

明 細 書

発明の名称：

過酸化水素を含む電気二重層を備える空気極及びそれを用いる金属空気電池

技術分野

[0001] 本発明は過酸化水素を含む電気二重層を備える空気極及びそれを用いる金属空気電池に関する。

背景技術

[0002] 燃料電池としては水素燃料電池、金属空気電池が知られているが、水素燃料電池は水素供給減として圧縮水素を必要とし、自動車での使用の場合、その圧縮空気の供給及び貯蔵に難点があるため、燃料として過酸化水素を用いることが提案されている。また、金属空気電池では一般に空気極として炭素電極が使用されているが、負極でのイオン化に比して空気極での酸素のイオン化の進行速度が遅いことが問題となっており、多孔質カーボンを用い、その改良を行うのが一般的である（特許文献1）。また、燃料電池では、炭素電極に代えてカソード電極として伝導性ポリマーであるポリ(3,4-エチレンジオキシチオフエン（PEDOT）を用いる一方、アノード電極としてニッケルメッシュを使用して、不均化反応による損失を発生させることのないように工夫し、0.20～0.30 mW/cmの電力密度で0.5～0.6Vの範囲のオープン回路電位を示す燃料電池が発表されている（非特許文献1）。他方、カソード材料としてヘキサシアノ鉄酸銅（CuHCF）を使用し、アノード材料としてNiグリッドを使用する燃料電池も発表されている（非特許文献2）が、金属空気電池の空気極として用いるには汎用性がない。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2014-220107号

非特許文献

- [0004] 非特許文献1: Chemical Communications, 2018, Vol.54, Pages 11873-11876
非特許文献2: Journal of Hydrogen Energy, ELSEVIER, Vol.45, Issue 47,
25 September 2020, Pages 25708-25718
非特許文献3: 水渡英二著: 物理化学の進歩 (1936), 10(3): 154~165頁

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0005] 本発明者は、従来技術の空気極の問題点を解決すべく鋭意研究の結果、金属空気電池のアルカリ性電解液中に過酸化水素を供給すると、金属電極と電解液との界面にセパレータ機能を有する双極子電気二重層を形成し、電極の短絡を防止でき、他方、燃料電池では正極として金属電極を使用すると、過酸化水素の不均化反応が起こり、使用できないとされていたが、過酸化水素を含む電解液が銅電極面に双極子電気二重層を形成すると、銅電極を空気極として過酸化水素を燃料として使用することが出来ることを見出した。これらの発見は驚くべきことであった。そこで、本発明は第一に、過酸化水素を含む電気二重層を備える銅電極からなる空気極を提供することを課題とし、第二に、過酸化水素を含む電気二重層を備える銅電極を空気極とする空気燃料電池を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

- [0006] すなわち、本発明は、第1に、少なくとも過酸化水素を含む中性又はアルカリ性電解液を用いる燃料電池において、該電解液中に浸漬する金属銅又はその合金をカソード電極とし、その界面に過酸化水素で形成される双極子電気二重層を形成してなる、ことを特徴とする空気極を提供するものである。
- [0007] 次いで、本発明は過酸化水素を含み、電気二重層を電極との界面に形成する中性又はアルカリ性水性電解液と、該電解液中に浸漬する金属銅又はその合金からなるカソード電極と、カソード電極より電極電位が卑なる金属又はその合金からなるアノード電極とを備え、カソード電極と電解液との界面の間に形成される過酸化水素を含む電解液により双極子電気二重層を形成し、炭

素電極に代え、空気極として使用できる金属空気電池を提供するものである。

発明の効果

- [0008] 本発明によれば、電解液中の過酸化水素は電気双極子（ダイポール）であるから電極表面に配向して双極子電気二重層を形成する。図4 A及びBはその機能説明図である。図中、電解液がアノード電極とカソード電極との間に介在すると、両電極には通常、電解液との界面に電気二重層が形成されるが、本発明では特に電解液中に過酸化水素が追加添加されているので、その双極子（ダイポール）としての機能により双極子電気二重層を形成する。その要因の一つは過酸化水素の双極子としての機能である。電極表面との界面には電気双極子（ダイポール）の配列によって、双極子電気二重層が形成される。その上、しかも過酸化水素の酸化力も協働し、本発明によれば、金属空気電池のボトルネックとなっているアノード側負極に比べてカソード側正極のイオン化進行速度が劣る原因を過酸化水素の添加によって改善することができる（なお、過酸化水素の添加は酸性電解液のボルタ電池における水素イオンによる影響を回避する減極剤の作用と異なる）が、電解液に添加した過酸化水素は双極子電気二重層を形成するだけでなく、銅カソードに空気極としての触媒機能を持たせ、銅カソード電極表面で種々の発電反応を発揮する。
- [0009] 過酸化水素を供給した、空気電池ではアノードでは $2\text{Mg} \rightarrow 2\text{Mg}^{2+} + 4\text{e}^-$ と酸化反応で電子を得る一方、カソード電極では $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$ と酸素は還元され、ヒドロキシオンを生成して発電するが、過酸化水素を含む中性又はアルカリ性電解液中でカソード電極として銅電極を使用すると、その電流量は増大していった。この要因をみると、かかる構成の電池では、金属空気電池のネックとなっているイオン化反応遅延が過酸化水素の添加により解消するだけでなく、カソード側での、酸素と水素の発生を確認できるため、銅電極表面では過酸化水素が分解する燃料電池反応を起こしていると考えられる。通常、過酸化水素燃料電池では非特許文献1に示すように、酸性領域では

カソード: $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ (1.78 V対NHE)(1)

アノード: $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ (0.682 V対NHE)(2)

合計: $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ (1.09 V)(3)の電気化学反応を起こしているが、

過酸化水素を添加してなる本発明の中性又はアルカリ性領域では、

カソード: $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{OH}^- + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{OH}^-$ (1)

アノード: $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{OH}^- + 2\text{e}^-$ (2)

の電気化学反応を起こしているものと考えられ、

さらに本発明では過酸化水素を含む双極子電気二重層は銅カソード表面での触媒反応も伴って過酸化水素の分解による

$2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \cdot 4\text{OH} \rightarrow 2\text{O}_2 + 2\text{H}_2 + 4\text{e}^-$ の発電反応

又は ヒドロキシイオンの分解による $4\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$ の発電反応が伴うと思われる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]本発明の金属空気電池を示す概念図である。

[図2A]スペーサを介した銅カソード電極を示す斜視図である。

[図2B]銅カソード電極とマグネシウムアノード電極を組み合わせた状態の側面概念図である。

[図3A]多数のマイクロキャパシタを形成する銅カソード電極の写真である。

[図3B]図3Aの銅カソード電極とマグネシウムアノード電極を組み合わせた状態の側面概念図である。

[図4]本発明の空気極のキャパシタの構成を示す概念図で、(A)はアノード及びカソード電極表面に過酸化水素双極子と金属酸化物とを含む電気二重層が形成されている状態を、(B)はアノード電極表面のみに過酸化水素双極子と金属酸化物とを含む電気二重層が形成されている状態を示す。

[図5]本発明のマイクロキャパシタを電気二重層として備える構成を示す概念図(A)及び(B)である。

発明を実施するための形態

[0011] (金属空気電池の構成)

本発明では、図1に示すように、Al又はMgアノード電極とCuカソード電極を過酸化水素を含む中性又はアルカリ性電解液に浸漬して対向配置して金属空気電池を構成してなる。

アノード電極／過酸化水素を含むアルカリ性電解液／カソード電極の構成における起電力であって、その金属空気電池の反応は次の通りである。

アノード側の金属酸化反応を $M \rightarrow M^{n+} + n e^{-}$ と、

他方、カソード側の酸素還元反応を $O_2 + H_2O + 4 e^{-} \rightarrow 4 OH^{-}$ となる。

本発明では、金属空気電池のカソード側の還元反応を促進するために、電解液に過酸化水素を添加し、アノード側負極に比べてカソード側正極のイオン化進行速度が劣る原因を改善した。

すなわち、金属銅は $Cu + 2H_2O_2 \rightarrow Cu^{2+} + 2OH + 2OH^{-}$ 及び

$Cu + 2OH \rightarrow Cu^{2+} + 2OH^{-}$ と一部過酸化水素に溶けるが、 $Cu^{2+} + 2H_2O_2 \rightarrow$

$Cu + 2H_2O_2$ と、 HO_2 基がHaber u. Willstatter連鎖によって過酸化水素の分解を促進するからであると思われる(非特許文献3)。

[0012] さらに、本発明においては、カソード側から水素と酸素ガスの発生が認められるので、通常の過酸化水素燃料電池(非特許文献1参照)を構成するだけでなく、

カソード: $H_2O_2 + 2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow 2H_2O$ (1.78 V対NHE)(1)

アノード: $H_2O_2 \rightarrow O_2 + 2H^{+} + 2e^{-}$ (0.682 V対NHE)(2)

合計: $2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$ (1.09 V)(3)

本発明では銅カソード表面での触媒反応も伴って過酸化水素 $2H_2O_2 \rightarrow \cdot 4OH$ に分解して、 $\cdot 4OH \Rightarrow H_2 + O_2 + 4e^{-}$ と酸素と水素を発生させるか又はヒドロキシイオン $4OH^{-} \Rightarrow H_2 + O_2 + 4e^{-}$ を分解して酸素と水素を発生させ、同時に電子を放出するものと思われる。

[0013] 図1は、本発明の金属空気電池の概念図である。Mgアノード電極とCuカソード電極と電解液の間に過酸化水素を含む電解液が介在すると、電解液と電極との界面には過酸化水素を双極子とする電気二重層が形成される一方、過

酸化水素により電極表面の双方（図4 A）又は少なくともアノード側（図4 B）に過酸化水素で酸化された金属イオンの酸化物が介在する結果、両電極は短絡せず、これらが協働してキャパシタ機能を発揮する。過酸化水素は双極子としてカソード電極表面に双極子電気二重層を形成するが、同時に、電解液中で電極、アノード電極を構成する典型金属のマグネシウム、アルミニウム、亜鉛は電解液との反応性が高く、特にアノード金属イオンを酸化して酸化物（一部は金属水酸化物）を形成するため、アノード電極とカソード電極が接触しても短絡せず、電極をセパレートすることが分かる（図2 A及びB、図4 A及びB）。

[0014] 本発明においては、カソード電極表面に絶縁性電気二重層を形成する酸化剤として電解液に過酸化水素を添加したが、金属表面を酸化する各種酸化剤であって、電気二重層を形成する機能を有する限り、過酸化水素とともに使用して同様の機能と作用効果を奏することができることは当業者であれば、本明細書の記載から理解できる。

[0015] 本発明においては、前記水溶性電解液に過酸化水素の一部又は全部を過炭酸ナトリウムにより供給するのが好ましい。具体的には、0.5から2.0モルのアルカリ金属又はアルカリ土類金属ハロゲン化塩、特に塩化ナトリウムを含む中性又はアルカリ性水溶液に対し数%から十数%の過酸化水素水(体積%)又は過炭酸ナトリウム(重量%)を添加するのが好ましい。

[0016] 前記アノード電極とカソード電極とを交互にスペーサを介して一定の間隔をもって対向配置し、アノード電極とカソード電極との接触部に過酸化水素を含む水溶性電解液により電気二重層キャパシタを形成する（図4 A及びB）が、前記スペーサがカソード電極と同じ金属銅又は銅合金からなり、対極表面に一定間隔を隔てる点状突起を有する（図5 A及びB）のが好ましい。

[0017] （性能比較）

図2 A及びB及び図3 A及びBに示す銅電極を使用して図5 A及びBに示す概念のマイクロキャパシタがある場合とない場合の電池の性能を比較した。容量3000mlの上方開放型直方体プラスチック容器を用いる。図5 A及

びBでは、1 mm厚み、縦横100×100 mmの銅カソード電極板10に上下左右に150 mmないし200 mm間隔で多数の三角形の50 mmの高さの突起11を切り立て（写真図3A）、図3Bに示すように、両端は銅板10は突起11を内向きに、真ん中は背中合わせに張り合わせた銅電極10で2 mm厚み、縦横100×100 mmのマグネシウムアノード電極板20を挟み込んで組み合わせる。

この組み合わせ電極を使うと図5A及びBに示すように、銅カソード電極の表面にマイクロコンデンサを形成することができる。

他方、図2Aに示す、1 mm厚み、縦横100×100 mmの銅カソード電極板10に銅電極板をT字形に切り出し、端部を折り曲げて形成したスペーサSを取り付ける。このカソード電極板でスペーサSを介して2 mm厚みの縦横100×100 mmのMgアノード電極板20の両側を挟みつける。3枚の銅カソード電極板10で、2枚のMgアノード電極板20はスペーサSを介して交互に挟みつけると、図2Bに示す上部端面図の状態となる。この組み合わせ電極を使うと図4A及びBに示すマイクロコンデンサを形成しない。

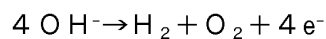
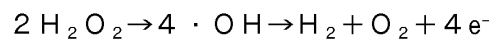
[0018] プラスチック容器にはおよそ1500 mlの純水に塩化ナトリウム0.5モル/l以上、好ましくは1.5モル/l以上2モル/lの電解液を調整し、これに過炭酸ナトリウム50～100 gと30%過酸化水素水50 mlを加える。電池反応は一定時間過ぎると、過酸化水素が消費され、電球が減少するので、2～3時間ごとに10 mlの30%過酸化水素水を添加する。

[0019] 本件実施例においては、図2AおよびBの電極構成と図3AおよびBの電極構成の性能を比較してマイクロキャパシタを銅カソード電極表面に形成する場合とない場合の性能比較を行った。

電極構成以外は同じ条件としたので、アルカリ電解水における過酸化水素燃料電池反応に、マグネシウム空気電池反応が伴うものである点は同じである。したがって、以下の反応式に基づき、

過酸化水素が $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{OH}^-$ に分解する一方、カ

ソード電極側で $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$ の酸化反応を起こすだけでなく、アルカリ性電解液での金属酸化反応が $\text{Mg} \rightarrow \text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^-$ となり、カソード側での酸素を還元してイオン化する反応が $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$ と典型的な金属空気電池反応が起こる。但し、過酸化水素燃料電池及び金属空気電池反応では酸素ガスは発生すると理解できるが、上記構成では酸素ガスだけでなく、水素ガスも発生する。ということは、非特許文献3（水渡英二著、物理化学の進歩（1936）、10（3）：154～165頁）に示唆されるように、銅カソード電極表面で触媒機能が働き、過酸化水素の分解又はヒドロキシイオンの分解が起こり、発電反応に繋がっていると思われる。



[0020] 以上、本発明を一对の電極として、Mgアノード電極とCuカソード電極とを用いて説明したが、同種の典型金属から選ばれるアルミニウム及び亜鉛並びにその合金を用いても電極電位差は異なるものの、同種の効果を得られることは言うまでもない。

請求の範囲

- [請求項1] 中性又はアルカリ性電解液と、空気極と、空気極より電極電位が卑なるアルミ、亜鉛、マグネシウム及びその合金から選ばれる典型金属をアノードとする電極とを備える金属空気電池において、前記電解液が過酸化水素を含む一方、前記空気極が銅及びその合金から選ばれる遷移金属からなり、銅及びその合金からなる電極と過酸化水素を含む電解液との界面に、過酸化水素を双極子とする電気二重層を形成してなる、ことを特徴とする空気極。
- [請求項2] 中性又はアルカリ性電解液と、空気極と、空気極より電極電位が卑なるアルミ、亜鉛、マグネシウム及びその合金から選ばれる典型金属をアノードとする電極とを備える金属空気電池であって、前記電解液が過酸化水素を含む一方、前記空気極が銅及びその合金から選ばれる遷移金属から選ばれ、前記銅及びその合金から選ばれる遷移金属からなる電極と電解液との界面に、過酸化水素を双極子とする電気二重層を形成し、空気極として作用させることを特徴とする金属空気電池。
- [請求項3] 前記電解液が過酸化水素供給源として過炭酸ナトリウム及び/又は過酸化水素水を含む一方、電解液がアルカリ金属又はアルカリ土類金属ハロゲン化物から選ばれる電解質を含む請求項2記載の金属空気電池。
- [請求項4] 前記アノード電極と空気極とが導電性金属スペーサを介してイオン流動を確保する一定の間隔をもって対向配置してなる電極構造を1組以上有する請求項2記載の金属空気電池。
- [請求項5] 前記スペーサが空気極と同じ金属銅又は銅合金からなり、空気極が対極となるアノード電極表面に一定間隔を隔てて分布する点状接触部を有する請求項3記載の金属空気電池。
- [請求項6] アノード側のアルカリ域での金属酸化反応が $M \rightarrow M^{n+} + n e^{-}$ （但し、Mはマグネシウム、アルミニウム及び亜鉛から選ばれる典型金属、nは価数を示す）と、カソード側での酸素を還元してイオン化する反

応が $O_2 + 2 H_2 O + 4 e^- \rightarrow 4 OH^-$ からなる金属空気電池反応であって、

アノード側でのアルカリ域での過酸化水素反応が

$H_2 O_2 + 2 H_2 O + 2 e^- \rightarrow 2 H_2 O + 2 OH^-$ と、

カソード側での反応が

$H_2 O_2 + 2 OH^- \rightarrow O_2 + 2 H_2 O + 2 e^-$ の酸化反応からなる過酸化水素反応を伴う請求項 2 記載の金属空気電池。