

(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2011-253789

(P2011-253789A)

(43) 公開日 平成23年12月15日(2011.12.15)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 12/08 (2006.01)	HO 1 M 12/08 K	5 H 0 1 8
HO 1 M 12/06 (2006.01)	HO 1 M 12/06 F	5 H 0 3 2
HO 1 M 4/86 (2006.01)	HO 1 M 12/06 G	
	HO 1 M 12/06 H	
	HO 1 M 4/86 B	
審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 12 頁)		

(21) 出願番号 特願2010-128796 (P2010-128796)
(22) 出願日 平成22年6月4日(2010.6.4)

(71) 出願人 000005119
日立造船株式会社
大阪府大阪市住之江区南港北1丁目7番8
9号
(74) 代理人 100110847
弁理士 松阪 正弘
(72) 発明者 相澤 正信
大阪府大阪市住之江区南港北1丁目7番8
9号 日立造船株式会社内
Fターム(参考) 5H018 AA10 AS03 BB01 BB03 BB05
BB11 BB12 DD08 EE02 EE03
EE10 EE11 EE12 EE13 EE17
5H032 AA02 AS02 AS11 CC06 CC11
CC17 CC19 CC30 EE02 EE04
EE15

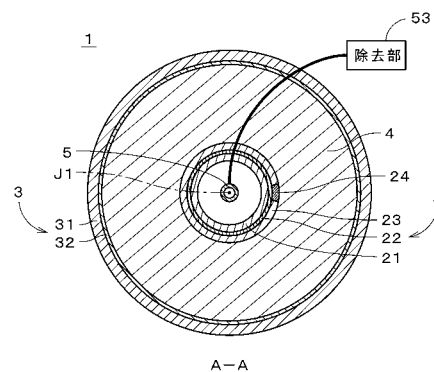
(54) 【発明の名称】 金属空気電池

(57) 【要約】

【課題】放電の際に正極上に金属炭酸塩が生成されることを防止する。

【解決手段】金属空気電池1は、正極2、負極3、電解質層4および空気導入管5を備える二次電池である。正極2は、略有底円筒状の多孔質部材であり、アルミナにより形成される正極支持部21、導電性を有するペロブスカイト型酸化物により形成される正極導電層22、および、二酸化マンガンを形成される正極触媒層23を備える。負極3は、ステンレス鋼により形成された負極支持部31、および、リチウムまたはリチウム合金により形成される負極導電層32を備える。金属空気電池1では、ペロブスカイト型酸化物にて形成された正極導電層22上に正極触媒層23を形成することにより、炭素を含有しない正極2を実現することができる。これにより、放電の際に正極2上に炭酸リチウムが生成されることを防止することができ、金属空気電池1の充電電圧を低くすることができる。

【選択図】 図2



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

金属空気電池であって、
金属を含むとともに放電の際に金属イオンを生成する負極と、
導電性を有するペロブスカイト型酸化物、および、酸素還元反応を促進する触媒を含むとともに炭素を含まず、放電の際に酸素イオンを生成する多孔質の正極と、
前記負極と前記正極との間に配置されて前記負極に接する非水系の電解質層と、
を備えることを特徴とする金属空気電池。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の金属空気電池であって、
前記正極が、ランタン系の前記ペロブスカイト型酸化物を含むことを特徴とする金属空気電池。

10

【請求項 3】

請求項 1 または 2 に記載の金属空気電池であって、
前記負極に含まれる前記金属がリチウムであることを特徴とする金属空気電池。

【請求項 4】

請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載の金属空気電池であって、
前記正極が、
支持部と、
前記支持部上に前記ペロブスカイト型酸化物にて形成された導電膜と、
前記導電膜上に前記触媒により形成された触媒層と、
を備えることを特徴とする金属空気電池。

20

【請求項 5】

請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載の金属空気電池であって、
前記電解質層と前記正極との間に配置されて前記正極に接するもう 1 つの電解質層と、
前記電解質層と前記もう 1 つの電解質層との間に配置されて前記電解質層および前記もう 1 つの電解質層に接する固体電解質またはセパレータである隔壁層と、
をさらに備えることを特徴とする金属空気電池。

【請求項 6】

請求項 5 に記載の金属空気電池であって、
前記隔壁層が膜状の固体電解質であり、
前記電解質層が、非水系の電解質溶液を含浸させた多孔質ポリマであり、前記隔壁層を支持することを特徴とする金属空気電池。

30

【請求項 7】

請求項 1 ないし 6 のいずれかに記載の金属空気電池であって、
外周に前記負極が配置され、内周に前記正極が配置される円筒状であることを特徴とする金属空気電池。

【請求項 8】

請求項 1 ないし 7 のいずれかに記載の金属空気電池であって、
前記電解質層が電解質溶液により形成されており、前記電解質溶液が無機微粒子を含むことを特徴とする金属空気電池。

40

【請求項 9】

請求項 1 ないし 8 のいずれかに記載の金属空気電池であって、
前記電解質層が電解質溶液により形成されており、前記電解質層が前記電解質溶液を循環させる機構に接続されることを特徴とする金属空気電池。

【請求項 10】

請求項 1 ないし 9 のいずれかに記載の金属空気電池であって、
水分および二酸化炭素が除去された空気を前記正極に供給するガス供給部をさらに備えることを特徴とする金属空気電池。

【発明の詳細な説明】

50

【技術分野】

【0001】

本発明は、金属空気電池に関する。

【背景技術】

【0002】

従来より、金属を負極の活物質とし、空気中の酸素を正極の活物質とする金属空気電池が知られている。例えば、特許文献1では、正極と負極との間に電解質含有層が設けられる金属空気電池において、電解質にイオン液体、無機微粒子および電解質塩を含有させることが提案されている。また、特許文献2では、非水電解液中に正極および負極が配置される金属空気電池において、空気中の酸素を酸素イオン伝導性の固体電解質を介して正極に供給する酸素ポンプを設けることが提案されている。

10

【0003】

特許文献3のリチウム空気二次電池では、正極が酸素の吸放出能を有する正極触媒、炭素材料および有機バインダ（炭素繊維等）を含有し、負極が板状のリチウムにより形成される。正極触媒としては、二酸化マンガン（ MnO_2 ）やペロブスカイト型酸化物等が利用される。特許文献4のリチウム空気二次電池では、正極が炭素（C）を主体とするガス拡散型酸素電極であり、負極が金属リチウムあるいはリチウムイオンの吸蔵・放出が可能な物質から形成される。また、正極は、20～60重量%のペロブスカイト型構造を有する鉄（Fe）系の酸化物を含む。

【先行技術文献】

20

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2008-66202号公報

【特許文献2】特開2009-230981号公報

【特許文献3】特開2008-112724号公報

【特許文献4】特開2009-283381号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

ところで、特許文献1ないし特許文献4の金属空気電池では、正極が導電性物質として炭素を含むため、放電の際に負極金属の炭酸塩である炭酸リチウム（ Li_2CO_3 ）等が正極上に析出する。このような金属空気電池では、充電の際に炭酸リチウムを電気分解してイオン化するために大きなエネルギーが必要であるため、充電電圧が高くなってしま

30

【0006】

本発明は、上記課題に鑑みなされたものであり、放電の際に正極上に金属炭酸塩が生成されることを防止することを主な目的としている。

【課題を解決するための手段】

【0007】

請求項1に記載の発明は、金属空気電池であって、金属を含むとともに放電の際に金属イオンを生成する負極と、導電性を有するペロブスカイト型酸化物、および、酸素還元反応を促進する触媒を含むとともに炭素を含まず、放電の際に酸素イオンを生成する多孔質の正極と、前記負極と前記正極との間に配置されて前記負極に接する非水系の電解質層とを備える。

40

【0008】

請求項2に記載の発明は、請求項1に記載の金属空気電池であって、前記正極が、ランタン系の前記ペロブスカイト型酸化物含む。

【0009】

請求項3に記載の発明は、請求項1または2に記載の金属空気電池であって、前記負極に含まれる前記金属がリチウムである。

50

【 0 0 1 0 】

請求項 4 に記載の発明は、請求項 1 ないし 3 のいずれかに記載の金属空気電池であって、前記正極が、支持部と、前記支持部上に前記ペロブスカイト型酸化物にて形成された導電膜と、前記導電膜上に前記触媒により形成された触媒層とを備える。

【 0 0 1 1 】

請求項 5 に記載の発明は、請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載の金属空気電池であって、前記電解質層と前記正極との間に配置されて前記正極に接するもう 1 つの電解質層と、前記電解質層と前記もう 1 つの電解質層との間に配置されて前記電解質層および前記もう 1 つの電解質層に接する固体電解質またはセパレータである隔壁層とをさらに備える。

【 0 0 1 2 】

請求項 6 に記載の発明は、請求項 5 に記載の金属空気電池であって、前記隔壁層が膜状の固体電解質であり、前記電解質層が、非水系の電解質溶液を含浸させた多孔質ポリマであり、前記隔壁層を支持する。

【 0 0 1 3 】

請求項 7 に記載の発明は、請求項 1 ないし 6 のいずれかに記載の金属空気電池であって、外周に前記負極が配置され、内周に前記正極が配置される円筒状である。

【 0 0 1 4 】

請求項 8 に記載の発明は、請求項 1 ないし 7 のいずれかに記載の金属空気電池であって、前記電解質層が電解質溶液により形成されており、前記電解質溶液が無機微粒子を含む。

【 0 0 1 5 】

請求項 9 に記載の発明は、請求項 1 ないし 8 のいずれかに記載の金属空気電池であって、前記電解質層が電解質溶液により形成されており、前記電解質層が前記電解質溶液を循環させる機構に接続される。

【 0 0 1 6 】

請求項 10 に記載の発明は、請求項 1 ないし 9 のいずれかに記載の金属空気電池であって、水分および二酸化炭素が除去された空気を前記正極に供給するガス供給部をさらに備える。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 7 】

本発明では、放電の際に正極上に金属炭酸塩が生成されることを防止することができる。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 1 8 】

【 図 1 】 第 1 の実施の形態に係る金属空気電池の縦断面図である。

【 図 2 】 金属空気電池の横断面図である。

【 図 3 】 第 2 の実施の形態に係る金属空気電池の縦断面図である。

【 図 4 】 金属空気電池の横断面図である。

【 図 5 】 第 3 の実施の形態に係る金属空気電池の横断面図である。

【 図 6 】 第 4 の実施の形態に係る金属空気電池の横断面図である。

【 図 7 】 第 5 の実施の形態に係る金属空気電池の縦断面図である。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 9 】

図 1 は、本発明の第 1 の実施の形態に係る金属空気電池 1 を示す縦断面図である。金属空気電池 1 は略円筒状であり、図 1 は、金属空気電池 1 の中心軸 J 1 を含む断面を示す。図 2 は、金属空気電池 1 を図 1 中の A - A の位置にて切断した横断面図である。図 1 および図 2 に示すように、金属空気電池 1 は、正極 2、負極 3、電解質層 4 および空気導入管 5 を備える二次電池であり、中心軸 J 1 から径方向の外側に向かって、空気導入管 5、正極 2、電解質層 4 および負極 3 の順に同心円状に配置される。換言すれば、金属空気電池 1 は、外周に負極 3 が配置され、内周に正極 2 が配置される略円筒状である。

【 0 0 2 0 】

正極 2 は、略有底円筒状の多孔質部材であり、それぞれが略有底円筒状の正極支持部 2 1、正極導電層 2 2 および正極触媒層 2 3 を備える。正極導電層 2 2 は正極支持部 2 1 の外側面上および外底面上に積層され、正極触媒層 2 3 は正極導電層 2 2 の外側面上および外底面上に積層される。正極 2 では、正極導電層 2 2 の外側面の一部において、正極触媒層 2 3 に代えて正極集電体 2 4 が設けられ、図 1 に示すように、正極集電体 2 4 の上端に正極集電端子 2 5 が接続される。正極 2 および正極集電体 2 4 には炭素 (C) は含まれない。

【 0 0 2 1 】

正極支持部 2 1 は、アルミナ (酸化アルミニウム : Al_2O_3) やジルコニア、セラミック、ステンレス鋼等の金属により形成される多孔質部材であり、本実施の形態では、正極支持部 2 1 は絶縁体であるアルミナにより形成される。正極支持部 2 1 の形成は、押し出し成形、C I P (Cold Isostatic Press : 冷間等方圧プレス) および焼成、または、H I P (Hot Isostatic Press : 熱間等方圧プレス) 等により行われる。

【 0 0 2 2 】

正極導電層 2 2 は、導電性を有するペロブスカイト型酸化物 (通常は粉体状) により主に形成される多孔質の薄い導電膜であり、好ましくは、化学式 $A_{1-x}B O_3$ ($0.9 < 1-x < 1.0$) にて表されるペロブスカイト型酸化物により形成される。本実施の形態では、正極導電層 2 2 はランタン系のペロブスカイト型酸化物 (具体的には、ランタニウムストロンチウムマンガンナイト (L S M : $La(Sr)MnO_3$) やランタニウムストロンチウムコバルタイト (L S C : $La(Sr)CoO_3$) 等の A サイトにランタンを含むペロブスカイト型酸化物) により形成される。正極導電層 2 2 の形成は、スラリーコート法、水熱合成法、C V D (Chemical Vapor Deposition : 化学蒸着) または P V D (Physical Vapor Deposition : 物理蒸着) 等により行われる。

【 0 0 2 3 】

正極触媒層 2 3 は、酸素還元反応を促進する触媒であるマンガン (Mn) やニッケル (Ni)、コバルト (Co) 等の金属酸化物により主に形成される多孔質部材である。正極触媒層 2 3 は、白金 (Pt) やパラジウム (Pd)、銀 (Ag)、ロジウム (Rh)、ルテニウム (Ru) のような貴金属、または、これらの貴金属と上記金属酸化物との混合物により形成されてもよい。本実施の形態では、正極触媒層 2 3 は β 型 (ルチル型) の結晶構造を有する二酸化マンガン (MnO_2) により形成される。正極触媒層 2 3 の形成は、スラリーコート法および焼成、水熱合成法、C V D または P V D 等により行われる。

【 0 0 2 4 】

図 1 および図 2 に示すように、負極 3 は、略有底円筒状の負極支持部 3 1、および、負極支持部 3 1 の内側面上および内底面上に積層された略有底円筒状の負極導電層 3 2 を備える。負極支持部 3 1 は、金属等の導電性材料 (本実施の形態では、ステンレス鋼) により形成された負極集電体であり、負極支持部 3 1 の外側面には、図 1 に示すように負極集電端子 3 3 が設けられる。負極導電層 3 2 は、リチウム (Li) や亜鉛 (Zn) 等の金属、または、当該金属を含む合金により形成された薄い導電膜であり、本実施の形態では、負極導電層 3 2 はリチウムまたはリチウム合金により形成される。負極導電層 3 2 の形成は、例えば、スラリーコート法により行われる。

【 0 0 2 5 】

電解質層 4 は、非水系の電解質により形成され、本実施の形態では、有機溶剤系の電解質溶液が正極 2 と負極 3 との間に充填される (配置される) ことにより形成される。電解質層 4 は、正極 2 の正極触媒層 2 3、正極集電体 2 4、および、負極 3 の負極導電層 3 2 に接する。電解質層 4 の上面は、正極支持部 2 1 の外側面および負極支持部 3 1 の内側面に接する略有底円筒状の中蓋 5 1 により閉塞され、中蓋 5 1 の上方には、中蓋 5 1 と同形状の上蓋 5 2 が設けられて略有底円筒状の負極 3 の上部開口が閉塞される。

【 0 0 2 6 】

空気導入管 5 は、略有底円筒状の正極 2 の内側に配置され、空気導入管 5 の下端は正極

10

20

30

40

50

2の正極支持部21の底部近傍に位置する。空気導入管5の上端は、空気から水分および二酸化炭素を除去する除去部53に接続される。除去部53では、膜分離法または吸着により空気中の水分および二酸化炭素の除去が行われる。除去部53からの空気(すなわち、水分および二酸化炭素が除去された空気)は、空気導入管5により正極2の内側において底部近傍へと導かれ、正極2へと供給されつつ正極2の内側面に沿って上昇して正極2の上部開口から外部へと排出される。金属空気電池1では、空気導入管5が、除去部53からの空気を正極2に供給するガス供給部となる。正極2に供給された空気は、多孔質部材である正極支持部21および正極導電層22を通過して正極触媒層23へと供給される。

【0027】

10

金属空気電池1において放電が行われる際には、負極集電端子33と正極集電端子25とが負荷(例えば、照明器具等)を介して電氣的に接続される。負極3では、負極導電層32に含まれるリチウムが酸化されてリチウムイオン(Li^+)が生成され、電子は負極集電端子33、正極集電体24および正極集電端子25を介して正極2に供給される。正極2では、空気導入管5により供給された空気中の酸素が、負極3から供給された電子により還元されて酸素イオン(O^{2-})が生成される。正極2では、正極触媒層23に含まれる正極触媒により酸素イオンの生成(すなわち、酸素の還元反応)が促進されるため、当該還元反応に消費されるエネルギーによる過電圧が小さくなり、金属空気電池1の放電電圧を高くすることができる。正極2にて生成された酸素イオンは、負極3から電解質層4中に溶解したリチウムイオンと結合し、これにより酸化リチウム(Li_2O)が生成される。

20

【0028】

一方、金属空気電池1において充電が行われる際には、負極集電端子33と正極集電端子25との間に電圧が付与され、正極2において酸化リチウムが分解されるとともに酸素イオンから正極集電体24を介して正極集電端子25へと電子が供給されて酸素が発生する。負極3では、負極集電端子33に供給される電子によりリチウムイオンが還元されて負極導電層32の表面にリチウムが析出する。正極2では、正極触媒層23に含まれる正極触媒により酸素の発生が促進されるため、過電圧が小さくなり、金属空気電池1の充電電圧を低くすることができる。

【0029】

30

ところで、通常の金属空気電池の正極は、導電性を得るための炭素が主体とされ、当該炭素に酸素の還元反応を促進する正極触媒が添加されている。しかしながら、このような金属空気電池では、放電の際に生成されるリチウムイオンが炭酸リチウム(Li_2CO_3)として正極上に析出し、充電の際に炭酸リチウムを電気分解してイオン化するために大きなエネルギーが必要であるため、充電電圧が高くなってしまう。

【0030】

これに対し、本実施の形態に係る金属空気電池1では、ペロブスカイト型酸化物にて形成された正極導電層22上に正極触媒層23を形成することにより、炭素を含有しない正極2を実現することができる。これにより、放電の際に正極2上に炭酸リチウムが生成されることを防止することができ、金属空気電池1の充電電圧を低くすることができる。また、正極導電層22が、導電性が高いランタン系のペロブスカイト型酸化物を含んでいるため、金属空気電池1の放電電圧を高くすることができる。さらに、正極導電層22に含まれるペロブスカイト型酸化物が化学式 $\text{A}_{1-x}\text{BO}_3$ ($0.9 < 1-x < 1.0$)にて表されるものであることにより、正極導電層22が水分により劣化してしまうことを防止し、金属空気電池1の耐久性を向上することができる。

40

【0031】

金属空気電池1では、正極2の正極導電層22が、正極支持部21により支持(担持)される薄い導電膜であるため、比較的高価なペロブスカイト型酸化物の使用量を低減することができる。その結果、金属空気電池1の製造コストを低減することができる。また、負極3が、高い理論電圧および電気化学当量を有するリチウムまたはリチウム合金を含ん

50

でいるため、金属空気電池 1 を高容量化することができる。

【0032】

上述のように、金属空気電池 1 は、負極 3 および正極 2 がそれぞれ外周および内周に配置される円筒状であるため、金属空気電池 1 の大型化が要求される場合であっても、負極導電層 3 2 や正極導電層 2 2 のような薄膜状の層を容易に形成することができる。すなわち、金属空気電池 1 の大型化に容易に対応することができる。また、空気導入管 5 により、水分および二酸化炭素が除去された空気が正極 2 に供給されることにより、空気中の二酸化炭素とリチウムイオンとが反応して正極 2 に炭酸リチウムが付着することが防止されるとともに、負極 3 の負極導電層 3 2 に含まれるリチウムが水分と反応して負極導電層 3 2 が劣化してしまうことも防止される。

10

【0033】

金属空気電池 1 では、電解質層 4 の非水系電解質溶液に無機微粒子（フィラー）が添加されてもよい。無機微粒子としては、アルミナや二酸化ケイ素（ SiO_2 ）、二酸化チタン（ TiO_2 ）、ゼオライト、ペロブスカイト型酸化物等の無機酸化物が好ましく、特に、 Si 比が高い（例えば、 Si/Al が 2 以上の）ゼオライト粒子がより好ましい。電解質層 4 の電解質溶液が無機微粒子を含むことにより、金属空気電池 1 の内部抵抗が低減して電池容量が増大するとともに、金属空気電池 1 からの漏液が防止される。なお、以下の実施の形態に係る金属空気電池においても、後述する第 1 電解質層 4 に含まれる非水系の電解質溶液が無機微粒子を含むことにより、上記と同様の効果（すなわち、電池容量の増大および漏液防止）を得ることができる。

20

【0034】

次に、本発明の第 2 の実施の形態に係る金属空気電池について説明する。図 3 および図 4 は、第 2 の実施の形態に係る金属空気電池 1 a の縦断面図および横断面図であり、図 4 は、金属空気電池 1 a を図 3 中の B - B の位置にて切断した図である。図 3 および図 4 では、図を簡素化するために、除去部 5 3 の図示を省略している（図 5 ないし図 7 においても同様）。

【0035】

金属空気電池 1 a では、電解質層 4 と正極 2 との間にもう 1 つの電解質層 6 が配置され、電解質層 4 と電解質層 6 との間に隔壁層 7 が配置される。隔壁層 7 は、薄膜状の固体電解質であり、リチウムイオンのみを選択的に通過させる。その他の構成は、図 1 および図 2 に示す金属空気電池 1 と同様であり、以下の説明では、対応する構成に同符号を付す。また、2 つの電解質層 4, 6 を区別するために、電解質層 4 および電解質層 6 をそれぞれ、「第 1 電解質層 4」および「第 2 電解質層 6」という。

30

【0036】

図 3 および図 4 に示すように、第 2 電解質層 6 は、中心軸 1 を中心とする略有底円筒状であり、正極 2 に接する。隔壁層 7 も略有底円筒状であり、第 1 電解質層 4 および第 2 電解質層 6 に接する。第 2 電解質層 6 は、水系の電解質溶液が正極 2 と隔壁層 7 との間に充填される（配置される）ことにより形成される。第 2 電解質層 6 の上面は、第 1 電解質層 4 の上面と同様に、略円環状の中蓋 5 1（図 3 のみに図示する。）により閉塞される。本実施の形態では、第 1 電解質層 4 は、非水系（例えば、有機溶剤系）の電解質溶液を含浸させた多孔質ポリマであり、薄膜状の固体電解質である隔壁層 7 は、第 1 電解質層 4 の内側面上および内底面上にて第 1 電解質層 4 により支持（担持）される。すなわち、第 1 電解質層 4 は、隔壁層 7 を支持する隔壁支持層でもある。また、隔壁層 7 としては、化学式 $\text{Li}_{1+x+y}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x\text{P}_{3-y}\text{Si}_y\text{O}_{12}$ にて表されるガラスセラミックス（LTAP）が利用される。

40

【0037】

金属空気電池 1 a において放電が行われる際には、負極 3 の負極導電層 3 2 に含まれるリチウムが酸化されてリチウムイオンが生成され、電子は負極集電端子 3 3、正極集電体 2 4 および正極集電端子 2 5 を介して正極 2 に供給される。負極集電端子 3 3 および正極集電端子 2 5 は図 3 のみに図示される。正極 2 では、空気導入管 5 により供給された空気

50

中の酸素が、負極 3 から供給された電子により還元されて酸素イオンが生成され、酸素イオンが第 2 電解質層 6 に含まれる水と反応して水酸化物イオン (OH^-) が生成される。水酸化物イオンは、負極 3 から電解質層 4 中に溶解したリチウムイオンと共に水酸化リチウム (LiOH) となる。水酸化リチウムは水溶性であるため、第 2 電解質層 6 の水系電解質溶液に溶ける。

【0038】

金属空気電池 1 a において充電が行われる際には、負極集電端子 3 3 と正極集電端子 2 5 との間に電圧が付与され、正極 2 において水酸化物イオンから正極集電端子 2 5 へと電子が供給されて水と酸素が発生する。負極 3 では、負極集電端子 3 3 に供給される電子によりリチウムイオンが還元されて負極導電層 3 2 の表面にリチウムが析出する。

10

【0039】

金属空気電池 1 a では、第 1 の実施の形態と同様に、正極 2 が炭素を含有しないため、放電の際に正極 2 上に炭酸リチウムが生成されることを防止することができ、金属空気電池 1 a の充電電圧を低くすることができる。金属空気電池 1 a では、特に、正極 2 と負極 3 との間に隔壁層 7 を設けることにより、充電の際に負極 3 上においてリチウムが樹枝状に析出した場合に、樹枝状に析出した部位（いわゆる、デンドライト）の正極 2 に向けての成長を抑制することができる。その結果、デンドライトが正極 2 に到達して短絡が発生することを防止することができる。また、第 1 電解質層 4 により隔壁層 7 を支持することにより、薄膜状の隔壁層 7 の設置を容易とし、その結果、金属空気電池 1 a の小型化が実現される。さらに、隔壁層 7 が薄膜状であるため、隔壁層 7 を厚くする場合に比べてイオン導電率が増大される。

20

【0040】

次に、本発明の第 3 の実施の形態に係る金属空気電池について説明する。図 5 は、第 3 の実施の形態に係る金属空気電池 1 b の横断面図である。金属空気電池 1 b では、図 3 および図 4 に示す金属空気電池 1 a の隔壁層 7（固体電解質）に代えて、セパレータである隔壁層 7 a が設けられる。その他の構成は、図 3 および図 4 に示す金属空気電池 1 a と同様であり、以下の説明では、対応する構成に同符号を付す。

【0041】

隔壁層 7 a は、セラミックや金属、無機材料または有機材料等により形成された多孔質部材であり、リチウムイオンを選択的に通過させる電解質を孔内に保持する。隔壁層 7 a の形成は、押し出し成形、CIP および焼成、または、HIP 等により行われる。金属空気電池 1 b における放電および充電の際の反応は、第 2 の実施の形態に係る金属空気電池 1 a と同様である。

30

【0042】

金属空気電池 1 b では、第 1 および第 2 の実施の形態と同様に、正極 2 が炭素を含有しないため、放電の際に正極 2 上に炭酸リチウムが生成されることを防止することができ、金属空気電池 1 b の充電電圧を低くすることができる。また、正極 2 と負極 3 との間に隔壁層 7 a を設けることにより、第 2 の実施の形態と同様に、充電の際における負極 3 上のデンドライトの成長を抑制し、短絡が発生することを防止することができる。金属空気電池 1 b では、特に、セパレータである隔壁層 7 a の設置に第 1 電解質層 4 による支持が必要ないため、第 1 電解質層 4 の材料選択の自由度が向上される。

40

【0043】

次に、本発明の第 4 の実施の形態に係る金属空気電池について説明する。図 6 は、第 4 の実施の形態に係る金属空気電池 1 c の横断面図である。金属空気電池 1 c は、第 2 電解質層 6 と隔壁層 7 との間に隔壁支持層 7 1 を備える点を除き、図 3 および図 4 に示す金属空気電池 1 a と同様の構成を有し、以下の説明では、対応する構成に同符号を付す。

【0044】

隔壁支持層 7 1 は、セラミックや金属、無機材料または有機材料等により、押し出し成形、CIP および焼成、または、HIP 等の方法で形成された多孔質部材であり、孔内に第 2 電解質層 6 の水系の電解質溶液が含浸する。薄膜状の固体電解質である隔壁層 7 は、

50

隔壁支持層 7 1 の外側面上および外底面上にて隔壁支持層 7 1 により支持（担持）される。金属空気電池 1 c における放電および充電の際の反応は、第 2 の実施の形態に係る金属空気電池 1 a と同様である。

【0045】

金属空気電池 1 c では、第 1 ないし第 3 の実施の形態と同様に、正極 2 が炭素を含有しないため、放電の際に正極 2 上に炭酸リチウムが生成されることを防止することができ、金属空気電池 1 c の充電電圧を低くすることができる。また、正極 2 と負極 3 との間に隔壁層 7 および隔壁支持層 7 1 を設けることにより、第 2 の実施の形態と同様に、充電の際における負極 3 上のデンドライトの成長を抑制し、短絡が発生することを防止することができる。上述のように、金属空気電池 1 c では、隔壁層 7 が隔壁支持層 7 1 により支持されてお

10

【0046】

次に、本発明の第 5 の実施の形態に係る金属空気電池について説明する。図 7 は、第 5 の実施の形態に係る金属空気電池 1 d の縦断面図である。金属空気電池 1 d は、第 1 電解質層 4 が、第 1 電解質層 4 の非水系の電解質溶液を循環させる循環機構 8 1 に接続される点、および、第 2 電解質層 6 が、第 2 電解質層 6 の水系の電解質溶液を交換する交換機構に接続される点を除き、図 6 に示す金属空気電池 1 c と同様の構成を有し、以下の説明では、対応する構成に同符号を付す。

【0047】

図 7 に示すように、金属空気電池 1 d の側部には、第 1 電解質層 4 に電解質溶液を供給する供給口 4 1、および、第 1 電解質層 4 の電解質溶液が排出される排出口 4 2 が形成される。供給口 4 1 および排出口 4 2 は管路 4 3 を介して循環機構 8 1 に接続され、排出口 4 2 から排出された電解質溶液は、循環機構 8 1 を介して供給口 4 1 から第 1 電解質層 4 に再度供給される。これにより、第 1 電解質層 4 内に電解質溶液の流れが生じ、金属空気電池 1 d の充電時におけるデンドライトの発生や成長が抑制される。また、循環機構 8 1 にはフィルターが設けられており、充電時等に負極導電層 3 2 からリチウムの薄片が剥落した場合等、当該リチウムが循環機構 8 1 において回収される。

20

【0048】

金属空気電池 1 d には、第 2 電解質層 6 に電解質溶液を供給する供給口 6 1、および、第 2 電解質層 6 の電解質溶液が排出される排出口 6 2 が形成される。供給口 6 1 は上記交換機構の供給機構 8 2 1 に接続され、供給機構 8 2 1 から新たな電解質溶液が第 2 電解質層 6 に供給される。排出口 6 2 は交換機構の回収機構 8 2 2 に接続され、第 2 電解質層 6 から排出された電解質溶液が回収機構 8 2 2 に回収される。これにより、金属空気電池 1 d の放電時に、第 2 電解質層 6 の電解質溶液が水酸化リチウムにより飽和することが防止され、金属空気電池 1 d の放電時間を増大させることができる。回収機構 8 2 2 により回収された電解質溶液からはリチウムが回収される。当該リチウムは、金属空気電池の負極導電層 3 2 として再利用されてもよい。

30

【0049】

以上、本発明の実施の形態について説明してきたが、本発明は上記実施の形態に限定されるものではなく、様々な変更が可能である。

40

【0050】

負極 3 では、負極支持部 3 1 は、必ずしも導電性材料により形成される必要はなく、負極支持部 3 1 が絶縁体により形成される場合には、負極集電端子 3 3 は、負極支持部 3 1 を貫通して負極導電層 3 2 に電氣的に接続される。また、必ずしも負極支持部 3 1 は設けられる必要はなく、リチウムやリチウム合金により負極 3 全体が形成されてもよい。負極導電層 3 2 は、放電の際に酸化されて金属イオンを生成する金属を含む様々な材料により形成されてい

【0051】

正極 2 では、正極支持部 2 1 が導電性材料により形成されている場合、正極集電体 2 4

50

が省略されて正極支持部 2 1 の内側面に正極集電端子 2 5 が設けられてよい。また、正極導電層 2 2 がある程度の厚さを有している場合、正極導電層 2 2 を支持する正極支持部 2 1 は省略されてもよい。この場合、正極集電端子 2 5 は正極導電層 2 2 の内側面に設けられる。

【 0 0 5 2 】

金属空気電池では、正極支持部 2 1 の材料と正極導電層 2 2 の材料（すなわち、ペロブスカイト型酸化物）とが混合されたものから導電層が形成され、当該導電層上に正極触媒層 2 3 が形成されて正極 2 とされてもよい。また、正極支持部 2 1、正極導電層 2 2 および正極触媒層 2 3 の各材料が混合されたものから正極 2 が形成されてもよい。いずれの場合であっても、正極 2 が、導電性を有するペロブスカイト型酸化物、および、酸素還元反応を促進する触媒を含むとともに炭素を含んでいないため、金属空気電池の放電の際に、負極 3 に含まれる金属の炭酸塩が正極 2 上に生成されることを防止することができる。

10

【 0 0 5 3 】

第 1 の実施の形態に係る金属空気電池 1 では、電解質層 4 は、非水系の電解質により形成されていればよく、例えば、固体電解質により形成されてもよい。電解質層 4 が固体電解質により形成される場合、デンドライトの発生および成長は抑制される。また、第 2 ないし第 4 の実施の形態に係る金属空気電池では、第 2 電解質層 6 が非水系の電解質（例えば、非水系の電解質溶液や固体電解質）により形成されてもよい。第 2 電解質層 6 が非水系の電解質溶液により形成される場合、当該電解質溶液に上述の無機微粒子（フィラー）が添加されてもよく、電解質溶液が無機微粒子を含むことにより、金属空気電池の内部抵抗が低減して電池容量が増大するとともに、金属空気電池からの漏液が防止される。

20

【 0 0 5 4 】

上述の金属空気電池の構造は、円筒状以外の形状（例えば、平板状）の金属空気電池に適用されてもよい。また、上記実施の形態では、二次電池について説明したが、上述の金属空気電池の構造は、一次電池や燃料電池に適用されてもよい。

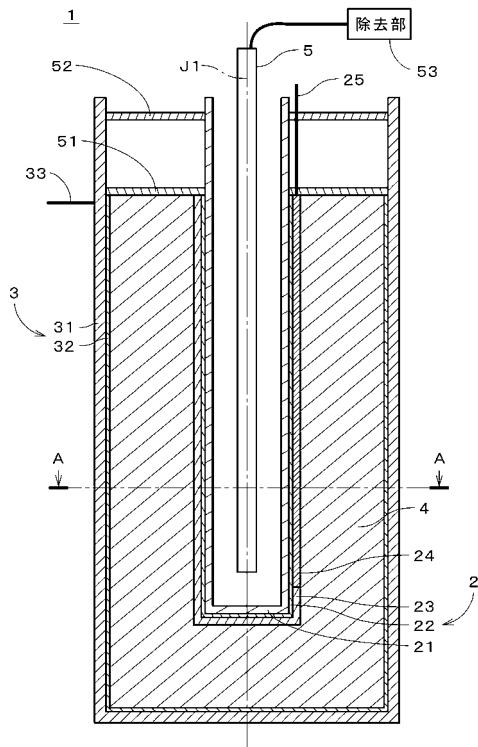
【 符号の説明 】

【 0 0 5 5 】

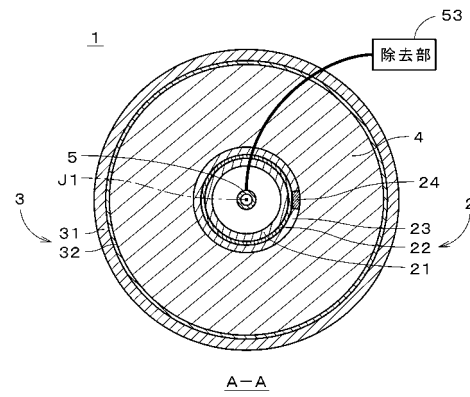
- 1 , 1 a ~ 1 d 金属空気電池
- 2 正極
- 3 負極
- 4 (第 1) 電解質層
- 5 空気導入管
- 6 第 2 電解質層
- 7 , 7 a 隔壁層
- 2 1 正極支持部
- 2 2 正極導電層
- 2 3 正極触媒層
- 8 1 循環機構

30

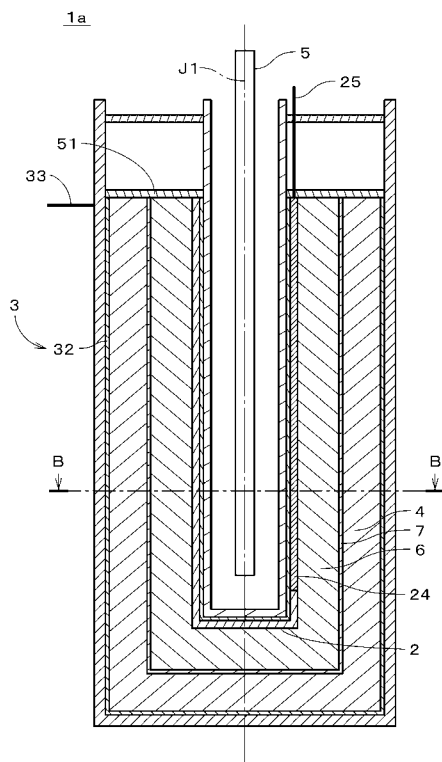
【図 1】



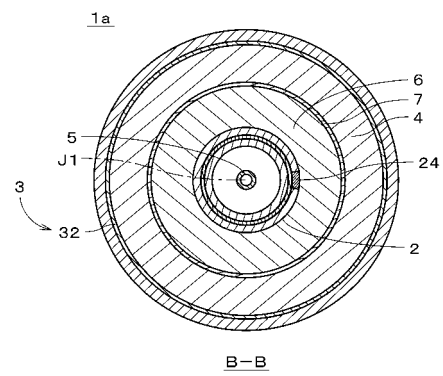
【図 2】



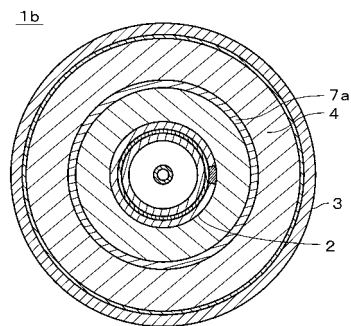
【図 3】



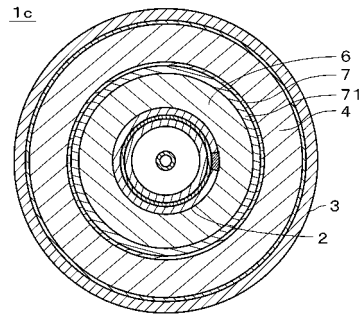
【図 4】



【図 5】



【図 6】



【図 7】

