

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号
特表2004-502279
(P2004-502279A)

(43) 公表日 平成16年1月22日(2004.1.22)

(51) Int.Cl. ⁷	F I		テーマコード (参考)
HO 1 M 4/62	HO 1 M 4/62	C	5HO24
HO 1 M 4/06	HO 1 M 4/06	U	5HO50
HO 1 M 6/06	HO 1 M 6/06	B	

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 24 頁)

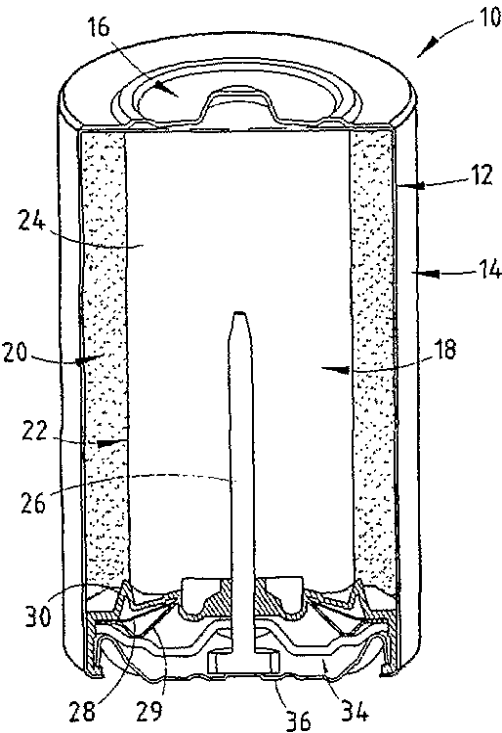
(21) 出願番号	特願2002-505699 (P2002-505699)	(71) 出願人	500034767
(86) (22) 出願日	平成13年6月21日 (2001.6.21)		エヴァレディー バッテリー カンパニー
(85) 翻訳文提出日	平成14年12月17日 (2002.12.17)		インコーポレイテッド
(86) 国際出願番号	PCT/US2001/019886		アメリカ合衆国 オハイオ州 44145
(87) 国際公開番号	W02002/001654		ウェストレイク デトロイト ロード
(87) 国際公開日	平成14年1月3日 (2002.1.3)		25225 ピーオーボックス 4507
(31) 優先権主張番号	09/598, 109		77
(32) 優先日	平成12年6月21日 (2000.6.21)	(74) 代理人	100059959
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 中村 稔
		(74) 代理人	100067013
			弁理士 大塚 文昭
		(74) 代理人	100082005
			弁理士 熊倉 禎男
		(74) 代理人	100065189
			弁理士 穴戸 嘉一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硫黄を含むアノードを有する電気化学的電池

(57) 【要約】

活物質及び元素硫黄を含むアノードを含む電池が提供される。カソード、電解質、及びアノードを提供する工程、及び元素硫黄をアノードに添加する工程、及びカソード及びアノードを電解質と接触させる工程を含む電池を製造する方法も提供される。アノードの活物質は亜鉛である。電解質は水酸化カリウムを含む水性電解質である。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

水性電解質及びアノードを含む電気化学的電池であって、前記アノードが、電気化学的活物質及び元素硫黄を含むことを特徴とする電気化学的電池。

【請求項 2】

前記電気化学的活物質が、亜鉛合金からなる請求項 1 記載の電池。

【請求項 3】

前記水性電解質が、アルカリ電解質である請求項 1 記載の電池。

【請求項 4】

前記水性電解質が、水酸化カリウム (K O H) からなる請求項 3 記載の電池。

10

【請求項 5】

前記アノードが、前記電気化学的活物質の質量に対して約 0 . 0 1 5 乃至約 0 . 3 0 質量 % の元素硫黄を含む請求項 1 記載の電池。

【請求項 6】

前記アノードが、前記電気化学的活物質の質量に対して約 0 . 0 3 乃至約 0 . 1 5 質量 % の元素硫黄を含む請求項 5 記載の電池。

【請求項 7】

前記アノードが、前記電気化学的活物質の質量に対して約 0 . 0 6 乃至約 0 . 0 9 質量 % の元素硫黄を含む請求項 6 記載の電池。

【請求項 8】

前記アノードが、前記アノード中の亜鉛に対して約 0 . 0 7 5 質量 % の硫黄を含む請求項 7 記載の電池。

20

【請求項 9】

電気化学的電池を製造する方法であって、
カソードを提供する工程、
アルカリ電解質を提供する工程、
電気化学的活物質及び元素硫黄を含むアノードを提供する工程、及び
前記アノード及びカソードを前記電解質と接触させる工程、
を含むことを特徴とする方法。

【請求項 10】

前記アノード中の元素硫黄が、前記電気化学的活物質の質量に対して約 0 . 0 1 5 乃至約 0 . 3 0 質量 % 存在する請求項 9 記載の方法。

30

【請求項 11】

前記アノード中の元素硫黄が、前記電気化学的活物質の質量に対して約 0 . 0 3 乃至約 0 . 1 5 質量 % 存在する請求項 10 記載の方法。

【請求項 12】

前記アノード中の元素硫黄が、前記電気化学的活物質の質量に対して約 0 . 0 6 乃至約 0 . 0 9 質量 % 存在する請求項 11 記載の方法。

【請求項 13】

前記アノード中の元素硫黄が、前記電気化学的活物質の質量に対して約 0 . 0 7 5 質量 % 存在する請求項 12 記載の方法。

40

【発明の詳細な説明】

【0001】

発明の背景

従来のアルカリ電池は一般的には鋼製の円筒状の缶を含み、それは、活物質として二酸化マンガンを含み、その内側表面に形成されているカソード、活物質として亜鉛粉末を含み、その中心に位置するアノード、アノード及びカソード間に位置する隔離板、及びアノード、カソード及び隔離板と同時に接触するアルカリ電解質を有する。導電性の集電体が通常アノードの活物質中に挿入されており、シール集成体が鋼製の缶の上方端部を閉じる。アルカリ電池を設計する目的は、電池が高い放電速度で放電される場合に亜鉛の放電効率

50

を増大させることである。従来の電池においては、亜鉛の放電効率は、電池が高速度で放電される場合には一般的には低い。例えば、通常市販されているアルカリ電池は、電池を高い放電速度で放電する場合、電池内の亜鉛の約 20 ~ 30 % しか使用しない。電池製造業者及び消費者は、より性能のよい電池を所望するので、低価格でより性能のよい電池が継続して必要とされている。電池の性能を向上させる方法の一は亜鉛の使用率を増大させることである。

【 0 0 0 2 】

発明の要約

本発明は、電池のアノード内に元素硫黄を封入することにより、特に高放電速度における電池の放電性能を改良する。

本発明の一面は、アルカリ電解質及び電気化学的活物質及び元素硫黄を含むアノードを含む電池である。

本発明の別の面は、カソード、アルカリ電解質、及びアノードを提供する工程、及び元素硫黄をアノードに添加する工程を含む電池を構築する方法である。

本発明のこれら及びその他の特徴、利点及び目的は、以下の記載、特許請求の範囲、及び添付図面を参照することにより当業者に更に理解され認められよう。

【 0 0 0 3 】

好ましい実施態様の詳細な説明

図 1 を参照すると、円筒状アルカリ電池 (1 0) の内部が見えるように描いた図が示されている。図 1 に示されるように、アルカリ電池 (1 0) には、上方端部が閉じられ、底部が開いた円筒状の鋼製の缶 (1 2) が含まれる。鋼製の缶 (1 2) の、底部以外の外側表面のまわりには金属化されたプラスチックフィルムのラベル (1 4) が形成される。鋼製の缶 (1 2) の閉じられた端部には、好ましくはメッキ鋼で形成される陽極 (p o s i t i v e) カバー (1 6) がある。フィルムのラベル (1 4) は、陽極カバー (1 6) の周辺端部の上に形成される。好ましくは、二酸化マンガ、グラファイト、水酸化カリウムの 4 5 % 溶液、水、約 2 0 % のポリテトラフルオロエチレンを含む T E F L O N (登録商標) 水溶液、及び添加剤の混合物から形成されるカソード (2 0) は、鋼製の缶 (1 2) の内側表面のまわりに形成される。好ましくは、電池内のいずれかの固体粒子の移動を防ぐ不織布から形成される隔離板 (2 2) は、カソード (2 0) の内側表面のまわりに配置される。好ましくは、水酸化カリウム (K O H) の水溶液から形成されるアルカリ電解質 (2 4) は、缶 (1 2) 内、好ましくは、隔離板 (2 2) の内側に配置される。以下に記載するように、好ましくは、亜鉛合金粉末、ゲル化剤、電解質、及び添加剤の混合物から形成されるアノード (1 8) は、隔離板 (2 2) の内側に、真鍮の釘を含みうる集電体 (2 6) と接触させて配置される。従って、カソード (2 0) は、陽極として構成され、アノード (1 8) は電池の負極として構成される。

【 0 0 0 4 】

集電体 (2 6) は、鋼製の缶 (1 2) の開いた端部においてカバー (3 6) と接する。鋼製の缶 (1 2) に含まれる活物質の漏れを防ぐために、鋼製の缶 (1 2) の開いた端部にはナイロンシール (3 0) が形成される。ナイロンシール (3 0) は、ベルビル座金 (2 8) 及び、好ましくは、鋼で形成される電池内カバー (3 4) と接する。図 1 のベルビル座金 (2 8) の下には、歯付き座金 (2 9) がある。好ましくは、メッキ鋼で形成される負極 (n e g a t i v e) カバー (3 6) は、集電体 (2 6) と接して配置される。負極カバー (3 6) は、ナイロンシール (3 0) により、鋼製の缶 (1 2) とは電氣的に絶縁される。本発明のカソード (2 0) は、好ましくは、電気化学的活物質としての電解二酸化マンガ (E M D) から形成される。更に、本発明のカソード (2 0) は、また 1 種以上のカソード添加剤を含みうる。

本明細書において使用されている「電気化学的活物質」という用語は、亜鉛合金又は純粋な亜鉛を意味すると定義される。亜鉛合金は、主として亜鉛及び 1 種以上のその他の亜鉛と合金される金属からなる。「純粋な亜鉛」は、極少量の、典型的には 1 0 0 p p m 未満の鉛のような不可避な不純物を含みうる。

10

20

30

40

50

本発明のアノード（１８）は、好ましくは、亜鉛の合金を含む電気化学的活物質を含む。最も好ましくは、合金には、ビスマス（１００ppm）、インジウム（２００ppm）、アルミニウム（１００ppm）及び亜鉛（残り）が含まれる。アルカリ電池に使用するのに適するその他の亜鉛の合金は、米国特許第５，７２１，０７２号、同第５，４２５，７９８号及び同第５，２４０，７９３号明細書における開示により例示されているように当業者には公知である。

【０００５】

本発明によれば、電池（１０）のアノード（１８）は、アノード混合物の一成分として元素硫黄を含む。元素硫黄の量は、電気化学的活物質の質量の約０．０１５乃至約０．３０％である。好ましくは、硫黄の量は電気化学的活物質の質量の約０．０３乃至約０．１５％、更に好ましくは電気化学的活物質の質量の約０．０６乃至約０．０９％であり、最も好ましくは電気化学的活物質の質量の約０．０７５％を含む。

アノード中の電気化学的活物質及び硫黄の総量は、アノードの配合により決定されるアノードの総質量に対して６０乃至７５質量％である。従って、アノード中の電気化学的活物質及び硫黄の総量は、アノードの総質量に対して６３％、６５％、６７％又は７０％を含みうる。好ましい実施態様においては、アノード中の電気化学的活物質及び硫黄の総量が、アノードの総質量に対して６７％であるアノード混合物が調製される。アノードの残りの３３質量％は、電解質、バインダー及びその他の添加剤の組合せである。電解質は、好ましくはＫＯＨの３７質量％水溶液である。

電気化学的活物質の質量に対して０．０７５質量％の元素硫黄を含む亜鉛アノードの性能の特徴を、「対照」亜鉛アノードのそれと比較した。対照及び元素硫黄を含む実験アノードの両方のアノード混合物は以下のとおりであった。

【０００６】

【表１】

成分	対照電池（質量％）	実験電池（質量％）
亜鉛合金（Bi、In、Al）	67.00	66.95
硫黄	0	0.05
水酸化インジウム	0.019	0.019
0.1N KOH	1.34	1.34
Carbopol（登録商標）（C940）	0.475	0.475
ZnO	0.935	0.935
Na ₂ SiO ₃	0.093	0.093
37% KOH	30.138	30.138

【０００７】

亜鉛合金、硫黄、水酸化インジウム、及び水酸化カリウム（０．１Ｎ）を一緒に混合し、次いでその他の成分と一緒にブレンドすることにより形成されたゲルに添加した。表１に示されるように、対照が元素硫黄を含まないこと、従って、実験試料が６６．９５質量％の亜鉛及び０．０５質量％の元素硫黄を含むのに対し、６７質量％の亜鉛を含むこと以外は、対照アノードは元素硫黄を有するアノードとあらゆる点で同一である。

実験及び対照アノードを、フラデッド試験電池中のアノードを放電させることにより評価

した。「フラデッド試験電池 (flooded test cell)」は、亜鉛のような電気化学的に放電しうる物質の放電効率を決定するのに使用する試験ビヒクルである。フラデッド試験電池を用いる目的は、電池のその他の成分の影響を受けずに一方の電極の放電効率を測定しうる物理的環境を創成することである。

【 0 0 0 8 】

本明細書において使用されているフラデッド試験電池は、高さ 8 . 3 c m 及び直径 7 . 6 c m のプラスチック製棒状容器を含む。この容器は、中心に位置する深さ 5 . 7 c m 及び直径 2 . 5 c m の円筒状の空洞の境界を定める。フラデッド試験電池の構築及び放電は以下の工程を含む。第一に、5 . 7 c m 幅の帯片であるニッケルスクリーンをぐるぐる巻き、空洞の内部表面に挿入する。以下で陽極リード線として知られるニッケル帯片は、ニッケルスクリーンに固定する。第二に、棒状の真鍮集電体の一方の端部を空洞の中心に位置するように容器の底部を貫通して固定する。以下で負極リード線として知られるニッケル帯片は、容器の底部を貫通する真鍮の集電体に固定する。第三に、直径約 0 . 6 4 c m 及び高さ 2 . 8 6 c m の円筒を形成するようにぐるぐる巻かれているナイロンメッシュの帯片を、集電体がぐるぐる巻かれたメッシュの中心に延在するようにニッケルスクリーンにより境界が定められた空洞に挿入する。容器により境界が定められた空洞の高さ全体に沿って、約 0 . 8 9 c m の隙間がナイロンメッシュとニッケルスクリーンを隔てる。第四に、典型的には 2 g のアノード混合物がナイロンメッシュにより境界を定められた空洞内に配置される。アノード混合物内の亜鉛及び集電体間の電氣的接触は容易に確立される。第五に、ニッケルスクリーン及びナイロンメッシュ間の空隙に苛性アルカリ電解質を注ぐ。アノード混合物及びニッケルスクリーン間の空隙を満たす電解質は、アノード混合物、ニッケルスクリーン及びナイロンメッシュ内の実質的に全ての空隙を満たす。水性電解質は、37 質量 % の K O H 及び、37 % K O H 溶液に溶解し、37 % K O H 溶液の質量に対して 3 質量 % に匹敵する量の Z n O を含む。

10

20

【 0 0 0 9 】

フラデッド試験電池の組立後、正及び負のリード線を適する放電装置に接続し、試験電池の電位を亜鉛が放電するに従って記録する。その結果亜鉛の放電効率を計算しうる。

図 2 は、フラデッド試験電池での亜鉛 1 g 当たり 250 m A の放電速度 (m A / g) における 2 種類の亜鉛アノード試料、元素硫黄と混合したもの及びしていないものの放電曲線の比較を示す。放電 (単位 m A h / g) をアノード (単位 V) に対してプロットする。ライン (40) は、元素硫黄が添加されていない亜鉛「対照」アノードを用いた試験電池の放電特性を示す。ライン (42) は、元素硫黄が添加された実験アノード亜鉛の放電特性を示す。いずれの放電の深さにおいても、実験アノードの電位の方は対照アノードの電位より高い。この結果は、実験アノードの放電容量が対照亜鉛アノードの放電容量より約 30 % 大きいことを示すデータにより、元素硫黄を有するアノードの放電性能が対照アノードのそれより有意に改良されていることを示す。放電後、実験アノード内の亜鉛の表面上に見いだされる放電生成物は実質的に酸化亜鉛であった。元素硫黄を含むアノード内の亜鉛の表面上には水酸化亜鉛は検出されなかった。

30

【 図面の簡単な説明 】

【 図 1 】 本発明による元素硫黄を含むアノードを用いるアルカリ電池の内部が見えるように描いた透視図である。

40

【 図 2 】 フラデッド試験電池で評価された、硫黄を含まないアノードの放電曲線を元素硫黄含む亜鉛アノードに対して比較するグラフである。

【図 2】

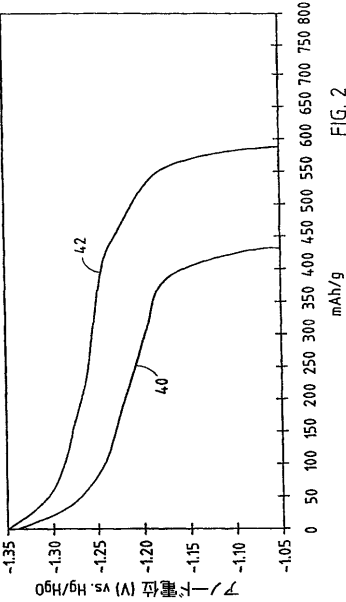


FIG. 2

【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
3 January 2002 (03.01.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/01654 A2

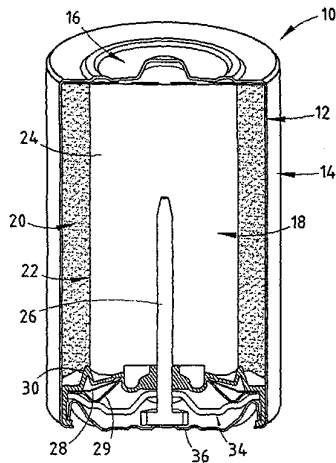
- (51) International Patent Classification: **H01M**
- (21) International Application Number: PCT/US01/19886
- (22) International Filing Date: 21 June 2001 (21.06.2001)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data: 09/598,109 21 June 2000 (21.06.2000) US
- (71) Applicant (for all designated States except US): EVEREADY BATTERY COMPANY, INC. [US/US]; 25225 Detroit Road, P.O. Box 450777, Westlake, OH 44125 (US).
- (72) Inventor; and
(75) Inventor/Applicant (for US only): WU, Jianjun [US/US]; 22381 Fairlawn Circle #4, Fairview Park, OH 44126 (US).
- (74) Agent: FRASER, Stewart, A.; Eveready Battery Company, Inc., 25225 Detroit Road, P.O. Box 450777, Westlake, OH 44145 (US).
- (81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European

[Continued on next page]

(54) Title: ELECTROCHEMICAL CELLS WITH AN ANODE CONTAINING SULFUR



WO 02/01654 A2



(57) Abstract: An electrochemical cell is provided that comprises an anode comprising an active material and elemental sulfur. Also provided is a method of making an electrochemical cell comprising the steps of providing a cathode, an electrolyte, and an anode, adding elemental sulfur to the anode, and putting the anode and cathode in contact with the electrolyte.

WO 02/01654 A2



patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE,
IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:

— without international search report and to be republished
upon receipt of that report

Declaration under Rule 4.17:

— of inventorship (Rule 4.17(iv)) for US only

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guid-
ance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the begin-
ning of each regular issue of the PCT Gazette.

ELECTROCHEMICAL CELL WITH AN ANODE CONTAINING SULFURBACKGROUND OF THE INVENTION

5 Conventional alkaline cells generally include a steel cylindrical can having a cathode comprising manganese dioxide as the active material and formed on the interior surface of the steel can, an anode comprising zinc powder as the active material and located in the center of the cell, a separator located between the anode and the cathode, and an alkaline electrolyte solution simultaneously contacting the
10 anode, cathode, and the separator. A conductive current collector is commonly inserted into the anode active material and a seal assembly provides closure to the top end of the steel can.

A goal in designing alkaline batteries is to increase the discharge efficiency of the zinc when the battery is discharged at a high drain rate. In conventional
15 batteries, the discharge efficiency of the zinc is generally low when the battery is discharged at a high rate. For example, alkaline batteries currently on the market utilize only approximately 20-30% of the zinc in the cell when the cell is discharged at a high drain rate.

Electrochemical cell manufacturers and consumers desire an electrochemical
20 cell with better performance, and therefore, there is an ongoing need for better performing electrochemical cells that are low in cost. One way to achieve better performance of an electrochemical cell is to increase the zinc utilization.

SUMMARY OF THE INVENTION

The present invention improves the discharge service performance,
25 especially at a high drain rate, of an electrochemical cell by the inclusion of elemental sulfur in the anode of the cell.

WO 02/01654

PCT/US01/19886

One aspect of the present invention is an electrochemical cell comprising an alkaline electrolyte and an anode having an electrochemically active material and elemental sulfur.

Another aspect of the present invention is a method of constructing an electrochemical cell comprising the steps of providing a cathode, an alkaline electrolyte, and an anode, and adding elemental sulfur to the anode.

These and other features, advantages and objects of the present invention will be further understood and appreciated by those skilled in the art by reference to the following specification, claims, and appended drawings.

10 BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

Fig. 1 is a cutaway perspective view of an alkaline electrochemical cell that may employ an anode having elemental sulfur in accordance with the present invention; and

15 Fig. 2 is a graph comparing the discharge curves of a zinc anode without sulfur to a zinc anode having elemental sulfur therein when evaluated in a flooded test cell.

DETAILED DESCRIPTION OF PREFERRED EMBODIMENT

Referring to Fig. 1, a cut away view of a cylindrical alkaline electrochemical cell 10 is shown. Alkaline cell 10 includes a steel can 12 having a cylindrical shape with a closed top end and an open bottom end, as oriented in Fig. 1. A metalized, plastic film label 14 is formed about the exterior surface of steel can 12, except for the ends of steel can 12. At the closed end of steel can 12 is a positive cover 16 preferably formed of plated steel. Film label 14 is formed over the peripheral edge of positive cover 16. A cathode 20, preferably formed of a mixture of manganese dioxide, graphite, a 45% potassium hydroxide solution, water, an aqueous TEFLON® solution comprising approximately 20% polytetrafluoroethylene, and additives, is formed about the interior surface of steel

WO 02/01654

PCT/US01/19886

can 12. A separator 22, which is preferably formed of a nonwoven fabric that prevents migration of any solid particles in the cell, is disposed about the interior surface of cathode 20. An alkaline electrolyte 24, preferably formed of an aqueous solution of potassium hydroxide (KOH), is disposed in the can 12, preferably within
5 the interior of separator 22. An anode 18, preferably formed of a mixture of zinc alloy powder, a gelling agent, electrolyte, and additives, as discussed below, is disposed within the interior of separator 22 and in contact with a current collector 26, which may include a brass nail. Accordingly, cathode 20 is configured as the positive electrode of the cell and the anode 18 is configured as the negative
10 electrode of the cell.

Current collector 26 contacts a cover 36 at the open end of steel can 12. A nylon seal 30 is formed at the open end of steel can 12 to prevent leakage of the active materials contained in steel can 12. Nylon seal 30 contacts a Belleville washer 28 and an inner cell cover 34, which is preferably formed of steel. Below
15 Belleville washer 28 in Fig. 1 is a toothed washer 29. Negative cover 36, which is preferably formed of plated steel, is disposed in contact with current collector 26. Negative cover 36 is electrically insulated from steel can 12 by nylon seal 30. The cathode 20 of the present invention is preferably formed of electrolytic manganese dioxide (EMD) as the electrochemically active material. In addition, the cathode 20
20 of the present invention may also contain one or more cathode additives.

As used herein, the term "electrochemically active material" is defined to mean zinc alloys or pure zinc. Zinc alloys are comprised primarily of zinc and at least one other metal that has been alloyed therewith. "Pure zinc" may contain very small amounts, typically less than 100 ppm, of unavoidable impurities such as lead.

25 The anode 18 of the present invention preferably contains an electrochemically active material comprising an alloy of zinc. Most preferably, the alloy includes bismuth (100 ppm), indium (200 ppm), aluminum (100 ppm) and the

WO 02/01654

PCT/US01/19886

remainder zinc. Other alloys of zinc suitable for use in alkaline batteries are well known in the art as exemplified by the disclosures in US 5,721,072, US 5,425,798 and US 5,240,793.

According to the present invention, anode 18 of electrochemical cell 10 contains elemental sulfur as a component of the anode mixture. The quantity of elemental sulfur may range from about 0.015% to about 0.30% by weight based on the weight of the electrochemically active material. Preferably, the quantity of sulfur is between about 0.03% to about 0.15% by weight based on the weight of the electrochemically active material, more preferably from about 0.06% to about 0.09% by weight based on the weight of the electrochemically active material, and most preferably comprises 0.075% by weight based on the weight of the electrochemically active material.

The total quantity of electrochemically material and sulfur in the anode may range from 60% to 75% by weight based on the weight of the anode's total weight as determined by the anode's formula. Consequently, the total quantity of electrochemically material and sulfur in the anode may comprise 63%, 65%, 67% or 70% of the anode's total weight. In the preferred embodiment, an anode mixture is prepared wherein the total quantity of electrochemically material and sulfur in the anode is 67% by weight based on the weight of the anode. The remaining 33% by weight of the anode is a combination of electrolyte, binder, and other additives. The electrolyte is preferably a 37% by weight aqueous solution of KOH.

The performance characteristics of a zinc anode with 0.075 weight percent elemental sulfur based on the weight of electrochemically active material were compared to that of a "control" zinc anode. The anode mixtures for both the control and for the experimental anode containing elemental sulfur were as follows:

TABLE 1

Component	Control Cells (wt %)	Experimental Cells (wt %)
Zinc alloy (Bi, In, Al)	67.00	66.95
Sulfur	0	0.05
Indium Hydroxide	0.019	0.019
0.1N KOH	1.34	1.34
Carbopol™ (C940)	0.475	0.475
ZnO	0.935	0.935
Na ₂ SiO ₃	0.093	0.093
37% KOH	30.138	30.138

5 The zinc alloy, sulfur, indium hydroxide, and potassium hydroxide (0.1 N) were mixed together, then added to a gel that had been formed by blending together the other components. Thus, as seen in Table 1, the control anode is the same in all respects as the anode with the elemental sulfur, except that the control contains no added elemental sulfur, thus having 67% by weight zinc whereas the experimental sample contains 66.95 weight percent zinc and 0.05 weight percent elemental sulfur.

10 The experimental and control anodes were evaluated by discharging the anodes in a flooded test cell. A "flooded test cell" is a test vehicle used to determine the discharge efficiency of an electrochemically dischargeable material such as zinc. The objective of using a flooded test cell is to create a physical environment in which the discharge efficiency of one electrode can be measured without interference from the battery's other components.

15 As used herein, the flooded test cell includes a plastic rod-shaped container that measures 8.3 cm in height and 7.6 cm in diameter. This container defines a

WO 02/01654

PCT/US01/19886

centrally located circular cavity measuring 5.7 cm deep and 2.5 cm in diameter. Construction and discharge of the flooded test cell involves the following steps. First, a 5.7 cm wide strip of nickel screen is coiled and then inserted against the inner surface of the cavity. A nickel strip, known hereafter as the positive lead, is secured to the nickel screen. Second, one end of a rod-shaped brass current collector is secured to and through the bottom of the container such that the collector is centrally located in the center of the cavity. A nickel strip, known hereafter as the negative lead, is secured to the brass current collector where it extends through the bottom of the container. Third, a strip of nylon mesh, coiled to form a cylinder approximately 0.64 cm in diameter and one and 2.86 cm in height, is inserted into the cavity defined by the nickel screen so that the current collector extends along the center of the coiled mesh. A gap of approximately 0.89 cm separates the nylon mesh from the nickel screen along the entire height of the cavity defined by the container. Fourth, an anode mixture, typically 2 grams, is disposed within the cavity defined by the nylon mesh. Electrical contact between the zinc in the anode mixture and the current collector is readily established. Fifth, a caustic electrolyte is poured into the space between the nickel screen and nylon mesh. The electrolyte, which floods the space between the anode mixture and nickel screen, fills essentially all voids in the anode mixture, nickel screen and nylon mesh. The aqueous electrolyte contains 37% by weight KOH and a quantity of ZnO, which is dissolved in the 37% KOH solution and is equivalent to 3% by weight of the 37% KOH solution.

After assembly of the flooded test cell, the positive and negative leads are connected to the appropriate discharge equipment and the voltage of the test cell is recorded as the zinc is discharged. The discharge efficiency of the zinc may then be calculated.

WO 02/01654

PCT/US01/19886

Fig. 2 shows a comparison of discharge curves of two samples of zinc anodes, one mixed with elemental sulfur and one without, at a discharge rate of 250 milliAmps per gram of zinc (mA/g) in a flooded test cell. The discharge, in milliAmp hours per gram of zinc (mAh/g), is plotted against the anode potential in volts. Line 40 shows the discharge characteristics of the test cell with the zinc "control" anode having no added elemental sulfur. Line 42 shows the discharge characteristics of the experimental zinc anode with elemental sulfur added. At any depth of discharge, the voltage of the experimental anode is higher than the voltage of the control anode. The results demonstrate that the discharge performance of the anode with the elemental sulfur is significantly improved over that of the control anode as evidenced by the data which shows that the discharge capacity of the experimental anode is about 30% greater than the discharge capacity of the control zinc anode. After discharge, the discharge product found on the zinc's surface in the experimental anode consisted essentially of zinc oxide. No zinc hydroxide was detected on the surface of the zinc in the anode containing the elemental sulfur.

WO 02/01654

PCT/US01/19886

The invention claimed is:

1. An electrochemical cell comprising an aqueous electrolyte and an anode, said anode having an electrochemically active material and elemental sulfur.
2. The electrochemical cell defined in claim 1, wherein said electrochemically active material comprises zinc alloy.
3. The electrochemical cell defined in claim 1, wherein said aqueous electrolyte is an alkaline electrolyte.
4. The electrochemical cell defined in claim 3, wherein said aqueous electrolyte comprises potassium hydroxide (KOH).
5. The electrochemical cell defined in claim 1, wherein said anode comprises from about 0.015% to about 0.30% elemental sulfur by weight based on the weight of the electrochemically active material.
6. The electrochemical cell defined in claim 5, wherein said anode comprises from about 0.03% to about 0.15% elemental sulfur by weight based on the weight of the electrochemically active material.
7. The electrochemical cell defined in claim 6, wherein said anode comprises from about 0.06% to about 0.09% elemental sulfur by weight based on the weight of the electrochemically active material.

WO 02/01654

PCT/US01/19886

8. The electrochemical cell defined in claim 7, wherein said anode comprises about 0.075 % sulfur by weight relative to zinc in said anode.
9. A method of making an electrochemical cell comprising the steps of:
providing a cathode;
providing an alkaline electrolyte;
providing an anode comprising electrochemically active material and
5 elemental sulfur; and
putting said anode and cathode in contact with said electrolyte.
10. The method defined in claim 9, wherein said elemental sulfur in said anode is present in an amount of from about 0.015 % to about 0.30 % by weight based on the weight of the electrochemically active material.
11. The method defined in claim 10, wherein said elemental sulfur in said anode
5 is present in an amount of from about 0.03 % to about 0.15 % by weight based on the weight of the electrochemically active material.
12. The method defined in claim 11, wherein said elemental sulfur in said anode is present in an amount of from about 0.06 % to about 0.09 % by weight based on the weight of the electrochemically active material.
13. The method defined in claim 12, wherein said elemental sulfur in said anode is present in an amount of about 0.075 % by weight based on the weight of the electrochemically active material.



【国際公開パンフレット（コレクトバージョン）】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
3 January 2002 (03.01.2002)

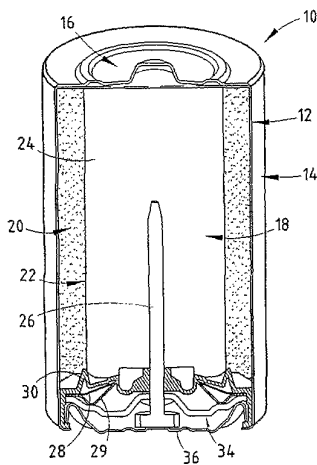
PCT

(10) International Publication Number
WO 02/01654 A3

- (51) International Patent Classification: **H01M 4/24**, 4/62, 10/24 (72) Inventor; and
(75) Inventor/Applicant (for US only): **WU, Jianjun** [US/US];
22381 Fairlawn Circle #4, Fairview Park, OH 44126 (US).
- (21) International Application Number: PCT/US01/19886 (74) Agent: **FRASER, Stewart, A.**; Eveready Battery Company, Inc., 25225 Detroit Road, P.O. Box 450777, Westlake, OH 44145 (US).
- (22) International Filing Date: 21 June 2001 (21.06.2001)
- (25) Filing Language: English (81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (26) Publication Language: English (84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European
- (30) Priority Data: 09/598,109 21 June 2000 (21.06.2000) US
(71) Applicant (for all designated States except US): **EVEREADY BATTERY COMPANY, INC.** [US/US];
25225 Detroit Road, P.O. Box 450777, Westlake, OH 44125 (US).

[Continued on next page]

(54) Title: ELECTROCHEMICAL CELLS WITH AN ANODE CONTAINING SULFUR



(57) Abstract: An electrochemical cell is provided that comprises an anode comprising an active material and elemental sulfur. Also provided is a method, of making an electrochemical cell comprising the steps of providing a cathode, an electrolyte, and an anode, adding elemental sulfur to the anode, and putting the anode and cathode in contact with the electrolyte. The anode active material is zinc. The electrolyte is an aqueous one comprising potassium hydroxide.

WO 02/01654 A3

WO 02/01654 A3



patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments

Declaration under Rule 4.17:

— of inventorship (Rule 4.17(iv)) for US only

(88) Date of publication of the international search report:

13 June 2002

Published:

— with international search report

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/US 01/19886
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 H01M4/24 H01M4/62 H01M10/24		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 H01M		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) CHEM ABS Data, WPI Data, PAJ, EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 507 696 A (JACKOVITZ JOHN F ET AL) 21 April 1970 (1970-04-21) claims figures	1,9
A	MCLARNON F R ET AL: "THE SECONDARY ALKALINE ZINC ELECTRODE" JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, ELECTROCHEMICAL SOCIETY, MANCHESTER, NEW HAMPSHIRE, US, vol. 138, no. 2, 1 February 1991 (1991-02-01), pages 645-664, XP000278364 ISSN: 0013-4651 table III --- -/--	1-13
☒ Further documents are listed in the continuation of box C. ☒ Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed ** later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *S* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
9 April 2002		16/04/2002
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5018 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel (+31-70) 340-2040, Tx: 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer Riba Vilanova, M

Form PCT/ISA(210) (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/US 01/19886

C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 457 354 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD) 21 November 1991 (1991-11-21) page 1, line 10 -page 2, line 12 -----	1,9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/US 01/19886

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3507696	A	21-04-1970	CA 934004 A1 18-09-1973
			FR 2022213 A6 31-07-1970
			GB 1224273 A 10-03-1971
EP 0457354	A	21-11-1991	JP 2068417 C 10-07-1996
			JP 4026061 A 29-01-1992
			JP 7107857 B 15-11-1995
			JP 2808822 B2 08-10-1998
			JP 4026062 A 29-01-1992
			JP 2068418 C 10-07-1996
			JP 4026064 A 29-01-1992
			JP 7107858 B 15-11-1995
			JP 1967640 C 18-09-1995
			JP 4026066 A 29-01-1992
			JP 6097611 B 30-11-1994
			JP 2754865 B2 20-05-1998
			JP 4026067 A 29-01-1992
			AU 622588 B2 09-04-1992
			AU 7701791 A 28-11-1991
			CA 2042549 A1 18-11-1991
			DE 69111686 D1 07-09-1995
			DE 69111686 T2 21-03-1996
			EP 0457354 A1 21-11-1991
			US 5168018 A 01-12-1992

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,PL,PT,RO,RU,SD,SE,S

(74)代理人 100074228

弁理士 今城 俊夫

(74)代理人 100084009

弁理士 小川 信夫

(74)代理人 100082821

弁理士 村社 厚夫

(74)代理人 100086771

弁理士 西島 孝喜

(74)代理人 100084663

弁理士 箱田 篤

(74)代理人 100093300

弁理士 浅井 賢治

(72)発明者 ウ ジャンジュン

アメリカ合衆国 オハイオ州 4 4 1 2 6 フェアビュー パーク フェアローン サークル #
4 2 2 3 8 1

F ターム(参考) 5H024 AA03 AA14 BB07 CC02 CC14 FF09 FF31 HH01

5H050 AA02 BA04 CA05 CB13 DA03 EA15 FA07 FA17 GA10 HA01