

(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2017-4934

(P2017-4934A)

(43) 公開日 平成29年1月5日(2017.1.5)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 6/12 (2006.01)	HO 1 M 6/12 Z	5 H O 2 4
HO 1 M 4/06 (2006.01)	HO 1 M 4/06 E	5 H O 5 0
HO 1 M 4/48 (2010.01)	HO 1 M 4/48	
HO 1 M 4/46 (2006.01)	HO 1 M 4/46	
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/62 Z	
審査請求 未請求 請求項の数 12 O L 外国語出願 (全 9 頁)		

(21) 出願番号 特願2016-88784 (P2016-88784)
 (22) 出願日 平成28年4月27日 (2016. 4. 27)
 (31) 優先権主張番号 ES P201530580
 (32) 優先日 平成27年4月29日 (2015. 4. 29)
 (33) 優先権主張国 スペイン (ES)

(71) 出願人 516126931
 アルブフェラ エナジー ストレージ, エ
 ス. エル.
 ALBUFERA ENERGY STO
 RAGE, S. L.
 スペイン国, マドリッド マドリッド 7
 _28049, パルケ シエンティフィコ
 デ マドリッド カンプス デ カント
 ブランコ C/ファラデー
 (74) 代理人 110000051
 特許業務法人共生国際特許事務所

最終頁に続く

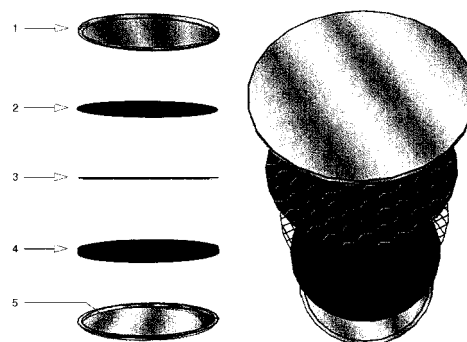
(54) 【発明の名称】 アルミニウム-マンガン電気化学セル

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】高い電位差又は高い比エネルギー等、他のパラメータを犠牲にせずに、電池の腐食を抑止する溶液を有する電気化学セルの提供。

【解決手段】負電極材料として、Mg、Zn、Sn、及びGaから選択される少なくとも一つの金属を含むAl合金を含む負電極2と、物理的セパレータ3を介して物理的に分離された、Mnを含む正電極4を含む、正及び負の電極24が電気的に中性のpHの電解液を介して接続されている電気化学セル。電解液は、少なくとも一つのNaClの水溶液からなり、ZnO、NaF、及びクエン酸Naから選択される一つ以上の追加の添加剤を含み、好ましくは、補聴器のボタン電池として使用できる電気化学セル。正電極24がマンガン酸化物、炭素質材料及び1つ以上の結合添加剤の混合物からなり、負電極が炭素質材料の表面で覆われていることが好ましい電気化学セル。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

正電極材料としてマンガンを含む少なくとも 1 つの正電極と、物理的に分離された、負電極材料としてアルミニウム合金を含む少なくとも 1 つの負電極と、を含み、前記正及び負の電極が電氣的に中性 pH の電解液によって接続されていることを特徴とする電気化学セル。

【請求項 2】

正電極がマンガン酸化物、炭素質材料、及び少なくとも 1 つの結合添加剤の混合物を含む、ことを特徴とする請求項 1 に記載の電気化学セル。

【請求項 3】

混合物中のマンガン酸化物の割合は、重量として 20 から 80 % の間である、ことを特徴とする請求項 2 に記載の電気化学セル。

【請求項 4】

混合物中の炭素質材料の割合は、重量として 20 から 80 % の間である、ことを特徴とする請求項 2 又は 3 に記載の電気化学セル。

【請求項 5】

混合物中の結合添加剤の割合は、重量として 1 から 20 % の間である、ことを特徴とする請求項 2 乃至 4 の何れかに記載の電気化学セル。

【請求項 6】

アルミニウム合金は、合金元素としてマグネシウム、亜鉛、スズ、及びガリウムからなる群から選択される少なくとも一つの金属を含む、ことを特徴とする請求項 1 から 5 の何れかに記載の電気化学セル。

【請求項 7】

合金元素としての金属は重量として 5 % 未満の割合で存在する、ことを特徴とする請求項 6 に記載の電気化学セル。

【請求項 8】

負電極は、炭素質材料の表面で覆われている、ことを特徴とする請求項 1 から 7 の何れかに記載の電気化学セル。

【請求項 9】

炭素質材料は、グラフェンである、ことを特徴とする請求項 8 に記載の電気化学セル。

【請求項 10】

電解液は、少なくとも一つの塩化ナトリウム塩の水溶液からなる、ことを特徴とする請求項 1 から 9 の何れかに記載の電気化学セル。

【請求項 11】

水溶液は、酸化亜鉛、フッ化ナトリウム、及びクエン酸ナトリウムから選択される少なくとも一つの追加の添加剤を含む、ことを特徴とする請求項 10 に記載の電気化学セル。

【請求項 12】

補聴器のボタン電池として用いることを特徴とする請求項 1 から 11 の何れかに記載の電気化学セルの使用方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、電気エネルギーの貯蔵及び供給の分野に係り、具体的には、アルミニウム及びマンガンを用いた、新たな装置又は電気化学セルに関する。

【背景技術】**【0002】**

エネルギー貯蔵は、現在及び未来の都市の枠組みの中で電気システムの開発と密接に関連する因子である。現今の進歩する社会では、「スマートシティ」のコンセプトは革新的な都市設計の基本的な要素の一つとして確固として設立されつつあり、EU の「H o r i z

10

20

30

40

50

on 2020」の優先事項である。膨大な数の装置やセンサが集まり、様々なソースからの信号を交換するこの新しい都市の開発は、電気の貯蔵及び供給分野での要求を生み出す。その結果、ネットワークにおける柔軟性と安定性を達成し、それにより電力供給の質及び管理を容易にする目的に合わせて、エネルギー貯蔵を改善することが可能なインテリジェント・ネットワークを開発する必要がある。

【0003】

装置やセンサの数が多く、都市内でこれらの場所が多岐にわたると、主電源の供給がしばしば困難になり、又は設置にコストがかかる可能性がある。その結果、一次又は二次電池は、しばしばこれらの装置に電力を供給するために使用される。二次電池のコストが高く再充電が不便なため、電池切れのときだけ交換が必要となる一次電池の選択が好まれる。

10

この点において、装置やセンサは、その電力消費を削減すると、電池の交換が長期間にわたって引き延ばされ、高い独立性が可能になる。しかし、アルカリ、亜鉛 - 空気、又はリチウム一次電池などの、現在販売中の一次電気化学電池は、エネルギー必要量、重量 / 容量、又は価格の面で一定の制約がある。その結果、重量及び容量の要件の改善や装置のメンテナンス頻度の低減を可能にするため、比エネルギー容量を改良する電池を開発する必要がある。

【0004】

この研究の枠組みの中で、金属 - 空気電池は、現在、電気自動車及び電源網上の様々な用途に使用されているリチウムイオン電池より多くのエネルギーを貯蔵できる可能性を実証した。金属 - 空気電池においては、金属（例えば、亜鉛、アルミニウム、リチウムなど）は、電気を生成するために空気中の酸素と反応する。

20

【0005】

使用される材料にもよるが、金属 - 空気電池は更に、太陽光発電及び自動車動力用として最も多く使用されている、現在最も安い二次電池である鉛電池より安価になり得る。

【0006】

再充電不可能な金属 - 空気電池は、（例えばしばしば補聴器に使用されるなど）長期間商業的に使用されてきたが、それらは電氣的に再充電することが難しいという問題を呈する。この点について、金属 - 空気電池を繰り返し再充電するために、酸素を抽出し、金属元素を再生する必要がある。しかし、再生した金属が形成し易い構造が結果として、プロセスの酸化還元反応の可逆性を困難にするという、特定の問題を呈する。

30

【0007】

一方、長期間動作可能な空気電極（電池と外部の間の相互作用点）を作成することも困難である。既存の製品例は、使い捨て電池としては正常に動作するが、長期作動のために意図された二次電池用としての製品例は存在しない。

【0008】

何れにしても、水性電解液（aqueous electrolyte）の充電は、様々な理由から不可能であり、電解液を有機化合物又はイオン液体で置換する必要性が生じる。

【0009】

それにも拘らず、従来のリチウム - イオン、亜鉛 - 空気、又は最近のアルミニウム - 空気よりも4倍多いエネルギーを有することが示されているリチウム - 空気電池に基づく、この技術に関連する多数の発明が存在する。

40

【0010】

例えば、国際特許公開公報WO 2004082060には、少なくとも塩化アルミニウム及び塩化カルシウムを含み、空気中の湿気を吸収できる電解液と、正電極の活物質として酸素を保持し送達するように設計された、空気を貯蔵するための構造を含む大容量の空気電池が記載されている。負電極の活物質として、アルミニウム又はアルミニウム合金の何れかが使用される。

【0011】

50

米国特許公開公報 US 2010285375 には、低温のイオン液体を電解液として用いる金属 - 空気電気化学セルが記載されている。

【0012】

米国特許公開公報 US 2009053594 には、多孔質炭素構造を有する空気極を含み、添加剤としてリチウムとアルキレンカーボネート塩を含む、非水性有機溶液電解液を含む空気電池が記載されている。

【0013】

国際特許公開公報 WO 2011061728 には、酸素と非水性電解液を分離するため、正極として空気、負極としてシリコンを含む空気電池が記載されている。

【0014】

最後に、米国特許公開公報 US 2015093659 には、アルミニウム又はアルミニウム合金電極と、 $AlCl_3$ 及び塩素化脂肪族窒素誘導体のサイクル（環状化合物）又はヘテロサイクル（ヘテロ環状化合物）の混合物と、を含有する非水性電解液とを含む、電気エネルギーを生成及び／又は蓄積できる電気化学セルが記載されている。

【0015】

これらの技術の中で、アルミニウムは、エネルギー貯蔵の分野で非常に魅力的な素材であり、本発明はアルミニウム - 空気電池の分野に含まれる。これは、アルミニウムが、非常に入手し易い金属であって、また、同じ族の他のシステム（元素）と比較した場合、リチウム（ 3.86 Ah/g ）と同等の高い重量当たりエネルギー密度（約 3 Ah/g ）を持つ、という事実によるものである。また、その体積当たりエネルギー密度（ 8.04 Ah/cm^3 ）はリチウムに比べて4倍であり、ニッケル電極を用いたアルカリ電池と同等の、セル当たりの電圧を提供する。

【0016】

それにも拘らず、この技術の欠点であり、現在商業的に成功していない理由の一つは、アルカリ性電解液中のアルミニウムの自己腐食である。この腐食の結果、活物質（ Al ）が失われ水素が自然発生する。その結果、この腐食による制御不能なエネルギー損失、及び電池の駆動時間の相応する減少をもたらす。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0017】

本発明の目的は、高い電位差又は高い比エネルギーなど、他のパラメータを犠牲にすることなく、電池（電気化学セル）の腐食を抑止する溶液を有する電気化学セル提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0018】

本発明に係る電気化学セルは、負電極材料としてアルミニウム合金を含む負電極から、物理的セパレータ（好ましくは、セル内部の塩分環境をサポートできる少なくとも1つのプラスチックポリマ材料からなるシートで構成される）を介して物理的に分離された正電極材料としてマンガンを含む正電極を備え、ここで、前記正及び負の電極は、両電極間（正と負）に中性 pH の電解液イオン伝導体によって電氣的に接続されることを特徴とする。

【発明の効果】

【0019】

この構成によれば、両電極が浸される電解液は、中性であるので電極、特に負電極を腐食することなく所望の電気化学反応が起こり得るように、イオンの通過を可能にする。

【図面の簡単な説明】

【0020】

【図1】は、本発明に係る電気化学セルの、特定の実施形態を示す。

【発明を実施するための形態】

【0021】

10

20

30

40

50

好ましい実施形態では、電気化学セルは、その内部にセルの構成要素の全てを収容する枠によって囲われている。この枠は、好ましくは金属及び／又はプラスチックから構成され、全体としてユニットの十分な機械的堅牢性、外部負荷との電氣的接続性（正極と負極）、及び、システムの的確な密封性と短絡又は制御されない操作の際の過剰な内部圧力に対する安全機構性とを確保するための、様々なセル構成要素間の対応する結合を提供するのに役立つ。

【 0 0 2 2 】

この特許の目的のために、電気化学セルは、外部負荷に接続したとき装置の放電中に、安定して制御された電流を当初の化学形態が枯渇するまで作り出す素材を用いて製造される、エネルギー貯蔵装置、電池又は一次電池を意味すると理解される。本発明の目的である電気化学セルの形式は限定されるものではなく、言及する価値がある中で例えば、ボタン電池、円筒型電池又は角柱状電池として、様々な物理的様式をとることができる。

10

【 0 0 2 3 】

電池の正電極は、正電極に機械的堅牢性と電子伝導性を提供する、好ましくは鋼製のシート又はメッシュ状の基板から好ましくは構成される正電極に内部で接続される。さらに前記正電極は、マンガン酸化物、炭素質材料、及び少なくとも一つの結合添加剤の混合物で覆われており、その内、

マンガン酸化物は、好ましくは混合物の 20 から 80 重量 % の好適な割合を占め、ペロブスカイト及びスピネル型などであり、

炭素質材料は、混合物の 20 から 80 重量 % の好適な割合を占め、グラファイト型、若しくは、チューブ、繊維、又はグラフェン型のナノ材料から作られ、

20

結合添加剤は、混合物の 1 から 20 重量 % の好ましい割合を占め、製造工程中の取り扱いに便利ように混合物のプラスチック（塑性）特性を促進するため、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、カルボキシメチルセルロース（CMC）、又は、アラビアゴム（アカシアゴム）などからなる。

【 0 0 2 4 】

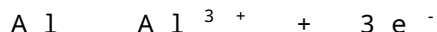
次に、電池の負電極は、好ましくは、シート状、若しくは、秩序型又は無秩序型のマイクロファイバ状の、アルミニウム合金の基板からなる負電極に内部で接続されている。合金の構成は、電気化学セルに対するパワー又はエネルギー要件に応じて可変である。好ましい実施形態では、合金元素として好ましくは重量の 5 % 以下の割合で、特に好ましくはマグネシウム（Mg）、亜鉛（Zn）、スズ（Sn）、又はガリウム（Ga）などの何れかから選択された金属を含む。

30

これらの合金の作用に際して、2つの特定の目的が顕著である。

第一の目的は、セルの酸化電位の増加であり、そのために例えば、Mg及びGaが使用される。

第二の目的は、アルミニウムの自己腐食による水素の発生の防止であり、そのために例えば、Zn及びSnが使用される。その結果、負電極での反応は、アルミニウムの酸化反応、



となる。

40

【 0 0 2 5 】

好ましい実施形態では、負電極は多孔質構造を持ち、電池の放電中に生成される化合物の表面クリーニング（付着防止）機構を介してアルミニウム表面の反応性を促進する、高多孔性グラフェン面、カーボンナノチューブ、又は他の炭素化合物の何れかで覆われる。

【 0 0 2 6 】

電池の正電極及び負電極は、電気化学的蓄電池のために必要な容量や電荷を保証するのに十分な数、サイズ及び重量のものであり得る。

【 0 0 2 7 】

二つの電極間を接続する電解液は、好ましい実施形態では、（好ましくは、電気化学セルが設計される用途に応じて 0.5 ~ 4 M の可変濃度で）少なくとも一つの塩化ナトリウ

50

ム塩の水溶液で構成され、該塩化ナトリウム水溶液は例えば酸化亜鉛、フッ化ナトリウム又はクエン酸ナトリウムなどの他の添加剤を含み得る。

これらの添加剤は、セルの放電効率を促進する、アルミニウム電極の表面を活性化する、水素の生成を予防する、及び／又は、セル要素の耐久性（即ち、寿命）を増加するのに適した添加剤からなり得る。好ましい実施形態では添加剤は、各々、溶液の５重量％以下の濃度を有する、酸化亜鉛、フッ化ナトリウム又はクエン酸ナトリウムからなり得る。この電解液は中性ｐＨを持ち、このタイプの装置を使用する用途のために十分な導電性を有している。

【００２８】

本発明の目的とする、この新しい電気化学セルは、一般に、体積当たりのエネルギー量の１００％の増加及び、デバイスの重量当たりのエネルギー量の２００％の増加を生み出して、より大きなエネルギー容量を創出できるという利点を提供する。一般的には、特定の要件に応じて広範囲に変更できる設計（重量／体積）により、相異なる様々な装置及びセンサのためのエネルギーを供給できるであろう。

このように、本発明において請求する電気化学セルは、高度な（電源に係る）独立性が求められる用途、及び電力の増加又は放電時間の短縮を必要とする用途の両方に利用できる。最も直接的な用途は、例えば、ボタン型電池としての使用を含む。

これらのボタン型電池は、体積及び重量を抑えた蓄電池で構成され、低電力要件及び限られたスペースでの用途向けに設計されている。このように、本発明の目的とする電池は、現在市場に出回っている亜鉛－空気に基づいたもの（例えば補聴器向けの使用として４－５日間の独立した寿命を持つ）と直接競争でき、より改善された性能レベルを提供するであろう（一般的には、継続して一週間以上の独立した寿命を増加させることが可能である）。

【００２９】

また、本発明において請求する電気化学セルは、再生可能なエネルギー源を使用する発電プラントにおいて、ネットワーク内のスマートコンポーネントとして使用され得る。

【実施例１】

【００３０】

図１は、アルミニウム－マンガン一次電池（電氣的に再充電可能ではない）に対応する本発明の、補聴器での使用に適した特定の実施形態を示す。この実施例は、ボタン型電池に適用した場合である。これは、好ましくは金属製の外装ケースは、平坦で円形状であることを意味する。

【００３１】

図１は、本発明の目的に係る電気化学セルの特定の実施形態の図を示し、次の構成要素を表わす。

- （１）電池の構成要素の全てを覆い、密閉する金属ケース１、
- （２）グラフェン又は他の炭素質材料の上部保護層を有するアルミニウム負極２、
- （３）物理的セパレータ（膜）３、
- （４）マンガン酸化物と炭素質材料の混合物からなる正極４、
- （５）集電体として機能し、その上に正極が支持されている金属製のメッシュ５。

更に、電池（電気化学セル）は図示していないが、以上の全ての構成要素を浸す、電池の内部に位置する中性電解液を含む。

電池の製造工程においては、前記構成要素は最初に、１０ｍｍの最大直径と０．２から０．５ｍｍの間の厚さを有する非常に薄い円板状に切断して形成される。これらはその後、図に見られるように、順次、連続してサンドイッチ状に配置され、電解液によって浸される。

【００３２】

最後に、外装ケース（となる金属ケース１、２）が閉じられ、圧着されて密封される。

【００３３】

電池は一度組み立てられると１．５Ｖ程度の電圧で、Ｃ１２０の電流の連続放電で、現

10

20

30

40

50

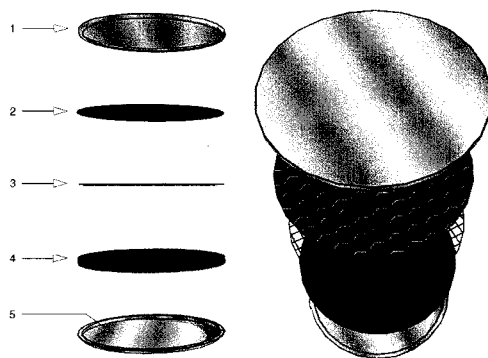
行の最大 4 から 5 日連続して利用可能なものとは対照的に、約 7 日間連続動作する。

【符号の説明】

【 0 0 3 4 】

- 1 金属ケース
- 2 負電極、負極
- 3 物理的セパレータ（膜）
- 4 正電極、正極
- 5 金属ケース

【 図 1 】



フロントページの続き

- (72)発明者 ロドリゲス・ソレール, パロマ
スペイン国, マドリッド マドリッド 7__2 8 0 4 9, パルケ スィエンティフィコ デ マド
リッド カンプス デ カントブランコ C / ファラデー, アルプフェラ エナジー ストレージ
, エス.エル.
- (72)発明者 シャコン・グアダリス, ホアキン・ホセ
スペイン国, マドリッド マドリッド 7__2 8 0 4 9, パルケ スィエンティフィコ デ マド
リッド カンプス デ カントブランコ C / ファラデー, アルプフェラ エナジー ストレージ
, エス.エル.
- (72)発明者 ファタス・ラホス, エンリケ
スペイン国, マドリッド マドリッド 7__2 8 0 4 9, パルケ スィエンティフィコ デ マド
リッド カンプス デ カントブランコ C / ファラデー, アルプフェラ エナジー ストレージ
, エス.エル.
- (72)発明者 オコン・エステバン, ピラール
スペイン国, マドリッド マドリッド 7__2 8 0 4 9, パルケ スィエンティフィコ デ マド
リッド カンプス デ カントブランコ C / ファラデー, アルプフェラ エナジー ストレージ
, エス.エル.
- (72)発明者 ビノ・マルチネス, ミケル
スペイン国, マドリッド マドリッド 7__2 8 0 4 9, パルケ スィエンティフィコ デ マド
リッド カンプス デ カントブランコ C / ファラデー, アルプフェラ エナジー ストレージ
, エス.エル.

F ターム(参考) 5H024 AA03 AA11 CC03 CC20 DD14 EE03 FF02 FF04 FF05 FF40
HH01
5H050 AA18 BA02 CA05 CB11 DA09 DA10 EA08 FA04 FA18 HA01

【外国語明細書】
2017004934000001.pdf