

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号
特表2012-508438
(P2012-508438A)

(43) 公表日 平成24年4月5日(2012. 4. 5)

(51) Int.Cl.
H01M 12/08 (2006.01)

F I
H01M 12/08

K

テーマコード (参考)
5H032

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2011-535135 (P2011-535135)	(71) 出願人	507006260 アクタ ソシエタ ペル アチオニ イタリア国、56040 クレスピナ、ヴ ィア ディ ラヴォリア 56/ジー
(86) (22) 出願日	平成21年11月10日 (2009. 11. 10)	(74) 代理人	100130029 弁理士 永井 道雄
(85) 翻訳文提出日	平成23年6月21日 (2011. 6. 21)	(72) 発明者	ベルト・パオロ イタリア国、22100 コモ、ヴィア ヴィットリオ エマニュエレ セカンド、 104
(86) 国際出願番号	PCT/EP2009/064905	(72) 発明者	ラグノリ・マリナ イタリア国、56021 カスチナ、ヴィ ア ルンゴ レ ムラ 145
(87) 国際公開番号	W02010/052336	Fターム(参考)	5H032 AA03 AS03 AS11 CC09 CC16 CC25 EE15 HH08
(87) 国際公開日	平成22年5月14日 (2010. 5. 14)		最終頁に続く
(31) 優先権主張番号	F12008A000217		
(32) 優先日	平成20年11月10日 (2008. 11. 10)		
(33) 優先権主張国	イタリア (IT)		

(54) 【発明の名称】 充電式空気亜鉛電池

(57) 【要約】

アノードが、亜鉛の層によって被覆された、原則的に球形の銅の粒子から成ることを特徴とする充電式亜鉛空気電池が開示されている。

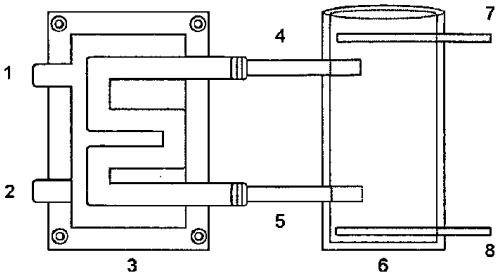


Figure 1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アノードが、亜鉛の層で被覆された、原則的に球形の銅の粒子からなることを特徴とする、充電式空気亜鉛電池。

【請求項 2】

前記粒子が、500 ミクロン未満の寸法を持つ、請求項 1 に記載の電池。

【請求項 3】

順に、カソードの燃料となる大気中の酸素を通す穴を中心を持つカソード・コンパートメント (11)、電気コレクタ (2)、カソード (13)、高分子多孔質セパレータ、電気コレクタ (1)、アルカリ浸食に耐性を示す材料から出来たシール (16)、アノード・コンパートメント (17) を備える、請求項 1 又は 2 に記載の電池。

10

【請求項 4】

前記電気コレクタ (2) が、電気抵抗の低い導電性の金属から出来ている、請求項 3 に記載の電池。

【請求項 5】

前記カソード (13) が、導電性の担持体 (conductive support) に適用される酸素を減少させることの出来る触媒である、請求項 3 又は 4 に記載の電池。

【請求項 6】

前記粒子及び電解液を備えるサスペンション (suspension) のための強制的な通り道 (obliged path) となる蛇行路 (serpentine) (3) を形成する一連の溝が、内側に存在する支持フレームを、前記アノード・コンパートメントが備える、請求項 2 乃至 5 のうちいずれか一項に記載の電池。

20

【請求項 7】

電解液がアルカリ性溶液であって、ポンプの作動によりアノード・コンパートメントの中を循環していることを特徴とする、請求項 6 に記載の電池。

【請求項 8】

管 (4) 及び (5) によってアノード・コンパートメントに接続され、粒子を被覆する亜鉛が、全てジンケート (zincate) に変化するか、電圧が、電池に接続された装置を運転するに十分でなくなった際、再充電セル (recharge cell) として機能することのできる補助外部タンク (6) であって、下部と上部の突起にそれぞれ、電池の再充電の間、必要な電位差が適用される負極 (8) と正極 (7) を備える補助外部タンク (6) を備える、請求項 1 乃至 7 のいずれか一項に記載の電池。

30

【請求項 9】

電気自動車 (motor vehicle) で用いられる、請求項 1 乃至 8 のうちいずれか一項に記載の電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本願発明は、空気亜鉛電池に関連する。

【背景技術】

40

【0002】

空気亜鉛電池は、多くの方法で、すなわち、時計、音響デバイス等のための小さな電池として、及び、電気自動車に適したより大きな電池として、用いることができるので、長い間、研究課題であった。

【0003】

この種の電池において、アノード (anode) は一般に亜鉛から作られており、同時に、空気がカソード (cathode) として働き、亜鉛を酸化させて減少する酸素を供給し、その結果として電子供与が生じる。亜鉛のアノードと共に、電池は、 OH^- に対する浸透性を持つ膜を備え、それによって上述したようなアノードとカソードとの間の接触が可能となる。電解液はアルカリ性溶液で作られる。上述したような反応の間、亜鉛は費

50

消され、亜鉛が完全に酸化されると（通常はジンケート（zincate）になるが）（「一次電池」と呼ばれる、すなわち消耗品の小さな電池の場合）電池は、交換される。あるいは、ジンケートを金属亜鉛に還元することが可能な電気化学的な手法で、再生することができる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】米国特許第4517259号

【特許文献2】米国特許第4842963号

【発明の概要】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかし、この種の電池の元に戻す（in-situ）再充電の間、亜鉛のデンドライト（dendrite）が形成され、そしてそれは、それに続く放電の段階で、亜鉛の様な減少を抑止し、それによって、その効率、主には、電池の寿命を限定し、利用可能な充電／放電のサイクルの回数を限定する。更に、デンドライト構造の形成には、電極の構造の変化が付随し、新品の電池に比較して、占有する体積や位置の変化が伴う。中長期的には、この性質によって、アノードとカソードのコンパートメント（compartment）の間にあるセパレータ（separator）の貫通と、それによる短絡が引き起こされ、電池を完全に使用不可能にしてしまう。

20

【0006】

この問題を解決するため、特許文献1には、中心部が電氣的に非導電性で化学的に不活性であり、電解液の中で不溶性の性質を持つ金属の層（一般的には、銅やカドミウム）によって、完全にあるいは一部がコーティングされた球形粒子を、アノードが構成要素とする電池が記載されている。亜鉛は、ジンケートの溶液の中で沈殿している亜鉛の電位よりも、負の電位となっている粒子の表面に接触すると、その表面に付着する。上述の溶液がより正の電位を持つと、あらかじめ形成された亜鉛の層は、溶解する。

【0007】

ポンプによって移動する電解質溶液に引っ張られて、粒子は電池の中に滑りこむ。

【0008】

30

特許文献2には、電極表面を大きく増加させるために、亜鉛の沈着した多孔質の金属発泡体の基板を構成要素とする亜鉛の電極を備える、充電式空気亜鉛電池が記載されている。

【0009】

電池の再充電に関連する問題を解決するために、上述の解決法によって有利な点が提供されるとはいえ、これらの解決法は、まだ完全に申し分がないというわけではなく、そのため、より良い性能を持つ、新たな充電式空気亜鉛電池を開発する必要があることは明白である。

【0010】

40

実際、特許文献1においては、三層構造を持つ粒子が用いられ、その中心部は、もっぱら核生成の芽（nucleation germ）として働き、同時に、中間層（銅あるいはカドミウム）は、亜鉛の沈着を促進する。しかし、この場合において、第一段階で少なくとも二回のコーティング過程を必要とするより複雑なシステムと共に、サスペンション（suspension）の質量とシステムの電気抵抗を増加させる、完全に不活性の物質（より内側の中心部）を主に構成要素とするサスペンションが存在するが、セル（cell）にとっての利点は伴わない。これにより、サスペンションの再循環のために必要とされるエネルギーの消失量が増加し、再充電の段階における電流が増加するが、明白な利益は伴わない。

【0011】

その代わりに、特許文献2においては、固定された銅の網が存在することにより、不可

50

避的に樹木状の構造が形成されるが、それは、細かい粉末の場合よりも確実に高い。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本願には、アノードが、亜鉛の層によってコーティングされた銅の球形粒子を構成要素とする充電式空気亜鉛電池が記載されている。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】関連する可能性のある燃料タンクを持つ電池のアノード・コンパートメントの略図である。

【図2】全ての構成要素を持つ空気亜鉛電池の、可能な配置の中の一つの断面図である。

10

【図3】本願発明に記載された空気亜鉛電池の放電カーブ（discharge curve）の図であって、充電段階と交互に起こる三回の放電サイクルを含む図である。

【発明を実施するための形態】

【0014】

（発明の詳細な説明）

本願発明によって、上述したような問題が解決されるが、それは、アノードが、亜鉛の層によってコーティングされた原則的に球形の銅の粒子を備える、上述の充電式空気亜鉛電池によるものである。この粒子の大きさは、好ましくは、500ミクロンよりも小さい。

【0015】

20

本願発明による電池の中において、電解液は、アルカリ性溶液によって作られており、通常はポンプによって循環するNaOHまたはKOH（好ましくはその濃度は、20～60wt/volである）である。

【0016】

さらに、本願発明による電池は、好ましくは、予備の「燃料」の比較的高い貯留場（reservoir）となり、結果として、電池のより高い自律性をもたらすような外部タンクを備えるが、それによって、厚さの減少したセル内部のアノード・コンパートメントで動作することが可能となる。そのようにして、亜鉛とイオン交換膜との間の接触の効率が高まる。

【0017】

30

本願発明による電池が原則的に備えるのは（図2）、通常はプラスチック材から形成される支持構造を構成要素とし、中心部には、大気中の酸素（カソードの燃料である）を導入するための穴が貫通しているアノード・コンパートメント11、電気抵抗の低い導電性の金属材（例えば、ステンレス鋼）から作られた電気コレクタ（electricity collector）2、酸素を減らすことができ、導電性基板に適用される触媒（例えば、カーボンプロセス、金属製の網、その他）から作られたカソード13、高分子による多孔質のセパレータ（例えば、アニオン交換膜、ジルコニア／ポリスルホンによって作られた高分子フィルム、複数の高分子フィルム、その他）14、そして、その構造が図1により詳しく説明されたアノード・コンパートメント17である。

【0018】

40

そして、アノード・コンパートメントは、中に空洞があり、そこに電解液と、アノードとしての機能を果たす亜鉛でコーティングされた銅の粒子を含む無垢の（solid）支持構造から出来ている。無垢の構造は、上述のコレクタ2と同様の特徴を持つ電気コレクタ1を含み、サスペンションやアノードの電解液の漏れを防ぐ耐アルカリ材料（例えば、シリコン）で出来た、ガスケット16に結合している。

【0019】

所望であれば（図1参照）、アノードの支持の空洞部分には、内部にコイル3を形成するような溝が彫られるが、それは、それによってイオン交換膜とカソードの全ての活性表面（active surface）と接触するサスペンションのための通り道（path）を生成する為である。それによって、再循環ポンプに必要とされるエネルギーの総量

50

が、電池のより高い効率性と、浮遊する亜鉛の均一放電を達成することができるのと同等になる。電池によって生産されたエネルギーは、それぞれがアノード・コンパートメントとカソード・コンパートメントに隣接する電気コレクタ1及び2によって集められる。

【0020】

所望であれば、電池には、管4及び5によって、補助タンク6をつなぐことが出来る。それは、亜鉛のサスペンションを蓄えるため、そして、覆っている亜鉛が全てジンケートに変質するか、電圧が、電池につながれた装置を運転するに十分ではなくなった際に、サスペンションのための再充電セル(recharge cell)として用いられる。そのような目的のために、負極8(好ましくは銅箔で作られている)と、ニッケルや、グラファイトや、酸素発生のための触媒から作ることの出来る正極7がそれぞれ、下端(それは明らかに粒子が静かに移される(decant)セルの一部である)と上端に配置される。

10

【0021】

再生のステップは、金属性サスペンション(metallic suspension)を攪拌し続け、二つの電極の間に電位差を適用しながら(apply)、実行される。亜鉛は減っていき、そして再び銅の粉末を覆う。担持粒子(supporting particle)と同種の金属によって作られた負極を用いることにより、それに続く電池の放電サイクルの間、亜鉛を、再生の間電極表面に沈着したものですら、完全に利用することが可能となる。仮にタンク6が欠けていたら、電池は、コレクタ1及び2に直接、電位差を適用することで、再充電されることは、明らかである。

20

【0022】

本願は以下の実施例に従って、より明確に述べられる。

【実施例】

【0023】

例1：アノードの燃料の準備

3ミクロンの粉末となった金属銅1グラムが、6グラムの金属亜鉛の粉末と機械的にドライストーン・ミックス(dry-stone mixed)される。33wt%のKOHの溶液5ミリリットルが、室温で激しく攪拌されながら加えられ、そして、約5分間の間、攪拌され続ける。そして、銅の粉末が完全に亜鉛にコーティングされるまで、サスペンションは、攪拌されながら10分間、70度に熱せられる。灰色の(grey)サスペンションは、攪拌されながら冷却される。

30

【0024】

例2：電池の組み立て

例1に従って準備されたサスペンションは、電気化学セル(electrochemical cell)の中に収納され、ポンプを使って、アノード・コンパートメントで循環し、コイルを通り、補助外部タンクを全部通り抜ける。C4014K(Acta SpA)がカソードとして用いられ、アニオン交換膜A006(トクヤマ)が、高分子の多孔質セパレータとして用いられる。電池は、室温と大気圧下で作動する。

【0025】

例3：空気亜鉛電池の再生

電池の作動によって、亜鉛が漸進的に消費される。時間が経過するに従って、サスペンションの色は、漸進的に深い赤に変わる。電池の電圧、及び／又は、電流が、作動のしきい値(working threshold)よりも低くなると、排出サスペンション(exhaust suspension)(いまやコーティングされていない銅の粉末と、ジンケートのアルカリ性溶液を含む)が、底部に負極(好ましくは銅から出来ている)を、上部に正極(ニッケル、グラファイト、あるいは、酸素発生のための触媒から作ることが出来る)を含む、補助タンクのコンパートメントに、完全に移される。金属性のサスペンションは、二つの電極の間に電位差が適用されている間、攪拌される。亜鉛は減少し、再び銅の粉末のコーティングとなる。充電プロセスの持続時間は、適用される電流量と、再生されなければならない亜鉛の量に左右される。例えば、6グラムの亜鉛を得るため

40

50

に、2アンペアの電流を用いると、約2時間半必要となる。

【0026】

例4：空気亜鉛電池の作動

図3が示しているのは、本願に記載された電池の放電ステップに対応するグラフである。この試験は、例1に従って準備され、担持体（support）としての1グラムの銅と、2.2グラムの亜鉛を含むサスペンションを用いて実行された。電池の放電は、900mVの定電圧をかけることにより行われた。充電は、3.5アンペアの電流を6分間適用することにより、継続された。再充電のステップが終わるごとに、対応する放電のカーブが、完全に再現可能であることは明らかであり、首尾よく充電することの可能な空気亜鉛電池が得られたことを示している。

10

【符号の説明】

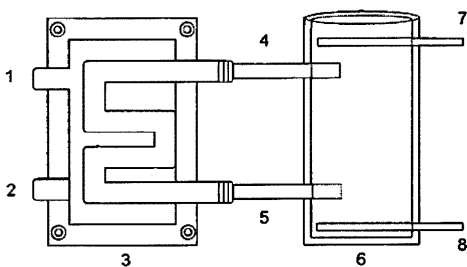
【0027】

- 1 電気コレクタ
- 2 電気コレクタ
- 3 コイル
- 4 管
- 5 管
- 6 補助タンク
- 7 正極
- 8 負極

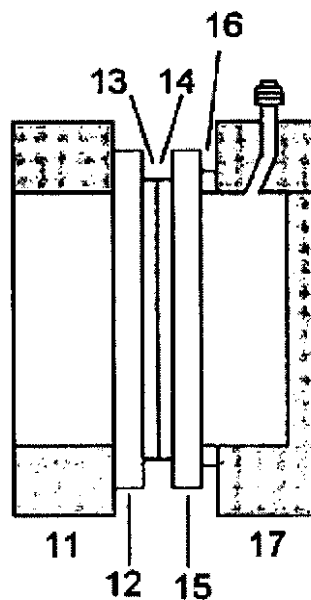
20

- 11 カソード・コンパートメント
- 13 カソード
- 14 セパレータ
- 16 ガスケット
- 17 アノード・コンパートメント

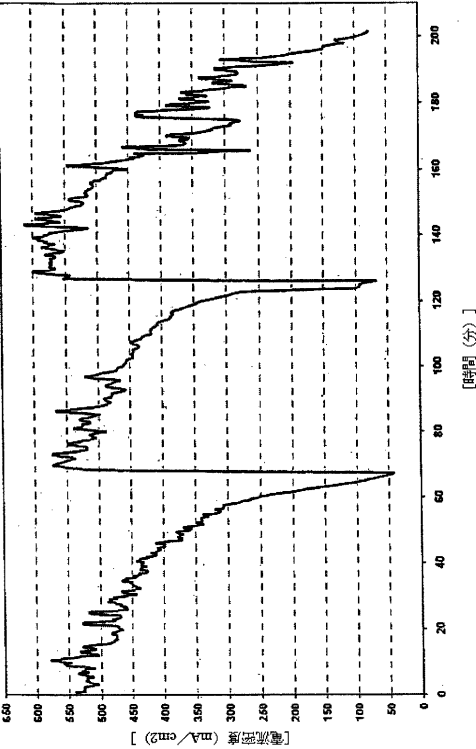
【図1】



【図2】



【図 3】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/064905

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. H01M12/08 H01M4/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB 1 362 497 A (UNION CARBIDE CORP) 7 August 1974 (1974-08-07) claim 5	1-9
A	US 5 837 402 A (ARAKI KIYOSHI [JP] ET AL) 17 November 1998 (1998-11-17) column 1, lines 33-46 - column 2, lines 5-14	1-9
A	US 5 043 234 A (TOMANTSCHGER KLAUS [CA] ET AL) 27 August 1991 (1991-08-27) column 5, lines 58-68 - column 6, lines 47-51	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ 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
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 February 2010

Date of mailing of the international search report

04/03/2010

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Del Piero, Giannino

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2009/064905

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 1362497	A	07-08-1974	AU 461448 B2	29-05-1975
			AU 4580772 A	28-02-1974
			BE 787915 A1	23-02-1973
			DE 2243311 A1	14-03-1974
			FR 2198268 A1	29-03-1974
US 5837402	A	17-11-1998	NONE	
US 5043234	A	27-08-1991	NONE	

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW