

(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2017-228367

(P2017-228367A)

(43) 公開日 平成29年12月28日(2017.12.28)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 12/06 (2006.01)	HO 1 M 12/06 F	4 G 1 6 9
HO 1 M 4/90 (2006.01)	HO 1 M 4/90 X	5 H 0 1 8
HO 1 M 4/86 (2006.01)	HO 1 M 4/86 M	5 H 0 3 2
BO 1 J 23/34 (2006.01)	HO 1 M 4/86 H	
	HO 1 M 4/86 B	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2016-121870 (P2016-121870)	(71) 出願人	000005382 古河電池株式会社 神奈川県横浜市保土ヶ谷区星川2丁目4番1号
(22) 出願日	平成28年6月20日 (2016.6.20)	(71) 出願人	504203572 国立大学法人茨城大学 茨城県水戸市文京二丁目1番1号
		(74) 代理人	110001081 特許業務法人クシプチ国際特許事務所
		(72) 発明者	柳下 浩平 福島県いわき市常磐下船尾町杭出作23-6 古河電池株式会社いわき事業所内
		(72) 発明者	阿部 英俊 福島県いわき市常磐下船尾町杭出作23-6 古河電池株式会社いわき事業所内 最終頁に続く

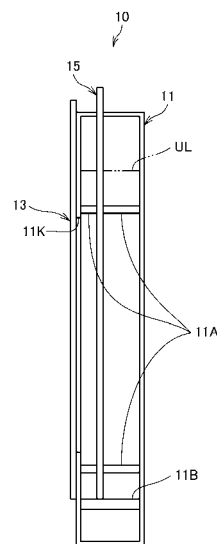
(54) 【発明の名称】 触媒シート、及び空気極

(57) 【要約】

【課題】 触媒に二酸化マンガンをを用いた構成で電池性能の向上を図り易くする。

【解決手段】 空気極 1 3 に使用される触媒シートは、結晶構造が異なる 2 種類以上の二酸化マンガンを含み、これら二酸化マンガンの全添加量が触媒シート全体重量に対し 1 0 m a s s % ~ 4 0 m a s s % の範囲内である。

【選択図】 図 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

電池の電極に用いられ、導電材と撥水性を有する材料と二酸化マンガンを含有する触媒シートにおいて、

前記二酸化マンガンは、結晶構造が異なる 2 種類以上の二酸化マンガンを含み、前記二酸化マンガンの全添加量が触媒シート全体重量に対し 10 mass % ~ 40 mass % の範囲内であることを特徴とする触媒シート。

【請求項 2】

前記二酸化マンガンは、型、型、型、型、及び R 型の少なくともいずれか 2 種類以上であることを特徴とする請求項 1 に記載の触媒シート。

10

【請求項 3】

前記二酸化マンガンは、少なくとも 型を含む組み合わせであることを特徴とする請求項 2 に記載の触媒シート。

【請求項 4】

前記二酸化マンガンは、型を他の型と同量、若しくは一番多く添加することを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか一項に記載の触媒シート。

【請求項 5】

集電体と、前記集電体に装着され、導電材と撥水性を有する材料と二酸化マンガンを含有する触媒シートとを備える空気極において、

前記二酸化マンガンは、結晶構造が異なる 2 種類以上の二酸化マンガンを含み、前記二酸化マンガンの全添加量が触媒シート全体重量に対し 10 mass % ~ 40 mass % の範囲内であることを特徴とする空気極。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、導電材と二酸化マンガンを含有する触媒シート、及び空気極に関する。

【背景技術】

【0002】

従来から金属空気電池などの空気極用酸素還元触媒として種々のものが検討されており、触媒物質として貴金属、金属、或いはその酸化物などを用いるものがある。特に金属空気一次電池は、空気極の再生使用が困難なことから、高価な材料の使用は求められない。そこで、比較的安価な触媒材料としてマンガン系触媒を用いたものがある。

30

マンガン系触媒を用いた空気極には、型の二酸化マンガン、及び型の二酸化マンガンを含有し、これら二酸化マンガンの合計重量に対する型の二酸化マンガンの割合を 10 重量%以下にしたものがある（例えば特許文献 1 参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特許第 5 3 7 3 9 6 6 号公報

【発明の概要】

40

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

この種の電池は、更なる性能向上が求められる。

そこで、本発明の目的は、触媒に二酸化マンガンをを用いた構成で電池性能の向上を図り易くすることにある。

【課題を解決するための手段】

【0005】

上記目的を達成するために、本発明は、電池の電極に用いられ、導電材と撥水性を有する材料と二酸化マンガンを含有する触媒シートにおいて、前記二酸化マンガンは、結晶構造が異なる 2 種類以上の二酸化マンガンを含み、前記二酸化マンガンの全添加量が触媒

50

シート全体重量に対し10mass%～40mass%の範囲内であることを特徴とする。

【0006】

上記構成において、前記二酸化マンガンは、型、型、型、型、及びR型の少なくともいずれか2種類以上でも良い。

【0007】

また、上記構成において、前記二酸化マンガンは、少なくとも型を含む組み合わせでも良い。この場合、前記二酸化マンガンは、型を他の型と同量、若しくは一番多く添加しても良い。

【0008】

また、上記構成において、集電体と、前記集電体に装着され、導電材と撥水性を有する材料と二酸化マンガンとを含有する触媒シートとを備える空気極において、前記二酸化マンガンは、結晶構造が異なる2種類以上の二酸化マンガンを含み、前記二酸化マンガンの全添加量が触媒シート全体重量に対し10mass%～40mass%の範囲内であることを特徴とする。

【発明の効果】

【0009】

本発明では、触媒シートが含有する二酸化マンガンは、結晶構造が異なる2種類以上の二酸化マンガンを含み、前記二酸化マンガンの全添加量が触媒シート全体重量に対し10mass%～40mass%の範囲内であるので、資源(二酸化マンガン)の節約を図りつつ電池性能の向上を図り易くなる。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】空気電池の断面構造を模式的に示した図である。

【図2】評価試験に用いる空気電池を示した図である。

【図3】比較例1～4の電圧-電流密度特性を示した図である。

【図4】比較例1～4の電圧-容量特性を示した図である。

【図5】実施例1～3及び比較例4の電圧-電流密度特性を示した図である。

【図6】実施例1～3及び比較例4の電圧-容量特性を示した図である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下、本発明の一実施の形態について説明する。

本発明の実施形態に係る触媒シートは、空気電池の空気極に用いられる。

図1は空気電池の断面構造を模式的に示した図である。

空気電池10は、樹脂製のプラスチックケースで形成された外装体11を備え、この外装体11に、一对の電極を構成する空気極13と金属極15とが間隔を空けて対向配置される。この空気電池10は、外装体11内に電解液が注液されることによって、空気極13が正極として作用し、金属極15が負極として作用する一次電池である。図1中、符号ULは電解液の液面を示している。

外装体11は、中空の箱形状に形成され、この外装体の最も大きい面を構成する前面には、矩形の開口部11Kが設けられる。空気極13は、この開口部22Kを覆うように外装体11に装着される。また、金属極15は、外装体11の上面に形成された金属極挿入口より挿入され、外装体11の内部に形成された狭持部材11Aと支持部材11Bとによって固定される。

【0012】

なお、外装体11を、紙を含有するシート材とし、前記シート材には、基材を構成する紙の表面にフィルムを設けたシート材を用いることも可能である。前記シート材には、熱融着性樹脂(例えば、ポリエチレン(PE))で少なくとも内面がラミネート加工された紙、つまり、ラミネート紙を用いることが可能である。

【0013】

10

20

30

40

50

空気極 13 は、集電体と、酸素還元触媒層を構成する触媒シートとを備え、接着などで外装体 11 に固定される。空気極 13 は、外部の空気を外装体 11 内に通気可能にする通気性、及び電解液を漏らさない非透液性を有している。

金属極 15 は、空気極 13 と対向するように外装体 11 内に支持される。この金属極 15 を支持する構造は、前記するように外装体 11 内に配置した挟持部材 11A と支持部材 11B とで固定しても良いし、また、別途形成される外装体 11 の蓋部で金属極 15 を支持するなど、様々な支持構造を適用可能である。

【0014】

金属極 15 は、マグネシウム合金製の板材で形成され、空気極 13 と平行に配置される。電解液には、塩化ナトリウム水溶液が使用される。つまり、本実施形態の空気電池 10 はマグネシウム空気電池（金属空気電池）である。

マグネシウム空気電池は、電解液に海水を用いたり、水道水に塩を混合した液体を用いたりすることができるので、電解液の調達が容易である。なお、外装体 11 の内部に、電解質である塩化ナトリウムを収容した袋体を予め配置し、水道水などの水を注入するだけで発電するように構成しても良い。

金属極 15 は、マグネシウム合金に限定されず、亜鉛、鉄、アルミニウムなどの金属、又はその合金を用いても良い。金属極 15 に亜鉛を用いた場合、電解液に水酸化カリウム水溶液を用いれば良く、金属極 15 に鉄を用いた場合、電解液にアルカリ系水溶液を用いれば良い。また、金属極 15 にアルミニウムを用いた場合、水酸化ナトリウム又は水酸化カリウムを含む電解液を用いれば良い。

【0015】

空気極 13 について説明する。

空気極 13 の集電体は、矩形状の銅メッシュ（銅の網状体）である。なお、銅メッシュに限定されず、銅以外の金属を用いた金属メッシュなどの銅メッシュ以外の多孔構造を有する多孔質集電体を広く適用可能である。

触媒シートは、少なくとも導電材（導電性材料）とマンガン触媒とを含有するシートである。この触媒シートは、導電材と、撥水性を有する材料と、マンガン触媒と、水とを混合して所定粘度の電材料スラリーを得、ローラープレス機を用いて所定厚さのシートにした後、所定時間、所定温度で乾燥、焼成させて形成される。この触媒シートは、所定サイズのシートに裁断された後、銅メッシュの両面に圧迫（プレス）して銅メッシュと一体化される。

【0016】

導電材は、ケッチェンブラック（KB）などのカーボンブラック、カーボンウイスキー、グラファイト、グラファイトウイスキー、活性炭、カーボンナノチューブ、カーボンナノワイヤー、カーボンナノホーンなどの炭素材料、銅やアルミニウムなどの金属材料、又はポリフェニレン誘導体などの有機導電性材料のいずれかである。

撥水性を有する材料は、酸素を透過させ、水分の透過を抑制する材料であり、具体的には、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE、テフロン（登録商標）とも言う）などのフッ素系樹脂、又は、ポリエチレン（PE）やポリプロピレン（PP）などのポリオレフィン系樹脂などを使用することができる。

【0017】

1.（実施例）

次に、実施例及び比較例を説明する。なお、実施例は以下のものに限定されるものではない。

発明者等は、結晶構造の異なる複数種類の二酸化マンガン（ MnO_2 ）をそれぞれ作製し、これらを異なる添加割合で電極材料（KB、PTFE）と混練して複数種類の触媒シートを作製した。そして、これら触媒シート毎に空気極 13 を作製した。

各実施例の添加割合、及び添加量は表 1 に示す。表 1 には、比較例も示す。

【0018】

10

20

30

40

【表 1】

	添加割合	添加量 [mass%]
実施例1	$\alpha : \beta = 1 : 1$	20
実施例2	$\alpha : \beta = 3 : 7$	20
実施例3	$\alpha : \beta = 7 : 3$	20
比較例1	α (100%)	20
比較例2	β (100%)	20
比較例3	γ (100%)	30
比較例4	金属触媒なし	0

10

【0019】

表 1 に示すように、実施例 1 ~ 3 は、二酸化マンガンの添加量を、触媒シート全体重量に対し 20 mass% (質量パーセント濃度 (%)) に揃えた条件で、型 A の二酸化マンガンと型 B の二酸化マンガンの混合比を異ならせた触媒シートを使用している。

具体的には、実施例 1 は、型 A と型 B の添加割合 (重量比) が 1 : 1 であり、実施例 2 は、型 A と型 B の添加割合 (重量比) が 3 : 7 であり、実施例 3 は、型 A と型 B の添加割合 (重量比) が 7 : 3 である。

比較例 1 は、触媒シート全体重量に対し型 A の二酸化マンガンのみ 20 mass% 添加した触媒シートを使用している。比較例 2 は、触媒シート全体重量に対し型 B の二酸化マンガンのみ 20 mass% 添加した触媒シートを使用している。また、比較例 3 は、触媒シート全体重量に対し型 A の二酸化マンガンのみ 30 mass% 添加した触媒シートを使用している。また、比較例 4 は、金属触媒である二酸化マンガンを添加しない触媒シートを使用している。

【0020】

2. (作製方法)

触媒シートの作製方法は次の通りである。

1) 混練用の容器に、KB 2.64 g、二酸化マンガン触媒 0.66 g を入れ、混練装置を用いて、2000 rpm で 1 min 回転させる。

2) 混練装置から容器を取り出し、容器内に、水 33 g、PTFE 3.67 g を加える。

3) 混練装置を用いて、2000 rpm で 3 min 回転させる。

4) 混練装置から容器を取り出し、容器内の材料を、薬匙を用いてかき混ぜ、ほぐす。

5) 上記 3、4 の混合工程を多数回 (例えば 10 回) 繰り返す。

6) 上記 5 により得られた電極材料を、ロールプレス機を用いて、所定のギャップ長 (0.8 mm) のローラーに通し、シート状にする (ロールプレス工程)。

7) 所定の温度条件 (270 °C) で所定時間 (30 分) の間、熱風乾燥する (乾燥工程)。

【0021】

空気極 13 の作製方法は次の通りである。

8) 乾燥後の触媒シートを、所定のサイズ (一辺が 40 mm の正方形形状) に切断 (サイジング) する (サイジング工程)。

9) 銅メッシュを触媒シートで挟み込み、ロールプレス機を用いて所定のギャップ長 (0.85 mm) のローラーに通し、銅メッシュの両面に触媒シートを圧着する。

【0022】

3. (評価試験)

30

40

50

次いで、上記実施例 1 ~ 3 及び比較例 1 ~ 3 の評価試験を行った。

図 2 は、評価試験に用いる空気電池 10 を示した図である。

空気極 13 で覆われる開口部 11K は、一辺が 30 mm の正方形形状である。つまり、空気極 13 として機能する面積（反応面積）は、30 mm × 30 mm（900 平方 mm）である。金属極 15 は、マグネシウム合金であり、電解液は、塩分濃度が 10 % の塩化ナトリウム水溶液である。なお、空気極 13 と金属極 15 の上端には分極試験、容量試験のための測定用端子 16 を設けた。

【0023】

評価試験として、次の試験を行った。

3.1（分極試験）

放電の電流値を、0.05 A, 0.1 A, 0.15 A, 0.2 A, 0.25 A, 0.3 A, 0.4 A, 0.5 A に変化させた時の電圧値を測定し、測定値から I（電流）- V（電圧）特性を作成し、分極評価を行った。

3.2（容量試験）

分極試験後、定電流（0.3 A）で連続放電を行い、測定結果から容量特性を作成し、容量評価を行った。

【0024】

図 3 は比較例 1 ~ 4 の電圧 - 電流密度特性を示し、図 4 は比較例 1 ~ 4 の電圧 - 容量特性を示している。

図 3 に示すように、二酸化マンガンを添加した比較例 1 ~ 3 は、二酸化マンガンを添加しない比較例 4 に比べ、分極が低く、電圧が高い傾向を示した。

型の二酸化マンガンを添加した比較例 1 と、型の二酸化マンガンを添加した比較例 2 とを比較すると、比較例 1 の方が、分極が低く、電圧が高い傾向を示した。図 4 に示す容量試験の結果からも、比較例 1 は比較例 2 と比べて電圧が高い傾向を示した。

【0025】

型の二酸化マンガンを添加した比較例 3 は、図 3 及び図 4 に示すように、分極が低く、電圧及び容量が高い傾向を示した。

比較例 3 は、他の比較例 1 ~ 3 と比べて二酸化マンガンの添加量が 10 % 多いため、添加量の増大が性能向上に寄与したことを示す。これらにより、発明者等が検討したところ、電池性能向上の観点から相対的に有利なものは型であり、次に型であり、次に型であった。

【0026】

図 5 は実施例 1 ~ 3 及び比較例 4 の電圧 - 電流密度特性を示し、図 6 は実施例 1 ~ 3 及び比較例 4 の電圧 - 容量特性を示す。

図 5 に示すように、複数種類の二酸化マンガンを混合した実施例 1 ~ 3 のいずれも、二酸化マンガンを添加しない比較例 4 に比べ、分極が低く、電圧が高い傾向を示した。

また、実施例 1 ~ 3 の電圧 - 電流密度特性は、型の添加割合が多いほど分極が高い傾向を示した。図 5 に示す容量試験の結果からも、型の添加割合が多いほど電圧が高い傾向を示した。さらに、図 6 に示すように、複数種類の二酸化マンガンを混合した実施例 1 ~ 3 は、電圧の降下が少ない傾向であり、容量も比較例 1 ~ 3 と比較して遜色がなかった。

【0027】

比較例との対比では、型の添加割合が最も多い実施例 3 が、型のみと比較例 1 と同様の高い電圧が得られ、他の実施例 1、2 でも、型のみと比較例 2 と遜色のない高い電圧が得られた。また、実施例 1 ~ 3 は、容量試験においても同様の傾向で高い電圧が得られた。発明者等は、型と型とを添加する構成で放電時の電圧を維持し、且つ、容量の増加が可能であることを確認しており、特に型の添加割合を多くすることで、高い電圧の維持が可能であることを確認した。

なお、発明者等は、型と型の二酸化マンガンを SEM 観察し、いずれも針状結晶であることを確認している。粒径は 1 μm ~ 30 μm であり、型は型に比べファイバー

10

20

30

40

50

径が細いことがわかった。このファイバー径が酸素還元反応に寄与しているのではないかと考える。

【0028】

さらに、発明者等は、型、型及び型のうちの2種類以上の二酸化マンガンの全添加量を10mass%に下げても、二酸化マンガンの金属触媒を添加しない比較例4と比べて優れた電池性能（放電時の電圧維持、容量の増加）が得られることを確認している。

また、型、型及び型のうちの2種類以上の二酸化マンガンの全添加量を増やすことで、電池性能（放電時の電圧維持、容量の増加など）をより向上させることができる。また、2種類以上の二酸化マンガンの全添加量を10mass%～40mass%の範囲内にすることで、二酸化マンガンの使用量を抑えつつ、電池性能（放電時の電圧維持、容量の増加など）の向上が可能である。

二酸化マンガンの使用量を抑えることで、資源の節約が可能であり、また、二酸化マンガンの使用量の増大による他の電極材料（導電材など）の減少による性能低下を抑えることが可能である。

【0029】

以上説明したように、空気極13に使用される触媒シートは、結晶構造が異なる2種類以上の二酸化マンガンを含み、これら二酸化マンガンの全添加量が触媒シート全体重量に対し10mass%～40mass%の範囲内にされるので、資源（二酸化マンガンの）節約を図りつつ電池性能の向上を図り易くなる。また、型、型及び型の二酸化マン

ガンの添加割合を適宜に変えることで、電池特性の調整が可能である。
例えば、高い電圧を得たい場合は、型の添加割合を多くする方法、及び、市場から得やすい結晶構造（例えば型）の二酸化マンガンの添加割合を多くする方法等を任意に選択すれば良い。

【0030】

また、触媒シートに含有する二酸化マンガンの組み合わせとして、型と型の組み合わせを例に記載したが、これに限らない。例えば、型と型の組み合わせ、型と型の組み合わせ、或いは、型、型及び型の3種類の組み合わせでも良い。この場合、二酸化マンガンは、少なくとも型を含む組み合わせが好ましく、二酸化マンガンは、型を他の型と同量、若しくは一番多く添加することがより好ましい。

さらに、触媒シートに含有する二酸化マンガンは、型、型及び型に限定されず、他の結晶構造の二酸化マンガンでも良い。例えば、型、R型の二酸化マンガンでも良い。

【0031】

本発明は上述の実施形態に限定されるものではなく、本発明の技術思想に基づいて各種の変形、及び変更が可能である。

例えば、上述の実施形態の触媒シートは、様々な空気電池の空気極13に用いる触媒シートに適用することができる。また、空気電池以外の電池の極板に、上記触媒シートを適用しても良い。

【符号の説明】

【0032】

- 10 空気電池
- 11 外装体
- 11A 狭持部材
- 11B 支持部材
- 11K 開口部
- 13 空気極
- 15 金属極
- 16 測定用端子

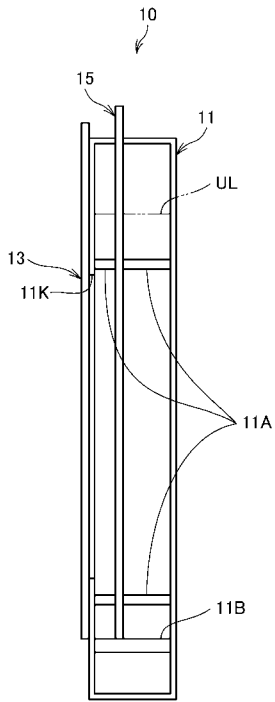
10

20

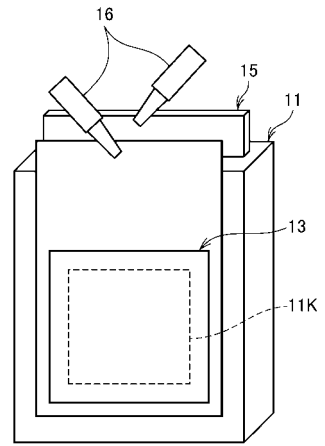
30

40

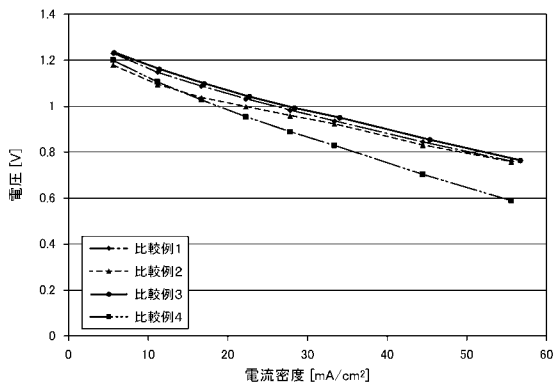
【 図 1 】



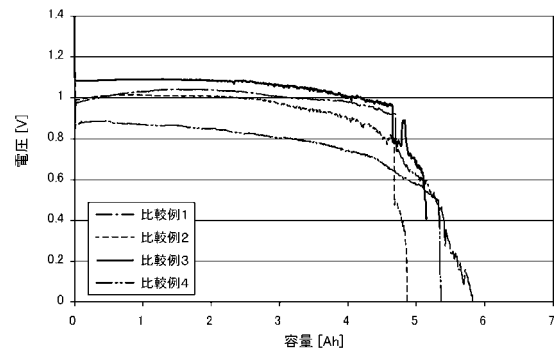
【 図 2 】



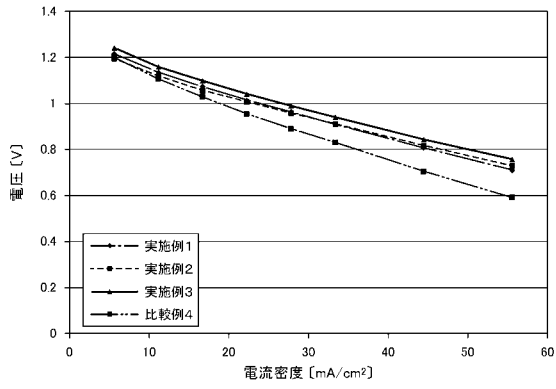
【 図 3 】



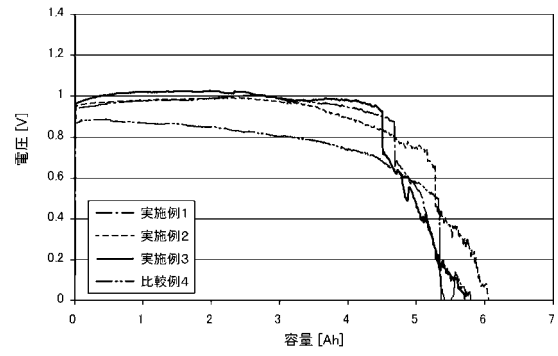
【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
B 0 1 J 23/34 M

(72)発明者 松山 龍次
福島県いわき市常磐下船尾町杭出作 2 3 - 6 古河電池株式会社いわき事業所内

(72)発明者 小出 彩乃
福島県いわき市常磐下船尾町杭出作 2 3 - 6 古河電池株式会社いわき事業所内

(72)発明者 鶴野 美佳
茨城県日立市中成沢町四丁目 1 2 番 1 号 国立大学法人茨城大学 工学部内

Fターム(参考) 4G169 AA03 AA11 BA08B BB04A BB04B BC62A BC62B CC40 EA07 EC22X
FC08
5H018 AA10 AS03 BB03 BB11 DD03 EE02 EE06 EE07 EE08 EE12
HH05
5H032 AA02 AS01 AS11 CC11 EE15 HH01