

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5254483号  
(P5254483)

(45) 発行日 平成25年8月7日(2013.8.7)

(24) 登録日 平成25年4月26日(2013.4.26)

(51) Int.Cl.		F I	
HO 1 M 12/08	(2006.01)	HO 1 M 12/08	K
HO 1 M 12/06	(2006.01)	HO 1 M 12/06	F
HO 1 M 4/48	(2010.01)	HO 1 M 12/06	D
		HO 1 M 4/48	

請求項の数 3 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2012-199199 (P2012-199199)	(73) 特許権者	000005326 本田技研工業株式会社 東京都港区南青山二丁目1番1号
(22) 出願日	平成24年9月11日(2012.9.11)	(74) 代理人	110000800 特許業務法人創成国際特許事務所
(65) 公開番号	特開2013-77553 (P2013-77553A)	(72) 発明者	田名網 潔 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社 本田技術研究所内
(43) 公開日	平成25年4月25日(2013.4.25)	(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
審査請求日	平成24年12月14日(2012.12.14)	(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
(31) 優先権主張番号	特願2011-199444 (P2011-199444)		
(32) 優先日	平成23年9月13日(2011.9.13)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		
早期審査対象出願			

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】

酸素貯蔵材料及びリチウム酸化物を含み、酸素を活物質とする正極と、リチウムイオンを吸収放出可能な負極と、該正極及び該負極に挟持された電解質層とを備えるとともに、該正極、該負極及び該電解質層は筐体に密封されて収容されている金属酸素電池において

前記酸素貯蔵材料は、充電開始時に貯蔵されている酸素量が  $0 \sim 6 \text{ mmol/g}$  の範囲であ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、

前記酸素貯蔵材料は、複合金属酸化物を水素雰囲気下に保持して加熱処理し、該複合金属酸化物から酸素を除去することにより得られたものであることを特徴とする金属酸素電池。

【請求項3】

請求項1又は請求項2記載の金属酸素電池において、

前記酸素貯蔵材料は、YとMnとを含む複合金属酸化物である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。

【背景技術】

【0002】

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

【0003】

前記金属酸素電池では、放電時には、負極において、金属が酸化されて金属イオンが生成し、該金属イオンが正極側へ移動する。一方、正極においては、酸素が還元されて酸素イオンが生成し、該酸素イオンが前記金属イオンと結合して金属酸化物が生成する。また、充電時には、正極において、前記放電により生成した金属酸化物が分解し、金属イオンと酸素イオンとが生成する。生成した金属イオンは負極側へ移動する。一方、負極では、該負極側へ移動した金属イオンが還元されて、該負極上に析出する。

10

【0004】

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

【0005】

ところが、前記金属酸素電池は、空気中の酸素を正極活物質とするために、正極を大気に開放すると、空気中の水分、二酸化炭素等が電池内に侵入し、電解質層、負極等が劣化するという問題がある。

20

【0006】

そこで、前記問題を解決するために、筐体としての密封ケース内に、受光により酸素を放出する酸素吸蔵材料を含む正極と、金属リチウムからなる負極と、電解質層とを配設すると共に、該酸素吸蔵材料に光を導く光透過部を備える金属酸素電池が知られている（例えば特許文献1参照）。

【0007】

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

30

【0008】

しかし、前記従来の金属酸素電池は、光線の照射が無いときには酸素の供給が不安定になると共に、密封ケースの他の部分に比較して脆弱である光透過部が破壊されて電解液が漏出する虞がある。

【0009】

そこで、金属酸素電池において、正極材料として、光線の照射によらず、化学的に酸素を吸蔵、放出し、又は物理的に吸着、脱着することができる酸素貯蔵材料を用いることが考えられる。前記酸素貯蔵材料は、酸素を吸蔵、放出する機能を備えるとともに、さらに、表面に酸素を吸着、脱着する機能を備える。前記酸素貯蔵材料の表面に吸着又は脱着される酸素は、吸蔵又は放出される酸素とは異なり該酸素貯蔵材料中で拡散するものではない。したがって、前記酸素貯蔵材料の表面に吸着又は脱着される酸素は、吸蔵又は放出される酸素と比較して、低エネルギーで前記電池反応に用いられることになり、該電池反応に優位に作用するものと考えられる。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】特開2009-230985号公報

【発明の概要】

50

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0011】

ところで、金属酸素電池では、放電から使用を開始することが一般的な使用方法であるが、充電から使用を開始するという使用方法も考えられる。この場合、1サイクル目の充電時に正極で前記金属酸化物の分解反応を生じさせるために、該正極に予め金属酸化物を添加しておくことが考えられる。

## 【0012】

しかしながら、酸素貯蔵材料とリチウム酸化物とを含む正極を備え、筐体に収容された金属酸素電池では、充電から使用を開始するときに、充放電過電圧が大きく、十分な電池容量を得ることができないという不都合がある。

10

## 【0013】

本発明は、かかる不都合を解消して、充電から使用を開始するときに優れた電池容量を得ることができる金属酸素電池を提供することを目的とする。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0014】

本発明者らは、酸素貯蔵材料とリチウム酸化物とを含む正極を備え、筐体に収容された金属酸素電池において、充電から使用を開始するときに充放電過電圧が大きい理由について鋭意検討した結果、前記酸素貯蔵材料は、前記リチウム酸化物の分解により生じた酸素を、十分に吸蔵させることが難しいことに起因することを知見した。

## 【0015】

20

すなわち、酸素貯蔵材料とともにリチウム酸化物を含む正極を備え、筐体に収容された金属酸素電池において、充電から使用を開始するとき、前記正極では、該正極に含まれる前記リチウム酸化物が分解し、リチウムイオンと酸素イオンとが生成する。生成したリチウムイオンは負極側へ移動し、生成した酸素イオンは前記酸素貯蔵材料に貯蔵される。

## 【0016】

このとき、前記酸素貯蔵材料の表面に充電開始前の段階で多量の酸素が既に付着していることにより、該酸素貯蔵材料は前記リチウム酸化物の分解により生成した酸素を十分に貯蔵することができない。この結果、前記金属酸素電池において、充電から使用を開始するとき、前記正極で前記リチウム酸化物の分解反応が進まず、充電過電圧が大きくなるものと考えられる。

30

## 【0017】

また、充電から使用を開始した後に放電を行うときには、負極では、金属リチウムが酸化されてリチウムイオンと電子とが生成し、生成したリチウムイオンは電解質層を透過して正極側に移動する。前記正極では、移動したリチウムイオンが、前記酸素貯蔵材料から放出された酸素イオン又は該酸素貯蔵材料から脱着され還元された酸素イオンと反応し、酸化リチウム又は過酸化リチウムを生成する。

## 【0018】

このとき、前記充電の際に前記正極で前記リチウム酸化物の分解反応が進まないために前記負極側へ移動するリチウムイオンの量が少なくなったことにより、該負極側から該正極側へ移動するリチウムイオンの量が少なくなる。この結果、前記金属酸素電池において、充電から使用を開始した後に放電を行うとき、前記正極で前記酸化リチウム又は前記過酸化リチウムの生成反応が進まず、放電過電圧が大きくなるものと考えられる。

40

## 【0019】

そこで、まず、使用開始前の段階で前記酸素貯蔵材料の表面に付着している酸素量を減らしておくことが考えられる。

## 【0020】

本発明は、前記知見に基づいてなされたものであり、前記目的を達成するために、酸素貯蔵材料及びリチウム酸化物を含み、酸素を活物質とする正極と、リチウムイオンを吸放出可能な負極と、該正極及び該負極に挟持された電解質層とを備えるときともに、該正極、該負極及び該電解質層は筐体に密封されて収容されている金属酸素電池において、前記

50

酸素貯蔵材料は、充電開始時において貯蔵されている酸素量が  $0 \sim 6 \text{ mmol/g}$  の範囲であることを特徴とする。

【0021】

本発明の金属酸素電池では、充電から使用を開始するとき、前記正極において、該正極に含まれるリチウム酸化物が分解し、リチウムイオンと酸素イオンとが生成する。生成した金属イオンは負極側へ移動する。生成した酸素イオンは、そのまま前記酸素貯蔵材料中へ吸蔵され、或いは電子を放出して酸化され、酸素分子となって前記酸素貯蔵材料の表面に吸着される。

【0022】

一方、前記負極では、該負極側へ移動した前記リチウムイオンが還元され金属リチウムとなって該負極上に析出するか、或いは、該リチウムイオンがそのまま該負極中に吸収される。

10

【0023】

このとき、前記酸素貯蔵材料は、充電開始時に貯蔵されている酸素量が  $0 \sim 6 \text{ mmol/g}$  の範囲であることにより、前記リチウム酸化物の分解により生じた酸素が該酸素貯蔵材料へ吸蔵又は吸着されやすくなる。この結果、本発明の金属酸素電池は、充電から使用を開始するとき、正極で前記リチウム酸化物の分解反応をより進行させることができ、充電過電圧を低減することができる。

前記酸素貯蔵材料は、前記酸素量が  $6 \text{ mmol/g}$  を超えると、充電時に前記リチウム酸化物の分解反応により生成した酸素イオンが前記酸素貯蔵材料中へ吸蔵されたり、該酸素イオンが酸素分子となって該酸素貯蔵材料の表面へ吸着されたりすることが妨げられる。これにより、前記リチウム酸化物の分解反応の進行が阻害される結果、充電から使用を開始するときに充放電過電圧を十分に低減することができない場合がある。

20

【0024】

また、充電から使用を開始した後には、前記負極上に析出した金属リチウムが酸化されてリチウムイオンになるか、或いは、該負極中に吸収された前記リチウムイオンがそのまま放出される。前記リチウムイオンは前記電解質層を透過して正極側へ移動する。

【0025】

一方、前記正極では、移動したリチウムイオンが、前記酸素貯蔵材料から放出された酸素イオン又は該酸素貯蔵材料から脱着され還元された酸素イオンと反応し、酸化リチウム又は過酸化リチウムを生成する。

30

【0026】

そして、前記負極と前記正極とを導線で接続することにより、電気エネルギーを取り出すことができる。

【0027】

このとき、前記充電の際に前記正極で前記リチウム酸化物の分解反応が進行して前記負極側へ移動するリチウムイオンの量を十分に確保することができたことにより、該負極側から該正極側へ移動するリチウムイオンの量を十分に確保することができる。この結果、本発明の金属酸素電池は、放電時に前記正極で酸化リチウム又は過酸化リチウムの生成反応を進行させることができ、放電過電圧を低減することができる。

40

【0028】

また、本発明の金属酸素電池では、前記正極等が前記筐体に密封されて収容されていることにより、前記酸素貯蔵材料は充電開始時における酸素の貧化状態を確実に維持することができる。

【0029】

したがって、本発明の金属酸素電池によれば、充電から使用を開始するときに優れた電池容量を得ることができる。

【0030】

本発明の金属酸素電池において、前記酸素貯蔵材料は、複合金属酸化物を水素雰囲気下

50

に保持して加熱処理し、該複合金属酸化物の表面から酸素を除去することにより得ることができる。

【0031】

前記酸素貯蔵材料は、複合金属酸化物を水素雰囲気下に保持して加熱処理することにより、該複合金属酸化物の表面に吸着する酸素分子を水分子として除去する。これにより、表面に吸着した酸素分子が非常に少ない酸素貯蔵材料を得ることができる。

【0034】

また、本発明の金属酸素電池において、前記酸素貯蔵材料は、YとMnとを含む複合金属酸化物であることが好ましい。前記複合金属酸化物は、酸素吸蔵放出性能又は酸素吸着脱着性能に優れるので、前記酸素貯蔵材料に吸蔵又は吸着される酸素の量を多くすることができる。したがって、前記酸素貯蔵材料がYとMnとを含む複合金属酸化物である本発明の金属酸素電池によれば、充電から使用を開始するときに充放電過電圧を確実に低減することができる。

【図面の簡単な説明】

【0035】

【図1】本発明の金属酸素電池の一構成例を示す説明的断面図。

【図2】本実施例の金属酸素電池の充電容量とセル電圧との関係を示すグラフ。

【図3】本実施例の金属酸素電池のサイクル性能を示すグラフ。

【発明を実施するための形態】

【0036】

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。

【0037】

図1に示すように、本実施形態の金属酸素電池1は、酸素貯蔵材料及びリチウム酸化物を含む正極2と、リチウムイオンを吸収放出可能な負極3と、正極2と負極3とに挟持された電解質層4とを備えるとともに、正極2、負極3及び電解質層4はケース5に密封されて収容されている。

【0038】

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との間にはリング状の絶縁樹脂8が介装されている。また、正極2は蓋体7の天面との間に正極集電体9を備えており、負極3はケース本体6の底面との間に負極集電体10を備えている。尚、金属酸素電池1において、ケース本体6は負極板として、蓋体7は正極板として作用する。

【0039】

金属酸素電池1において、正極2は、前記酸素貯蔵材料及び前記リチウム酸化物に加えて、導電材料と、結着剤とを含む。

【0040】

前記酸素貯蔵材料は、例えば、化学式 $Y Mn O_3$ で表される複合金属酸化物からなり、酸素を吸蔵、放出する機能を備えるとともに、その表面に酸素を吸着、脱着する機能を備える。前記酸素貯蔵材料は、貯蔵されている酸素量が貧化されていて、 $0 \sim 6 \text{ mmol/g}$ の範囲の酸素が貯蔵されている。また、前記酸素貯蔵材料として、 $Gd_{0.70} Y_{0.26} Ba_{0.04} O_{2.96}$ 等のC型希土類構造複合金属酸化物、 $La_{0.33} Si_6 O_{26}$ 、 $La_{0.33} Sr Si O_{2.5}$ 等のアパタイト構造複合金属酸化物、 $Cu Fe O_2$ 、 $Cu Al O_2$ 、 $Cu Cr O_2$ 、 $Cu Y O_2$ 等のデラフォサイト構造複合金属酸化物、 $La Mn O_3$ 、 $Sr Mn O_3$ 、 $Sr Fe O_3$ 等のペロブスカイト構造複合金属酸化物、 $Zr O_2$ 、 $Ce O_2$ 等のホタル石構造金属酸化物等を用いることも可能である。

【0041】

前記リチウム酸化物としては、例えば、酸化リチウム( $Li_2 O$ )、過酸化リチウム( $Li_2 O_2$ )等を挙げることができる。

【0042】

前記導電材料としては、例えば、グラファイト、アセチレンブラック、ケッチェンブラ

10

20

30

40

50

ック、カーボンナノチューブ、メソポーラスカーボン、カーボンファイバー等の炭素材料を挙げることができる。

【0043】

前記結着剤としては、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）等を挙げることができる。

【0044】

正極2は、次のようにして製造される。まず、前記複合金属酸化物を、0.1～5 MPaの範囲の圧力の水素雰囲気（水素濃度は約100体積%）下、25～600の範囲の温度に15分～2000時間の範囲の時間保持して加熱処理を行う。前記加熱処理により、前記複合金属酸化物の表面から酸素が水分子として除去される結果、0～6 mmol/gの範囲の酸素が貯蔵されている前記酸素貯蔵材料を得ることができる。

10

【0045】

次に、得られた前記酸素貯蔵材料と、前記導電材料と、前記結着剤と、リチウム酸化物とを混合し、得られた混合物を、正極集電体9の片面に塗布し、0.1～5 MPaの範囲の圧力で圧着する。以上により、ペレット状の正極2を得ることができる。

【0046】

負極3は、リチウムイオンを吸収放出可能な材料からなり、例えば、金属リチウム、リチウム合金、グラファイト等のリチウムイオンを吸収放出可能な炭素質材料を挙げることができる。本実施形態では、負極3に金属リチウムを用いる。

【0047】

20

電解質層4は、例えば、非水系電解質溶液をセパレータに浸漬させたものであってもよく、固体電解質であってもよい。

【0048】

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

【0049】

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

30

【0050】

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

【0051】

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

40

【0052】

前記セパレータとしては、例えば、ガラス繊維、ガラス製ペーパー、ポリプロピレン製不織布、ポリイミド製不織布、ポリフェニレンスルフィド製不織布、ポリエチレン製多孔フィルム等を挙げることができる。

【0053】

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

【0054】

前記酸化物系固体電解質としては、例えば、リチウム、ランタン、ジルコニウムの複合

50

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

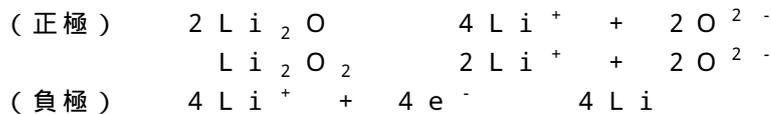
【0055】

次に、集電体 9, 10 としては、チタン、ステンレス鋼、ニッケル、アルミニウム等のメッシュからなるものを挙げることができる。

【0056】

本実施形態の金属酸素電池 1 では、充電から使用を開始するとき、次の式に示すように、正極 2 において、該正極 2 に含まれるリチウム酸化物（酸化リチウム又は過酸化リチウム）が分解し、リチウムイオンと酸素イオンとが生成する。生成したリチウムイオンは、電解質層 4 を透過して負極 3 側へ移動する。また、生成した酸素イオンは、そのまま前記酸素貯蔵材料中へ吸蔵され、或いは電子を放出して酸化され、酸素分子となって前記酸素貯蔵材料の表面に吸着される。一方、負極 3 では、該負極 3 側へ移動した前記リチウムイオンが、還元されて金属リチウムとなり、該負極 3 上に析出するか、或いは、そのまま該負極中に吸収される。

【0057】



前記酸素貯蔵材料は、前記複合金属酸化物を水素雰囲気下に保持して加熱処理し、該複合金属酸化物の表面から酸素を除去することにより、貯蔵されている酸素量が貧化されていて、 $0 \sim 6 \text{ mmol/g}$  の範囲の酸素が貯蔵されている。これにより、本実施形態の金属酸素電池 1 は、充電から使用を開始するときに、酸素が前記酸素貯蔵材料へ吸蔵又は吸着されやすくなる。この結果、本実施形態の金属酸素電池 1 は、充電から使用を開始するとき、正極 2 で前記リチウム酸化物の分解反応をより進行させることができ、充電過電圧を低減することができる。

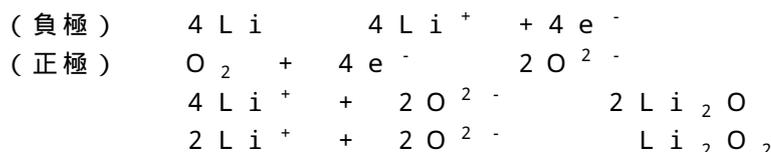
【0058】

また、充電から使用を開始した後に放電を行うとき、次の式に示すように、負極 3 において、金属リチウムが酸化されてリチウムイオンと電子とが放出される。前記リチウムイオンは電解質層 4 内を移動して正極 2 側へ移動する。一方、正極 2 において、前記酸素貯蔵材料の表面から脱着された酸素分子が還元されて酸素イオンが生成する。或いは、前記酸素貯蔵材料中から酸素イオンが放出される。そして、前記酸素イオンと前記リチウムイオンとが結合し、リチウム酸化物が生成する。

【0059】

さらに、負極 3 と正極 2 とを導線で接続することにより、電気エネルギーを取り出すことができる。

【0060】



このとき、前記充電の際に正極 2 で前記リチウム酸化物の分解反応が進行して負極 3 側へ移動するリチウムイオンの量を十分に確保することができたことにより、負極 3 側から正極 2 側へ移動するリチウムイオンの量を十分に確保することができる。この結果、本実施形態の金属酸素電池 1 は、放電時に正極 2 で酸化リチウム又は過酸化リチウムの生成反応を進行させることができ、放電過電圧を低減することができる。

【0061】

また、本実施形態の金属酸素電池 1 は、正極 2 等がケース 5 に密封されて収容されてい

10

20

30

40

50

ることにより、前記酸素貯蔵材料は充電開始時における酸素の貧化状態を確実に維持することができる。

【0062】

したがって、本実施形態の金属酸素電池1によれば、充電から使用を開始するときに優れた電池容量を得ることができる。

【0063】

前記酸素貯蔵材料は、充電から使用を開始するときに貯蔵されている酸素量が6 mmol/gを超えると、前記リチウム酸化物の分解反応により生成した酸素イオンが前記酸素貯蔵材料中へ吸蔵されたり、該酸素イオンが酸素分子となって該酸素貯蔵材料の表面へ吸着されたりすることを妨げてしまう。これにより、前記リチウム酸化物の分解反応の進行を阻害する結果、充電から使用を開始するときに充放電過電圧を十分に低減することができない場合がある。

10

【0064】

本実施形態の金属酸素電池1では、2サイクル目以降の充電時には、正極2で、該正極2に製造段階から含まれるリチウム酸化物に加えて、前記放電により生成したリチウム酸化物が分解すること以外は、上述の1サイクル目の充電時と全く同様な反応が起こる。

【0065】

次に、実施例及び比較例を示す。

【実施例】

【0066】

20

〔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、さらに、300の温度で30分間反応させた後、350の温度で1時間反応させた。次に、得られた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、化学式 $Y Mn O_3$ で表される複合金属酸化物を得た。

【0067】

次に、前記複合金属酸化物を耐圧容器内に載置し、2 MPaの圧力の水素雰囲気（水素濃度は約100体積%）下、400の温度に15分間保持して加熱処理した。次に、前記耐圧容器を、真空ポンプにより、10秒間で2 MPaから1 Paの圧力まで減圧し、その後15分間保持した。そして、前記加熱処理と前記減圧とを1サイクルとして、計100サイクル実施することにより、酸素貯蔵材料を得た。

30

【0068】

次に、得られた前記酸素貯蔵材料を、直径12 mmの石英製サンプル管に収容し、該サンプル管を管状炉内に設置した。前記サンプル管の入り口側から10体積%の $H_2$ を含むHeガスを40 ml/分の流量で該サンプル管に導入した。そして、前記サンプル管の出口側で $H_2$ ガス濃度を測定し、 $H_2$ ガス濃度が一定になるまで保持した。

【0069】

次に、前記サンプル管に前記 $H_2$ を含むHeガスを導入しながら、前記管状炉を5 /分の速度で600まで昇温し、昇温中に該サンプル管の出口側から放出されるガス中の $H_2 O$ 濃度を計測した。そして、計測された $H_2 O$ 濃度から、前記酸素貯蔵材料に貯蔵されている酸素量を定量したところ、3.5 mmol/gであった。尚、前記酸素量は、充電開始時に貯蔵されている酸素量に相当する。

40

【0070】

次に、本実施例で得られた前記酸素貯蔵材料と、導電材料としてのケッチェンブラックと、結着剤としてのポリテトラフルオロエチレン（PTFE、ダイキン工業株式会社製）と、過酸化リチウム（ $Li_2 O_2$ 、株式会社高純度化学研究所製）とを、8:1:1:4の質量比で混合し、正極混合物を得た。そして、得られた正極混合物を、アルミニウムメッシュからなる正極集電体9の片面に塗布して5 MPaの圧力で圧着することにより、直

50

径 15 mm、厚さ 1 mm の正極 2 を形成した。

【0071】

次に、内径 15 mm の有底円筒状の SUS 製ケース本体 6 の内部に、直径 15 mm の SUS メッシュからなる負極集電体 10 を配置し、負極集電体 10 上に、直径 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。

【0072】

次に、負極 3 上に、直径 15 mm のポリオレフィン製平膜（旭化成イーマテリアルズ株式会社製）からなるセパレータを重ね合わせた。次に、前記セパレータ上に、前記のようにして得られた正極 2 及び正極集電体 9 を、正極 2 が該セパレータに接するように重ね合わせた。次に、前記セパレータに非水系電解質溶液を注入し、電解質層 4 を形成した。

10

【0073】

前記非水系電解質溶液としては、溶媒としてのジメトキシエタンに、支持塩としてビス（トリフルオロメタンスルフォニル）イミドリチウム（LiTFSI）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。

【0074】

次に、ケース本体 6 に收容された負極集電体 10、負極 3、電解質層 4、正極 2、正極集電体 9 からなる積層体を、内径 17 mm の有底円筒状の SUS 製蓋体 7 で閉蓋した。このとき、ケース本体 6 と蓋体 7 との間に、外径 32 mm、内径 30 mm、厚さ 5 mm のポリテトラフルオロエチレン（PTFE）からなるリング状の絶縁樹脂 8 を配設することにより、図 1 に示す金属酸素電池 1 を得た。金属酸素電池 1 において、正極 2、負極 3、及び電解質層 4 は、ケース 5 内に密封されて收容されている

20

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）に装着して、負極 3 と正極 2 との間に、 $0.2 \text{ mA/cm}^2$  の電流を印加し、セル電圧が 3.9 V になるまで定電流充電を行った。セル電圧が 3.9 V に達した時点で定電圧充電に移行し、電流値が  $0.015 \text{ mA/cm}^2$  になるまで充電した。次に、負極 3 と正極 2 との間に、 $0.2 \text{ mA/cm}^2$  の電流を印加し、セル電圧が 2.0 V になるまで放電した。得られた充電容量とセル電圧との関係を図 2 に示し、得られた放電容量とセル電圧との関係を図 3 に示す。

【0075】

〔実施例 2〕

本実施例では、複合金属酸化物を 500 の温度に保持して加熱処理を行った以外は、実施例 1 と全く同一にして、酸素貯蔵材料を得た。

30

【0076】

次に、本実施例で得られた前記酸素貯蔵材料を用いた以外は、実施例 1 と全く同一にして、貯蔵されている酸素量を測定したところ、 $0.05 \text{ mmol/g}$  であった。

【0077】

次に、本実施例で得られた前記酸素貯蔵材料を用いた以外は、実施例 1 と全く同一にして、金属酸素電池 1 を製造した。

【0078】

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、充放電を行った。得られた充電容量とセル電圧との関係を図 2 に示し、得られた放電容量とセル電圧との関係を図 3 に示す。

40

【0079】

〔実施例 3〕

本実施例では、複合金属酸化物を 150 の温度に保持して加熱処理を行った以外は、実施例 1 と全く同一にして、酸素貯蔵材料を得た。

【0080】

次に、本実施例で得られた前記酸素貯蔵材料を用いた以外は、実施例 1 と全く同一にして、貯蔵されている酸素量を測定したところ、 $5.85 \text{ mmol/g}$  であった。

【0081】

50

次に、本実施例で得られた前記酸素貯蔵材料を用いた以外は、実施例 1 と全く同一にして、金属酸素電池 1 を製造した。

【 0 0 8 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、充放電を行った。得られた充電容量とセル電圧との関係を図 2 に示し、得られた放電容量とセル電圧との関係を図 3 に示す。

【 0 0 8 3 】

〔 比較例 1 〕

本比較例では、実施例 1 と全く同一にして、前記複合金属酸化物を得た。そして、前記複合金属酸化物を全く加熱処理せずに、該複合金属酸化物自体を酸素貯蔵材料とした。前記酸素貯蔵材料は、貯蔵されている酸素量が貧化されていない状態である。

10

【 0 0 8 4 】

次に、本比較例で得られた前記酸素貯蔵材料を用いた以外は、実施例 1 と全く同一にして、貯蔵されている酸素量を測定したところ、 $6.65 \text{ mmol/g}$ であった。

【 0 0 8 5 】

次に、本比較例で得られた前記酸素貯蔵材料を用いた以外は、実施例 1 と全く同一にして、金属酸素電池を製造した。

【 0 0 8 6 】

次に、本比較例で得られた金属酸素電池を用いた以外は、実施例 1 と全く同一にして、充放電を行った。得られた充電容量とセル電圧との関係を図 2 に示し、得られた放電容量とセル電圧との関係を図 3 に示す。

20

【 0 0 8 7 】

図 2 から、実施例 1 - 3 の金属酸素電池 1 は、比較例 1 の金属酸素電池と比較して、定常状態になったときの電圧が小さく充電過電圧が低減されているとともに、優れた充電容量を備えることが明らかである。また、図 3 から、実施例 1 - 3 の金属酸素電池 1 は、比較例 1 の金属酸素電池と比較して、定常状態になったときの電圧が大きく放電過電圧が低減されているとともに、優れた放電容量を備えることが明らかである。

【 符号の説明 】

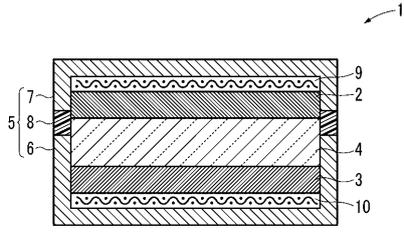
【 0 0 8 8 】

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

30

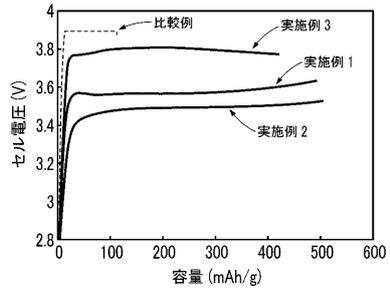
【 図 1 】

FIG.1



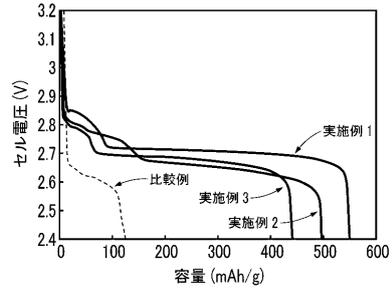
【 図 2 】

FIG.2



【 図 3 】

FIG.3



## フロントページの続き

- (72)発明者 谷内 拓哉  
埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内
- (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
- (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 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 鹿屋 出  
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 太田 一平

- (56)参考文献 特開2008-270166(JP,A)  
国際公開第2010/131536(WO,A1)  
国際公開第2010/082338(WO,A1)  
特開2010-140821(JP,A)  
特開2005-166685(JP,A)  
特開2009-230985(JP,A)  
国際公開第2011/087089(WO,A1)  
特開2011-146339(JP,A)  
特開2007-307446(JP,A)  
特開2008-112724(JP,A)  
国際公開第2012/025975(WO,A1)  
国際公開第2010/100752(WO,A1)  
特開2010-108622(JP,A)  
特許第5122021(JP,B2)

## (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 12/08  
H01M 4/48  
H01M 12/06