

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年9月19日(19.09.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/190570 A1

(51) 国際特許分類:

H01M 12/08 (2006.01) H01M 50/449 (2021.01)
H01M 4/86 (2006.01) H01M 50/454 (2021.01)
H01M 4/90 (2006.01) H01M 50/457 (2021.01)
H01M 50/44 (2021.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/008596

(22) 国際出願日: 2024年3月6日(06.03.2024)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2023-041058 2023年3月15日(15.03.2023) JP

(71) 出願人: F D K株式会社(FDK CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1088212 東京都港区港南一丁目
6番41号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 西 実紀(NISHI, Minori); 〒1088212 東
京都港区港南一丁目6番41号 F D K株

式会社内 Tokyo (JP). 梶原 剛史(KAJIWARA,
Takeshi); 〒1088212 東京都港区港南一丁目6番
41号 F D K株式会社内 Tokyo (JP). 卯野木
昇平(UNOKI, Shohei); 〒1088212 東京都港区港
南一丁目6番41号 F D K株式会社内 Tokyo
(JP). 遠藤 賢大(ENDO, Takahiro); 〒1088212
東京都港区港南一丁目6番41号 F D K株
式会社内 Tokyo (JP). 安岡 茂和(YASUOKA,
Shigekazu); 〒1088212 東京都港区港南一丁目
6番41号 F D K株式会社内 Tokyo (JP).

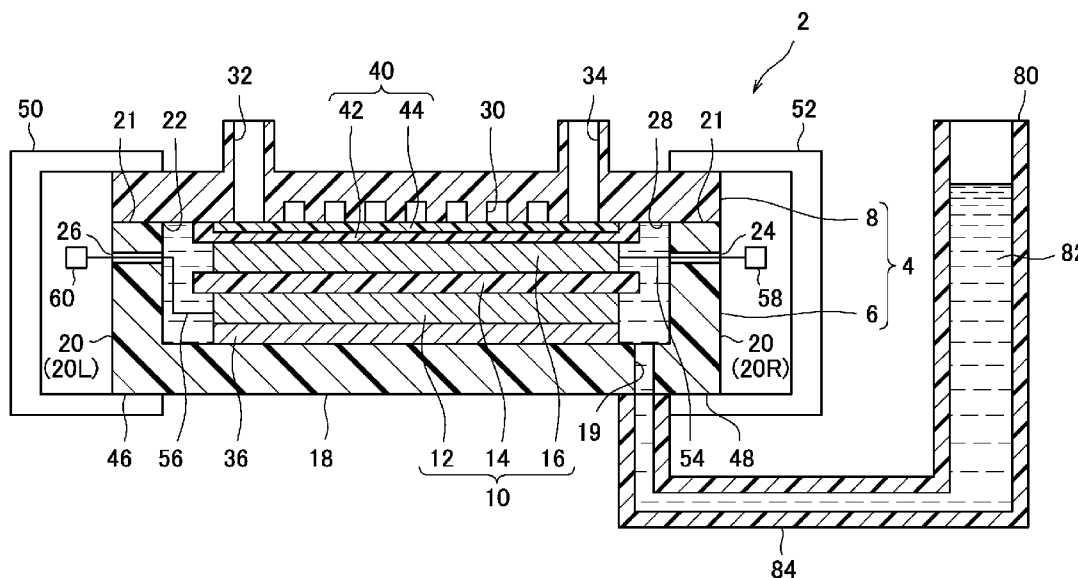
(74) 代理人: 弁理士法人 相原国際知財事務所
(AIHARA & PARTNERS PATENT ATTORNEY
CORPORATION); 〒1050004 東京都港区新橋
五丁目8番1号 百楽ビル5階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,

(54) Title: AIR SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 空気二次電池

[図1]



(57) Abstract: A battery 2 comprises a container 4 and an electrode group 10 accommodated in the container 4 together with an alkaline electrolytic solution 82. The electrode group 10 includes a negative electrode 12 and an air electrode 16 layered with a separator 14 interposed therebetween. The air electrode 16 includes a core body and an air electrode mixture. The air electrode mixture includes an oxygen catalyst and a manganese compound. The separator is a composite of a fine porous film and a non-woven fabric attached in the thickness direction.



WO 2024/190570 A1

CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 電池 2 は、容器 4 と、容器 4 内にアルカリ電解液 8 2 とともに収容された電極群 1 0 と、を備えており、電極群 1 0 は、セパレータ 1 4 を介して重ね合わされた空気極 1 6 及び負極 1 2 を含んでおり、空気極 1 6 は、芯体と、空気極合剤とを含んでおり、この空気極合剤は、酸素触媒と、マンガン化合物とを含んでおり、セパレータは、微多孔膜と、不織布とを厚さ方向に合わせた複合体である。

明 細 書

発明の名称： 空気二次電池

技術分野

[0001] 本発明は、空気二次電池に関する。

背景技術

[0002] 近年、大気中の酸素を正極活物質とする空気電池が、エネルギー密度が高く、小型、軽量化が容易であること等の理由から注目を集めている。このような空気電池においては、亜鉛空気一次電池が補聴器用の電源として実用化されている。

[0003] また、充電が可能な空気電池として、負極用金属に、Li、Zn、Al、Mgなどを用いる空気二次電池の研究がなされており、このような空気二次電池は、リチウムイオン二次電池のエネルギー密度を超える可能性がある新しい二次電池として期待されている。

[0004] このような空気二次電池の一種として、電解液にアルカリ性水溶液（以下、アルカリ電解液とも表記する）を用い、負極活物質に水素を用いる空気水素二次電池が知られている（例えば、特許文献1参照）。特許文献1に代表されるような空気水素二次電池は、負極用金属として水素吸蔵合金を用いているが、空気水素二次電池における負極活物質は、上記した水素吸蔵合金に吸蔵及び放出される水素であるので、電池における充放電の際の化学反応（以下、電池反応とも表記する）にともない水素吸蔵合金自体の溶解析出反応は起こらない。このため、空気水素二次電池は、負極用金属が樹枝状に析出するいわゆるデンドライト成長による内部短絡の発生やシェイプチェンジによる電池容量の低下といった問題が起こらないメリットを有している。

[0005] 上記の空気水素二次電池のようにアルカリ電解液を用いる空気二次電池では、正極（以下、空気極とも表記する）において以下に示すような充放電反応が起こる。

[0006] 充電（酸素発生反応）： $4\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \cdots$ (I)

放電（酸素還元反応）： $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^- \cdots$ (II)

[0007] 反応式 (I) で示すように、空気二次電池は、充電時に空気極で酸素が発生する。この酸素は、空気極内部の空隙を通過して、空気極における大気に開放されている部分から大気中に放出される。一方、放電時は、大気中から取り込まれた酸素が反応式 (II) で表されるように還元されて水酸化物イオンが生成される。

[0008] 上記した反応式 (I)、(II) に示される空気極における反応は、過電圧が比較的高い。空気二次電池においては、エネルギー効率の向上や高出力化を図るため、空気極の充放電反応における過電圧を低減することが望まれている。上記した空気二次電池の正極である空気極としては、上記した充放電反応を促進させるために酸素発生と酸素還元の両方に対して優れた活性を有する触媒が必要とされている。そこで、空気極に用いられる触媒となる材料に関しては、過電圧の低減に有効な材料の検討がなされている。そのような過電圧の低減に有効な材料としては、種々の金属酸化物が有望である。そのような金属酸化物のなかでも、パイロクロア型のビスマスルテニウム酸化物は、充電反応においても放電反応においても過電圧を低減することができるのと同時に、電位窓が広く安定であり、高い充放電サイクル耐性を有する酸素還元及び酸素発生の「2元機能」を有しているため、空気極用触媒として特に有効であると考えられている。

[0009] 上記したビスマスルテニウム酸化物は、例えば、硝酸ビスマス及び塩化ルテニウムを出発原料とする共沈法により前駆体を生成し、その後、この前駆体を焼成する製造方法により製造される。

[0010] ところで、上記したビスマスルテニウム酸化物は、その製造過程で副生成物が形成される。この副生成物が混入した触媒を用いて空気極を作成し、当該空気極を備えた空気水素二次電池について充放電を行うと、ビスマスルテニウム酸化物自体は溶解析出反応を起こさないものの、上記した副生成物由来のビスマスやルテニウムが溶出し、アルカリ電解液に溶解する。アルカリ電解液に溶解したビスマスやルテニウムのうち、負極付近に存在するビスマ

スルテニウムは負極電位によって負極表面に析出する。そして、電池における充放電の際の化学反応にともない、副生成物由来の金属成分（ビスマスルテニウム）の溶解析出反応が繰り返され、負極上でこの金属成分が樹枝状に析出するいわゆるデンドライト成長をする。このように金属成分がデンドライト成長すると、当該金属成分はセパレータ中に伸びていき、最終的にはセパレータを突き抜けて正極に到達してしまう。その結果、内部短絡を発生させるという問題が生じる。このように内部短絡が発生すると、電池内部では、正極及び負極の間で、電解質を介したイオン伝導性だけでなく、電子伝導性が存在することになる。電子伝導性が存在する場合、電池は自己放電を起こしていることになる。金属成分のデンドライト成長は、充放電のサイクルにともない増加するので、充放電サイクルが進行すると自己放電量も増える。その結果、比較的少ないサイクル数で電池の放電容量の低下が起こり、早期に電池の寿命が尽きてしまいサイクル特性が低下する。

[0011] このようなサイクル特性の低下を防ぐため、例えば、特許文献2に示されるような、ビスマスルテニウム酸化物に対して酸処理を施し、製造過程で生じる副生成物を除去する技術が開発されている。

先行技術文献

特許文献

[0012] 特許文献1：特許第6444205号公報

特許文献2：特開2019-179592号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0013] 上記したような酸処理を施すと、得られるビスマスルテニウム酸化物の粒子は凝集してしまい、比較的大きな塊となってしまう。そのため、凝集してしまっただビスマスルテニウム酸化物の粒子の塊を砕いて所定の粒子サイズまで解砕することが行われる。このような解砕の作業は、例えば、ビーズミル装置を用いて行われる。

[0014] ところで、凝集してしまったビスマスルテニウム酸化物の粒子の塊には酸処理で除去されずに残った副生成物を取り込まれていることがある。このように副生成物を内包した塊を解砕すると、新生面から副生成物が出出し、この出出した副生成物の影響による内部短絡が発生するおそれがある。つまり、酸処理を行うと後工程として解砕を行う必要があるため、酸処理のみでは内部短絡の抑制は十分に行えないという問題がある。このため、空気二次電池においては、酸処理を行ってもサイクル特性の向上が十分に図られていないのが現状である。

[0015] 本発明は、上記の事情に基づいてなされたものであり、その目的とするところは、酸素触媒の副生成物に起因するデンドライトによる内部短絡を抑制し、もってサイクル寿命特性に優れる空気二次電池を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0016] 上記目的を達成するために、本発明によれば、容器と、前記容器内にアルカリ電解液とともに収容された電極群と、を備えており、前記電極群は、セパレータを介して重ね合わされた空気極及び負極を含んでおり、前記空気極は、芯体と、空気極合剤とを含んでおり、前記空気極合剤は、酸素触媒と、マンガン化合物とを含んでおり、前記セパレータは、微多孔膜と、不織布とを厚さ方向に合わせた複合体である、空気二次電池が提供される。

発明の効果

[0017] 本発明に係る空気二次電池は、容器と、前記容器内にアルカリ電解液とともに収容された電極群と、を備えており、前記電極群は、セパレータを介して重ね合わされた空気極及び負極を含んでおり、前記空気極は、芯体と、空気極合剤とを含んでおり、前記空気極合剤は、酸素触媒と、マンガン化合物とを含んでおり、前記セパレータは、微多孔膜と、不織布とを厚さ方向に合わせた複合体である構成をとる。この構成により、微多孔膜の部分で酸素触媒の副生成物の金属成分のデンドライトが延びていくことを遮り、更に、マンガン化合物がアルカリ電解液中に溶出するとともにセパレータの微多孔膜の空気極側の部分に析出して微多孔膜の細孔を塞ぐため、酸素触媒の副生成

物の金属成分のデンドライトが空気極側に突き抜けることは抑制される。その結果、内部短絡は抑制されサイクル寿命特性が向上する。

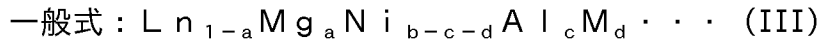
図面の簡単な説明

- [0018] [図1]一実施形態に係る空気水素二次電池を概略的に示した断面図である。
- [図2]充電後における休止の開始から10分後の開路電圧（OCV）である充電後OCVと充放電のサイクル数との関係を示したグラフである。
- [図3]空気極及び負極の間に位置するセパレータを構成する空気極側不織布、微多孔膜、及び負極側不織布について、元素分析を行った分析箇所を概略的に示した構成図である。
- [図4]実施例1に関し、図3で示した分析箇所におけるMn、Ru、及びBiの原子百分率からこれら元素の分布状態を示したグラフである。
- [図5]比較例1に関し、図3で示した分析箇所におけるRu、及びBiの原子百分率からこれら元素の分布状態を示したグラフである。

発明を実施するための形態

- [0019] 以下、一実施形態に係る空気二次電池用の空気極を含む空気水素二次電池（以下、電池とも表記する）2について図面を参照して説明する。
- [0020] 図1に示すように、電池2は、容器4と、この容器4の中にアルカリ電解液82とともに収容された電極群10とを備えている。
- [0021] 電極群10は、負極12と、空気極（正極）16とがセパレータ14を介して重ね合わされて形成されている。
- [0022] 負極12は、多孔質構造をなし多数の空孔を有する導電性の負極芯体と、前記した空孔内及び負極芯体の表面に担持された負極合剤とを含んでいる。上記したような負極芯体としては、例えば発泡ニッケルを用いることができる。
- [0023] 負極合剤は、負極活物質としての水素を吸蔵及び放出可能な水素吸蔵合金粒子の集合体である水素吸蔵合金粉末と、導電材と、結着剤とを含む。ここで、導電材としては、黒鉛の粉末、カーボンブラックの粉末等を用いることができる。

[0024] 水素吸蔵合金粒子を構成する水素吸蔵合金としては、特に限定されるものではないが、例えば、希土類-Mg-Ni系水素吸蔵合金を用いることが好ましい。この希土類-Mg-Ni系水素吸蔵合金の組成は自由に選択できるが、例えば、



で表されるものを用いることが好ましい。

[0025] ただし、一般式 (III) 中、 L_n は、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Sc、Y、Zr及びTiよりなる群から選ばれた少なくとも1種の元素を表し、Mは、V、Nb、Ta、Cr、Mo、Mn、Fe、Co、Ga、Zn、Sn、In、Cu、Si、P及びBよりなる群から選ばれた少なくとも1種の元素を表し、添字a、b、c、dは、それぞれ、 $0.01 \leq a \leq 0.30$ 、 $2.8 \leq b \leq 3.9$ 、 $0.05 \leq c \leq 0.30$ 、 $0 \leq d \leq 0.50$ の関係を満たす数を表す。

[0026] ここで、水素吸蔵合金粒子は、例えば以下のようにして得られる。

まず、所定の組成となるように金属原材料を計量して混合し、この混合物を不活性ガス雰囲気下にて、例えば、高周波誘導溶解炉で溶解した後、冷却してインゴットにする。得られたインゴットは、不活性ガス雰囲気下にて900~1200℃に加熱され、その温度で5~24時間保持する熱処理が施され均質化される。この後、インゴットを粉砕し、篩分けを行うことにより所望粒径の水素吸蔵合金粒子の集合体である水素吸蔵合金粉末を得る。

[0027] 結着剤としては、例えば、ポリアクリル酸ナトリウム、カルボキシメチルセルロース、スチレンブタジエンゴム等が用いられる。

[0028] ここで、負極12は、例えば以下のようにして製造することができる。

まず、水素吸蔵合金粒子の集合体である水素吸蔵合金粉末、導電材、結着剤及び水を混練して負極合剤ペーストを調製する。得られた負極合剤ペーストは負極芯体に充填され、その後、乾燥処理が施される。乾燥後、水素吸蔵合金粒子等が付着した負極芯体はロール圧延されて、単位体積当たりの合金

量を高められ、その後、裁断がなされ、これにより負極12が得られる。この負極12は、全体として板状をなしている。負極12に含まれる負極合剤層は、水素吸蔵合金の粒子、導電材の粒子等により形成されているので、粒子間に隙間があり、全体として多孔質構造をなしている。

[0029] 次に、空気極16は、導電性の空気極用芯体、及び前記した空気極用芯体に保持された空気極合剤（正極合剤）により形成された空気極合剤層（正極合剤層）を備えている。

[0030] 上記したような空気極用芯体としては、金属多孔体を用いることができる。この金属多孔体としては、発泡金属を用いることが好ましい。この発泡金属としては、発泡ニッケルを用いることが好ましい。また、上記した金属多孔体としては、ニッケルメッシュやニッケルの粉末を焼結させたニッケル焼結体を用いることもできる。

[0031] 空気極合剤は、酸素触媒、導電材、撥水剤、及びマンガ化合物を含む。更に、空気極合剤には、粘度調整材を添加することが好ましい。

[0032] 酸素触媒としては、酸化還元の二元機能を有するものを用いる。このような二元機能を有する触媒は、充電過程でも、放電過程でも電池の過電圧を低減させることに寄与する。このような酸素触媒としては、例えば、パイロクロア型のビスマスルテニウム酸化物を用いることが好ましい。このビスマスルテニウム酸化物は、酸素発生及び酸素還元二元機能を有している。

[0033] ビスマスルテニウム酸化物は、組成式が $\text{Bi}_{2-x}\text{Ru}_2\text{O}_{7-z}$ （ただし、 $0 \leq x \leq 1$ 、 z は $0 \leq z \leq 1$ の関係を満たしている。）で表されるパイロクロア型の結晶構造を有している。

[0034] 上記したようなパイロクロア型のビスマスルテニウム酸化物は、例えば、以下のようにして製造することができる。

[0035] $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 及び $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ を準備する。そして、モル比でRuが1.00に対し、Biが0.50以上0.80未満となるように、 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ と、 $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ とを計量する。計量された $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 及び $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ を所定の溶液の中に投

入し、攪拌して $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 及び $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の混合水溶液を調製する。このとき、所定の溶液としては、蒸留水、希硝酸水溶液等が挙げられ、これらの溶液の温度は、 60°C 以上、 90°C 以下とする。そして、この混合水溶液に、 1mol/L 以上、 3mol/L 以下の NaOH 水溶液を加えて前駆体を析出させる（共沈工程）。この前駆体が沈殿した後、当該混合水溶液を攪拌する。この攪拌操作は、酸素バブリングをともなって12時間～60時間行う。ここで、攪拌操作を行っている間、当該混合水溶液については、 pH が10～12となるように維持するとともに、温度が 60°C 以上、 90°C 以下になるように維持する。攪拌操作の終了後、混合水溶液を12時間～60時間静置する。静置した後、生じた沈殿物を吸引ろ過して回収する。回収された沈殿物は、 80°C 以上、 100°C 以下に保持して水分の一部を蒸発させてペーストを形成する。このペーストを蒸発皿に移し、 100°C 以上、 150°C 以下に加熱し、その状態で1時間以上、5時間以下保持して乾燥させ、ペーストの乾燥物を得る。得られたペーストの乾燥物を乳鉢に入れ、乳棒ですりつぶして粉碎し、前駆体の粉末を得る。

[0036] 次に、前駆体の粉末を、空気雰囲気下で 400°C 以上、 700°C 以下の温度に加熱し、0.5時間以上、4時間以下保持することにより熱処理を施す（焼成工程）。熱処理が終了した粉末は、 60°C 以上、 90°C 以下の蒸留水を用いて水洗された後、乾燥処理が施される。この乾燥処理は、水洗後の粉末を 60°C 以上、 130°C 以下で1時間以上、12時間以下保持することにより行われる。これにより、パイロクロア型のビスマスルテニウム酸化物（ $\text{Bi}_{2-x}\text{Ru}_2\text{O}_{7-z}$ ）が得られる。

[0037] 次に、得られたビスマスルテニウム酸化物を硝酸水溶液に浸漬させ、酸処理を施すことが好ましい。具体的には、以下の通りである。

[0038] まず、硝酸水溶液を準備する。ここで、硝酸水溶液の濃度は、 5mol/L 以下とすることが好ましい。硝酸水溶液の量は、ビスマスルテニウム酸化物1gに対して20mLの割合となる量を準備することが好ましい。硝酸水溶液の温度は、 20°C 以上、 25°C 以下に設定することが好ましい。

- [0039] そして、準備された硝酸水溶液の中に、ビスマスルテニウム酸化物を浸漬し、1時間以上、6時間以下攪拌する。所定時間攪拌した後、硝酸水溶液中からビスマスルテニウム酸化物を吸引濾過する。濾別されたビスマスルテニウム酸化物は、60℃以上、80℃以下に設定された蒸留水に投入され洗浄される。
- [0040] 洗浄されたビスマスルテニウム酸化物は、60℃以上、130℃以下で1時間以上、12時間以下保持され、乾燥処理が施される。
- [0041] 以上のようにして、酸処理が施されたビスマスルテニウム酸化物を得る。このように酸処理を施すことにより、ビスマスルテニウム酸化物の焼成工程で生じる副生成物を除去することができる。なお、酸処理に用いられる酸性水溶液は、硝酸水溶液に限定されるものではなく、硝酸水溶液の他に塩酸水溶液、硫酸水溶液を用いることができる。これら、塩酸水溶液及び硫酸水溶液においても、硝酸水溶液と同様に副生成物を除去できるという効果が得られる。
- [0042] ビスマスルテニウム酸化物は、上記のような酸処理の過程で細かい粒子が凝集して比較的大きな塊になってしまう。このため、所定の粒径のビスマスルテニウム酸化物粒子を得るために、凝集したビスマスルテニウム酸化物の塊を解砕する必要がある。
- [0043] 解砕の方法としては、特に限定されないが、例えば、湿式ビーズミル装置を用いて解砕処理を施すことが好ましい。湿式ビーズミル装置を用いて解砕処理を施す場合の手順としては、まず、酸処理後のビスマスルテニウム酸化物にイオン交換水及び分散剤を添加して攪拌し、分散液を作製する。次いで、この分散液を、ポンプを用いて所定の流量で湿式ビーズミル装置の解砕室内に送液する。この解砕室内には、所定の直径、例えば、直径0.1mmのジルコニア製のビーズが投入されている。そして、解砕室内の攪拌機構を所定の速度で駆動させることで発生した遠心力によって、エネルギーを与えられたビーズが被解砕物であるビスマスルテニウム酸化物の粒子の塊に作用する。これによりビスマスルテニウム酸化物の粒子の塊は解砕される。このよ

うに解砕処理が施された分散液は、解砕室から排出される。ここで、湿式ビーズミル装置においては、解砕室から排出された分散液は、再度解砕室内へ送液され、再度解砕処理が施される。このように、分散液に対して、送液、解砕処理、及び排出を行う手順を1パスとし、この1パスの手順を数回繰り返すことによりビスマスルテニウム酸化物の粒子の塊をより細かく解砕することができる。

[0044] 上記のように、ビスマスルテニウム酸化物に酸処理を施すと、解砕処理もセットで実施する必要がある。ここで、焼成工程を経たビスマスルテニウム酸化物を酸処理することにより、副生成物の大部分は除去される。しかしながら、酸処理の過程でビスマスルテニウム酸化物の粒子が凝集して塊となると、この塊の中に副生成物が除去されないまま取り込まれる場合がある。ビスマスルテニウム酸化物の塊の中に取り込まれた副生成物はそのまま残存するが、酸処理後の解砕処理により形成される新生面から表出することがある。このように表出した副生成物は、わずかではあるが、電池の充放電反応にともない溶解析出を繰り返し、デンドライトを形成して内部短絡の要因となり得る。つまり、酸処理だけでは副生成物を完全に除去することは難しく、解砕処理により副生成物は表出してしまうので、内部短絡を十分に抑制できない。そこで、本実施形態では、酸処理を施して副生成物の大部分を除去することによりほとんどの内部短絡の発生を抑制し、更に、不可避免的にわずかに残った副生成物に起因する内部短絡の発生については、後述するマンガン化合物と、微多孔膜を含むセパレータとを用いることにより抑制している。

[0045] 次に、導電材について説明する。導電材は、空気二次電池の高出力化を図るべく内部抵抗を低下させるために用いられる。更に、導電材は上記した酸素触媒を担持する担体としても用いられる。

[0046] このような導電材（触媒担持導電材）としては、例えば、黒鉛やニッケルが用いられる。特に黒鉛粒子からなる黒鉛粉末を用いることが好ましい。上記した黒鉛粒子の平均粒径としては、特に限定されるものではなく、空気極に所望の導電性を付与できる大きさとするのが好ましい。

- [0047] 本実施形態における黒鉛粉末としては、レーザー回折・散乱式粒径分布測定装置により測定した黒鉛粒子の平均粒径（メディアン径、以下、D50とも表記する）が、1 μm 以上、5 μm 以下である黒鉛粉末を用いることが好ましい。
- [0048] 上記した導電材は、空気極合剤中において、20重量%以上含有させることが好ましい。この導電材の含有量の上限は、空気極合剤における他の構成材料との関係から50重量%以下とすることが好ましい。
- [0049] 撥水剤は、空気極16に適切な撥水性を付与する。ここで、撥水剤としてはフッ素樹脂が用いられる。このフッ素樹脂としては、パーフルオロエチレンプロペンコポリマー（FEP）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、パーフルオロアルコキシアルカンポリマー（PFA）、エチレン-テトラフルオロエチレンコポリマー（ETFE）、ポリビニリデンフルオライド（PVDF）、ポリビニルフルオライド（PVF）等を用いることができる。ここで、充放電反応に対する安定性に優れている観点からFEPを用いることが好ましい。
- [0050] 上記したフッ素樹脂は、空気極合剤中において、19.8重量%以上含有させることが好ましい。このフッ素樹脂の含有量が40重量%を超えると充放電反応に寄与する酸素触媒の含有量が相対的に減り、電池特性の低下を招くので、空気極合剤中におけるフッ素樹脂の含有量の上限は、40重量%以下とすることが好ましい。
- [0051] ここで、空気極合剤には、必要に応じて結着剤を添加してもよい。ただし、上記したフッ素樹脂のうちの一部は、空気極合剤の他の構成材料を結着させる働きもするので、結着剤と兼ねることができる。このように他の構成材料を結着させる働きもするフッ素樹脂を採用した場合は、別途の結着剤の添加は不要である。
- [0052] 粘度調整材は、後述する空気極合剤スラリーを調製する際に、空気極合剤スラリーの粘度を調整する働きをする。この粘度調整材としては、ヒドロキシプロピルセルロース（HPC）を用いることが好ましい。

[0053] マンガン化合物としては、例えば、二酸化マンガンを用いることが好ましい。本実施形態では、二酸化マンガンの粒子の集合体である二酸化マンガן粉末を用いることが好ましい。この二酸化マンガן粉末としては、レーザー回折・散乱式粒径分布測定装置により測定した二酸化マンガן粒子の平均粒径（メディアン径、以下、D50とも表記する）が、1 μ m以上、10 μ m以下である二酸化マンガן粉末を用いることが好ましい。この二酸化マンガןは、空気雰囲気下で400℃以上、500℃以下に加熱し、5時間以上、10時間以下保持する焼成処理を施してから使用することが好ましい。

[0054] マンガン化合物からは電解液中にMnが溶出し、この溶出したMnがセパレータに含まれる微多孔膜に析出し、微多孔膜の細孔をある程度塞ぐ。これにより、ビスマスルテニウム酸化物の副生成物由来のデンドライトの突き抜けを抑制する。マンガン化合物は、ビスマスルテニウム酸化物に対して、5重量%以上添加することが好ましい。これは、マンガン化合物の添加量がビスマスルテニウム酸化物に対して5重量%未満となると上記したデンドライトの突き抜けを抑制する効果を十分に発揮できないためである。一方、マンガン化合物の添加量がビスマスルテニウム酸化物に対して150重量%を超えると過剰な量のマンガン化合物から溶出したMnが大量に析出し、微多孔膜の細孔を完全に閉塞させてしまい、電池反応を阻害する可能性があるため、マンガン化合物の添加量の上限値は、ビスマスルテニウム酸化物に対して150重量%以下とすることが好ましい。

[0055] 空気極16は、例えば、以下のようにして製造することができる。

まず、ビスマスルテニウム酸化物粒子の集合体である触媒粉末、導電材としての炭素材料の粒子の集合体である導電材粉末、撥水剤、粘度調整材、二酸化マンガן粉末及び水を準備する。そして、これら触媒粉末、導電材粉末、撥水剤、粘度調整材、二酸化マンガן粉末及び水を混練して空気極合剤スラリーを調製する。

[0056] 一方、空気極用芯体としての金属多孔体のシートを準備する。準備された金属多孔体のシートは、予めロール圧延が施され所定の厚みに調整される。

そして、この金属多孔体のシートに上記のようにして得られた空気極合剤スラリーを充填する。空気極合剤スラリーは、金属多孔体内の空孔の内部に充填されて保持されるとともに、金属多孔体の表面にも保持された状態となる。空気極合剤スラリーを保持した空気極用芯体は、50℃以上、80℃以下の雰囲気下で10分間以上、2時間以下の間保持され乾燥処理が施される。乾燥処理後、空気極合剤スラリーの水分は蒸発し、空気極用芯体に空気極合剤が保持された状態となる。その後、空気極合剤を保持した空気極用芯体にはロール圧延処理が施される。ロール圧延処理が施された後、空気極合剤を保持した空気極用芯体は、所定形状に裁断され、これにより、空気極16が得られる。

[0057] 次いで、得られた空気極16は、熱処理炉に投入され熱処理（焼成処理）が施される。この焼成処理は、製造上不活性ガス雰囲気中で行うことが好ましいが、大気雰囲気中で焼成処理を行ってもよい。この不活性ガスとしては、例えば、窒素ガスやアルゴンガスが用いられる。焼成処理の条件としては、200℃以上、400℃以下の温度に加熱し、この状態で、10分以上、40分以下の間保持する。その後、空気極16を熱処理炉内で自然冷却し、空気極16の温度が150℃以下になったところで大気中に取り出す。これにより、焼成処理が施された空気極16が得られる。この空気極16は、空気極合剤により形成された空気極合剤層を備えている。斯かる空気極合剤で形成された空気極合剤層は、全体として多数の微細な空孔を含む多孔質構造をなしている。なお、空気極16については、空気極合剤を保持した空気極用芯体にロール圧延処理を施した後に焼成処理を施し、その後所定形状に裁断して空気極16を形成しても構わない。

[0058] 上記のようにして得られた空気極16及び負極12は、セパレータ14を介して積層され、これにより電極群10が形成される。

[0059] セパレータ14は、空気極16及び負極12の間の短絡を避けるために配設され、電気絶縁性の材料が採用される。このセパレータ14は、微多孔膜と、不織布とが厚さ方向に合わされた複合体である。好ましくは、1枚の微

多孔膜と1枚の不織布とが重ね合わされた2層構造をなしている複合体とする。より好ましくは、1枚の微多孔膜を2枚の不織布の間に挟んだ3層構造をなしている複合体とする。

[0060] 微多孔膜とは、一般的に平均孔径が0.1 μm 以下の細孔を多数含む高分子フィルムを指す。この微多孔膜には、リチウムイオン電池用のポリオレフィン製の微多孔膜系セパレータが知られており、本実施形態においては、このリチウムイオン電池用の微多孔膜系セパレータを利用することができる。ただし、空気二次電池においては、電解液にアルカリ水溶液を用いるため、微多孔膜への親水化処理を行うことが好ましい。この親水化処理には、酸素ラジカルによる表面改質により表面に極性官能基を付けるプラズマ処理や、三酸化硫黄ガスや発煙硫酸中で処理することで表面にスルホン基を作製するスルホン化処理、界面活性剤による処理などが上げられる。本実施形態では、親水化処理として、微多孔膜へのダメージを抑制するため界面活性剤による親水化処理を選択することが好ましい。

[0061] また、リチウムイオン電池では、安全性を高めるために融点が130~140°Cのポリエチレン製の微多孔膜が主に用いられている。これは短絡等で電池温度が異常に上昇した際に、微多孔膜を構成するポリエチレンが熔融することで細孔を閉塞させ、セパレータにおけるイオンの透過を停止させる機能であるシャットダウン機能を狙ったものである。しかしながら、空気二次電池ではアルカリ水溶液を用いるため、燃焼の危険性が低く、より融点が高いポリプロピレン製の微多孔膜を使用できる。なお、本実施形態では、ポリエチレン製の微多孔膜も勿論使用することは可能である。

[0062] また、リチウムイオン電池では、微多孔膜を単独でセパレータとして用いるのが一般的である。しかしながら、空気二次電池ではセパレータの補液性が重要となるため、微多孔膜と、ニッケル水素二次電池でセパレータとして使用されている不織布とを組み合わせる複合体としたものをセパレータとして使用する。不織布は、微多孔膜に比べ空隙率が高く補液性に優れることが特徴であるので、微多孔膜の補液性を補完するのに好適である。

- [0063] ここで、不織布としては、例えば、ポリアミド繊維製不織布に親水性官能基を付与したもの、ポリエチレンやポリプロピレンなどのポリオレフィン繊維製不織布に親水性官能基を付与したもの等を用いることができる。
- [0064] 形成された電極群10は、容器4の中に入れられる。この容器4としては、電極群10とアルカリ電解液とを収容できるものであれば特に限定されるものではなく、例えば、箱状の容器4が用いられる。この容器4は、例えば、図1に示すように、容器本体6と、蓋8とを含んでいる。また、容器4の材質に関しては、アルカリ電解液に耐えられるものであれば特に限定されるものではなく、例えば、アクリル樹脂、金属材料等を挙げることができる。
- [0065] 容器本体6は、底壁18と、底壁18の周縁部から上方に延びる側壁20とを有する箱形状をなしている。側壁20の上端縁21で囲まれた部分は、開口している。つまり、底壁18の反対側には、開口部22が設けられている。また、側壁20においては、右側壁20R及び左側壁20Lの所定位置に、それぞれ貫通孔が設けられており、これら貫通孔は、後述するリード線の引出口24、26となる。
- [0066] 更に、容器本体6には、電解液貯蔵部80が取り付けられている。この電解液貯蔵部80は、アルカリ電解液82を収容する容器であり、例えば、底壁18に設けられた貫通孔19と連通する連結部84を介して取り付けられている。連結部84は、容器4の内部と電解液貯蔵部80との間を連通するアルカリ電解液82の流路である。このように、容器4の内部と電解液貯蔵部80とは連通しているため、アルカリ電解液82は、容器4の内部と電解液貯蔵部80との間を移動することができる。
- [0067] 蓋8は、容器本体6の平面視形状と同じ平面視形状をなしており、容器本体6の上部に被せられ、開口部22を塞ぐ。蓋8と、側壁20の上端縁21との間は液密に封止される。
- [0068] 蓋8において、容器本体6の内側に臨む内面部28には、通気路30が設けられている。通気路30は、容器本体6の内側に面する部分が開放されており、全体として1本のサーペンタイン形状をなしている。更に、蓋8の所

定位置には、厚さ方向に貫通する入側通気孔 3 2 及び出側通気孔 3 4 が設けられている。入側通気孔 3 2 は、通気路 3 0 の一方端と連通しており、出側通気孔 3 4 は、通気路 3 0 の他方端と連通している。つまり、通気路 3 0 は、入側通気孔 3 2 及び出側通気孔 3 4 を介して大気に開放されている。なお、入側通気孔 3 2 には、図示しない圧送ポンプを取り付けることが好ましい。この圧送ポンプを駆動することにより入側通気孔 3 2 から通気路 3 0 に空気を送り込むことができる。

[0069] 容器本体 6 の底壁 1 8 の上には、必要に応じて、調整部材 3 6 を配置する。調整部材 3 6 は、容器 4 内において、電極群 1 0 の高さ方向の位置合わせに用いられる。調整部材 3 6 としては、例えば、発泡ニッケルのシートが用いられる。

[0070] 調整部材 3 6 の上には、電極群 1 0 が配設される。このとき、電極群 1 0 の負極 1 2 は、調整部材 3 6 と接するように配設される。

[0071] 一方、電極群 1 0 の空気極 1 6 側には、空気極 1 6 と接するように撥水通気部材 4 0 が配設される。この撥水通気部材 4 0 は、P T F E 多孔膜 4 2 に不織布拡散紙 4 4 が組み合わされたものである。撥水通気部材 4 0 は、P T F E により撥水効果を発揮するとともに、気体の通過を許容する。撥水通気部材 4 0 は、蓋 8 と空気極 1 6 との間に介在し、蓋 8 及び空気極 1 6 の両方に密着している。この撥水通気部材 4 0 は、蓋 8 の通気路 3 0、入側通気孔 3 2 及び出側通気孔 3 4 の全体をカバーする大きさを有している。

[0072] 上記のような、電極群 1 0、調整部材 3 6 及び撥水通気部材 4 0 を収容した容器本体 6 には、蓋 8 が被せられる。そして、図 1 において概略的に描かれているように、容器 4 (容器本体 6 及び蓋 8) の周端縁部 4 6、4 8 が連結具 5 0、5 2 により上下から挟みこまれる。その後、所定量のアルカリ電解液 8 2 が電解液貯蔵部 8 0 から注入され、容器 4 内にアルカリ電解液 8 2 が導入される。このようにして、電池 2 が形成される。

[0073] なお、上記したアルカリ電解液 8 2 としては、アルカリ二次電池に用いられる一般的なアルカリ電解液が好適に用いられ、具体的には、NaOH、K

OH及びLiOHのうち、少なくとも1種を溶質として含む水溶液が用いられる。

[0074] ここで、電池2においては、蓋8の通気路30は撥水通気部材40に相對している。撥水通気部材40は、気体は通すが水分は遮断するので、空気極16は撥水通気部材40、通気路30、入側通気孔32及び出側通気孔34を介して大氣に開放されることになる。つまり、空気極16は、撥水通気部材40を通じて大氣と接することになる。

[0075] また、この電池2においては、空気極（正極）16に空気極リード（正極リード）54が電氣的に接続されており、負極12に負極リード56が電氣的に接続されている。これら空気極リード54及び負極リード56は、図1中においては概略的に描かれているが、気密性及び液密性を保持した状態で引出口24、26から容器4の外に引き出されている。そして、空気極リード54の先端には空気極端子（正極端子）58が設けられており、負極リード56の先端には負極端子60が設けられている。したがって、電池2においては、これら空気極端子58及び負極端子60を利用して充放電の際の電流の入力及び出力が行われる。

[0076] [実施例]

1. 電池の製造

(実施例1)

(1) 空気二次電池用の酸素触媒の合成

1) 共沈工程

$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 及び $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ を準備した。そして、モル濃度比でRuが1.00に対し、Biが0.75となるように、 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ と、 $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ とを計量した。計量された $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 及び $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ をあわせて75℃の希硝酸水溶液の中に投入し、攪拌して $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 及び $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の混合水溶液を調製した。更に、2mol/LのNaOH水溶液を準備した。そして、容積が300mLのガラス製の反応容器の中に、上記した混合水溶液

及びNaOH水溶液を同時に滴下した。このとき、混合水溶液及びNaOH水溶液の反応容器内における平均滞留時間が30分となったらオーバーフローするように滴下時間を調整した。ここで、平均滞留時間とは、平均滞留時間＝反応容器の容積[mL]/滴下速度[mL/min]であり、滴下速度＝滴下量[mL]/滴下時間[min]で計算している。つまり、ある容積の反応容器に一定量の溶液を滴下していく際に、所定の滴下量で滴下された溶液がオーバーフローするように溶液の滴下時間を調整した。具体的には、300mLの反応容器が30分経過後にオーバーフローする滴下速度で滴下した場合の平均滞留時間は30分となる。

[0077] 上記のように混合水溶液とNaOH水溶液とを反応させることにより前駆体を析出させた。その後、上記の前駆体を含む、オーバーフローした後の混合水溶液を攪拌用容器に入れ、攪拌操作を行った。この攪拌操作は、酸素バブリングを行いながら24時間行った。この攪拌操作を行っている間、当該混合水溶液については、pHを10.7に維持するとともに、温度を70℃に維持した。攪拌操作の終了後、当該混合水溶液を24時間静置した。静置した後、生じた沈殿物をろ過することにより回収した。回収された沈殿物は、85℃に保持して水分の一部を蒸発させてペースト状とした。得られたペーストを蒸発皿に移し、120℃に加熱し、その状態で3時間保持して乾燥処理を施し、前駆体の乾燥物を得た。得られた前駆体の乾燥物を乳鉢に入れ、乳棒ですりつぶして粉碎し、粉末状とした。

[0078] 2) 焼成工程

得られた前駆体の粉末を、空気雰囲気下で500℃の焼成温度に加熱し3時間保持する焼成処理を施した。当該焼成処理が終了した後の前駆体の粉末を、70℃の蒸留水を用いて水洗した後、吸引濾過し、120℃で3時間保持する乾燥処理を施した。これにより、パイロクロア型のビスマスルテニウム酸化物（酸素触媒）を得た。

[0079] 3) 酸処理工程

ビスマスルテニウム酸化物の粉末1gに対して20mLの割合となるよう

に硝酸水溶液を準備した。そして、この硝酸水溶液とビスマステニウム酸化物の粉末とをスターラーの攪拌槽に入れ、当該硝酸水溶液の温度を25℃に保持したまま1時間攪拌して酸処理を施した。ここで、硝酸水溶液の濃度は2mol/Lとした。

[0080] 攪拌が終了した後、硝酸水溶液中からビスマステニウム酸化物の粉末を吸引濾過することにより取り出した。取り出されたビスマステニウム酸化物の粉末は、70℃に加熱した蒸留水1リットルで洗浄した。洗浄後、ビスマステニウム酸化物の粉末を、120℃の雰囲気下で3時間保持することにより乾燥させた。このようにして、酸処理されたビスマステニウム酸化物の粉末、すなわち、空気二次電池用の酸素触媒の粉末を得た。

[0081] 4) 解砕処理工程

酸処理工程を経たビスマステニウム酸化物の粉末は、凝集しており、比較的大きな塊となっているので、解砕処理が必要となる。酸処理工程を経たビスマステニウム酸化物の粉末の重量当たりの固形分比が10重量%となる量のイオン交換水、及び同じく酸処理工程を経たビスマステニウム酸化物の粉末の重量に対して1重量%となる量の分散剤（ポリカルボン酸アンモニウム、サンノプロ株式会社製、SNディスパーサント5468）を準備した。そして、所定量のビスマステニウム酸化物の粉末に上記のように準備したイオン交換水及び分散剤を添加し、これらを混合することにより触媒分散液を作製した。次いで、得られた触媒分散液をポンプにより200mL/minの流量で湿式ビーズミル装置（アシザワファインテック株式会社製、ラボスターミニDMS65）の解砕室の投入口から解砕室内へ投入した。この解砕室内には、直径0.1mmの部分安定化ジルコニア（PSZ）製のビーズが予め入れられている。そして、解砕室内の攪拌機構を周速8m/sで駆動し、ビスマステニウム酸化物の粒子の塊に9分間の解砕処理を施した。このようにして第1段階の解砕処理を施した後、解砕室の排出口から排出された触媒分散液を解砕室の投入口から再度解砕室内へ投入し、第2段階の解砕処理を施した。このように、触媒分散液の投入、解砕処理、排出の手順

を1パスとし、この1パスを合計5回繰り返した(5パス)。その後、触媒分散液を60℃の雰囲気下で12時間保持することにより濃縮させた。濃縮後の触媒分散液の固形比は27重量%であった。

[0082] (2) 空気極合剤のスラリーの製造

導電材として、黒鉛粒子の集合体である黒鉛粉末を準備した。この黒鉛粒子においては、レーザー回折・散乱式粒径分布測定装置により測定した平均粒径(D50)が3.3μmであった。更に、二酸化マンガンの粒子の集合体である二酸化マンガ粉末(東ソー株式会社製、FMH、平均粒径(D50)が5μm)を準備した。この二酸化マンガ粉末については、空気雰囲気下で450℃に加熱し7時間保持する焼成処理を施した。更に、パーフルオロエチレンプロペンコポリマー(FEP)ディスパージョン(三井・ケマーズフロロプロダクツ株式会社製、120-JRB、平均粒径0.2μm)、粘度調整材としてのヒドロキシプロピルセルロース(HPC)及びイオン交換水を準備した。

[0083] 上記のようにして得られた濃縮後の触媒分散液を、そこに含まれるビスマスルテニウム酸化物の粉末(酸素触媒)が50重量部となる分だけ秤量して準備し、この触媒分散液に、それぞれ上記のように準備された、黒鉛粉末を30重量部、パーフルオロエチレンプロペンコポリマー(FEP)ディスパージョンを固形分比率換算で30重量部、ヒドロキシプロピルセルロース(HPC)を1重量部、二酸化マンガ粉末を2.5重量部及びイオン交換水を130重量部加え、これらを自転公転ミキサーの攪拌容器に投入し、この自転公転ミキサーを駆動することにより混合・攪拌した。これにより固形分比34.5%の空気極合剤のスラリーを製造した。

[0084] (3) 空気極の製造

空気極用芯体としてシート状の発泡ニッケル(厚さが1.6mm、平均孔径が580μm、目付が575g/m²)を準備した。そして、この発泡ニッケルのシートにロール圧延を施し、厚さを0.35mmに調整した。

[0085] 次いで、厚さ調整済みの発泡ニッケルのシートに上記のようにして得られ

た空気極合剤のスラリーを充填した。その後、空気極用合剤のスラリーを保持した発泡ニッケルのシートを80℃の雰囲気下で20分間保持して乾燥させた。この乾燥処理を施した後、空気極用合剤を保持した発泡ニッケルのシートをロール圧延して、厚さが0.20mmとなるまで圧縮し、その後、縦40mm、横40mmに裁断した。これにより、空気極の中間製品を得た。

[0086] 次に、得られた中間製品に熱処理（焼成処理）を施した。具体的には、中間製品を焼成用の電気炉に投入した。焼成処理の条件は、大気雰囲気下で250℃の焼成温度に加熱し、この温度で13分間保持した。これにより、空気極16を得た。

[0087] 得られた空気極16の重量を測定した。その結果を空気極重量とした。そして、この空気極重量から予め測定しておいた発泡ニッケルの重量を差し引き、発泡ニッケルに保持されている乾燥後の空気極合剤の重量を算出した。更に、空気極合剤に添加したビスマスルテニウム酸化物の重量割合からビスマスルテニウム酸化物（酸素触媒）の量を求めた。その結果、実施例1の空気極におけるビスマスルテニウム酸化物の量は0.12gであった。

[0088] (4) 負極の製造

Nd、Mg、Ni、Alの各金属材料を所定のモル比となるように混合した後、高周波誘導溶解炉に投入しアルゴンガス雰囲気下にて溶解させ、得られた溶湯を鋳型に流し込み、25℃の室温まで冷却してインゴットを製造した。

[0089] ついで、このインゴットに対し、温度1000℃のアルゴンガス雰囲気下にて10時間保持する熱処理を施した後、25℃の室温まで冷却した。冷却後、当該インゴットをアルゴンガス雰囲気下で機械的に粉砕して、希土類-Mg-Ni系水素吸蔵合金粉末を得た。得られた希土類-Mg-Ni系水素吸蔵合金粉末について、レーザー回折・散乱式粒径分布測定装置により体積平均粒径(MV)を測定した。その結果、体積平均粒径(MV)は60μmであった。

[0090] この水素吸蔵合金粉末の組成を高周波誘導結合プラズマ発光分光分析法（

ICP-AES) によって分析したところ、組成は、 $Nd_{0.89}Mg_{0.11}Ni_{3.33}Al_{0.17}$ であった。

[0091] 得られた水素吸蔵合金の粉末100重量部に対し、ポリアクリル酸ナトリウムの粉末0.2重量部、カルボキシメチルセルロースの粉末0.04重量部、カーボンブラックの粉末0.3重量部、及び水22.4重量部を添加して25℃の環境下において混練し、負極合剤ペーストを調製した。

[0092] この負極合剤ペーストを面密度（目付）が300g/m²、厚みが1.7mmの発泡ニッケルのシートに充填した。そして、負極合剤ペーストを乾燥させ、負極合剤が充填された発泡ニッケルのシートを得た。得られたシートは圧延され、単位体積当たりの合金量を高められた後、縦40mm、横40mmに裁断された。このようにして負極12を得た。なお、負極12の厚さは、0.75mmであった。また、電気化学的合金容量から計算した負極容量は2500mAhであった。

[0093] (5) 空気水素二次電池の製造

得られた空気極16及び負極12を、これらの間にセパレータ14を挟んだ状態で重ね合わせ、電極群10を製造した。この電極群10の製造に使用したセパレータ14は、1枚の微多孔膜を2枚の不織布の間に挟んだ3層構造の複合体からなる。

[0094] 微多孔膜は、ポリプロピレン製の高分子フィルムであり、多数の細孔を含んでいる。この細孔の平均孔径は36nmである。この微多孔膜は、厚さが25μmであり、多孔度が41%である。この微多孔膜には、親水化処理が施されている。具体的には、界面活性剤を含む水溶液に微多孔膜を浸漬することで親水化処理が施されている。

[0095] 不織布は、スルホン基を有するポリプロピレン繊維製不織布が用いられており、その厚さは0.2mm(目付量100g/m²)であった。

[0096] 次に、アクリル樹脂製の容器本体6を準備し、この容器本体6内に上記した電極群10を収容した。このとき、容器本体6の底壁18の上に調整部材36としての発泡ニッケルのシートを配置し、この調整部材36の上に電

極群 10 を載置した。ここで、調整部材 36 としての発泡ニッケルのシートは、厚さが 1 mm であり、縦 40 mm、横 40 mm の正形状をなしている。

[0097] 次いで、電極群 10 の上（空気極 16 の上）に撥水通気部材 40 を配設した。ここで、撥水通気部材 40 は、縦が 45 mm、横が 45 mm、厚さが 0.1 mm である PTFE 多孔膜 42 と、縦が 40 mm、横が 40 mm、厚さが 0.2 mm である不織布拡散紙 44 とが組み合わされて形成されている。

[0098] 次いで、容器本体 6 の開口部 22 を塞ぐようにアクリル樹脂製の蓋 8 を被せた。このとき、蓋 8 の内面部 28 における通気路 30、入側通気孔 32 及び出側通気孔 34 を含むエリアの全体が撥水通気部材 40 で覆われるように、当該エリアと撥水通気部材 40 とを密着させた。ここで、通気路 30 は、全体として 1 本のサーペンタイン形状をなしている。通気路 30 の横断面は、矩形状をなしており、当該矩形における縦寸法が 1 mm、横寸法が 1 mm である。この通気路 30 は、撥水通気部材 40 側が開放されている。

[0099] 容器本体 6 及び蓋 8 が組み合わされて形成された容器 4 については、その周端縁部 46、48 が連結具 50、52 により上下から挟みこまれる。なお、容器本体 6 と蓋 8 との接触部には、図示しない樹脂製のパッキンが配設されており、アルカリ電解液が漏れることは防止されている。

[0100] 次いで、電解液貯蔵部 80 にアルカリ電解液 82 として 5 mol/L の KOH 水溶液を注入した。

以上のようにして、図 1 に示すような電池 2 を製造した。

[0101] なお、空気極 16 には空気極リード 54 が、負極 12 には負極リード 56 が、それぞれ電氣的に接続されており、これら空気極リード 54 及び負極リード 56 は、容器 4 の気密性及び液密性を保持した状態でリード線の引出口 24、26 から容器 4 の外側へ適切に延びている。また、空気極リード 54 の先端には空気極端子 58 が取り付けられており、負極リード 56 の先端には負極端子 60 が取り付けられている。

[0102] （実施例 2）

空気極合剤のスラリーの製造に際し、濃縮後の触媒分散液を、そこに含まれるビスマスルテニウム酸化物の粉末（酸素触媒）が25重量部となる分だけ秤量して準備したこと、及び二酸化マンガンを25重量部としたことを除いて、実施例1と同様にして空気水素二次電池を製造した。なお、この実施例2の空気極におけるビスマスルテニウム酸化物の量は0.06gであった。

[0103]（比較例1）

空気極合剤のスラリーの製造に際し、二酸化マンガンを添加しなかったことを除いて、実施例1と同様にして空気水素二次電池を製造した。なお、この比較例1の空気極におけるビスマスルテニウム酸化物の量は0.11gであった。

[0104]（比較例2）

微多孔膜を使用せず、ポリプロピレン繊維製不織布（厚さは0.2mm、目付量100g/m²）を2枚重ねたものをセパレータとして使用したことを除いて、実施例1と同様にして空気水素二次電池を製造した。なお、この比較例2の空気極におけるビスマスルテニウム酸化物の量は0.11gであった。

[0105]（比較例3）

空気極合剤のスラリーの製造に際し、二酸化マンガンを添加しなかったこと、及び微多孔膜を使用せず、ポリプロピレン繊維製不織布（厚さは0.2mm、目付量100g/m²）を2枚重ねたものをセパレータとして使用したことを除いて、実施例1と同様にして空気水素二次電池を製造した。なお、この比較例3の空気極におけるビスマスルテニウム酸化物の量は0.10gであった。

[0106] 2. 電池の評価

（1）電池特性の評価

実施例1、2、及び比較例1～3の空気水素二次電池について、負極容量の80%に相当する2Ahを1Itとし、0.1It×10時間の充電と、

0.21tの放電（放電終止電圧 $E_c = 0.4V$ ）とを繰り返し実施した。このとき、充電と放電との間、及び放電と充電との間にはそれぞれ10分間の休止を設けた。そして、この休止の開始から10分後の開路電圧（OCV）を測定した。このとき、充電と放電との間の休止時の開路電圧を充電後OCVとし、放電と充電との間の休止時の開路電圧を放電後OCVとした。そして、充電後OCVの値が1.2Vを切った時点を内部短絡が発生した時点とし、その時のサイクル数を短絡発生時サイクル数として表1に示した。更に、充電後OCVの値と、サイクル数との関係を表すグラフを図2に示した。

[0107] なお、上記した充放電操作において、充電及び放電に関わらず、入側通気孔32から空気を入れ、出側通気孔34から空気を排出するようにして、通気路30には、33mL/minの割合でKOH水溶液中をバブリング通気させた空気（CO₂濃度が約100ppm）を常時供給し続けた。

[0108]

[表1]

	Mn化合物の添加の有無	酸素触媒に対するMnO ₂ の量 [重量%]	微多孔膜の有無	短絡発生時サイクル数 [回]
実施例1	有り	5	有り	78まで短絡無し
実施例2	有り	100	有り	67まで短絡無し
比較例1	無し	—	有り	29
比較例2	有り	5	無し	28
比較例3	無し	—	無し	20

[表1]

[0109] (2) 元素分析

上記した電池特性の評価をした後の実施例1及び比較例1の空気水素二次電池を解体してセパレータを取り出した。取り出したセパレータをイオン交換水に浸し、そのイオン交換水を30分おきに新しいイオン交換水と入れ替える作業を7回繰り返すことによりセパレータを洗浄した。洗浄後のセパレータを乾燥させた後、当該セパレータを、空気極側不織布、微多孔膜、及び負極側不織布のそれぞれに分解した。そして、これら空気極側不織布、微多

孔膜、及び負極側不織布について、走査型電子顕微鏡で表面観察を行うとともにエネルギー分散型X線分光法により元素分析を行う、いわゆるSEM/EDSによりビスマス、ルテニウム及びマンガンがセパレータのどの部分にどの程度存在しているかの状況を分析した。具体的には、図3に示すように、空気極側に位置する空気極側不織布における空気極側の面の分析箇所A、及び負極側の面の分析箇所B、微多孔膜における空気極側の面の分析箇所C、及び負極側の面の分析箇所D、負極側に位置する負極側不織布における空気極側の面の分析箇所E、及び負極側の面の分析箇所Fの計6箇所にて元素分析を行った。分析には、エネルギー分散形X線分析装置(EDS)が付属した走査電子顕微鏡(日本電子株式会社製JSM-6510)を用いた。このとき、加速電圧15kV、測定倍率500倍、積算回数20回の条件で組成分析を各2視野全体マッピングで実施した。バルク中のビスマスとルテニウム及びマンガン量の比率の算出には、2視野で測定した平均を用いた。Mn、Bi、Ru、及びその他の元素(C、O、Al、Si、K、Ni、Nd、Au)で合計100%として、Mn、Ru、及びBiの原子百分率[at%]を求めた。各測定箇所について測定したサンプルのそれぞれの平均した組成分析結果を図4及び図5に示した。

[0110] (3) 考察

表1及び図2から、実施例1ではサイクル数が78回まで充電後OCVの値の低下は見られていない。実施例2ではサイクル数が67回まで充電後OCVの値の低下は見られていない。このため、実施例1及び実施例2では内部短絡は起こっていないと考えられる。

[0111] 一方、比較例1ではサイクル数が29回で、比較例2ではサイクル数が28回で、比較例3ではサイクル数が20回で充電後OCVの値が1.2Vを下回っていた。このため、比較例1~3では、上記したサイクル数で内部短絡が発生したと考えられる。この結果からMn化合物を添加しても不織布のみの比較例2ではMn化合物が入っていない比較例3と比較しても内部短絡のしにくさは8サイクル程度の変化のみであり、Mn化合物を添加せず、不

織布のみの比較例3と微多孔膜を用いた比較例1とを比較しても同程度の短絡抑制効果であった。

[0112] 以上の結果から、Mn化合物を添加し、なおかつ、微多孔膜を用いることで内部短絡の抑制効果が著しく向上することがわかる。

[0113] 図4及び図5から、実施例1では微多孔膜の空気極側（C部分）及び空気極側不織布（A部分、B部分）でMnが多く検出され、RuやBiは微多孔膜の負極側（D部分）に多くみられ、微多孔膜の空気極側（C部分）から空気極が存在する側ではほとんど検出されなかった。これは、Mnが微多孔膜の空気極側の細孔に詰まり、BiやRuが空気極側に到達しにくくなっているためと考えられる。

[0114] 一方、比較例1でも微多孔膜を使用しているが、微多孔膜の空気極側（C部分）と負極側（D部分）でBiやRuの検出量が実施例1よりも多くなっている。これは、比較例1では、Mn化合物が添加されていないため、デンドライトが突き抜けることを抑制するMnによる効果が発揮されていないためであると考えられる。

[0115] 実施例1のように空気極合剤にMn化合物を添加し、かつ微多孔膜を含むセパレータを用いることで、Mnが溶解して微多孔膜に析出することにより、副生成物由来のBiやRuのデンドライトがセパレータの部分を空気極側に容易に突き抜けていくことができなくなり、その結果、内部短絡の発生が抑制されサイクル寿命が延びたものと考えられる。

[0116] なお、本発明は上記した実施形態及び実施例に限定されるものではなく、種々の変更が可能である。例えば、負極用金属としては、水素吸蔵合金に限定されるものではなく、負極用金属をLi、Zn、Al、Mg等に変更した空気二次電池に本発明を適用することもできる。

符号の説明

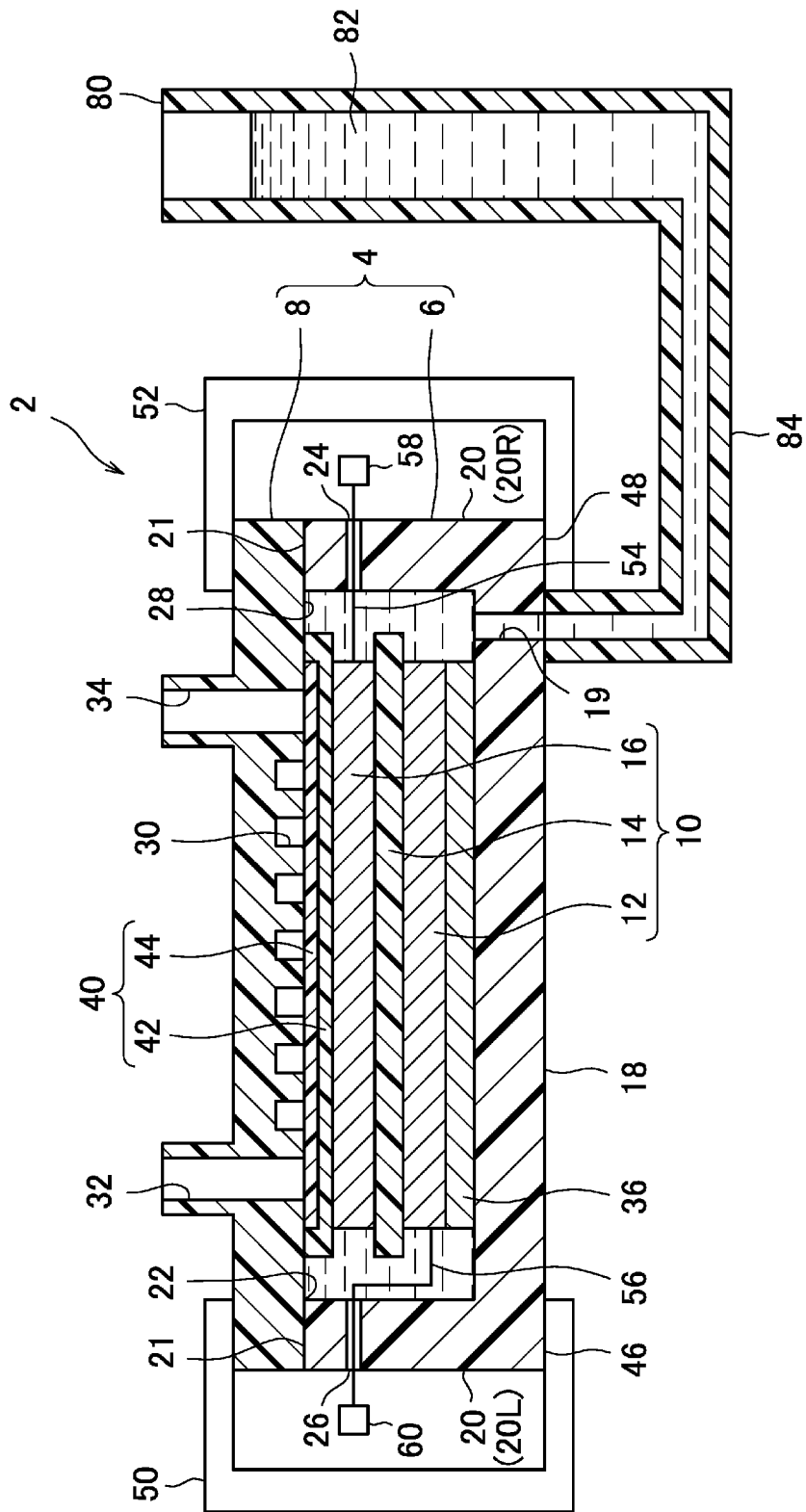
- [0117] 2 電池（空気水素二次電池）
4 容器
6 容器本体

8	蓋
10	電極群
12	負極
14	セパレータ
16	空気極（正極）
30	通気路
40	撥水通気部材

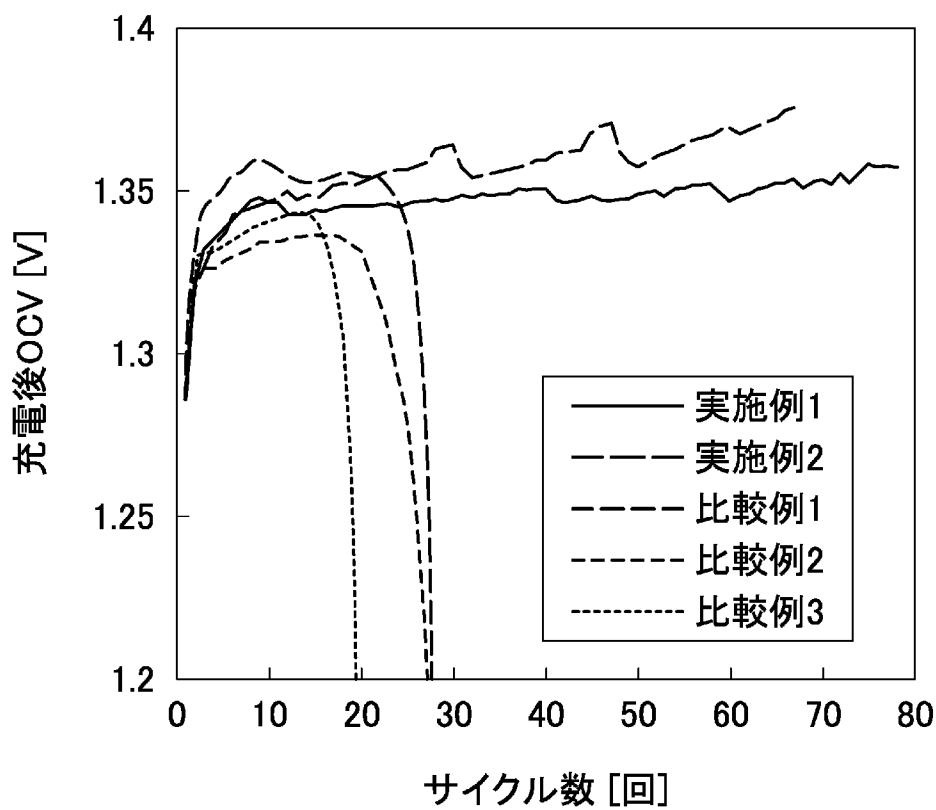
請求の範囲

- [請求項1] 容器と、
前記容器内にアルカリ電解液とともに収容された電極群と、を備えており、
前記電極群は、セパレータを介して重ね合わされた空気極及び負極を含んでおり、
前記空気極は、芯体と、空気極合剤とを含んでおり、
前記空気極合剤は、酸素触媒と、マンガン化合物とを含んでおり、
前記セパレータは、微多孔膜と、不織布とを厚さ方向に合わせた複合体である、空気二次電池。
- [請求項2] 前記酸素触媒は、ビスマスルテニウム酸化物を含んでいる、請求項1に記載の空気二次電池。
- [請求項3] 前記マンガン化合物は、前記ビスマスルテニウム酸化物に対して5重量%以上、150重量%以下含まれている、請求項2に記載の空気二次電池。
- [請求項4] 前記複合体は、1枚の前記微多孔膜を2枚の前記不織布の間に挟んだ3層構造をなしている、請求項1に記載の空気二次電池。
- [請求項5] 前記空気極合剤は、黒鉛と、フッ素樹脂とを更に含んでいる、請求項1～4の何れかに記載の空気二次電池。
- [請求項6] 前記負極は、水素吸蔵合金を含んでいる、請求項1に記載の空気二次電池。

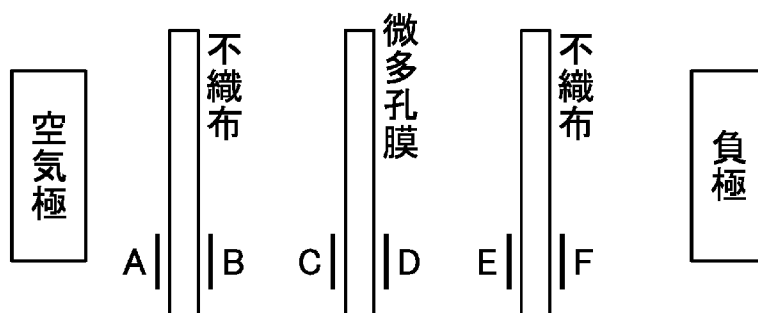
[図1]



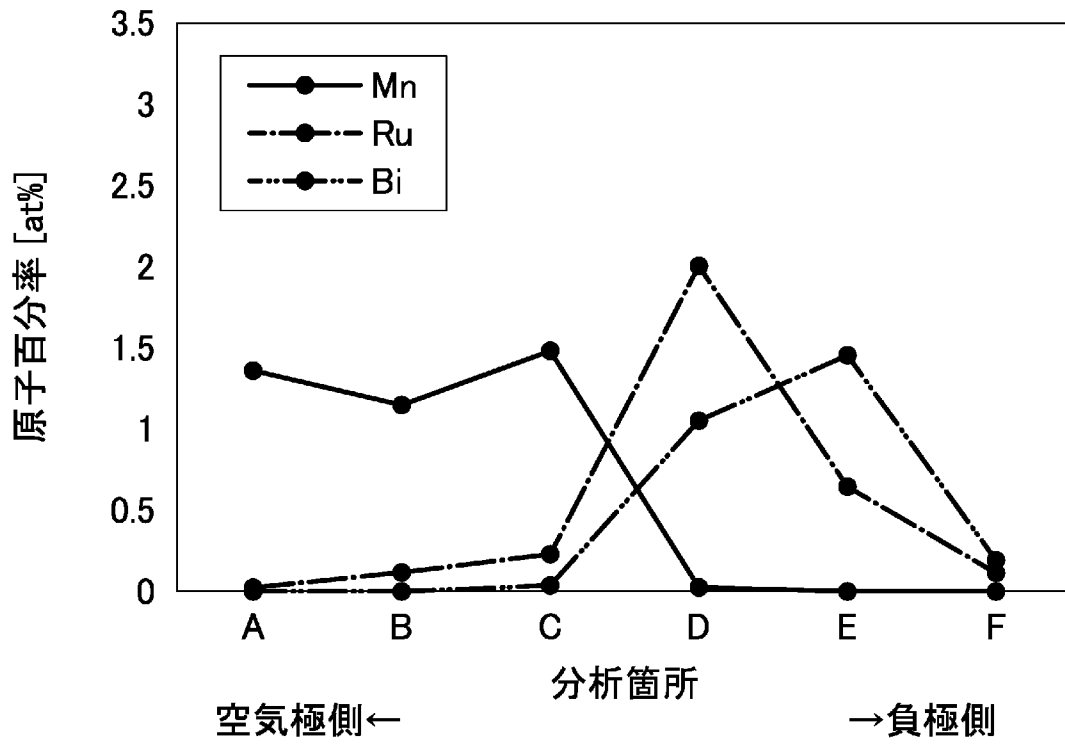
[図2]



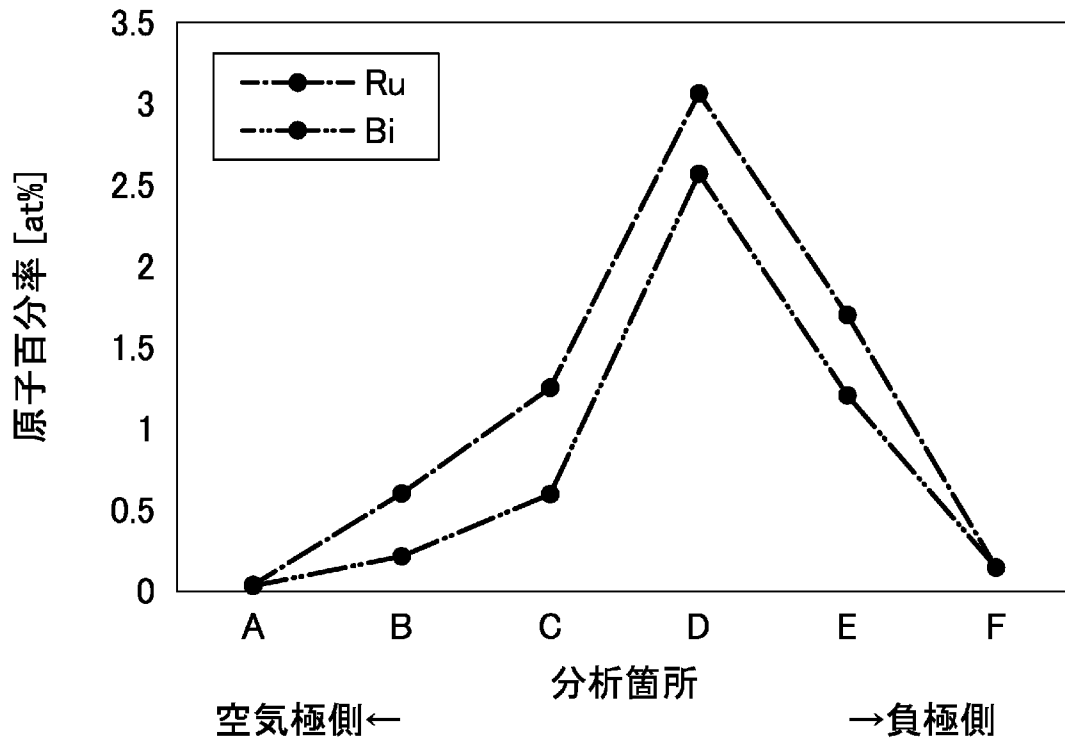
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/008596

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>H01M 12/08</i> (2006.01)i; <i>H01M 4/86</i> (2006.01)i; <i>H01M 4/90</i> (2006.01)i; <i>H01M 50/44</i> (2021.01)i; <i>H01M 50/449</i> (2021.01)i; <i>H01M 50/454</i> (2021.01)i; <i>H01M 50/457</i> (2021.01)i FI: H01M12/08 K; H01M4/86 B; H01M4/90 X; H01M12/08 S; H01M50/44; H01M50/449; H01M50/454; H01M50/457		
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) H01M12/08; H01M4/86; H01M4/90; H01M50/44; H01M50/449; H01M50/454; H01M50/457		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2017-16901 A (NGK INSULATORS, LTD.) 19 January 2017 (2017-01-19) claims, paragraphs [0027], [0030], [0083]-[0087]	1, 5
A		2-4, 6
A	JP 9-190827 A (SONY CORP.) 22 July 1997 (1997-07-22)	1-6
A	JP 2005-123059 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND. CO., LTD.) 12 May 2005 (2005-05-12)	1-6
A	WO 2022/209010 A1 (NGK INSULATORS, LTD.) 06 October 2022 (2022-10-06)	1-6
A	JP 2017-183110 A (GS YUASA CORP.) 05 October 2017 (2017-10-05)	1-6
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "D" document cited by the applicant in the international application "E" earlier application or patent 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 "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 02 May 2024		Date of mailing of the international search report 14 May 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/JP2024/008596

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2017-16901 A	19 January 2017	(Family: none)	
JP 9-190827 A	22 July 1997	(Family: none)	
JP 2005-123059 A	12 May 2005	(Family: none)	
WO 2022/209010 A1	06 October 2022	US 2023/0395944 A1 CN 116982198 A	
JP 2017-183110 A	05 October 2017	(Family: none)	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>H01M 12/08(2006.01)i; H01M 4/86(2006.01)i; H01M 4/90(2006.01)i; H01M 50/44(2021.01)i; H01M 50/449(2021.01)i; H01M 50/454(2021.01)i; H01M 50/457(2021.01)i FI: H01M12/08 K; H01M4/86 B; H01M4/90 X; H01M12/08 S; H01M50/44; H01M50/449; H01M50/454; H01M50/457</p>																																					
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>H01M12/08; H01M4/86; H01M4/90; H01M50/44; H01M50/449; H01M50/454; H01M50/457</p> <p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2024年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2024年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2024年</td> </tr> </table> <p>国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2024年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2024年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2024年																											
日本国実用新案公報	1922 - 1996年																																				
日本国公開実用新案公報	1971 - 2024年																																				
日本国実用新案登録公報	1996 - 2024年																																				
日本国登録実用新案公報	1994 - 2024年																																				
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2017-16901 A（日本碍子株式会社）19.01.2017（2017-01-19） 特許請求の範囲、段落0027、0030、0083-0087</td> <td>1, 5</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td></td> <td>2-4, 6</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 9-190827 A（ソニー株式会社）22.07.1997（1997-07-22）</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2005-123059 A（松下電器産業株式会社）12.05.2005（2005-05-12）</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2022/209010 A1（日本碍子株式会社）06.10.2022（2022-10-06）</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2017-183110 A（株式会社GSユアサ）05.10.2017（2017-10-05）</td> <td>1-6</td> </tr> </tbody> </table> <p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p> <table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの</td> <td>“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献</td> <td>“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</td> <td></td> </tr> </table>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	X	JP 2017-16901 A（日本碍子株式会社）19.01.2017（2017-01-19） 特許請求の範囲、段落0027、0030、0083-0087	1, 5	A		2-4, 6	A	JP 9-190827 A（ソニー株式会社）22.07.1997（1997-07-22）	1-6	A	JP 2005-123059 A（松下電器産業株式会社）12.05.2005（2005-05-12）	1-6	A	WO 2022/209010 A1（日本碍子株式会社）06.10.2022（2022-10-06）	1-6	A	JP 2017-183110 A（株式会社GSユアサ）05.10.2017（2017-10-05）	1-6	* 引用文献のカテゴリー	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの	“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの	“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献	“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの	“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	“&” 同一パテントファミリー文献	“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）		“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号																																			
X	JP 2017-16901 A（日本碍子株式会社）19.01.2017（2017-01-19） 特許請求の範囲、段落0027、0030、0083-0087	1, 5																																			
A		2-4, 6																																			
A	JP 9-190827 A（ソニー株式会社）22.07.1997（1997-07-22）	1-6																																			
A	JP 2005-123059 A（松下電器産業株式会社）12.05.2005（2005-05-12）	1-6																																			
A	WO 2022/209010 A1（日本碍子株式会社）06.10.2022（2022-10-06）	1-6																																			
A	JP 2017-183110 A（株式会社GSユアサ）05.10.2017（2017-10-05）	1-6																																			
* 引用文献のカテゴリー	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの																																				
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの	“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの																																				
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献	“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの																																				
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	“&” 同一パテントファミリー文献																																				
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）																																					
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献																																					
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献																																					
<p>国際調査を完了した日</p> <p>02.05.2024</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>14.05.2024</p>																																				
<p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>前田 寛之 4X 2930</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3477</p>																																				

国際調査報告
特許ファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/008596

引用文献	公表日	特許ファミリー文献	公表日
JP 2017-16901 A	19.01.2017	(ファミリーなし)	
JP 9-190827 A	22.07.1997	(ファミリーなし)	
JP 2005-123059 A	12.05.2005	(ファミリーなし)	
WO 2022/209010 A1	06.10.2022	US 2023/0395944 A1 CN 116982198 A	
JP 2017-183110 A	05.10.2017	(ファミリーなし)	