

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B1)

(11) 特許番号

特許第5220232号
(P5220232)

(45) 発行日 平成25年6月26日 (2013. 6. 26)

(24) 登録日 平成25年3月15日 (2013. 3. 15)

(51) Int. Cl.	F I
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 F

請求項の数 5 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2012-283192 (P2012-283192)	(73) 特許権者	000005326
(22) 出願日	平成24年12月26日 (2012. 12. 26)		本田技研工業株式会社
審査請求日	平成24年12月27日 (2012. 12. 27)		東京都港区南青山二丁目1番1号
早期審査対象出願		(74) 代理人	110000800
			特許業務法人創成国際特許事務所
		(72) 発明者	田名網 潔
			埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会
			社本田技術研究所内
		(72) 発明者	齊藤 文一
			埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会
			社本田技術研究所内
		(72) 発明者	谷内 拓哉
			埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会
			社本田技術研究所内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 金属酸素電池及びそれに用いる酸素貯蔵材料の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

酸素を活物質とする正極と、金属リチウムを活物質とする負極と、該正極と負極とに挟持された電解質層とを備える金属酸素電池において、

該正極は、一般式 $A_x B_y O_z$ (式中、AはY, Sc, La, Sr, Ba, Zr, Au, Ag, Pt, Pdからなる群から選択される1種の金属であり、BはMn, Ti, Ru, Zr, Ni, Crからなる群から選択される1種の金属であり、 $x = 1$ 、 $1 < y < 2$ 、 $1 < z < 7$ である。ただし、A及びBの両方がZrの場合は除く) で表わされる六方晶の複合金属酸化物と、該一般式 $A_x B_y O_z$ で表される1以上の非六方晶の複合金属酸化物との混晶を含む酸素貯蔵材料を備えることを特徴とする金属酸素電池。

10

【請求項2】

請求項1記載の金属酸素電池において、

前記六方晶の複合金属酸化物は、 $Y Mn O_3$ であり、

前記非六方晶の複合金属酸化物は、斜方晶の $Y Mn O_3$ 、斜方晶の $Y Mn_2 O_5$ 、正方晶の $Y_2 Mn_2 O_7$ からなる群から選択される1種以上の複合金属酸化物であることを特徴とする金属酸素電池。

【請求項3】

請求項1又は請求項2記載の金属酸素電池において、

前記酸素貯蔵材料は、リチウムイオンを挿入脱離可能である金属酸化物を含み、

該金属酸化物は、前記金属Aの酸化物又は前記金属Bの酸化物であることを特徴とする

20

金属酸素電池。

【請求項 4】

請求項 1～請求項 3 のいずれか 1 項記載の金属酸素電池において、

前記正極、前記負極及び前記電解質層は密封ケース内に配設されていることを特徴とする金属酸素電池。

【請求項 5】

一般式 $A_x B_y O_z$ (式中、A は Y, Sc, La, Sr, Ba, Zr, Au, Ag, Pt, Pd からなる群から選択される 1 種の金属であり、B は Mn, Ti, Ru, Zr, Ni, Cr からなる群から選択される 1 種の金属であり、 $x = 1$ 、 $1 < y < 2$ 、 $1 < z < 7$ である。ただし、A 及び B の両方が Zr の場合は除く) で表わされる複数の複合金属酸化物の混晶を含む酸素貯蔵材料の製造方法であって、

該一般式 $A_x B_y O_z$ で表わされる六方晶の複合金属酸化物と、該一般式 $A_x B_y O_z$ で表される 1 以上の非六方晶の複合金属酸化物とをそれぞれ粉碎して混合し、得られた混合物を 600～1200 の範囲の温度で 1～10 時間の範囲の時間焼成することにより、該六方晶の複合金属酸化物と 1 以上の該非六方晶の複合金属酸化物との混晶を得ることを特徴とする酸素貯蔵材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、金属酸素電池及びそれに用いる酸素貯蔵材料の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、酸素を活物質とする正極と、金属を活物質とする負極と、該正極と負極とに挟持された電解質層とを備える金属酸素電池が知られている。

【0003】

前記金属酸素電池では、放電時には、前記負極において金属が酸化されて金属イオンを生成し、生成した金属イオンが前記電解質層を透過して前記正極側に移動する。一方、前記正極では、酸素が還元されて酸素イオンを生成し、生成した酸素イオンが前記金属イオンと結合して金属酸化物が生成する。

【0004】

また、充電時には、前記正極において、前記金属酸化物から金属イオンと酸素イオンとが生成し、生成した酸素イオンは酸化されて酸素となる。一方、前記金属イオンは前記電解質層を透過して前記負極側に移動し、該負極で還元されて金属となる。

【0005】

前記金属酸素電池では、前記金属として金属リチウムを用いると、金属リチウムは理論電圧が高く電気化学当量が大いことから、大きな容量を得ることができる。また、酸素として空気中の酸素を用いると、電池内に正極活物質を充填する必要がないことから、電池の質量当たりのエネルギー密度を高くすることができる。

【0006】

ところが、空気中の酸素を正極活物質とするために、正極を大気に開放すると、空気中の水分、二酸化炭素等が電池内に侵入し、電解質、負極等が劣化するという問題がある。そこで、前記問題を解決するために、密封ケース内に、受光により酸素を放出する酸素吸蔵材料を含む正極と、金属リチウムからなる負極と、電解質層とを配設すると共に、該酸素吸蔵材料に光を導く光透過部を備える金属酸素電池が知られている(例えば特許文献 1 参照)。

【0007】

前記金属酸素電池によれば、前記光透過部を介して前記酸素吸蔵材料に光を導くことにより、該酸素吸蔵材料から酸素を放出させることができ、前記正極を大気に開放することなく、正極活物質としての酸素を得ることができる。従って、空気中の水分、二酸化炭素等が電池内に侵入することによる電解質、負極等の劣化を防止することができる。

【0008】

しかし、前記従来の金属酸素電池は、光線の照射が無いときには酸素の供給が不安定になると共に、光透過部は密封ケースの他の部分に比較して脆弱であるので、該光透過部が破壊されて電解液が漏出する虞がある。そこで、前記金属酸素電池の正極材料として、光線の照射によらず、化学的に酸素を吸蔵、放出し、又は物理的に吸着、脱着することができる酸素貯蔵材料を用いることが考えられる。前記酸素貯蔵材料としては、一般式 $A_x B_y O_z$ (式中、AはY, Sc, La, Sr, Ba, Zr, Au, Ag, Pt, Pdからなる群から選択される1種の金属であり、BはMn, Ti, Ru, Zr, Ni, Crからなる群から選択される1種の金属であり、 $x = 1$ 、 $1 < y < 2$ 、 $1 < z < 7$ である。ただし、A及びBの両方がZrの場合は除く)で表わされる六方晶の複合金属酸化物を含むものを挙げることができる。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特開2009-230985号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

しかしながら、前記正極材料として、前記一般式 $A_x B_y O_z$ で表わされる六方晶の複合金属酸化物を含む酸素貯蔵材料を用いる金属酸素電池では、過電圧が大きくなり、結果として放電電位及び放電容量が低下するという不都合がある。

20

【0011】

本発明は、かかる不都合を解消して、正極材料として前記一般式 $A_x B_y O_z$ で表わされる六方晶の複合金属酸化物を含む酸素貯蔵材料を用いると共に、過電圧を低下させることができる金属酸素電池を提供することを目的とする。

【0012】

また、本発明の目的は、前記金属酸素電池に用いる酸素貯蔵材料の製造方法を提供することにもある。

【課題を解決するための手段】

【0013】

30

本発明者らは、金属酸素電池の正極材料として、前記一般式 $A_x B_y O_z$ で表わされる六方晶の複合金属酸化物を含む酸素貯蔵材料を用いたときに充電過電圧が大きくなる原因について検討した。この結果、前記六方晶の複合金属酸化物は、酸素貯蔵材料としての作用と触媒としての作用とを併せ持つため、触媒としての作用が不十分となり、電極反応が進行しにくいことを知見した。

【0014】

本発明は、前記知見に基づいてなされたものであり、前記目的を達成するために、酸素を活物質とする正極と、金属リチウムを活物質とする負極と、該正極と負極とに挟持された電解質層とを備える金属酸素電池において、該正極は、一般式 $A_x B_y O_z$ (式中、AはY, Sc, La, Sr, Ba, Zr, Au, Ag, Pt, Pdからなる群から選択される1種の金属であり、BはMn, Ti, Ru, Zr, Ni, Crからなる群から選択される1種の金属であり、 $x = 1$ 、 $1 < y < 2$ 、 $1 < z < 7$ である。ただし、A及びBの両方がZrの場合は除く)で表わされる六方晶の複合金属酸化物と、該一般式 $A_x B_y O_z$ で表される1以上の非六方晶の複合金属酸化物との混晶を含む酸素貯蔵材料を備えることを特徴とする。

40

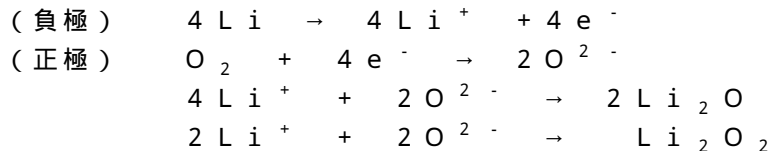
【0015】

本発明の金属酸素電池では、放電時には、次の式に示すように前記負極において金属リチウムが酸化されてリチウムイオンと電子とが生成し、生成したリチウムイオンは前記電解質層を透過して正極に移動する。一方、正極においては、前記酸素貯蔵材料から放出又は脱着された酸素が還元されて酸素イオンとなり、前記リチウムイオンと反応して酸化リ

50

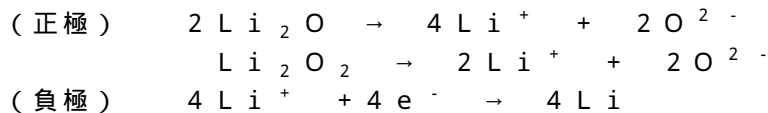
チウムまたは過酸化リチウムを生成する。そこで、前記負極と正極とを導線で接続することにより、電気エネルギーを取り出すことができる。

【0016】



また、充電時には、次の式に示すように前記正極において酸化リチウムまたは過酸化リチウムからリチウムイオンと酸素イオンとが生成し、生成したリチウムイオンは前記電解質層を透過して負極に移動する。また、生成した酸素イオンは、そのまま、又は酸化されることにより生成した酸素分子として、前記酸素貯蔵材料に吸蔵又は吸着される。そして、負極では前記リチウムイオンが還元されて、金属リチウムとして析出する。

【0017】



ここで、本発明の金属酸素電池は、前記正極は、一般式 $A_x B_y O_z$ (式中、AはY, Sc, La, Sr, Ba, Zr, Au, Ag, Pt, Pdからなる群から選択される1種の金属であり、BはMn, Ti, Ru, Zr, Ni, Crからなる群から選択される1種の金属であり、 $x = 1$ 、 $1 < y < 2$ 、 $1 < z < 7$ である。ただし、A及びBの両方がZrの場合は除く)で表わされる六方晶の複合金属酸化物と、該一般式 $A_x B_y O_z$ で表される1以上の非六方晶の複合金属酸化物との混晶を含む前記酸素貯蔵材料を備えている。このとき、前記六方晶の複合金属酸化物を表す一般式 $A_x B_y O_z$ と、前記非六方晶の複合金属酸化物を表す一般式 $A_x B_y O_z$ とにおいて、前記金属A及び前記金属Bはそれぞれ同一であってもよく、異なってもよい。また、前記x、前記y及び前記zはそれぞれ同一であってもよく、異なってもよい。

【0018】

前記酸素貯蔵材料において、前記六方晶の複合金属酸化物は、酸素貯蔵材料としての作用と触媒としての作用とを併せ持つために、前記電極反応における触媒としての作用が不十分となる傾向がある。しかしながら、前記酸素貯蔵材料において、前記六方晶の複合金属酸化物は、1以上の前記非六方晶の複合金属酸化物と混晶を形成していて、該非六方晶の複合金属酸化物が助触媒として作用することにより、前記電極反応が促進される。従って、本発明の金属酸素電池によれば、過電圧を低下させることができる。

【0019】

本発明の金属酸素電池において、前記酸素貯蔵材料は、前記六方晶の複合金属酸化物と1以上の前記非六方晶の複合金属酸化物とが単に混合しているだけでは、前記電極反応を促進する効果を十分に得ることができない。

【0020】

また、本発明の金属酸素電池において、前記六方晶の複合金属酸化物としては、例えば、 YMnO_3 を用いることができ、このとき、前記非六方晶の複合金属酸化物としては、例えば、斜方晶の YMnO_3 、斜方晶の YMn_2O_5 、正方晶の $\text{Y}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($\text{YMnO}_{3.5}$)からなる群から選択される1種以上の複合金属酸化物を用いることができる。

【0021】

また、本発明の金属酸素電池において、前記酸素貯蔵材料は、リチウムイオンを挿入脱離可能である金属酸化物を含み、該金属酸化物は、前記金属Aの酸化物又は前記金属Bの酸化物であることが好ましい。

【0022】

この場合には、前記電極反応で生成する前記リチウムイオンを前記金属酸化物に挿入したり該金属酸化物から脱離させたりすることができるので、前記電極反応が促進されて電池容量を向上することができる。また、前記金属酸化物が前記金属Aの酸化物又は前記金

10

20

30

40

50

属Bの酸化物であることにより、前記酸素貯蔵材料を構成する前記混晶においてより安定な混晶状態を形成することができる。

【0023】

また、本発明の金属酸素電池において、前記正極、前記負極及び前記電解質層は密封ケース内に配設されていることが好ましい。本発明の金属酸素電池では、前記酸素貯蔵材料が化学的に酸素を吸蔵、放出し、又は物理的に吸着、脱着することができる。従って、本発明の金属酸素電池では、前記正極を大気に開放したり、脆弱な光透過部を形成することなく、前記密封ケース内に配設された前記正極で活物質としての酸素を得ることができ、大気中の水分、二酸化炭素による劣化や、光透過部の損傷による電解液漏出の虞がない。

【0024】

また、前記酸素貯蔵材料は、酸素を吸蔵、放出する場合には、酸素との化学結合の生成、解離を伴うが、その表面に酸素を吸着、脱着する場合には単に分子間力のみが作用し、化学結合の生成、解離を伴わない。

【0025】

従って、前記酸素貯蔵材料の表面に対する酸素の吸着、脱着は、該酸素貯蔵材料が酸素を吸蔵、放出する場合に比較して低エネルギーで行われることとなり、電池反応には該酸素貯蔵材料の表面に吸着されている酸素が優先的に用いられる。この結果、反応速度の低下及び過電圧の上昇を抑制することができる。

【0026】

本発明の金属酸素電池に用いる酸素貯蔵材料の製造方法は、一般式 $A_x B_y O_z$ （式中、AはY, Sc, La, Sr, Ba, Zr, Au, Ag, Pt, Pdからなる群から選択される1種の金属であり、BはMn, Ti, Ru, Zr, Ni, Crからなる群から選択される1種の金属であり、 $x = 1$ 、 $1 < y < 2$ 、 $1 < z < 7$ である。ただし、A及びBの両方がZrの場合は除く）で表わされる複数の複合金属酸化物の混晶を含む酸素貯蔵材料の製造方法であって、該一般式 $A_x B_y O_z$ で表わされる六方晶の複合金属酸化物と、該一般式 $A_x B_y O_z$ で表される1以上の非六方晶の複合金属酸化物とをそれぞれ粉碎して混合し、得られた混合物を600～1200の範囲の温度で1～10時間の範囲の時間焼成することにより、該六方晶の複合金属酸化物と1以上の該非六方晶の複合金属酸化物との混晶を得ることを特徴とする。

【0027】

本発明の製造方法では、前記六方晶の複合金属酸化物と1以上の前記非六方晶の複合金属酸化物とを粉碎して混合し、得られた複数の複合金属酸化物の混合物を600～1200の範囲の温度で1～10時間の範囲の時間焼成する。この結果、前記六方晶の複合金属酸化物の粒子と1以上の前記非六方晶の複合金属酸化物の粒子とが互いに結合し、該六方晶の複合金属酸化物と1以上の該非六方晶の複合金属酸化物との混晶を得ることができる。

【0028】

このとき、前記焼成温度が600未満であるか前記焼成時間が1時間未満では、前記焼成の際に前記六方晶の複合金属酸化物の粒子と前記非六方晶の粒子とが互いに結合せず、前記混晶を得ることができない。また、前記焼成温度が1200を超えるか前記焼成時間が10時間を超えると、前記焼成の際に前記六方晶の複合金属酸化物の粒子と前記非六方晶の複合金属酸化物の粒子とが溶融してそれぞれの粒子が元の結晶構造を維持することができず、前記混晶を得ることができない。

【図面の簡単な説明】

【0029】

【図1】本発明の金属酸素電池の一構成例を示す説明的断面図。

【図2】本発明の正極に用いる酸素貯蔵材料のX線回折パターンを示すグラフ。

【図3】実施例1の金属酸素電池における放電曲線を示すグラフ。

【図4】実施例1-4の金属酸素電池の平均電位を示すグラフ。

【図5】実施例2の金属酸素電池における放電曲線を示すグラフ。

【図 6】実施例 3, 4 の金属酸素電池における放電曲線を示すグラフ。

【発明を実施するための形態】

【0030】

次に、添付の図面を参照しながら本発明の実施の形態についてさらに詳しく説明する。

【0031】

図 1 に示すように、本実施形態の金属酸素電池 1 は、酸素を活物質とする正極 2 と、金属リチウムを活物質とする負極 3 と、正極 2 と負極 3 との間に配設される電解質層 4 とを備え、正極 2、負極 3 及び電解質層 4 は、ケース 5 に密封して収容されている。

【0032】

ケース 5 は、カップ状のケース本体 6 と、ケース本体 6 を閉蓋する蓋体 7 とを備え、ケース本体 6 と蓋体 7 との間には絶縁樹脂 8 が介装されている。また、正極 2 は蓋体 7 の天面との間に正極集電体 9 を備えており、負極 3 はケース本体 6 の底面との間に負極集電体 10 を備えている。尚、金属酸素電池 1 において、ケース本体 6 は負極板として、蓋体 7 は正極板として作用する。

【0033】

金属酸素電池 1 において、正極 2 は酸素貯蔵材料と、導電材料と、結着剤とからなる。

【0034】

前記酸素貯蔵材料は、一般式 $A_x B_y O_z$ (式中、A は Y, Sc, La, Sr, Ba, Zr, Au, Ag, Pt, Pd からなる群から選択される 1 種の金属であり、B は Mn, Ti, Ru, Zr, Ni, Cr からなる群から選択される 1 種の金属であり、 $x = 1, 1$ $y = 2, 1$ $z = 7$ である。ただし、A 及び B の両方が Zr の場合は除く) で表わされる六方晶の複合金属酸化物と、該一般式 $A_x B_y O_z$ で表される 1 以上の非六方晶の複合金属酸化物との混晶を含んでいる。このとき、前記六方晶の複合金属酸化物を表す一般式 $A_x B_y O_z$ と、前記非六方晶の複合金属酸化物を表す一般式 $A_x B_y O_z$ とにおいて、前記金属 A 及び前記金属 B はそれぞれ同一であってもよく、異なってもよい。また、前記 x、前記 y 及び前記 z はそれぞれ同一であってもよく、異なってもよい。

【0035】

前記六方晶の複合金属酸化物としては、例えば、 $YMnO_3$ を用いることができる。また、前記非六方晶の複合金属酸化物としては、例えば、斜方晶の $YMnO_3$ 、斜方晶の YMn_2O_5 、正方晶の $Y_2Mn_2O_7$ からなる群から選択される 1 種以上の複合金属酸化物を用いることができる。

【0036】

$YMnO_3$ 等の六方晶の複合金属酸化物は、酸素を吸蔵又は放出する機能を備え、かつ、その表面に酸素を吸着、脱着することができると共に、正極 2 の電極反応において触媒としても作用する。また、前記六方晶の複合金属酸化物との混晶を形成する、斜方晶の $YMnO_3$ 、斜方晶の YMn_2O_5 、正方晶の $Y_2Mn_2O_7$ 等の非六方晶の複合金属酸化物は、正極 2 の電極反応において、いずれも前記六方晶の複合金属酸化物の助触媒として作用する。

【0037】

また、前記酸素貯蔵材料は、さらに、リチウムイオンを挿入脱離可能である金属酸化物を含んでもよい。前記金属酸化物は、前記金属 A の酸化物又は前記金属 B の酸化物である。例えば、前記六方晶の複合金属酸化物として $YMnO_3$ を用いる場合には、前記金属酸化物として、 MnO 、 MnO_2 、 Mn_2O_3 等を用いることができる。

【0038】

前記導電材料としては、例えば、グラファイト、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、カーボンナノチューブ、メソポーラスカーボン、カーボンファイバー等の炭素材料を挙げることができる。

【0039】

前記結着剤としては、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) 等を挙げることができる。

【 0 0 4 0 】

負極 3 としては、例えば、金属リチウム、リチウム合金、カーボン、シリコン、シリコン合金、アルミニウム、亜鉛、鉄等を挙げることができる。

【 0 0 4 1 】

負極 3 としては、金属リチウムを活性物質とするものであればよい。負極 3 に用いる材料としては、金属リチウム、リチウム合金、リチウム有機化合物、リチウム有機錯体、及び、リチウムを挿入脱離可能なカーボン、シリコン、シリコン合金、アルミニウム、亜鉛、鉄等を挙げることができる。特に、金属リチウムは、他の材料を用いた場合と比較して、高い理論電位及び電気化学当量を有しているので好ましい。

【 0 0 4 2 】

次に、電解質層 4 は、例えば、非水系電解質溶液をセパレータに浸漬させたものであってもよく、固体電解質であってもよい。また、金属酸素電池 1 の電池反応の理論電位が 1.23 V 未満である場合には、電解質層 4 として、リチウム塩を水に溶解した電解液を用いることもでき、該リチウム塩としては、例えば、炭酸塩、硝酸塩、酢酸塩等を挙げることができる。

【 0 0 4 3 】

前記非水系電解質溶液は、例えば、リチウム塩を非水系溶媒に溶解したものをを用いることができる。前記リチウム塩としては、例えば、炭酸塩、硝酸塩、酢酸塩等を挙げることができる。また、前記非水系溶媒としては、例えば、炭酸エステル系溶媒、エーテル系溶媒、イオン液体等を挙げることができる。

【 0 0 4 4 】

前記炭酸エステル系溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等を挙げることができる。前記炭酸エステル系溶媒は 2 種以上混合して用いることもできる。

【 0 0 4 5 】

前記エーテル系溶媒としては、例えば、ジメトキシエタン、ジメチルトリグラム、ポリエチレングリコール等を挙げることができる。前記エーテル系溶媒は 2 種以上混合して用いることもできる。

【 0 0 4 6 】

前記イオン液体としては、例えば、イミダゾリウム、アンモニウム、ピリジニウム、ペリジニウム等のカチオンと、ビス(トリフルオロメチルスルフォニル)イミド(TTSEI)、ビス(ペンタフルオロエチルスルフォニル)イミド(BETI)、テトラフルオロボレート、パークロレート、ハロゲンアニオン等のアニオンとの塩を挙げることができる。

【 0 0 4 7 】

前記セパレータとしては、例えば、ガラス繊維、ガラス製ペーパー、ポリプロピレン製不織布、ポリイミド製不織布、ポリフェニレンスルフィド製不織布、テフロン製不織布、ポリエチレン製多孔フィルム等を挙げることができる。前記セパレータとしては、例えば 40 ~ 1000 μm の厚さのものをを用いることができる。

【 0 0 4 8 】

また、前記固体電解質としては、例えば、酸化物系固体電解質、硫化物系固体電解質等を挙げることができる。

【 0 0 4 9 】

前記酸化物系固体電解質としては、例えば、リチウム、ランタン、ジルコニウムの複合酸化物である $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ 、リチウム、アルミニウム、ケイ素、チタン、ゲルマニウム、リンを主成分とするガラスセラミックス等を挙げることができる。前記 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ は、リチウム、ランタン、ジルコニウムの一部を、それぞれストロンチウム、バリウム、銀、イットリウム、ビスマス、鉛、スズ、アンチモン、ハフニウム、タンタル、ニオブ等の他の金属で置換されたものであってもよい。

【 0 0 5 0 】

また、負極 3 と電解質層 4 との間に、該電解質層 4 を改質した界面層（図示せず）を備えていてもよい。

【 0 0 5 1 】

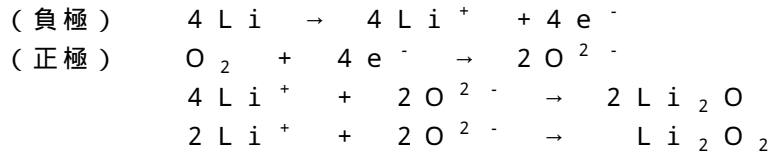
次に、集電体 9 , 1 0 としては、チタン、ステンレス鋼、ニッケル、アルミニウム、銅等のメッシュからなるものを挙げることができる。

【 0 0 5 2 】

本実施形態の金属酸素電池 1 では、放電時には次の式に示すように、負極 3 において、金属リチウムが酸化されてリチウムイオンと電子とが生成する。生成したリチウムイオンは、正極 2 に移動し、前記酸素貯蔵材料から供給される酸素の還元により生成した酸素イオンと反応し、酸化リチウム又は過酸化リチウムを生成する。

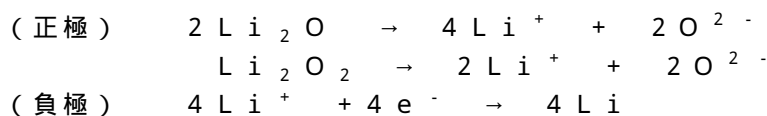
10

【 0 0 5 3 】



一方、充電時には次の式に示すように、正極 2 において、酸化リチウム又は過酸化リチウムからリチウムイオンと酸素イオンとが生成する。生成したリチウムイオンは負極 3 に移動し、負極 3 で還元されることにより金属リチウムとして析出する。

【 0 0 5 4 】



20

このとき、正極 2 は、前記酸素貯蔵材料が前記混晶を含むので、前記電極反応において六方晶の複合金属酸化物が触媒として作用すると共に、非六方晶の複合金属酸化物が助触媒として作用する。従って、金属酸素電池 1 によれば、六方晶の複合金属酸化物のみが触媒として作用する場合に比較して該電極反応が促進され、過電圧を低下させることができる。

【 0 0 5 5 】

また、前記酸素貯蔵材料に含まれる六方晶の複合金属酸化物は、酸素を吸蔵又は放出する機能を備えると共に、その表面に酸素を吸着、脱着することができる。前記六方晶の複合金属酸化物は、前記放電時又は充電時に酸素の吸蔵、放出には化学結合の生成、解離を伴うが、その表面における酸素の吸着、脱着は、分子間力に相当するエネルギーのみで行うことができる。従って、正極 2 における電池反応には、前記酸素貯蔵材料の表面において吸着、脱着される酸素が優先的に用いられることとなり、反応速度の低下及び過電圧の上昇を抑制することができる。

30

【 0 0 5 6 】

また、正極 2 は、前記酸素貯蔵材料が、前記混晶に加えて、前記金属酸化物（前記金属 A の酸化物又は前記金属 B の酸化物）を含む場合には、前記電極反応で生成される前記リチウムイオンを該金属酸化物に挿入したり該金属酸化物から脱離させたりすることができるので、前記電極反応が促進されて電池容量を向上することができる。

40

【 0 0 5 7 】

次に、前記酸素貯蔵材料の製造方法について説明する。六方晶の複合金属酸化物と、非六方晶の複合金属酸化物とを用意するために、まず、金属 A を含む化合物と、金属 B を含む化合物と、有機酸とを、所定のモル比となるようにして混合した後、純水を加え、回転式ボールミルを用いて粉碎、混合することにより、それぞれの複合金属酸化物材料の混合物を得る。次に、得られた複合金属酸化物材料の混合物を一次焼成し、得られた一次焼成物を粉碎、混合した後にさらに二次焼成することにより、目的の複合金属酸化物をそれぞれ得ることができる。

【 0 0 5 8 】

複合金属酸化物が六方晶の YMnO_3 の場合には、まず、硝酸イットリウム 5 水和物と

50

、硝酸マンガン 6 水和物と、リンゴ酸とを 1 : 1 : 6 のモル比となるように混合する。次に、得られた複合金属酸化物材料の混合物を 250 ~ 400 の範囲で 3 時間一次焼成した後に、得られた一次焼成物を粉碎、混合した後にさらに 850 ~ 1200 の範囲で 1 時間二次焼成することにより、六方晶の $Y Mn O_3$ を得ることができる。

【0059】

複合金属酸化物が斜方晶の $Y Mn O_3$ の場合には、まず、硝酸イットリウム 5 水和物と、硝酸マンガン 6 水和物と、リンゴ酸とを 1 : 1 : 6 のモル比となるように混合する。次に、得られた複合金属酸化物材料の混合物を 200 ~ 400 の範囲で 3 時間一次焼成した後に、得られた一次焼成物を粉碎、混合した後にさらに 600 ~ 860 の範囲で 1 時間二次焼成することにより、斜方晶の $Y Mn O_3$ を得ることができる。

10

【0060】

複合金属酸化物が斜方晶の $Y Mn_2 O_5$ の場合には、まず、硝酸イットリウム 5 水和物と、硝酸マンガン 6 水和物と、リンゴ酸とを 1 : 2 : 6 のモル比となるように混合する。次に、得られた複合金属酸化物材料の混合物を 200 ~ 400 の範囲で 3 時間一次焼成した後に、得られた一次焼成物を粉碎、混合した後にさらに 600 ~ 1000 の範囲で 1 時間二次焼成することにより、斜方晶の $Y Mn_2 O_5$ を得ることができる。

【0061】

複合金属酸化物が正方晶の $Y_2 Mn_2 O_7$ の場合には、まず、硝酸イットリウム 5 水和物と、硝酸マンガン 6 水和物と、リンゴ酸とを 2 : 2 : 6 のモル比となるように混合する。次に、得られた複合金属酸化物材料の混合物を 200 ~ 400 の範囲で 3 時間一次焼成した後に、得られた一次焼成物を粉碎、混合した後にさらに 1000 ~ 1200 の範囲で 10 時間二次焼成することにより、正方晶の $Y_2 Mn_2 O_7$ を得ることができる。

20

【0062】

次に、得られた六方晶の複合金属酸化物（例えば、 $Y Mn O_3$ ）と、非六方晶の複合金属酸化物（例えば、斜方晶の $Y Mn_2 O_5$ 、斜方晶の $Y Mn_2 O_5$ 及び正方晶の $Y_2 Mn_2 O_7$ ）とを混合し、純水を加え、回転式ボールミルを用いて粉碎、混合する。前記回転式ボールミルによる粉碎は、例えば 100 ~ 1000 rpm の回転数で、0.5 ~ 10 時間行うことにより、前記六方晶の複合金属酸化物の粒子と 1 以上の前記非六方晶の複合金属酸化物の粒子とを密接に接触させることができる。

【0063】

30

次に、得られた前記六方晶の複合金属酸化物と前記非六方晶の複合金属酸化物との混合物を 600 ~ 1200 の範囲の温度で 1 ~ 10 時間焼成する。前記焼成に伴って、前記六方晶の複合金属酸化物の粒子と 1 以上の前記非六方晶の複合金属酸化物の粒子とが互いに結合し、該六方晶の複合金属酸化物と 1 以上の該非六方晶の複合金属酸化物との混晶を得ることができる。

【0064】

このとき、前記焼成温度が 600 未満であるか前記焼成時間が 1 時間未満では、前記焼成の際に前記六方晶の複合金属酸化物の粒子と前記非六方晶の粒子とが互いに結合せず、前記混晶を得ることができない。また、前記焼成温度が 1200 を超えるか前記焼成時間が 10 時間を超えると、前記焼成の際に前記六方晶の複合金属酸化物の粒子と前記非六方晶の複合金属酸化物の粒子とが溶融してそれぞれの粒子が元の結晶構造を維持することができず、前記混晶を得ることができない。

40

【0065】

次に、実施例及び比較例を示す。

【実施例】

【0066】

〔実施例 1〕

本実施例では、まず、硝酸イットリウム 5 水和物と、硝酸マンガン 6 水和物と、リンゴ酸とを、1 : 1 : 6 のモル比となるようにして混合した後、純水を加え、回転式ボールミルを用い 500 rpm で 1 時間粉碎、混合し、複合金属酸化物材料の混合物を得た。次に

50

、得られた複合金属酸化物材料の混合物を250 の温度で30分間反応させた後、さらに、300 の温度で30分間、350 の温度で1時間反応させた。次に、反応生成物の混合物を粉碎混合した後、800 の温度で1時間焼成することにより、複合金属酸化物として六方晶の $YMnO_3$ を得た。

【0067】

次に、反応生成物の混合物を粉碎混合した後1000 の温度で1時間焼成すること以外は、六方晶の $YMnO_3$ の場合と全く同一にして、複合金属酸化物として斜方晶の $YMnO_3$ を得た。

【0068】

次に、硝酸イットリウム5水和物と、硝酸マンガン6水和物と、リンゴ酸とを、1：2
：6のモル比となるようにすること、及び、反応生成物の混合物を粉碎混合した後1000
の温度で1時間焼成すること以外は、六方晶の $YMnO_3$ の場合と全く同一にして、
複合金属酸化物として斜方晶の YMn_2O_5 を得た。

10

【0069】

次に、硝酸イットリウム5水和物と、硝酸マンガン6水和物と、リンゴ酸とを、2：2
：6のモル比となるようにすること、及び、反応生成物の混合物を粉碎混合した後1000
の温度で1時間焼成すること以外は、六方晶の $YMnO_3$ の場合と全く同一にして、
複合金属酸化物として正方晶の $Y_2Mn_2O_7$ を得た。

【0070】

次に、得られた六方晶の $YMnO_3$ と、斜方晶の $YMnO_3$ と、斜方晶の YMn_2O_5
と、正方晶の $Y_2Mn_2O_7$ とを混合し、純水を適量加え、回転式ボールミルを用いて1
00rpmの回転数で10時間粉碎、混合し、六方晶の複合金属酸化物と非六方晶の複合
金属酸化物を含む混合物を得た。

20

【0071】

次に、得られた複数の複合金属酸化物の混合物を1000 の温度で10時間焼成する
ことにより、六方晶の複合金属酸化物と非六方晶の複合金属酸化物とからなる焼結体を得
て、該焼結体を酸素貯蔵材料とした。

【0072】

次に、得られた酸素貯蔵材料のX線回折パターンを、X線回折装置（BrukerAXS社製）
により測定した。測定条件は、管電圧50kV、管電流150mA、ディフラクトメータ
4°/分、計測範囲（2θ）10～90°の範囲とした。結果を図2（a）に示す。図
2（a）において、印は六方晶の $YMnO_3$ のピークを示し、+印は斜方晶の $YMnO_3$
のピークを示し、×印は斜方晶の YMn_2O_5 のピークを示し、■印は正方晶の $Y_2Mn_2O_7$
のピークを示している。

30

【0073】

図2（a）から、本実施例で得られた酸素貯蔵材料は、六方晶の $YMnO_3$ と、斜方晶
の $YMnO_3$ と、斜方晶の YMn_2O_5 と、正方晶の $Y_2Mn_2O_7$ とが混晶を形成して
いることが明らかである。

【0074】

次に、酸素貯蔵材料としての前記焼結体と、導電材料としてのケッチェンブラック（株
式会社ライオン製）と、結着剤としてのポリテトラフルオロエチレン（ダイキン工業株
式会社製）とを、80：10：10の質量比で混合し、正極混合物を得た。そして、得られ
た正極混合物をA1メッシュからなる正極集電体9に5MPaの圧力で圧着し、直径15
mm、厚さ1mmの正極2を形成した。

40

【0075】

次に、内径15mmの有底円筒状のSUS製ケース本体6の内部に、直径15mmのS
USメッシュからなる負極集電体10を配置し、負極集電体10上に、直径15mm、厚
さ0.1mmの金属リチウムからなる負極3を重ね合わせた。

【0076】

次に、負極3上に、直径15mmのガラス繊維（日本板硝子株式会社製）からなるセバ

50

レータを重ね合わせた。次に、前記セパレータ上に、前記のようにして得られた正極 2 及び正極集電体 9 を、正極 2 が該セパレータに接するように重ね合わせた。次に、前記セパレータに非水系電解質溶液を注入し、電解質層 4 を形成した。

【0077】

前記非水系電解質溶液としては、エチレンカーボネートと、ジエチルカーボネートとを 70 : 30 の質量比で混合した混合溶液に、支持塩として六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6) を 1 モル / リットルの濃度で溶解した溶液 (キシダ化学株式会社製) を用いた。

【0078】

次に、ケース本体 6 に收容された負極集電体 10、負極 3、電解質層 4、正極 2、正極集電体 9 からなる積層体を、内径 15 mm の有底円筒状の SUS 製蓋体 7 で閉蓋した。このとき、ケース本体 6 と蓋体 7 との間に、外径 32 mm、内径 30 mm、厚さ 5 mm のポリテトラフルオロエチレン (PTFE) からなるリング状の絶縁樹脂 8 を配設することにより、図 1 に示す金属酸素電池 1 を得た。

10

【0079】

次に、本実施例で得られた金属酸素電池 1 を電気化学測定装置 (東方技研株式会社製) に装着し、負極 3 と正極 2 との間に、 $0.1 \text{ mA} / \text{cm}^2$ の電流を印加し、セル電圧が 2.0 V になるまで放電した。このときのセル電圧と放電容量との関係を図 3 に示す。また、このときの平均電位を図 4 に示す。

【0080】

〔比較例 1〕

20

本比較例では、まず、実施例 1 と全く同一にして、六方晶の YMnO_3 と、斜方晶の YMnO_3 と、斜方晶の YMn_2O_5 と、正方晶の $\text{Y}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ とを得た。

【0081】

次に、得られた六方晶の YMnO_3 と、斜方晶の YMnO_3 と、斜方晶の YMn_2O_5 と、正方晶の $\text{Y}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ とを、乳鉢で混合することにより、六方晶の複合金属酸化物と非六方晶の複合金属酸化物とを含む混合物を得て、該混合物を酸素貯蔵材料とした。尚、前記混合を乳鉢で行うことにより、六方晶の複合金属酸化物と非六方晶の複合金属酸化物との混晶を形成することなく混合物を得ることができる。

【0082】

次に、得られた酸素貯蔵材料について、実施例 1 と全く同一にして、X 線回折パターンを測定した。結果を図 2 (b) に示す。

30

【0083】

図 2 (b) から、本比較例で得られた酸素貯蔵材料は、六方晶の YMnO_3 と、斜方晶の YMnO_3 と、斜方晶の YMn_2O_5 と、正方晶の $\text{Y}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ とが単に混合しているだけであり、混晶を形成していないことが明らかである。

【0084】

次に、本比較例で得られた酸素貯蔵材料を用いた以外は、実施例 1 と全く同一にして、金属酸素電池 1 を得た。

【0085】

次に、本比較例で得られた金属酸素電池 1 を用いた以外は、実施例 1 と全く同一にして、放電を行った。このときのセル電圧と放電容量との関係を図 3 に示す。また、このときの平均電位を図 4 に示す。

40

【0086】

図 3 から、六方晶の YMnO_3 と、斜方晶の YMnO_3 と、斜方晶の YMn_2O_5 と、正方晶の $\text{Y}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ との混晶からなる酸素貯蔵材料を用いる実施例 1 の金属酸素電池 1 によれば、それらの複合金属酸化物の混合物からなる酸素貯蔵材料を用いる比較例 1 の金属酸素電池 1 と比較して、放電容量が大きいことから、過電圧が低くなっていることが明らかである。

【0087】

また、図 4 から、実施例 1 の金属酸素電池 1 によれば、比較例 1 の金属酸素電池と比較

50

して、平均電位が高いことが明らかである。

【0088】

〔実施例2〕

本実施例では、まず、実施例1と全く同一にして、六方晶の複合金属酸化物（六方晶の YMnO_3 ）と非六方晶の複合金属酸化物（斜方晶の YMnO_3 、斜方晶の YMn_2O_5 、及び、正方晶の $\text{Y}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ ）とからなる焼結体を得た。

【0089】

次に、得られた焼結体と、 MnO_2 とを70：10の質量比で混合し、得られた混合物を酸素貯蔵材料とした。前記 MnO_2 は、電極反応においてリチウムイオンを挿入脱離することができる金属酸化物である。

10

【0090】

次に、酸素貯蔵材料として前記焼結体と MnO_2 との混合物を用いた以外は、実施例1と全く同一にして、金属酸素電池1を得た。

【0091】

次に、本実施例で得られた金属酸素電池1を用いた以外は、実施例1と全く同一にして、放電を行った。このときのセル電圧と放電容量との関係を図5に示す。また、このときの平均電位を図4に示す。

【0092】

〔比較例2〕

本比較例では、比較例1と全く同一にして、六方晶の複合金属酸化物（六方晶の YMnO_3 ）と非六方晶の複合金属酸化物（斜方晶の YMnO_3 、斜方晶の YMn_2O_5 、及び正方晶の $\text{Y}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ ）とを含む混合物を得た。

20

【0093】

次に、得られた複数の複合金属酸化物と、 MnO_2 とを70：10の質量比で混合し、得られた混合物を酸素貯蔵材料とした。

【0094】

次に、酸素貯蔵材料として前記複数の複合金属酸化物と MnO_2 との混合物を用いた以外は、比較例1と全く同一にして、金属酸素電池1を得た。

【0095】

次に、本比較例で得られた金属酸素電池1を用いた以外は、比較例1と全く同一にして、放電を行った。このときのセル電圧と放電容量との関係を図5に示す。また、このときの平均電位を図4に示す。

30

【0096】

図5から、六方晶の YMnO_3 と、斜方晶の YMnO_3 と、斜方晶の YMn_2O_5 と、正方晶の $\text{Y}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ との混晶に加えて、 MnO_2 を含む酸素貯蔵材料を用いる実施例2の金属酸素電池1によれば、それらの複合金属酸化物の混合物に加えて MnO_2 を含む酸素貯蔵材料を用いる比較例2の金属酸素電池1と比較して、放電容量が大きいことから、過電圧が低くなっていることが明らかである。

【0097】

また、図4から、実施例2の金属酸素電池1によれば、比較例2の金属酸素電池と比較して、平均電位が高いことが明らかである。

40

【0098】

さらに、図3及び図5から、前記混晶に加えて MnO_2 を含む酸素貯蔵材料を用いる実施例2の金属酸素電池1によれば、前記混晶のみからなり MnO_2 を含まない実施例1の金属酸素電池1と比較して、放電容量が大きいことが明らかである。

【0099】

〔実施例3〕

本実施例では、まず、六方晶の YMnO_3 と斜方晶の YMn_2O_5 とを混合した以外は、実施例1と全く同一にして、六方晶複合金属酸化物と非六方晶の複合金属酸化物とを含む混合物を得た。

50

【0100】

次に、得られた複数の複合金属酸化物の混合物を用いた以外は、実施例1と全く同一にして、六方晶の複合金属酸化物と非六方晶の複合金属酸化物とからなる焼結体を得た。

【0101】

次に、本実施例で得られた焼結体について、実施例1と全く同一にして、X線回折パターンを測定したところ、六方晶の YMnO_3 と斜方晶の YMn_2O_5 とが混晶を形成していることが判明した。

【0102】

次に、本実施例で得られた焼結体を用いた以外は、実施例2と全く同一にして、 MnO_2 と混合し、得られた混合物を酸素貯蔵材料とした。

10

【0103】

次に、前記焼結体と MnO_2 との混合物を酸素貯蔵材料に用いた以外は、実施例2と全く同一にして、金属酸素電池1を得た。

【0104】

次に、本実施例で得られた金属酸素電池1を用いた以外は、実施例2と全く同一にして、放電を行った。このときのセル電圧と放電容量との関係を図6に示す。また、このときの平均電位を図4に示す。

【0105】

〔実施例4〕

本実施例では、まず、六方晶の YMnO_3 と斜方晶の YMnO_3 と斜方晶の YMn_2O_5 とを混合した以外は、実施例1と全く同一にして、六方晶複合金属酸化物と非六方晶の複合金属酸化物とを含む混合物を得た。

20

【0106】

次に、得られた複数の複合金属酸化物の混合物を用いた以外は、実施例1と全く同一にして、六方晶の複合金属酸化物と非六方晶の複合金属酸化物とからなる焼結体を得た。

【0107】

次に、本実施例で得られた焼結体について、実施例1と全く同一にして、X線回折パターンを測定したところ、六方晶の YMnO_3 と斜方晶の YMnO_3 と斜方晶の YMn_2O_5 とが混晶を形成していることが判明した。

【0108】

次に、本実施例で得られた焼結体を用いた以外は、実施例2と全く同一にして、 MnO_2 と混合し、得られた混合物を酸素貯蔵材料とした。

30

【0109】

次に、前記焼結体と MnO_2 との混合物を酸素貯蔵材料に用いた以外は、実施例2と全く同一にして、金属酸素電池1を得た。

【0110】

次に、本実施例で得られた金属酸素電池1を用いた以外は、実施例2と全く同一にして、放電を行った。このときのセル電圧と放電容量との関係を図6に示す。また、このときの平均電位を図4に示す。

【0111】

図6から、六方晶の YMnO_3 と斜方晶の YMn_2O_5 との混晶に加えて MnO_2 を含む酸素貯蔵材料を用いる実施例3の金属酸素電池1と、六方晶の YMnO_3 と斜方晶の YMnO_3 と斜方晶の YMn_2O_5 との混晶に加えて MnO_2 を含む酸素貯蔵材料を用いる実施例4の金属酸素電池1によれば、いずれも、大きな放電容量を備え、高い平均電位を備えることが明らかである。

40

【符号の説明】

【0112】

1...金属酸素電池、 2...正極、 3...負極、 4...電解質層、 5...ケース。

【要約】

【課題】正極材料として前記一般式 $\text{A}_x\text{B}_y\text{O}_z$ で表わされる六方晶の複合金属酸化物を

50

含む酸素貯蔵材料を用いると共に、過電圧を低下させることができる金属酸素電池を提供する。また、前記金属酸素電池に用いる酸素貯蔵材料の製造方法を提供する。

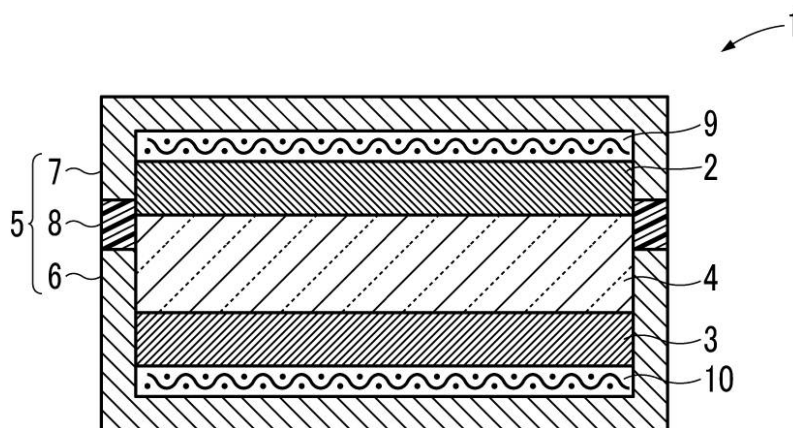
【解決手段】酸素を活性物質とする正極 2 と、金属リチウムを活性物質とする負極 3 と、正極 2 と負極 3 とに挟持された電解質層 4 とを備える金属酸素電池 1 において、正極 2 は、一般式 $A_x B_y O_z$ (式中、A は Y, Sc, La, Sr, Ba, Zr, Au, Ag, Pt, Pd からなる群から選択される 1 種の金属であり、B は Mn, Ti, Ru, Zr, Ni, Cr からなる群から選択される 1 種の金属であり、 $x = 1, 1 < y < 2, 1 < z < 7$ である。ただし、A 及び B の両方が Zr の場合は除く) で表わされる六方晶の複合金属酸化物と、該一般式 $A_x B_y O_z$ で表される 1 以上の非六方晶の複合金属酸化物との混晶を含む酸素貯蔵材料を備える。

【選択図】 図 1

10

【図 1】

FIG.1



【図2】

FIG.2 (a)

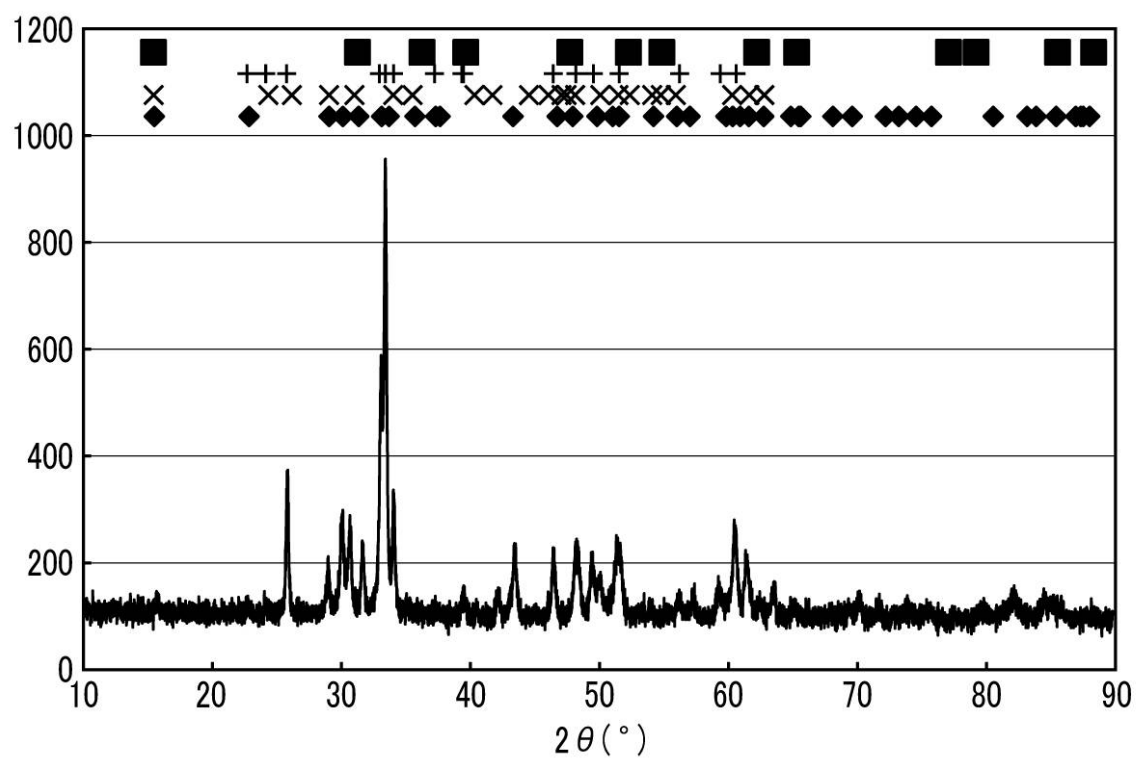
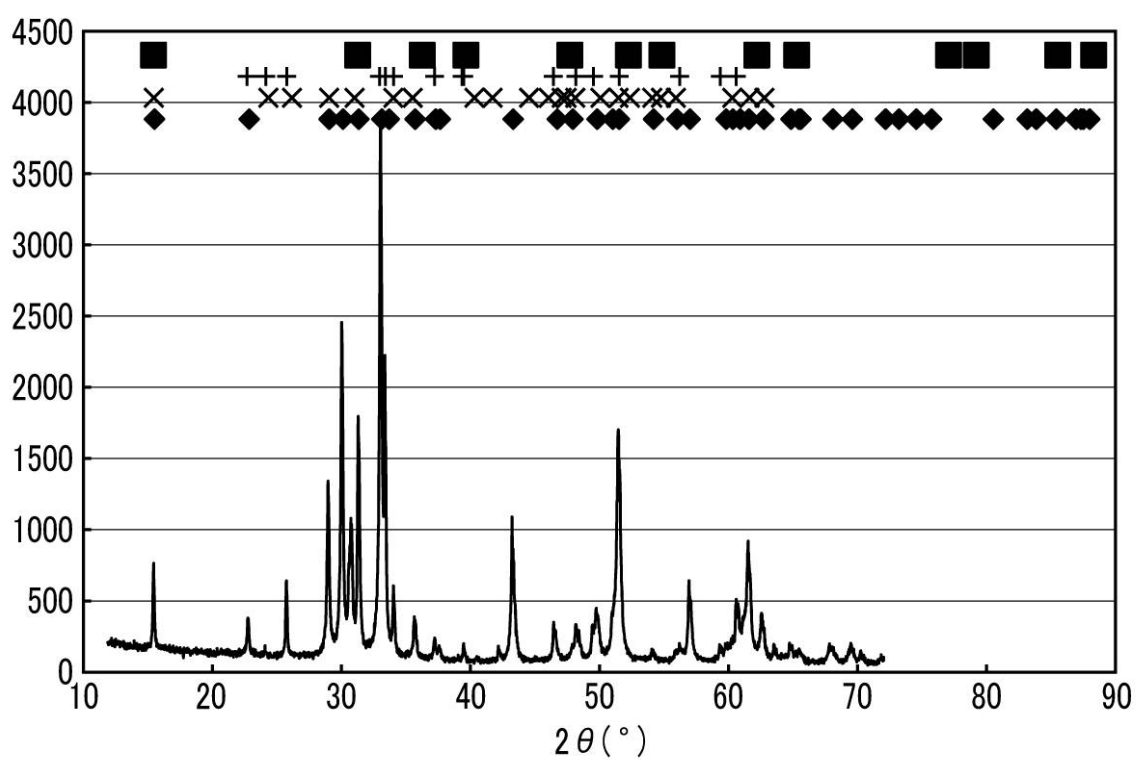
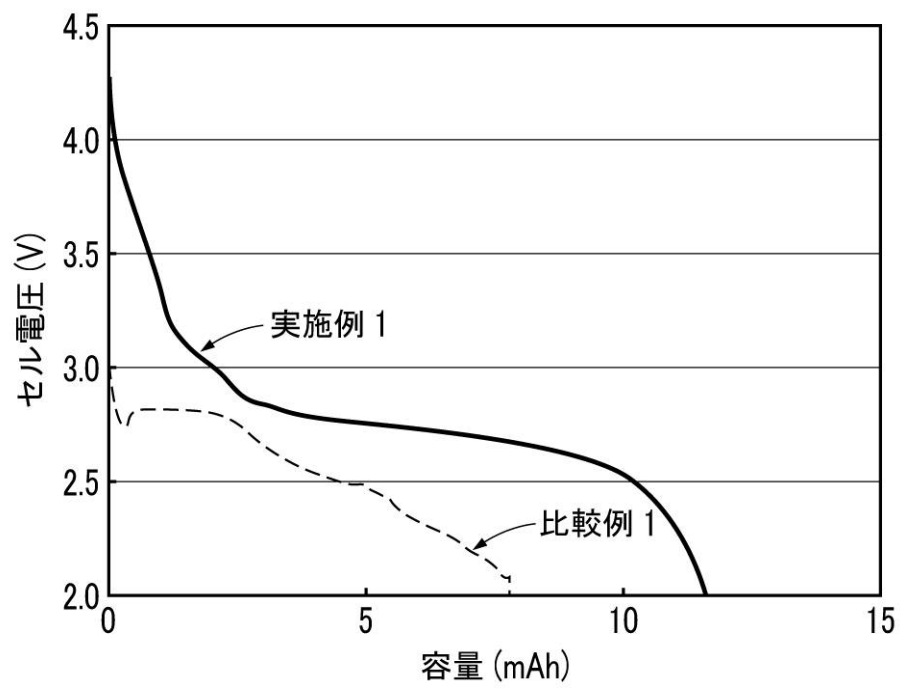


FIG.2 (b)



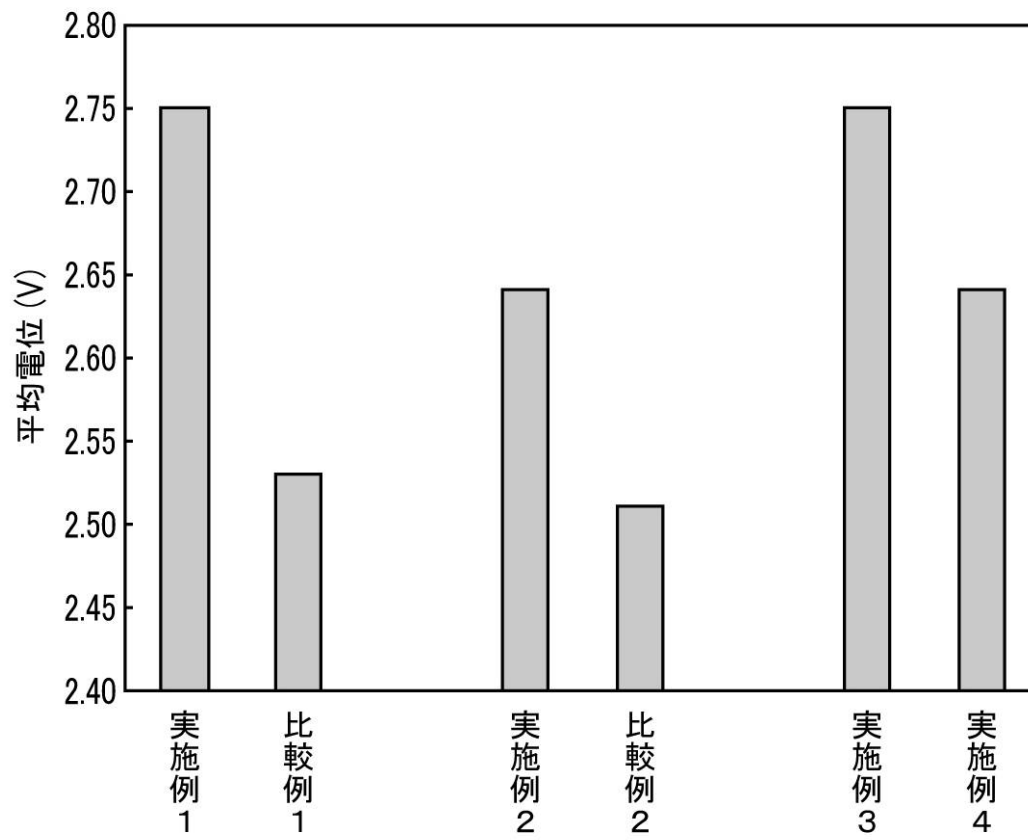
【図 3】

FIG.3



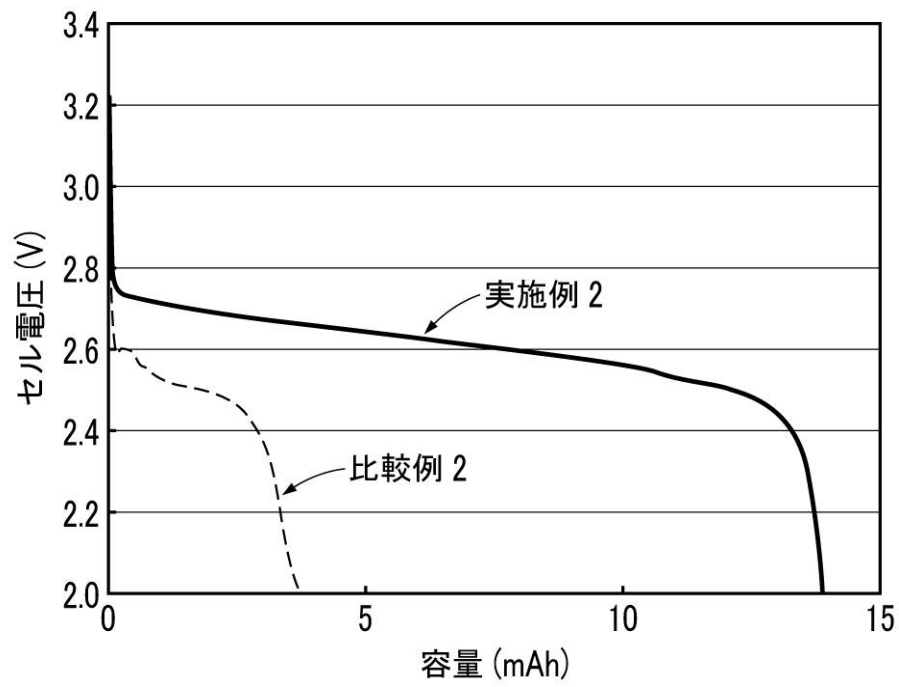
【図 4】

FIG.4



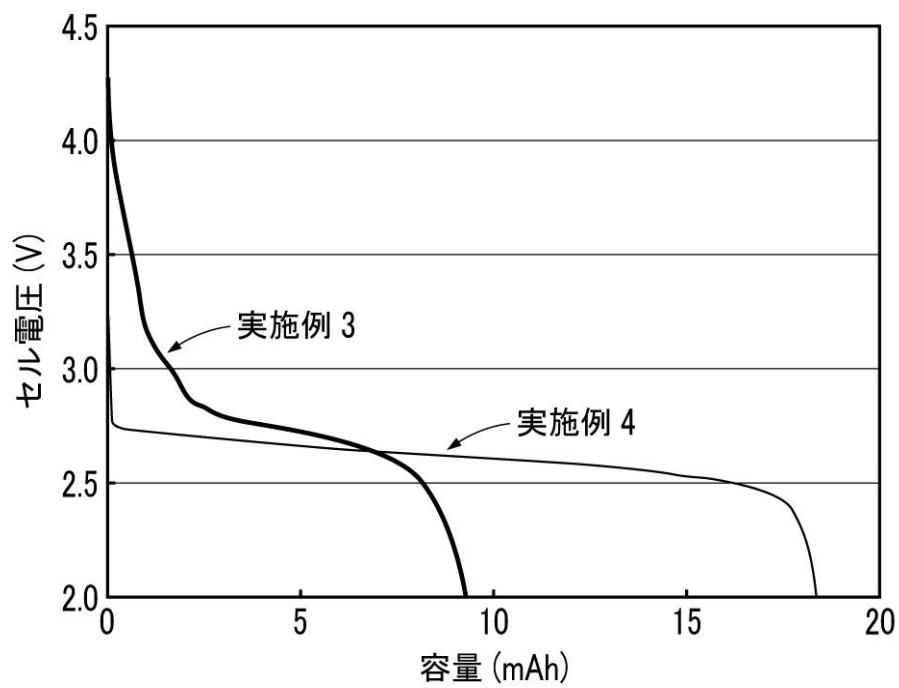
【図 5】

FIG.5



【図 6】

FIG.6



フロントページの続き

(72)発明者 田中 寛久

埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内

審査官 井原 純

(56)参考文献 特開2006-175304(JP,A)

特開2007-14873(JP,A)

特開2011-189306(JP,A)

特開2012-140312(JP,A)

特開2013-16385(JP,A)

国際公開第2011/115176(WO,A1)

特許第5122021(JP,B2)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 12/08

H01M 12/06