

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2014-535148
(P2014-535148A)

(43) 公表日 平成26年12月25日(2014.12.25)

(51) Int.Cl.

HO 1 M	12/08	(2006.01)
HO 1 M	4/62	(2006.01)
HO 1 M	4/02	(2006.01)

F 1

HO 1 M	12/08
HO 1 M	4/62
HO 1 M	4/02

テーマコード(参考)

K	5 H 0 3 2
Z	5 H 0 5 0
A	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2014-540594 (P2014-540594)
 (86) (22) 出願日 平成24年11月5日 (2012.11.5)
 (85) 翻訳文提出日 平成26年7月1日 (2014.7.1)
 (86) 國際出願番号 PCT/IB2012/056154
 (87) 國際公開番号 WO2013/068903
 (87) 國際公開日 平成25年5月16日 (2013.5.16)
 (31) 優先権主張番号 11188009.2
 (32) 優先日 平成23年11月7日 (2011.11.7)
 (33) 優先権主張国 歐州特許庁 (EP)

(71) 出願人 508020155
 ビーエースエフ ソシエタス・ヨーロピ
 ア
 B A S F S E
 ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフ
 エン (番地なし)
 D - 6 7 0 5 6 L u d w i g s h a f e
 n, G e r m a n y
 (74) 代理人 100100354
 弁理士 江藤 聰明
 (72) 発明者 ガルズーフ, アルント
 ドイツ、6 7 0 6 3 ルートヴィッヒスハ
 ーフエン、エッシェンバッハシュトラーゼ
 3 6

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】再充電可能な電気化学電池

(57) 【要約】

本発明は (a) 少なくとも一種の黒鉛カーボンブラックと、(aa) 少なくとも一種の結合剤と、任意に気体が拡散することができるか、又は任意に正極活物質の担体として機能することができる少なくとも一種の固体媒体とを含む、少なくとも一つの正極活物質 (A1) を含む少なくとも一つの正極 (A) と、金属マグネシウム、金属アルミニウム、金属亜鉛、金属ナトリウム又は金属リチウムを含む少なくとも一つの負極 (B) とを有する再充電可能な電気化学電池に関する。

本発明は、さらに本発明の電気化学電池の使用方法及び後者を含む金属・空気蓄電池に関する。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

(a) 少なくとも一種の黒鉛カーボンブラックと、

(a a) 少なくとも一種の結合剤と、

任意に、気体が拡散することができるか、又は任意に正極活物質の担体として機能することができる少なくとも一種の固体媒体とを含む、少なくとも一種の正極活物質(A1)を含む少なくとも一つの正極(A)と、

金属マグネシウム、金属アルミニウム、金属亜鉛、金属ナトリウム又は金属リチウムを含む少なくとも一つの負極(B)と、

を有する再充電可能な電気化学電池。

10

【請求項 2】

前記正極(A)がガス拡散電極であることを特徴とする請求項1に記載の再充電可能な電気化学電池。

【請求項 3】

前記黒鉛カーボンブラック(a)が $1 \sim 150 \text{ m}^2 / \text{g}$ のBET比表面積を有することを特徴とする請求項1又は2に記載の再充電可能な電気化学電池。

20

【請求項 4】

前記黒鉛カーボンブラック(a)が、カーボンブラックの熱処理によって得られ、且つ 2000 を超える温度で、ファーネスプロセス、ガスブラックプロセス、ランプブラックプロセス、アセチレンブラックプロセス及びサーマルブラックプロセスから選択される方法によって製造されていることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の再充電可能な電気化学電池。

20

【請求項 5】

前記黒鉛カーボンブラック(a)が、 $0.5 \mu\text{m} \sim 1 \mu\text{m}$ の平均粒径を有する粒子の形態であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の再充電可能な電気化学電池。

。

【請求項 6】

前記正極活物質が、正極活物質の全質量に対して0質量%と0.05質量%の間の、分子の形態又は平均粒径が $1 \text{ nm} \sim 100 \mu\text{m}$ の粒子形態である遷移金属又は遷移金属化合物を含むことを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の再充電可能な電気化学電池。

30

【請求項 7】

電気化学電池の放電操作中に前記正極(A)で酸素分子 O_2 が減少することを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載の再充電可能な電気化学電池。

【請求項 8】

前記負極(B)が金属リチウムを含むことを特徴とする請求項1～7のいずれか1項に記載の再充電可能な電気化学電池。

40

【請求項 9】

前記電気化学電池がリチウム-酸素電池であることを特徴とする請求項7又は8に記載の再充電可能な電気化学電池。

【請求項 10】

リチウム含有導電性塩を含む液体電解質を含むことを特徴とする請求項1～9のいずれか1項に記載の再充電可能な電気化学電池。

【請求項 11】

ポリマー、環状又は非環状のエーテル、非環状又は環状のアセタール、及び環状又は非環状の有機炭酸塩から選択される少なくとも一種の非水系溶媒を含むことを特徴とする請求項1～10のいずれか1項に記載の再充電可能な電気化学電池。

【請求項 12】

金属-空気電池における、請求項1～11のいずれか1項に記載の再充電可能な電気化学電池の使用方法。

50

【請求項 1 3】

請求項 1 ~ 1 1 のいずれか 1 項に記載の再充電可能な電気化学電池を少なくとも一つ有する金属 - 空気電池。

【請求項 1 4】

自動車、電気モーターで作動する自転車、航空機、船又は定置型エネルギー貯蔵における、請求項 1 ~ 1 1 のいずれか 1 項に記載の再充電可能な電気化学電池の使用方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0 0 0 1】**

本発明は (a) 少なくとも一種の黒鉛カーボンブラックと、(a a) 少なくとも一種の結合剤と、任意に気体が拡散することができるか、又は任意に正極活物質の担体として機能することができる少なくとも一種の固体媒体とを含む、少なくとも一つの正極活物質 (A 1) を含む少なくとも一つの正極 (A) と、金属マグネシウム、金属アルミニウム、金属亜鉛、金属ナトリウム又は金属リチウムを含む少なくとも一つの負極 (B) とを有する再充電可能な電気化学電池に関する。 10

【背景技術】**【0 0 0 2】**

本発明は、さらに本発明の電気化学電池の使用方法及び後者を含む金属 - 空気電池に関する。 20

【0 0 0 3】

二次電池、蓄電池又は「再充電可能な電池」はいくつかの実施形態にすぎない。電気的エネルギーを生成後に蓄えることができ、それを必要な時に使用することができる。非常に良好な出力密度のために、最近では水系二次電池ではなく、リチウムイオンによって電池内の電荷輸送がなされる電池の開発に向いている。 20

【0 0 0 4】

しかしながら、炭素負極及び金属酸化物を基礎とする正極を有する従来型のリチウムイオン電池のエネルギー密度は限られている。エネルギー密度に関する新たな局面は、リチウム - 硫黄電池、特にリチウム - 酸素又はリチウム - 空気電池によって切り開かれている。一般的な実施例においては、金属、特にリチウムは非水系電解質中で大気中の酸素によって酸化されて酸化物又は過酸化物を形成する。すなわち、リチウムの場合は、 Li_2O 又は Li_2O_2 を形成する。放出されたエネルギーは電気化学的に利用される。そのような蓄電池は放電中に形成された金属イオンが減少することによって再充電され得る。ガス拡散電極 (G D E s) はこの目的のために正極として使用され得る。ガス拡散電極は多孔性であり、二つの機能的作用を有する。金属 - 空気電池は放電中に大気中の酸素を酸化物又は過酸化物イオンにする還元と、充電中に酸化物又は過酸化物イオンを酸素にする酸化が可能でなければならない。例えば、ガス拡散電極は、酸素還元又は酸素発生の触媒作用を示す一種以上の触媒を有する純粋な炭素で構成された担体材料上に構築され得ることが知られている。 30

【0 0 0 5】

例えば、「A. Debart et al., Angew. Chem. 2008, 120, 4597 (angew. Chem. Int. Ed. Engl. 2008, 47, 4521)」には、そのようなガス拡散電極には触媒が必要とされると開示されている。Debart et al. は、 Co_3O_4 、 Fe_2O_3 、 CuO 及び CoFe_2O_4 に言及しており、 -MnO_2 ナノワイヤ及び -MnO_2 ナノワイヤと MnO_2 、 -MnO_2 、 -MnO_2 、 Mn_2O_3 及び Mn_3O_4 との比較についての報告をしている。 40

【0 0 0 6】

「J. Electrochem. Soc. 157, A1016 (2010)」には、正極活物質としてカーボンブラックのみを含む空気電極、あるいはカーボンブラックとその上の貴金属を含む空気電極を有するリチウム - 空気蓄電池について記載されている。 50

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0007】

【非特許文献1】A. Debart等著「Angew. Chem」2008年、120号、p. 4597(「Angew. Chem. Int. Ed. Engl」2008年、47号、p. 4521)

【非特許文献2】「J. Electron. Soc」2010年、157号、p. A1016

【非特許文献3】M. Wissler著「J. Power Sources」2006年、156号、p. 143-144

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、上記で引用された先行技術で知られている材料は、依然として、以下の特性、すなわち、電極触媒活性、耐化学薬品性、電気化学腐食耐性、機械的安定性、担体材料との良好な接着性、及び結合剤、導電性ブラック及び／又は電解質との低い相互作用の少なくとも一つに関して改善の必要がある。さらに、材料費及び製造費により生ずるコストの最適化は、この新しいエネルギー貯蔵技術の成長を促進するために考慮されるべきである。

【0009】

このため、本発明の目的は、前述の特性の少なくとも一つに関して進歩をもたらす再充電可能な電気化学電池を提供することである。前記電気化学電池の特に重要な特徴は、究極的にはサイクル安定性であり、その安定性は、電池の他の類似の特性によって改善されなければならないからである。

20

【課題を解決するための手段】

【0010】

この目的は、冒頭に定義された再充電可能な電気化学電池によって実現されており、前記再充電可能な電気化学電池は、(a)少なくとも一種の黒鉛カーボンブラックと、(aa)少なくとも一種の結合剤と、任意に気体が拡散することができるか、又は任意に正極活物質の担体として機能することができる少なくとも一種の固体媒体とを含む、少なくとも一つの正極活物質(A1)を含む少なくとも一つの正極(A)と、金属マグネシウム、金属アルミニウム、金属亜鉛、金属ナトリウム又は金属リチウムを含む少なくとも一つの負極(B)とを有する。

30

【0011】

再充電可能な電気化学電池の正極(本発明において、略して正極(A)ともいう)は、少なくとも一種の黒鉛カーボンブラック(以下、略して黒鉛カーボンブラック(a)ともいう)と、少なくとも一種の結合剤(本発明において、略して結合剤(aa)ともいう)と、任意に気体が拡散することができるか、又は任意に正極活物質の担体として機能することができる少なくとも一種の固体媒体とを含む、少なくとも一つの正極活物質(以下、略して正極活物質(A1)ともいう)を含む。

40

【0012】

本発明の再充電可能な電気化学電池の好ましい実施形態においては、前記正極(A)はガス拡散電極である。

【0013】

黒鉛カーボンブラック及びその製造は一般的に当業者に知られている。市販の例は、スペリオルグラファイト(Superior Graphite)製の黒鉛カーボンブラックPure BLACK CKTM又は東海カーボン株式会社(TOKAI CARBON CO., LTD.)製のTOKA BLACKTMである。M. Wisslerは、「J. Power Sources」156(2006)、143-144において、黒鉛カーボンブラックの外観及び構造について記載している。黒鉛カーボンブラックの特徴の一つは、一般的に、対応する非黒鉛カ

50

ーポンブラックよりも BET 比表面積が小さいことである。

【発明を実施するための形態】

【0014】

本発明の再充電可能な電気化学電池の好ましい実施形態においては、前記黒鉛カーボンブラック(a)は、 $1\text{ m}^2/\text{g} \sim 150\text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $10\text{ m}^2/\text{g} \sim 120\text{ m}^2/\text{g}$ 、特に $50\text{ m}^2/\text{g} \sim 100\text{ m}^2/\text{g}$ のBET比表面積を有する。前記BET比表面積はISO 9277に決定される。

【0015】

例えば、黒鉛カーボンブラックはカーボンブラックの熱処理によって製造され得る。使用された前記カーボンブラックは、公知のカーボンブラックの製造方法(例えば、ファーネスプロセス、ガスブラックプロセス、ランプブラックプロセス、アセチレンブラックプロセス及びサーマルブラックプロセス)の一つによって製造される。前記熱処理は、好ましくは2000を超える温度、特に2500を超える温度で行われる。この操作において、グラファイト構造が有する割合及び程度が増加する。これは、非黒鉛及び黒鉛カーボンブラック上で走査型電子顕微鏡(SEM)又は高分解能透過電子顕微鏡(HRTEM)によって容易に観察され得る。さらに、黒鉛カーボンブラックの場合は、約26°の2値で強いシグナルが発生する。

【0016】

本発明の再充電可能な電気化学電池のより好ましい実施形態においては、前記黒鉛カーボンブラック(a)は、2000を超える温度で、ファーネスプロセス、ガスブラックプロセス、ランプブラックプロセス、アセチレンブラックプロセス及びサーマルブラックプロセスから選択される方法によって製造されるカーボンブラックの熱処理によって得られる。

【0017】

黒鉛カーボンブラックは一般的に粒子の形態であり、好ましくは平均粒径が $0.1\text{ }\mu\text{m} \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ であり、特に $0.5\text{ }\mu\text{m} \sim 1\text{ }\mu\text{m}$ である。前記平均粒径は、微視的粒子サイズ評価法(microscopic particle size evaluation)によって測定される。電子顕微鏡下では、前記カーボンブラック粒子は、同様に、多数のより小さい粒子(一次粒子といわれ、前記一次粒子は、好ましくは平均粒径が $10\text{ nm} \sim 200\text{ nm}$ であり、特に $40\text{ nm} \sim 120\text{ nm}$ である)から構成されていることが観察され得る。

【0018】

本発明の再充電可能な電気化学電池のより好ましい実施形態においては、黒鉛カーボンブラック(a)は平均粒径が $0.1\text{ }\mu\text{m} \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ 、特に $0.5\text{ }\mu\text{m} \sim 1\text{ }\mu\text{m}$ である粒子の形態である。

【0019】

正極活物質(A1)は、少なくとも一種の黒鉛カーボンブラックと同様に、少なくとも一種の結合剤(aa)を有する。結合剤(aa)は、一般的に有機ポリマーである。結合剤(aa)は、この結合剤によってお互いが結合しているカーボンブラック粒子によって、主に、この正極活物質(A1)の機械的安定性のために機能し、この正極活物質が出力導体と十分な密着性を示すとの効果も有する。結合剤(aa)は、好ましくは、電気化学電池内で接触する化学製品に対して化学的に不活性である。

【0020】

本発明の一つの実施形態においては、結合剤(aa)は有機(コ)ポリマーから選択される。好適な有機(コ)ポリマーの例は、ハロゲン化されていても又はハロゲンを含まなくてもよい。例えば、ポリエチレンオキシド(PEO)、セルロース、カルボキシメチセルロース、ポリビニルアルコール、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリアクリロニトリル-メチルメタクリレートコポリマー、スチレン-ブタジエンコポリマー、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレンコポリマー、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレンコポリマー(PVdF-HFP)、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレンコポリマー、ペルフルオロアルキルビニルエーテルコ

10

20

30

40

50

ポリマー、エチレン - テトラフルオロエチレンコポリマー、フッ化ビニリデン - クロロトリフルオロエチレンコポリマー、エチレン - クロロフルオロエチレンコポリマー、任意に少なくとも部分的にアルカリ金属塩又はアンモニアで中和されたエチレン - アクリル酸コポリマー、任意に少なくとも部分的にアルカリ金属塩又はアンモニアで中和されたエチレン - メタクリル酸コポリマー、エチレン - (メタ)アクリルエステルコポリマー、ポリアミド及びポリイソブテンを挙げることができる。

【0021】

好適な結合剤は特に、ポリビニルアルコール及びハロゲン化された(コ)ポリマー(例えば、ポリビニルクロリド又はポリビニリデンクロリド、特に、フッ化ポリビニル、特にフッ化ポリビニリデン及びポリテトラフルオロエチレン等のフッ素化された(コ)ポリマーである。特に、テトラフルオロエチレンポリマー又はリチウムイオンと交換されたスルホン化されたテトラフルオロエチレンポリマーが好適であり、それは、Li-exchange-d Nafion(R)とも称される。

10

【0022】

結合剤(aa)の平均的な分子量M_wは広い範囲内で選択することができ、例えば、20000g/mol~1000000g/molの範囲が好適である。

【0023】

本発明の実施形態の一つにおいて、前記正極活物質(A1)は成分(a)と(aa)全質量に対して、10質量%~60質量%の結合剤、好ましくは、20質量%~45質量%、より好ましくは30質量%~35質量%の結合剤を含む。

20

【0024】

結合剤(aa)は様々な方法で正極活物質(A1)組み込まれ得る。例えば、ポリビニルアルコールのような可溶な結合剤(aa)を、好適な溶媒又は溶媒混合液の中、例えば水/イソプロパノール中に溶解すること、及び正極活物質(A1)の他の成分との懸濁液を調製することが可能である。好適な基質に塗布(application)した後、前記溶媒又は溶媒混合液は、正極活物質(A1)を含む正極を得るために、例えば蒸発させることで、除去される。フッ化ポリビニリデンに好適な溶媒はNMPである。前記の塗布(application)は、例えば、例えスプレー塗布又は噴霧のような吹き付けによって、またナイフコーティング、印刷、又は押圧によって達成され得る。本発明において、噴霧はまた、スプレーガンを用いた塗布も含み、その方法はまた、しばしば「エアブラシ法」又は略して、「エアブラッシング」と称される。

30

【0025】

結合剤(aa)として難溶性ポリマー(例えば、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレンコポリマー又はLi-exchange-d Nafion(R))を使用することが望ましい場合は、適切な結合剤(aa)の粒子及び黒鉛カーボンブラック(a)及び正極活物質(A1)の別の可能な成分の懸濁液を、上記のように調製され、製造され、正極を得る。

【0026】

正極活物質(A1)は成分(a)及び(aa)と同様に、原則、他の成分を含んでもよい。例えば、正極活物質(A1)は、平均粒径が1nm~100μmの分子状態又は粒子の形態の特定の量の遷移金属又は遷移金属化合物を含んでいてもよく、遷移金属又は遷移金属化合物は、特に、酸素O₂の還元及び/又は酸化物及び/又は過酸化物陰イオンの酸化について触媒作用を及ぼす。特別な制限はないが、(Without any claim to completeness)、そのような遷移金属又は遷移金属化合物の代表格は、例えば、プラチナ、金、Pt-Au混合物、Co₃O₄、Fe₂O₃、CuO、CoFe₂O₄、MnO₂、-MnO₂、-MnO₂、-MnO₂、Mn₂O₃及びMn₃O₄を挙げることができる。しかしながら、主要な成分として成分(a)及び(aa)を含み、遷移金属又は遷移金属化合物が触媒として加えられていない正極活物質は、酸素O₂の還元と酸化物及び過酸化物陰イオンの酸化とに触媒作用が働く。

40

【0027】

50

本発明の一つの実施形態においては、この正極活物質（A1）はまさに実質的に成分（a）及び（aa）から構成されており、そのことは、前記正極活物質（A1）の全質量に対するこの正極活物質（A1）における成分（a）及び（aa）の全質量が、90%を超える、好ましくは95%を超える、より好ましくは100%は超えないが99%を超えることを意味する。

【0028】

本発明の再充電可能な電気化学電池の、他の好ましい実施形態においては、前記正極活物質（A1）は、前記正極活物質の全質量に対して、0質量%～0.05質量%の間、好ましくは0質量%～0.001質量%の遷移金属又は分子状態又は平均粒径が1nm～100μmの粒子の形態の遷移金属化合物を含む。

10

【0029】

前記正極（A）は、前記正極活物質（A1）と同様に、任意に少なくとも一種の固体媒体（また、本発明においては、略して媒体（A2）という）を含み、この固体媒体は、気体を当該媒体中に拡散させることができるか、あるいは任意に前記正極活物質（A1）の担体として機能することができる。

【0030】

本発明の一つの実施形態においては、前記正極活物質（A1）は、その成分及びその構造のために、すでに自己支持性を有し、ガス透過性であるので、媒体（A2）を使用する必要がない。

【0031】

本発明における固体媒体（A2）は、好ましくは前記固体媒体（A2）を通り酸素又は空気が高圧の付与がなくても拡散することができるような多孔体、例えば、金属メッシュ及び炭素、特に活性化した炭素からなるガス拡散媒体及びまた、金属メッシュ上の炭素である。

20

【0032】

本発明の一つの実施形態においては、酸素又は大気中の酸素は、本質的に妨害されずに媒体（A2）を流れる。

【0033】

本発明の一つの実施形態においては、媒体（A2）は電流を伝える媒体である。

30

【0034】

本発明の好ましい実施形態においては、媒体（A2）は標準的な操作（すなわち、充電中及び放電中）において電気化学電池の中で進行する反応に対して化学的に不活性である。

【0035】

本発明の一つの実施形態においては、媒体（A2）は $20\text{m}^2/\text{g}$ ～ $1500\text{m}^2/\text{g}$ の内部のBET比表面積を有し、BET比表面積は、好ましくは見かけのBET比表面積として測定される。

【0036】

本発明の一つの実施形態においては、媒体（A2）は、例えばニッケルメッシュ又はタンタルメッシュ等の金属メッシュから選択される。金属メッシュは粗くても細かくてもよい。

40

【0037】

本発明の他の実施形態においては、媒体（A2）は、例えばマット、フェルト又は炭素からなる不織布などの導電性布から選択され、この導電性布は、例えば、タンタルフィラメント又はニッケルフィラメントなどの金属フィラメントを含む。

【0038】

本発明の一つの実施形態においては、例えば活性化した炭素、アルミニウムをドープした酸化亜鉛、アンチモンをドープした酸化スズ、あるいは多孔性のカーバイド又は窒化物（例えばWC、Mo₂C、Mo₂N、TiN、ZrN又はTaC）などのガス拡散媒体から選択される。

50

【0039】

さらに、黒鉛カーボンブラック(a)、結合剤(a a)及び好適な溶媒又は溶媒混合液を含む液材の形態をした前記正極活物質(A 1)は、前記のように、媒体(A 2)に塗布することが可能である。前記媒体(A 2)は電気的に絶縁で平面状の材料であり、一般的に電気化学電池のセパレータとして使用されることができ、以下に詳しく記載する。

【0040】

さらに、前記正極(A)は、他の習慣的な成分を有してもよく、例えば、出力導体であり、出力導体は金属線、金属グリッド、金属網、エキスパンドメタル、金属板又は金属箔の形態で構成されていてもよく、前記金属として特に好適なステンレススチールを有している。

10

【0041】

前記正極(A)の他の成分は、例えば溶媒でもよく、前記溶媒は、有機溶媒を意味するものと理解され、特に、イソプロパノール、N - メチルピロリドン、N、N - ジメチルアセタミド、アミルアルコール、n - プロパノール又はシクロヘキサンである。

【0042】

さらに好適な溶媒は、環式又は非環式の有機炭酸塩であり、例えばジエチルカルボネート、エチレンカルボネート、プロピレンカルボネート、ジメチルカルボネート及びエチルメチルカルボネート及び環式又は非環式の有機エステルもあり、例えば、ギ酸メチル、酢酸エチル又は - ブチロラクトン(ガンマ - ブチロラクトン)及び環式又は非環式のエステルであり、例えば、1、3 - ジオキソランである。

20

【0043】

さらに、前記正極(A)は水を含んでもよい。

【0044】

本発明の一つの実施形態においては、正極(A)の厚みは、出力導体を除いた厚みを基準として 5 μm ~ 100 μm 、好ましくは 10 μm ~ 20 μm である。

【0045】

正極(A)は、例えば棒状、円柱状、だ円柱状、角柱状、又は立方体状のような様々な形態で構成されていてもよく、特に平面電極としてもよい。例えば、媒体(A 2)が金属網から選択された場合は、前記正極(A)の形は、基本的に前記金属グリッドの形によって定義され得る。

30

【0046】

本発明の再充電可能な電気化学電池においては、その放電操作中に前記正極(A)でガス、特に酸素分子 O₂ が減少する。酸素分子 O₂ は、例えば空気中などの希薄状態、又は高濃度の状態で使用されることができる。

【0047】

本発明の再充電可能な電気化学電池の他の実施形態においては、酸素分子 O₂ は、前記電気化学電池の放電操作中に前記正極(A)で減少する。

【0048】

本発明の再充電可能な電気化学電池は、さらに少なくとも一つの正極(以下略して正極(B)という)を含み、この正極は金属マグネシウム、金属アルミニウム、金属亜鉛、金属ナトリウム又は金属リチウムを含む。正極(B)は、好ましくは金属リチウムを含む。リチウムは、純粋なりチウム又は例えば、リチウム - スズ合金又はリチウム - シリコン合金又はリチウム - スズ - シリコン合金などのリチウム合金の状態で存在してもよい。

40

【0049】

本発明の他の実施形態においては、本発明の再充電可能な電気化学電池は、例えばリチウム - 空気電池などのリチウム - 酸素電池である。

【0050】

本発明の一つの実施形態においては、本発明の再充電可能な電気化学電池は、一つ以上のセパレータを有し、このセパレータによって、正極と負極がお互いに機械的に分離される。好適なセパレータはポリマーフィルムであり、特に多孔性のポリマーフィルムである

50

。前記ポリマーフィルムは、前記放電操作中に前記正極で形成された前記反応生成物である金属リチウム及び、本発明の再充電可能な電気化学電池の前記電解質とは反応しない。セパレータとして特に好適な材料は、ポリオレフィン、特に多孔性ポリエチレンフィルム及び多孔性ポリプロピレンフィルムである。

【0051】

特にポリエチレン又はポリプロピレンのポリオレフィンセパレータは35%～45%の気孔率を有してもよい。好適な細孔径は例えば、30nm～500nmである。

【0052】

本発明の他の実施形態においては、前記セパレータは無機粒子で充填されたPET不織布からなるセパレータから選択されてもよい。そのようなセパレータは40%～55%の気孔率を有してもよい。好適な細孔径は例えば、80nm～750nmである。10

【0053】

さらに好適なのは、ガラス纖維不織布又はセラミック不織布などのガラス纖維強化紙又は無機不織布である。

【0054】

本発明の再充電可能な電気化学電池の製造手順は、例えば、正極(A)、負極(B)及び任意に一つ以上のセパレータをお互いに結合し、それらを他の成分と一緒にハウジングに導入することにより行ってもよい。前記電極、すなわち正極又は負極は、例えば、20μm～500μm、好ましくは40μm～200μmの厚さを有してもよい。それらは、例えば、棒状、円柱状、だ円柱状、角柱状、又は立方体状、又は平面電極状であってもよい。20

【0055】

本発明の他の実施形態においては、上記の本発明の再充電可能な電気電池は、前記電極はもちろん、リチウムを含有する導電性の塩を含む液体電極を有している。

【0056】

本発明の一つの実施形態において、本発明の再充電可能な電気電池は、前記正極(A)及び前記負極(B)、特に金属リチウムを含む負極(B)はもちろん、少なくとも一種の非水系溶媒を含む。この非水系溶媒は、室温で液体又は固体であってもよく、好ましくは室温で液体であり、この非水系溶媒は、好ましくはポリマー、環式及び非環式エーテル、環式及び非環式アセタール、環式及び非環式有機炭酸塩及びイオン液体から選択される。30

【0057】

好適なポリマーの例は、特にポリアルキレングリコール、好ましくは、ポリ-C₁-C₄-アルキレングリコール、特にポリエチレングリコールである。これらのポリエチレングリコールは最大20mol%の、一種以上の共重合した状態のC₁-C₄アルキレングリコールを含んでもよい。前記ポリアルキレングリコールは、好ましくはメチル又はエチルで二重キャップされた(double-capped)ポリアルキレングリコールである。

【0058】

好適なポリアルキレングリコール、特に好適なポリエチレングリコールの分子量M_wは、少なくとも400g/molでもよい。

【0059】

好適なポリアルキレングリコール、特に好適なポリエチレングリコールの分子量M_wは、最大500000g/mol、好ましくは最大200000g/molでもよい。40

【0060】

好適な非環式エーテルの例は、例えば、ジイソプロピルエーテル、ジ-n-ブチルエーテル、1、2ジメトキシエタン、1、2-ジエトキシエタン、好ましくは1、2-ジエトキシエタンである。

【0061】

好適な環式エーテルの例は、テトラヒドロフラン及び1、4-ジオキサンである。

【0062】

好適な非環式アセタールの例は、例えば、ジメトキシエタン、ジエトキシメタン、1、50

1 - ジメトキシエタン及び 1、1 - デイエトキシエタンである。

【0063】

好適な環式アセタールの例は、1、3 - デオキサン、特に1、3 - デオキソランである。

【0064】

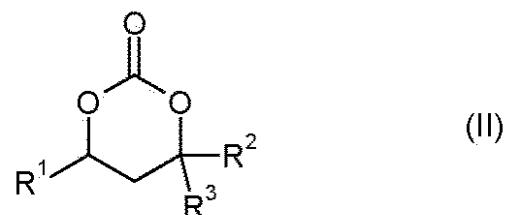
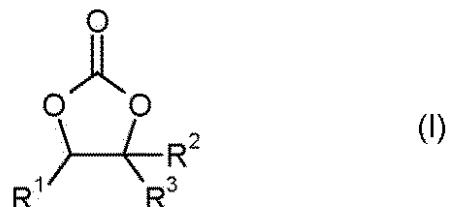
好適な非環式有機炭酸塩の例は、炭酸ジメチル、炭酸エチルメチル及び炭酸ジエチルである。

【0065】

好適な環式有機炭酸塩の例は、一般式(I)及び(II)の化合物である。

【0066】

【化1】



【0067】

(式中、R¹、R²及びR³は同一又は異なってもよく、水素及びC₁ - C₄ - アルキル(例えばメチル、エチル、n - プロピル、イソプロピル、n - プチル、イソブチル、sec - ブチル及びtert - ブチルであり、R²とR³は好ましくは共にtert - ブチルでない。)から選択される。)

【0068】

特に好ましい実施形態においては、R¹はメチルであり、R²及びR³はそれぞれ水素であり、又はR¹、R²及びR³はそれぞれ水素である。

【0069】

他の好ましい環式有機炭酸塩は、炭酸ビニレン、式(III)である。

【0070】

【化2】



【0071】

さらに好ましい溶媒は、また前述の溶媒の前記フッ素化誘導体であり、特に、それの中でも、一つ以上の水素原子がフッ素原子に置換された環式又は非環式エーテル、環式又は非環式アセタール又は環式又は非環式有機炭酸塩のフッ素化誘導体である。

【0072】

前記溶媒は、好ましくは無水状態として使用されることが知られ、すなわち、水の含有量は0.0001質量% (1 ppm) ~ 0.1質量%であり、例えばカールフィッシュ滴定で測定される。

10

20

30

40

50

【0073】

本発明の一つの実施形態においては、本発明の再充電可能な電気化学電池は一種以上の導電性の塩、好ましくはリチウム塩を含む。好適なリチウム塩の例は、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}(\text{CnF}_{2n+1}\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CnF}_{2n+1}\text{SO}_2)_2$ (nは1~20の整数)等のリチウムイミド、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 、 Li_2SiF_6 、 LiSbF_6 、 LiAlCl_4 、及び一般式($\text{CnF}_{2n+1}\text{SO}_2)_m\text{XLi}$ (mは以下で定義されている)の塩である。

【0074】

X が酸素及び硫黄から選択されるときは、mは1であり、
 X が窒素及びリンから選択されるときは、mは2であり、及び
 X が炭素及びケイ素から選択されるときは、mは3である。

10

【0075】

好ましい導電性の塩は、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 から選択され、特に好ましくは、 LiPF_6 及び $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ である。

【0076】

好適な溶媒の例は、特に、炭酸プロピレン、炭酸エチレン、炭酸エチルメチル、炭酸ジエチル、及び前述の溶媒の少なくとも2つの混合液、特に炭酸エチレンと炭酸エチルメチル又は炭酸ジエチルとの混合液である。

20

【0077】

本発明の一つの実施形態においては、本発明の再充電可能な電気化学電池は、他の電極、例えば参照電極として、含んでもよい。好適な他の電極は、例えばリチウムワイヤーである。

【0078】

本発明の再充電可能な電気化学電池は高電圧を与え、高エネルギー密度及び優れた安定性が注目に値する。特に、本発明の再充電可能な電気化学電池は、改善されたサイクル安定性が注目に値する。

30

【0079】

本発明の再充電可能な電気化学電池は、金属-空気蓄電池、特にリチウム-空気蓄電池に組み立てられ得る。

【0080】

したがって、本発明はまた、さらに、上記のように、金属-空気蓄電池、特にリチウム-空気蓄電池における本発明の再充電可能な電気化学電池の使用方法を提供する。

30

【0081】

本発明はさらに、金属-空気蓄電池、特に上記の少なくとも一種の本発明の再充電可能な電気化学電池を含むリチウム-空気蓄電池を提供する。本発明の再充電可能な電気化学電池は、本発明の金属-空気蓄電池、特にリチウム-空気蓄電池において、例えば、直列接続又は並列接続で相互に結合し得る。直列接続が好ましい。

【0082】

本発明の再充電可能な電気電池は特に、高容量、充電を繰り返した後でさえも高パフォーマンスを維持し、大幅に遅らせた電池の寿命が顕著である。本発明の再充電可能な電気電池は自動車、例えば、電動アシスト自転車(pedelecs)のような電気モーターで作動する自転車、航空機、船又は定置型エネルギーストアにおける利用に極めて好適である。そのような使用法は、本発明の主題の他の部分を形成する。

40

【0083】

本発明はさらに、上記のように自動車、電気モーターで作動する自転車、航空機、船又は定置型エネルギーストアにおける本発明の再充電可能な電気化学電池の使用方法を提供する。

【0084】

本発明の金属-空気蓄電池、特にリチウム-空気蓄電池のデバイス内の使用は、充電

50

前の長時間の実行時間と、長時間の実行時間の過程で、容量のロスが少ないという利点がある。もし、前記の意図によって低いエネルギー密度の電気化学電池で同等の実行時間が達成できるとしたら、電気化学電池の質量が大きくなることを受け入れなくてはならなかつたであろう。

【0085】

したがって、本発明はまた、さらに本発明の金属 - 空気蓄電池、特にリチウム - 空気蓄電池の、デバイスにおける、特にモバイルデバイスにおける使用方法を提供する。モバイルデバイスの例は、乗り物であり、例えば、自動車、自転車、航空機又はボートや船のような水上の乗り物である。モバイルデバイスの他の例は、携帯用のモバイルデバイスであり、例えば、コンピューター、特にラップトップ、電話又は電動工具、例えば建設部門からは、特にドリル、電池駆動のドライバー又は電池駆動のタッカーである。

10

【実施例】

【0086】

本発明を実施例により説明するが、本発明は実施例に制限されない。

【0087】

特に明記しない限り、パーセント中の数字は、それぞれ質量%に基づいている。

【0088】

I. 本発明の再充電可能な電気化学電池の製造

I. I 正極活物質のインクの製造

インクの製造のため、180mgの黒鉛カーボンブラック（日本、タナカ製、Vulcan XC72 type、N₂BET表面積：92.5 m²/g）及び4.1gのイソプロパノールを混合した。その後、前記混合物を、ソノトロード上に予め分散した。分散を、Branson 250 digital probe sonifierを用いて20分間行った。その後、0.85gのリチウム - ナフィオン懸濁液（LITHION（R）懸濁液（イソプロパノール中に10.6%のLi-exchanged Naftion（R））を、前記の分散した混合液に攪拌しながら加えて、前記混合液はさらに30分間、攪拌した。

20

【0089】

I. II 正極の製造

前記製造されたインクを、メイヤーロッド法によって、CelgardのCelgard（R）C480セパレータ（3層のPP/PE/PP膜、厚さは約21.5 μm）に塗布し、室温で乾燥した。正極は、前記のコーティングされたセパレータを直径15mmの円板として打ち抜き、その後Buchiガラスオーブン内で、減圧下、95°で6時間乾燥した。得られた炭素積載量は、正極1cm²あたり0.41mgの炭素である。

30

【0090】

I. III 組み立て及び本発明の再充電可能な電気化学電池の操作

使用した電解質は炭酸プロピレン（PC、Aldrich、99.7%）及び1、2-ジメトキシエタン（DME、Aldrich、99.5%）が1:2の混合液中の1MのLiPF₆（Sigma-Aldrich、99.99%）であった。前記電解質の水含有量は4ppm以下（カールフィッシュ滴定による）であった。リチウム - 酸素電池をAr含有グローブボックス内で組み立てた。電池は「Electrochemical and Solid-State Letters, 13 (6) A70 (2010)」で図示され、記載されたように作られ、使用された。リチウム箔を前記正極として使用し、40 μlの電解質を前記リチウム箔に施した。その後、2層のCelgard（R）C480セパレータを載せ、さらに40 μlの電解質を前記セパレータに加えた。その後、前記正極（コーティングされたセパレータ）を載せ、さらに40 μlの電解質を加えた。ステンレススチール網（SAE grade 316Ti）もまた、前記正極側上の出力導体として使用した。前記電池を閉じ（1ネジあたり6Nm）純粋な酸素で、80ml/minで35秒間バージした。前記電池を定電流で放電し、VMP3、Bio-Logic、Franceを使用して充電した。

40

50

【 0 0 9 1 】

前記電流は、電池の電位が 2 . 0 V 以上（放電中）であり、充電中で 4 . 5 V 以下のとき、 0 . 0 5 m A / c m² e l e c t r o d e (1 2 0 m A / g c a r b o n) であった。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/IB2012/056154
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
See extra sheet 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) IPC: H01M		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) WPI, EPODOC, CNPAT, CNKI, IEEE: cathode, positive, anode, negative, electrode, graphit+ carbon black, carbon black, binder, metal air, recharge+, secondary, lithium, BET, gas, oxygen, bifunctional, porous		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2006/0063051 A1(JANG, Bor Z.) 23 Mar. 2006 (23.03.2006) Paragraphs 17-38, Fig. 1	1-14
Y	JP 2000-133325 A (CIT ALCATEL) 12 May 2000 (12.05.2000) Paragraphs 1-38, Fig. 1	1-14
Y	US 5510209 A(EIC LAB. INC.) 23 Apr. 1996 (23.04.1996) line 60 in column 2-line 67 in column 4, Fig. 1	10,11
Y	US 6291090 B1(AER ENERGY RESOURCES INC.) 18 Sep. 2001 (18.09.2001) line 32 in column 3-line 29 in column 9, Fig. 1	1-14
Y	US 6127060 A(AER ENERGY RESOURCES INC.) 03 Oct. 2000 (03.10.2000) line 20 in column 3-line 5 in column 9, Fig. 2	1-14
A	US 2009/0117461 A1(ENERIZE CORP.) 07 May 2009 (07.05.2009) the whole document	1-14
<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 "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 18 Feb. 2013(18.02.2013)		Date of mailing of the international search report 14 Mar. 2013 (14.03.2013)
Name and mailing address of the ISA/CN The State Intellectual Property Office, the P.R.China 6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, Beijing, China 100088 Facsimile No. 86-10-62019451		Authorized officer HAN, Bing Telephone No. (86-10)62413119

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/IB2012/056154

Continuation of : second sheet, A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 12/06 (2006.01) i

H01M 4/86 (2006.01) i

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/IB2012/056154
--

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
US 2006/0063051 A1	23.03.2006	NONE	
JP 2000-133325 A	12.05.2000	EP 0996185 A1 FR 2785093 A1	26.04.2000 28.04.2000
US 5510209 A	23.04.1996	NONE	
US 6291090 B1	18.09.2001	WO 0016419 A1 AU 6392199 A	23.03.2000 03.04.2000
US 6127060 A	03.10.2000	NONE	
US 2009/0117461 A1	07.05.2009	WO 2007126400 A1	08.11.2007

Form PCT/ISA /210 (patent family annex) (July 2009)

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,R,S,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC

(72)発明者 ガシュタイガー, フーベルト

ドイツ、80469 ミュンヘン、ヤーンシュトラーセ 13

(72)発明者 ピアナ, ミケーレ

ドイツ、85386 ディータースハイム、エッヒンガーシュトラーセ 6ペー

(72)発明者 ツイウバラス, ニコラオス

ドイツ、80799 ミュンヘン、ゲオルゲンシュトラーセ 49

F ターム(参考) 5H032 AA01 AS02 AS12 CC17 EE01 EE04 EE18 HH01 HH04

5H050 AA07 BA20 CA12 CB11 CB12 CB13 DA02 DA09 DA10 DA16

EA02 EA10 EA12 FA13 HA01 HA05 HA07