

(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2018-200782

(P2018-200782A)

(43) 公開日 平成30年12月20日(2018.12.20)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 12/06 (2006.01)	HO 1 M 12/06 F	5 H O 1 7
HO 1 M 4/74 (2006.01)	HO 1 M 4/74 C	5 H O 1 8
HO 1 M 12/08 (2006.01)	HO 1 M 12/08 K	5 H O 2 9
HO 1 M 4/66 (2006.01)	HO 1 M 4/66 A	5 H O 3 2
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/052	
審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 13 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2017-104447 (P2017-104447)
 (22) 出願日 平成29年5月26日 (2017.5.26)

特許法第30条第2項適用申請有り 第57回 電池討論会 講演要旨集

(71) 出願人 501061319
 学校法人 東洋大学
 東京都文京区白山5-28-20
 (74) 代理人 100106909
 弁理士 棚井 澄雄
 (74) 代理人 100188558
 弁理士 飯田 雅人
 (74) 代理人 100206999
 弁理士 萩原 綾夏
 (74) 代理人 100192773
 弁理士 土屋 亮
 (72) 発明者 内田 貴司
 埼玉県川越市鯨井2100 東洋大学 大学院学際・融合科学研究科内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属空気電池用正極、金属空気電池、リチウム空気電池、金属空気電池用正極の製造方法、リチウム硫黄電池用正極、リチウム硫黄電池、及びリチウム硫黄電池用正極の製造方法。

(57) 【要約】

【課題】複数の工程を経ることなく、かつ電池の高容量化を実現できる金属空気電池用正極、金属空気電池、金属空気電池用正極の製造方法、リチウム硫黄電池用正極、リチウム硫黄電池、及びリチウム硫黄電池用正極の製造方法の提供。

【解決手段】正極集電体上にカーボンナノウォールが形成されていることを特徴とする、金属空気電池用正極。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

正極集電体上にカーボンナノウォールが形成されていることを特徴とする、金属空気電池用正極。

【請求項 2】

正極集電体と、前記正極集電体上に形成されたカーボンナノウォールからなる請求項 1 に記載の金属空気電池用正極。

【請求項 3】

前記正極集電体は気孔を有し、前記気孔の直径が $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $1000\text{ }\mu\text{m}$ 以下である請求項 1 又は 2 に記載の金属空気電池用正極。

10

【請求項 4】

請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の金属空気電池用正極を有する金属空気電池。

【請求項 5】

請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の金属空気電池用正極を有するリチウム空気電池。

【請求項 6】

正極集電体上に、カーボンナノウォールを化学気相蒸着法により形成する工程を有する、金属空気電池用正極の製造方法。

【請求項 7】

正極集電体上にカーボンナノウォールが形成されていることを特徴とする、リチウム硫黄電池用正極。

20

【請求項 8】

正極集電体と、前記正極集電体上に形成されたカーボンナノウォールからなる請求項 7 に記載のリチウム硫黄電池用正極。

【請求項 9】

請求項 7 又は 8 に記載のリチウム硫黄電池用正極を有するリチウム硫黄電池。

【請求項 10】

正極集電体上に、カーボンナノウォールを化学気相蒸着法により形成する工程を有する、リチウム硫黄電池用正極の製造方法。

30

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、金属空気電池用正極、金属空気電池、リチウム空気電池、金属空気電池用正極の製造方法、リチウム硫黄電池用正極、リチウム硫黄電池、及びリチウム硫黄電池用正極の製造方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

近年電子機器の普及や進歩に伴い、その電源である電池の高容量化が望まれている。金属空気電池は、空気極において大気中の酸素を正極活物質として利用し、当該酸素の酸化還元反応が行われる。一方で負極において、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。

40

【0003】

リチウム空気電池は、理論的に 12000 Wh/kg というガソリンに匹敵するエネルギー密度を得られる電池である。理論値だけで比べればリチウムイオン電池よりも 30 倍以上もエネルギー密度が高い。さらに、リチウムイオン電池に比べて危険性が低く、空気を利用することから、自動車への搭載が期待されている。

従来、リチウム空気電池の正極（空気極）は、空気（酸素）の透過性が高いカーボンペーパーを正極集電体として、その片面に正極活性体を塗布し作製されていた。正極活性体は、電気伝導性の炭素物質と、金属触媒と、バインダーとを混合した材料が用いられてい

50

る。特に炭素物質はアセチレンブラック、ケッチェンブラック、グラフェン、カーボンナノチューブ、その他のカーボンナノ構造体などがこれまで使用されている。

【0004】

リチウム空気電池の構成要素は、正極以外に、負極、分離膜、電解質である。負極には通常金属リチウムが使われる。リチウム空気電池の放電は、負極から電解質に溶出したリチウムイオンが、正極近傍で酸素と化学反応し、正極上に過酸化リチウム、炭酸リチウムなどの放電堆積物を形成するというメカニズムで行われる。充電はその逆の反応が起こる。正極活性体の金属触媒は過酸化リチウムを形成（放電時）や分解（充電時）を助ける働きをし、炭素物質は放電堆積物を形成する場所の提供と、酸化反応により生じた電子の輸送を担う。そのため、特に正極活性体に使われる炭素物質は、電気伝導性が高く、放電堆積物を多く形成するため比表面積が高くかつ多孔質状であることが望ましいと考えられている。これまでの正極作製方法は、複数の物質からなる正極活性体を準備し、それを正極集電体に塗布するという複数の工程により行われていた。例えば非特許文献1には、グラフェンと、バインダーとしてポリテトラフルオロエチレンを使用し、高容量の正極を製造する方法が記載されている。

10

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0005】

【非特許文献1】Nano Lett. 11, 5071-5078 (2011)

【発明の概要】

20

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

炭素材料と、金属触媒、バインダー等を混合して製造する方法は工程数が多く煩雑であった。さらに、製造される電池をより高容量とするためには、電極材料が金属触媒やバインダー等を含まないことが好ましい。

本発明は上記事情に鑑みてなされたものであって、複数の工程を経ることなく、かつ電池の高容量化を実現できる金属空気電池用正極、金属空気電池、リチウム空気電池、金属空気電池用正極の製造方法、リチウム硫黄電池用正極、リチウム硫黄電池、及びリチウム硫黄電池用正極の製造方法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】

30

【0007】

本発明は以下の[1]～[10]を包含する。

[1] 正極集電体上にカーボンナノウォールが形成されていることを特徴とする、金属空気電池用正極。

[2] 正極集電体と、前記正極集電体上に形成されたカーボンナノウォールからなる[1]に記載の金属空気電池用正極。

[3] 前記正極集電体は気孔を有し、前記気孔の直径が10 μm以上1000 μm以下である[1]又は[2]に記載の金属空気電池用正極。

[4] [1]～[3]のいずれか1つに記載の金属空気電池用正極を有する金属空気電池。

40

[5] [1]～[3]のいずれか1つに記載の金属空気電池用正極を有するリチウム空気電池。

[6] 正極集電体上に、カーボンナノウォールを化学気相蒸着法により形成する工程を有する、金属空気電池用正極の製造方法。

[7] 正極集電体上にカーボンナノウォールが形成されていることを特徴とする、リチウム硫黄電池用正極。

[8] 正極集電体と、前記正極集電体上に形成されたカーボンナノウォールからなる[7]に記載のリチウム硫黄電池用正極。

[9] [7]又は[8]に記載のリチウム硫黄電池用正極を有するリチウム硫黄電池。

[10] 正極集電体上に、カーボンナノウォールを化学気相蒸着法により形成する工程を

50

有する、リチウム硫黄電池用正極の製造方法。

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、複数の工程を経ることなく、かつ電池の高容量化を実現できる金属空気電池用正極、金属空気電池、リチウム空気電池、金属空気電池用正極の製造方法、リチウム硫黄電池用正極、リチウム硫黄電池、及びリチウム硫黄電池用正極の製造方法を提供することができる。

本発明によれば、単一行程で正極活性体を正極集電体上に作製できるため、従来法に比べて製造時間を顕著に短縮できる。また、本発明においては、金属触媒やバインダーを使用することなく正極を製造することができる。このため、複数の工程を経ることなく、かつ電池の高容量化を実現できる。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】本発明の金属空気電池用正極のSEM写真である。

【図2】本発明の金属空気電池用正極のラマンスペクトルを示すグラフである。

【図3】金属空気電池用正極を形成するための装置の一例の模式図である。

【図4】実施例1の電池特性評価を示すグラフである。

【図5】1回目放電後の電極1の表面のSEM写真である。

【図6】実施例1の電極を使用した場合の、サイクル回数と放電容量との関係を表す図である。

【図7】本発明の金属空気電池用正極の構成の模式図及び拡大図である。

【図8】実施例1と実施例2の電極と、それぞれの集電体との表面積と容量の関係を示すグラフである。

【図9】本発明の金属空気電池の模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0010】

<金属空気電池用正極>

本発明は、正極集電体上にカーボンナノウォールが形成されていることを特徴とする、金属空気電池用正極である。

本明細書において「カーボンナノウォール」とは、当該技術分野において通常用いられる技術用語の意味と同様の意味である。つまり、カーボンナノウォールは、二次元的な広がりを持つカーボンナノ構造体であって、基材（本発明においては正極集電体1）の表面から垂直方向に立ち上がった壁状の構造を有する。本発明においては、正極集電体1の上に、壁状のカーボンナノ構造体が花弁状の立体的な形状を形成し、正極集電体1上に堆積している。なお、フラレン（C60等）はゼロ次元のカーボンナノ構造体とみることができ、カーボンナノチューブは一次元のカーボンナノ構造体とみることができる。

図7に、本発明の金属空気電池用正極70の構成の模式図を示す。金属空気電池用正極70は、正極集電体1の上にカーボンナノウォール2（以下、「CNW2」と記載する場合がある）が形成されている。

【0011】

図1に、本発明の金属空気電池用正極のSEM写真を示す。図1には、正極集電体としてカーボンペーパーを使用し、該カーボンペーパーを構成する繊維上にCNWを形成したものである。図1(11)は、本発明の金属空気電池用正極の低倍率SEM写真である。図1(11)中のスケールバーは50 μ mである。図1(12)は、本発明の金属空気電池用正極の高倍率SEM写真である。図1(12)中のスケールバーは2 μ mである。図1(12)は、図1(11)を拡大した写真である。図1(12)に示すように、本発明においては、カーボンペーパーの繊維上に花弁状の立体的な形状のCNWが形成されている。図1(13)は本発明の金属空気電池用正極の断面のSEM写真である。図1(13)中のスケールバーは2 μ mである。正極集電体としてカーボンペーパーを用いた場合、カーボンペーパーを構成する繊維の周囲に垂直方向にCNWが形成されている。

【0012】

CNWの壁の厚み(すなわち、図1(13)に矢印符号で示す部分の厚み)は、 $1\mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $5\mu\text{m}$ 以上がより好ましい。壁の厚みの上限値は、例えば $20\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $15\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。上記上限値と下限値は任意に組み合わせることができる。

【0013】

図7の符号(7-1)にCNWの拡大図を示す。

CNWのウォールの幅(符号La)は、 1nm 以上 20nm 以下とすることが好ましく、 5nm 以上 15nm 以下がより好ましく、 6nm 以上 10nm 以下が特に好ましい。

CNWのウォール間の距離(符号Lc;即ち対向する表面間の距離)は、 50nm 以上 10000nm 以下とすることが好ましく、 100nm 以上 3000nm 以下とすることが好ましい。

【0014】

CNWの構造は、走査型電子顕微鏡、透過型電子顕微鏡、ラマン分光法、X線回折法、水銀圧入法による細孔径分布測定により確認することができる。

なかでも走査型電子顕微鏡による観察では、CNWの花弁状の立体的な形状を具体的に観察することができる。

また、透過電子顕微鏡では、ウォールの幅が上記の範囲であり、ウォールがグラファイトで構成されていることを確認できる。グラファイトの層数は15層から40層であることが好ましい。

【0015】

図5に、正極集電体としてカーボンペーパーを用いた場合のラマンスペクトルを示す。

図2(21)の「CP」と示すスペクトルがカーボンペーパーのみのラマンスペクトルであり、3D-IAGSと示すスペクトルがカーボンペーパー上にCNWを形成した金属空気電池用正極のラマンスペクトルである。

【0016】

本発明の金属空気電池用正極をラマン分光法により測定すると、図2(21)に示すように 1350cm^{-1} にDバンドと 1580cm^{-1} にGバンド、 1610cm^{-1} にはD'バンドが観察できる。DバンドのGバンドに対する相対強度が1以上、3程度となる。X線回折法では、グラファイト構造に由来する002回折ピークや100、101、110回折ピークも観察できる。

【0017】

本発明において、CNWの細孔容積は 0.05cc/g 以上であることが好ましい。本発明において「CNWの細孔」とは、CNWの各ウォール間に存在する空間を意味する。また、「CNWの細孔容積」とは、各ウォール間に存在する空間の容積の合計値を意味する。

水銀圧入法による細孔径分布測定では、 $0.1\mu\text{m}$ から $10\mu\text{m}$ の大きさの細孔を観測できる。

【0018】

図2の(22)は、カーボンペーパーの細孔容積(白抜点)と、細孔分布(黒塗点)とを示すグラフである。図2(23)は、本発明の金属空気電池用正極の細孔容積(白抜点)と、細孔分布(黒塗点)とを示すグラフである。

図2(23)に示すように、本発明の金属空気電池用正極のうちある実施形態では、 $0.1\mu\text{m}$ から $10\mu\text{m}$ の大きさの細孔を有し、細孔容積は 0.1cc/g である。

【0019】

本発明の金属空気電池用正極は、本発明の効果を損なわない範囲でバインダーや金属触媒等の任意の成分を微量含有していてもよい。

本発明の金属空気電池用正極は、正極集電体上にCNWを化学気相蒸着法により形成することができる。これにより、正極集電体上にCNWを直接形成できるため、バインダーや金属触媒を含まない正極とすることができる。金属空気電池をより高容量とする観点か

10

20

30

40

50

ら、本発明の金属空気電池用正極は正極集電体と、前記正極集電体上に形成されたカーボンナノウォールからなることが好ましい。

【0020】

正極集電体としては、カーボンペーパー、カーボンクロス、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。正極集電体として、酸素供給孔を有する金属箔を用いることもできる。

【0021】

本発明において正極集電体は、酸素を供給するための気孔を有し、前記気孔の直径が10 μm 以上1000 μm 以下であることが好ましい。

本発明において、正極集電体はカーボンペーパー又はカーボンクロスであることがより好ましい。

【0022】

<金属空気電池>

本発明の金属空気電池は、正極と、負極と、電解質と、セパレーターとを有する。さらに、正極上に形成された酸素透過膜から構成されていることが好ましい。

図9に本発明の金属空気電池の模式図を示す。金属空気電池3は、金属からなる負極4と、セパレーター5と、電解質6と、前記本発明の金属空気電池用正極7（空気極）とを備える。

以下、本発明の金属空気電池の各構成について説明する。

【0023】

・正極

本発明の金属空気電池の正極には、前記本発明の金属空気電池用正極を用いる。金属空気電池においては、放電中に、正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。金属空気電池においては、酸素及び負極金属イオンの酸化還元反応は、正極中における高表面積の炭素材料のナノスケールの細孔内で起きると考えられる。前記本発明の金属空気電池用正極は、正極集電体上にCNWが形成され、高表面積の炭素材料を主として含む正極材料である。つまり、酸素及び負極金属イオンの酸化還元反応が効率よく進行し、高容量の電池を提供することができる。

【0024】

・電解質

電解質としては、正極層および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、例えば、非プロトン性の有機溶媒、またはイオン液体等が挙げられる。

【0025】

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-ジオキサラン、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、-ブチロラクトン、グライム類等が挙げられる。

【0026】

イオン液体としては、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(PP13TFSA)等が挙げられる。また、電解液として、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。

【0027】

電解液には支持塩を溶解させてもよい。リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド(LiTFSI)、Li(C₂F₅SO₂)₂N、LiPF₆、LiClO₄、LiBF₄、などの公知の支持塩を用いることができる。

【 0 0 2 8 】

・ セパレーター

本発明の金属空気電池において、正極層と負極層との間にはセパレーターを備えていてもよい。セパレーターとしては、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。液体電解液等の電解質をセパレーターに含浸させて電解質層を形成してもよい。

【 0 0 2 9 】

・ 負極層

本発明に係る金属空気電池に含まれる負極層は、負極活物質を含有する層である。負極活物質としては、例えば、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 1 3 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、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。

10

【 0 0 3 0 】

また、負極活物質として、リチウム元素を含む合金、酸化物、窒化物、また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。

20

【 0 0 3 1 】

負極層は、導電性材料及び / 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、導電性材料及びバインダーについては、公知の材料を用いることができる。

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、S U S、ニッケル等から形成した金属箔を用いることができる。

30

【 0 0 3 2 】

本発明に係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。

本発明に係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。

【 0 0 3 3 】

本発明において金属空気電池は、リチウム空気電池、ナトリウム空気電池、カルシウム空気電池、マグネシウム空気電池、アルミニウム空気電池、亜鉛空気電池のいずれであってもよく、なかでもリチウム空気電池であることがより好ましい。

40

【 0 0 3 4 】

< 金属空気電池用正極の製造方法 >

本発明の金属空気電池用正極は、プラズマ支援 (P E) 化学気相蒸着法 (C V D) やホットフィラメント C V D などの方法を用いることにより、単一の行程で、触媒金属やバインダー等を使わずに、正極集電体上に直接形成することができる。

図 3 に、本発明の金属空気電池用正極を形成するための装置 3 0 の一例の模式図を示す。

図 3 に示す装置 3 0 は、プラズマ発生装置 3 1、反応ガス導入路 3 2、ガス排出路 3 3、石英基板 3 4、正極集電体 3 5、加熱載置台 3 6、チャンバー 3 7 を備える。

【 0 0 3 5 】

50

本発明においては、 CH_4 等炭素を含む反応ガス（カーボンソースガス）を反応ガス導入路32からチャンバー37内に導入し、プラズマ発生装置31から石英基板34を介してプラズマPを発生させ、プラズマ化学気相堆積法により正極集電体35上にCNWを形成する。このとき、加熱載置台36は、500以上に加熱し、約20Paの減圧下で反応させることが好ましい。これにより、形成時間が10分間程度で、層の厚さが5 μm 以上10 μm 以下のCNWを形成できる。CNWの層の厚みは、反応時間を調整することにより制御できる。

【0036】

本発明においては電解質やCNWに、金、白金、パラジウム、ルテニウム等の純金属；金 - 白金等の合金；二酸化マンガン、酸化コバルト、酸化銅、酸化鉄、酸化パラジウム、酸化ルテニウム、酸化イリジウム等の金属酸化物；等の金属成分を添加してもよい。

該金属成分をリチウム空気セル中での電気化学反応の触媒として用いることができる。これにより、より高電流密度での放電 - 充電サイクルが可能になると推察される。また、高容量を維持したまま、より多くの放電 - 充電サイクルを行うことができると推察される。

【0037】

<リチウム硫黄電池用正極>

リチウム硫黄電池用正極は、正極集電体上にカーボンナノウォールが形成され、正極活物質として硫黄を含む。硫黄はどのような形態で含まれていてもよいが、単体硫黄及び金属硫化物の両方又は一方であることが好ましい。

本発明においては、硫黄の充填方法は特に限定されず、一例を挙げると硫黄を粒状に形成し、カーボンナノウォールのウォール間の隙間に充填することが好ましい。

本発明のリチウム硫黄電池用正極におけるCNWの説明は、前記本発明の金属空気電池において説明した内容と同様である。

【0038】

<リチウム硫黄電池>

本発明のリチウム硫黄電池は、硫黄を含む正極活物質を有する正極と、リチウムを含む負極活物質を有する負極と、前記正極と前記負極との間に介在し、非水系溶媒と支持塩と所定の酸とを含むイオン伝導媒体と、を備えている。

以下、本発明の金属空気電池の各構成について説明する。

【0039】

・正極

リチウム硫黄電池の正極には、前記本発明のリチウム硫黄電池用正極用いる。

【0040】

・負極

本発明のリチウム硫黄電池において、負極は、負極活物質としての金属リチウムやリチウム合金そのものでもよい。例えば負極活物質と導電材と結着材とを混合し、適当な溶剤を加えてペースト状の負極材としたものを、集電体の表面に塗布乾燥し、必要に応じて電極密度を高めるべく圧縮して形成してもよい。負極活物質は、リチウムを含む材料（リチウム系材料とも称する）であればよく、金属リチウムやリチウム合金のほか、リチウム酸化物、リチウム複合酸化物、リチウム硫化物、リチウム複合硫化物などが挙げられる。

【0041】

リチウム合金としては、例えば、アルミニウムやシリコン、スズ、マグネシウム、インジウム、カルシウムなどリチウムとの合金が挙げられる。このリチウム系材料は、リチウムを主成分とする材料であることが好ましい。リチウム系材料は、金属リチウムであることが好ましい。

【0042】

本発明のリチウム硫黄電池において、イオン伝導媒体は、非水系溶媒に支持塩を溶解し、さらに、添加剤として酸を添加したものである。非水系溶媒は、特に限定されないが、エチレンカーボネート（EC）、ジエチルカーボネート（DEC）及びプロピレンカーボ

10

20

30

40

50

ネット（PC）などのカーボネット類、ジメトキシエタン（DME）、トリグリム及びテトラグリムなどのエーテル類、ジオキソラン（DOL）、テトラヒドロフランなどの環状エーテル及び、それらの混合物が好適である。また、1-メチル-3-プロピルイミダゾリウムビス（トリフルオロスルホニル）イミド、1-エチル-3-ブチルイミダゾリウムテトラフルオロボレートなどのイオン液体を用いることもできる。イオン伝導媒体は、ポリフッ化ビニリデンやポリエチレンオキサイド、ポリエチレングリコール、ポリアクリロニトリルなどの高分子類又はアミノ酸誘導体やソルビトール誘導体などの糖類に、支持塩や酸を含む非水系溶媒を含ませてゲル化されていてもよい。

【0043】

支持塩は、通常のリチウム二次電池に用いられるリチウム塩であれば特に限定されるものではなく、例えば、リチウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド（LiTFSI）、 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiBF_4 などの公知の支持塩を用いることができる。これらは単独で用いてもよいし、複数を混合して用いてもよい。

【0044】

・セパレーター

本発明のリチウム硫黄電池は、負極と正極との間にセパレーターを備えていてもよい。セパレーターとしては、蓄電デバイスの使用範囲に耐えうる組成であれば特に限定されないが、例えば、ポリプロピレン製不織布やポリフェニレンスルフィド製不織布などの高分子不織布、ポリエチレンやポリプロピレンなどのオレフィン系樹脂の微多孔フィルムや、ポリイミド三次元多孔フィルムなどが挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、複合して用いてもよい。

本発明のリチウム硫黄電池の形状は、特に限定されないが、例えばコイン型、ボタン型、シート型、積層型、円筒型、偏平型、角型などが挙げられる。また、電気自動車等に用いる大型のものなどに適用してもよい。

【0045】

<リチウム硫黄電池用正極の製造方法>

本発明のリチウム硫黄電池用正極は、まず、前記本発明の金属空気電池用正極と同様の製造方法により、正極集電体上にCNWを形成する。

集電体上にCNWを形成した後、CNWに正極活物質を担持させて正極層を形成する。

本発明においては、例えば硫黄を粒状に形成し、カーボンナノウォールのウォール間の隙間に充填する方法が挙げられる。

【0046】

CNWのウォール間に硫黄を充填する方法は、特に限定されないが、例えば、硫黄を気体または液体としてから充填する方法が挙げられる。

例えば硫黄を加熱及び/又は加圧して気体化した後、吸着充填させてもよい。

また、硫黄を加熱して溶融させ、浸透圧等を利用して充填させることもできる。また、溶媒により硫黄溶液として充填する方法や、硫黄微粒子が分散した液体を用いて充填する方法や、気相成長法等によっても充填することができる。

【実施例】

【0047】

以下、実施例により本発明をより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0048】

<材料>

正極集電体

・カーボンペーパー（以下、「PC」と略記する。）

東レ株式会社製

製品名：TGP-H-060

膜厚：0.19mm

嵩密度 : 0.44 g/cm^3

電気抵抗 : $80 \text{ m} / \text{cm}$

空隙率 : 78 %

・プレーンカーボクロス (以下、「PCC」と略記する。)

MTI Corporation 社製

製品名 : Plain Cloth Hydrophilic Gas Diffusion Layer

膜厚 : 0.406 mm

嵩密度 : 0.346 g/cm^3

電気抵抗 : $250 \text{ m} / \text{cm}$

空隙率 : 80 %

10

【0049】

装置

Uchida, T et al (RSC Advances 4, 36071 - 36078 (2014)) に記載のプラズマ支援化学気相蒸着装置 (アルバック社製、製品名: CN-CVD-200) を使用した。

【0050】

< 電極の製造 >

実施例 1

上記装置を用いて、下記の成膜条件で CP 上にカーボンナノウォールを生成し、これを電極 1 とした。

20

成膜条件: 加熱温度 725°C 、メタン濃度 33 % のガス流量 45 sccm 、成長時間 15 分間

【0051】

実施例 2

CP を PCC に変更した以外は実施例 1 と同様の方法により、PCC 上にカーボンナノウォールを生成し、窒素をドーブした。

【0052】

< リチウム空気電池の製造 >

下記のセル構成となるようアルゴングローブボックス内でセルを常法により組み立て、リチウム空気電池を製造した。

30

- ・正極: 実施例 1 又は実施例 2 で製造した電極
- ・負極: 金属リチウム箔 (15 mm 、 0.2 mm)
- ・電解質: Li-TFSI のテトラグライム溶液
- ・分離膜: グラスファイバー (18 mm 、 1.55 mm)

【0053】

< 電池特性評価 >

上記の方法により製造したリチウム空気電池を 30 分間酸素バージし、下記の条件により放電容量を測定した。

放電レート: 0.05 mA/cm^2

カット電圧: 4.6 V 又は 2.2 V

40

【0054】

図 4 (41) に、実施例 1 の電極 1 を用いて製造したリチウム空気電池の 1 回目の放電 - 充電曲線 (定電流 0.05 mA/cm^2) を示す。1 回目の放電 - 充電曲線から、電極 1 を用いた場合の放電容量は 8000 mAh/g であった。

図 4 (42) に、1 回目放電後と 20 回の放電 - 充電サイクル後のラマンスペクトルを示す。ラマン分光法により、放電後の電極 1 に過酸化リチウムと炭酸リチウムの堆積が確認できた。

【0055】

図 5 に 1 回目放電後の電極 1 の表面の SEM 写真を示す。図 5 に示すとおり、CNW の

50

ウォール間に堆積物が均一に形成されていることが確認できた。

【 0 0 5 6 】

図 6 に、電極 1 を使用した場合の、サイクル回数と放電容量との関係を表す図を示す。放電 - 充電サイクルを繰り返すと放電容量の減少がみられたものの、20 回の放電 - 充電サイクル後も容量は 2000 mAh / g 程度を維持していた。

また、図 4 に示すラマンスペクトルから、20 回の放電 - 充電サイクル後も、CNW の D バント (1350 cm^{-1}) と G バント (1580 cm^{-1}) の特徴が変化せず、正極材料としての十分な機械的強度を確認することが出来た。

【 0 0 5 7 】

図 8 に、実施例 1 と実施例 2 の電極と、それぞれの集電体との表面積と容量の関係を示す。図 8 中「CP」はカーボンペーパーを意味し、「CP with CNWs」は実施例 1 の電極 1 に対応する。図 8 に示す通り、カーボンペーパーと比較して、電極 1 は表面積が 3.7 倍にも増加し、容量は 4.6 倍にも増加していた。

図 8 中、「PCC」はカーボンクロスを意味し、「PCC with CNWs」は実施例 2 の電極 2 に対応する。図 8 に示す通り、カーボンクロスと比較して、電極 2 は表面積が 1.7 倍にも増加し、容量は 2.4 倍にも増加していた。

【 符号の説明 】

【 0 0 5 8 】

1 : 正極集電体、2 : カーボンナノウォール、7、70 : 金属空気電池用正極、3 : 金属空気電池、4 : 負極、5 : セパレーター、6 : 電解質、30 : 装置、31 : プラズマ発生装置、32 : 反応ガス導入路、33 : ガス排出路、34 : 石英基板、35 : 正極集電体、36 : 加熱載置台、37 : チャンバー

【 図 1 】

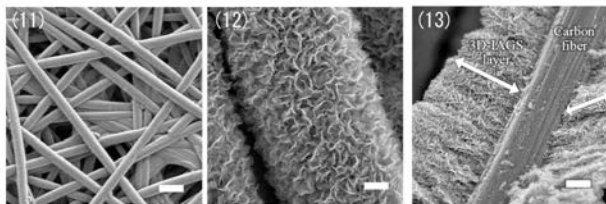


図 1

【 図 2 】

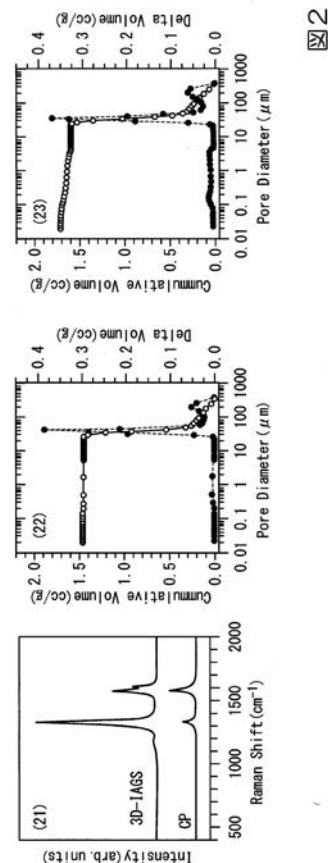


図 2

10

20

【 図 3 】

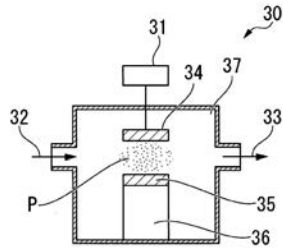


図 3

【 図 5 】

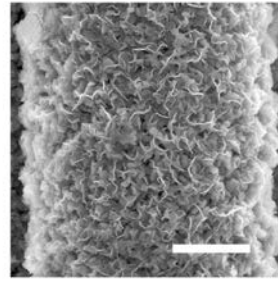


図 5

【 図 4 】

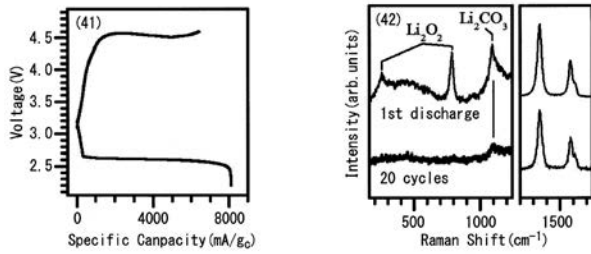


図 4

【 図 6 】

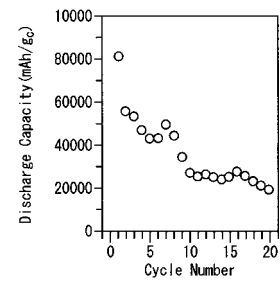


図 6

【 図 7 】

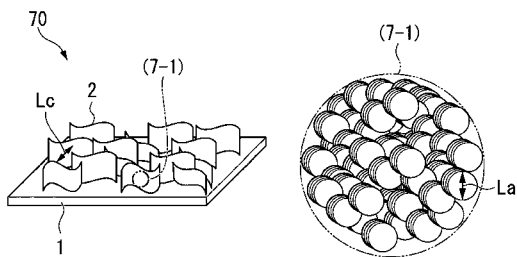


図 7

【 図 9 】

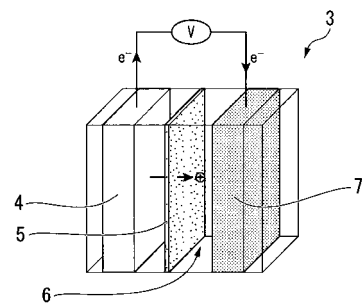


図 9

【 図 8 】

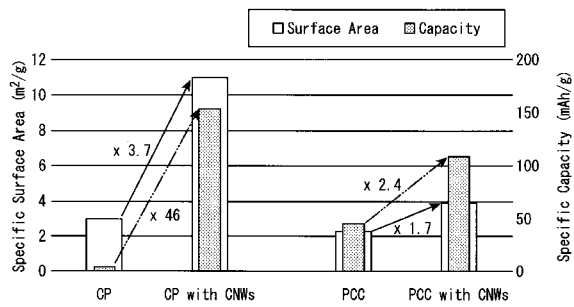


図 8

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	(2006.01)	H 0 1 M	4/86	B
H 0 1 M	4/88	(2006.01)	H 0 1 M	4/88	C

(72)発明者 前川 透

埼玉県川越市鯨井 2 1 0 0 東洋大学 理工学部内

F ターム(参考) 5H017 AA03 AA10 AS02 BB16 CC05 DD05 EE06 HH03
5H018 AA10 AS03 BB01 BB07 EE02 EE03 EE05 EE12 HH04
5H029 AJ14 AK05 AL02 AL03 AL04 AL11 AL12 AM03 AM04 AM05
AM07 AM09 CJ24 DJ07 DJ17 EJ04 HJ06
5H032 AA01 AS12 BB05 CC11 EE01 HH04