

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6723728号
(P6723728)

(45) 発行日 令和2年7月15日(2020.7.15)

(24) 登録日 令和2年6月26日(2020.6.26)

(51) Int.Cl.

F 1

HO 1 M	12/08	(2006.01)	HO 1 M	12/08	K
HO 1 M	12/06	(2006.01)	HO 1 M	12/06	G
HO 1 M	4/86	(2006.01)	HO 1 M	12/06	Z
HO 1 M	4/90	(2006.01)	HO 1 M	12/06	F
HO 1 M	4/92	(2006.01)	HO 1 M	4/86	M

請求項の数 22 (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2015-220254 (P2015-220254)
 (22) 出願日 平成27年11月10日 (2015.11.10)
 (65) 公開番号 特開2016-96141 (P2016-96141A)
 (43) 公開日 平成28年5月26日 (2016.5.26)
 審査請求日 平成30年9月3日 (2018.9.3)
 (31) 優先権主張番号 14/538, 290
 (32) 優先日 平成26年11月11日 (2014.11.11)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
米国(US)

(73) 特許権者 507342261
トヨタ モーター エンジニアリング ア
ンド マニュファクチャリング ノース
アメリカ、インコーポレイティド
アメリカ合衆国、75024 テキサス州
、プレイノ、ダブリュ1-3シー・ヘッド
クォーターズ・ドライブ、6565
(74) 代理人 110001195
特許業務法人深見特許事務所
(72) 発明者 水野 史教
アメリカ合衆国、48105 ミシガン州
、アナーバー、ホワイト・テイル・ラン・
コート、2514

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】金属空気電池、リチウム空気電池、および車両

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

金属空気電池であって、
アノード区画と、
 O_2 源が供給されるカソード区画と、
前記アノード区画を前記カソード区画から分離する金属イオン伝導膜とを備え、
前記アノード区画は、活性成分として遷移金属、アルカリ金属、またはアルカリ土類金属を有するアノードを含み、
前記カソード区画は、空気電極と、水相およびイオン性液体の相を含む二相電解質系とを含み、前記カソード区画内の水の量は前記イオン性液体の水溶解度を上回っており、
前記二相電解質系は乳濁または分散の形態であり、
前記金属イオン伝導膜は、前記活性成分である、前記遷移金属、前記アルカリ金属、または前記アルカリ土類金属のイオンを伝導する膜である、金属空気電池。

【請求項 2】

前記イオン性液体の相は、イミダゾリウムカチオン、ピペリジニウムカチオン、ピロリジニウムカチオン、ピリジニウムカチオン、アンモニウムカチオン、およびホスホニウムカチオンからなる群より選択されたカチオンと、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドアニオン、ビス(フルオロスルホニル)イミドアニオン、テトラフルオロホウ酸塩アニオン、ヘキサフルオロリン酸塩アニオン、ジシアナミドアニオン、塩化物アニオン、臭化物アニオン、およびヨウ化物アニオンからなる群より選択されたアニオンとを有する

10

20

イオン性液体を含む、請求項 1 に記載の金属空気電池。

【請求項 3】

前記イオン性液体はさらに、テトラアキルアンモニウム塩、イミダゾリウム塩、ピリジニウム塩、ピロリジニウム塩、およびペリジニウム塩からなる群より選択された塩を含む、請求項 1 に記載の金属空気電池。

【請求項 4】

前記アノード区画をカソード区画から分離する金属イオン伝導膜は、ポリマー、セラミック材料、またはその複合物である、請求項 1 に記載の金属空気電池。

【請求項 5】

前記イオン性液体の相中の水相の乳濁または分散は、水と前記イオン性液体とを含む前記二相電解質系の超音波処理によって得られる、請求項 1 に記載の金属空気電池。 10

【請求項 6】

前記カソード区画に直に接しているか、または、超音波処理された乳濁液または分散液を前記カソード区画に供給する補助装置として前記金属空気電池に接している、超音波発生装置をさらに備える、請求項 5 に記載の金属空気電池。

【請求項 7】

リチウム空気電池であって、

アノード区画と、

O₂ 源が供給されるカソード区画と、

前記アノード区画を前記カソード区画から分離するリチウムイオン伝導膜とを備え、 20

前記アノード区画は、活性成分としてリチウム金属またはリチウム合金を有するアノードと、リチウム電解質塩とを含み、

前記カソード区画は、空気電極と、水相およびイオン性液体の相を含む二相電解質系とを含み、前記カソード区画内の水の量は前記イオン性液体の水溶解度を上回っており、

前記二相電解質系は乳濁または分散の形態である、リチウム空気電池。

【請求項 8】

前記イオン性液体の相中の水相の乳濁または分散は、水と前記イオン性液体とを含む二相系の超音波処理によって得られる、請求項 7 に記載のリチウム空気電池。

【請求項 9】

前記カソード区画に直に接しているか、または、超音波処理された乳濁液または分散液を前記カソード区画に供給する補助装置としてリチウム空気電池に接している、超音波発生装置をさらに備える、請求項 8 に記載のリチウム空気電池。 30

【請求項 10】

前記アノード区画をカソード区画から分離するリチウムイオン伝導膜は、ポリマー、セラミック材料、またはその複合物である、請求項 7 に記載のリチウム空気電池。

【請求項 11】

前記リチウムイオン伝導膜はセラミック材料を含む、請求項 10 に記載のリチウム空気電池。

【請求項 12】

前記セラミック材料は、Li La Ti O 系ペロブスカイト、Li Al Ti P O 系NASICON、Li La Zr O 系ガーネット、Li P S 系固体電解質、およびLi Ge P S 系固体電解質からなる群より選択されたものを含む、請求項 11 に記載のリチウム空気電池。 40

【請求項 13】

前記アノード区画は、環状カーボネート、鎖状カーボネート、環状エステル、環状エーテル、鎖状エーテル、ニトリル、スルホキシド、およびイオン性液体からなる群より選択された少なくとも 1 つの非水系溶媒をさらに含む、請求項 7 に記載のリチウム空気電池。

【請求項 14】

前記リチウム電解質塩は、Li PF₆、Li ClO₄、Li AsF₆、Li BF₄、Li N(CF₃SO₂)₂、Li(CF₃SO₃)、Li N(C₂F₅SO₂)₂、および 50

LiC_4BO_8 からなる群より選択された塩を含む、請求項 7 に記載のリチウム空気電池。

【請求項 15】

前記イオン性液体の相は、N-メチル-N-プロピルペリジニウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド(PP13TFSI)またはN,N-ジエチル-N-メチル-N-(2-メトキシエチル)アンモニウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド(DEMETFSI)を含む、請求項 7 に記載のリチウム空気電池。

【請求項 16】

前記空気電極は、酸化還元触媒および導電材料のうち少なくとも一方を含む、請求項 7 に記載のリチウム空気電池。

10

【請求項 17】

前記空気電極は酸化還元触媒を含み、前記酸化還元触媒は、遷移金属酸化物、ペロブスカイト、およびパイロクロールからなる群より選択された少なくとも 1 つの酸化還元触媒である、請求項 7 に記載のリチウム空気電池。

【請求項 18】

前記空気電極は貴金属触媒をさらに含む、請求項 7 に記載のリチウム空気電池。

【請求項 19】

前記空気電極は、フタロシアニン、ポルフィリン、金属有機骨格、ニトロキシラジカル、およびチアフルバレンからなる群より選択された有機分子をさらに含む、請求項 7 に記載のリチウム空気電池。

20

【請求項 20】

前記空気電極は導電材料を含み、前記導電材料は、ケッテンブラック、アセチレンブラック、気相成長カーボン繊維、グラフェン、天然黒鉛、人造黒鉛、活性炭、金属繊維、金属粉、および有機導電材料からなる群より選択される、請求項 7 に記載のリチウム空気電池。

【請求項 21】

請求項 1 に記載の金属空気電池を備えた車両。

【請求項 22】

請求項 7 に記載のリチウム空気電池を備えた車両。

【発明の詳細な説明】

30

【技術分野】

【0001】

発明の背景

本発明は、高容量でリサイクル効率が高い金属空気電池の電解質系に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウマイオン技術は、小型電子機器のエネルギー源として、またハイブリッド電気車両のエネルギー源としてさえも、市場を支配してきた。しかしながら、Liイオン電池は、電気車両を走らせることができる将来の高容量世代の電源としては理論容量が不十分である。

40

【0003】

金属空気電池は、現在の炭化水素系燃焼機関に匹敵する距離にわたって車両の機器に電力供給する潜在能力を有する次世代の高容量エネルギー源として研究されてきた。金属空気電池では、たとえば、アノードの金属が酸化され、結果的に生じるカチオンが炭素等の材料の多孔質母材を含むカソード域に移動し、そこで酸素が還元され、酸化物または過酸化物としての還元生成物が金属カチオンと結合して放電生成物を形成する。充電の際は、このプロセスが逆になるのが理想的である。金属空気電池は、金属イオン電池よりも潜在的に有利な性質を有するものとして認識されている。なぜなら、カソード材料である酸素は、環境大気雰囲気から得ることができ、したがって、電池の容量は、理論的には、アノード金属の供給によって制限されるであろうからである。このように、酸素ガスは電池外部

50

から連続的に供給されるであろうし、電池の容量および電圧は、形成される放電生成物の酸素還元性および化学的性質に依存するであろう。

【0004】

金属空気電池は通常、金属が酸化される金属電極と、酸素が還元される空気電極と、イオン伝導性を与えるための電解質とを含む。従来の金属空気電池を著しく制限する要因は、電解質溶液（すなわちイオン伝導性媒体）の蒸発、具体的には水系電解質溶液中の水および非水系電解質溶液中の有機溶媒といった溶媒の蒸発である。空気電極は、酸素を吸収するために通気性でなければならないので、溶媒蒸気をセルから逃がす可能性もある。時間が経過すると、溶媒の枯渇によってセルの動作効率は低下する。

【0005】

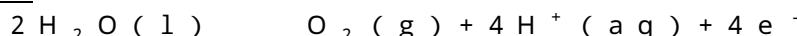
水系電解質電池に関連する他の問題には、再充電および自己放電中の水の電解が含まれる。再充電中、電池に流れる電流は燃料電極で酸化した燃料を還元させる。しかしながら、電流の一部は水を電解し、その結果、以下の式のように、燃料電極では水素の発生（還元）、酸素電極では酸素の発生（酸化）が生じる。

【0006】

還元



酸化



このようにして、水系電解質がさらに電池から失われる。加えて、水素の還元において消費される電子は酸素の還元には利用できない。このため、水系電解質の寄生的な電解により、二次電池の長期サイクル効率が低下する。

【0007】

これらの問題を取除くために、水系電解質溶液を用いる金属空気電池は通常、比較的大量の電解質溶液を含むように設計される。セル設計の中には、隣の貯蔵器から電解質を補充するための手段を取り入れることによって電解質レベルを維持するものさえある。しかしながら、どの方策でも、セルの全体のサイズおよびセルの重量双方が、（時間の経過に伴う水またはその他の溶媒の蒸発を相殺する相当量の電解質溶液があることの保証以外）セルの性能の向上なしで、増加する。具体的には、セルの性能は一般的に、燃料の特性、電極の特性、電解質の特性、および、反応を生じさせるために使用できる電極の表面積の量によって決まる。しかしながら、セル内の電解質溶液の量は一般的に、セルの性能に大きく有益な効果がある訳ではないので、容積および重量に基づく比率（容積または重量に対する出力、および容積または重量に対するエネルギー）に関するセルの性能を損なうだけである。また、電解質の量が過剰である場合は電極間の空間量が多くなる場合があり、そうすると、オーミック抵抗が増し性能を損なう可能性がある。

【0008】

酸化可能なアノード材料として採用される金属は、いずれかの金属、合金、またはその金属水素化物を含む。たとえば、燃料は、遷移金属、アルカリ金属、およびアルカリ土類金属を含み得る。遷移金属は、亜鉛、鉄、マンガン、およびバナジウムを含むがこれらに限定されない。最も一般的なアルカリ金属はリチウムであるが、ナトリウムを含む他のアルカリ金属も使用し得る。他の金属は、マグネシウム、アルミニウム、カルシウム、およびガリウムを含むがこれらに限定されない。金属電極は、元素金属、分子または錯体に結合された金属、酸化物、金属合金、金属水素化物等を含む、金属を含み得る。

【0009】

金属電極は、どのような構造または構成を有していてもよく、孔の立体網状組織を有する多孔構造、メッシュスクリーン、互いに分離された複数のメッシュスクリーン、または、それ以外の適切な電極であってもよい。燃料電極は独立した要素であってもよい集電体を含む、または、燃料を支持する本体が導電性でありしたがって集電体であってもよい。

【0010】

リチウム空気電池は、従来のリチウムイオン電池と比較して5～10倍のエネルギー密度

10

20

30

40

50

を提供する潜在能力があり、ポストリチウムイオン電池技術として大きな関心および開発の興味を集めてきた。たとえば、 Li_2O_2 を放電生成物として形成する非水系リチウム空気電池は、カソード生成物が $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$ であるリチウムイオン電池の600W h / kgと比較して、理論上3038 Wh / kgを提供するであろう。しかしながら、実際のところ、一般的には金属空気技術、具体的には現在の非水系リチウム空気電池には、理論容量の達成を妨げてきた多くの技術的課題がある。

【0011】

Li 空気電池の容量は、 Li_2O_2 という放電生成物を蓄えるためのカソード母材の容量に大きく依存する。 Li_2O_2 は一般的に、金属空気電池で採用される従来の非水系溶媒には溶けない。このため、 Li_2O_2 は、カソード母材で形成されると、析出して母材の表面の孔を埋め、それによって母材内部領域の空き容量へのアクセスを妨げる。加えて、 Li_2O_2 は絶縁体であるため、母材の表面が一旦被覆されると、酸素還元が妨げられて放電は終了する、すなわち、電池容量は理論容量よりも大幅に減少する。

【0012】

さらに、カソード性能は、周囲空気の水分量の影響を強く受ける。カソードの反応メカニズムを単純にするために、純酸素がカソードに供給される電池システムに対して多大な努力が費やされてきた。しかしながら、実際には、このようなシステムに必要な構造、コスト、および設備は、潜在的な利点を損なう。金属空気電池が最大の実用性を有するためには、周囲空気が実用的でなければならない。

【0013】

非水系 Li 空気電池において、上記のように水は電池性能にとって好ましくない。今まで、実験に基づく多くの努力および研究にもかかわらず、周囲空気を酸素源として効率的に機能する金属空気電池を開発する実現可能な方法は生み出されていない。1つ考えられるのは、周囲空気を電池に導入する前に乾燥させることであろう。しかしながら、空気の水分量を許容可能なレベル（数百 ppm未満）まで下げるには、必要な脱水システムが大きすぎるであろう。これは、 Li 空気電池の設備として非現実的でもあるであろう。

【0014】

非水系電解質金属空気電池に関する問題に鑑み、水系 Li 空気電池システムの選択を検討してもよい。しかしながら、水系では、構造の周囲の材料を腐食する高濃度のアルカリ溶液がカソードの周りに形成される。また、水系では、水が電解質溶媒としても活物質としても機能する。その結果、システムの水分量は電池の動作中に枯渇し、機能を維持するには環境の空気源の一定レベルの湿度が必要である。しかしながら、これは高温または凍結温度の環境で動作する電池の場合は不可能である。この水の管理は、水系 Li 空気電池の成功の鍵の一要素である。

【0015】

本発明の目的は、金属空気電池、具体的には Li 空気電池において全般的に実用的であろう、水を含む新たな電解質溶媒を開発することである。この新規の電解質は、非水系電解質溶媒だけでなく水系電解質溶媒としての実用性に好適であろう。

【0016】

金属空気電池に関する上記問題を克服し効率的な高容量の金属空気電池を製造するための努力は、大きな注目を受けてきた。

【0017】

Best他(US2014/0125292)は、ニトリル基を含むアニオンに基づくイオン性液体を含む電解質系を含むリチウムイオンまたはリチウム金属電池を記載している。ジシアンアミドはこの種のアニオンの代表である。イオン性液体中の1000 ppm未満の水分量は許容可能であると記載されている。しかしながら、より低いレベルである「750 ppm未満、500未満、250 ppm未満...」が好ましい実施形態であると記載されている。Bestは、リチウム空気電池を記載しておらず、二相水系/イオン性液体組成を記載しておらず、二相液体電解質系にエネルギーを注入して分散液または乳濁液を形成することは開示も示唆していない。この引用文献に記載の水レベルは溶解量でありしたが

10

20

30

40

50

つて一相電解質溶媒が開示されていると考えられる。

【0018】

Khasin (U S 2 0 1 3 / 0 0 3 4 7 8 1) は、水系電解質系を有する金属空気電池を記載している。主な実施形態においてこの電池はアルミニウム空気電池である。電解質の中に金属酸化物のゲルが形成されるのを避けるまたは制御するために、Khasinは、ゲルの形成を防止する小さな粒子を加える、または機械的エネルギーを投入して、形成されたゲルを破壊する。機械的エネルギーは、超音波振動を供給する超音波発生装置によって印加される。Khasinは、電解質成分としてのイオン性液体を開示も示唆もしておらず、イオン性液体と水との二相構造を有する電解質を示唆していない。

【0019】

Chiang他 (U S 8 , 7 2 2 , 2 2 7) は、レドックスフローエネルギー装置 (フロー セル) を記載している。リチウムフロー電池およびナトリウムフロー電池双方が代表的な装置として記載されている。Chiangは、「音響エネルギー」を電解質フローシステムに印加することにより、電気化学性能を抑制するであろう粒子の蓄積を防止すると記載している。キャリア液は、水系であっても非水系であってもよく、イオン性液体は、可能な非水系電解質溶媒のリストに含まれている。電解質と混和できない混合液を、フロー セルに入れることにより、流れているレドックス組成物を均質に混合できる。Chiangは、金属空気電池を開示も示唆もしておらず、二相水系 イオン性液体混合物である電解質を開示も示唆もしていない。

【0020】

Tsukamoto他 (U S 6 , 7 9 7 , 4 3 7) は、リチウムイオンの吸収および放出が可能なりチウム金属または多孔質材料のアノードと、リチウムと遷移金属の複合酸化物のカソードとを有するリチウムイオン二次電池を記載している。電解質は、炭酸塩および / またはエーテル化合物を含む二相電解質系中の溶解可能なりチウム塩である。第2の相は、難燃性材料を含むハロゲンによって形成される。Tsukamotoは、2つの相を均質に混合することには触れておらず、異なる2つの相があることが有利であると説明しその理由としてハロゲン材料が電池のレドックス化学作用を妨げないことを挙げている。Tsukamotoは、電解質成分としてのイオン性液体を開示しておらず、水系の液相およびイオン性の液相を有する二相の電解質を開示も示唆もしていない。さらに、Tsukamotoは金属空気電池を記載していない。

【0021】

Parker他 (U S 4 , 3 7 7 , 6 2 3) は、セルに加えられた亜鉛金属およびセルに加えられた臭素の酸化を助ける不活性電極を有する亜鉛ハロゲン電気化学セルを記載している。電解液は、ハロゲン化物イオンを含む水相とハロゲンを含む有機ニトリル相との2相化合物である。このシステムの性能は、2つの異なる相が層として形成されることを必要とし、均質な混合は実施不可能であろう。Parkerは、金属空気電池に関連しているのではなく、電解質溶媒としてのイオン性液体を開示も示唆もしていない。

【0022】

Yuan他 (Journal of the Electrochemical Society , 161 (4) A451-A457 (2014)) は、水が 1 . 0 % 程度である常温イオン性液体 (R T I L) を含むセルの電気化学性能の研究について記載している。同じ R T I L (1 プチル 1 メチルピロリジニウムビス (トリフルオロメタンスルホニル) イミド) (B M P T F S I) における水の溶解度が 1 . 1 4 0 7 w t % であったことを示しており、したがって二相系は開示されていない。1 プチル 1 メチルピロリジニウムビス (トリフルオロメタンスルホニル) イミド中 0 . 2 5 ~ 1 . 0 w t % の水の混合物が超音波混合によって調製される。しかしながら、これら混合物は伝導性および電気化学性の特徴付けを目的として調製されたものである。Yuan は、超音波処理によって均質に混合された水系 / イオン性液体の二相電解質を有する金属空気電池を開示も示唆もしていない。

【0023】

Gasteiger他 (Electrochemical and Solid State Letters , 15 (4) A45-A48 (2012))

10

20

30

40

50

は、リチウム空気電池の性能に対するCO₂および水の効果の研究について記載している。この研究は、少量の水がセルの容量を高めることを示している。イオン性液体および/または水系/イオン性液体の二相系は開示も示唆もされていない。

【0024】

Zhang他(Chem. Commun., 2010, 46, 1661-1663)は、酢酸/水および酢酸リチウムの電解質系組成物を採用したリチウム空気電池を記載している。酢酸リチウムがリチウム金属アノードの酸化によって形成されることも示されている。リチウム空気電気化学セルの構造(Li / PEO_{1.8}LiTFSI / LTAP / HOAc - H₂O - LiOAc / Pt - カーボンブラック)が記載され、エネルギー密度は1.478 Wh/kgと推定される。Zhangは電解質成分としてのイオン性液体または二相(水系/イオン性液体)電解質系を開示も示唆もしていない。

【0025】

Friesen他(US2011/0305959)は、イオン性液体系電解質を有する金属空気電池を記載している。アノード材料として適切な金属は、遷移金属、アルカリ金属、およびアルカリ土類金属を含む。亜鉛空気系の記載が最も多い。Friesenは、電解質組成中の水の十分なレベルを保つことにより充電および放電プロセスを推進し、「イオン性液体を調整」して、電解質内に水を効果的に吸収させる親水性または吸湿性添加剤を加えることにより水を0.001~25%含ませることが必要であると述べている。吸収される水の量は、添加剤の性質と量に依存する。亜鉛空気系として挙げられている例は、塩化亜鉛、テトラフルオロホウ酸亜鉛、酢酸亜鉛、およびZn(TFSI)₂を含む。Friesenは25%程度の水を開示しているが、二相イオン性液体電解質系の明確な開示も示唆もない。同様に、イオン性液体内に水を分散させるための超音波処理の開示も示唆もない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0026】

【特許文献1】US2014/0125292

【特許文献2】US2013/0034781

【特許文献3】US8,722,227

【特許文献4】US6,797,437

【特許文献5】US4,377,623

【特許文献6】US2011/0305959

【特許文献7】US14,533,286

【非特許文献】

【0027】

【非特許文献1】Yuan他、Journal of the Electrochemical Society, 161 (4) A451-A457 (2014)

【非特許文献2】Gasteiger他、Electrochemical and Solid State Letters, 15 (4) A45-A48 (2012)

【非特許文献3】Zhang他、Chem. Commun., 2010, 46, 1661-1663

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0028】

多大な努力が続けられているにもかかわらず、特に現在の炭化水素燃料システムと少なくとも等しいかまたは競合する距離にわたって車両に電力供給するのに有用な、高容量の金属空気電池の有効な電解質系を開発し製造する必要が依然としてある。

【課題を解決するための手段】

【0029】

発明の概要

本発明は上記およびその他の目的に取組んでおり、本発明の第1の実施形態は金属空気電池を含み、この金属空気電池は、アノード区画と、O₂源が供給されるカソード区画と

10

20

30

40

50

、アノード区画をカソード区画から分離する金属イオン伝導膜とを備え、アノード区画は活性成分として遷移金属、アルカリ金属、またはアルカリ土類金属を有するアノードと、アノード活性成分の電解質塩とを含み、カソード区画は、空気電極と、イオン性液体中の水相の乳濁または分散とを含む。

【0030】

第1の実施形態のある局面において、アノードの金属は、遷移金属、アルカリ金属、およびアルカリ土類金属からなる群より選択された金属を含む。

【0031】

ある具体的な実施形態において、本発明はリチウム空気電池を提供し、このリチウム空気電池は、アノード区画と、 O_2 源が供給されるカソード区画と、アノード区画をカソード区画から分離するリチウムイオン伝導膜とを備え、アノード区画は、活性成分としてリチウム金属またはリチウム合金を有するアノードを含み、カソード区画は、空気電極と、イオン性液体中の水相の乳濁または分散とを含む。10

【0032】

本発明のある具体的な局面において、イオン性液体中の水相の乳濁または分散は、水とイオン性液体とを含む二相系の超音波処理によって得られ、水の量はイオン性液体の水溶解度を上回る。

【0033】

他の実施形態において、本発明は、カソード区画に直に設けられた超音波発生装置を備える、または、超音波処理によって二相系を処理することによりイオン性液体中の水系乳濁または分散を調製しこの乳濁または分散をカソード区画に与えるシステムを備える金属空気電池を含む。20

【0034】

上記段落は全般的な導入として設けたものであり、下記請求項の範囲を限定することを意図したものではない。現在好ましい実施形態はその他の利点とともに、以下の詳細な説明を添付の図面と関連付けて参考すればより良く理解されるであろう。

【図面の簡単な説明】

【0035】

【図1】電解質系のサイクリックボルタントリー解析のための電気化学セルの概略構造を示す。30

【図2】実施例1ならびに比較例1および2の電解質を用いてガラス状炭素上で得られたサイクリックボルタモグラムを示す。

【図3】電解質系の放電測定のためのLi空気電池の概略構造を示す。

【図4】カソード電解質としての実施例2および比較例3を用いて得られるLi空気電池の放電プロファイルを示す。

【図5】超音波処理された二相電解質溶液を生成するための超音波槽超音波発生装置を備えた金属空気電池の概略構造を示す。

【図6】使用済の電解質溶液を新たに超音波処理された二相電解質である乳濁液または分散液と交換するための電解質交換システムを備えた金属空気電池の概略構造を示す。

【図7】新たに超音波処理された二相電解質である分散液または乳濁液を供給するための電解質フローシステムを備えた金属空気電池の概略構造を示す。40

【発明を実施するための形態】

【0036】

発明の好ましい実施形態の説明

この明細書全体を通して、記載されているすべての範囲は、特に指定しない限り、各範囲に含まれるすべての値および下位範囲を含む。加えて、不定冠詞「a」、「a n」は、特に指定しない限り「1つ以上」という意味を有する。

【0037】

本発明に従うと、「車両」という用語は、自動車、トラックバン、バス、ゴルフカート、およびその他の実用的な輸送形態を含む、輸送用に設計された動力によって駆動される50

装置を意味する。電池構造に言及する場合の「区画」および「室」という用語は交換して使用することができ、電池セパレータによって境界が定められた電池の一部分を説明する。

【 0 0 3 8 】

この明細書全体を通して、カソード材料としての空気、酸素、およびO₂という用語は、特に指定しない限り交換して使用することがある。当業者は、O₂がレドックス活性カソード成分であり、空気、酸素、またはO₂いずれで説明しても意味はわかる理解するであろう。特定の説明では、純粋O₂の空気をカソード成分の供給源として説明することがある。

【 0 0 3 9 】

本発明の発明者らは、特定用途に適した容量および電圧を有する新たな改善されたエネルギー供給システムを特定し開発しようと、ポストリチウムイオン電池技術の広範で詳細な研究を行なっている。高容量および高作用能力を有する金属空気電池は、このような研究の継続目標であり、継続されているこの研究において、発明者らは、金属空気電池、特にリチウム空気電池において採用される従来の周知の電解質に関連する問題の多くに対処しこれを克服する、新規の二相電解質系を発見した。

【 0 0 4 0 】

2014年11月5日に出願された米国特許出願第14,533,286号に開示されているように、発明者らは、水相と常温イオン性液体(RTIL)とを含む二相電解質系が、水の管理が可能な金属空気電池を形成する独自で新規のメカニズムを提供することを発見した。先に報告された、イオン性液体の水溶解度と同程度の溶解水分を含むイオン性液体系と異なり、二相系の形態の、イオン性液体と、RTILの水溶解度を上回る水との系が、金属空気電池、特にリチウム空気電池の有効な電解質となり得ることを、発明者らは見出した。

【 0 0 4 1 】

継続されている水系/イオン性液体の二相系の研究において、発明者らは、イオン性液体相内に存在する水が電池動作中に枯渇すること、および、イオン相の水分量を保つ方法によって系の性能が高まることを発見した。このように、発明者らは、水相と、水分量がイオン性液体の水溶解度を上回るイオン性液体相とからなる二相系の超音波処理により、溶解度レベルよりも高い、著しく分散または乳化された水分量を有するイオン性液体相が形成されることを、思いがけなく発見した。この相を水系の層から分離することにより、金属空気電池のための、有効で改善された性能の電解質系が得られる。

【 0 0 4 2 】

したがって、第1の実施形態において、本発明は金属空気電池を提供し、この金属空気電池は、アノード区画と、O₂源が供給されるカソード区画と、アノード区画をカソード区画から分離する金属イオン伝導膜とを備え、アノード区画は、活性成分として遷移金属、アルカリ金属、またはアルカリ土類金属を有するアノードを含み、カソード区画は、空気電極と、イオン性液体中の水相の乳濁または分散とを含む。

【 0 0 4 3 】

より具体的な実施形態において、本発明はリチウム空気電池を提供し、このリチウム空気電池は、アノード区画と、O₂源が供給されるカソード区画と、アノード区画をカソード区画から分離するリチウムイオン伝導膜とを備え、アノード区画は、活性成分としてリチウム金属またはリチウム合金を有するアノードを含み、カソード区画は、空気電極と、イオン性液体中の水相の乳濁または分散とを含む。

【 0 0 4 4 】

これら実施形態の好ましい局面において、O₂源は空気である。

実施例(図2および図4参照)で説明するように、乳化または分散した水系/イオン性液体系を用いて調製されたリチウム空気電池は、イオン性液体中の溶解度のレベルの溶解水分のみを有するイオン性液体電解質を含む電池よりも、作用能力が高く、したがって、エネルギー密度がより高い電池を生み出す能力を有する。

【 0 0 4 5 】

しかしながら、発明者らは、乳化または分散した水系／イオン性液体の二相系は、限られた寿命の間乳化または分散状態のままであり、したがって、分散または乳化の再生が長期にわたるバッテリー性能には必要であることを知った。

【 0 0 4 6 】

したがって、本発明は、長期性能を目指して、水系／イオン性液体の乳濁液または分散液を含むカソード区画を有する電池構造のさまざまな実施形態を提供する。

【 0 0 4 7 】

図5に示される一実施形態において、超音波発生装置は、超音波エネルギーが連続的、周期的、または間欠的に乳濁または分散に印加されるように、カソード区画に直接組込まれるまたは装着される。
10

【 0 0 4 8 】

別の実施形態では、図6に示されるように、カソード区画はフロースルーセルとして構成され、超音波処理された二相電解質液を、外部貯蔵器（図示せず）からカソード区画に連続的、周期的、または間欠的に追加することができ、代わりに放出された二相電解質である乳濁液または分散液は、超音波再乳濁または再分散のために貯蔵器に戻される。

【 0 0 4 9 】

もう1つの実施形態では、図7に示されるように、電池は、構造要素として、超音波発生装置を備えた貯蔵器またはタンクを含むように構成され、水系／イオン性液体電解質である乳濁液または分散液は、超音波処理が行なわれる貯蔵器とカソード区画との間で、連続的に、周期的に、または間欠的に循環される。
20

【 0 0 5 0 】

適切なイオン性液体は、イミダゾリウムカチオン、ピペリジニウムカチオン、ピロリジニウムカチオン、ピリジニウムカチオン、アンモニウムカチオン、およびホスホニウムカチオン等のカチオンのうちのいずれかと、ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドアニオン、ビス（フルオロスルホニル）イミドアニオン、テトラフルオロホウ酸塩アニオン、ヘキサフルオロリン酸塩アニオン、ジシアナミドアニオン、およびハロゲンアニオン（塩化物、臭化物、またはヨウ化物）等のアニオンのうちのいずれかとを含み得る。好ましい実施形態において、イオン性液体は、Nメチル-Nプロピルピペリジニウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド（P P 1 3 T F S I）またはN,Nジエチル-Nメチル-N(2-メトキシエチル)アンモニウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド（D E M E T F S I）であってもよい。
30

【 0 0 5 1 】

イオン性液体は、一般的に水と混和できない油状材料であるとみなされる場合がある。しかしながら、イオン性液体は一定量の水を溶かすことができ、選択されたイオン性液体は水媒体と混和可能であってもよい。このような二相環境は、金属空気電池の電解質の多くの利点を提供する。

【 0 0 5 2 】

非水系の場合、水分量は、水分が電気化学性能に悪影響を与えないよう、最初にイオン性液体中で制御される。基本的には、本質的に水分飽和のイオン性液体相を維持することができる。
40

【 0 0 5 3 】

飽和したイオン性液体の混和性電解質中のカソードの作用能力は、たとえば相対湿度50%の環境の場合のように水分に晒される従来の非水系電解質中のカソードの作用能力よりも高い。

【 0 0 5 4 】

水系の場合、水は活物質として機能するだけであり溶媒として作用するのではない。このため、電解質は干上がらない。活物質としての水は湿度が制御された状態で電池の外部から供給されてもよい。

【 0 0 5 5 】

10

20

30

40

50

また、アルカリ放電生成物は、固体析出物として保持され、結果として、腐食は少なく、溶液中の pH は大きく変動しないで安定した作用能力が得られる。

【0056】

このように、酸素ラジカルに対する耐性および安定性が高いイオン性液体が用いられ、入ってくる空気から水分を吸収し乳濁または分散を許容する吸湿性イオン性液体が好都合である。さらに、水に反応するイオン性液体は本発明の電解質成分として好適でないことを当業者は理解するであろう。加えて、本発明の電解質系の場合、酸素源としての空気にカソードが晒されてもよい。なぜなら、イオン性液体は揮発性ではなくしたがって電池動作中の電解質の損失は問題ではないからである。

【0057】

金属イオン伝導膜は、ポリマー、セラミック、またはその複合物で構成されてもよい。アノードの性能に対してガスが及ぼす有害な影響を減じるために、有効な膜は、ガスを全く通さないかまたは実質的に通さないことによって、アノード区画への入口からカソード区画にガスが入ることを防止する。好ましい仕切りは、高密度のセラミック膜である。たとえば、この仕切りは、Li La Ti O 系ペロブスカイト、Li Al Ti P O 系NASICON、Li La Zr O 系ガーネット、Li P S 系固体電解質、およびLi Ge P S 系固体電解質等の、リチウムイオン伝導セラミックプレートであってもよい。

【0058】

アノードの金属は、遷移金属、アルカリ金属、およびアルカリ土類金属のうちのいずれかを含み得る。

【0059】

カソードは、多孔体構造からなるものであってもよく、酸化還元触媒、導電材料、および結合剤をさらに含んでいてもよい。カソードは、酸化還元触媒と、導電材料と、任意で結合剤とを混合し、この混合物を適切な形状の集電体に塗布することによって構成してもよい。酸化還元触媒は、O₂酸化還元反応を促進する材料であればよい。

【0060】

O₂酸化還元触媒の例は、たとえば希土類元素を含み得る遷移金属酸化物、酸化マンガン（たとえばMnO₂）、酸化ルテニウム（たとえばRuO₂）、酸化コバルト（たとえばCo₃O₄）、ABO₃の形態のペロブスカイト（AはLa、Sr、Ba等であり、BはCo、Mn、Fe、Ni等である）、およびA₂B₂O₇の形態のパイロクロール（AはPb、Bi等であり、BはRu等である）、またはその任意の組合わせを含み得るが、これらに限定される訳ではない。Pt、Au、Pd、Rh、Ag等の貴金属またはその任意の組合わせが触媒内に存在していてもよい。また、フタロシアニン、ポルフィリン、金属有機骨格、ニトロキシラジカル、チアフルバレン、またはその任意の組合わせ等の有機分子を触媒として使用してもよい。カソードは、可能性のあるセルの使用範囲において化学的に安定な導電材料を含み得る。

【0061】

好ましくは、導電材料は多孔質であり大きな表面積を有することにより高出力を提供する。このような材料の例は、ケッテンブラック、アセチレンブラック、気相成長カーボン纖維、グラフェン、天然黒鉛、人造黒鉛、および活性炭等の炭素質材料を含み得るが、これらに限定される訳ではない。その他の適切な導電材料は、ニッケルおよびアルミニウムといった、金属纖維等の導電性纖維、金属粉、および、ポリフェニレン誘導体といった有機導電材料であろう。いくつかの実施形態において、これら材料の混合物を用いてもよい。これ以外の適切な導電材料は、窒化チタンおよび炭化チタン等の導電性セラミックであろう。

【0062】

可能性のあるセルの使用範囲内で化学的に安定している、当業者に周知の適切な結合剤は、熱可塑性および熱硬化性樹脂を含み得る。たとえば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、スチ

10

20

30

40

50

レンプタジエンゴム、テトラフルオロエチレン ヘキサフルオロエチレン共重合体、テトラフルオロエチレン ヘキサフルオロプロピレン共重合体(FEP)、テトラフルオロエチレン パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(PFA)、エチレン テトラフルオロエチレン共重合体(ETFE 樹脂)、ポリクロロトリフルオロエチレン樹脂(PCFTE)、プロピレン テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン クロロトリフルオロエチレン共重合体(ECTFE)、およびエチレン アクリル酸共重合体である。これら結合剤は単独で使用されてもよく、混合物が使用されてもよい。

【 0063 】

これら成分は、適切な溶媒の存在下で湿式混合してもよく、または、モルタルもしくはその他従来周知の混合機を用いて乾式混合してもよい。次に、この混合物を従来周知の方法によって集電体に塗布すればよい。任意の適切な集電体を使用すればよい。好ましい集電体は、炭素、ステンレス鋼、ニッケル、アルミニウム、および銅のうちいずれかであろう。空気の拡散を助けるために、集電体はメッシュ等の多孔体であることが好ましいであろう。特定の実施形態において、集電体は、集電体を酸化から保護するために耐酸化性金属または合金の保護被膜を含んでいてもよい。

【 0064 】

支持電解質塩は、従来周知であってアノード活物質に対する融和性および適合性を有するものとして選択された塩である。たとえば、リチウムアノードの場合、リチウム電解質イオンまたは可動性イオン担体は、従来当業者に周知のものであってもよく、LiPF₆、LiClO₄、LiAsF₆、LiBF₄、LiN(CF₃SO₂)₂、Li(CF₃SO₃)、LiN(C₂F₅SO₂)₂、およびLiC₄BO₈のうちの1つ以上を含み得る。

【 0065 】

リチウム空気電池のある局面において、イオン性液体は、N-メチル-N-プロピルビペリジニウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド(PP13TFSI)またはN,N-ジエチル-N-メチル-N-(2-メトキシエチル)アンモニウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド(DEMETFSI)であってもよい。

【 0066 】

リチウム空気電池の他の局面において、イオン性液体の性能を高める塩をカソード区画に加えてもよい。このような塩は、イオン性液体に溶けるものでなければならず、カソード母材を詰まらせるであろう固体析出物を形成することなくカソードで得られる還元されたO₂ラジカルを安定化する役割を果たし得る。カソード区画に加え得る適切な塩は、イオン性液体に対する融和性を有する有機カチオンの塩を含む。このような塩の例は、テトラアキルアンモニウム塩、イミダゾリウム塩、ピリジニウム塩、ピペリジニウム塩、およびピロリジニウム塩を含む。一実施形態において、添加する塩は、テトラブチルアンモニウム(TBA)ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド(TFSI)であってもよい。

【 0067 】

アノード区画はアノード液と呼ばれることがあり、カソード区画の系はカソード液と呼ばれることがある。

【 0068 】

アノード区画に適した非水系溶媒は、環状カーボネート、鎖状カーボネート、環状エステル、環状エーテル、鎖状エーテル、ニトリル、スルホキシド、またはその任意の組合わせを含む。環状カーボネートの例は、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、およびビニレンカーボネートを含む。鎖状カーボネートの例は、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、およびメチルエチルカーボネートを含む。環状エステルカーボネートの例は、ガンマブチロラクトンおよびガンマバレロラクトンを含む。環状エーテルの例は、テトラヒドロフランおよび2-メチルテトラヒドロフランを含む。鎖状エーテルの例は、ジメトキシエタンおよびエチレングリコールジメチルエーテルを含む。ニトリルの例は、アセトニトリルである。スルホキシドの例は、ジメチルス

10

20

30

40

50

ルホキシドである。いくつかの好ましい実施形態において、溶媒は、エチレンカーボネートおよびジエチルカーボネート等の混合溶媒系またはイオン性液体であってもよい。

【0069】

さらに、リチウム電解質塩は、LiPF₆、LiClO₄、LiAsF₆、LiBF₄、LiN(CF₃SO₂)₂、Li(CF₃SO₃)、LiN(C₂F₅SO₂)₂、およびLiC₄BO₈から選択される。

【0070】

他の実施形態において、本発明は、車両用の電源となるために十分なエネルギー出力を提供することが可能な金属空気電池を提供し、この車両は、自動車、トラックバン、バス、ゴルフカート、およびその他の実用的な輸送形態を含む。

10

【0071】

さらに他の実施形態において、本発明は、本発明に従う金属空気電池を含む上記車両を含む。

【0072】

本発明を全般的に説明してきたが、本明細書で提供するいくつかの具体的な実施例を参照することによってより一層理解することができる。この実施例は例示のみを目的としており特に指定しない限り限定することを意図していない。

【実施例】

【0073】

実施例1

20

超音波処理された二相電解質溶液であり、イオン性液体部分（最下層）のみが、相対湿度41%の周囲空気に露出させた体積比1:1のN-メチル-N-プロピルビペリジニウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド(PP13TFSI)と蒸留水との混合物の超音波槽超音波処理後に、抽出される。

【0074】

比較例1

二相電解質溶液であり、イオン性液体部分（最下層）のみが、相対湿度21%の周囲空気に露出させた体積比1:1のPP13TFSIと蒸留水との混合後に、抽出される。

【0075】

比較例2

30

露出させた電解質溶液であり、PP13TFSIを相対湿度47%の周囲空気に露出させる。

【0076】

図1は、電解質系のサイクリックボルタントリー解析のための電気化学セルの概略構造を示す。

【0077】

テスト条件

作用電極：ガラス状炭素

対向電極：Ptワイヤ

参照電極：0.01MのAgNO₃と0.1Mの過塩素酸テトラブチルアンモニウム(TBAP)をアセトニトリル(ACN)に溶かした参照溶液中のAgワイヤ

40

図2は、実施例1ならびに比較例1および2の電解質を用いてガラス状炭素上で得られたサイクリックボルタグラムを示す。スキャンレートは50mV/秒であった。適用された温度は常温であった。

【0078】

実施例1は、比較例1および2よりも高い可逆性とともに高い作用能力を示し、結果として再充電可能な電池としてのエネルギー密度が高い。

【0079】

実施例2

超音波処理された二相電解質溶液であり、イオン性液体部分（最下層）のみが、相対湿

50

度41%の周囲空気に露出させた体積比1:1のN,NジエチルNメチルN(2-メトキシエチル)アンモニウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド(DEMETS)と蒸留水との混合物の超音波槽超音波処理後に、抽出される。

【0080】

比較例3

露出させた電解質溶液であり、DEMETSを相対湿度41%の周囲空気に露出させる。

【0081】

図3は、電解質系の放電測定に使用されるLi空気電池の概略構造を示す。

テスト条件

アノード：Li金属

アノードの電解質（アノード液）：1MのLiTFSI（リチウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド）/PC（プロピレンカーボネート）

セパレータ：Liイオン伝導セラミック膜(OHARA製、LIC-GC)

カソードの電解質（カソード液）：テストされた試料（実施例2および比較例3）

カソード：カーボン紙(Toray製、TGP-H20)

ガス：周囲空気（相対湿度41%）

図4は、カソード電解質としての実施例2および比較例3を用いて得られるLi空気電池の放電プロファイルを示す。示されているように、実施例2は、比較例3よりも高い作用能力を示し、結果として電池としてのエネルギー密度が高かった。

【0082】

上記説明および実施例に照らすと、本発明には数多くの修正および変形が可能である。このため、本発明は以下の請求項の範囲の中で本明細書に具体的に記載されているもの以外のやり方で実施し得ることが理解されるであろう。このような実施形態はいずれも本発明の範囲に含まれることが意図されている。

【図1】

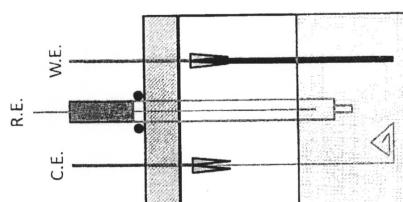


Figure 1

【図2】

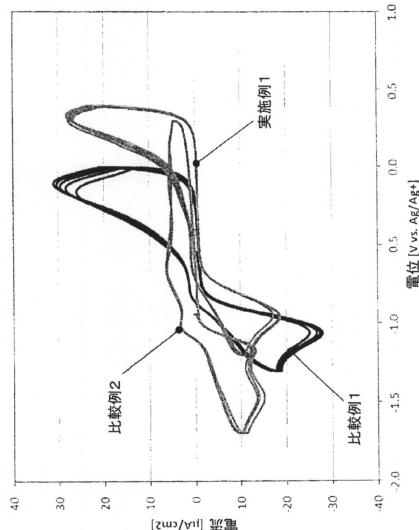


Figure 2

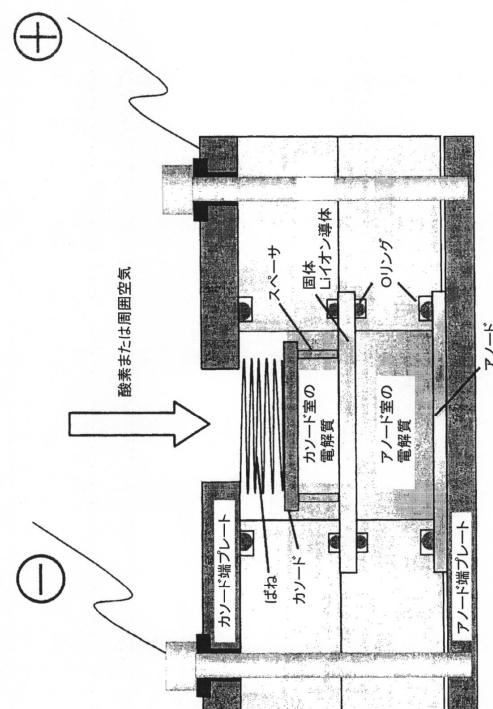
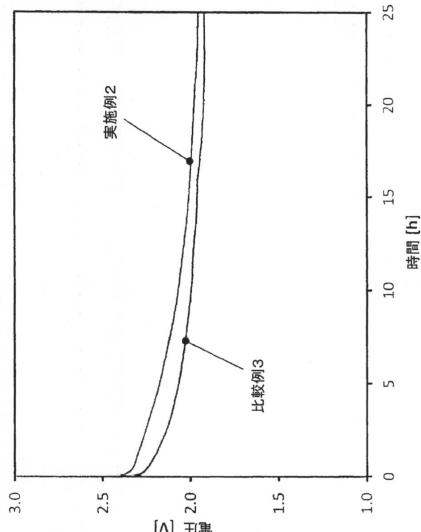


Figure 3

10

20

【図4】



【図5】

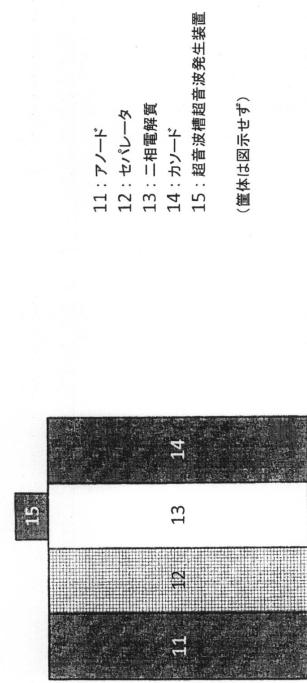


Figure 5

【図6】

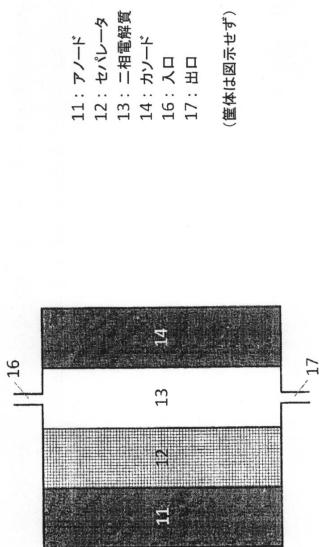


Figure 6

【図7】

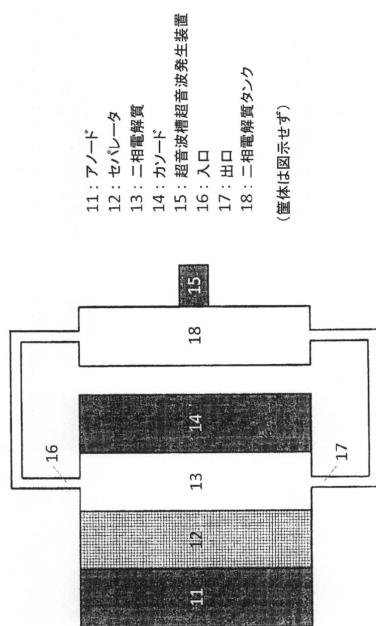


Figure 7

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

H 01M	4/90	X
H 01M	4/92	
H 01M	4/86	B

(72)発明者 武市 憲典

アメリカ合衆国、4 8 1 0 5 ミシガン州、アナーバー、パークレー・ウェイ、2 8 1 5

審査官 小森 重樹

(56)参考文献 国際公開第2 0 1 1 / 1 6 1 8 2 2 (WO , A 1)

米国特許出願公開第2 0 1 1 / 0 3 0 5 9 5 9 (U S , A 1)

特開2 0 1 1 - 1 3 4 5 9 5 (J P , A)

特表2 0 0 8 - 5 1 6 0 7 8 (J P , A)

特開2 0 1 2 - 1 1 3 9 2 9 (J P , A)

国際公開第2 0 1 1 / 0 8 9 7 1 0 (WO , A 1)

特表2 0 1 3 - 5 3 0 4 9 4 (J P , A)

特開2 0 1 3 - 0 8 4 4 3 0 (J P , A)

米国特許出願公開第2 0 1 2 / 0 1 2 1 9 9 2 (U S , A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

H 01M 1 2 / 0 8

H 01M 4 / 8 6

H 01M 4 / 9 0

H 01M 4 / 9 2

H 01M 1 2 / 0 6