

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7354092号
(P7354092)

(45)発行日 令和5年10月2日(2023.10.2)

(24)登録日 令和5年9月22日(2023.9.22)

(51)国際特許分類	F I		
H 0 1 M 12/06 (2006.01)	H 0 1 M 12/06	G	
H 0 1 M 4/06 (2006.01)	H 0 1 M 12/06	B	
H 0 1 M 4/86 (2006.01)	H 0 1 M 4/06	B	
H 0 1 M 6/12 (2006.01)	H 0 1 M 4/06	T	
H 0 1 M 50/105 (2021.01)	H 0 1 M 4/86	M	
請求項の数 12 (全32頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願2020-506606(P2020-506606)	(73)特許権者 000005810 マクセル株式会社 京都府乙訓郡大山崎町大山崎小泉 1 番地
(86)(22)出願日 平成31年3月13日(2019.3.13)	(74)代理人 110000040 弁理士法人池内アンドパートナーズ
(86)国際出願番号 PCT/JP2019/010281	(72)発明者 古谷 隆博 京都府乙訓郡大山崎町大山崎小泉 1 番地 マクセル株式会社内
(87)国際公開番号 WO2019/177025	(72)発明者 仲 泰嘉 京都府乙訓郡大山崎町大山崎小泉 1 番地 マクセル株式会社内
(87)国際公開日 令和1年9月19日(2019.9.19)	(72)発明者 小野 博昭 京都府乙訓郡大山崎町大山崎小泉 1 番地 マクセル株式会社内
審査請求日 令和3年12月23日(2021.12.23)	(72)発明者 渡辺 光俊
(31)優先権主張番号 特願2018-49376(P2018-49376)	
(32)優先日 平成30年3月16日(2018.3.16)	
(33)優先権主張国・地域又は機関 日本国(JP)	
(31)優先権主張番号 特願2018-56871(P2018-56871)	
(32)優先日 平成30年3月23日(2018.3.23)	
(33)優先権主張国・地域又は機関 日本国(JP)	
(31)優先権主張番号 特願2018-72968(P2018-72968)	
最終頁に続く	最終頁に続く

(54)【発明の名称】 シート状電池、および、パッチ

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

樹脂製フィルムで構成されたシート状外装体内に、正極、負極、セパレータおよび電解液を含む発電要素が収容されてなり、
前記負極が、亜鉛箔または亜鉛合金箔であり、かつその一部が負極の端子部を構成しており、

前記電解液が水溶液系電解液であり、
前記樹脂製フィルムが、電気絶縁性の水蒸気バリア層を有し、
一次電池であることを特徴とするシート状電池。

【請求項 2】

樹脂製フィルムで構成されたシート状外装体内に、正極、負極、セパレータおよび電解液を含む発電要素が収容されてなり、
前記電解液が、塩酸、硫酸および硝酸より選択される強酸と弱塩基との塩を含有する水溶液であり、
前記電解液のpHが3以上1.2未満であり、
前記樹脂製フィルムが、電気絶縁性の水蒸気バリア層を有し、
一次電池であることを特徴とするシート状電池。

【請求項 3】

前記樹脂製フィルムの水蒸気バリア層が、少なくとも無機酸化物により構成されている請求項 1 または 2 に記載のシート状電池。

【請求項 4】

前記樹脂製フィルムの水蒸気透過度が、 $10 \text{ g} / \text{m}^2 \cdot 24 \text{ h}$ 以下である請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のシート状電池。

【請求項 5】

前記樹脂製フィルムの酸素透過度が、 $0.02 \sim 100 \text{ cm}^3 / \text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{MPa}$ である請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のシート状電池。

【請求項 6】

前記樹脂製フィルムの厚みが $10 \sim 200 \mu\text{m}$ である請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のシート状電池。

【請求項 7】

厚みが 1.5 mm 以下である請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載のシート状電池。

10

【請求項 8】

前記正極は、触媒を含有する触媒層を有しており、
前記外装体の前記正極が配置された側に、1個または複数個の空気孔が形成されている請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載のシート状電池。

【請求項 9】

前記空気孔は、いずれも面積が 0.002 mm^2 以上であり、
前記空気孔の総面積を $s (\text{mm}^2)$ とし、前記触媒層の面積を $t (\text{mm}^2)$ としたとき、
 $0.0002 \leq s / t \leq 0.03$ を満たす請求項 8 に記載のシート状電池。

【請求項 10】

前記負極が、亜鉛または亜鉛合金の電解箔である請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載のシート状電池。

20

【請求項 11】

前記負極が、ビスマスを含有する電解亜鉛合金箔である請求項 10 に記載のシート状電池。

【請求項 12】

身体に装着可能なパッチであって、電源として、請求項 1 ~ 11 のいずれかに記載のシート状電池を備えたことを特徴とするパッチ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本願は、信頼性に優れたシート状電池、および、このシート状電池を用いたパッチに関するものである。

30

【背景技術】

【0002】

近年、樹脂製フィルムを構成材として含むシート状外装体を有するシート状電池の需要が伸びている。こうした電池の用途は、産業用の装置の電源などの、大型の電池が適用される用途から、スマートフォンなどの電子機器用の電源などの、小型の電池が適用される用途まで、多岐にわたっている。

【0003】

このようなシート状電池の外装体を構成する樹脂製フィルムとしては、アルミニウムなどの金属で構成された箔と、熱可塑性樹脂とをラミネートしたラミネートフィルムが一般に用いられている（特許文献1参照）。また、二次電池や固体電解質を用いた電池では、金属酸化物などからなるガスバリア層を有するフィルムを外装体として用いることが提案されている（特許文献2、3参照）。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】特開2004-319464号公報

特開2013-180473号公報

特開2015-201387号公報

50

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

ところで、アルミニウム層を有するラミネートフィルムを用いた外装体を有する電池では、外装体の封止を、アルミニウム層に積層された樹脂層を構成する熱可塑性樹脂を利用して熱溶着することが一般的である。この場合において、封止性を重視して厳しい条件で熱溶着を行うと、熱可塑性樹脂が流れてアルミニウム層が露出してしまい、これが電極と接触したり、電極と外部機器とを接続するための端子部と接触したりして短絡を引き起こすことがある。

【0006】

これに対し、特許文献3に記載されているように、ガスバリア層として電気絶縁性物質を用いて外装体を構成することにより、ガスバリア層に金属箔層を用いる場合に比べて絶縁性を容易に確保することができ、絶縁性をあまり考慮することなく外装体の溶融条件を設定することが可能となる。

【0007】

ところが、ニッケル水素蓄電池や鉛蓄電池などの水溶液系電解液を有する二次電池では、充電時や過充電時に電極から多くの水素ガスや酸素ガスが発生するため、このようなガスバリア層を備えた柔軟性を有する外装材を前記二次電池に適用した場合には、充電時に発生するガスにより電池の内圧が上昇し、外装材が膨れて機器を損傷させたり、内圧により外装材の封止部分が破れて電解液が漏出したりするなどの問題を生じさせる可能性がある。

【0008】

一方、シート状電池が空気電池の場合には、外装体を構成する樹脂製フィルムに空気を内部に取り込むための空気孔が設けられており、電池内部のガスを比較的容易に電池系外に散逸させることができる。ところが、特許文献1に記載された空気電池では、空気孔が無孔性で酸素透過性の高分子膜で封止されているため、電解液の溶媒の散逸などを防ぐことができるものの、反応に必要な空気（酸素）の流入も阻害される可能性があり、電池が作動し難くなるなど電池の信頼性を損なう恐れが生じやすくなる。

【0009】

本願で開示する発明は、上記した従来のシート状電池の事情に鑑みてなされたものであり、その第1の目的は、ガスバリア層を備えた柔軟性を有する外装材を用い、信頼性に優れたシート状電池を提供することにある。また、第2の目的は、樹脂製フィルムで構成されたシート状外装体を用いて空気電池を構成し、信頼性に優れたシート状電池を提供することにある。

【0010】

さらに、本願は、安定した動作が可能なパッチを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本願で開示する第1のシート状電池は、樹脂製フィルムで構成されたシート状外装体内に、正極、負極、セパレータおよび電解液を含む発電要素が収容されてなり、前記電解液が水溶液系電解液であり、前記樹脂製フィルムが、電気絶縁性の水蒸気バリア層を有し、一次電池であることを特徴とするものである。

【0012】

また、本願で開示する第2のシート状電池は、樹脂製フィルムで構成されたシート状外装体内に、正極、負極、セパレータおよび電解液を含む発電要素が収容されてなる空気電池であって、前記外装体の一方の側に前記正極が配置され、もう一方の側に前記負極が配置されており、前記正極は、触媒を含有する触媒層を有しており、前記外装体の前記正極が配置された側に、1個または複数個の空気孔が形成されており、前記空気孔は、いずれも面積が 0.002 mm^2 以上であり、前記空気孔の総面積を $s\text{ (mm}^2\text{)}$ とし、前記触媒層の面積を $t\text{ (mm}^2\text{)}$ としたとき、 $0.0002 \leq s/t \leq 0.03$ を満たすことを特徴

10

20

30

40

50

とする。

【0013】

さらに、本願で開示するパッチは、身体に装着可能なパッチであって、電源として本願で開示するいずれかのシート状電池を備えたことを特徴とする。

【発明の効果】

【0014】

本願で開示する第1のシート状電池は、水溶液系電解液を有するシート状電池を一次電池の構成とすることにより、電気絶縁性の水蒸気バリア層を有する樹脂製フィルムを外装体として用いても、電池内で発生するガスによる内圧上昇を抑制することができ、信頼性に優れた電池を提供することができる。すなわち、負極活物質の腐食などにより一次電池の電池内で発生するガスの量は、二次電池の電池内で発生するガスの量に比べて少なく、特に、水素ガスについては、シート状外装体の内部を透過して徐々に散逸することも可能であるため、電池の内圧上昇により生じる問題を防ぐことができる。

10

【0015】

また、本願で開示する第2のシート状電池は、樹脂製フィルムで構成されたシート状外装体を用いて構成される空気電池において、正極が配置された側のシート状外装体に形成する空気孔の個々の面積と、触媒層の面積に対する空気孔の総面積の割合を一定範囲とすることにより、反応に必要な空気（酸素）の取り込みが可能となり、また、空気孔を通じた二酸化炭素の流入の抑制や電解液中の水分の散逸の抑制が可能となるため、電池の放電特性および貯蔵特性を高め、信頼性に優れた電池を提供することができる。

20

【0016】

また、本願で開示するパッチは、動作信頼性に優れた本願で開示するシート状電池を電源として用いることで、安定してその機能を発揮することができる。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】本願で開示するシート状電池の一例を模式的に表す平面図である。

【図2】本願で開示するシート状電池の一例を模式的に表す断面図である。

【図3】本願で開示するシート状電池の他の例を模式的に表す平面図である。

【図4】シート状外装体に形成される空気孔の配置例を示す図である。

【図5】熱針によって樹脂フィルム製のシート状外装体に空気孔を形成する工程を説明するためのイメージ図である。

30

【図6】熱針によって樹脂フィルム部材に形成された空気孔の形状を説明するための拡大図である。

【図7】レーザー照射によって樹脂フィルム製のシート状外装体に空気孔を形成する工程を説明するためのイメージ図である。

【図8】負極の両側に正極を配置したシート状電池の一例を模式的に表す断面図である。

【図9】空気孔の面積の割合と電池特性のバラつきとの関係を示すグラフである。

【図10】空気孔の面積の割合と電池の放電容量との関係を示すグラフである。

【図11】空気孔の面積の割合と電解液の揮発量との関係を表すグラフである。

【発明を実施するための形態】

40

【0018】

本願で開示するシート状電池は、発電要素を収容する電池容器に、樹脂製フィルムで構成されたシート状外装体を使用する。そして、シート状外装体を構成する樹脂製フィルムとして、電気絶縁性の水蒸気バリア層を有するものを使用する。

【0019】

本願で開示するシート状電池では、シート状外装体を構成する樹脂製フィルムに、電気絶縁性であり、かつ水蒸気バリア層を有するものを採用している。これにより、本願で開示するシート状電池では、水溶液からなる電解液（水溶液系電解液）を有するシート状電池において従来汎用されていたアルミニウムラミネートフィルムのような金属ラミネートフィルム製のシート状外装体を用いた場合、封止時などに電池内側で水蒸気バリア層とし

50

て機能する金属層が露出し短絡が生じる虞があるという課題を解決して、シート状外装体と電極などとの接触による短絡の防止や、電解液中の水分の電池外への散逸による電解液組成の変動の抑制を可能とした。この結果、本願で開示するシート状電池は、信頼性に優れたものとなる。また、本願で開示するシート状電池では、金属ラミネートフィルム製のシート状外装体において生じる虞のあった、電解液との接触によるシート状外装体（露出した金属層）の腐食の防止も可能となる。

【0020】

また、本願で開示するシート状電池では、一次電池の構成としているため、樹脂製フィルムとして電気絶縁性の水蒸気バリア層を有したものを使用していることによって電池の内圧上昇を抑制することができる。

【0021】

シート状外装体を構成する樹脂製フィルムは、電気絶縁性の水蒸気バリア層を有するものであり、電気絶縁性の樹脂製フィルム自体が水蒸気バリア層の役割も担う単層構造のものや、電気絶縁性の樹脂製フィルムの層を複数有し、そのうちの少なくとも1層が水蒸気バリア層の役割を担う多層構造のものであってもよく、また、樹脂製フィルムからなる基材層の表面に電気絶縁性の水蒸気バリア層を有する多層構造のものであってもよい。

【0022】

このような樹脂製フィルムのなかでも、少なくとも無機酸化物で構成される水蒸気バリア層が、樹脂製フィルムからなる基材層の表面に形成されたものが、好ましく使用される。

【0023】

水蒸気バリア層を構成する無機酸化物としては、酸化アルミニウム、酸化ケイ素などが挙げられる。なお、酸化ケイ素で構成される水蒸気バリア層は、酸化アルミニウムで構成される水蒸気バリア層に比べて、電池内の電解液中の水分の透過を抑制する効果機能が高い傾向にある。よって、水蒸気バリア層を構成する無機酸化物には、酸化ケイ素を採用することがより好ましい。

【0024】

無機酸化物で構成される水蒸気バリア層は、例えば蒸着法によって基材層の表面に形成することができる。水蒸気バリア層の厚みは、10～300nmであることが好ましい。

【0025】

また、基材層となる樹脂製フィルムを構成する樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート（PET）などのポリエステル、ポリエチレンやポリプロピレンなどのポリオレフィン、ナイロンなどのポリアミド、ポリイミド、ポリカーボネートなどが挙げられる。基材層の厚みは、5～100μmであることが好ましい。

【0026】

水蒸気バリア層と基材層とを有する樹脂製フィルムの場合、水蒸気バリア層を保護するための保護層を、水蒸気バリア層の表面（基材層とは反対側の面）に形成してもよい。

【0027】

なお、シート状外装体は、通常、2枚の樹脂製フィルムを重ね合わせたり、1枚の樹脂製フィルムを折り返したりし、その内側に電極や電解液などの発電要素を収容した状態で、上下の樹脂製フィルムを構成する樹脂を溶融させて熱溶着することで封止する。よって、シート状外装体の封止性を高める観点から、シート状外装体を構成する樹脂製フィルムは、熱溶着樹脂層を有していることが好ましい。

【0028】

熱溶着樹脂層は、樹脂製フィルムの電池内側となる面に形成すればよいが、水蒸気バリア層と基材層とを有する樹脂製フィルムの場合、基材層の片面に水蒸気バリア層を形成し、他面に熱溶着樹脂層を設けてもよく、基材層の片面に水蒸気バリア層を形成し、その水蒸気バリア層の表面（基材層とは反対側の面）に熱溶着樹脂層を設けてもよい。

【0029】

熱溶着樹脂層を構成する熱溶着樹脂としては、直鎖状低密度ポリエチレンなどのポリエチレン；変性ポリオレフィン（変性ポリオレフィンアイオノマーなど）；ポリプロピレン

10

20

30

40

50

およびその共重合体；などが挙げられる。熱溶着樹脂層の厚みは、 $20 \sim 100 \mu\text{m}$ であることが好ましい。

【0030】

樹脂製フィルム全体の厚みは、シート状電池に十分な強度を持たせるなどの観点から、 $10 \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、シート状電池の厚みの増大やエネルギー密度の低下を抑える観点から、 $200 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

【0031】

シート状外装体を構成する樹脂製フィルムの水蒸気透過度は、 $10 \text{ g} / \text{m}^2 \cdot 24 \text{ h}$ 以下であることが好ましい。なお、樹脂製フィルムは、できるだけ水蒸気を透過しないことが望ましく、すなわち、その水蒸気透過度は、できるだけ小さい値であることが好ましく、 $0 \text{ g} / \text{m}^2 \cdot 24 \text{ h}$ であってもよい。

10

【0032】

なお、本明細書における樹脂製フィルムの水蒸気透過度は、JIS K 7129 B法に準じて測定された値をいうものとする。

【0033】

本願で開示する発明のシート状電池には、水溶液からなる電解液を有する種々の一次電池が包含されるが、シート状電池が空気電池の場合には、シート状外装体を構成する樹脂製フィルムが、ある程度の酸素透過性を有していることが好ましい。空気電池は正極に空気（酸素）を供給して放電させるため、電池内に酸素を導入するための空気孔をシート状外装体に形成するが、シート状外装体を構成する樹脂製フィルムが酸素透過性を有している場合には、シート状外装体の空気孔以外の箇所からも、外装体を透過させて電池内に酸素を導入することができるため、正極の全体にわたってより均一に酸素が供給されるようになり、電池の放電特性を向上させたり、その放電時間を長時間化したりすることが可能となる。また、シート状外装体に空気孔を持たないシート状空気電池の実現も可能となる。

20

【0034】

シート状電池が空気電池の場合の、シート状外装体を構成する樹脂製フィルムの具体的な酸素透過度としては、 $0.02 \text{ cm}^3 / \text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{MPa}$ 以上であることが好ましく、 $0.2 \text{ cm}^3 / \text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{MPa}$ 以上であることがより好ましい。ただし、シート状電池が空気電池の場合、シート状外装体を構成する樹脂製フィルムが酸素を透過しすぎると、自己放電が生じて容量が損なわれる虞があるため、樹脂製フィルムの酸素透過度は、 $100 \text{ cm}^3 / \text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{MPa}$ 以下であることが好ましく、 $50 \text{ cm}^3 / \text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{MPa}$ 以下であることがより好ましい。

30

【0035】

他方、シート状電池が空気電池以外の一次電池の場合（詳しくは後述する）には、シート状外装体を構成する樹脂製フィルムの酸素透過性については特に制限はないが、電池の貯蔵性向上の観点からは、あまり酸素を透過しないものが好ましく、具体的な樹脂製フィルムの酸素透過度は、 $10 \text{ cm}^3 / \text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{MPa}$ 以下であることが好ましい。

【0036】

本明細書でいう樹脂製フィルムの酸素透過度は、JIS K 7126 - 2法に準じて測定された値をいうものとする。

40

【0037】

上記具体的に説明した構成を採用することで、水蒸気透過度や酸素透過度が上述した好適な値を満たす樹脂製フィルムとすることができるが、バリアフィルムなどの名称で医療医薬用、電子デバイス用、食品用などの用途で市販されている積層フィルムを用いることもできる。

【0038】

市販の積層フィルムとしては、凸版印刷株式会社製「GL FILM」および「PRIME BARRIER」（いずれも商品名）、三井化学東セロ株式会社製「マックスバリア」および「TL」（いずれも商品名）、三菱ケミカル株式会社製「テックバリア」（商品名）、大日本印刷株式会社製「IB-Film」（商品名）、東洋紡株式会社製「エコ

50

シアール」(商品名)などを例示することができる。

【0039】

シート状電池の電解液は、電解質塩が溶解した水溶液である。電解液として使用される水溶液は、特に限定はされず、アルカリ乾電池に使用される高濃度のアルカリ電解液(pH:約14)を使用することも可能である。ただし、廃棄時の環境負荷の低減や外装体の破損などにより電解液が漏出した際の安全性確保の点から、電解液のpHはできるだけ中性に近いことが好ましく、pHが、3以上であることが好ましく、5以上であることがより好ましく、また、12未満であることが好ましく、10以下であることがより好ましく、負極活物質の腐食抑制などの点から、7未満であることが更に好ましい。

【0040】

電解液として使用される水溶液に溶解させる電解質塩としては、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、塩化アンモニウムや塩化亜鉛などの塩化物；アルカリ金属やアルカリ土類金属の水酸化物(水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化マグネシウムなど)、酢酸塩(酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸マグネシウムなど)、硝酸塩(硝酸ナトリウム、硝酸カリウム、硝酸マグネシウムなど)、硫酸塩(硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、硫酸マグネシウムなど)、リン酸塩(リン酸ナトリウム、リン酸カリウム、リン酸マグネシウムなど)、ホウ酸塩(ホウ酸ナトリウム、ホウ酸カリウム、ホウ酸マグネシウムなど)、クエン酸塩(クエン酸ナトリウム、クエン酸カリウム、クエン酸マグネシウムなど)、グルタミン酸塩(グルタミン酸ナトリウム、グルタミン酸カリウム、グルタミン酸マグネシウムなど)；アルカリ金属の炭酸水素塩(炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウムなど)；アルカリ金属の過炭酸塩(過炭酸ナトリウム、過炭酸カリウムなど)；フッ化物などのハロゲンを含む化合物；多価カルボン酸；などが挙げられ、水溶液は、これらの電解質塩のうちの1種または2種以上を含有していればよい。

【0041】

なお、電解液に含まれる電解質塩として、塩酸、硫酸および硝酸より選択される強酸と、アンモニアや、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウムなど金属元素の水酸化物に代表される弱塩基との塩が好ましく、アンモニウム塩または特定の金属元素の塩を使用することがより好ましい。具体的には、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 HSO_4^- および NO_3^- より選択される少なくとも1種のイオンと、Alイオン、Mgイオン、Feイオンおよびアンモニウムイオンより選択される少なくとも1種のイオンとの塩であることがより好ましく、硫酸アンモニウム、硫酸水素アンモニウム〔 $(NH_4)HSO_4$ 〕、塩化アンモニウム、硝酸アンモニウムなどのアンモニウム塩；硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、硝酸アルミニウムなどのアルミニウム塩；硫酸マグネシウム、塩化マグネシウム、塩化水酸化マグネシウム〔 $MgCl(OH)$ 〕、硝酸マグネシウムなどのマグネシウム塩；硫酸鉄(II)、硫酸アンモニウム鉄(II)〔 $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$ 〕、硫酸鉄(III)、塩化鉄(II)、硝酸鉄(II)などの鉄塩；などが例示される。

【0042】

シート状電池の負極には、金属や合金といった金属材料を負極活物質として使用することが通常であるが、例示した強酸と弱塩基との塩を含有する水溶液からなる電解液は、塩化ナトリウムなどの強酸と強塩基との塩を含有する電解液などに比べて、負極活物質である金属材料を腐食させる作用が比較的弱い。また、強酸の塩のうち、Al、MgおよびFeより選択される金属元素の塩またはアンモニウム塩を含有する電解液は、例えば塩化亜鉛水溶液などに比べて比較的高い導電率を有している。よって、強酸と弱塩基との塩として、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 HSO_4^- および NO_3^- より選択される少なくとも1種のイオンと、Alイオン、Mgイオン、Feイオンおよびアンモニウムイオンより選択される少なくとも1種のイオンとの塩を含有する水溶液からなる電解液を用いた場合には、シート状電池の放電特性をより高めることができる。

【0043】

ただし、 Cl^- イオンと Fe^{3+} イオンとの塩〔塩化鉄(III)〕については、その他のイ

10

20

30

40

50

オンの組み合わせによる塩に比べて負極活物質である金属材料を腐食させる作用が強いため、塩化鉄(III)以外の塩を用いることが好ましく、負極活物質である金属材料を腐食させる作用がより弱いことから、アンモニウム塩を用いることがより好ましい。

【0044】

また、上記した強酸と弱塩基との塩のうち、過塩素酸塩は、加熱や衝撃により燃焼や爆発の危険を生じることから、環境負荷や廃棄時の安全性の観点からは、水溶液に含有させないか、または含有しても過塩素酸イオンの量がわずか(100ppm未満が好ましく、10ppm未満がより好ましい)であることが好ましい。

【0045】

また、上述した強酸と弱塩基との塩のうち、塩化亜鉛や硫酸銅などに代表される重金属塩(鉄の塩を除く)は、有害であるものが多いため、環境負荷や廃棄時の安全性の観点からは、水溶液に含有させないか、または含有しても鉄イオンを除く重金属イオンの量がわずか(100ppm未満が好ましく、10ppm未満がより好ましい)であることが好ましい。

10

【0046】

また、シート状電池が空気電池の場合には、電解液として使用できる水溶液は、沸点が150以上の水溶性高沸点溶媒を、水と共に溶媒として含有していることが好ましい。空気電池においては、放電を行い容量が減っていくと、それに従って電圧が低下していくが、容量が少なくなる放電後期では電圧の低下に加えてその変動が大きくなりやすい。しかしながら、水溶液が水溶性高沸点溶媒を含有している場合には、こうした放電後期の電圧の変動を抑えて、より良好な放電特性を有する空気電池とすることができる。水溶性高沸点溶媒の沸点の上限値は、通常、320である。

20

【0047】

水溶性高沸点溶媒は、その表面張力や比誘電率が高いことが望ましく、具体例としては、エチレングリコール(沸点197、表面張力48mN/m、比誘電率39)、プロピレングリコール(沸点188、表面張力36mN/m、比誘電率32)、グリセリン(沸点290、表面張力63mN/m、比誘電率43)などの多価アルコール;PEG(例えば、沸点230、表面張力43mN/m、比誘電率35)などのポリアルキレングリコール(分子量が600以下のものが好ましい);などが挙げられる。電解質液には、これらの水溶性高沸点溶媒のうちの1種のみを用いてもよく、2種以上を併用してもよいが、グリセリンを使用することがより好ましい。

30

【0048】

水溶性高沸点溶媒を使用する場合、その使用による効果を良好に確保する観点から、水溶液の全溶媒中の水溶性高沸点溶媒の含有量は、1質量%以上であることが好ましく、3質量%以上であることがより好ましい。ただし、水溶液中の水溶性高沸点溶媒の量が多すぎると、水溶液のイオン伝導性が小さくなりすぎて、電池特性が低下する虞があることから、水溶液の全溶媒中の水溶性高沸点溶媒の含有量は、30質量%以下であることが好ましく、20質量%以下であることがより好ましい。

【0049】

水溶液における電解質塩の濃度は、例えば、水溶液の導電率を80~700mS/cm程度に調整できる濃度であればよく、通常は、5~50質量%である。

40

【0050】

電解液として使用される水溶液には、その溶媒(水または水と水溶性高沸点溶媒との混合溶媒)中にインジウム化合物が溶解していることが好ましい。水溶液中にインジウム化合物が溶解している場合には、電池内での水素ガスの発生を良好に抑制することができる。

【0051】

水溶液に溶解させるインジウム化合物としては、水酸化インジウム、酸化インジウム、硫酸インジウム、硫化インジウム、硝酸インジウム、臭化インジウム、塩化インジウムなどが挙げられる。

【0052】

50

インジウム化合物の水溶液中の濃度は、質量基準で、0.005%以上であることが好ましく、0.01%以上であることがより好ましく、0.05%以上であることが特に好ましく、また、1%以下であることが好ましく、0.5%以下であることがより好ましく、0.1%以下であることが特に好ましい。

【0053】

水溶液には、上記説明した各成分の他に、本願で開示する発明の効果を損なわない範囲で、必要に応じて公知の各種添加剤を添加してもよい。例えば、負極に用いる金属材料の腐食（酸化）を防止するために、酸化亜鉛を添加するなどしてもよい。

【0054】

また、電解液を構成する水溶液はゲル化されていてもよく、電解質塩を含有するpHが3以上12未満の水溶液と、増粘剤（ポリアクリル酸ソーダ、カルボキシメチルセルロースなど）とを配合してなるゲル状の電解液（ゲル状電解質）を、シート状電池の電解液に使用することも好ましい。この場合にも、放電後期の電圧の変動を抑えてシート状電池の放電特性をより高めることができ、また、ゲル状の電解液からの水の揮発が抑制されるため、特にシート状外装体に空気孔を形成する空気電池において、電解液の組成変動による放電特性の低下を抑制することができ、電池の貯蔵特性をより高めることも可能となる。

【0055】

電解液に含ませることができる増粘剤としては、カルボキシメチルセルロース（CMC）、カルボキシエチルセルロース（CEC）などのセルロースの誘導体；ポリエチレンオキシド（PEO）などのポリアルキレンオキシド（ただし、分子量が1000以上のものが望ましく、10000以上のものがより望ましく、100000以上のものが特に望ましい）；ポリビニルピロリドン；ポリ酢酸ビニル；デンプン；グアーガム；キサンタンガム；アルギン酸ナトリウム；ヒアルロン酸；ゼラチン；ポリアクリル酸およびその塩（ポリアクリル酸ソーダなど）；などの各種合成高分子または天然高分子が挙げられる。

【0056】

電解液中での増粘剤の配合量は、電解液の組成変動による放電特性の低下を抑制して電池の貯蔵特性を向上させるという効果を高めるために、0.1質量%以上であることが好ましく、1質量%以上であることがより好ましく、3質量%以上であることが最も好ましい。一方、放電特性の低下を防ぐために、20質量%以下であることが好ましく、15質量%以下であることがより好ましく、10質量%以下であることが最も好ましい。

【0057】

本願で開示するシート状電池は、上述したシート状外装体を有し、かつ上述した水溶液を電解液として有する一次電池であればよく、アルカリ電池、マンガン電池（マンガン乾電池）、空気電池などの態様を取ることができる。

【0058】

シート状電池が、アルカリ電池やマンガン電池の場合、その正極には、例えば、正極活物質、導電助剤およびバインダを含有する正極合剤層を集電体の片面または両面に有する構造のものが使用できる。

【0059】

シート状電池がアルカリ電池の場合に使用可能な正極活物質としては、酸化銀（酸化第一銀、酸化第二銀など）；二酸化マンガンなどのマンガン酸化物；オキシ水酸化ニッケル；銀とコバルト、ニッケルまたはビスマスとの複合酸化物；などが挙げられる。また、シート状電池がマンガン電池の場合の正極活物質には、二酸化マンガンなどのマンガン酸化物が使用される。

【0060】

正極合剤層に係る導電助剤には、例えば、アセチレンブラック；ケッチェンブラック；チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラックなどのカーボンブラック類；炭素繊維；などの炭素材料の他、金属繊維などの導電性繊維類；フッ化カーボン；銅、ニッケルなどの金属粉末類；ポリフェニレン誘導体などの有機導電性材料；などを用いることができる。

10

20

30

40

50

【0061】

正極合剤層に係るバインダとしては、例えば、ポリフッ化ビニリデン（P V D F）、ポリテトラフルオロエチレン（P T F E）、スチレンブタジエンゴム（S B R）、カルボキシメチルセルロース（C M C）、ポリビニルピロリドン（P V P）などが挙げられる。

【0062】

正極合剤層中の組成としては、正極活物質の量が80～98質量%であることが好ましく、導電助剤の含有量が1.5～10質量%であることが好ましく、バインダの含有量が0.5～10質量%であることが好ましい。また、正極合剤層の厚み（集電体の片面あたりの厚み）は、30～300 μmであることが好ましい。

【0063】

正極合剤層を有する正極は、例えば、正極活物質、導電助剤およびバインダなどを水またはN-メチル-2-ピロリドン（N M P）などの有機溶媒に分散させて正極合剤含有組成物（スラリー、ペーストなど）を調製し（バインダは溶媒に溶解していてもよい）、これを集電体上に塗布し乾燥し、必要に応じてカレンダー処理などのプレス処理を施す工程を経て製造することができる。

【0064】

また、シート状電池が空気電池の場合の正極には、触媒層を有するもの、例えば、触媒層と集電体とを積層した構造のものを使用することができる。

【0065】

触媒層には、触媒やバインダなどを含有させることができる。

【0066】

触媒層に係る触媒としては、例えば、銀、白金族金属またはその合金、遷移金属、Pt / Ir O₂などの白金 / 金属酸化物、La_{1-x}Ca_xCoO₃などのペロブスカイト酸化物、WCなどの炭化物、Mn₄Nなどの窒化物、二酸化マンガンなどのマンガン酸化物、カーボン〔黒鉛、カーボンブラック（アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、サーマルブラックなど）、木炭、活性炭など〕などが挙げられ、これらのうちの1種または2種以上が使用される。

【0067】

なお、触媒層は、電解液の成分を除く重金属の含有量が、1質量%以下であることが好ましい。このような、重金属の含有量が少ない触媒層を有する正極の場合、特別な処理などを経ずに廃棄しても環境負荷が小さい電池とすることができる。

【0068】

本明細書でいう触媒層中の重金属の含有量は、蛍光X線分析により測定することができる。例えば、株式会社リガク製「Z S X 1 0 0 e」（商品名）を用い、励起源：Rh 50 kV、分析面積：10 mmの条件で測定することができる。

【0069】

よって、触媒層に係る触媒には、重金属を含有していないものが推奨され、上述した各種カーボンを使用することがより好ましい。

【0070】

また、正極の反応性をより高める観点からは、触媒として使用するカーボンの比表面積は、200 m² / g以上であることが好ましく、300 m² / g以上であることがより好ましく、500 m² / g以上であることが更に好ましい。本明細書でいうカーボンの比表面積は、J I S K 6 2 1 7に準じた、B E T法によって求められる値であり、例えば、窒素吸着法による比表面積測定装置（株式会社マウンテック製「M a c s o r b H M m o d e l e - 1 2 0 1」（商品名））を用いて測定することができる。なお、カーボンの比表面積の上限値は、通常、2000 m² / g程度である。

【0071】

触媒層における触媒の含有量は、20～70質量%であることが好ましい。

【0072】

触媒層に係るバインダとしては、P V D F、P T F E、フッ化ビニリデンの共重合体や

10

20

30

40

50

テトラフルオロエチレンの共重合体〔フッ化ビニリデン - ヘキサフルオロプロピレン共重合体 (P V D F - H F P)、フッ化ビニリデン - クロロトリフルオロエチレン共重合体 (P V D F - C T F E)、フッ化ビニリデン - テトラフルオロエチレン共重合体 (P V D F - T F E)、フッ化ビニリデン - ヘキサフルオロプロピレン - テトラフルオロエチレン共重合体 (P V D F - H F P - T F E) など〕などのフッ素樹脂バインダなどが挙げられる。これらの中でも、テトラフルオロエチレンの重合体 (P T F E) または共重合体が好ましく、P T F E がより好ましい。触媒層におけるバインダの含有量は、3 ~ 50 質量%であることが好ましい。

【0073】

触媒層を有する正極の場合、例えば、上述した触媒、バインダなどを水と混合してロールで圧延し、集電体と密着させることにより製造することができる。また触媒や必要に応じて使用するバインダなどを、水や有機溶媒に分散させて調製した触媒層形成用組成物 (スラリー、ペーストなど) を、集電体の表面に塗布し乾燥した後に、必要に応じてカレンダ処理などのプレス処理を施す工程を経て製造することもできる。

10

【0074】

正極合剤層を有する正極や触媒層を有する正極に係る集電体には、例えば、チタン、ニッケル、ステンレス鋼、銅などの金属の網、箔、エキスパンドメタル、パンチングメタル；カーボンの網、シート、不織布、カーボンペーパーなど多孔性のカーボン基材；などを用いることができる。正極に係る集電体の厚みは、10 μm 以上 300 μm 以下であることが好ましい。

20

【0075】

また、正極の集電体には、シート状外装体を構成する樹脂製フィルムを利用することもできる。この場合、例えば、樹脂製フィルムの、シート状外装体の内面となることが予定される面にカーボンペーストを塗布して集電体とし、この表面に上述した方法と同様の方法で正極合剤層や触媒層を形成することで、正極とすることができる。なお、カーボンペースト層の厚みは、30 ~ 300 μm であることが好ましい。

【0076】

また、シート状電池の負極には、亜鉛系材料やマグネシウム系材料 (マグネシウム材料とマグネシウム合金材料とを纏めてこのように称する)、アルミニウム系材料 (アルミニウム材料とアルミニウム合金材料とを纏めてこのように称する) などの金属材料を含有するものが使用される。このような負極では、亜鉛やマグネシウムやアルミニウムといった金属が、活物質として作用する。

30

【0077】

金属材料を含有する負極の具体例としては、亜鉛系粒子 (亜鉛粒子と亜鉛合金粒子とを纏めてこのように称する) やマグネシウム系粒子 (マグネシウム粒子とマグネシウム合金粒子とを纏めてこのように称する) やアルミニウム系粒子 (アルミニウム粒子とアルミニウム合金粒子とを纏めてこのように称する) などの金属粒子を含有する負極が挙げられる。

【0078】

亜鉛合金粒子の合金成分としては、例えば、インジウム (例えば含有量が質量基準で 0.001 ~ 0.1% であり、0.005 ~ 0.05% が好ましい)、ビスマス (例えば含有量が質量基準で 0.001 ~ 0.1% であり、0.005 ~ 0.05% が好ましい)、アルミニウム (例えば含有量が質量基準で 0.001 ~ 0.15% であり、0.002 ~ 0.02% が好ましい) などが挙げられる。

40

【0079】

また、マグネシウム合金粒子の合金成分としては、例えば、カルシウム (例えば含有量が質量基準で 1 ~ 3%)、マンガン (例えば含有量が質量基準で 0.1 ~ 0.5%)、亜鉛 (例えば含有量が質量基準で 0.4 ~ 1%)、アルミニウム (例えば含有量が質量基準で 8 ~ 10%) などが挙げられる。

【0080】

更に、アルミニウム合金粒子の合金成分としては、例えば、亜鉛 (例えば含有量が質量

50

基準で0.5～10%)、スズ(例えば含有量が質量基準で0.04～1.0%)、ガリウム(例えば含有量が質量基準で0.003～1.0%)、ケイ素(例えば含有量が質量基準で0.05%以下)、鉄(例えば含有量が質量基準で0.1%以下)、マグネシウム(例えば含有量が質量基準で0.1～2.0%)、マンガン(例えば含有量が質量基準で0.01～0.5%)などが挙げられる。

【0081】

金属粒子を含有する負極の場合、その金属粒子は、1種単独でもよく、2種以上であってもよい。

【0082】

なお、電池の廃棄時の環境負荷の低減を考慮すると、負極に使用する金属材料は、水銀、カドミウム、鉛およびクロムの含有量が少ないことが好ましく、具体的な含有量が、質量基準で、水銀：0.1%以下、カドミウム：0.01%以下、鉛：0.1%以下、およびクロム：0.1%以下であることがより好ましい。

10

【0083】

亜鉛系粒子の粒度としては、例えば、全粒子中、粒径が75μm以下の粒子の割合が50質量%以下のものが好ましく、30質量%以下のものがより好ましく、また、粒径が100～200μmの粒子の割合が、50質量%以上、より好ましくは90質量%以上であるものが挙げられる。

【0084】

また、マグネシウム系粒子およびアルミニウム系粒子の粒度としては、例えば、全粒子中、粒径が30μm以下の粒子の割合が50質量%以下のものが好ましく、30質量%以下のものがより好ましく、また、粒径が50～200μmの粒子の割合が、50質量%以上、より好ましくは90質量%以上であるものが挙げられる。

20

【0085】

本明細書でいう金属粒子における粒度は、レーザー散乱粒度分布計(例えば、株式会社堀場製作所製「LA-920」(商品名))を用い、粒子を溶解しない媒体に、これらの粒子を分散させて測定した、体積基準での累積頻度50%における粒径(D50)である。

【0086】

金属粒子を含有する負極の場合には、必要に応じて添加されるゲル化剤(ポリアクリル酸ソーダ、カルボキシメチルセルロースなど、上述した電解液をゲル化させる増粘剤として例示された化合物)やバインダを含んでもよく、これに電解液を加えることで構成される負極剤(ゲル状負極など)を使用することができる。負極中のゲル化剤の量は、例えば、0.5～1.5質量%とすることが好ましく、バインダの量は、0.5～3質量%とすることが好ましい。

30

【0087】

金属粒子を含有する負極に係る電解液には、電池に注入するものと同じものを使用することができる。

【0088】

負極における金属粒子の含有量は、例えば、60質量%以上であることが好ましく、65質量%以上であることがより好ましく、また、95質量%以下であることが好ましく、90質量%以下であることがより好ましい。

40

【0089】

金属粒子を含有する負極は、インジウム化合物を含有していることが好ましい。負極がインジウム化合物を含有することによって、金属粒子と電解液との腐食反応による水素ガス発生をより効果的に防ぐことができる。

【0090】

負極に含まれるインジウム化合物としては、例えば、酸化インジウム、水酸化インジウムなどが挙げられる。

【0091】

負極に使用するインジウム化合物の量は、質量比で、金属粒子：100に対し、0.0

50

0.3 ~ 1であることが好ましい。

【0092】

また、負極には、上述した亜鉛系粒子と同じ組成の亜鉛系シート（亜鉛箔や亜鉛合金箔など）や、マグネシウム系粒子と同じ組成のマグネシウム系シート（マグネシウム箔やマグネシウム合金箔など）といった金属シートを用いることもできるが、亜鉛箔あるいは亜鉛合金箔の場合には、電解液による腐食を抑制し水素発生を防ぐために、電解箔を用いることが好ましく、電解亜鉛合金箔を用いることがより好ましい。電解亜鉛合金箔には、水素発生抑制効果の点から少なくともビスマス含有させることが好ましく、その含有量は、亜鉛合金中で0.001質量%以上であることが好ましく、0.01質量%以上であることがより好ましく、0.02質量%以上であることが特に好ましい。一方、放電特性の低下を防ぐために、ビスマスの含有量は、亜鉛合金中で0.2質量%以下であることが好ましく、0.1質量%以下であることがより好ましく、0.07質量%以下であることが特に好ましい。

10

【0093】

金属シートの負極の場合、その厚みは、10 ~ 500 μm であることが好ましい。

【0094】

また、金属材料を含有する負極には、必要に応じて集電体を用いてもよい。金属材料を含有する負極の集電体としては、ニッケル、銅、ステンレス鋼などの金属の網、箔、エキスパンドメタル、パンチングメタル；カーボンのシート、網；などが挙げられる。負極の集電体の厚みは、10 μm 以上300 μm 以下であることが好ましい。

20

【0095】

また、負極の集電体には、正極の場合と同様に、シート状外装体の内面となることが予定される面にカーボンペーストを塗布して用いることができる。カーボンペースト層の厚みは、50 ~ 200 μm であることが好ましい。

【0096】

シート状電池のセパレータとしては、樹脂製の多孔質膜（微多孔膜、不織布など）や、セロファンフィルムに代表される半透膜などの、各種電池で一般的に採用されているセパレータが挙げられる。なお、シート状電池の短絡防止および負荷特性を向上させる観点からは、半透膜をセパレータに使用することが好ましい。

【0097】

樹脂製の多孔質膜からなるセパレータを構成する樹脂としては、例えば、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、エチレン-プロピレン共重合体などのポリオレフィンなどが挙げられる。

30

【0098】

樹脂製のセパレータの場合、空孔率は30 ~ 80%であることが好ましく、また、厚みは10 ~ 100 μm であることが好ましい。

【0099】

また、セロファンフィルムなどの半透膜をセパレータに使用する場合、半透膜のみでセパレータを構成してもよい。しかしながら、半透膜は強度が小さいため、電池組み立て時の破損などの問題が発生しやすい。よって、特定の重合体で構成されるグラフトフィルムと、半透膜とを積層した積層体でセパレータを構成することも推奨される。

40

【0100】

グラフトフィルムを構成するグラフト重合体は、例えば、幹ポリマーであるポリオレフィン（ポリエチレン、ポリプロピレンなど）に、（メタ）アクリル酸またはその誘導体が、グラフト重合した形態を有するものである。ただし、グラフト重合体は上記した形態を有していればよく、ポリオレフィンに、（メタ）アクリル酸やその誘導体をグラフト重合させる方法により製造されたものでなくてもよい。

【0101】

グラフトフィルムやセロファンフィルムは、これらのフィルムを構成する重合体自身が、電解液を吸収してイオンを透過する機能を有するものである。

50

【0102】

グラフトフィルムとセロファンフィルムとの積層体で構成されるセパレータの場合、グラフトフィルムとセロファンフィルムとの合計厚みで、例えば、 $30\ \mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $40\ \mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、また、 $70\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $60\ \mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。

【0103】

また、セロファンフィルムや、セロファンフィルムおよびグラフトフィルムと、ピニロン-レーヨン混抄紙のような吸液層（電解液保持層）とを組み合わせるセパレータを構成してもよい。このような吸液層の厚みは $20\sim 500\ \mu\text{m}$ であることが好ましい。

【0104】

以下、図面を参照して、本願で開示するシート状電池の具体的な構成を説明する。

【0105】

図1は、本願で開示するシート状電池の一例を模式的に示す平面図である。

【0106】

また、図2は、本願で開示するシート状電池一例を模式的に示す断面図である。

【0107】

図1および図2は、シート状電池が空気電池の場合の例であり、図2は図1のI-I線部分の断面構成を示している。

【0108】

図2に示すように、例示するシート状電池10は、正極1、セパレータ3および負極2と、電解液（図示しない）とが、シート状外装体5内に收容されている。なお、図1における点線は、シート状外装体5内に收容された正極2の大きさ（端子部を除く、幅の広い本体部の大きさであって、正極の触媒層の大きさに相当する）を表している。

【0109】

シート状外装体5の図1中の上辺からは、正極1の端子部1aおよび負極2の端子部2aが突出している。これらの端子部1a、2aは、シート状電池10と適用機器とを電気的に接続するための外部端子として使用される。

【0110】

シート状外装体5は、正極1が配置された側の片面に、正極に空気を取り込むための空気孔6が複数設けられており、正極1のシート状外装体5側には、空気孔6からの電解液の漏出を防止するための撥水膜4が配置されている。

【0111】

なお、樹脂製フィルムで構成されたシート状外装体に空気孔を形成する場合には、その大きさや数により、電池内に流入する空気（酸素）および二酸化炭素の量や、蒸発により系外に散逸する電解液中の水分の量が変化するため、電池の放電特性と貯蔵特性を両立できるよう、空気孔を形成することが望ましい。

【0112】

例えば、触媒層の面積（以下、 $t\ (\text{mm}^2)$ とする）に対する全空気孔の合計面積（以下、 $s\ (\text{mm}^2)$ とする）の比 s/t を一定以上の値とすることにより、シート状の電池において反応に必要な空気（酸素）の取り込みが可能となる。これにより、触媒層を効率的に機能させることができ、電池の放電特性を高めることが可能となる。

【0113】

一方、比 s/t を所定値以下の範囲に制限することにより、空気孔からの二酸化炭素の流入や電解液からの水分の散逸が抑制され、電池の貯蔵特性を高めることができる。

【0114】

以上の観点から、 $0.0002 \leq s/t \leq 0.03$ を満たすように、空気孔を1個または複数個形成することが望ましく、 s/t の値は、 0.0003 以上であることがより望ましく、また、 0.003 以下であることがより望ましく、 $0.0004 \leq s/t \leq 0.002$ であることが特に望ましい。

【0115】

10

20

30

40

50

ここで、個々の空気孔の面積については、小さすぎる場合には、外装体に設計通りの空気孔を形成するのが困難となり、予定された電池特性が得られないなどの問題を生じやすくなる。このため、シート状外装体の正極側に設ける空気孔の面積は、いずれも 0.002 mm^2 以上とすることが好ましく、 0.008 mm^2 以上とすることがより好ましく、 0.02 mm^2 以上とすることが特に好ましく、 0.03 mm^2 以上とすることが最も好ましい。例えば、空気孔が円形の場合、面積を 0.002 mm^2 以上とするためには、空気孔の直径を 0.05 mm 以上とすればよく、面積を 0.02 mm^2 以上とするためには、空気孔の直径を 0.16 mm 以上とすればよい。

【0116】

一方、個々の空気孔の面積を大きくし過ぎると、比 s/t を前記範囲に調整するのが難しくなる他、二酸化炭素の流入や水分の散逸が生じやすくなる。このため、空気孔の面積は、いずれも 0.8 mm^2 以下とすることが好ましく、 0.5 mm^2 以下とすることがより好ましく、 0.4 mm^2 以下とすることが特に好ましく、 0.3 mm^2 以下とすることが最も好ましい。例えば、空気孔が円形の場合、面積を 0.8 mm^2 以下とするためには、空気孔の直径を 1 mm 以下とすればよく、面積を 0.5 mm^2 以下とするためには、空気孔の直径を 0.8 mm 以下とすればよい。

【0117】

なお、本明細書でいう個々の空気孔の面積は、シート状外装体の外表面における開口の実面積であり、電子顕微鏡写真などを基に測定することができる。

【0118】

空気孔の配置については、触媒層を効率的に機能させるために、触媒層の全体に空気をより均一に供給できるような配置とすることが望ましく、そのため、空気孔の数は3個以上とすることが好ましく、4個以上とすることがより好ましい。個々の空気孔の面積と上記した比 s/t が、それぞれ上述の条件を満たす範囲であれば、空気孔の数の上限は制限されない。

【0119】

なお、複数の空気孔を設ける場合、各空気孔を互いに規則的に配置することが望ましく、空気孔の配列は特定のパターンの繰り返しであることが望ましい。繰り返される空気孔の配列のパターンは、1種類であってもよく、2種類以上であってもよい。

【0120】

図3に、本願で開示するシート状電池の他の例を模式的に表す平面図を示す。

【0121】

図3で示す他の例では、図1を用いて例示したシート状空気電池と比較して、樹脂製フィルムで構成されたシート状外装体の正極1と重なる部分形成された空気孔6の個数が、図1に示した例の9個に対して23個とより多く形成されている。このため、図1に示すシート状電池の例では、縦方向と横方向にそれぞれ直線上に並んで3個ずつの計9個の空気孔6が配置されているのに対し、図3に示す別のシート状電池の例では、縦方向に5個の空気孔6が配置された3つの列の間に、縦方向に4個の空気孔6が配置された列が形成され、4個の列の空気孔7は、いずれも5個の列の空気孔7の配置位置の中間部分に形成されている。

【0122】

このように、複数個の空気孔7を、縦方向、および、横方向に規則正しく並ぶように配置することで、結果として各空気孔7同士の間隔をほぼ均一にすることができ、正極1の全体に対してまんべんなく空気を供給することができる。このように、空気孔6を規則正しく配置するための配置パターンとしては、図1や図3に示した例のように、等間隔の複数の平行線同士が互いに交差する格子点に空気孔を配置するいわゆる並行配列や、千鳥配列など、また、その他よく知られている各種の幾何学的なパターン配列またはその組み合わせを用いることが好ましい。

【0123】

図4は、シート状外装体に形成される空気孔の配置パターンの例を示す図である。

【 0 1 2 4 】

図 4 では、それぞれ空気孔が 1 個（図 4（a））、2 個（図 4（b））、3 個（図 4（c））、4 個（図 4（d））、5 個（図 4（e））、9 個（図 4（f））、13 個（図 4（g））、16 個（図 4（h））形成される場合において、正極の触媒層（詳細は後述する）が配置されている矩形の領域に対する空気孔形成される位置を示している。

【 0 1 2 5 】

図 4（a）～図 4（h）の各図に示すように、複数個の空気孔が形成される場合には、縦方向と横方向に列を形成するように配置することで、正極の触媒層全体に略均等に空気孔を配置することができる。また、空気孔が配置される領域が触媒層の一部に偏らないようにするために、空気孔の配置パターンの中心を触媒層の中心と一致させることが好ましい。この結果、形成される空気孔の数が奇数である場合には、触媒層の中心に空気孔が配置され、空気孔の数が偶数の場合には、触媒層の中心には空気孔は配置されていない。

10

【 0 1 2 6 】

なお、図 4（a）～図 4（h）に示す空気孔の配置パターンはあくまでも例示であり、触媒層の全体にわたって、なるべく均等に、すなわち、隣接する空気孔同士の間隔がなるべく一定となるように配置することに留意すれば、空気孔の配置パターンが図 4 に図示したものに限られることはない。また、触媒層の形状が矩形ではなく、例えば三角形、六角形などの四角形以外の多角形の場合や、略円形、楕円形などの場合には、触媒層の形状に合わせて空気孔を配置することとなるが、例えば、それぞれの空気孔の中心を結んで把握される空気孔の配置領域の形状を触媒層の形状と略同じ形状として、空気孔の配置領域の中心を触媒層の中心と略一致させることで、触媒層の全体に対してまんべんなく空気を供給することができる空気孔の配置パターンを形成できる。

20

【 0 1 2 7 】

複数個の空気孔を配置する場合、隣接する空気孔同士の間隔が狭すぎたり、逆に広すぎたりすると触媒層の全面にわたって均一に空気を供給することができない。このため、隣接する空気孔同士の間隔は、2 mm 以上 10 mm 以下とすることが好ましく、3 mm 以上であることがより好ましく、また、8 mm 以下とすることがより好ましい。シート状外装体に空気孔を形成する方法としては、微小な空気孔を所定の位置に正確に形成できることから、熱針を用いる方法、または、レーザー照射による方法が好ましく用いられる。

【 0 1 2 8 】

a . 熱針による空気孔の形成

以下に、熱針を用いてシート状外装体に空気孔を形成する方法を説明する。

30

【 0 1 2 9 】

一例として 100 ～ 300 に加熱された状態の熱針を押し当てることで、樹脂製フィルムシート状外装体を熱で溶かしつつ機械的な圧力を加えることができるため、開口部分にカスが残りにくく、また、開口径の小さな穴を容易に形成することができる。

【 0 1 3 0 】

図 5 は、熱針によってシート状外装体に空気孔を形成する穿孔装置の概略構成を説明する要部断面図である。

【 0 1 3 1 】

図 5 に示すように、熱針による穿孔装置 20 は、個々のシート状外装体として切断される前の状態のリボン状の樹脂シート 21 が、送り出しロール 22 から巻き取りロール 23 へと移動する中で、複数のガイドロール 24 によって、位置や穿孔時に印加される張力が調整された状態で、対向して配置された熱針ロール 25 と支持ロール 26 との間を通過する。

40

【 0 1 3 2 】

熱針ロール 25 の表面には、樹脂シート 21 がシート状外装体として切断された際に、正極に対向することとなる所定の領域に、所定の大きさで、かつ、所定のパターンで空気孔が形成されるように熱針 25 a が突出して形成されている。また、図示は省略するが熱針ロール 25 の内部には、熱針 25 a を所定の温度とするためのヒータが配置されている。

50

【 0 1 3 3 】

支持ロール 2 6 は、熱針ロール 2 5 の熱針 2 5 a が押しつけられて樹脂シート 2 1 に空気孔となる開口が形成される際に、樹脂シート 2 1 が下方側にたわんで穿孔位置がずれないように支持する部材であり、樹脂シート 2 1 を貫通した熱針 2 5 a を受け止めるためのシリコンスポンジ層（図示省略）が形成されている。

【 0 1 3 4 】

図 5 に示すような、熱針を用いてシート状外装体用の樹脂シートに所定の開口を形成する穿孔装置を用いることで、所望する開口が形成されたシート状外装体を低コストで得ることができる。

【 0 1 3 5 】

なお、本実施形態で示すシート状空気電池の製造方法に用いられる熱針を用いた穿孔装置は、図 5 に示したような、2 つのロール間を走行するリボン状樹脂シートに対してロールの表面に形成された熱針を押し当てる構成のものには限られない。たとえば、平面状の加熱基板の所定の位置に基板表面に対して垂直に配置された複数の熱針を備え、表面にシリコンスポンジなどの緩衝部材が形成された支持テーブルの上に切断された状態のシート状外装体が順次載置され、シート状外装体に対して熱針が形成された基板を押圧することで空気孔を形成する穿孔装置など、熱針を用いてシート状外装体の所定の位置に所定形状の空気孔を形成できる各種の穿孔装置を使用することができる。

【 0 1 3 6 】

図 6 は、熱針を用いた穿孔装置によって樹脂製のシートに形成された開口の形状を示す拡大写真である。

【 0 1 3 7 】

図 6 に示すように、熱針を用いて樹脂製のシートに空気孔としての開口を形成することで、針を加熱しない状態で機械的な力によって開口を形成した場合と比較して、カスが生じずにきれいな形状の開口が形成されていることが確認できる。

【 0 1 3 8 】

b . レーザー照射による空気孔の形成

図 7 は、レーザー照射によって空気孔を形成する工程を説明するためのイメージ図である。

【 0 1 3 9 】

図 7 に示すように、レーザー照射源 3 1 から照射されるレーザービーム 3 2 によって、樹脂製のシート状外装体用部材 3 3 において正極と対向する部分となる空気孔形成領域 3 4 に、空気孔となる開口 3 5 が形成される。このとき、形成される開口 3 5 の径を所定の大きさとするために、照射されるレーザービーム 3 2 のビーム径を開口 3 5 の径よりも小さい状態とし、図 7 において矢印 3 6 として示すように、開口 4 5 の形勢位置の中心に対してレーザービームの照射位置を回転させて照射する。また、開口 3 5 の形成位置を空気孔が形成されるべき所定の位置とするために、シート状外装体用部材 3 3 が載置される支持テーブルを直交する 2 方向（x 軸方向と y 軸方向）に適宜移動させることで、シート状外装体 3 3 におけるレーザービーム 3 2 の照射位置を図 7 中に矢印 3 7 で示すように相対的に移動させる。

【 0 1 4 0 】

なお、図 7 に示すイメージ図では、1 本のレーザービーム 3 2 によって 9 つの開口を形成する状態を示したが、開口を形成する間隔に対応してレーザー照射源 4 1 を配置することが可能であれば、たとえば、行方向または列方向に並んだ 3 つの開口を同時に形成することができる。

【 0 1 4 1 】

さらに、このように複数のレーザー照射源 3 1 を一列に配置して、シート状外装体 3 3 に形成される行方向、または、列方向の開口を一度に形成できる場合には、熱針によって開口を形成する装置として例示した図 5 における穿孔装置 2 0 と同様に、リボン状の樹脂シートを 2 つのローラ間で走行させながら開口の形成位置をレーザービームが照射される

10

20

30

40

50

位置に移動させることができる。この場合、複数のシート状外装体用部材に開口を一度に形成した後、これを切断することができるため、所定の開口が形成されたシート状外装体用の部材をより低コストで製造することができる。

【0142】

使用するレーザーの種類は特に限定はされず、CO₂レーザー、YAGレーザー、半導体レーザーなどの赤外線レーザーや、エキシマレーザーなどの紫外線レーザーを材質に応じて適宜選択して用いることができる。

【0143】

以上、空気孔である開口を形成する具体的な方法を説明したように、熱針を用いて、または、レーザー照射によって、樹脂製の部材に開口を形成する方法を用いることで、シート状外装体の所定の位置に、精度よく、かつ、低コストで所定形状の空気孔を形成することができる。

10

【0144】

正極1は、触媒層を有しており、例えば触媒層が集電体と積層された構造を有しているが、図2では、図面が煩雑になることを避けるために、正極1の有する各層を区別して示していない。また、図2では、シート状外装体5（それを構成する樹脂製フィルム）を単層構造で示しているが、シート状外装体を構成する樹脂製フィルムは、多層構造とすることもできる。

【0145】

正極1の端子部1aは、正極集電体を、正極合剤層や触媒層が形成される本体部と、正極合剤層や触媒層を形成しない露出部とを有する形状とし、この露出部を正極1の端子部1aとして使用することができる。また、正極集電体に、別体のリード体を溶接するなどして取り付けて端子部1aとすることもよい。

20

【0146】

負極2の端子部2aも、負極集電体を有する負極の場合には、負極集電体を、負極活物質などを含む層が形成される本体部と、これを形成しない露出部とを有する形状とし、この露出部を負極2の端子部2aとして使用することができる。また、負極集電体に、別体のリード体を溶接するなどして取り付けて端子部2aとしてもよい。また、負極活物質となる金属箔からなる負極2の場合には、負極2を、正極1と対向する本体部と、正極1と対向しない部分とを有する形状とし、この正極1と対向しない部分を負極2の端子部2aとすることができる。

30

【0147】

シート状外装体の形状は、平面視で多角形（三角形、四角形、五角形、六角形、七角形、八角形）であってもよく、平面視で円形や楕円形であってもよい。なお、平面視で多角形のシート状外装体の場合、正極1の端子部1aおよび負極2の端子部2aは、同一辺から外部へ引き出してもよく、それぞれを異なる辺から外部へ引き出しても構わない。

【0148】

シート状電池が空気電池の場合には、図2に示すように、通常、正極1とシート状外装体5との間に撥水膜4を配するが、その撥水膜4には、撥水性がある一方で空気を透過できる膜が使用される。このような撥水膜4の具体例としては、PTFEなどのフッ素樹脂；ポリプロピレン、ポリエチレンなどのポリオレフィン；などの樹脂で構成された多孔質膜などが挙げられる。撥水膜の厚みは、50～250μmであることが好ましい。

40

【0149】

また、シート状電池が空気電池の場合には、シート状外装体5と撥水膜4との間に、外装体内に取り込んだ空気を正極に供給するための空気拡散膜を配置してもよい。空気拡散膜には、セルロース、ポリビニルアルコール、ポリプロピレン、ナイロンなどの樹脂で構成された不織布を用いることができる。空気拡散膜の厚みは、100～250μmであることが好ましい。

【0150】

図8は、負極の両側に正極を配置したシート状電池の一例を模式的に表す断面図である。

50

【 0 1 5 1 】

図 8 に示すように、本願で開示する空気電池であるシート状電池 10' として、発電要素の積層体の中心に負極 2' を配置し、この負極 2' の両面にそれぞれセパレータ 3' を介して 2 枚の正極 1' を配置している。正極 1' の図示しない触媒層の表面に撥水膜 4' が積層され、一對のシート状外装体 5' 覆われて構成されている。なお、シート状電池は、図 8 に示されるように、負極の両側に正極を配置する構成とすることもできる。

【 0 1 5 2 】

図 8 に示されるように、シート状電池 10' の両面に正極 1' が配置される構成では、それぞれの正極 1' に空気を供給するための空気孔 6' を両面のシート状外装体 5' に形成すればよい。図 8 に示すような、シート状電池 10' の両面に正極 1' が配置された構成とすることで正極 1' の面積を約 2 倍に広げることができ、発電容量の大きな空気電池を容易に構成することができる。なお、図 8 に示すような、両面のシート状外装体 5' に空気孔 6' を形成する場合には、それぞれのシート状外装体 5' について、空気孔の大きさや総面積などが上述した好ましい範囲となるように空気孔 6' を形成することが望ましい。

【 0 1 5 3 】

図 2 において、「a」として表されるシート状電池の厚みについては特に制限はなく、シート状電池の用途に応じて適宜変更できる。なお、シート状電池は薄型にできることがその利点の一つであり、かかる観点からは、その厚み a は、例えば 1.5 mm 以下であることが好ましく、1 mm 以下であることがより好ましい。シート状電池が空気電池の場合には、特にこのような薄型のものの提供が容易となる。

【 0 1 5 4 】

また、シート状電池の厚み a の下限値についても特に制限はないが、一定の容量を確保するために、通常は、0.2 mm 以上とすることが好ましい。

【 0 1 5 5 】

本願で開示するシート状電池は、電解液が水溶液であり、特に pH が好適な 3 以上 12 未満の水溶液の場合には、環境負荷が小さく、また、破損などによって電解液が漏出して身体に付着しても問題が生じ難い。よって、本願で開示するシート状電池は、身体に装着可能なパッチ、特に、皮膚の表面に装着し、体温、脈拍、発汗量など身体の状態に関する測定を行うためのパッチなど、医療・健康用途の機器の電源として好適である。また、本願で開示するシート状電池は、従来知られている空気電池やアルカリ電池などの水溶液系の電解液を有するシート状電池（一次電池）が採用されている用途と同じ用途にも好適に適用することができる。

【実施例】

【 0 1 5 6 】

以下、本願で開示するシート状電池の空気電池への適用に関し、実施例に基づいて詳細に述べる。ただし、以下で説明する実施例は、本願で開示するシート状電池の内容を制限するものではない。

【 0 1 5 7 】

（空気孔の形成方法の検討）

実施例 1

< 正極の作製 >

DBP 吸油量 $495 \text{ cm}^3 / 100 \text{ g}$ 、比表面積 $1270 \text{ m}^2 / \text{g}$ のカーボン〔（ケッチェンブラック EC600JD（ライオン・スペシャリティ・ケミカルズ株式会社製：商品名））：30 質量部と、アクリル系分散剤：15 質量部と、SBR：60 質量部と、水：500 質量部とを混合して触媒層形成用組成物を作製した。〕

【 0 1 5 8 】

多孔性のカーボンペーパー〔厚み：0.25 mm、空孔率：75%、透気度（ガーレー）：70 sec / 100 ml〕を集電体として用い、上述の触媒層形成用組成物を、乾燥後の塗布量が $10 \text{ mg} / \text{cm}^2$ となるように前記集電体の表面にストライプ塗布し、乾燥することにより、触媒層が形成された部分と形成されていない部分とを有する正極作製用基

材を得た。

【 0 1 5 9 】

この正極作製用基材を、触媒層が形成された 3 0 m m × 3 0 m m の大きさの本体部（触媒層の面積 $t : 9 0 0 \text{ m m}^2$ ）と、触媒層が形成されていない 5 m m × 3 0 m m の大きさの端子部とを有する形状に打ち抜いて、全体の厚みが 0 . 2 7 m m の正極（空気極）を作製した。

【 0 1 6 0 】

< 負極の作製 >

添加元素として $\text{I n} : 0 . 0 5 \text{ 質量} \%$ 、 $\text{B i} : 0 . 0 4 \text{ 質量} \%$ および $\text{A l} : 0 . 0 0 1 \text{ 質量} \%$ を含有する亜鉛合金箔（圧延箔）を、3 0 m m × 3 0 m m の大きさの本体部と、5 m m × 3 0 m m の大きさの端子部とを有する形状に打ち抜いて負極を作製した。

【 0 1 6 1 】

< 電解液 >

2 0 質量 % の硫酸アンモニウム水溶液（株式会社堀場製作所「L A Q U A t w i n コンパクト pH メータ（商品名）」を用い、2 5 環境下で測定した pH が 5 . 3 ）を調製し、電解液として用いた。

【 0 1 6 2 】

< セパレータ >

ポリエチレン主鎖にアクリル酸をグラフト共重合させた構造を有するグラフト共重合体で構成された 2 枚のグラフトフィルム（厚み：1 5 μm ）を、セロハンフィルム（厚み：2 0 μm ）の両側に配置した積層膜（全体の厚み：5 0 μm ）をセパレータとして用いた。

【 0 1 6 3 】

< 撥水膜 >

厚みが 2 0 0 μm の多孔性の P T F E 製シートを撥水膜として用いた。

【 0 1 6 4 】

< シート状外装体への空気孔の形成 >

正極側に配置するシート状外装体に、あらかじめ以下の条件で空気孔を熱針によって形成した。

【 0 1 6 5 】

アルミニウム箔の外面に P E T フィルムを有し、内面に熱融着樹脂層としてポリプロピレンフィルムを有するアルミラミネートフィルム外装体に、2 0 0 に加熱された熱針を用いて表 1 に示す条件で円形の空気孔を形成した。

【 0 1 6 6 】

【表 1】

	個々の空気孔の性状		空気孔の配列と隣接する空気孔の中心間隔	空気孔の総面積 s (mm^2)	面積比 (s/t)
	直径 (mm)	個数			
外装体 1	0. 2	9	縦 3 個 × 横 3 個 10mm × 10mm	0. 283	0. 00031
外装体 2	0. 2	16	縦 4 個 × 横 4 個 7. 5mm × 7. 5mm	0. 503	0. 00056
外装体 3	0. 2	36	縦 6 個 × 横 6 個 5mm × 5mm	1. 131	0. 00126
外装体 4	1	36	縦 6 個 × 横 6 個 5mm × 5mm	28. 274	0. 03142
外装体 5	0. 2	4	縦 2 個 × 横 2 個 15mm × 15mm	0. 126	0. 00014

10

20

30

40

50

【0167】

なお、シート状外装体として用いたアルミラミネートフィルム外装体に、金型を用いたパンチング法により直径が0.2mmの空気孔を形成しようとしたが、うまく形成することができなかった。また、熱針を用いた場合には、直径0.2mmの空気孔を良好に形成することができた。一方、熱針を用いる方法では、0.15mmよりも小さな径の円形の空気孔を形成することは困難であった。

【0168】

上述したように、本願で開示するシート状電池のシート状外装体に形成される空気孔としては、直径が0.16mm以上であることが特に好ましいことから、シート状外装体への微小な空気孔の形成には、熱針を用いる方法が適していることが分かった。なお、上述したレーザー照射により空気孔を形成する方法では、上述した熱針により形成可能な直径0.16mm程度の空気孔のみならず、直径が0.02mm程度までのさらに微細な空気孔を良好に形成することが可能である。

10

【0169】

<電池の組み立て>

上記表1に空気孔の開口条件を示した外装体1~5を、それぞれ50mm×50mmの大きさに切断し、空気孔が形成されている領域の内面側に、ホットメルト樹脂を用いて上述した撥水膜を熱溶着させることにより、正極側の外装体として用いた。また、空気孔を形成していない同様のアルミラミネートフィルム外装体を50mm×50mmの大きさに切断し、正極および負極の端子部が配置される部分に、外装体の辺と平行に、変性ポリオレフィンアイオノマーフィルムを取り付けることにより、負極側の外装体として用いた。

20

【0170】

正極側の外装体の撥水膜の上に、正極、セパレータおよび負極を順に積層し、さらに、負極側の外装体を、正極および負極の端子部の上に変性ポリオレフィンアイオノマーフィルムが位置するようにして重ねた。

【0171】

次に、2枚の外装体の周囲3辺を互いに熱溶着して袋状にし、さらにその開口部から電解液0.1mlを注入した後、開口部を熱溶着して封止して、全体の厚みが約1.2mmのシート状空気電池(電池1~電池5)をそれぞれ複数個作製した。

【0172】

(放電特性および貯蔵特性の評価)

電池1~電池5を作製後に室温で10分間放置し、次いで、負極の本体部の活物質質量から計算した電池の設計容量に対して10時間率(0.1C)相当の電流で0.8Vまで放電させ、得られた放電容量から電池の放電特性を評価した。

30

【0173】

また、放電特性を評価したのとは別の電池1~電池5それぞれについて、空気孔を解放した状態で60%、90%RHの環境に24時間放置した後、20%、60%RHの環境下で前記と同様の条件で放電させ、得られた放電容量から電池の貯蔵特性を評価した。

【0174】

これらの各電池についての放電特性と貯蔵特性との測定結果を、以下の表2に示す。

40

【0175】

50

【表 2】

	正極側外装体	放電特性 (mAh)	貯蔵特性 (mAh)
電池1	外装体1	450	405
電池2	外装体2	455	410
電池3	外装体3	480	430
電池4	外装体4	490	50
電池5	外装体5	30	10

【0176】

表2に示すように、電池1～電池3では、正極側のシート状外装体に直径0.2mmの微小な空気孔を形成し、空気孔の総面積として0.28mm²以上が確保できているため、放電特性として450mAhが確保され、24時間放置した後も十分な放電容量を維持できていることが確認できた。

【0177】

一方、従来の空気電池と同様に、直径が1mmの空気孔を設けた電池4では、放電特性は良好であったものの、24時間放置後の放電容量が50mAhと大幅に低下しており、空気孔からの電解液の蒸散が大きかったことがわかる。この結果から、直径0.2mmという微細な空気孔を設けることで、一般の空気電池で形成される空気孔の直径(1mm程度)を有する電池と比較して、貯蔵特性に優れた電池を構成することができた。

【0178】

また、空気孔の直径は電池1～3と同様に0.2mmであるが、空気孔の個数が4個で総面積が0.126mm²と小さい電池5では、空気の取り込み量が少なく電池の放電容量が少ないことが確認できた。

【0179】

(空気孔の面積比などの検討)

実施例2

<正極の作製>

実施例1で作製したのと同様の正極作製用基材を、触媒層が形成された15mm×15mmの大きさの本体部と、触媒層が形成されていない5mm×15mmの大きさの端子部とを有する形状に打ち抜いて、全体の厚みが0.27mmの正極(空気極)を作製した。

【0180】

<負極の作製>

実施例1で作製したのと同様の亜鉛合金箔(圧延箔)を、15mm×15mmの大きさの本体部と、5mm×15mmの大きさの端子部とを有する形状に打ち抜いて負極を作製した。

【0181】

<シート状外装体>

シート状外装体として、実施例1と同様のアルミラミネートフィルム外装体を用いた。正極側に配置するシート状外装体には、あらかじめ表3に示す条件で、図4(a)～図4(h)に例示した配列で円形の空気孔を熱針を用いて形成し、これらを外装体6～外装体18とした。それぞれの外装体は、いずれも大きさを25mm×25mmとし、実施例1と同様にして、内面側に撥水膜が熱溶着された外装体を得た。また、負極側に配置するシ

10

20

30

40

50

ート状外装体は、大きさを25mm×25mmとし、実施例1と同様にして、変性ポリオレフィンアイオノマーフィルムが取り付けられた外装体を得た。

【0182】

<電池の組み立て>

外装体6～外装体18を正極側の外装体として用い、電解液量は0.15mlとした以外は実施例1と同様にして電池の組み立てを行い、全体の厚みが約1.2mmのシート状空気電池(電池6～電池18)を作製した。

【0183】

【表3】

	正極側外装体	個々の空気孔の性状			空気孔の総面積s (mm ²)	空気孔の配列と隣接する空気孔の中心間隔	面積比 (s/t)
		直径 (mm)	面積 (mm ²)	個数			
電池6	外装体6	0.1	0.008	9	0.071	縦3個×横3個 5mm×5mm	0.0003
電池7	外装体7	0.2	0.031	4	0.126	縦2個×横2個 7.5mm×7.5mm	0.0006
電池8	外装体8			9	0.283	縦3個×横3個 5mm×5mm	0.0013
電池9	外装体9			16	0.502	縦4個×横4個 3.8mm×3.8mm	0.0022
電池10	外装体10			2	0.141	横2個 7.5mm	0.0006
電池11	外装体11	0.3	0.071	3	0.212	横3個 5mm	0.0009
電池12	外装体12			5	0.353	正方形の頂点と中心 5.3mm	0.0016
電池13	外装体13			9	0.636	縦3個×横3個 5mm×5mm	0.0028
電池14	外装体14			13	0.918	千鳥配列 3mm	0.0041
電池15	外装体15			1	0.196	触媒層の中央部	0.0009
電池16	外装体16	0.5	0.196	3	0.589	横3個 5mm	0.0026
電池17	外装体17			5	0.981	正方形の頂点と中心 5.3mm	0.0044
電池18	外装体18			9	1.766	縦3個×横3個 5mm×5mm	0.0078

【0184】

このようにして作成した電池6～電池18について、以下の各評価を行った。

【0185】

〔電池特性のバラツキの評価〕

個々の空気孔の直径が0.1mm(0.1)、0.2mm(0.2)および0.3

10

20

30

40

50

mm (0 . 3) で、空気孔の個数を 9 個とした電池 (電池 6、電池 8 および電池 1 3) について、それぞれ 5 個ずつの電池の放電容量を以下の条件で測定し、放電容量のバラつきにより電池特性のバラつきを評価した。それぞれの電池の放電容量の測定値を図 9 に示す。

【 0 1 8 6 】

放電条件：負極の本体部の活物質質量から計算した電池の設計容量に対し、0 . 1 C (1 0 時間率) 相当の電流で放電させ、電池電圧が 0 . 6 V に低下するまでの放電容量を測定した。

【 0 1 8 7 】

空気孔の直径を 0 . 1 mm (面積 : 0 . 0 0 8 mm²) とした電池 6 では、個々の空気孔の面積が小さすぎるため、熱針を用いる方法ではシート状の外装体に均一な空気孔を形成するのが難しく、個々の空気孔の面積を 0 . 0 2 mm² 以上 (直径 0 . 1 6 mm 以上) とした電池 8 および電池 1 3 に比べて放電容量がバラつき、均質な放電特性を有する電池の製造が難しくなることが分かった。

【 0 1 8 8 】

上述のとおり、より微小な空気孔の形成にはレーザー照射による方法が適している。このため、電池 6 の外装体の空気孔をレーザー照射により形成することにより、放電容量のバラつきが抑制され、均質な放電特性を有する電池を構成できることが期待される。

【 0 1 8 9 】

〔放電容量の評価〕

電池 6 ~ 電池 1 7 について、それぞれ 5 個ずつの電池に対し前記の条件で放電容量を測定し、その平均値を求めた。その結果を図 1 0 に示す。

【 0 1 9 0 】

図 1 0 に示す測定結果から、空気孔の総面積 : s (mm²) と、触媒層の面積 t (mm²) との比 s / t を 0 . 0 0 0 3 とした電池 6 では、個々の空気孔の面積を 0 . 0 2 mm² 以上とし、かつ s / t を 0 . 0 0 0 4 ~ 0 . 0 0 1 の範囲とした電池 7、電池 1 0、電池 1 1 および電池 1 5 に比べ、放電容量が低下していることがわかる。 s / t の値がさらに低くなると、放電容量がさらに低下することが予想されることから、 s / t の値は 0 . 0 0 0 3 以上とすることが望ましく、0 . 0 0 0 4 以上とすることがより望ましいといえることができる。

【 0 1 9 1 】

また、個々の空気孔の面積に関わらず s / t が大きくなるほど放電容量が低下し、更に、 s / t が 0 . 0 0 0 4 ~ 0 . 0 0 2 の範囲では、 a / b が同じ値であれば、個々の空気孔の面積を大きくする方が放電容量を大きくすることが可能であることが分かった。すなわち、 s / t を 0 . 0 0 0 4 ~ 0 . 0 0 2 の範囲とすることにより、一定以上の放電容量を有する電池を構成することができ、また、空気孔の面積を大きくしてその個数を減らすほど放電容量を大きくできることが分かった。

【 0 1 9 2 】

〔電解液の揮発量の測定〕

電池 6、電池 8、電池 1 5、電池 1 7 および電池 1 8 について、それぞれ 3 個ずつを 4 0 の恒温槽に 2 4 時間貯蔵し、貯蔵前後での電池の重量変化を測定した。それぞれの電池の測定値の平均を図 1 1 に示す。

【 0 1 9 3 】

図 1 1 に示す測定結果から、 s / t が大きくなるほど電解液の揮発量が増加し、電池の長期貯蔵性が低下することが分かる。 s / t をできるだけ小さく、例えば 0 . 0 0 4 以下の範囲とすることにより、電解液の揮発を抑制して長期貯蔵性に優れた電池を構成することができる。

【 0 1 9 4 】

(電気絶縁性の水蒸気バリア層を有する樹脂製フィルム外装体の評価)

実施例 3

10

20

30

40

50

< 正極の作製 >

DBP吸油量 $495\text{ cm}^3/100\text{ g}$ 、比表面積 $1270\text{ m}^2/\text{g}$ のカーボン〔（ケッチェンブラックEC600JD（ライオン・スペシャリティ・ケミカルズ株式会社製：商品名））：75質量部と、アクリル系分散剤：25質量部と、エタノール：300質量部とを混合して触媒層形成用組成物を作製した。

【0195】

多孔性のカーボンペーパー〔厚み：0.25mm、空孔率：75%、透気度（ガーレー）：70sec/100ml〕を集電体として用い、上述の触媒層形成用組成物を、乾燥後の塗布量が 10 mg/cm^2 となるように集電体の表面にストライプ塗布し、乾燥することにより、触媒層が形成された部分と形成されていない部分とを有する正極作製用基材を得た。この正極作製用基材を、触媒層が形成された $15\text{ mm}\times 15\text{ mm}$ の大きさの本体部と、触媒含有層が形成されていない $5\text{ mm}\times 15\text{ mm}$ の大きさの端子部とを有する形状に打ち抜いて、全体の厚みが0.27mmの正極（空気極）を作製した。

10

【0196】

< 負極の作製 >

添加元素としてIn：0.05質量%、Bi：0.04質量%およびAl：0.001質量%を含有し、厚みが0.05mmに調整された亜鉛合金箔（圧延箔）を、 $15\text{ mm}\times 15\text{ mm}$ の大きさの本体部と、 $5\text{ mm}\times 15\text{ mm}$ の大きさの端子部とを有する形状に打ち抜いて、理論容量が約65mAhの負極を作製した。

【0197】

< 撥水膜 >

厚みが $100\text{ }\mu\text{m}$ の多孔性のPTFE製シートを撥水膜として用いた。

20

【0198】

< シート状外装体 >

シート状外装体として、ナイロンフィルム基材の外面に酸化アルミニウム蒸着層とPETフィルム層を有し、内面に熱溶着樹脂層としてポリエチレンフィルム層を有する市販の積層フィルム（樹脂製フィルムA、厚み： $87\text{ }\mu\text{m}$ 、水蒸気透過度： $0.6\text{ g/m}^2\cdot 24\text{ h}$ 、酸素透過度： $2\text{ cm}^3/\text{m}^2\cdot 24\text{ h}\cdot \text{MPa}$ ）を用いた。

【0199】

正極側に配置するシート状外装体には、あらかじめ実施例2の外装体18と同様の空気孔を形成し、大きさを $25\text{ mm}\times 25\text{ mm}$ とし、実施例1と同様にして、内面側に撥水膜が熱溶着された外装体を得た。

30

【0200】

また、負極側に配置するシート状外装体は、大きさを $25\text{ mm}\times 25\text{ mm}$ とし、実施例1と同様にして、変性ポリオレフィンアイオノマーフィルムが取り付けられた外装体を得た。

【0201】

< 電池の組み立て >

上述のようにして作成した正極、負極および2つのシート状外装体を用いた以外は実施例2と同様にして電池の組み立てを行い、全体の厚みが約0.8mmのシート状空気電池を作製した。

40

【0202】

実施例4

シート状外装体を構成する樹脂製フィルムとして、樹脂製フィルムAと同様の構成を有し、異なる水蒸気透過度および酸素透過度を有する積層フィルム（樹脂製フィルムB、厚み： $87\text{ }\mu\text{m}$ 、水蒸気透過度： $0.05\text{ g/m}^2\cdot 24\text{ h}$ 、酸素透過度： $1\text{ cm}^3/\text{m}^2\cdot 24\text{ h}\cdot \text{MPa}$ ）を用いた以外は、実施例3と同様にしてシート状空気電池を作製した。

【0203】

実施例5

シート状外装体を構成する樹脂製フィルムとして、ナイロンフィルム基材の外面に酸化

50

ケイ素蒸着層とPETフィルム層を有し、内面に熱融着樹脂層としてポリエチレンフィルム層を有する積層フィルム（樹脂製フィルムC、厚み：87 μm 、水蒸気透過度：0.2 $\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{h}$ 、酸素透過度：1 $\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot 24\text{h} \cdot \text{MPa}$ ）を用いた以外は、実施例3と同様にしてシート状空気電池を作製した。

【0204】

実施例6

シート状外装体を構成する樹脂製フィルムとして、PETフィルム基材の外面に酸化ケイ素蒸着層を有し、内面に熱融着樹脂層としてポリエチレンフィルム層を有する積層フィルム（樹脂製フィルムD、厚み：72 μm 、水蒸気透過度：0.08 $\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{h}$ 、酸素透過度：1 $\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot 24\text{h} \cdot \text{MPa}$ ）を用いた以外は、実施例3と同様にしてシート状空気電池を作製した。

10

【0205】

実施例7

シート状外装体を構成する樹脂製フィルムとして、樹脂製フィルムAと同様の構成を有し、異なる水蒸気透過度および酸素透過度を有する積層フィルム（樹脂製フィルムE、厚み：82 μm 、水蒸気透過度：1.5 $\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{h}$ 、酸素透過度：15 $\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot 24\text{h} \cdot \text{MPa}$ ）を用い、正極側に配置されるシート状外装体に空気孔を形成しなかった以外は、実施例3と同様にしてシート状空気電池を作製した。

【0206】

比較例1

シート状外装体を構成する樹脂製フィルムとして、アルミニウム箔の外面にPETフィルム層を有し、内面に熱融着樹脂層としてポリエチレンフィルム層を有するアルミラミネートフィルム（樹脂製フィルムF、厚み：87 μm 、水蒸気透過度：0.1 $\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{h}$ 以下、酸素透過度：0.01 $\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot 24\text{h} \cdot \text{MPa}$ 以下）を用いた以外は、実施例3と同様にしてシート状空気電池を作製した。

20

【0207】

比較例2

シート状外装体を構成する樹脂製フィルムとして、PETフィルム基材の内面に熱融着樹脂層としてポリエチレンフィルム層を有する積層フィルム（樹脂製フィルムG、厚み：72 μm ）を用いた以外は、実施例3と同様にしてシート状空気電池を作製した。

30

【0208】

なお、各シート状外装体の水蒸気透過度は、JIS K 7129 B法に準じて測定された値であり、酸素透過度は、JIS K 7126 - 2法に準じて測定された値である。それぞれのシート状外装体について、名称と水蒸気バリア層の種類とともに、水蒸気透過度と酸素透過度についての測定結果を表4に示す。

【0209】

40

50

【表 4】

	シート状外装体	水蒸気バリア層	水蒸気透過度 ($\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{h}$)	酸素透過度 ($\text{cm}^3/\text{m}^2 \cdot 24\text{h} \cdot \text{MPa}$)
実施例3	樹脂製フィルムA	酸化アルミニウム	0.6	2
実施例4	樹脂製フィルムB	酸化アルミニウム	0.05	1
実施例5	樹脂製フィルムC	酸化ケイ素	0.2	1
実施例6	樹脂製フィルムD	酸化ケイ素	0.08	1
実施例7	樹脂製フィルムE	酸化アルミニウム	1.5	15
比較例1	樹脂製フィルムF	アルミニウム	0.1以下	0.01以下
比較例2	樹脂製フィルムG	—	12	300

【0210】

また、実施例3～7、比較例1および比較例2のシート状外装体を用いて作成したシート状空気電池について、それぞれの電池に用いたシート状外装体の性能評価のため、下記の測定を行った。

【0211】

〔シート状空気電池の封止部の絶縁性評価〕

シート状空気電池の端子部とシート状外装体の水蒸気バリア層との間の抵抗値を測定し、抵抗値が50M以上のものを、絶縁性が良好なもの、また、抵抗値が50M未満のものを絶縁性が不良なもの、として評価した。各々10個ずつの電池について測定を行い、そのうちの絶縁性が不良なものの個数を調べた。

【0212】

なお、実施例3～7のシート状空気電池では、シート状外装体の酸化アルミニウム蒸着層または酸化ケイ素蒸着層が水蒸気バリア層に該当し、比較例1のシート状空気電池では、シート状外装体のアルミニウム箔が水蒸気バリア層に該当している。また、比較例2の電池では、シート状外装体の水蒸気バリア層に該当する構成を有していないため、PETフィルム基材を水蒸気バリア層と見なして測定を行った。

【0213】

〔シート状外装体の保液性能評価〕

各シート状空気電池の空気孔をアルミニウム箔粘着テープで塞ぎ、恒温槽中で60で30日間保持した後、電池を取り出し、貯蔵前後の電池の重量減少から電池系外に散逸した電解液量（減少した水分量）を求め、貯蔵前の電解液量に対する割合（電解液減少率）によりシート状外装体の保液性能を評価した。

【0214】

〔シート状空気電池の貯蔵特性評価〕

各シート状空気電池を20で60%RHの環境下で10分間放置し、次いで、0.1C（10時間率）相当の電流で放電させ、電池電圧が0.8Vに低下するまでの放電容量（貯蔵前容量）を測定した。

10

20

30

40

50

【 0 2 1 5 】

また、上記貯蔵前放電特性を測定した電池とは別の電池を用い、各シート状空気電池の空気孔をアルミニウム箔粘着テープで塞ぎ、恒温槽中で60℃で30日間保持した後、電池を取り出し、20℃で60%RHの環境下でアルミニウム箔粘着テープを剥がし、その状態で10分間放置した。次いで、0.1C(10時間率)相当の電流で放電させ、電池電圧が0.8Vに低下するまでの放電容量(貯蔵後容量)を測定した。

【 0 2 1 6 】

前記貯蔵前容量に対する前記貯蔵後容量の割合(容量維持率)を求め、電池の貯蔵特性評価を評価した。

【 0 2 1 7 】

このようにして測定した、絶縁性、電解液減少率、容量維持率についての測定結果を表5に示す。

【 0 2 1 8 】

【表5】

	絶縁性 不良個数/総個数	電解液減少率 (%)	容量維持率 (%)
実施例3	0/10	37	60
実施例4	0/10	27	62
実施例5	0/10	9	75
実施例6	0/10	10	70
実施例7	0/10	50	60
比較例1	2/10	0	88
比較例2	0/10	80	2

【 0 2 1 9 】

表5に示す通り、電気絶縁性の水蒸気バリア層(酸化アルミニウムの蒸着層または酸化ケイ素の蒸着層)を有する樹脂製フィルムで構成したシート状外装体を用いた実施例3~7のシート状空気電池は、シート状外装体と電極との間の電気絶縁性が良好に保たれており、かつ電解液の散逸が少ないため貯蔵特性が良好であり、優れた信頼性を有していた。特に、水蒸気バリア層を酸化ケイ素の蒸着層で構成したシート状外装体を用いた実施例5および実施例6の電池は、水蒸気バリア層を酸化アルミニウムの蒸着層で構成したシート状外装体を用いた実施例3および実施例4に比べて、外装体の厚みが同じか薄いにも関わらず、電解液の散逸が少なく、これに起因して、より優れた貯蔵特性を示した。

【 0 2 2 0 】

これに対し、水蒸気バリア層をアルミニウム層で構成したシート状外装体を用いた比較例1の電池では、シート状外装体と電極との間での絶縁性が不良のものが発生した。また、水蒸気バリア層を持たないシート状外装体を用いた比較例2の電池は、電解液の散逸が多く、このため貯蔵特性が劣っていた。

【 0 2 2 1 】

なお、酸素透過度の高い樹脂製フィルムを用いてシート状外装体を構成した実施例7のシート状空気電池では、外装体に空気孔を形成しなかったが、酸素透過度の高い外装体を通して電池内にある程度酸素を供給することができるため、比較的遅レートの放電であれば、ある程度の時間空気電池を作動させることができることがわかった。

【符号の説明】

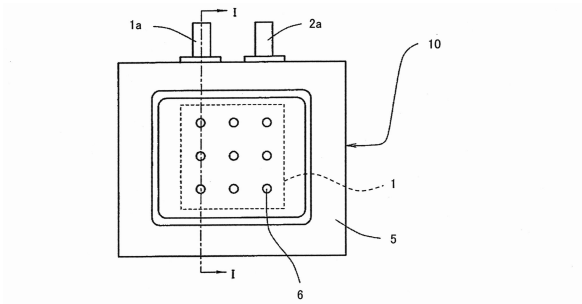
【 0 2 2 2 】

- 1 0 シート状空気電池
- 1 正極（空気極）
- 1 a 正極の端子部
- 2 負極
- 2 a 負極の端子部
- 3 セパレータ
- 4 撥水膜
- 5 シート状外装体
- 6 空気孔

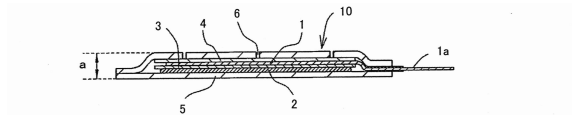
10

【 図面 】

【 図 1 】

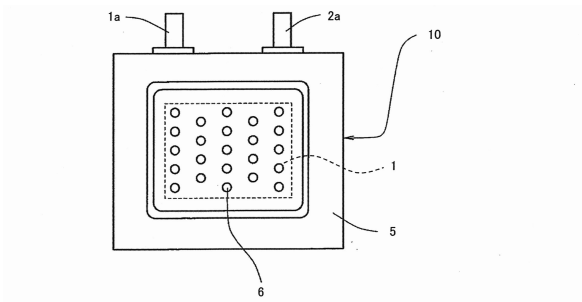


【 図 2 】

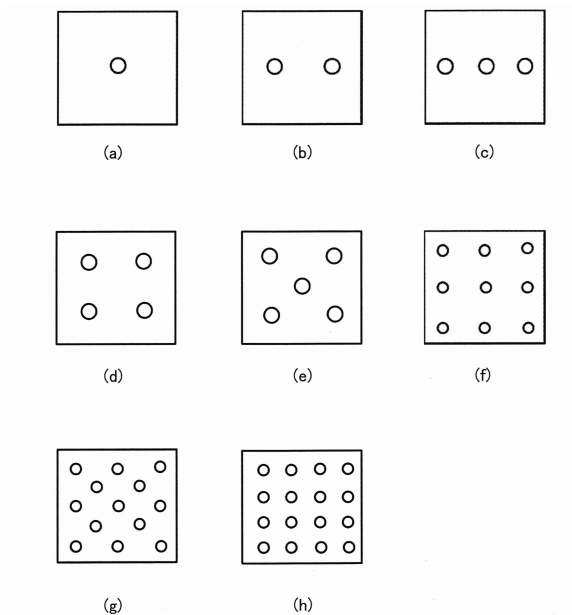


20

【 図 3 】



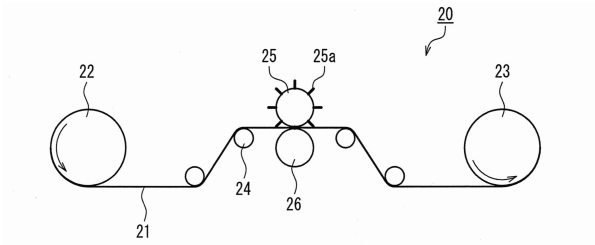
【 図 4 】



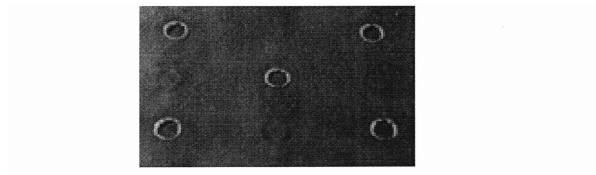
30

40

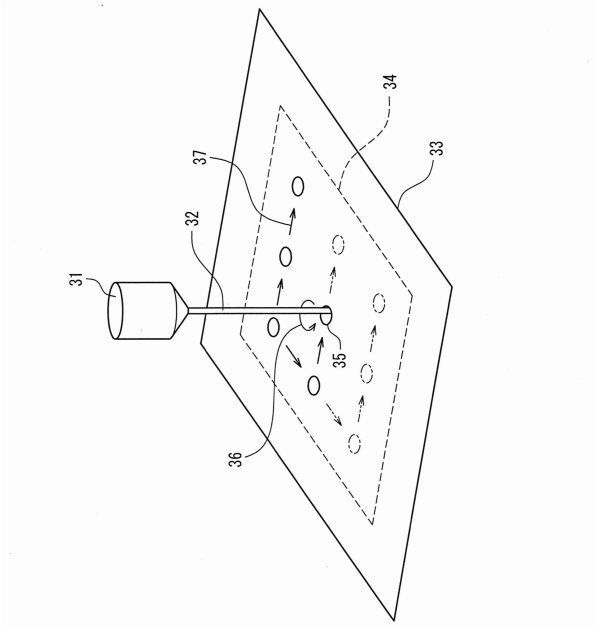
【図 5】



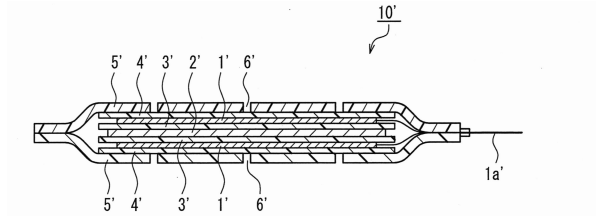
【図 6】



【図 7】



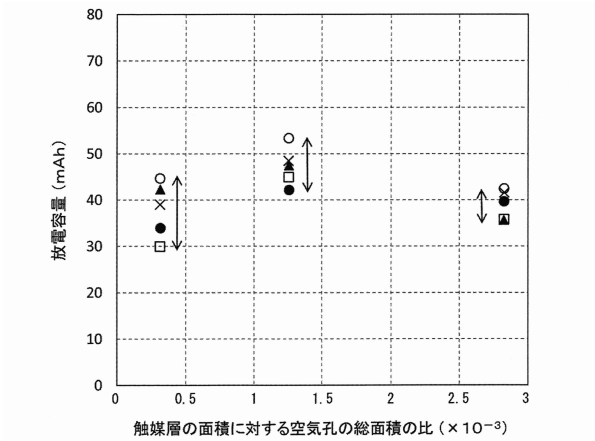
【図 8】



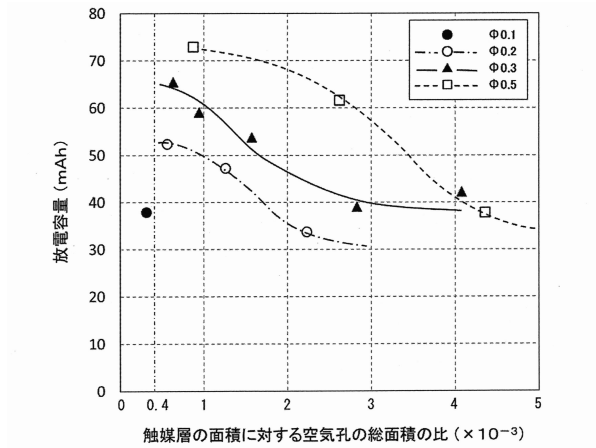
10

20

【図 9】



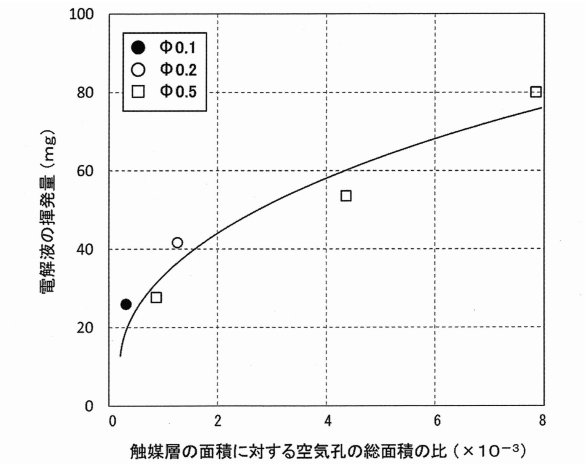
【図 10】



30

40

【図 11】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類	F I		
H 0 1 M 50/117(2021.01)	H 0 1 M	6/12	A
H 0 1 M 50/124(2021.01)	H 0 1 M	6/12	Z
H 0 1 M 50/131(2021.01)	H 0 1 M	50/105	
H 0 1 M 50/133(2021.01)	H 0 1 M	50/117	
	H 0 1 M	50/124	
	H 0 1 M	50/131	
	H 0 1 M	50/133	

(32)優先日 平成30年4月5日(2018.4.5)

(33)優先権主張国・地域又は機関

日本国(JP)

京都府乙訓郡大山崎町大山崎小泉1番地 マクセル株式会社内

審査官 小森 重樹

(56)参考文献 特開2018-032547(JP,A)
 特開2017-212179(JP,A)
 特開2004-288571(JP,A)
 特開2015-103399(JP,A)
 特開2013-048042(JP,A)
 特開2004-319464(JP,A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

H 0 1 M 1 2 / 0 6
 H 0 1 M 4 / 0 6
 H 0 1 M 4 / 8 6
 H 0 1 M 6 / 1 2
 H 0 1 M 5 0 / 1 0 - 1 9 8