元素などの物理的及び化学的特性を変えることによって、セルの作

40

50

動時間として知られるセル供用を改善させるように試みて来た。しかしながら、粗度指数で計測される粒体の粗度、及び長短度指数で計測される粒体の長短度は、共に混合して供用及び／又はコスト的利点を提供するブレンド亜鉛粉体を生成することができる亜鉛粉体を選択する判定基準としては用いられていなかった。

【 0 0 1 9 】

図 2 は、本明細書で粉体 A 及び粉体 B として識別される 2 つの亜鉛粉体の粗度のチャートである。粉体 A は、ベルギー国ブリュッセル所在の N . V . U M I C O R E , S . A . から購入され、B I A 1 1 5 と識別される。この亜鉛粉体は、1 0 0 p p m ビスマス、2 0 0 p p m インジウム、及び 1 0 0 p p m アルミニウムを含有する合金である。粉体の粒径を特徴付けるのに使用される計測値である、粉体の D_{50} は、約 1 1 5 であった。2 0 0 0 年 8 月 1 7 日に公開された W O 0 0 / 4 8 2 6 0 に全体的に記述されている遠心微粒化工程が、亜鉛粉体を製造するのに使用された。粉体 B は、粉体 A と同じ合金組成を有し、これも U M I C O R E から購入された。粉体 B は、熔融亜鉛の流れから粉体を製造するのに使用される従来の製造工程であるガス微粒化プロセスで製造された。亜鉛粉体を製造するのに使用される第 3 の工程は、インパルス微粒化であり、これは W O 2 0 0 4 / 0 1 2 8 8 6 に記述されている。図 2 のデータは、スクリーンを用いて、遠心微粒化工程又はガス微粒化工程の何れかで製造された粉体を篩別することにより作成された。粉体は、製造業者から入手したものを篩別し、これによって粉体の各々を粒径範囲に基づいて 4 つのグループに区分された。この範囲は、4 5 ~ 7 5 ミクロン、7 5 ~ 1 0 5 ミクロン、1 0 5 ~ 1 5 0 ミクロン及び 1 5 0 ミクロンを越えるものであった。次いで、各区分されたグループの粗度が、二次元画像解析を用いて特徴付けられた。画像解析技法は、デジタルカメラと組み合わせたオリンパス S Z X 1 2 顕微鏡を使用し、個々の粒体の周辺長が正確に計測可能な十分な倍率で亜鉛粒体が撮影された。この技法は、ガラス片上への複数の粒体の均等な散布を伴い、次いで粒体を照明する透過光を用いた顕微鏡の視野内にこのガラス片を配置した。粒体は、粒体間の接触を最小化又は回避するように配列された。顕微鏡の倍率は、小さい粒体について少なくとも 1 0 画素を可能にするように選択された。次いで、デジタル画像が試料の異なる領域で取り込まれた。各画像は、別の粒体に接触しない、少なくとも 2 つの粒体を含まなければならなかった。多数の映像が取り込まれ、別の粒体に接触しない 1 0 0 0 個の粒体画像が得られた。ニューヨーク州メルビル所在の O l y m p u s A m e r i c a I n c . によって作成された M i c r o s u i t e ソフトウェアを用いてデータを処理した。各グループの粗度指数が、1 0 0 0 個の粒体の画像を解析することにより求められた。各粒体について、粗度は、粒体画像の周辺長を粒体と同じ面積を有し且つその長径が粒体の画像の最長寸法に等しい楕円として定義される当該粒体の等価楕円の周辺長で除算して算定された。各グループについての粗度指数は、1 0 0 0 個の粒体の粗度値を平均して計算された。粗度指数が高いほど、低い粗度指数を有する粒体よりも凹凸がより大きいことを意味する。図 2 で分かるように、粉体 A での 4 グループのうちの 3 つは、粉体 B での対応するグループよりも高い平均粗度指数値を有した。詳細には、1 0 5 ~ 1 5 0 ミクロンの範囲内に分離された粉体 A の粒体は、平均粗度指数値 (1 . 2 2 0) を有し、これは粉体 B からの対応するグループの平均粗度指数値 (1 . 1 8 0) よりも約 3 . 4 パーセント高い値であった。同様に、1 5 0 ミクロンよりも大きい粒体からなるグループに分離された粉体 A の粒体は、平均粗度指数値 (1 . 2 4 5) を有し、これは粉体 B からの対応するグループの平均粗度指数値 (1 . 2 1 0) よりも約 2 . 9 パーセント高い値であった。好ましくは、本発明のセルに有用な 2 つの粒体間の平均粗度指数の差は、少なくとも 2 . 0 パーセント、より好ましくは 3 . 0 パーセント、更により好ましくは 3 . 5 パーセントである。

【 0 0 2 0 】

図 3 は、粉体 A 及び粉体 B として上記で識別された 2 種の亜鉛粉体の長短度指数値のチャートである。粉体 A 及び粉体 B での各グループからの 1 0 0 0 個の粒体の長短度は、上述の二次元画像解析装置を用いて特徴付けられた。各粒体の長短度指数値は、等価楕円の長径を粒体画像の H e y w o o d 直径で除算することにより計算された。H e y w o o d

10

20

30

40

50

直径は、粒体の画像の面積に相当する面積の円の直径である。各グループについての平均長短度指数値は、そのグループの試料内の1000個の粒体についての個々の長短度指数値を平均することで求められる。図3でのデータポイントは、粉体Aの4グループのうちの3グループが、粉体Bの対応するグループよりも少なくとも4パーセント高い平均長短度指数値を有する粒体からなっていたことを明確に示している。好ましくは、本発明のセルに有用な2種の粒体間の平均長短度指数の差は、少なくとも3.0パーセント、より好ましくは3.5パーセント、更により好ましくは4.0パーセントである。

【0021】

これらの平均粗度指数値及び平均長短度指数値に基づいて、第1の亜鉛粉体及び第2の亜鉛粉体、或いは亜鉛粉体の区分グループの選択に加えて、選択された第1の粉体及び第2の粉体のブレンドによって得られたブレンド亜鉛粉体の粒径分布は、ブレンド亜鉛を含むセルの加工性及び放電効率に有意に影響することが知られている。単一の頂点を有する粒径分布の亜鉛粉体は、本明細書では単一モード粒径分布亜鉛粉体として知られる。図4において、ライン80は単一モード粒径分布の実施例である。亜鉛粉体が、これらの間に谷を形成する2つ又はそれ以上のピークを備えた粒径分布を有する場合、その亜鉛粉体は、本明細書では多モード粒径分布亜鉛粉体として知られる。図4において、ライン82は、多モード粒径分布の実施例である。単一モード粒径分布を有する亜鉛粉体は、その加工がより容易であるので、多モード粒径分布を有する亜鉛粉体よりも好ましい場合が多い。高い割合で亜鉛微粒子を含有する多モード粉体は、多モード粉体を含有するゲル化アノードの粘度を本質的に増大させる。粘度の増大は、アノードを輸送して分注するのに使用されるアノード配分及び分注設備における加工上の問題を引き起こす可能性がある。

【0022】

好ましくは、本発明のセルに使用される第1及び第2の亜鉛粉体は、亜鉛合金である。これらの合金は、ビスマス、インジウム、及びアルミニウムといった同じ化学元素を含有し、各合金内の化学元素の量は同じである。

【0023】

1つの実施形態において、本発明のセルは、単一モード粒径分布を有する第1の亜鉛粉体を含むが、分布のうちの少なくとも1つの選択された部分は、第2の亜鉛粉体からの亜鉛粒体の同様な分布と置き換えられている。第2の亜鉛粉体からの粒体は、置換された第1の粉体中の粉体よりも高い粗度指数値を有する。例えば、図5は、3つの選択された部分に分割された亜鉛粉体の分布を示す。第1の部分は、75ミクロンの開口を有するスクリーンを通った粒体を含む。第2の部分は、150ミクロンの開口を有するスクリーンを通過したが75ミクロンの開口のスクリーンは通過しなかった粒体を含む。第3の部分は、150ミクロンの開口のスクリーンを通過しない粒体を含む。本発明のセルに有用なブレンド亜鉛粉体は、より低い平均粗度指数値を有する亜鉛粉体の選択された部分をより高い平均粗度指数値を有する異なる亜鉛粉体の別の部分と置換することによって得ることができる。好ましくは、亜鉛粉体の選択された部分の粒径分布は、ブレンドされる亜鉛粉体の粒径分布と重ならない。粉体の粒径を望ましい粒径範囲内に制限する際に、最新の商用工程を用いてスクリーニング前後の亜鉛粉体の重量に基づき少なくとも98%有効である第1の粒径分布がスクリーニング又は他の方法で区分された場合に、第1の分布は第2の粒径分布に重ならないと見なされる。粉体の100%区分が望ましいが、或る工程では、より小さい粒体がより大きい粒体に付着するのを防ぐことができず、これによってより小さい粒体の一部がより大きい粒体の分布内にとどまる。或いは、本発明のセルに有用な別のブレンド亜鉛粉体は、より高い平均粗度指数値を有する亜鉛粉体の選択された部分を、より低い平均粗度指数値を有する異なる亜鉛粉体の選択された部分と置換することによって得ることができる。どちらの粉体が1つ又はそれ以上のグループに区分されて、後で別の粉体からの1つ又はそれ以上のグループとブレンドされるかに関係なく、最終結果は、粒径分布及び表面粗度に基づいて、別の亜鉛粉体の選択された部分からの粒体で置換された亜鉛粒体の選択された部分を有するブレンド亜鉛粉体である。

【0024】

別の実施形態において、ブレンド亜鉛粉体は、第1の粉体から選択されたグループを表面粗度及び粒径分布に基づいたグループに区分されていない第2の粉体とブレンドして製造される。第1の粉体の選択されたグループの粒体は、本明細書では「共通」粒径範囲として知られる同じ粒径範囲からの第2の粉体の平均粗度指数値よりも少なくとも2パーセント高い平均粗度指数値を有する。例えば、第1の粉体の選択されたグループからの粒体が、75ミクロン～105ミクロンの間の粒径範囲を有し、第2の粉体が、75～105ミクロンの範囲内に粒体の少なくとも一部を有する場合、第1の粉体と第2の粉体とは共通の粒径範囲の粒体を有する。この実施形態は、第1の粉体からの粒体が第2の粉体の共通粒径範囲内の粒体よりも粗い条件下で、第1の粉体からの選択された「共通」グループを第1の粉体のものと同じ「共通」粒径範囲内の粒体を有する第2の粉体とブレンドすることを可能にする。

10

【0025】

別の実施形態においては、本発明のセルに有用なブレンド亜鉛粉体は、基本的に同じ粒径分布を有するが、第1の粉体の選択された部分の平均粗度及び/又は長短度指数値が第2の亜鉛粉体の同じ選択された部分の平均粗度及び/又は長短度指数値よりも大きい2つの亜鉛粉体を混合することで得ることができる。この実施形態において、ブレンド亜鉛粉体の粒径分布は、ブレンドされる2つの粉体の粒径分布と同様であるが、ブレンド粉体はこれらの粉体のうちの1つ内の粒体よりもより粗く及び/又はより細長い粒体を含む。

【0026】

異なる粗度及び/又は長短度指数値を有する亜鉛粉体のブレンドは、セル製造業者にブレンド亜鉛粉体のコスト対性能の特性を調整する能力を提供する。例えば、第1の亜鉛粉体が化学セルでの優れた供用を提供することが知られているが、この粉体が、作動時間がより短い別の亜鉛粉体よりも高価である場合には、セル製造業者は、より安価な粉体の選択された部分を除去し、これをより高価な粉体の部分と置換することを選択することができる。その結果として得られるのは、より高価な粉体ではなく安価なブレンド粉体であって、図6に示すように、そのブレンド亜鉛を収容するセルの供用性能は、より高価な亜鉛のみを収容するセルの供用能力と同等か或いはそれよりも良好である。ブレンド粉体のコスト対性能の比率を調整する能力は、セル設計者に非ブレンド亜鉛粉体では利用可能ではなかった選択肢を提供する。

20

【0027】

本発明のセルで使用するブレンド亜鉛粉体を製造するのに使用できる工程は以下の段階を含む。第1の粉体を粒径に基づいて少なくとも2つのグループに区分する段階。第2の粉体を粒径に基づいて少なくとも2つのグループに区分する段階。この場合、第1の粉体からの少なくとも1つのグループと第2の粉体からの少なくとも1つのグループは、共通の粒径範囲を有し、第1の粉体の共通粒径範囲の粒体は、第2の粉体の共通粒径範囲における粒体の平均粗度指数値よりも少なくとも2.0パーセント高い平均粗度指数値を有する。次に、第1の粉体からの少なくとも1つのグループを第2のグループからの少なくとも1つのグループとブレンドし、これによってブレンド亜鉛粉体を形成する段階。

30

【0028】

語句「ブレンド亜鉛粉体」で用いられるときの用語「ブレンド」は、混合、タンブル、攪拌、又は他の物理的方法でかき混ぜて2種又はそれ以上の亜鉛粉体からの亜鉛粒体の均一な分布を提供した2種又はそれ以上の亜鉛粒体を記述することを意図している。

40

【0029】

本発明のブレンド亜鉛粉体を使用することによって得ることができる供用の利点を説明するために、図1に示され上述のものと同様のセル構成を有する8ロットのAAサイズバッテリーが作製され、3つの高率放電試験で放電が行われた。亜鉛粉体以外のカソード、セパレータ、電解質、シール組立体及びアノード配合物は同一であった。各ロットに使用された亜鉛粉体は、以下のようにして得られた。上記で粉体Aで表した亜鉛粉体はUMC OREから入手された。この粉体は、上記のように100ppmのビスマス、200ppmのインジウム、及び100ppmのアルミニウムを含有する亜鉛の合金であった。この粉

50

体は、遠心微粒化工程で製造され、115ミクロンの D_{50} を有した。粉体Aはスクリーニングされ、75ミクロンの開口のスクリーンを通過した粒体を有する、A-1で示した第1のグループと、150ミクロンの開口のスクリーンを通過したが75ミクロンの開口のスクリーンを通過しない粒体を有する、A-2で示した第2のグループと、150ミクロンの開口のスクリーンを通過しない粒体を有する、A-3で示した第3のグループとが製造された。上記で粉体Bで表した亜鉛粉体もまたUMCOREから入手された。この粉体は、100ppmのビスマス、200ppmのインジウム及び100ppmのアルミニウムを含有する亜鉛の合金であり、遠心微粒化工程で製造され、160ミクロンの D_{50} を有した。粉体Bもまたスクリーニングされ、75ミクロンの開口のスクリーンを通過した粒体を有する、B-1で表した第1のグループと、150ミクロンの開口のスクリーンを通過したが75ミクロンの開口のスクリーンを通過しない粒体を有する、B-2で表した第2のグループと、150ミクロンの開口のスクリーンを通過しなかった粒体を有する、B-3で表した第3のグループとが製造された。2つの亜鉛粉体からのグループの様々な組み合わせをブレンドしてロット100～ロット107で表した8つの異なるブレンド亜鉛粉体が得られた。ロット100は、粉体Bからの亜鉛粉体のみを含有した。ロット101は、グループA-1、B-2及びB-3を含有した。このブレンドにおいては、粉体Aからの粒体の粒径範囲は粉体Bからの粒体の粒径範囲よりも小さかった。ロット102は、グループB-1、A-2及びA-3を含有した。ロット103は、グループB-1、B-2及びA-3を含有した。ロット104は、グループB-1、B-2及びA-3を含有した。ロット105は、グループA-1、B-2及びA-3を含有した。ロット106は、グループA-1、A-2及びB-3を含有した。ロット107は、グループA-1、A-2及びA-3を含有した。図6のデータは、全てが21の環境で行われた以下の3つの放電試験の各々において各ロットからの5つのバッテリーを放電させることにより得られた。第1の放電試験では、セルの閉回路電圧が1.0ボルト未満に低下するまで、各セルは1アンペアで連続して放電された。第2の放電試験では、各セルは、1ワットでの3秒間繰り返し放電され、次いで7秒間休止された。この放電方式は、セルの閉回路電圧が0.9ボルト未満に低下するまで連続的に繰り返された。第3の放電試験では、セルの閉回路電圧が1.0ボルト未満に低下するまで、各セルが1ワットで連続的に放電された。各セルで試験が行われ且つ電圧カットオフを上回る時間量が記録され、次いで平均化されて各試験での各ロットの平均作動時間が得られた。ロット100内のセルの平均放電時間が標準として選定され、これと対照して、全ての他のセルの放電時間が正規された。図6のデータは、ブレンド亜鉛粉体を含むセル(ロット101からロット106まで、これらを含める)が、粉体Bのみを含むセル(ロット100)よりも実質的に高い供用を可能にし、更にまた、ブレンド亜鉛粉体を収容したセルは、1アンペア連続試験と1ワット連続試験の双方で粉体Aのみを収容したセルよりもより長い作動時間を可能にすることを明らかに示している。ロット101～ロット106での作動時間の範囲は、粒径分布によって区分された亜鉛粉体のグループの混合が、セル製造業者にブレンド亜鉛粉体に組み合わされるいずれかのグループを選定するによって、所望のレベルの作動時間を選択する能力を提供することを明確に示している。

【0030】

上述の明細書は、好ましい実施形のものだけとみなされる。本発明の修正を当業者及び本発明を実施又は使用する人であれば想定されるであろう。従って、図面に示され且つ上述された実施形態は例証の目的に過ぎず、均等論を含む特許法の原理に従って解釈される添付の請求項によって定義される本発明の範囲を限定するものではない。

【図面の簡単な説明】

【0031】

【図1】本発明の化学セルの断面図である。

【図2】2種の亜鉛粉体についての粒径範囲に対する粗度指数のグラフである。

【図3】2種の亜鉛粉体についての粒径範囲に対する長短度指数のグラフである。

【図4】2つの粒径分布のグラフである。

【図 5】 粒径分布のグラフである。

【図 6】 3つの供用試験の試験結果を示す表である。

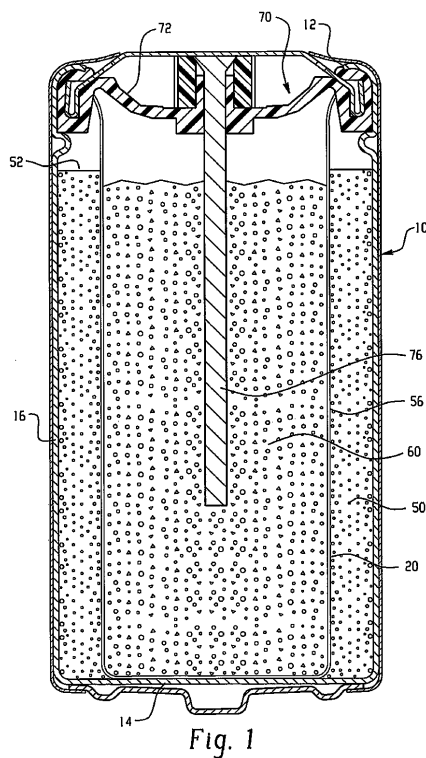
【符号の説明】

【 0 0 3 2 】

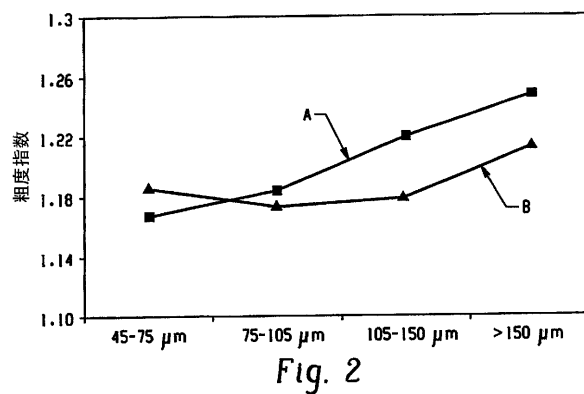
- 1 0 容器
- 1 2 開放端部
- 1 4 閉鎖端部
- 1 6 側壁
- 2 0 セパレータ
- 5 0 第 1 の電極
- 5 2 棧部
- 5 6 内側表面
- 6 0 第 2 の電極
- 7 0 閉鎖組立体
- 7 2 閉鎖部材
- 7 6 集電体

10

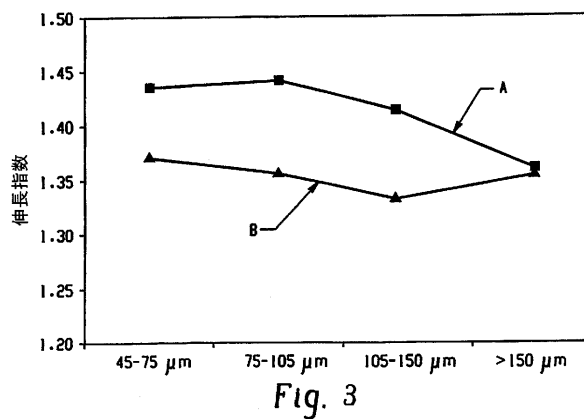
【図 1】



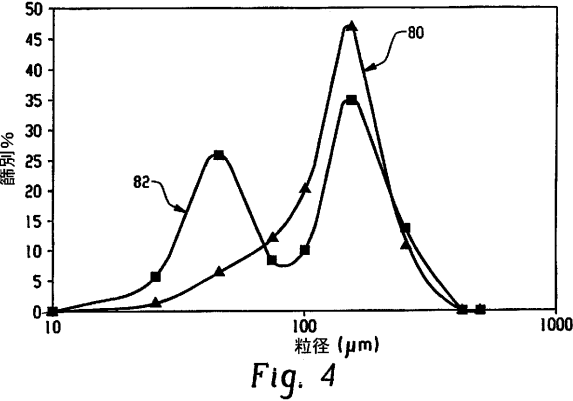
【図 2】



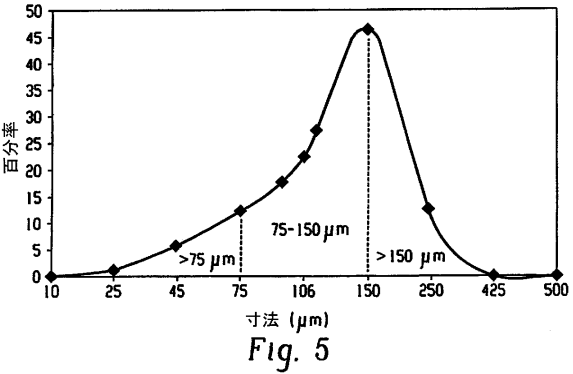
【図 3】



【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】

ロット#	粉体	1K MA 連続 21℃ 1V迄	1K MW 24時間/日 21℃-10.9V	1K MW 連続 21℃ 1V迄
107	(A1 < 75μm) + (A2 75-150μm) + (A3 > 150μm)	108.6%	115.2%	108.5%
106	(A1 < 75μm) + (A2 75-150μm) + (B3 > 150μm)	113.7%	111.4%	117.0%
105	(A1 < 75μm) + (B2 75-150μm) + (A3 > 150μm)	109.7%	102.5%	106.4%
104	(B1 < 75μm) + (A2 75-150μm) + (A3 > 150μm)	112.2%	113.9%	110.6%
103	(B1 < 75μm) + (B2 75-150μm) + (A3 > 150μm)	111.9%	113.9%	106.4%
102	(B1 < 75μm) + (A2 75-150μm) + (B3 > 150μm)	110.1%	105.1%	108.5%
101	(A1 < 75μm) + (B2 75-150μm) + (B3 > 150μm)	110.0%	108.9%	108.5%
100	(B1 < 75μm) + (B2 75-150μm) + (B3 > 150μm)	100.0%	100.0%	100.0%

Fig. 6

フロントページの続き

(72)発明者 ファン ダナン

アメリカ合衆国 オハイオ州 44145 ウェストレイク ストーンゲイト サークル 282
16

審査官 井上 能宏

(56)参考文献 特開2002-270164(JP, A)

米国特許出願公開第2001/0009741(US, A1)

特表2001-512284(JP, A)

特開平10-334909(JP, A)

特開2004-253276(JP, A)

特開2004-296327(JP, A)

特表2007-502006(JP, A)

特開2006-244989(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/00 ~ 4/62

H01M 10/05 ~ 10/0587

H01M 6/00 ~ 6/22