(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
2023年12月7日(07.12.2023)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2023/233522 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 12/06 (2006.01) *H01M 4/88* (2006.01)
H01M 4/46 (2006.01) *H01M 4/90* (2006.01)
H01M 4/86 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2022/022126

(22) 国際出願日： 2022年5月31日(31.05.2022)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(71) 出願人: 日本電信電話株式会社 (**NIPPON TELEGRAPH AND TELEPHONE CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1008116 東京都千代田区大手町一丁目５番１号 Tokyo (JP).

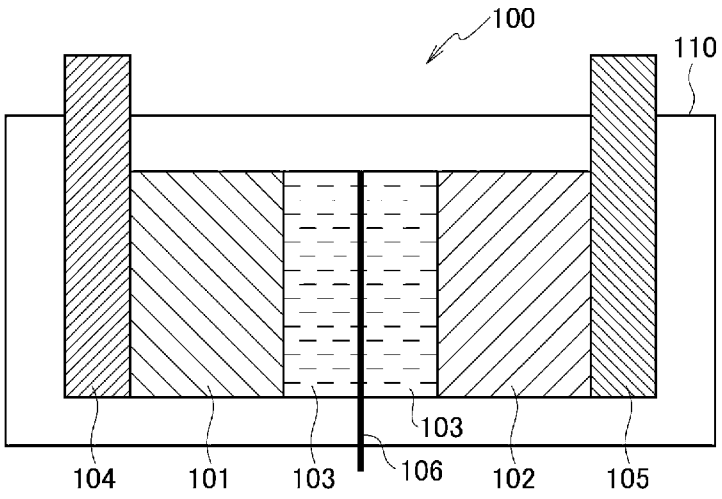
(72) 発明者: 田口 博章 (**TAGUCHI Hiroaki**); 〒1808585 東京都武蔵野市緑町３丁目９－１１ ＮＴＴ知的財産センタ内 Tokyo (JP). 小松 武志(**KOMATSU Takeshi**); 〒1808585 東京都武蔵野市緑町３丁目９－１１ ＮＴＴ知的財産センタ内 Tokyo (JP). 野原 正也(**NOHARA Masaya**); 〒1808585 東京都武蔵野市緑町３丁目９－１１ ＮＴＴ知的財産センタ内 Tokyo (JP). 大久保 匠(**OKUBO Sho**); 〒1808585 東京都武蔵野市緑町３丁目９－１１ ＮＴＴ知的財産センタ内 Tokyo (JP). 阪本 周平(**SAKAMOTO Shuhei**); 〒1808585 東京都武蔵野市緑町３丁目９－１１ ＮＴＴ知的財産センタ内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 三好 秀和, 外 (**MIYOSHI Hidekazu** et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門１丁目２番８号 虎ノ門琴平タワー 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE,

(54) **Title:** MAGNESIUM AIR BATTERY AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称： マグネシウム空気電池およびその製造方法



(57) **Abstract:** A magnesium air battery 100 according to the present invention is provided with: a positive electrode 101 that is configured from an air electrode; a negative electrode 102 that is configured from magnesium or a magnesium alloy which contains magnesium and one or more elements selected from the group consisting of iron, calcium and aluminum; and an electrolyte 103 that is arranged between the positive electrode 101 and the negative electrode 102, while being configured from a salt.

(57) 要約：マグネシウム空気電池１００は、空気極で構成される正極１０１と、マグネシウム、または、マグネシウムと、鉄、カルシウムおよびアルミニウムから構成されるグループのうち、いずれか１つ以上を含むマグネシウム合金で構成される負極１０２と、正極１０１と負極１０２との間に配置され、塩で構成される電解質１０３を備える。

WO 2023/233522 A1

［続葉有］

EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(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, SC, SD, SL, ST, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

明　細　書

発明の名称 ： マグネシウム空気電池およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、マグネシウム空気電池およびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、使い捨て一次電池としてアルカリ電池やマンガン電池が広く使用されている。また、近年IoT（Internet of Things）の発展において、土壌や森の中など自然界のあらゆる所に存在するばらまき型センサーの開発も進んでおり、従来のモバイル機器のみならずこれらのセンサーなど様々な用途に対応した小型の高性能なリチウムイオン電池が普及している。

[0003] しかしながら、従来の使い捨て電池は、リチウム、ニッケル、マンガンまたはコバルト等の資源で構成されている場合が多く、資源枯渇問題があった。また、電解液として、水酸化ナトリウム水溶液などの強アルカリや有害な有機電解液が使用されているため、最終処分場の土壌汚染の問題がある。さらに例えば土壌に埋め込むようなセンサーの駆動源として使用する場合など、使い捨て電池を使用する環境によっては、周辺環境に悪影響を及ぼし得るという問題がある。

[0004] これらの環境影響を考慮し体系化した法整備が進められている。

[0005] 環境経由で人の健康や環境への影響が懸念される化学物質管理の法律がある。化学物質管理の法律は、環境の保全に係る化学物質の管理に関する国際的協調の動向に配慮しつつ、化学物質に関する科学的知見及び化学物質の製造、使用その他の取扱いに関する状況を踏まえ、事業者及び国民の理解の下に、特定の化学物質の環境への排出量等の把握に関する措置並びに事業者による特定の化学物質の性状及び取扱いに関する情報の提供に関する措置等を講ずることにより、事業者による化学物質の自主的な管理の改善を促進し、環境の保全上の支障を未然に防止することを目的とする。

[0006] 化学物質管理の法律として、化学物質審査規制法、化管法、農薬取締法、

大気物汚染防止法、水質汚染防止法、土壌汚染対策法、廃棄物処理法、毒劇法、オゾン層保護法およびフロン回収破壊法が指定されている。

[0007] これらの法令の中で指定された物質を含む電池がリサイクル等されることなく、廃棄または忘失されることによって発生する環境問題が懸念される。

[0008] また一例として、上記化学物質審査規制法による分類として、長期毒性や残留性等のリスクが高い物質第１，２種特定化学/監視化学/優先評価化学物質がある一方、そのリスクが懸念されにくい一般的な化学物質として一般化学物質もある。市中に存在する一般的な化学物質が、これらの法令において環境問題が懸念される化学物質と指定されるべきではない（非特許文献１および非特許文献２）。

[0009] 市販マグネシウム空気電池の負極のマグネシウム合金の中に含まれる構成元素として、あるいは、市販乾電池の負極材料として亜鉛が使われる。しかしながら、亜鉛は、例えば、化学物質排出把握管理促進法に、第一種指定化学物質リストに亜鉛の水溶性化合物の形での影響指定がなされている（非特許文献３および非特許文献４）。金属亜鉛、酸化亜鉛などが、酸性および塩基性水溶液に溶解すると記載されている。

[0010] 上記、環境問題を解決するために、次世代電池として研究開発がすすめられている電池の１つとして、空気電池がある。空気電池は、正極活物質として用いる空気中の酸素が電池外部から供給されるため、電池セル内を金属負極で満たすことができる。負極にはマグネシウム、アルミニウムまたは亜鉛等の金属を用いることができる。資源的に豊富な材料を用いれば、コストおよび環境負荷ともに低い電池を構成することが可能である。特に、亜鉛を負極に用いた亜鉛空気電池は、補聴器などの駆動源として商用化されているほか、マグネシウムを負極に用いたマグネシウム空気電池は、環境負荷の低い一次電池として研究開発が進められている（非特許文献５および非特許文献６）。

先行技術文献

非特許文献

[0011] 非特許文献1：経済産業省　化学物質管理課、”化学物質管理政策の現状と課題”(P4)、［online］、平成24年10月、［2022年5月20日検索］、インターネット〈URL：https://www.nite.go.jp/data/000010340.pdf〉

非特許文献2：”化学物質関連法規”(P4)、［online］、［2022年5月20日検索］、インターネット〈URL：https://www.env.go.jp/chemi/communication/taiwa/text/2s_2008.pdf〉

非特許文献3：”化学物質排出把握管理促進法　第一種指定化学物質リスト”、［online］、［2022年5月20日検索］、インターネット〈URL：https://www.meti.go.jp/policy/chemical_management/law/prtr/pdf/sindai1.pdf〉

非特許文献4：”化学物質排出把握管理促進法　亜鉛の水溶性化合物”、［online］、［2022年5月20日検索］、インターネット〈URL：https://www.nite.go.jp/chem/chrip/chrip_search/dt/pdf/CI_02_001/risk/pdf_gaiyou/001gaiyou.pdf〉

非特許文献5：Yejian Xue et al., “Template-directed fabrication of porous gas diffusion layer for magnesium air batteries”, Journal of Power Sources 297 (2015) 202e207

非特許文献6：Naiguang Wang et al., “Discharge behaviour of Mg-Al-Pb and Mg-Al-Pb-In alloys as anodes for Mg-air battery”, Electrochimica Acta 149 (2014) 193-205

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0012] しかしながら、非特許文献５が開示する空気極に、結着剤としてふっ素樹脂が使用されている。このふっ素は、土壌汚染対策法あるいは水質汚濁防止法等によりふっ素およびフッ素化合物として有害物質として指定されている。また、非特許文献６では負極に鉛やインジウムを含む金属が用いられており、土壌汚染等、自然環境への影響が懸念される材料構成である。なお、電解質として簡便かつ広く使用される塩化ナトリウム中に含まれる塩素は、一般ごみ焼却施設等に混入した際、炉内腐食やダイオキシン類等の毒性物質の

構成要素となり得る。

[0013] このように、法令で規定された環境経由で人の健康や環境への影響が懸念される規制物質を使うことなく、低環境負荷な材料のみで構成された廃棄物処理施設や自然環境を汚染しない電池が求められている。

[0014] 本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、本発明の目的は、低環境負荷な材料で構成された電池を提供することである。

課題を解決するための手段

[0015] 本発明の一態様のマグネシウム空気電池は、空気極で構成される正極と、マグネシウム、または、マグネシウムと、鉄、カルシウムおよびアルミニウムから構成されるグループのうち、いずれか１つ以上を含むマグネシウム合金で構成される負極と、前記正極と前記負極との間に配置され、塩で構成される電解質を備える。

[0016] 本発明の一態様のマグネシウム空気電池の製造方法は、空気極で構成される正極を得る工程と、マグネシウム、または、マグネシウムと、鉄、カルシウムおよびアルミニウムから構成されるグループのうち、いずれか１つ以上を含むマグネシウム合金で構成される負極を得る工程と、前記正極と前記負極との間に、塩で構成される電解質を配置する工程を備え、前記空気極は、非共有結合によって一体とされた複数のナノ構造体からなる三次元ネットワーク構造とされた共連続体から構成され、前記正極を得る工程は、前記ナノ構造体が分散したゾルまたはゲルを凍結させて凍結体を得る凍結工程と、前記凍結体を真空中で乾燥させて前記共連続体を得る乾燥工程を備える。

[0017] 本発明の一態様のマグネシウム空気電池の製造方法は、空気極で構成される正極を得る工程と、マグネシウム、または、マグネシウムと、鉄、カルシウムおよびアルミニウムから構成されるグループのうち、いずれか１つ以上を含むマグネシウム合金で構成される負極を得る工程と、前記正極と前記負極との間に、塩で構成される電解質を配置する工程を備え、前記空気極は、非共有結合によって一体とされた複数のナノ構造体からなる三次元ネットワーク構造とされた共連続体から構成され、前記正極を得る工程は、バクテリ

アに、鉄酸化物、マンガン酸化物、シリコンおよびセルロースのいずれかのナノファイバーが分散したゲルを生産させる生産工程と、前記ゲルを不活性ガスの雰囲気で加熱して炭化することで、前記共連続体を得る炭化工程を備える。

発明の効果

[0018] 本発明によれば、低環境負荷な材料で構成された電池を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]図１は、本発明の実施の形態に係るマグネシウム空気電池を模式的に説明する図である。

[図2]図２は、第１の実施例に係るマグネシウム空気電池の外観を模式的に説明する図である。

[図3]図３は、第１の実施例に係るマグネシウム空気電池の断面を模式的に説明する図である。

[図4]図４は、第１の実施例に係るマグネシウム空気電池における放電時の電池電圧と放電容量を説明する図である。

[図5]図５は、第２の実施例に係るマグネシウム空気電池の外観を模式的に説明する図である。

[図6]図６は、第２の実施例に係るマグネシウム空気電池の断面を模式的に説明する図である。

[図7]図７は、第２の実施例に係るマグネシウム空気電池における放電時の電池電圧と放電容量を説明する図である。

発明を実施するための形態

[0020] 以下、図面を参照して、本発明の実施形態を説明する。図面の記載において同一部分には同一符号を付し説明を省略する。

[0021] （マグネシウム空気電池）

図１を参照して、本発明の実施の形態に係るマグネシウム空気電池１００を説明する。本発明の実施の形態に係るマグネシウム空気電池１００は、正

極１０１、負極１０２、電解質１０３、正極集電体１０４、負極集電体１０５、セパレータ１０６および筐体１１０を備える。

[0022] 正極１０１は、ガス拡散型の空気極で構成される。正極１０１は、非共有結合によって一体とされた複数のナノ構造体からなる三次元ネットワーク構造とされた共連続体から構成される。空気極に、結着剤、特に結着剤としてのふっ素樹脂は、用いられない。

[0023] 負極１０２は、マグネシウム（Ｍｇ）を含む。負極１０２は、マグネシウム、または、マグネシウムと、鉄（Ｆｅ）、カルシウム（Ｃａ）およびアルミニウム（ＡＩ）などから構成されるグループのうち、いずれか１つ以上を含むマグネシウム合金で構成されてもよい。ただし、ＡＺ３１等の亜鉛成分を含むマグネシウム合金は、除外される。

[0024] 電解質１０３は、正極１０１と負極１０２との間に配置され、塩で構成される。電解質１０３は、酢酸マグネシウムを含む水溶液またはゲルである。電解質１０３は、酢酸マグネシウムなどの塩を含む水溶液またはゲルのみで構成されることが好ましい。具体的には電解質１０３は、例えば、酢酸マグネシウム、塩化カリウムおよび塩化ナトリウムのいずれかの塩、またはこれらの塩の混合物の水溶液から構成されればよい。電解質１０３は、塩から構成されるので、処分が容易かつ、周辺環境への影響の懸念がなく、取り扱いが容易である。なお、電解質１０３は、電解液または固体電解質のいずれであってもよい。電解液は、電解質１０３が液体形態である場合をいう。また、固体電解質は、電解質１０３がゲル形態または固体形態である場合をいう。固体電解質は、保水する役割を持たせるため、寒天、セルロース、吸水ポリマーなどが同封されても良い。電解質１０３は、マグネシウム空気電池１００が電池として動作させていない状態において、初期配置されなくてもよい。電解質１０３は、電池として動作する際に、例えば、外部からセパレータ１０６を通じて供給されてもよい。

[0025] 正極集電体１０４は、公知のものを使用することができる。正極集電体１０４は、例えば、カーボンシートやカーボンクロス、Ｆｅ、ＡＩ板を使用す

ればよい。

[0026] 負極集電体１０５は、公知のものを使用することができる。負極１０２に金属を用いる場合、負極集電体１０５を用いず負極１０２から直接端子を外部に取り出しても良い。

[0027] セパレータ１０６は、正極１０１と負極１０２との間に配置され、正極１０１および負極１０２の間で絶縁する。セパレータ１０６は、吸水性を有する絶縁体であればよい。セパレータ１０６は、例えば、コーヒーフィルタやキッチンペーパー、紙を用いることが可能である。植物繊維からつくられるセルロース系セパレータのような、強度を保ちつつ自然分解される材料のシートを、セパレータ１０６に用いると低環境負荷である。なお、セパレータ１０６は、正極負極間の絶縁性が担保できるのであれば、設置されなくても良い。

[0028] 正極１０１は、正極集電体１０４に接する。正極集電体１０４が大気に曝されることにより、正極１０１も、大気に曝される。また正極１０１は、正極集電体１０４に接する面以外の面で、電解質１０３と接する。

[0029] 負極１０２は、負極集電体１０５に接する。負極１０２は、負極集電体１０５に接する面以外の面で、電解質１０３と接する。

[0030] 本発明の実施の形態において、正極集電体１０４および負極集電体１０５を備える場合を説明するがこれに限らない。外部負荷との接続の際に正極１０１および負極１０２の強度が担保される場合、正極集電体１０４および負極集電体１０５は、省略することも可能である。

[0031] 筐体１１０は、正極１０１、負極１０２および電解質１０３を収容する。電解質１０３は、マグネシウム空気電池１００が稼働する際に、筐体１１０内部に収容されれば良い。筐体１１０は、正極１０１（空気極）を大気に曝す空気孔を有する。筐体１１０は、電池セルを内部に維持することが可能かつ規制物質を含まない材料であれば材質や形状は特に限定はされない。但し、正極集電体１０４の一部と負極集電体１０５の一部は、給電のために筐体１１０から露出する。

[0032] 筐体１１０に、例えば、公知のラミネートフィルム型を使用することができる。筐体１１０が自然分解される材料から構成を使用する場合、天然物系、微生物系、化学合成系のいずれの材料でも良く、例えば、ポリ乳酸、ポリカプロラクトン、ポリヒドロキシアルカノエート、ポリグリコール酸、変性澱粉などから構成することができる。特に、植物由来のポリ乳酸などの化学合成系が好ましい。また、筐体１１０の加工手段は、３Ｄプリンタによる成型または切断加工等が可能で、形状は限定されない。筐体１１０に、市販の生分解性プラスチックおよびそのフィルムの他、牛乳パックなどに用いられるポリエチレンなどの、樹脂の被膜が形成されている用紙や寒天フィルムなども適用可能である。

[0033] ここで正極１０１について詳述する。正極１０１には、一般的な良く知られた金属空気電池の正極に用いられる導電性材料を用いることが出来る。代表例として、炭素材料が挙げられるがこれに限定はされない。正極１０１は、カーボン粉末をバインダーで成形するといった公知のプロセスで作製することができる。一次電池では、正極内部に反応サイトを多量に生成することが重要であり、正極１０１は、高比表面積であることが望ましい。

[0034] カーボン粉末をバインダーで成形してペレット化することで作製している一般的な正極の場合、高比表面積化した際に、カーボン粉末同士の結着強度が低下し、構造が劣化することで、安定して放電することが困難であり、放電容量が低下する。

[0035] そこで、正極１０１として、三次元ネットワーク構造とされた共連続体を用いても良い。正極１０１に三次元ネットワーク構造を有する共連続体を用いることにより、バインダーを使用する必要がなく、放電容量を高くできるようになる。

[0036] 共連続体は、例えば、複数のナノ構造体が非共有結合によって一体とされて三次元ネットワーク構造とされる。共連続体は、多孔体であり、一体構造とされている。ナノ構造体は、ナノシートあるいはナノファイバーである。複数のナノ構造体が非共有結合によって一体とされている三次元ネットワー

ク構造の共連続体は、ナノ構造体同士の結合部が変形可能とされており、伸縮性を有した構造となっている。

[0037] ナノシートは、カーボンまたは鉄酸化物を含み、カーボンまたは鉄酸化物を主とする化合物である。ナノシートは、カーボンおよび鉄酸化物のうちの少なくとも一つから構成される。ナノシートは、導電性を有することが重要である。ナノシートは、厚さが１ｎｍから１ｕｍであり、平面縦横長さが、厚さの100倍以上のシート状物質と定義する。例えば、カーボンによるナノシートとしてグラフェンがある。また、ナノシートは、ロール状または波状であっても良く、ナノシートが湾曲や屈曲していても良く、どのような形状であってもよい。

[0038] ナノファイバーは、カーボン、鉄酸化物、またはセルロースを含み、カーボン、鉄酸化物、またはセルロースを主とする化合物である。ナノファイバーは、カーボン、鉄酸化物、およびセルロースのうちの少なくとも１つから構成される。ナノファイバーも、導電性を有することが重要である。ナノファイバーは、直径が１ｎｍから１μｍであり、長さが直径の100倍以上の繊維状物質と定義する。また、ナノファイバーは、中空状またはコイル状であっても良く、どのような形状であってもよい。なお、セルロースについては、後述するように、炭化により導電性を持たせて用いる。

[0039] （製造方法）

次に、マグネシウム空気電池１００の製造方法を説明する。製造方法は、空気極で構成される正極１０１を得る工程と、マグネシウム、または、マグネシウムと、鉄、カルシウムおよびアルミニウムから構成されるグループのうち、いずれか１つ以上を含むマグネシウム合金で構成される負極１０２を得る工程と、正極１０１と負極１０２との間に、塩で構成される電解質１０３を配置する工程を備える。ここで正極１０１は、非共有結合によって一体とされた複数のナノ構造体からなる三次元ネットワーク構造とされた共連続体から構成される。

[0040] 正極１０１を得る工程は、ナノ構造体が分散したゾルまたはゲルを凍結さ

せて凍結体を得る凍結工程と、凍結体を真空中で乾燥させて共連続体を得る乾燥工程を備える。乾燥工程で得た共連続体から、正極１０１が構成される。

[0041] 鉄酸化物、マンガン酸化物、シリコンおよびセルロースのうちのいずれかによるナノファイバーが分散したゲルであれば、所定のバクテリアに生産させても良い。この場合、正極１０１を得る工程は、バクテリアに、鉄酸化物、マンガン酸化物、シリコンおよびセルロースのいずれかのナノファイバーが分散したゲルを生産させる生産工程と、ゲルを不活性ガスの雰囲気で加熱して炭化することで、共連続体を得る炭化工程を備える。炭化工程で得た共連続体から、正極１０１が構成される。

[0042] 正極１０１を構成する共連続体は、例えば、平均孔径が０．１～５０μｍであることが好ましく、０．１～２μｍであることが更に好ましい。ここで、平均孔径は、水銀圧入法により求めた値である。この場合、カーボン粉末を用いた場合のようなバインダーなどの追加の材料を用いる必要がなく、コスト的に有利であり環境面でも有利である。

[0043] （電気化学反応）

ここで、正極１０１および負極１０２における電気化学反応について、負極にマグネシウム金属を用いた一次電池の場合を例にとって説明する。正極反応は、導電性を有する正極１０１の表面において、空気中の酸素および電解質が接することで、「１／２O2＋H2O＋２ｅ−→２OH−・・・（１）」で示す反応が進行する。一方、負極反応は、電解質１０３に接している負極１０２において「Ｍｇ→Ｍｇ2+＋２ｅ−・・・（２）」の反応が進行し、負極１０２を構成しているマグネシウムが電子を放出し、電解質中にマグネシウムイオンとして溶解する。

[0044] これらの反応により、放電を行うことが可能である。全反応は、「Ｍｇ＋１／２O2＋H2O＋２ｅ−→Ｍｇ（ＯＨ）２・・・（３）」となり、水酸化マグネシウムが生成（析出）する反応である。理論起電力は約２．７Ｖである。このように、一次電池は、正極１０１の表面において式（１）で示す反応

が進行するため、正極１０１の内部に反応サイトを多量に生成する方がよいものと考えられる。

[0045] 本発明の実施の形態に係るマグネシウム空気電池１００は、低環境負荷な材料で構成された廃棄物処理施設や自然環境を汚染しない。またマグネシウム空気電池１００は、各種法令で指定された規制物質を含まない材料のみで構成される。このようなマグネシウム空気電池１００は、例えば、土壌の水分センサーなどの使い捨てデバイスで使用した際に、非回収あるいは一般ごみとして廃棄した際にも、生活環境・自然環境に対する負荷が極めて低い。

[0046] （第１の実施例）

本発明の実施の形態に係る第１の実施例について説明する。第１の実施例は、非共有結合によって一体とされた複数のナノシートからなる三次元ネットワーク構造とされた共連続体を空気極（正極１０１）として使用する例である。

[0047] 第１の実施例に係るマグネシウム空気電池１００ａは、図２および図３に示すように、正極１０１、負極１０２、電解質１０３、正極集電体１０４、負極集電体１０５、セパレータ１０６、筐体１１０、筐体蓋１１１および固定具１１２を備える。

[0048] 正極１０１である空気極を、以下のようにして合成した。以下の説明では、代表として、グラフェンをナノシートとして使用する製造方法を示すが、グラフェンを他の材料によるナノシートに変えることで、三次元ネットワーク構造を有する共連続体を調整することができる。

[0049] まず、正極１０１の作製方法について説明する。市販のカーボンナノファイバーゾル［分散媒：水（H_2O）、０．４重量％、Ｓｉｇｍａ－Ａｌｄｒｉｃｈ製］を試験管に入れ、この試験管を液体窒素中に３０分間浸すことでカーボンナノファイバーゾルを完全に凍結させた。カーボンナノファイバーゾルを完全に凍結させた後、凍結させたカーボンナノファイバーゾルをナスフラスコに取り出し、これを凍結乾燥機（東京理科器械株式会社製）により１０Ｐａ以下の真空中で乾燥させることで、カーボンナノシートを含む三次元

ネットワーク構造を有する伸縮性共連続体を得た。

[0050] 得られた共連続体について、Ｘ線回折（XRD：X-ray Diffraction）測定、走査型電子顕微鏡（SEM：Search Engine Marketing）観察、気孔率測定、引張試験、ＢＥＴ（Brunauer Emmett Teller）比表面積測定を行い、評価した。作製した共連続体はXRD測定よりカーボン（C, PDFカードNo.01-075-0444）単相であることを確認した。なお、PDFカードNo.は、国際回折データセンター(International Centre for Diffraction Data,ICDD)が収集したデータベースであるＰＤＦ（Powder Diffraction File）のカード番号であり、以下同様である。また、ＳＥＭ観察および水銀圧入法により、得られた共連続体は、ナノシート（グラフェン片）が連続に連なった、平均孔径が１μｍの共連続体であることを確認した。また、水銀圧入法により共連続体のＢＥＴ比表面積測定を測定したところ、510m^2/gであった。また、水銀圧入法により共連続体の気孔率を測定したところ、90％以上であった。更に、引張試験の結果から、得られた共連続体は、引張応力により歪が20％加えられても、弾性領域を超えず、応力印加前の形状に復元することを確認した。

[0051] 上記共連続体を、打ち抜き刃またはレーザーカッター等により一辺が９ｍｍの四角形状に切り抜き、ガス拡散型の空気極（正極１０１）を得た。

[0052] 正極集電体１０４には、市販のカーボンペーパー（東レ製）とRaise3D Pro2(Raise3D社製)を用いたFFF(Fused Filament Fabrication)方式により、PLA(Poly-Lactic Acid)フィラメント(Raise3D社製)を溶解、積層することで作製した100μm程度のPLAフィルムとを180℃、10秒間かつ5kPaの条件で圧縮成型による一体化を図ったものを用いた。上記正極集電体１０４を外部負荷との接続のため凸型に加工した。具体的には正極１０１と接する箇所は一辺が１０ｍｍの四角形状に、外部負荷と接続する箇所は、２ｍｍ×１０ｍｍの長方形状に加工した。

[0053] 負極１０２は、市販のマグネシウム金属（厚さ100μｍ、不二ライトメタル社製）を、打ち抜き刃またはレーザーカッター等により一辺が10ｍｍの四角形状に切り抜くことで得た。

[0054] 負極集電体１０５には正極集電体と同様の形に加工した、負極１０２と同材料を用いることとした。

[0055] 電解質１０３は、酢酸マグネシウム四水和物（関東化学製）を1mol/Lの濃度で純水に溶解した溶液を用いた。

[0056] セパレータ１０６は、電池用のセルロース系セパレータ（日本高度紙工業製）を用いた。

[0057] 筐体１１０は、各部品を収容するよう、内寸１０．１ｍｍ角、外寸２０ｍｍかつ外部負荷と接続のための正・負極集電体用の空隙２ヵ所と下部にセパレータを出すための空隙を1か所開けて、形成した。筐体１１０は、Raise3D Pro2(Raise3D社製)を用いたFFF(Fused Filament Fabrication)方式により、PLAフィラメント(Raise3D社製)を溶解し積層することで作製した。

[0058] 筐体蓋１１１は、筐体１１０の蓋である。筐体蓋１１１は、正極集電体１０４を上から固定する。筐体蓋１１１は、正極集電体１０４に大気を供給するための空気孔１１１ａを有する。

[0059] 固定具１１２は、正極１０１の固定に用いられる。固定具１１２は、内寸で９ｍｍ、外寸で１０ｍｍのそれぞれ四角形状を有し、内部に正極１０１を収容可能に形成される。

[0060] 第１の実施例に係るマグネシウム空気電池１００ａの組み立てを説明する。

[0061] まず、筐体１１０中に負極集電体１０５、負極１０２、その上にセパレータ１０６を設置する。筐体１１０の負極集電体用の空隙から、負極集電体１０５の一部を筐体１１０外に暴露し、筐体１１０の下方に設けられたセパレータ用の空隙からセパレータ１０６の一部を筐体１１０外に暴露する。セパレータ１０６上に絶縁性向上と正極固定のための固定具１１２を設置する。固定具１１２の内部に正極１０１を格納し、その上から正極集電体１０４を設置する。この際、正極集電体用の空隙から、正極集電体１０４の一部を暴露させる。上から筐体蓋１１１で電池材料を固定し、超音波カッター等の振動により発生する熱を利用して、筐体１１０および筐体蓋１１１を固定した

。外部暴露しているセパレータ１０６に対し、電解質１０３を注入することで、マグネシウム空気電池１００ａを作製した。

[0062] 作製したマグネシウム空気電池１００ａの電池性能を測定した。まず、放電試験を実施した。空気電池の放電試験は、市販の充放電測定システム（北斗電工社製、SD8充放電システム）を用い、放電試験を行った。放電試験では、空気極の有効面積当たりの電流密度で0.5mA/cm^{2}を通電し、開回路電圧から電池電圧が、0Vに低下するまで、25℃の恒温槽内（雰囲気は通常の生活環境下）で測定を行った。放電容量は、共連続体からなる空気極の重量当たりの値（mAh/g）で表した。

[0063] 第１の実施例におけるマグネシウムから負極を構成した場合の初回の放電曲線を図４に示す。図４に示すように、負極１０２をマグネシウムから構成し、共連続体を空気極に用いたときの平均放電電圧は1.15Vであり、放電容量は1200mAh/gであることが分かる。なお、平均放電電圧は、電池の放電容量の1/2の放電容量の時の電池電圧とする。第１の実施例において、電池の放電容量は、1200mAh/gで、実験における放電容量は、600mAh/gである。

[0064] （第２の実施例）

第２の実施例について説明する。第２の実施例に係るマグネシウム空気電池１００ｂは、正極１０１、負極１０２および電解質１０３を含む複数の電池セルが直列に接続される多段型マグネシウム空気電池である。図２に係るマグネシウム空気電池１００は、３つの電池セルを直列に接続して形成される。

[0065] 共連続体を、打ち抜き刃またはレーザーカッター等により一辺が９ｍｍの四角形状に切り抜き、ガス拡散型の空気極（正極１０１）を得た。

[0066] 正極集電体１０４を外部負荷との接続のため凸型に加工した。具体的には正極１０１と接する箇所は一辺が１０ｍｍの四角形状に、隣接電池あるいは外部負荷と接続する箇所は、２ｍｍ×１０ｍｍの長方形状に加工した。

[0067] 筐体１１０は、３つの電池セルを格納できるよう、内寸１０．１ｍｍ角（×３セル）、外寸６０ｍｍかつ外部負荷と他セル接続のための正・負極集電

体用の空隙２ヵ所と下部にセパレータを出すための空隙を1か所開けて、形成した。筐体１１０は、Raise3D Pro2(Raise3D社製)を用いたFFF(Fused Filament Fabrication)方式により、PLAフィラメント(Raise3D社製)を溶解し、積層することで作製した。

[0068] 筐体蓋１１１は、筐体１１０の蓋である。筐体蓋１１１は、正極集電体１０４を上から固定する。筐体蓋１１１は、正極集電体１０４に大気を供給するための空気孔１１１ａを有する。

[0069] 固定具１１２は、正極１０１の固定に用いられる。固定具１１２は、内寸で９ｍｍ、外寸で１０ｍｍのそれぞれ四角形状を有し、内部に正極１０１を収容可能に形成される。

[0070] 第２の実施例に係るマグネシウム空気電池１００ｂの組み立てを説明する。

[0071] まず、筐体１１０中に負極集電体１０５、負極１０２、その上にセパレータ１０６を、それぞれ３セット設置する。筐体１１０の負極集電体用の空隙から、一方の端部（図５の奥側で図６の左側）の負極集電体１０５の一部を筐体１１０外に暴露する。筐体１１０の下方に設けられたセパレータ用の隙間から、３つのセパレータ１０６の一部を筐体１１０外に暴露する。３つのセパレータ１０６のそれぞれの上に絶縁性向上と正極固定のための３つの固定具１１２を設置する。３つの固定具１１２のそれぞれの内部に３つの正極１０１をそれぞれ格納し、その上から３つの正極集電体１０４のそれぞれを設置する。この際、筐体１１０の正極集電体用の空隙から、一方の端部（図５の手前側で図６の右側）の正極集電体１０４の一部を暴露させる。このとき筐体１１０内に収容される電池セルの正極集電体１０４と、その隣の電池セルの負極集電体１０５は接続される。筐体１１０内の３つの電池セルは、直列に接続される。上から３つの筐体蓋１１１で電池材料をそれぞれ固定し、超音波カッター等の振動により発生する熱を利用して、筐体１１０および筐体蓋１１１を固定した。外部暴露しているセパレータ１０６に対し、電解質１０３を注入することで、マグネシウム空気電池１００ａを作製した。こ

こで、液絡の発生を回避するために、電解質１０３は、セパレータ１０６毎に個別に設けられる。

[0072] 作製したマグネシウム空気電池１００ｂの電池性能を測定した。放電条件は第１の実施例と同様に実施した。図７に示すように、負極１０２をマグネシウムから構成し、共連続体を空気極に用いたときの平均放電電圧は3.39Ｖであり、放電容量は1150mAh/gであることが分かる。この結果から、第２の実施例に係るマグネシウム空気電池１００ｂにおいても、良好な結果が得られることが分かった。

[0073] 本発明の実施の形態によれば、環境経由で人の健康や環境への影響が懸念される規制物質を使うことなく、低環境負荷な材料のみで構成された廃棄物処理施設や自然環境を汚染しないマグネシウム空気電池１００を提供することができる。このようなマグネシウム空気電池１００は、日常環境の使い捨て電池を始め、土壌中で用いるセンサー等の様々な駆動源として有効利用することができる。

[0074] なお、本発明は上記実施形態に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で数々の変形が可能である。

符号の説明

[0075] １００ マグネシウム空気電池

１０１ 正極

１０２ 負極

１０３ 電解質

１０４ 正極集電体

１０５ 負極集電体

１０６ セパレータ

１１１ 筐体蓋

１１１ａ 空気孔

１１２ 固定具

請求の範囲

[請求項1] 空気極で構成される正極と、

マグネシウム、または、マグネシウムと、鉄、カルシウムおよびアルミニウムから構成されるグループのうち、いずれか１つ以上を含むマグネシウム合金で構成される負極と、

前記正極と前記負極との間に配置され、塩で構成される電解質

を備えるマグネシウム空気電池。

[請求項2] 前記空気極は、非共有結合によって一体とされた複数のナノ構造体からなる三次元ネットワーク構造とされた共連続体から構成される

請求項１に記載のマグネシウム空気電池。

[請求項3] 前記空気極の前記ナノ構造体は、

カーボンまたは鉄酸化物を含む化合物であり、カーボンおよび鉄酸化物のうちの少なくとも一つから構成されたナノシート、または、

カーボン、鉄酸化物、またはセルロースを含む化合物であり、カーボン、鉄酸化物、およびセルロースのうちの少なくとも１つから構成されたナノファイバーである

請求項２に記載のマグネシウム空気電池。

[請求項4] 前記電解質は、酢酸マグネシウムを含む水溶液またはゲルである

請求項１に記載のマグネシウム空気電池。

[請求項5] 前記正極、負極および電解質を収容する筐体をさらに備え、

前記筐体は、前記空気極を大気に曝す空気孔を有する

請求項１に記載のマグネシウム空気電池。

[請求項6] 前記筐体内に、前記正極、前記負極および前記電解質を含む電池セルが直列に接続される

請求項５に記載のマグネシウム空気電池。

[請求項7] 空気極で構成される正極を得る工程と、

マグネシウム、または、マグネシウムと、鉄、カルシウムおよびアルミニウムから構成されるグループのうち、いずれか１つ以上を含む

マグネシウム合金で構成される負極を得る工程と、

前記正極と前記負極との間に、塩で構成される電解質を配置する工程を備え、

前記空気極は、非共有結合によって一体とされた複数のナノ構造体からなる三次元ネットワーク構造とされた共連続体から構成され、

前記正極を得る工程は、

前記ナノ構造体が分散したゾルまたはゲルを凍結させて凍結体を得る凍結工程と、

前記凍結体を真空中で乾燥させて前記共連続体を得る乾燥工程を備える

マグネシウム空気電池の製造方法。

[請求項8] 空気極で構成される正極を得る工程と、

マグネシウム、または、マグネシウムと、鉄、カルシウムおよびアルミニウムから構成されるグループのうち、いずれか１つ以上を含むマグネシウム合金で構成される負極を得る工程と、

前記正極と前記負極との間に、塩で構成される電解質を配置する工程を備え、

前記空気極は、非共有結合によって一体とされた複数のナノ構造体からなる三次元ネットワーク構造とされた共連続体から構成され、

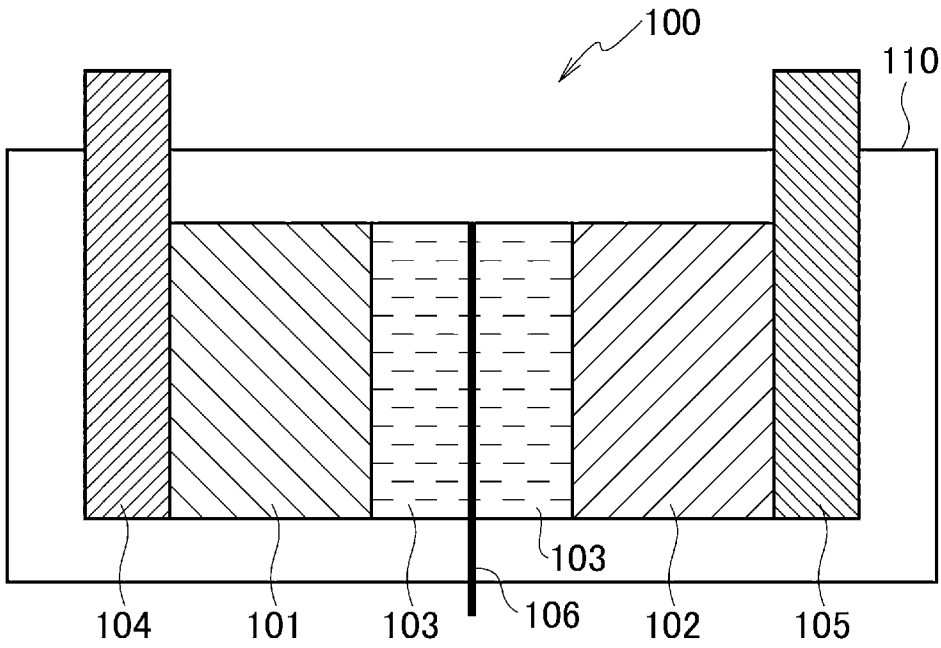
前記正極を得る工程は、

バクテリアに、鉄酸化物、マンガン酸化物、シリコンおよびセルロースのいずれかのナノファイバーが分散したゲルを生産させる生産工程と、

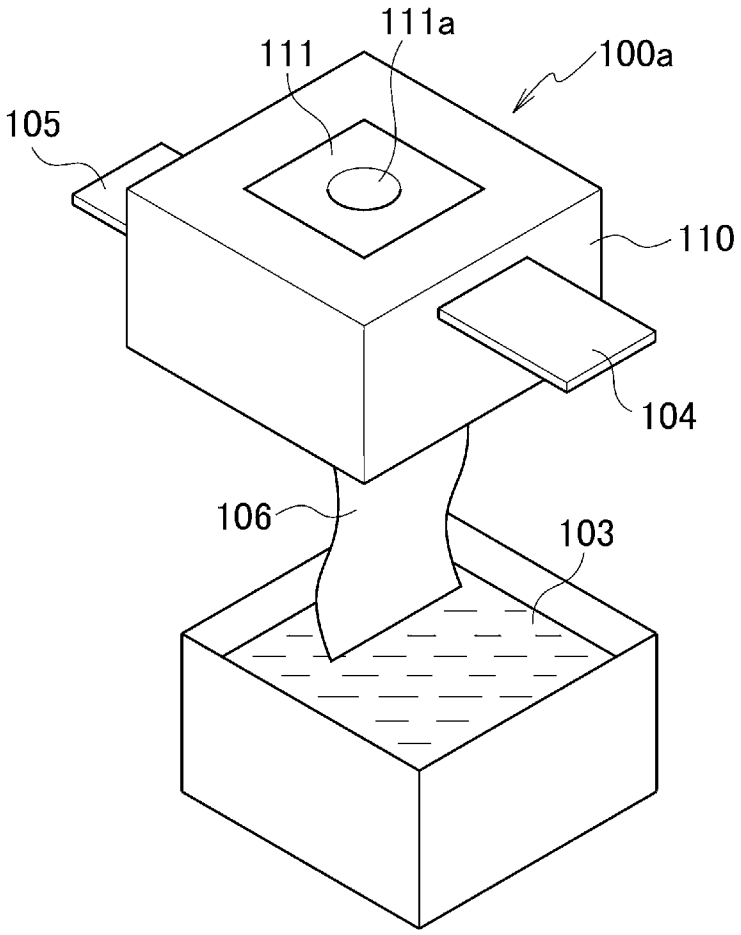
前記ゲルを不活性ガスの雰囲気で加熱して炭化することで、前記共連続体を得る炭化工程を備える

マグネシウム空気電池の製造方法。

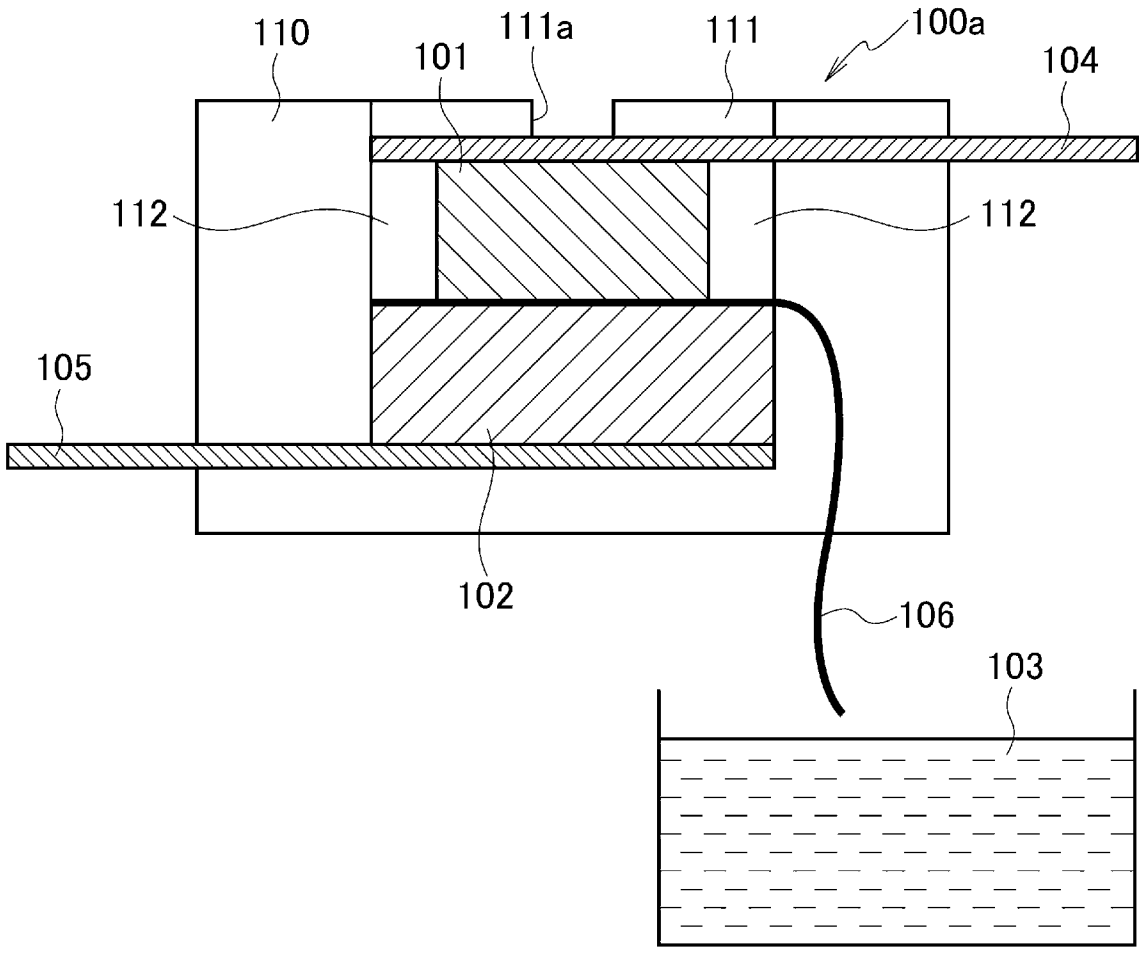
[図1]


100
110
103
104
101
103
106
102
105

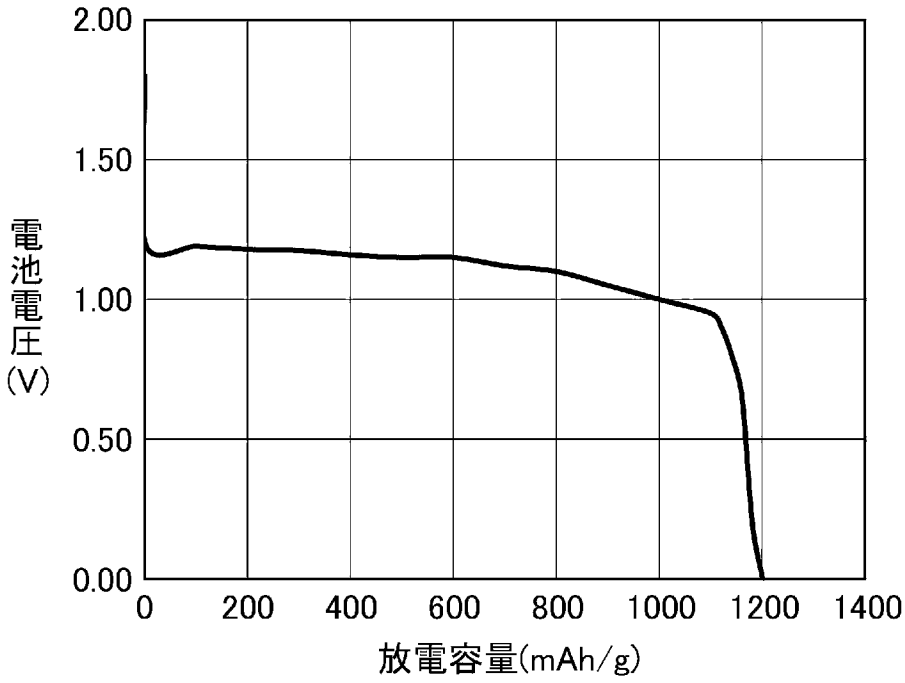
[図2]


111a
111
100a
105
110
104
106
103

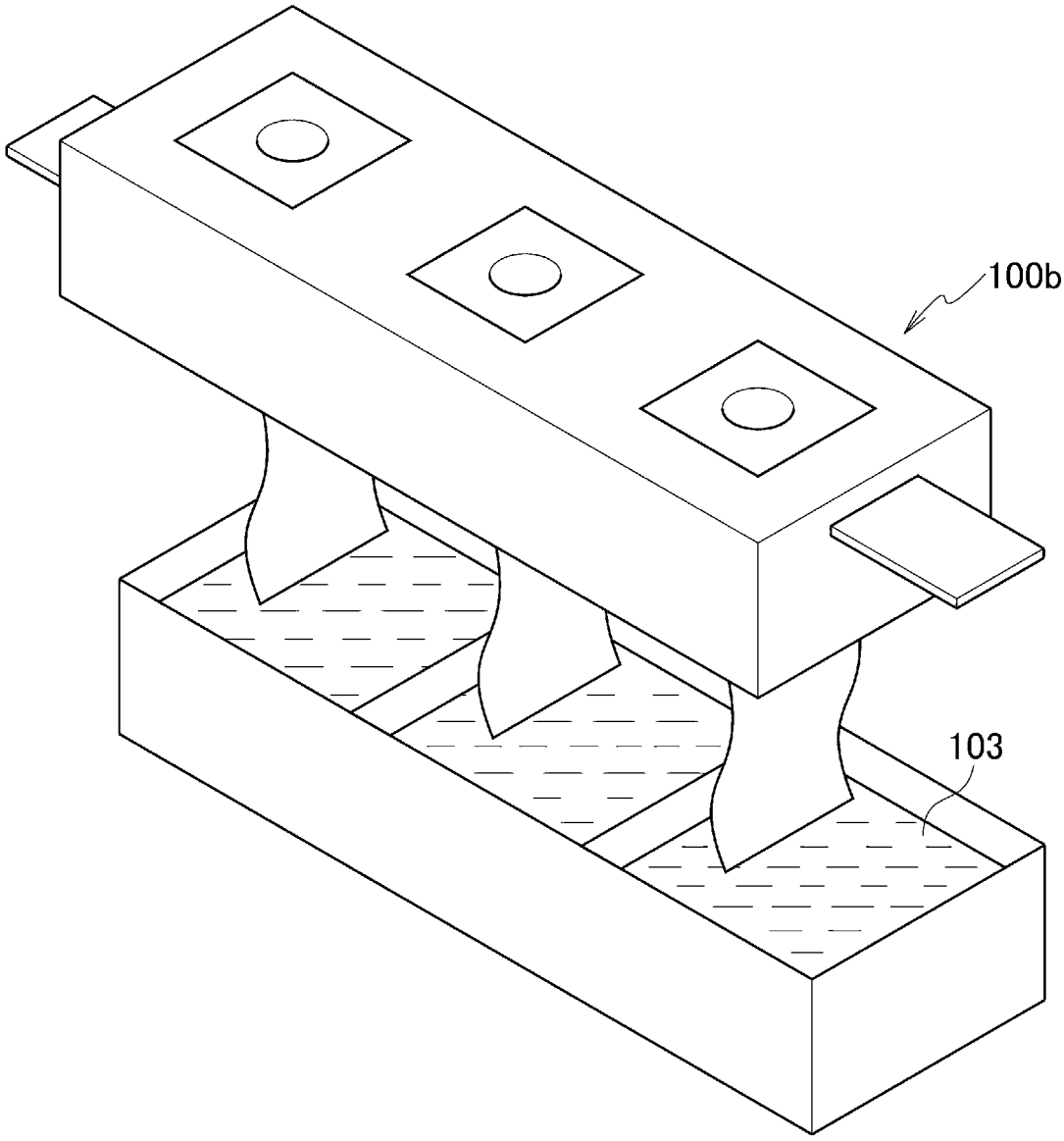
[図3]


110
101
111a
111
100a
104
112
112
105
102
106
103

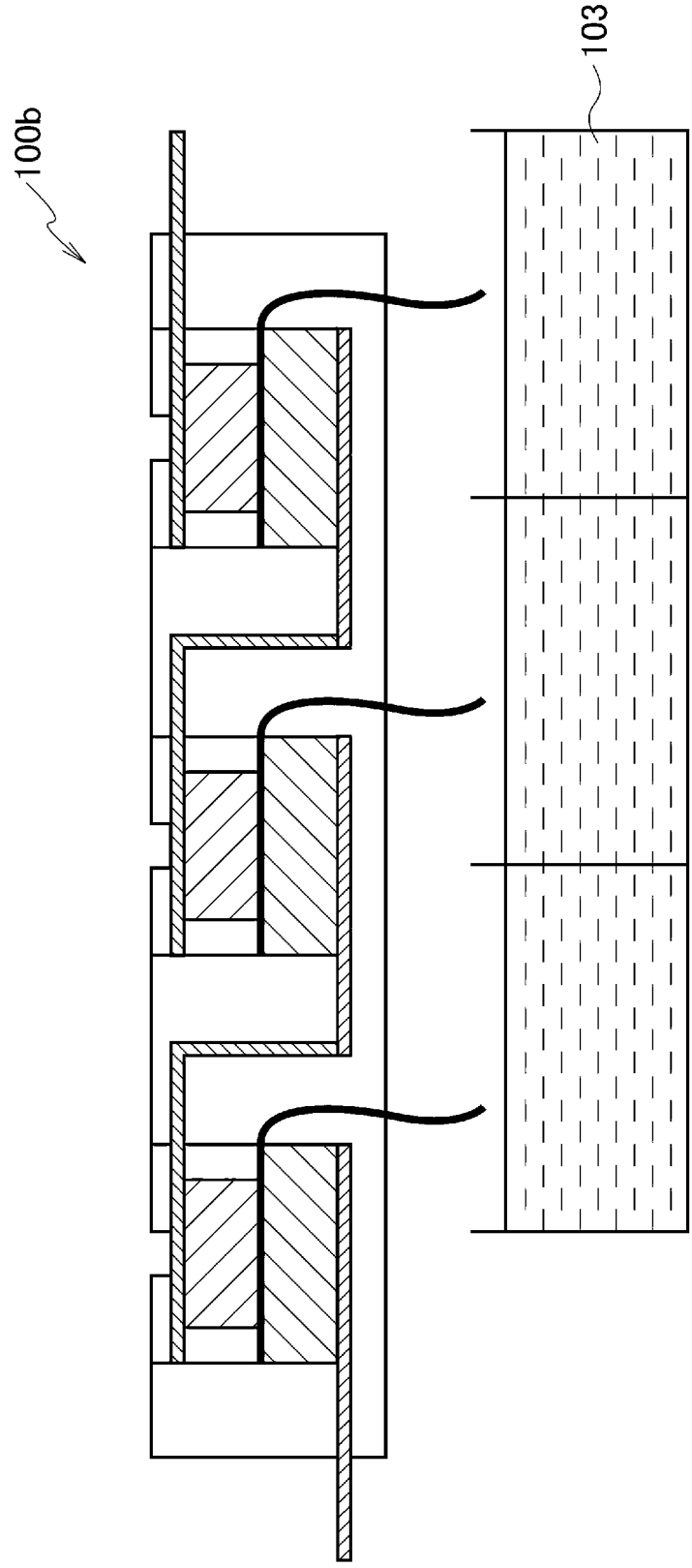
[図4]


2.00
1.50
1.00
0.50
0.00
電池電圧(V)
0
200
400
600
800
1000
1200
1400
放電容量(mAh/g)

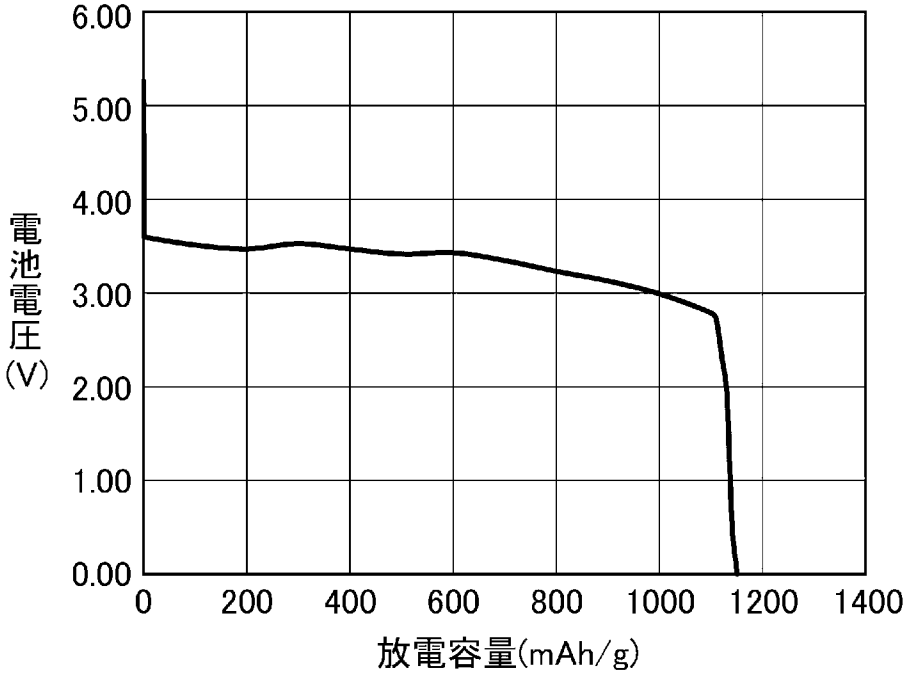
[図5]



[図6]



[図7]


6.00
5.00
4.00
3.00
2.00
1.00
0.00
電池電圧(V)
0
200
400
600
800
1000
1200
1400
放電容量(mAh/g)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2022/022126

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 12/06(2006.01)i; ***H01M 4/46***(2006.01)i; ***H01M 4/86***(2006.01)i; ***H01M 4/88***(2006.01)i; ***H01M 4/90***(2006.01)i
FI: H01M12/06 G; H01M12/06 F; H01M12/06 D; H01M4/86 B; H01M4/88 Z; H01M4/90 M; H01M4/90 X; H01M4/46

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)

H01M12/06; H01M4/46; H01M4/86; H01M4/88; H01M4/90

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022
Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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	WO 2019/220999 A1 (NIPPON TELEGRAPH AND TELEPHONE CORP.) 21 November 2019 (2019-11-21) paragraphs [0010]-[0018], [0024], [0053]-[0073], [0127], [0129], [0177]-[0201], fig. 1-7	1-8
X	WO 2020/137557 A1 (NIPPON TELEGRAPH AND TELEPHONE CORP.) 02 July 2020 (2020-07-02) paragraphs [0008]-[0011], [0013], [0015], [0047], [0056]-[0076], [0130], [0131], [0133], [0191]-[0215], fig. 1-8	1-8

☐ 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
21 July 2022	**09 August 2022**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2022/022126

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2019/220999 A1	21 November 2019	US 2021/0249664 A1 paragraphs [0011]-[0019], [0033], [0062]-[0082], [0136], [0138], [0181]-[0202], fig. 1-7	
WO 2020/137557 A1	02 July 2020	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2022/022126

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

H01M 12/06(2006.01)i; H01M 4/46(2006.01)i; H01M 4/86(2006.01)i; H01M 4/88(2006.01)i; H01M 4/90(2006.01)i
FI: H01M12/06 G; H01M12/06 F; H01M12/06 D; H01M4/86 B; H01M4/88 Z; H01M4/90 M; H01M4/90 X; H01M4/46

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））

H01M12/06; H01M4/46; H01M4/86; H01M4/88; H01M4/90

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	１９７１－２０２２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２２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	WO 2019/220999 A1 (日本電信電話株式会社) 21.11.2019 (2019-11-21) [0010]-[0018],[0024],[0053]-[0073],[0127],[0129],[0177]-[0201],図1-7	1-8
X	WO 2020/137557 A1 (日本電信電話株式会社) 02.07.2020 (2020-07-02) [0008]-[0011],[0013][0015],[0047],[0056]-[0076],[0130]-[0131],[0133],[0191]-[0215],図1-8	1-8

☐ 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抵触するものではなく、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	国際調査報告の発送日
21.07.2022	09.08.2022

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
井原　純 4X 9354

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2022/022126

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2019/220999 A1	21.11.2019	US 2021/0249664 A1 [0011]-[0019], [0033],[0062]-[0082], [0136],[0138],[0181]- [0202],FIGS.1-7	
WO 2020/137557 A1	02.07.2020	（ファミリーなし）	