

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5859936号  
(P5859936)

(45) 発行日 平成28年2月16日(2016.2.16)

(24) 登録日 平成27年12月25日(2015.12.25)

(51) Int.Cl.

F 1

HO 1 M 4/96 (2006.01)  
HO 1 M 12/08 (2006.01)HO 1 M 4/96  
HO 1 M 12/08B  
K

請求項の数 5 (全 26 頁)

(21) 出願番号 特願2012-198890 (P2012-198890)  
 (22) 出願日 平成24年9月10日 (2012.9.10)  
 (65) 公開番号 特開2014-53270 (P2014-53270A)  
 (43) 公開日 平成26年3月20日 (2014.3.20)  
 審査請求日 平成26年10月23日 (2014.10.23)

(73) 特許権者 304028726  
 国立大学法人 大分大学  
 大分県大分市大字旦野原700番地  
 (73) 特許権者 000003207  
 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  
 (74) 代理人 100129838  
 弁理士 山本 典輝  
 (72) 発明者 豊田 昌宏  
 大分県大分市大字旦野原700番地 国立  
 大学法人大分大学工学部内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】空気電池の空気極用炭素材料、及び当該炭素材料を含む空気電池

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

空気電池の空気極に用いられる炭素材料であって、

前記炭素材料は、多孔性の膨張化炭素纖維であり、その平均アスペクト比が1以上かつ10未満であり、前記膨張化炭素纖維のエッジ炭素原子1個が、該膨張化炭素纖維表面に占める部分の面積を0.082nm<sup>2</sup>としたときの、表面のエッジ面積が55m<sup>2</sup>/g以上であることを特徴とする、空気電池の空気極用炭素材料。

## 【請求項2】

少なくとも空気極、負極、並びに、当該空気極及び当該負極の間に介在する電解質層を備える空気電池であって、

前記空気極が、前記請求項1に記載の空気電池の空気極用炭素材料を含むことを特徴とする、空気電池。

## 【請求項3】

前記負極がリチウム金属又はリチウム化合物を含有する、請求項2に記載の空気電池。

## 【請求項4】

空気極と、リチウム金属又はリチウム化合物負極との間に電解質を介在してなる空気電池であって、

前記空気極は、連通した三相界面サイトを有する多孔性の膨張化炭素纖維を含有し、当該膨張化炭素纖維のラマンシフトにより得られる黒鉛化部Gに対する欠陥部Dの割合D/G比が0.1~1.5であり、且つ、前記膨張化炭素纖維のエッジ炭素原子1個が、該膨

張化炭素纖維表面に占める部分の面積を  $0.082 \text{ nm}^2$  としたときの、前記膨張化炭素纖維表面のエッジ面積が  $55 \text{ m}^2 / \text{g}$  以上であることを特徴とする空気電池。

【請求項 5】

前記多孔性の膨張化炭素纖維の平均アスペクト比は 1 以上かつ 10 未満である、請求項 4 に記載の空気電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、従来の炭素材料よりも酸素還元反応の反応起点が多い、空気電池の空気極用炭素材料、及び当該炭素材料を含む空気電池に関する。

10

【背景技術】

【0002】

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、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】

空気電池の一種であるリチウム空気電池においては、放電の際、負極では式 (I) の反応が進行する。

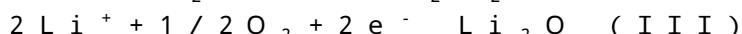
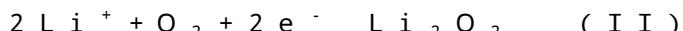


20

式 (I) で生じる電子は、外部回路を経由し、外部の負荷で仕事をした後、空気極に到達する。そして、式 (I) で生じたリチウムイオン ( $\text{Li}^+$ ) は、負極と空気極に挟持された電解質内を、負極側から空気極側に電気浸透により移動する。

【0004】

また、放電の際、空気極では式 (II) 及び式 (III) の反応が進行する。



生じた過酸化リチウム ( $\text{Li}_2\text{O}_2$ ) 及び酸化リチウム ( $\text{Li}_2\text{O}$ ) は、固体として空気極に蓄積される。

充電時においては、負極において上記式 (I) の逆反応、空気極において上記式 (II) 及び (III) の逆反応がそれぞれ進行し、負極において金属リチウムが再生するため、再放電が可能となる。

30

【0005】

空気電池の空気極には、通常、炭素材料が用いられる。しかし、炭素材料のどのような性質が空気極容量に影響を及ぼすかについての決定的な知見は得られていなかった。したがって、空気極に配合される炭素材料をどのように改良すれば、空気電池の高容量化が図れるかについては、決め手となる指針が無かった。高容量の非水電解質電池を得ることを目的とする技術として、特許文献 1 には、直径  $1 \text{ nm}$  以上の細孔の占める細孔容積が  $1.0 \text{ mL/g}$  以上の炭素質物を主体とする正極、金属イオンを吸蔵及び放出する負極活物質を具備する負極、並びに、前記正極及び負極に挟まれた非水電解質層を備えることを特徴とする非水電解質電池が開示されている。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献 1】特開 2002-015737 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

特許文献 1 の段落 [0056] - [0064] には、空気極にケッテンブラックを用いた非水電解質電池の実施例が記載されている。しかし、本発明者らが特許文献 1 に開示

50

された非水電解質電池についてさらに検討したところ、空気極にケッテンブラックを用いた場合、容量が依然低く、且つ、反応抵抗も高いことが分かった。

本発明は、上記実状を鑑みて成し遂げられたものであり、従来の炭素材料よりも酸素還元反応の反応起点が多い、空気電池の空気極用炭素材料、及び当該炭素材料を含む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】

【0008】

本発明の空気電池の空気極用炭素材料は、多孔性の膨張化炭素纖維であり、その平均アスペクト比が1以上かつ10未満であり、前記膨張化炭素纖維のエッジ炭素原子1個が、該膨張化炭素纖維表面に占める部分の面積を $0.082\text{ nm}^2$ としたときの、表面のエッジ面積が $55\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることを特徴とする。

10

【0010】

本発明の第1の空気電池は、少なくとも空気極、負極、並びに、当該空気極及び当該負極の間に介在する電解質層を備える空気電池であって、前記空気極が、上記空気電池の空気極用炭素材料を含むことを特徴とする。

【0011】

本発明の第1の空気電池においては、前記負極がリチウム金属又はリチウム化合物を含有してもよい。

【0012】

本発明の第2の空気電池は、空気極と、リチウム金属又はリチウム化合物負極との間に電解質を介在してなる空気電池であって、前記空気極は、連通した三相界面サイトを有する多孔性の膨張化炭素纖維を含有し、当該膨張化炭素纖維のラマンシフトにより得られる黒鉛化部Gに対する欠陥部Dの割合D/G比が $0.1 \sim 1.5$ であり、且つ、前記膨張化炭素纖維のエッジ炭素原子1個が、該膨張化炭素纖維表面に占める部分の面積を $0.082\text{ nm}^2$ としたときの、前記膨張化炭素纖維表面のエッジ面積が $55\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることを特徴とする。

20

【0014】

本発明の第2の空気電池において、前記多孔性の炭素纖維材料の平均アスペクト比は1以上かつ10未満であることが好ましい。

【発明の効果】

30

【0015】

本発明によれば、表面のエッジ面積が $55\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であるため、従来の炭素材料よりも酸素還元反応の反応起点が多くなる結果、このような炭素材料を空気電池の空気極に用いた場合には、当該炭素材料と、より多くの酸素分子との間の電子の授受が可能となり、従来の空気電池よりも高容量化を実現することができる。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】本発明の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】本発明に用いられる炭素材料の化学構造を示した模式図である。

40

【図3】膨張化炭素纖維の構造の拡大模式図及びその炭素原子層の化学構造の模式図である。

【図4】実施例1の膨張化炭素纖維のSEM画像である。

【図5】実施例1の膨張化炭素纖維のTEM画像である。

【図6】図5中の測定点の列のうち任意の3列におけるD/G比の推移を示したグラフ、及び、図5中の測定点の行のうち任意の3行におけるD/G比の推移を示したグラフである。

【図7】実施例15、実施例18、比較例9、及び比較例10の空気電池について、反応抵抗及び充電容量の関係を示したグラフである。

【図8】実施例15-実施例21、及び比較例11-比較例13の空気電池の反応抵抗、

50

及びこれらの空気電池に使用された膨張化炭素繊維の表面のエッジ面積の関係を示したグラフである。

【図9】定電流電気化学処理装置の概略模式図である。

【図10】エッジ面積の定量に用いた昇温装置の概略模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0017】

### 1. 空気電池の空気極用炭素材料

本発明の空気電池の空気極用炭素材料は、当該炭素材料の平均アスペクト比が1以上かつ10未満であり、当該炭素材料の表面のエッジ面積が $55\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることを特徴とする。

10

【0018】

上述したように、ケッテンブラックを空気極層に用いた空気電池は、容量が依然低く、且つ、耐久劣化が著しいため、繰り返しの使用には耐えられなかった。これは、従来技術においては、炭素材料の表面構造に関する十分な検討がなされておらず、空気電池の容量を向上させるような、炭素材料表面に付加した官能基量や炭素材料表面のエッジ面積については、ほぼ何の知見も得られていなかったことによる。

【0019】

本発明者らは、従来よりも大きなエッジ面積をその表面に有する炭素材料に着目し、検討を重ねた。その結果、本発明者らは、所定の平均アスペクト比及び表面のエッジ面積を有する炭素材料を空気極に用いることにより、酸素還元反応の反応起点の数を増やし且つ空気極の反応抵抗を抑えることができ、その結果、空気極の充電容量を向上させることができることを見出し、本発明を完成させた。

20

【0020】

本発明に用いられる炭素材料の平均アスペクト比は、1以上かつ10未満である。このように、平均アスペクト比が比較的小さい炭素材料を用いることにより、空気極中に炭素材料を最密充填しやすくなり、その結果空気極の密度を高め、電極反応部位を増やすことができる。

本発明において、炭素材料の平均アスペクト比を測定する方法としては、例えば、透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope; 以下、TEMと称する) 画像において、複数個の炭素材料についてそれぞれ長径及び短径を測定し、当該長径及び短径からアスペクト比を算出し、当該アスペクト比の平均をとる方法等が挙げられる。

30

本発明に用いられる炭素材料の形状は、上記平均アスペクト比の範囲内であれば特に限定されず、薄片状、繊維状、平板状、角柱状、円柱状、繭状等の形状をとることができる。これらの中でも、本発明に用いられる炭素材料は、薄片状(フレーク状)であることが好ましい。

【0021】

本発明に用いられる炭素材料の表面のエッジ面積は、 $55\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である。

本発明において、炭素材料の表面のエッジ面積とは、炭素材料の表面において、炭素エッジ部が占める面積のことを指す。ここで、炭素エッジ部とは、エッジ炭素原子が占める部分のことを指す。

40

図2は、本発明に用いられる炭素材料の化学構造を示した模式図である。なお、図2には、炭素原子層を3層有する炭素材料モデルが示されているが、当該炭素材料モデルは表面のエッジ面積を説明するために挙げた一例にすぎず、本発明に用いられる炭素材料は、必ずしも図2に示されるものに限られない。

炭素材料200は、炭素原子層11が3層重なって構成されている。図2中の六角形は炭素原子からなる芳香族環を表す。

図中の黒丸11aは炭素原子層11中のエッジ炭素原子を、白丸11bは炭素原子層11中のエッジ炭素原子以外の炭素原子をそれぞれ表す。本発明におけるエッジ炭素原子とは、炭素原子層の端に位置する炭素原子であり、且つ、当該端が当該炭素原子を中心とし

50

て180°未満となるものを指す。したがって、図2中に白丸で示すように、炭素原子層の端に位置していても、当該端が当該炭素原子を中心として180°以上となる炭素原子や、炭素原子層の内部に位置する炭素原子は、エッジ炭素原子とはならない。また、エッジ炭素原子であっても、炭素材料表面に存在せず、炭素材料の内部に埋もれている炭素原子は、炭素材料表面のエッジ面積の算出においては考慮に入れない。エッジ炭素原子は、炭素原子以外の原子とも結合できるのに対し、炭素原子層中のエッジ炭素原子以外の炭素原子は、炭素原子以外とは原則として結合を有しない。

#### 【0022】

上述したように、炭素材料の表面のエッジ面積とは、炭素材料の表面に位置するエッジ炭素原子が占める部分の面積のことである。エッジ炭素原子が占める部分の面積は、最も近いエッジ炭素原子間の距離に、炭素原子層間の距離を乗じたものである。ここで、炭素材料の表面に位置し、且つ最も近いエッジ炭素原子の組み合わせとして、黒丸11a<sub>1</sub>及び黒丸11a<sub>2</sub>で表されるエッジ炭素原子の組み合わせを例にとる。通常、炭素原子層中の炭素原子-炭素原子間の距離は0.142nmであるから、黒丸11a<sub>1</sub>及び黒丸11a<sub>2</sub>で表されるエッジ炭素原子間の距離11cは、(0.142 × sin 60°) × 2 = 0.246nmである。さらに、炭素原子層の層間隔11dは通常0.335nmであるから、エッジ炭素原子が占める部分の面積11eは、0.246nm × 0.335nm = 0.0824nm<sup>2</sup>となる。この計算を、炭素原子層表面の全てのエッジ炭素原子について行うことにより、当該炭素材料の表面のエッジ面積が求まる。

本発明に用いられる炭素材料の表面のエッジ面積は、80m<sup>2</sup>/g以上であることが好ましく、90m<sup>2</sup>/g以上であることがより好ましい。また、本発明に用いられる炭素材料の表面のエッジ面積は、110m<sup>2</sup>/g以下であることが好ましく、100m<sup>2</sup>/g以下であることがより好ましい。

#### 【0023】

炭素材料の表面のエッジ面積の測定方法の例を以下説明する。なお、以下の測定方法はあくまで一例であり、本発明において規定される炭素材料の表面のエッジ面積は、以下の測定方法により測定されたもののみに限定されるものではない。

まず、加熱炉等を備える昇温装置に炭素材料を設置する。次に、昇温装置内をヘリウム等の不活性雰囲気に置換した後、昇温装置内の温度を100以上とし、そのまま所定の時間保持することにより、炭素材料内に吸着した水を放出させる。続いて、昇温装置内の温度を昇温速度2~6/分にて800~1,500まで昇温し、そのまま所定の時間保持し、炭素材料から一酸化炭素や二酸化炭素を昇温脱離させる。反応装置内の温度を400~700まで下げた後、昇温脱離後の炭素材料に対し、水素を所定の時間供給することにより、炭素材料の表面のエッジ炭素原子に水素を結合させる。次に、水素の供給を止め、替わりに反応装置内をいったん不活性雰囲気に置換しつつ、室温まで冷却する。続いて、反応装置内の温度を昇温速度10~30/分にて600~1,000まで昇温する。次に、不活性ガスに酸素を混合して供給し、且つ、反応装置内の温度を昇温速度2~6/分にて800~1,200まで昇温することにより、エッジ炭素原子に結合した水素原子(H)を、水(H<sub>2</sub>O)まで昇温酸化する。昇温酸化した際に放出された水分を、水分計により定量する。定量した水(H<sub>2</sub>O)の質量モル濃度から水素(H<sub>2</sub>)の質量モル濃度を求ることにより、下記式(A)より、炭素材料の表面のエッジ面積Sが算出される。なお、下記式(A)中の0.082の値は、図2中のエッジ炭素原子が占める部分の面積11eの値である。

$$S = (M \times 6.0 \times 10^{-3}) \times 0.082 \quad \text{式(A)}$$

(上記式(A)中、Sは炭素材料の表面のエッジ面積(m<sup>2</sup>)、Mは水素の質量モル濃度(mol/g)をそれぞれ示す。)

#### 【0024】

ケッテンブラック等の従来の炭素材料を用いた場合に、空気電池の放電容量が依然低い理由として、炭素材料中の反応起点の数、及び反応場所の面積が、例えば、後述する膨張化炭素繊維等よりも格段に小さいということが考えられる。ここでいう反応とは、主に

10

20

30

40

50

上記式(II)及び(II)の少なくともいずれか1つに示す酸素還元反応である。

反応起点の数の指標としては、D/G比が例示できる。D/G比とは、炭素材料のラマンスペクトルにおける、 $1580\text{ cm}^{-1}$ (Gバンド)のピーク強度に対する $1360\text{ cm}^{-1}$ (Dバンド)のピーク強度の比を指す。Dバンドは、炭素材料において反応起点になりやすい欠陥部、例えば、カーボンエッジ部や歪のある箇所等に対応するピークである。一方、Gバンドは、炭素材料において反応起点になりにくい黒鉛化部、例えば、炭素網面等に対応するピークである。したがって、D/G比の値が大きいほど、反応起点の数が多くなると考えられる。

なお、Dバンドに対応する欠陥部は、酸素分子が炭素材料から最初に電子を受け取る場所であると考えられる。酸素分子が電子を受け取った結果生成する酸素ラジカル、及び電解質層を伝導した金属イオン等が反応し、Dバンドに対応する欠陥部、及びGバンドに対応する黒鉛化部に金属酸化物が析出すると考えられる。

#### 【0025】

本発明に用いられる炭素材料における、ラマンシフトにより得られる黒鉛化部に対する欠陥部の割合、すなわちD/G比は $0.10 \sim 1.5$ であることが好ましい。炭素材料のD/G比が $0.10$ 未満である場合には、炭素材料表面に占める欠陥部(酸素還元に関わる反応起点)の割合が低すぎ、炭素材料表面に占める黒鉛化部の割合が高すぎるため、当該炭素材料を空気電池の空気極に使用した場合に、空気電池の放電実効電圧が小さくなるおそれがある。一方、炭素材料のD/G比が $1.5$ を超える場合には、炭素材料表面に占める欠陥部の割合が高すぎるため、望ましくない副反応が生じるおそれがある。

本発明に用いられる炭素材料のD/G比は、 $0.15$ 以上であることがより好ましく、 $0.20$ 以上であることがさらに好ましい。本発明に用いられる炭素材料のD/G比は、 $1.4$ 以下であることがより好ましく、 $1.2$ 以下であることがさらに好ましい。

本発明において、炭素材料のD/G比を測定する方法としては、例えば、上述したように、炭素材料のラマンスペクトル中のGバンド及びDバンドのピーク強度から算出する方法が挙げられる。なお、後述する実施例において示すように、一般的に、ラマン分光法により炭素材料を測定する場合には、炭素材料中の電子密度、欠陥量、及び結晶子により、測定結果に一定の幅が生じることがある。

#### 【0026】

本発明に用いられる炭素材料に含まれる酸素官能基の量は、 $50 \sim 20,000\text{ }\mu\text{mol/g}$ であることが好ましい。

炭素材料に含まれる酸素官能基は、極性の高い分子が気相と液相の両相から炭素材料へ吸着することを促進させる。しかし、酸素官能基の量が多すぎる場合には、極性の高い分子、例えば、リチウム酸化物等が酸素官能基に競争吸着する結果、炭素材料が通常有する細孔が当該リチウム酸化物等により塞がれてしまう。したがって、酸素官能基の量が多すぎる炭素材料を用いた空気電池は、放電容量が小さくなるおそれがある。

本発明に用いられる炭素材料に含まれる酸素官能基の量は、 $70\text{ }\mu\text{mol/g}$ 以上であることがより好ましく、 $100\text{ }\mu\text{mol/g}$ 以上であることがさらに好ましい。本発明に用いられる炭素材料に含まれる酸素官能基の量は、 $15,000\text{ }\mu\text{mol/g}$ 以下であることがより好ましく、 $10,000\text{ }\mu\text{mol/g}$ 以下であることがさらに好ましい。

#### 【0027】

炭素材料に含まれる酸素官能基の測定方法の例を以下説明する。なお、以下の測定方法はあくまで一例であり、本発明に用いられる炭素材料に含まれる酸素官能基が、この方法により測定されたもののみに限定されるものではない。

まず、加熱炉等を備える昇温装置に炭素材料を設置する。次に、昇温装置内をヘリウム等の不活性雰囲気に置換した後、昇温装置内の温度を $100$ 以上とし、そのまま所定の時間保持することにより、炭素材料内に吸着した水を放出させる。続いて、昇温装置内の温度を昇温速度 $2 \sim 6\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ にて $800 \sim 1,500$ まで昇温し、そのまま所定の時間保持し、炭素材料から一酸化炭素や二酸化炭素を昇温脱離させる。脱離した一酸化炭素及び二酸化炭素を、ガスクロマトグラフィーにより定量し、得られた昇温脱離スペクトル(

10

20

30

40

50

Temperature Programmed Desorption Spectrum) を波形分離することにより、酸素を含む官能基を同定し且つ定量することができる。

なお、昇温脱離後の炭素材料を、上述したエッジ面積の測定に引き続き用いてもよい。

【0028】

上記平均アスペクト比、炭素表面のエッジ面積、及びD/G比の条件を全て満たす炭素材料の典型例としては、膨張化炭素纖維が例示できる。本発明の空気電池の空気極用炭素材料は、膨張化炭素纖維であることが好ましい。

膨張化炭素纖維とは、炭素纖維原料を用いて合成された黒鉛層間化合物を、さらに熱処理して得られる微小炭素纖維を指す。膨張化炭素纖維の製造方法は特に限定されないが、例えば、化学的処理法、電気化学的処理法等が挙げられる。空気電池の空気極用炭素材料に必要とされる物性に応じて、膨張化炭素纖維について適宜分級処理を行ったり、磨碎処理を行ったりしてもよい。

【0029】

図3(a)は膨張化炭素纖維の構造の拡大模式図であり、図3(b)は膨張化炭素纖維の炭素原子層の化学構造の模式図である。図3(b)は、図3(a)の破線部の円内をさらに拡大した模式図となる。

【0030】

膨張化炭素纖維の製造に用いる炭素纖維原料としては、ピッチ系炭素纖維、PAN系炭素纖維、又は気相成長系炭素纖維等が好ましい。これらの炭素纖維の多くは、黒鉛と同様にsp<sup>2</sup>混成軌道を有する。例えば、高温で熱処理されたピッチ系炭素纖維は、単なる黒鉛と比較して極めて高い結晶性を有し、それに由来する炭素原子間の強い結合が、当該ピッチ系炭素纖維の強度及び弾性に影響を及ぼしている。一般に、PAN系炭素纖維及びピッチ系炭素纖維は、不融化処理方法及び熱処理温度が、強度及び弾性率の向上に大きく影響を及ぼしており、これら炭素纖維原料の優れた物性は、膨張化後のフィブリル状の微小纖維においても維持される。

【0031】

層状構造を有する黒鉛及び炭素纖維において、結晶学的に炭素原子層に略平行であるa軸方向及びb軸方向の炭素原子間は強い共有結合で結びついているが、一方、炭素原子層に略垂直であるc軸方向の炭素原子間は、弱いファンデルワールス力で結合しているのみである。したがって、炭素原子層の間に様々な種類の原子、分子、及びイオン等を取り込ませることにより、黒鉛層間化合物が製造される。

【0032】

炭素纖維原料を用いた黒鉛層間化合物の合成方法としては、例えば、化学的処理法及び電気化学的処理法等が挙げられる。この内、化学的処理法の1つである化学的酸化法によれば、濃硫酸、硝酸、過マンガン酸カリウム等の酸化剤や、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等の塩基を炭素材料に添加することにより、これら酸化剤の分子又は塩基の分子が炭素原子層間に取り込まれ、黒鉛層間化合物を合成することができる。一方、例えば、電気化学的処理法の1つである電気化学的酸化法によれば、炭素纖維原料を硝酸や硫酸等の酸電解質中に電気化学的に酸化することにより、黒鉛層間化合物を合成することができる。得られた黒鉛層間化合物は、熱分解後、その平均粒径が1μm以下の小纖維形状となる。これは、炭素原子層間に挿入された原子、分子、及びイオン等が、熱処理によって分解され、その分解物が炭素原子層の外に放出される際、当該炭素原子層の積層構造を一部壊したり、炭素原子層間を拡張したりする結果、炭素纖維原料が単なる炭素纖維形状から微小纖維形状に変わることによる。

【0033】

以下、膨張化炭素纖維の電気化学的処理法及び化学的処理法についてそれぞれ説明する。なお、本発明に好適に使用できる膨張化炭素纖維の製造方法は、以下に述べる方法のみに限定されることはない。

膨張化炭素纖維の電気化学的処理法は、電気化学的処理工程、洗浄工程、及び炭素化処理工程である。

10

20

30

40

50

理工程を有することが好ましい。電気化学処理工程は、電気化学処理により炭素原子層間に原子、分子、及びイオンのうち少なくともいずれか1つ（以下、原子等と称する場合がある。）を挿入し、黒鉛層間化合物を製造する工程である。洗浄工程は、黒鉛層間化合物の表面に付着した余分な電解液成分や原子等を洗い流す工程である。炭素化処理工程は、黒鉛層間化合物の炭素原子層間に挿入された原子等を除去し、且つ、炭素原子層間を拡張する工程である。なお、電気化学的処理法は、以上の3工程のみに限定されるものではなく、例えば、洗浄工程と炭素化処理工程との間に、洗浄に用いた溶媒等を除去するための乾燥工程や、炭素化処理を効率よく進めるための磨碎工程等を設けてもよいし、炭素化処理工程の後に、所定の範囲内の粒径の炭素材料を得るための分級工程等を用いてもよい。

## 【0034】

10

電気化学的処理法に使用される電気化学的処理装置は、電解酸化に用いられる公知の装置を適宜使用できる。電気化学的処理装置の例としては、電気化学セル及びポテンショスタット／ガルバノスタット等の電流及び電圧制御装置が挙げられる。電気化学セルとしては、例えば、作用極、対極、及び参照極を備える三極セルが使用できる。三極セル内部の構成の例としては、例えば、炭素纖維原料が固定された作用極、対極、及び参照極を、いずれも電解液中に浸漬させたものが挙げられる。三極セルの容量にもよるが、電解液の量は、炭素纖維原料が十分に浸漬される量であることが好ましい。

電解液としては、通常、酸が使用できる。酸は通電することにより電気分解が生じるものであれば、その種類は特に限定されない。酸としては有機酸、無機酸、及びこれらの混合物が例示できる。無機酸としては硫酸、濃硫酸、硝酸、濃硝酸、及びリン酸などが例示できる。有機酸としては、ギ酸、及び酢酸などが例示できる。これらの酸の中でも、濃硝酸、ギ酸、及び濃度9mol/dm<sup>3</sup>以下の希硫酸が好ましく、濃硝酸がより好ましい。

20

作用極、対極、及び参照極をポテンショスタット／ガルバノスタット等の電流及び電圧制御装置に接続し、電気化学処理を行うことにより、炭素原子層間に原子等を挿入する。電解液として酸を用いた場合には、酸分子が炭素原子層間に挿入される。電気化学処理の際の電流値及び処理時間は、電気化学処理に使用される炭素纖維原料の量や電解液の種類及び濃度により適宜選択することができる。例えば、炭素纖維原料としてピッチ系炭素纖維原料を0.01～1g用いた場合には、付与電荷量が2,000～3,000Cとなるまで、電流密度5～15A/gにて定電流通電することが好ましい。

このような電気化学処理により、纖維内部にわたって層間反応が行われ、炭素纖維に多纖維性、すなわち、微小纖維が多数撫り集まった束としての性質を付与することができる。

30

## 【0035】

洗浄工程に使用できる洗浄液は、黒鉛層間化合物表面に余分に付着した電解液成分や原子等を除去できるものであれば特に限定されない。洗浄液としては、例えば、水、有機酸、有機酸エステル、及びこれらの混合液などが挙げられる。有機酸としては、例えば、ギ酸、酢酸、及びシュウ酸等が使用できる。有機酸エステルとしては、上記有機酸のエステル等が使用できる。洗浄液により洗浄された黒鉛層間化合物は、必要に応じ、さらにアンモニア水、水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液等の塩基性溶液や、アンモニア等の塩基性ガス等によりアルカリ処理してもよい。これら塩基性溶液や塩基性ガス等によりアルカリ処理された黒鉛層間化合物は、必要に応じ、さらに水などで洗浄してもよい。

40

洗浄工程後、得られた黒鉛層間化合物を適宜脱水し、乾燥させることが好ましい。また、炭素化処理に備えて、洗浄工程後の黒鉛層間化合物を適宜磨碎してもよい。

## 【0036】

50

炭素化処理は、洗浄処理後の黒鉛層間化合物について、熱処理によって分解し、炭素纖維の膨張化処理を行う工程である。具体的には、まず、洗浄処理後の黒鉛層間化合物を、加熱装置内に設置し、700～1,200で3～10秒間の加熱処理を行う。このように極めて短い時間に急速に加熱処理を行うことにより、炭素原子層間を拡張し、所望の膨張化炭素纖維を製造することができる。

なお、炭素化処理における加熱温度は、750以上が好ましく、1,000以上がより好ましい。加熱温度が低すぎる場合には、後述する比較例1-比較例3に示すように、炭素材料のエッジ面積が小さくなりすぎるおそれがある。

また、炭素化処理後に得られる膨張化炭素纖維については、適宜分散媒中に超音波処理をすることにより、当該分散媒中に高分散させてもよい。超音波処理に使用できる分散媒としては、水、メタノールやエタノール等のアルコール、アセトン、及びこれらの混合物が使用できる。

#### 【0037】

図4は、後述する実施例1の膨張化炭素纖維のSEM画像である。図4から分かるように、電気化学的処理法により得られた膨張化炭素纖維は、その表面に正常なエッジを有する。ここでいう正常なエッジとは、丸まらずに角ばった形状を維持し、且つ、酸素還元反応に関与できるエッジ炭素原子を含む、膨張化炭素纖維の端の部分を指す。そのため、電気化学的処理法により得られた膨張化炭素纖維は、表面のエッジ面積が従来よりも広くなる結果、従来の炭素材料よりも反応抵抗が小さく、充電容量が大きい。

#### 【0038】

膨張化炭素纖維の化学的処理法としては、アルカリ賦活法が例示できる。アルカリ賦活法には、アルカリ水溶液等のアルカリ溶液、及び公知の反応装置を適宜使用できる。アルカリ賦活法に使用できるアルカリ水溶液は、強アルカリ性のものが望ましく、濃度6mol/L以上の中性化カリウム水溶液若しくは水酸化ナトリウム水溶液、又は濃度が20質量%以上のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液が好ましい。アルカリ処理時間及びアルカリ処理温度は、アルカリ処理に使用される炭素纖維原料の量やサイズ、アルカリ溶液の種類及び濃度により適宜選択することができる。例えば、炭素纖維原料としてビッチ系炭素纖維原料を0.1~10g用いた場合には、60~95の処理温度で、1~10時間アルカリ処理することが好ましい。

#### 【0039】

##### 2. 空気電池

本発明の空気電池は、少なくとも空気極、負極、並びに、当該空気極及び当該負極の間に介在する電解質層を備える空気電池であって、前記空気極が上記空気電池の空気極用炭素材料を含むことを特徴とする。

#### 【0040】

本発明の一態様である空気電池は、空気正極とリチウム金属又はリチウム化合物負極との間に電解質を介在してなる空気電池であって、前記空気正極は、連通した三相界面サイトを有する多孔性の炭素纖維材料を含有し、当該炭素纖維材料のラマンシフトにより得られる欠陥部Gに対する黒鉛化部Dの割合D/G比が0.1~1.5であり、且つ、前記三相界面サイトのエッジ面積が55m<sup>2</sup>/g以上であることを特徴とする。

ここでいう「連通した三相界面サイト」とは、カーボン電極、リチウムイオン、及び酸素ガスが共存して電極反応が進行するサイトのことを指す。また、ここでいう多孔性の炭素纖維材料は、膨張化炭素纖維材料であることが好ましい。

多孔性の炭素纖維材料の平均アスペクト比は1以上且つ10未満であることが好ましい。平均アスペクト比の測定方法としては、例えば、透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope; 以下、TEMと称する)画像において、多孔性の炭素纖維材料の長径及び短径を測定し、当該長径及び短径からアスペクト比を算出する方法等が挙げられる。

#### 【0041】

図1は、本発明の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、本発明の空気電池は、必ずしもこの例のみに限定されるものではない。

空気電池100は、空気極層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に挟持される電解質層1を備える。

10

20

30

40

50

以下、本発明の空気電池を構成する、空気極、負極、及び電解質層、並びに本発明の空気電池に好適に使用さ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】

本発明に用いられる空気極は空気極層を備え、通常、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さらに備える。

【0043】

上記空気極層は、少なくとも上述した本発明に係る空気電池の空気極用炭素材料を含有する。さらに、必要に応じて、触媒、結着剤等を含有していても良い。

【0044】

上記空気極層中の炭素材料の含有割合としては、空気極層全体の質量を100質量%としたとき、10~99質量%であることが好ましく、20~95質量%であることがより好ましい。炭素材料の含有割合が低すぎると、反応場が減少し、電池容量の低下が生じるおそれがある。一方、炭素材料の含有割合が高すぎると、後述する触媒の含有割合が相対的に減り、充分な触媒機能を発揮できないおそれがある。

10

【0045】

上記空気極層に用いられる触媒としては、例えば、酸素活性触媒が挙げられる。酸素活性触媒の例としては、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。

20

電極反応がよりスムーズに行われるという観点から、上述した炭素材料に触媒が担持されていてもよい。

【0046】

上記空気極層は、少なくとも上記炭素材料を含有していれば良いが、さらに、当該炭素材料を固定化する結着剤を含有することが好ましい。結着剤としては、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。空気極層における結着剤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、空気極層全体の質量を100質量%としたとき、1~40質量%、中でも1~10質量%であることが好ましい。

30

【0047】

空気極層の作製方法としては、例えば、上記炭素材料を含む空気極層の原料等を、混合して圧延する方法や、当該原料に溶媒を加えてスラリーを調製し、後述する空気極集電体に塗布する方法等が挙げられるが、必ずしもこれらの方に限定されない。スラリーの空気極集電体への塗布方法としては、例えば、スプレー法、スクリーン印刷法、ドクターブレード法、グラビア印刷法、ダイコート法等の公知の方法が挙げられる。

上記空気極層の厚さは、空気電池の用途等により異なるものであるが、例えば2~500μm、中でも5~300μmであることが好ましい。

【0048】

本発明に用いられる空気極集電体は、空気極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。この場合、通常、空気極層の内部にメッシュ状の空気極集電体が配置される。さらに、本発明の空気電池は、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10~1000μm、中でも20~400μmであるこ

50

とが好ましい。

【0049】

本発明に用いられる負極は、好ましくは負極活物質を含有する負極活物質層を備え、通常、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さらに備える。本発明においては、負極がリチウム金属又はリチウム化合物を含有してもよい。

【0050】

本発明に用いられる負極活物質層は、金属材料、合金材料、及び炭素材料からなる群より選ばれる少なくとも1つ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。

リチウム元素を含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、リチウム元素を含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、負極活物質層には、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。

【0051】

また、上記負極活物質層は、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活物質層とすることができます。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活物質層とすることができます。なお、結着剤の種類及び含有割合については上述した通りである。

【0052】

負極活物質層が含有す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。

【0053】

本発明に用いられる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。負極集電体は、これらの内、SUS及びNiを用いることが好ましい。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。

【0054】

本発明に用いられる電解質層は、空気極層及び負極活物質層の間に保持され、空気極層及び負極活物質層との間で金属イオンを交換する働きを有する。

電解質層には、電解液、ゲル電解質、及び固体電解質等を用いることができる。これらは、1種類のみを単独で用いてもよいし、2種類以上を組み合わせて用いてもよい。

【0055】

電解液としては、水系電解液及び非水系電解液を用いることができる。

非水系電解液の種類は、伝導する金属イオンの種類に応じて、適宜選択することができる。例えば、リチウム空気電池に用いる非水系電解液としては、通常、リチウム塩及び非水溶媒を含有したものを用いる。上記リチウム塩としては、例えばLiPF<sub>6</sub>、LiB

10

20

30

40

50

$\text{F}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 及び $\text{LiAsF}_6$ 等の無機リチウム塩； $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ ( $\text{Li-TFS}$ )、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 及び $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 等の有機リチウム塩等を挙げることができる。上記非水溶媒としては、例えばエチレンカーボネット(E C)、プロピレンカーボネット(P C)、ジメチルカーボネット(D M C)、ジエチルカーボネット(D E C)、エチルメチルカーボネット(E M C)、エチルカーボネット、ブチレンカーボネット、-ブチロラクトン、スルホラン、アセトニトリル(A c N)、ジメトキシメタン、1,2-ジメトキシエタン(D M E)、1,3-ジメトキシプロパン、ジエチルエーテル、テトラエチレンジメチルエーテル(T E G D M E)、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド(D M S O)及びこれらの混合物等を挙げができる。非水系電解液におけるリチウム塩の濃度は、例えば0.5~3 mol/Lである。10

#### 【0056】

本発明においては、非水系電解液又は非水溶媒として、粘性の高いものを用いることが好ましい。粘性の高い非水系電解液又は非水溶媒としては、例えば、イオン性液体等が挙げられる。イオン性液体としては、例えば、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)、N-メチル-N-プロピルピロリジニウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミド(P 1 3 T F S A)、N-ブチル-N-メチルピロリジニウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミド(P 1 4 T F S A)、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,N,N-トリメチル-N-プロピ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(T M P A T F S A)等が挙げられる。20

上記非水溶媒のうち、上記式(I I)又は(I I I)で表される酸素還元反応を進行させるために、酸素ラジカルに安定な電解液溶媒を用いることがより好ましい。このような非水溶媒の例としては、アセトニトリル(A c N)、1,2-ジメトキシエタン(D M E)、ジメチルスルホキシド(D M S O)、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)、N-メチル-N-プロピルピロリジニウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミド(P 1 3 T F S A)、N-ブチル-N-メチルピロリジニウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミド(P 1 4 T F S A)等が挙げられる。30

#### 【0057】

水系電解液の種類は、伝導する金属イオンの種類に応じて、適宜選択することが好ましい。例えば、リチウム空気電池に用いる水系電解液としては、通常、リチウム塩及び水を含有したものを用いる。上記リチウム塩としては、例えば $\text{LiOH}$ 、 $\text{LiCl}$ 、 $\text{LiNO}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Li}$ 等のリチウム塩等を挙げができる。

#### 【0058】

本発明に用いられるゲル電解質は、通常、非水系電解液にポリマーを添加してゲル化したものである。例えば、リチウム空気電池の非水ゲル電解質は、上述した非水系電解液に、ポリエチレンオキシド(P E O)、ポリアクリロニトリル(P A N)又はポリメチルメタクリレート(P M M A)等のポリマーを添加し、ゲル化することにより得られる。本発明においては、 $\text{LiTFS}$ ( $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ) - P E O系の非水ゲル電解質が好ましい。40

#### 【0059】

固体電解質としては、硫化物系固体電解質、酸化物系固体電解質、及びポリマー電解質等を用いることができる。

硫化物系固体電解質としては、具体的には、 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_3\text{-P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S-Si}_2\text{S}$ 、 $\text{Li}_2\text{S-B}_2\text{S}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{S-GeS}_2$ 、 $\text{LiI-Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{LiI-Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-P}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_3\text{PS}_4\text{-Li}_4\text{GeS}_4$ 、 $\text{Li}_{3.4}\text{P}_{0.6}\text{Si}_{0.4}\text{S}_4$ 、 $\text{Li}_{3.5}\text{P}_{0.5}\text{Si}_{0.5}\text{S}_4$ 。50

$\text{P}_{0.25}\text{Ge}_{0.76}\text{S}_4$ 、 $\text{Li}_{4-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$ 等を例示することができる。

酸化物系固体電解質としては、具体的には、 $\text{LiPON}$ （リン酸リチウムオキシナイトライド）、 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{La}_{0.51}\text{Li}_{0.34}\text{TiO}_{0.74}$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{SiO}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{SiO}_4$ 等を例示することができる。

ポリマー電解質は、伝導する金属イオンの種類に応じて、適宜選択することが好ましい。例えば、リチウム空気電池のポリマー電解質は、通常、リチウム塩及びポリマーを含有する。リチウム塩としては、上述した無機リチウム塩及び有機リチウム塩の少なくともいずれか1つを使用できる。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。

#### 【0060】

本発明の空気電池は、空気極及び負極の間に、セパレータを備えていてもよい。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；及びポリプロピレン等の樹脂製の不織布、ガラス纖維不織布等の不織布等を挙げることができる。

セパレータに使用できるこれらの材料は、上述した電解液を含浸させることにより、電解液の支持材として使用することもできる。

#### 【0061】

本発明の空気電池は、通常、空気極、負極、電解質層等を収納する電池ケースを備える。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、少なくとも空気極層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が設けられることが好ましい。この場合、導入及び排気する気体は、酸素濃度が高いことが好ましく、乾燥空気や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。

電池ケース内には、電池ケースの構造に応じて、酸素透過膜や、撥水膜を設けてよい。

#### 【実施例】

#### 【0062】

以下に、実施例及び比較例を挙げて、本発明を更に具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。

#### 【0063】

##### 1. 膨張化炭素纖維の作製

###### 【実施例1】

###### 1-1. 電気化学処理

PAN系炭素纖維を白金陽電極の先に固定して、濃硝酸電解液中に浸漬し、定電流電気化学処理することにより、硝酸-黒鉛層間化合物を合成した。

図9は、定電流電気化学処理装置の概略模式図である。本発明に使用した定電流電気化学処理装置300は、ポテンショスタット/ガルバノスタット（Solartron社製、1287型）及び電気化学セルを備える。

電気化学セルの概要は以下の通りである。300mL容積の反応容器21に、電極として白金板22及び白金板23（長さ50mm×幅10mm×厚さ0.2mm）を備え付け、陽極（作用極）の白金板22の下端に、5cmの長さに切り揃えたPAN（ポリアクリロニトリル）系炭素纖維24をテープで固定した。参照電極として、陽極の近傍に銀/塩化銀電極25を取り付けた。PAN（ポリアクリロニトリル）系炭素纖維24が十分に浸漬されるように、電解液として13mol/dm<sup>3</sup>硝酸100mL（図9中の26）を加えた。

電気化学セルの白金板22、白金板23、及び銀/塩化銀電極25を、いずれもポテン

10

20

30

40

50

ショット / ガルバノスタッフに接続し、PAN (ポリアクリロニトリル) 系炭素纖維 24への付与電荷量が2,400Cになるまで電流密度10A/gで定電流通電し、硝酸-黒鉛層間化合物を合成した。

【0064】

1-2. 洗浄

得られた硝酸-黒鉛層間化合物を電気化学セルから取り出し、当該硝酸-黒鉛層間化合物の表面に付着した硝酸を除去するため、当該硝酸-黒鉛層間化合物を十分量の水で繰り返し水洗した。その後、当該硝酸-黒鉛層間化合物を脱水し、デシケータ内で24時間乾燥させた。

【0065】

1-3. 炭素化処理

乾燥後の硝酸-黒鉛層間化合物を、熱処理によって分解し、炭素纖維の炭素化処理を行った。具体的には、乾燥後の硝酸-黒鉛層間化合物を電気炉内に挿入し、空気中において、1,000にて5秒間の急速加熱処理を施すことにより、炭素原子層間を拡大し、実施例1の空気電池の空気極用炭素材料（以下、実施例1の膨張化炭素纖維と称する場合がある。）を作製した。

【0066】

[実施例2]

実施例1と同様に、電気化学処理、洗浄、及び炭素化処理（1,000）を行った。炭素化処理後の炭素材料をエタノール中に加えて超音波を照射することにより、当該炭素材料をエタノール中に高分散させた後、乾燥させ、実施例2の空気電池の空気極用炭素材料（以下、実施例2の膨張化炭素纖維と称する場合がある。）を作製した。

【0067】

[実施例3]

実施例1と同様に、電気化学処理、洗浄、及び炭素化処理（1,000）を行った。炭素化処理後の炭素材料をアセトン中に加えて超音波を照射することにより、当該炭素材料をアセトン中に高分散させた後、乾燥させ、実施例3の空気電池の空気極用炭素材料（以下、実施例3の膨張化炭素纖維と称する場合がある。）を作製した。

【0068】

[実施例4]

実施例1において、PAN (ポリアクリロニトリル) 系炭素纖維の替わりに、PITC H系炭素纖維（日本グラファイトファイバー社製、製品名「YS-95」、纖維径：5μm、質量：0.1g）を用いたこと以外は、実施例1と同様に、電気化学処理、洗浄、及び炭素化処理（1,000）を行い、実施例4の空気電池の空気極用炭素材料（以下、実施例4の膨張化炭素纖維と称する場合がある。）を作製した。

【0069】

[実施例5]

実施例1において、PAN (ポリアクリロニトリル) 系炭素纖維の替わりに、PITC H系炭素纖維（日本グラファイトファイバー社製、製品名「YS-95」、纖維径：5μm、質量：0.1g）を用いたこと以外は、実施例1と同様に、電気化学処理、洗浄、及び炭素化処理（1,000）を行った。炭素化処理後の炭素材料をエタノール中に加えて超音波を照射することにより、当該炭素材料をエタノール中に高分散させた後、乾燥させ、実施例5の空気電池の空気極用炭素材料（以下、実施例5の膨張化炭素纖維と称する場合がある。）を作製した。

【0070】

[実施例6]

実施例1において、PAN (ポリアクリロニトリル) 系炭素纖維の替わりに、PITC H系炭素纖維（日本グラファイトファイバー社製、製品名「YS-95」、纖維径：5μm、質量：0.1g）を用いたこと以外は、実施例1と同様に、電気化学処理、洗浄、及び炭素化処理（1,000）を行った。炭素化処理後の炭素材料をアセトン中に加えて

10

20

30

40

50

超音波を照射することにより、当該炭素材料をアセトン中に高分散させた後、乾燥させ、実施例 6 の空気電池の空気極用炭素材料（以下、実施例 6 の膨張化炭素纖維と称する場合がある。）を作製した。

【0071】

[実施例 7]

実施例 1において、PAN（ポリアクリロニトリル）系炭素纖維の替わりに、PITC H系炭素纖維（日本グラファイトファイバー社製、製品名「YS-95」、纖維径：5 μm、質量：0.1 g）を用いたこと以外は、実施例 1と同様に、電気化学処理、及び洗浄を行った。炭素化処理時の温度条件を1,000から700に替えたこと以外は、実施例 1と同様に炭素化処理を行い、実施例 7 の空気電池の空気極用炭素材料（以下、実施例 7 の膨張化炭素纖維と称する場合がある。）を作製した。

10

【0072】

[比較例 1]

実施例 1と同様に、電気化学処理、及び洗浄を行った。炭素化処理時の温度条件を1,000から350に替えたこと以外は、実施例 1と同様に炭素化処理を行い、比較例 1 の空気電池の空気極用炭素材料（以下、比較例 1 の膨張化炭素纖維と称する場合がある。）を作製した。

【0073】

[比較例 2]

実施例 1において、PAN（ポリアクリロニトリル）系炭素纖維の替わりに、PITC H系炭素纖維（日本グラファイトファイバー社製、製品名「YS-95」、纖維径：5 μm、質量：0.1 g）を用いたこと以外は、実施例 1と同様に、電気化学処理、及び洗浄を行った。炭素化処理時の温度条件を1,000から350に替えたこと以外は、実施例 1と同様に炭素化処理を行い、比較例 2 の空気電池の空気極用炭素材料（以下、比較例 2 の膨張化炭素纖維と称する場合がある。）を作製した。

20

【0074】

[比較例 3]

実施例 1と同様に、電気化学処理、及び洗浄を行った。炭素化処理時の温度条件を1,000から700に替えたこと以外は、実施例 1と同様に炭素化処理を行い、比較例 3 の空気電池の空気極用炭素材料（以下、比較例 3 の膨張化炭素纖維と称する場合がある。）を作製した。

30

【0075】

[参考例 1]

リーピッヒ冷却管を備える500mLの反応容器を、オイルバス内に設置した。当該反応容器内に、濃度8mol/Lの水酸化カリウム水溶液を200mL加え、炭素材料を5g投入し、マグネチックスターラーで攪拌した。オイルバスの温度を80に設定し、且つ、リーピッヒ冷却管に冷却水を流しながら、アルカリ水溶液を6時間加熱し、炭素材料に対してアルカリ賦活処理を行って、参考例 1 の空気電池の空気極用炭素材料を作製した。

40

【0076】

2. 炭素材料の評価

2-1. SEM観察

実施例 1 の膨張化炭素纖維について、以下の条件にて走査型電子顕微鏡（scanning electron microscope；以下、SEMと称する。）観察を行った。すなわち、走査型電子顕微鏡（日立製、S-5500）を用いて、加速電圧10kVにて、倍率5,000倍でSEM観察を行った。

図4は、実施例 1 の膨張化炭素纖維のSEM画像である。図4から分かるように、実施例 1 の膨張化炭素纖維は、長径が1~10 μm、短径が0.5~5 μm、アスペクト比が2~9の薄片状の固体である。

【0077】

50

## 2 - 2 . D / G 比の測定

実施例 1 の膨張化炭素纖維について、レーザーラマン分光光度計を用いてラマン測定を行った。ラマン測定は、45  $\mu\text{m}$  四方の正方形の測定領域について、縦横それぞれ 5  $\mu\text{m}$  ごとに設けられた測定点（計 100 点）にアルゴンレーザーを 200 秒間ずつ照射することにより行った。得られた各炭素材料のラマンスペクトルについて、ベースラインを差し引いた  $1360\text{ cm}^{-1}$  (D バンド) 及び  $1580\text{ cm}^{-1}$  (G バンド) のピーク面積を算出し、G バンドのピーク面積に対する D バンドのピーク面積を算出した。各測定点について算出したピーク面積比を、その測定点における D / G 比とした。

### 【 0 0 7 8 】

図 5 は、実施例 1 の膨張化炭素纖維の TEM 画像である。図 5 中の白枠状の目盛及び十字 (+) は、それぞれラマン測定の測定点に該当する。図 6 (a) は、図 5 中の測定点の列（すなわち、列 I ~ 列 X）のうち任意の 3 列における D / G 比の推移を示したグラフであり、図 6 (b) は、図 5 中の測定点の行（すなわち、行 1 ~ 行 10）のうち任意の 3 行における D / G 比の推移を示したグラフである。

図 6 (a) より、列方向（図 5 中の縦方向）の D / G 比は、約 0.5 ~ 1.2 の範囲内で推移することが分かる。一方、図 6 (b) より、行方向（図 5 中の横方向）の D / G 比は、約 0.1 ~ 0.7 の範囲内で推移することが分かる。したがって、列方向、行方向のいずれにおいても、D / G 比には一定の測定バラつきが存在することが分かる。これは、炭素原子の電子密度や、炭素材料中の欠陥量が、いずれも、炭素の結晶子に依存するためであると考えられる。

### 【 0 0 7 9 】

## 2 - 3 . エッジ面積の定量

実施例 1 - 実施例 7 及び比較例 1 - 比較例 3 の膨張化炭素纖維、並びに、ケッテンブラック (Ketjen - EC 600 JD)、及びカーボンブラック (Vulcan XC 72) について、エッジ面積の定量を行った。

図 10 は、エッジ面積の定量に用いた昇温装置の概略模式図である。昇温装置 400 は、シリカチューブ 31 及び加熱炉 32 を備える。シリカチューブ 31 は、ガス供給口 31 a 及びガス排出口 31 b を備える。矢印 33 は供給ガスの供給方向を示す。また、矢印 34 は排出ガスの排出方向を示す。供給ガス及び排出ガスについては後に詳しく説明する。ガス供給口 31 a 及びガス排出口 31 b 近傍の所定の範囲には、テープヒーター 35 を巻いた。

図 10 に示すように、シリカチューブ 31 は全体的に U の字状に折れ曲がって配置され、当該折れ曲がった部分の近傍に炭素材料サンプル 36 が設置された。当該炭素材料サンプル 36 を固定するため、炭素材料サンプル 36 を挟むようにシリカチューブの両側からシリカワール 37 が適量充填された。また、加熱炉 32 は、シリカチューブ 31 の折れ曲がった部分全体を加熱できるように設置された。さらに、炭素材料サンプル 36 の温度を測定するために熱電対 38 が設置された。

### 【 0 0 8 0 】

まず、ガス供給口 31 a からヘリウムを供給し、シリカチューブ 31 内部をヘリウム雰囲気に置換した。次に、シリカチューブ 31 内の温度を 100 とし、そのまま 1 時間保持することにより、炭素材料サンプル 36 内に吸着した水を放出させた。続いて、シリカチューブ 31 内の温度を昇温速度 4 / 分にて 1,100 まで昇温し、そのまま 1 時間保持し、一酸化炭素 (CO) 及び二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) を昇温脱離させた。

次に、シリカチューブ 31 内の温度を 600 とし、シリカチューブ 31 に水素を供給した。昇温脱離後の炭素材料サンプルについてそのまま 1 時間水素処理することにより、当該サンプル中のエッジ炭素原子に水素を結合させた。次に、水素の供給を止め、替わりにシリカチューブ 31 にヘリウムを供給し、シリカチューブ 31 内をヘリウム雰囲気に置換すると共に、室温まで冷却した。続いて、シリカチューブ 31 内の温度を昇温速度 20 / 分にて 800 まで昇温した。次に、ヘリウムの供給量に対し 5 % の割合で酸素を供給し、且つ、昇温速度 4 / 分にて 1,000 まで昇温した。800 から 1,000

10

20

30

40

50

まで昇温酸化した際に放出された水を、カールフィッシャー水分計により定量した。定量した水( $H_2O$ )の質量モル濃度から水素( $H_2$ )の質量モル濃度を求ることにより、下記式(A)より、炭素材料の表面のエッジ面積Sを算出した。

$$S = (M \times 6.0 \times 10^{-2}) \times 0.082 \quad \text{式(A)}$$

(上記式(A)中、Sは炭素材料の表面のエッジ面積( $m^2$ )、Mは水素の質量モル濃度( $mol/g$ )をそれぞれ示す。)

【0081】

3. 空気極の作製

[実施例8]

まず、実施例1の膨張化炭素纖維、及びPTFEバインダー(ダイキン製)を、膨張化炭素纖維:PTFE = 90質量%:10質量%の割合で混合し、当該混合物にさらに溶媒としてエタノールを所定量加えた。次に、当該混合物をロールプレスにより圧延し、60の温度条件下且つ真空条件下にて前乾燥させた。続いて、乾燥させた混合物を適宜切り出し、さらに120の温度条件下且つ真空条件下にて最終乾燥させ、実施例8の空気極を作製した。

【0082】

[実施例9]

実施例8において、実施例1の膨張化炭素纖維の替わりに、実施例2の膨張化炭素纖維を用いたこと以外は、実施例8と同様に材料の混合、前乾燥、切り出し、最終乾燥を行い、実施例9の空気極を作製した。

【0083】

[実施例10]

実施例8において、実施例1の膨張化炭素纖維の替わりに、実施例3の膨張化炭素纖維を用いたこと以外は、実施例8と同様に材料の混合、前乾燥、切り出し、最終乾燥を行い、実施例10の空気極を作製した。

【0084】

[実施例11]

実施例8において、実施例1の膨張化炭素纖維の替わりに、実施例4の膨張化炭素纖維を用いたこと以外は、実施例8と同様に材料の混合、前乾燥、切り出し、最終乾燥を行い、実施例11の空気極を作製した。

【0085】

[実施例12]

実施例8において、実施例1の膨張化炭素纖維の替わりに、実施例5の膨張化炭素纖維を用いたこと以外は、実施例8と同様に材料の混合、前乾燥、切り出し、最終乾燥を行い、実施例12の空気極を作製した。

【0086】

[実施例13]

実施例8において、実施例1の膨張化炭素纖維の替わりに、実施例6の膨張化炭素纖維を用いたこと以外は、実施例8と同様に材料の混合、前乾燥、切り出し、最終乾燥を行い、実施例13の空気極を作製した。

【0087】

[実施例14]

実施例8において、実施例1の膨張化炭素纖維の替わりに、実施例7の膨張化炭素纖維を用いたこと以外は、実施例8と同様に材料の混合、前乾燥、切り出し、最終乾燥を行い、実施例14の空気極を作製した。

【0088】

[比較例4]

実施例8において、実施例1の膨張化炭素纖維の替わりに、ケッテンブラック(Keffen-EC600JD)を用いたこと以外は、実施例8と同様に材料の混合、前乾燥、切り出し、最終乾燥を行い、比較例4の空気極を作製した。

10

20

30

40

50

## 【0089】

## [比較例5]

実施例8において、実施例1の膨張化炭素纖維の替わりに、カーボンブラック( V u l c a n X C 7 2 )を用いたこと以外は、実施例8と同様に材料の混合、前乾燥、切り出し、最終乾燥を行い、比較例5の空気極を作製した。

## 【0090】

## [比較例6]

実施例8において、実施例1の膨張化炭素纖維の替わりに、比較例1の膨張化炭素纖維を用いたこと以外は、実施例8と同様に材料の混合、前乾燥、切り出し、最終乾燥を行い、比較例6の空気極を作製した。

10

## 【0091】

## [比較例7]

実施例8において、実施例1の膨張化炭素纖維の替わりに、比較例2の膨張化炭素纖維を用いたこと以外は、実施例8と同様に材料の混合、前乾燥、切り出し、最終乾燥を行い、比較例7の空気極を作製した。

## 【0092】

## [比較例8]

実施例8において、実施例1の膨張化炭素纖維の替わりに、比較例3の膨張化炭素纖維を用いたこと以外は、実施例8と同様に材料の混合、前乾燥、切り出し、最終乾燥を行い、比較例8の空気極を作製した。

20

## 【0093】

## 4. 空気電池の作製

## [実施例15]

空気極として、実施例8の空気極を使用した。

電解液として、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(関東化学製、P P 1 3 T F S A)に、リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミド(キシダ化学製)を0.32 mol/kgの濃度となるように溶解させ、アルゴン雰囲気下で一晩攪拌混合したものを用意した。また、セパレータとしてポリプロピレン製不織布( J H 1 0 0 4 N )を用意した。

負極として金属リチウム(極東金属製、厚さ: 200 μm, 15 mm)を用意した。

30

電池ケースとして、F型セル(北斗電工製)を用意した。

## 【0094】

電池ケースの底から、金属リチウム、電解液を含浸させたセパレータ、膨張化炭素纖維を含む空気極の順に積層するように、電池ケース内に各部材を収納し、実施例15の空気電池を作製した。さらに電池ケース全体を500 mLのガス置換コック付ガラスデシケータに収納して、電池ケース内の雰囲気を制御できるようにした。

以上の工程は、全て窒素雰囲気下のグローブボックス内で行った。

## 【0095】

## [実施例16]

実施例15において、実施例8の空気極の替わりに、実施例9の空気極を使用したこと以外は、実施例15と同様の部材を用いて、実施例16の空気電池を作製した。

40

## 【0096】

## [実施例17]

実施例15において、実施例8の空気極の替わりに、実施例10の空気極を使用したこと以外は、実施例15と同様の部材を用いて、実施例17の空気電池を作製した。

## 【0097】

## [実施例18]

実施例15において、実施例8の空気極の替わりに、実施例11の空気極を使用したこと以外は、実施例15と同様の部材を用いて、実施例18の空気電池を作製した。

## 【0098】

50

## [実施例 19]

実施例 15において、実施例 8 の空気極の替わりに、実施例 12 の空気極を使用したこと以外は、実施例 15 と同様の部材を用いて、実施例 19 の空気電池を作製した。

## 【0099】

## [実施例 20]

実施例 15において、実施例 8 の空気極の替わりに、実施例 13 の空気極を使用したこと以外は、実施例 15 と同様の部材を用いて、実施例 20 の空気電池を作製した。

## 【0100】

## [実施例 21]

実施例 15において、実施例 8 の空気極の替わりに、実施例 14 の空気極を使用したこと以外は、実施例 15 と同様の部材を用いて、実施例 21 の空気電池を作製した。 10

## 【0101】

## [比較例 9]

実施例 15において、実施例 8 の空気極の替わりに、比較例 4 の空気極を使用したこと以外は、実施例 15 と同様の部材を用いて、比較例 9 の空気電池を作製した。

## 【0102】

## [比較例 10]

実施例 15において、実施例 8 の空気極の替わりに、比較例 5 の空気極を使用したこと以外は、実施例 15 と同様の部材を用いて、比較例 10 の空気電池を作製した。

## 【0103】

## [比較例 11]

実施例 15において、実施例 8 の空気極の替わりに、比較例 6 の空気極を使用したこと以外は、実施例 15 と同様の部材を用いて、比較例 11 の空気電池を作製した。

## 【0104】

## [比較例 12]

実施例 15において、実施例 8 の空気極の替わりに、比較例 7 の空気極を使用したこと以外は、実施例 15 と同様の部材を用いて、比較例 12 の空気電池を作製した。

## 【0105】

## [比較例 13]

実施例 15において、実施例 8 の空気極の替わりに、比較例 8 の空気極を使用したこと以外は、実施例 15 と同様の部材を用いて、比較例 13 の空気電池を作製した。 30

## 【0106】

## 5. 空気電池の充放電試験

実施例 15 - 実施例 21、及び比較例 9 - 比較例 13 の空気電池について、充放電試験を行い、充電容量及び反応抵抗を測定した。

まず、各空気電池を、60 の温度条件下に3時間放置した。その後、充放電試験装置(ナガノ製、BTS2004H)を用いて、各空気電池の空気極層に純酸素(大陽日酸、99.9%)を供給しながら、60 の温度条件、且つ、電流密度0.05mA/cm<sup>2</sup>、放電終始電圧2.0V、充電終始電圧3.8Vの条件下で、充放電試験を行った。

## 【0107】

## 6. 評価のまとめ

図7は、実施例 15、実施例 18、比較例 9、及び比較例 10 の空気電池について、反応抵抗及び充電容量の関係を示したグラフである。図8は、実施例 15 - 実施例 21、及び比較例 11 - 比較例 13 の空気電池の反応抵抗、及びこれらの空気電池に使用された膨張化炭素繊維の表面のエッジ面積の関係を示したグラフである。また、下記表1は、実施例 15 - 実施例 21、及び比較例 9 - 比較例 13 の空気電池について、空気極に使用した炭素材料の種類、当該炭素材料のエッジ面積(m<sup>2</sup>/g)、並びに、空気電池の反応抵抗及び充電容量をまとめた表である。

## 【0108】

10

20

30

40

【表1】

空気極に使用した炭素材料			空気極に使用した炭素材料の評価		
実験番号	炭素原料の種類	膨張化処理の温度(°C)	超音波照射時の分散媒の種類	エッジ面積(m <sup>2</sup> /g)	反応抵抗(Ω)
実施例15	PAN系炭素材料	1000	-	100	85
実施例16	PAN系炭素材料	1000	エタノール	93	75
実施例17	PAN系炭素材料	1000	アセトン	90	95
実施例18	PITCH系炭素材料	1000	-	69	70
実施例19	PITCH系炭素材料	1000	エタノール	63	45
実施例20	PITCH系炭素材料	1000	アセトン	65	40
実施例21	PITCH系炭素材料	700	-	59	138
比較例9	Keijen Black	-	-	-	220
比較例10	Vulcan	-	-	-	150
比較例11	PAN系炭素材料	350	-	50	591
比較例12	PITCH系炭素材料	350	-	49	918
比較例13	PAN系炭素材料	700	-	54	183

【0109】

図7は、縦軸に充電容量(mAh/g)、横軸に反応抵抗(Ω)をそれぞれとったグラフである。図7及び表1から分かるように、空気極にケッテンブラックを用いた比較例9の空気電池の充電容量は125mAh/gであり、反応抵抗は220Ωである。また、空気極にカーボンブラックを用いた比較例10の空気電池の充電容量は200mAh/gであり、反応抵抗は150Ωである。一方、図7及び表1から分かるように、空気極に実施例1の膨張化炭素繊維を用いた実施例15の空気電池の充電容量は440mAh/gで

あり、反応抵抗は 85 である。また、空気極に実施例 4 の膨張化炭素纖維を用いた実施例 18 の空気電池の充電容量は 483 mAh / g であり、反応抵抗は 70 である。

以上より、従来の炭素材料を使用した比較例 9 及び比較例 10 の空気電池と比較して、実施例 15 及び実施例 18 の空気電池は、膨張化炭素纖維を空気極に用いたことにより、充電容量が向上し、且つ反応抵抗が低減したことが分かる。

また、図 7 から分かるように、平均アスペクト比の比較的大きい膨張化炭素纖維を使用した本発明に係る空気電池の方が、平均アスペクト比の小さい、球形状の炭素材料であるケッテンブラックやカーボンブラックを使用した空気電池と比較して、反応抵抗を小さく抑えられ、且つ、充電容量を高められることが分かる。

さらに、図 7 中に示すように、実施例 15、実施例 18、比較例 9、及び比較例 10 のデータの漸近線は、以下の式 (B) により表され、当該式 (B) から、炭素材料の種類が異なっていても、空気電池における充電容量と反応抵抗との間に相関があることが分かる。

$$y = -2.48x + 638 \quad \text{式 (B)}$$

(上記式 (B) 中、y は充電容量 (mAh / g) を表し、x は反応抵抗 ( ) を表す。)  
【0110】

図 8 は、膨張化炭素纖維同士のエッジ面積の比較、及び当該膨張化炭素纖維を用いた空気電池の反応抵抗の比較を表したグラフである。図 8 は、縦軸に空気電池の反応抵抗 ( ) 、横軸に炭素材料の表面のエッジ面積 (m<sup>2</sup> / g) をそれぞれとったグラフである。

図 8 及び表 1 から分かるように、比較例 11 の空気電池の反応抵抗は 591 であり、比較例 11 の空気電池に使用された膨張化炭素纖維 (比較例 1) の表面のエッジ面積は 50 m<sup>2</sup> / g である。また、比較例 12 の空気電池の反応抵抗は 918 であり、比較例 12 の空気電池に使用された膨張化炭素纖維 (比較例 2) の表面のエッジ面積は 49 m<sup>2</sup> / g である。また、比較例 13 の空気電池の反応抵抗は 183 であり、比較例 13 の空気電池に使用された膨張化炭素纖維 (比較例 3) の表面のエッジ面積は 54 m<sup>2</sup> / g である。

一方、図 8 及び表 1 から分かるように、実施例 15 の空気電池の反応抵抗は 85 であり、実施例 15 の空気電池に使用された膨張化炭素纖維 (実施例 1) の表面のエッジ面積は 100 m<sup>2</sup> / g である。また、実施例 16 の空気電池の反応抵抗は 75 であり、実施例 16 の空気電池に使用された膨張化炭素纖維 (実施例 2) の表面のエッジ面積は 93 m<sup>2</sup> / g である。また、実施例 17 の空気電池の反応抵抗は 95 であり、実施例 17 の空気電池に使用された膨張化炭素纖維 (実施例 3) の表面のエッジ面積は 90 m<sup>2</sup> / g である。また、実施例 18 の空気電池の反応抵抗は 70 であり、実施例 18 の空気電池に使用された膨張化炭素纖維 (実施例 4) の表面のエッジ面積は 69 m<sup>2</sup> / g である。また、実施例 19 の空気電池の反応抵抗は 45 であり、実施例 19 の空気電池に使用された膨張化炭素纖維 (実施例 5) の表面のエッジ面積は 63 m<sup>2</sup> / g である。また、実施例 20 の空気電池の反応抵抗は 40 であり、実施例 20 の空気電池に使用された膨張化炭素纖維 (実施例 6) の表面のエッジ面積は 65 m<sup>2</sup> / g である。また、実施例 21 の空気電池の反応抵抗は 138 であり、実施例 21 の空気電池に使用された膨張化炭素纖維 (実施例 7) の表面のエッジ面積は 59 m<sup>2</sup> / g である。

【0111】

以上より、比較例 11 - 比較例 13 の空気電池に用いられた膨張化炭素纖維 (比較例 1 - 比較例 3) は、いずれも、エッジ面積が 54 m<sup>2</sup> / g 以下であるのに対し、実施例 15 - 実施例 21 の空気電池に用いられた膨張化炭素纖維 (実施例 1 - 実施例 7) は、いずれも、エッジ面積が 55 m<sup>2</sup> / g を超える。また、従来の炭素材料を用いた比較例 9 及び比較例 10 の空気電池や、比較例 1 - 比較例 3 の膨張化炭素纖維を用いた比較例 11 - 比較例 13 の空気電池は、いずれも、反応抵抗が 150 以上であるのに対し、実施例 1 - 実施例 7 の膨張化炭素纖維を用いた実施例 15 - 実施例 21 の空気電池は、いずれも、反応抵抗が 140 未満である。これらの結果から、エッジ面積がより大きく、且つ、平均アスペクト比が従来の炭素材料よりも大きい膨張化炭素纖維を空気極に用いることにより、

10

20

30

40

50

反応抵抗が低減したことが分かる。

また、図8中に示すように、比較例11-比較例13のデータの漸近線は、以下の式(C)により表されることも分かる。

$$y = -134x + 7410 \quad \text{式(C)}$$

(上記式(C)中、yは反応抵抗( )を表し、xはエッジ面積( $m^2/g$ )を表す。)

さらに、図8中に示すように、実施例15-実施例21のデータの漸近線は、以下の式(D)により表されることも分かる。

$$y = 1.13x - 22.3 \quad \text{式(D)}$$

(上記式(D)中、yは反応抵抗( )を表し、xはエッジ面積( $m^2/g$ )を表す。)

これら式(C)及び式(D)より、表面のエッジ面積の小さい膨張化炭素纖維(比較例1-比較例3)同士、及び、表面のエッジ面積の大きい膨張化炭素纖維(実施例1-実施例7)同士においては、それぞれ、空気電池における反応抵抗と、空気電池に使用された膨張化炭素纖維のエッジ面積との間に相関があることが分かる。

#### 【符号の説明】

##### 【0112】

1 電解質層

2 空気極層

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

11 炭素原子層

11a, 11a<sub>1</sub>, 11a<sub>2</sub> エッジ炭素原子

11b エッジ炭素原子以外の炭素原子

11c エッジ炭素原子の原子間距離

11d 炭素原子層の層間隔

11e エッジ炭素原子が占める部分の面積

21 反応容器

22 陽極(作用極)の白金板

23 陰極(対極)の白金板

24 PAN(ポリアクリロニトリル)系炭素纖維

25 銀/塩化銀電極

26 13mol/dm<sup>3</sup>硝酸

31 シリカチューブ

31a ガス供給口

31b ガス排出口

32 加熱炉

33 供給ガスの供給方向を示す矢印

34 排出ガスの排出方向を示す矢印

35 テープヒーター

36 炭素材料サンプル

37 シリカワール

38 熱電対

100 空気電池

200 炭素材料

300 定電流電気化学処理装置

400 昇温装置

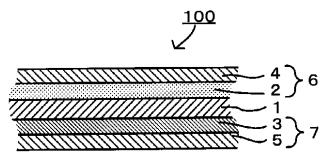
10

20

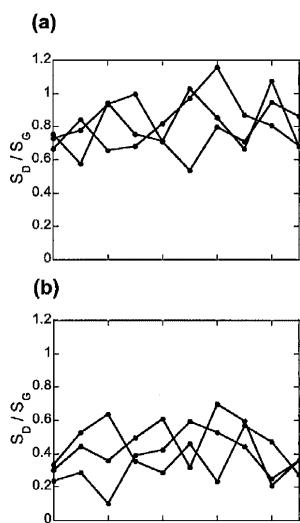
30

40

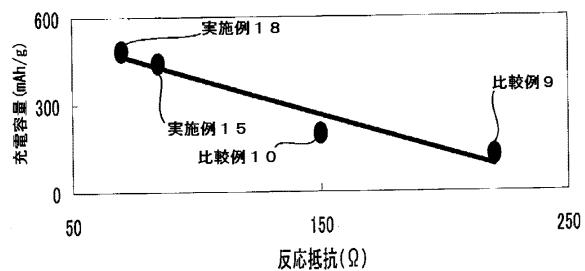
【図1】



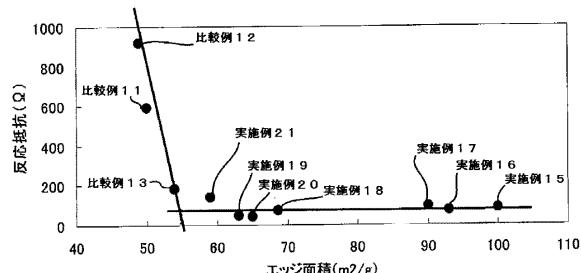
【図6】



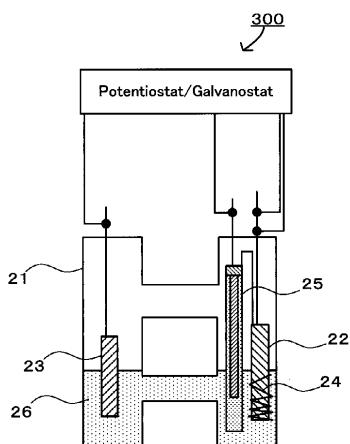
【図7】



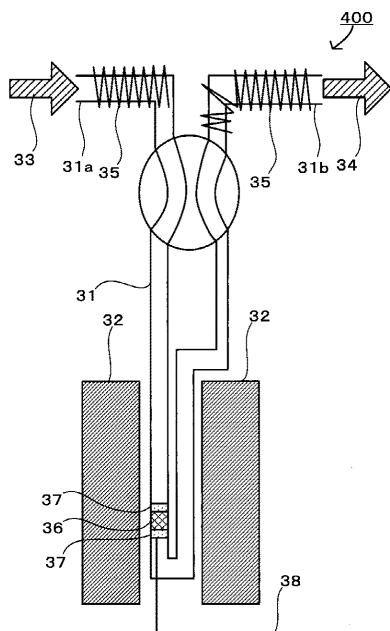
【図8】



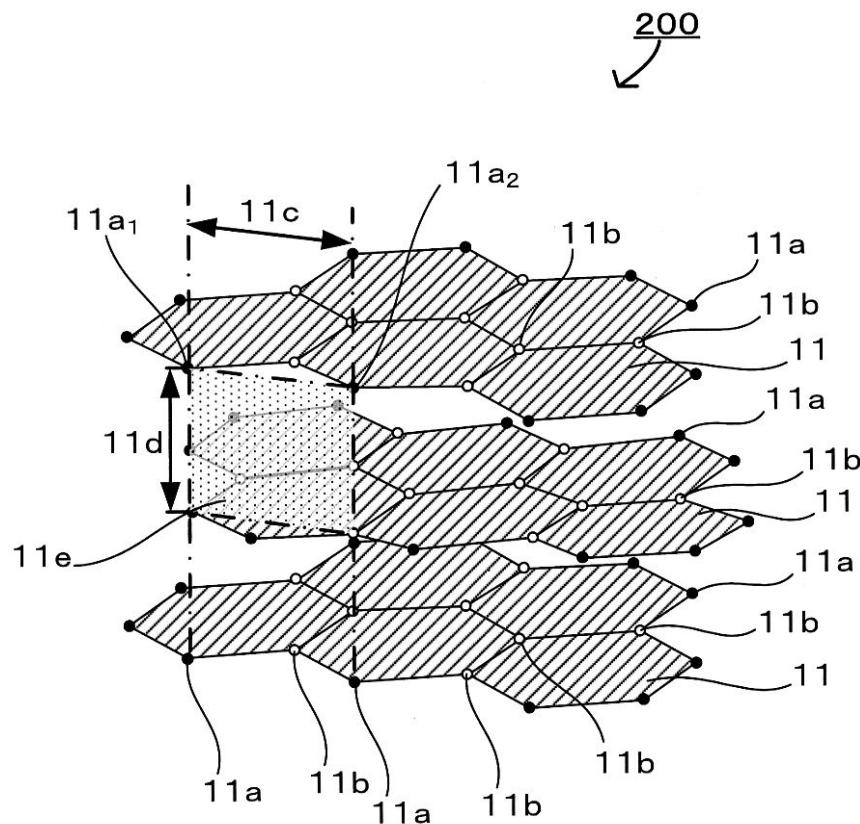
【図9】



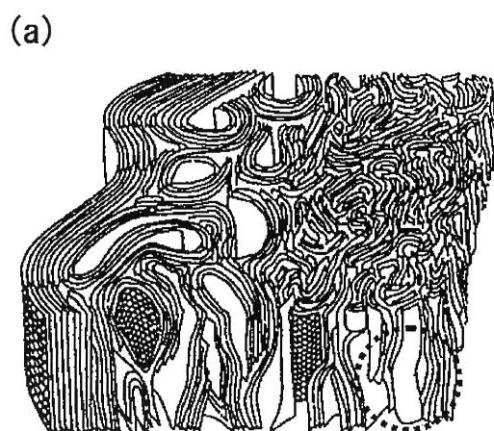
【図10】



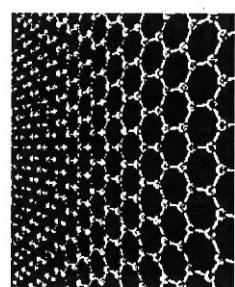
【図2】



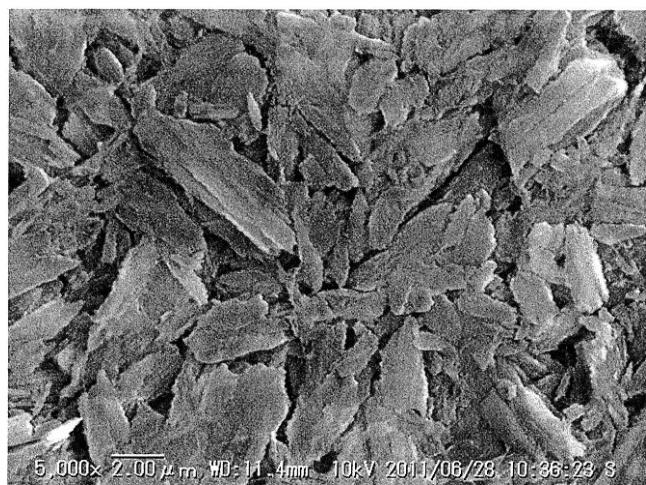
【図3】



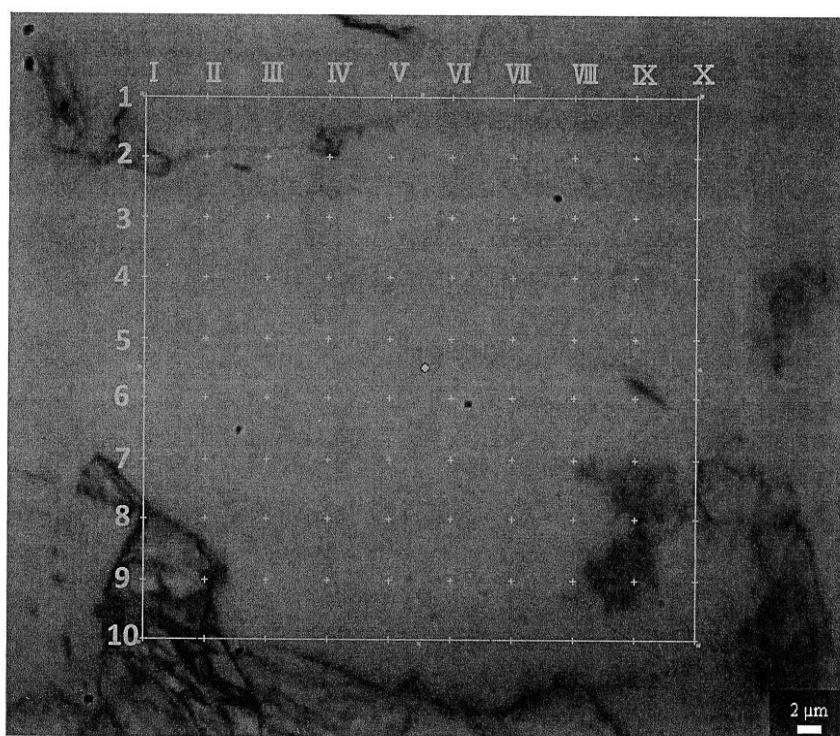
(b)



【図4】



【図5】



---

フロントページの続き

(72)発明者 飯坂 浩文  
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 守安 太郎

(56)参考文献 特開2005-125187(JP, A)  
特開2005-216772(JP, A)  
国際公開第2011/055739(WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/96  
H01M 12/08