

(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2004-508686

(P2004-508686A)

(43) 公表日 平成16年3月18日(2004.3.18)

(51) Int.Cl.⁷

H01M 4/62

H01M 4/06

H01M 6/06

F I

H01M 4/62

H01M 4/06

H01M 4/06

H01M 6/06

C

E

U

C

テーマコード (参考)

5H024

5H050

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 31 頁)

(21) 出願番号 特願2002-525928 (P2002-525928)
 (86) (22) 出願日 平成13年9月5日 (2001.9.5)
 (85) 翻訳文提出日 平成15年3月5日 (2003.3.5)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2001/027426
 (87) 国際公開番号 W02002/021615
 (87) 国際公開日 平成14年3月14日 (2002.3.14)
 (31) 優先権主張番号 09/658, 042
 (32) 優先日 平成12年9月7日 (2000.9.7)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

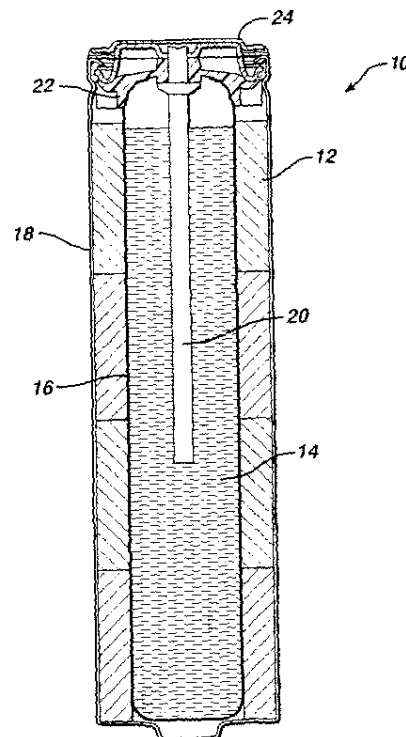
(71) 出願人 593093249
 ザ ジレット カンパニー
 アメリカ合衆国 02199 マサチュー
 セッツ州, ボストン, プルデンシャル
 タワー ビルディング、(番地なし)
 (74) 代理人 100075812
 弁理士 吉武 賢次
 (74) 代理人 100088889
 弁理士 橘谷 英俊
 (74) 代理人 100082991
 弁理士 佐藤 泰和
 (74) 代理人 100096921
 弁理士 吉元 弘
 (74) 代理人 100103263
 弁理士 川崎 康

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電池のカソード

(57) 【要約】

本発明は、カソード活性材料とカーボンファイバを有するカソード(12)と、アノード(14)と、セパレータ(16)と、アルカリ電解液を具備する一次アルカリ電池(10)に関する。カーボンファイバは、約250ナノメートル未満の直径を有している。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

カソード活性材料とカーボンファイバを備えるカソードと、
アノードと、
セパレータと
アルカリ電解液と
を具備することを特徴とする一次アルカリ電池。

【請求項 2】

前記カソードは、重量比で約 5 % 未満のカーボンファイバを含むことを特徴とする請求項 1 に記載の電池。

10

【請求項 3】

前記カソードは、重量比で約 4 % 未満のカーボンファイバを含むことを特徴とする請求項 1 に記載の電池。

【請求項 4】

前記カソードは、重量比で約 3 % 未満のカーボンファイバを含むことを特徴とする請求項 1 に記載の電池。

【請求項 5】

前記カソードは、重量比で約 2 % 未満のカーボンファイバを含むことを特徴とする請求項 1 に記載の電池。

【請求項 6】

前記カソードは、重量比で約 1 % と約 5 % の間のカーボンファイバを含むことを特徴とする請求項 1 に記載の電池。

20

【請求項 7】

前記カソードは、重量比で約 2 % と約 3 % の間のカーボンファイバを含むことを特徴とする請求項 1 に記載の電池。

【請求項 8】

前記カソード活性材料は、二酸化マンガンを含むことを特徴とする請求項 1 に記載の電池。

【請求項 9】

前記カソードは、カソード活性材料を重量比で約 86 % を超えて含むことを特徴とする請求項 1 に記載の電池。

30

【請求項 10】

前記カソードは、カソード活性材料を重量比で約 88 % を超えて含むことを特徴とする請求項 1 に記載の電池。

【請求項 11】

前記カソードは、カソード活性材料を重量比で約 90 % を超えて含むことを特徴とする請求項 1 に記載の電池。

【請求項 12】

前記カソードは、カソード活性材料を重量比で約 92 % を超えて含むことを特徴とする請求項 1 に記載の電池。

40

【請求項 13】

前記カーボンファイバは、約 250 ナノメートル未満の径を有することを特徴とする請求項 1 に記載の電池。

【請求項 14】

前記カーボンファイバは、約 60 ナノメートルと約 100 ナノメートルの間の径を有することを特徴とする請求項 1 に記載の電池。

【請求項 15】

前記カーボンファイバは、約 60 ナノメートル未満の径を有することを特徴とする請求項 1 に記載の電池。

【請求項 16】

50

前記カーボンファイバは、熱処理されることを特徴とする請求項 1 に記載の電池。

【請求項 17】

前記カーボンファイバは、約 2000℃を超える温度で熱処理されることを特徴とする請求項 16 に記載の電池。

【請求項 18】

前記カーボンファイバは、約 2600℃乃至約 3100℃の間の温度で熱処理されることを特徴とする請求項 16 に記載の電池。

【請求項 19】

前記カーボンファイバは、約 2×10^5 ナノメートル未満の長さを有することを特徴とする請求項 1 に記載の電池。

10

【請求項 20】

前記カーボンファイバは、約 500 ナノメートルと約 200,000 ナノメートルの間の長さを有することを特徴とする請求項 1 に記載の電池。

【請求項 21】

前記カーボンファイバは、約 70,000 ナノメートルと約 100,000 ナノメートルの間の長さを有することを特徴とする請求項 1 に記載の電池。

【請求項 22】

前記カーボンファイバは、約 1 層と約 500 層の間のグラファイトの層を有することを特徴とする請求項 1 に記載の電池。

【請求項 23】

20

前記カーボンファイバは、約 40 と約 100 の間のグラファイトの層を有することを特徴とする請求項 22 に記載の電池。

【請求項 24】

前記カーボンファイバは、約 $10 \text{ m}^2 / \text{g}$ と約 $50 \text{ m}^2 / \text{g}$ の間の外部表面積を有することを特徴とする請求項 1 に記載の電池。

【請求項 25】

前記カーボンファイバは、約 $50 \text{ mJ} / \text{m}^2$ と約 $300 \text{ mJ} / \text{m}^2$ の間の界面エネルギーを有することを特徴とする請求項 1 に記載の電池。

【請求項 26】

前記カーボンファイバは、約 85% 未満の黒鉛化インデックスを有することを特徴とする請求項 1 に記載の電池。

30

【請求項 27】

前記カーボンファイバは、前記カソード活性材料の平均粒子寸法より長い長さを有することを特徴とする請求項 1 に記載の電池。

【請求項 28】

前記カソードは、更に界面活性剤を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の電池。

【請求項 29】

前記界面活性剤は、ポリビニルアルコール、エチレン・ビニルアルコール、及びポリビニルブチロールからなる群から選択されたものであることを特徴とする請求項 28 に記載の電池。

40

【請求項 30】

前記アノードは、アノード活性材料として亜鉛を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の電池。

【請求項 31】

二酸化マンガンと約 250 ナノメートル未満の径を有する熱処理カーボン材料を含むカソードと、
アノードと、
セパレータと
アルカリ電解液と
を具備することを特徴とする一次アルカリ電池。

50

【請求項 3 2】

前記カソードは、重量比で約 1 %と約 5 %の間のカーボンファイバを含むことを特徴とすることを特徴とする請求項 3 1 に記載の電池。

【請求項 3 3】

前記カソードは、重量比で約 2 %と約 3 %の間のカーボンファイバを含むことを特徴とすることを特徴とする請求項 3 1 に記載の電池。

【請求項 3 4】

前記カソードは、約 6 %のグラファイトを有するカソードより少なくとも 3 倍の導電度を有することを特徴とする請求項 3 1 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

10

【0001】

本発明は、電池に関する。

【0002】

一次アルカリ電池のような電池は、エネルギー源として通常使用されている。全般的にアルカリ電池は、カソード、アノード、セパレータや電解液を備えている。カソードは、例えば活性材料即ち活物質として二酸化マンガン粒子と、カソードの導電度を高めるグラファイト粒子及びバインダを含んでいる。アノードは、例えば活性材料として亜鉛粒子を含むゲルである。セパレータは、カソードとアノード間に配置される。電解液は、電池全般に分散する例えばヒドロオキサイド即ち水酸化物溶液である。

【0003】

20

一次アルカリ電池は、大きな放電容量を有することが望ましい。放電容量に影響を及ぼす一つの因子は、カソードにおける二酸化マンガンの量である。全般的なルールとして、カソード内により多くの二酸化マンガがあればあるほど、電池の放電容量は大きくなる。しかしカソードはまた、適切な導電度を高めるためグラファイト粒子の十分な量が必要である。従ってカソードに含まれる二酸化マンガンの量は、適切な導電度を得るためにグラファイト粒子の量により幾分制限される。

【0004】

本発明は、一次アルカリ電池のカソード内にカーボンファイバを用いることに関する。特に熱処理後のカーボンファイバは、全般的にグラファイトまたはカーボン粒子より電気導電度は高い。その結果カーボンファイバを有するカソードは、グラファイトまたはカーボン粒子を有するカソードより通常高い導電度を備えている。更に高められた導電度や繊維形態学のため、有効な電池性能を得、十分な導電度を有するカソードを得るために、カソードに要求されるカーボンファイバは僅かである。結局、より多くのカソード活性材料をカソードに添加できれば、電池の容量と高電力性能を増加することができる。

30

【0005】

カーボンファイバは、全般的に大きな表面積と、大きな界面エネルギーを有している。これらの特性は、ファイバにカソードの孔に電解液を収着するための良好な運搬 (wick ing) 作用を提供できる。良好な運搬作用に基づきカソード内により多くの電解液があれば、全般的にカソード内の質量移行を改善し、電池の性能を改善する。ファイバの繊維形態学はまた、カソードを機械的に強化する補強媒体として役立つ。更にカーボンファイバは、廉価で製造できるので、電池の製造コストを低減できる。

40

【0006】

一つの観点においては、本発明は、カソード活性材料とカーボンファイバを有するカソードと、たとえばアノード活性材料としての亜鉛を有するアノードと、セパレータと、アルカリ電解液を具備する一次アルカリ電池に関する。

【0007】

実施の形態は、一つ以上の未満の特徴を有している。カソードは、重量比で約 5 %未満、たとえば約 4 %未満、約 3 %未満及び約 2 %未満のカーボンファイバを含んでいる。電池は、重量比で約 1 %と約 5 %の間、たとえば約 2 %と 3 %の間のカーボンファイバを含んでいる。カソードは、重量比で約 8 6 %を超え、たとえば約 8 8 %を超え、約 9 0 %を超

50

え、および 92% を超えるカソード活性材料たとえば二酸化マンガンを含んでいる。

【0008】

カーボンファイバは、約 250 ナノメートル未満、たとえば約 60 ナノメートルと約 100 ナノメートルの間、そして約 60 ナノメートル未満の径を有している。

【0009】

カーボンファイバは、たとえば約 2000 °C を超え、たとえば約 2600 °C と約 3100 °C の間の温度で熱処理される。

【0010】

カーボンファイバは、約 2×10^5 ナノメートル未満、たとえば約 70、000 ナノメートルと約 100、000 ナノメートルの間のような約 500 ナノメートルと約 200、000 ナノメートルの間の長さを有している。 10

【0011】

カーボンファイバは、約 1 層と約 500 層の間のグラファイト層、たとえば約 40 層と約 100 層の間のグラファイト層を有している。

【0012】

カーボンファイバは、約 $10 \text{ m}^2 / \text{g}$ と約 $50 \text{ m}^2 / \text{g}$ の間の外部表面積と、約 $50 \text{ mJ} / \text{m}^2$ と約 $300 \text{ mJ} / \text{m}^2$ の間の界面エネルギーを有している。

【0013】

カーボンファイバは、約 85% 未満の黒鉛化インデックスを有している。

【0014】

カーボンファイバは、カソード活性材料の平均粒子寸法以上の長さを有している。 20

【0015】

カソードは、更に界面活性剤、たとえばポリビニルアルコール (PVA)、エチレンビニル・アルコール (EVOH) 及びポリビニルブチロールを含んでいる。

【0016】

他の観点においては、本発明は、二酸化マンガンと、約 250 ナノメートル未満の径を有する加熱処理されたカーボン材料を含むカソードと、アノードと、セパレータ及びアルカリ電解液を具備することの特徴とする。

【0017】

カソードは、重量比で約 1% と約 5% の間、たとえば約 2% と約 3% の間のカーボンファイバを有している。カソードは、約 6% のグラファイトを有するカソードより、少なくとも 3 倍以上の導電度を有している。 30

【0018】

本明細書で使用する用語“ファイバ”は、全般的に長さや高さに比例する小さな円周や幅を有する細長い構造を指している。ファイバは、ほぼ円形またはほぼ非円形断面及びまたは滑らかまたは粗い、不規則な面を有している。ファイバは、全般的に直線形またはねじれて延びている。ファイバの例は、糸、フィラメント及びウィスカ (whisker) を含んでいる。

【0019】

本明細書で使用する用語“直径”は、平均の径を意味し、“長さ”は、平均の長さを意味する。 40

【0020】

本発明の目的及び利点は、未満の図面、記載、及び請求の範囲の記載で明瞭にする。

【0021】

図 1 は、電池の側断面図である。

【0022】

【発明の実施の形態】

図 1 を参照すると、電池 10 は、カソード 12、アノード 14、セパレータ 16、及び円筒形外装 18 を備えている。電池 10 は又、集電体 20、シール 22 と、電池の負端子として働く負の金属上部蓋 24 を備えている。カソード 12 は、外装 18 と接触し、且つ電 50

池10の正の端子は負の端子から反対側の電池10の端部に設けられる。電解液は、電池10の全体に分散される。電池10は例えばAA、AAA、AAAA、C、またはD電池である。

【0023】

カソード12は、二酸化マンガン、カーボンファイバ、及びバインダを含んでいる。

【0024】

二酸化マンガンは、電気化学的に合成された MnO_2 (EMD)と、化学的に合成された MnO_2 (CMD)または、EMDとCMDの混合物を含んでいる。かかる二酸化マンガンの販売者は、ケルマックギー (Kerr McGee) 社の商品名トロナディ (T罗纳 D)、ケミメタル (Chem Metals) 社、トーソー (Tosoh) 社、デルタマンガニーズ (Delta Manganese) 社、三井ケミカル社、JMC社である。好ましくは、二酸化マンガンは、本明細書ではそのすべてを参考例に挙げる2000年5月1日出願されたU. S. S. N 09/563, 447に記載されている高い電力係数を有するEMDである。全般的にカソード12は、重量比で約86%と約92%の間、好ましくは約88%と約91%の間、最も好ましくは約89%と約91%の間の二酸化マンガンを含んでいる。

【0025】

カーボンファイバは、グラファイトの多重の層からなるグラファイトファイバである。好ましくは、カーボンファイバは、約1層乃至約500層のグラファイトの層、より好ましくは、約40層乃至約100層のグラファイトの層を含んでいる。全般的にファイバの導電度は、ファイバにおけるグラファイト層の数が減少したとき、増加する。このように小さい数の層を有するファイバを備えるカソードは、比較的大きな数のグラファイト層を有するファイバを備えるカソードに比較して高い導電度を有する。好ましくは、カーボンファイバは、約50%より大きい、たとえば約50%と約85%の間、たとえば約75%の黒鉛化インデックスを有している。ファイバの黒鉛化の程度の測定値である黒鉛化インデックスは、 $g_p = (.3440 - D - \text{間隔}) / (.3440 - .3354)$ で定義され、ここでカーボンファイバのD-間隔は、ナノメータで測定される。カーボンファイバは、少量たとえば60ppm未満の他の材料、たとえば、コバルト、及びニッケルを含んでいる。

【0026】

カーボンファイバは、オハイオ州のセーダビル (Cedarville, OH,) のアプライドサイエンス社 (Applied Sciences, Inc.) から商品名PYR OGRAFI I ITM で市販されている。カーボンファイバの製造方法は、本明細書ではそのすべてを参考例組み入れる米国特許第5, 594, 060号に記載されている。

【0027】

カーボンファイバは、約250ナノメータ未満の径を有することが好ましく、より好ましくは約60乃至約200ナノメータ、最も好ましくは約60乃至約100ナノメータの径を有する。ファイバの長さは、少なくとも全般的に二酸化マンガン粒子程度の寸法である。例えばファイバは、約500ナノメータ乃至約200, 000ナノメータの長さである。

【0028】

カーボンファイバは、カソードに組み込まれる前に熱処理されることが好ましい。約2600-3100℃、例えば約2900-3000℃でファイバを熱処理することは、ファイバが後ほどカソードの中に組み込まれたとき、ファイバの導電度を高め、そしてカソードの導電度を高める。ファイバが合成されたとき、低い導電度のオーバコート又はカーボンの層がファイバの面に形成される。ファイバの熱処理は、カーボン層をグラファイト層に変換しファイバの導電度を改善する。

【0029】

熱処理されたカーボンファイバは、カソードの浸透閾値 (percolation threshold) を低下することにより、電池10の性能を高める。浸透閾値は、電池1

10

20

30

40

50

0に効果的に使用できる十分な導電度を備えるカソードを得るため、カソードに添加されることが好ましい材料の量、ここではカーボンファイバの量で決まる。いかなる理論に縛られることは望まないが、カーボンファイバの繊維構造が、二酸化マンガン粒子間を拡張するので、ファイバとカソード活性材料間の接触を増加し、そしてカソードの導電度を効果的に増加させる。このようにしてカソードの望ましい導電度を維持しつつ、僅かなカーボンファイバ（不活性材料）を添加することが可能になる。

【0030】

従って、重量比で約5-7%間のカーボン粒子を有することが好ましいある電池においては、カソード12は、重量比で5%未満、たとえば4%未満、または3%未満、または2%未満のカーボンファイバを含んでいる。カソード12は、重量比で約1%と約5%の間、より好ましくは重量比で約2%と約3%の間のカーボンファイバを含んでいることが好ましい。

【0031】

カソード缶内のカーボンの量を減少することによる“開放された(freed up)”空間は、電池12の容量を増加するために、二酸化マンガンで充填された。更にカーボンファイバは、通常カソード活性材料、たとえば二酸化マンガンより異なる密度をしているので、カーボンファイバの量を減少することは、カソード内に置換されるカソード活性材料の量を時には1:1より以上にできるようになる。

繊維構造や繊維形態学によって、カーボンファイバは、大きな表面積と大きな界面エネルギーを備えている。全般的には、ファイバの径が減少すれば、ファイバの界面エネルギーが増加する。ある実施の形態では、ファイバは、約 $10\text{ m}^2/\text{g}$ から約 $50\text{ m}^2/\text{g}$ の外部表面積を有し、且つ $50\text{ mJ}/\text{m}^2$ から約 $300\text{ mJ}/\text{m}^2$ 、たとえば約 $100\text{ mJ}/\text{m}^2$ の界面エネルギーを有している。ファイバの親水性が増加すると、カソードの運搬作用を高め、電解液がカソードに収着される速度を改善し電解液がカソードに収着される量を増加させる。カソード内の電解液の濃度が増加すると、全般的にカソードの孔内に質量移行を改善し、且つ電池の性能を改善する。

【0032】

より一層ファイバの親水性を増加するため、界面活性剤がファイバに添加される。界面活性剤の例は、たとえばポリビニルアルコール(PVA)、エチレンービニルアルコール(EVOH)、及びポリビニルブチロールである。

【0033】

カーボンファイバの繊維構造は、またカソードを機械的に強化できる。全般的にカソードの強度は、カーボンファイバがカソードに組み込まれた後増加する。

バインダの例としては、ポリエチレン粉末、ポリアクリルアミド、ポートランド・セメント及び、例えばポリビニリデンフルオロライド(PVDF)やポリテトラフルオロエチレン(PTFE)のようなフッ化炭化水素樹脂を含む。ポリエチレンバインダの例としては、ヘキスト(Hoechst)社の商品名コアチレン(Coathylene)HA-1681である。カソードはまた例えば、重量比で0.1%乃至約1%の間のバインダを含んでいる。

【0034】

カソード12は、他の添加剤を含んでいる。これらの添加剤の例としては、本明細書で参考例として組み込まれる米国特許第5,342,712号に開示されている。カソード12は、例えば約0.2重量%乃至約2重量%の TiO_2 を含む。

【0035】

電解液はまた、カソード12を介して分散され、以前にまたは以降に規定される重量%は、電解液が分散された後に決定される。

【0036】

アノード14は、電池のアノードに使用される標準亜鉛材料のいずれからでも形成される。たとえばアノード14は、亜鉛金属粒子、ゲル化剤、そしてたとえばガス化抑制剤の様な少量の添加物を含む亜鉛ゲルである。更に電解液の一部は、アノード全体に分散されて

いる。

【0037】

亜鉛粒子は、ゲルアノードに通常使用される亜鉛粒子のいずれからでも形成できる。亜鉛粒子の一例は、本出願人の譲渡人に譲渡された米国出願U. S. S. N. 08/905, 254 ; U. S. S. N. 09/115, 867及びU. S. S. N. 09/156, 915に開示されており、本明細書ではこれらを参考例として組み込まれる。アノードは、重量比で67%と71%の間の亜鉛粒子を含んでいる。

【0038】

ゲル化剤の例は、ポリアクリル酸、グラフトでんぷん材料、ポリアクリル酸塩、ポリアクリレート、カルボキシ・メチル・セルローズ、又はその合成物を含んでいる。かかるポリアクリル酸の例としては、ビー・エフ・グッドリッチ (B. F. Goodrich) 社の商品名カーボポル (Carbopol) 940と934と、商品名ポリゲル (Polygel) 4P (3Vから入手できる)、且つグラフトでんぷん材料の例は、アイオア州マスカティーンのグレインプロセッシング社 (Grain Processing Corporation, Muscatine, IA) の商品名ウォーターロック (Waterlock) A221である。ポリアクリル酸の塩の例は、チバ社 (Ciba Specialties) の商品名アルコソープ (Alcosorb) G1である。アノードは、重量比で0.1%乃至約1%のゲル化剤を含んでいる。

【0039】

ガス発生を抑制するインヒビタは、無機材料例えばビスマス、錫、鉛やインジウムである。更にガス発生を抑制するインヒビタは、有機化合物、例えば燐酸塩エステル、イオン界面活性剤または非イオン界面活性剤である。イオン界面活性剤の例は、例えば米国特許第4, 777, 100号に開示され、本明細書では参考として組み込まれる。

【0040】

セパレータ16は、電池セパレータとしての通常のデザインのいずれでも良い。ある実施の形態では、セパレータ16は、一つの層が他の面に沿って配設される2層の不織、非膜材料から形成される。セパレータ16の体積を減少し効率的な電池を得るために、不織、非膜材料の各層は、基礎重量が平方メートル当たり約54グラムであり、乾燥時で厚さ約0.137mm、湿潤時は厚さ約0.254mmである。この実施の形態においては、セパレータは好ましくは、不織、非膜材料の間に膜材料の層や接着剤の層は含んでいない。全般的には層は、例えば無機粒子のような充填剤は実質的に含んでいない。

【0041】

他の実施の形態では、セパレータ16は不織材料の層にセロファンの外側層を有している。セパレータは又不織材料の付加層を備えている。セロファン層は、カソード12またはアノードに隣接して置かれる。不織材料は、約78重量%から82重量%のPVAと、且つ界面活性剤のトレースの下で約18重量%から約22重量%のレーヨンを含んでいることが好ましい。かかる不織材料はPDM社から商品名PA25で市販されている。

【0042】

電池10全体に分散される電解液は、電池に通常使用される電解液のいずれでも良い。普通電解液は、水酸化物の水溶液である。このような水酸化物の水溶液は、例えば33重量%と38重量%の間の水酸化カリウムを含む水酸化カリウム溶液や水酸化ナトリウム溶液を含んでいる。電解液は、また2重量%の酸化亜鉛を含んでいる。

【0043】

外装18は、一次アルカリ電池に通常用いられる外装のいずれであっても良い。外装は通常、内部金属壁と外部の電氣的に非導電材料例えば熱収縮性プラスチックを含んでいる。導電材料層が、任意に内部壁とカソード12間に配設される。この層は、内壁面に沿って、カソード12の外周面に沿って、又は両方に配設される。この導電層は、例えば炭素質材料から形成される。かかる材料は、チムカル (Timcal) 社の商品名LB1000、ダブリュ・アール・グレース社 (W. R. Grace & Co.) の商品名エココート (Eccocoat) 257、アチソン・コロイド社 (Acheson Colloids, 50

Company.)の商品名エレクトロダグ(Electrodag 109)、同社の商品名エレクトロダグ112及び同社の商品名EB0005を含む。導電層の付加方法は、例えばカナダ特許第1,263,697号に開示されており、本明細書では参考として組み込まれる。

【0044】

集電体20は、適切な金属例えば黄銅から形成される。シール22は例えばナイロンから作られる。

【0045】

実験例

電池10(AA)が次の手順で製造された。

10

【0046】

カソードは、二酸化マンガン(ケルマックギー社の)約10.35グラム、カーボンファイバ(アプライドサイエンス社の)0.345グラム(3重量%)、9N KOH溶液約0.65g、コアチレンHA-1681約0.3重量%を含んでいた。アノードは、亜鉛粒子約4.5g、36%KOH約3.4g、亜鉛に対して界面活性剤(RM510、ローンプーラン社)約1260ppm、9N KOH(2%溶解したZnO)1.96g、且つ全ゲル化剤(カーボボル940とA221)約1.6重量%を含んでいた。

【0047】

セパレータは、一つの層が他の層の面に沿って配設されるように不織、非膜材料一層または二層から形成された。セパレータの容積を低減するために不織、非膜材料の各層は、平方メートル当たり約54gの基礎重量を有し、乾燥時約0.137mm厚、湿潤時約0.254mm厚さを有する。アノードはまた、2%溶解したZnOを含む(約35.5重量%水酸化カリウム)水性水酸化カリウム約3.17gを含み、溶液は前述したようにカソードとアノードに配設され、残余はセパレータ層に配設されている。EB005(アチソン社)の薄い被覆が、電池の外壁とカソードの外周の間に配設されている。

20

【0048】

他の実施の形態も実施できる。例えば前述のカーボンファイバは、燃料電池に実施でき、且つ例えば金属-空気電池や空気再生電池のような他の型の電池にも適用できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

30

電池の縦断面図である。

【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
14 March 2002 (14.03.2002)

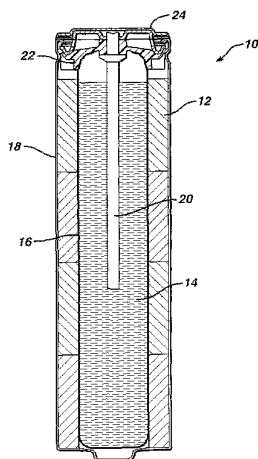
PCT

(10) International Publication Number
WO 02/21615 A2

- (51) International Patent Classification: **H01M 4/00**
- (21) International Application Number: PCT/US01/27426
- (22) International Filing Date:
5 September 2001 (05.09.2001)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data:
09/658,042 7 September 2000 (07.09.2000) US
- (63) Related by continuation (CON) or continuation-in-part (CIP) to earlier application:
US 09/658,042 (CON)
Filed on 7 September 2001 (07.09.2001)
- (71) Applicant (for all designated States except US): **THE GILLETTE COMPANY** [US/US]; Prudential Tower Building, Boston, MA 02199 (US).
- (72) Inventors; and
(75) Inventors/Applicants (for US only): **LUO, Weifang** [US/US]; 1804 Cypress Drive, Danbury, CT 06811 (US). **SHELEKHIN, Alexander, B.** [US/US]; 4 High Valley Rd., Ridgefield, CT 06877 (US). **SYLVESTRE, Matthew** [US/US]; Unit 123, 229 Bacon Pond Road, Woodbury, CT 06798 (US).
- (74) Agents: **HANDELMAN, Joseph, H.** et al.; Ladas & Parry, 26 West 61st Street, New York, NY 10023 (US).
- (81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,

[Continued on next page]

(54) Title: BATTERY CATHODE



(57) Abstract: A primary alkaline (10) battery includes a cathode (12) having a cathode active material and carbon fibers, an anode (14), a separator (16) and an alkaline electrolyte. The carbon fibers have diameters less than about 250 nanometers.

WO 02/21615 A2

WO 02/21615 A2



LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,
MX, MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,
SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU,
ZA, ZW.

CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD,
TG).

Published:

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

(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
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,

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.

WO 02/21615

PCT/US01/27426

- 1 -

BATTERY CATHODE

The invention relates to batteries.

Batteries, such as primary alkaline batteries, are commonly used as energy sources. Generally, alkaline batteries include a cathode, an anode, a separator, and an electrolytic solution. The cathode can include, for example, manganese dioxide particles as the active material, graphite particles that enhance the conductivity of the cathode, and a binder. The anode may be, for example, a gel including zinc particles as the active material. The separator is disposed between the cathode and the anode. The electrolytic solution can be, for example, a hydroxide solution that is dispersed throughout the battery.

It is desirable for a primary alkaline battery to have a high discharge capacity. One factor that affects the discharge capacity is the quantity of manganese dioxide in the cathode. As a general rule, the more manganese dioxide in the cathode, the higher the discharge capacity of the battery. But the cathode must also include a sufficient quantity of graphite particles for adequate conductivity. Thus, the quantity of manganese dioxide that can be included in the cathode is limited in part by the quantity of graphite particles required for adequate conductivity.

The invention relates to using carbon fibers in the cathode of primary alkaline batteries. The carbon fibers, particularly after heat treatment, generally have higher electrical conductivity than graphite or carbon particles. As a result, cathodes with carbon fibers typically have higher conductivity than cathodes with graphite or carbon particles. Furthermore, because of their enhanced conductivity and fibrous morphology, less carbon fibers are needed in the cathode in order to provide the cathode with sufficient conductivity for effective battery performance. Consequently, more cathode active material can be added to the cathode, thereby increasing the capacity and high power performance of the battery.

The carbon fibers generally have high surface areas and high surface energies. These properties can provide the fibers with good wicking action to draw the electrolytic solution into the pores of the cathode. More electrolyte in the cathode, e.g., due to good wicking, generally improves mass transfer in the cathode and improves the performance of the battery. The fibrous morphology of the fibers can also act as a reinforcing medium to mechanically strengthen the cathode.

WO 02/21615

PCT/US01/27426

- 2 -

Moreover, the carbon fibers can be produced inexpensively, which lowers the cost of producing the batteries.

In one aspect, the invention features a primary alkaline battery including a cathode having a cathode active material and carbon fibers, an anode, 5 e.g., one having zinc as an anode active material, a separator, and an alkaline electrolyte.

Embodiments may include one or more of the following features.

The cathode can include less than about 5% of carbon fibers by weight, e.g., less than about 4%, about 3%, and about 2% of carbon fibers by 10 weight. The battery can include between about 1% and about 5%, e.g., between about 2% and about 3%, of carbon fibers by weight. The cathode can include greater than about 86%, e.g., greater than about 88%, about 90%, and about 92%, of cathode active material, e.g., manganese dioxide, by weight.

The carbon fibers can have a diameter less than about 250 15 nanometers, e.g., about 60 nanometers and about 100 nanometers, and less than about 60 nanometers.

The carbon fibers can be heat treated, e.g., at a temperature greater than about 2000°C, e.g., between about 2600°C and about 3100°C.

The carbon fibers can have a length less than about 2×10^5 20 nanometers, e.g., between about 500 nanometers and about 200,000 nanometers such as between about 70,000 nanometers and about 100,000 nanometers.

The carbon fibers can include between about 1 and about 500 layers of graphite, e.g., between about 40 and about 100 layers of graphite.

The carbon fibers can have an external surface area between about 25 $10\text{m}^2/\text{g}$ and about $50\text{m}^2/\text{g}$, and a surface energy between about 50 mJ/m^2 and about 300 mJ/m^2 .

The carbon fibers can have a graphitic index of less than about 85%.

The carbon fibers can have a length equal to or greater than an average particle size of the cathode active material.

The cathode can further include a surfactant, e.g., polyvinyl alcohol 30 (PVA), ethylenevinyl alcohol (EVOH), and polyvinylbutyrol.

In another aspect, the invention features primary alkaline battery

WO 02/21615

PCT/US01/27426

- 3 -

having a cathode including manganese dioxide and a heat-treated carbon material having a diameter less than about 250 nanometers, an anode, a separator, and an alkaline electrolyte.

- 5 The cathode can include between about 1% and about 5%, e.g., between about 2% and about 3%, of carbon fibers by weight. The cathode can have an electrical conductivity at least 3 times greater than a cathode having about 6% of graphite.

- 10 As used herein, "fiber" refers to an elongated structure generally having a small circumference or width in proportion to a length or height. A fiber can have a substantially circular or substantially non-circular cross section and/or a smooth or rough, irregular surface. A fiber can extend generally linearly or crookedly. Examples of a fiber include a thread, a filament, and a whisker.

As used herein, "diameter" means average diameter; and "length" means average length.

- 15 Other features, objects, and advantages of the invention will be apparent from the drawings, description, and claims.

The Figure is a side-sectional view of a battery.

- Referring to the Figure, battery 10 includes a cathode 12, an anode 14, a separator 16, and a cylindrical housing 18. Battery 10 also includes a current collector 20, a seal 22, and a negative metal top cap 24, which serves as the negative terminal for the battery. Cathode 12 is in contact with housing 18, and the positive terminal of battery 10 is at the opposite end of battery 10 from the negative terminal. An electrolytic solution is dispersed throughout battery 10. Battery 10 can be, for example, a AA, AAA, AAAA, C, or D battery.

- 25 Cathode 12 includes manganese dioxide, carbon fibers, and a binder.

- The manganese dioxide can be electrolytically-synthesized MnO_2 (EMD), or chemically-synthesized MnO_2 (CMD), or a blend of EMD and CMD. Distributors of manganese dioxides include Kerr McGee, Co. (Trona D), Chem Metals, Co., Tosoh, Delta Manganese, Mitsui Chemicals and JMC. Preferably, the manganese dioxide is EMD having a high power coefficient, as described in U.S. Application No. 09/563,447, filed May 1, 2000, hereby incorporated by reference in its entirety. Generally, cathode 12 may include between about 86% and about 92%,

WO 02/21615

PCT/US01/27426

- 4 -

preferably between about 88% and about 91%, and more preferably between about 89% and about 91%, of manganese dioxide by weight.

The carbon fibers are graphitic fibers made of multiple layers of graphite. Preferably, the carbon fibers contain about 1 to about 500 layers of graphite, more preferably about 40 to about 100 layers of graphite. The electrical conductivity of the fibers generally increases as the number of graphite layers in the fibers decreases. Thus, cathodes with fibers having a low number of layers typically have high conductivity compared to cathodes with fibers having a relatively high number of graphite layers. Preferably, the carbon fibers have a graphitic index of greater than about 50%, e.g., between about 50% and about 85%, e.g., about 75%. The graphitic index, a measure of the degree of graphitization of the fibers, is defined as $gi = (.3440 - D\text{-spacing}) / (.3440 - .3354)$, where D-spacing is the measured D-spacing of the carbon fibers in nanometers. The carbon fibers can include small amounts, e.g., less than 60 ppm, of other materials, such as, for example, iron, cobalt, and nickel.

The carbon fibers are available under the trademark PYROGRAF-III™ from Applied Sciences, Inc. (Cedarville, OH). Methods of making carbon fibers are described in U.S. Patent No. 5,594,060 and references cited therein, all of which are incorporated by reference in their entirety.

The carbon fibers preferably have diameters less than about 250 nanometers, more preferably from about 60 to about 200 nanometers, and most preferably from about 60 to about 100 nanometers. The length of the fibers is generally at least as long as the size of the manganese dioxide particles. For example, the fibers can be about 500 nanometers to about 200,000 nanometers long.

Preferably, the carbon fibers are heat treated before they are incorporated into the cathode. Heat treating the fibers at about 2600-3100°C, e.g., at about 2900-3000°C, generally increases the electrical conductivity of the fibers and the conductivity of the cathode, when the fibers are later incorporated therein. It is believed that when the fibers are synthesized, a poorly conductive overcoat or layer of carbon is formed on the surface of the fibers. Heat treating the fibers converts the carbon layer to graphite to improve the conductivity of the fibers.

The heat-treated carbon fibers can enhance the performance of battery

WO 02/21615

PCT/US01/27426

- 5 -

10 by lowering the percolation threshold of the cathode. The percolation threshold is the amount of material, here carbon fibers, that is preferably added to the cathode to provide the cathode with sufficient conductivity to be effectively used in battery 10. Without wishing to be bound to any theories, it is believed that the fibrous structure of the carbon fibers allow the fibers to stretch among the manganese dioxide particles, thereby increasing the contact between the fibers and the cathode active material and more effectively increasing the conductivity of the cathode. Thus, it is possible to add less carbon fiber (an inert material) while maintaining a desired electrical conductivity of the cathode.

10 Accordingly, while some batteries preferably have between about 5-7% by weight of carbon particles, cathode 12 may include less than 5% of carbon fibers by weight, for example, less than 4%, or less than 3%, or less than 2% by weight of carbon fibers. Preferably, cathode 12 includes between about 1% and about 5% of carbon fibers by weight, more preferably between about 2% and about 15 3% by weight.

The volume "freed up" by reducing the amount of carbon in the cathode can be filled with manganese dioxide to increase the capacity of battery 10. Moreover, because the carbon fibers typically have different densities than the cathode active material, e.g., manganese dioxide, reducing the amount of the carbon fibers can sometimes allow more than a 1:1 amount of cathode active material to be replaced into the cathode.

As features of their fibrous structure or morphology, the carbon fibers have high surface areas and high surface energies. Generally, as the diameter of the fibers decreases, the surface energy of the fibers increases. In certain embodiments, the fibers can have an external surface area from about 10 m²/g to about 50 m²/g, and a surface energy from 50 mJ/m² to about 300 mJ/m², e.g., about 100 mJ/m². It is believed that the high surface areas and energies of the fibers increase the hydrophilicity of the fibers. Increased hydrophilicity of the fibers provides the cathode with enhanced wicking action to improve the rate at which the electrolytic solution is sorbed into the cathode and the amount of electrolyte sorbed to the cathode. Increased electrolyte concentration in the cathode generally improves mass transfer within the pores of the cathode and improves performance of the battery.

WO 02/21615

PCT/US01/27426

- 6 -

To further increase the hydrophilicity of the fibers, a surfactant may be added to the fibers. Examples of surfactants include, e.g., polyvinyl alcohol (PVA), ethylene-vinyl alcohol (EVOH), and polyvinylbutyrol.

5 The fibrous structure of the carbon fibers also mechanically reinforces the cathode. Generally, the strength of the cathode increases after the carbon fibers are incorporated into the cathode.

Examples of binders include polyethylene powders, polyacrylamides, Portland cement and fluorocarbon resins, such as polyvinylidene fluoride (PVDF) and polytetrafluoroethylene (PTFE). An example of polyethylene binder is sold
10 under the tradename Coathylene HA-1681 (available from Hoescht). The cathode may include, for example, between 0.1 percent to about 1 percent of binder by weight.

Cathode 12 can include other additives. Examples of these additives are disclosed, for example, in U.S. Patent No. 5,342,712, which is hereby
15 incorporated by reference. Cathode 12 may include, for example, from about 0.2 weight percent to about 2 percent TiO_2 weight.

The electrolyte solution also is dispersed through cathode 12, and the weight percentages provided above and below are determined after the electrolyte solution has been dispersed.

20 Anode 14 can be formed of any of the standard zinc materials used in battery anodes. For example, anode 14 can be a zinc gel that includes zinc metal particles, a gelling agent, and minor amounts of additives, such as gassing inhibitor. In addition, a portion of the electrolyte solution is dispersed throughout the anode.

The zinc particles can be any of the zinc particles conventionally used
25 in gel anodes. Examples of zinc particles include those described in U.S.S.N. 08/905,254, U.S.S.N. 09/115,867, and U.S.S.N. 09/156,915, which are assigned to the assignee in the present application and are hereby incorporated by reference. The anode may include, for example, between 67% and 71% of zinc particles by weight.

30 Examples of gelling agents include polyacrylic acids, grafted starch materials, salts of polyacrylic acids, polyacrylates, carboxymethylcellulose or combinations thereof. Examples of such polyacrylic acids are Carbopol 940 and

WO 02/21615

PCT/US01/27426

- 7 -

934 (available from B.F. Goodrich) and Polygel 4P (available from 3V), and an example of a grafted starch material is Waterlock A221 (available from Grain Processing Corporation, Muscatine, IA). An example of a salt of a polyacrylic acid is Alcosorb G1 (available from Ciba Specialties). The anode may include, for
5 example, from 0.1 percent to about 1 percent gelling agent by weight.

Gassing inhibitors can be inorganic materials, such as bismuth, tin, lead and indium. Alternatively, gassing inhibitors can be organic compounds, such as phosphate esters, ionic surfactants or nonionic surfactants. Examples of ionic surfactants are disclosed in, for example, U.S. Patent No. 4,777,100, which is
10 hereby incorporated by reference.

Separator 16 can have any of the conventional designs for battery separators. In some embodiments, separator 16 can be formed of two layers of non-woven, non-membrane material with one layer being disposed along a surface of the other. To minimize the volume of separator 16 while providing an efficient
15 battery, each layer of non-woven, non-membrane material can have a basic weight of about 54 grams per square meter, a thickness of about 5.4 mils when dry and a thickness of about 10 mils when wet. In these embodiments, the separator preferably does not include a layer of membrane material or a layer of adhesive between the non-woven, non-membrane layers. Generally, the layers can be
20 substantially devoid of fillers, such as inorganic particles.

In other embodiments, separator 16 includes an outer layer of cellophane with a layer of non-woven material. The separator also includes an additional layer of non-woven material. The cellophane layer can be adjacent cathode 12 or the anode. Preferably, the non-woven material contains from about 78
25 weight percent to about 82 weight percent PVA and from about 18 weight percent to about 22 weight percent rayon with a trace of surfactant. Such non-woven materials are available from PDM under the tradename PA25.

The electrolytic solution dispersed throughout battery 10 can be any of the conventional electrolytic solutions used in batteries. Typically, the
30 electrolytic solution is an aqueous hydroxide solution. Such aqueous hydroxide solutions include potassium hydroxide solutions including, for example, between 33 and 38 by weight percent potassium hydroxide, and sodium hydroxide solutions.

WO 02/21615

PCT/US01/27426

- 8 -

The electrolyte can also include about 2 by weight percent zinc oxide.

Housing 18 can be any conventional housing commonly used in primary alkaline batteries. The housing typically includes an inner metal wall and an outer electrically non-conductive material such as heat shrinkable plastic.

- 5 Optionally, a layer of conductive material can be disposed between the inner wall and the cathode 12. This layer may be disposed along the inner surface of wall, along the circumference of cathode 12 or both. This conductive layer can be formed, for example, of a carbonaceous material. Such materials include LB 1000 (Timeal), Eccocoat 257 (W.R. Grace & Co.), Electrodag 109 (Acheson Colloids
10 Co.), Electrodag 112 (Acheson) and EB0005 (Acheson). Methods of applying the conductive layer are disclosed in, for example, Canadian Patent No. 1,263,697, which is hereby incorporated by reference.

Current collector 20 is made from a suitable metal, such as brass.

Seal 22 can be made, for example, of nylon.

- 15 The following example is for illustrative purposes only and is not intended as limiting.

Example

An example of battery 10 (AA) was prepared according to the following procedure.

- 20 The cathode included about 10.35 grams of manganese dioxide (Kerr McGee), 0.345 grams (3% by weight) of carbon fibers (Applied Sciences), about 0.65 g of 9N KOH solution, and about 0.3 weight percent of coathylene HLA-1681. The anode included about 4.5 grams of zinc particles, about 3.4 grams of 36% KOH, about 1260 ppm surfactant (RM 510, Rhone Poulenc) relative to zinc, about
25 1.96 gram 9N KOH (with 2% dissolved ZnO), and about 1.6 weight percent total gelling agent (Carbopol 940 and A221).

- The separator can be formed of one layer or two layers of non-woven, non-membrane material with one layer being disposed along a surface of the other. To minimize the volume of separator, each layer of non-woven,
30 non-membrane material had a basic weight of about 54 grams per square meter, a thickness of about 5.4 mils when dry and a thickness of about 10 mils when wet. The anode also included about 3.17 grams of an aqueous potassium hydroxide

WO 02/21615

PCT/US01/27426

- 9 -

containing 2% dissolved ZnO (about 35.5 weight percent potassium hydroxide) solution disposed in the cathode and anode as indicated above with the remainder in the separator layer. A thin coating of EB005 (Acheson) was disposed between the outer wall of the battery and the outer periphery of the cathode.

- 5 Other embodiments are contemplated. For example, the carbon fibers described above can be applied to fuel cells and other types of batteries such as metal-air batteries and air recovery batteries.

WO 02/21615

PCT/US01/27426

- 10 -

CLAIMS

1. A primary alkaline battery, comprising:
a cathode comprising a cathode active material and carbon fibers;
an anode;
5 a separator; and
an alkaline electrolyte.
2. The battery of claim 1, wherein the cathode comprises less than about 5% of carbon fibers by weight.
3. The battery of claim 1, wherein the cathode comprises less than about 10 4% of carbon fibers by weight.
4. The battery of claim 1, wherein the cathode comprises less than about 3% of carbon fibers by weight.
5. The battery of claim 1, wherein the cathode comprises less than about 2% of carbon fibers by weight.
- 15 6. The battery of claim 1, wherein the cathode comprises between about 1% and about 5% of carbon fibers by weight.
7. The battery of claim 1, wherein the cathode comprises between about 2% and about 3% of carbon fibers by weight.
8. The battery of claim 1, wherein the cathode active material comprises 20 manganese dioxide.
9. The battery of claim 1, wherein the cathode comprises greater than about 86% of cathode active material by weight.
10. The battery of claim 1, wherein the cathode comprises greater than about 88% of cathode active material by weight.
- 25 11. The battery of claim 1, wherein the cathode comprises greater than about 90% of cathode active material by weight.
12. The battery of claim 1, wherein the cathode comprises greater than about 92% of cathode active material by weight.
13. The battery of claim 1, wherein the carbon fibers have a diameter 30 less than about 250 nanometers.
14. The battery of claim 1, wherein the carbon fibers have a diameter between about 60 nanometers and about 100 nanometers.

WO 02/21615

PCT/US01/27426

- 11 -

15. The battery of claim 1, wherein the carbon fibers have a diameter less than about 60 nanometers.
16. The battery of claim 1, wherein the carbon fibers have been heat treated.
- 5 17. The battery of claim 16, wherein the carbon fibers have been heat treated at a temperature greater than about 2000°C.
18. The battery claim 16, wherein the carbon fibers have been heated treated at a temperature between about 2600°C and about 3100°C.
19. The battery of claim 1, wherein the carbon fibers have a length less
- 10 than about 2×10^3 nanometers.
20. The battery of claim 1, wherein the carbon fibers have a length between about 500 nanometers and about 200,000 nanometers.
21. The battery of claim 1, wherein the carbon fibers have a length between about 70,000 nanometers and about 100,000 nanometers.
- 15 22. The battery of claim 1, wherein the carbon fibers comprise between about 1 and about 500 layers of graphite.
23. The battery of claim 22, wherein the carbon fibers comprise between about 40 and about 100 layers of graphite.
24. The battery of claim 1, wherein the carbon fibers have an external
- 20 surface area between about $10 \text{ m}^2/\text{g}$ and about $50 \text{ m}^2/\text{g}$.
25. The battery of claim 1, wherein the carbon fibers have a surface energy between about 50 mJ/m^2 and about 300 mJ/m^2 .
26. The battery of claim 1, wherein the carbon fibers have a graphitic index of less than about 85%.
- 25 27. The battery of claim 1, wherein the carbon fibers have a length equal to or greater than an average particle size of the cathode active material.
28. The battery of claim 1, wherein the cathode further comprises a surfactant.
29. The battery of claim 28, wherein the surfactant is selected from a
- 30 group consisting of polyvinyl alcohol, ethylene-vinyl alcohol, and polyvinylbutyrol.
30. The battery of claim 1, wherein the anode comprises zinc as an anode active material.

WO 02/21615

PCT/US01/27426

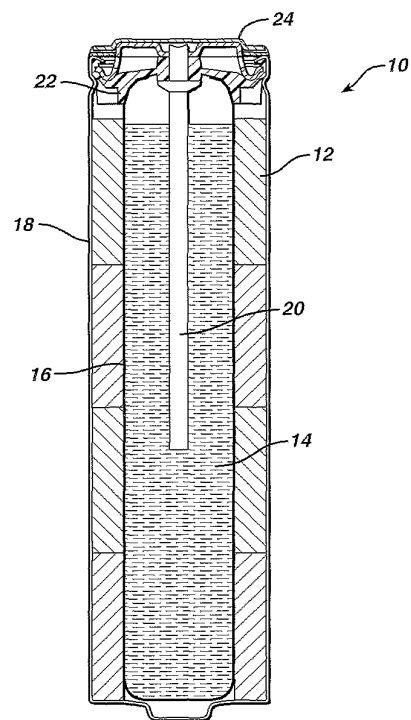
- 12 -

31. A primary alkaline battery, comprising:
a cathode comprising manganese dioxide and a heat-treated carbon
material having a diameter less than about 250 nanometers;
an anode;
5 a separator; and
an alkaline electrolyte.
32. The battery of claim 31, wherein the cathode comprises between
about 1% and about 5% of carbon fibers by weight.
33. The battery of claim 31, wherein the cathode comprises between
10 about 2% and about 3% of carbon fibers by weight.
34. The battery of claim 31, wherein the cathode has an electrical
conductivity at least 3 times greater than a cathode having about 6% of graphite.

WO 02/21615

PCT/US01/27426

1/1

**Figure**

【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
14 March 2002 (14.03.2002)

PCT

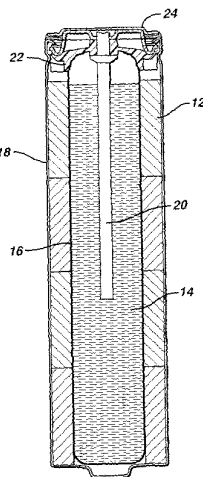
(10) International Publication Number
WO 02/21615 A3

- (51) International Patent Classification: H01M 4/62, 4/06 (71) Applicant (for all designated States except US): THE GILLETTE COMPANY [US/US]; Prudential Tower Building, Boston, MA 02199 (US).
- (21) International Application Number: PCT/US01/27426
- (22) International Filing Date: 5 September 2001 (05.09.2001) (72) Inventors; and (75) Inventors/Applicants (for US only): LUO, Weifang [US/US]; 1804 Cypress Drive, Danbury, CT 06811 (US); SHELEKHIN, Alexander, B. [US/US]; 4 High Valley Rd., Ridgefield, CT 06877 (US); SYLVESTRE, Matthew [US/US]; Unit 123, 229 Bacon Pond Road, Woodbury, CT 06798 (US).
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data: 09/658,042 7 September 2000 (07.09.2000) US (74) Agents: HANDELMAN, Joseph, H. et al.; Ladas & Parry, 26 West 61st Street, New York, NY 10023 (US).
- (63) Related by continuation (CON) or continuation-in-part (CIP) to earlier application: US 09/658,042 (CON) Filed on 7 September 2001 (07.09.2001) (81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, [Continued on next page]

(54) Title: BATTERY CATHODE COMPRISING CARBON FIBERS



WO 02/21615 A3



(57) Abstract: A primary alkaline (10) battery includes a cathode (12) having a cathode active material and carbon fibers, an anode (14), a separator (16) and an alkaline electrolyte. The carbon fibers have diameters less than about 250 nanometers.

WO 02/21615 A3



LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,
MX, MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,
SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU,
ZA, ZW.

Published:

— with international search report

(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
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, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD,
TG).

(88) Date of publication of the international search report:
6 June 2002

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		Inter. Application No. PCT/US 01/27426
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 H01M4/62 H01M4/06 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) EPO-Internal, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 962 997 A (HYPERION CATALYSIS INT) 8 December 1999 (1999-12-08) paragraphs '0008!', '0015!', '0017!', '0018!', '0027!', '0029!', '0041!' table 2 ---	1-3, 6, 8, 13, 14, 16, 19-22, 30-32, 34
X	US 5 879 836 A (IKEDA HIROHARU ET AL) 9 March 1999 (1999-03-09) column 2, line 27-29 column 3, line 5, 6, 62-67 column 5, line 34-37, 44-48 column 6, line 16, 17 --- ---	1, 8, 13-16, 19-22, 27, 31
-/-		
☒ 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 *T* 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 *Z* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 8 March 2002		Date of mailing of the international search report 15/03/2002
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5516 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-5016		Authorized officer Reich, C

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/US 01/27426

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 300 371 A (TOMANTSCHGER KLAUS ET AL) 5 April 1994 (1994-04-05) claims 26,29,43 ----	1-8,30
X	GB 1 360 589 A (UNION CARBIDE CORP) 17 July 1974 (1974-07-17) page 1, line 14-17 page 2, line 62-64 page 4, line 5 page 6, line 74 ----	1,8, 28-30
A	US 5 451 476 A (JOSEFOWICZ JACK Y) 19 September 1995 (1995-09-19) the whole document ----	1-34
A	WO 00 11739 A (URRY LEWIS F ;EVEREADY BATTERY INC (US)) 2 March 2000 (2000-03-02) page 6, line 1-13 -----	1-34

1

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/US 01/27426

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0962997 A	08-12-1999	EP 0962997 A1	08-12-1999
		AT 190679 T	15-04-2000
		AU 653500 B2	06-10-1994
		AU 6533390 A	28-04-1991
		BR 9007697 A	21-07-1992
		CA 2066199 A1	29-03-1991
		DE 69033486 D1	20-04-2000
		DE 69033486 T2	24-08-2000
		DK 494954 T3	05-06-2000
		EP 0494954 A1	22-07-1992
		ES 2142792 T3	01-05-2000
		IL 95832 A	14-11-1996
		JP 2916254 B2	05-07-1999
		JP 5502481 T	28-04-1993
		KR 158707 B1	01-12-1998
		WO 9105089 A1	18-04-1991
		US 5456897 A	10-10-1995
		US 5726116 A	10-03-1998
		ZA 9007803 A	31-07-1991
		US 5110693 A	05-05-1992
		US 6248478 B1	19-06-2001
US 5879836 A	09-03-1999	JP 7085860 A	31-03-1995
		AU 684310 B2	11-12-1997
		AU 7724694 A	27-03-1995
		CA 2171478 A1	16-03-1995
		EP 0786154 A1	30-07-1997
		JP 9502566 T	11-03-1997
US 5300371 A	05-04-1994	WO 9507551 A1	16-03-1995
		US 5108852 A	28-04-1992
		US 5204195 A	20-04-1993
		AT 188577 T	15-01-2000
		AU 676276 B2	06-03-1997
		AU 6152294 A	08-11-1994
		BR 9406476 A	23-01-1996
		CA 2157174 A1	27-10-1994
		WO 9424718 A1	27-10-1994
		CN 1109641 A ,B	04-10-1995
		DE 69422509 D1	10-02-2000
		DE 69422509 T2	31-08-2000
		EP 0695465 A1	07-02-1996
		ES 2145130 T3	01-07-2000
		FI 954995 A	19-10-1995
		HU 77304 A2	30-03-1998
		JP 8508847 T	17-09-1996
		NZ 262079 A	20-12-1996
		RU 2126193 C1	10-02-1999
		AU 4469293 A	21-10-1993
		AU 640707 B2	02-09-1993
		AU 6632590 A	03-09-1991
		WO 9112635 A2	22-08-1991
		DE 520990 T1	16-03-1995
		EP 0520990 A1	07-01-1993
		ES 2055676 T1	01-09-1994
		SG 47732 A1	17-04-1998
		US 5346783 A	13-09-1994
		US 5336571 A	09-08-1994

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1998)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
 Information on patent family members

 Inter- national Application No
 PCT/US 01/27426

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
GB 1360589	A	17-07-1974	AU	470129 B	27-06-1974
			AU	5049172 A	27-06-1974
			BE	793374 A1	27-06-1973
			CA	998429 A1	12-10-1976
			DE	2262935 A1	13-12-1973
			FR	2166105 A1	10-08-1973
			IT	974315 B	20-06-1974
			JP	48077330 A	17-10-1973
			US	3945847 A	23-03-1976
US 5451476	A	19-09-1995	WO	9413024 A1	09-06-1994
WO 0011739	A	02-03-2000	WO	0011739 A1	02-03-2000
			AU	7172998 A	14-03-2000
			EP	1080507 A1	07-03-2001

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,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,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,PH,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VN,YU,ZA,ZW

(72)発明者 ウェイファング、ルオ

アメリカ合衆国コネチカット州、ダンバリー、サイプレス、ドライブ、1804

(72)発明者 アレキサンダー、ビー・シェレキン

アメリカ合衆国コネチカット州、リッジフィールド、ハイ、バレー、ロード、4

(72)発明者 マシュー、シルベスター

アメリカ合衆国コネチカット州、ウッドバリー、ベーコン、ポンド、ロード、229、ユニット、123

Fターム(参考) 5H024 AA03 AA14 BB01 CC02 CC14 DD15 DD17 EE03 EE09 FF09

HH00 HH01 HH13

5H050 AA02 AA19 BA04 CA05 CB13 DA09 DA10 EA10 EA21 FA16

GA02 HA00 HA01 HA04 HA05 HA07 HA14