

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-281418
(P2004-281418A)

(43) 公開日 平成16年10月7日(2004.10.7)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/30	HO 1 M 10/30	Z 5HO17
HO 1 M 2/16	HO 1 M 2/16	F 5HO21
HO 1 M 4/64	HO 1 M 2/16	M 5HO28
HO 1 M 4/70	HO 1 M 2/16	P
	HO 1 M 4/64	A

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2004-187536 (P2004-187536)	(71) 出願人	000000974 川崎重工業株式会社
(22) 出願日	平成16年6月25日 (2004.6.25)		兵庫県神戸市中央区東川崎町3丁目1番1号
(62) 分割の表示	特願2000-48692 (P2000-48692) の分割	(74) 代理人	100076705 弁理士 塩出 真一
原出願日	平成12年2月25日 (2000.2.25)	(74) 代理人	100107283 弁理士 塩出 洋三
		(72) 発明者	堤 香津雄 兵庫県明石市川崎町1番1号 川崎重工業株式会社明石工場内
		Fターム(参考)	5H017 AA02 CC03 CC14 5H021 CC02 CC08 EE04 EE07 EE10 EE28 5H028 AA05 BB03 CC11

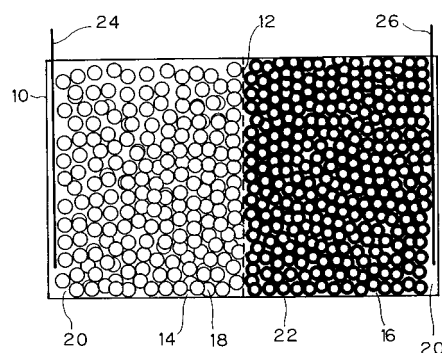
(54) 【発明の名称】 三次元電池

(57) 【要約】

【課題】 活物質の利用率を上げる。電池が劣化しないようにする。コストを下げる。電池を小さく、軽くする。

【解決手段】 ケーシング10内に、イオンを通して電気を通さないセパレータ12を介して負極セル14と正極セル16を設け、負極セル14には電解液20と負極活物質18の粒子を充填し、正極セル16には電解液20と正極活物質22の粒子を充填し、負極セル14、正極セル16の中にそれぞれ導電性の材料からなる負極集電体24、正極集電体26を設けた構成とする。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ケーシング内に、イオンを通して電気を通さないセパレータを介して負極セルと正極セルを設け、負極セルには電解液と負極活物質の粒子を充填し、正極セルには電解液と正極活物質の粒子を充填し、負極セル、正極セルの中にそれぞれ導電性の材料からなる負極集電体、正極集電体を設けたことを特徴とする三次元電池。

【請求項 2】

ケーシング内に、イオンを通して電気を通さないセパレータを介して負極セルと正極セルを設け、負極セルには電解液と負極活物質の粒子を充填し、正極セルには電解液と正極活物質の粒子を充填し、負極セル、正極セルの中にそれぞれ導電性の材料からなる負極集電体、正極集電体を設け、活物質である粒子同士及び活物質の粒子と集電体とが効率よく接触して、電子が粒子を介して移動し、又は電子が粒子と集電体との間を直接移動するようにしたことを特徴とする三次元電池。

10

【請求項 3】

活物質の粒子が電気伝導性を有する粒子である請求項 1 又は 2 記載の三次元電池。

【請求項 4】

負極活物質が水素吸蔵合金である請求項 1、2 又は 3 記載の三次元電池。

【請求項 5】

正極活物質が水酸化ニッケルである請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の三次元電池。

【請求項 6】

セパレータが、素焼、焼結ガラス、多孔質ポリプロピレン、多孔質ポリエチレン、多孔質のテフロン（登録商標）及びナイロン不織布のいずれかからなる膜である請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の三次元電池。

20

【請求項 7】

集電体の形状が、板状、棒状及び管状のいずれかである請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の三次元電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、活物質を粒子等にして構成した三次元電池に関するものである。

30

【背景技術】

【0002】

従来、ニッケル水素電池等の正極である水酸化ニッケルや、ニッケル鉄電池の負極である水酸化鉄などは、電気伝導性がないため、電気を伝えるようにするための様々な工夫がなされている。

例えば、水酸化ニッケルの場合、ニッケル集電板に小さなポケットをつくり、この中に水酸化ニッケルを装入して外から圧着し、活物質が集電板に接触するようにして電気伝導性を得ている。

【0003】

他の方法としては、集電体であるニッケルの焼結金属に電解法で水酸化ニッケルを析出させて電気伝導性を得る方法がある。

40

また、集電体であるニッケルのフェルトの中に水酸化ニッケル粉を炭素やコバルトなどの導電性物質とともに充填して外から圧着し、活物質が集電体に接触するとともに、混合された導電性物質によって電気が伝わるようにして電気伝導性を得る方法がある。

また、他の方法として、主活物質にポリアニリン等の導電性ポリマーをバインダーとして加えて造粒することによって電気伝導性を得る方法がある。

この他、Fe、Cd、Zn、Pbなどの場合も、電気伝導性がある別の物質に機械的な圧着を行うことにより、電気の伝導性を得るようにしている。

【0004】

また、コバルトを使用して水酸化ニッケルに導電性を付与する技術として、平均価数が

50

3.0よりも十分に高い - オキシ水酸化コバルトを主成分とした導電剤である高次コバルト酸化物と、水酸化ニッケルを主成分とした固溶体粒子とで構成されたアルカリ蓄電池の正極活物質が知られている（例えば、特許文献1参照）。

また、ポリアニリンを使用して金属酸化物に導電性を付与する技術としては、 $LiCoO_2$ と結着剤としてのポリアニリン/エタンジスルホン酸を複合化した層を、炭素繊維紙に塗布し成形してなるリチウム二次電池用の正極が知られている（例えば、特許文献2参照）。

【特許文献1】特開平11-97008号公報

【特許文献2】特開平11-339774号公報

【発明の開示】

10

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

上述した従来技術には、下記のような問題点がある。

活物質を集電体に圧着したり析出させる技術では、集電体の面に活物質を接触させており、集電体の面に接触させて電気を伝えることができる活物質は限られているので、多くの活物質を利用することはできない。

また、炭素、コバルト、ポリアニリン等の導電体を混合する技術では、集電体の接触部から離れて存在する活物質は、混合された導電体によって電気を伝えるので、接触不良を起こしている活物質は電池の反応に寄与しなくなる。

このように、従来技術では、活物質の利用率を高めることができない。

20

【0006】

また、電池反応に起因する温度変化によって膨張と収縮が活物質に発生し、これが繰り返されるので、活物質が集電体から脱落したり、あるいは接触不良となって、電池のエネルギー貯蔵能力が低下、すなわち、電池が劣化する。

また、集電体や導電体を多く必要とするので、電池の重量が重くなり、かつ、体積も大きくなる。

また、活物質の製作において、処理、工作が複雑であり、導電体の材料も高価なコバルトなどであるので、コストが高くなる。

【0007】

本発明は上記の諸点に鑑みなされたもので、本発明の目的は、活物質の利用率が高くなり、電池の劣化もなく、しかも、コバルトなどの導電材が不要となってコストダウンとなり、かつ、電池の重量及び体積ともに小さくできる三次元電池を提供することにある。

30

【課題を解決するための手段】

【0008】

上記の目的を達成するために、本発明の三次元電池は、ケーシング内にイオンを通して電気を通さないセパレータを介して負極セルと正極セルを設け、負極セルには電解液と負極活物質の粒子を充填し、正極セルには電解液と正極活物質の粒子を充填し、負極セル、正極セルの中にそれぞれ導電性の材料からなる負極集電体、正極集電体を設けるように構成されている。

【0009】

40

また、本発明の三次元電池は、ケーシング内にイオンを通して電気を通さないセパレータを介して負極セルと正極セルを設け、負極セルには電解液と負極活物質の粒子を充填し、正極セルには電解液と正極活物質の粒子を充填し、負極セル、正極セルの中にそれぞれ導電性の材料からなる負極集電体、正極集電体を設け、活物質である粒子同士及び活物質の粒子と集電体とが効率よく接触して、電子が粒子を介して移動し、又は電子が粒子と集電体との間を直接移動するようにしたことを特徴としている。

【0010】

上記の本発明の三次元電池において、活物質の粒子は電気伝導性を有する粒子である。また、上記の本発明の三次元電池においては、一例として、水素吸蔵合金などを負極活物質とすることができる。また、一例として、水酸化ニッケルなどを正極活物質とすること

50

ができる。また、セパレータはイオンを通し電気を通さない膜であり、例えば、素焼、焼結ガラス、多孔質ポリプロピレン、多孔質ポリエチレン、多孔質のテフロン（登録商標）、ナイロン不織布等が用いられる。また、集電体の形状としては、一例として、板状、棒状、管状のものが用いられるが、他の形状のものを採用することも可能である。

【0011】

その他、電池の活物質自身に電気伝導性を持たせた負極活物質としては、粒子、粉体又は粒子と粉体との混合物として水溶液電解液とともに電池に充填して使用する負極活物質であって、Fe、Al、Zn、Pb、Cu、Ni、Hg、Cd、Si、V、Mn、Ca、K、Cr、Co、Ag、Mg及びTiよりなる群から選ばれた金属の少なくとも一部を炭化し、酸化状態でも電気伝導性を有するようにしたものがある。すなわち、上述したような金属の一部又は全部炭化し、酸化されても電気伝導性がある物質を負極活物質とする。

10

【0012】

また、電池の活物質自身に電気伝導性を持たせた正極活物質としては、粒子、粉体又は粒子と粉体との混合物として水溶液電解液とともに電池に充填して使用する正極活物質であって、Fe、Al、Zn、Pb、Cu、Ni、Hg、Cd、Si、Li、V、Mn、Ca、K、Cr、Co、Ag、Mg及びTiよりなる群から選ばれた金属の少なくとも一部を炭化し、これを酸化、水酸化、オキシ水酸化又はカルボキシル化して電気伝導性を有するようにしたものがある。すなわち、上述したような金属の一部又は全部炭化し、これを酸化、水酸化、オキシ水酸化又はカルボキシル化してつくる電気伝導性がある物質を正極活物質とする。

20

【0013】

また、電池の活物質自身に電気伝導性を持たせた正極活物質としては、粒子、粉体又は粒子と粉体との混合物として水溶液電解液とともに電池に充填して使用する正極活物質であって、Fe、Al、Zn、Pb、Cu、Ni、Hg、Cd、Si、Li、V、Mn、Ca、K、Cr、Co、Ag、Mg及びTiよりなる群から選ばれた金属の酸化物、水酸化物、オキシ水酸化物又はカルボキシル化物の少なくとも一部を炭化して電気伝導性を有するようにしたものがある。すなわち、上述したような金属の酸化物、水酸化物、オキシ水酸化物又はカルボキシル化物の一部又は全部を炭化してつくる電気伝導性がある物質を正極活物質とする。

30

【0014】

電池の活物質の一部又は全部を炭化して充電状態でも放電状態でも電気伝導性のある活物質とすることにより、活物質の利用率が高くなり、電池の劣化もなく、しかも、コバルトなどの導電材が不要となってコストダウンとなり、かつ、電池の重量及び体積ともに小さくできる。

【発明の効果】

【0015】

本発明は上記のように構成されているので、つぎのような効果を奏する。

(1) 電池の活物質自身に電気伝導性を持たせることによって、集電体と活物質、及び活物質どうしが電気を伝えるようになるので、多くの活物質を利用することができ、活物質の利用率が向上する。特に、活物質を、粒子、粉体又は粒子と粉体との混合物として三次元電池に使用する場合は、活物質が全て電氣的につながっているため、多くの活物質を利用することができる。

40

(2) 活物質は全て電氣的につながっているため、集電体の面に多くの活物質を接触させる必要がなく、集電体は一部に設置すればよい。

(3) 機械的な圧着等で活物質を集電体や導電体と接触させる従来の技術とは異なり、電池反応に起因する温度変化によって膨張と収縮が活物質に発生しても接触不良が生じないため、電池のエネルギー貯蔵能力が低下することがない。すなわち、電池が劣化しない。

(4) 集電体が小さくてよく、かつ、導電体を必要としないため、電池の軽量化及び小型化を図ることができる。

50

(5) 材料の段階で処理が可能であり、また、コバルトなどの高価な導電材が不要となるので、コストを下げるができる。

(6) 電気抵抗が小さくなり、大きな電流を流すことができ、熱損失が低減する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

以下、本発明の実施の形態について説明するが、本発明は下記の実施の形態に何ら限定されるものではなく、適宜変更して実施することが可能なものである。

図1は、本発明の実施の第1形態による三次元電池の概略構成を示している。本実施の形態は、炭化鉄二次電池である。三次元電池の構成について説明する。図1に示すように、ケーシング10内にセパレータ12を介して、負極セル14、正極セル16が設けられ、負極セル14には負極活物質18及び電解液20が充填され、正極セル16には正極活物質22及び電解液20が充填されている。負極活物質18及び正極活物質22は、粒子、粉体又は粒子と粉体との混合物、例えば、電気伝導性を有する粒子であり、一例として、主活物質にポリアニリン等の導電性ポリマーをバインダーとして加えて造粒することで製造することができる。なお、セパレータ12は、イオンを通し電気を通さない膜であり、例えば、素焼、焼結ガラス、多孔質ポリプロピレン、多孔質ポリエチレン、多孔質テフロン、ナイロン不織布等が用いられる。

【0017】

また、負極セル14、正極セル16の中には、それぞれ導電性の材料からなる負極集電体24、正極集電体26が設けられている。集電体の形状としては、一例として、板状、棒状、管状のものが用いられるが、他の形状のものを採用することも可能である。また、図示を省略しているが、負極集電体24、正極集電体26は、ケーシング10の外で、負荷手段(放電の場合)又は発電手段(充電の場合)と接続されている。なお、活物質と集電体、及び活物質どうしの接触効率を上げ、かつ、イオン拡散速度を上げるために、気体又は液体による流動化流体分散手段や機械的な攪拌手段等により各セル内の活物質を流動化(攪拌)する場合もある。

【0018】

図1に示す三次元電池について、放電及び充電の詳細を説明する。

(放電)

電池に負荷をかけ、負極集電体24より電子が供給される。電子は負極セル14内で陽イオン化した負極活物質18が放出し、負極集電体24に直接又は活物質を介して移動する。反応によって発生したイオンはセパレータ12を通過して正極セル16に入り、ここで正極活物質22及び電子と反応する。電子は活物質を介して、あるいは直接、正極集電体26に移動して負荷手段(図示略)に供給される。

(充電)

電池に電圧をかけ、負極集電体24より電子を供給する。電子は負極集電体24より負極活物質18に直接又は活物質を介して移動して反応する。反応によって発生したイオンはセパレータ12を通過して正極セル16に入り、ここで正極活物質22と反応して電子を放出する。この電子は活物質を介して、あるいは直接、正極集電体26に移動して発電手段(図示略)に送られる。

【0019】

つぎに、本実施の形態の炭化鉄二次電池について説明する。

鉄鉱石をメタンガスと550~700の温度下で接触させると還元されて金属鉄になり、さらに反応を続けると炭化鉄(主に、 Fe_3C)が生成され、その割合は増えていく。炭素の重量割合が増加するに従って、その酸化物や水酸化物等の電気伝導性は増加していく。また、炭化は鉄鉱石の全域で均一に起こり、炭素濃度の分布はない。重量割合で0.1%程度以上の炭素が存在すると十分導電性が確保できる。

適当に炭化が進行した粒子(炭化鉄及び鉄)を、図1に示すような三次元電池の負極に負極活物質18として装填する。負極活物質18は、粒子どうし電氣的につながっており、また、負極集電体24ともつながっているため、ケーシング10の外と電氣的につなが

10

20

30

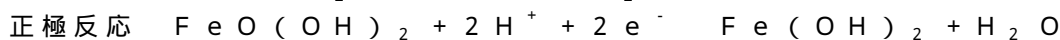
40

50

っている。

一方、この炭化鉄（及び鉄）を水酸化カリウムの水溶液（電解液20）中で電解し、水酸化したものを正極活物質22として正極に装填すると、下記の反応により放電し、放電後充電が可能となる。なお、下記の反応式は、炭化されていない状態のものを示している。

【0020】



この電池反応において、炭化されていない状態では、金属鉄のみ電気を通し、水酸化鉄は電気を通さないが、炭化されていると水酸化鉄は電気を通すようになり、別に導電体を混合したり、あるいは集電体に強く押しつけなくても電池が成立する。なお、本実施形態では、活物質を粒子とした三次元電池を使用した。電池の構造は限定されるものではなく、ペント型や円筒型などでも使用可能である。また、正極活物質は、炭化鉄を水酸化してつくる場合に限定されず、水酸化鉄を炭化してつくることも可能である。

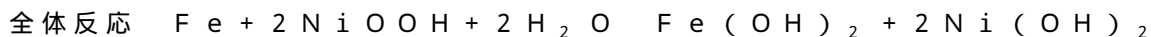
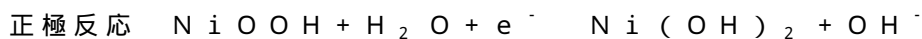
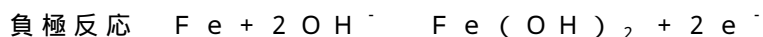
10

【0021】

つぎに、本発明の実施の第2形態について説明する。本実施の形態は、ニッケル炭化鉄二次電池である。

適当に炭化が進行した炭化鉄（及び鉄）粒子を負極活物質とする。正極には炭化ニッケルをオキシ水酸化した粒子を使用すると、下記の反応が起こり、二次電池となる。なお、下記の反応式は、炭化されていない状態のものを示している。

20



この電池反応において、炭化されていない状態では、金属鉄のみ電気を通し、水酸化鉄は電気を通さないが、炭化されていると水酸化鉄は電気を通し、別に導電体を混合したり、あるいは集電体に強く押しつけなくても電池が成立する。また、炭化されていない状態では、オキシ水酸化ニッケル、水酸化ニッケルは半導体であるが、炭化されていると導電体となる。なお、正極活物質は、炭化ニッケルをオキシ水酸化してつくる場合に限定されず、オキシ水酸化ニッケルを炭化してつくることも可能である。

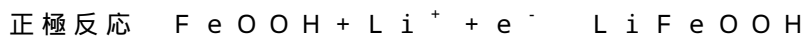
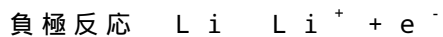
30

他の構成及び作用は、実施の第1形態の場合と同様である。

【0022】

つぎに、本発明の実施の第3形態について説明する。本実施の形態は、リチウム炭化鉄二次電池である。

適当に炭化が進行した炭化鉄（及び鉄）粒子をオキシ水酸化して正極活物質とする。金属リチウムを負極活物質とする。これにより、下記の反応が起こり、二次電池となる。なお、下記の反応式は、炭化されていない状態のものを示している。



40

この電池反応においては、リチウム金属のみ電気を通し、炭化されていない状態では、オキシ水酸化鉄及びオキシ水酸化鉄リチウムは電気を通さないが、炭化されていると導電性となり、別に導電体を混合したり、あるいは集電体に強く押しつけなくても電池が成立する。なお、正極活物質は、炭化鉄をオキシ水酸化してつくる場合に限定されず、オキシ水酸化鉄を炭化してつくることも可能である。

他の構成及び作用は、実施の第1形態の場合と同様である。

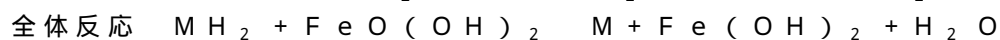
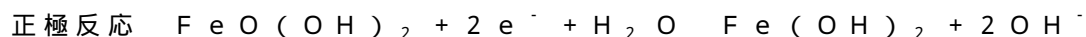
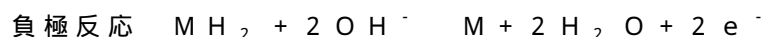
【0023】

つぎに、本発明の実施の第4形態について説明する。本実施の形態は、炭化鉄水素二次電池である。

水素吸蔵合金を負極活物質とする。水素吸蔵合金は水素を吸蔵しても電気を通すもので

50

ある。なお、水素吸蔵合金の具体例としては、一例として、 $\text{La}_{0.3}(\text{Ce}, \text{Nd})_{0.15}\text{Zr}_{0.05}\text{Ni}_{3.8}\text{Co}_{0.8}\text{Al}_{0.5}$ 等が挙げられる。炭化鉄を水酸化カリウムの水溶液中で電解し、水酸化したものを正極活物質として正極に装填すると、下記の反応により放電し、放電後充電が可能となる。なお、下記の反応式は、炭化されていない状態のものを示している。また、Mは水素吸蔵合金である。



この電池反応において、炭化されていない状態では、金属鉄は電気を通すが、水酸化鉄は電気を通さない。しかし、炭化されていると水酸化鉄は電気を通し、別に導電体を混合したり、あるいは集電体に強く押しつけなくても電池が成立する。なお、正極活物質は、炭化鉄を水酸化してつくる場合に限定されず、水酸化鉄を炭化してつくることも可能である。

10

他の構成及び作用は、実施の第1形態の場合と同様である。

【図面の簡単な説明】

【0024】

【図1】本発明の実施の第1形態による三次元電池の一例を示す概略断面構成説明図である。

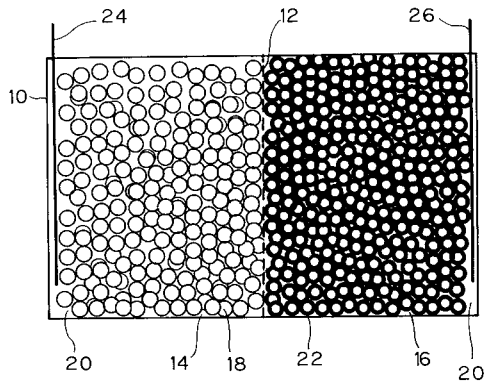
【符号の説明】

【0025】

- 10 ケーシング
- 12 セパレータ
- 14 負極セル
- 16 正極セル
- 18 負極活物質
- 20 電解液
- 22 正極活物質
- 24 負極集電体
- 26 正極集電体

20

【 図 1 】



フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁷

F I

テーマコード(参考)

H 0 1 M 4/70

A