

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7093633号

(P7093633)

(45)発行日 令和4年6月30日(2022.6.30)

(24)登録日 令和4年6月22日(2022.6.22)

(51)国際特許分類

F I

H 0 1 M 4/06 (2006.01)

H 0 1 M 4/06

T

H 0 1 M 6/06 (2006.01)

H 0 1 M 4/06

U

H 0 1 M 12/06 (2006.01)

H 0 1 M 6/06

C

H 0 1 M 12/06

D

H 0 1 M 12/06

G

請求項の数 7 (全22頁)

(21)出願番号 特願2017-537280(P2017-537280)

(86)(22)出願日 平成28年1月11日(2016.1.11)

(65)公表番号 特表2018-506150(P2018-506150

A)

(43)公表日 平成30年3月1日(2018.3.1)

(86)国際出願番号 PCT/US2016/012813

(87)国際公開番号 WO2016/115016

(87)国際公開日 平成28年7月21日(2016.7.21)

審査請求日 平成30年12月27日(2018.12.27)

審査番号 不服2020-10922(P2020-10922/J

1)

審査請求日 令和2年8月6日(2020.8.6)

(31)優先権主張番号 62/104,265

(32)優先日 平成27年1月16日(2015.1.16)

(33)優先権主張国・地域又は機関

最終頁に続く

(73)特許権者 516268286

エナジャイザー ブランズ リミテッド

ライアビリティ カンパニー

アメリカ合衆国 ミズーリ州 6 3 1 4 1

セントルイス メアリービル ユニバーシ

ティ ドライブ 5 3 3

(74)代理人 100094569

弁理士 田中 伸一郎

(74)代理人 100103610

弁理士 ▲吉▼田 和彦

(74)代理人 100109070

弁理士 須田 洋之

(74)代理人 100119013

弁理士 山崎 一夫

(74)代理人 100123777

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 改善された信頼性及び放電性能を有するアルカリセル

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ゲル化剤と、

アルカリ電解質の総質量の30重量%未満のKOH濃度を有するアルカリ電解質と、

界面活性剤と、

亜鉛系粒子とを含むアルカリ電池セル用の負電極であって、前記電極中の総亜鉛に対して15重量%～18重量%の前記亜鉛系粒子が、150マイクロメートルよりも大きい粒径を有し、前記電極中の総亜鉛に対して28重量%～34重量%の前記亜鉛系粒子が、7.5マイクロメートルよりも小さい粒径を有し、前記電極中の総亜鉛に対して1重量%～10重量%が、45マイクロメートルよりも小さい粒径を有し、

前記亜鉛系粒子は、1.85～4.15のアスペクト比及び2.40g/cm³～3.15g/cm³の見かけ密度を有する、負電極。

【請求項 2】

前記亜鉛系粒子は、少なくとも1.5の真円度を有する、請求項1に記載の負電極。

【請求項 3】

前記亜鉛系粒子は、100マイクロメートル～130マイクロメートルの平均粒径を有する亜鉛合金粒子である、請求項1に記載の負電極。

【請求項 4】

ゲル状負極である、請求項1～3のいずれか1項に記載の負電極。

【請求項 5】

アルカリ電気化学セルであって、
正集電体と、
前記正集電体と接触する正極と、
負集電体と、
前記負集電体と接触する負極であって、亜鉛系粒子及びアルカリ電解質を含むゲル状合剤を含む、負極と、を備え、
前記ゲル状合剤は、アルカリ電解質の総質量の30重量%未満のKOH濃度を有し、
前記ゲル状負極合剤中の総亜鉛に対して15重量%～18重量%の前記亜鉛系粒子が、150マイクロメートルよりも大きい粒径を有し、前記電極中の総亜鉛に対して28重量%～34重量%の前記亜鉛系粒子が、75マイクロメートルよりも小さい粒径を有し、前記電極中の総亜鉛に対して1重量%～10重量%が、45マイクロメートルよりも小さい粒径を有し、前記亜鉛系粒子は、1.85～4.15のアスペクト比及び2.40 g / cm³～3.15 g / cm³の見かけ密度を有し、
セパレータが、前記正極と前記負極との間にある、アルカリ電気化学セル。

10

【請求項6】

ガス発生を受ける電気化学セルのガス発生を低減する方法であって、
前記セルの活性負極として、請求項4に記載のゲル状負極を提供することを含み、
前記電極中の総亜鉛に対して15重量%～18重量%の前記亜鉛系粒子が、150マイクロメートルよりも大きい粒径を有し、前記電極中の総亜鉛に対して28重量%～34重量%の前記亜鉛系粒子が、75マイクロメートルよりも小さい粒径を有し、前記電極中の総
亜鉛に対して10重量%未満の前記亜鉛系粒子が、45マイクロメートルよりも小さい粒径を有する、方法。

20

【請求項7】

前記ガス発生は、2.50～3.0 g / mlの見かけ密度の亜鉛系粒子であって、総亜鉛電極に対して20重量%～60重量%の粗粒子(>150マイクロメートル)含有量の亜鉛系粒子を含む活性負極を有するセルに対して、10%～50%低減される、請求項6に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本技術は、一般に、電気化学セル用の亜鉛負極の分野に関する。詳細には、本技術は、改善された信頼性及び放電性能を有する亜鉛負極に関する。

30

【0002】

本出願は、2015年1月16日に提出された米国仮出願第62/104,265号の利益を主張し、その全体の内容が、参照によってその全体において本明細書に組み込まれる。

【背景技術】

【0003】

電池のガス発生は、電池の充電及び保管中における通常の出来事である。さらに、腐食反応中に生成される水素ガスが、内部セル圧力を上昇させ、電解質の漏れ及びセルの完全性の崩壊を生じさせる。このプロセスが、「ガス発生」として知られている。保管中のアルカリ電池内のガス生成は、結果的に、負極に存在する金属不純物における還元反応によって引き起こされる、負極区画内の水素生成をもたらす。これは、放電が保護表面酸化膜を除去することから、部分放電後に促進される。金属不純物は、負極材料に混入物として内在しており、正極、グラファイト、電解質、集電体、またはアルカリ電池の製造に使用される他の付加物のような他の電池材料にもまた由来し得る。これらの不純物は、局所的または不規則に分散され得る。

40

【0004】

ガス発生は、電池においていくつかの問題を引き起こし得る。例えば、ガス発生は、爆発性水素ガス溜まりが生じることによる安全性への懸念を生じさせる。ガス発生は、活性亜鉛材料の消耗をまた引き起こし、これによって、電池容量を恒久的に減少させる。さらに

50

、ガス発生は、正極還元反応に必要とされる、電池内の水をまた消費し、これによって、電池容量をさらに減少させる。これらの問題に関して、ガス発生を相殺するために提案される対策は、圧力が蓄積する事象においてガスを放出することになる安全孔を有する電池セルを設計すること、耐腐食性材料を用いること、ガス発生抑制剤または腐食抑制剤を添加すること、及び電池セル内の金属不純物の存在を最小化することを含む。腐食反応中に生成される水素ガスは、内部セル圧力の蓄積、そして最終的には電解質セルの漏れを引き起こす。保管中の水素ガス生成を抑制するために一般的に使用される有機抑制剤及び無機抑制剤は、放電性能を劇的に抑制し、その利益を実用的ではないものとし得る。

【発明の概要】

【0005】

一態様において、亜鉛系粒子を含む、電気化学セル用の電極が提供され、電極中の総亜鉛に対して20重量%未満の亜鉛系粒子が、約150マイクロメートルよりも大きい粒径を有する。

【0006】

別の態様において、亜鉛系粒子を含む、電気化学セル用の電極が提供され、電極中の総亜鉛に対して約10重量%～約20重量%の亜鉛系粒子が、約150マイクロメートルよりも大きい粒径を有する。

【0007】

一態様において、ゲル状負極合剤が提供され、これは、電極中の総亜鉛に対して20重量%未満の亜鉛系粒子が、約150マイクロメートルよりも大きい粒径を有する亜鉛系粒子と、ゲル化剤と、アルカリ電解質と、界面活性剤と、を含む。

【0008】

一態様において、ガス発生を前提とする電気化学セルのガス発生を低減する方法が提供され、該方法は、セルの活性負極として、電極中の総亜鉛に対して20重量%未満の亜鉛系粒子が、約150マイクロメートルよりも大きい粒径を有する亜鉛系粒子を含む、ゲル状負極を利用することを含む。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】約2.73～約2.79 g/mlの見かけ密度を有する粗亜鉛粒子及び微亜鉛粒子の含有量によって引き起こされる、LR6電気化学セルのガス発生特性を例示する。

【図2】図1において記載されたセルのデジタルスチルカメラ(DSC)性能を図示する。

【図3】約2.55 g/mlの見かけ密度を有する粗亜鉛粒子及び微亜鉛粒子の含有量によって引き起こされる、LR6電気化学セルの部分放電セルのガス発生特性を例示する。

【図4】図3において記載されたLR6セルの非放電セルのガス発生を図示する。

【図5】図3及び4に記載されたセルのDSC性能を図示する。

【図6】粉塵(45 µm未満の粒子)の含有量におけるLR6部分放電(PD)セルのガス発生と、亜鉛粉末の見かけ密度(g/ml)との相関関係を示す等高線図を例示する。

【図7】セルを1週間、160°Fで保管後の、粉塵(45 µm未満の粒子)の含有量におけるLR6のDSC性能と、亜鉛粉末の見かけ密度との相関関係を示すための等高線図を例示する。

【図8】界面活性剤含有量におけるLR6のPDセルのガス発生と、ゲルKOH濃度との相関関係を例示する。

【図9】図8において記載された界面活性剤含有量とゲルKOH濃度とのDSC性能相関関係を例示する。

【図10】粗粒子及び微粒子の含有量によって影響されるLR20セルの電流量を例示するグラフである。

【図11】図10において記載されたLR20セルの部分放電セルのガス発生を例示するグラフである。

【図12】アスペクト比の概念を例示する。

【図13】150マイクロメートルよりも大きい粒径の粗粒子の伸長特性及び高アスペク

10

20

30

40

50

ト比を例示する。

【図 1 4】本開示の実施形態の例示的な電気化学セルを図示する断面模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0010】

種々の実施形態が、以下に記載される。特定の実施形態は、網羅的な記載、または本明細書において説明される幅広い態様に対する限定を意図するものではないことが留意されるべきである。特定の実施形態に関して記載された一態様は、その実施形態に限定される必要はなく、任意の他の実施形態によって実施されてもよい。

【0011】

本明細書において使用される、「約」は、当業者によって理解され、それが使用される文脈に応じてある程度、変化することになる。その用語の使用が、それが使用されるある文脈において当業者に明白でない場合、「約」は、特定条件のプラスマイナス 10 % までを意味することになる。

【0012】

「a」及び「an」及び「the」の用語、ならびに要素を記載する文脈における（特に以下の請求項の文脈における）類似の参照の使用は、本明細書において特に示されない、または文脈によって明確に否定されない限り、単数及び複数の両方を包含するように解釈される。本明細書において値の範囲の列挙は、本明細書において特に示されない限り、範囲内にある各々の個々の値を個別に参照する簡略表記方法として提示されることが単に意図され、各々の個々の値は、本明細書において個々に列挙されるように明細書に組み込まれる。本明細書において記載される全ての方法は、本明細書において特に示されない、または文脈において特に明確に否定されない限り、任意の適切な順番において実施可能である。任意及び全ての実施例の使用、または本明細書に提供される代表的な言い回し（例えば、「のような」）は、単に実施形態をより明らかにすることが意図され、特に述べられない限り、請求項の範囲における限定を持ち出すものではない。本明細書における言い回しは、本質的に任意の請求懈怠を示すものとして解釈されるべきではない。

【0013】

比率、濃度、量、及び他の数値データが、本明細書において範囲形式で提示され得る。この範囲形式は、単に便宜及び簡潔さのために使用され、範囲の限定として明白に列挙される数値を含むのみならず、各数値及び部分範囲が明白に列挙されるように、その範囲に包含される全ての個々の数値または部分範囲を含むように柔軟に解釈されるべきである。例えば、5 ~ 40 mol % は、明白に列挙された 5 ~ 40 mol % の限定を含むのみならず、10 mol % ~ 30 mol %、7 mol % ~ 25 mol % などのような部分範囲、ならびに、例えば、15.5 mol %、29.1 mol %、及び 12.9 mol % のような特定された範囲内の端数を含む個々の量を含むように解釈されるべきである。

【0014】

本明細書において使用される、「亜鉛負極」の用語は、負極活性材料として亜鉛を含む負極を意味する。

【0015】

本明細書において使用される、「微粒子」は、通常のふるい分け処理（つまり、手作業によって揺動される、ふるい分け）において標準 200 メッシュスクリーンを通過する粒子である。「粉塵」は、通常のふるい分け処理において標準 325 メッシュスクリーンを通過する粒子からなる。「粗粒子」は、通常のふるい分け処理において標準 100 メッシュスクリーンを通過しない粒子からなる。本明細書で記載されるメッシュサイズ及び対応する粒径は、ASTM B 214 に記載される金属粉末のふるい分け分析用の標準試験方法を適用する。

【0016】

本明細書において使用される、「アスペクト比」は、粒子の最長寸法の長さで粒子の相対幅との間の比率によって特定される寸法を意味する。

【0017】

10

20

30

40

50

アルカリ電池は、その放電性能を向上させると共に、その信頼性を改善するために長年に亘って改善されてきた。例えば、アルカリ電池において高率放電性能を改善するために当分野において既知の慣例は、200メッシュスクリーンサイズを通過する粒子(75 μm)である、亜鉛負極微粒子の含有量を増大することである。この手法は、一般に、微粒子の添加された断片による、対応する拡大された負極表面積によって、セルのガス発生の増大を結果的にもたらす。セルの信頼性を制御するための当分野における一般的な慣例は、有機ガス抑制剤及び/または無機ガス抑制剤を使用することである。また、負極亜鉛粉末が、よく知られる抑制合金元素と好適に合金化され得る。

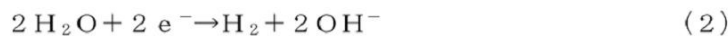
【0018】

アルカリ電気化学セルの亜鉛負極ゲルは、(1)において示される、亜鉛の溶解及び亜鉛酸塩の形成を引き起こす亜鉛負極腐食、酸化反応によって、電池セルが非放電または部分放電される条件において保管されるときに電気化学的腐食反応を起こす傾向にある。この反応は、(2)に示される、水素生成を引き起こす正極反応によって平衡され、結果的に保管中の内部セルのガス圧力の蓄積をもたらす。ガス生成反応の比率は、利用可能な活性亜鉛表面積、金属不純物の存在、ゲルKOH濃度、及び亜鉛表面上の自然酸化膜の性質のようないくつかの要因によって決定される。表面積は、亜鉛粒径分布、粒子形状、及び粒子表面形状によって影響される。金属不純物は、混入物として負極材料に内在し、正極、グラファイト、電解質、負集電体、金属電池筐体、及びアルカリ電池の製造において使用される他の添加物からの他の電池材料からもまた由来し得る。亜鉛上の自然酸化膜は、電池セルが非放電条件において保管される場合に、その表面を酸化から保護する。しかしながら、部分放電は、小さな保護表面酸化膜を除去し、金属不純物を腐食電解質に露出する。

【数1】



【数2】



【0019】

高率セル放電性能を改善するための2つの効果的な方法は、負極表面の拡大、及び負極ゲル中の低KOH濃度の使用である。KOH濃度を調節することの性能利益は、文献1(US 7 226 696 B2)において論証されている。文献1は、一般に、増大されたセルのガス発生を犠牲とし、ゲルKOH濃度34%未満、例えば、30%未満または28%未満を使用してセル性能が向上されることを認める。同様に、高率放電性能は、文献2(US 8 343 658 B2)において報告されるように、亜鉛微粒子、つまり200スクリーンサイズを通過する粒子の含有量を増大することによって改善され得る。亜鉛粒径及び亜鉛微粒子の含有量、ならびに負極ゲルKOH濃度を、放電性能を向上するために同時に調節することは、過剰なセルのガス発生をまた結果的にもたらし、セルの信頼性を損なうことが予期され得る。したがって、微粒子の増大された割合、及びゲルKOH濃度の最適化されたレベルを有する電池セル内のセルのガス発生を抑制する手段を発見することが望まれている。本発明の目的は、高割合の亜鉛微粒子、及び最適化された負極ゲルKOH濃度を使用するガス発生の悪影響を打ち消すための手段を提示することである。

【0020】

アルカリ電池用の亜鉛粉末は、粒径の幅広い分布を有し、数マイクロメートルから1000マイクロメートル(μm)よりも大きい範囲の粒子を一般的に含有する。粒径分布は、異なる重量割合の、45 μmよりも小さい粒子(粉塵)、75 μmよりも小さい粒子(微粒子)、150 μmよりも大きい粒子(粗粒子)、及び75 μm~150 μmの粒径の粒子を含有する。いくつかの実施形態において、粗粒子は、約150 μm~約1000 μm、150 μm~約177 μm、約177 μm~約354 μm、約354 μm~約707 μm

m、約707 μ m～約2500 μ m、約2500 μ m～約6730 μ m、及び任意の2つのこれらの値の間の範囲、または任意のこれらの値未満の粒径を有する粒子を含む。亜鉛系粒子は、限定されるものではないが、球形様、ドッグボーン、針状、及び長尺形式を含む、種々の形状のものであり得る。粒子形状は、粒子の最長寸法の長さとの間の比率によって特定される寸法である、対応するアスペクト比によってまた定義可能である。従来の亜鉛粉末は、最も重い粒子が150ミクロンよりも大きい重量分布を有する、数ミクロンから1000ミクロンよりも大きい範囲の粒径の幅広い分布を有する粒子を含有する。このような従来の亜鉛粉末を有するセルは、上記のように、保管中の腐食反応において消費されるOHイオン及び水を提供するために十分な電解質量及びKOH濃度を有する。有機抑制剤及び/または無機抑制剤の比較的大量の添加は、一般に棚に保管中のガス生成を引き起こし得る望ましくない反応を抑制するために使用される。

10

【0021】

ここで、電池内の負極材料として使用される、粒径分布を制御する、特に、亜鉛系粒子の粗粒子の含有量を最小化することによって、このような電池の信頼性及び放電性能における改善を提供することが本明細書において発見された。この効果は、保管中の電池のガス発生を低減することによって提供され则认为られる。

【0022】

したがって、一態様において、粗粒子の含有量が、電極中の総亜鉛に対して亜鉛系粒子の20重量%未満であり、つまり、電極中の総亜鉛に対して20重量%未満の亜鉛系粒子が、約150マイクロメートルよりも大きい粒径を有する、アルカリ電池セル用の負電極が提供される。これは、電極中の総亜鉛に対して、18重量%未満、15重量%未満、12重量%未満、10重量%未満、8重量%未満、または5重量%未満の亜鉛系粒子が、約150マイクロメートルよりも大きい粒径を有する、実施形態を含む。

20

【0023】

いくつかの実施形態において、負電極は、電極中の総亜鉛に対して約1重量%～約30重量%の亜鉛系粒子が、約150マイクロメートルよりも大きい粒径を有する粗粒子である、亜鉛系粒子を含む。これは、電極中の総亜鉛に対して、約5重量%～約25重量%、約8重量%～約22重量%、約10重量%～約20重量%、または約12重量%～約18重量%、及び任意の2つのこれらの値の間の範囲、若しくは任意のこれらの値未満の亜鉛系粒子が、約150マイクロメートルよりも大きい粒径を有する実施形態を含む。いくつかの実施形態において、電極中の総亜鉛に対して、約0.1重量%～約2重量%、約2重量%～約6重量%、約4重量%～約9重量%、または約5重量%～約10重量%が、約150マイクロメートルよりも大きい粒径を有する。いくつかの実施形態において、電極中の総亜鉛に対して、20重量%未満の亜鉛系粒子は、約150マイクロメートルよりも大きい粒径を有する。いくつかの実施形態において、20%亜鉛系粒子のうちの約10%以上が、約150マイクロメートル～177マイクロメートルの粒子径を有する。いくつかの実施形態において、20%亜鉛系粒子のうちの約10%が、約150マイクロメートル～177マイクロメートルの粒径を有する。

30

【0024】

いくつかの実施形態において、亜鉛系粒子は、亜鉛合金粒子である。亜鉛合金は、正極サイトでのその形成を最小化すべく、水素放出のための過電位を引き起こすことを意図する合金元素を含み得る。いくつかの実施形態において、亜鉛は、インジウム、ビスマス、カルシウム、アルミニウム、鉛、及びリンから選択される1つ以上の金属と合金化され得る。いくつかの実施形態において、合金金属は、ビスマスである。亜鉛と合金化される金属の濃度は、約20ppm～約750ppmの範囲であり得る。いくつかの実施形態において、合金金属は、約50ppm～550ppmの濃度において存在する。一般的に、合金粉末は、約0.01重量%～約0.5重量%の合金剤単独、またはリチウム、カルシウム、アルミニウム等のような第2の合金剤の約0.005重量%～0.2重量%との組み合わせにおいて、含まれ得る。

40

【0025】

50

亜鉛系粒子は、約 70 マイクロメートル～約 175 マイクロメートルの平均粒径を有し得る。これは、約 75 マイクロメートル、約 80 マイクロメートル、約 85 マイクロメートル、約 90 マイクロメートル、約 100 マイクロメートル、約 110 マイクロメートル、または約 120 マイクロメートルの平均粒径を含む。いくつかの実施形態において、亜鉛系粒子は、約 90 マイクロメートルの平均粒径を有する亜鉛合金粒子である。

【0026】

粗粒子の含有量の制御に加えて、微粒子及び粉塵の量がまた、ガス発生における所望の低減及び放電性能における改善を実現するために最適化され得る。したがって、一実施形態において、電極中の総亜鉛に対して約 10 重量%～約 90 重量%の亜鉛系粒子は、約 75 マイクロメートル未満の粒径を有する。これは、電極中の総亜鉛に対して、約 15 重量%～約 80 重量%、約 20 重量%～約 70 重量%、約 30 重量%～約 60 重量%、または約 40 重量%～約 50 重量%、及び任意の 2 つのこれらの値の間、若しくは任意のこれらの値未満の範囲の亜鉛系粒子が、約 75 マイクロメートル未満の粒径を有する実施形態を含む。いくつかの実施形態において、電極中の総亜鉛に対して約 20 重量%～約 70 重量%の亜鉛系粒子が、約 75 マイクロメートル未満の粒径を有する。他の実施形態において、電極中の総亜鉛に対して約 20 重量%～45 重量%が、約 75 マイクロメートル未満の粒径を有する。いくつかの実施形態において、電極中の総亜鉛に対して約 20 重量%～約 40 重量%の亜鉛系粒子が、約 75 マイクロメートル未満の粒径を有する。いくつかの実施形態において、電極中の総亜鉛に対して約 1 重量%～約 15 重量%の亜鉛系粒子が、45 マイクロメートル未満の粒径を有する。他の実施形態において、電極中の総亜鉛に対して約 1 重量%～約 10 重量%が、約 45 マイクロメートル未満の粒径を有する。他の実施形態において、電極中の総亜鉛に対して約 1 重量%～約 7 重量%が、約 45 マイクロメートル未満の粒径を有する。

【0027】

いくつかの実施形態において、電極中の総亜鉛に対して 20 重量%未満の亜鉛系粒子が、約 150 マイクロメートルよりも大きい粒径を有し、電極中の総亜鉛に対して約 20 重量%～約 70 重量%の亜鉛系粒子が、約 75 マイクロメートル未満の粒径を有する。いくつかの実施形態において、電極中の総亜鉛に対して約 1 重量%～15 重量%が、約 45 マイクロメートル未満の粒径を有し、電極中の総亜鉛に対して約 20 重量%～50 重量%が、約 75 マイクロメートル未満の粒径を有し、そして電極中の総亜鉛に対して約 10 重量%～20 重量%が、約 150 マイクロメートルよりも大きい粒径を有する。他の実施形態において、電極中の総亜鉛に対して約 10 重量%未満の亜鉛系粒子が、約 150 マイクロメートルよりも大きい粒径を有し、電極中の総亜鉛に対して約 20 重量%～約 70 重量%の亜鉛系粒子が、約 75 マイクロメートル未満の粒径を有する。いくつかの実施形態において、電極中の総亜鉛に対して約 4 重量%～約 9 重量%の亜鉛系粒子が、約 150 マイクロメートルよりも大きい粒径を有し、電極中の総亜鉛に対して約 20 重量%～約 70 重量%の亜鉛系粒子が、約 75 マイクロメートル未満の粒径を有する。いくつかの実施形態において、10 重量%～20 重量%の粒子が、150 マイクロメートルよりも大きい粒径を有し、20 重量%以上の粒子が、75 マイクロメートルよりも小さい粒径を有する。他の実施形態において、10 重量%～20 重量%の粒子が、150 マイクロメートルよりも大きい粒径を有し、20 重量%～50 重量%の粒子が、75 マイクロメートルよりも小さい粒径を有する。いくつかの実施形態において、4 重量%～9 重量%の粒子が、150 マイクロメートルよりも大きい粒径を有し、20 重量%以上の粒子が、75 マイクロメートルよりも小さい粒径を有する。

【0028】

異なる粒径の断片の伸長のレベルは、亜鉛負極粒子の結合に影響し、任意に測定され得る。各々の個々のふるい分級物の数百の亜鉛系粒子の画像が、これらの粒子の大量の数を光学的に測定する性能を有するソフトウェアにインポートされ得る。数学関数が、粒子伸長のレベルを定量化するために亜鉛の断片の光学画像に適用され得る。対象物に対する楕円等価物の長軸と短軸との間の比率の関数として定義される、アスペクト比（図 12）

10

20

30

40

50

は、与えられた断片内の各々の粒子に対して特定され、各亜鉛ふり分級物に対するアスペクト比の平均が計算され得る。1である平均アスペクト比は、平均において粒子が球形であることを意味する。1よりも大きな任意の値は、いくつかの伸長度のレベルを意味する。アスペクト比に加え、亜鉛粒子真円度が、周囲長の二乗を $4 \times \text{円周率} \times \text{粒子面積}$ で除算した関数 ($\text{roundness} = P^2 \div 4 \pi A$) として定義される。1である平均真円度は、平均において粒子が球形であることを意味する。高アスペクト比関数または高真円度関数を有する粗粒子は、粒子間接触の増強されたレベルを提供する。図13は、150ミクロンよりも大きい粗粒子の伸長特性を説明する。

【0029】

本技術の亜鉛系粒子は、高アスペクト比を有する。いくつかの実施形態において、亜鉛系粒子は、約5以下、約4.5以下、約4以下、約3以下、約2.5以下、約2以下、約1.5以下のアスペクト比を有する。いくつかの実施形態において、本技術の亜鉛系粒子は、約1～約5のアスペクト比を有する。これは、約1～約5、約1.5～約4.5、約1.8～約4.2、約2～約4.0、約2.5～約3.5、または約2.8～約3.8、及び任意の2つのこれらの値の間の範囲、若しくは任意のこれらの値未満のアスペクト比を含む。いくつかの実施形態において、亜鉛系粒子は、約1.85～約4.15のアスペクト比を有する。

10

【0030】

本技術の亜鉛系粒子は、少なくとも約0.8の真円度を有する。これは、少なくとも約0.9、少なくとも約1.0、少なくとも約1.2、少なくとも約1.5、少なくとも約1.8、または少なくとも約2.0の真円度を含む。いくつかの実施形態において、亜鉛系粒子は、少なくとも1.5の真円度を有する。

20

【0031】

いくつかの実施形態において、亜鉛系粒子は、約1.5 g/cm³～約4.5 g/cm³の見かけ密度を有する。これは、約1.8 g/cm³～約4.0 g/cm³、約2.0 g/cm³～約3.8 g/cm³、約2.5 g/cm³～約3.5 g/cm³、または約2.8 g/cm³～約3.0 g/cm³、及び任意の2つのこれらの値の間の範囲、若しくは任意のこれらの値未満の見かけ密度を含む。いくつかの実施形態において、亜鉛系粒子は、約2.40 g/cm³～約3.15 g/cm³の見かけ密度を有する。

【0032】

いくつかの実施形態において、負電極または負極は、ゲル状負極である。本技術による適切なゲル状負極は、ゲル化剤、界面活性剤、超吸収剤、抑制添加剤、及びアルカリ電解質のような他の成分を任意に含む亜鉛合金のような金属合金を含み得る。一態様において、ゲル化負極合剤が提供され、これは、電極中の総亜鉛に対して20重量%未満の亜鉛系粒子が、約150マイクロメートルよりも大きい粒径を有する亜鉛系粒子と、ゲル化剤と、水酸化物材料を含むアルカリ電解質と、界面活性剤と、を含む。

30

【0033】

任意の適切なゲル化剤が、本開示の範囲から逸脱しない限り使用され得る。適切なゲル化剤は、限定されるものでないが、ポリアクリル酸、グラフト化澱粉材料、ポリアクリル酸塩、架橋形式の分岐ポリアクリレート、カルボキシメチルセルロース、天然ガム等、またはこれらの組み合わせを含む。適切なポリアクリル酸の例は、Carbopol 940及び934(B. F. Goodrichから入手可能)、ならびにPolygen 4P(3Vから入手可能)を含む。ポリアクリル酸塩の一例は、Alcosorb G1(Ciba Specialtiesから入手可能)である。グラフト化澱粉材料の一例は、Waterlock A221(Grain Processing Corporationから入手可能)である。一実施形態において、適切なゲル化剤は、ポリアクリル酸ポリマーである。一実施形態において、ポリアクリル酸は、架橋ポリアクリル酸ポリマーである。いくつかの実施形態において、ゲル化剤は、ポリアクリル酸ナトリウムゲル化剤とは異なる薬品である。いくつかの実施形態において、ゲル化剤は、ポリアクリル酸ナトリウムゲル化剤を含まない。ゲル状負極合剤、ゲル状負極、及びゲル状負極を含む電気化学

40

50

セルは、その全体が記載されているように参照によって本明細書に組み込まれる、米国特許第 8 7 2 8 6 5 9 B 2 号において記載されるような構造を有し、調製され得る。

【 0 0 3 4 】

ゲル化剤の量は、負極の総質量の約 0 . 0 5 % ~ 約 5 % の範囲であり得る。いくつかの実施形態において、ゲル化剤は、負極の総質量の約 0 . 1 % ~ 約 1 % の量において存在する。一実施形態において、ゲル化剤は、負極ゲルの総重量に基づいて、約 0 . 1 % ~ 約 0 . 8 %、約 0 . 2 % ~ 約 0 . 7、または約 0 . 3 % ~ 約 0 . 6 % の量において存在し得る。

【 0 0 3 5 】

負極活性に加えて、負極は、ガルバニック腐食反応の水を提供するために、その中に電解質を含み得る。電解質は、好ましくは、高イオン伝導度を有する。一般に、電解質は、アルカリ金属水酸化物の水溶液のような、アルカリ電解質であるが、当業者にとって既知の他の電解質、例えば、第 4 級アンモニウム電解質を含み得る。アルカリ金属水酸化物の例は、水酸化カリウム、水酸化リチウム、または水酸化ナトリウム溶液を含む。いくつかの実施形態において、アルカリ金属水酸化物は、水酸化カリウムである。

【 0 0 3 6 】

本技術の亜鉛系粒子を含む負極は、低水酸化物濃度を有する電解質を含んでさえ、最適性能を提供する。例えば、電解質中の水酸化物の濃度または含有量は、約 1 重量 % ~ 約 6 0 重量 % であり得る。これは、約 5 重量 % ~ 約 5 0 重量 %、約 1 0 重量 % ~ 約 4 5 重量 %、約 1 5 重量 % ~ 約 4 0 重量 %、約 2 0 重量 % ~ 約 3 5 重量 %、及び約 2 5 重量 % ~ 約 3 0 重量 %、ならびに任意の 2 つのこれらの値の間の範囲、または任意の 1 つのこれらの値未満を含み得る。いくつかの実施形態において、ゲル状負極は、2 0 重量 % ~ 3 4 重量 % の水酸化物含有量を有する。いくつかの実施形態において、ゲル状負極は、約 6 0 重量 % 未満の水酸化物含有量を有する。これは、約 5 0 重量 % 未満、約 4 0 重量 % 未満、約 3 0 重量 % 未満、約 2 0 重量 % 未満、及び約 1 0 重量 % 未満の水酸化物含有量を含む。

【 0 0 3 7 】

いくつかの場合において、電解質は、溶解塩、ピスマスの酸化物または水酸化物、スズ、インジウム、水銀、鉛、カルシウム、またはタリウムを含有し得る。さらに、電解質は、金属負極（例えば、酸化アルミニウム、アルミン酸ナトリウム、アルミン酸カリウム、酸化亜鉛、水酸化亜鉛、またはカルシウム塩）の溶解された正電荷または負電荷を含み得る。いくつかの実施形態において、電解質は、第 4 級アンモニウム塩、または非イオン性界面活性剤、陰イオン性界面活性剤、若しくは陽イオン性界面活性剤のような腐食抑制剤を追加的に含有し得る。いくつかの実施形態において、亜鉛が負極活性剤であるとき、電解質は、開回路酸化を妨げ、亜鉛表面を安定化し、ガス発生を低減するために、少量の酸化亜鉛を含み得る。酸化亜鉛は、負極の約 1 重量 % ~ 約 1 0 重量 % の量において存在する。これは、負極の約 1 重量 % ~ 約 8 重量 % または約 1 重量 % ~ 約 5 重量 % を含み得る。一実施形態において、酸化亜鉛は、負極の約 1 重量 %、約 1 . 5 重量 %、約 2 重量 %、約 2 . 5 重量 %、約 3 重量 %、約 3 . 5 重量 %、または約 4 重量 %、及び任意の 2 つのこれらの値の間の範囲、または任意のこれらの値未満の量において存在し得る。いくつかの実施形態において、酸化亜鉛の量は、負極の約 0 . 1 重量 % から負極の約 2 重量 % であり得る。一実施形態において、酸化亜鉛は、負極の約 2 重量 % の量において存在し得る。

【 0 0 3 8 】

電解質に加えて、有機界面活性剤及び無機腐食抑制剤がまた、負極に添加され得る。界面活性剤が、保管中に負極活性表面を保護する疎水性膜を形成することによって負極電解質境界面において働くと考えられる。負極活性の腐食界面活性剤の耐腐食性を向上するための界面活性剤の抑制効果は、その化学構造、濃度、及び電解質中のその安定性に依存する。代表的な界面活性剤は、両方が参照によって本明細書に組み込まれる、米国特許第 4 , 1 9 5 , 1 2 0 号において R o s s l e r らによって開示されたエチレンオキサイド添加物形式のような有機リン酸エステル、若しくは米国特許第 4 , 7 7 7 , 1 0 0 号において C h a l i l p o y i l らによって開示された有機リン酸エステルを含む界面活性異極酸化エチレン添加剤、両性界面活性剤、スルホン化若しくは硫酸化有機酸界面活性剤、ジエ

10

20

30

40

50

チレントリアミン、ヘキシル酸化ジフェニルスルホン酸、ならびにRhodafac RM-510、Rhodafac RA-600、Rhodafac RS-610、Witconate 1840X、及びMafco 13 MOD1のような商用的に利用可能な界面活性剤、またはこれらの任意の2つ以上の組み合わせを含む。いくつかの実施形態において、界面活性剤は、例えば、CHEMGUARD（登録商標）S-111、CHEMGUARD（登録商標）S-500、CAPSTONE（登録商標）FS-50、CAPSTONE（登録商標）FS-51、APFS-14、DYNAX DX3001、ZONYL（登録商標）FSK、ZONYL（登録商標）FS-500、またはこれらの任意の2つ以上の組み合わせのような、両性フッ素界面活性剤を含み得る。いくつかの実施形態において、負極中の成分の組み合わせが、セル電圧及びセル性能の増強された改善を提供する。いくつかの実施形態において、界面活性剤は、有機リン酸エステル界面活性剤、ポリエチレングリコールエーテル、エトキシ化アルキルフェノール、牛脂アミン、ジエレントリアミン、両性界面活性剤、スルホン化有機酸界面活性剤、硫酸化有機酸界面活性剤、ヘキシル酸化ジフェニルスルホン酸、またはこれらの任意の2つ以上の組み合わせである。

10

【0039】

界面活性剤は、約1ppm～約400ppmの量において存在し得る。これは、約5ppm～約300ppm、約10ppmから約150ppm、約20ppm～約100ppm、または約25ppm～約50ppm、及び任意の2つのこれらの値の間の範囲、若しくは任意の1つのこれらの値未満を含む。界面活性剤の総量は、一般的に、負極の約0.0001重量%～約10重量%の範囲である。これは、負極の重量に対して、約0.005重量%～約5重量%、約0.001重量%～約1重量%、約0.005重量%～約0.1重量%、約0.01重量%～約0.5重量%、及び任意の2つのこれらの値の間の範囲、または任意の1つのこれらの値未満を含む。いくつかの実施形態において、界面活性剤の総量は、負極の約0.001重量%～約0.04重量%の範囲であり得る。

20

【0040】

水酸化カリウムの希釈液が、一般に、負極ゲル、正極、及び紙製セパレータに添加される。紙製セパレータに添加されるKOH溶液は、セパレータ及び電池筐体と接触する正極材料による、この電解質の、プリウエットとも呼ばれる吸収を可能とするために、負極ゲルを負極区画に注ぎ込む前に添加される。負極ゲル中に存在するKOH濃度、プリウエット、及び正極材料は、電池セルの放電率容量における影響を有し得る。

30

【0041】

例えば、水酸化インジウムまたはケイ酸ナトリウム等のケイ酸塩のような他の抑制添加剤がまた、電解質溶液中に存在し得る。セルに添加される抑制剤の量は、以下に説明される実施例においてなされるように、負極中の金属（亜鉛）の重量、または負極ゲルの重量の関数として表現され得る。RM-510は、好ましくは、ゲル状負極の重量に対して0.0004%～0.015%の範囲、より好ましくは、0.0001%～0.0075%において添加される。水酸化インジウムは、好ましくは、0.003%～0.03%の範囲の濃度において添加される。このような添加剤または抑制剤は、特に記載されない限り、本開示において記載された任意の実施形態によって、ゲル状負極混合物に単独または組み合わせにおいて添加され得る。

40

【0042】

本技術は、約500N/m²より大きい降伏応力を有するゲル状負極を提供する。これは、約500N/m²～約4000N/m²、約600N/m²～約3500N/m²、約1000N/m²～約2500N/m²、または約1500N/m²～約2000N/m²、及び任意の2つのこれらの値の間の範囲、若しくは任意の1つのこれらの値未満を含む。いくつかの実施形態において、ゲル状負極は、約600N/m²～約3500N/m²の降伏応力値を有する。

【0043】

ゲル状負極材料は、向上したセル放電性能を提供するために必要とされる適切な粘度を有

50

する。例えば、粘度は、約 25 において、約 10,000 c p s ~ 約 200,000 c p s、約 25,000 c p s ~ 約 150,000 c p s、または約 50,000 c p s ~ 約 100,000 c p s、及び任意の 2 つのこれらの値の間の範囲、若しくは任意の 1 つのこれらの値未満であり得る。いくつかの実施形態において、ゲル状負極材料は、25 において約 25,000 ~ 150,000 c p s の粘度を有する。

【0044】

開示された実施形態のゲル状負極は、電池のような従来の電気化学セル内に部品として含まれ得る。これらは、例えば、金属空気セル、例えば、亜鉛空気セルのようなガルバニセル、及びアルカリ円筒セル、例えば、亜鉛酸化金属セルを含む。本明細書に記載された負極を含む金属空気セルは、補聴器電池、ならびに腕時計、時計、タイマー、電卓、レーザーポインター、玩具、及び他の小物の中に入るような種々の用途のためのボタンセルとして有効に構築され得る。ただし、本技術は、ボタンセル以外の電気化学セルに対する用途を有することが理解されるべきである。例えば、負極は、平坦、屈曲、または円筒電極を使用する任意の金属空気セルにおける用途を見出し得る。円筒金属酸化金属セル及び金属空気セルの中で、負極材料は、これらの形状を A A、A A A、A A A A、C、または D セル用に適用可能である。電気化学セルの他の形式における部品としての負極材料の使用がまた、企図される。

【0045】

したがって、一態様において、提供されるものは、正集電体と、正集電体と接触する正極と、負集電体と、負集電体と接触し、亜鉛系粒子を含むゲル状合剤を含む負極と、正極と負極との間のセパレータと、を含むアルカリ円筒電気化学セルである。電気化学セルのいくつかの実施形態において、ゲル状負極合剤中の総亜鉛に対して 20 重量%未満の亜鉛系粒子は、粗粒子であり、約 150 マイクロメートルよりも大きい粒径を有する。他の実施形態において、電気化学セルは、電極中の総亜鉛に対して約 10 重量% ~ 約 20 重量%の亜鉛系粒子が、約 150 マイクロメートルよりも大きい粒径を有する、亜鉛負極を含む。いくつかの実施形態において、電気化学セルは、電極中の総亜鉛に対して約 4 重量% ~ 約 9 重量%の亜鉛系粒子が、約 150 マイクロメートルよりも大きい粒径を有する、亜鉛負極を含む。

【0046】

本開示の金属酸化金属電池セルの代表的な実施形態は、図 14 に例示されるようなものであるが、他の設計がそのように限定されるべきではない。図 14 をまず参照すると、軸方向に延びる円筒セル 18 が、正端子 21、負端子 23、及びメッキ無しの円筒鉄製容器 20 の形式における正集電体を有する。容器 20 はまず、正端子 21 に近い方のその正端部 25 において閉じられ、当業者によって一般に理解されるように、容器の負端部がセル 18 を閉じるために圧着されるように、負端子 23 に近い方のその端部において開いている。

【0047】

少なくとも 1 つ以上の円筒環状正極リング 24 であって、その外周側壁におけるその外径が、正集電体 20 の内径よりも僅かに大きくなるように形成されたものが、正集電体に押し入れられる。好ましくは、炭素である被覆 22 が、正極リング 24 と容器との間の電気接触を向上するために容器 20 の半径方向内側表面に適用され得る。正極リング 24 の取り付けは、被覆 22 との圧接部を形成する。正極 24 は、負極 26 がその内部に配設される、円筒セル内の中央に形成された空間 28 を画定する内側表面 27 をさらに有する。

【0048】

セパレータ 32 は、負極 26 と正極 24 との間に配設される。正極リング 24 の内側に位置する負極 26 は、略円筒形状であり、セパレータ 32 の内側表面に係合する外周表面を有し、本発明の少なくとも 1 つの態様による、ゲル状亜鉛を含む。セパレータは、正極 24 と負極 26 との間の内側壁 27 に隣接配置される。アルカリ水溶性電解質は、一般的に、水酸化カリウム、及び負極 26、正極リング 24、及びセパレータ 32 を少なくとも部分的に湿らす水を含む。

【0049】

10

20

30

40

50

ビード 30 は、封止ディスク 34 を指示するために負端部 41 の近傍で容器に巻き込まれる。封止ディスク 34 は、そこを通して延びる負集電体 36 を有し、容器 20 の開口端部に位置し、ビード 30 と接触する。容器 20 の負開口端部 41 は、封止ディスク 34 を越えてカールされ、したがって、セルを閉じて封止するためにカール部とビード 30 との間でそれを圧縮する。中心孔を有する絶縁ワッシャ 38 が、負集電体 36 の端部が孔を貫通するように、セルのカールされた端部の上に位置する。接触バネ 40 が、負集電体 36 の端部に固定される。負端子キャップ 42 及び正端子キャップ 44 が、それぞれ、接触バネ 40 及び正集電体 20 に接触するように位置し、絶縁管 46 及び鉄製外殻 48 が、セル 18 の周囲に位置し、端子キャップを決まった位置に保持するために、それらの端部においてカールされ得る。鉄製外殻 48 及び絶縁管 46 が、有効成分によって占有され得るセルの内部容量を増大するために除かれてもよいことが認められるべきである。このような配置は、Rayovac Corporation が保有する米国特許第 5,814,419 号に記載され、この開示は、本明細書に参照によって組み込まれる。

10

【0050】

電気化学セルの正極は、アルカリ電気化学セルにおける使用に対し当分野で一般に認知された任意の正極活性材料を含み得る。正極活性材料は、非結晶若しくは結晶、または非結晶及び結晶の混合物でもよい。例えば、正極活性材料は、銅の酸化物、電解質として化成若しくは天然形式のマンガンの酸化物（例えば、EMD、CMD、NMD、または任意の 2 つ以上のこれらの混合物）、銀の酸化物、及び／またはニッケルの酸化物若しくは水酸化物、ならびにこれらの酸化物若しくは水酸化物の 2 つ以上の混合物を含み得る。正電極材料の適切な例は、限定されるものではないが、 MnO_2 （EMD、CMD、NMD、及びこれらの混合物）、 NiO 、 $NiOOH$ 、 $Cu(OH)_2$ 、酸化コバルト、 PbO_2 、 AgO 、 Ag_2O 、 $Ag_2Cu_2O_3$ 、 $CuAgO_2$ 、 $CuMnO_2$ 、 $CuMn_2O_4$ 、 Cu_2MnO_4 、 $Cu_{3-x}Mn_xO_3$ 、 $Cu_{1-x}Mn_xO_2$ 、 $Cu_{2-x}Mn_xO_2$ （ $x < 2$ ）、 $Cu_{3-x}Mn_xO_4$ （ $x < 3$ ）、 $Cu_2Ag_2O_4$ 、または任意の 2 つ以上のこれらの組み合わせを含む。

20

【0051】

電気化学セルは、正極と亜鉛負極との間に、2 つの電極間の短絡防止用に設計される、セパレータを含み得る。一般に、アルカリ電気化学セルにおける、ならびに上述の正極材料及び／または負極材料との使用に適切な任意のセパレータ材料及び／またはセパレータ構成が、本開示によって使用され得る。一実施形態において、電気化学セルは、本明細書に記載された形式のゲル状負極と正極との間に配設される、封止されたセパレータシステムを含む。セパレータは、限定されるものではないが、ポリビニルアルコール、テンセル、マーセル化木材パルプ、ポリプロピレン、セロハン、及びこれらの組み合わせを含む、任意の耐アルカリ材料から製造され得る。いくつかの実施形態において、セパレータは、ポリプロピレンを含む。

30

【0052】

別の実施形態において、電気化学は、結果物であるセルが、本明細書に提示された開示と矛盾しない限り、当分野において既知の任意の手段によって調製され得る。したがって、本開示は、本開示の全体を通して説明された成分及びそのそれぞれの濃度を含む電気化学セルを調製する方法を含む。

40

【0053】

本明細書に記載された粉塵、微粒子、及び粗粒子サイズの粒子の含有量を制御するために亜鉛負極粒径分布を調節することによって、抑制されたセルのガス発生及びセルの漏れに関する改善された信頼性と共に、向上した高率放電容量が、達成される。本技術の利点は、例えば、セル信頼性を維持しセルのガス発生を抑制すると同時に、高率放電性能容量を向上すること、落下試験不良の低減、電池の電流量、閉回路電圧における改善、セルのインピーダンスの減少を含む。粗粒子の最適化された割合量の使用は、拡大された亜鉛負極表面積と共に期待される、水素ガス形成を最小化する。別の利点は、亜鉛合剤に含まれる本技術の亜鉛系粒子を含む電解質が、低減された水酸化物濃度を有し得ることである。本

50

技術は、したがって、負極表面拡大、及び負極ゲル中の低KOH濃度の使用によって、改善された高率セル放電性能を提供する。負極ゲルに内在する異金属不純物は、負極活性材料の酸化（腐食）によって平衡された、ガス生成を引き起こす反応の低減を促進する正極サイトとして使用され得る。上記のように、亜鉛負極粒子間の粒子間接触は、比較的高アスペクト比を有する粗粒子の存在において促進される。負極ゲル中の粗粒子の割合を低下することは、混入した粒子への接触を抑制し、これによって、負極ゲル中に存在する不純物からの不利なガス発生の影響を最小化する。

【0054】

一態様において、ガス発生を前提とする電気化学セルのガス発生を低減する方法が、提供され、該方法は、セルの活性負極として、電極中の総亜鉛に対して20重量%未満の亜鉛系粒子が、約150マイクロメートルよりも大きい粒径を有する亜鉛系粒子を提供すると同時に、粉塵粒子の含有量を亜鉛系粒子の10%未満に制限することを含む。いくつかの実施形態において、方法は、セルの活性負極として、電極中の総亜鉛に対して約10重量%～約20重量%の亜鉛系粒子が、約150マイクロメートルよりも大きい粒径を有する亜鉛系粒子を含むゲル状負極を提供する亜鉛負極を含む。いくつかの実施形態において、方法は、セルの活性負極として、電極中の総亜鉛に対して約4重量%～約9重量%の亜鉛系粒子が、約150マイクロメートルよりも大きい粒径を有する亜鉛系粒子を含むゲル状負極を提供することを含む。いくつかの実施形態において、ガス発生は、約10%～約50%、低減される。これは、約10%～約45%、約15%～約40%、約20%～約40%、または約30%～約40%、及び任意の2つのこれらの値の間の範囲若しくは任意の1つのこれらの値未満のガス発生の低減を含む。いくつかの実施形態において、ガス発生は、2.50～3.0g/mlの見かけ密度を有する亜鉛系粒子と、総亜鉛電極に対して20重量%～60重量%に達する150マイクロメートルよりも大きいサイズを有する粗粒子含有量と、を含む活性負極を有する従来の電池セルに対して20%未満の粗粒子を含有する亜鉛粉末を有する電池セルにおいて、約10%～約50%、低減される。いくつかの実施形態において、電極中の総亜鉛に対して、20重量%未満の亜鉛系粒子が、約150マイクロメートルよりも大きい粒径を有し、電極中の総亜鉛に対して10重量%未満の亜鉛系粒子が、約45マイクロメートル未満の粒径を有する。

【0055】

本技術は、セル性能を制御する要因が、中でも、負極の表面積、ゲルKOH濃度、及び抑制剤の含有量のようなパラメータを含むことを認識する。特に、活性負極電極表面積を増大することは、高放電率で正極反応を保つために必要とされる十分な活性反応サイトを提供する。したがって、セルは、負極ゲルに添加された所定量の亜鉛金属粒子または亜鉛合金粒子を有することを提供される。本技術は、セルの信頼性に悪影響を与えることなく、最大性能を提供するように調和した粒径分布を有する亜鉛系粒子の使用に関する。したがって、一実施形態において、亜鉛系粒子は、負極中の総亜鉛に対してほぼ15重量%未満、7重量%未満等、例えば、2重量%～6重量%の範囲、または4重量%～6重量%の範囲の粉塵含有量を含み得る。より小さな粒子が、負極の有効表面積をさらに増大することが認められ得る。他の実施形態において、亜鉛系粒子は、20%より多い亜鉛微粒子の量を含み、一方で、150ミクロンを超えるサイズを有する亜鉛系粒子が、負極中に存在する総亜鉛に対して約20重量%未満、例えば、約1重量%～9重量%、約10重量%～20重量%、及び約12重量%～18%において存在し、75ミクロン～150ミクロンのサイズを有する亜鉛系粒子が、亜鉛粉末分布の残りの割合の断片に存在し得る。

【0056】

本技術は、亜鉛粒径分布が本明細書に記載された割合における粗粒子を含む、アルカリ負極ゲルが、金属不純物の存在によって誘発される望ましくない腐食反応によって生じるセルのガス生成を最小化し、亜鉛粉塵及び亜鉛粒子の使用が、表面積を向上させ、高率放電性能を増大するであろうことを認識する。セル性能における利点はまた、負極ゲルが30%未満、例えば、25%～30%の電解質（KOH）濃度を有する条件下において増強され得る。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 7 】

改善されたセル性能は、所定の K O H 濃度との組み合わせにおける亜鉛粉塵、亜鉛微粒子、及び亜鉛粗粒子サイズの好ましい範囲に関係付けられてきたが、当業者は、亜鉛微粒子及び最適化 K O H 濃度、または個々の追加の利益を認識するであろう。したがって、本技術は、個々の、または任意の上述された K O H 濃度との組み合わせのいずれかの、任意の上述された範囲内の亜鉛粒子サイズを有する負極ゲルに対し、粉塵、微粒子、及び粗粒子の最適割合の追加をその範囲内に含む。同様に、本技術は、個々の、または任意の上述された範囲内のサイズを有する粉塵、微粒子、及び粗粒子との組み合わせのいずれかの、任意の上述された範囲内の K O H 濃度を有する負極ゲルをその範囲内に含む。また、上述された亜鉛粉塵、微粒子、粗粒子含有量、及び K O H 濃度は、単独、または本明細書に記載された抑制剤、例えば、リン酸エステル界面活性剤及び / または無機添加剤との組み合わせのいずれかにおいて、セル中に用いられ得る。

10

【 0 0 5 8 】

このように概して記載された本技術は、例示によって提供され、本技術の限定を意図するものではない、以下の実施例の参照によって、より容易に理解されるであろう。

【 実施例 】

【 0 0 5 9 】

以下に提示される実施例において、本開示の電気化学セルが、D S C 性能、落下試験電流量（落下前後の両方）、部分放電セルのガス発生、非放電セルのガス発生、及び保管後の状態に対して試験された。ゲル状負極は、本開示の改善によって調製された。

20

【 0 0 6 0 】

ゲル粘度は、B r o o k f i e l d デジタル粘度計及びテフロン（登録商標）被覆スピンドル # 0 6 を使用して 4 r p m で測定される。測定時、粘度値を記録する前に読み取りに 5 分以上安定化することを許容する。

【 0 0 6 1 】

降伏応力値測定のために、ゲル粘度値を 1 . 0 r p m (R 1) 及び 0 . 5 r p m (R 2) のそれぞれにおいて測定し、降伏応力値を次式、 $\text{降伏応力値} = (R 2 - R 1) / 1 0 0$ を使用して計算した。

【 0 0 6 2 】

セルのガス発生の測定

30

図 1 は、部分放電及び 1 6 0 ° F で 1 週間保管後の L R 6 (A A) アルカリセルからのセルのガス発生のプロットを示す。このセルサイズに対する部分放電は、セルが乾燥器内で 1 6 0 ° F で保管された後に、2 5 0 m A の一定電流で 1 . 8 0 時間実行された。L R 6 セルの負極ゲルは、2 6 . 5 % のゲル K O H 濃度を有し、対応する亜鉛充填量がゲルの重量に対して 7 0 % であった。亜鉛粉末は、主合金元素としてビスマス及びインジウムを約 2 0 0 p p m の濃度で含み、対応する見かけ密度が、2 . 7 3 ~ 2 . 7 9 g / m l の範囲であった。3 5 p p m の濃度の R M 5 1 0 と共に、追加の向き抑制剤がまた、性能及び信頼性におけるその影響を特定するために試験された。図 1 におけるデータは、1 5 % 及び 1 8 % の粗粒子（ならびにそれぞれ 2 8 % 及び 3 4 % の微粒子含有量）を有する亜鉛粉末によって製造されたセルのセルガス発生を、4 1 % の粗粒子（及び 1 7 % の微粒子含有量）を有する亜鉛粉末によって製造された対照セルのセルガス発生に対して比較する。セルにおける少なくとも約 1 0 % のガス抑制が、有機抑制剤の R M 5 1 0 を含有するセルで観察されたように、4 1 % の粗粒子を有する対照セルと比較して観察された。

40

【 0 0 6 3 】

D S C 性能の測定

電気化学セルは、米国規格 (A N S I) に基づく複数の方法によって試験され得る。これらの試験は、セル性能 / セルパルス放電（つまり、セル電圧が 1 . 0 5 V の終点電圧に達するまで、毎時間、5 分の間隔において、2 秒間隔で 1 5 0 0 m W、及び 2 8 秒間隔で 6 5 0 m W の印加を繰り返した）下の寿命を特定することを含む。記載された試験は、デジタルスチルカメラ (D S C) として知られる。図 1 に記載されたセルに対応する D S C 試

50

験データが、図 2 に示される。図 2 からわかるように、15%及び18%の亜鉛粗粒子含有量を有するセルの D S C 性能は、41%の粗粒子含有量を含む亜鉛を有する対照セルのものと比較して、約8%及び14%、向上した。向上した性能は、対照のもの(17%)に対する高い微粒子含有量(28%及び34%)による。28%及び34%の微粒子の高い含有量に関わらず、それぞれのセルのガス発生は、17%の微粒子(41%の粗粒子含有量)を有する対照セルよりも少なかった。図 1 及び 2 のデータは、追加の無機抑制剤(添加剤と符号が付される)の存在が、放電性能を抑制することを犠牲にしてセルのガス発生を抑制する傾向にあることを示す。

【0064】

図 3 及び図 4 は、160 ° F で 1 週間保管された L R 6 セルから測定された部分放電及び非放電セルのガス発生を要約する。それぞれのゲル K O H 濃度は、26%であり、亜鉛充填量は、70%であった。合金粉末は、200 p p m ビスマス及び200 p p m インジウムを含有し、粉末の見かけ密度は、約2.55 g / m l であった。負極ゲル中の抑制剤濃度は、R M 5 1 0 が46 p p m であった。図 1 に観察されたガス発生結果と一致して、図 3 及び 4 に表示されたセルのガス発生データは、非放電(図 4)または部分放電(図 3)下であることに無関係に、25%のような高いレベルの粗粒子含有量を有する対照粉末に対して、16%のような少ない粗粒子含有量を有する粉末を含むセルのガス発生が抑制されたことを示す。ガス発生の抑制は、部分放電後に33%であり、非放電で保管されるセルの場合、50%である。図 5 は、図 3 及び 4 に表示されるガス発生結果のセルに対する、対応する性能データを示す。同等または改善された性能が、16%の粗粒子を有する粉末、特に、26%の低いゲル K O H 濃度において見られる。

【0065】

図 6 は、粉塵含有量及び亜鉛粉末の見かけ密度によって特定される、L R 6 セルの部分放電セルのガス発生の等高線図を表示する。負極ゲルの成分は、26.5%の K O H 濃度、70%の亜鉛充填量、35 p p m の R M 5 1 0 含有量、ならびに200 p p m のビスマス及びインジウムが含有された亜鉛合金を含んでいた。図 6 のデータは、部分放電セルのガス発生が、6%未満の粉塵含有量、2.66 g / m l 程度に低い見かけ密度において、0.70 m l 未満に最小化されることを暗示する。図 6 において、各プロット因子、%粉塵及び見かけ密度の重要性は、確率概念を反映する、それぞれの p 値によって与えられる。%粉塵因子に対応する、0.017 の p 値は、P D セルのガス発生プロットが、図 6 に図示された%粉塵レベルによって定義された等高線に従うことになる、98.3%の確率を有するとして解釈され得る。

【0066】

図 7 は、粉塵含有量及び亜鉛見かけ密度によって特定される、1 週間 160 ° F で保管後の L R 6 セルの D C S 性能の割合を例示する。0%の粉塵及び52%の粗粒子含有量を含む対照セルが、基準として使用され、100%の性能であると仮定された。最良の D S C 結果は、それぞれ、9%及び2.66 g / m l である、最も高い粉塵含有量、及び最も低い見かけ密度において見られる。

【0067】

図 8 は、約200 p p m のビスマス及び亜鉛合金元素を含有する2.72 g / m l の見かけ密度の亜鉛粉末を有する L R 6 セルの部分放電(P D)セルのガス発生結果を例示する。セルのガス発生は、種々の条件の K O H 濃度の下、及び負極に添加された R M - 5 1 0 の種々の量の下で測定された。P D セルのガス発生が、R M 5 1 0 の濃度が120 ~ 20 p p m に減少するにつれて増大されることが観察される。最も高い P D セルのガス発生が、R M 5 1 0 の最も低い含有量において明白に表れる。対応する D S C 性能が、図 9 において示される。本技術は、したがって、性能の利点は、R M 5 1 0 及び K O H の最適濃度において実現され得ることを認識する。

【0068】

本技術は、20%未満の粗粒子含有量及び従来の亜鉛負極粉末のものよりも多い微粒子含有量を含む負極亜鉛粉末の使用が、セル電流量及び閉回路電圧を向上させると共に、セル

10

20

30

40

50

インピーダンスを低減し、したがって、落下試験のような物理的試験に対する改善された耐久性を促進することを認識する。LR20セルが、調製され、亜鉛が、約150～200ppmのビスマス及びインジウム、約60ppmの濃度のRM510界面活性剤、ならびに約32%の濃度を有するゲルKOHを含む亜鉛合金を含んだ。図10は、49%の粗粒子-14%の微粒子含有量を有する従来の対照セル用のLR20のセル電流量を、16%の粗粒子-37%の微粒子、及び12%の粗粒子-42%の微粒子を含有するLR20セルの電流量と比較したものを例示する。微粒子(37%及び42%)の比較的高い含有量に関わらず、低い粗粒子含有量(12%及び16%)を有するセルが、図11に示されるように、低い微粒子含有量(14%)を含む対照セルのものと同等に近い、または低いセルのガス発生を見せたことが観察される。LR20セルによる部分放電は、600mAで11.0時間、行われた。

10

【0069】

一定の実施形態が、例示され記載されたが、変更及び変形が、以下の請求項において定義される、その幅広い態様において本技術から逸脱することなく、その中でなされることが当業者によって理解されるべきである。

【0070】

本明細書に例示的に記載された実施形態は、本明細書に明確に開示されていない、任意の単一要素または複数要素の欠落、単一の限定及び複数の限定において適切に実施され得る。したがって、例えば、「備える」、「含む」、「含有する」等の用語は、広く、非限定的に読み取られるべきである。さらに、本明細書に用いられる用語及び表現は、説明の用語として使用され、限定に使用されるものではなく、図示され記載された特徴、またはその部分の任意の同等物を除外することを、この用語及び表現の使用において意図するものではなく、種々の変形が、訴求された技術の範囲内で可能であることが認識される。さらに、「実質的になる」の句は、明確に列挙された要素を含むと共に、訴求された技術の基本的及び新規の特徴に重大な影響を及ぼさない追加の要素を含むように理解されるであろう。「なる」の句は、明記されていない、あらゆる要素を除外する。

20

【0071】

本開示は、本出願において記載された特定の実施形態の用語に限定されるものではない。多くの変形及びバリエーションが、当業者にとって明らかであろうように、その概念及び範囲から逸脱することなくなされ得る。本明細書に列挙されたものに加え、本開示の範囲内の機能的に同等な方法及び成分が、前述の記載から当業者にとって明らかになるであろう。このような変形及びバリエーションは、添付された請求項の範囲内であると意図される。本開示は、添付された請求項の用語によってのみ限定され、該請求項が権利を有する、同等物の完全な範囲を伴う。本開示は、特定の方法、試薬、合成成分、または生体システムに限定されるものではなく、もちろん変更可能であることが理解される。本明細書で使用される用語が、特定の実施形態を記載する目的のためだけであり、限定的な意図ではないことがまた理解される。

30

【0072】

さらに、本開示の特徴または態様は、マーカッシュグループの用語において記載されており、当業者は、本開示が、これによって、マーカッシュグループの任意の個々の部材または部材のサブグループの用語において記載されることを認識するであろう。

40

【0073】

一当業者によって理解されるように、任意の及び全ての目的、特に書き込まれた記載を提供する用語において、本明細書に開示された全ての範囲は、任意の及び全ての可能な部分範囲及びその部分範囲の組み合わせをまた包含する。任意の列記された範囲が、同一範囲が少なくとも均等に半分、3分割、4分割、5分割、10分割等に分割されることを十分に記載し可能とすることが容易に理解され得る。非限定的な例として、本明細書に説明された各範囲は、3分割の下の1つ、3分割の中央の1つ、及び3分割の上の1つ等に分割され得る。一当業者によってまた理解されるように、「まで」、「少なくとも」、「より大きい」、「未満」等のような全ての言い回しは、列挙された数、及び上記のように続い

50

て部分範囲に分割され得る範囲に参照される数を含む。最後に、一当業者によって理解されるように、範囲は、各々の個々の一部を含む。

【 0 0 7 4 】

本明細書において参照される全ての刊行物、特許出願、発行済み特許、及び他の文献は、各々の個々の刊行物、特許出願、発行済み特許、または他の文献が、明示的及び個別的にその全体において参照によって組み込まれることを示されるように、参照によって本明細書に組み込まれる。参照によって組み込まれる文書に含有される定義は、本開示における定義と矛盾する範囲に対して除外される。

【 0 0 7 5 】

他の実施形態は、以下の請求項において記載される。

1. 亜鉛系粒子を含むアルカリ電池セル用の負電極であって、前記電極中の総亜鉛に対して20重量%未満の前記亜鉛系粒子が、約150マイクロメートルよりも大きい粒径を有する、負電極。

2. 前記電極中の総亜鉛に対して約10重量%～約20重量%の前記亜鉛系粒子が、約150マイクロメートルよりも大きい粒径を有する、上記1に記載の負電極。

3. 前記亜鉛系粒子は、約1.85～約4.15のアスペクト比を有する、上記1に記載の負電極。

4. 前記亜鉛系粒子は、少なくとも1.5の真円度を有する、上記1に記載の負電極。

5. 前記亜鉛系粒子は、約2.40 g / cm³～約3.15 g / cm³の見かけ密度を有する、上記1に記載の負電極。

6. 前記亜鉛系粒子は、亜鉛合金粒子である、上記1に記載の負電極。

7. 前記亜鉛合金粒子は、約100マイクロメートル～約130マイクロメートルの平均粒径を有する、上記6に記載の負電極。

8. 前記電極中の総亜鉛に対して約20重量%～約70重量%の前記亜鉛系粒子が、約75マイクロメートルよりも小さい粒径を有する、上記1に記載の負電極。

9. 前記電極中の総亜鉛に対して約20重量%～約45重量%が、約75マイクロメートルよりも小さい粒径を有し、前記電極中の総亜鉛に対して約1重量%～約10重量%が、約45マイクロメートルよりも小さい粒径を有し、前記電極中の総亜鉛に対して約10重量%～約20重量%が、約150マイクロメートルよりも大きい粒径を有する、上記8に記載の負電極。

10. ゲル状負極である、上記1～9のいずれか1項に記載の負電極。

11. 前記電極中の総亜鉛に対して約20重量%～約40重量%の前記亜鉛系粒子が、約75マイクロメートルよりも小さい粒径を有する、上記1～9のいずれか1項に記載の負電極。

12. ゲル状負極合剤であって、

電極中の総亜鉛に対して20重量%未満の亜鉛系粒子が、約150マイクロメートルよりも大きい粒径を有する、亜鉛系粒子と、

ゲル化剤と、

水酸化物材料を含むアルカリ電解質と、

界面活性剤と、を含む、ゲル状負極合剤。

13. 前記電極中の総亜鉛に対して約10重量%～約20重量%が、約150マイクロメートルよりも大きい粒径を有する、上記12に記載のゲル状負極。

14. 40%未満の水酸化物含有量を有する、上記12に記載のゲル状負極。

15. 20%～34%の水酸化物含有量を有する、上記12に記載のゲル状負極。

16. 前記水酸化物は、水酸化カリウムである、上記12に記載のゲル状負極。

17. 前記界面活性剤は、有機リン酸エステル界面活性剤、ポリエチレングリコールエーテル、エトキシ化アルキルフェノール、牛脂アミン、ジエチレントリアミン、両性界面活性剤、スルホン化有機酸界面活性剤、硫酸化有機酸界面活性剤、ヘキシル酸化ジフェニルスルホン酸、Rhodafac RM-510、Rhodafac RA-600、Rhodafac RS-610、Witconate 1840X、Mafco 13 MOD

10

20

30

40

50

1、またはこれらの任意の2つ以上の組み合わせである、上記12に記載のゲル状負極。

18、前記界面活性剤は、前記ゲル状負極の重量に対して0.0010%～0.040%の範囲の濃度において存在する、上記12に記載のゲル状負極。

19、約600～約3500の降伏応力値を有する、上記12に記載のゲル状負極。

20、約25000cps～約150000cpsの粘度を有する、上記12に記載のゲル状負極。

21、アルカリ電気化学セルであって、

正集電体と、

前記正集電体と接触する正極と、

負集電体と、

前記負集電体と接触する負極であって、亜鉛系粒子を含むゲル状合剤を含む、負極と、を備え、

前記ゲル状負極合剤中の総亜鉛に対して20重量%未満の前記亜鉛系粒子が、約150マイクロメートルよりも大きい粒径を有し、

セパレータが、前記正極と前記負極との間にある、アルカリ電気化学セル。

22、ガス発生を受ける電気化学セルのガス発生を低減する方法であって、

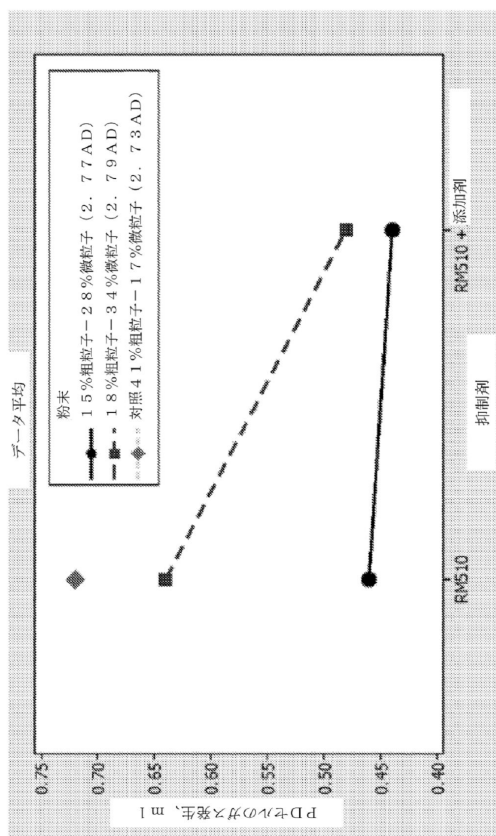
前記セルの活性負極として、亜鉛系粒子を含むゲル状負極を提供することを含み、

前記電極中の総亜鉛に対して20重量%未満の前記亜鉛系粒子が、約150マイクロメートルよりも大きい粒径を有し、前記電極中の総亜鉛に対して10重量%未満の前記亜鉛系粒子が、約45マイクロメートルよりも小さい粒径を有する、方法。

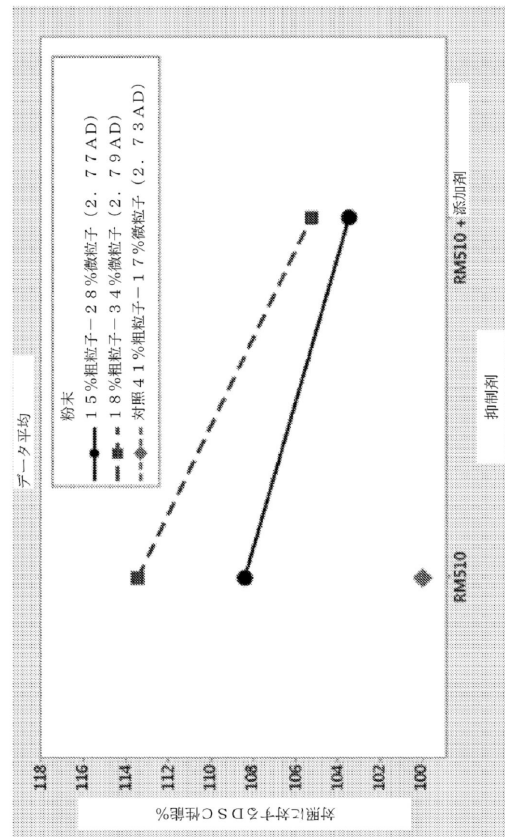
23、前記ガス発生は、2.50～3.0g/mlの見かけ密度の亜鉛系粒子を含む活性負極を有するセルに対して20%未満の粗粒子と、総亜鉛電極に対して20重量%～60重量%の粗粒子含有量(>150マイクロメートル)と、を含む亜鉛粉体を有する電池セルにおいて、約10%～50%低減される、上記22に記載の方法。

【図面】

【図1】



【図2】



10

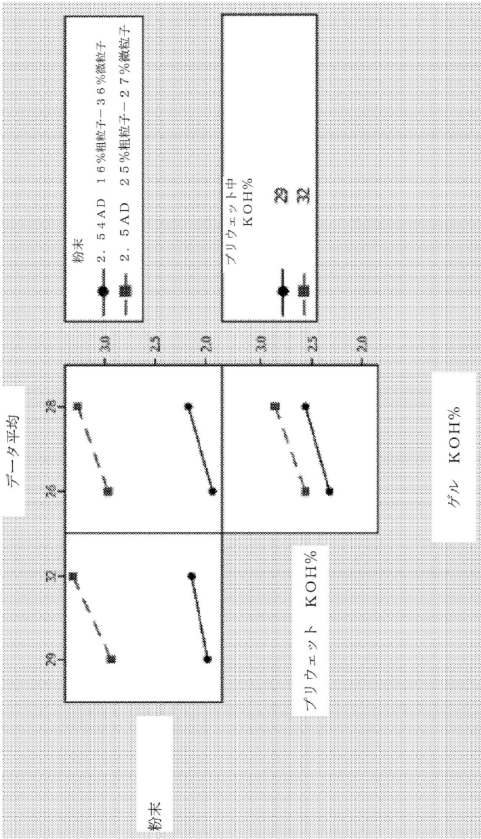
20

30

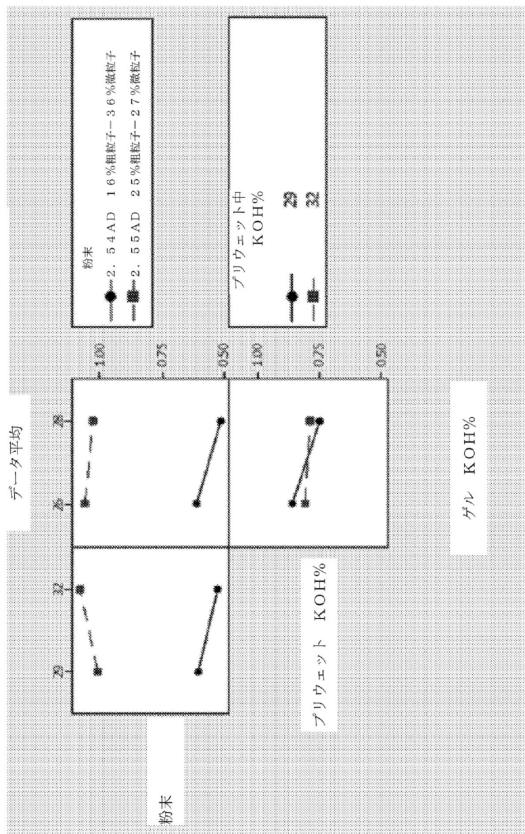
40

50

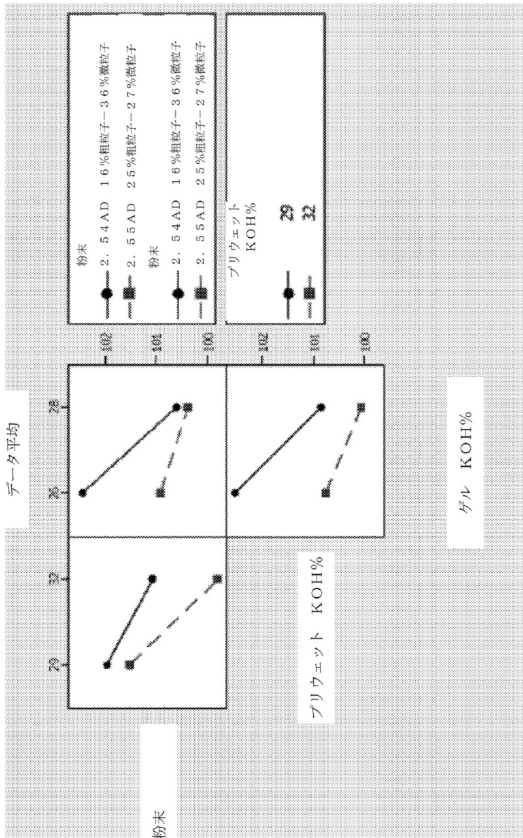
【図 3】



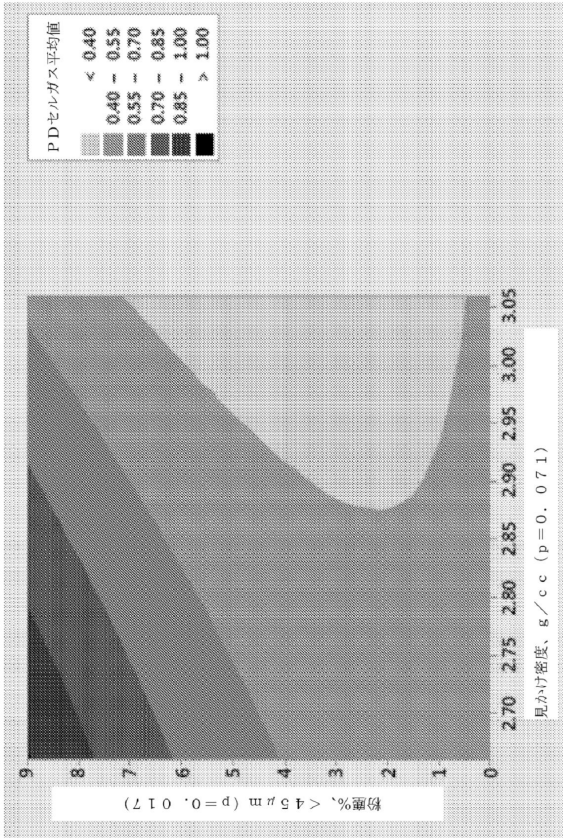
【図 4】



【図 5】



【図 6】



10

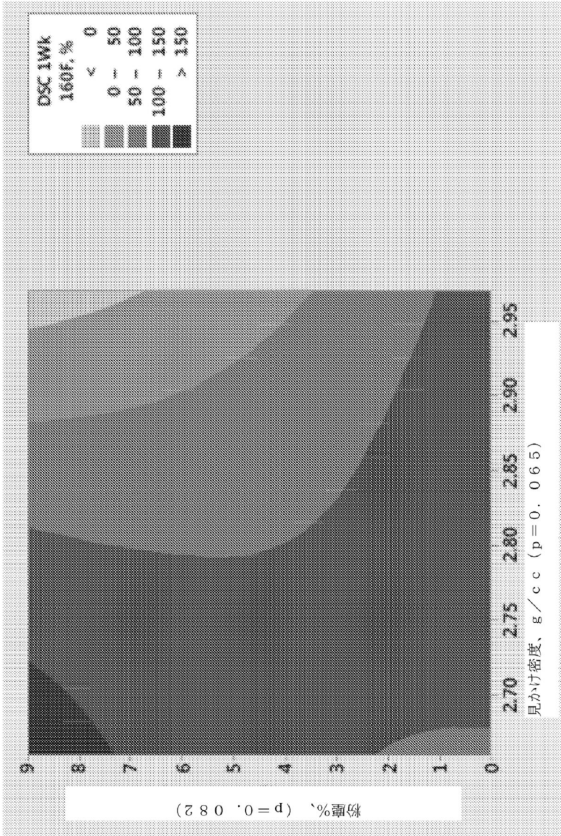
20

30

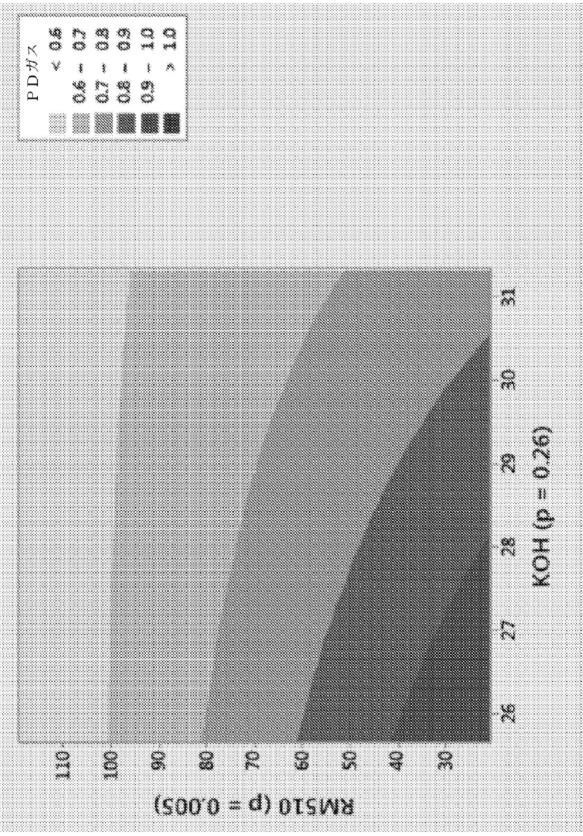
40

50

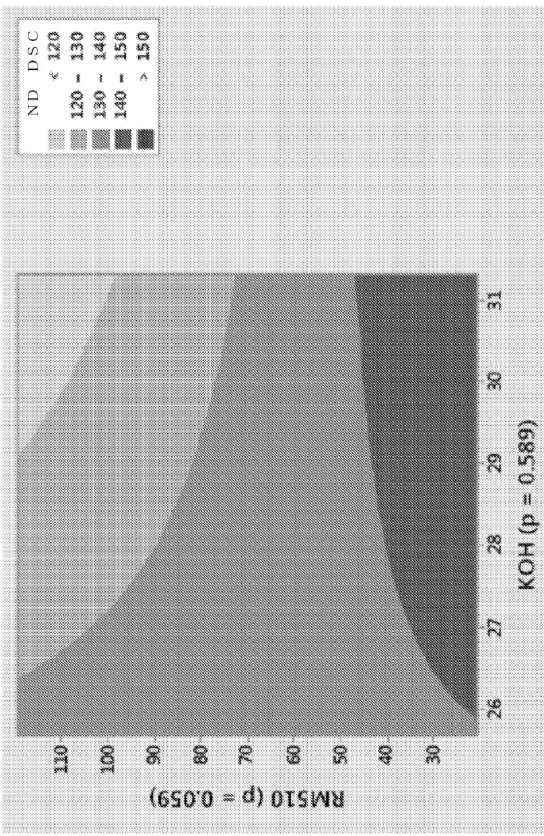
【図 7】



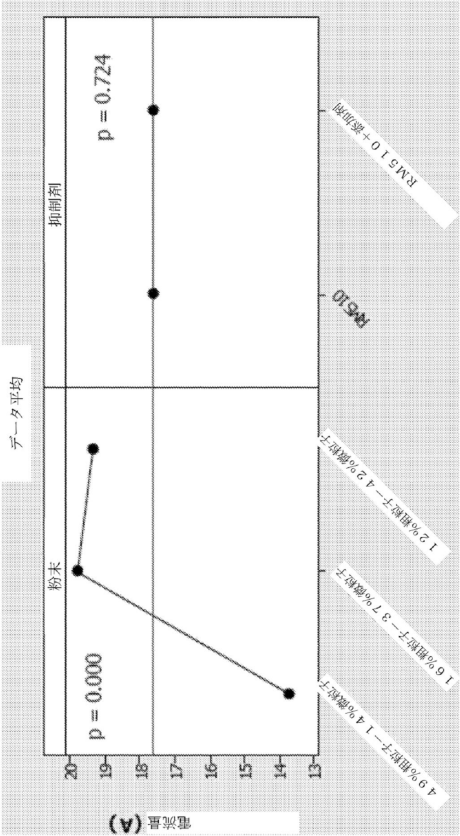
【図 8】



【図 9】



【図 10】



10

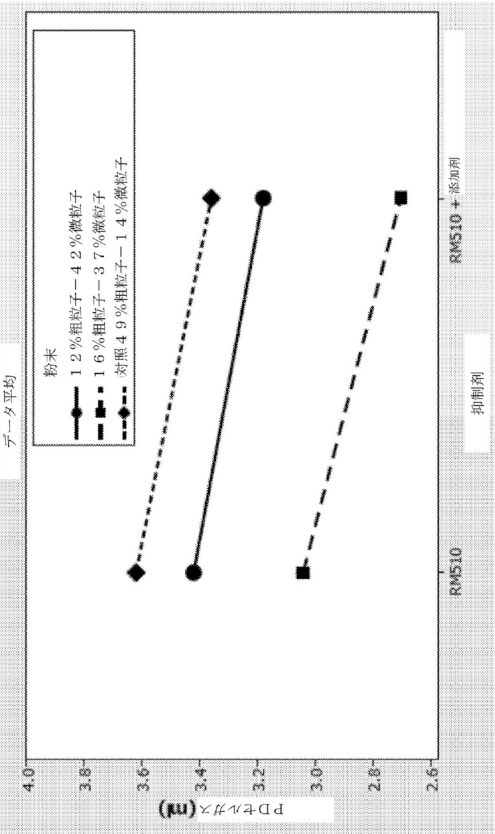
20

30

40

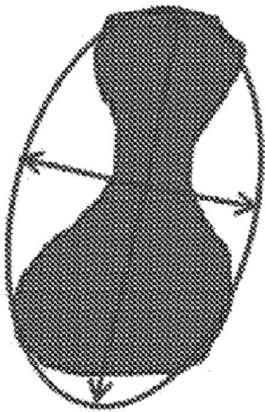
50

【図 1 1】



【図 1 2】

亜鉛粒子アスペクト比

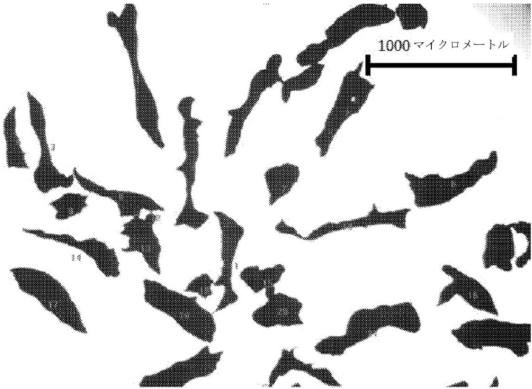


10

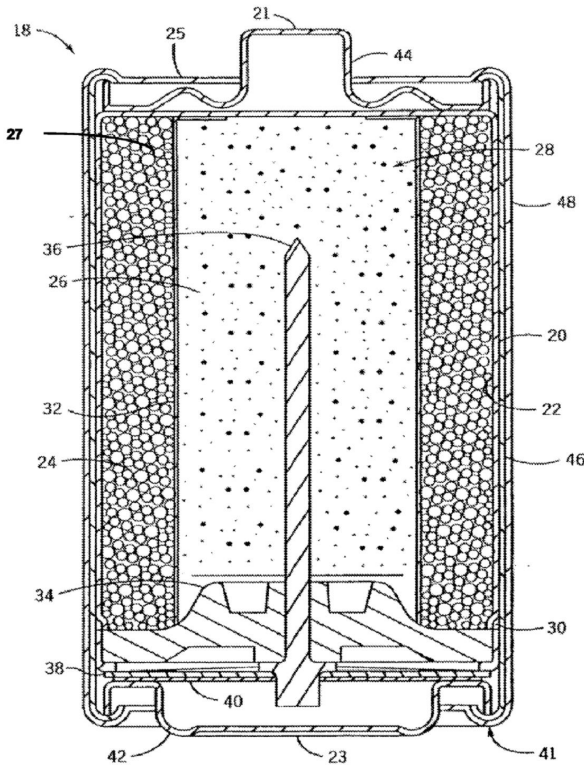
20

【図 1 3】

高アスペクト比を示す、>150マイクロメートル亜鉛断片の光学画像



【図 1 4】



30

40

50

フロントページの続き

米国(US)
弁理士 市川 さつき
(74)代理人 100111796
弁理士 服部 博信
(72)発明者 アルマカンキ エム エドガー
アメリカ合衆国 ウィスコンシン州 5 3 7 1 1 マディソン クリッチェル テラス 4 3 2 2
(72)発明者 リ ウェン
アメリカ合衆国 ウィスコンシン州 5 3 7 1 9 マディソン オンドッサゴン ウェイ 6 1 3
(72)発明者 ハドリー ジョン
アメリカ合衆国 ウィスコンシン州 5 3 7 1 3 マディソン アーヴィントン ウェイ 2 9 1 8
(72)発明者 ヘンネック マシュー
アメリカ合衆国 ウィスコンシン州 5 3 5 8 9 ストウトン ワシントン ロード 1 1 6 0
合議体
審判長 清水 稔
審判官 山本 章裕
審判官 畑中 博幸
(56)参考文献 特表 2 0 0 1 - 5 1 2 2 8 4 (J P , A)
特開 2 0 0 6 - 2 2 2 0 0 9 (J P , A)
(58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
H01M 4/00-4/62