

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7651273号
(P7651273)

(45)発行日 令和7年3月26日(2025.3.26)

(24)登録日 令和7年3月17日(2025.3.17)

(51)国際特許分類	F I	
H 0 1 M 10/30 (2006.01)	H 0 1 M 10/30	A
H 0 1 M 4/62 (2006.01)	H 0 1 M 10/30	Z
H 0 1 M 4/24 (2006.01)	H 0 1 M 4/62	C
H 0 1 M 4/32 (2006.01)	H 0 1 M 4/24	H
	H 0 1 M 4/32	
請求項の数 5 (全17頁)		

(21)出願番号	特願2020-132735(P2020-132735)	(73)特許権者	520294228 サナジー
(22)出願日	令和2年8月5日(2020.8.5)		フランス 9 3 1 1 0 ロニー - スー - ボ ワ, ブルバード アルザス - ロレーヌ 8 5 / 9 1
(65)公開番号	特開2021-28905(P2021-28905A)	(74)代理人	110000062 弁理士法人第一国際特許事務所
(43)公開日	令和3年2月25日(2021.2.25)	(72)発明者	フォージョ, ファプリス フランス 9 4 1 2 0 フォントネー - ス ー - ボワ, リュ デ アルエット 2 8
審査請求日	令和5年7月14日(2023.7.14)	審査官	小森 利永子
(31)優先権主張番号	1909115		
(32)優先日	令和1年8月9日(2019.8.9)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	フランス(FR)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 負極に亜鉛を使用したアルカリ二次電気化学発電体

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

以下を含むことを特徴とする二次電気化学発電体：

- a) シリカ (SiO₂) 換算濃度 20 g / l ~ 60 g / l である可溶性ケイ酸塩を含み、モル濃度が 7 M ~ 1.3 M 水酸化物イオンのアルカリ水溶液である電解液、
- b) 窒化チタンを含む伝導性セラミックを含む亜鉛電極、及び
- c) ニッケル電極。

【請求項 2】

電解液のアルカリ度が、単独または混合物として得られるリチウム、ナトリウムまたはカリウムの水酸化物によって提供される請求項 1 に記載の二次電気化学発電体。

【請求項 3】

ケイ酸塩が、シリカ、ヒュームドシリカ、シリカヒューム、ケイ酸カリウムまたはナトリウム、二ケイ酸カリウムおよびナトリウム、メタケイ酸ナトリウムおよびカリウム、三ケイ酸カリウムおよびオルトケイ酸ナトリウムから得られ、これらのケイ酸塩が単独または混合物として提供される、請求項 1 または 2 に記載の二次電気化学発電体。

【請求項 4】

電解液がさらにジンケートを含む、請求 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の二次電気化学発電体。

【請求項 5】

電解液がホウ酸塩、リン酸塩および/またはフッ化物をさらに含有する、請求項 1 ~ 4

のいずれか一項に記載の二次電気化学発電体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、アルカリ電気化学発電体の分野に関し、より詳細には、蓄電池の分野に関する。

【0002】

本発明は、特にニッケル-亜鉛、亜鉛-二酸化マンガン、銀-亜鉛、亜鉛-空気などの亜鉛負極ならびに亜鉛-ヨウ素、亜鉛-臭素、亜鉛-ヘキサシアノ鉄酸塩、亜鉛-酸化マンガンなどの全部または一部溶解正極を備えた二次発電体に関し、亜鉛電極から多数のサイクルを得ることを目的とする。

10

【0003】

<従来技術の状態>

亜鉛のエネルギー特性(820 Ah/kg、5845Ah/l)、電気陰性度(1.65V)、低コストおよびリサイクルの容易さにより、亜鉛は電気化学発電体の負極材料として特に興味深いものになっている：ニッケル-亜鉛および亜鉛-空気の組み合わせの理論的質量エネルギーは、それぞれ334 Wh/kgおよび1.320 Wh/kgである。実際には、ニッケル亜鉛蓄電池の質量エネルギーは、角型で80Wh/kgであり、鉛蓄電池の2~3倍に達する可能性がある。

【0004】

とはいえ亜鉛は、アルカリ電池およびLeclanche(登録商標)電池において大量に使用されているものの、使用回数は2、3回に制限され、主に軍事用途で使用されている銀-亜鉛電池、さらに最近では工業用一次ニッケル-亜鉛蓄電池を除き、工業型式のアルカリ電池には使用されていない。

20

【0005】

亜鉛はアルカリ媒体にジンケートの形で溶解し、亜鉛負極蓄電池を充電すると、反対極性の電極間で短絡を起こすデンドライトが容易に形成される。

さらに、亜鉛が堆積する負極の面積は、充電と放電のサイクル中に変動する。そのため緻密化現象が観察され、電極の多孔性が低下し、その結果、電池の実用性が得られるだけの電流密度で動作するための電極の能力が低下する。

【0006】

電極の活性表面を減少および不動態化する被膜を形成する酸化亜鉛の沈殿など他の要因は亜鉛負極の不利な点である。

アルカリ環境での亜鉛の析出と溶解のメカニズムを理解するために数多くの研究が行われ、さまざまな解決策を提案する多数の特許が提出されてきた：

・ジンケートの溶解度を低下させる目的で、電解液に添加された、または負極活物質に含有させた添加剤の使用は、特許の重要な主題である；

・亜鉛を均一に堆積させることによりデンドライトの成長を回避するために、電解液のみまたは電解液中に分散された亜鉛電極を循環させることを可能にする機械的プロセスも記述されている；

・極性の反転の有無にかかわらず、パルス電流を使用することで、少なくとも部分的には、デンドライトを溶解させることができる

40

・最後に、負極から正極へのジンケートイオンの拡散を制限または抑制するセパレータの使用：これらは、たとえば多層微小孔性セパレータまたは交換膜である。

【0007】

これらのさまざまな手法は単独または組み合わせて使用できるが、それらは解決策の一部に過ぎず、場合によっては、内部抵抗の上昇、バッテリーのコストの増加、または実装の複雑さをもたらす。一方、鉛やカドミウムを負極の活物質に添加することを推奨する者もいるが、これは明らかに汚染をもたらすという理由から、ほとんど受け入れられない。

【0008】

市場で入手可能な小型の円筒形ニッケル-亜鉛(NiZn)蓄電池のように、水酸化カリウ

50

ムを主成分とする電解液への添加剤の投入による進歩が見られる。しかし、そこから得られるサイクル数は工業用バッテリーの使用ニーズを満たしていない。工業用バッテリーでは、放電深度の80%以上に相当する、少なくとも1,000サイクルのディープ充電および放電を確保する必要がある。

【0009】

導電性セラミック、好ましくは窒化チタン(TiN)を亜鉛電極に添加することにより、驚くべき進歩が得られている。1999年1月27日付特許FR 2 788 887(SCPS)に記載されている革新により、図3セル1に示すように、放電深度80%で、1,000サイクル超が実現した。サイクリング中のNiZn蓄電池の容量の損失は、一方では主に活物質の局所的な再分布と緻密化に、他方では乾燥と、その結果生じる亜鉛電極の不動態化と関連している。

10

【0010】

本発明の目的は、導電性セラミックを含む亜鉛電極が多数のサイクルをもたらす能力の限界に対して、新しい解決策を提供することであり、その解決策は、亜鉛表面での酸素の再結合の条件を変更することによって、つまり、デンドライト形成の抑制と亜鉛の再分布の減少および緻密化を維持しながら、負極表面での亜鉛の不動態化と発電体のドライアウトの発生を大幅に遅延させることによって得られる。

【0011】

この目的のために、本発明の著者は、非常に注目すべき方法によって、先に述べた観察に反し、このような負極からなる発電体に適用した場合、アルカリ電解液にケイ酸塩を添加することにより、亜鉛電極の不動態化現象と発電体のドライアウトを大幅に減少させ、その結果、システムのサイクリング寿命を増加させることが可能であることを示した。亜鉛負極システムの現在の技術水準を検討すると、複数の特許や研究がケイ酸塩の使用に言及していることが分かる。これらの文献によれば、電解液が少量かつ移動しない程度の量で使用される場合と、大量および/または発電体内での移動/循環がある場合とでは、ケイ酸塩の添加は、非常に異なる結果を生じる。

20

【0012】

ケイ酸塩の添加は、1907年7月2日付Thomas Edisonの「ラランドシステム(ZnCuO)」に関する米国特許第858 862号で明示されているように、かなり以前から知られているが、この特許にはケイ酸塩を含む電解液では、亜鉛の溶解度が高まることが記述されている。

30

【0013】

1969年9月9日に発行された米国特許3 466 195 A(ESB Inc.)は、電解液または正極に0.05%の比較的少量のケイ酸塩を添加した場合の一次ZnAgOまたはZnMnO₂系の貯蔵または暦日寿命における初期容量の増加および容量の安定性について言及している。ケイ酸塩はインピーダンスを増加させるという欠点を有し、その結果、電解液中のケイ酸塩の量は、所望の改善を誘導するのに必要な最小限の量に維持されるべきであることが、本特許の著者らによって指摘されている。この特許では、3%のケイ酸塩を添加した場合の悪影響も報告されている。

【0014】

Marshallら(Surface technology 5 (1977) 149 - 163)は、水酸化カリウム水溶液中での多結晶亜鉛の溶解反応に及ぼすケイ酸カリウムの影響を研究した。その研究では、ケイ酸カリウムが溶解近傍電位で金属亜鉛に強く吸着するという結論を裏付ける証拠が提示された。その結果、OH⁻と金属表面との相互作用が制限されるため、亜鉛の溶解が阻害される。また、吸着したケイ酸塩層は、電極表面直近のイオン種の運動にも影響を与える。その後、不動態化を引き起こすのに必要な電荷量が減少し、ケイ酸塩が亜鉛の不動態化を促進することを示している。

40

【0015】

また、2007年8月15日付特許EP 1 819 002 A2(Powergenix System Inc.)には、ケイ酸塩が亜鉛の溶解度を制限する可能性があることが記載されている。2016年1月20日付特許CN 103794824B B(Hunan science and technology res and

50

dev)には、ニッケル-亜鉛電池サイクリング寿命の問題を解決するために、ケイ酸塩を0.3 ~ 0.5 :1の質量比で添加することを特徴とするKOH 5.5 ~ 6.5 mol/lの電解液ゲルを調製することが記載されている。また、このゲルがデンドライトの形成と亜鉛電極板の溶解を減少させることにも言及されているが、後者はMarshallらの研究と一致している。ケイ酸塩の添加は、ケイ酸リチウムマグネシウムまたはケイ酸アルミニウムマグネシウムによるものであり、10 ~ 200nmのケイ酸塩粒子を特徴とするゲルを形成する。しかし、これはケイ酸塩を主成分とする固体粒子が部分的に溶解した電解液であるため、ケイ酸塩濃度が低く、特定性がない。

【0016】

1989年11月3日に公開された特許FR 2 630 862 (Sorapec SA)では、8M KOH電解液への1% ~ 5%のケイ酸塩の添加が言及されている。電解液の量が豊富で、酸化状態(亜鉛の完全排出)では、亜鉛はほとんどがジンケートの形で電解液中に存在している。

10

【0017】

特定のエネルギー貯蔵用途におけるケイ酸塩の有益な効果は、亜鉛がジンケートの形でより大きく溶解する現象であり、これは上記特許EN 2 630 862の場合であるが、下記の亜鉛-空気循環システムの場合でもある。特に、電解液循環型亜鉛-空気系、または電解液中に分散した状態で亜鉛電極循環型亜鉛-空気系に使用され、アルカリ性電解液中に溶解している亜鉛の量を増加させることで、系の質量・体積エネルギーを増加させる必要がある。

【0018】

事実、A. Gordon Briggs 他.(J. Chem.Soc., Faraday Trans.2, 1974, 70)は、0.15 mol/l(シリカの9 g/lに相当)の割合でケイ酸カリウムを添加すると、電気化学的手段によって10 mol/lのカリ溶液中にケイ酸を添加しない場合に比べて30%多くの亜鉛を溶解させることが可能になることを示している。また、過飽和溶液の経時安定性(すなわち、酸化亜鉛の析出がない場合)は、ケイ酸塩の存在下でははるかに大きいことも観察している。

20

【0019】

P.C.Foller (J. Appl.Electrochem.16, 1986, 527)は、亜鉛分散電極を用いた亜鉛-空気システムについて説明している。12 mol/lの炭酸カリウム溶液中に25g/lから28g/lのシリカを使用している。ケイ酸塩の存在下では、同量の電解液に対する亜鉛の放電時間が2倍になり、これは亜鉛の溶解度をさらに高める効果がある。興味深いことに、1907年にThomas Edisonが、すでにこれと同じ2倍という数字を報告している。ケイ酸塩を含まない溶液は酸化亜鉛の白色の沈殿物を呈するのに対し、ケイ酸塩を含む溶液は濃い色をしており、これは準コロイドの形成に関係していると著者は述べている。シリカの含有量が30g/lになると、粘度が強くなり上昇し、シリカの析出物が亜鉛の表面を不動態化して排出量が減少するため、ケイ酸塩の効果がマイナスになる。

30

【0020】

同じ電解液組成物は、1991年4月9日の米国特許5006424 (Univ California)においても、亜鉛粒子の床を有する亜鉛-空気電池に使用されている。

同様に1974年8月19日付特許FR2 214 977 (Shell Int Reaction)には、酸化亜鉛が析出し始める前に、苛性電解液溶液に溶解可能な亜鉛酸イオンの量を5 ~ 7mol/lの間で増加させるために、電解液溶液にケイ酸イオンを添加することが提案されたとする。この特許は、電解液として2 ~ 4.75 mol/lのKOHと9 ~ 36 イオン-グラム/lまたは5.86 ~ 23.5 g/lのSiO₂を主張している。著者らは、この電解液が一次系の亜鉛電極の不動態化を制限することに言及している。二次電池、特に微小孔電極を用いた二次電池では、酸化亜鉛を電極の細孔に閉じ込め、充電時のデンドライトの成長や形状変化に抵抗して寿命を向上させることが提案されている。金属亜鉛を電解液中の懸濁液の形態で電極として使用するシステムでは、不動態化が遅延または抑止される。ケイ酸イオンの濃度が23イオン-グラム/l以上、または15g/l以上のSiO₂では、有利な効果が得られないことが記述されている。

40

【0021】

1979年4月3日に発行された米国特許4,147,839(Diamond Shamrock Corp.)は、K₂

50

OとSiO₂の比率が1:2.2であることを特徴とするケイ酸カリウム54g/lを含む45%KOH電解液(SiO₂37g/l相当)の使用を主張しており、ここでの応用分野は非常に特殊である。この米国特許4,147,839は、電解液中に活性金属を懸濁させた層と集電体で形成された亜鉛負極に適用されており、放電時には全ての反応生成物を完全に溶解させ、充電時には逆作用させることを原理としている。ケイ酸塩の利点は、特許FR 2 214 977.でも探求されているように、反応生成物の溶解度を高めることである。

【0022】

最後に、亜鉛の腐食に対するケイ酸塩の効果は、J.Y Huot (J. Appl.Electrochem. 22, 1992, 443)により研究されている。これによると、ケイ酸塩は2g/lの割合によって、アルカリ媒体中で亜鉛粉の腐食を遅らせるが、ジンケートが溶液中に存在する場合にはこの効果が小さくなること示されている。

10

J. Y. Huotが述べたアルカリ環境での亜鉛腐食の低減に関するこの研究のほかに、ケイ酸塩の使用に関する分析されたすべての文献は、ケイ酸塩の作用は亜鉛の溶解度を高めることを目的としているが、特に高濃度のケイ酸塩の場合には不動態化の増加による負の効果があることを示している。

【0023】

亜鉛の溶解度の増加は、循環電解液を有するシステム、または循環電解液中に分散された亜鉛電極を有するシステムにおいて論理的に求められる。

しかしながら、多かれ少なかれ制限された電解液体積と巨大な負極を有する任意の二次発電体に対しては、ケイ酸塩の使用は論理的に適切ではないように思われる。実際、このような構成では、再充電における亜鉛の溶解が著しく、連続した充電の間に、負極間や負極内での亜鉛の再分配や、負極内での緻密化帯の構成が増加する現象が発生する。このように、負極の有効容量が徐々に低下してゆくことで、負極の電荷状態の不均衡も加速されてゆく。

20

【0024】

こうした問題点(特にニッケル-亜鉛蓄電池)は、Z. P. Arkhangel'skaya et al.(Russ.J. Appl.Chem.70, n° 1 1997, 68)の研究によって強調された。

これらの発電体構成で追求される目的は、対照的に、例えば1996年9月17日に公開された米国特許出願第5556720号(Charkey)で主張されているように、充電中の亜鉛の再分配を制限するために、亜鉛の溶解度を低下させることである。

30

【0025】

ケイ酸塩が使用されているアルカリ電池に関する最新の文献、特許および研究を分析すると、ケイ酸塩がアルカリ媒体中の亜鉛の溶解度を高める能力を利用していることが明らかである。これらの文書のいずれも、電池の乾燥と亜鉛電極の不動態化を制限するための導電性セラミック、好ましくは窒化チタンとの複合的な作用の結果として生じる電池の安定性とサイクリング寿命の改善について言及したり、追求したりするものではない。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0026】

本発明の目的は、蓄電池のドライアウトを防止し、亜鉛電極の緻密化を防ぐ方法を発見することである。この目的のために、充電中の亜鉛電極の安定性に影響を与える様々なパラメータを研究した。

40

【0027】

そして、2つの特定のパラメータが有益な影響を与えることが判明した：特定の導電性セラミック(特にTiN)を亜鉛負極に添加すること、および電解液にケイ酸塩を添加することである(図3-セル1、2をそれぞれ参照)。これらの成分を別々に添加すると、興味深い結果を得ることができるが、特許FR 2 788 887に記載されるように、セラミックの添加は、電解液にケイ酸塩を単独で添加するよりも著しく有利となる。これらの2つの成分、導電性セラミックとケイ酸塩はそれぞれ、亜鉛デンドライトの形成を抑制し、亜鉛電極の緻密化を低減する。最終的に観察された容量の低下は、さまざまなメカニズム、導電性セ

50

ラミック蓄電池のドライアウト、ケイ酸塩に対する亜鉛電極の不動態化と相関している。ここでのケイ酸塩の添加量は、 SiO_2 45 g/lであり、P.C.Follerが報告した30g/lをはるかに上回る。

【0028】

実施された実験的研究により、これら2つの構成要素を併用することで、それぞれの独立した作用から得られるメリットが明らかに向上することが実証された。この結果の背後にあるメカニズムも、亜鉛電極の不動態化によって制限されない導電性セラミック上で生じた酸素の再結合の改善と相関しているため、新規なものでもある。つまり、分離して使用される各構成要素について、一方では、負の影響があり、他方では、正の作用の限界によるものがあり、二重の制約があるということである。

10

【課題を解決するための手段】

【0029】

したがって、本発明は、導電性セラミックを含む亜鉛負極を備えた充電式アルカリ電気化学発電体に関し、その水性アルカリ電解液は、水酸化物イオンモル濃度 4M ~ 15M を有し、シリカ (SiO_2) 換算濃度約0.15g/l ~ 80g/lのケイ酸塩を含む。

【0030】

より具体的には、本発明は、次の1項による電気化学発電体に関する。

1. 以下を含むことを特徴とする亜鉛電極を備えた二次電気化学発電体：

a) シリカ (SiO_2) 換算濃度0.15g/l ~ 80g/l である可溶性ケイ酸塩を含み、モル濃度が4M ~ 15M水酸化物イオンのアルカリ水溶液である電解液；および

20

b) 少なくとも部分的に、

窒化および/または炭化ハフニウムおよび/または炭化および/または窒化および/またはケイ化マグネシウムおよび/または炭化および/または窒化ニオブおよび/または炭化および/または窒化および/またはケイ化チタンおよび/または窒化バナジウム

および/または炭化および/または二窒化ハフニウム、マグネシウム、ニオブ、チタンおよびバナジウムから選択される任意の2つの金属の窒化物からなる伝導性セラミックを含む亜鉛電極。

【0031】

上記1項の電気化学発電体の有利な特性を、以下2 ~ 8項に示す：

2. 亜鉛電極に含まれる導電性セラミックが窒化チタンを含む、1項記載の電気化学発電体。

30

【0032】

3. アルカリ溶液のモル濃度が7 ~ 13 Mである、1項または2項に記載の二次電気化学発電体。

【0033】

4. 電解液中のケイ酸塩のシリカ換算濃度が、20g/l ~ 60 g/lである、1項から3項のいずれかに記載の二次電気化学発電体。

【0034】

5. 電解液のアルカリ度が、単独または混合物であるリチウム、ナトリウムまたはカリウムの水酸化物によって提供される、1項から4項のいずれかに記載の二次電気化学発電体。

【0035】

6. ケイ酸塩が、シリカ、ヒュームドシリカ、シリカヒューム、ケイ酸カリウムまたはナトリウム、二ケイ酸カリウムおよびナトリウム、メタケイ酸ナトリウムおよびカリウム、三ケイ酸カリウムおよびオルトケイ酸ナトリウムから得られ、これらのケイ酸塩が単独または混合物として提供される、1項 ~ 5項のいずれかに記載の二次電気化学発電体。

40

【0036】

7. 電解液がさらにジンケートを含む、1項 ~ 6項のいずれかに記載の二次電気化学発電体。

【0037】

8. 電解液がホウ酸塩、リン酸塩および/またはフッ化物を さらに 含有する、1項から7項のいずれかに記載の二次電気化学発電体。

【発明の効果】

50

【0038】

次に、本発明の他の特徴および利点を、概略的に表す添付の図面を参照する以下の説明で詳細に説明する。

【図面の簡単な説明】

【0039】

【図1】：セルAおよびセルBの公称容量 $C=4.6\text{Ah}$ におけるパーセンテージに応じた 4.6Ah NiZnセルの充放電電圧；

【図2】：3トレーニングサイクルにおけるケイ酸塩を含む場合と含まない場合の 3Ah NiZnセルCおよびDの電圧および圧力；

【図3】：サイクリング中にNiZn 8Ah セルの放電で測定された容量グラフ（1時間で 8A 充電、 8A 放電、 1V 放電、放電深度 100% ）：1：TiNを含む負極とケイ酸塩を含まない電解液、2：TiNを含まない負極とケイ酸塩を含む電解液、3： TiO_2 を含む負極とケイ酸塩を含む電解液、4：TiNを含む負極とケイ酸塩を含む電解液、

10

【図4】：図3のNiZn 8Ah セルのサイクリングにおける累積質量損失 1：TiNを含む負極とケイ酸塩を含まない電解液、2：TiNを含まない負極とケイ酸塩を含む電解液、3： TiO_2 を含む負極とケイ酸塩を含む電解液、4：TiNを含む負極とケイ酸塩を含む電解液、

【図5】：サイクル中のNiZn 8Ah セルの放電で測定された容量のグラフ（1時間で 8A の充電、 8A 、 1V の放電、 100% 放電深度）、5：TiNを含まない負極とケイ酸塩を含む電解液、6：TiNを含む負極とケイ酸塩を含まない電解液、7：TiNを含む負極とケイ酸塩を含む電解液、

20

【図6】：図5のNiZn 8Ah セルのサイクリングにおける累積質量損失5：TiNを含まない負極とケイ酸塩を含む電解液、6：TiNを含む負極とケイ酸塩を含まない電解液、7：TiNを含む負極とケイ酸塩を含む電解液；および

【図7】：サイクリング中にNiZn 8Ah セルの放電で測定された容量グラフ（1時間で 8A 充電、 8A 放電、 1V 放電、放電深度 100% ）8：TiNを含む負極とケイ酸塩を含まない電解液、9：TiNを含む負極とケイ酸塩 0.45M を含む電解液、10：TiNを含む負極とケイ酸塩 0.85M を含む電解液。

【発明を実施するための形態】

【0040】

< 発明の詳細な説明 >

30

本発明の亜鉛負極蓄電池は、当業者に知られている方法に従って製造される。その電極は、集電体と活物質からなる板状のものである。活物質は、電気化学反応に関与しない化合物を組み込んでよいが、例えば、活物質と集電体との間の電子伝導機能または機械的結合、または電気化学反応の生成物を保持する機能を提供する。

【0041】

亜鉛負極の場合、電極成分のバインダーとして作用するPTFE、ポリエチレングリコール、ポリビニルアルコール、スチレンブタジエンゴム、カルボキシメチルセルロース等のポリマーの他に、水酸化カルシウムを用いて可溶性ジンケートの生成を制限したり、特許FR 2 788 887に記載されているような導電性セラミックを使用したりすることができる。

【0042】

40

セパレータは、負極区画と正極区画を分離するもので、フェルト、多孔質膜またはイオン交換膜であり、フェルトと多孔質膜は、結合することができる。本発明の亜鉛負極蓄電池は、その製造方法にもよるが、電池がパイプ型であれば、角柱型、円筒型、フィルタープレス型のセル形態をとることができる。

【0043】

本発明は、特に、限定的ではなく、以下に説明する主な特徴に従って設計されたニッケル-亜鉛蓄電池の製造に適用可能である。

好適な製造方法によれば、可塑型ニッケル電極と、有機バインダーも含む亜鉛電極とを組み合わせて、ニッケル-亜鉛蓄電池が製造される。

【0044】

50

1) ニッケル電極

ニッケル電極は、非常に微細な孔を有するニッケル金属発泡体を使用することによって有利に実現することができる。これらの発泡体の中には、「バッテリーグレード」と明示されているものもある。このような発泡体のサプライヤーとしては、例えば、日本の住友電工や中国のCorunなどがある。発泡体の厚さは、ニッケル電極の所望の表面容量に応じて選択される：一般的には1.2~2mmの間だが、厚さを所望の表面容量に正確に調整するために積層することができる。

【0045】

活物質は、好ましくは亜鉛とコバルトの共沈物を含む水酸化ニッケルからなる。粒子は、好ましくは体積容量を大きくするために、球形または回転楕円形をなす。それらは、蓄電池の形成中に、導電性のオキシ水酸化コバルトに変換される酸化コバルトおよび水酸化コバルトで被覆されていてもよい(Oshitani et al. J. Electrochem. Soc. 1989 136, 6, 1590).

10

【0046】

また、水酸化ニッケル粉末に導電性添加剤(繊維、金属粉末)を添加することもできる。上記の成分と、カルボキシメチルセルロースを添加した交換水とを混合してペーストを調製する。製造のこの段階で、PTFEなどの高分子バインダーを懸濁液の形で添加してもよく、後に、マニホールド、特にニッケルフォームを懸濁液に浸漬して活性ペーストを充填または被覆した後に添加してもよい。

【0047】

ニッケルフォームの充填は、ペーストを基材の厚さに浸透させるドクターブレードを用いて実験室規模で、また、工業規模では圧力をかけてペーストをフォームに注入することで行われる。

20

乾燥後、電極を圧縮して集電体、活物質および添加剤の間の凝集を確保し、所望の寸法に切断する。

【0048】

2) 亜鉛電極

亜鉛電極の集電体は、パンチングメタルストリップ、織布ワイヤークロス、エキスパンドメタルストリップ、金属発泡体などの形態をとることができる。導電性の点から銅が好適である場合もあるが、亜鉛、錫、またはその合金などの保護金属で覆われている必要がある。

30

【0049】

本発明の亜鉛電極は、まず、酸化亜鉛と各種添加剤からなるペーストを調製することにより製造される：

- 電子伝導体：金属亜鉛、炭素、銅、導電性セラミック...粉体またはフィラメント形態
- 防食剤：インジウム、ピスマスなど
- ジンケートと反応する化合物：水酸化カルシウム、水酸化バリウムなど

液相は脱イオン水またはアルコールで、カルボキシメチルセルロースがバインダーおよび増粘剤として添加されている。特許EP 1 715 536に記載されているような他のバインダーを添加することができる。

40

【0050】

選択された技術に応じて、金属支持体の両側に圧力を加えて、「サンドイッチ」構造を形成することができる高粘度ペーストを調製することが可能であり、または、中程度の粘度のペーストを準備して、集電体を浸漬し、ドクターブレードを使用して電極の厚さを調整するために余分なペーストを除去することによって外すことが可能であり、この操作は、乾燥に続いて行われる。最後に、バインダーと混合した乾燥粉末を用いて、金属支持体上に圧縮して電極を形成することも可能である。

【0051】

3) 電解液

ケイ酸塩が添加される電解液は、好ましくは、水酸化物イオンのモル濃度が4~12M(4

50

～12mol/l)である濃アルカリ性溶液である。アルカリ度は、カリウム、ナトリウムおよびリチウムの水酸化物によって、単独もしくは混合物として提供される。

電解液に添加されるケイ酸塩の量は、1リットル当たりのシリカの質量で表される量が0.15～80g/l、好ましくは20～60g/lである。電解液はまた、様々な割合でジンケートを含んでいてもよい。

【0052】

ケイ酸塩は、特に、シリカ、ヒュームドシリカ、シリカフューム、またはケイ酸カリウムおよびナトリウム、例えば、二ケイ酸カリウムおよびナトリウム、メタケイ酸カリウムおよびナトリウム、三ケイ酸カリウム、オルソケイ酸ナトリウムなどによって提供される。これらのケイ酸塩は、個別又は混合して使用することができる。

電解液はまた、例えば米国特許第5215836号に記載されているように、単独でまたは混合物として摂取されるホウ酸塩、リン酸塩、およびフッ化物を含んでもよい。

【0053】

(酸素の再結合過程)

本発明に到達するためのアプローチを説明するために、まず、質量損失の分析とNiZnセルの酸素の再結合について説明する。

【0054】

ニッケル電極の帯電は、ニッケル電極の満充電に到達する前に多少の寄生酸素発生反応が起こることを特徴としている。封止弁を介して蓄電池内の酸素が排出されることによる蓄電池の乾燥を抑制するために、蓄電池内の酸素を再結合させて容量の低下を抑制することが望ましい。亜鉛電極の表面の酸素の再結合は、2つの方法で行うことができる：

(1) $2Zn + O_2 + 2H_2O \rightarrow 2Zn(OH)_2$ の反応で表される化学酸化および

(2) 以下の反応で表される金属亜鉛や窒化チタンなどの導電性ゾーンの触媒還元：

$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$ および/または $O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow HO_2^- + OH^-$ (充電のみ)

【0055】

この2つの反応機構を効率的に行うためには、固体-液体-気体の三相接触点が必要で、気体は亜鉛電極の表面にある酸素である。したがって、亜鉛電極の表面への酸素のアクセスは、再結合を確実にするための決定パラメータである。

【0056】

亜鉛負極の表面への酸素のアクセスについては、さまざまな障壁による制限がある。最も限定的なものから最も限定的でないものまで分類され、異なる物理的状態であることに特徴がある：液相はこの表面の電解液であり、固相は亜鉛電極の表面に配置された多孔質セパレータであり、気相は前記負極の表面で発生した水素から構成されている。この水素の発生は、電解液レベルが低いときに界面の電解液量を増加させることで間接的に効果を発揮して障害となることを表している。

【0057】

公称容量4.6Ahの2つのNiZnセルAおよびBを、上記の一般的な説明に従って、同一の電極および電解液組成物を使用して製造する。使用する電解液は、ケイ酸塩を添加せず、モル濃度が10Mの水酸化物イオンであるKOHの濃アルカリ性溶液である。

窒化チタンは、セルA用の亜鉛負極の活性質量に均質に導入される。また、セルBについては、亜鉛電極の表面に同量のTiNが優先的に析出する。セルは密閉されており、2bar以上の圧力で開くバルブを備えている。

【0058】

セルA、Bは、充電状態100%～180%によりC/10で充電し、カットオフ電圧1.2により、C/5で放電した。表1および図1は、180%充電状態の例である。セルの質量損失(DM)を測定し、充電と放電のアンペア時間差を水の潜在的損失質量に換算してガス再結合率(TRG)を算出した(下表1)。

【0059】

セルAについては、電荷の状態が大きくなるにつれてガスの再結合率が低下する。この挙動は、全体的な質量損失が2倍低く、電荷状態の180%では140%で計算されたものと比

10

20

30

40

50

較してガス再結合率が増加することが特徴のセルBについては検証されていない。
この結果は、工程(2)により酸素に対するTiNの触媒活性が向上したことに対応しており、それをここで、TiNが主に負極の表面に存在し、その表面により多くの量が存在する場合に、全体として同じ量が負極体積全体に分布する場合に比べて、その現象が強調されることを示すことで実証しようとしている。

【0060】

本発明は、負極の不動態化機構や亜鉛負極セルの乾燥を排除するために、酸素の再結合に対するTiNの触媒活性を高めることを目的としている。

【0061】

【表1】

表1

NiZn セル	充電 (%)	充電 (Ah)	放電(Ah)	放電 (%)	ΔM (g)	TRG (%)
A (深部の TiN)	100%	4.603	4.497	97.7%	0.01	72%
	120%	5.524	4.953	107.7%	0.12	38%
	140%	6.444	4.999	108.6%	0.37	24%
	180%	8.285	5.066	110.1%	0.87	20%
	$\Sigma \Delta M : 1.37$					
B (表面の TiN)	100%	4.601	4.469	97.1%	0.00	100%
	120%	5.524	4.992	108.5%	0.05	72%
	140%	6.444	5.100	110.8%	0.24	47%
	180%	8.282	5.085	110.5%	0.33	69%
	$\Sigma \Delta M : 0.62$					

【0062】

本発明による、負極の不動態化および発電体の乾燥のメカニズムを排除する可能性が高い新しい実施形態の定義を追求し、著者は、すでに提供した一般的説明に従って-電解液を除いて-実現した3AhのNiZnセルCおよびDに対する同一の比較実験を行った。それらの亜鉛負極にはTiNが含まれる。

【0063】

使用する電解液は、セルCの水酸化物イオンのモル数が10Mの濃厚アルカリ水溶液である。電解液は、シリカによって提供される0.82Mのケイ酸塩を添加して、セルDのために変更されている。

【0064】

セルの内圧は0~10barの圧力センサーによって測定され、セルには約0.85bar以上の圧力に対して開放する安全弁が取り付けられている。
2つのセルの初期形成は、C/10で12時間充電し、C/5で放電停止電圧1.2Vまで放電して3サイクルで行う。

【0065】

セルCおよびDの電圧と圧力は、図2の3サイクルで与えられる。
前記ケイ酸塩電解液を含むセルDの圧力測定は、バルブの開口部がないことを特徴とする。逆に、電解液へのケイ酸塩の添加を含まないセルCの内圧は、特に亜鉛電極での好ましくは水素の発生を含む充電の開始時の領域において、バルブが開放していることを特徴とする。

【 0 0 6 6 】

この結果から、電解液中にケイ酸塩が存在することで、水素の生成が抑制され、酸素の再結合が改善されることが分かった。

ケイ酸塩がなければ、TiNの低い水素過電圧により、多孔質負極の中心部での水素の生成に制限が生じる。亜鉛電極の空隙に含まれる電解液は、部分的に電極界面に向かって強制的に押し出される。その後、電極界面の電解液膜の厚さが増加し、TiNの触媒再結合ゾーンへの酸素のアクセスが制限される。このため、化学的な再結合工程(1)を経てZn金属上で優先的に再結合が行われ、Zn(OH)₂の生成による乾燥と不動態化の現象が生じ、容量の低下が進行する。

【 0 0 6 7 】

ケイ酸塩では、圧力測定により、水素の発生量が大幅に減少することがわかった。この現象を分析することにより、本発明の範囲を限定することなく、ここに公開されている仮説を考察することが可能になる。それによると、亜鉛電極の表面に堆積することにより、ケイ酸塩がTiNとZn金属を分離し、2つの間に絶縁界面を形成し、水素の発生を低減することが可能になる。このようにして、TiNへの酸素のアクセスが改善され、乾燥や不動態化の現象を招かない触媒工程(2)に従って優先的に再結合が行われるようになる。

【 0 0 6 8 】

本発明の動作および定義を追跡し、例証するために、公称容量8AhのNiZnセル1、2、3および4は、上記に提供された一般的な説明に従って、同一の方法で製造されている。

セルには0.2barの低圧バルブが取り付けられている。これらのセル1~4の正極に用いられる水酸化ニッケルには、コバルトが5%含まれている。使用する電解液は、セル1の水酸化物イオンモル数が10Mの濃厚アルカリ水溶液である。電解液は、ケイ酸塩を添加することで、セル2、3、4に対して改質されている。セル1~4を区別するパラメータを以下の表2にまとめた

【 0 0 6 9 】

NiZn蓄電池の特性、公称容量8Ah、サイクル充電8A 1h、100%放電8A 1V。

【表2】

表2：NiZn蓄電池の特性、公称容量8Ah、サイクル充電8A 1h、100%放電8A 1V。

セル (蓄電池)	亜鉛 負極内の TiN	電解液中の ケイ酸塩	正極の Ni(OH) ₂ 中の Co含有量	残存容量90%でのサイ クル数	最大サイク ル数
5	なし	0.45M	8%	500	500
2	なし	0.75M	5%	770	830
3	なし (TiO ₂ 含 有)	0.75M	5%	770	900
1	あり	なし	5%	1.120	1.330
6	あり	なし	8%	1.200	1.300
8	あり	なし	8%	1.120	1.300
4	あり	0.45M	5%	1.380	1.885
7	あり	0.45M	8%	1.700	>1.840
9	あり	0.45M	8%	1.940	2.640
10	あり	0.85M	8%	1.740	2.680

セル3では、窒化チタンが酸化チタン化合物に置換されている。

電池はCシステムに相当する8Aの定電流でサイクルさせており、1時間の充電で電圧が1Vになった時点で放電が終了する。

【0070】

蓄電池1～4の放電容量と累積質量損失をサイクル数に応じて比較したものをそれぞれ図3と図4に示す。

蓄電池の容量の安定性は、連続的に向上することがわかる。

- ・ケイ酸塩単独の添加、蓄電池2、3 (TiO₂はTiNの効果をもたらさない)。
- ・TiN単独添加、蓄電池1
- ・TiNとケイ酸塩の添加、蓄電池4。

【0071】

その結果を表2に示す。セル2、3、1、4についてそれぞれ770、770、1,120、1,380サイクル後に初期容量の90%が維持されていることが分かる。残留容量の90%を過ぎると、4 (TiN、ケイ酸塩) を除いて蓄電池の容量が急激に低下する。蓄電池4 (TiNとケイ酸塩) は、1,885サイクル後に初期容量の75%以上を保持しており、1,260サイクル後に初期容量の75%を保持している蓄電池1と比較して50%の改善が得られている。

【0072】

蓄電池2 (TiNを含まないケイ酸塩) と3 (ケイ酸塩とTiO₂) の質量損失が最も大きく、酸素の再結合が不十分で蓄電池のドライアウトを制限していることが示唆された。P.C.Follerの論文によると、シリカの添加量が28～30g/lを超えると、亜鉛の表面に不動態シリカが堆積する。この堆積物は、亜鉛電極の再結合力を低下させる。

【0073】

本発明の文脈において、著者はさらに、アルカリ媒体中で、特に多孔性亜鉛負極内においてケイ酸塩とジンケートイオンとの間で形成される錯体が安定性を示し、ケイ酸塩によって錯化されたジンケートの立体効果の増加により、より小さいジンケートイオンのみの場合よりも低い移動度を測定している。ケイ酸塩イオンとの錯化によるジンケートイオンの移動度の抑制は、負極における亜鉛の再分配および緻密化現象の削減に寄与する可能性が高いパラメータを構成する。

【0074】

数人の著者らによって言及されたアルカリ性媒体中でのケイ酸塩と亜鉛酸塩イオンの間の錯体の形成は、Michel R. Anseauら (Inorg.Chem. 44, 8023-8032, 2005) が、強アルカリ性媒体 (亜鉛酸塩、14～15 mol/lの水酸化カリウムまたは水酸化ナトリウム溶液中) の中で、モノマー、ダイマーおよびシクロトリマーシリケートと反応し、非常に安定した化合物を形成すると記述している。

【0075】

蓄電池1および4 (TiN含む) の質量損失は、蓄電池2および3の質量損失よりもはるかに低くなっている。興味深いのは、これら2つの蓄電池1 (TiNを含む) と4 (TiNとケイ酸塩を含む) の間で、異なる進行度を示していることである。

- ・0から900サイクルまで、蓄電池4の質量損失は非常に緩やかに直線的に増加するが、蓄電池1は300サイクルから加速する。この結果は、ジンケートとケイ酸塩との錯化によって予想されるように、亜鉛電極の緻密化の低下に関連する安定性の改善と一致している。
- ・蓄電池1の場合は900から1,260の間、蓄電池4の場合は1,000から1,300の間で、充電終了時の酸素の増大により、質量損失が急激に増加する。
- ・蓄電池1では、1,200サイクルから、質量損失が非常に大きくなり、セルの乾燥と電極の不動態化の後に容量が急速に低下することを意味している。
- ・蓄電池4は、乾燥を制限する酸素の効果的な再結合と長時間の電極の不動態化に伴い、1,300サイクルを超えて損失の進行が再び遅くなる、中程度の全体的な質量損失を特徴とする特異な挙動を示している。

【0076】

このように、負極に窒化チタンを添加したり (蓄電池1)、電解液にケイ酸塩を添加したり (蓄電池2) するだけで、デンドライトの形成が抑制され、亜鉛電極の緻密化が抑制され、

10

20

30

40

50

亜鉛電極の安定性に満足のいく応答性が得られることがわかる。

しかし、窒化チタンの添加は、電解質にケイ酸塩を添加するよりもはるかに効果的である。

【0077】

しかし、それは、亜鉛電極への窒化チタンと電解液へのケイ酸塩の同時添加の間に測定される動作上の非常に重要な改善であり（蓄電池4）、これは、亜鉛電極における酸素再結合力の大幅な改善に対応し、システムのドライアウトと亜鉛電極の不動態化の現象を排除する。ケイ酸塩は、窒化チタンなどの導電性セラミックの触媒酸素還元力を強化するこれまで知られていなかった作用をもたらす。

【0078】

以下の比較では、上記の一般的な説明に従って、公称容量8 AhのNiZn蓄電池5、6、7が同じ方法で製造される。

セルには0.2barの低圧バルブが取り付けられている。

これらのセル5~7の正極に用いられる水酸化ニッケルには、コバルトが8%含まれている。コバルトの量を増やすと、水酸化ニッケルの導電率が向上する。すると、ニッケル電極の充電はより効率的になり、酸素の発生が減少するため、蓄積された質量損失が緩和する。

【0079】

使用する電解液は、セル6の水酸化物イオンモル数が10Mの濃厚アルカリ水溶液である。電解液は、ケイ酸塩を大量に添加することで、セル5、7において改質されている。セル5の負極にはTiNが含まれていない。

セル5~7を区別するパラメータを以下の表2にまとめた。

蓄電池5~7はCシステムに相当する8Aの定電流でサイクルさせており、充電1時間、放電は電圧が1Vになった時点で終了する。

【0080】

蓄電池5~7の放電容量と累積質量損失をサイクル数に応じて比較したものをそれぞれ図5と図6に示す。

その結果を下表2に示す。

TiNなし、ケイ酸塩あり(蓄電池5)、TiNあり、ケイ酸塩なし(蓄電池6)、最後にTiNあり、ケイ酸塩あり(蓄電池7)のシーケンスによると、蓄電池の容量の安定性は、90%の残存容量で向上する。それぞれ500、1,200、および1,700サイクル後の初期容量。(表2を参照) サイクル数は、蓄電池5 (SiO_2 0.45Mまたは27g/l)の方が蓄電池2および3 (SiO_2 0.75Mまたは45g/l)よりも低く、 SiO_2 として30g/lを超えるケイ酸塩の添加の有益な効果を示している。これは、 SiO_2 の析出後の不動態化、また過度に粘性の高い電解液による容量の低下を示している現在の技術の状態とは対照的である。(P.CFollerの論文)。

【0081】

初期容量の90%で、蓄電池7は、蓄電池6と比較して容量の安定化が42%進行したことを示す。蓄電池6、7の質量損失の推移は蓄電池1、4と同様であり、亜鉛電極に窒化チタンを用い、電解液にケイ酸塩を添加した蓄電池内の酸素再結合力の特異性を確認した。

【0082】

以下の比較では、上記の一般的な説明に従って、公称容量8AhのNiZn蓄電池8、9、10が同じ方法で製造される。

セルには0.2barの低圧バルブが取り付けられている。セル8~10の負極に使用される水酸化ニッケルは、上記のセル5~7の水酸化ニッケルと同じである。セル8~10は、窒化チタンを含む亜鉛電極を有する。

セル6および7と比較して、亜鉛電極の活物質ペーストの調製は、化学組成を変更することなく、この活物質の構成要素の均質性を高める手順に従って変更されている。

使用する電解液は、セル8の水酸化物イオンモル数が10Mの濃厚アルカリ水溶液である。電解液は、セル9及び10について、それぞれケイ酸塩0.45M及び0.85Mを多量に添加して改質されている。

【0083】

10

20

30

40

50

蓄電池8～10はCシステムに相当する8Aの定電流でサイクルさせており、充電1時間、放電は電圧が1Vになった時点で終了する。

蓄電池8～10について実行されたサイクル数に応じた放電容量を図7に比較している。

その結果を表2にも示す。

【0084】

蓄電池8 (TiNとケイ酸塩を含む) は1,300サイクル後には初期容量の70%しか得られないが、蓄電池9 (TiNとケイ酸塩0.45Mを含む) は2,640サイクル後にも初期容量の70%を保持しており、103%の増加となっている。蓄電池10 (TiNとケイ酸塩0.85Mを含む) は、2,680サイクル後も初期容量の70%を保持しており、蓄電池8と比較して106%の増加となっている。

10

【0085】

これらの様々な結果から、負極に窒化チタンを用い、電解液にケイ酸塩を同時に用いることで得られる効果は、サイクル数が100%以上増加するという驚くべきものであることが分かる。

それらはまた、本発明の著者によって予想されているように、亜鉛-ケイ酸塩錯体の形成に関連して、亜鉛の緻密化の減少および亜鉛電極の形状の変化を反映しており、これは負極内を含む電解液中でのそれらの平均的な自由運動を制限し、その結果、亜鉛の再分布を減少させることになる。

【0086】

また、TiNなどの導電性セラミックとケイ酸塩を組み合わせることで、亜鉛電極の酸素に対する再結合力が変更され、上述した触媒工程(2)に従った酸素の再結合が促進される。

20

ケイ酸塩は、TiNの非存在下で観察されるように、もはや亜鉛電極の表面を不動態化しない。これらの現象は、電池の乾燥を制限し、サイクル寿命を大幅に向上させる。したがって、それは本発明の主題である亜鉛負極中のTiNなどの導電性セラミックと電解液中のケイ酸塩との組み合わせの間に測定される新規な効果である。

【0087】

当然のことながら、そしてそれが上記の結果を著しくもたらすように、本発明は、例証および実証のために記載されてきた特定の実施形態に限定されるものではない。本発明は、提示した実施形態に限定されるものではなく、そのすべての変種を包含する。

30

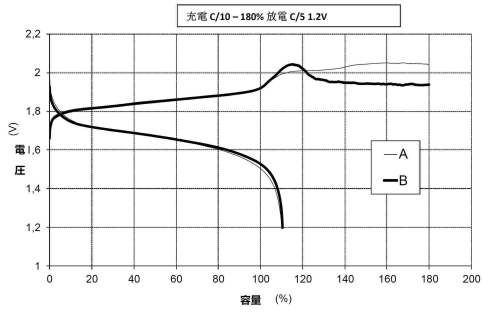
40

50

【図面】

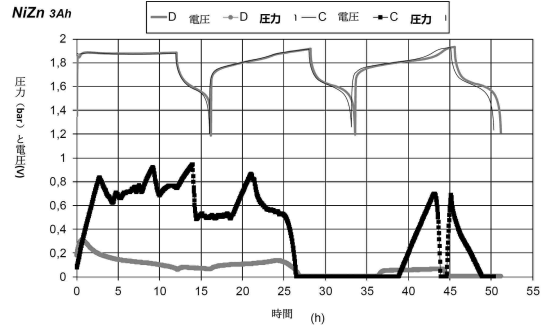
【図 1】

図 1



【図 2】

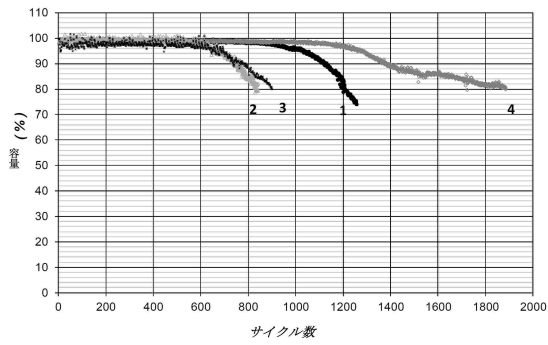
図 2



10

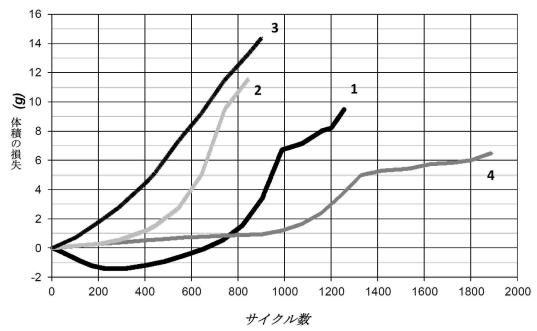
【図 3】

図 3



【図 4】

図 4



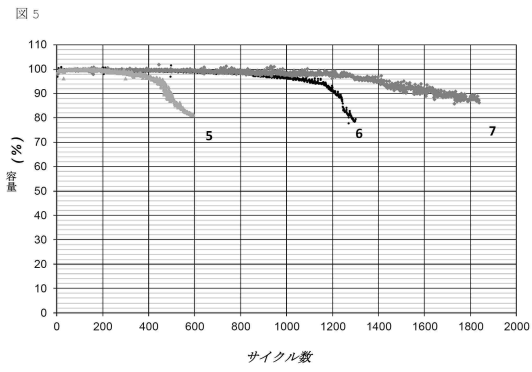
20

30

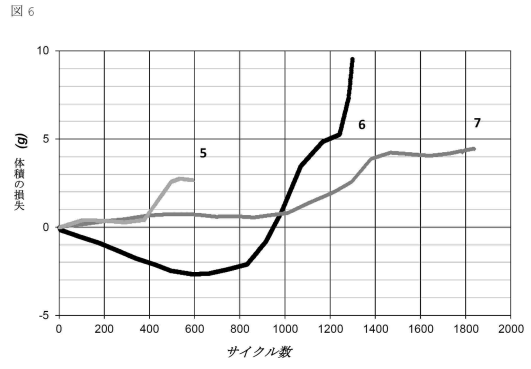
40

50

【 図 5 】

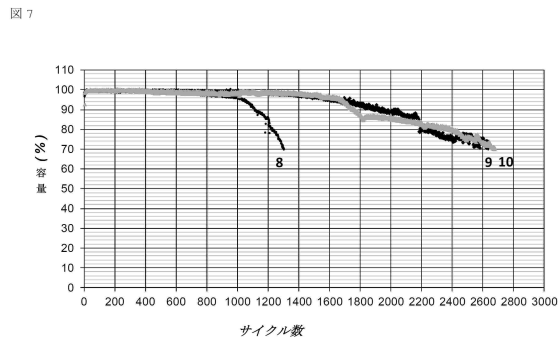


【 図 6 】



10

【 図 7 】



20

30

40

50

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平01-265457(JP,A)
特表2006-504230(JP,A)
韓国登録特許第10-0355805(KR,B1)
特開昭49-104141(JP,A)
特開2000-228198(JP,A)
特開平05-013110(JP,A)
特表平07-502375(JP,A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
H01M 10/24 - 10/30
H01M 4/24 - 4/62
H01M 12/08