

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5202767号
(P5202767)

(45) 発行日 平成25年6月5日(2013.6.5)

(24) 登録日 平成25年2月22日(2013.2.22)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 M 10/05 (2010.01)	HO 1 M 10/05
HO 1 M 4/48 (2010.01)	HO 1 M 4/48
HO 1 M 4/50 (2010.01)	HO 1 M 4/50
HO 1 M 4/52 (2010.01)	HO 1 M 4/52
HO 1 M 12/08 (2006.01)	HO 1 M 12/08
	K
	請求項の数 5 (全 23 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2012-531875 (P2012-531875)	(73) 特許権者	000005326
(86) (22) 出願日	平成23年8月30日 (2011.8.30)		本田技研工業株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2011/069525		東京都港区南青山二丁目1番1号
(87) 国際公開番号	W02012/029743	(74) 代理人	110000800
(87) 国際公開日	平成24年3月8日 (2012.3.8)		特許業務法人創成国際特許事務所
審査請求日	平成24年7月30日 (2012.7.30)	(72) 発明者	田名網 潔
(31) 優先権主張番号	特願2010-194283 (P2010-194283)		埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会
(32) 優先日	平成22年8月31日 (2010.8.31)		社本田技術研究所内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	谷内 拓哉
早期審査対象出願			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	磯谷 祐二
			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

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

酸素を活物質とする正極と、金属を活物質とする負極と、該正極と該負極との間に配設される電解質層と、該正極と該負極と該電解質層とを密閉して収容するケースとを備える金属酸素電池であって、

該正極は電池反応に対する触媒機能を備えると共に、放電時には酸素をイオン化して、該負極から該電解質層を介して該正極に移動する金属イオンと結合させて金属酸化物を生成し、充電時には該金属酸化物を還元して酸素を貯蔵する機能を備える酸素貯蔵材料を含み、

該酸素貯蔵材料は、 $Y Mn O_3$ 、 $Cu Fe O_2$ 、 $La Mn O_3$ 、 $La Ni O_3$ 、 $La S i O_3$ からなる群から選択される1種の複合金属酸化物からなることを特徴とする金属酸素電池。

【請求項2】

請求項1記載の金属酸素電池において、前記正極は全体の5～95質量%の範囲の複合金属酸化物を含む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、前記正極は、前記酸素貯蔵材料と、電子伝導性を備える導電助剤とを含むことを特徴とする金属酸素電池。

【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、前記正極は、10～

90容積%の空隙率を備える多孔質体からなることを特徴とする金属酸素電池。

【請求項5】

請求項1～請求項4のいずれか1項記載の金属酸素電池において、前記負極は、Li, Zn, Al, Mg, Fe, Ca, Naからなる群から選択される1種の金属、該金属の合金、該金属を含む有機金属化合物又は該金属の有機錯体を含むことを特徴とする金属酸素電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、金属酸素電池に関する。

10

【背景技術】

【0002】

従来、酸素を活物質とする正極と、亜鉛、リチウム等の金属を活物質とする負極と、該正極及び負極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（例えば特許文献1参照）。

【0003】

前記金属酸素電池では、一般に、放電の際には、前記負極において亜鉛、リチウム等の金属が酸化されて金属イオンが生成する一方、前記正極においては酸素が還元されて酸素イオンが生成する電池反応が起きる。また、充電の際には、前記負極及び正極において、前記各電池反応の逆反応が起きる。この結果、前記電池反応による充放電が行われる。

20

【0004】

特許文献1記載の前記金属酸素電池は、前記正極、負極及び電解質層がケース内に収容されており、該正極は該ケースに設けられた微多孔膜を介して大気に開放されている。そこで、前記金属酸素電池では、空気中から導入された酸素を前記正極における活物質として作用させることができ、エネルギー密度の向上を期待することができる。

【0005】

ところが、前記金属酸素電池では、前記正極が大気に開放されているので、空気中の酸素のみならず水分や二酸化炭素等も電池内に侵入するという問題がある。前記水分や二酸化炭素等が電池内に侵入すると、前記正極では放電生成物と反応し、前記電解質層では電解液の劣化や蒸発が発生し、前記負極では前記金属が劣化するので、電池の性能が低下する。

30

【0006】

前記問題を解決するために、前記正極、負極及び電解質層をケース内に密閉した金属酸素電池が提案されている（例えば特許文献2参照）。

【0007】

特許文献2記載の前記金属酸素電池は、前記正極、負極及び電解質層をケース内に収容し、該ケースを蓋部材で密閉すると共に、該蓋部材に光線を透過する光透過窓部を設け、該正極と該光透過窓部との間に、受光により酸素を放出する酸素吸蔵材料を介在させたものである。前記酸素吸蔵材料としては、オキソキューベン型マンガン錯体、マンガンジピコリナート錯体等の酸素を含有するマンガン錯体が用いられる。

40

【0008】

前記金属酸素電池によれば、前記正極、負極及び電解質層がケース内に密閉されているので空気中の水分や二酸化炭素等が電池内に侵入することによる問題を解決することができる。また、前記金属酸素電池によれば、前記光透過窓部から入射する光線により前記酸素吸蔵材料から酸素を放出させ、該酸素を前記正極に導入することにより充放電を行うことができる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特開2008-181853号公報

50

【特許文献2】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、特許文献2記載の金属酸素電池では、光線が入射しないときには酸素の供給が不安定となり、十分な充放電を行うことができないことがあるという不都合がある。

【0011】

そこで、本発明は、かかる不都合を解消して、空気中の水分や二酸化炭素等が電池内に侵入することなく、しかも光線によらずに安定して酸素を供給して充放電を行う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。

【課題を解決するための手段】

【0012】

かかる目的を達成するために、本発明は、酸素を活物質とする正極と、金属を活物質とする負極と、該正極と該負極との間に配設される電解質層と、該正極と該負極と該電解質層とを密閉して収容するケースとを備える金属酸素電池であって、該正極は電池反応に対する触媒機能を備えると共に、放電時には酸素をイオン化して、該負極から該電解質層を介して該正極に移動する金属イオンと結合させて金属酸化物を生成し、充電時には該金属酸化物を還元して酸素を貯蔵する機能を備える酸素貯蔵材料を含み、該酸素貯蔵材料は、 $Y Mn O_3$ 、 $Cu Fe O_2$ 、 $La Mn O_3$ 、 $La Ni O_3$ 、 $La Si O_3$ からなる群から選択される1種の複合金属酸化物からなることを特徴とする。

【0013】

本発明の金属酸素電池によれば、前記正極、負極及び電解質層が前記ケースに密封されているので、空気中の水分や二酸化炭素等が電池内に侵入することを防止することができる。また、本発明の金属酸素電池では、前記正極自体が酸素貯蔵材料を含んでおり、該酸素貯蔵材料は、電池反応に対する触媒機能を備えると共に、放電時には酸素をイオン化して、該負極から該電解質層を介して該正極に移動する金属イオンと結合させて金属酸化物を生成し、充電時には該金属酸化物を還元して酸素を貯蔵する機能を備えている。そこで、前記正極は、前記のように密封された状態で、しかも光線を受光することなく、放電時には酸素をイオン化し、充電時には酸素を放出することができる。従って、本発明の金属酸素電池によれば、光線によらずに安定して酸素を供給して充放電を行うことができる。

【0014】

本発明の金属酸素電池において、前記酸素貯蔵材料としては、 $Y Mn O_3$ 、 $Cu Fe O_2$ 、 $La Mn O_3$ 、 $La Ni O_3$ 、 $La Si O_3$ からなる群から選択される1種の複合金属酸化物を用いることができる。

本発明の金属酸素電池において、前記酸素貯蔵材料は、酸素を吸蔵放出することができると共に、その表面に酸素を吸脱着することができる材料である。前記酸素貯蔵材料の表面に吸脱着される酸素は、該酸素貯蔵材料に吸蔵放出されるために該酸素貯蔵材料中に拡散する必要がないので、吸蔵放出される酸素よりも低エネルギーで前記電池反応に用いられることとなり、より優位に作用することができる。

【0015】

前記複合金属酸化物は、前記正極全体の5～95質量%の範囲とすることができる。

【0016】

また、本発明の金属酸素電池において、前記正極は、前記酸素貯蔵材料としてそれ自体電子伝導性を備える材料を用いてもよいが、前記酸素貯蔵材料と、電子伝導性を備える導電助剤とを含む構成としてもよい。

【0017】

また、本発明の金属酸素電池において、前記正極は、放電時には酸素をイオン化して金属酸化物として貯蔵し、充電時には該金属酸化物を還元して酸素を放出する。従って、前記正極は、前記金属酸化物及び酸素を収容する空隙を備えており、10～90容積%の空

10

20

30

40

50

隙率を備える多孔質体からなることが好ましい。

【0018】

前記正極は、前記空隙率が10容積%未満では前記金属酸化物及び酸素を十分に収容することができず、所望の起電力を得ることができなくなることがある。また、前記正極は、前記空隙率が90容積%を超えると強度が不十分になることがある。

【0019】

また、本発明の金属酸素電池において、前記負極は、Li, Zn, Al, Mg, Fe, Ca, Naからなる群から選択される1種の金属、該金属の合金、該金属を含む有機金属化合物又は該金属の有機錯体を含むことが好ましい。前記金属、合金、有機金属化合物又は有機錯体は、いずれも負極における活物質として作用する。

10

【図面の簡単な説明】

【0020】

【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】各種酸素貯蔵材料を用いた本発明の金属酸素電池の放電時におけるセル電圧と容量との関係を示すグラフ。

【図3】各種酸素貯蔵材料を用いた本発明の金属酸素電池の充電時におけるセル電圧と容量との関係を示すグラフ。

【図4】従来の金属酸素電池の一構成例を示す説明的断面図。

【図5】負極に金属亜鉛を用いた本発明の金属酸素電池の放電時におけるセル電圧と容量との関係を示すグラフ。

20

【図6】負極に金属鉄を用いた本発明の金属酸素電池の放電時におけるセル電圧と容量との関係を示すグラフ。

【図7】負極にLi-In合金又はSiに予めLiイオンを挿入したものをを用いた本発明の金属酸素電池の放電時におけるセル電圧と容量との関係を示すグラフ。

【図8】負極にLi-In合金又はSiに予めLiイオンを挿入したものをを用いた本発明の金属酸素電池の充電時におけるセル電圧と容量との関係を示すグラフ。

【図9】負極に $Li_4Ti_5O_{12}$ を用いた本発明の金属酸素電池の放電時におけるセル電圧と容量との関係を示すグラフ。

【図10】負極に $Li_4Ti_5O_{12}$ を用いた本発明の金属酸素電池の充電時におけるセル電圧と容量との関係を示すグラフ。

30

【図11】正極の空隙率を変量した本発明の金属酸素電池の放電時におけるセル電圧と容量との関係を示すグラフ。

【図12】正極の空隙率を変量した本発明の金属酸素電池の充電時におけるセル電圧と容量との関係を示すグラフ。

【図13】酸素貯蔵材料に $YMnO_3$ を用いると共に $YMnO_3$ の量を変量した本発明の金属酸素電池の放電時におけるセル電圧と容量との関係を示すグラフ。

【図14】酸素貯蔵材料に $YMnO_3$ を用いると共に $YMnO_3$ の量を変量した本発明の金属酸素電池の充電時におけるセル電圧と容量との関係を示すグラフ。

【図15】電解質溶液の溶媒として各種非水系溶媒を用いた本発明の金属酸素電池の放電時におけるセル電圧と容量との関係を示すグラフ。

40

【図16】電解質溶液の溶媒として各種非水系溶媒を用いた本発明の金属酸素電池の充電時におけるセル電圧と容量との関係を示すグラフ。

【発明を実施するための形態】

【0021】

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。

【0022】

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に密閉して収容されている。

【0023】

50

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。

【0024】

金属酸素電池1において、正極2は酸素貯蔵材料を含む。前記酸素貯蔵材料は、正極2における電池反応に対する触媒機能を備えると共に、放電時には酸素をイオン化して、負極3から電解質層4を介して正極2に移動する金属イオンと結合させて金属酸化物を生成し、充電時には該金属酸化物を還元して酸素を貯蔵する機能を備える材料である。

【0025】

このような酸素貯蔵材料として、例えば、六方晶構造、C-希土類構造、アパタイト構造、デラフォサイト構造、ホタル石構造、ペロプスカイト構造のいずれかの構造を備える複合金属酸化物を用いることができる。

【0026】

前記六方晶構造を備える複合金属酸化物としては、例えば $Y Mn O_3$ 等を挙げることができる。前記C-希土類構造を備える複合金属酸化物としては、例えば $(Gd_{0.70} Y_{0.26} Ba_{0.04}) O_{2.96}$ 等を挙げることができる。前記アパタイト構造を備える複合金属酸化物としては、例えば $La_{9.33} Si_6 O_{26}$ 、 $La_{8.33} Sr Si O_{25.5}$ 等を挙げることができる。

【0027】

前記デラフォサイト構造を備える複合金属酸化物としては、例えば $Cu Fe O_2$ 、 $Cu Al O_2$ 、 $Cu Cr O_2$ 、 $Cu Y O_2$ 等を挙げることができる。前記ホタル石構造を備える複合金属酸化物としては、 $Zr O_2$ 、 $Ce O_2$ 等を挙げることができる。前記ペロプスカイト構造を備える複合金属酸化物としては、 $La Mn O_3$ 、 $Sr Mn O_3$ 、 $Sr Fe O_3$ 等を挙げることができる。

【0028】

前記複合金属酸化物は、前記酸素貯蔵材料として作用するために、1モル当たり酸素100ミリモル以上、好ましくは1モル当たり酸素500ミリモル以上の酸素貯蔵・放出能を備えることが好ましい。前記複合金属酸化物の酸素貯蔵・放出能は、例えば、昇温脱離(TPD)測定により評価することができる。

【0029】

前記複合金属酸化物は、前記電池反応に対する触媒機能として、放電時の平均過電圧Vが1.1V以下であることが好ましく、さらに0.7V以下であることが好ましい。また、前記複合金属酸化物は、前記電池反応に対する触媒機能として、充電時の平均過電圧Vが1.5V以下であることが好ましく、さらに1.1V以下であることが好ましい。

【0030】

正極2は、 $10^{-7} S/m$ 以上の電子伝導性を備えることが好ましく、さらに $1.0 S/m$ 以上の電子伝導性を備えることが好ましい。

【0031】

前記複合金属酸化物は、例えば、正極2全体の5~95質量%の範囲とすることができる。

【0032】

正極2は、前記範囲の電子伝導性を備えるために、前記酸素貯蔵材料としてそれ自体電子伝導性を備える材料を用いてもよいが、前記酸素貯蔵材料と、電子伝導性を備える導電助剤とを含む構成としてもよい。正極2は、前記酸素貯蔵材料と前記導電助剤とを含む場合、さらにこれらを結合する結合剤を含んでいる。

【0033】

前記導電助剤としては、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質材料等を挙げることができる。また、前記結合剤としては、例えば、ポリテトラフルオロエ

10

20

30

40

50

チレン (P T F E)、ポリフッ化ビニリデン (P V D F) 等を挙げることができる。

【 0 0 3 4 】

正極 2 は、放電時に前記酸素貯蔵材料がイオン化した酸素の反応生成物である金属酸化物と、充電時に該酸素貯蔵材料が該金属酸化物を還元して放出した酸素とを収容するために、10 ~ 90 容積 % の空隙率を備える多孔質体からなることが好ましい。

【 0 0 3 5 】

金属酸素電池 1 において、負極 3 は、Li, Zn, Al, Mg, Fe, Ca, Na からなる群から選択される 1 種の金属、該金属の合金、該金属を含む有機金属化合物又は該金属の有機錯体を含む。

【 0 0 3 6 】

前記金属の合金としては、例えば、Li - In 合金、Li - Al 合金、Li - Mg 合金、Li - Ca 合金等を挙げることができる。前記金属を含む有機金属化合物としては、 Li_2Si_5 、 $Li_4Ti_5O_{12}$ 等を挙げることができる。

【 0 0 3 7 】

金属酸素電池 1 において、電解質層 4 は、例えば、負極 3 に用いられる金属の塩を非水系溶媒に溶解した電解質溶液が含浸されたセパレータからなる。

【 0 0 3 8 】

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。前記炭酸エステル系溶媒としては、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、単独で用いてもよく、2 種以上混合して用いてもよい。前記炭酸エステル系溶媒として、例えば、プロピレンカーボネートを単独で用いることもでき、プロピレンカーボネート 30 ~ 70 質量部とジメチルカーボネート又はジエチルカーボネート 30 ~ 70 質量部との混合溶液、エチレンカーボネート 30 ~ 70 質量部とジメチルカーボネート又はジエチルカーボネート 30 ~ 70 質量部との混合溶液を用いることもできる。

【 0 0 3 9 】

前記エーテル系溶媒としては、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、単体で用いてもよく、2 種以上混合して用いてもよい。

【 0 0 4 0 】

前記イオン液体は、常温で熔融状態のカチオンとアニオンとの塩である。前記カチオンとしては、イミダゾリウム、アンモニウム、ピリジニウム、ペリジウム等を挙げることができる。前記アニオンとしては、ビス(トリフルオメチルスルフォニル)イミド (T T S I)、ビス(ペンタフルオロエチルスルフォニル)イミド (B E T I)、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を挙げることができる。

【 0 0 4 1 】

前記セパレータとしては、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、ポリエチレン多孔フィルム等を挙げることができる。

【 0 0 4 2 】

また、電解質層 4 は、熔融塩又は固体電解質をそのまま用いてもよい。前記固体電解質としては、酸化物系固体電解質、硫化物固体電解質等を挙げることができる。前記酸化物系固体電解質としては、例えば、Li と La と Zr との複合金属酸化物である $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ 、その一部を Sr、Ba、Ag、Y、Bi、Pb、Sn、Sb、Hf、Ta、Nb からなる群から選択される少なくとも 1 種の金属で置換した複合金属酸化物、Li、Al、Si、Ti、Ge、P 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。

【 0 0 4 3 】

10

20

30

40

50

金属酸素電池 1 において、正極集電体 9 としては、例えば、Ti、Ni、ステンレス鋼等からなる金属メッシュを用いることができる。また、負極集電体 10 としては、Ti、Ni、Cu、Al、ステンレス鋼等からなる金属板、金属メッシュ、又はカーボンペーパーを用いることができる。

【0044】

金属酸素電池 1 では、正極 2、負極 3、電解質層 4、正極集電体 9、負極集電体 10 がケース 5 に密封されているので、空気中の水分や二酸化炭素等が金属酸素電池 1 内に侵入することを防止することができる。

【0045】

また、金属酸素電池 1 では、放電時には、負極 3 において前記金属が酸化されて金属イオンが生成する一方、正極 2 においては前記複合金属酸化物から脱着した酸素が還元されて酸素イオンが生成する電池反応が起きる。前記酸素は、前記複合金属酸化物自体の触媒機能により還元される。また、正極 2 においては前記複合金属酸化物から酸素イオンも放出される。前記酸素イオンは、前記金属イオンと化合して金属酸化物を生成し、該金属酸化物が、正極 2 内の空隙に収容される。

10

【0046】

また、充電時には、正極 2 において前記金属酸化物が前記複合金属酸化物自体の触媒機能により還元されて酸素が放出され、該酸素は正極 2 内の空隙に収容された後、該複合金属酸化物に吸着され、あるいは酸素イオンとして該複合金属酸化物に吸蔵される。一方、負極 3 においては前記金属イオンが還元されて金属が生成する。

20

【0047】

この結果、金属酸素電池 1 では、光線によらずに安定して酸素を供給することができ、前記電池反応による充放電を行うことができる。

【0048】

次に、本発明の実施例及び比較例を示す。

【実施例】

【0049】

〔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、粉碎混合し、複合金属酸化物材料の混合物を得た。次に、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、1000 の温度で 1 時間焼成して複合金属酸化物を得た。

30

【0050】

得られた複合金属酸化物は、X線回折パターンにより、化学式 $YMnO_3$ で表される複合金属酸化物であり、六方晶構造を備えることが確認された。

【0051】

次に、得られた $YMnO_3$ 10 質量部、導電助剤としてケッチェンブラック（株式会社ライオン製）80 質量部、結合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）10 質量部を混合し、正極材料混合物を得た。次に、得られた正極材料混合物を、直径 15 mm の Ti メッシュからなる正極集電体 9 に、5 MPa の圧力で圧着して、直径 15 mm、厚さ 1 mm の正極 2 を形成した。前記のようにして得られた正極 2 は、水銀圧入法により 78 容積 % の空隙率を備えていることが確認された。

40

【0052】

次に、内径 15 mm の有底円筒状のステンレス鋼製のケース本体 6 の内部に、直径 15 mm のステンレス鋼からなる負極集電体 10 を配置し、負極集電体 10 上に、直径 15 mm、厚さ 0.1 mm の金属リチウムからなる負極 3 を重ね合わせた。

【0053】

次に、負極 3 上に、直径 15 mm のガラス繊維（日本板硝子製）からなるセパレータを

50

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。

【 0 0 5 4 】

前記非水系電解質溶液としては、エチレンカーボネート 5 0 質量部とジエチルカーボネート 5 0 質量部との混合溶液に、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。

【 0 0 5 5 】

次に、ケース本体 6 に收容された負極集電体 1 0、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、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 10
に、外径 3 2 mm、内径 3 0 mm、厚さ 5 mm のポリテトラフルオロエチレン (P T F E) 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。

【 0 0 5 6 】

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、 $0.3 \text{ mA} / \text{cm}^2$ の電流を印加し、セル電圧が 2 . 0 V になるまで放電して、放電時のセル電圧と容量との関係を測定した。結果を図 2 に示す。

【 0 0 5 7 】

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) 20
に装着し、負極 3 と正極 2 との間に、 $0.3 \text{ mA} / \text{cm}^2$ の電流を印加し、セル電圧が 4 . 0 V になるまで充電して、充電時のセル電圧と容量との関係を測定した。結果を図 3 に示す。

【 0 0 5 8 】

〔 実施例 2 〕

本実施例では、まず、硫酸銅と、硝酸鉄と、リンゴ酸とを、1 : 1 : 6 のモル比となるようにして、粉碎混合し、複合金属酸化物材料の混合物を得た。次に、得られた複合金属酸化物材料の混合物を 2 5 0 の温度で 3 0 分間反応させた後、さらに、3 0 0 の温度で 3 0 分間、3 5 0 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、1 2 0 0 の温度で 1 時間焼成して複合金属酸化物を得た。 30

【 0 0 5 9 】

得られた複合金属酸化物は、X 線回折パターンにより、化学式 CuFeO_2 で表される複合金属酸化物であり、デラフォサイト構造を備えることが確認された。

【 0 0 6 0 】

次に、本実施例で得られた CuFeO_2 を用い、正極集電体 9 をアルミニウムメッシュとした以外は実施例 1 と全く同一にして、図 1 に示す金属酸素電池 1 を得た。

【 0 0 6 1 】

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、放電時のセル電圧と容量との関係を測定した。結果を図 2 に示す。

【 0 0 6 2 】

次に、本実施例で得られた金属酸素電池 1 を用い、セル電圧が 4 . 1 V になるまで充電した以外は実施例 1 と全く同一にして、充電時のセル電圧と容量との関係を測定した。結果を図 3 に示す。 40

【 0 0 6 3 】

〔 実施例 3 〕

本実施例では、まず、オキシ硝酸ジルコニウムを 8 0 0 の温度で 1 時間焼成して金属酸化物を得た。得られた金属酸化物は、X 線回折パターンにより、化学式 ZrO_2 で表される金属酸化物であり、ホタル石構造を備えることが確認された。

【 0 0 6 4 】

次に、本実施例で得られた ZrO_2 を用い、正極集電体 9 をアルミニウムメッシュとし 50

た以外は実施例 1 と全く同一にして、図 1 に示す金属酸素電池 1 を得た。

【 0 0 6 5 】

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、放電時のセル電圧と容量との関係を測定した。結果を図 2 に示す。

【 0 0 6 6 】

次に、本実施例で得られた金属酸素電池 1 を用い、セル電圧が 4 . 1 V になるまで充電した以外は実施例 1 と全く同一にして、充電時のセル電圧と容量との関係を測定した。結果を図 3 に示す。

【 0 0 6 7 】

〔実施例 4〕

本実施例では、まず、硝酸セリウムを 6 0 0 の温度で 1 時間焼成して金属酸化物を得た。得られた金属酸化物は、X 線回折パターンにより、化学式 CeO_2 で表される金属酸化物であり、ホタル石構造を備えることが確認された。

【 0 0 6 8 】

次に、本実施例で得られた CeO_2 を用い、正極集電体 9 をアルミニウムメッシュとした以外は実施例 1 と全く同一にして、図 1 に示す金属酸素電池 1 を得た。

【 0 0 6 9 】

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、放電時のセル電圧と容量との関係を測定した。結果を図 2 に示す。

【 0 0 7 0 】

次に、本実施例で得られた金属酸素電池 1 を用い、セル電圧が 4 . 1 V になるまで充電した以外は実施例 1 と全く同一にして、充電時のセル電圧と容量との関係を測定した。結果を図 3 に示す。

【 0 0 7 1 】

〔実施例 5〕

本実施例では、まず、硝酸ランタンと、硝酸マンガんと、リンゴ酸とを、1 : 1 : 6 のモル比となるようにして、粉碎混合し、複合金属酸化物材料の混合物を得た。次に、得られた複合金属酸化物材料の混合物を 2 5 0 の温度で 3 0 分間反応させた後、さらに、3 0 0 の温度で 3 0 分間、3 5 0 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、1 0 0 0 の温度で 1 時間焼成して複合金属酸化物を得た。

【 0 0 7 2 】

得られた複合金属酸化物は、X 線回折パターンにより、化学式 $LaMnO_3$ で表される複合金属酸化物であり、ペロブスカイト構造を備えることが確認された。

【 0 0 7 3 】

次に、本実施例で得られた $LaMnO_3$ を用い、正極集電体 9 をアルミニウムメッシュとした以外は実施例 1 と全く同一にして、図 1 に示す金属酸素電池 1 を得た。

【 0 0 7 4 】

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、放電時のセル電圧と容量との関係を測定した。結果を図 2 に示す。

【 0 0 7 5 】

次に、本実施例で得られた金属酸素電池 1 を用い、セル電圧が 4 . 1 V になるまで充電した以外は実施例 1 と全く同一にして、充電時のセル電圧と容量との関係を測定した。結果を図 3 に示す。

【 0 0 7 6 】

〔実施例 6〕

本実施例では、まず、硝酸ランタンと、硝酸ニッケルと、リンゴ酸とを、1 : 1 : 6 のモル比となるようにして、粉碎混合し、複合金属酸化物材料の混合物を得た。次に、得られた複合金属酸化物材料の混合物を 2 5 0 の温度で 3 0 分間反応させた後、さらに、3 0 0 の温度で 3 0 分間、3 5 0 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、1 0 0 0 の温度で 1 時間焼成して複合金属酸化物を得た。

10

20

30

40

50

【0077】

得られた複合金属酸化物は、X線回折パターンにより、化学式 LaNiO_3 で表される複合金属酸化物であり、ペロブスカイト構造を備えることが確認された。

【0078】

次に、本実施例で得られた LaNiO_3 を用い、正極集電体9をアルミニウムメッシュとした以外は実施例1と全く同一にして、図1に示す金属酸素電池1を得た。

【0079】

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、放電時のセル電圧と容量との関係を測定した。結果を図2に示す。

【0080】

次に、本実施例で得られた金属酸素電池1を用い、セル電圧が4.1Vになるまで充電した以外は実施例1と全く同一にして、充電時のセル電圧と容量との関係を測定した。結果を図3に示す。

【0081】

〔実施例7〕

本実施例では、まず、硝酸ランタンと、酸化ケイ素と、リンゴ酸とを、1:1:6のモル比となるようにして、粉碎混合し、複合金属酸化物材料の混合物を得た。次に、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、1000の温度で1時間焼成して複合金属酸化物を得た。

【0082】

得られた複合金属酸化物は、X線回折パターンにより、化学式 LaSiO_3 で表される複合金属酸化物であり、ペロブスカイト構造を備えることが確認された。

【0083】

次に、本実施例で得られた LaSiO_3 を用い、正極集電体9をアルミニウムメッシュとした以外は実施例1と全く同一にして、図1に示す金属酸素電池1を得た。

【0084】

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、放電時のセル電圧と容量との関係を測定した。結果を図2に示す。

【0085】

次に、本実施例で得られた金属酸素電池1を用い、セル電圧が4.1Vになるまで充電した以外は実施例1と全く同一にして、充電時のセル電圧と容量との関係を測定した。結果を図3に示す。

【0086】

〔比較例1〕

本比較例では、図4に示すように、側壁に直径3mmの空気導入孔7aを備える蓋体7を用いた以外は、前記実施例1と全く同一にして、金属酸素電池11を得た。金属酸素電池11では、正極2は空気導入孔7aにより大気に開放されている。

【0087】

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、放電時のセル電圧と容量との関係を測定した。結果を図2に示す。

【0088】

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、充電時のセル電圧と容量との関係を測定した。結果を図3に示す。

【0089】

図2から、正極2、負極3、電解質層4が密閉されている金属酸素電池1(実施例1~7)によれば、正極2が大気に開放されている金属酸素電池11(比較例1)に比較して、放電容量が大きく、過電圧が低いことが明らかである。

【0090】

また、図3から前記金属酸素電池1(実施例1~7)によれば、前記金属酸素電池11

10

20

30

40

50

(比較例1)に比較して、充電容量が大きいことが明らかである。これは、金属酸素電池11では正極2が大気に開放されているために、電解質溶液が蒸発し、電池反応が進行しなくなったためである。

【0091】

〔実施例8〕

本実施例では、負極3に金属亜鉛を用い、正極集電体9にアルミニウムメッシュを用い、電解質溶液として1モル/リットルの濃度のKOH溶液を用いた以外は実施例1と全く同一にして、図1に示す金属酸素電池1を得た。

【0092】

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、放電時のセル電圧と容量との関係を測定した。結果を図5に示す。

10

【0093】

〔比較例2〕

本比較例では、負極3に金属亜鉛を用い、正極集電体9にアルミニウムメッシュを用い、電解質溶液として1モル/リットルの濃度のKOH溶液を用いた以外は比較例1と全く同一にして、図4に示す金属酸素電池11を得た。

【0094】

次に、本実施例で得られた金属酸素電池11を用いた以外は実施例1と全く同一にして、放電時のセル電圧と容量との関係を測定した。結果を図5に示す。

【0095】

20

図5から、負極3に金属亜鉛を用いた場合にも、正極2、負極3、電解質層4が密閉されている金属酸素電池1(実施例8)によれば、正極2が大気に開放されている金属酸素電池11(比較例2)に比較して、放電容量が大きく、過電圧が低いことが明らかである。これは、金属酸素電池11では正極2が大気に開放されているために、電解質溶液が蒸発するばかりでなく、大気中の水や二酸化炭素により電解質溶液が分解する等の影響を受けて、電池反応が進行しなくなったためと考えられる。

【0096】

〔実施例9〕

本実施例では、負極3に金属鉄を用い、正極集電体9にアルミニウムメッシュを用い、電解質溶液として1モル/リットルの濃度のKOH溶液を用いた以外は実施例1と全く同一にして、図1に示す金属酸素電池1を得た。

30

【0097】

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、放電時のセル電圧と容量との関係を測定した。結果を図6に示す。

【0098】

〔比較例3〕

本比較例では、負極3に金属鉄を用い、正極集電体9にアルミニウムを用い、電解質溶液として1モル/リットルの濃度のKOH溶液を用いた以外は比較例1と全く同一にして、図4に示す金属酸素電池11を得た。

【0099】

40

次に、本実施例で得られた金属酸素電池11を用いた以外は実施例1と全く同一にして、放電時のセル電圧と容量との関係を測定した。結果を図6に示す。

【0100】

図6から、負極3に金属鉄を用いた場合にも、正極2、負極3、電解質層4が密閉されている金属酸素電池1(実施例9)によれば、正極2が大気に開放されている金属酸素電池11(比較例3)に比較して、放電容量が大きく、過電圧が低いことが明らかである。

【0101】

〔実施例10〕

本実施例では、負極3にLi-In合金(モル比1:1)を用い、正極集電体9にアルミニウムメッシュを用いた以外は実施例1と全く同一にして、図1に示す金属酸素電池1

50

を得た。

【0102】

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、放電時のセル電圧と容量との関係を測定した。結果を図7に、比較例1の結果と共に示す。

【0103】

次に、本実施例で得られた金属酸素電池1を用い、セル電圧が4.1Vになるまで充電した以外は実施例1と全く同一にして、充電時のセル電圧と容量との関係を測定した。結果を図8に、比較例1の結果と共に示す。

【0104】

〔実施例11〕

本実施例では、負極3に、活物質としてのSiを90質量%、導電助剤としてのケッチェンブラック（株式会社ライオン製）5質量部、結合剤としてのポリイミド5質量部からなり、予めLiイオンを挿入したものをを用い、正極集電体9にアルミニウムメッシュを用いた以外は実施例1と全く同一にして、図1に示す金属酸素電池1を得た。

【0105】

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、放電時のセル電圧と容量との関係を測定した。結果を図7に示す。

【0106】

次に、本実施例で得られた金属酸素電池1を用い、セル電圧が4.1Vになるまで充電した以外は実施例1と全く同一にして、充電時のセル電圧と容量との関係を測定した。結果を図8に示す。

【0107】

図7から、負極3に、前記Li-In合金又は前記Siに予めLiイオンを挿入したものをを用いた場合にも、正極2、負極3、電解質層4が密閉されている金属酸素電池1（実施例10, 11）によれば、正極2が大気に開放されている金属酸素電池11（比較例1）に比較して、放電容量が大きく、過電圧が低いことが明らかである。

【0108】

また、図8から前記金属酸素電池1（実施例10, 11）によれば、前記金属酸素電池11（比較例1）に比較して、充電容量が大きいことが明らかである。これは、金属酸素電池11では正極2が大気に開放されているために、電解質溶液が蒸発するばかりでなく、大気中の水や二酸化炭素により電解質溶液が分解する等の影響を受けて、電池反応が進行しなくなったためと考えられる。

【0109】

〔実施例12〕

本実施例では、負極3に、活物質としての $Li_4Ti_5O_{12}$ を90質量%、導電助剤としてのケッチェンブラック（株式会社ライオン製）5質量部、結合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）5質量部からなるものをを用い、正極集電体9にアルミニウムメッシュを用いた以外は実施例1と全く同一にして、図1に示す金属酸素電池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1と全く同一にして、放電時のセル電圧と容量との関係を測定した。結果を図9に示す。

【0111】

次に、本実施例で得られた金属酸素電池1を用い、セル電圧が4.1Vになるまで充電した以外は実施例1と全く同一にして、充電時のセル電圧と容量との関係を測定した。結果を図10に示す。

【0112】

〔比較例4〕

本比較例では、負極3に、活物質としての $Li_4Ti_5O_{12}$ を90質量%、導電助剤

10

20

30

40

50

としてのケッチェンブラック（株式会社ライオン製）5質量部、結合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）5質量部からなるものを用い、正極集電体9にアルミニウムメッシュを用いた以外は比較例1と全く同一にして、図4に示す金属酸素電池11を得た。

【0113】

次に、本比較例で得られた金属酸素電池11を用いた以外は実施例1と全く同一にして、放電時のセル電圧と容量との関係を測定した。結果を図9に示す。

【0114】

次に、本比較例で得られた金属酸素電池11を用い、セル電圧が4.1Vになるまで充電した以外は実施例1と全く同一にして、充電時のセル電圧と容量との関係を測定した。結果を図10に示す。

【0115】

図9から、負極3に、 $Li_4Ti_5O_{12}$ を用いた場合にも、正極2、負極3、電解質層4が密閉されている金属酸素電池1（実施例12）によれば、正極2が大気に開放されている金属酸素電池11（比較例4）に比較して、放電容量が大きく、過電圧が低いことが明らかである。

【0116】

また、図10から前記金属酸素電池1（実施例12）によれば、前記金属酸素電池11（比較例4）に比較して、充電容量が大きいたことが明らかである。これは、金属酸素電池11では正極2が大気に開放されているために、電解質溶液が蒸発するばかりでなく、大気中の水や二酸化炭素により電解質溶液が分解する等の影響を受けて、電池反応が進行しなくなったためと考えられる。

【0117】

〔実施例13〕

本実施例では、正極集電体9にアルミニウムメッシュを用い、前記正極材料混合物を該正極集電体9に0.01MPaの圧力で圧着して正極2を形成した以外は実施例1と全く同一にして、図1に示す金属酸素電池1を得た。前記のようにして得られた正極2は、水銀圧入法により96容積%の空隙率を備えていることが確認された。

【0118】

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、放電時のセル電圧と容量との関係を測定した。結果を図11に示す。

【0119】

次に、本実施例で得られた金属酸素電池1を用い、セル電圧が4.1Vになるまで充電した以外は実施例1と全く同一にして、充電時のセル電圧と容量との関係を測定した。結果を図12に示す。

【0120】

〔実施例14〕

本実施例では、正極集電体9にアルミニウムメッシュを用い、前記正極材料混合物を該正極集電体9に0.05MPaの圧力で圧着して正極2を形成した以外は実施例1と全く同一にして、図1に示す金属酸素電池1を得た。前記のようにして得られた正極2は、水銀圧入法により89容積%の空隙率を備えていることが確認された。

【0121】

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、放電時のセル電圧と容量との関係を測定した。結果を図11に示す。

【0122】

次に、本実施例で得られた金属酸素電池1を用い、セル電圧が4.1Vになるまで充電した以外は実施例1と全く同一にして、充電時のセル電圧と容量との関係を測定した。結果を図12に示す。

【0123】

〔実施例15〕

10

20

30

40

50

本実施例では、正極集電体 9 にアルミニウムメッシュを用い、前記正極材料混合物を該正極集電体 9 に 10 MPa の圧力で圧着して正極 2 を形成した以外は実施例 1 と全く同一にして、図 1 に示す金属酸素電池 1 を得た。前記のようにして得られた正極 2 は、水銀圧入法により 35.3 容積% の空隙率を備えていることが確認された。

【0124】

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、放電時のセル電圧と容量との関係を測定した。結果を図 11 に示す。

【0125】

次に、本実施例で得られた金属酸素電池 1 を用い、セル電圧が 4.1 V になるまで充電した以外は実施例 1 と全く同一にして、充電時のセル電圧と容量との関係を測定した。結果を図 12 に示す。

10

【0126】

〔実施例 16〕

本実施例では、正極集電体 9 にアルミニウムメッシュを用い、前記正極材料混合物を該正極集電体 9 に 20 MPa の圧力で圧着して正極 2 を形成した以外は実施例 1 と全く同一にして、図 1 に示す金属酸素電池 1 を得た。前記のようにして得られた正極 2 は、水銀圧入法により 22.6 容積% の空隙率を備えていることが確認された。

【0127】

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、放電時のセル電圧と容量との関係を測定した。結果を図 11 に示す。

20

【0128】

次に、本実施例で得られた金属酸素電池 1 を用い、セル電圧が 4.1 V になるまで充電した以外は実施例 1 と全く同一にして、充電時のセル電圧と容量との関係を測定した。結果を図 12 に示す。

【0129】

〔実施例 17〕

本実施例では、正極集電体 9 にアルミニウムメッシュを用い、前記正極材料混合物を該正極集電体 9 に 50 MPa の圧力で圧着して正極 2 を形成した以外は実施例 1 と全く同一にして、図 1 に示す金属酸素電池 1 を得た。前記のようにして得られた正極 2 は、水銀圧入法により 11.2 容積% の空隙率を備えていることが確認された。

30

【0130】

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、放電時のセル電圧と容量との関係を測定した。結果を図 11 に示す。

【0131】

次に、本実施例で得られた金属酸素電池 1 を用い、セル電圧が 4.1 V になるまで充電した以外は実施例 1 と全く同一にして、充電時のセル電圧と容量との関係を測定した。結果を図 12 に示す。

【0132】

〔実施例 18〕

本実施例では、正極集電体 9 にアルミニウムメッシュを用い、前記正極材料混合物を該正極集電体 9 に 100 MPa の圧力で圧着して正極 2 を形成した以外は実施例 1 と全く同一にして、図 1 に示す金属酸素電池 1 を得た。前記のようにして得られた正極 2 は、水銀圧入法により 8.9 容積% の空隙率を備えていることが確認された。

40

【0133】

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、放電時のセル電圧と容量との関係を測定した。結果を図 11 に示す。

【0134】

次に、本実施例で得られた金属酸素電池 1 を用い、セル電圧が 4.1 V になるまで充電した以外は実施例 1 と全く同一にして、充電時のセル電圧と容量との関係を測定した。結果を図 12 に示す。

50

【 0 1 3 5 】

図 1 1 , 1 2 から、正極 2 の空隙率が 1 0 ~ 9 0 容積 % の範囲にある金属酸素電池 1 (実施例 1 4 ~ 1 7) によれば、空隙率が 1 0 容積 % 未満の金属酸素電池 1 (実施例 1 3) 又は空隙率が 9 0 容積 % を超える金属酸素電池 1 (実施例 1 8) に比較して、優れた電池性能を得ることができることが明らかである。

【 0 1 3 6 】

〔 実施例 1 9 〕

本実施例では、正極集電体 9 にアルミニウムメッシュを用いると共に、導電助剤としてケッチェンブラックを全く用いず、 $Y M n O _ 3$ 9 9 質量部、結合剤としてのポリテトラフルオロエチレン 1 質量部を混合して正極材料混合物を得た以外は、実施例 1 と全く同一にして図 1 に示す金属酸素電池 1 を得た。

10

【 0 1 3 7 】

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、放電時のセル電圧と容量との関係を測定した。結果を図 1 3 に示す。

【 0 1 3 8 】

次に、本実施例で得られた金属酸素電池 1 を用い、セル電圧が 4 . 1 V になるまで充電した以外は実施例 1 と全く同一にして、充電時のセル電圧と容量との関係を測定した。結果を図 1 4 に示す。

【 0 1 3 9 】

〔 実施例 2 0 〕

本実施例では、正極集電体 9 にアルミニウムメッシュを用いると共に、 $Y M n O _ 3$ 9 5 質量部、導電助剤としてケッチェンブラック 3 質量部、結合剤としてのポリテトラフルオロエチレン 2 質量部を混合して正極材料混合物を得た以外は、実施例 1 と全く同一にして図 1 に示す金属酸素電池 1 を得た。

20

【 0 1 4 0 】

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、放電時のセル電圧と容量との関係を測定した。結果を図 1 3 に示す。

【 0 1 4 1 】

次に、本実施例で得られた金属酸素電池 1 を用い、セル電圧が 4 . 1 V になるまで充電した以外は実施例 1 と全く同一にして、充電時のセル電圧と容量との関係を測定した。結果を図 1 4 に示す。

30

【 0 1 4 2 】

〔 実施例 2 1 〕

本実施例では、正極集電体 9 にアルミニウムメッシュを用いると共に、 $Y M n O _ 3$ 9 0 質量部、導電助剤としてケッチェンブラック 5 質量部、結合剤としてのポリテトラフルオロエチレン 5 質量部を混合して正極材料混合物を得た以外は、実施例 1 と全く同一にして図 1 に示す金属酸素電池 1 を得た。

【 0 1 4 3 】

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、放電時のセル電圧と容量との関係を測定した。結果を図 1 3 に示す。

40

【 0 1 4 4 】

次に、本実施例で得られた金属酸素電池 1 を用い、セル電圧が 4 . 1 V になるまで充電した以外は実施例 1 と全く同一にして、充電時のセル電圧と容量との関係を測定した。結果を図 1 4 に示す。

【 0 1 4 5 】

〔 実施例 2 2 〕

本実施例では、正極集電体 9 にアルミニウムメッシュを用いると共に、 $Y M n O _ 3$ 8 0 質量部、導電助剤としてケッチェンブラック 1 0 質量部、結合剤としてのポリテトラフルオロエチレン 1 0 質量部を混合して正極材料混合物を得た以外は、実施例 1 と全く同一にして図 1 に示す金属酸素電池 1 を得た。

50

【 0 1 4 6 】

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、放電時のセル電圧と容量との関係を測定した。結果を図 1 3 に示す。

【 0 1 4 7 】

次に、本実施例で得られた金属酸素電池 1 を用い、セル電圧が 4 . 1 V になるまで充電した以外は実施例 1 と全く同一にして、充電時のセル電圧と容量との関係を測定した。結果を図 1 4 に示す。

【 0 1 4 8 】

〔実施例 2 3〕

本実施例では、正極集電体 9 にアルミニウムメッシュを用いると共に、 $Y M n O_3$ 4 0 質量部、導電助剤としてケッチェンブラック 5 0 質量部、結合剤としてのポリテトラフルオロエチレン 1 0 質量部を混合して正極材料混合物を得た以外は、実施例 1 と全く同一にして図 1 に示す金属酸素電池 1 を得た。

10

【 0 1 4 9 】

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、放電時のセル電圧と容量との関係を測定した。結果を図 1 3 に示す。

【 0 1 5 0 】

次に、本実施例で得られた金属酸素電池 1 を用い、セル電圧が 4 . 1 V になるまで充電した以外は実施例 1 と全く同一にして、充電時のセル電圧と容量との関係を測定した。結果を図 1 4 に示す。

20

【 0 1 5 1 】

〔実施例 2 4〕

本実施例では、正極集電体 9 にアルミニウムメッシュを用いると共に、 $Y M n O_3$ 5 質量部、導電助剤としてケッチェンブラック 8 5 質量部、結合剤としてのポリテトラフルオロエチレン 1 0 質量部を混合して正極材料混合物を得た以外は、実施例 1 と全く同一にして図 1 に示す金属酸素電池 1 を得た。

【 0 1 5 2 】

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、放電時のセル電圧と容量との関係を測定した。結果を図 1 3 に示す。

【 0 1 5 3 】

次に、本実施例で得られた金属酸素電池 1 を用い、セル電圧が 4 . 1 V になるまで充電した以外は実施例 1 と全く同一にして、充電時のセル電圧と容量との関係を測定した。結果を図 1 4 に示す。

30

【 0 1 5 4 】

〔実施例 2 5〕

本実施例では、正極集電体 9 にアルミニウムメッシュを用いると共に、 $Y M n O_3$ 1 質量部、導電助剤としてケッチェンブラック 8 9 質量部、結合剤としてのポリテトラフルオロエチレン 1 0 質量部を混合して正極材料混合物を得た以外は、実施例 1 と全く同一にして図 1 に示す金属酸素電池 1 を得た。

【 0 1 5 5 】

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、放電時のセル電圧と容量との関係を測定した。結果を図 1 3 に示す。

40

【 0 1 5 6 】

次に、本実施例で得られた金属酸素電池 1 を用い、セル電圧が 4 . 1 V になるまで充電した以外は実施例 1 と全く同一にして、充電時のセル電圧と容量との関係を測定した。結果を図 1 4 に示す。

【 0 1 5 7 】

図 1 3 , 1 4 から、前記正極材料混合物全体に対して、 $Y M n O_3$ を 5 ~ 9 5 質量%の範囲で含む金属酸素電池 1 (実施例 2 0 ~ 2 4) によれば、9 5 質量%を超える $Y M n O_3$ を含む金属酸素電池 1 (実施例 1 9) 又は 5 質量%未満の $Y M n O_3$ を含む金属酸素電

50

池 1 (実施例 2 5) に比較して、優れた電池性能を得ることができることが明らかである。

【 0 1 5 8 】

〔 実施例 2 6 〕

本実施例では、電解質溶液の非水系溶媒として、プロピレンカーボネートを用いた以外は、実施例 1 と全く同一にして図 1 に示す金属酸素電池 1 を得た。

【 0 1 5 9 】

次に、本実施例で得られた金属酸素電池 1 を用い、セル電圧が 2 . 0 V になるか、又は放電容量が 6 m A h になるまで放電した以外は実施例 1 と全く同一にして、放電時のセル電圧と容量との関係を測定した。結果を図 1 5 に示す。

10

【 0 1 6 0 】

次に、本実施例で得られた金属酸素電池 1 を用い、セル電圧が 4 . 1 V になるまで充電した以外は実施例 1 と全く同一にして、充電時のセル電圧と容量との関係を測定した。結果を図 1 6 に示す。

【 0 1 6 1 】

〔 実施例 2 7 〕

本実施例では、電解質溶液の非水系溶媒として、プロピレンカーボネート 7 0 質量部とジメチルカーボネート 3 0 質量部との混合溶液を用いた以外は、実施例 1 と全く同一にして図 1 に示す金属酸素電池 1 を得た。

【 0 1 6 2 】

20

次に、本実施例で得られた金属酸素電池 1 を用い、セル電圧が 2 . 0 V になるか、又は放電容量が 6 m A h になるまで放電した以外は実施例 1 と全く同一にして、放電時のセル電圧と容量との関係を測定した。結果を図 1 5 に示す。

【 0 1 6 3 】

次に、本実施例で得られた金属酸素電池 1 を用い、セル電圧が 4 . 1 V になるまで充電した以外は実施例 1 と全く同一にして、充電時のセル電圧と容量との関係を測定した。結果を図 1 6 に示す。

【 0 1 6 4 】

〔 実施例 2 8 〕

本実施例では、電解質溶液の非水系溶媒として、プロピレンカーボネート 7 0 質量部とジエチルカーボネート 3 0 質量部との混合溶液を用いた以外は、実施例 1 と全く同一にして図 1 に示す金属酸素電池 1 を得た。

30

【 0 1 6 5 】

次に、本実施例で得られた金属酸素電池 1 を用い、セル電圧が 2 . 0 V になるか、又は放電容量が 6 m A h になるまで放電した以外は実施例 1 と全く同一にして、放電時のセル電圧と容量との関係を測定した。結果を図 1 5 に示す。

【 0 1 6 6 】

次に、本実施例で得られた金属酸素電池 1 を用い、セル電圧が 4 . 1 V になるまで充電した以外は実施例 1 と全く同一にして、充電時のセル電圧と容量との関係を測定した。結果を図 1 6 に示す。

40

【 0 1 6 7 】

〔 実施例 2 9 〕

本実施例では、電解質溶液の非水系溶媒として、プロピレンカーボネート 5 0 質量部とジメチルカーボネート 5 0 質量部との混合溶液を用いた以外は、実施例 1 と全く同一にして図 1 に示す金属酸素電池 1 を得た。

【 0 1 6 8 】

次に、本実施例で得られた金属酸素電池 1 を用い、セル電圧が 2 . 0 V になるか、又は放電容量が 6 m A h になるまで放電した以外は実施例 1 と全く同一にして、放電時のセル電圧と容量との関係を測定した。結果を図 1 5 に示す。

【 0 1 6 9 】

50

次に、本実施例で得られた金属酸素電池 1 を用い、セル電圧が 4 . 1 V になるまで充電した以外は実施例 1 と全く同一にして、充電時のセル電圧と容量との関係を測定した。結果を図 1 6 に示す。

【 0 1 7 0 】

〔実施例 3 0 〕

本実施例では、電解質溶液の非水系溶媒として、プロピレンカーボネート 5 0 質量部とジエチルカーボネート 5 0 質量部との混合溶液を用いた以外は、実施例 1 と全く同一にして図 1 に示す金属酸素電池 1 を得た。

【 0 1 7 1 】

次に、本実施例で得られた金属酸素電池 1 を用い、セル電圧が 2 . 0 V になるか、又は放電容量が 6 m A h になるまで放電した以外は実施例 1 と全く同一にして、放電時のセル電圧と容量との関係を測定した。結果を図 1 5 に示す。

10

【 0 1 7 2 】

次に、本実施例で得られた金属酸素電池 1 を用い、セル電圧が 4 . 1 V になるまで充電した以外は実施例 1 と全く同一にして、充電時のセル電圧と容量との関係を測定した。結果を図 1 6 に示す。

【 0 1 7 3 】

〔実施例 3 1 〕

本実施例では、電解質溶液の非水系溶媒として、プロピレンカーボネート 3 0 質量部とジメチルカーボネート 7 0 質量部との混合溶液を用いた以外は、実施例 1 と全く同一にして図 1 に示す金属酸素電池 1 を得た。

20

【 0 1 7 4 】

次に、本実施例で得られた金属酸素電池 1 を用い、セル電圧が 2 . 0 V になるか、又は放電容量が 6 m A h になるまで放電した以外は実施例 1 と全く同一にして、放電時のセル電圧と容量との関係を測定した。結果を図 1 5 に示す。

【 0 1 7 5 】

次に、本実施例で得られた金属酸素電池 1 を用い、セル電圧が 4 . 1 V になるまで充電した以外は実施例 1 と全く同一にして、充電時のセル電圧と容量との関係を測定した。結果を図 1 6 に示す。

【 0 1 7 6 】

30

〔実施例 3 2 〕

本実施例では、電解質溶液の非水系溶媒として、プロピレンカーボネート 3 0 質量部とジエチルカーボネート 7 0 質量部との混合溶液を用いた以外は、実施例 1 と全く同一にして図 1 に示す金属酸素電池 1 を得た。

【 0 1 7 7 】

次に、本実施例で得られた金属酸素電池 1 を用い、セル電圧が 2 . 0 V になるか、又は放電容量が 6 m A h になるまで放電した以外は実施例 1 と全く同一にして、放電時のセル電圧と容量との関係を測定した。結果を図 1 5 に示す。

【 0 1 7 8 】

次に、本実施例で得られた金属酸素電池 1 を用い、セル電圧が 4 . 1 V になるまで充電した以外は実施例 1 と全く同一にして、充電時のセル電圧と容量との関係を測定した。結果を図 1 6 に示す。

40

【 0 1 7 9 】

〔実施例 3 3 〕

本実施例では、電解質溶液の非水系溶媒として、エチレンカーボネート 7 0 質量部とジメチルカーボネート 3 0 質量部との混合溶液を用いた以外は、実施例 1 と全く同一にして図 1 に示す金属酸素電池 1 を得た。

【 0 1 8 0 】

次に、本実施例で得られた金属酸素電池 1 を用い、セル電圧が 2 . 0 V になるか、又は放電容量が 6 m A h になるまで放電した以外は実施例 1 と全く同一にして、放電時のセル

50

電圧と容量との関係を測定した。結果を図 15 に示す。

【0181】

次に、本実施例で得られた金属酸素電池 1 を用い、セル電圧が 4.1 V になるまで充電した以外は実施例 1 と全く同一にして、充電時のセル電圧と容量との関係を測定した。結果を図 16 に示す。

【0182】

〔実施例 34〕

本実施例では、電解質溶液の非水系溶媒として、エチレンカーボネート 70 質量部とジエチルカーボネート 30 質量部との混合溶液を用いた以外は、実施例 1 と全く同一にして図 1 に示す金属酸素電池 1 を得た。

10

【0183】

次に、本実施例で得られた金属酸素電池 1 を用い、セル電圧が 2.0 V になるか、又は放電容量が 6 mA h になるまで放電した以外は実施例 1 と全く同一にして、放電時のセル電圧と容量との関係を測定した。結果を図 15 に示す。

【0184】

次に、本実施例で得られた金属酸素電池 1 を用い、セル電圧が 4.1 V になるまで充電した以外は実施例 1 と全く同一にして、充電時のセル電圧と容量との関係を測定した。結果を図 16 に示す。

【0185】

〔実施例 35〕

本実施例では、電解質溶液の非水系溶媒として、エチレンカーボネート 50 質量部とジメチルカーボネート 50 質量部との混合溶液を用いた以外は、実施例 1 と全く同一にして図 1 に示す金属酸素電池 1 を得た。

20

【0186】

次に、本実施例で得られた金属酸素電池 1 を用い、セル電圧が 2.0 V になるか、又は放電容量が 6 mA h になるまで放電した以外は実施例 1 と全く同一にして、放電時のセル電圧と容量との関係を測定した。結果を図 15 に示す。

【0187】

次に、本実施例で得られた金属酸素電池 1 を用い、セル電圧が 4.1 V になるまで充電した以外は実施例 1 と全く同一にして、充電時のセル電圧と容量との関係を測定した。結果を図 16 に示す。

30

【0188】

〔実施例 36〕

本実施例では、電解質溶液の非水系溶媒として、エチレンカーボネート 30 質量部とジメチルカーボネート 70 質量部との混合溶液を用いた以外は、実施例 1 と全く同一にして図 1 に示す金属酸素電池 1 を得た。

【0189】

次に、本実施例で得られた金属酸素電池 1 を用い、セル電圧が 2.0 V になるか、又は放電容量が 6 mA h になるまで放電した以外は実施例 1 と全く同一にして、放電時のセル電圧と容量との関係を測定した。結果を図 15 に示す。

40

【0190】

次に、本実施例で得られた金属酸素電池 1 を用い、セル電圧が 4.1 V になるまで充電した以外は実施例 1 と全く同一にして、充電時のセル電圧と容量との関係を測定した。結果を図 16 に示す。

【0191】

〔実施例 37〕

本実施例では、電解質溶液の非水系溶媒として、エチレンカーボネート 30 質量部とジエチルカーボネート 70 質量部との混合溶液を用いた以外は、実施例 1 と全く同一にして図 1 に示す金属酸素電池 1 を得た。

【0192】

50

次に、本実施例で得られた金属酸素電池 1 を用い、セル電圧が 2.0 V になるか、又は放電容量が 6 mA h になるまで放電した以外は実施例 1 と全く同一にして、放電時のセル電圧と容量との関係を測定した。結果を図 15 に示す。

【0193】

次に、本実施例で得られた金属酸素電池 1 を用い、セル電圧が 4.1 V になるまで充電した以外は実施例 1 と全く同一にして、充電時のセル電圧と容量との関係を測定した。結果を図 16 に示す。

【0194】

図 15, 16 から、電解質溶液の非水系溶媒として、プロピレンカーボネート単独、プロピレンカーボネート 30 ~ 70 質量部とジメチルカーボネート又はジエチルカーボネート 30 ~ 70 質量部との混合溶液、エチレンカーボネート 30 ~ 70 質量部とジメチルカーボネート又はジエチルカーボネート 30 ~ 70 質量部との混合溶液を用いる金属酸素電池 1 (実施例 26 ~ 37) によれば、優れた電池性能を得ることができることが明らかである。

10

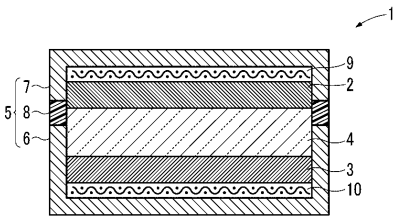
【符号の説明】

【0195】

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

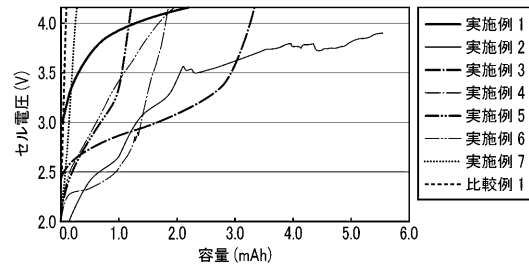
【図 1】

FIG.1



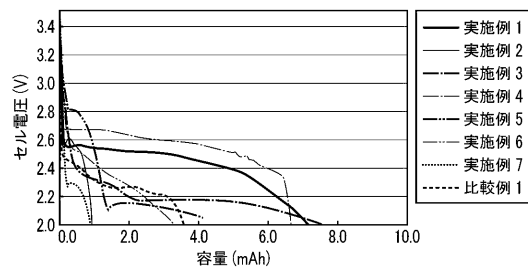
【図 3】

FIG.3



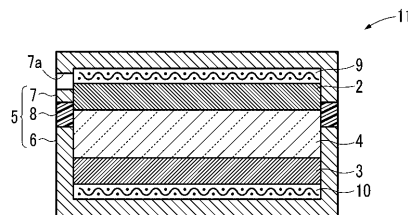
【図 2】

FIG.2



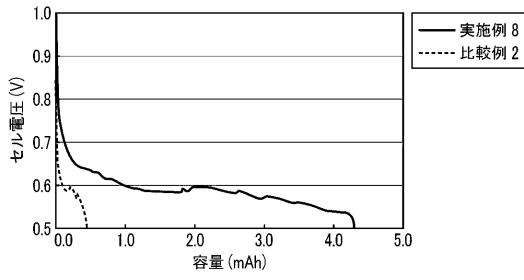
【図 4】

FIG.4



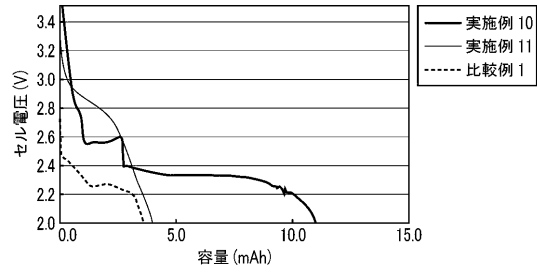
【 図 5 】

FIG.5



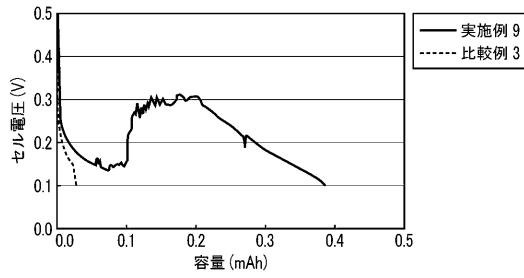
【 図 7 】

FIG.7



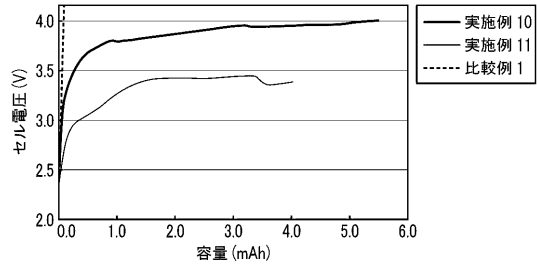
【 図 6 】

FIG.6



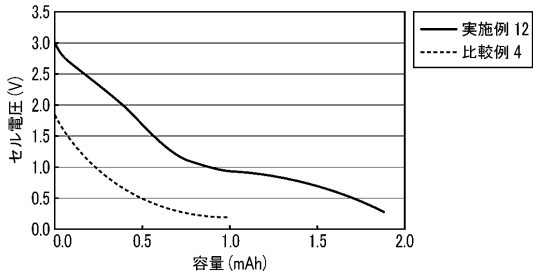
【 図 8 】

FIG.8



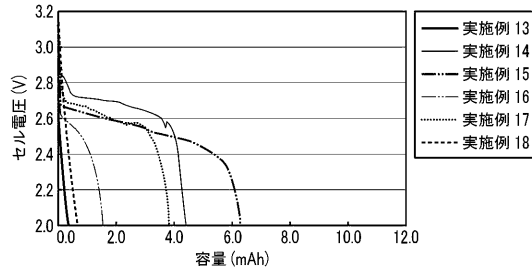
【 図 9 】

FIG.9



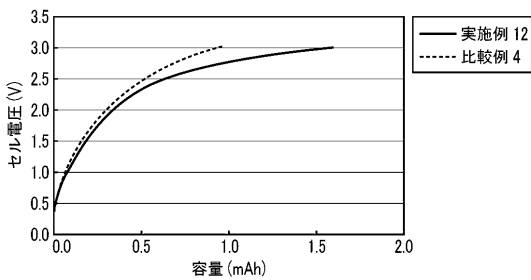
【 図 1 1 】

FIG.11



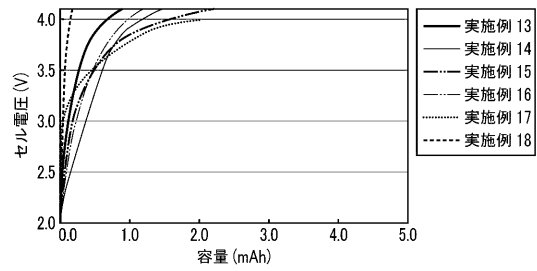
【 図 1 0 】

FIG.10



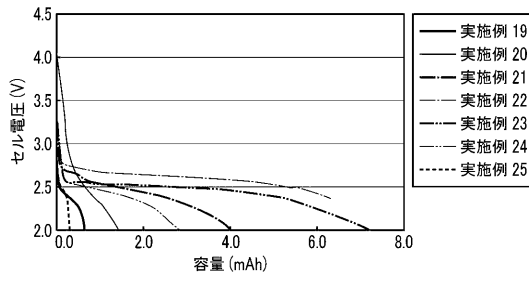
【 図 1 2 】

FIG.12



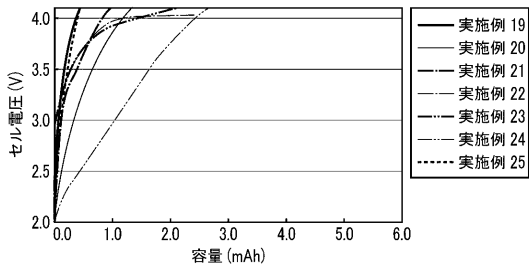
【 図 1 3 】

FIG.13



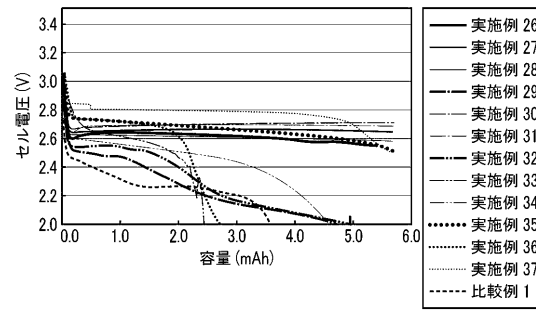
【 図 1 4 】

FIG.14



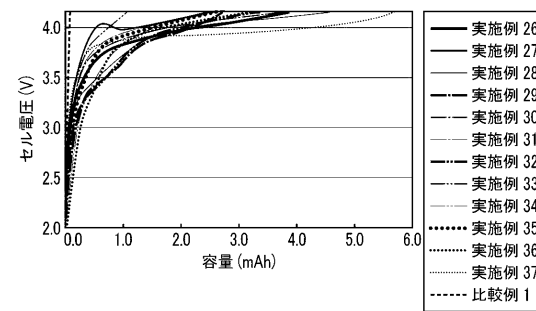
【 図 1 5 】

FIG.15



【 図 1 6 】

FIG.16



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 M 4/90 (2006.01) H 0 1 M 4/90 X

- (72)発明者 吉澤 章博
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 木下 智博
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 酒井 洋
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 中田 悟史
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 堀 満央
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 植前 充司

- (56)参考文献 国際公開第2010/082338(WO, A1)
特開2010-108622(JP, A)
特開2008-112724(JP, A)
特開2010-161059(JP, A)
特開2005-166685(JP, A)
国際公開第2011/115176(WO, A1)
国際公開第2010/131536(WO, A1)
Aurelie Debart, Jianli Bao, Graham Armstrong, Peter G.Bruce, An O₂ cathode for rechargeable lithium batteries: The effect of a catalyst, Journal of Power Sources, Elsevier, 2007年6月30日, Vol.174, p.1177-1182
Taroh Atsumi, Tatsuo Ohgushi, Naoki Kamegashira, Studies on oxygen dissociation pressure of LnMnO₃(Ln = rare earth) with the e.m.f. technique, Journal of Alloys and Compounds, 1996年, Vol.238, p.35-40

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 10/05
H01M 4/48
H01M 4/50
H01M 4/52
H01M 4/90
H01M 12/08