

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2017-523563

(P2017-523563A)

(43) 公表日 平成29年8月17日(2017.8.17)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/50 (2010.01)	HO 1 M 4/50	5 H O 2 9
HO 1 M 4/62 (2006.01)	HO 1 M 4/62 Z	5 H O 5 0
HO 1 M 4/38 (2006.01)	HO 1 M 4/38 Z	
HO 1 M 10/36 (2010.01)	HO 1 M 10/36 A	
HO 1 M 4/02 (2006.01)	HO 1 M 10/36 Z	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2016-573502 (P2016-573502)	(71) 出願人	516375115
(86) (22) 出願日	平成27年6月15日 (2015.6.15)		ティーティーエスビー エス. アール. エル.
(85) 翻訳文提出日	平成29年2月13日 (2017.2.13)		イタリア国 5 6 0 2 3 カシーナ ヴィ
(86) 国際出願番号	PCT/IB2015/054504		ア マリオ ジュンティニ 6 3
(87) 国際公開番号	W02015/193787	(74) 代理人	100166338
(87) 国際公開日	平成27年12月23日 (2015.12.23)		弁理士 関口 正夫
(31) 優先権主張番号	L12014A000005	(74) 代理人	100152054
(32) 優先日	平成26年6月16日 (2014.6.16)		弁理士 仲野 孝雅
(33) 優先権主張国	イタリア (IT)	(72) 発明者	トッレ パスクアーレ
			イタリア国 アイー5 7 1 2 3 リヴォル
			ノ ヴィア トラヴェルサ 3
		Fターム(参考)	5H029 AJ05 AK02 AL11 BJ12 CJ03
			CJ13 CJ22 DJ09 EJ04 EJ12
			HJ01 HJ10 HJ18
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 鉛イオンを含む充電式バッテリー

(57) 【要約】

本発明は、充電式バッテリーの中で働く電気化学的活性混合物に関する。この混合物は、活性相として酸化マンガンおよびヘキサシアノ鉄酸カリウム、導電性材料および高分子バインダから成る。上に記載の混合物は、充電式バッテリーのポジティブ電極の成分として用いられる。ネガティブ電極は、亜鉛、スズまたは金属マンガンから成る。その特有の特性のため、得られたバッテリーは、10%を超えない貯蔵容量の損失および1.5Vよりも大きい開放電圧を有する、10,000サイクル以上再生することが可能である。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

電氣的活性混合物であって、

- 総重量を考慮して 50 ~ 70 重量 % から成る量の二酸化マンガン (I V)、
- 総重量を考慮して 5 ~ 30 重量 % から成る量のヘキサシアノ鉄酸カリウム、
- 総重量を考慮して 10 ~ 40 重量 % から成る量の電氣的活性材料、
- 総重量を考慮して 5 ~ 20 重量 % から成る量の高分子バイнда、

を含む電氣的活性混合物。

【請求項 2】

ポジティブ電極が請求項 1 の混合物によってできていて、ネガティブ電極が亜鉛、スズ
または金属的マンガから成る、充電式バッテリー。

10

【請求項 3】

電解液が 0 . 5 M ~ 3 M の濃度の硫酸亜鉛の水溶液、または、0 . 5 M ~ 3 M の硫酸亜鉛および 0 . 5 M ~ 1 M の硫酸ナトリウムの水溶液、から成る、請求項 2 に記載の充電式バッテリー。

【請求項 4】

開放電圧 O C V は 1 . 5 V よりも大きい、請求項 2 または 3 に記載のバッテリー。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】**【0001】**

本発明は、電氣的装置の電源としての充電式バッテリーの分野に関する。

【背景技術】**【0002】**

電子デバイス、電気自動車および再生可能エネルギー貯蔵（例えば、風または太陽エネルギー）のような多数の用途において使用されるために、過去 10 年の間、エネルギー貯蔵装置の要求は、大きく増加した。

【0003】

一次電池とは異なり、充電式バッテリー（または二次バッテリー）は、数サイクルの充電および放電を実行することができる。そしてその結果、ずっと経済的でありかつ耐久性がある。エネルギー貯蔵のための二次電池への増えつつある要求に起因して、性能および環境適合性において最も今日的に使用される、すなわちリチウムイオンバッテリーに打ち勝つことが可能な新規な充電式バッテリーの開発は、ますます必要でかつ緊急である。

30

【0004】

現在市場にある充電式バッテリーは、多くの形式を有する。これらのシステムは、比較的高い使用電圧（概して 3 . 3 ~ 4 . 2 V から成る）を有するように設計される。したがって、4 V よりも高い電圧で安定である非水電解質が必要とされる。しかしながら、これはいくつかの欠点を含む。第 1 に、（まず第 1 に、環境のために有毒でかつ危険な）これらの有機電解質の導電性は、水性電解質のそれよりも非常に低い。したがって、非水電解質を有するバッテリーは、ずっと複雑な設計と共に、高い表面積集電器を有する非常に薄くてかつ多孔質の電極を有していなければならない。これらすべての態様は、高い設計コストを生じさせる。第 2 に、バッテリーの組立ての間、水分のない環境を維持することが必要である。そして、複雑さならびに管理および製造のコストを上昇させる。

40

【0005】

亜鉛は天然に存在して容易に利用でき、したがって高価でないので、相当な関心が起きているバッテリーのクラスは、亜鉛イオンを主成分としたバッテリーのそれである。しかしながら、亜鉛イオンを含んでいるバッテリーの特性課題は、（樹枝状組織の形成に起因する）充電および放電サイクルの制限数、したがってこの種の装置の典型的寿命である。

【0006】

50

サイクル数および使用電圧の両方を増加させるために、多数の試みは実行された。例えば、特許文献 1 では、アノードが亜鉛である一方で、カソードのために採用される活性物質は、二酸化マンガである。電解液は、亜鉛イオンおよび、バッテリー性能を高めなければならない、容量および耐久性を増加させるさまざまな界面活性剤を含んでいる水溶液から成る。

【0007】

しかしながら、100 充電 - 放電サイクル後、容量は、初期値 210 mAh / g から、界面活性剤無しに 70 mAh / g に、そしてアニオン界面活性剤としてのナトリウム・ドデシル・ベンゼン・スルホナートの存在で 130 mAh / g になる。

【0008】

類似の挙動は、特許文献 2 に記載されているそれである。それは、カソードにおいてニッケルでドーブされた二酸化マンガ ($\text{Ni}_{0.2}\text{MnO}_{20.8}$)、アノードとしての厚さ 0.1 mm の亜鉛板、および ZnSO_4 の 1 モル / L 溶液、を使用する亜鉛イオンバッテリーから成る。このバッテリーは、170 mAh / g の容量を有する。ちょうど 10 サイクル後の容量は、150 mAh / g に減少する。

【0009】

特に興味を起こさせることは、特許文献 3 に記載されている溶液である。それは、カソード活性物質としての銅 (ニッケル) フェリシアン化物、アノード陽極活性物質としての亜鉛、および電解液としての可溶性亜鉛塩の水溶液、から成る水性電解質を含んでいる充電式亜鉛イオンバッテリーに記載する。本発明によれば、亜鉛イオンは、銅 (ニッケル) フェリシアン化物のカソード電極の格子に挿入されることができるとかまたはそれによって除去されることができる。同時に、アノード材料は、酸化または還元を受ける。バッテリーは、150 mAh / g (重量はカソード電極上の活性物質にしたがって算出される) の容量、ならびに、2.1 ~ 2.2 V から成る充電電圧および 0.75 V の放電電圧を有する 78 % の効率を有する。しかしながら、これらの電位は、目下市場に出ている最も一般的な電子デバイスを直接動作させるには不十分である。

【0010】

出願人により準備される本発明は、水性電解質ベースの硫酸亜鉛を使用する充電式エネルギー貯蔵システムに集中する。出願人によって開発される結果のため、最初のものと比較して、10 % 未満の容量損失によって、少なくとも 5000 サイクル作動することが可能な装置を製造することができた。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0011】

【特許文献 1】中国特許第 CN 102299389 号

【特許文献 2】中国特許第 CN 102013526 号

【特許文献 3】中国特許第 CN 102903917 号

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0012】

驚くべきことに、金属的亜鉛を主成分として、亜鉛イオンをアノード材料に、そしてヘキサシアノ鉄酸銅によって修飾した二酸化マンガをカソードにした、新規なエネルギー貯蔵装置を、出願人は開発した。

【0013】

本発明の主要な利点は、高い特定の容量、長い寿命ならびに、充電および放電の多数のサイクルの能力に加えて、高価でなく、無公害で、そして広く利用できる材料 (例えば亜鉛、ヘキサシアノ鉄酸銅および硫酸亜鉛) の使用から成る。

【発明を実施するための形態】

【0014】

本発明は、水性電解質 (特に硫酸亜鉛の基本的な水溶液) を使用する充電式エネルギー

10

20

30

40

50

貯蔵システムを提供することに集中する。

【0015】

装置の使用方法は、カソード電極からの亜鉛イオンの放出と同時に、アノード電極の還元プロセス（電子の獲得）に交替する、ヘキサシアノ鉄酸銅で修飾された二酸化マンガンのことによってなされる、亜鉛イオンのカソード材料への挿入と同時の亜鉛アノード材料からの酸化プロセス（電子の転送）から成る。充電式バッテリー特性は、主に2つの言及された電極間のイオン導電体として作用するZnカチオンを含んでいる電解質溶液を使用して、カソード電極とアノード電極との間のZnカチオンの可逆な転送と関連した充電／放電プロセスのために得られる。充電の初期の段階の間、そして充電の続くステップの間、亜鉛カチオンは、カソード陰極活性物質から除去される。反対に、システムが放電されるときに、Znカチオンは、活性カソード材料において横切る。

10

【0016】

ここで記載されている電気化学的エネルギー貯蔵装置は、亜鉛からなるアノード、ヘキサシアノ鉄酸銅で修飾される二酸化マンガ粉からなるカソード、セバレータおよび、0.5 M - 3 Mの硫酸亜鉛水溶液または、0.5 M - 3 Mの硫酸亜鉛および0.5 M - 1 Mの硫酸ナトリウム水溶液からなる電解液からなるアノードを含む。

【0017】

ネガティブ電極の活性物質は、純粋な金属的亜鉛（粉またはペレット）によって作ることができるか、または、炭素質タイプ（例えば、しかし限定されない、グラファイト、ケッチェンブラック、カーボンブラック、バルカン）の金属または導電材料と結合して作られることができる。この第2の例において、純粋な亜鉛の重量量は、0.75 ~ 1から成ってよい。

20

【0018】

ポジティブ電極の活性物質は、 MnO_2 粉および $K_xCu[Fe(CN)_6]$ ($1 < x < 1.7$)、電子伝導体カーボン材料および結合剤によって作られる。上記の電子伝導体は、石炭、バルカン、ケッチェンブラック、アセチレンブラックでありえる。結合剤は、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) またはフッ化ポリビニリデン (PVDF) でありえる。混合物 $MnO_2 / K_xCu[Fe(CN)_6]$ ($1 < x < 1.7$) において、酸化マンガンの量は、活性物質の総重量を考慮して、70 ~ 90 重量%の間に含まれることができる。

30

【0019】

ポジティブ電極の原料を構成する混合物において、電子伝導体材料の重量による量は、15 ~ 25 重量%から成ってよい。その一方で、バインダの量は、5 ~ 15 重量% (100%がポジティブ電極に含まれるすべての種（活性物質、導電支持体および結合剤）の合計である) でよい。

【0020】

装置は、最初のものと比較して、10%未満の容量損失で、5000 ~ 10000 充電／放電サイクルを実行することが可能である。上記の通りの電解液で、充電および放電サイクルが1.9 V ~ 0.9 Vの使用で得られるときに、それは、活性カソード材料1グラム当たり200 mAh以上の特定の容量、および活性カソード材料1キログラム当たり300 Wh以上の特定のエネルギーを示す。

40

【0021】

本発明は、実施形態の以下の実施例に照らして、よりよく理解されることができる。

【実施例】

【0022】

[実施例1] ヘキサシアノ鉄酸銅 $K_xCu[Fe(CN)_6]$ で修飾される二酸化マンガンに基づくカソード触媒 14 - 50 の準備

【0023】

400 mLの純水に100 gの硫酸を含んでいる溶液に、90 gの過マンガン酸カリウムが加えられる。黒色の非常に微細粉の形成まで、混合物は、10時間の間80 の温度

50

で攪拌し続けながら加熱される。濾過および純水による反復洗浄の後、二酸化マンガンの準備のために、固体は、乾燥炉において 80 の温度で乾燥される。

【0024】

上記した合成によって得られた 10 g の二酸化マンガンは、1 L の純水に分散される。0.2 モルの硫酸銅 (II) または硝酸銅 (II) と同一量はこの分散物に加えられる。そして、それは連続的な攪拌の下で可溶化される。その後、0.1 モルのヘキサシアノ鉄酸カリウム $K_4[Fe(CN)_6]$ の添加の後、ヘキサシアノ鉄酸銅を有する二酸化マンガンの修飾の反応は、振動の下で 1 時間の間 70 の温度に維持して促進される。

【0025】

得られた赤煉瓦色の懸濁液は、15 g に等しい量のバルカン XC72 を混ぜ合わせられる。そして、分散は、1 時間の間超音波振動および攪拌と共に促進される。10 グラムのポリテトラフルオロエチレン (60 重量% 水の分散) の添加の後、それは、30 分後に攪拌が完了する段階的なシックニングの混合を強調されることができる。濾過されて純水により反復洗浄された固体は、カソード電極の準備のために使われる。

【0026】

[実施例 2] ヘキサシアノ鉄酸銅 $K_xCu[Fe(CN)_6]$ で修飾される二酸化マンガンの基づくカソード触媒 25 - 40 の準備

【0027】

400 mL の純水に 100 g の硫酸を含んでいる溶液に、90 g の過マンガン酸カリウムが加えられる。黒色の非常に微細粉の形成まで、混合物は、10 時間の間 80 の温度で攪拌し続けながら加熱される。濾過および純水による反復洗浄の後、二酸化マンガンの準備のために、固体は、乾燥炉において 80 の温度で乾燥される。

【0028】

上記した合成によって得られた 18 g の二酸化マンガンは、1 L の純水に分散される。0.16 モルの硫酸銅 (II) または硝酸銅 (II) と同一量はこの分散物に加えられる。そして、それは連続的な攪拌の下で可溶化される。その後、0.08 モルのヘキサシアノ鉄酸カリウム $K_4[Fe(CN)_6]$ の添加の後、ヘキサシアノ鉄酸銅を有する二酸化マンガンの修飾の反応は、振動の下で 1 時間の間 70 の温度に維持して促進される。

【0029】

得られた赤煉瓦色の懸濁液は、15 g に等しい量のバルカン XC72 を混ぜ合わせられる。そして、分散は、1 時間の間超音波振動および攪拌と共に促進される。10 グラムのポリテトラフルオロエチレン (60 重量% 水の分散) の添加の後、それは、30 分後に攪拌が完了する段階的なシックニングの混合を強調されることができる。濾過されて純水により反復洗浄された固体は、カソード電極の準備のために使われる。

【0030】

[実施例 3] カソード電極の準備

【0031】

上に記載されるカソード触媒合成手順 1 および 2 にしたがって得られた 1.4 g の触媒ペーストは、 5 cm^2 のニッケルフォームの多孔性基板 (密度 340 g/m^2 および厚み 1.6 mm) 上に広げられる。その後、電極は、150 の温度で乾燥炉で 30 分間乾燥されて、0.4 mm の最終厚さまで転がった。

【0032】

プレ穿孔されたグラファイト基板上にまたはステンレス鋼板 SS316 上に、上記の通り、ペースト触媒をコーティングすることによって、実施例は繰り返された。そして、類似の結果を得た。

【0033】

[実施例 4] 硫酸亜鉛溶液を用いた使用試験

【0034】

バッテリーの反応をテストするために、実施例 1 および 3 にしたがって作られるポジティブ電極およびネガティブ電極としての 1 枚の亜鉛金属から成る原型は、組み立てられた。

10

20

30

40

50

2つのプレートは、硫酸亜鉛溶液 2 M に浸漬される不織布と接触して両方とも配置される。このように得られたバッテリーは、2 V の電圧まで 200 mA で 1 時間の間負荷をかけられる。

【0035】

このステップ終了後、1 時間のさらなる停止の後、記録された OCV は、1.86 V である。放電サイクルは、200 mA の定電流で電氣的負荷を適用して得られる。登録された容量は、活性相 1 グラム当たり 196 mA / h である。

【0036】

放電電圧は、最高 1.86 V から 0.8 V まで低下する。

【0037】

[実施例 5] 硫酸亜鉛溶液および硫酸ナトリウムを用いた使用試験

【0038】

実施例 1 および 3 にしたがって作られるポジティブ電極およびネガティブ電極としての 1 枚の亜鉛金属から成る原型は、組み立てられた。2つの電極は、硫酸亜鉛溶液 2 M および硫酸ナトリウム 1 M に浸漬される不織布と接触して両方とも配置される。このように得られたバッテリーは、2.1 V の電圧まで 200 mA で 1 時間の間負荷をかけられる。

【0039】

このステップ終了後、1 時間のさらなる停止の後、記録された OCV は、2.03 V である。放電サイクルは、200 mA の定電流で電氣的負荷を適用して得られる。登録された容量は、活性相 1 グラム当たり 196 mA / h である。

【0040】

放電電圧は、最高 2.03 V から 0.8 V まで低下する。

【0041】

[実施例 6] 寿命試験

【0042】

実施例 4 において報告される手順によれば、電圧および容量の記録された値は、以下の通りである：

1 ° サイクル	OCV = 1.86 V	容量 = 196 mA h
10 ° サイクル	OCV = 1.86 V	容量 = 196 mA h
100 ° サイクル	OCV = 1.86 V	容量 = 196 mA h
1000 ° サイクル	OCV = 1.88 V	容量 = 194 mA h
5000 ° サイクル	OCV = 1.90 V	容量 = 190 mA h
15000 ° サイクル	OCV = 1.96 V	容量 = 184 mA h

電気容量は、ポジティブ電極の 1 g の活性金属相と関連する。

10

20

30

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/IB2015/054504

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. H01M4/50 H01M4/58 H01M4/62 H01M10/36 ADD.		
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) H01M		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 102 903 917 A (UNIV TSINGHUA) 30 January 2013 (2013-01-30) cited in the application claims 1-3,5,8 -----	1-4
A	US 2009/325070 A1 (SOLOVEICHIK GRIGORII LEV [US] ET AL) 31 December 2009 (2009-12-31) paragraphs [0008], [0019], [0022]; claims 1,3,5; figure 2 -----	1-4
A	US 2012/034515 A1 (KANG FEIYU [CN] ET AL) 9 February 2012 (2012-02-09) claims 1-5 -----	1-4
A	US 4 180 623 A (ADAMS GEORGE B [US]) 25 December 1979 (1979-12-25) claims 1-11; figure 2 -----	1-4
☐ 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		Date of mailing of the international search report
24 September 2015		06/10/2015
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer
		Battistig, Marcello

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/IB2015/054504

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
CN 102903917	A	30-01-2013	NONE	

US 2009325070	A1	31-12-2009	NONE	

US 2012034515	A1	09-02-2012	CN 101540417 A	23-09-2009
			JP 2012524363 A	11-10-2012
			US 2012034515 A1	09-02-2012
			WO 2010118586 A1	21-10-2010

US 4180623	A	25-12-1979	DE 2854097 A1	28-06-1979
			FR 2412175 A1	13-07-1979
			GB 2010574 A	27-06-1979
			JP S5490538 A	18-07-1979
			US 4180623 A	25-12-1979

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
H 0 1 M 4/02 A

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

F ターム(参考) 5H050 AA02 AA07 BA08 CA05 CB11 CB13 DA02 DA09 DA10 DA11
EA08 EA11 FA02 GA02 GA03 GA10 GA12 GA22 HA01 HA02
HA10 HA18