

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報(A)

(11) 特許出願公開番号
特開2014-72079
(P2014-72079A)

(43) 公開日 平成26年4月21日(2014.4.21)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/96 (2006.01)	HO 1 M 4/96 M	5 H O 1 8
HO 1 M 12/08 (2006.01)	HO 1 M 12/08 K	5 H O 3 2
HO 1 M 12/06 (2006.01)	HO 1 M 12/06 F	
HO 1 M 4/86 (2006.01)	HO 1 M 12/06 D	
	HO 1 M 12/06 G	
審査請求 有 請求項の数 7 O L (全 11 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2012-218225 (P2012-218225)	(71) 出願人	000003207
(22) 出願日	平成24年9月28日 (2012. 9. 28)		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	100099759
			弁理士 青木 篤
		(74) 代理人	100077517
			弁理士 石田 敬
		(74) 代理人	100087413
			弁理士 古賀 哲次
		(74) 代理人	100123593
			弁理士 関根 宣夫
		(74) 代理人	100160543
			弁理士 河野上 正晴
		最終頁に続く	

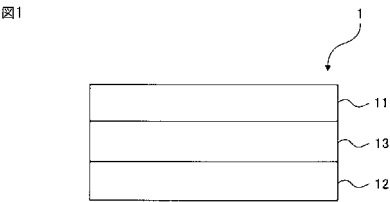
(54) 【発明の名称】 金属空気電池用の空気極

(57) 【要約】

【課題】 従来よりも高い放電容量を有する金属空気電池を提供する。

【解決手段】 金属空気電池用の空気極であって、炭素材料を含む第1の層、炭素材料を含む第2の層、及び第1の層と第2の層との間に配置された固体電解質を含む中間層、を含む積層体を備える、空気極。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

金属空気電池用の空気極であって、
炭素材料を含む第 1 の層、
炭素材料を含む第 2 の層、及び
前記第 1 の層と前記第 2 の層との間に配置された固体電解質を含む中間層、
を含む積層体を備える、空気極。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の空気極からなる空気極層と、負極層と、前記空気極層及び負極層の間の電解質層とを含む金属空気電池。

10

【請求項 3】

前記負極層がリチウムを含有する材料を含む、請求項 2 に記載の金属空気電池。

【請求項 4】

前記電解質層が、イオン液体を含む液体電解質を含む、請求項 2 または 3 に記載の金属空気電池。

【請求項 5】

前記イオン液体が、N, N - ジエチル - N - メチル - N - (2 - メトキシエチル) アンモニウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミド(D E M E T F S A)、N - メチル - N - プロピルピペリジニウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミド(P P 1 3 T F S A)、またはそれらの組み合わせである、請求項 4 に記載の金属空気電池。

20

【請求項 6】

前記液体電解質がリチウム含有金属塩を含む、請求項 4 または 5 に記載の金属空気電池。

【請求項 7】

前記リチウム含有金属塩がリチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミド(L i T F S A)である、請求項 6 に記載の金属空気電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、酸素を空気極活物質として利用する金属空気電池用の空気極に関する。

30

【背景技術】

【0002】

近年の携帯電話等の機器の普及、進歩に伴い、その電源である電池の高容量化が望まれている。このような中で、金属空気電池は、空気極において、大気中の酸素を空気極活物質として利用して、当該酸素の酸化還元反応が行われ、一方、負極において、負極を構成する金属の酸化還元反応が行われることで、充電又は放電が可能であるため、エネルギー密度が高く、現在汎用されているリチウムイオン電池に優る高容量電池として注目されている(非特許文献 1)。

【0003】

そして、リチウム空気電池の高容量化のためにカーボン及び電極触媒としてのリチウムイオン導電性を有する固体電解質が混合された空気極を備えたリチウム空気電池が提案されている(特許文献 1)。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開 2 0 1 0 - 2 4 4 8 2 7 号公報

【非特許文献】

【0005】

【非特許文献 1】独立行政法人 産業技術総合研究所(産総研)、「新しい構造の高性能リチウム空気電池を開発」、[o n l i n e]、2 0 0 9 年 2 月 2 4 日報道発表、[平成

50

23年8月19日検索]、インターネット<http://www.aist.go.jp/aist_j/press_release/pr2009/pr20090224/pr20090224.html>

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

このように、従来、リチウム空気電池の高容量化を目的として、カーボンと固体電解質とが混合された空気極を備えたリチウム空気電池が提案されているが、依然として、さらなる高容量を有する金属空気電池が望まれている。

【課題を解決するための手段】

10

【0007】

本発明は、金属空気電池用の空気極であって、
炭素材料を含む第1の層、
炭素材料を含む第2の層、及び
第1の層と第2の層との間に配置された固体電解質を含む中間層、
を含む積層体を備える、空気極である。

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、従来よりも高い放電容量を有する金属空気電池を得るための空気極を提供することができる。

20

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】図1は、本発明に係る金属空気電池用の空気極の構成を表す断面模式図である。

【図2】図2は、比較例の空気極の構成を表す断面模式図である。

【図3】図3は、比較例の空気極の構成を表す断面模式図である。

【図4】図4は、本発明に係る空気極を用いて構成された金属空気電池を含む電気化学セルの一例の断面模式図である。

【図5】図5は、実施例1及び比較例1～2で作製したセルの放電特性を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

30

【0010】

本発明に係る金属空気電池用の空気極は、炭素材料を含む第1の層、炭素材料を含む第2の層、及び第1の層と第2の層との間に配置された固体電解質を含む中間層、を含む積層体を備える。

【0011】

金属空気電池においては、放電中に、空気極中にて空気中の酸素が還元され負極の金属イオンが酸化される酸化還元反応が起こる。

【0012】

従来のように、金属空気電池において、固体電解質化合物をカーボンと混合して成形した空気極を用いた場合、空気極中に高酸素還元活性を有する触媒である固体電解質化合物がほぼ均一に存在するため、放電生成物の析出も均一に起こりやすくなり、空気極全体に析出物が堆積しやすく、空気極のガス側（酸素取り込み孔側）及び反対側の負極側の空隙が閉塞されて酸素や金属イオンの供給が阻害されてしまう、といった問題が起こりやすかった。

40

【0013】

このような問題に対して、本発明者は、触媒となる金属イオン導電性を有する固体電解質化合物を空気極の中間に配置した構成を有する空気極を見出した。固体電解質化合物を中間に配置した空気極を金属空気電池に用いることにより、固体電解質化合物を配置した空気極の中間に放電生成物を析出させることができ、空気極のガス側及び負極側の空隙を確保し、酸素及び金属イオンの供給を維持することが可能となる。

50

【 0 0 1 4 】

酸素と金属イオンの供給を維持することが可能となるため、金属空気電池の放電特性を向上することができる。

【 0 0 1 5 】

以下、図面を参照して本発明に係る金属空気電池用の空気極の構成を説明する。

【 0 0 1 6 】

図 1 に、本発明に係る金属空気電池用の空気極の構成を表す断面模式図を示す。図 1 に示すように、本発明に係る空気極は、炭素材料を含む第 1 の層 1 1、炭素材料を含む第 2 の層 1 2、及び第 1 の層と第 2 の層との間に配置された固体電解質層 1 3 を含む積層体を備える。

10

【 0 0 1 7 】

第 1 の層及び第 2 の層に含まれる炭素材料は、好ましくは多孔質材料である。多孔質材料としては、好ましくはカーボン等が挙げられ、カーボンとしては、ケッチェンブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラック、ファーンズブラック、メソポーラスカーボン等のカーボンブラック、活性炭、カーボン炭素繊維等が挙げられ、比表面積の大きいカーボン材料がより好ましく用いられる。また、多孔質材料としては、 1 cc/g 以上のナノメートルオーダーの細孔容積を有するものが望ましい。好ましくは、炭素材料は、第 1 の層及び第 2 の層において $10 \sim 99$ 質量% を占める。第 1 の層に含まれる炭素材料及び第 2 の層に含まれる炭素材料は、同じでもよく、異なってもよい。第 1 の層及び第 2 の層は、好ましくは同じ炭素材料を含む。

20

【 0 0 1 8 】

第 1 の層及び第 2 の層は、それぞれ、バインダーを含むことができる。バインダーとしては、例えばポリテトラフルオロエチレン (P T F E)、ポリフッ化ビニリデン (P V d F)、フッ素ゴム等のフッ素系樹脂、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリアクリロニトリル等の熱可塑性樹脂、またはスチレンブタジエンゴム (S B R) 等を用いることができる。好ましくは、バインダーは、第 1 の層及び第 2 の層において、それぞれ、 $1 \sim 40$ 質量% を占める。

【 0 0 1 9 】

第 1 の層及び第 2 の層は、酸化還元触媒を含んでもよく、酸化還元触媒としては、二酸化マンガン、酸化コバルト、酸化セリウム等の金属酸化物、P t、P d、A u、A g 等の貴金属、C o 等の遷移金属、コバルトフタロシアニン等の金属フタロシアニン、F e ポルフィリン等の有機材料等が挙げられる。好ましくは、酸化還元触媒は、第 1 の層及び第 2 の層において、それぞれ、 $1 \sim 90$ 質量% を占める。

30

【 0 0 2 0 】

空気極に含まれる固体電解質材料として、全固体電池の固体電解質として利用可能な材料を用いることができ、リチウムイオン導電性を有する固体電解質を好ましく用いることができる。

【 0 0 2 1 】

空気極に含まれる固体電解質材料として、 $\text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2$ 、 $\text{LiI} - \text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2$ 、 $\text{LiI} - \text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{LiI} - \text{Li}_2\text{S} - \text{B}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4 - \text{Li}_2\text{S} - \text{Si}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4 - \text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}_2$ 、 $\text{LiPO}_4 - \text{Li}_2\text{S} - \text{SiS}$ 、 $\text{LiI} - \text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{LiI} - \text{Li}_3\text{PO}_4 - \text{P}_2\text{S}_5$ 、若しくは $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ 等の硫化物系固体電解質、 $\text{Li}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3$ 、若しくは $\text{Li}_2\text{O} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{ZnO}$ 等の酸化物系非晶質固体電解質、 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{1+x+y}\text{A}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ (A は、A l または G a、 $0 < x < 0.4$ 、 $0 < y < 0.6$)、 $[(\text{B}_{1/2}\text{Li}_{1/2})_{1-z}\text{C}_z]\text{TiO}_3$ (B は、L a、P r、N d、または S m、C は S r または B a、 $0 < z < 0.5$)、 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (L L Z O)、 $\text{Li}_6\text{BaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ 、若しくは $\text{Li}_{3.6}\text{Si}_{0.6}\text{P}_{0.4}\text{O}_4$ 等の結晶質酸化物、 $\text{Li}_3\text{PO}_{(4-3/2w)}\text{N}_w$ ($w < 1$) 等の結晶質酸窒化物、または LiI 、 $\text{LiI} - \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 Li_3N 、若しくは $\text{Li}_3\text{N} - \text{LiI} - \text{LiOH}$ 等を用いることができる。ま

40

50

た、固体電解質として、リチウム塩を含むポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリフッ化ビニリデン、またはポリアクリロニトリル等の半固体のポリマー電解質も使用することができる。

【0022】

本発明に係る空気極に含まれる第1の層及び第2の層の厚みは、それぞれ、特に限定されるものではないが、例えば10～200 μmであることができる。

【0023】

本発明に係る空気極に含まれる固体電解質層の厚みは、特に限定されるものではないが、例えば10～200 μmであることができる。

【0024】

本発明に係る空気極においては、空気極のガス側（酸素取り込み孔側）及び反対側の負極側に炭素材料を含む層が配置され、その間に固体電解質層が配置された構成を有する限り、他の変形構成を有することができ、例えば、第1の層及び第2の層に加えて、同様の構成を有する第3の層またはさらに多くの層を含んでもよく、また、固体電解質層が2層以上であってもよく、2層以上の固体電解質層同士が隣接していても、あるいは間に炭素材料を含む層を挟んで離れていてもよい。

【0025】

本発明に係る空気極を用いて作製される金属空気電池は、上述した空気極の層、負極層、並びに空気極層及び負極層の間の電解質層を含むことができる。

【0026】

電解質層は、空気極層及び負極層の間に金属イオンの伝導を行うものであり、液体電解質、固体電解質、ゲル状電解質、ポリマー電解質、またはそれらの組み合わせを含むことができる。液体電解質及びゲル状電解質は、空気極層内の細孔（空隙）にも浸入し得る。

【0027】

空気極層及び負極層の間の電解質層に含まれ得る液体電解質としては、空気極層と負極層との間で金属イオンを交換することができる液体を用いることができ、非プロトン性の有機溶媒、またはイオン液体等であることができる。

【0028】

有機溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、1, 2 - ジメトキシエタン、1, 2 - ジエトキシエタン、アセトニトリル、プロピオニトリル、テトラヒドロフラン、2 - メチルテトラヒドロフラン、ジオキサン、1, 3 - ジオキソラン、ニトロメタン、N, N - ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、γ - ブチロラクトン、グライム類等が挙げられる。

【0029】

イオン液体としては、副反応を抑制することができる酸素ラジカル耐性の高いものが好ましく、例えばN, N - ジエチル - N - メチル - N - (2 - メトキシエチル) アンモニウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミド(DEMETFSA)、N - メチル - N - プロピルピペリジニウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミド(PP13TFSA)、またはそれらの組み合わせ等が挙げられる。また、液体電解質として、上述のイオン液体と有機溶媒を組み合わせることもできる。

【0030】

液体電解質には支持塩を溶解させてもよい。支持塩としては、例えばリチウムイオンと、次に挙げるアニオン：

Cl^- 、 Br^- 、 I^- などのハロゲン化物アニオン； BF_4^- 、 $\text{B}(\text{CN})_4^-$ 、 $\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$ 等のホウ素化物アニオン； $(\text{CN})_2\text{N}^-$ 、 $[\text{N}(\text{CF}_3)_2]^-$ 、 $[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]^-$ 等のアミドアニオン又はイミドアニオン； RSO_3^- （以下、Rは脂肪族炭化水素基又は芳香族炭化水素基を指す）、 RSO_4^- 、 R^fSO_3^- （以下、 R^f は含フッ素ハロゲン化炭化水素基を指す）、 R^fSO_4^- 等のスルフェートアニオン又はスルフォネートアニオン； $\text{R}^f_2\text{P}(\text{O})\text{O}^-$ 、 PF_6^- 、 $\text{R}^f_3\text{PF}_3^-$ 等の含リンアニオン； SbF_6^- 等の含アンチモンア

10

20

30

40

50

ニオン；またはラクテート、硝酸イオン、トリフルオロアセテート、トリス（トリフルオロメタンスルホニル）メチド等のアニオン、

とからなる塩を用いることができ、

例えば LiPF_6 、 LiBF_4 、リチウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）アミド（ $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、以下、 LiTFSA という）、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 及び LiClO_4 等が挙げられ、 LiTFSA が好ましく用いられる。このような支持塩を２種以上組み合わせて用いてもよい。また、液体電解質に対する支持塩の添加量は特に限定されないが、 $0.1 \sim 1 \text{ mol/kg}$ 程度とすることが好ましい。

【0031】

10

空気極層及び負極層の間に配置される電解質層に含まれ得るポリマー電解質は、例えばイオン液体と共に用いることができ、リチウム塩及びポリマーを含有するものであることが好ましい。リチウム塩としては、例えば、上述した支持塩として用いられるリチウム塩等を用いることができる。ポリマーとしては、リチウム塩と錯体を形成するものであれば特に限定されるものではなく、例えば、ポリエチレンオキシド等が挙げられる。

【0032】

空気極層及び負極層の間に配置される電解質層に含まれ得るゲル電解質は、例えばイオン液体と共に用いることができ、リチウム塩とポリマーと非水溶媒とを含有するものであることが好ましい。リチウム塩としては、上述したリチウム塩を用いることができる。非水溶媒としては、上記リチウム塩を溶解できるものであれば特に限定されるものではなく、例えば上述した有機溶媒を用いることができる。これらの非水溶媒は、一種のみを用いてもよく、二種以上を混合して用いてもよい。ポリマーとしては、ゲル化が可能なものであれば特に限定されるものではなく、例えば、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリアクリルニトリル、ポリフッ化ビニリデン（ PVdF ）、ポリウレタン、ポリアクリレート、セルロース等が挙げられる。

20

【0033】

空気極層及び負極層の間に配置される電解質層に含まれ得る固体電解質材料としては、全固体電池の固体電解質として利用可能な材料を用いることができ、上述した空気極中に含まれる固体電解質材料のいずれかまたはそれらの組み合わせを用いることができ、好ましくは空気極中に含まれる固体電解質材料と同じ固体電解質材料を用いることができる。

30

【0034】

本発明に係る空気極を用いて形成される金属空気電池に含まれる電解質層は、セパレータを備えていてもよい。セパレータとしては、特に限定されないが、例えば、ポリプロピレン製不織布、ポリフェニレンスルフィド製不織布等の高分子不織布、ポリエチレン、ポリプロピレン等のオレフィン系樹脂等の微多孔フィルム、またはこれらの組み合わせを用いることができる。例えば、液体電解質等をセパレータに含浸させて電解質層を形成してもよい。

【0035】

本発明に係る空気極を用いて形成される金属空気電池に含まれる負極層は、金属を含む負極活物質を含有する層である。負極活物質としては、金属、合金材料、または炭素材料等を用いることができ、例えば、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、カルシウム等のアルカリ土類金属、アルミニウム等の第１３族元素、亜鉛、鉄、銀等の遷移金属、これらの金属を含有する合金材料、若しくはこれらの金属を含有する材料、またはグラファイト等の炭素材料、さらにはリチウムイオン電池等に用いられ得る負極材料等が挙げられる。

40

【0036】

また、負極活物質としてリチウムを含有する材料を用いる場合、リチウムを含有する材料としては、リチウムの炭素質物、リチウム元素を含む合金、またはリチウム酸化物、窒化物、若しくは硫化物を用いることができる。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

50

等を挙げることができる。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。

【0037】

負極層は、導電材及び／またはバインダーをさらに含有してもよい。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、負極活物質が粉末状である場合は、負極活物質及びバインダーを有する負極層とすることができる。なお、導電材及びバインダーについては、上述の空気極に用いられ得るカーボン等の炭素材料及びバインダーと同様のものを用いることができる。

10

【0038】

本発明に係る空気極を用いて形成される金属空気電池に用いられ得る外装材としては、金属缶、樹脂、ラミネートパック等、空気電池の外装材として通常用いられる材料を使用することができる。

【0039】

外装材には、酸素を供給するための孔を、任意の位置に設けることができ、例えば、空気極層の空気との接触面に向かって設けることができる。酸素源としては、乾燥空気または純酸素が好ましい。

【0040】

本発明に係る空気極を用いて形成される金属空気電池は酸素透過膜を含むことができる。酸素透過膜は、例えば空気極層上であって電解質層と反対側の空気との接触部側に配置され得る。酸素透過膜としては、空気中の酸素を透過させ、かつ水分の進入を防止できる撥水性の多孔質膜等を用いることができ、例えば、ポリエステルやポリフェニレンサルファイド等の多孔質膜を用いることができる。撥水膜を別途配置してもよい。

20

【0041】

空気極層に隣接して空気極集電体を配置することができる。空気極集電体は、通常、空気極層上であって、電解質層と反対側の空気との接触部側に配置され得るが、空気極層と電解質層との間にも配置してもよい。空気極集電体としては、カーボンペーパー、金属メッシュ等の多孔質構造、網目状構造、繊維、不織布等、従来から集電体として用いられる材料であれば特に限定されず用いることができ、例えば、ＳＵＳ、ニッケル、アルミニウム、鉄、チタン等から形成した金属メッシュを用いることができる。空気極集電体として、酸素供給孔を有する金属箔を用いることもできる。

30

【0042】

負極層に隣接して負極集電体を配置することができる。負極集電体としては、多孔質構造の導電性基板、無孔の金属箔等、従来から負極集電体として用いられる材料であれば特に限定されず用いることができ、例えば、銅、ＳＵＳ、ニッケル等から形成した金属箔を用いることができる。

【0043】

本発明に係る空気極を用いて形成される金属空気電池の形状は、酸素取り込み孔を有する形状であれば特に限定されず、円筒型、角型、ボタン型、コイン型、または扁平型等、所望の形状をとることができる。

40

【0044】

本発明に係る空気極を用いて形成される金属空気電池は、二次電池として使用することができるものであるが、一次電池として使用してもよい。

【0045】

本発明に係る空気極を用いて形成される金属空気電池に含まれる空気極層及び負極層の形成は、従来行われている任意の方法で行うことができる。例えば、カーボン粒子及びバインダーを含む空気極層を形成する場合、所定量のカーボン粒子及びバインダーに適量のエタノール等の溶媒を加えて混合し、得られた混合物をロールプレスで所定の厚みに圧延して、乾燥及び切断して空気極層を形成することができる。次いで、空気極集電体を圧着

50

し、加熱真空乾燥して、集電体を組み合わせた空気極層を得ることができる。

【0046】

別法として、所定量のカーボン粒子及びバインダーに適量の溶媒を加えて混合してスラリーを得て、スラリーを基材上に塗工及び乾燥を行って空気極層を得ることができる。所望により得られた空気極層をプレス成形してもよい。スラリーを得るための溶媒としては、沸点が200以下のアセトン、NMP等を用いることができる。スラリーの空気極層の基材上への塗工プロセスとしては、ドクターブレード法、グラビア転写法、インクジェット法等が挙げられる。用いられる基材は、特に制限されるものではなく、集電体として用いる集電板、フィルム状の柔軟性を有する基材、硬質基材等を用いることができ、例えばSUS箔、ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム、テフロン(登録商標)等の基材を用いることができる。負極層の形成方法についても同様である。

10

【実施例】

【0047】

(セルの作製)

(実施例1)

質量比で4:3のケッチェンブラック(KB)(ECP-600JD、ケッチェンブラックインターナショナル製)及びポリテトラフルオロエチレン(PTFE)バインダー(F-104、ダイキン製)並びに溶媒として適量のエタノールを混合して、混合物を得た。得られた混合物をロールプレスにて圧延し、乾燥及び切断し、厚み70 μ mのケッチェンブラック及びPTFEの混合電極を、2枚作製した。

20

【0048】

$\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO)(共立マテリアル製)の粉末を用意した。空気極全体で、質量比で、KB:PTFE:LLZO=40:30:30となるように、2枚のKB及びPTFEの混合電極の間に10 μ m厚でLLZO粉末の固体電解質層を配置して、図1に示す厚み150 μ mの空気極層を得た。

【0049】

SUS304製100メッシュ(ニラコ社製)を空気極集電体として用いて、空気極層と空気極集電体とを圧着し、次いで加熱真空乾燥を行い、空気極層に空気極集電体を組み合わせた。

【0050】

N,N-ジエチル-N-メチル-N-(2-メトキシエチル)アンモニウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミド(DEMETFSA、関東化学製)を溶媒として、リチウム塩であるリチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミド(LITFSA、キシダ化学製)を0.32mol/kgの濃度になるように、25℃にて12時間、Ar雰囲気下で混合して溶解させて、電解液を調製した。

30

【0051】

負極層として、金属リチウム箔(本城金属製)を用意し、SUS304箔(ニラコ社製)の負極集電体に貼り付けた。

【0052】

図4に示すように、Ar雰囲気下で、負極集電体7、負極層3、ポリプロピレン製不織布のセパレータ、空気極層1、及びメッシュ状の空気極集電体6を配置して電極体を構成し、空気極側に酸素取り込み孔8を設けた袋状のポリプロピレン/アルミニウムのラミネートフィルムの外装材9内に収納した。なお、外装材9の酸素取り込み孔8には予め外部にシールテープを貼付した。空気極集電体6及び負極集電体7を外装材9の未シール部の開口部から外部に延出させた。次いで、この開口部から調製した電解液をセパレータに注入して電解質層2を形成した後、外装材9の開口部を熱融着処理して封口処理し、電気化学セル10を作製した。

40

【0053】

次いで、電気化学セル10をガス置換コック付のガラスデシケーター(500mL仕様)に入れて、ガラスデシケーター中の雰囲気を、純酸素(大陽日酸、99.9%)を用い

50

て酸素雰囲気中に置換した。

【0054】

(比較例1)

40質量%のケッチェンブラック(KB)、30質量%のポリテトラフルオロエチレン(PTFE)バインダー、30質量%の $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO)粉末、及び溶媒として適量のエタノールを混合して、混合物を得た。得られた混合物をロールプレスにて圧延し、乾燥及び切断し、図2に示す厚み150 μm の空気極層を得た。

【0055】

それ以外は、実施例1と同様にして評価用セルを作製し、ガラスデシケーターに入れて、ガラスデシケーター中の雰囲気を、酸素雰囲気に置換した。

10

【0056】

(比較例2)

40質量%のケッチェンブラック(KB)、30質量%のポリテトラフルオロエチレン(PTFE)バインダー、30質量%の $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO)粉末、及び溶媒として適量のエタノールを混合して、混合物を得た。得られた混合物をロールプレスにて圧延し、乾燥及び切断し、厚み75 μm のKB、PTFE、及びLLZOの混合電極を2枚作製し、混合電極を2枚重ねて、図3に示す厚み150 μm の空気極層を得た。

【0057】

それ以外は、実施例1と同様にして評価用セルを作製し、ガラスデシケーターに入れて、ガラスデシケーター中の雰囲気を、酸素雰囲気に置換した。

20

【0058】

(放電試験)

実施例1及び比較例1～2で作製したガラスデシケーターに入れた評価用セルを、試験開始前に60の恒温槽にて3時間静置した。次いで、酸素取り込み孔8に貼付したシールテープを剥がし、BTS2004(ナガノ社製)充放電測定装置を用いて、60、純酸素、1気圧の条件下で、0.1mA/cm²の放電電流密度で、放電特性を測定した。

【0059】

図5に、実施例1及び比較例1～2で作製したセルの放電特性を示し、表1に2.3Vのときのセルの容量を示す。

【0060】

30

【表1】

表1

	容量 (mAh/g)
実施例1	1499
比較例1	916
比較例2	912

40

【0061】

実施例1で作製したセルは、比較例1で作製したセルに対して約1.6倍の放電特性の向上がみられた。比較例1及び比較例2で作製したセルの放電容量はほぼ同等であった。

【符号の説明】

【0062】

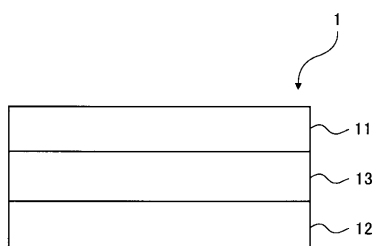
- 1 空気極層
- 2 電解質層
- 3 負極層
- 6 空気極集電体
- 7 負極集電体

50

- 8 酸素取り込み孔
- 9 外装材
- 10 電気化学セル
- 11 第1の層
- 12 第2の層
- 13 固体電解質層

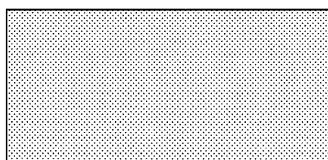
【図1】

図1



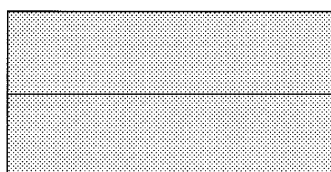
【図2】

図2



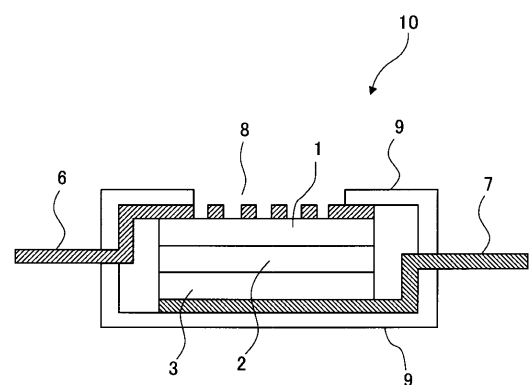
【図3】

図3



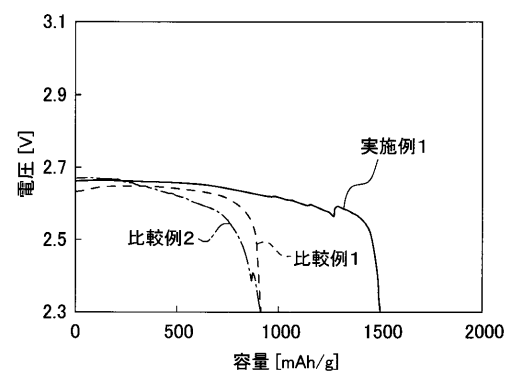
【図4】

図4



【図5】

図5



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
H 0 1 M 4/86 M

(72)発明者 鈴木 裕士
愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 トヨタ自動車株式会社内

(72)発明者 岡崎 早苗
愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 トヨタ自動車株式会社内

F ターム(参考) 5H018 AA10 AS03 CC06 EE02 EE05 EE11 EE16
5H032 AA02 AS02 AS12 BB10 CC11 CC14 CC17 EE06 EE15