

明 細 書

発明の名称：

電気二重層キャパシタを介する電子伝導機能を有する電池

技術分野

[0001] 本発明は電解液中のイオン伝導により起電力を発生させる電池において、互いに近接させた電子伝導体のアノード電極とカソード電極間に形成される電気二重層を介してカソード電極からアノード電極への電子伝導性を有する電池に関する。

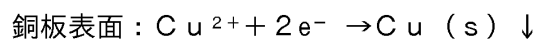
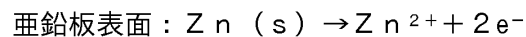
背景技術

[0002] 電池性能を改善するには、まず、起電力となる電極電位差を大きくすることが挙げられ、リチウムイオン電池が提案されている。その他の電池の改善としては電池の端子電圧に影響を与える内部抵抗の低減が挙げられる。また、電極反応の活性化については、電極の構成などが挙げられる。例えば、過酸化水素を燃料とする燃料電池では、金属電極は H_2O_2 の H_2O と O_2 への不均化反応を触媒するため、PEDOT（ポリ（3，4－エチレンジオキシチオフェン））を用いる一方、アノード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しないように工夫している（非特許文献1）。また、カソード電極としてヘキサシアノ鉄酸銅（ CuHCF ）を使用し、カソード電極としてNiグリッドを使用することも提案されている（非特許文献2）。しかしながら、これらの電極は量産性に問題があるため、本発明者は空気電池又は燃料電池のカソードとして銅又はその合金の触媒機能に着目して電極構成の簡素化を図り、銅電極を炭素電極の代わりに空気電池の空気極カソード電極として用いることを提案している（特許文献1）。かかる電極では、空気中の酸素の代わりに過酸化水素を用いると、銅又は銅電極と電解液の界面に形成される電気二重層に特異な機能又は性能が発現することを発見した。すなわち、過酸化水素は双極子化合物であって、高い双極子能率を有するため、過酸化水素を含む電解液を使用すると、電極間に双極子電気二

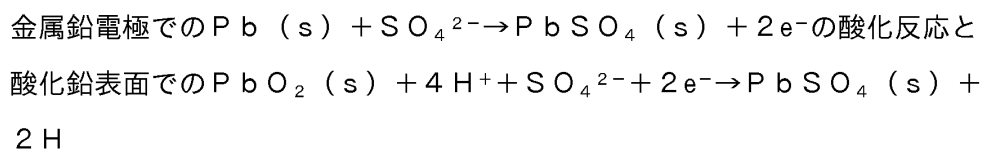
重層を形成し、一对の電極を近接させても短絡せず、発電機能を有するセパレータレス電池を形成すること（特許文献2）を見出した。そして、カソード電極側からアノード電極側に局部的に双極子を介して接触させる構成にすると、その双極子電気二重層がマイクロキャパシタ（ナノオーダー領域でのキャパシタ）を形成し、一定以上の電荷が蓄積されると、電気二重層を介して電子伝導効果を示し、カソード電極側からアノード電極側に電子が流れる現象が見出された。また、電極と電解液の界面に形成される双極子電気二重層はP型半導体とN型半導体とが空乏層を介して対向している構造に似ており、その結果、その空乏層に電子が流れ込むと、アバランシェ増幅を起こす現象が見出される。

[0003] ところで、一般に、電解液を介してアノード電極とカソード電極とを対向させ、外部回路で接続する電池では、両極の電極電位差で起電力を発生し、アノード側での電極と電解液との界面での酸化反応による電子の受けとる反応と、カソード側での電極と電解液との界面での還元反応のための電子の受け渡し反応とで電子交換を行い、電解液中のイオン伝導とでカソードからアノードへの電流を生じさせる。すなわち、電解液を使用する電池はイオン伝導電池である。

例えば、1) ダニエル電池では図9(a)に示すように、硫酸銅の水溶液に銅板を、硫酸亜鉛の水溶液に亜鉛板を浸漬し、溶液間でイオンの移動が可能な半透膜を介して対向させ、銅板と亜鉛板とを外部回路で接続し、以下の反応を行わせる。



2) 鉛蓄電池では図9(b)に示すように、硫酸水溶液中で、



O_2 の還元反応とを行わせ、イオンの移動を伴って酸性電解液中で充放電がおこなわれる。3) リチウムイオン電池でもリチウム表面での $\text{Li (s)} \rightarrow \text{Li}^+ + \text{e}^-$ の酸化反応と二

酸化マンガン表面での $2\text{MnO}_2 (\text{s}) + \text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{LiMn}_2\text{O}_4$ の還元反応とで Li^+ イオンの移動を伴って電解液中で充放電がおこなわれる。

4) 水素燃料電池で水素側でも、 $2\text{H}_2 (\text{g}) \rightarrow 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ の酸化反応が行われる。

一方、空気側では空気中の酸素が水素側から移動してきた電子と反応して還元され、拡散した水素イオンと反応して水を形成する。

このように、電解液を使用する各種電池では、電子はアノード側から外部回路を回ってカソード側に移動するが、活物質又はイオンはカソード電極からアノード電極に電解液を介して移動し、一对の電極間の電極電位差により起電力 E を発生させる。したがって、電解

液はイオン伝導体であるので、エネルギーの移動はイオン伝導となる。そのため、イオン伝導度は電池の内部抵抗 R を支配する。そこで、出力電圧 V を大きくするには内部抵抗を小さくする必要があるが、イオン伝導を行うイオンの移動度に支配されるため、限界がある。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特願2021-142110号公報

特許文献2：特願2021-073490号公報

[0005] 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 154-165

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

[0006] 本発明者は、電解液を使用するイオン伝導の各種電池が電解液中でイオン伝導であることに鑑み、電極と電解液の界面に形成される電気二重層を介して電子伝導性を持たせ、電池の内部抵抗の低減を図ることを課題とし、鋭意研究の結果、これを達成した。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明は、電子伝導体であるアノード電極とカソード電極とを外部回路で接続するとともに、イオン伝導体である電解液を介して対向させ、活物質のアノード電極での酸化反応とカソード電極での還元反応により発電するイオン伝導性電池において、

前記カソード電極面に面方向に沿って一定間隔でアノード電極面方向に突出する複数の突起電極を設け、該突起電極を対向するアノード電極面に近接させ、カソード電極の突起電極先端とアノード電極面との間に電気二重層キャパシタを形成し、カソード電極の突起先端からアノード電極面に電気二重層キャパシタを介して電子伝導させることを特徴とする電気二重層キャパシタを介する電子伝導性を有する電池にある。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、電解液中のイオン導電性に加え、すなわち、電子伝導性を持たせることができる。すなわち、本発明ではカソード電極の突起を対向するアノード電極面に近接させ、カソード電極の突起電極先端とアノード電極面との間に電気二重層キャパシタ（ここではマイクロキャパシタという）を形成する（図1参照）が、カソード電極側には電子が集電され、蓄電される結果、電子伝導状態に至ると考えられる。前記カソード電極とアノード電極とは始めは導通していないが、しばらくするとカソード電極の突起先端からマイナス電荷の電子が前記アノード電極表面に流れ、電子伝導性を示す。すなわち、図8（a）に示す対極アルミ電極板に近接する部分に対し、銅電極の突起先端から電子が集中して流れ、その部分に穴が形成されたものと思われる（図8（b）参照）。その後、電極の他

の原子に衝突して急激にアルミ電極の電解が進むものと思われ、穴の周囲にはアルミ電極表面に粉を吹いたように凸凹状態が認められ、図5に示す電流量の増加との関係から一種のアバランシェ増幅効果が表れるものと推測される。

かかる電子伝導性が現れる原因は図1に示すように、カソード電極の突起先端とアノード電極との間に形成される電気二重層キャパシタが形成されることに起因するものであると思われるが、カソード電極側からアノード電極側に電子が流れる現象（電子伝導）は不可思議である。電子伝導の原因は種々考えられる。一つは、カソード電極側に集電された電子が電界の上昇とともにアノード電極側表面に形成される金属イオン等のプラス電荷に向けて流れることが挙げられる。その他、トンネル現象も考えられるが、電極と電解液の界面に形成される双極子電気二重層はP型半導体とN型半導体とが空乏層を介して対向している構造に似ており、その空乏層に電子が流れ込んでアバランシェ増幅を起こす現象によることも推測される。要するに、イオン伝導による電池において、電子伝導が発現し、イオン伝導に支配される電池の内部抵抗が急激に下がることが見出される（図5）。

[0009] 本発明においては、前記電解液が過酸化水素に代表される双極子化合物を含み、カソード電極先端からアノード電極面に形成される電気二重層キャパシタが双極子電気二重層であるのが好ましい。

[0010] また、本発明においては、カソード電極が銅又はその合金からなるのが過酸化水素の分解を促進する触媒機能を持つので好ましい。一方、アノード電極がマグネシウム、アルミニウム及び亜鉛並びにその合金からなり、カソード電極との電極電位を確保するので好ましい。アルカリ性電解液が過酸化水素を含むと、電気二重層が双極子電気二重層となり、キャパシタ効果をもたせやすいので、好ましい。この過酸化水素は過酸化水素水又は過炭酸ナトリウムを用いて供給するのが好ましい。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]本発明のマイクロキャパシタの概念図である。

[図2]本発明のマイクロキャパシタを適用する空気電池の概念図である。

[図3]本発明のマイクロキャパシタを構成する銅電極の構成の（A）は斜視図、（B）はマグネシウム電極と銅電極の組み合わせ状態の断面図である。

[図4]多数のマイクロキャパシタを形成した電池の概念図である。

[図5]本発明のマイクロキャパシタをマグネシウム空気電池に適用した場合の発電状態を示すグラフである。

[図6]通常の電気二重層キャパシタを形成する電池の銅電極の構成の（A）は斜視図、（B）はマグネシウム電極と銅電極の組み合わせ状態の断面図である。

[図7]（a）は銅電極面に4個の突起電極を切り出した銅カソード電極の斜視図、（b）は（a）の銅電極でアルミニウムアノード電極を挟んで組み合わせた電極構成の断面図である。

[図8]図7（a）銅電極と組み合わせて使用するアルミ電極板の使用前の写真（a）と使用後の写真（b）を示す。

[図9]（a）はダニエル電池の原理図、（b）は鉛蓄電池の原理図である。

発明を実施するための形態

[0012] 本発明では、図2に示すように、Mg又はAlアノード電極板とCuカソード電極板を過酸化水素を含むアルカリ性電解液に浸漬して対向配置してなる。そして、図3（A）に示すように、銅電極10はその一部を三角形に切り欠いて電極面に対し直角に立ち上げ、高さ5～15mmの鋭角三角形の突起電極11を形成し、その先端をマグネシウム電極面に柔らかく接するように、対向させる。少なくとも1分子の双極子が介在する間隔が好ましい。突起電極は150mmから200mmの間隔で形成し、周囲のカソード電極領域から電子が流れ込むようにするのがよい。

[0013] 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。

アノード側の酸化反応を $4/3 \text{ Al} \rightarrow 4/3 \text{ Al}^{3+} + 4 \text{ e}^-$ と、

又は $2 \text{ Mg} \rightarrow 2 \text{ Mg}^{2+} + 4 \text{ e}^-$

他方、カソード側の還元反応を $O_2 + H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$ 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 $Cu + H_2O_2 \rightarrow Cu^{2+} + OH + OH^-$ 及び

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

$Cu^{2+} + HO_2^- \rightarrow Cu + 2HO_2$ と、 HO_2 基が Haber-Willstätter 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）。

[0014] しかも、本発明によると、カソード電極の表面に形成される電気二重層は過酸化水素を含み、その双極子（ダイポール）機能により形成されるため、イオン透過性セパレータ機能を有する。そのため、対極のアノード電極はカソード電極と接触しても短絡せず、対向するアノード電極とカソード電極の接触を一定間隔で点状に配置される突起等で形成すると、点状突起の先端に電気二重層キャパシタ構造を有することになり（図1）、電極表面にマイクロキャパシタとして多数点在し、電子を集電しては電子伝導効果により流れ、アバランシェ増幅を繰り返す（図5）ので、マクロコンデンサ機能を有しない同一電極構成の場合に比して30%から2倍以上の発電能力を発揮することになる。

[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] アノード電極はアルミニウムに代えてマグネシウム又はその合金を使用してもよい。

（－） $Mg/NaCl + H_2O_2 / Cu$ （＋）の電池構成をとることにより、銅カソード電極との間に過酸化水素又はそれが分解したヒドロキシラジカルを分

解するに必要な分解電圧を与える。マグネシウム合金電極としてMAZ61又はMAZ31のマグネシウム/アルミ/亜鉛の合金電極が使用できる。

- [0017] 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3）のが好ましい。マイクロキャパシタは $2.0 \text{ e.s.u.} \times 10^{-15}$ 以上の双極子能率を有する双極子、例えば過酸化水素の1分子のnmオーダーの間隔をもってカソード電極とアノード電極を対向させることにより、構成されるが、カソード電極からアノード電極局部に電子が集中して流れるように、カソード電極面から三角形の電極を突出させる。

実施例

- [0018] 図3に示す銅電極を使用して図1に示す概念のマイクロキャパシタがある電池を構成した。

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2では、1mm厚み、縦横100×100mmの銅カソード電極板10に上下左右に150mmないし200mm間隔で多数の三角形の50ないし100mmの高さの突起11を切り立て（図3A）、図3Bに示すように、両端銅板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で両方向に突出させ、2mm厚み、縦横100×100mm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1に示すように、銅カソード電極の表面にマイクロキャパシタを形成することができる。

他方、図6（A）に示すように、1mm厚み、縦横100×100mm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100×100mm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(図6(B)参照)。この組み合わせ電極を使うとマイクロキャパシタは形成しない。

[0019] プラスチック容器にはおよそ1500ml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50～100gと30%過酸化水素水50ml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10mlの30%過酸化水素水を添加する。

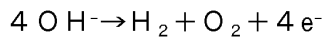
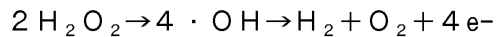
[0020] 本件実施例においては、図3AおよびBの電極構成と図6AおよびBの電極構成の性能を比較してマイクロキャパシタを銅カソード電極表面に形成する場合とない場合の性能比較を行った。

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。



[0021] 以上の実験結果を考察すると、マイクロキャパシタを作る構成にもよるが、図3に示すマイクロキャパシタを有する燃料電池は図6に示すマイクロキャパシタを有しないものに比して2倍以上の電流値の増加を見ることがわかった。

マイクロキャパシタに伴う集電放電効果が電池の発電量に大きな影響を与えることがわかる。そのため、本発明の構成は1コンパートメント構造の過酸化水素燃料電池として新規で有用な構成を提供することができるので、画期的である。

[0022] (本発明の電子伝導性について)

本発明における電気二重層キャパシタ(マイクロキャパシタ)を介して発現する電子伝導性はイオン導電で動作する電池において驚くべき現象である。図8(a)と(b)はその結果を示す。図8(a)のアルミ板は厚さ1.5mm、15cm平方であって、4本の突起付き銅電極(図7(a)参照)と組み合わせて図7(b)となし、使用される。銅電極の突起先端とアルミ電極板との間には電気二重層のマイクロキャパシタが形成され、カソード側に電子が集電され、一定の電荷が溜まると、アノード側との電子伝導性を示すようになり、電子がアノード電極側に流れるようになる。これをイオン伝導電池の電子伝導性という。イオン伝導を主とする電解液を用いる電池においてはこのような現象は驚くべきことであって、図8(b)に示すように、銅電極側の突起に対向するアルミ電極には4つの穴が開き、その周囲には粉を吹いたような荒れた電極面が形成されることになる。これから推測するに、銅電極側の突起からアルミ電極面に対し、電子が放電する現象(電子伝導)が起き、そのアルミ電極に到達した電子が周囲の金属原子に衝突して次々励起していくアバランシェ効果を発揮するものと推察される。図3と図6の電極構成はアノード電極にマグネシウムを用いた場合であるが、銅電極に突起が有るなしで発電量が増える原因はここにあるように思える。

請求の範囲

- [請求項1] 電子伝導体であるアノード電極とカソード電極とを外部回路で接続するとともに、イオン伝導体である電解液を介して対向させ、活物質のアノード電極での酸化反応とカソード電極での還元反応により発電するイオン伝導電池において、
前記カソード電極面に面方向に沿って一定間隔でアノード電極面方向に突出する複数の突起電極を設け、該突起電極を対向するアノード電極面に近接させ、カソード電極の突起電極先端とアノード電極面との間に電気二重層キャパシタを形成し、カソード電極の突起先端からアノード電極面に電気二重層キャパシタを介して電子伝導させることを特徴とする電気二重層キャパシタを介する電子伝導性を有する電池。
- [請求項2] 前記カソード電極先端からマイナス電荷の電子が前記アノード電極表面に形成されるプラス荷電の金属イオンに流れる電子伝導性を有する請求項1記載の電池。
- [請求項3] 前記電解液が双極子化合物を含み、カソード電極先端からアノード電極面に形成される電気二重層キャパシタが双極子電気二重層である請求項1記載の電池。
- [請求項4] カソード電極が銅又はその合金からなる一方、アノード電極がマグネシウム、アルミニウム及び亜鉛並びにその合金から選ばれ、アルカリ性電解液が過酸化水素を含む請求項1記載の電池。
- [請求項5] 前記電解液が $2.0 \text{ e.s.u.} \times 10^{-15}$ 以上の双極子能率を有する双極子化合物を含み、
双極子電気二重層を電極との界面に形成する水溶性電解液であって、カソード電極とアノード電極との間に少なくとも1分子の双極子が挟持されて形成され、カソード電極からアノード電極への電子伝導効果を付与する機能を有するマイクロキャパシタを備える請求項1記載の電池。