

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2025年3月13日(13.03.2025)



(10) 国際公開番号

WO 2025/052966 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 12/08 (2006.01) *H01M 4/90* (2006.01)
H01M 4/86 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2024/030060
- (22) 国際出願日: 2024年8月23日(23.08.2024)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2023-144307 2023年9月6日(06.09.2023) JP
- (71) 出願人: 日本碍子株式会社(NGK INSULATORS, LTD.) [JP/JP]; 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 Aichi (JP).
- (72) 発明者: 櫻山 友香莉(SAKURAYAMA Yukari); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 岩井 志帆(IWAI Shiho); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株

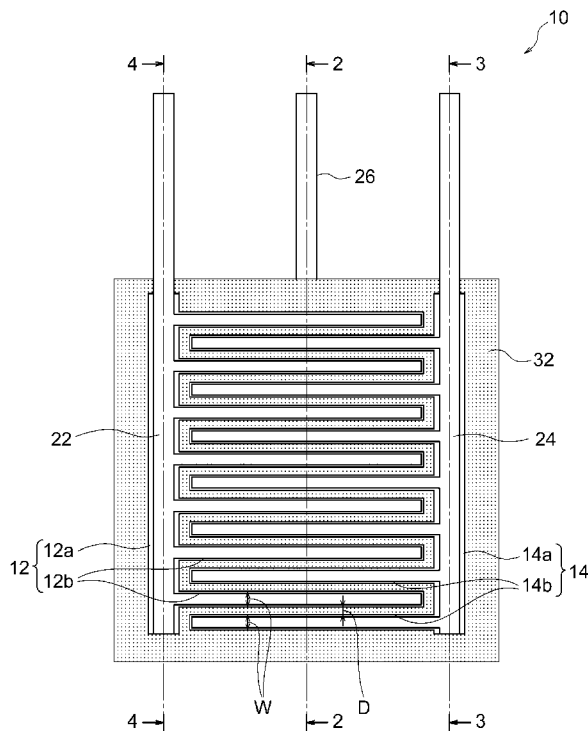
式会社内 Aichi (JP). 橋本 直美(HASHIMOTO Naomi); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP). 吉田 俊広(YOSHIDA Toshihiro); 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内 Aichi (JP).

(74) 代理人: 高村 雅晴, 外(TAKAMURA Masaharu et al.); 〒1760001 東京都練馬区練馬1丁目4番1号 ユニティフォーラム11 6階 マクスウェル国際特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL,

(54) Title: METAL-AIR SECONDARY BATTERY

(54) 発明の名称: 金属空気二次電池



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a metal-air secondary battery capable of suppressing a decrease in discharge potential and an increase in overvoltage while including a discharge air electrode catalyst that is a carbon-based catalyst. This metal-air secondary battery is provided with: a comb-shaped charging air electrode layer that contains a charging air electrode catalyst, a conductive material, and a binder; a comb-shaped discharging air electrode layer that contains a binder and is provided so as to be separated from each other and mesh with each other in the same plane as the comb-shaped charging air electrode layer; a metal negative electrode layer that is provided so as to face a composite air electrode layer composed of the charging air electrode layer and the discharging air electrode layer in the same plane; an electrolyte solution that is impregnated into the metal negative electrode layer; and a separator that is interposed between the composite air electrode layer and the metal negative electrode layer so as to be in contact with the composite air electrode layer, and that isolates the composite air electrode layer so as to be capable of hydroxide ion conduction with the metal negative electrode layer.

WO 2025/052966 A1

PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: カーボン系触媒である放電用空気極触媒を含みながらも、放電電位の低下及び過電圧の上昇を抑制可能な金属空気二次電池が提供される。この金属空気二次電池は、充電用空気極触媒、導電性材料、及びバインダーを含む、櫛歯状の充電用空気極層と、カーボン系触媒である放電用空気極触媒、及びバインダーを含み、櫛歯状の充電用空気極層と同一平面内で互いに離間し且つ噛み合うように設けられる、櫛歯状の放電用空気極層と、同一平面内の充電用空気極層及び放電用空気極層で構成される複合空気極層と対向して設けられる、金属負極層と、金属負極層に含浸される電解液と、複合空気極層と接するように複合空気極層と金属負極層との間に介在して、複合空気極層を金属負極層と水酸化物イオン伝導可能に隔離する、セパレータとを備える。

明 細 書

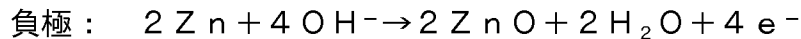
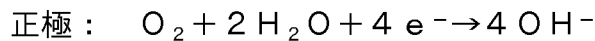
発明の名称： 金属空気二次電池

技術分野

[0001] 本開示は、金属空気二次電池に関するものである。

背景技術

[0002] 革新電池候補の一つとして金属空気二次電池が挙げられる。金属空気二次電池は、正極活物質である酸素が空気中から供給されるため、電池容器内のスペースを負極活物質の充填に最大限利用することができ、それにより原理的に高いエネルギー密度を実現することができる。例えば、亜鉛を負極活物質として用いる亜鉛空気二次電池においては、電解液として水酸化カリウム等のアルカリ水溶液が用いられ、正負極間の短絡を防止するためにセパレータ（隔壁）が用いられる。放電時には、以下の反応式に示されるように、空気極（正極）側で O_2 が還元されて OH^- が生成する一方、負極で亜鉛が酸化されて ZnO が生成する。



[0003] ところで、亜鉛空気二次電池、ニッケル亜鉛二次電池等の亜鉛二次電池では、充電時に負極から金属亜鉛がデンドライト状に析出し、不織布等のセパレータの空隙を貫通して正極に到達し、その結果、短絡を引き起こすことが知られている。このような亜鉛デンドライトに起因する短絡は繰り返し充放電寿命の短縮を招く。また、亜鉛空気二次電池においては、空気中の二酸化炭素が空気極を通り抜けて電解液に溶解し、アルカリ炭酸塩を析出して電池性能を低下させるという問題もある。上記同様の問題はリチウム空気二次電池でも起こりうる。

[0004] 上記問題に対処すべく、水酸化物イオンを選択的に透過させながら、亜鉛デンドライトの貫通を阻止する、層状複水酸化物（LDH）セパレータを備えた電池が提案されている。例えば、特許文献1（WO2013/0732

92)には、亜鉛 dendroライトによる正負極間の短絡及び二酸化炭素の混入の両方を防止すべく、亜鉛空気二次電池においてLDHセパレータを空気極及び負極間に設けることが開示されている。また、特許文献2(WO2016/076047)には、樹脂製外枠に嵌合又は接合されたLDHセパレータを備えたセパレータ構造体が開示されており、LDHセパレータがガス不透過性及び/又は水不透過性を有する程の高い緻密性を有することが開示されている。また、この文献にはLDHセパレータが多孔質基材と複合化されることも開示されている。さらに、特許文献3(WO2016/067884)には多孔質基材の表面にLDH緻密膜を形成して複合材料(LDHセパレータ)を得るための様々な方法が開示されている。この方法は、多孔質基材にLDHの結晶成長の起点を与えうる起点物質を均一に付着させ、原料水溶液中で多孔質基材に水熱処理を施してLDH緻密膜を多孔質基材の表面に形成させる工程を含むものである。特許文献4(WO2019/124270)には、高分子材料製の多孔質基材と、多孔質基材の孔を塞ぐ層状複水酸化物(LDH)とを含み、波長1000nmにおける直線透過率が1%以上である、LDHセパレータが開示されている。

[0005] また、亜鉛空気二次電池等の金属空気二次電池の分野において、LDHセパレータ上に空気極層を設けた空気極/セパレータ接合体が提案されている。特許文献5(WO2015/146671)には、LDHセパレータ上に、空気極触媒、電子伝導性材料、及び水酸化物イオン伝導性材料を含む空気極層を備えた空気極/セパレータ接合体が開示されている。また、特許文献6(WO2020/246177)には、水酸化物イオン伝導セパレータと、このセパレータの一面側を覆う、水酸化物イオン伝導材料及び導電性材料を含む界面層と、界面層上に設けられ、多孔性集電体及びその表面を覆う層状複水酸化物(LDH)で構成される最外触媒層を含む空気極層とを備えた、空気極/セパレータ接合体が開示されている。特許文献5及び6では、水酸化物イオン伝導性材料としてLDHを用いることも開示される。

[0006] さらに、LDHとは呼べないもののそれに類する層状結晶構造の水酸化物

及び／又は酸化物としてLDH様化合物が知られており、LDHとともに水酸化物イオン伝導層状化合物と総称できる程に類似した水酸化物イオン伝導特性を呈する。例えば、特許文献7（WO2020/255856）には、多孔質基材と、多孔質基材の孔を塞ぐ層状複水酸化物（LDH）様化合物とを含む、水酸化物イオン伝導セパレータであって、このLDH様化合物が、Mgと、Ti、Y及びAlからなる群から選択される少なくともTiを含む1以上の元素とを含む層状結晶構造の水酸化物及び／又は酸化物であるものが開示されている。また、特許文献8（WO2021/229916）には、(i) Ti、Y、及び所望によりAl及び／又はMgと、(ii) In、Bi、Ca、Sr及びBaからなる群から選択される少なくとも1種である添加元素Mとを含むLDH様化合物を用いたLDHセパレータが開示されている。さらに、特許文献9（WO2021/229917）には、LDH様化合物及びIn(OH)₃の混合物を含むLDHセパレータに関して、LDH様化合物が、Mg、Ti、Y、及び所望によりAl及び／又はInを含む層状結晶構造の水酸化物及び／又は酸化物であるものが開示されている。特許文献7～9に開示されるセパレータによれば、従来のLDHセパレータと比べ、耐アルカリ性に優れ、かつ、亜鉛デンドライトに起因する短絡をより一層効果的に抑制できるとされている。

[0007] LDHセパレータ等の水酸化物イオン伝導セパレータを採用した各種の金属空気二次電池が提案されている。例えば、特許文献10（WO2022/209009）には、LDHセパレータ等の水酸化物イオン伝導セパレータと、水酸化物イオン伝導セパレータの一面側を覆う触媒層と、触媒層の水酸化物イオン伝導セパレータと反対側に設けられるガス拡散電極と、金属負極と、電解液とを備えた金属空気二次電池が開示されており、触媒層は、空気極用触媒、水酸化物イオン伝導材料、導電性材料、バインダー、及び調湿材を含むとされている。

先行技術文献

特許文献

- [0008] 特許文献1：WO2013/073292
特許文献2：WO2016/076047
特許文献3：WO2016/067884
特許文献4：WO2019/124270
特許文献5：WO2015/146671
特許文献6：WO2020/246177
特許文献7：WO2020/255856
特許文献8：WO2021/229916
特許文献9：WO2021/229917
特許文献10：WO2022/209009

発明の概要

- [0009] 上述したような従来の金属空気二次電池においては、充電用と放電用とで同じ空気極を用いるのが一般的である。しかしながら、空気極にカーボン系放電触媒を使用する場合、酸化電位（充電電位）に曝されると、カーボン系触媒が酸化して劣化してしまい、放電電位の低下及び過電圧の上昇を招く。
- [0010] 本発明者らは、今般、充電用空気極層と放電用空気極層とを、同一平面内で互いに離間し且つ噛み合うような櫛歯状に設けた金属空気二次電池を採用することにより、放電用空気極触媒（カーボン系触媒）を充電電位に曝さないようにすることができ、放電電位の低下及び過電圧の上昇を抑制できることを見出した。
- [0011] したがって、本発明の目的は、カーボン系触媒である放電用空気極触媒を含みながらも、放電電位の低下及び過電圧の上昇を抑制可能な金属空気二次電池を提供することにある。
- [0012] 本開示によれば、以下の態様が提供される。

[態様1]

充電用空気極触媒、導電性材料、及びバインダーを含む、櫛歯状の充電用空気極層と、

カーボン系触媒である放電用空気極触媒、及びバインダーを含み、前記櫛

歯状の充電用空気極層と同一平面内で互いに離間し且つ噛み合うように設けられる、櫛歯状の放電用空気極層と、

前記同一平面内の前記充電用空気極層及び前記放電用空気極層で構成される複合空気極層と対向して設けられる、金属負極層と、

前記金属負極層に含浸される電解液と、

前記複合空気極層と接するように前記複合空気極層と前記金属負極層との間に介在して、前記複合空気極層を前記金属負極層と水酸化物イオン伝導可能に隔離する、セパレータと、
を備えた、金属空気二次電池。

[態様 2]

前記金属空気二次電池が、互いに離間して対向する 1 対の前記複合空気極層を含み、

前記セパレータが、前記 1 対の複合空気極層の各々と前記金属負極層との間に介在しており、

前記金属負極層が、前記セパレータを介して、前記 1 対の複合空気極層で挟持されている、態様 1 に記載の金属空気二次電池。

[態様 3]

前記充電用空気極触媒が、層状複水酸化物 (LDH) である、態様 1 又は 2 に記載の金属空気二次電池。

[態様 4]

前記充電用空気極触媒としての前記 LDH が、少なくとも Ni 及び Fe を構成元素として含む、態様 3 に記載の金属空気二次電池。

[態様 5]

前記充電用空気極触媒としての前記 LDH が、少なくとも Ni、Fe、V 及び Co を構成元素として含む、態様 3 に記載の金属空気二次電池。

[態様 6]

前記セパレータが、前記複合空気極層を前記金属負極層と水酸化物イオン伝導可能に隔離する、水酸化物イオン伝導セパレータであり、

前記充電用空気極層が水酸化物イオン伝導材料をさらに含み、かつ、前記放電用空気極層が水酸化物イオン伝導材料をさらに含む、態様1～5のいずれか一つに記載の金属空気二次電池。

[態様7]

前記水酸化物イオン伝導セパレータが、層状複水酸化物(LDH)セパレータである、態様6に記載の金属空気二次電池。

[態様8]

前記LDHセパレータが多孔質基材と複合化されている、態様7に記載の金属空気二次電池。

[態様9]

前記水酸化物イオン伝導セパレータによって前記電解液の前記複合空気極層への侵入が阻止され、それにより前記空気極層内には前記電解液が存在しない、態様6～8のいずれか一つに記載の金属空気二次電池。

[態様10]

前記充電用空気極層の外側に設けられ、前記充電用空気極層の端部から延出する、充電用空気極集電体と、

前記放電用空気極層の外側に設けられ、前記放電用空気極層の端部から延出する、放電用空気極集電体と、

前記金属負極層を支持し、かつ、前記金属負極層の端部から延出する、負極集電体と、をさらに備える、態様1～9のいずれか一つに記載の金属空気二次電池。

[態様11]

前記充電用空気極層と前記充電用空気極集電体との間に設けられる充電用ガス拡散電極と、

前記放電用空気極層と前記放電用空気極集電体との間に設けられる放電用ガス拡散電極と、

をさらに備える、態様10に記載の金属空気二次電池。

図面の簡単な説明

- [0013] [図1]本発明の金属空気二次電池の一例を概念的に示す模式正面図である。
- [図2]図1に示される金属空気二次電池の2-2線矢視断面図である。
- [図3]図1に示される金属空気二次電池の3-3線矢視断面図である。
- [図4]図1に示される金属空気二次電池の4-4線矢視断面図である。
- [図5]図1に示される金属空気二次電池に用いられる保持部材の一例を示す模式正面図である。
- [図6]例1及び2で作製された金属空気二次電池を示す模式正面図である。
- [図7]図6に示される金属空気二次電池の7-7線矢視断面図である。
- [図8]図6に示される金属空気二次電池の8-8線矢視断面図である。
- [図9]図6に示される金属空気二次電池の9-9線矢視断面図である。
- [図10]例3（比較例）で作製された金属空気二次電池を示す模式断面図である。
- [図11]例1～3で作製された金属空気二次電池について行われた充放電試験において測定された放電電位の変化を示すグラフである。

発明を実施するための形態

- [0014] 図1に本発明の金属空気二次電池の一例を示す。図1に示される金属空気二次電池10は、充電用空気極層12と、放電用空気極層14と、金属負極層18と、電解液（図示せず）と、セパレータ20とを備える。充電用空気極層12及び放電用空気極層14はいずれも櫛歯状であり、同一平面内で互いに離間し且つ噛み合うように設けられる。こうして同一平面内の充電用空気極層12及び放電用空気極層14で構成される組合せを本明細書では複合空気極層16と称するものとする。充電用空気極層12は、充電用空気極触媒、導電性材料、バインダー、及び所望により水酸化物イオン伝導材料を含む。放電用空気極層14は、カーボン系触媒である放電用空気極触媒、バインダー、及び所望により水酸化物イオン伝導材料を含む。金属負極層18は、複合空気極層16と対向して設けられる。金属負極層18には電解液が含浸される。セパレータ20は、複合空気極層16と接するように複合空気極層16と金属負極層18との間に介在して、複合空気極層16を金属負極層

18と水酸化物イオン伝導可能に隔離する。このように、充電用空気極層12と放電用空気極層14とを、同一平面内で互いに離間し且つ噛み合うような櫛歯状に設けた金属空気二次電池10を採用することにより、放電用空気極触媒（カーボン系触媒）を充電電位に曝さないようにすることができ、放電電位の低下及び過電圧の上昇を抑制することができる。

[0015] 前述したように、従来の金属空気二次電池においては、充電用と放電用とで同じ空気極を用いるのが一般的である。しかしながら、空気極にカーボン系放電触媒を使用する場合、酸化電位（充電電位）に曝されると、カーボン系触媒が酸化して劣化してしまい、放電電位の低下及び過電圧の上昇を招く。本発明者らの知見によれば、1つの空気極の中に、導電性材料（例えばカーボン）、充電触媒及び水酸化物イオン伝導材料（例えばLDH）及び放電触媒（例えばカーボン系触媒）を混合して含む場合、充電電位がカーボンの酸化電位に重なり、カーボン系触媒が酸化及び劣化しやすくなる。このカーボン系触媒の酸化及び劣化が、放電電位の低下及び過電圧の上昇を招くと考えられる。この点、本発明によれば、充電用空気極層12と放電用空気極層14とを、同一平面内で互いに離間し且つ噛み合うような櫛歯状に設けることにより、放電用空気極触媒（カーボン系触媒）を充電電位に曝さないようにすることができ、カーボン系触媒の酸化及び劣化を抑制することができる。つまり、同一平面内でありながら充電用空気極層12の領域と放電用空気極層14の領域とは互いに離間しているため、充電用空気極層12の領域で充電反応が行われている間においても、放電用空気極層14の領域は充電電位に曝されないこととなり、カーボン系触媒の酸化及び劣化が進行しにくくなる。こうして電極活性の低下が抑制される結果、放電電位の低下及び過電圧の上昇が抑制されるものと考えられる。

[0016] 充電用空気極層12は、充電用空気極触媒、導電性材料、バインダー、及び所望により水酸化物イオン伝導材料を含む。充電用空気極触媒は、球状、板状、又は繊維状の形態を有し、充電用空気極層12中に分散している。また、充電用空気極触媒は導電性材料や水酸化物イオン伝導複合材料と兼ねて

もよい。充電用空気極触媒は充電反応の触媒活性を持つものであれば特に限定されないが、水酸化物触媒、酸化物触媒、又はカーボン系触媒でありうるが、好ましくは層状複水酸化物（LDH）である。充電用空気極触媒としてのLDHは、少なくともNi及びFeを構成元素として含むLDH（Ni-Fe-LDH）が好ましく、より好ましくは少なくともNi、Fe、V及びCoを構成元素として含むLDH（Ni-Fe-V-Co-LDH）である。本明細書において「構成元素として含む」とは不純物として含まれる元素を除く趣旨であり、LDHを構成する水酸化物基本層を構成する金属元素ないし金属イオンを意味する。充電用空気極触媒は、反応場を増やすために微粒の形態であることが望ましい。具体的には、充電用空気極触媒の粒径は、5 μ m以下が好ましく、より好ましくは0.5nm \sim 3 μ m、さらに好ましくは1nm \sim 3 μ mである。

[0017] 放電用空気極層14は、カーボン系触媒である放電用空気極触媒、バインダー、及び所望により水酸化物イオン伝導材料を含む。放電用空気極触媒は、球状、板状、又は繊維状の形態を有し、放電用空気極層14中に分散している。また、放電用空気極触媒は導電性材料や水酸化物イオン伝導複合材料と兼ねてもよい。放電用空気極触媒は放電反応の触媒活性を持つカーボン系触媒であれば特に限定されない。本明細書において「カーボン系触媒」とはカーボンを含む触媒を意味し、それ自体が触媒活性を有するカーボンであってもよいし、触媒活性を有する金属又は酸化物を担持したカーボンであってもよい。カーボン系触媒の好ましい例としては触媒を担持したカーボン粉末が挙げられる。カーボン粉末に担持される触媒の例としては、(i) コバルト、ニッケル等の遷移金属元素、(ii) パラジウム、白金等の白金族元素、(iii) コバルト、マンガン、鉄等の遷移金属を含むペロブスカイト酸化物、(iv) ルテニウム、パラジウム等の貴金属酸化物、(v) 酸化マンガン、及び(vi) それらの任意の組合せが挙げられる。特に好ましくはパラジウム、白金等の白金族元素であり、最も好ましくは白金である。カーボン系触媒の別の好ましい例としては、カーボン自体が放電活性を持つカーボ

ン粉末触媒が挙げられる。そのようなカーボンの例としては、(i)窒素ドーピングカーボン、(ii)窒素-リンドーピングカーボン、(iii)窒素-ホウ素ドーピングカーボン、(iv)窒素-硫黄ドーピングカーボン、及び(v)それらの任意の組合せが挙げられる。特に好ましくは窒素ドーピングカーボンや窒素-ホウ素ドーピングカーボンであり、最も好ましくは窒素ドーピングカーボンである。放電用空気極触媒は、反応場を増やすために微粒の形態であることが望ましい。具体的には、放電用空気極触媒の粒径は、 $5\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、より好ましくは $0.5\ \text{nm}\sim 3\ \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $1\ \text{nm}\sim 1\ \mu\text{m}$ である。

[0018] 充電用空気極層12に含まれる導電性材料は、充電用空気極層12に導電性を付与可能な材料であれば特に限定されないが、炭素系材料、導電性酸化物、又は金属であるのが好ましい。炭素系材料の例としては、カーボンブラック、グラファイト、カーボンナノチューブ、グラフェン、還元酸化グラフェン、ケッチェンブラック及びそれらの任意の組み合わせが挙げられる。導電性酸化物は導電性セラミックスであるのが好ましく、導電性セラミックスの好ましい例としては、 LaNiO_3 、 $\text{LaSr}_3\text{Fe}_3\text{O}_{10}$ 等が挙げられる。金属の好ましい例としては、ニッケル、チタン等が挙げられる。放電用空気極層14においては、カーボン系触媒がそれ自体で導電性を呈するため、導電性材料は必須ではないが、カーボン系触媒とは別に添加してもよい。その場合、導電性材料は炭素系材料であるのが好ましい。炭素系材料の例としては、カーボンブラック、グラファイト、カーボンナノチューブ、グラフェン、還元酸化グラフェン、ケッチェンブラック及びそれらの任意の組み合わせが挙げられる。

[0019] 充電用空気極層12及び放電用空気極層14に含まれるバインダーとしては、公知のバインダー樹脂を用いることができる。バインダー樹脂の例としては、アクリル酸エステル系樹脂、ブチラール系樹脂、ビニルアルコール系樹脂、セルロース類、ビニルアセタール系樹脂、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン等、及びそれらの任意の組み合わせが挙げられ、好ましくはアクリル酸エステル系樹脂、ブチラール系樹脂、ポリテトラフル

オロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、及びそれらの任意の組み合わせである。バインダーは、空気極触媒、導電性材料、及び任意選択の水酸化物イオン伝導複合材料を互いに結び付け、かつ、これらの構成成分を空気と接触可能に適度に露出させるように存在するのが好ましい。

[0020] 充電用空気極層 1 2 及び／又は放電用空気極層 1 4 には所望により水酸化物イオン伝導材料が含まれていてもよい。この場合、水酸化物イオン伝導材料は球状、板状、帯状の形態を有し、触媒層内全体で伝導パスを形成している。水酸化物イオン伝導材料は水酸化物イオン伝導性を有していれば特に限定されないが、好ましくはLDHである。LDHの組成は特に限定されないが、一般式： $M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2A^{n-}_{x/n} \cdot mH_2O$ （式中、 M^{2+} は少なくとも1種以上の2価の陽イオンであり、 M^{3+} は3価の少なくとも1種以上の陽イオンであり、 A^{n-} はn価の陰イオンであり、nは1以上の整数、xは0.1～0.4であり、mは任意の実数である）の基本組成を有するものが好ましい。上記一般式において、 M^{2+} は任意の2価の陽イオンでありうるが、好ましい例としては Ni^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} が挙げられる。 M^{3+} は任意の3価の陽イオンでありうるが、好ましい例としては Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Co^{3+} 、 Cr^{3+} 、 In^{3+} が挙げられる。特に、LDHが触媒性能と水酸化物イオン伝導性を併せ持つためには、 M^{2+} 及び M^{3+} がそれぞれ遷移金属イオンであることが望ましい。かかる観点から、より好ましい M^{2+} は Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cu^{2+} 等の2価の遷移金属イオンであり、特に好ましくは Ni^{2+} である一方、より好ましい M^{3+} は Fe^{3+} 、 Co^{3+} 、 Cr^{3+} 等の3価の遷移金属イオンであり、特に好ましくは Fe^{3+} である。この場合、 M^{2+} の一部が Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Zn^{2+} 等の遷移金属以外の金属イオンで置換されていてもよく、また、 M^{3+} の一部が Al^{3+} 、 In^{3+} 等の遷移金属以外の金属イオンで置換されていてもよい。 A^{n-} は任意の陰イオンでありうるが、好ましい例としては NO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 OH^- 、 Cl^- 、 I^- 、 Br^- 、 F^- が挙げられ、より好ましくは NO_3^- 及び／又は CO_3^{2-} である。したがって、上記一般式は、 M^{2+} が Ni^{2+}

を含み、 M^{3+} が Fe^{3+} を含み、 A^{n-} が NO_3^- 及び/又は CO_3^{2-} を含むのが好ましい。 n は1以上の整数であるが、好ましくは1～3である。 x は0.1～0.4であるが、好ましくは0.2～0.35である。 m は任意の実数である。より具体的には、 m は0以上、典型的には0を超える又は1以上の実数ないし整数である。

[0021] 水酸化物イオン伝導材料は、親水性繊維と、親水性繊維の表面に互いに連なって担持される複数の水酸化物イオン伝導性粒子とを含む水酸化物イオン伝導複合材料であってもよい。この「互いに連なって担持される複数の水酸化物イオン伝導性粒子」は、親水性繊維の表面に担持される水酸化物イオン伝導性粒子において、隣り合う水酸化物イオン伝導性粒子と少なくとも1か所以上接するものとして特定されうる。親水性繊維は、その表面に水酸基（OH基）が配位している又は配位しうるものであれば、特に限定されない。このような親水性繊維の表面には、共沈法等により、親水性繊維の表面に水酸化物イオン伝導性粒子（例えばLDH板状粒子）を互いに連なるように（例えばLDH板状粒子の面が互いに並行するように）合成及び担持させることができる。すなわち、親水性繊維を用いることで、水酸化物イオン伝導性粒子（例えばLDH板状粒子）を連続体（すなわち平面方向に連続的に互いに連なった粒子の集合体）とすることが可能となる。これは、親水性繊維の表面に配位する水酸基（OH基）が、共沈法等においてNaOH等の強塩基の作用により、水素イオンが引き抜かれた形（O⁻基）に変わり、LDHの構成元素を含む原料水溶液中の金属イオンと静電的に引き合うことで、当該表面にLDH板状粒子が析出するためと推測される。親水性繊維の好ましい例としては、セルロースナノファイバー、キチンナノファイバー、キトサンナノファイバー（CNF）、及びそれらの組合せが挙げられ、より好ましくはセルロースナノファイバー（CNF）である。親水性繊維の長さは、特に限定されないが、好ましくは0.1～100 μ mであり、より好ましくは0.1～50 μ m、さらに好ましくは0.2～50 μ m、特に好ましくは5～50 μ m、最も好ましくは10～50 μ mである。すなわち、親水性繊維は

、入手する原料のサイズに応じて、繊維長が短いもの（例えば数100nm）から繊維長が長いもの（例えば数10μm）まで使用可能であるが、繊維長が長いものの方が好ましい。これは、繊維長が長い方が水酸化物イオン伝導距離が長くなり、充電用空気極層12中での充放電反応に必要となる水酸化物イオン伝導パスが途切れることなく、充電用空気極層12中に水酸化物イオンが十分に行き渡ると考えられるためである。水酸化物イオン伝導性粒子は、水酸化物イオン伝導性を有する粒子であれば特に限定されないが、上述のとおり、層状複水酸化物（LDH）で構成されるのが好ましい。この場合、水酸化物イオン伝導性粒子はLDH板状粒子でありうる。水酸化物イオン伝導性粒子を構成するLDHは、Ni、Fe、Mg、Al及びTiからなる群から選択される少なくとも2種の元素を構成要素として含むのが好ましく、これら少なくとも2種の元素がMg及びAlを含むのがより好ましい。少なくともMg及びAlの2元素を含むことにより、より優れたアニオン電導性（例えば水酸化物イオン伝導性）を実現することができる。この場合、Mg-Al-LDHのエネルギー分散型X線分光法（EDX）により決定されるAl/Mgの原子比は0.30~0.55であるのが好ましく、より好ましくは0.40~0.55である。この範囲内の原子比のMg-Al-LDHを金属空気電池の空気極の水酸化物イオン伝導材料として用いた場合に、水酸化物イオン伝導度を特に効果的に向上させることができ、その結果、充放電反応の反応速度の更なる増加及びそれによる充放電過電圧の更なる低下を実現できる。LDHは、層間のアニオンが水酸化物イオンであるのが好ましい。すなわち、LDHは、 $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2] [An^{-x/n} \cdot zH_2O]$ （ M^{2+} は Mg^{2+} を含み、 M^{3+} は Al^{3+} を含み、 $An^{-x/n}$ は OH^- であり、 $0.2 \leq x \leq 0.4$ 、 z は0を超える任意の実数である）の一般式で表されるものが好ましい。LDHは共沈法により合成することができる。例えば、LDHの構成元素を含む原料水溶液を、pH9.5~12の条件下、炭酸イオン及びセルロースナノファイバー（CNF）等の繊維材料を含む水溶液中に滴下して、水熱処理を行えばよい。pH調整には、例えばNaOH

水溶液を用いればよい。得られる反応物は、必要に応じて攪拌、加熱、加圧等の熟成処理を施すことで、結晶サイズ、結晶度及び／又は配向性を制御可能である。

[0022] 充電用空気極層 1 2 及び／又は放電用空気極層 1 4 に水酸化物イオン伝導材料が含まれる場合、その含有量は、充電用空気極層 1 2 内にイオン伝導パスが形成できる量が好ましい。

[0023] 充電用空気極層 1 2 又は放電用空気極層 1 4 の製造は、空気極触媒、バインダー、及び所望により導電性材料及び／又は水酸化物イオン伝導材料を含むペーストを作製し、それを LDH セパレータ等の水酸化物イオン伝導セパレータの表面に塗布することにより作製することができる。ペーストの作製は、空気極触媒、並びに所望により導電性材料及び／又は水酸化物イオン伝導材料を含む混合物に、有機高分子（バインダー樹脂）及び有機溶媒を適宜加えて、3本ロールミルやジェットミル等の公知の混練機を用いて行えばよい。有機溶媒の好ましい例としては、ブチルカルビトール、テルピネオール等のアルコール、及び酢酸ブチル等の酢酸エステル系溶媒が挙げられる。また、ペーストの水酸化物イオン伝導セパレータへの櫛歯状の塗布は印刷により行うことができる。この印刷は公知の各種印刷法により行うことができるが、スクリーン印刷法により行うのが好ましい。あるいは、空気極触媒、バインダー、及び所望により導電性材料及び／又は水酸化物イオン伝導材料を含む粘土状の混合物を作製し、ロールプレス等で圧延し、得られた圧延シートを乾燥した後、レーザー加工機等で櫛歯状に加工してもよい。

[0024] 充電用空気極層 1 2 及び放電用空気極層 1 4 はいずれも櫛歯状に設けられる。具体的には、充電用空気極層 1 2 及び放電用空気極層 1 4 の各々が、バスバー空気極 1 2 a, 1 4 a と、バスバー空気極 1 2 a, 1 4 a から櫛歯状に延出する複数の空気極指 1 2 b, 1 4 b とを有する。そして、複数の空気極指 1 2 b, 1 4 b が同一平面内で互いに離間し且つ噛み合うように設けられる。したがって、空気極指 1 2 b, 1 4 b の延出方向に垂直な方向において、充電用空気極層 1 2 の空気極指 1 2 b と放電用空気極層 1 4 の空気極指

14bが交互になるように複数の空気極指12b, 14bが配置されている。

[0025] 充電用空気極層12又は放電用空気極層14の空気極指12b, 14bの各々の幅Wは、充放電が可能であるかぎり特に限定されないが、複合空気極層16（すなわち充電用空気極層12及び放電用空気極層14）と対向して設けられる金属負極層18において、充電時に生成する亜鉛及び放電時に生成する酸化亜鉛の櫛歯形状の偏析が少ない方が望ましい。かかる観点から、空気極指12b, 14bの各々の幅Wは8mm以下が好ましく、より好ましくは0.05~5mm、さらに好ましくは0.1~4mmである。通常、金属負極層18は充電用空気極層12と対向する負極部分で充電反応が起こり、放電用空気極層14と対向する負極部分で放電反応が起こる。しかし、空気極指12b, 14bの幅Wを上述したような好適な幅とすることで、各空気極指12b, 14bと対向する負極部分から離れた負極部分にある負極活物質を使用して充放電反応を継続させることができる。

[0026] 充電用空気極層12又は放電用空気極層14の空気極指12b, 14bは、互いに離間し且つ噛み合うように配置されていれば、それらの離間距離Dは特に限定されないが、金属負極層18において、充電時に生成する亜鉛及び放電時に生成する酸化亜鉛の櫛歯形状の偏析が少ない方が望ましい。かかる観点から、隣り合う空気極指12b, 14b間の離間距離D（すなわち充電用空気極指12bの側端から放電用空気極指14bの側端までの距離）は4mm以下が好ましく、より好ましくは0.05~3mm、さらに好ましくは0.1m~2mmである。このような好適な離間距離Dで空気極指12b, 14bを配置することで、各空気極指12b, 14bと対向する負極部分から離れた負極部分にある負極活物質を使用して充放電反応を継続させることができる。

[0027] 複合空気極層16は、同一平面内の充電用空気極層12及び放電用空気極層14で構成される組合せを指す。充電用空気極層12及び放電用空気極層14はいずれも櫛歯状であり、同一平面内で互いに離間し且つ噛み合うよう

に設けられるため、互いに接していない。このため複合空気極層 16 は 1 つの連続した層ではなく、互いに離間した 1 対の充電用空気極層 12 及び放電用空気極層 14 の組合せといえる。

[0028] 金属負極層 18 は、複合空気極層 16 と対向して設けられる。金属負極層 18 は、金属空気二次電池の種類に応じて公知の組成の金属負極を適宜選択すればよい。例えば、亜鉛空気二次電池の場合、金属負極層 18 は、亜鉛、酸化亜鉛、亜鉛合金及び亜鉛化合物からなる群から選択される少なくとも 1 種を含む。すなわち、亜鉛は、負極に適した電気化学的活性を有するものであれば、亜鉛金属、亜鉛化合物及び亜鉛合金のいずれの形態で含まれていてもよい。負極材料の好ましい例としては、酸化亜鉛、亜鉛金属、亜鉛酸カルシウム等が挙げられるが、亜鉛金属及び酸化亜鉛の混合物がより好ましい。金属負極層 18 は粘土状やゲル状に構成してもよいし、電解液と混合して負極合材としてもよい。例えば、負極活物質に電解液及び増粘剤を添加することにより容易にゲル化した負極を得ることができる。

[0029] 電解液（図示せず）は、金属負極層 18 に含浸される。また、セパレータ 20 が液透過性のセパレータである場合（すなわち液不透過性の水酸化物イオン伝導セパレータではない場合）は、セパレータ 20 及び複合空気極層 16 も電解液で含浸される。電解液としては、亜鉛空気二次電池等の金属空気二次電池に一般的に使用される各種の水系の電解液、特にアルカリ電解液が使用可能である。そのような電解液の例としては、水酸化カリウム水溶液、水酸化ナトリウム水溶液等のアルカリ金属水酸化物水溶液、塩化亜鉛や過塩素酸亜鉛を含む水溶液等が挙げられる。中でも、アルカリ金属水酸化物水溶液、特に水酸化カリウム水溶液が好ましく、より好ましくは 6~9 mol/L の濃度の水酸化カリウム水溶液である。亜鉛合金の自己溶解を抑制するために、電解液中に酸化亜鉛、水酸化亜鉛等の亜鉛化合物を溶解させてもよい。例えば、電解液に酸化亜鉛を飽和状態になるまで溶解させてもよい。

[0030] セパレータ 20 は、複合空気極層 16 と接するように複合空気極層 16 と金属負極層 18 との間に介在して、複合空気極層 16 を金属負極層 18 と水

酸化物イオン伝導可能に隔離する。セパレータ20は、複合空気極層16と金属負極層18との電氣的接触を避けることができ、かつ、複合空気極層16と金属負極層18との間で水酸化物イオンの行き来を可能とするものであれば、特に限定されず、微多孔膜セパレータ、不織布セパレータ、セルロースセパレータ、後述する水酸化物イオン伝導セパレータ等の様々なセパレータを使用可能である。

[0031] 好ましいセパレータ20は、水酸化物イオン伝導セパレータである。水酸化物イオン伝導セパレータは、水酸化物イオン伝導固体電解質を含み、専ら水酸化物イオン伝導性を利用して水酸化物イオンを選択的に通すセパレータとして定義される。好ましい水酸化物イオン伝導固体電解質は、層状複水酸化物(LDH)及び/又はLDH様化合物である。したがって、水酸化物イオン伝導セパレータはLDHセパレータであるのが好ましい。本明細書において「LDHセパレータ」は、LDH及び/又はLDH様化合物を含むセパレータであって、専らLDH及び/又はLDH様化合物の水酸化物イオン伝導性を利用して水酸化物イオンを選択的に通すものとして定義される。本明細書において「LDH様化合物」は、LDHとは呼べないかもしれないが水酸化物イオン伝導性を有する層状結晶構造の水酸化物及び/又は酸化物であり、LDHの均等物といえるものである。もっとも、広義の定義として、「LDH」はLDHのみならずLDH様化合物を包含するものとして解釈することも可能である。LDHセパレータは多孔質基材と複合化されているのが好ましい。したがって、LDHセパレータは、多孔質基材を更に含み、LDH及び/又はLDH様化合物が多孔質基材の孔に充填された形態で多孔質基材と複合化されているのが好ましい。すなわち、好ましいLDHセパレータは、水酸化物イオン伝導性及びガス不透過性を呈するように(それ故水酸化物イオン伝導性を呈するLDHセパレータとして機能するように)LDH及び/又はLDH様化合物が多孔質基材の孔を塞いでいる。多孔質基材は高分子材料製であるのが好ましく、LDH及び/又はLDH様化合物は高分子材料製多孔質基材の厚さ方向の全域にわたって組み込まれているのが特に好ま

しい。例えば、特許文献1～10に開示されるような公知のLDHセパレータが使用可能である。LDHセパレータの厚さは、5～100 μm が好ましく、より好ましくは5～80 μm 、さらに好ましくは5～60 μm 、特に好ましくは5～40 μm である。

[0032] セパレータ20が水酸化物イオン伝導セパレータ（例えばLDHセパレータ）である場合、充電用空気極層12が水酸化物イオン伝導材料を含み、かつ、放電用空気極層14が水酸化物イオン伝導材料を含むのが好ましい。空気極層12、14に使用可能な水酸化物イオン伝導材料については前述したとおりである。すなわち、水酸化物イオン伝導セパレータ（例えばLDHセパレータ）は電解液を通さないほどの緻密な構造を有するため、水酸化物イオン伝導セパレータによって電解液の複合空気極層16への侵入が阻止され、複合空気極層16内には電解液が存在しないことになる。つまり、複合空気極層16内では電解液を水酸化物イオン伝導媒体として用いることができなくなる。このため、充電用空気極層12及び放電用空気極層14に水酸化物イオン伝導材料を含有させることで水酸化物イオン伝導経路を確保することができる。

[0033] また、セパレータ20が水酸化物イオン伝導セパレータ（例えばLDHセパレータ）である場合、セパレータ20は、図2～4に示されるように金属負極層18の両面のみならず端面（但し上端面を除く）を覆うように設けられるのが好ましい。すなわち、水酸化物イオン伝導セパレータ（例えばLDHセパレータ）で金属負極層18の全体を覆う又は包み込むのが亜鉛デンドライトに起因する短絡をより効果的に抑制できる点で好ましい。

[0034] 図1～4に示されるように、1対の複合空気極層16で金属負極層18が挟持される構成であるのが、金属空気二次電池10の両面に複合空気極層16を配置してスペースを有効活用できるので好ましい。すなわち、本発明の好ましい態様によれば、金属空気二次電池10は、互いに離間して対向する1対の複合空気極層16を含み、セパレータ20が、1対の複合空気極層16の各々と金属負極層18との間に介在しており、金属負極層18がセパレ

一タ20を介して1対の複合空気極層16で挟持されている。もっとも、本発明の金属空気二次電池10はこの態様に限らず、後述する図6～9に示されるように、金属負極層18の片面にのみ複合空気極層16が設けられる構成であってもよい。

[0035] 好ましくは、充電用空気極層12の外側には充電用空気極集電体22が、充電用空気極層12の端部から（例えば上方又は側方に）延出するように設けられる一方、放電用空気極層14の外側には、放電用空気極層14の端部から（例えば上方又は側方に）延出する放電用空気極集電体24が設けられる。空気極集電体22、24は、空気極層12、14の櫛歯状の部分にも同じく櫛歯状に配設されるのが好ましい。空気極集電体22、24には一般的な導電性を有する多孔材を使用することができ、好ましくは金属製である。空気極集電体22、24を構成する金属の好ましい例としては、ステンレス、チタン、ニッケル、真鍮、銅等が挙げられる。金属製である場合の空気極集電体22、24の形態は導電性及び通気性を確保できれば特に限定されないが、好ましい例としては、多孔性金属、金属メッシュ、及び凹凸形状の金属板が挙げられる。多孔性金属の例としては、発泡金属、焼結多孔質金属等の開気孔を有する金属製品が挙げられる。金属メッシュの例としては、金属メッシュの積層品、又は積層形態の金属メッシュが挙げられる。凹凸形状の金属板として、パンチングメタル等の多孔性金属板を波状加工したものを用いてもよい。

[0036] 好ましくは、金属負極層18を支持し、かつ、金属負極層18の端部から（例えば上方又は側方に）延出する、負極集電体26が設けられる。負極集電体の好ましい例としては、ステンレス鋼、銅（例えば銅パンチングメタル）、ニッケル等の金属板若しくは金属メッシュ、カーボンペーパー、及び酸化物導電体等が挙げられる。例えば、銅パンチングメタル上に、酸化亜鉛粉末及び／又は亜鉛粉末、並びに所望によりバインダー（例えばポリテトラフルオロエチレン粒子）を含んでなる混合物を塗布して金属負極層18／負極集電体26からなる負極板を好ましく作製することができる。その際、乾燥

後の負極板（すなわち金属負極層 18 / 負極集電体 26）にプレス処理を施して、電極活物質の脱落防止や電極密度の向上を図ることも好ましい。

[0037] 所望により、充電用空気極層 12 と充電用空気極集電体 22 との間には充電用ガス拡散電極 28 が設けられる一方、放電用空気極層 14 と放電用空気極集電体 24 との間には放電用ガス拡散電極 30 が設けられてもよい。ガス拡散電極 28, 30 は、空気極層 12, 14 の櫛歯状の部分にも同じく櫛歯状に配設されるのが好ましい。ガス拡散電極 28, 30 は、マイクロポーラス層（MPL）とガス拡散用基材とを備え、空気極層 12, 14 の一面側に、マイクロポーラス層（MPL）が空気極層 12, 14 と接するように形成されるのが好ましい。ガス拡散基材は、電子伝導性を有し酸素を電極全体に拡散できる多孔質材であれば特に限定されないが、カーボンペーパーや多孔質金属体が望ましい。ガス拡散基材の厚さはガスの拡散性を確保しつつ、エネルギー密度を下げる観点から $0.4 \mu\text{m}$ 以下が好ましく、より好ましくは $0.1 \sim 0.3 \mu\text{m}$ である。また、ガス拡散基材の気孔率はガスの透過量の観点から 70% 以上が好ましく、より好ましくは 70~90%、特に好ましくは 75~85% である。上記気孔率であると、優れたガス拡散性を確保し、かつ、反応領域を広く確保することができる。また、気孔の空間が多いため、生成した水で目詰まりが生じにくくなる。気孔率の測定は、水銀圧入法により行うことができる。マイクロポーラス層は、電子伝導性を有し、空気極反応で生成した水がガス拡散基材に侵入しない程度の撥水性を持てば特に限定されないが、炭素材料とポリテトラフルオロエチレン（PTFE）を含むのが好ましい。

[0038] 上述したように、空気極層 12, 14 は櫛歯状の部分を含み、当該櫛歯状の部分にはガス拡散電極 28, 30 及び / 又は空気極集電体 22, 24 が同じく櫛歯状に配置されるのが好ましい。このような複雑な構造を容易に実現するために、金属空気二次電池 10 は、櫛歯状の空気極層 12, 14、櫛歯状のガス拡散電極 28, 30、及び / 又は櫛歯状の空気極集電体 22, 24 を収容可能な櫛歯状の開口部 32a を有する保持部材 32 を有するのが好ま

しい。すなわち、このような保持部材 32 を用いることで、櫛歯状の開口部 32a に、櫛歯状の空気極層 12, 14、櫛歯状のガス拡散電極 28, 30、及び／又は櫛歯状の空気極集電体 22, 24 を嵌め込むことで、金属空気二次電池 10 を簡便に組み立てることができる。また、組み立てられた金属空気二次電池 10 における各部材を保持部材 32 で確実に固定することができる。保持部材 32 の材質は絶縁部材であれば特に限定されないが、好ましくはゴムシート等の絶縁性を有する弾性部材である。ゴムシート等の弾性部材製の保持部材 32 を用いた場合、複合空気極層 16、セパレータ 20 及び金属負極層 18 を互いに密着させるように金属空気二次電池 10 の各構成要素に圧力を掛けることができ、それにより電池抵抗を下げ、金属空気二次電池 10 の性能を向上しやすいという利点がある。加えて、保持部材 32 に嵌め込まれた櫛歯状の空気極層 12, 14、櫛歯状のガス拡散電極 28, 30、及び／又は櫛歯状の空気極集電体 22, 24 はゴムシート等の部材の弾性により、好適な電子伝導のコンタクトは維持しつつ、ガス拡散可能な形状を（その形状が過度に潰れることなく）維持できる利点もある。

[0039] 本発明による金属空気二次電池は、金属負極を用いる空気二次電池であればその種類は特に限定されないが、金属負極として亜鉛極を用いた亜鉛空気二次電池が特に好ましい。また、金属負極としてリチウム極を用いたリチウム空気二次電池としてもよい。

実施例

[0040] 本発明を以下の例によってさらに具体的に説明する。ただし、本発明は以下の例に限定されるものではない。

[0041] 例 1：不織布セパレータを使用した例

セパレータ 20 として不織布セパレータを用いた図 6～9 に示される構成の金属空気二次電池 10 を以下のとおり作製して評価を行った。

[0042] (1) 充電用櫛歯状積層体の作製

カーボン粉末（東海カーボン株式会社製、トーカブラック # 3855）50 体積%、及び LDH 粉末（共沈法により作製された Ni-Fe-LDH 粉

末) 50体積%を乳鉢で混合して、調合粉を得た。調合粉100重量部に対し、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)分散水溶液(ダイキン工業株式会社製、固形分60%)を固形分換算で7重量部、及びプロピレングリコール58重量部を加えて混練した後、ロールプレスで圧延して厚さ0.15mmの充電用空気極層12を得た。得られた充電用空気極層12と充電用ガス拡散電極28(SIGRACET29BC)を重ね、一軸プレス機で圧着後、真空乾燥機にて80℃で14時間乾燥した。乾燥後、レーザー加工機で各空気極指12bの幅8mm、空気極指12b同士の離間距離16mmの櫛歯状に加工して、充電用空気極層12及び充電用ガス拡散電極28で構成される充電用櫛歯状積層体を得た。

[0043] (2) 放電用櫛歯状積層体の作製

白金担持カーボン粉末(株式会社東陽テクニカ製、EC-20-PTC)100重量部に対し、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)分散水溶液(ダイキン工業株式会社製、固形分60%)を固形分換算で7重量部、及びプロピレングリコールを58重量部加えて混練後、ロールプレスで圧延して厚さ0.15mmの放電用空気極層14を得た。得られた放電用空気極層14と放電用ガス拡散電極30(SIGRACET29BC)を重ね、一軸プレス機で圧着後、真空乾燥機にて80℃で14時間乾燥した。乾燥後、レーザー加工機で各空気極指14bの幅8mm、空気極指14b同士の離間距離16mmの櫛歯状に加工して、放電用空気極層14及び放電用ガス拡散電極30で構成される放電用櫛歯状積層体を得た。

[0044] (3) 負極構造体の作製

ZnO粉末(正同化学工業株式会社製、JIS規格1種グレード、平均粒径D50:0.2 μ m)100重量部に、金属Zn粉末(三井金属鉱業株式会社製、Bi及びInがドーブされたもの、Bi:1000重量ppm、In:1000重量ppm、平均粒径D50:100 μ m)50重量部を加え、さらにポリテトラフルオロエチレン(PTFE)分散水溶液(ダイキン工業株式会社製、固形分60%)を固形分換算で1.7重量部添加し、プロピ

レングリコールと共に混練した。得られた混練物をロールプレスにて圧延し、厚さ0.2 mmの負極活物質シートを得た。この負極活物質シートを、錫メッキが施された銅エキスパンドメタルの両面に配置して圧着後、真空乾燥機にて80℃で14時間乾燥した。乾燥後の負極シートを活物質が塗工された部分が2 cm角になるよう切り出し、銅エキスパンドメタルの端部に銅箔を溶接して、金属負極層18としての酸化亜鉛負極と負極集電体26としての銅エキスパンドメタル及び銅箔で構成される負極構造体を得た。

[0045] (4) 評価セルの組み立て

保持部材32として、図5に示されるように、充電用櫛歯状積層体と放電用櫛歯状積層体とを互いに離間し且つ噛み合うように収容可能な櫛歯状の2つの開口部32aを有するゴムシートを用意した。このゴムシートの開口部32aに、充電用櫛歯状積層体とそれに対応する櫛歯状部分を有する充電用空気極集電体22（ニッケルメッシュ）を嵌め込み、他方の開口部32aに放電用櫛歯状積層体及びそれに対応する櫛歯状部分を有する放電用空気極集電体24（ニッケルメッシュ）を嵌め込んだ。こうして得られた複合空気極層16において、空気極指12b、14bの各々の幅Wは8 mm、隣り合う空気極指12b、14b間の離間距離Dは4 mmであった。金属負極層18の片側にセパレータ20として不織布（日本バイリーン株式会社製、FT-7040P）を配置し、不織布の負極構造体と接しない側に充電用櫛歯状積層体と放電用櫛歯状積層体が嵌め込まれたゴムシートを配置した。こうして得られた積層体を、不織布の外周部に封止部材を密着可能に咬ませた状態で押さえ治具で挟み込み、ねじで堅く固定した。この押さえ治具は、酸素導入口を櫛歯状積層体側に、電解液を導入可能な注液口を負極構造体側に有するものである。こうして得られた組立品の注液口から、酸化亜鉛を飽和させた5.4 MのKOH水溶液を加えて、評価セルとした。

[0046] (5) 評価

電気化学測定装置（Bio-Logic Science Instruments社製、VMP3）を用いて評価セルの充放電特性を以下の条件で

測定した。結果は、図11に示されるとおりであった。

- ・空気極ガス：水蒸気飽和（25℃）酸素（流量200cc/min）
- ・充放電電流密度：4mA/cm²（酸化亜鉛負極の電極面積に対し）
- ・充放電時間：60分充電／60分放電
- ・サイクル数：20サイクル

[0047] 例2：水酸化物イオン伝導セパレータを使用した例

セパレータ20としてLDHセパレータを用いた図6～9に示される構成の金属空気二次電池10を以下のとおり作製して評価を行った。

[0048] (1) 複合空気極層／セパレータ接合体の作製

カーボン粉末（東海カーボン株式会社製、トーカブラック#3855）50体積%、及びLDH粉末（共沈法により作製されたNi-Fe-LDH粉末）50体積%を乳鉢で混合し、調合粉を得た。調合粉100重量部に対し、ブチラール樹脂7重量部及びブチルカルビトール80重量部を加え、3本ロール及び自転・公転ミキサー（株式会社シンキー製、ARE-310）で混練してペーストとした。このペーストをセパレータ20としてのLDHセパレータ（ポリエチレン微多孔膜の孔内及び表面にMg-Al-Ti-Y-LDH様化合物を水熱合成により析出させてロールプレスしたもの、厚さ：20μm）の表面に電極幅10mm、電極間距離20mmの櫛歯状となるようスクリーン印刷により塗布して充電用空気極層12を形成した。その後、充電用空気極層12上に、ペーストが乾かないうちに同じ櫛歯状の充電用ガス拡散電極28（SIGRACET29BC）を載せた。こうして、充電用空気極層12及び充電用ガス拡散電極28で構成される充電用櫛歯状積層体を得た。

[0049] 次に、白金担持カーボン粉末（株式会社東陽テクニカ製、EC-20-PTC）100重量部に対し、ブチラール樹脂7重量部及びブチルカルビトール80重量部を加え、3本ロール及び自転・公転ミキサー（株式会社シンキー社製、ARE-310）で混練してペーストとした。このペーストを、先に充電用空気極層12を形成したLDHセパレータ20の表面に電極幅10

mm、電極間距離20mmで、充電用空気極層12と互いに離間し且つ噛み合う櫛歯状となるようスクリーン印刷により塗布して放電用空気極層14を形成した。その後、放電用空気極層14上に、ペーストが乾かないうちに同じ櫛歯状の放電用ガス拡散電極30（SIGRACET29BC）を載せた。こうして得られた積層体に重しを載せて真空乾燥機にて80℃で30分乾燥させて、放電用空気極層14及び放電用ガス拡散電極30で構成される放電用櫛歯状積層体を形成した。こうして、セパレータ20上に櫛歯状の複合空気極層16及びガス拡散電極28, 30を備えた複合空気極層／セパレータ接合体を得た。

[0050] (2) 負極構造体の作製

例1と同様にして、金属負極層18としての酸化亜鉛負極と負極集電体26としての銅エキスパンドメタル及びCu箔で構成される負極構造体を作製した。

[0051] (3) 評価セルの組み立て

保持部材32として、図5に示されるように、充電用櫛歯状積層体と放電用櫛歯状積層体とを互いに離間し且つ噛み合うように収容可能な櫛歯状の2つの開口部32aを有するゴムシート（フッ素樹脂）を用意した。このゴムシートの2つの開口部32aに、対応する櫛歯状部分を有する充電用空気極集電体22及び放電用空気極集電体24（いずれもニッケルメッシュ）をそれぞれ嵌め込み、複合空気極層／セパレータ接合体の印刷面側に櫛歯状部分の位置が一致するように配置し、一軸プレスで圧着した。その後、複合空気極層／セパレータ接合体のLDHセパレータ側に負極構造体を積層した。こうして得られた積層体を、LDHセパレータの外周部に封止部材を密着可能に咬ませた状態で押さえ冶具で挟み込み、ねじで強く固定した。この押さえ冶具は、酸素導入口を櫛歯状積層体側に、電解液を導入可能な注液口を負極側に有するものである。こうして得られた組立品の注液口から、酸化亜鉛を飽和させた5.4MのKOH水溶液を加えて、評価セルとした。

[0052] (4) 評価

例1と同様にして、評価セルの充放電特性を測定した。結果は、図11に示されるとおりであった。

[0053] 例3 (比較)

セパレータ20としてLDHセパレータを用い、かつ、櫛歯状ではない平板状の充放電兼用空気極層17を用いた図10に示される構成の金属空気二次電池10を以下のとおり作製して評価を行った。

[0054] (1) 空気極層／セパレータ接合体の作製

白金担持カーボン粉末(株式会社東陽テクニカ製、EC-20-PTC)50体積%、LDH粉末(共沈法により作製されたNi-Fe-LDH粉末)50体積%を乳鉢で混合し、調合粉を得た。調合粉100重量部に対し、ブチラール樹脂7重量部及びブチルカルビトール80重量部を加え、3本ロール及び自転・公転ミキサー(株式会社シンキー製、ARE-310)で混練してペーストとした。このペーストをLDHセパレータ(ポリエチレン微多孔膜の孔内及び表面にMg-Al-Ti-Y-LDH様化合物を水熱合成により析出させてロールプレスしたもの、厚さ:20 μ m)の表面にスクリーン印刷により塗布して充放電兼用の空気極層17を形成した。その後、空気極層17上に、ペーストが乾かないうちにガス拡散電極31(SIGRACET29BC)を載せた。こうして得られた積層体に重しを載せて真空乾燥機にて80 $^{\circ}$ Cで30分乾燥して、セパレータ20上に櫛歯状ではない空気極層17及びガス拡散電極31を備えた空気極層／セパレータ接合体を得た。

[0055] (2) 負極構造体の作製

例1と同様にして、金属負極層18としての酸化亜鉛負極と負極集電体26としての銅エキスパンドメタル及びCu箔で構成される負極構造体を作製した。

[0056] (3) 評価セルの組み立て

図10に示されるように、負極構造体の片側に空気極層／セパレータ接合体を積層したこと、及び櫛歯状ではない空気極集電体25を用いたこと以外

は、例 1 と同じ手順で評価セルを組み立てた。

[0057] (4) 評価

例 1 と同様にして、評価セルの充放電特性を測定した。結果は、図 1 1 に示されるとおりであった。図 1 1 に示される結果から分かるように、例 1 及び 2 で作製した本発明による評価セルでは、例 3 (比較例) で作製した評価セルと比べて、触媒の酸化に伴う初期劣化を抑制することができ、高い放電電位を示した。また、高い放電電位を示したことは、過電圧の上昇を抑制できたことを意味するといえる。

請求の範囲

- [請求項1] 充電用空気極触媒、導電性材料、及びバインダーを含む、櫛歯状の充電用空気極層と、
- カーボン系触媒である放電用空気極触媒、及びバインダーを含み、前記櫛歯状の充電用空気極層と同一平面内で互いに離間し且つ噛み合うように設けられる、櫛歯状の放電用空気極層と、
- 前記同一平面内の前記充電用空気極層及び前記放電用空気極層で構成される複合空気極層と対向して設けられる、金属負極層と、
- 前記金属負極層に含浸される電解液と、
- 前記複合空気極層と接するように前記複合空気極層と前記金属負極層との間に介在して、前記複合空気極層を前記金属負極層と水酸化物イオン伝導可能に隔離する、セパレータと、
- を備えた、金属空気二次電池。
- [請求項2] 前記金属空気二次電池が、互いに離間して対向する1対の前記複合空気極層を含み、
- 前記セパレータが、前記1対の複合空気極層の各々と前記金属負極層との間に介在しており、
- 前記金属負極層が、前記セパレータを介して、前記1対の複合空気極層で挟持されている、請求項1に記載の金属空気二次電池。
- [請求項3] 前記充電用空気極触媒が、層状複水酸化物(LDH)である、請求項1又は2に記載の金属空気二次電池。
- [請求項4] 前記充電用空気極触媒としての前記LDHが、少なくともNi及びFeを構成元素として含む、請求項3に記載の金属空気二次電池。
- [請求項5] 前記充電用空気極触媒としての前記LDHが、少なくともNi、Fe、V及びCoを構成元素として含む、請求項3に記載の金属空気二次電池。
- [請求項6] 前記セパレータが、前記複合空気極層を前記金属負極層と水酸化物イオン伝導可能に隔離する、水酸化物イオン伝導セパレータであり、

前記充電用空気極層が水酸化物イオン伝導材料をさらに含み、かつ、前記放電用空気極層が水酸化物イオン伝導材料をさらに含む、請求項 1 又は 2 に記載の金属空気二次電池。

[請求項7] 前記水酸化物イオン伝導セパレータが、層状複水酸化物（LDH）セパレータである、請求項 6 に記載の金属空気二次電池。

[請求項8] 前記LDHセパレータが多孔質基材と複合化されている、請求項 7 に記載の金属空気二次電池。

[請求項9] 前記水酸化物イオン伝導セパレータによって前記電解液の前記複合空気極層への侵入が阻止され、それにより前記空気極層内には前記電解液が存在しない、請求項 6 に記載の金属空気二次電池。

[請求項10] 前記充電用空気極層の外側に設けられ、前記充電用空気極層の端部から延出する、充電用空気極集電体と、

前記放電用空気極層の外側に設けられ、前記放電用空気極層の端部から延出する、放電用空気極集電体と、

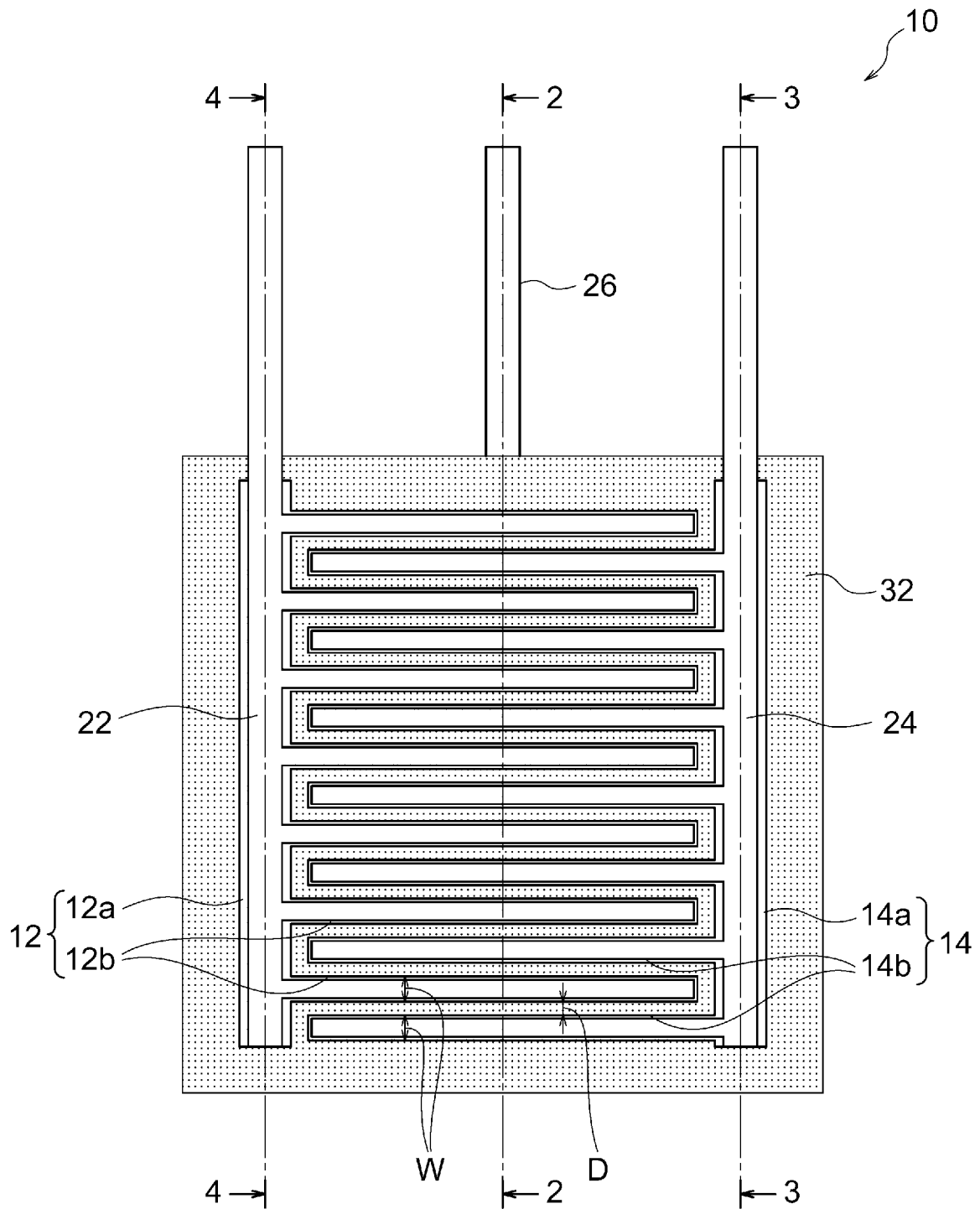
前記金属負極層を支持し、かつ、前記金属負極層の端部から延出する、負極集電体と、をさらに備える、請求項 1 又は 2 に記載の金属空気二次電池。

[請求項11] 前記充電用空気極層と前記充電用空気極集電体との間に設けられる充電用ガス拡散電極と、

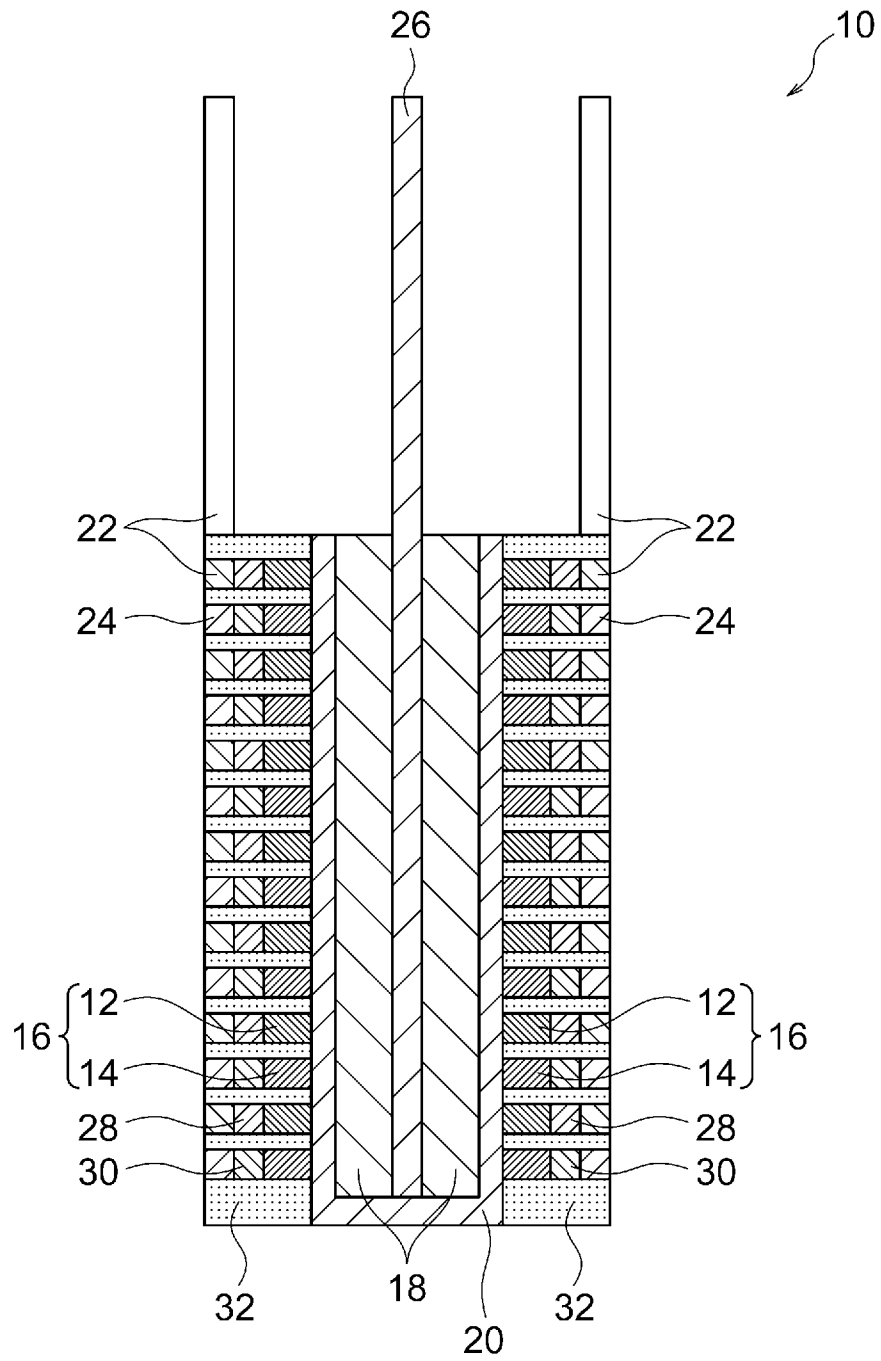
前記放電用空気極層と前記放電用空気極集電体との間に設けられる放電用ガス拡散電極と、

をさらに備える、請求項 10 に記載の金属空気二次電池。

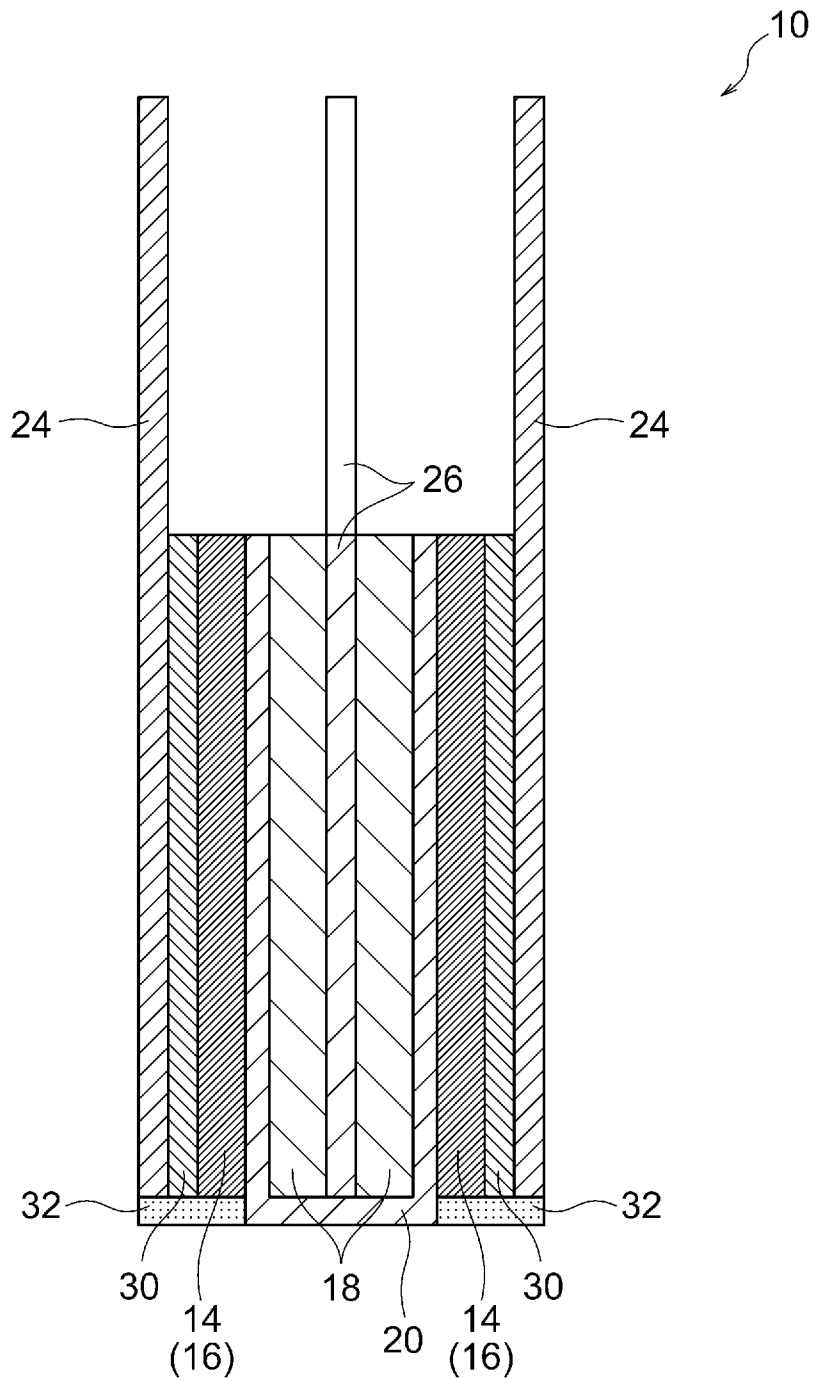
[図1]



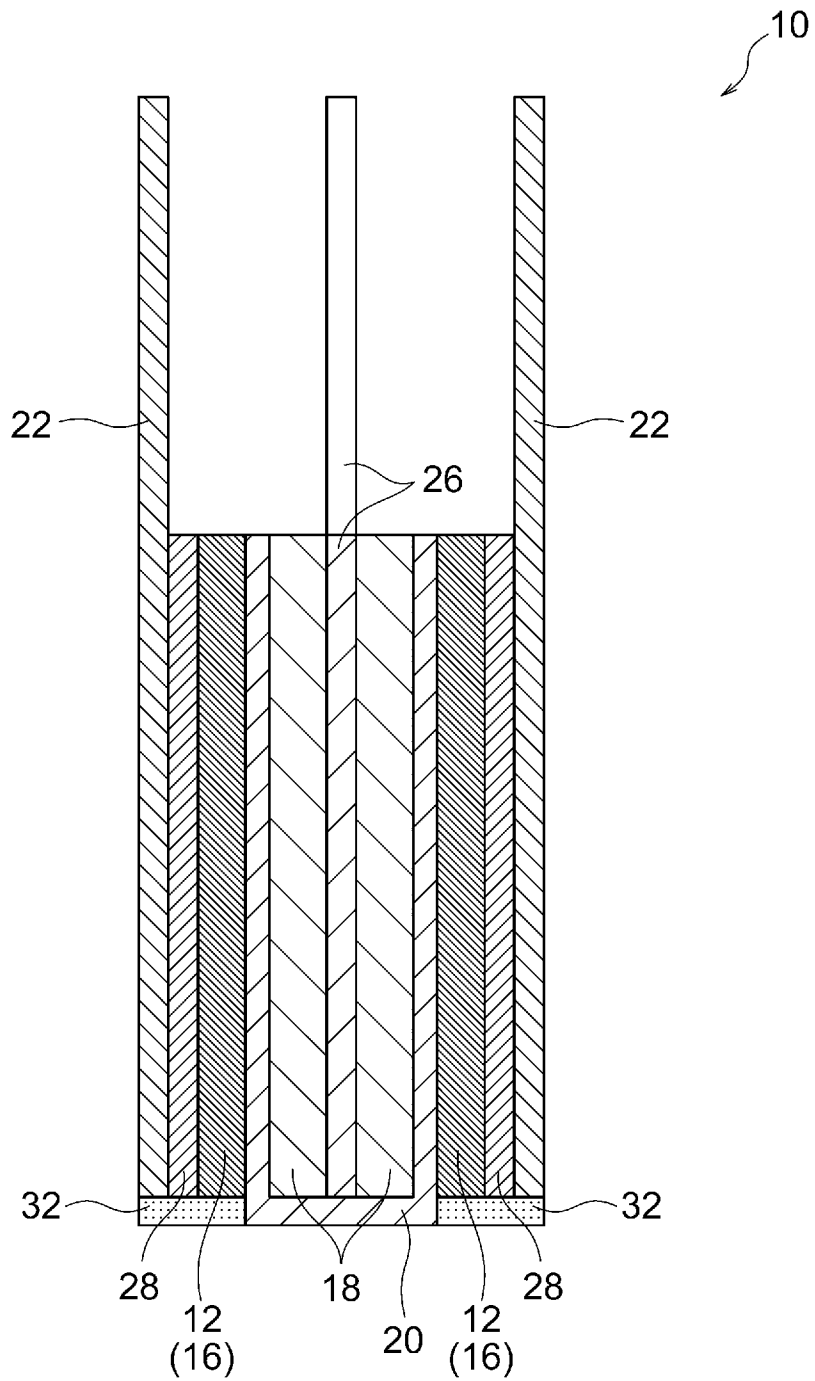
[図2]



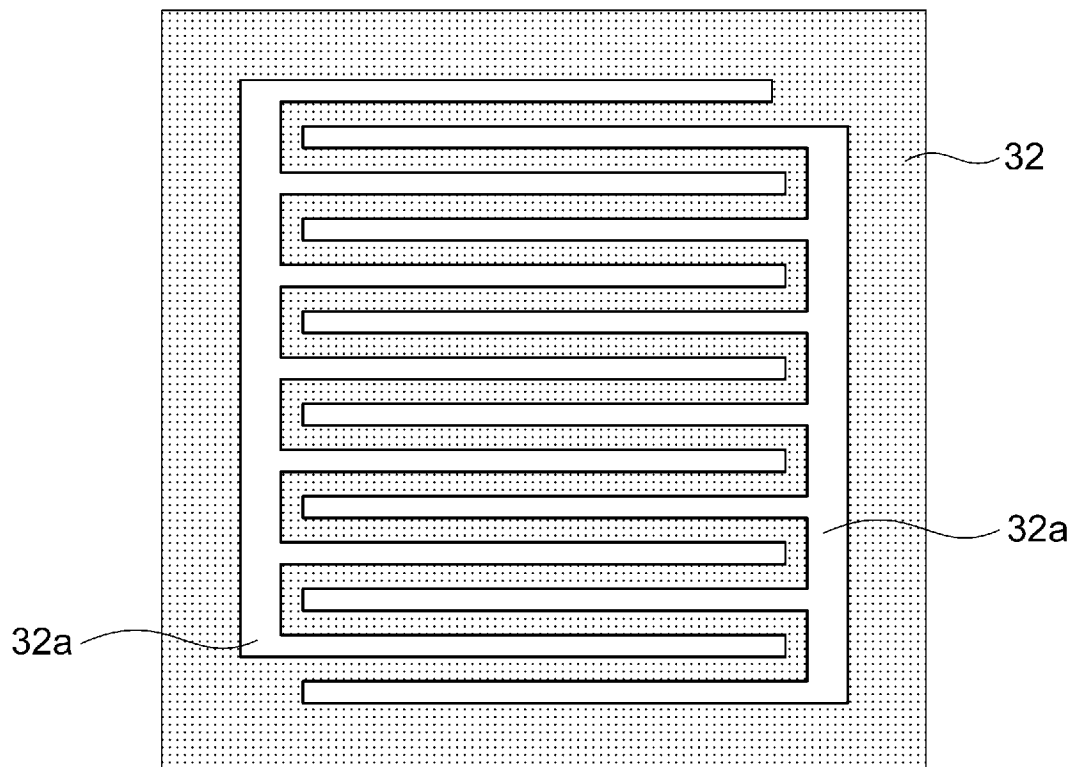
[図3]



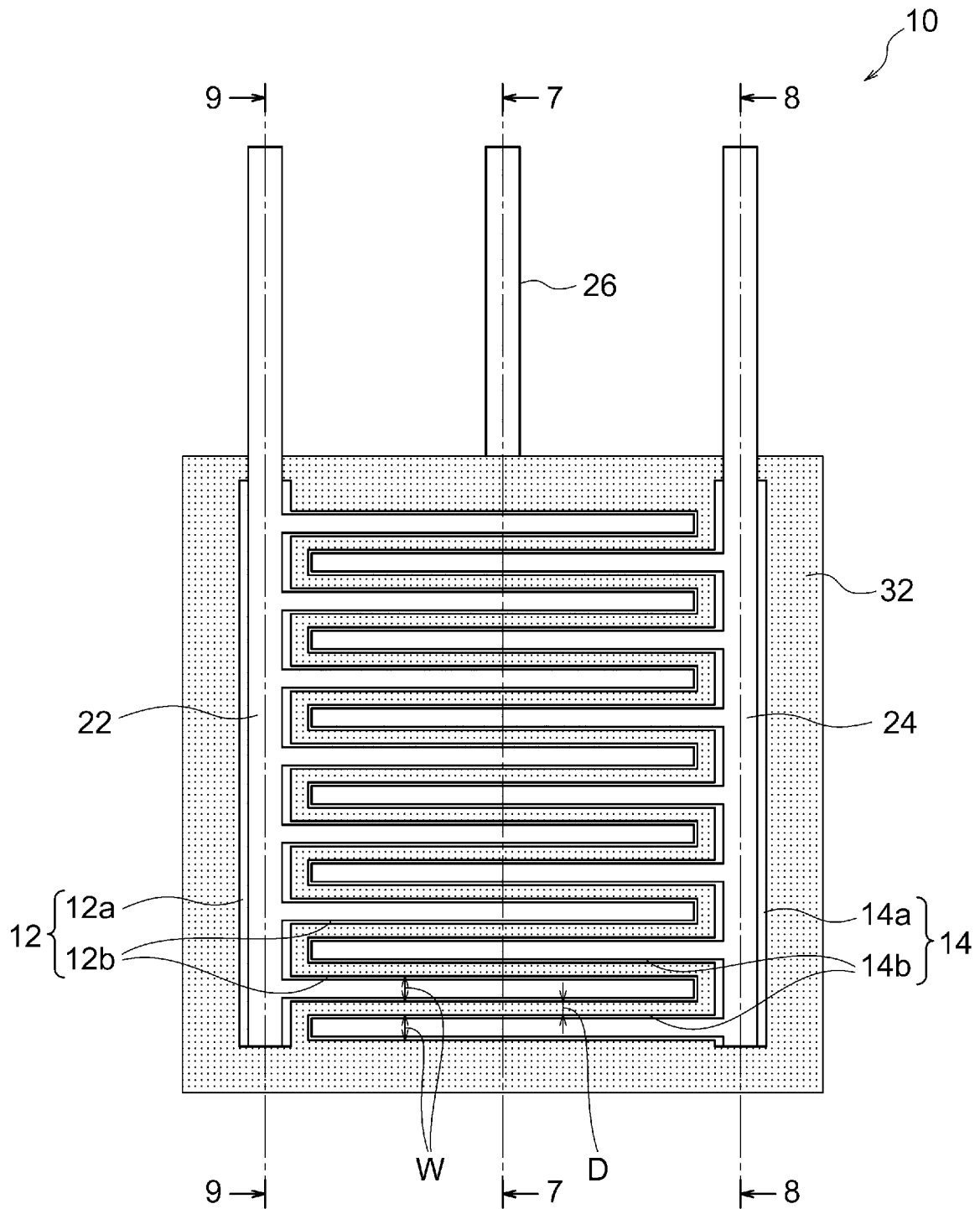
[図4]



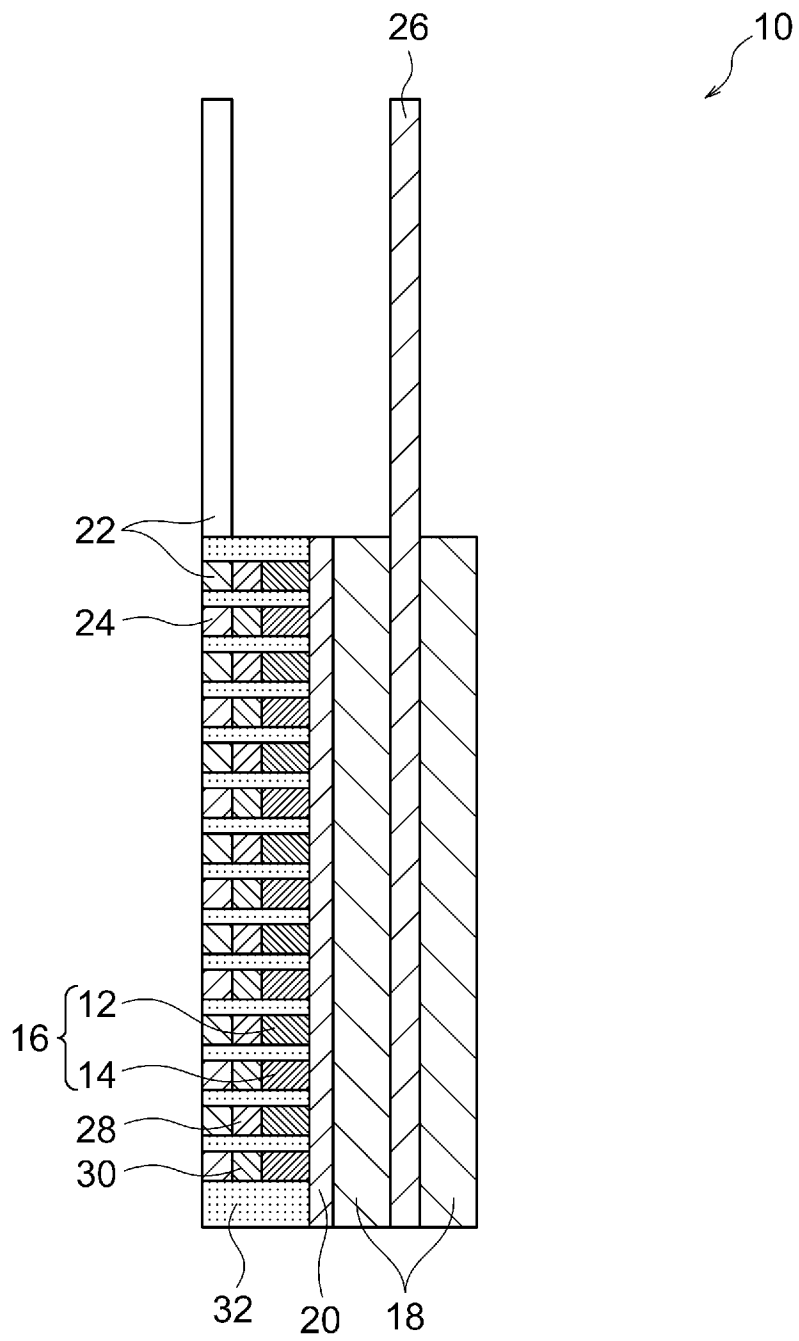
[図5]



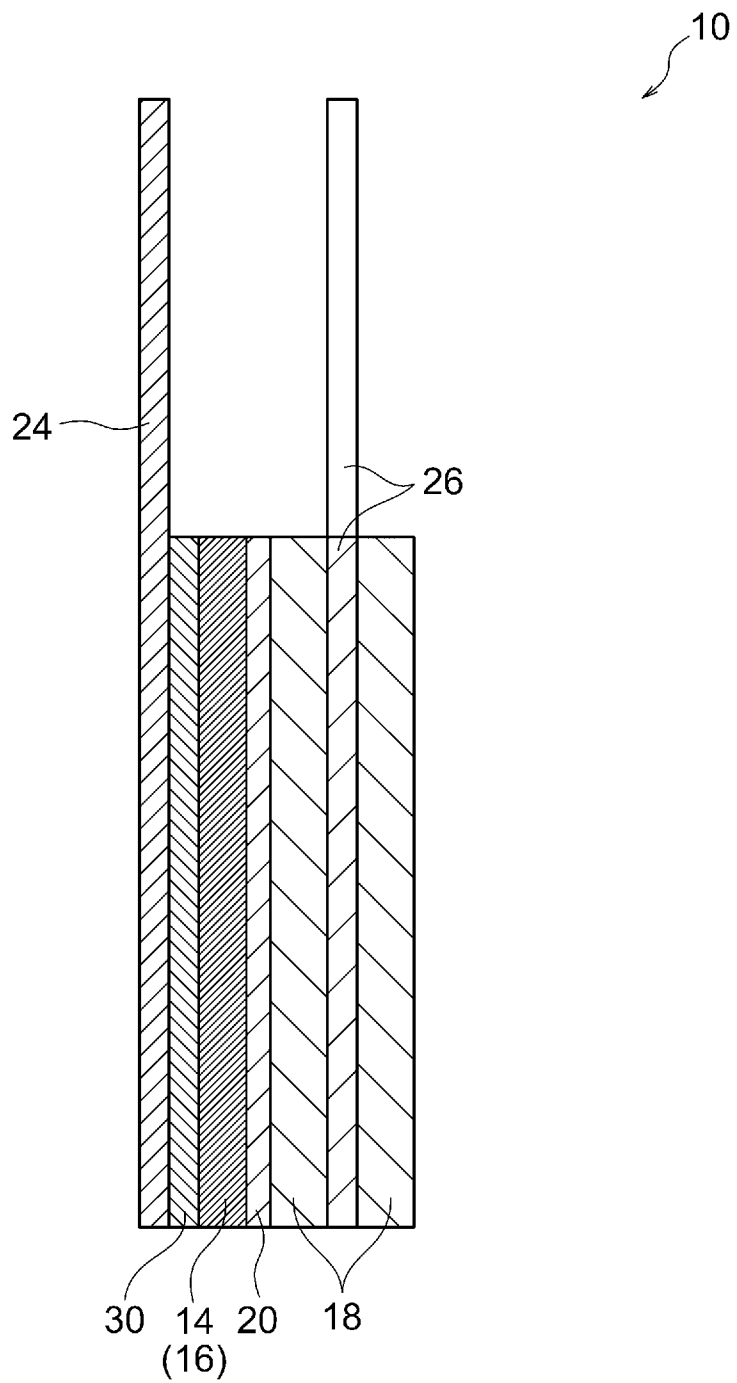
[図6]



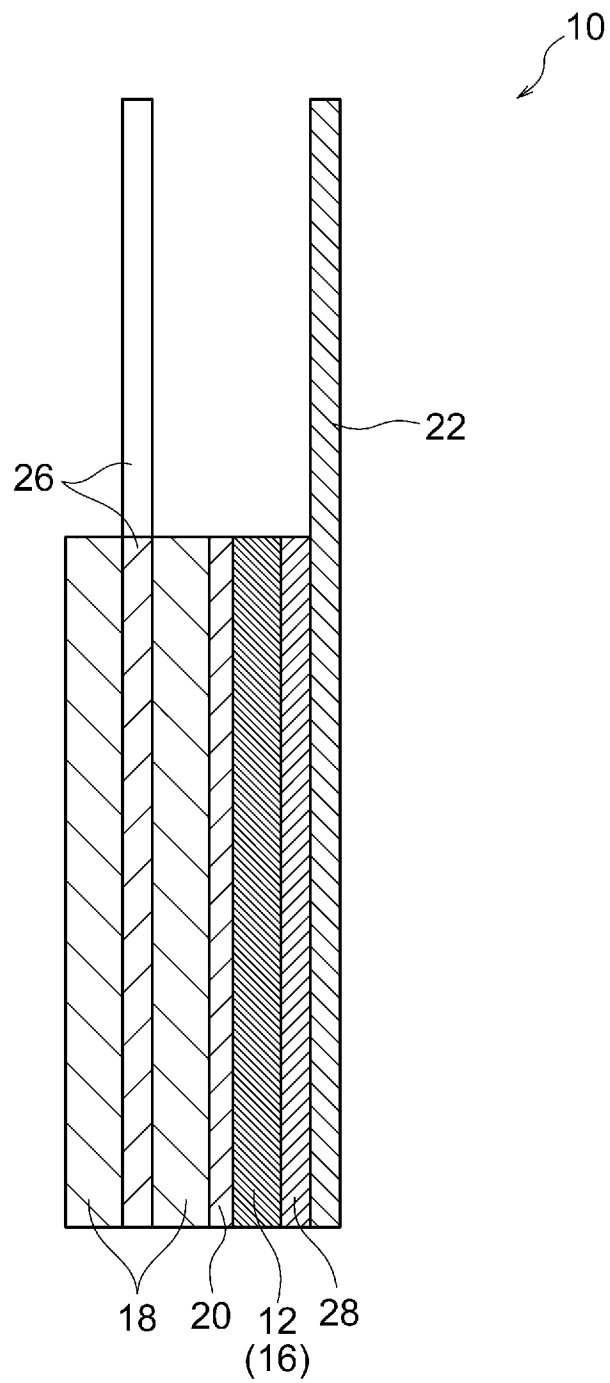
[図7]



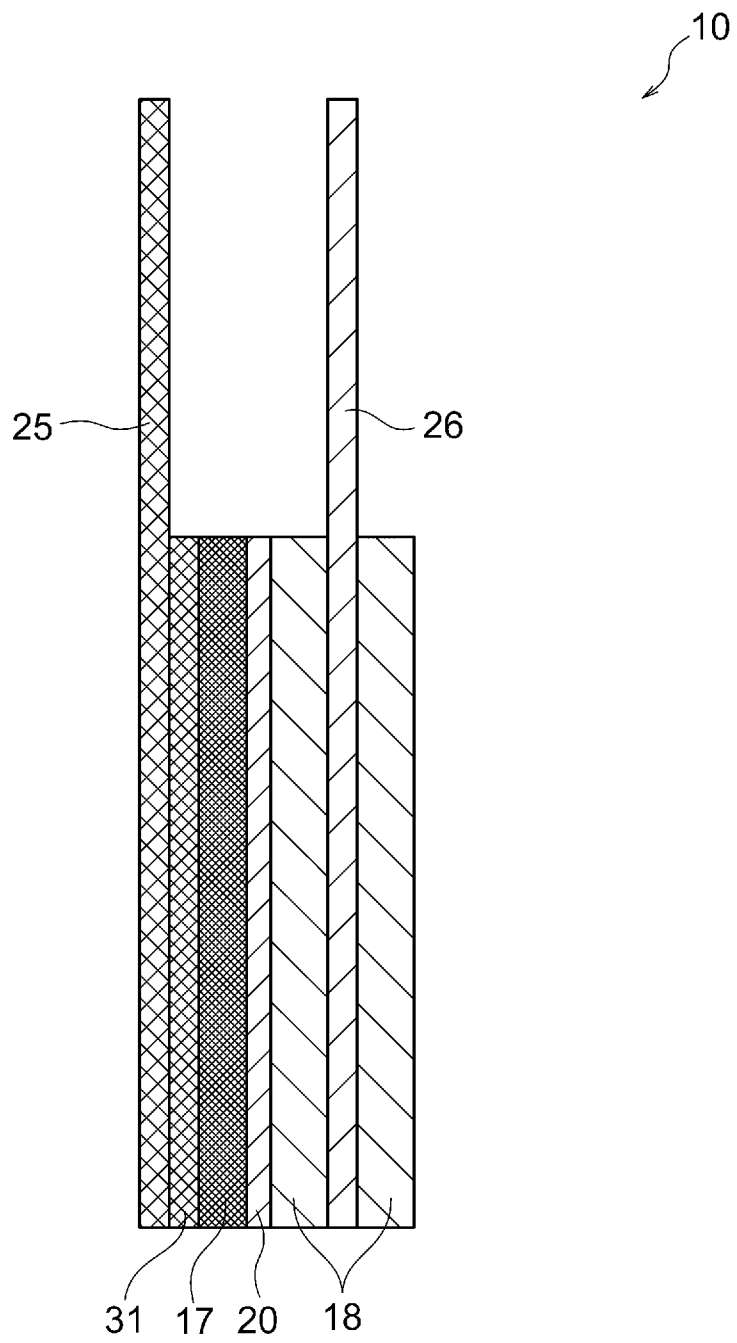
[図8]



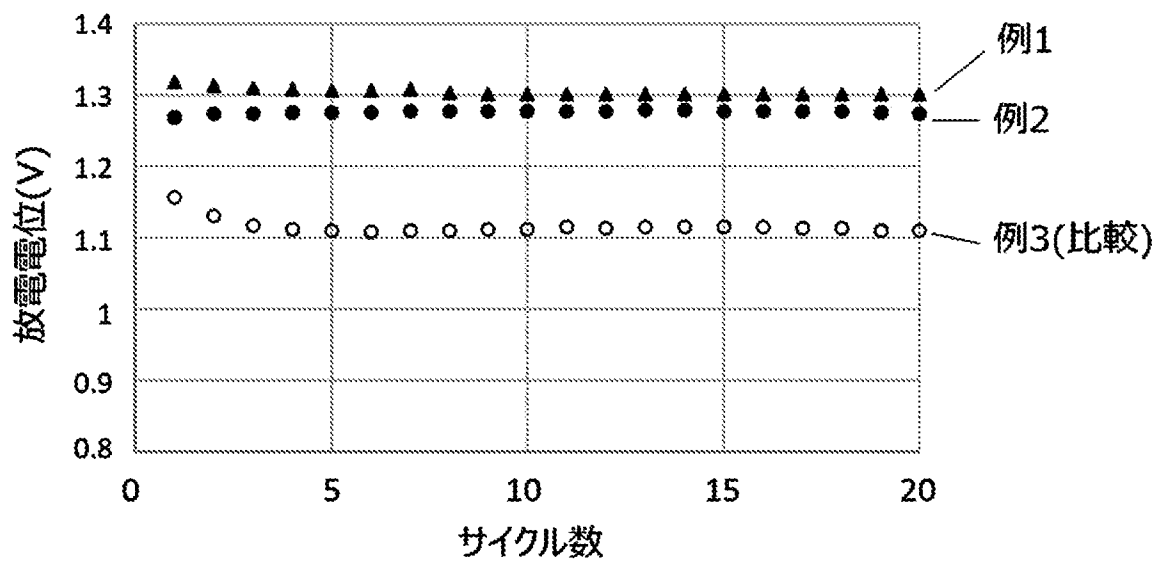
[図9]



[図10]



[図11]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/030060

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>H01M 12/08</i> (2006.01)i; <i>H01M 4/86</i> (2006.01)i; <i>H01M 4/90</i> (2006.01)i FI: H01M12/08 K; H01M4/90 X; H01M4/86 B		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M12/08; H01M4/86; H01M4/90		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2015-170400 A (SHARP KABUSHIKI KAISHA) 28 September 2015 (2015-09-28)	1-11
A	JP 2017-162773 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 14 September 2017 (2017-09-14)	1-11
A	JP 2017-224437 A (SHARP KABUSHIKI KAISHA) 21 December 2017 (2017-12-21)	1-11
A	WO 2022/209010 A1 (NGK INSULATORS LTD.) 06 October 2022 (2022-10-06)	1-11
A	JP 2016-28380 A (DENSO CORPORATION) 25 February 2016 (2016-02-25)	1-11
A	WO 2021/060119 A1 (NGK INSULATORS LTD.) 01 April 2021 (2021-04-01)	1-11
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "D" document cited by the applicant in the international application "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 05 November 2024		Date of mailing of the international search report 19 November 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2024/030060

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2015-170400	A	28 September 2015	(Family: none)	
JP	2017-162773	A	14 September 2017	(Family: none)	
JP	2017-224437	A	21 December 2017	(Family: none)	
WO	2022/209010	A1	06 October 2022	US 2023/0395944	A1
				DE 112021006974	T
				CN 116982198	A
JP	2016-28380	A	25 February 2016	(Family: none)	
WO	2021/060119	A1	01 April 2021	US 2022/0140439	A1
				DE 112020004526	T
				CN 114391198	A

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01M 12/08(2006.01)i; H01M 4/86(2006.01)i; H01M 4/90(2006.01)i FI: H01M12/08 K; H01M4/90 X; H01M4/86 B		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） H01M12/08; H01M4/86; H01M4/90 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2024年 日本国実用新案登録公報 1996-2024年 日本国登録実用新案公報 1994-2024年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2015-170400 A (シャープ株式会社) 28.09.2015 (2015-09-28)	1-11
A	JP 2017-162773 A (株式会社日本触媒) 14.09.2017 (2017-09-14)	1-11
A	JP 2017-224437 A (シャープ株式会社) 21.12.2017 (2017-12-21)	1-11
A	WO 2022/209010 A1 (日本碍子株式会社) 06.10.2022 (2022-10-06)	1-11
A	JP 2016-28380 A (株式会社デンソー) 25.02.2016 (2016-02-25)	1-11
A	WO 2021/060119 A1 (日本碍子株式会社) 01.04.2021 (2021-04-01)	1-11
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 05. 11. 2024	国際調査報告の発送日 19. 11. 2024	
名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 井原 純 4X 9354 電話番号 03-3581-1101 内線 3877	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/030060

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2015-170400 A	28.09.2015	(ファミリーなし)	
JP 2017-162773 A	14.09.2017	(ファミリーなし)	
JP 2017-224437 A	21.12.2017	(ファミリーなし)	
WO 2022/209010 A1	06.10.2022	US 2023/0395944 A1 DE 112021006974 T CN 116982198 A	
JP 2016-28380 A	25.02.2016	(ファミリーなし)	
WO 2021/060119 A1	01.04.2021	US 2022/0140439 A1 DE 112020004526 T CN 114391198 A	