

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6811086号
(P6811086)

(45) 発行日 令和3年1月13日(2021.1.13)

(24) 登録日 令和2年12月16日(2020.12.16)

(51) Int.Cl.

H01M 12/08 (2006.01)

F I

H01M 12/08

K

請求項の数 6 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2016-244533 (P2016-244533)	(73) 特許権者	000237721
(22) 出願日	平成28年12月16日(2016.12.16)		FDK株式会社
(65) 公開番号	特開2018-98133 (P2018-98133A)		東京都港区港南一丁目6番41号
(43) 公開日	平成30年6月21日(2018.6.21)	(74) 代理人	100090022
審査請求日	令和1年9月17日(2019.9.17)		弁理士 長門 侃二
		(72) 発明者	梶原 剛史
			東京都港区港南一丁目6番41号 FDK
			株式会社内
		(72) 発明者	甲斐 拓也
			東京都港区港南一丁目6番41号 FDK
			株式会社内
		(72) 発明者	笏野木 昇平
			東京都港区港南一丁目6番41号 FDK
			株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 空気二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

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む電極群と、
前記電極群をアルカリ電解液と共に内部に収容している筐体と、を備え、
前記筐体は、前記空気極と対向する空気極対向壁、及び前記空気極が外部と連通するよう
に設けられた通気路を有しており、

前記通気路は、前記空気極に向かって開口している空気極側開口部と、前記空気極側開口部と連通しているとともに前記外部側に開口している第1通気口及び第2通気口とを含み、

前記空気極側開口部は、前記空気極対向壁における前記空気極側の内壁面に設けられた凹溝からなり、

前記第1通気口は、前記凹溝の一方端に設けられており、

前記第2通気口は、前記凹溝の他方端に設けられており、

前記第1通気口には空気を吸引する吸引装置が取り付けられており、

前記吸引装置は、充電時に駆動されている、

空気二次電池。

【請求項2】

前記吸引装置は、50ml/min以上、300ml/min以下で空気を吸引する、
請求項1に記載の空気二次電池。

【請求項3】

10

20

前記空気極と前記空気極側開口部との間に配設され、空気は透過し、前記アルカリ電解液の透過は防止できる撥水層を備えている、請求項 1 又は 2 に記載の空気二次電池。

【請求項 4】

前記撥水層は、一方側が前記空気極に接し、前記一方側とは反対側の他方側が前記空気極側開口部を前記筐体の内部から覆うように配設されている、請求項 3 に記載の空気二次電池。

【請求項 5】

前記筐体と連通しており、充電時に増加する前記アルカリ電解液を貯蔵し、放電時に減少する前記アルカリ電解液を供給する電解液貯蔵部を備え、

前記電解液貯蔵部における前記アルカリ電解液の液面高さが前記空気極の最上面よりも高い位置に位置付けられている、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 ～ 5 の何れかに記載の空気二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、空気二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

大気中の酸素を正極活物質とする空気電池は、エネルギー密度が高く、小型化、軽量化が容易であるエネルギー貯蔵装置として近年注目を集めている。

【0003】

このような空気電池としては、補聴器等の電源に用いられる亜鉛空気一次電池がよく知られている。また充電が可能な空気二次電池は、従来のリチウムイオン電池の容量密度を超える新たな二次電池として実用化が期待されている。しかしながら負極用金属を用いる空気二次電池は、充放電の際の化学反応（以下、電池反応という）に伴い負極用金属の溶解析出反応が繰り返され、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をするため、内部短絡を引き起こすという問題があり、未だ実用化には至っていない。

【0004】

ところで空気二次電池の一種として、電解液にアルカリ性水溶液（アルカリ電解液）を用い、負極活物質に水素を用いる空気電池が公知である（例えば、特許文献 1、非特許文献 1 参照。以下、水素空気二次電池という。）。水素空気二次電池は、負極用金属として水素吸蔵合金を用いるものの、負極活物質はこの水素吸蔵合金に吸蔵及び放出される水素であるため、電池反応に伴う水素吸蔵合金自体の溶解析出反応は起こらず、上記したようなデンドライト成長による内部短絡の問題は起こらない。このため水素空気二次電池は、空気二次電池の中でも実用化に近いと考えられている。

【0005】

上記の水素空気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、空気極において以下に示すような充放電反応が起こる。

放電： $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^- \cdots (I)$

充電： $4OH^- \rightarrow O_2 + 2H_2O + 4e^- \cdots (II)$

【0006】

水素空気二次電池の空気極は、放電時には反応式（I）で表されるように酸素を還元して水酸化物イオンを生成し、充電時には反応式（II）で表されるように酸素と水を生成する。空気極で発生した酸素は、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。このように水素空気二次電池は、充放電時の電池反応に伴って電解液中の水分の量が変化する。

【0007】

水素空気二次電池における空気極の充放電反応は、空気極に含まれる触媒（固相）、電

10

20

30

40

50

解液（液相）及び酸素（気相）の全てが存在する三相界面でのみ良好に進行する。つまり、空気極は電解液に完全に浸漬している状態や、電解液と接していない乾燥状態では充放電反応が良好に進行しない。

【0008】

ここで、例えば、充電時に空気極で生じる酸素が電解液と触媒との間に溜まると、固相と液層との界面の反応面積が低下し、また、イオン伝導が阻害され、その結果、空気二次電池の充電特性は低下する。このような充電時に空気極で生じる酸素に起因する不具合を解消すべく空気二次電池の開発が種々試みられている（例えば、特許文献2等）。

【0009】

特許文献2においては、気密型の外装体の中に酸素含有ガスとともに空気二次電池を収容した後、この外装体を密閉する。そして、外装体の内部の圧力を0.9atm以下に減圧する。これにより、充電時に空気極で生じる酸素が拡散しやすくなり、充放電特性の悪化を抑制することができる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】特開2012-64477号公報

【特許文献2】特許第5050225号公報

【非特許文献】

【0011】

【非特許文献1】M. Morimitsu, T. Kondo, N. Osada, K. Takano, *Electrochemistry*, vol. 78, No 5, pp. 493-496 (2010)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

ところで、空気二次電池においては、電気自動車等の高出力用途へ対応できるタイプの空気二次電池の開発が望まれている。このようなタイプの空気二次電池は、ハイレートでの充電を行うことが望まれている。ハイレートでの充電では、空気極で発生する酸素の量がより多くなるため、空気極表面に酸素がより多く溜まる。その結果、固相と液層との界面の反応面積の低下が起り、イオン伝導も阻害されるので、充電電圧が高くなり、空気極の劣化の進行も早めてしまう。

【0013】

ここで、空気極で発生した酸素を拡散させるため、特許文献2のような態様を採用することも考えられる。しかしながら、特許文献2では、電池を密閉された外装体の中に収容しているので、発生した酸素に逃げ場は無く、結局外装体の中で酸素は直ぐに充満してしまうと考えられる。また、外装体の容積を高めることも考えられるが、電池全体としての体積が非常に大きくなり現実的ではない。よって、特許文献2の態様では、ハイレートで充電を行う空気二次電池には、十分に対応できないと考えられる。

【0014】

このため、ハイレートで充電しても、発生する酸素に起因する充電電圧の上昇を抑制できる、充電特性に優れた空気二次電池の開発が望まれている。

【0015】

本発明は、このような状況に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、充電特性に優れた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】

本発明によれば、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む電極群と、前記電極群をアルカリ電解液と共に内部に収容している筐体と、を備え、前記筐体は、前記空気極が外部と連通するように設けられた通気路を有しており、前記通気路は、前記空

10

20

30

40

50

気極に向かって開口している空気極側開口部と、前記空気極側開口部と連通しているとともに前記外部側に開口している第1通気口及び第2通気口とを含み、前記第1通気口には空気を吸引する吸引装置が取り付けられている、空気二次電池が提供される。

【0017】

また、前記筐体は、前記空気極と対向する空気極対向壁を有しており、前記通気路は、前記空気極側開口部が、前記空気極対向壁における前記空気極側の内壁面に設けられた凹溝からなり、前記第1通気口が、前記凹溝の一方端に設けられており、前記第2通気口が、前記凹溝の他方端に設けられている構成とすることが好ましい。

【0018】

また、前記吸引装置は、50ml/min以上、300ml/min以下で空気を吸引する構成とすることが好ましい。

10

【0019】

また、前記空気極と前記空気極側開口部との間に配設され、空気は透過し、前記アルカリ電解液の透過は防止できる撥水層を備えている構成とすることが好ましい。

【0020】

また、前記撥水層は、一方側が前記空気極に接し、前記一方側とは反対側の他方側が前記空気極側開口部を前記筐体の内部から覆うように配設されている構成とすることが好ましい。

【0021】

また、前記筐体と連通しており、充電時に増加する前記アルカリ電解液を貯蔵し、放電時に減少する前記アルカリ電解液を供給する電解液貯蔵部を備え、前記電解液貯蔵部における前記アルカリ電解液の液面高さが前記空気極の最上面よりも高い位置に位置付けられている構成とすることが好ましい。

20

【0022】

また、前記負極は、水素吸蔵合金を含んでいる構成とすることが好ましい。

【発明の効果】

【0023】

本発明の空気二次電池は、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む電極群と、前記電極群をアルカリ電解液と共に内部に収容している筐体と、を備え、前記筐体は、外部と前記空気極とを連通する通気路を有しており、前記通気路は、前記空気極に向かって開口している空気極側開口部と、前記空気極側開口部と連通しているとともに前記外部側に開口している第1通気口及び第2通気口とを含み、前記第1通気口には空気を吸引する吸引装置が取り付けられている。吸引装置が第1通気口から空気を吸引することにより、第2通気口から空気が吸引され、通気路内に空気の流れが発生し、通気路内の圧力が低下する。これにより、空気極から発生した酸素の排出を速やかに行うことができ、空気極表面に酸素が溜まることを抑制できるので、空気二次電池の充電特性の向上を図ることができる。

30

【図面の簡単な説明】

【0024】

【図1】本発明に係る空気二次電池を概略的に示した平面図である。

40

【図2】図1中のII-II線に沿う断面を示した断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0025】

以下、本発明に係る空気二次電池（以下、単に電池という）1について図面を参照しながら説明する。

【0026】

電池1は、図1に示すように、筐体としての電池ケース10を備えている。この電池ケース10は、図2に示すように、空気極側ケース半体12と負極側ケース半体14とを含んでおり、これら空気極側ケース半体12と負極側ケース半体14とが組み合わされて、全体として箱形状の電池ケース10が形成されている。

50

【0027】

空気極側ケース半体12は、空気極23に対向する空気極対向壁16と、この空気極対向壁16の周縁部に設けられ、空気極23を囲む空気極側外周壁18とを含んでいる。

【0028】

負極側ケース半体14は、負極21と接する負極側対向壁26と、この負極側対向壁26の周縁部に設けられ、負極21を囲む負極側外周壁28とを含んでいる。

【0029】

電池ケース10の内部には、アルカリ電解液32とともに電極群20が収容されている。

【0030】

電極群20は、空気極（正極）23と、負極21とがセパレータ22を介して重ね合わされて形成されている。

【0031】

空気極23は、多孔質構造をなし多数の空孔を有する導電性の極板基材と、前記した空孔内及び極板基材の表面に保持された空気極合剤（正極合剤）とからなる。

【0032】

このような極板基材としては、例えば、発泡ニッケルやニッケルメッシュを用いることができる。

【0033】

空気極合剤は、酸化還元触媒、導電剤及びフッ素樹脂を含む。

【0034】

酸化還元触媒としては、酸化還元の二元機能を有するものであれば特に限定されない。好ましい酸化還元触媒としては、例えば、パイクロア型のビスマスルテニウム酸化物が用いられる。

【0035】

このパイクロア型のビスマスルテニウム酸化物は、例えば、以下のようにして作製される。

【0036】

$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 及び $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ を同じ濃度となるように蒸留水の中に投入し、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。このとき蒸留水の温度は、60℃以上、90℃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水溶液を加える。この際の浴温度は60℃以上、90℃以下に保持し、酸素バブリングを行いながら攪拌する。この操作によって生じた沈殿物を含む溶液を80℃以上、100℃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℃以上、150℃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。そして、この乾燥物を、空気雰囲気下で500℃以上、700℃以下の温度に加熱し、0.5時間以上、2時間以下保持することにより焼成し、焼成物を得る。得られた焼成物を乳鉢に入れ、乳棒ですりつぶして粉碎し、焼成物の粉末を得る。得られた焼成物の粉末は、60℃以上、90℃以下の蒸留水を用いて水洗した後乾燥させる。これにより、パイクロア型のビスマスルテニウム酸化物が得られる。

【0037】

導電剤としては、特に限定されるものではなく、例えば、ニッケル粒子からなるニッケル粉末が用いられる。

【0038】

フッ素樹脂は、酸化還元触媒及び導電剤を結着させるとともに空気極23に適切な撥水性を付与する働きをなす。このフッ素樹脂としては、特に限定されるものではなく、例えば、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）等を用いることが好ましい。

【0039】

空気極23は、例えば、以下のようにして作製することができる。

【0040】

まず、酸化還元触媒、導電剤、フッ素樹脂及び水を含む空気極合剤ペーストを調製する。

【0041】

得られた空気極合剤ペーストは、シート状に成形され、乾燥された後、ニッケルメッシュにプレス圧着される。これにより、空気極の中間製品が得られる。

【0042】

次いで、得られた中間製品は、焼成炉に投入され焼成処理が行われる。この焼成処理は、不活性ガス雰囲気中で行われる。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、300℃以上、400℃以下の温度に加熱し、この状態で、10分以上、20分以下の間保持する。その後、中間製品を焼成炉内で自然冷却し、中間製品の温度が150℃以下になったところで大気中に取り出し、21℃程度まで冷却する。これにより、焼成処理が施された中間製品が得られる。この中間製品を所定形状に裁断することにより、空気極23を得る。この空気極23は、全体として矩形の板状をなしている。

10

【0043】

負極21は、多孔質構造をなし多数の空孔を有する導電性の負極基材と、前記した空孔内及び負極基材の表面に保持された負極合剤とからなる。

【0044】

このような負極基材としては、例えば、発泡ニッケルを用いることができる。

20

【0045】

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からなる水素吸蔵合金粉末と、導電剤と、結着剤とを含む。ここで、導電剤としては、黒鉛、カーボンブラック等を用いることができる。

【0046】

水素吸蔵合金粒子におけ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系水素吸蔵合金が用いられる。

【0047】

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。

【0048】

まず、所定の組成となるように金属原材料を秤量して混合し、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、インゴットを粉碎し、篩分けを行うことにより所望粒径の水素吸蔵合金粒子からなる水素吸蔵合金粉末を得る。

30

【0049】

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。

【0050】

ここで、負極21は、例えば、以下のようにして作製することができる。

40

【0051】

まず、水素吸蔵合金粒子からなる水素吸蔵合金粉末、導電剤、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基材に充填され、乾燥させられる。乾燥後、水素吸蔵合金粒子等が付着した負極基材はロール圧延されて、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21が作製される。この負極21は、全体として矩形の板状をなしている。

【0052】

以上のようにして得られた空気極23及び負極21は、セパレータ22を介して重ね合わされ、電極群20が形成される。このセパレータ22としては、特に限定されるものではなく、例えば、アルカリ二次電池用のセパレータを用いることが好ましい。具体的に、セ

50

パレータ 22 としては、例えば、ポリアミド繊維製の不織布又はポリオレフィン繊維製の不織布を用いることができる。これらの不織布には親水性官能基を付与することが好ましい。ここで、セパレータ 22 は、全体として矩形状をなしている。そして、セパレータ 22 の平面視形状は、上記した空気極 23 の平面視形状及び負極 21 の平面視形状よりも大きくすることが好ましい。

【0053】

電極群 20 を形成する際、セパレータ 22 の四方の端部は、空気極 23 及び負極 21 の四方の端部よりも突出するようにして電極群 20 を組み立てる。

得られた電極群 20 には、更に、空気極 23 の上に撥水層 50 を載置することが好ましい。この撥水層 50 は、空気は透過し、アルカリ電解液の透過は防止する機能を有しているものであれば特に限定されるものではない。このような撥水層 50 としては、例えば、フッ素樹脂多孔膜を用いることが好ましい。より好ましくは、PTFE 多孔膜を用いる。更に、撥水層 50 として、フッ素樹脂多孔膜に不織布拡散紙を重ね合わせた複合体を用いることが好ましい。

【0054】

撥水層 50（フッ素樹脂多孔膜）が載置された電極群 20 は、電池ケース 10 内に配設される。詳しくは、図 2 に示すように、撥水層 50（フッ素樹脂多孔膜）が載置された電極群 20 は、空気極側ケース半体 12 の空気極対向壁 16 と、負極側ケース半体 14 の負極対向壁 26 との間に挟み込まれるとともに、セパレータ 22 の四方の端部が、空気極側ケース半体 12 の空気極側外周壁 18 の先端部 19 と、負極側ケース半体 14 の負極側外周壁 28 の先端部 29 とによって挟み込まれて固定される。ここで、空気極側ケース半体 12 の空気極側外周壁 18 の先端部 19 と、負極側ケース半体 14 の負極側外周壁 28 の先端部 29 との間は、セパレータ 22 の端部から外部にアルカリ電解液 32 が漏出しないようパッキン 34 で封止されている。

【0055】

ここで、負極側ケース半体 14 は、図 1 及び図 2 に示すように、負極側外周壁 28 の一部に連結部 40 を介して取り付けられた電解液貯蔵部 30 を含んでいる。電解液貯蔵部 30 は、アルカリ電解液 32 を収容する容器である。連結部 40 は、電池ケース 10 の内部と電解液貯蔵部 30 との間を連通するアルカリ電解液 32 の流路である。このように、電池ケース 10 の内部と電解液貯蔵部 30 とは連通しているため、アルカリ電解液 32 は、電池ケース 10 の内部と電解液貯蔵部 30 との間を移動することができる。このため、充電時に空気極 23 が水を生成することによりアルカリ電解液 32 の量が増加した場合には、電池ケース 10 の内部の過剰なアルカリ電解液 32 は、電解液貯蔵部 30 へ移動して貯蔵される。また放電時に空気極 23 が水を分解することによりアルカリ電解液 32 が減少した場合には、電解液貯蔵部 30 に貯蔵されたアルカリ電解液 32 が電池ケース 10 の内部へ移動して空気極 23 におけるアルカリ電解液 32 の不足を補うことができる。このように、電解液貯蔵部 30 を有することで、アルカリ電解液 32 の漏出及び枯渇を抑制することができる。ここで、特に、電池ケース 10 内のアルカリ電解液が枯渇しないように、電解液貯蔵部 30 内におけるアルカリ電解液 32 の液面 36 の高さは、空気極 23 の最上面 25 の位置よりも高い位置に位置付けることが好ましい。つまり、空気極 23 の最上面 25 とアルカリ電解液 32 の液面 36 の高さとの差 H は、 $0 < H$ とすることが好ましい。なお、電解液貯蔵部 30 のアルカリ電解液 32 の液面 36 の高さの上限は、空気極 23 におけるアルカリ電解液 32 の吸収量が飽和した状態における電解液貯蔵部 30 のアルカリ電解液 32 の液面 36 の高さよりも低い位置に設定することが好ましい。

【0056】

また、空気極側ケース半体 12 は、通気路 60 を有している。通気路 60 は、放電時に空気極 23 へ空気中の酸素を供給するとともに、充電時に空気極 23 から生じた酸素を外部へ排出する。通気路 60 の形状としては、特に限定されるものではない。好ましい通気路 60 の形状としては、例えば、図 1 及び図 2 に示したような形状が挙げられる。すなわち、通気路 60 は、空気極対向壁 16 における空気極側の内壁面 17 に設けられた空気極

開口部としての凹溝 6 3 と、凹溝 6 3 の一方端に設けられた第 1 通気口 6 1 と、凹溝 6 3 の他方端に設けられた第 2 通気口 6 2 とを含んでいる。

【0057】

凹溝 6 3 は、図 1 から明らかなように、平面視形状が全体として 1 本のサーペントイン形状をなしており、図 2 から明らかなように、断面形状が、矩形状をなし、空気極 2 3 の側（撥水層 5 0 の側）に向かって開口している。なお、サーペントイン形状の折り返す数は特に限定されるものではない。

【0058】

第 1 通気口 6 1 は、凹溝 6 3 の一方端の部分にて、空気極対向壁 1 6 の内部から外部へ貫かれた貫通孔である。そして、第 1 通気口 6 1 の内周面の一部は、凹溝 6 3 と連通して

10

【0059】

第 2 通気口 6 2 は、凹溝 6 3 の他方端の部分にて、空気極対向壁 1 6 の内部から外部へ貫かれた貫通孔である。そして、第 2 通気口 6 2 の内周面の一部は、凹溝 6 3 と連通して

【0060】

以上のような態様の電池 1 においては、通気路 6 0 を通じて空気が流れる。通気路 6 0 を流れる空気は、通気路 6 0 の凹溝 6 3 に面する撥水層 5 0 の内部に拡散する。そして、撥水層 5 0 は、内部に拡散した空気を直下に接する空気極 2 3 に透過させる。つまり、撥水層 5 0 はガス拡散層として機能する。また、撥水層 5 0 は、空気極 2 3 から発生する酸素を凹溝 6 3 へ透過させる。凹溝 6 3 へ到達した酸素は、通気口を通じて電池ケース 1 0 の外部の大気中に放出される。

20

【0061】

また、電池ケース 1 0 の内部のアルカリ電解液 3 2 は、撥水層 5 0 によって通気路 6 0 への透過が妨げられる。このため、電池ケース 1 0 の内部のアルカリ電解液 3 2 の圧力が上昇した場合に、通気口を介してアルカリ電解液 3 2 が外部へ漏出することを抑制することができる。

【0062】

ここで、本発明に係る電池 1 においては、第 1 通気口 6 1 に、配管部材 7 2 を介して吸引装置としての吸引ポンプ 7 4 が取り付けられている。この吸引ポンプ 7 4 を駆動させることにより、凹溝 6 3 を介して第 2 通気口 6 2 から空気を吸い込み、凹溝 6 3 内に空気の流れを発生させることができる。このように、吸引により通気路 6 0（凹溝 6 3）内に空気を流すことで、通気路 6 0（凹溝 6 3）内の圧力が低下し、充電時に空気極 2 3 から発生した酸素を排出し易くすることができる。これにより、空気極 2 3 の表面に酸素が溜まることに起因する固相と液層との界面の反応面積の低下やイオン伝導の阻害を抑制することができる。その結果、充電電圧を下げることができ、充電特性の向上を図ることができる。本発明の構成によれば、酸素の排出を速やかに行うことができるので、ハイレート充電にも十分対応することができる。

30

【0063】

ここで、通気路 6 0 内に流す空気の量が 1 分間当たり 5 0 m l 未満であると、充電電圧を十分に下げることができず、充電特性の向上効果はあまり得られない。一方、通気路 6 0 内に流す空気の量が 1 分間当たり 3 0 0 m l を超えるような過剰な量の空気を流すと、過度な圧力低下にともない、アルカリ電解液 3 2 中の水分の蒸発が促進され、アルカリ電解液 3 2 の液面 3 6 の低下やアルカリ電解液 3 2 の濃縮により電池 1 の特性の低下を招く。よって、吸引ポンプ 7 4 においては、5 0 m l / m i n 以上、3 0 0 m l / m i n 以下で空気を吸引することが好ましい。

40

【0064】

本発明に係る電池 1 によれば、充電特性の向上、特に、ハイレートでの充電特性の向上により、充電時間の短縮が図れる。また、充電電圧は空気極 2 3 の劣化に関わるため、サイクル寿命特性の向上が期待できる。

50

【0065】

電池1においては、吸引ポンプ74で空気を吸引するため、仮に、空気極23と電池ケース10との間に隙間が生じていたり、空気極23に亀裂が生じていた場合、アルカリ電解液32が空気極における酸素の取り込み及び排出を行う面（以下、空気極表面という）にあふれ出て通気路60を介して外部に漏れ出るおそれがある。また、長期間使用することによってもアルカリ電解液32が空気極表面にあふれ出て通気路60を介して外部に漏れ出るおそれがある。しかしながら、本発明においては、好ましい態様として、空気極表面に撥水層50を配設しているので、アルカリ電解液32が通気路60を介して外部に漏れ出ることは有効に抑制され、電池の安全性の向上を図ることができる。

【0066】

なお、本実施形態においては、図示することは省略したが、空気極23には空気極リードが、負極21には負極リードが、それぞれ電氣的に接続されており、これら空気極リード及び負極リードは、電池ケース10の気密性及び水密性を保持した状態で電池ケース10の内側から外側へ適切に延びている。また、空気極リードの先端には空気極端子が取り付けられており、負極リードの先端には負極端子が取り付けられている。

また、図1においては、吸引ポンプ74の図示を省略している。

[実施例]

【0067】

1. 電池の製造

(実施例1)

(1) 触媒合成

$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 及び $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ を所定量準備し、これら $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 及び $\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ が同じ濃度となるように75℃の蒸留水中に投入し、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。そして、この混合水溶液に、2mol%のNaOH水溶液を加えた。この際の浴温度は75℃とし、酸素バブリングを行いながら1日間攪拌した。この操作によって生じた沈殿物を含む溶液を85℃に保持して水分の一部を蒸発させてペーストを形成した。このペーストを蒸発皿に移し、120℃に加熱し、その状態で3時間保持して乾燥させ、ペーストの乾燥物を得た。そして、この乾燥物を乳鉢に入れ乳棒ですりつぶして粉碎し、粉末を得た。得られた粉末を空気雰囲気下で600℃に加熱し、1時間保持することにより焼成し、焼成物を得た。得られた焼成物中に含まれる副生成物を除去するため、斯かる焼成物を70℃の蒸留水を用いて吸引濾過した。これにより、パイクロア型のビスマスルテニウム酸化物を単離した。更に、単離したビスマスルテニウム酸化物を、120℃に加熱し、3時間保持して乾燥させた後、乳鉢に入れて乳棒ですりつぶして粉碎し、ビスマスルテニウム酸化物の粉末を得た。

【0068】

得られたビスマスルテニウム酸化物の粉末について、走査型電子顕微鏡による二次電子像を観察した結果、粒子径は0.1μm以下であることを確認した。

【0069】

(2) 空気極の製造

粒径が10～20μmのニッケル粒子からなるニッケル粉末及び平均粒径が0.2μmのPTFEの粒子からなるPTFE粉末を準備した。

【0070】

次いで、上記したビスマスルテニウム酸化物($\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$)の粉末18.2質量部、上記したニッケル粉末63.6質量部、上記したPTFE粉末18.2質量部及び水10.0質量部を均一に混合して空気極合剤のペーストを作製した。

【0071】

得られた空気極合剤のペーストをシート状に成形し、21℃の室温で真空環境下に置き6時間保持して乾燥させた。乾燥後、シート状の空気極合剤のペーストをメッシュ数100、線径0.1mm、目開き0.2mm、開口率42.4%のニッケルメッシュにプレス

10

20

30

40

50

圧着させた。

【0072】

ニッケルメッシュに圧着された空気極合剤を窒素ガス雰囲気下で370℃に加熱し、この温度で13分間保持することにより焼成し、シート状の焼成物を得た。得られたシート状の焼成物を縦40mm、横40mmに裁断した。これにより、空気極23を得た。なお、空気極23の厚さは0.20mmであった。

【0073】

(3) 負極の製造

Nd、Zr、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、これを冷却してインゴットを作製した。

10

【0074】

ついで、このインゴットに対し、アルゴンガス雰囲気下にて温度1000℃に加熱し、この状態で10時間保持する熱処理を施した後、アルゴンガス雰囲気下で機械的に粉碎して、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。

【0075】

この水素吸蔵合金粉末の組成を高周波プラズマ分光分析法(ICP)によって分析したところ、組成は、 $(Nd_{0.99}Zr_{0.01})_{0.89}Mg_{0.11}Ni_{3.33}Al_{0.17}$ であった。

20

【0076】

得られた水素吸蔵合金の粉末100質量部に対し、ポリアクリル酸ナトリウムの粉末0.2質量部、カルボキシメチルセルロースの粉末0.04質量部、スチレンブタジエンゴムのディスパージョン3.0質量部、カーボンブラックの粉末0.5質量部、水22.4質量部を添加して21℃の環境下において混練し、負極合剤ペーストを調製した。

【0077】

この負極合剤ペーストを面密度(目付)が約600g/m²、多孔度が95%の発泡ニッケルのシートに充填し、これを乾燥させ、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、体積当たりの合金量を高められた後、縦40mm、横40mmに切断された。これにより負極21を得た。なお、負極21の厚さは、0.25mmであった。

30

【0078】

次に、得られた負極21に、以下のようにして活性化処理を施した。

【0079】

まず、一般的な焼結式の水酸化ニッケル正極を準備した。なお、この水酸化ニッケル正極の容量は、負極21の容量に対し十分に大きい。この水酸化ニッケル正極と、得られた負極21とを、これらの間にポリエチレンの不織布からなるセパレータを介在させて重ね合わせて、活性化処理用電極群を形成した。この活性化処理用電極群を所定量のアルカリ電解液とともにアクリル樹脂製の容器に収容した。これにより、ニッケル水素二次電池の単極セルを形成した。

40

【0080】

この単極セルを5時間放置後、温度21℃の環境下にて、0.5Itの充電電流で2.8時間の充電を行った後に、0.5Itの放電電流で電池電圧が0.70Vになるまで放電させる操作を1サイクルとする充放電サイクルを複数回行うことにより負極21の活性化処理を行った。この充放電サイクルの作業中、電池容量を測定し、得られた電池容量の最大値を負極の容量とした。なお、負極の容量は640mAhであった。

【0081】

その後、0.5Itの充電電流で2.8時間の充電を行った。このようにして、活性化処理及び充電が済んだ負極21を得た。

50

【0082】

(4) 空気－水素二次電池の製造

得られた空気極23及び活性化処理及び充電が済んだ負極21を、これらの間にセパレータ22を挟んだ状態で重ね合わせ、電極群20を作製した。この電極群20の作製に使用したセパレータ22はスルホン基を有するポリプロピレン繊維製の不織布から成る。ここで、セパレータ22の寸法は、縦が50mm、横が50mm、厚みが0.1mmであった。また、セパレータ22の目付量は53g/m²であった。

【0083】

一方、撥水層50として、PTFE多孔膜の上に不織布拡散紙を重ね合わせて形成した複合体を準備した。ここで、PTFE多孔膜の寸法は、縦が45mm、横が45mm、厚みが0.1mmであった。また、不織布拡散紙の寸法は、縦が40mm、横が40mm、厚みが0.2mmであった。

【0084】

上記した電極群20における空気極23の上に上記した複合体を載置し、電池ケース10内に収容した。詳しくは、複合体が載置された電極群20を、空気極側ケース半体12の空気極対向壁16と、負極側ケース半体14の負極対向壁26との間に挟み込むとともに、セパレータ22の四方の端部を、空気極側ケース半体12の空気極側外周壁18の先端部19と、負極側ケース半体14の負極側外周壁28の先端部29とによって挟み込み固定した。ここで、空気極側ケース半体12の空気極側外周壁18の先端部19と、負極側ケース半体14の負極側外周壁28の先端部29との間は、セパレータ22の端部から外部にアルカリ電解液32が漏出しないようパッキン34で封止した。

【0085】

ここで、空気極側ケース半体12の空気極対向壁16には、凹溝63として、幅1mm、深さ1mm、山幅1mmのサーペンタイン形状の凹溝63が設けられている。この凹溝63の全長は720mmである。そして、この凹溝63の一方の端部に第1通気口61が設けられており、他方の端部に第2通気口62が設けられている。この第1通気口61には、配管部材72を介して吸引ポンプ74を取り付けた。

【0086】

また、負極側ケース半体14には、負極側外周壁28の一部に連結部40を介して電解液貯蔵部30が取り付けられている。この電解液貯蔵部30にアルカリ電解液32として5mol/lのKOH水溶液を注入した。このとき、KOH水溶液の液面36の高さが、空気極23の最上面25に対し5mm高い位置となるようにKOH水溶液を注入した。なお、このとき注入したKOH水溶液の量は50mlであった。

【0087】

以上のようにして、図2に示すような電池2を製造した。

【0088】

なお、空気極23には空気極リード（図示せず）が、負極21には負極リード（図示せず）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及び負極リードは、電池ケース10の気密性及び水密性を保持した状態で電池ケース10の内側から外側へ適切に延びている。また、空気極リードの先端には空気極端子（図示せず）が取り付けられており、負極リードの先端には負極端子（図示せず）が取り付けられている。

【0089】

2. 電池の特性評価

得られた電池1を温度が21℃、湿度が60%RHの環境下で1時間静置させ、電極群20にアルカリ電解液32を十分に吸収させた後、負極容量の50%まで空気極端子及び負極端子を介して160mAの電流を流して充電した。その後、30分間休止した。

【0090】

30分間の休止後、第1通気口61に取り付けられた吸引ポンプ74を駆動させ、通気路60内に空気の流れを発生させた。このとき吸引ポンプ74は、通気路60内の空気の流量が266ml/minとなるように調節して駆動した。ここで、第2通気口62（入

10

20

30

40

50

口側)は開放状態(背圧なしの状態)とした。この状態で、無加湿の大気を吸引により空気極23に供給しながら、160mAの電流で1分間充電した。このときの電圧を充電電圧として測定した。

【0091】

ここで、後述する比較例1の充電電圧の測定値を基準値とし、得られた充電電圧の測定値からこの基準値を減算することにより充電電圧差を求めた。得られた充電電圧差を表1に示した。なお、充電電圧差の値がマイナスであるほど充電電圧は低く、充電特性に優れていることを示し、充電電圧差の値がプラスであるほど充電電圧は高く、充電特性に劣っていることを示す。

【0092】

10

(実施例2)

実施例1と同様にして水素空気二次電池を製造した。得られた電池について、通気路60内の空気の流量が53.3ml/minとなるように吸引ポンプ74を調節して駆動し、充電電圧を測定した。そして、充電電圧差を求め、その結果を表1に示した。

【0093】

(実施例3)

実施例1と同様にして水素空気二次電池を製造した。得られた電池について、通気路60内の空気の流量が13.3ml/minとなるように吸引ポンプ74を調節して駆動し、充電電圧を測定した。そして、充電電圧差を求め、その結果を表1に示した。

【0094】

20

(比較例1)

実施例1と同様にして水素空気二次電池を製造した。得られた電池について、吸引ポンプ74を止め、通気路内の空気を吸引しない状態で、充電を行い充電電圧を測定した。

【0095】

(比較例2)

第1通気口61に吸引ポンプ74を取り付けず、第2通気口62に排出ポンプを取り付けたことを除いては、実施例1と同様にして水素空気二次電池を製造した。得られた電池について、通気路内の空気の流量が266ml/minとなるように排出ポンプを調節して駆動し、空気を通気路60内に押し込む態様で充電を行い、充電電圧を測定した。そして、充電電圧差を求め、その結果を表1に示した。

30

【0096】

【表 1】

	ポンプの駆動状態	流量 [ml/min]	比較例 1 に対する充電電圧差 [mV]
実施例 1	吸引	266	-3.6
実施例 2	吸引	53.3	-2.5
実施例 3	吸引	13.3	-1.0
比較例 1	—	0	0
比較例 2	排出	266	+4.5

3. 考察

(1) 実施例 1～3 は、比較例 1 の電池に比べ、充電電圧が低く、充電特性が改善されていることがわかる。実施例 3、実施例 2、実施例 1 の順に充電電圧が低くなっており、実施例 1 が最も充電電圧が低く充電特性が良好である。比較例 2 は、比較例 1 よりも充電電圧が高く、実施例 1～3 及び比較例 1 に比べ充電特性が劣っているといえる。

【0098】

(2) 通気路内の空気を吸引している実施例 1～3 は、吸引を行っていない比較例 1 よりも充電電圧を低下させることができているといえる。これは、充電時に空気極で発生した酸素が吸引により通気路へ排出されやすくなったためと考えられる。通気路を通る空気の流量を上げることで、通気路内の圧力が低下し酸素が排出される効果が促進されることがわかる。なお、吸引による空気の排出量が増えるとアルカリ電解液中の水分の揮発量が増えるので、充電特性の向上効果はある程度 (300 ml/min) を超えると飽和すると考えられる。

10

【0099】

(3) 比較例 2 のように、排出ポンプで通気路内に空気を押し込むと、通気路内の圧力が上昇し、空気極表面に酸素が溜まってしまうため、逆に充電特性は低下したものと考えられる。

【0100】

(4) 以上より、通気路内の空気を排出することは、空気二次電池の充電特性の向上に寄与するといえる。

20

【0101】

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、本発明の空気二次電池は、水素空気二次電池に適用したが、この態様に限定されるものではなく、アルカリ電解液を使用する他の空気二次電池においても同様の効果が期待できる。

【符号の説明】

【0102】

- 1 空気二次電池 (水素空気二次電池)
- 10 電池ケース
- 20 電極群
- 21 負極
- 22 セパレータ
- 23 空気極
- 30 電解液貯蔵部
- 50 撥水層
- 60 通気路
- 61 第1通気口
- 62 第2通気口
- 63 凹溝
- 74 吸引ポンプ

30

40

フロントページの続き

(72)発明者 安岡 茂和
東京都港区港南一丁目6番41号 FDK株式会社内

審査官 結城 佐織

(56)参考文献 特開2015-053122 (JP, A)
特開2010-244962 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01M 12/08