

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5221626号
(P5221626)

(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 4/86 (2006. 01)	HO 1 M 4/86 B
HO 1 M 4/90 (2006. 01)	HO 1 M 4/90 X
BO 1 J 23/78 (2006. 01)	BO 1 J 23/78 M

請求項の数 7 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2010-244118 (P2010-244118)	(73) 特許権者	504132272
(22) 出願日	平成22年10月29日 (2010. 10. 29)		国立大学法人京都大学
(65) 公開番号	特開2012-99266 (P2012-99266A)		京都府京都市左京区吉田本町 3 6 番地 1
(43) 公開日	平成24年5月24日 (2012. 5. 24)	(73) 特許権者	000003207
審査請求日	平成23年11月7日 (2011. 11. 7)		トヨタ自動車株式会社
			愛知県豊田市トヨタ町 1 番地
		(74) 代理人	100104499
			弁理士 岸本 達人
		(74) 代理人	100101203
			弁理士 山下 昭彦
		(72) 発明者	小久見 善八
			京都府京都市西京区京都大学桂 国立大学
			法人京都大学 産官学連携本部内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属空気二次電池用空気極、並びに当該空気極を備える金属空気二次電池用膜・空気極接合体及び金属空気二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

空気極触媒、空気極用電解質及び導電性材料を含有する金属空気二次電池用の空気極であって、

前記空気極用電解質が層状複水酸化物を含有し、且つ、

前記空気極触媒及び前記層状複水酸化物の総質量を 100 質量%としたときの、当該層状複水酸化物の含有割合が 10～20 質量%であることを特徴とする、金属空気二次電池用空気極。

【請求項 2】

前記層状複水酸化物は、少なくとも 1 種の 2 価の金属イオン及び少なくとも 1 種の 3 価の金属イオンを有する、請求項 1 に記載の金属空気二次電池用空気極。

【請求項 3】

前記層状複水酸化物は、マグネシウム－アルミニウム複水酸化物、及びニッケル－アルミニウム複水酸化物からなる群から選ばれる少なくとも 1 つの層状複水酸化物である、請求項 1 又は 2 に記載の金属空気二次電池用空気極。

【請求項 4】

前記空気極触媒は、鉄、コバルト、ニッケル、チタン、マンガン及び銅からなる群から選ばれる少なくとも 1 つの金属元素を有し、且つ、ペロブスカイト構造、スピネル構造及びパイクロア構造からなる群から選ばれる少なくとも 1 つの構造を有する複合酸化物である、請求項 1 乃至 3 のいずれか一項に記載の金属空気二次電池用空気極。

10

20

【請求項 5】

アニオン交換膜、及び、前記請求項 1 乃至 4 のいずれか一項に記載の金属空気二次電池用空気極を備え、

前記アニオン交換膜の一方の面に前記空気極が配設されてなることを特徴とする、金属空気二次電池用膜・空気極接合体。

【請求項 6】

少なくとも、空気極、負極、及び当該空気極と当該負極との間に介在する電解液層を備える金属空気二次電池であって、

前記空気極は、前記請求項 1 乃至 4 のいずれか一項に記載の金属空気二次電池用空気極であることを特徴とする、金属空気二次電池。

10

【請求項 7】

前記空気極と前記電解液層との間に、アニオン交換膜がさらに介在する、請求項 6 に記載の金属空気二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、放電時の酸素還元、及び充電時の酸素発生のおいでも安定に機能する金属空気二次電池用空気極、並びに当該空気極を備える金属空気二次電池用膜・空気極接合体及び金属空気二次電池に関する。

【背景技術】

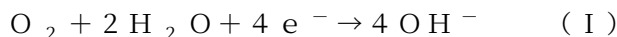
20

【0002】

金属空気電池は、金属単体又は金属化合物を負極活物質に、酸素を正極活物質に利用した、充放電可能な電池である。正極活物質である酸素は空気から得られるため、電池内に正極活物質を封入する必要がないことから、理論上、金属空気電池は、固体の正極活物質を用いる二次電池よりも大きな容量を実現できる。

【0003】

金属空気二次電池の空気極においては、アルカリ電解液を用いた場合、放電の際、下記式（I）の反応が進行する。

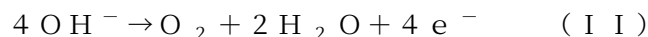


上記式（I）の反応で生じた OH^- イオンは、電解液中に溶解する。

30

【0004】

また、充電の際、空気極においては、下記式（II）の反応が進行する。



上記式（II）の反応で生じた O_2 ガスは、セル外部に拡散する。

【0005】

上記式（I）の反応は、反応物質である酸素、空気極触媒、及びイオン伝導相の3つの相が接する、いわゆる三相界面で起こると考えられている。したがって反応を促進するためには、三相界面が多く形成されることが望ましい。

【0006】

近年、アルカリ電解液を用いた金属空気二次電池に関する研究が盛んに行われている。アルカリ電解液を用いる場合の問題点として、空気中の二酸化炭素を吸収しやすく、二酸化炭素吸収に伴う電解液の性能劣化及び金属イオンの炭酸塩としての析出が指摘されている。この問題の回避を目的として、非特許文献1には、空気極とアルカリ電解液の間にアニオン交換膜の層を設ける電極構造が提案されている。アニオン交換膜はアニオンを選択的に透過する高分子膜であり、電解液中の金属イオンの空気極への移動、及び、空気中の二酸化炭素の電解液中への溶解を抑制し、かつ上記式（I）及び（II）の反応は阻害しない。

40

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0007】

50

【非特許文献1】藤原直子、「金属－空気二次電池用可逆空気極の開発」、Electrochemistry, 78 (2010) 540－544

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

非特許文献1においては、貴金属触媒を用いた空気極に関して、アニオン交換膜と接合することにより二酸化炭素の影響を除去することが検討されている。しかし、この電極構造においては、空気極が直接電解液と接しないため、触媒層において三相界面が形成されにくいという欠点があった。

本発明は、上記実状を鑑みて成し遂げられたものであり、放電時の酸素還元、及び充電時の酸素発生のいずれにおいても安定に機能する金属空気電池用空気極、並びに当該空気極を備える金属空気電池用膜・空気極接合体及び金属空気電池を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明の金属空気二次電池用空気極は、空気極触媒、空気極用電解質及び導電性材料を含有する金属空気二次電池用の空気極であって、前記空気極用電解質が層状複水酸化物を含有し、且つ、前記空気極触媒及び前記層状複水酸化物の総質量を100質量%としたときの、当該層状複水酸化物の含有割合が10～20質量%であることを特徴とする。

【0010】

本発明においては、前記層状複水酸化物は、少なくとも1種の2価の金属イオン及び少なくとも1種の3価の金属イオンを有することが好ましい。

【0011】

本発明においては、前記層状複水酸化物は、マグネシウム－アルミニウム複水酸化物、及びニッケル－アルミニウム複水酸化物からなる群から選ばれる少なくとも1つの層状複水酸化物であることが好ましい。

【0012】

本発明においては、前記空気極触媒は、鉄、コバルト、ニッケル、チタン、マンガン及び銅からなる群から選ばれる少なくとも1つの金属元素を有し、且つ、ペロブスカイト構造、スピネル構造及びパイクロア構造からなる群から選ばれる少なくとも1つの構造を有する複合酸化物であってもよい。

【0013】

本発明の金属空気二次電池用膜・空気極接合体は、アニオン交換膜、及び、上記金属空気二次電池用空気極を備え、前記アニオン交換膜の一方の面に前記空気極が配設されてなることを特徴とする。

【0014】

本発明の金属空気二次電池は、少なくとも、空気極、負極、及び当該空気極と当該負極との間に介在する電解液層を備える金属空気二次電池であって、前記空気極は、上記金属空気二次電池用空気極であることを特徴とする。

【0015】

本発明の金属空気二次電池は、前記空気極と前記電解液層との間に、アニオン交換膜がさらに介在していてもよい。

【発明の効果】

【0016】

本発明によれば、従来の金属空気電池用空気極より耐酸化性に優れており、厳しい酸化環境下にさらされても劣化を受けにくく、その結果、酸素還元反応のみならず、酸素発生反応においても安定に充電・放電を行うことができる。また、本発明によれば、規則正しい層構成を有する層状複水酸化物を空気極用電解質として使用することにより、アニオン伝導路を当該層間や、当該層の表面近傍において確保することができる。さらに、本発明によれば、従来の金属空気電池用空気極よりも水に対する濡れ性がよく、より剛直であり

10

20

30

40

50

、加圧による変形を受けにくいため、良好な三相界面を形成し、維持できると考えられる。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】本発明に係る金属空気電池の層構成の一例を示す図であって、積層方向に切断した断面を模式的に示した図である。

【図2】実施例1－4及び比較例1の金属空気電池用膜・空気極接合体の性能評価に用いた2室セルの断面模式図である。

【図3】実施例1及び2、並びに比較例1の金属空気電池用膜・空気極接合体中の空気極の、酸素還元反応及び酸素発生反応における電流電位特性を示したグラフである。

10

【図4】実施例3及び4、並びに比較例1の金属空気電池用膜・空気極接合体中の空気極の、酸素還元反応及び酸素発生反応における電流電位特性を示したグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0018】

1. 金属空気電池用空気極

本発明の金属空気電池用空気極は、空気極触媒、空気極用電解質及び導電性材料を含有する金属空気電池用の空気極であって、前記空気極用電解質が層状複水酸化物を含有することを特徴とする。

【0019】

近年、アルカリ水溶液を電解液に用いた金属空気電池の技術開発が盛んに行われている。上記のように、アルカリ水溶液を電解液に用いた金属空気電池において、主に大気の侵入を防ぎ、電解液や負極活物質を保護することを目的として、空気極と電解液との間にアニオン交換膜を配置する態様が提案されている。しかし、このように空気極と電解液との間にアニオン交換膜を配置すると、空気極側に電解液が十分量浸透せず、その結果、空気極中のアニオン伝導性が不足すると共に、三相界面が形成されにくくなるという欠点があった。

20

発明者らは、上記課題を検討した結果、空気極中に電解質として層状複水酸化物を含有させることにより、放電時の酸素還元、及び充電時の酸素発生のいずれにおいても安定に機能する金属空気電池用空気極が得られることを見出し、本発明を完成させた。

【0020】

30

本発明に係る金属空気電池用空気極は、空気極触媒層と、好ましくはガス拡散層を備えるものであり、通常、これに加えて、空気極集電体、及び当該空気極集電体に接続された空気極リードを備えるものである。

【0021】

(空気極触媒層)

本発明に使用される空気極触媒層は、好ましくは空気極触媒、及び空気極用電解質として使用される層状複水酸化物を含有する層である。空気極触媒層は、さらに、必要に応じて結着材を含有していても良い。

【0022】

本発明において、複水酸化物とは、2種（3種以上も含まれることがある）の金属水酸化物が複合して生成した高次化合物のことをいう。

40

また、本発明において、空気極用電解質として使用される層状複水酸化物とは、このような複水酸化物が規則的に配列して二次元的広がりを有する板状の結晶になり、かつ、当該板状の結晶が2以上積層した高次化合物のことである。

【0023】

層状複水酸化物とは、具体的には、 $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2][A^{n-}_x/n \cdot yH_2O]$ （ただし、 x は $0 < x < 1$ を満たす実数であり、 y は実数である。また、 M^{2+} は、 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Li^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Cu^{2+} 等の2価金属イオンであり、 M^{3+} は、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Mn^{3+} 、 Co^{3+} 等の3価金属イオンである。また、 A^{n-} は、硝酸イオン、炭酸イオン、塩化物イオン

50

等の対アニオンである。)の一般式で表される不定比化合物を挙げることができる。

層状複水酸化物は、層状構造を有し、当該層間にアニオンを取り込む性質（いわゆる、インターカレーション）を持つ。当該層状構造のうち、水酸化物基本層は、2価金属イオンの一部を3価金属イオンが置換（固溶）することにより正電荷を持ち、その電荷を補うために中間層へ陰イオンを取り込んで電気的中性を保つ働きがある。

【0024】

なお、2価金属イオン及び3価金属イオンを1種類ずつ有する層状複水酸化物の例を挙げたが、本発明で用いられる層状複水酸化物は、必ずしもこの例のみに限定されることはなく、例えば、1価金属イオン及び2価金属イオンを1種類ずつ有する層状複水酸化物であってもよいし、2価金属イオンを1種類及び4価金属イオンを2種類有する層状複水酸化物であってもよい。すなわち、互いに価数の異なる金属イオンを1種類以上ずつ有していれば、本発明において層状複水酸化物として採用することができる。なお、価数が互いに異なれば、同じ元素の金属イオンを含んでいてもよい。

10

【0025】

層状複水酸化物は、個々の材料によって差はあるものの、一般的に、粒子の平均径が0.1 μmのオーダーから数μmのオーダーであり、層間の間隔はnm（ナノメートル）オーダーである。本発明においては、ミクロンオーダーの無機化合物である層状複水酸化物を空気極用電解質として用いるため、イオン伝導性物質を含まない従来の金属空気電池用空気極よりも、三相界面を多く形成することができる。また、本発明の金属空気電池用空気極は、従来の金属空気電池用空気極よりも水に対する濡れ性がよく、より剛直であり、加圧による変形を受けにくいいため、良好な三相界面を形成し、維持できると考えられる。

20

【0026】

さらに、本発明の金属空気電池用空気極は、従来の金属空気電池用空気極より耐酸性に優れており、厳しい酸化環境下にさらされても劣化を受けにくいと考えられる。

【0027】

本発明に使用される層状複水酸化物は、少なくとも1種の2価の金属イオン及び少なくとも1種の3価の金属イオンを有することが好ましい。

本発明に使用される層状複水酸化物は、マグネシウム－アルミニウム複水酸化物（ $[Mg^{2+}_{1-x}Al^{3+}_x(OH)_2][A^{n-}_{x/n} \cdot yH_2O]$ （ただし、 x は $0 < x < 1$ を満たす実数であり、 y は実数である。また、 A^{n-} は、硝酸イオン、炭酸イオン、塩化物イオン等の対アニオンである。）、又はニッケル－アルミニウム複水酸化物（ $[Ni^{2+}_{1-x}Al^{3+}_x(OH)_2][A^{n-}_{x/n} \cdot yH_2O]$ （ただし、 x は $0 < x < 1$ を満たす実数であり、 y は実数である。また、 A^{n-} は、硝酸イオン、炭酸イオン、塩化物イオン等の対アニオンである。））であってもよい。

30

なお、層状複水酸化物の例としては、他にも、コバルト（2価）－コバルト（3価）複水酸化物、鉄（2価）－鉄（3価）複水酸化物、コバルト－鉄複水酸化物、コバルト－アルミニウム複水酸化物等が挙げられる。

【0028】

本発明に使用される空気極触媒としては、鉄、コバルト、ニッケル、チタン、マンガン、銅から選ばれる少なくとも1つの金属元素を有し、且つ、ペロブスカイト構造、スピネル構造及びパイクロア構造からなる少なくとも1つの構造を有する複合酸化物を使用することができる。これらの酸化物のうちある種のものは、空気極における放電反応である酸素還元反応及び充電反応である酸素発生反応の両方に対して高い活性を持つことが知られている。後述する本発明の金属空気電池はアルカリ電解液を用いるため、貴金属以外に上記酸化物も空気極触媒として利用することができる。

40

空気極触媒としては、他にも、一般的な酸素活性触媒を使用することができる。酸素活性触媒としては、例えば、ニッケル、パラジウム及び白金等の白金族；コバルト、マンガン又は鉄等の遷移金属を含むペロブスカイト型酸化物；ルテニウム、イリジウム又はパラジウム等の貴金属酸化物を含む無機化合物；ポルフィリン骨格又はフタロシアニン骨格を有する金属配位有機化合物；酸化マンガン等が挙げられる。

50

電極反応がよりスムーズに行われるという観点から、空気極触媒は、それ自体が高い導電性を有するか、あるいは後述する導電性材料に担持されていることが望ましい。

【0029】

上記空気極触媒層に用いられる導電性材料としては、導電性を有するものであれば特に限定されるものではないが、例えば炭素材料、ペロブスカイト型導電性材料、多孔質導電性ポリマー及び金属多孔体等を挙げることができる。炭素材料は、多孔質構造を有するものであっても良く、多孔質構造を有しないものであっても良い。多孔質構造を有する炭素材料としては、具体的にはメソポーラスカーボン等を挙げることができる。一方、多孔質構造を有しない炭素材料としては、具体的にはグラファイト、アセチレンブラック、カーボンナノチューブ及びカーボンファイバー等を挙げることができる。

10

【0030】

上記空気極触媒層は、少なくとも空気極触媒及び空気極用電解質を含有してれば良いが、さらに結着材を含有することが好ましい。結着材としては、例えばポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）や、スチレン・ブタジエンゴム（SBRゴム）等のゴム系樹脂等を挙げることができる。空気極触媒層における結着材の含有割合としては、特に限定されるものではないが、例えば30質量%以下、中でも1質量%～10質量%の範囲内であることが好ましい。

【0031】

上記空気極触媒層の厚さは、金属空気電池の用途等により異なるものであるが、例えば0.5 μm～500 μmの範囲内、中でも1 μm～200 μmの範囲内であることが好ましい。

20

【0032】

（ガス拡散層）

本発明に使用されるガス拡散層は、放電反応時には外部から取り込んだ酸素を空気極触媒層に拡散させ、充電反応時には発生した酸素を外部に拡散させる機能を持つ。また同時に、空気極触媒層の支持体及び集電機能を兼ねることもできる。撥水性処理により電池内部からの電解液の漏出を防止できることが望ましい。ガス拡散層の材料としては、炭素、金属、導電性セラミックス等が使用できるが、炭素からなる多孔性の導電性シートの使用が一般的である。

【0033】

30

（空気極集電体）

本発明に使用される空気極集電体は、空気極触媒層の集電を行うものである。

空気極集電体の材料としては、導電性を有するものであれば特に限定されるものではないが、例えばステンレス、ニッケル、アルミニウム、鉄、チタン、カーボン等を挙げることができる。空気極集電体の形状としては、例えば箔状、板状及びメッシュ（グリッド）状等を挙げることができる。中でも、本発明においては、集電効率に優れること及びガス拡散を阻害しないという観点から、空気極集電体の形状がメッシュ状であることが好ましい。空気極集電体は、上記のガス拡散層又は空気極触媒層と接するように配置されることが好ましい。さらに、本発明の金属空気電池用空気極は、メッシュ状の空気極集電体により集電された電荷を集電する別の空気極集電体（例えば箔状の集電体）を備えていても良い。また、本発明においては、後述する電池ケースが空気極集電体の機能を兼ね備えていても良い。

40

空気極集電体の厚さは、例えば10 μm～1000 μmの範囲内、中でも20 μm～400 μmの範囲内であることが好ましい。

【0034】

以下、空気極用電解質として層状複水酸化物を用いた金属空気電池用空気極の製造方法の典型例について詳細に述べる。

まず、上述した導電性の炭素材料からなる導電性シートを用意する。導電性シートとしては、カーボンペーパー、カーボンクロス、カーボンフェルト等が使用できる。この導電性シートは上述したガス拡散層を構成する。

50

【0035】

次に、導電性シートの片面に、空気極触媒、及び空気極用電解質として使用する層状複水酸化物を溶媒と共に混合したスラリー（以下、触媒スラリーと称する場合がある）を塗布する。このとき、空気極触媒として、触媒となる酸化物等そのものを用いてもよいし、触媒担体である導電性粒子に触媒となる酸化物等を担持したものを用いてもよい。

【0036】

空気極触媒及び層状複水酸化物と共に混合する溶媒としては、水、又はグリセリン、メタノール、エタノール、2-プロパノール等の有機溶媒若しくはこれらの水溶液等を用いることができる。また、触媒スラリーには、適宜分散剤や結着剤等を混合してもよい。

【0037】

導電性シートに触媒スラリーを塗布する方法としては、触媒スラリーをスパチュラ等で薄く均一に導電性シートに塗布する方法や、触媒スラリーを導電性シートにスプレー塗布する方法等が例示できる。

導電性シートの片側に触媒スラリーを塗布した後、必要であれば乾燥させ、さらに当該導電性シートの触媒スラリーを塗布した面とは反対側の面に空気極集電体を配設することにより、本発明の金属空気電池用空気極が完成する。

【0038】

2. 金属空気電池用膜・空気極接合体

本発明の金属空気電池用膜・空気極接合体は、アニオン交換膜、及び、上記金属空気電池用空気極を備え、前記アニオン交換膜の一方の面に前記空気極が配設されてなることを特徴とする。

【0039】

本発明に用いることができるアニオン交換膜としては、アニオン交換膜（トクヤマ製、A-201）等を用いることができるが、必ずしもこれに限定されるものではない。

本発明に係る金属空気電池用膜・空気極接合体の層構成は、アニオン交換膜－空気極触媒層－空気極集電体の順に積層した3層構造であることが好ましい。また、空気極がガス拡散層をさらに備える場合には、当該層構成は、アニオン交換膜－空気極触媒層－ガス拡散層－空気極集電体の順に積層した4層構造であることが好ましい。

金属空気電池用膜・空気極接合体の製造方法は、アニオン交換膜の一方の面に上述した金属空気電池用空気極が形成されていれば、特に限定されない。具体的には、上述した金属空気電池用空気極の空気極触媒層側にアニオン交換膜を接合させてもよいし、或いは、アニオン交換膜の一方の面に、上述した触媒スラリーを塗布、乾燥させることによって、アニオン交換膜表面に空気極触媒層を形成した後、当該空気極触媒層側の面に、ガス拡散層、空気極集電体を順に貼り合わせてもよい。或いは、転写用基材表面に上述した触媒スラリーを塗布、乾燥させることによって、転写シートを作製し、該転写シートを、アニオン交換膜と熱圧着等により接合した後、転写シートの基材フィルムを剥離する方法で、アニオン交換膜表面上に空気極触媒層を形成し、当該空気極触媒層側の面に、ガス拡散層、空気極集電体を順に貼り合わせてもよい。

【0040】

3. 金属空気電池

本発明の金属空気電池は、少なくとも、空気極、負極、及び当該空気極と当該負極との間に介在する電解液層を備える金属空気電池であって、前記空気極は、上記金属空気電池用空気極であることを特徴とする。

【0041】

図1は、本発明に係る金属空気電池の層構成の一例を示す図であって、積層方向に切断した断面を模式的に示した図である。なお、本発明に係る金属空気電池は、必ずしもこの例のみに限定されるものではない。

金属空気電池100は、空気極触媒層2及び空気極集電体4を備える空気極6と、負極活物質層3及び負極集電体5を備える負極7と、空気極6及び負極7に挟持される電解液層1を有する。

10

20

30

40

50

本発明に係る金属空気電池のうち、空気極については上述した通りである。また、空気極と電解液層との間に、上述したアニオン交換膜がさらに介在していてもよい。以下、本発明に係る金属空気電池の他の構成要素である負極及び電解液層、並びに本発明に好適に用いられるセパレータ及び電池ケースについて、詳細に説明する。

【0042】

(負極)

本発明に係る金属空気電池中の負極は、好ましくは負極活物質を含有する負極層を備えるものであり、通常、これに加えて負極集電体、及び当該負極集電体に接続された負極リードを備えるものである。

【0043】

(負極層)

本発明に係る金属空気電池中の負極層は、金属及び合金材料を含む負極活物質を含有する。負極活物質に用いることができる金属及び合金材料としては、具体的には、リチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属；マグネシウム、カルシウム等の第2族元素；アルミニウム等の第13族元素；亜鉛、鉄等の遷移金属；又は、これらの金属を含有する合金材料や化合物を例示することができる。

リチウム元素を有する合金としては、例えばリチウムアルミニウム合金、リチウムスズ合金、リチウム鉛合金、リチウムケイ素合金等を挙げることができる。また、リチウム元素を有する金属酸化物としては、例えばリチウムチタン酸化物等を挙げることができる。また、リチウム元素を含有する金属窒化物としては、例えばリチウムコバルト窒化物、リチウム鉄窒化物、リチウムマンガン窒化物等を挙げることができる。また、負極層には、固体電解質をコートしたリチウムを用いることもできる。

【0044】

また、上記負極層は、負極活物質のみを含有するものであっても良く、負極活物質の他に、導電性材料及び結着剤の少なくとも一方を含有するものであっても良い。例えば、負極活物質が箔状である場合は、負極活物質のみを含有する負極層とすることができる。一方、負極活物質が粉末状である場合は、負極活物質及び結着剤を含有する負極層とすることができる。なお、導電性材料及び結着剤については、上述した「空気極触媒層」の項に記載した内容と同様であるので、ここでの説明は省略する。

【0045】

(負極集電体)

本発明に係る金属空気電池中の負極集電体の材料としては、導電性を有するものであれば特に限定されるものではないが、例えば銅、ステンレス、ニッケル、カーボン等を挙げることができる。上記負極集電体の形状としては、例えば箔状、板状及びメッシュ（グリッド）状等を挙げることができる。本発明においては、後述する電池ケースが負極集電体の機能を兼ね備えていても良い。

【0046】

(電解液層)

本発明に係る金属空気電池中の電解液層に使用できる電解液は、空気極触媒層及び負極層の間に形成され、水酸化物イオン（ OH^- ）の伝導を担う層である。使用できるアルカリ電解液としては、水系電解液、非水系電解液等が挙げられる。

金属空気電池のうち、例えば、リチウム空気電池に使用できる水系電解液としては、通常、水にリチウム塩を含有させたものを用いる。リチウム塩としては、例えば LiOH 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 及び LiAsF_6 等の無機リチウム塩；及び LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ (Li-TFSI)、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 等の有機リチウム塩等を挙げることができる。

水系電解液における LiOH の濃度は、0～5.12Mとする。なお、5.12Mとは、室温での飽和濃度である。ただし、0.1M未満の電解質濃度ではリチウムイオン伝導度の低下が顕著となるため、当該 LiOH 濃度領域での動作を補償するために、別途0.1～1.2M程度の KOH 又は NaOH を加えることができる。

【0047】

水系電解液としては、上記の他にも、水酸化カリウム（KOH）水溶液や、水酸化ナトリウム（NaOH）水溶液等も使用できる。

なお、本発明においては、水系電解液は、例えばイオン性液体等の低揮発性液体を含有していても良い。

【0048】

金属空気電池のうち、例えば、リチウム空気電池に使用できる非水系電解液は、通常、上述したリチウム塩及び非水溶媒を含有する。当該非水溶媒としては、例えばエチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、エチルカーボネート、ブチレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン、スルホラン、アセトニトリル、1,2-ジメトキシエタン、1,3-ジメトキシプロパン、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン及びこれらの混合物等を挙げることができる。また、溶存した酸素を効率良く反応に用いることができるという観点から、上記非水溶媒は、酸素溶解性が高い溶媒であることが好ましい。非水系電解液におけるリチウム塩の濃度は、例えば0.5mol/L～3mol/Lの範囲内である。

10

【0049】

（セパレータ）

本発明に係る電池の一部にセパレータを設けることができる。上記セパレータとしては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン等の多孔膜；及び樹脂不織布、ガラス繊維不織布等の不織布等を挙げることができる。

20

【0050】

（電池ケース）

また、本発明に係る金属空気電池は、通常、空気極、負極及び電解液層等を収納する電池ケースを有する。電池ケースの形状としては、具体的にはコイン型、平板型、円筒型、ラミネート型等を挙げることができる。電池ケースは、大気開放型の電池ケースであっても良く、密閉型の電池ケースであっても良い。大気開放型の電池ケースは、少なくとも空気極が十分に大気と接触可能な構造を有する電池ケースである。一方、電池ケースが密閉型電池ケースである場合は、密閉型電池ケースに、気体（空気）の導入管及び排気管を設けることが好ましい。この場合、導入・排気する気体は、酸素濃度が高いことが好ましく、純酸素であることがより好ましい。また、放電時には酸素濃度を高くし、充電時には酸素濃度を低くすることが好ましい。

30

【実施例】

【0051】

以下に、本発明の具体的態様を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、これらの実施例によって限定されるものではない。

【0052】

1. 金属空気電池用膜・空気極接合体の作製

1-1. マグネシウム-アルミニウム層状複水酸化物（以下、MgAl層状複水酸化物と称する場合がある）を用いた金属空気電池用膜・空気極接合体の作製

40

〔実施例1〕

1-1-1. MgAl層状複水酸化物の作製

層状複水酸化物は、従来公知の方法、例えば、N. Iy i, T. Matsumoto, Y. Kaneko, K. Kitamura, Chem. Lett., 33, 1122 (2004)に記載されたような製造方法により作製することができる。以下、当該文献を参考にした製造方法について述べる。

硝酸マグネシウム六水和物（ $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）5.13g（20mmol）、硝酸アルミニウム九水和物（ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ）3.75g（10mmol）、及びヘキサメチレンテトラミンを3.64g（26mmol）を純水80mLに溶解し、オートクレーブ用耐圧容器の中に加えて密封したのち、オートクレーブ中で140

50

℃、24時間加熱した。その後、耐圧容器の中身を濾過し、水で洗浄したのち、24時間真空乾燥させたところ、 MgAl 層状複水酸化物 ($[\text{Mg}^{2+}_{1-x}\text{Al}^{3+}_x(\text{OH})_2][\text{NO}^{3-}_{x/3}\cdot y\text{H}_2\text{O}]$ (ただし、 x は $0 < x < 1$ を満たす実数であり、 y は実数である。))の結晶が得られた。

【0053】

1-1-2. 空気極触媒の作製

空気極触媒としてペロブスカイト型の結晶構造を持つ $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$ の組成の酸化物を用意した。 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$ は以下の様に作製した。即ち、まず硝酸ランタン六水和物 $[\text{La}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、硝酸ストロンチウム $[\text{Sr}(\text{NO}_3)_2]$ 、硝酸コバルト六水和物 $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ をそれぞれ La 源、 Sr 源、 Co 源とし、所定の比率で混合して 0.05mol/L の硝酸水溶液とした。

10

次にこの溶液を 0.5mol/L 水酸化カリウムに 0.03mol/L テトラプロピルアンモニウムを加えた水溶液中に滴下し、得られた水酸化物の沈澱を濾過、乾燥した後、 700°C で5時間焼成した。得られた焼成物を粉碎し、 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$ 粉末を得た。

【0054】

1-1-3. 金属空気電池用膜・空気極接合体の作製

空気極触媒として使用する上記 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$ 粉末と、空気極用電解質として使用する上記 MgAl 層状複水酸化物、及び、結着剤として使用するテフロン（登録商標）ディスパージョン（デュポン社（米）製、60%分散液）を、適量の水及び市販の分散剤（ Triron X-100 ）とともに混合して、触媒スラリーを調製した。なお、空気極触媒、空気極用電解質及び結着剤の質量比が、 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$ ： MgAl 層状複水酸化物：テフロン（登録商標）＝88.2：9.8：2となるように触媒スラリーを調製した。すなわち、 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$ と MgAl 層状複水酸化物の合計質量を100質量%としたときの、 MgAl 層状複水酸化物の含有割合が10質量%となるようにした。

20

ガス拡散層を兼ねる導電性材料としては、市販のカーボンペーパー（ SGL Carbon 社製、 GDL-10BC ）を用いた。このカーボンペーパーの一方の面に、上記触媒スラリーを、 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$ の塗布量が 1mg/cm^2 となるように塗布した。その後、風乾した後、適宜、減圧下で加熱乾燥し、溶媒を除去した。最後に、カーボンペーパーの触媒スラリーを塗布した面にアニオン交換膜（トクヤマ製、 A-201 ）を圧着し、他の面に空気極集電体としてニッケルメッシュを貼り合わせ、実施例1の金属空気電池用膜・空気極接合体を得た。

30

【0055】

[実施例2]

上記「1-1-3. 金属空気電池用膜・空気極接合体の作製」の項において、空気極触媒、空気極用電解質及び結着剤の質量比が、 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$ ： MgAl 層状複水酸化物：テフロン（登録商標）＝78.4：19.6：2となるように触媒スラリーを調製した以外は、実施例1と同様に実施例2の金属空気電池用膜・空気極接合体を作製した。すなわち、本実施例2では、 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$ と MgAl 層状複水酸化物の合計質量を100質量%としたときの、 MgAl 層状複水酸化物の含有割合が20質量%となるようにした。

40

【0056】

1-2. ニッケル-アルミニウム層状複水酸化物（以下、 NiAl 層状複水酸化物と称する場合がある）を用いた金属空気電池用膜・空気極接合体の作製

[実施例3]

1-2-1. NiAl 層状複水酸化物の作製

塩化ニッケル六水和物 ($\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 1.19g (5mmol)、無水塩化アルミニウム (AlCl_3) 0.333g (2.5mmol)、及び尿素 0.45g (7

50

．5mmol)を50mL純水に溶解したのち、オートクレーブ用耐圧容器の中に加えて密封し、オートクレーブ中で190℃、48時間加熱した。その後、耐圧容器の中身を濾過し、水で洗浄したのち、24時間真空乾燥させたところ、NiAl層状複水酸化物($[\text{Ni}^{2+}_{1-x}\text{Al}^{3+}_x(\text{OH})_2][\text{Cl}^{-}_x \cdot y\text{H}_2\text{O}]$ (ただし、 x は $0 < x < 1$ を満たす実数であり、 y は実数である。))の結晶が得られた。

【0057】

1-2-2. 金属空気電池用膜・空気極接合体の作製

空気極触媒には、上記「1-1-2. 空気極触媒の作製」において述べた $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$ 粉末を用いる。

空気極触媒として使用する上記 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$ 粉末と、空気極用電解質として使用する上記NiAl層状複水酸化物、及び、結着剤として使用するテフロン(登録商標)ディスパージョン(デュポン社(米)製、60%分散液)を、適量の水及び市販の分散剤(Tririon X-100)とともに混合して、触媒スラリーを調製した。なお、空気極触媒、空気極用電解質及び結着剤の質量比が、 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$: NiAl層状複水酸化物 : テフロン(登録商標) = 88.2 : 9.8 : 2となるようにした。すなわち、 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$ とNiAl層状複水酸化物の合計質量を100質量%としたときの、NiAl層状複水酸化物の含有割合が10質量%となるようにした。

以下、実施例1と同様に、カーボンペーパーの一方の面に上記触媒スラリーを塗布し、乾燥、加熱を行った後、触媒スラリーを塗布した面にアニオン交換膜(トクヤマ製、A-201)を圧着し、他の面に空気極集電体としてニッケルメッシュを貼り合わせ、実施例3の金属空気電池用膜・空気極接合体を得た。

【0058】

[実施例4]

上記「1-2-2. 金属空気電池用膜・空気極接合体の作製」の項において、空気極触媒、空気極用電解質及び結着剤の質量比が、 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$: NiAl層状複水酸化物 : テフロン(登録商標) = 78.4 : 19.6 : 2となるように触媒スラリーを調製した以外は、実施例3と同様に実施例4の金属空気電池用膜・空気極接合体を作製した。すなわち、本実施例4では、 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$ とNiAl層状複水酸化物の合計質量を100質量%としたときの、NiAl層状複水酸化物の含有割合が20質量%となるようにした。

【0059】

[比較例1]

空気極触媒として使用する上記 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$ 粉末と、結着剤として使用するテフロン(登録商標)ディスパージョン(デュポン社(米)製、60%分散液)を、適量の水及び市販の分散剤(Tririon X-100)とともに混合して触媒スラリーを調製した。なお、空気極触媒及び結着剤の質量比が、 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$: テフロン(登録商標) = 98 : 2となるように触媒スラリーを調製した。すなわち、本比較例の触媒スラリーには、層状複水酸化物を使用しなかった。

ガス拡散層を兼ねる導電性材料としては、市販のカーボンペーパー(SGL Carbon社製、GDL-10BC)を用いた。このカーボンペーパーの一方の面に、上記触媒スラリーを、 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$ の塗布量が $1\text{mg}/\text{cm}^2$ となるように塗布した。その後、風乾した後、適宜、減圧下で加熱乾燥し、溶媒を除去した。最後に、カーボンペーパーの触媒スラリーを塗布した面にアニオン交換膜(トクヤマ製、A-201)を圧着し、他の面に空気極集電体としてニッケルメッシュを貼り合わせ、比較例1の金属空気電池用膜・空気極接合体を得た。

【0060】

2. 金属空気電池用膜・空気極接合体の性能評価

金属空気電池用膜・空気極接合体の酸素還元反応及び酸素発生反応を、 3.14cm^2 の電極表面面積について、2室セルを用いて詳細に調べた。図2は、実施例1-4及び比

10

20

30

40

50

較例 1 の金属空気電池用膜・空気極接合体の性能評価に用いた 2 室セルの断面模式図である。図下の円内には、2 室セルに挟まれた当該接合体付近の様子の拡大断面模式図を示した。

金属空気電池用膜・空気極接合体は、作用極として、セルの 2 室の間に挟んで測定を行った。より詳細には、図に示すように、空気極集電体 1 1 a、撥水性カーボンペーパー 1 1 b、空気極触媒層 1 1 c 及びアニオン交換膜 1 1 d からなる金属空気電池用膜・空気極接合体 1 1 を、空気極集電体 1 1 a が右側のカソード室に、アニオン交換膜 1 1 d が左側のアノード室にそれぞれ面するように配置した。

図右側のカソード室には、空気又は酸素が 5 0 m L / 分で供給されている。図左側のアノード室は水酸化カリウム水溶液で満たされており、さらに対極及び参照極が設けられている。この 2 室セルを用いて、一定時間定電流を通じながら空気極の電位を測定することにより、実施例 1 - 4 及び比較例 1 の金属空気電池用膜・空気極接合体の電流電位特性を測定した。測定温度は 5 0 °C とした。なお、以下、電極電位については、可逆水素電極基準に換算した電位を記載する。

2 室セルの詳細は、以下の通りである。

水酸化カリウム水溶液：8 m o l / L K O H a q

対極：白金線

参照極：酸化水銀電極

【0 0 6 1】

図 3 (a) は、実施例 1 及び 2、並びに比較例 1 の金属空気電池用膜・空気極接合体中の空気極の、酸素還元反応における電流電位特性を示したグラフである。M g A l 層状複水酸化物を含む実施例 1 及び 2 の当該接合体中の空気極の酸素還元反応の電位は、測定した電流密度の全範囲において、比較例 1 の当該接合体中の空気極の酸素還元反応の電位よりも高い値を示す。

図 3 (b) は、実施例 1 及び 2、並びに比較例 1 の金属空気電池用膜・空気極接合体中の空気極の、酸素発生反応における電流電位特性を示したグラフである。M g A l 層状複水酸化物を含む実施例 1 及び 2 の当該接合体中の空気極の酸素発生反応の電位は、測定した電流密度の全範囲において、比較例 1 の当該接合体中の空気極の酸素発生反応の電位よりも低い値を示した。

以上の結果から、M g A l 層状複水酸化物を含む実施例 1 及び 2 の当該接合体中の空気極は、酸素還元のみならず、酸素発生に対しても安定に機能し、金属空気電池用空気極として使用できることが分かる。

【0 0 6 2】

図 4 (a) は、実施例 3 及び 4、並びに比較例 1 の金属空気電池用膜・空気極接合体中の空気極の、酸素還元反応における電流電位特性を示したグラフである。N i A l 層状複水酸化物を含む実施例 3 及び 4 の当該接合体中の空気極の酸素還元反応の電位は、測定した電流密度の全範囲において、比較例 1 の当該接合体中の空気極の酸素還元反応の電位よりも高い値を示す。

図 4 (b) は、実施例 3 及び 4、並びに比較例 1 の金属空気電池用膜・空気極接合体中の空気極の、酸素発生反応における電流電位特性を示したグラフである。N i A l 層状複水酸化物を含む実施例 3 及び 4 の当該接合体中の空気極の酸素発生反応の電位は、測定した電流密度の全範囲において、比較例 1 の当該接合体中の空気極の酸素発生反応の電位よりも低い値を示した。

以上の結果から、N i A l 層状複水酸化物を含む実施例 3 及び 4 の当該接合体中の空気極は、酸素還元のみならず、酸素発生に対しても安定に機能し、金属空気電池用空気極として使用できることが分かる。

【符号の説明】

【0 0 6 3】

- 1 電解液層
- 2 空気極触媒層

10

20

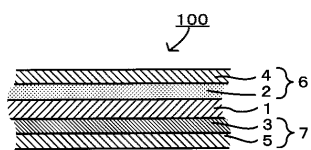
30

40

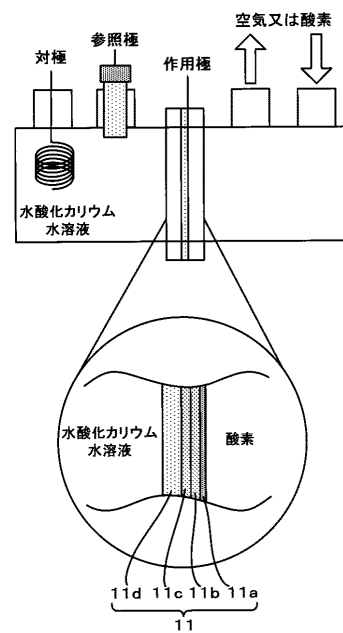
50

- 3 負極活物質層
- 4 空気極集電体
- 5 負極集電体
- 6 空気極
- 7 負極
- 1 1 金属空気電池用膜・空気極接合体
- 1 1 a 空気極集電体
- 1 1 b 撥水性カーボンペーパー
- 1 1 c 空気極触媒層
- 1 1 d アニオン交換膜
- 1 0 0 金属空気電池

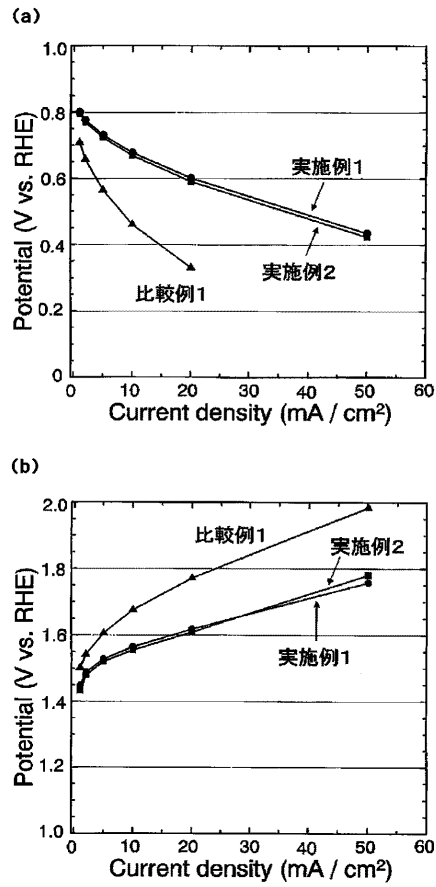
【図 1】



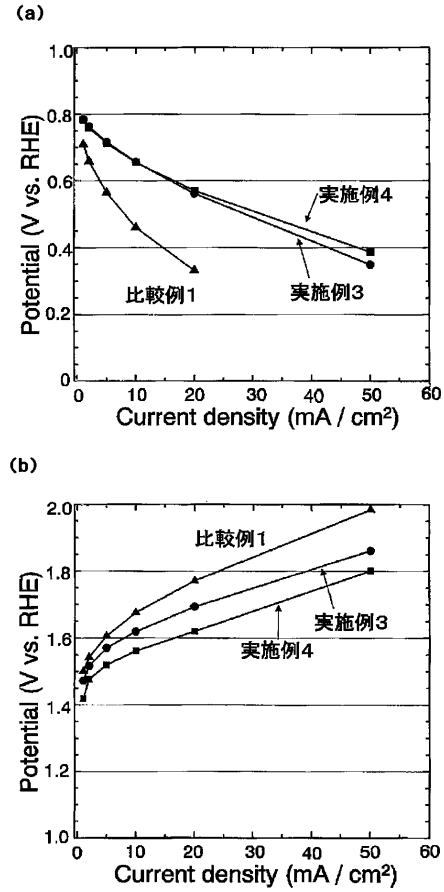
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

- (72)発明者 宮崎 晃平
京都府京都市西京区京都大学桂 国立大学法人京都大学大学院工学研究科内
- (72)発明者 西尾 晃治
京都府京都市西京区京都大学桂 国立大学法人京都大学大学院工学研究科内
- (72)発明者 小谷 幸成
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

審査官 宮澤 尚之

- (56)参考文献 特開2010-113889 (JP, A)
藤原直子, 金属-空気二次電池用可逆空気極の開発, Electrochemistry, 2010年 6月 5
日, Vol.78, No.6, p.540-544

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01M 12/00-16/00
H01M 4/86- 4/98
H01M 8/00- 8/02
H01M 8/08- 8/24
H01M 10/00-10/40
JSTPlus (JDreamII)