

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第7部門第1区分

【発行日】令和5年11月7日(2023.11.7)

【国際公開番号】WO2022/209010

【出願番号】特願2023-510225(P2023-510225)

【国際特許分類】

H 0 1 M 12/08(2006.01)

H 0 1 M 50/463(2021.01)

H 0 1 M 50/46(2021.01)

H 0 1 M 50/434(2021.01)

H 0 1 M 50/451(2021.01)

H 0 1 M 4/86(2006.01)

H 0 1 M 4/90(2006.01)

H 0 1 M 4/92(2006.01)

10

【F I】

H 0 1 M 12/08 K

H 0 1 M 50/463 B

H 0 1 M 50/46

H 0 1 M 50/434

H 0 1 M 50/451

H 0 1 M 4/86 M

H 0 1 M 4/90 B

H 0 1 M 4/90 X

H 0 1 M 4/90 M

H 0 1 M 4/92

20

【手続補正書】

【提出日】令和5年8月8日(2023.8.8)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0010】

本発明によれば、以下の態様が提供される。

[項1]

金属負極、又は金属負極及び電解液含有不織布を収容可能な内部空間を備える、水酸化物イオン伝導セパレータと、

前記水酸化物イオン伝導セパレータの両面を覆う、空気極用触媒、水酸化物イオン伝導材料、及び導電性材料を含む、1対の触媒層と、

前記1対の触媒層の前記水酸化物イオン伝導セパレータと反対側に設けられる、1対のガス拡散電極と、

前記1対の触媒層の両方に接するように設けられる、吸放水性を有する吸放水層と、を備えた、空気極/セパレータ接合体であって、

前記1対の触媒層の一方が放電用触媒層であり、かつ、前記1対の触媒層の他方が充電用触媒層であり、

前記水酸化物イオン伝導セパレータ、前記触媒層、及び前記ガス拡散電極が縦向きに配置され、前記吸放水層が前記触媒層の下方に位置される、空気極/セパレータ接合体。

[項2]

30

40

50

前記吸放水層が吸水性樹脂を含む、項 1 に記載の空気極 / セパレータ接合体。

[項 3]

前記吸放水層がシリカゲルをさらに含む、項 2 に記載の空気極 / セパレータ接合体。

[項 4]

前記吸水性樹脂が、ポリアクリルアミド系樹脂、ポリアクリル酸カリウム、ポリビニルアルコール系樹脂、及びセルロース系樹脂からなる群から選択される少なくとも 1 種である、項 2 又は 3 に記載の空気極 / セパレータ接合体。

[項 5]

前記触媒層が、前記触媒層の固形分を 100 体積 % に対して、前記吸水性樹脂を固形分で 0.01 ~ 10 体積 % 含む、項 2 ~ 4 のいずれか一項に記載の空気極 / セパレータ接合体。

10

[項 6]

前記触媒層に含まれる前記水酸化物イオン伝導材料が層状複水酸化物 (LDH) である、項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の空気極 / セパレータ接合体。

[項 7]

前記触媒層が、前記触媒層の固形分 100 体積 % に対して、前記水酸化物イオン伝導材料を 20 ~ 50 体積 % 含む、項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の空気極 / セパレータ接合体。

[項 8]

前記水酸化物イオン伝導セパレータが、層状複水酸化物 (LDH) セパレータである、項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の空気極 / セパレータ接合体。

20

[項 9]

前記 LDH セパレータが多孔質基材と複合化されている、項 8 に記載の空気極 / セパレータ接合体。

[項 10]

前記内部空間を備える前記水酸化物イオン伝導セパレータが、互いに向かい合う 1 対の水酸化物イオン伝導セパレータ、又は折り曲げられた水酸化物イオン伝導セパレータを含み、前記 1 対の水酸化物イオン伝導セパレータ又は折り曲げられた水酸化物イオン伝導セパレータは上端以外の辺同士 (ただし折り曲げられた辺を除く) が接合 (例えば熱融着) により閉じられていてもよい、項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の空気極 / セパレータ接合体。

30

[項 11]

項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の空気極 / セパレータ接合体と、前記内部空間に収容される金属負極と、電解液とを備え、前記吸放水層が前記触媒層の下方に位置される、金属空気二次電池。

[項 12]

前記内部空間に電解液含有不織布をさらに含む、項 11 に記載の金属空気二次電池。

【 手続補正 2 】

【 補正対象書類名 】 明細書

【 補正対象項目名 】 0012

40

【 補正方法 】 変更

【 補正の内容 】

【 0012 】

図 1 に本発明の空気極 / セパレータ接合体を備えた金属空気二次電池の一例を概念的に示す。図 1 に示される金属空気二次電池 10 は、通気孔 30 a を有するガス流路付き基板を含む電池ケース 30 内に、負極層 22 と、放電用正極 14 a (放電用空気極層) と、充電用正極 14 b (充電用空気極層) と、吸放水層 20 とを備えている。負極層 22 は、LDH セパレータ 12 と、LDH セパレータ 12 の内部空間に (電解液含有不織布 24 とともに) 収容される金属負極 26 とを含む。金属負極 26 は、負極活物質となる金属を含む。放電用正極 14 a は、放電時に正極として用いられる空気極層である。充電用正極 14

50

bは、充電時に正極として用いられる空気極層である。吸放水層20は、放電用正極14aと充電用正極14bとに接するように設けられる。こうして構成された電池構造の外側には撥水層28が設けられ、電池ケース30末端の8カ所をネジで固定されている。かかる構成によれば、LDHセパレータ12に内包された、金属負極26及び電解液含有不織布24を含む負極層22と、金属負極26の一方の側に配置される放電用正極14aと、金属負極26の他方の側に配置される充電用正極14bと、放電用正極14aと充電用正極14bの両方に接するように、アクリルアミド系の吸水性高分子材料等で構成される吸放水層20と、吸放水層20を設置するための空間とが提供される。

【**手続補正3**】

【**補正対象書類名**】明細書

10

【**補正対象項目名**】0028

【**補正方法**】変更

【**補正の内容**】

【**0028**】

充電用正極14bに含まれる水酸化物イオン伝導材料は、水酸化物イオン伝導性を有する材料であれば特に限定されないが、LDH及び/又はLDH様化合物であるのが好ましい。LDHの組成は特に限定されないが、一般式： $M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2A^{n-}_x/n \cdot mH_2O$ （式中、 M^{2+} は少なくとも1種以上の2価の陽イオンであり、 M^{3+} は3価の少なくとも1種以上の陽イオンであり、 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は任意の実数である）の基本組成を有するものが好ましい。上記一般式において、 M^{2+} は任意の2価の陽イオンでありうるが、好ましい例としては Ni^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} が挙げられる。 M^{3+} は任意の3価の陽イオンでありうるが、好ましい例としては Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Co^{3+} 、 Cr^{3+} 、 In^{3+} が挙げられる。特に、LDHが触媒性能と水酸化物イオン伝導性を併せ持つためには、 M^{2+} 及び M^{3+} がそれぞれ遷移金属イオンであることが望ましい。かかる観点から、より好ましい M^{2+} は Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cu^{2+} 等の2価の遷移金属イオンであり、特に好ましくは Ni^{2+} である一方、より好ましい M^{3+} は Fe^{3+} 、 Co^{3+} 、 Cr^{3+} 等の3価の遷移金属イオンであり、特に好ましくは Fe^{3+} である。この場合、 M^{2+} の一部が Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Zn^{2+} 等の遷移金属以外の金属イオンで置換されていてもよく、また、 M^{3+} の一部が Al^{3+} 、 In^{3+} 等の遷移金属以外の金属イオンで置換されていてもよい。 A^{n-} は任意の陰イオンでありうるが、好ましい例としては NO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 OH^- 、 Cl^- 、 I^- 、 Br^- 、 F^- が挙げられ、より好ましくは NO_3^- 及び/又は CO_3^{2-} である。したがって、上記一般式は、 M^{2+} が Ni^{2+} を含み、 M^{3+} が Fe^{3+} を含み、 A^{n-} が NO_3^- 及び/又は CO_3^{2-} を含むのが好ましい。nは1以上の整数であるが、好ましくは1~3である。xは0.1~0.4であるが、好ましくは0.2~0.35である。mは任意の実数である。より具体的には、mは0以上、典型的には0を超える又は1以上の実数ないし整数である。

20

30

【**手続補正4**】

【**補正対象書類名**】明細書

40

【**補正対象項目名**】0077

【**補正方法**】変更

【**補正の内容**】

【**0077**】

(1) 充電用正極触媒の作製

(1a) 導電性多孔質基材への酸化鉄ゾルコート

イオン交換水で希釈して濃度5重量%に調整した酸化鉄ゾル（多木化学株式会社製、Fe-C10、酸化鉄濃度10重量%）10mlをビーカーに入れ、その中にカーボンペーパー（東レ製、TGP-H-060、厚さ200 μ m）を浸漬させた。このビーカーに対して真空引きを行い、カーボンペーパー内へ酸化鉄ゾルを十分に浸透させた。ビーカーが

50

らピンセットを用いてカーボンペーパーを引き上げ、80 で30分間乾燥させて、酸化鉄粒子が付着したカーボンペーパーを基材として得た。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0079

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0079】

(1c) 水熱処理による成膜

テフロン(登録商標)製密閉容器(オートクレーブ容器、内容量100ml、外側がステンレス製ジャケット)に上記(1b)で作製した原料水溶液と上記(1a)で作製した基材を共に封入した。このとき、基材はテフロン(登録商標)製密閉容器の底から浮かせて固定し、基材両面に溶液が接するように水平に設置した。その後、水熱温度120で20時間水熱処理を施すことにより基材内部繊維表面にLDHの形成を行った。所定時間の経過後、基材を密閉容器から取り出し、イオン交換水で洗浄し、80で30分乾燥させて、触媒層を空気極層として得た。得られた触媒層の微細構造をSEMで観察したところ、図7A~7Cに示される画像が得られた。図7Bは、図7Aに示されるカーボンペーパーを構成するカーボン繊維表面の拡大画像であり、図7Cは図7Aに示されるカーボン繊維の表面付近の断面拡大画像である。これらの図から、カーボンペーパーを構成するカーボン繊維の表面に無数のLDH板状粒子が垂直又は斜めに結合し、かつ、それらのLDH板状粒子が互いに連結している様子が観察された。

【手続補正6】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

金属負極、又は金属負極及び電解液含有不織布を収容可能な内部空間を備える、水酸化物イオン伝導セパレータと、

前記水酸化物イオン伝導セパレータの両面を覆う、空気極用触媒、水酸化物イオン伝導材料、及び導電性材料を含む、1対の触媒層と、

前記1対の触媒層の前記水酸化物イオン伝導セパレータと反対側に設けられる、1対のガス拡散電極と、

前記1対の触媒層の両方に接するように設けられる、吸放水性を有する吸放水層と、を備えた、空気極/セパレータ接合体であって、

前記1対の触媒層の一方が放電用触媒層であり、かつ、前記1対の触媒層の他方が充電用触媒層であり、

前記水酸化物イオン伝導セパレータ、前記触媒層、及び前記ガス拡散電極が縦向きに配置され、前記吸放水層が前記触媒層の下方に位置される、空気極/セパレータ接合体。

【請求項2】

前記吸放水層が吸水性樹脂を含む、請求項1に記載の空気極/セパレータ接合体。

【請求項3】

前記吸放水層がシリカゲルをさらに含む、請求項2に記載の空気極/セパレータ接合体。

【請求項4】

前記吸水性樹脂が、ポリアクリルアミド系樹脂、ポリアクリル酸カリウム、ポリビニルアルコール系樹脂、及びセルロース系樹脂からなる群から選択される少なくとも1種である、請求項2又は3に記載の空気極/セパレータ接合体。

【請求項5】

10

20

30

40

50

前記触媒層が、前記触媒層の固形分を100体積%に対して、前記吸水性樹脂を固形分で0.01～10体積%含む、請求項2～4のいずれか一項に記載の空気極/セパレータ接合体。

【請求項6】

前記触媒層に含まれる前記水酸化物イオン伝導材料が層状複水酸化物(LDH)である、請求項1～5のいずれか一項に記載の空気極/セパレータ接合体。

【請求項7】

前記触媒層が、前記触媒層の固形分100体積%に対して、前記水酸化物イオン伝導材料を20～50体積%含む、請求項1～6のいずれか一項に記載の空気極/セパレータ接合体。

10

【請求項8】

前記水酸化物イオン伝導セパレータが、層状複水酸化物(LDH)セパレータである、請求項1～7のいずれか一項に記載の空気極/セパレータ接合体。

【請求項9】

前記LDHセパレータが多孔質基材と複合化されている、請求項8に記載の空気極/セパレータ接合体。

【請求項10】

前記内部空間を備える前記水酸化物イオン伝導セパレータが、互いに向かい合う1対の水酸化物イオン伝導セパレータ、又は折り曲げられた水酸化物イオン伝導セパレータを含み、前記1対の水酸化物イオン伝導セパレータ又は折り曲げられた水酸化物イオン伝導セパレータは上端以外の辺同士(ただし折り曲げられた辺を除く)が接合により閉じられていてもよい、請求項1～9のいずれか一項に記載の空気極/セパレータ接合体。

20

【請求項11】

請求項1～10のいずれか一項に記載の空気極/セパレータ接合体と、前記内部空間に収容される金属負極と、電解液とを備え、前記吸放水層が前記触媒層の下方に位置される、金属空気二次電池。

【請求項12】

前記内部空間に電解液含有不織布をさらに含む、請求項11に記載の金属空気二次電池。

30

40

50