

(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2016-15264

(P2016-15264A)

(43) 公開日 平成28年1月28日(2016.1.28)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
HO 1 M 12/08 (2006.01)	HO 1 M 12/08 Z	5H018
HO 1 M 4/46 (2006.01)	HO 1 M 12/08 K	5H032
HO 1 M 4/42 (2006.01)	HO 1 M 4/46	5H050
HO 1 M 4/38 (2006.01)	HO 1 M 4/42	
HO 1 M 4/86 (2006.01)	HO 1 M 4/38 Z	
審査請求 有 請求項の数 8 O L (全 13 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2014-137036 (P2014-137036)	(71) 出願人	591075467
(22) 出願日	平成26年7月2日 (2014.7.2)		富士色素株式会社
			兵庫県川西市小花2丁目23-2
		(74) 代理人	100106002
			弁理士 正林 真之
		(74) 代理人	100120891
			弁理士 林 一好
		(72) 発明者	森 良平
			兵庫県川西市小花2-23-2 富士色素株式会社内
		Fターム(参考)	5H018 AA10 AS03 BB01 BB03 BB08
			BB11 BB12 DD03 DD06 EE02
			EE04 EE06 EE07 EE08 EE12
			EE13 EE17 EE18 EE19
		最終頁に続く	

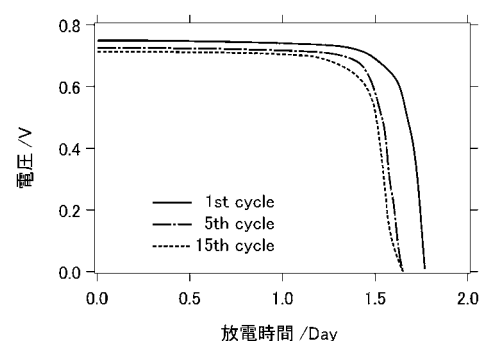
(54) 【発明の名称】 組成物、該組成物を含有する多孔性層を有する電極、および該電極を有する金属空気二次電池

(57) 【要約】

【課題】充放電に伴い生成する副生成物の電極への蓄積を防止して、長期にわたり充放電可能な金属空気二次電池を提供すること。

【解決手段】空気極層、負極層、および電解質層を有する金属空気二次電池であって、前記負極層が、金属電極層が多孔性層と当接して被覆された金属空気二次電池用負極を含み、前記金属空気二次電池用負極の多孔性層が前記電解質層と接している金属空気二次電池である。前記多孔性層の原料組成物が、酸化物系材料およびカーボン系材料からなる群から選択される一種以上を含有することを特徴とする。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

金属空気二次電池の電極に当接して被覆する多孔性層の原料組成物であって、酸化物系材料およびカーボン系材料からなる群から選択される一種以上を含有する組成物。

【請求項 2】

前記酸化物系材料が、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 SiO_2 、 MnO_2 、 TiO_2 、 V_2O_5 、 VO_2 のうちのいずれか一種以上を含有した請求項 1 に記載された組成物。

【請求項 3】

前記カーボン系材料が、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、カーボンファイバ、グラファイト、グラフェン、活性炭のうち、いずれか一種以上を含有する請求項 1 に記載された組成物。

10

【請求項 4】

金属電極層が多孔性層と当接して被覆された金属空気二次電池用負極であって、前記多孔性層が請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載された組成物から構成された金属空気二次電池用負極。

【請求項 5】

前記金属電極層が、アルミニウム、鉄、マグネシウム、亜鉛、リチウムからなる群から選択される一種以上を含有する請求項 4 に記載された金属空気二次電池用負極。

【請求項 6】

集電支持体を含有する触媒層が多孔性層と当接して被覆された金属空気二次電池用空気極であって、前記多孔性層が請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載された組成物から構成される金属空気二次電池用空気極。

20

【請求項 7】

空気極層、負極層、および電解質層を有する金属空気二次電池であって、前記負極層が請求項 4 または 5 のいずれか一項に記載された金属空気二次電池用負極を含み、前記金属空気二次電池用負極の多孔性層が前記電解質層と接している金属空気二次電池。

【請求項 8】

前記空気極層が、請求項 6 に記載された金属空気二次電池用空気極を含み、前記金属空気二次電池用空気極の多孔性層が前記電解質層と接している金属空気二次電池。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、組成物、該組成物を含有する多孔性層を有する電極、および該電極を有する金属空気二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

正極材料に大気中の酸素を利用し、負極材料に金属を利用する金属空気電池が注目を集めている。空気中の酸素を正極活物質として用いる金属空気電池は、正極活物質を電池に内蔵する必要がないため、電池容器内の大部分の空間に負極活物質を充填することが可能であり、原理的に化学電池の中で最も大きなエネルギー密度を有するため、電池の小型軽量化や高容量化が期待できる。しかし、これまでの金属空気電池は主に一次電池として用いられ、充放電可能な二次電池としての使用には多くの課題が残されている。

40

【0003】

たとえば、亜鉛を用いた金属空気電池が、補聴器の電源等に使用されているが、すべて一次電池であって二次電池はなかった。これは、亜鉛を用いた金属空気電池が低充放電効率である等の解決すべき課題が多かったためである。

【0004】

他方、アルミニウムを負極に用いた空気二次電池の場合、充放電の繰り返しにより水酸化アルミニウム、酸化アルミニウム等の反応副産物が電極上に蓄積されることにより、二次電池としての機能が阻害される。アルミニウム合金を用いた負極（たとえば、特許文献

50

１－３）、電解液への高分子、オキソ酸塩等の添加（たとえば、特許文献４）により、電極での副生成物の産出を抑制する試みが行われているが、いずれも十分な効果は得られていなかった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００５】

【特許文献１】特開２０１２－１６４６３６号公報

【特許文献２】特開２０１２－２３０８９２号公報

【特許文献３】特開平０７－２８２８５９号公報

【特許文献４】特開２０１２－０１５０２６号公報

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００６】

本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、充放電に伴い生成する副生成物の電極への蓄積を防止して、長期にわたり充放電可能な金属空気二次電池を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【０００７】

本発明者らは、酸化物系材料およびカーボン系材料からなる群から選択される一種以上を含有する組成物を用いて金属空気二次電池用負極に多孔性層を形成し、前記多孔性層が電解質層に接するように配置することによって、充放電に伴い生成する副生成物の負極への蓄積を防止できることを見出し、本発明を完成するに至った。

20

【０００８】

本発明の第１の態様は、金属空気二次電池の電極に当接して被覆する多孔性層の原料組成物であって、酸化物系材料およびカーボン系材料からなる群から選択される一種以上を含有する組成物である。

【０００９】

本発明の第２の態様は、金属電極層が多孔性層と当接して被覆された金属空気二次電池用負極であって、上記多孔性層が本発明の第１の態様の組成物から構成される金属空気二次電池用負極である。

30

【００１０】

本発明の第３の態様は、集電支持体を含有する触媒層が多孔性層と当接して被覆された金属空気二次電池用空気極であって、上記多孔性層が本発明の第１の態様から構成される金属空気二次電池用空気極である。

【００１１】

本発明の第４の態様は、空気極層、負極層、および電解質層を有する金属空気二次電池であって、上記負極層が本発明の第２の態様の金属空気二次電池用負極を含み、上記金属空気二次電池用負極の多孔性層が上記電解質層と接している金属空気二次電池である。

【発明の効果】

【００１２】

40

本発明によれば、充放電に伴い生成する副生成物の電極への蓄積を防止して、長期にわたり充放電可能な金属空気二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【００１３】

【図１】実施例１の金属空気電池の放電曲線を示す図である。

【図２】比較例の金属空気電池の放電曲線を示す図である。

【図３】実施例１の金属空気電池の充放電曲線を示す図である。

【図４】実施例２の金属空気電池の充放電曲線を示す図である。

【図５】実施例３の金属空気電池の充放電曲線を示す図である。

【図６】実施例１の充放電試験後の負極の多孔性層表面のＸ線回折パターンを示す図であ

50

る。

【図 7】実施例 1 の充放電試験後の空気極の多孔性層表面の X 線回折パターンを示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0014】

以下、本発明の実施形態について詳細に説明するが、本発明は、以下の実施態様に何ら限定されるものではなく、本発明の目的の範囲内において、適宜変更を加えて実施することができる。

【0015】

本発明の第 1 の態様である組成物は、金属空気二次電池の電極に当接して被覆する多孔性層の原料組成物であって、酸化物系材料およびカーボン系材料からなる群から選択される一種以上を含有することを特徴とする。

【0016】

上記酸化物系材料およびカーボン系材料は、その材料同士を結着樹脂を介して互いに結合させることで、多孔性の層を形成できるものであれば、特に限定されずに使用できる。その形状は、様々な形状であることができる。たとえば、粒子状、棒状、繊維状、不定型等を挙げることができるが、これらに限定されない。

【0017】

上記酸化物系材料およびカーボン系材料が粒子状の場合、その平均粒子径は、 $0.02\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることがさらに好ましい。また、 $500\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $100\text{ }\mu\text{m}$ 位下であることがさらに好ましい。平均粒子径が $0.02\text{ }\mu\text{m}$ 以上であれば、多孔性層を形成した場合に、電解液と負極の接触を阻害せず、負極を形成する金属の溶出は可能となり好ましい。平均粒子径が $500\text{ }\mu\text{m}$ 以下であれば、多孔性層を形成した場合に、金属空気二次電池の充放電時の反応副産物の電極上への蓄積を防止でき好ましい。

【0018】

なお、本発明における粒子径は、レーザー回折式粒度分布測定装置で測定した、積算 % の分布曲線から得られる 50% 粒子径 (d_{50}) である。

【0019】

上記酸化物系材料として、種々のセラミックス、金属やケイ素等の酸化物が特に限定されることなく使用できる。たとえば、金属やケイ素の酸化物を使用することが好ましい。電池特性向上の観点からは、これらのうち、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 SiO_2 、 MnO_2 、 TiO_2 、 V_2O_5 、 VO_2 等が好ましく、 TiO_2 、 V_2O_5 、 VO_2 がより好ましい。

【0020】

特に、 TiO_2 、 V_2O_5 、 VO_2 等の酸化物材料は、負極金属由来のアルミニウムイオン等の多価イオンの結晶構造内への出入りが容易なため充放電しやすく、一種の負極材料としての働きも有する。そのため、その使用が好ましい。特に、 TiO_2 は、酸化還元を伴った電気化学反応が安定していることから、副生成物の蓄積を抑制するとともにイオンの充放電を起こすことができ、二次電池材料としてより好ましい。

【0021】

上記カーボン系材料としては、炭素原子を主体とする物質、たとえば、カーボンブラック等のカーボン微粒子、カーボンナノチューブ、カーボンファイバ等のカーボン繊維、グラファイト等の層状カーボン、グラフェン等のシート状カーボン、活性炭等が挙げることができる。上記カーボン系材料は、導電性のものも非導電性のものであっても構わない。

【0022】

上記酸化物系材料およびカーボン系材料と混合する結着樹脂は、酸化物系材料またはカーボン系材料同士を結合させることができれば、種々の熱硬化性または熱可塑性樹脂のなかから広く選択することができる。熱硬化性樹脂としては、たとえば、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等を、熱可塑性樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のオレフィ

10

20

30

40

50

ン樹脂、ポリフッ化ビニリデン（P V D F）、ポリテトラフルオロエチレン（P T F E）等のフッ素系樹脂、エチルセルロース等のセルロース、ポリアミド樹脂等を挙げることができる。

【0023】

本発明の第1の態様である組成物は、酸化物系材料および／またはカーボン系材料と結着樹脂とを、公知の方法により、乾式で混合して製造してもよいし、あるいは酸化物系材料および／またはカーボン系材料と結着樹脂とを、溶剤とともに湿式で混合して製造してもよい。

【0024】

本発明の組成物を湿式で製造する場合に使用できる溶剤としては、公知の溶剤が、特に制限されることなく使用可能である。上記溶剤は、上記結着樹脂を溶解できるものであることが好ましく、少なくとも使用時に、攪拌手段等を用いて酸化物系材料および／またはカーボン系材料を分散して、スラリー状とすることができるものが好ましい。たとえば、水、アルコール等の水系溶媒、酢酸ブチル等のエステル系溶媒を挙げることができる。

【0025】

酸化物系材料および／またはカーボン系材料に対する決着樹脂の重量比は、1 / 1 以上 4 / 1 以下とすることが好ましい。1 / 1 以上であれば、多孔性層の電解液の透過性が高くなり好ましく、4 / 1 以下であれば、中間層の強度が十分に高くなって、機械的な外力にも耐えることができるために好ましい。

【0026】

[金属空気二次電池用負極]

本発明の第2の態様の金属空気二次電池用負極は、金属電極層が多孔性層と当接して被覆された金属空気二次電池用負極であって、上記多孔性層が本発明の第1の態様の組成物から構成されることを特徴とする。

【0027】

負極の金属電極層には、酸化反応により金属イオンと電子を生成して活物質として働く、金属空気電池に使用される物質であれば何れも用いることができる。このような物質として、アルミニウム、鉄、マグネシウム、亜鉛、リチウム等を挙げることができる。さらに、これらの金属に他の金属元素を加えた合金も使用することができる。たとえば、アルミニウム合金、あるいはマグネシウム合金を挙げることができ、アルミニウム合金としては、アルミニウムに L i、M g、S n、Z n、I n、M n、G a、B i、F e 等をそれぞれ単独でまたは2種以上合金化させたアルミニウム合金を挙げることができる。なかでも、A l - L i、A l - M g、A l - S n、A l - Z n 等のアルミニウム合金は、高い電池電圧を与えるので、特に好ましい。

【0028】

金属電極層を多孔性層で被覆するには、

- 1) 上記酸化物系材料および／またはカーボン系材料と結着樹脂を溶剤に溶かした組成物を金属電極層に塗布乾燥する、
- 2) 予め酸化物系材料および／またはカーボン系材料と結着樹脂を混合した組成物を金属電極層とともに加熱して、あるいは加熱せずに圧力を印加して成形する、
- 3) 酸化物系材料および／またはカーボン系材料と結着樹脂とを混合した組成物を型内に導入し、加熱して、あるいは加熱をおこなわずに圧力を印加してペレット様の層状物に成形し、前記層状物を金属電極層と重ねる、
- 4) 酸化物系材料および／またはカーボン系材料と結着樹脂とを混合した組成物を金属電極層と接触した状態で加熱して、あるいは加熱せずに圧力を印加して層状物に成形する、といった方法のなかから、適宜選択することができる。

【0029】

本発明において多孔性層は、充放電の際に生じる、負極を構成する金属や電解液中の金属イオンに由来する金属酸化物、金属水酸化物等の副生成物をその孔中に蓄積して、電解液と接する金属電極層表面上へのこれらの蓄積を抑制するために、金属空気二次電池の長

10

20

30

40

50

期にわたる充放電を可能としていると考えられる。したがって、蓄積可能な副生成物量を最適化するために、多孔性層の厚みを適宜設定することが好ましい。

【 0 0 3 0 】

[金属空気二次電池用空気極]

本発明の第 3 の態様の金属空気二次電池用空気極は、集電支持体を含む触媒層が多孔性層と当接して被覆された金属空気二次電池用空気極であって、上記多孔性層が本発明の第 1 の態様から構成されることを特徴とする。

【 0 0 3 1 】

本発明の空気極は、空気中から酸素を吸収しこれを水酸化物イオンに変換する役目をする触媒層が多孔性層と当接して被覆されたていれればよい。上記触媒層には、空気極触媒材料が含有される。空気極触媒材料としては、負極で生成した電子を受け取り、酸素を還元する物質であれば、種々の触媒を何れも用いることができる。 $La_{(1-x)}A_xMnO_3$ ($0.05 < x < 0.95$; $A = Ca, Sr, Ba$) で表されるランタンマンガナイト等のペロブスカイト型複合酸化物、 Mn_2O_3 、 Mn_3O_4 等のマンガニ低級酸化物、あるいは活性炭、カーボン、カーボンナノチューブ等の炭素系材料は、酸素還元能と導電性を兼ね備えており好ましい。

10

【 0 0 3 2 】

触媒層は、その内部に集電支持体を含む。集電支持体は触媒層の中央にあってもよいし、触媒層の片面に層状に存在してもよい。集電支持体が触媒層の片面に存在する場合は、正極集電体は、通常、電解質層と反対側の空気との接触部側に配置され得るが、正極層と多孔性層との間に配置しても構わない。

20

【 0 0 3 3 】

正極集電体としては、カーボンペーパー、金属メッシュ等の多孔質構造、網目状構造、繊維、不織布等、従来から集電体として用いられる形態の材料を、特に限定されず用いることができる。たとえば、SUS、ニッケル、アルミニウム、鉄、チタン等から形成した金属メッシュを用いることができる。その他の正極集電体として、酸素供給孔を有する金属箔を用いることもできる。

【 0 0 3 4 】

上記触媒層は、さらに、集電を目的としない支持体を含むしてもよい。たとえば、ポリエチレン、ポリプロピレン等のオレフィン樹脂、ポリフッ化ビニリデン (P V D F)、ポリテトラフルオロエチレン (P T F E) 等のフッ素系樹脂、ポリアミド樹脂等を挙げることができる。

30

【 0 0 3 5 】

触媒層を多孔性層で被覆するには、

- 1) 上記酸化物系材料および / またはカーボン系材料と結着樹脂を溶剤に溶かした組成物を触媒層に塗布乾燥する、
 - 2) 予め酸化物系材料および / またはカーボン系材料と結着樹脂を混合した組成物を触媒層とともに加熱して、あるいは加熱せずに圧力を印加して成形する、
 - 3) 酸化物系材料および / またはカーボン系材料と結着樹脂とを混合した組成物を型内に導入し、加熱して、あるいは加熱をおこなわずに圧力を印加してペレット様の層状物に成形し、前記層状物を触媒層と重ねる、
 - 4) 酸化物系材料および / またはカーボン系材料と結着樹脂とを混合した組成物を触媒層と接触した状態で加熱して、あるいは加熱せずに圧力を印加して層状物に成形する、
- といった方法のなかから、適宜選択することができる。

40

【 0 0 3 6 】

本発明において多孔性層は、充放電の際に生じる、負極を構成する金属や電解液中の金属イオンに由来する金属酸化物、金属水酸化物等の副生成物をその孔中に蓄積して、電解液と接する金属電極層表面上へのこれらの蓄積を抑制するために、金属空気二次電池の長期にわたる充放電を可能ならしめているものと考えられる。さらに、金属空気二次電池の欠点である、負極に生じたデンドライトが空気極に到達して短絡することや電解液の蒸発

50

を、効果的に防止する。そのために、適切な厚みを設定することが好ましい。

【0037】

[金属空気二次電池]

本発明の第4の態様の金属空気二次電池は、空気極層、負極層、および電解質層を有する金属空気二次電池であって、上記負極層が本発明の第2の態様の金属空気二次電池用負極を含み、上記金属空気二次電池用負極の多孔性層が上記電解質層と接していることを特徴とする。さらに、上記の空気極層が、本発明の第3の態様の金属空気二次電池用空気極を含み、上記空気極多孔性層が電解質層と接していてもよい。

【0038】

本発明に係る金属空気電池は、空気極層と負極層が電解質層を挟み込む構造を基本とする、従来周知の構成を特に限定されなくとり得る。その際、負極層に含まれる本発明の第2の態様の金属空気二次電池用負極は、多孔性層が設けられた面で電解質層と接する。また、本発明に係る金属空気電池は、空気極層に含まれる本発明の第3の態様の金属空気二次電池用空気極は、多孔性層が設けられた面で電解質層と接するように儲けることが好ましい。

10

【0039】

本発明の電解質層は、主に、溶媒に電解質が溶解しイオン導電性を有する電解液から構成される。電解液の種類は、負極金属層を構成する金属の種類によって異なるが、水溶液を用いた電解液（電解質水溶液）であってもよく、有機溶媒を用いた電解液（有機電解液）であってもよい。また、これにポリマー、保湿ポリマー、水ガラス等を添加することも可能である。

20

【0040】

電解液には、たとえば、亜鉛空気電池、アルミニウム空気電池、鉄空気電池、マグネシウム空気電池の場合、水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液等のアルカリ性水溶液、あるいは塩化ナトリウム水溶液等中性付近の電解液を用いることができる。また、リチウム金属電池、ナトリウム空気電池、カルシウム空気電池の場合、電解液に有機電解液を用いることができる。また、イオン液体等の電解液も用いることができる。

【0041】

電解液に加えることができるポリマーとしては、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリアクリルニトリル、ポリビニリデンフロライド（PVDF）、ポリウレタン、ポリアクリレート、セルロース等が挙げられる。

30

【0042】

本発明の電解質層は、さらに、セパレータを備えていてもよい。セパレータとしては、特に限定されないが、たとえば、ポリプロピレン製不織布、ポリフェニレンスルフィド製不織布等の高分子不織布、ポリエチレン、ポリプロピレン等のオレフィン系樹脂等の微多孔フィルム、これらの織布またはこれらの組み合わせを用いることができる。

【0043】

本発明に係る金属空気電池は、通常、空気極、負極、電解質層を収納する電池ケースを有する。電池ケースの形状は特に限定されないが、具体的にはコイン型、平板型、円筒型、ラミネート型等の二次電池に適用される所望の形状をとることができる。電池ケースは、大気開放型であっても、密閉型であってもよい。大気開放型の電池ケースは、少なくとも空気極が十分に大気と接触可能な構造を有する。一方、密閉型の電池ケースは、正極活物質である酸素（空気）の導入管および排気管を設けることができる。

40

【0044】

本発明の空気電池の製造方法について説明する。本発明の空気電池の製造方法は、上述した空気電池を得ることができる方法であれば、特に限定されるものではなく、空気電池の製造方法と同様の方法を用いることができる。

【0045】

たとえば、コインセル型の空気電池を製造する場合は、不活性ガス雰囲気下において、まず、負極層および多孔性層を有する負極を、多孔性層が内側となるように電池ケースに

50

配置し、次に、その負極層上にセパレータを配置し、次に、そのセパレータ上から、電解液を注液し、次に、空気極層および空気極集電体を有する空気極を、多孔性層をセパレータ側に向けて配置し、次に、空気極側電池ケースに配置し、これらを最後にかしめる方法等を挙げることができるが、これに限定されない。

【実施例】

【0046】

次に、本発明を実施例に基づいて、さらに詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0047】

<実施例1>

(負極の製造)

アルミナ(Al_2O_3)粒子、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン(PVDF)、および溶剤としてN-メチルピロリドン重量比で、1:1:8で混合してインク化した。

つづいて、製造したインクを、厚さ1mmの市販の金属アルミニウムに、ドクターブレード法を用いて塗布した。塗布後600、2hの焼成を行って多孔性層を設け、25mm×35mmに切り出して負極を製造した。

(空気極の製造)

市販の酸化マンガンと活性炭とポリフッ化ビニリデン(PVDF)重量比4:4:2で秤量し、エタノールを溶媒として十分に混合した後、テフロン(登録商標)樹脂製のシートに集電体となるニッケルメッシュとともに塗布し、120、1hで乾燥した後、φ15mmに加工し、空気極とした。

(Al_2O_3 ペレットの製造)

Al_2O_3 とPVDFを8:2の比で混合して20MPaの圧力でプレスし、多孔性のペレットを作成した。

(電池の製造)

上記で製造した負極を、多孔性層側を上にして、内径25mm、長さ15mmのフッ素樹脂金型の片側にはめ込み、負極を筒底としてフッ素樹脂金型に、電解液として2mol/LのNaOH水溶液が染み込んだガーゼを介して、気泡が入らないように上記で製造したペレットと空気極で密栓し、実施例1のアルミニウム空気電池を製造した。

【0048】

<実施例2>

電解液に、NaOH水溶液を使用したほかは、実施例1と同様にして、実施例2のアルミニウム空気電池を製造した。

【0049】

<実施例3>

電解液にNaCl水溶液を使用し、多孔性層に Al_2O_3 に換えて活性炭を用いたほかは、実施例1と同様にして、実施例3のアルミニウム空気電池を製造した。

【0050】

<比較例>

負極として、多孔性層を形成していない金属アルミニウムを使用し、アルミナ(Al_2O_3)ペレットを使用しないほかは、実施例1と同様にして、比較例のアルミニウム空気電池を製造した。

【0051】

[電池評価1]

実施例1と比較例で得られたアルミニウム空気電池を、5mA/cm²の電流密度で放電させて放電カーブを求めた。その際、蒸発分の電解液を補充した。その結果を、それぞれ、図1(実施例)および図2(比較例)に示した。

[電池評価2]

実施例1~3で得られたアルミニウム空気電池の充放電特性を定法に従い測定した。実

10

20

30

40

50

施例 1 ~ 3 の結果を、それぞれ、図 3 ~ 5 に示した。

【 0 0 5 2 】

図 2 の結果から、多孔性層を有さない比較例の空気電池構造の場合は、電解液が蒸発後に電解液を補充して 2 回目の測定を行っても、放電容量が大きく劣化してしまうことを確認した。これに対し、図 1 の結果から明らかなように、多孔性層を有する本発明の空気電池の構造とすると、電解液を補充することにより、15 回目の測定まで放電を維持できた。この結果から、本発明の金属空気電池が、電解液を補充することにより容量が回復する二次電池であることが実証された。

【 0 0 5 3 】

図 3 および 4 に示した実施例 1、2 の金属空気電池の充放電カーブから、充放電を繰り返すと充放電容量が少しずつ劣化はするものの、いずれの例においても二次電池化が確認された。また、図 5 の放電カーブから、多孔性層に活性炭を使用することにより、金属空気電池の放電容量がさらに高められることを確認した。

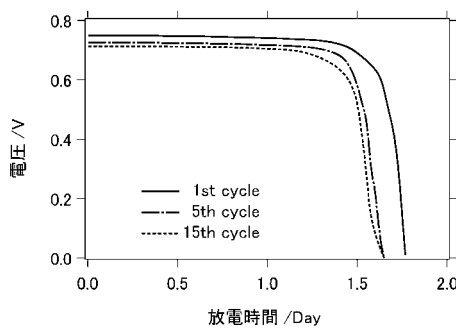
【 0 0 5 4 】

充放電試験後の実施例 1 の負極および正極に設けられた電界層に面する多孔性層の表面の X 線回折パターンを、それぞれ図 6 および図 7 に示す。いずれの多孔性層にも、含まれる Al_2O_3 に基づく回折パターンのほかに、アルミニウム負極由来の副生成物である $Al(OH)_3$ あるいは $AlO(OH)$ が生成していることが確認された。さらに、図 7 から、空気極の多孔性層の表面には、電解液中の $NaOH$ に由来する $Na_2Al_2O_3 \cdot 2H_2O$ が析出していることを確認した。これらの結果から、充放電に伴う副生成物が、多孔性層により負極と遮断されることにより、金属空気電池が二次電池化を可能としていることが示唆される。

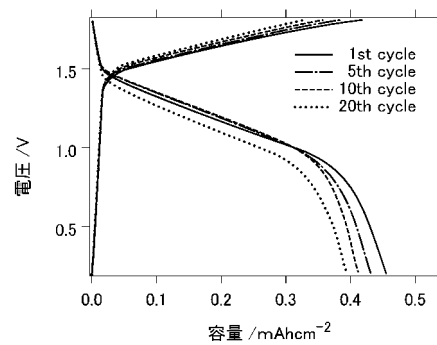
10

20

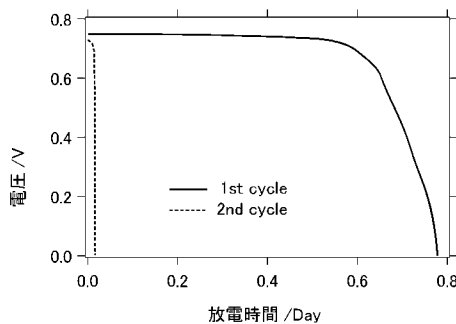
【 図 1 】



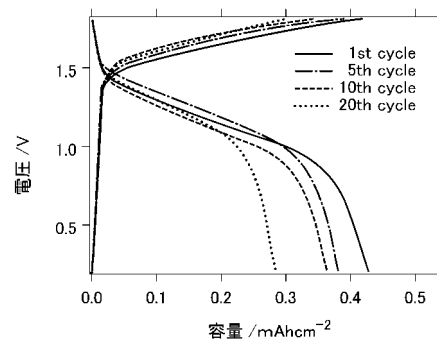
【 図 3 】



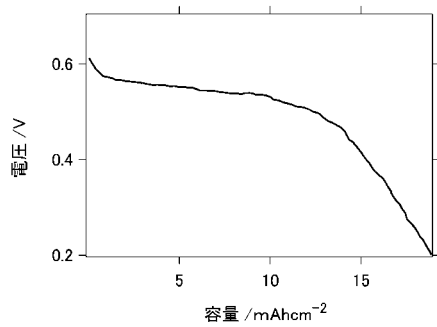
【 図 2 】



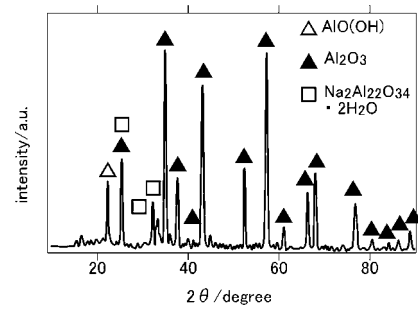
【 図 4 】



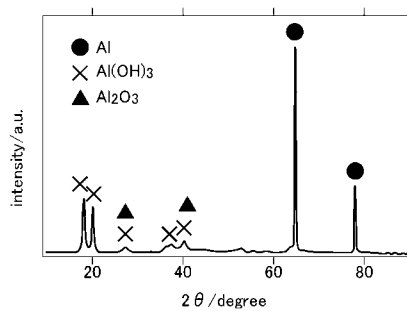
【図 5】



【図 7】



【図 6】



【手続補正書】

【提出日】平成27年3月27日(2015.3.27)

【手続補正 1】

【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】

金属空気二次電池の負極の金属電極層または空気極の触媒層に当接して被覆する多孔性層の原料組成物であって、酸化物系材料およびカーボン系材料からなる群から選択される一種以上を含有する組成物。

【請求項 2】

前記酸化物系材料が、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 SiO_2 、 MnO_2 、 TiO_2 、 V_2O_5 、 VO_2 のうちのいずれか一種以上を含有した請求項 1 に記載された組成物。

【請求項 3】

前記カーボン系材料が、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、カーボンファイバ、グラファイト、グラフェン、活性炭のうち、いずれか一種以上を含有する請求項 1 に記載された組成物。

【請求項 4】

金属電極層が多孔性層と当接して被覆された金属空気二次電池用負極であって、前記多孔性層が請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載された組成物から構成された金属空気二次電池用負極。

【請求項 5】

前記金属電極層が、アルミニウム、鉄、マグネシウム、亜鉛、リチウムからなる群から

選択される一種以上を含有する請求項 4 に記載された金属空気二次電池用負極。

【請求項 6】

集電支持体を含有する触媒層が多孔性層と当接して被覆された金属空気二次電池用空気極であって、前記多孔性層が請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載された組成物から構成される金属空気二次電池用空気極。

【請求項 7】

空気極層、負極層、および電解質層を有する金属空気二次電池であって、前記負極層が請求項 4 または 5 のいずれか一項に記載された金属空気二次電池用負極を含み、前記金属空気二次電池用負極の多孔性層が前記電解質層と接している金属空気二次電池。

【請求項 8】

前記空気極層が、請求項 6 に記載された金属空気二次電池用空気極を含み、前記金属空気二次電池用空気極の多孔性層が前記電解質層と接している金属空気二次電池。

【手続補正書】

【提出日】平成27年8月19日(2015.8.19)

【手続補正 1】

【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】

金属空気二次電池の負極または空気極において、活物質として働く物質を含む負極の金属電極層、または、空気極の触媒層に当接して被覆するように設けられた、反応副生成物を孔中に蓄積するための多孔性層の原料組成物であって、酸化物系材料およびカーボン系材料からなる群から選択される一種以上を含有する組成物。

【請求項 2】

前記酸化物系材料が、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 SiO_2 、 MnO_2 、 TiO_2 、 V_2O_5 、 VO_2 のうちのいずれか一種以上を含有した請求項 1 に記載された組成物。

【請求項 3】

前記カーボン系材料が、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、カーボンファイバ、グラファイト、グラフェン、活性炭のうち、いずれか一種以上を含有する請求項 1 に記載された組成物。

【請求項 4】

前記活物質として働く物質を含む金属電極層多孔性層が当接して被覆するように設けられた金属空気二次電池用負極であって、前記多孔性層が請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載された組成物から構成された金属空気二次電池用負極。

【請求項 5】

前記金属電極層が、アルミニウム、鉄、マグネシウム、亜鉛、リチウムからなる群から選択される一種以上を含有する請求項 4 に記載された金属空気二次電池用負極。

【請求項 6】

集電支持体を含有する触媒層に多孔性層が当接して被覆するように設けられた金属空気二次電池用空気極であって、前記多孔性層が請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載された組成物から構成される金属空気二次電池用空気極。

【請求項 7】

空気極層、負極層、および電解質層を有する金属空気二次電池であって、前記負極層が請求項 4 または 5 のいずれか一項に記載された金属空気二次電池用負極を含み、前記金属空気二次電池用負極の多孔性層が前記電解質層と接している金属空気二次電池。

【請求項 8】

前記空気極層が、請求項 6 に記載された金属空気二次電池用空気極を含み、前記金属空

気二次電池用空気極の多孔性層が前記電解質層と接している金属空気二次電池。

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 4/86 M

F ターム(参考) 5H032 AA02 AS01 AS02 AS03 AS12 BB04 BB05 CC06 CC11 EE02
EE04 EE05 EE08 HH04 HH05
5H050 AA07 BA20 CA12 CB11 CB12 CB13 DA09 EA08 EA12 EA24
FA04 FA13