

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2013年5月23日(23.05.2013)



(10) 国際公開番号
WO 2013/073292 A1

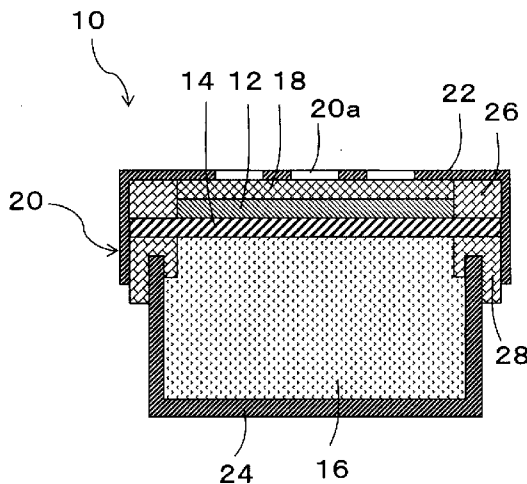
- (51) 国際特許分類:
H01M 12/08 (2006.01) H01M 2/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/074578
- (22) 国際出願日: 2012年9月25日(25.09.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-250674 2011年11月16日(16.11.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 日本碍子株式会社(NGK INSULATORS, LTD.) [JP/JP]; 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 Aichi (JP).
- (72) 発明者; および
(71) 出願人(米国についてのみ): 山田 直仁(YAMADA Naohito) [JP/JP]; 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 山本 一博(YAMAMOTO Kazuhiro) [JP/JP]; 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 勝沼 宏仁, 外(KATSUNUMA Hirohito et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内三丁目2番3号 富士ビル323号 協和特許法律事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: ZINC-AIR SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 亜鉛空気二次電池

[図1]



(57) Abstract: Provided is a zinc-air secondary battery wherein it is possible to prevent carbon dioxide from mixing in and to prevent the short-circuiting between the positive and negative electrodes caused by zinc dendrite. This zinc-air secondary battery is provided with an air electrode (12) functioning as the positive electrode, a hydroxide-ion-conductive inorganic solid electrolyte body (14) attached to one surface of the air electrode, a metal negative electrode (16) containing zinc or a zinc alloy and disposed on the inorganic solid electrolyte body on the opposite side of the air electrode, and an electrolyte solution in which the metal negative electrode is immersed and which is separated from the air electrode by means of the inorganic solid electrolyte body.

(57) 要約: 亜鉛デンドライトによる正負極間の短絡及び二酸化炭素の混入の両方を防止することが可能な亜鉛空気二次電池が提供される。この亜鉛空気二次電池は、正極としての空気極12と、空気極の一面側に密着して設けられる、水酸化物イオン伝導性の無機固体電解質体14と、無機固体電解質体の空気極と反対側に設けられる、亜鉛又は亜鉛合金を含んでなる金属負極16と、金属負極が浸漬され、無機固体電解質体によって空気極と隔離されてなる電解液とを備えてなる。

WO 2013/073292 A1



(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR),

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称： 亜鉛空気二次電池

関連出願の相互参照

[0001] この出願は、2011年11月16日に出願された日本国特許出願2011-250674号に基づく優先権を主張するものであり、その全体の開示内容が参照により本明細書に組み込まれる。

技術分野

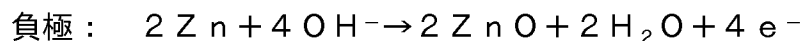
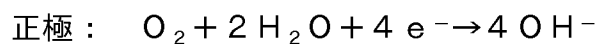
[0002] 本発明は、亜鉛空気二次電池に関するものである。

背景技術

[0003] 革新電池候補の一つとして金属空気電池が挙げられる。金属空気電池は、電池反応に関与する酸素が空気中から供給されるため、電池容器内のスペースを負極活物質の充填に最大限利用することができ、それにより原理的に高いエネルギー密度を実現することができる。

[0004] 現在提案されている金属空気電池の多くはリチウム空気電池である。しかし、リチウム空気電池には、空気極上での望ましくない反応生成物の析出、二酸化炭素の混入、リチウムデンドライト（樹枝状結晶）の形成による正負極間の短絡等、多くの技術的課題が存在している。

[0005] 一方、亜鉛を負極活物質として用いる亜鉛空気電池も従来から知られている。特に、亜鉛空気一次電池は既に量産化され、補聴器等の電源として広く利用されている。亜鉛空気電池においては、電解液として水酸化カリウム等のアルカリ水溶液が用いられ、正負極間の短絡を防止するためにセパレータ（隔壁）が用いられる。放電時には、以下の反応式に示されるように、空気極（正極）側で O_2 が還元されて OH^- が生成する一方、負極で亜鉛が酸化されて ZnO が生成する。



この亜鉛空気電池を二次電池として使う試みもなされたが、充電時に負極で

ZnOが還元されて金属亜鉛が樹枝状に析出してデンドライトを形成してしまい、このデンドライトがセパレータを貫通して正極と短絡を起こしてしまうという問題があり、亜鉛空気電池の二次電池としての実用化を大きく妨げていた。

[0006] その上、空気極側では、空気中の二酸化炭素が空気極を通り抜けて電解液に溶解し、アルカリ炭酸塩を析出して電池性能を低下させるという問題もあった。この問題に対処するため、空気極の内側にアニオン交換膜を設け、空気極で生成した水酸化物イオンを透過し、かつ、アルカリ電解液中のアルカリ金属イオン（例えば K^+ ）や負極金属イオン（例えば Zn^{2+} ）などの陽イオンの空気極側への透過を遮蔽して、空気極上で、空気中の二酸化炭素と反応して生じる炭酸塩（ K_2CO_3 ）や金属酸化物（ ZnO ）の析出を抑制する試みがなされている（例えば、特許文献1（国際公開第2009/104570号パンフレット）参照）。しかしながら、アニオン交換膜の材質は樹脂であるため、充電時に負極に生成する亜鉛デンドライトがアニオン交換膜を貫通して空気極に接触してしまい、正負極間に短絡を起こすことがあるという問題がある。

[0007] 二次電池におけるデンドライトの生成を抑制するため、電解液にデンドライト生成防止剤を含ませる試みも提案されているが（例えば、特許文献2（特開2009-93983号公報）参照）、このような試みは二酸化炭素の混入に対処したものではない。

[0008] 亜鉛空気電池は、リチウム空気電池と比べて、反応に伴う問題は大きくないことから、亜鉛デンドライトによる正負極間の短絡及び二酸化炭素の混入に伴う問題が解決すれば高容量二次電池としての実現性が高いものと言われている。したがって、亜鉛空気二次電池において、亜鉛デンドライトによる短絡及び二酸化炭素の混入の両方を防止する技術が強く望まれている。

[0009] ところで、近年、水酸化物イオン伝導性を有する固体電解質として、 $M^{2+}_1 -_x M^{3+}_x (OH)_2 A^{n-}_{x/n} \cdot mH_2O$ なる一般式（式中、 M^{2+} は2価の陽イオンであり、 M^{3+} は3価の陽イオンであり、 A^{n-} はn価の陰イオンである）

で表わされる層状複水酸化物（LDH）が知られており、直接アルコール燃料電池のアルカリ電解質膜として、層状複水酸化物の膜を用いることが提案されている（例えば、特許文献3（国際公開第2010/109670号パンフレット）を参照）。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：国際公開第2009/104570号パンフレット

特許文献2：特開2009-93983号公報

特許文献3：国際公開第2010/109670号パンフレット

発明の概要

[0011] 本発明者らは、今般、亜鉛空気電池において、セパレータとして水酸化物イオン伝導性の無機固体電解質体を用い、かつ、無機固体電解質体を空気極の一面側に密着させて設けることにより、充電時における亜鉛デンドライトによる正負極間の短絡と、二酸化炭素の電解液への混入との両方を防止することができ、その結果、亜鉛空気電池を信頼性の高い二次電池として利用できるとの知見を得た。

[0012] したがって、本発明の目的は、亜鉛デンドライトによる正負極間の短絡及び二酸化炭素の混入の両方を防止することが可能な亜鉛空気二次電池を提供することにある。

[0013] 本発明の一態様によれば、

正極としての空気極と、

前記空気極の一面側に密着して設けられる、水酸化物イオン伝導性の無機固体電解質体と、

前記無機固体電解質体の前記空気極と反対側に設けられる、亜鉛又は亜鉛合金を含んでなる金属負極と、

前記金属負極が浸漬され、前記無機固体電解質体によって前記空気極と隔離されてなる電解液と

を備えた、亜鉛空気二次電池が提供される。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]本発明による亜鉛空気二次電池の一例を示す模式断面図である。

発明を実施するための形態

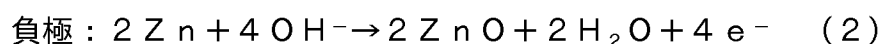
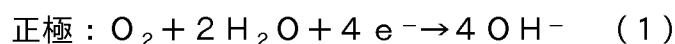
[0015] 以下、本発明の一態様による亜鉛空気二次電池について、図面を参照しながら説明する。

[0016] 亜鉛空気二次電池

図1に、本発明による亜鉛空気二次電池の一例を示す。図1に示される亜鉛空気二次電池10は、正極としての空気極12と、無機固体電解質体14と、金属負極16と、電解液とを備える。無機固体電解質体14は、空気極12の一面側に密着して設けられ、水酸化物イオン伝導性を有する。金属負極16は、無機固体電解質体14の空気極12と反対側に設けられ、亜鉛又は亜鉛合金を含んでなる。電解液は、無機固体電解質体14によって空気極12と隔離されてなり、この電解液中に金属負極16が浸漬されてなる。

[0017] このように、本発明の亜鉛空気二次電池10は、セパレータとして水酸化物イオン伝導性の無機固体電解質体14を用い、かつ、無機固体電解質体14を空気極12の一面側に密着させた構成を有している。そして、セパレータとして水酸化物イオン伝導性の固体電解質体14を用いたことで、特許文献1に開示されるようなアニオン交換膜と同様に、空気極からの二酸化炭素の透過を防止することが可能となる。また、無機固体電解質体14は典型的には緻密で硬い無機固体で構成されるため、充電時に生成する亜鉛デンドライトによるセパレータの貫通を物理的に阻止して正負極間の短絡を防止することも可能となる。こうして亜鉛デンドライトによる正負極間の短絡及び二酸化炭素の混入の両方を防止することが可能となり、その結果、亜鉛空気電池の二次電池としての利用が可能となる。

[0018] ところで、亜鉛空気電池の放電時における正極（空気極）及び負極（亜鉛極）の反応は以下のとおりである。



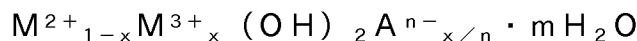
従来の亜鉛空気電池は、空気極と亜鉛負極との間にアルカリ水溶液の電解液を有しているが、空気極と亜鉛負極との直接短絡を防止するために絶縁性多孔質のセパレータが設けられている。この場合、電解液はセパレータを行き来して空気極と接することから、正極反応（１）は、電解液、空気極（触媒）及び空気の三相界面で起こることになる。したがって、正極反応式（１）の H_2O としては電解液中の H_2O が利用される。これに対し、本発明の亜鉛空気二次電池１０では、無機固体電解質体１４が空気極１２の一面側に密着して設けられるため、電解液は無機固体電解質体１４の金属負極１６側のみに存在し、空気極１２側には存在しない。これによって、空気中の二酸化炭素が電解液に取り込まれて反応生成物を析出するのを防止することができる。この場合、正極反応（１）に必要な H_2O は電解液から調達することはできないが、本発明の電池では空気中の水分を正極反応（１）に必要な H_2O として使用する。したがって、電池動作を効率的に行うには、本発明の電池は加湿空気の存在下で使用されるのが好ましい。

[0019] 無機固体電解質体

無機固体電解質体１４は、水酸化物イオン伝導性を有する無機固体電解質を含んで構成され、セパレータとして機能しうるあらゆる部材が使用可能である。無機固体電解質は典型的には緻密で硬い無機固体で構成されているため、亜鉛デンドライトによる正負極間の短絡及び二酸化炭素の混入の両方を防止することができる。無機固体電解質体は、アルキメデス法で算出して、９０％以上の相対密度を有するのが好ましく、より好ましくは９２％以上、さらに好ましくは９５％以上であるが、亜鉛デンドライトの貫通及び二酸化炭素の侵入を防止する程度に緻密で硬いものであればこれに限定されない。このような緻密で硬い無機固体電解質体は水熱固化法によって製造することが可能である。したがって、水熱固化を経ていない単なる圧粉体は、緻密でなく、溶液中で脆いことから本発明の無機固体電解質体として好ましくない。もっとも、水熱固化法によらなくても、緻密で硬い無機固体電解質体を得られるかぎりにおいて、あらゆる固化法が採用可能である。

[0020] 無機固体電解質体14は、水酸化物イオン伝導性を有する無機固体電解質で構成される粒子群と、これら粒子群の緻密化や硬化を助ける補助成分との複合体であってもよい。あるいは、無機固体電解質体14は、基材としての開気孔性の多孔質体と、この多孔質体の孔を埋めるように孔中に析出及び成長させた無機固体電解質（例えば層状複水酸化物）との複合体であってもよい。この多孔質体を構成する物質の例としては、アルミナ、ジルコニア等のセラミックスや、発泡樹脂又は繊維状物質からなる多孔性シート等の絶縁性の物質が挙げられる。

[0021] 無機固体電解質体14は、一般式：



（式中、 M^{2+} は2価の陽イオンであり、 M^{3+} は3価の陽イオンであり、 A^{n-} はn価の陰イオンであり、nは1以上の整数、xは0.1～0.4であり、mは水のモル数を意味する任意の整数である。）

の基本組成を有する層状複水酸化物（LDH）からなるものが好ましい。 M^{2+} の例としては Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、及び Zn^{2+} が挙げられ、 M^{3+} の例としては、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Ti^{3+} 、 Y^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Mo^{3+} 、及び Cr^{3+} が挙げられ、 A^{n-} の例としては CO_3^{2-} 及び OH^- が挙げられる。 M^{2+} 及び M^{3+} としては、それぞれ1種単独で又は2種以上を組み合わせ用いることもできる。特に、 M^{2+} が Mg^{2+} であり、 M^{3+} が Al^{3+} であり、 A^{n-} が CO_3^{2-} であるMg-Al型LDHが好ましく、この化合物は、特許文献3（国際公開第2010/109670号パンフレット）において、 OH^- イオン伝導性を有するものとして、直接アルコール燃料電池のアルカリ電解質膜としての利用が開示されている。しかし、特許文献3におけるアルカリ電解質膜は、Mg-Al型層状複水酸化物の粉末をコールドプレス等で固めただけの膜であり、粉末同士の結合は強固なものではない。水酸化物はいわゆる酸化物セラミックスのように焼結によって粉末を一体緻密化することはできないため、このような手法が採られてきたものと理解される。

[0022] そこで、本発明に使用可能な無機固体電解質体14とするために、原料粉末を圧力で固めたペレットを水熱固化法によって緻密化するのが好ましい。この手法は、層状複水酸化物、とりわけMg-AI型層状複水酸化物の一体緻密化に極めて有効である。水熱固化法は、耐圧容器に純水と板状の圧粉体を入れ、120～250℃の温度、2～24時間で行うことができる。

[0023] 無機固体電解質体14の形状は特に限定されず、緻密な板状及び膜状のいずれであってもよいが、板状に形成されてなるのが亜鉛デンドライトの貫通を効果的に阻止できる点で好ましい。板状の無機固体電解質体の好ましい厚さは、0.01～0.5mmであり、より好ましくは0.02～0.2mm、さらに好ましくは0.05～0.1mmである。また、無機固体電解質体の水酸化物イオン伝導度は高ければ高い方が望ましいが、典型的には 10^{-4} ～ 10^{-1} S/mの伝導度を有する。

[0024] 空気極

空気極12は、亜鉛空気電池における正極として機能するものであれば特に限定されず、酸素を正極活物質として利用可能な種々の空気極が使用可能である。空気極12の好ましい例としては、黒鉛等の酸化還元触媒機能を有するカーボン系材料、白金、ニッケル等の酸化還元触媒機能を有する金属、ペロブスカイト型酸化物、二酸化マンガン、酸化ニッケル、酸化コバルト、スピネル酸化物等の酸化還元触媒機能を有する無機酸化物といった触媒材料が挙げられる。

[0025] 空気極12は、酸化還元触媒機能を有する触媒が担持された多孔質炭素材料であるのが好ましい。この場合、上記したような触媒材料をMg-AI型LDHからなる水酸化物イオン伝導性固体電解質板の空気極側にペースト化して塗布して空気極を形成するのが特に好ましい。

[0026] また、空気極12は、酸化還元触媒機能を有する無機酸化物微粒子で構成された多孔質材料であってもよく、その場合には多孔質材料の一面側に無機固体電解質体が膜状に形成されてなるのが好ましい。この場合、ペロブスカイト型酸化物の粉末粒子を焼結により多孔質体として成形し、この多孔質体

の一面側にMg-AI型LDHを水熱法等により緻密に製膜して、空気極と無機固体電解質体の積層構造を形成するのが特に好ましい。

[0027] 空気極12は導電材を含んでいてもよい。導電材は、導電性を有する材料であれば特に限定されないが、好ましい例としては、ケッチェンブラック、アセチレンブラック、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、サーマルブラック等のカーボンブラック類、鱗片状黒鉛のような天然黒鉛、人造黒鉛、膨張黒鉛等のグラファイト類、炭素繊維、金属繊維等の導電性繊維類、銅、銀、ニッケル、アルミニウム等の金属粉末類、ポリフェニレン誘導体等の有機導電性材料、及びこれらの任意の混合物が挙げられる。

[0028] 空気極12はバインダーを含んでいてもよい。バインダーは、熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂であってよく特に限定されないが、好ましい例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、スチレンブタジエンゴム、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロエチレン共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（PFA）、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、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、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体（ETFE樹脂）、ポリクロロトリフルオロエチレン（PCTFE）、フッ化ビニリデン-ペンタフルオロプロピレン共重合体、プロピレン-テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン-クロロトリフルオロエチレン共重合体（ECTFE）、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、フッ化ビニリデン-パーフルオロメチルビニルエーテル-テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体、及びこれらの任意の混合物が挙げられる。

[0029] 空気極12は無機固体電解質体14と反対側の面に正極集電体18を備えたものであってもよい。この場合、正極集電体18は空気極12に空気が供

給されるように通気性を有するのが好ましい。正極集電体の好ましい例としては、ステンレス鋼、銅、ニッケル等の金属板若しくは金属メッシュ、カーボンペーパー、及び酸化物導電体等が挙げられ、耐食性及び通気性の点でステンレス金網が特に好ましい。

[0030] 金属負極

金属負極 16 は、負極活物質として機能する亜鉛又は亜鉛合金を含んでなる。金属負極 16 は、粒子状、板状、ゲル状等のいかなる形状又は形態であってもよいが、粒子状またはゲル状とするのが反応速度の点で好ましい。粒子状の金属負極としては、30～350 μm の粒径のものを好ましく用いることができる。ゲル状の金属負極としては、100～300 μm の粒径の無汞化亜鉛合金粉、アルカリ電解液及び増粘剤（ゲル化剤）を混合攪拌してゲル状に形成したものを好ましく用いることができる。

[0031] 亜鉛合金は、マグネシウム、アルミニウム、リチウム、ビスマス、インジウム、鉛等の汞化又は無汞化の合金であることができ、負極活物質として所望の性能を確保できる限り、その含有量は特に限定されない。好ましい亜鉛合金は、無水銀かつ鉛無添加の無汞化亜鉛合金であり、アルミニウム、ビスマス、インジウム又はこれらの組合せを含むものがより好ましい。さらに好ましくは、ビスマスを50～1000 ppm、インジウムを100～1000 ppmで、アルミニウム及び／又はカルシウムを10～100 ppm含む無汞化亜鉛合金であり、特に好ましくはビスマスを100～500 ppm、インジウムを300～700 ppm、アルミニウム及び／又はカルシウムを20～50 ppm含む。

[0032] 金属負極 16 は負極集電体に担持したものであってもよい。負極集電体の好ましい例としては、ステンレス鋼、銅、ニッケル等の金属板若しくは金属メッシュ、カーボンペーパー、及び酸化物導電体等が挙げられる。

[0033] 電解液

電解液としては、亜鉛空気電池に一般的に使用される各種の電解液が使用可能である。電解液の例としては、水酸化カリウム水溶液、水酸化ナトリウ

ム水溶液等のアルカリ金属水酸化物水溶液、塩化亜鉛や過塩素酸亜鉛を含む水溶液、過塩素酸亜鉛を含む非水系溶媒、亜鉛ビス（トリフルオロメチルスルフォニル）イミドを含む非水系溶媒等が挙げられる。中でも、アルカリ金属水酸化物水溶液、特に水酸化カリウム水溶液が好ましく、より好ましくは水酸化カリウムを30～45重量%含む水酸化カリウム水溶液である。

[0034] 電池容器

空気極12、無機固体電解質体14、金属負極16及び電解液は、電池容器20内に收容されることができる。この電池容器20は、空気極12を外部空気と接触可能にするための空気孔20aを有するのが好ましい。電池容器の材質、形状及び構造は特に限定されないが、電解液への空気（特に二酸化炭素）の混入及び電解液の漏れが無いように構成されることが望まれる。

[0035] 図1に示される電池容器20は、少なくとも空気極12を收容する正極容器22と、少なくとも金属負極16及び電解液を收容する負極容器24とを備えてなる。正極容器22には空気孔20aが設けられ、通気性を有する集電体18を通過した空気が空気極12に到達可能とされてなる。正極容器22が負極容器24とガスケット26、28を介して嵌合され、これにより電池容器20内の密閉性が確保される。具体的には、正極容器22の内周縁に沿って正極ガスケット26が配設され、正極ガスケット26の内側に、空気極12及び正極集電体18がそれらの合計厚さが正極ガスケット26の厚さと同じとなるように配置される。金属負極16及び電解液が充填された負極容器24の上縁部には負極ガスケット28が配設される。正極容器22の内径は負極容器24の内径よりも大きく設計されており、それにより、ガスケット26が配設された正極容器22が、ガスケット28が配設された負極容器24に、ガスケット26、28間で無機固体電解質体14を挟持するように被せられた構成となっている。ガスケット26、28は気密性及び水密性を確保できるものであれば材質、形状及び構造は特に限定されないが、ナイロン等の絶縁性を有する材質で構成されるのが好ましい。このような電池容器20によれば、空気成分（特に二酸化炭素）の負極容器24内の電解液へ

の侵入を、無機固体電解質体 14 及びガスケット 26, 28 を介して確実に阻止することができる。なお、正極容器 22 と負極容器 24 の嵌合の手順は特に限定されず、金属負極 16 及び電解液が充填された負極容器 24 に負極ガスケット 28、無機固体電解質体 14、空気極 12、正極集電体 18 及び正極ガスケット 26 に適宜配設していき、最後に正極容器 20 を被せてもよいし、あるいは、予め空気極 12、正極集電体 18 及び正極ガスケット 26 が組み込まれた正極容器 22 を用意しておき、金属負極 16 及び電解液が充填されて負極ガスケット 28 が配設された負極容器 24 に、無機固体電解質体 14 を挟むように合体させてもよい。

- [0036] 本発明の亜鉛空気二次電池は、あらゆる形状であることができ、例えば、コイン型、ボタン型、シート型、積層型、円筒型、偏平型、角型等であることができる。また、小型の二次電池のみならず、電気自動車等に用いる大型の二次電池等にも適用可能である。

実施例

- [0037] 本発明の亜鉛空気二次電池の製造例を以下に示す。

- [0038] 例 1 : 水熱固化による無機固体電解質体の作製

$Mg(NO_3)_2$ 及び $Al(NO_3)_3$ を Mg/Al のモル比が 3/1 となるように含む混合水溶液を用意した。この混合水溶液を Na_2CO_3 水溶液中に滴下することによって沈殿物を得た。その際、水酸化ナトリウム溶液を添加することにより、溶液中の pH を約 10 で一定になるように制御した。得られた沈殿物を濾過し、洗浄及び乾燥をして、平均一次粒径が $0.5 \mu m$ 以下で平均二次粒径が $5 \mu m$ 以下の層状複水酸化物粉末を得た。

この層状複水酸化物粉末を一軸加圧成形法で加圧して板状の圧粉体とした。耐圧容器に、純水と板状の圧粉体とを入れ、 $150^\circ C$ で 4 時間加熱して、板状の無機固体電解質体を得た。得られた無機固体電解質体の相対密度をアルキメデス法で測定したところ 95% であった。

- [0039] 例 2 : 亜鉛空気二次電池の作製

例 1 で得られた板状の無機固体電解質体を用いて、図 1 に示されるような

亜鉛空気二次電池 10 を組み立てる。まず、ステンレス製の円形の負極容器 24 を用意する。負極容器 24 の上縁部にナイロン製の絶縁性の負極ガスケット 28 を配設した後、負極容器 24 内に、粒子状の亜鉛負極 16 を収容する。負極容器 24 内に電解液として 6 N 水酸化カリウム水溶液を充填する。負極ガスケット 28 に接しながら亜鉛負極 16 と電解液を負極容器 24 内に封じ込めるように、無機固体電解質体 14 を設置する。白金担持カーボンからなる空気極 12 とステンレス金網の正極集電体 18 を無機固体電解質体 14 の上にこの順で積層する。無機固体電解質体 14 上で空気極 12 及び正極集電体 18 の外縁に沿って、ナイロン製の絶縁性の正極ガスケット 26 を配設する。空気孔 20 a が設けられたステンレス製の正極容器 22 を被せて加圧し、それにより正極ガスケット 26 と負極ガスケット 28 で空気極 12 及び負極 16 を確実に電池容器 20 内に密閉する。こうして図 1 に示される亜鉛空気二次電池 10 を得る。

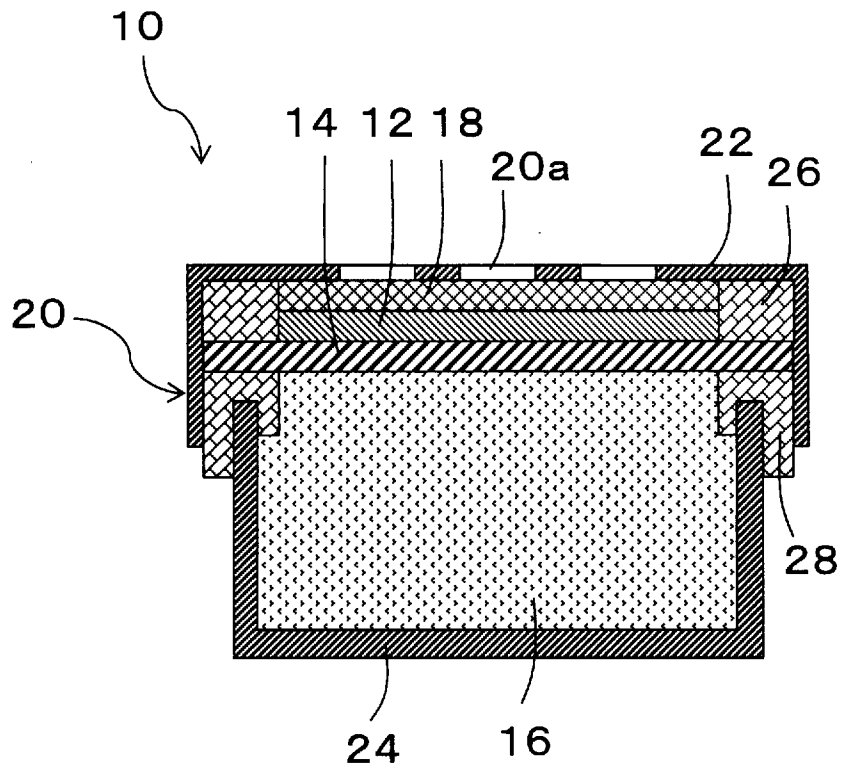
請求の範囲

- [請求項1] 正極としての空気極と、
前記空気極の一面側に密着して設けられる、水酸化物イオン伝導性の無機固体電解質体と、
前記無機固体電解質体の前記空気極と反対側に設けられる、亜鉛又は亜鉛合金を含んでなる金属負極と、
前記金属負極が浸漬され、前記無機固体電解質体によって前記空気極と隔離されてなる電解液と
を備えた、亜鉛空気二次電池。
- [請求項2] 前記無機固体電解質体が90%以上の相対密度を有する、請求項1に記載の亜鉛空気二次電池。
- [請求項3] 前記無機固体電解質体が水熱固化法によって緻密化されたものである、請求項1又は2に記載の亜鉛空気二次電池。
- [請求項4] 前記無機固体電解質体が二酸化炭素を通さないものである、請求項1～3のいずれか一項に記載の亜鉛空気二次電池。
- [請求項5] 前記無機固体電解質体が、一般式：

$$M^{2+}_{1-x}M^{3+x}(OH)_2A^{n-}_{x/n} \cdot mH_2O$$
(式中、 M^{2+} は2価の陽イオンであり、 M^{3+} は3価の陽イオンであり、 A^{n-} はn価の陰イオンであり、nは1以上の整数、xは0.1～0.4である)
の基本組成を有する層状複水酸化物からなる、請求項1～4のいずれか一項に記載の亜鉛空気二次電池。
- [請求項6] M^{2+} が Mg^{2+} であり、 M^{3+} が Al^{3+} であり、 A^{n-} が CO_3^{2-} である、請求項5に記載の亜鉛空気二次電池。
- [請求項7] 前記無機固体電解質体が板状に形成されてなる、請求項1～6のいずれか一項に記載の亜鉛空気二次電池。
- [請求項8] 前記金属負極が亜鉛又は亜鉛合金の粒子で構成される、請求項1～7のいずれか一項に記載の亜鉛空気二次電池。

- [請求項9] 前記電解液がアルカリ金属水酸化物水溶液である、請求項1～8のいずれか一項に記載の亜鉛空気二次電池。
- [請求項10] 前記空気極が、酸化還元触媒機能を有する触媒が担持された多孔質炭素材料である、請求項1～9のいずれか一項に記載の亜鉛空気二次電池。
- [請求項11] 前記空気極が、酸化還元触媒機能を有する無機酸化物微粒子で構成された多孔質材料であり、該多孔質材料の一面側に前記無機固体電解質体が膜状に形成されてなる、請求項1～6、8及び9のいずれか一項に記載の亜鉛空気二次電池。
- [請求項12] 前記空気極を外部空気と接触可能にするための空気孔を有し、かつ、前記空気極、前記無機固体電解質体、前記金属負極及び前記電解液を収容する電池容器をさらに備えた、請求項1～11のいずれか一項に記載の亜鉛空気二次電池。
- [請求項13] 前記電池容器が、
前記空気孔を有し、かつ、少なくとも前記空気極を収容する正極容器と、
前記正極容器に嵌合され、少なくとも前記金属負極及び前記電解液を収容する負極容器と
から構成される、請求項12に記載の亜鉛空気二次電池。
- [請求項14] 前記正極容器及び前記負極容器がガスケットを介して嵌合されてなる、請求項13に記載の亜鉛空気二次電池。
- [請求項15] 前記電池容器と前記空気極との間に、通気性を有する集電体をさらに備えた、請求項12～14のいずれか一項に記載の亜鉛空気二次電池。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/074578

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M12/08 (2006.01) i, H01M2/02 (2006.01) i

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)

H01M12/08, H01M2/02

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2009-016090 A (Nippon Kodoshi Corp.), 22 January 2009 (22.01.2009), paragraphs [0001], [0019], [0055] to [0059] & US 2009/0068531 A1 & DE 102008030659 A & CA 2636653 A & CN 101337999 A & CA 2636653 A1	1 2-15
Y	JP 5-007858 A (Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corp.), 19 January 1993 (19.01.1993), paragraph [0008] (Family: none)	2-4, 7-15
Y	WO 2010/109670 A1 (Sumitomo Corp.), 30 September 2010 (30.09.2010), entire text (Family: none)	5-15

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 application or patent 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

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
07 December, 2012 (07.12.12)

Date of mailing of the international search report
18 December, 2012 (18.12.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M12/08(2006.01)i, H01M2/02(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M12/08, H01M2/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2012年
日本国実用新案登録公報	1996-2012年
日本国登録実用新案公報	1994-2012年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2009-016090 A (ニッポン高度紙工業株式会社) 2009.01.22, 【0001】, 【0019】, 【0055】 ~ 【0059】	1
Y	& US 2009/0068531 A1 & DE 102008030659 A & CA 2636653 A & CN 101337999 A & CA 2636653 A1	2-15
Y	JP 5-007858 A (動力炉・核燃料開発事業団) 1993.01.19, 【0008】 (ファミリーなし)	2-4, 7-15

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
07.12.2012

国際調査報告の発送日
18.12.2012

国際調査機関の名称及びあて先
 日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)	4 X	9 4 5 5
森井 隆信		
電話番号 03-3581-1101 内線 3477		

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2010/109670 A1 (Sumitomo Corporation) 2010.09.30, 全文 (ファミリーなし)	5-15