

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6288511号
(P6288511)

(45) 発行日 平成30年3月7日 (2018.3.7)

(24) 登録日 平成30年2月16日 (2018.2.16)

(51) Int. Cl.

F I

HO 1 M 12/06 (2006.01)

HO 1 M 12/06 D

HO 1 M 4/06 (2006.01)

HO 1 M 4/06 P

HO 1 M 12/08 (2006.01)

HO 1 M 12/06 F

HO 1 M 4/80 (2006.01)

HO 1 M 12/08 K

HO 1 M 4/66 (2006.01)

HO 1 M 12/06 A

請求項の数 7 (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2014-127637 (P2014-127637)
 (22) 出願日 平成26年6月20日 (2014.6.20)
 (65) 公開番号 特開2016-9522 (P2016-9522A)
 (43) 公開日 平成28年1月18日 (2016.1.18)
 審査請求日 平成29年2月28日 (2017.2.28)

(73) 特許権者 000002082
 スズキ株式会社
 静岡県浜松市南区高塚町300番地
 (74) 代理人 100099623
 弁理士 奥山 尚一
 (74) 代理人 100096769
 弁理士 有原 幸一
 (74) 代理人 100107319
 弁理士 松島 鉄男
 (74) 代理人 100114591
 弁理士 河村 英文
 (74) 代理人 100125380
 弁理士 中村 綾子
 (74) 代理人 100142996
 弁理士 森本 聡二

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム空気電池の負極複合体およびリチウム空気電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

板状または線状の負極集電体と、

前記負極集電体に連結された多数の孔隙を有する多孔質金属からなり、前記孔隙が、金属リチウム、リチウム合金、およびリチウム化合物から選択される少なくとも1種で充填されている負極層と、

前記負極層の全部を挟み込む、リチウムイオン伝導性を有する板形状の2つの隔離層と、

前記負極層を取り囲むように前記2つの隔離層間に配置され、前記2つの隔離層の間の空間を密閉するガasketと

を備えるリチウム空気電池の負極複合体。

【請求項 2】

前記負極層と前記隔離層との間に、緩衝層をさらに備える請求項1に記載の負極複合体

。

【請求項 3】

前記2つの隔離層間を密閉封止する外周封止部材を、前記2つの隔離層の外周部にさらに備える請求項1または2に記載のリチウム空気電池の負極複合体。

【請求項 4】

請求項1～3のいずれかに記載の負極複合体と、

導電性材料を含有して前記負極複合体の少なくとも一面に対向する空気極層と、前記空

気極層に電氣的に接続される板状または線状の空気極集電体とを備える空気極とを備えるリチウム空気電池。

【請求項 5】

前記負極複合体の一面と、前記負極複合体の一面に対向する前記空気極層の一面とが空気電池セルを構成し、複数の前記空気電池セルが並列に接続されている、請求項 4 に記載のリチウム空気電池。

【請求項 6】

前記空気極層が、葛折りに折れ曲がり、
複数の前記負極複合体が、前記空気極層の折り目と折り目との間にある平面部に挟み込まれる請求項 4 に記載のリチウム空気電池。

10

【請求項 7】

前記負極複合体と前記空気極とを収容するケースと、
前記ケース内に蓄えられて少なくとも前記空気極に接して前記空気極と前記負極複合体との間でリチウムイオンの伝導を担う電解質とをさらに備える請求項 4 ~ 6 のいずれかに記載のリチウム空気電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウム空気電池の負極および負極複合体、ならびにリチウム空気電池に関する。

20

【背景技術】

【0002】

空気電池は、空気中の酸素を正極活物質に使用し、金属を負極活物質として使用する電池である。空気電池の負極としては、正極との間で起電力を生じさせるものであれば使用することができ、様々な金属を負極として使用する空気電池が研究されている。

【0003】

空気電池の 1 種として、負極活物質に金属リチウムを使用するリチウム空気電池が高容量化の観点から次世代の電池として有望視されている。リチウム空気電池は理論的にエネルギー密度が高く、電気自動車の本格的な普及に必要な、リチウムイオン電池を 7 倍上回る 700Wh/kg のエネルギー密度を得られるものとして期待される。

30

【0004】

電解質の種類に着目すると、リチウム空気電池は水溶液系電解質と、非水系電解質との 2 つに大別される。非水系電解質のリチウム空気電池は、空気極以外についてリチウムイオン電池の技術を利用できるように研究開発の主流となっている。他方、未だ少数ではあるが、水溶液系電解質のリチウム空気電池の研究開発も進められている。水溶液系電解質のリチウム空気電池は、非水系電解質のリチウム空気電池と比べて、空気中の水分の影響を受けず、また、電解質が安価かつ不燃である等の長所がある。しかし、負極活物質である金属リチウムは、直接酸素や水に接触すると反応してしまうため、水溶液系電解質のリチウム空気電池では、固体電解質などで負極活物質を大気や水溶液系電解質から保護する必要があった。

40

【0005】

そこで、負極活物質としての金属リチウム板を、耐水層としての固体電解質で被覆し、金属リチウム板と固体電解質との間に緩衝層を挿入した三層構造を有するリチウム空気電池用の負極複合体が知られている（例えば、特許文献 1）。

【0006】

また、リチウムを負極活物質とする二次電池では、充電時に負極に金属リチウムが偏って析出することでデンドライト（樹状結晶）が生じることが知られている。よって、充電を繰り返すことによりデンドライトが成長すると、セパレータを突き破り、放電電圧の低下、放電時間の低下が発生し、最悪の場合デンドライトが正極に達して短絡を引き起こすという問題が知られている。この問題に対処するため、負極の正極側表面に、抵抗温度

50

係数が異なる複数の多孔質体が隣接する多孔質層を配置し、金属イオン濃度のムラを生じにくくさせ、金属を均一に析出させてデンドライトの成長を抑制することが知られている（例えば、特許文献２）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００７】

【特許文献１】特開２０１０－１９２３１３号公報

【特許文献２】特開２０１２－１０９１６４号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

【０００８】

しかし、従来のリチウム空気電池は、負極として、金属リチウム、リチウム合金、もしくはリチウム化合物のシート形状物、またはそれらの粉末を結着剤によって結合させたものを使用している。そのため、放電反応に伴い負極の形状が変化するという問題があった。このことを図８について説明する。

【０００９】

図８に示される従来のリチウム空気電池２００は、一般的な構成のリチウム空気電池であり、リチウム金属板２０１、固体電解質２０２、緩衝層２０３、電解質２１７、および空気極２１９を備えている。リチウム金属板２０１、固体電解質２０２、および緩衝層２０３は、負極複合体２１０を構成している。図８（ａ）には使用前の状態が示されており、図８（ｂ）には充電・放電サイクルを繰り返した後の状態が示されている。

20

【００１０】

リチウム空気電池では、一般に、充電時には、電解質中のリチウムイオンが金属リチウムとして負極層上に析出し、負極層の体積が増加する。一方、放電時には、金属リチウムがリチウムイオンとして溶け出すため、負極層の体積は減少する。従来のリチウム空気電池２００では、放電時に金属リチウムが電解質中に溶出した後、充電時に金属リチウム板２０１上への析出が不均一となる。よって、金属リチウム板２０１は、板厚方向に一様に体積が増加・減少しない結果、充電・放電サイクルが増加するに伴いこの不均一性が増長されて、金属リチウム板２０１が板厚方向に偏った形状となっていた。金属リチウム板２０１の形状変化が進むと、最悪の場合、金属リチウム板２０１の分断につながる。その結果、充電・放電のサイクル数が増加するにつれて充放電性能が低下し、最終的には充電・放電ができなくなる。

30

【００１１】

特に、従来のリチウム空気電池２００では、充電・放電時にリチウムイオンが偏って析出することで金属リチウム板２０１にデンドライトが生じる。デンドライトが成長すると、空気極２１９との間に存在する固体電解質２０２を突き破り、内部短絡を引き起こす。また、放電時に金属リチウム板２０１の厚さが薄くなると、金属リチウム板２０１と固体電解質２０２との間に隙間が生じて接触性が悪くなり、内部抵抗が増加する。そのため、放電時間が長くなるほど放電電圧が低下するという問題が生じていた。さらに、高深度の放電、例えば理論容量の９０％以上の放電後に、金属リチウム量が減少することによって内部圧力が低下し、固体電解質２０２の中心部分が湾曲し、亀裂が生じてしまうという問題もあった。このような金属リチウム板２０１の形状変化と内部短絡は、リチウム空気電池の充放電繰り返し寿命を縮める原因にもなっている。

40

【００１２】

本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであり、デンドライトの生成を抑制し、かつ、負極形状が保持され、充電・放電のサイクル数が増加しても充電・放電の性能の低下を抑制できるリチウム空気電池の負極および負極複合体、ならびにリチウム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】

【００１３】

50

前記目的を達成するため、本発明は、リチウム空気電池の負極であって、多数の孔隙を有する多孔質金属からなり、前記孔隙が、金属リチウム、リチウム合金、およびリチウム化合物から選択される少なくとも1種で充填されているリチウム空気電池の負極を提供する。

【0014】

本発明に係るリチウム空気電池の負極は、その一態様において、前記多孔質金属が、発泡銅または発泡ニッケルであることが好適である。

【0015】

本発明は、別の側面において、リチウム空気電池の負極複合体であり、板状または線状の負極集電体と、前記負極集電体に連結された多数の孔隙を有する多孔質金属からなり、前記孔隙が、金属リチウム、リチウム合金、およびリチウム化合物から選択される少なくとも1種で充填されている負極層と、前記負極層の全部を挟み込む、リチウムイオン伝導性を有する板形状の2つの隔離層とを備えるリチウム空気電池の負極複合体を提供する。

10

【0016】

本発明に係るリチウム空気電池の負極複合体は、その一態様において、前記負極層と前記隔離層との間に、緩衝層をさらに備えることが好適である。

【0017】

本発明に係るリチウム空気電池の負極複合体は、その一態様において、前記負極層を取り囲むように前記2つの隔離層間に配置され、前記2つの隔離層の間の空間を密閉するガasketをさらに備えることが好適である。

20

【0018】

本発明に係るリチウム空気電池の負極複合体は、その一態様において、前記2つの隔離層間を密閉封止する外周封止部材を、前記2つの隔離層の外周部にさらに備えることが好適である。

【0019】

本発明は、別の側面において、リチウム空気電池であって、上記負極複合体と、導電性材料を含有して前記負極複合体の少なくとも一面に対向する空気極層と、前記空気極層に電氣的に接続される板状または線状の空気極集電体とを備える空気極とを備えるリチウム空気電池を提供する。

【0020】

30

本実施形態に係るリチウム空気電池は、その一態様において、前記負極複合体の一面と、前記負極複合体の一面に対向する前記空気極層の一面とが空気電池セルを構成し、複数の前記空気電池セルが並列に接続されていることが好適である。

【0021】

本発明に係るリチウム空気電池は、その一態様において、前記空気極層が、葛折りに折れ曲がり、複数の前記負極複合体が、前記空気極層の折り目と折り目との間にある平面部に挟み込まれることが好適である。

【0022】

本発明に係るリチウム空気電池は、その一態様において、前記負極複合体と前記空気極とを収容するケースと、前記ケース内に蓄えられて少なくとも前記空気極に接して前記空気極と前記負極複合体との間でリチウムイオンの伝導を担う電解質とをさらに備えることが好適である。

40

【発明の効果】

【0023】

本発明によれば、デンドライトの生成を抑制し、かつ、負極形状が保持され、充電・放電のサイクル数が増加しても充電・放電の性能の低下を抑制できるリチウム空気電池の負極および負極複合体、ならびにリチウム空気電池を提供することをことができる。

【図面の簡単な説明】

【0024】

【図1】本発明の実施形態に係るリチウム空気電池の負極複合体を示す模式的断面図であ

50

る。

【図 2】本発明の実施形態に係るリチウム空気電池を示す模式的斜視図である。

【図 3】本発明の実施形態に係るリチウム空気電池の内部構造を示す模式的斜視図である。

【図 4】本発明の実施形態に係るリチウム空気電池の回路図である。

【図 5】本発明の実施形態に係るリチウム空気電池の内部構造の他の例を示す模式的斜視図である。

【図 6】発泡銅の孔隙に金属リチウムを充填する方法を説明する模式図である。

【図 7】金属リチウムを充填する前と後の発泡銅を示す模式図である。

【図 8】従来のリチウム空気電池の充電・放電を繰り返した後の変化を説明する模式図である。

【図 9】実施例 1 のセルの負極複合体を示す模式的断面図である。

【図 10】比較例 1 のセルの負極複合体を示す模式的断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0025】

以下に、本発明に係るリチウム空気電池の負極および負極複合体ならびにリチウム空気電池について、さらに詳細に説明する。本発明は、以下の実施形態に限定されるものではない。

【0026】

図 1 に、本発明に係るリチウム空気電池用の負極複合体について、その一実施形態を示す。図 1 に示すリチウム空気電池用の負極複合体 10 は、主たる構成要素として、負極層 1、隔離層 2、緩衝層 3、負極集電体 4、ガasket 7、および外周封止部材 9 を備えている。負極複合体 10 は、負極層 1 の両面を緩衝層 3 で覆い、これらを 2 つの隔離層 2 およびガasket 7 で包んだ包装構造を備える。

【0027】

負極層 1 は、多数の孔隙を有する多孔質金属からなり、前記孔隙が、金属リチウム、リチウム合金、およびリチウム化合物から選択される少なくとも 1 種（以下、金属リチウム等ともいう。）で充填されている。負極層 1 は、例えば四角形の平板の形状である。負極層 1 には、負極集電体 4 が連結されている。

【0028】

リチウム合金は、好ましくは、マグネシウム、カルシウム、アルミニウム、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、鉛、ヒ素、アンチモン、ビスマス、銀、金、亜鉛、カドミウムからなる群から選択される少なくとも 1 種以上の金属元素と、リチウムとの合金である。リチウム化合物は、リチウムイオンを脱挿入できるものであれば特に限定されない。リチウム化合物としては、 $Li_{3-x}M_xN$ （式中、M は、Co、Cu、または Ni など）がある。

【0029】

多孔質金属は、金属リチウム等をその孔隙内に貯蔵及び放出が可能なものであれば特に限定されないが、好ましくは金属発泡体である。金属発泡体は、マトリックス金属中に多数の気泡が形成された多孔質体である。多孔質基質は、例えば立方体等の形状の空洞が規則的に配置された格子状の多孔質体など、パターン化された構造を有する多孔質体であってもよい。多孔質金属の材料としては、リチウム空気電池の負極の動作範囲で安定して存在でき、所望の導電性を有していれば良い。好ましくは銅、ニッケル、またはそれらの合金が挙げられる。多孔質基材の材料として導電性が良好な材料を用いることにより、集電性能を向上させることができ、その結果、リチウム空気電池の放電電圧および放電時間を向上させることができる。多孔質金属の空隙率（気孔率）は、好ましくは 75 ~ 99 % である。空隙率がこの範囲であることにより、高容量な空気電池を構成できるという効果がある。金属発泡体の孔隙の孔径は、好ましくは数 μm ~ 100 μm である。孔隙のサイズがこの範囲であることにより、充電・放電に伴う膨張・収縮による形状変化が緩和され負極の構造を保持できるという効果がある。多孔質金属の孔隙には、金属リチウム等が、好ましくは 75 % 以上の充填率（気泡容積に対する充填された金属リチウム等の体積の割合

10

20

30

40

50

）で充填されている。空気電池の高容量化の観点から充填率ができるだけ高いことが望ましい。

【0030】

多孔質金属の孔隙への金属チリウム等の充填は、例えば、電気めっき法や、金属リチウム等を孔隙内に溶かし込む方法、真空蒸着法、スパッタリング法などの公知の手段を用いて行われる。多孔質金属の孔隙への金属リチウム等の充填は、負極複合体10を組み立てる前にあらかじめ行っておくことが好ましいが、負極複合体10を組み立てた後に充電工程により充填を行ってもよい。

【0031】

負極層1は多孔質金属で構成されているため、多孔質金属が負極層1の構造の柱となり、放電時に負極層1が薄化せずに構造が維持される。さらに、負極層1では、充電時に、多孔質金属の空隙内に金属リチウムが析出するため、金属リチウムの不均一な析出を抑制することができ、デンドライトの成長や偏った形状に変化するのを防ぐことができる。よって、負極層1は、充電・放電のサイクル数が増加しても、負極層1の形状変化が起こりにくい。このように、負極層1の膨張・収縮による形状変化を緩和することができるため、負極層自体が分断し破壊されるのを防止することもできる。従って、負極層1は、充電・放電のサイクル数に伴う充電・放電性能の低下を抑制することを可能とする。負極層1は、負極複合体10の他にも、種々の構造の負極複合体、例えばアルミラミネートフィルムを包材とする構造の負極複合体などにおいても負極層として使用することができる。

【0032】

負極集電体4の材料としては、リチウム空気電池の動作範囲で安定して存在でき、所望とする導電性を有していれば良い。例えば、銅、ニッケル、またはそれらの合金等を挙げることができる。負極集電体4は、板状または線状の形状である。負極集電体4は、負極層1に連結され、隔離層2の外側に露出されている部分を有する。この露出部分は、外部と電氣的に接続可能であり、負極端子として機能する。

【0033】

隔離層2は、固体電解質からなり、負極複合体10の外殻の大部分を構成する。隔離層2は、負極層1よりも一回り大きい四角形の平板形状を呈しており、2つの隔離層2が負極層1の全体を挟み込む。つまり、隔離層2の中央部分は負極層1に正対し、隔離層2の外周縁部は鉤あるいは軒先のように負極層1よりも外方へ張り出す。隔離層2は、電解質を含む正極層と負極層1とを仕切るセパレータの役割を果たし、負極層1を水分から保護する。つまり、2つの隔離層2は、それぞれ異なる空気極の空気極層に対面する。

【0034】

また、隔離層2は、好ましくは耐水性、およびリチウムイオン伝導性を有するガラスセラミックスからなる。隔離層2のリチウムイオン伝導率は、 10^{-5} S/cm 以上であることが望ましい。隔離層2としては、例えば、NASICON (Na Super Ionic Conductor; ナトリウム超イオン導電体) 型のリチウムイオン伝導体が挙げられる。さらに、隔離層2として、一般式 $\text{LiM}_2(\text{PO}_4)_3$ (式中、MはZr、Ti、Ge等の4価のカチオンを表す) で表されるリチウムイオン伝導体の4価のカチオンMの一部をIn、Al等の3価のカチオンM'で置換することによりリチウムイオン伝導性を向上した一般式 $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{2-x}\text{M}'_x(\text{PO}_4)_3$ ($0 < x < 2$) で表されるリチウムイオン伝導体が挙げられる。また、隔離層2として、一般式 $\text{LiM}_2(\text{PO}_4)_3$ (式中、MはZr、Ti、Ge等の4価のカチオンを表す) で表されるリチウムイオン伝導体の4価のカチオンMの一部をTa等の5価のカチオンM''で置換することによりリチウムイオン伝導性を向上した一般式 $\text{Li}_{1-x}\text{M}_{2-x}\text{M}''_x(\text{PO}_4)_3$ ($0 < x < 1$) で表されるリチウムイオン伝導体が挙げられる。これらのリチウムイオン伝導体のPはSiで置換されている場合があり、一般式 $\text{Li}_{1+x+y}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x\text{P}_{3-y}\text{Si}_y\text{O}_{12}$ (LTAP) (式中、 $x = 0.3$ 、 $y = 0.2$) で表されるリチウムイオン伝導体がイオン伝導性の観点から望ましい。

【0035】

10

20

30

40

50

緩衝層 3 は、リチウムイオン伝導性のポリマー電解質、または有機電解質である。緩衝層 3 のリチウムイオン伝導率（リチウムイオン導電率とも表記する。）は、 10^{-5} S/cm 以上であることが望ましい。緩衝層 3 は、負極層 1 と隔離層 2 との間に配置され、負極層 1 と隔離層 2 とを隔てる。緩衝層 3 は、隔離層 2 を負極層 1 との接触から保護するとともに、負極層 1 と隔離層 2 とイオン伝導性を高める。

【0036】

緩衝層 3 は、リチウム塩をポリマーに分散させた固体電解質であってもよいし、リチウム塩を溶解した有機電解質をポリマーに膨潤させたゲル電解質であってもよい。固体電解質のホストとなるポリマーは、PEO（ポリエチレンオキシド）、PPO（ポリプロピレンオキシド）等である。ゲル電解質のホストとなるポリマーは、PEO（ポリエチレンオキシド）、PVDF（ポリフッ化ビリニデン）、PVDF-HFP（ポリフッ化ビリニデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体）等である。リチウム塩は、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiTFSI （ $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ ）、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_4\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、LiBOB（ビスオキサトホウ酸リチウム）等である。

【0037】

なお、固体電解質のポリマーとして、特に望ましい PEO を用いる場合には、PEO の分子量は $10^4 \sim 10^5$ であることが望ましく、PEO とリチウム塩とのモル比は、8 ~ 30 : 1 であることが望ましい。

【0038】

緩衝層 3 の強度、および電気化学的特性を向上させるため、さらに、セラミックスフィラー、例えば、 BaTiO_3 の粉末をポリマーに分散させてもよい。セラミックフィラーの混合量は、残余の成分 100 重量部に対して 1 ~ 20 重量部であることが望ましい。

【0039】

また、緩衝層 3 は有機電解質をセパレータ（多孔質のポリエチレンやポリプロピレン、セルロース等のシート）に浸み込ませたものであっても良い。この場合、緩衝層 3 に使用される有機電解質は、炭酸エチレンに、炭酸ジエチルや炭酸ジメチルを混合し、さらに LiPF_6 （六フッ化リン酸リチウム）などのリチウム塩を添加したものである。

【0040】

ここで、隔離層 2 がガラスセラミックスからなる場合、負極層 1 と隔離層 2 とが直接接触することにより、隔離層 2 のガラスセラミックスが負極層 1 のリチウムと反応して劣化する場合がある。例えば、隔離層 2 の材質が LTA P である場合、リチウムによって LTA P が反応して劣化する可能性がある。しかし、緩衝層 3 を挿入して負極層 1 と隔離層 2 との接触を防ぐことによって、そのような反応は抑制される。このことは、リチウム空気電池の長寿命化に寄与する。

【0041】

緩衝層 3 は、負極複合体 10 に必ずしも備えられていなくてもよく、任意の構成要素である。すなわち、負極複合体 10 において、負極層 1 は、緩衝層 3 を隔てずに隔離層 2 と直接に隣接するように配置されていてもよい。

【0042】

ガスケット 7 は、負極層 1 の外周を取り囲むように 2 つの隔離層 2 の間に配置される。負極層 1 はガスケット 7 の枠内に配置される。ガスケット 7 は、隔離層 2 の各々の内面に任意の方法により固定されてよいが、好ましくはガスケット 7 自体の吸着性および / または粘着性により固定される。ガスケット 7 は、負極層 1 の外周に接していてもよく、外周から離れていてもよい。ガスケット 7 は、2 つのガスケットからなり、2 つの隔離層 2 の各々の内面上に配置され、相互に重ね合わされている。2 つのガスケット 7 は、重ね合わせ面 8 において、好ましくはガスケット自体の吸着性および / または粘着性により密着している。すなわち、ガスケット同士、およびガスケット 7 と隔離層 2 とがガスケット 7 の吸着および / または粘着により固定されているため、2 つの隔離層 2 に挟まれる空間が密閉される。負極集電体 4 は、重ね合わせ面 8 を通して負極複合体 10 の外部に導出される。あるいは、ガスケット 7 は、1 つの部材として構成されていてもよく、かかる場合は、

10

20

30

40

50

負極集電体 4 のための貫通孔がガスケット 7 に設けられている。

【 0 0 4 3 】

ガスケット 7 により負極複合体 1 0 内の空間が密閉されるため、負極複合体 1 0 内への水分や溶液の侵入を防ぐことができる。また、ガスケット 7 による固定のため、外周封止部材 9 として接着剤を塗布する際にはガスケット 7 同士または隔離層 2 とガスケット 7 との横ズレが生じる問題がない。よって、負極複合体 1 0 の製造過程における作業性を向上させることができる。

【 0 0 4 4 】

ガスケット 7 は、好ましくは四角形の窓枠状の形状である。ガスケット 7 のサイズは、枠内に負極層 1 を配置可能な内寸を有し、隔離層 2 とほぼ同じ大きさの外寸である。ガスケット 7 の厚さは、隔離層 2 間に積層される構成部材の厚さの合計と同程度の厚さであってよい。

【 0 0 4 5 】

あるいは、ガスケット 7 は、負極層 1 の隔離層 2 に対する面積割合を高めるために、その一部が隔離層 2 の端部外側にはみ出す程度のサイズの窓枠形状であってもよい。負極層 1 の隔離層 2 に対する面積割合が高まることにより、負極複合体 1 0 のサイズをコンパクトに維持しつつ、電池容量を増加させることができる。

【 0 0 4 6 】

ガスケット 7 の材料としては、有機電解質に耐性があるゴムまたはエラストマーであれば特に限定されない。ガスケット 7 が有機電解質に耐性であることにより、接着剤や樹脂等の劣化原因となる有機電解質を負極複体内に用いても、ガスケット 7 が劣化せず、負極複合体 1 0 内部の密閉性を維持することができる。ガスケット 7 の材料は、エチレン-プロピレン-ジエンの共重合からなるゴムまたはエラストマー、またはフッ素系のゴムまたはエラストマーであることが好適である。エチレン-プロピレン-ジエンの共重合からなるゴムとしては、例えば、EPM、EPDM、EPT が挙げられる。フッ素系のゴムまたはエラストマーとしては、例えば、フッ化ビニリデン系(FKM)、テトラフルオロエチレン-プロピレン系(FEPM)、テトラフルオロエチレン-パーフルオロビニルエーテル系(FFKM)等が挙げられる。ゴムまたはエラストマーの物性は、軟らかい硬度であることが好ましい。ガスケット材料の硬度は、好ましくはショア A 50 ~ 70 付近である。ガスケット材料が著しく柔らかい場合、加工性が悪い等の問題がある場合がある。ガスケット 7 が柔らかい硬度およびゴム弾性を有することにより、負極複合体 1 0 内部の構成部材の均一な高さ調整が可能となる。すなわち、隔離層 2 の一方または両方を、直接または間接に押圧することで、緩衝層 3 と隔離層 2 との接触面の全体的な密着性を向上させることができる。さらに、これにより、緩衝層 3 を介した隔離層 2 と負極層 1 との接触性を高めることができる。その結果、リチウム空気電池の内部抵抗を低下させ、放電電圧を増加させることができる。また、ゴムまたはエラストマーは、成形前の原料が液状のタイプで、吸着性および/または粘着性が高いものが好ましい。

【 0 0 4 7 】

外周封止部材 9 は、2 つの隔離層 2 の外周端に配置され、負極集電体 4 の残部を 2 つの隔離層間の外側に露出させつつ 2 つの隔離層間を密閉封止する。外周封止部材 9 は、2 つの隔離層 2 の外周端縁の全周に、2 つの隔離層間の隙間を覆うように配置される。外周封止部材 9 は、好ましくはガスケット 7 に接触し、隔離層 2 およびガスケット 7 を外部から固定する。外周封止部材 9 により、負極複合体 1 0 の密閉性をさらに向上させることができる。外周封止部材 9 としては、2 つの隔離層間を密閉封止可能であり、負極複合体 1 0 の厚さ方向に収縮可能であるものあれば特に限定されないが、好ましくは接着剤である。接着剤としては、透湿性が低く、密閉性が高いものが好適であり、例えば、エポキシ系接着剤、アクリル系接着剤、シリコン系接着剤、オレフィン系接着剤、および合成ゴム系接着剤などが挙げられる。より好ましくは、接着剤は、水系電解質(好ましくは有機電解質)に対する耐性をさらに有しており、例えばエポキシ系接着剤、オレフィン系接着剤等である。接着剤は、室温で短時間で硬化する硬化条件を有するものが好ましい。また、外

10

20

30

40

50

周封止部材 9 として使用される接着剤には、金属リチウムを劣化させるアルコール系溶剤等が微量成分として含まれる場合があるが、ガスケット 7 により隔離層間の空間が密閉されているため、このようなアルコール系溶剤の負極複合体 10 内部への侵入を防ぐことができる。この結果、外部封止部材 9 に使用可能な接着剤の種類の自由度を向上することができる。接着剤は、負極集電体 4 が貫通する貫通部を有する。

【0048】

あるいは、外周封止部材 9 は、2 つの隔離層 2 の各々の外面を外周端付近において押圧して挟持することにより固定する部材、例えばクリップなどであってもよい。外周封止部材 9 がこのような部材である場合、隔離層 2 の一方または両方を押圧する作業を行うことなく、緩衝層 3 と隔離層 2 との密着性、および負極層 1 と隔離層 2 との緩衝層 3 を介した密着性を維持することができる。また、ガスケット 7 による 2 つの隔離層間の密閉性を強化することができる。外部封止部材 9 としてのクリップなどの部材は、上記の接着剤と併用することもできる。

【0049】

本実施形態に係る負極複合体 10 は、板形状の負極複合体 10 の両面を発電に寄与させる。この負極複合体 10 の両面化により、従来のリチウム空気電池と比べて、同体積あたり、電池反応に有効な面積を 2 倍に増加させて入出力密度を向上できる。

【0050】

さらに、本実施形態に係る負極複合体 10 は、負極層 1 が多孔質金属で構成されている。よって、放電反応が進んで負極層 1 の金属リチウム等の量が減少しても、多孔質金属が柱となり、負極層 1 の構造が維持される。このため、負極層 1 と隔離層 2 との間に隙間が生じず、負極層 1 と隔離層 2 との、緩衝層 3 を介した接触性を保持することができ、接触抵抗が増大することがない。従って、リチウム空気電池の内部抵抗の増大が抑制され、結果として放電電圧を維持することが可能となる。さらに、本実施形態に係る負極複合体 10 では、高深度の放電（100%の放電）が可能となり、結果として、放電容量の増加が期待できる。一方、多孔質金属を用いていない従来の負極では、高深度の放電で隔離層と負極層の間にギャップができるため 80% 以上の高深度の放電が困難である。

【0051】

また、本実施形態に係る負極複合体 10 は、放電反応が進んで負極層 1 中の金属リチウム等の量が減少しても、負極層 1 の構造が保持され、形状変化が起こりにくい。よって、負極層 1 の薄化に起因する内部圧力の低下が生じることがなく、緩衝層 3 および隔離層 2 が湾曲形状に変形したり、隔離層 2 に亀裂が生じるおそれがない。また、充電・放電のサイクル数が増加しても、負極層 1 の膨張・収縮による体積変化を緩和することができるため、負極層自体が分断し破壊されることを防止することができる。

【0052】

さらにまた、本実施形態に係る負極複合体 10 は、充電時に、金属発泡体の空隙内に金属リチウムが析出するため、金属リチウムの不均一な析出を抑制することができ、負極層 1 が偏った形状に変化するのを防ぐことができる。また、金属リチウムの不均一な析出に起因するデンドライトの発生および成長を抑制することができる。このため、本実施形態に係る負極複合体 10 では、成長したデンドライトの先端が隔離層 2 に接触して傷付けたり、突き破るおそれがないため、放電電圧の低下や放電時間の低下を抑制することができ、デンドライトが正極に達して短絡を引き起こす問題もない。従って、本実施形態に係る負極複合体 10 は、充電・放電のサイクル数が増加しても、充電・放電の性能が低下するのを抑制することを可能とし、リチウム空気電池を長寿命化させることができる。

【0053】

図 2 に、本発明に係るリチウム空気電池について、その一実施形態を示す。図 3 には、本実施形態に係るリチウム空気電池の内部構造を示す。図 4 には、本実施形態に係るリチウム空気電池の回路図を示す。

【0054】

図 2 および図 3 に示す実施形態に係るリチウム空気電池 100 は、主たる構成要素とし

10

20

30

40

50

て、負極複合体 10 と空気極 19 とを収容するケース 12 と、交互に重ね合わせて積層される複数の負極複合体 10 と、ケース 12 内から引き出されて露出する負極集電体 4、および正極集電体としての空気極集電体 16 と、複数の空気極 19 と、ケース 12 内に蓄えられて少なくとも空気極 19 に接して空気極 19 と負極複合体 10 との間にリチウムイオンの伝導を担う電解質 17 とを備える。なお、同一の符号を付した構成要素は、図 1 について説明した実施形態と同一の構成を持ち、重複する説明は省略する。

【0055】

なお、隣り合う負極複合体 10 および空気極 19 は、実際には相互に接しているが、図 3 においては識別しやすいように離間させて示している。

【0056】

ケース 12 は、気体を透過する一方で、液体の不透過な材料、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、またはビニリデンフルオライド単位およびテトラフルオロエチレン単位を有するフルオロポリマーからなるフッ素樹脂の成形品や、ビニリデンフルオライド単位およびテトラフルオロエチレン単位を有するフルオロポリマーからなるフッ素樹脂の多孔質体であり、六面体、例えば直方体形状を呈する中空体である。なお、ケース 12 は、気体も液体も不透過な材料の成形品であっても良い。この場合には、ケース 12 の側壁に通気口が設けられる。通気口は、後述する電解質 17 を漏出させない位置に設けられ、ケース内外に空気を流通させる。

【0057】

ケース 12 の外側には負極集電体 4、および空気極集電体 16 のみが露出している。

【0058】

負極複合体 10 の一面、およびこれに正対する空気極 19 の一面は、1つの空気電池セル 21 である。つまりリチウム空気電池 1 は、負極複合体 10 と空気極 19 との対面箇所数の空気電池セル 21 を並列に接続したものである。

【0059】

複数の負極複合体 10 および複数の空気極 19 は、それぞれ板形状を呈する。また、複数の負極複合体 10 および複数の空気極 19 は、それぞれ電氣的に並列に接続される。

【0060】

空気極 19 は負極複合体 10 よりも大きい投影面積を呈する。具体的には、四角形の平板形状を呈する負極複合体 10 よりも一回り大きい四角形状を呈する。

【0061】

また、空気極 19 は、導電性材料を含有して負極複合体 10 の少なくとも一方の面（つまり、後述する隔離層 2 の一面）に対向する空気極層 23 と、空気極層 23 に電氣的に接続される板状または線状の空気極集電体 16 とを備える。

【0062】

空気極層 23 は、炭素繊維などの導電体を素材とし、薄板形状を呈する。具体的には、空気極層 23 は、多孔質構造、例えば、構成繊維が規則正しく配列されたメッシュ構造、ランダムに配列された不織布構造、三次元網目構造が挙げられる。具体的には、カーボンクロス、カーボン不織布、およびカーボンペーパー等のカーボン材料である。また、その他の多孔質構造を持つ材料として、例えば、ステンレス、ニッケル、アルミニウム、鉄等の金属材料でも良い。好ましい空気極の材料としては、導電性があり、軽量化や耐腐食性の高い材料が良く、前述のカーボン材料による空気極が望ましい。空気極層 23 は、毛細管現象で電解質 17 を吸い上げて負極複合体 10 と空気極 19 との間に介在させる。空気極層 23 は、貴金属や酸化金属等の触媒を含んでもよい。触媒としては、放電時には酸素還元反応、充電時には酸素酸化反応を促進させる触媒であれば良い。例えば、 MnO_2 、 CeO_2 、 Co_3O_4 、 NiO 、 V_2O_5 、 Fe_2O_3 、 ZnO 、 CuO 、 $\text{La}_{1.6}\text{Sr}_{0.4}\text{NiO}_4$ 、 La_2NiO_4 、 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_3$ 、 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ 、 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 、 $\text{Mn}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4$ 等の金属酸化物； Au 、 Pt 、 Ag 等の貴金属；およびこれらの複合物等が挙げられる。触媒を含む空気極層 23 を作製する方法は、特に限定されないが、例えば、白金などの

10

20

30

40

50

触媒金属を担持したカーボンをバインダー（結着剤）および有機溶媒と混合したもの（スラリー）を、カーボクロスなどに付着させることにより行うことができる。有機溶媒としては、例えば、N - メチル - 2 - ピロリドン（NMP）、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド（DMF）、ジメチルアセトアミド（DMA）、およびジメチルスルホキシド（DMSO）、アセトン、エタノール、1 - プロパノールなどを使用することができる。バインダーとしては、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）、スチレン・ブタジエンゴム（SBR）等を挙げることができる。具体的な空気極層 23 への触媒の付着方法としては、前記のスラリーを、ドクターブレード法、スプレイ法により塗布および付着する方法が挙げられる。

【0063】

10

空気極集電体 16 としては、リチウム空気電池の動作範囲で安定して存在でき、所望とする導電性を有していれば良い。空気極集電体 16 の材料としては、例えば、ステンレス、ニッケル、アルミニウム、金、および白金等の金属材料、カーボクロスおよびカーボン不織布等のカーボン材料が挙げられる。

【0064】

電解質 17 は、水系電解質である。なお、電解質 17 は負極複合体 10 にも接していても良い。

【0065】

また、電解質 17 は、ポリマー電解質であっても良い。この場合、電解質 17 は、空気極 19 と負極複合体 10 との間に挟まれる薄膜状体であったり、空気極層 23 の表面をコーティングする膜状体であったりする。

20

【0066】

図 5 に、本実施形態に係るリチウム空気電池の内部構造の他の例を示す。図 5 に示すリチウム空気電池の内部構造は、空気極 19 A の空気極層 23 A が、葛折りに折り曲げられていることを特徴とする。複数の負極複合体 10 は、空気極層 23 A の折り目 23 a と折り目 23 a との間にある平面部 23 b に挟み込まれる。なお、同一の符号を付した構成要素は、図 3 について説明した実施形態と同一の構成を持ち、重複する説明は省略する。

【0067】

なお、隣り合う負極複合体 10 および空気極 19 A は、実際には相互に接しているが、図 5 においては識別しやすいように離間させて示している。

30

【0068】

空気極集電体 16 は、複数の負極複合体 10 を挟み込む 1 つの空気極層 23 A に対して 1 つ設けられていれば良く、リチウム空気電池 100 の空気極集電体 16 よりも数量、総延長長さ、重量、および容積を減じることができる。

【0069】

本実施形態に係るリチウム空気電池 100 は、負極複合体と空気極とを対にした単セルごとに水溶液系電解質を内包する従来のリチウム空気電池とは異なり、複数の空気電池セル 21 を並列接続して 1 つのケース 12 に収容する。このような構造によって、本実施形態に係るリチウム空気電池 100 は、空気電池セル 21 ごとの仕切り（従来のリチウム空気電池の外装に相当する）を必要とせず、複数の空気電池セル 21 で電解質 17 を共有し、リチウム空気電池 100 全体として電解質 17 の貯留量を最適化して重量や体積を低減できる。

40

【0070】

さらに、従来のリチウム空気電池は、1 つの空気極の一面を 1 つの負極複合体の一面に正対させて容器やラミネートフィルムに封入していた。これら従来の空気電池は、入出力密度（重量当たりの出力）を増加させる場合、同じ構造の空気電池を単純に多数使用するか、同じ構造の空気電池を単純に大きくする必要があり、必要な空気電池の搭載スペースを非効率かつ大幅に増加させるため、電気自動車に搭載する場合等、現実的には採用が難しかった。一方、本実施形態に係るリチウム空気電池 100 は、従来のリチウム空気電池におけるラミネートフィルムを不要にし、部品点数の低減、およびラミネートフィルムの

50

ポリプロピレンとガラスセラミックスとの接合における困難な接着を不要にする。

【0071】

従って、本実施形態に係るリチウム空気電池100によれば、従来の空気電池と比べてエネルギー密度および入出力密度を増加させても極端な大型化を抑制してコンパクトにできる。

【0072】

さらに、本実施形態に係るリチウム空気電池100は、負極層1が多孔質金属で構成されているため、デンドライトの生成や負極形状の変化を抑制し、放電・充電のサイクル数の増加に伴う充電・放電性能の低下を緩和し、電池寿命を向上させることができる。

【0073】

さらにまた、本実施形態に係るリチウム空気電池100は、ケース12内に水系電解質を電解質17として蓄える場合には、放電の進行にともなって電解質17が揮発しても次々に空気極19へ電解質17を補給できる。これにより、本実施形態に係るリチウム空気電池100は、長期に亘って電解質17の補充を必要とせず、電解質17の不足による性能低下を防止する。

【実施例】

【0074】

以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明に係るリチウム空気電池用の負極および負極複合体、ならびにリチウム空気電池は下記実施例によって制限されるものではない。

【0075】

[実施例1]

(負極複合体の作製)

1. 負極複合体110を、酸素濃度1ppm以下、露点-76 dpのArによる不活性雰囲気下で以下の手順で組み立てた。図9には、負極複合体110の模式的な断面図を示す。

(1) 負極複合体110の構成部材である固体電解質102(リチウムイオン伝導性ガラスセラミックス(LTAP)薄板、四角形、2枚)、発泡銅101(空隙率約90%、孔径50μm、四角形、1枚、銅箔(負極集電体)104に貼付)、セルロースセパレータ103(四角形、2枚)、およびガスケットシート107(EPDM、四角枠、2枚)を準備した。2枚の固体電解質102の各々にガスケットシート107を1枚ずつ貼り付けた。

(2) 1枚目の固体電解質102上に、セルロースセパレータ103を、ガスケットシート107の枠内に入るように配置し、有機電解質(EC:EMC=1:1、1MのLiPF₆)をセルロースセパレータ103に滴下して全体に染み込ませた。発泡銅101を、セルロースセパレータ103上に、ガスケットシート107の枠内に入るように配置し、2枚目のセルロースセパレータ103を発泡銅101上に配置した。2枚目のセルロースセパレータ103に有機電解質を滴下し、全体に染み込ませ、このセルロースセパレータ103と発泡銅101が密着するのを確認した。

(3) 2枚目の固体電解質102を、2枚目の固体電解質102に貼り付けられたガスケットシート107と1枚目の固体電解質102に貼り付けられたガスケットシート107とがガスケット重ね合わせ面108において重ね合わさるように、(2)の作製物上にずれないように被せた。2枚のガスケットシート107を張り付けて、外部の空気等が入らないようにガスケットシート107の粘着性により密閉させた。負極複合体内部の構成部材同士が、特に固体電解質102と発泡銅101とが密着性良く接触するように、外側から全体を押さえて固定させた。また、発泡銅101に貼付された銅箔(負極集電体)104の一部が固体電解質の外側に露出するようにした。

(4) エポキシ系接着剤109(2液常温硬化型)を、2枚の固体電解質102の間を密閉するように、固体電解質102の外周端縁の全周に薄く塗布し、エポキシ系接着剤109を硬化させた。

10

20

30

40

50

【 0 0 7 6 】

2. 次に、発泡銅 1 0 1 の孔隙に金属リチウムを充填した。図 6 に示されるように、上記 1 で組み立てた負極複合体 1 1 0 を、5 M の LiOH 水溶液 1 1 4 を 3 0 m l を入れた容器 1 1 5 内に正極 1 1 3 とともに浸漬させた。負極集電体 1 0 4 および正極 1 1 3 の正極集電体を、外部電源の負極および正極にそれぞれ接続し（図示は省略）、 $2 \text{ mA} / \text{cm}^2$ の電流密度で 2 0 時間充電を行った。電流を流す前は発泡銅 1 0 1 の孔隙 p は空洞であったのが（図 7（a））、この処理により、発泡銅 1 0 1 の孔隙 p 内に金属リチウム f が充填された（図 7（b））。

【 0 0 7 7 】

（空気極の作製）

10

正極の酸素還元触媒として白金担持カーボン（ $\text{Pt} 45.8\%$ ）を 8 0 m g と、バインダー（結着剤）としてポリフッ化ビニリデン（ PVdF ）を 2 0 m g とを計り取り、 N -メチル-2-ピロリドン（ NMP ）3 m l を添加して混合溶媒を調製した。

混合溶媒を攪拌機（シンキ-製 $\text{AR}-100$ ）で 1 5 分、超音波で 6 0 分攪拌および分散を行い、塗工機を用いて、金属リチウムと同じサイズのカーボクロス上に塗布し、1 0 0 で減圧下で乾燥させて、白金担持量 $0.25 \text{ mg} / \text{cm}^2$ の空気極を作製した。空気極の集電体として、アルミ箔を空気極に貼付した。

【 0 0 7 8 】

（水系電解質の調製）

20

4. 2 4 g の LiCl を精製水 5 0 m l に溶解させ、2 M の LiCl 水溶液を調製した。水系電解質を保持するため、水系電解質をセルロースシートに滴下し、空気極と負極の間に配置した。

【 0 0 7 9 】

（セルの作製）

負極複合体 1 1 0 を収容可能な大きさの、穴が開いたプラスチック製のケースに、空気極、水系電解質を滴下したセルロースシート、負極複合体 1 1 0、水系電解質を滴下したセルロースシート、および空気極をこの順にズレが無いように重ねたものを収容し、実施例 1 のリチウム空気電池のセルとした。

【 0 0 8 0 】

[比較例 1]

30

（負極複合体の作製）

負極複合体 3 1 0 を、酸素濃度 1 p p m 以下、露点 - 7 6 d p の Ar による不活性雰囲気下で以下の手順で作製した。図 1 0 には、負極複合体 3 1 0 の模式的な断面図を示す。負極複合体 3 1 0 は、実施例 1 の負極複合体 1 1 0 と同様の外形サイズを有する。

（1）負極複合体 3 1 0 の構成部材である固体電解質 3 0 2（リチウムイオン伝導性ガラスセラミックス（ LTAP ）薄板、四角形、2 枚）、金属リチウム 3 0 1（金属 Li 、四角形、2 枚、銅箔（負極集電体）3 0 4 の両面に貼付）セルロースセパレータ 3 0 3（四角形、2 枚）、およびガスケットシート 3 0 7（ EPDM 、四角枠、2 枚）を準備した。2 枚の固体電解質 3 0 2 の各々にガスケットシート 3 0 7 を貼り付けた。

（2）図 1 0 において下側に示される 1 枚の固体電解質 3 0 2 上に、セルロースセパレータ 3 0 3 を、ガスケットシート 3 0 7 の枠内に入るように配置し、有機電解質（ $\text{EC} : \text{EMC} = 1 : 1$ 、1 M の LiPF_6 ）をセルロースセパレータ 3 0 3 に滴下して全体に染み込ませた。金属リチウム 3 0 1 を、セルロースセパレータ 3 0 3 上に、ガスケットシート 3 0 7 の枠内に入るように配置し、2 枚目のセルロースセパレータ 3 0 3 を金属リチウム 3 0 1 上に配置した。2 枚目のセルロースセパレータ 3 0 3 に有機電解質を滴下し、全体に染み込ませた。

40

（3）（1）で作製した上側の固体電解質 3 0 2 を、（2）の作製物の上から被せ、上側と下側のガスケットシート 3 0 7 をずれないように張り付けて、外部の空気等が入らないようにガスケットシート 3 0 7 の粘着性により密閉させた。また、金属リチウム 3 0 1 に貼付された銅箔（負極集電体）3 0 4 の一部が固体電解質の外側に露出するようにした。

50

負極複合体 3 1 0 の内部の構成部材同士が、密着性良く接触するように、外側から全体を押さえて固定させた。

(4) エポキシ系接着剤 3 0 9 (2 液常温硬化型) を、 2 枚の固体電解質 3 0 2 の間を密閉するように、固体電解質 3 0 2 の外周端縁の全周に薄く塗布し、エポキシ系接着剤 3 0 9 を硬化させた。

【 0 0 8 1 】

(空気極の作製)

空気極の作製は、実施例 1 と同様に行なった。

【 0 0 8 2 】

(水系電解質の調製)

水系電解質の調製は、実施例 1 と同様に行なった。

【 0 0 8 3 】

(セルの作製)

負極複合体 3 1 0 を収容可能な大きさの、穴が開いたプラスチック製のケースに、空気極、水系電解質を滴下したセルロースシート、負極複合体 3 1 0、水系電解質を滴下したセルロースシート、および空気極をこの順にズレが無いように重ねたものを収容し、比較例 1 のリチウム空気電池のセルとした。

【 0 0 8 4 】

[放電試験]

実施例 1 および比較例 1 のセルにおいて、 $4 \text{ mA} / \text{cm}^2$ (約 0 . 1 C の放電レート) で放電した際の放電電圧を B A S 社製 A L S 6 0 8 A を使用して測定した。ここで、1 C は、公称容量を有するセルを定電流放電して、ちょうど 1 時間で放電終了となる電流値を指す。測定結果を表 1 に示す。表 1 に示すように、実施例 1 および比較例 1 のセルはいずれも初期の放電電圧が高い値であったが、実施例 1 のセルは、充電・放電のサイクル数が 1 0 サイクルに達しても、比較例 1 のセルと比較して放電電圧の低下が抑制されていた。さらに、実施例 1 のセルでは、サイクル数が 5 であってもデンドライトがほぼ生成されておらず、比較例 1 のセルと比べてデンドライトの成長が抑制されていた。また、実施例 1 のセルでは、放充電を繰り返しても、比較例 1 のセルよりもさらに負極層の厚さが均一に近かった。

【 0 0 8 5 】

【 表 1 】

表 1. 放電試験の結果

	実施例 1	比較例 1
デンドライトの生成	生成ほぼ無し	生成されている
負極形状	厚さにバラつきほぼ無し	厚さにバラつきあり
初期の放電電圧	2.2V	2.4V
サイクル数が 10 のときの放電電圧	1.98V	1.28V
充電・放電のサイクル数が増加した場合の充電・放電の性能の低下	低下が抑制された	低下した

【 符号の説明 】

【 0 0 8 6 】

- 1 負極層
- 2 隔離層
- 3 緩衝層
- 4 負極集電体
- 7 ガスケット
- 8 ガスケット重ね合わせ面
- 9 外周封止部材

10

20

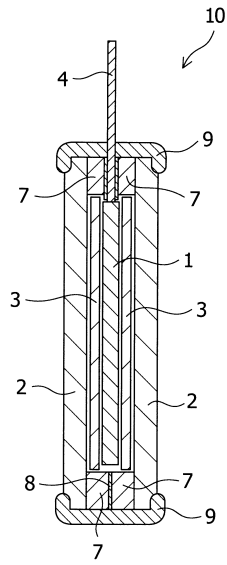
30

40

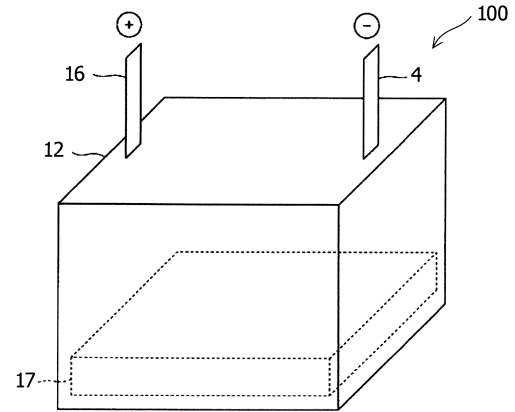
50

1 0	負極複合体	
1 2	ケース	
1 6	空気極集電体	
1 7	電解質	
1 9、1 9 A	空気極	
2 1	空気電池セル	
2 3、2 3 A	空気極層	
2 3 a	折り目	
2 3 b	平面部	
		10
1 0 0、1 0 0 A	リチウム空気電池	
1 0 1	発泡銅	
1 0 2	固体電解質	
1 0 3	セルロースセパレータ	
1 0 4	負極集電体	
1 0 7	ガasket	
1 0 8	ガasket重ね合わせ面	
1 0 9	エポキシ系接着剤	
1 1 0	負極複合体	
1 1 3	正極	20
1 1 4	水酸化リチウム水溶液	
1 1 5	容器	
2 0 0	リチウム空気電池	
2 0 1	金属リチウム板	
2 0 2	固体電解質	
2 0 3	緩衝層	
2 1 7	電解質	
2 1 9	空気極	
2 1 0	負極複合体	30
2 1 2	ケース	
3 0 1	金属リチウム	
3 0 2	固体電解質	
3 0 3	セルロースセパレータ	
3 0 4	負極集電体	
3 0 7	ガasket	
3 0 9	エポキシ系接着剤	
3 1 0	負極複合体	40
f	金属リチウム	
p	孔隙	
P	内部圧力	

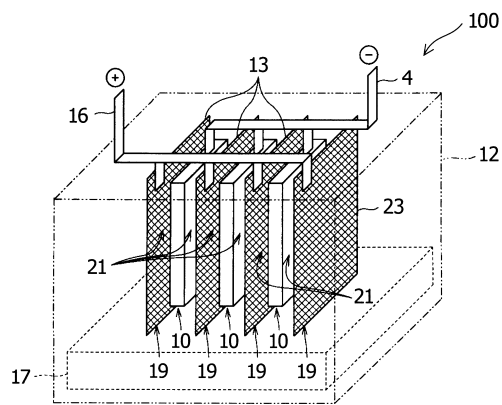
【図 1】



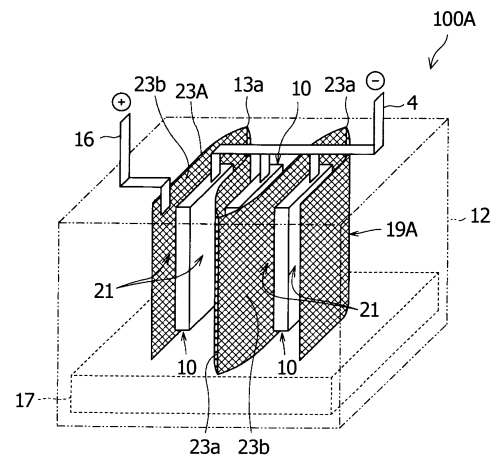
【図 2】



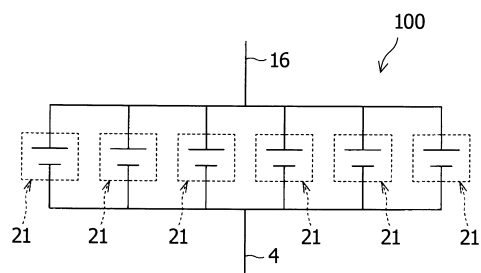
【図 3】



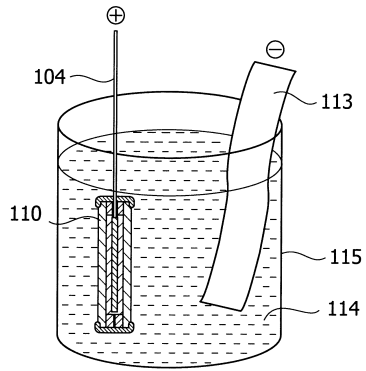
【図 5】



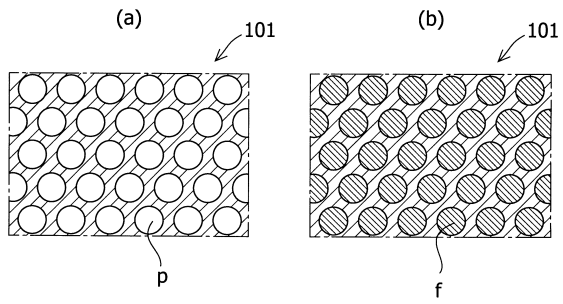
【図 4】



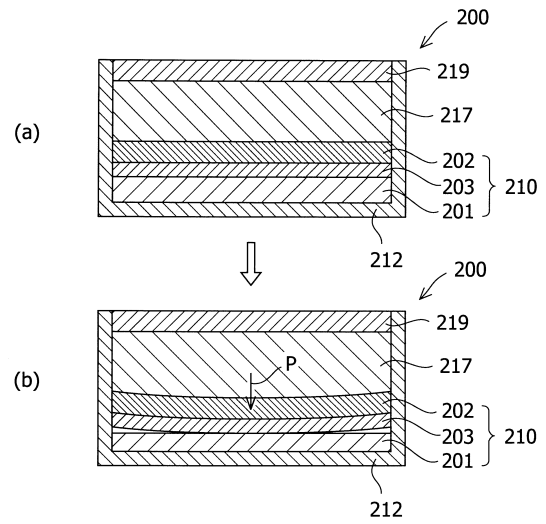
【図 6】



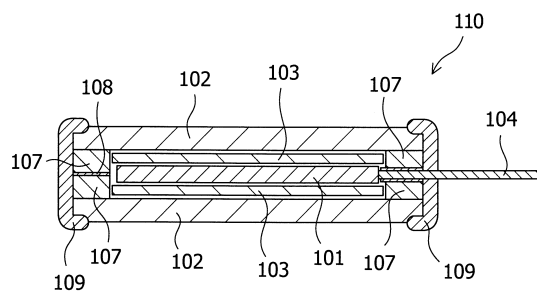
【図 7】



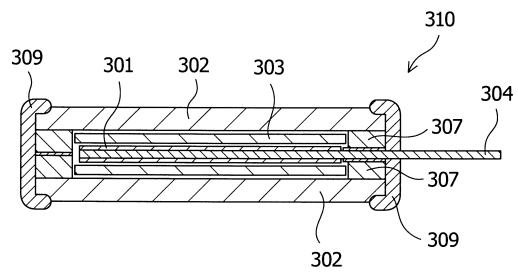
【図 8】



【図 9】



【図 10】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
H 0 1 M	4/86	(2006.01)	H 0 1 M	4/80	C
H 0 1 M	4/90	(2006.01)	H 0 1 M	4/66	A
H 0 1 M	4/92	(2006.01)	H 0 1 M	4/86	B
			H 0 1 M	4/90	X
			H 0 1 M	4/92	
			H 0 1 M	4/86	H

(74)代理人 100154298
弁理士 角田 恭子

(74)代理人 100166268
弁理士 田中 祐

(74)代理人 100170379
弁理士 徳本 浩一

(74)代理人 100161001
弁理士 渡辺 篤司

(72)発明者 泉 博章
静岡県浜松市南区高塚町 3 0 0 番地 スズキ株式会社内

(72)発明者 ラーマン カリール
静岡県浜松市南区高塚町 3 0 0 番地 スズキ株式会社内

審査官 近藤 政克

(56)参考文献 特開 2 0 1 2 - 1 3 8 2 9 0 (J P , A)
特表 2 0 1 4 - 5 1 0 3 6 1 (J P , A)
特開 2 0 1 2 - 1 8 6 1 4 0 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H 0 1 M 1 2 / 0 6
H 0 1 M 4 / 0 6
H 0 1 M 4 / 6 6
H 0 1 M 4 / 8 0
H 0 1 M 1 2 / 0 8
H 0 1 M 4 / 8 6
H 0 1 M 4 / 9 0
H 0 1 M 4 / 9 2