

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年3月12日(12.03.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/049982 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 12/08 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/032164

(22) 国際出願日: 2019年8月16日(16.08.2019)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2018-165103 2018年9月4日(04.09.2018) JP

(71) 出願人: 国立研究開発法人物質・材料研究機構(NATIONAL INSTITUTE FOR MATERIALS SCIENCE) [JP/JP]; 〒3050047 茨城県つくば市千現一丁目2番地1 Ibaraki (JP).

(72) 発明者: 松田 翔一(MATSUDA Shoichi); 〒3050047 茨城県つくば市千現一丁目2

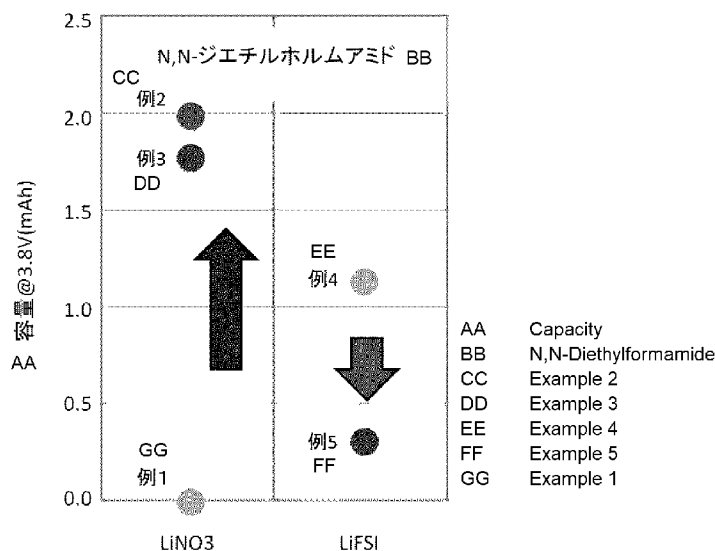
番地1 国立研究開発法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP).

(74) 代理人: 相田 悟(AIDA Satoru); 〒1040031 東京都中央区京橋1-14-4 京橋TSビル7階 京橋知財事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(54) Title: ELECTROLYTIC SOLUTION FOR LITHIUM-AIR BATTERIES, AND LITHIUM-AIR BATTERY USING SAME

(54) 発明の名称: リチウム空気電池用電解液およびそれを用いたリチウム空気電池



(57) Abstract: [Problem] To provide: an electrolytic solution that can improve the energy efficiency of a lithium-air battery; and a lithium-air battery using the electrolytic solution. [Solution] An electrolytic solution for lithium-air batteries according to the present invention comprises an amide-type organic solvent and lithium nitrate, wherein the concentration of lithium nitrate in the amide-type organic solvent satisfies the range from 2 to 5.5 mol/L inclusive. A lithium-air battery according to the present invention is provided with an air electrode, a negative electrode comprising lithium metal, and an electrolytic solution located between the air electrode and the negative electrode, wherein the electrolytic solution is the above-mentioned electrolytic solution.

[続葉有]

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 【課題】 リチウム空気電池のエネルギー効率を向上させる電解液およびそれを用いたリチウム空気電池を提供すること。 【解決手段】 本発明のリチウム空気電池用電解液は、アミド系有機溶媒と、硝酸リチウムとを含有し、アミド系有機溶媒中の硝酸リチウムの濃度は、 2 mol/L 以上 5.5 mol/L 以下の範囲を満たす。本発明のリチウム空気電池は、空気極、リチウム金属を備えた負極、および、空気極と負極との間に位置する電解液とを備え、電解液は、上述の電解液である。

明 細 書

発明の名称：

リチウム空気電池用電解液およびそれを用いたリチウム空気電池

技術分野

[0001] 本発明は、リチウム空気電池用の電解液およびそれを用いたリチウム空気電池に関する。

背景技術

[0002] 空気電池は、空気極と、金属箔または金属微粒子からなる金属負極と、液体または固体の電解質とを有し、空気電池内に設けられたガス流路を流れる空気または酸素ガスを正極活物質として、金属箔または金属微粒子を負極活物質として用いる電池である。

[0003] 空気電池技術は複数提案されているが、近年特にリチウム空気電池の研究開発が活発となっている。充電して繰り返し使用できる二次電池化ができるうえ、既に実用化されているリチウムイオン電池に比べ、単位重量あたりのエネルギー密度を大幅に向上させることができるためである。しかしながら、リチウム空気電池は、放電電圧に比べて充電電圧が高いため、エネルギー効率が低いという課題がある。

[0004] 上記課題に対して、例えば、水溶性電解液と有機電解液とを用いた金属空気電池が開発されている（例えば、特許文献1を参照）。特許文献1の空気電池は、金属負極側には有機電解液を使用し、空気極側には水溶性電解液を使用し、金属負極の有機電解液と空気極の水溶性電解液との間に、負極の金属イオンのみを通過させる固体分離膜を用いることを特徴とする。このような構造により、高容量が得られるとともに、充放電効率の低下を抑制できる。しかしながら、より簡便な構成により空気電池のエネルギー効率を向上させる技術があれば、望ましい。

[0005] また、上記課題に対して、例えば、NaイオンやCsイオンを添加した電解液を用いた空気電池が開発されている（例えば、特許文献2を参照）。特

許文献2は、ヘキサフルオロホスフェート塩 (LiPF_6)、パークロレート塩 (LiClO_4)、テトラフルオロボレート塩 (LiBF_4)、ペンタフルオロアルシン塩 (LiAsF_6)、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド塩 ($\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$)、ビス(ペンタフルオロエタンスルホニル)イミド塩 ($\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$)、トリフルオロメタンスルホン酸塩 ($\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_3)$)、ノナフルオロブタンスルホン酸塩 ($\text{Li}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3)$)などの支持塩、リン酸トリメチル、リン酸トリフェニル、スルホラン、ジメチルスルホキシドなどの有機溶媒、および、CsイオンまたはNaイオンの少なくとも一方の添加イオンを含む電解液を開示する。ここで、支持塩の濃度は0.1 mol/L以上2.0 mol/L以下であり、支持塩に対して添加イオンは、0.10以上0.50以下のモル比で含有される。イオン半径の大きなCsイオンやNaイオンによる遮蔽効果により、反応性の高いラジカルの生成が抑制され、充放電効率が向上し得る。しかしながら、実用に際しては、さらなるエネルギー効率の向上が求められている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2012-227119号公報

特許文献2：特開2012-138329号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 以上から、本発明の課題は、リチウム空気電池のエネルギー効率を向上させる電解液およびそれを用いたリチウム空気電池を提供することである。

課題を解決するための手段

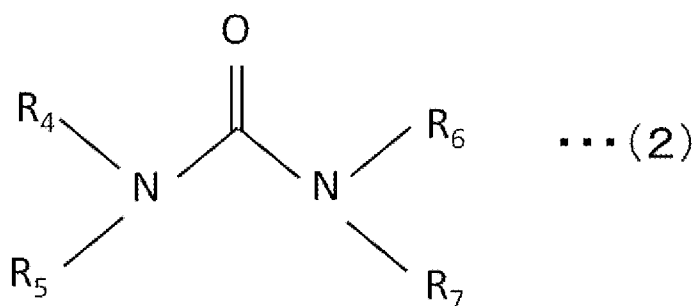
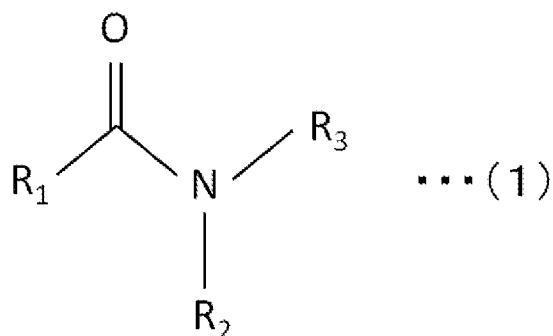
[0008] 本発明によるリチウム空気電池用電解液は、アミド系有機溶媒と、硝酸リチウムとを含有し、前記アミド系有機溶媒中の前記硝酸リチウムの濃度は、2 mol/L以上5.5 mol/L以下の範囲を満たし、これにより上記課題を解決する。

前記アミド系有機溶媒中の前記硝酸リチウムの濃度は、 2.5 mol/L 以上 5 mol/L 以下の範囲を満たしてもよい。

前記アミド系有機溶媒中の前記硝酸リチウムの濃度は、 3 mol/L 以上 5 mol/L 以下の範囲を満たしてもよい。

前記アミド系有機溶媒は、化学式（１）または（２）で表されるアミド系有機溶媒群から１以上選択される溶媒であってもよい。

[化１]



ここで、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_7$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数 $1 \sim 20$ のアルキル基、炭素原子数 $2 \sim 20$ のアルケニル基、炭素原子数 $6 \sim 20$ のアリール基を表す。

前記 $\text{R}_1 \sim \text{R}_7$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数 $1 \sim 8$ のアルキル基、炭素原子数 $2 \sim 8$ のアルケニル基、炭素原子数 $6 \sim 8$ のアリール基を表してもよい。

前記アミド系有機溶媒は、 N ， N －ジメチルアセトアミド、 N ， N －ジメチルホルムアミド、 N ， N －ジエチルホルムアミド、 N ， N －ジメチルプロピオンアミド、 N ， N －ジエチルプロピオンアミド、 N ， N －ジメチルブチ

ルアミドおよびN，N－ジエチルアセトアミドからなる群から少なくとも1種選択されてもよい。

前記アミド系有機溶媒は、N，N－ジエチルホルムアミドおよび／またはN，N－ジメチルプロピオンアミドであってもよい。

前記電解液に含有される水は、100ppm以下であってもよい。

前記電解液は、0.1Pa・s以上10Pa・s以下の範囲の粘度を有してもよい。

前記電解液は、芳香族炭化水素、ハロゲン化アルキル、および、ハロゲン化エーテルからなる群から選択される有機物をさらに含有してもよい。

前記有機物は、前記アミド系有機溶媒に対して、1体積%以上70体積%以下の範囲で含有されてもよい。

本発明によるリチウム空気電池は、空気極、リチウム金属を備えた金属負極、および、前記空気極と前記金属負極との間に位置する非水電解液とを備え、前記非水電解液は、上述の電解液であり、これにより上記課題を解決する。

前記空気極と前記金属負極との間にセパレータを備え、前記金属負極と前記セパレータとの間に前記非水電解液を備え、前記空気極と前記セパレータとの間に前記非水電解液または水系電解液を備えてもよい。

発明の効果

[0009] 本発明のリチウム空気電池用電解液は、アミド系有機溶媒と、硝酸リチウムとを含有する。また、アミド系有機溶媒中の硝酸リチウムの濃度は、2mol/L以上5.5mol/L以下の範囲を満たすように調整されている。本願発明者は、種々ある有機溶媒および支持塩の中から、アミド系有機溶媒および硝酸リチウムを選択し、上述の所定の濃度範囲に調整した電解液を用いることにより、特に、支持塩が高濃度の範囲において、リチウム空気電池のエネルギー効率が向上することを見出した。所定の有機溶媒および支持塩を選択し、電解液の濃度を調整するだけで、エネルギー効率を向上できるので、リチウム空気電池の実装を容易とし、有利である。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]本発明のリチウム空気電池の構成を示す模式図

[図2]本発明の別のリチウム空気電池の構成を示す模式図

[図3]例 1 によるリチウム空気電池の充放電サイクル特性を示す図

[図4]例 2 によるリチウム空気電池の充放電サイクル特性を示す図

[図5]例 3 によるリチウム空気電池の充放電サイクル特性を示す図

[図6]例 4 によるリチウム空気電池の充放電サイクル特性を示す図

[図7]例 5 によるリチウム空気電池の充放電サイクル特性を示す図

[図8]例 6 によるリチウム空気電池の充放電サイクル特性を示す図

[図9]例 7 によるリチウム空気電池の充放電サイクル特性を示す図

[図10]例 8 によるリチウム空気電池の充放電サイクル特性を示す図

[図11]例 9 によるリチウム空気電池の充放電サイクル特性を示す図

[図12]例 10 によるリチウム空気電池の充放電サイクル特性を示す図

[図13]例 11 によるリチウム空気電池の充放電サイクル特性を示す図

[図14]例 12 によるリチウム空気電池の充放電サイクル特性を示す図

[図15]N，N－ジエチルホルムアミドに種々のリチウム塩を組み合わせた電解液を用いたリチウム空気電池における充電時の3.8Vにおける容量の変化を示す図

[図16]N，N－ジメチルプロピオンアミドに種々のリチウム塩を組み合わせた電解液を用いたリチウム空気電池における充電時の3.8Vにおける容量の変化を示す図

発明を実施するための形態

[0011] 以下、図面を参照しながら本発明の実施の形態を説明する。なお、同様の要素には同様の番号を付し、その説明を省略する。

[0012] (実施の形態1)

実施の形態1は、本発明のリチウム空気電池用電解液およびその製造方法について説明する。

[0013] 本願発明者は、リチウム空気電池用電解液として、水を含有しない非水系

電解液であって、有機溶媒としてアミド系有機溶媒を用いることに着目した。この有機溶媒に組み合わせるリチウム塩を適切に選択するとともに、その濃度を適切な範囲に調整することにより、リチウム空気電池のエネルギー効率を向上できることを見出した。

[0014] 本発明のリチウム空気電池用電解液は、アミド系有機溶媒と硝酸リチウムとを含有する。ここで、アミド系有機溶媒中の硝酸リチウムの濃度は、 2 mol/L 以上 5.5 mol/L 以下を満たすように調整されている。硝酸リチウムの濃度が 2 mol/L を下回ると、リチウム空気電池のエネルギー効率の向上が十分でない場合がある。硝酸リチウムの濃度が 5.5 mol/L を超えると、硝酸リチウムが溶解しない。

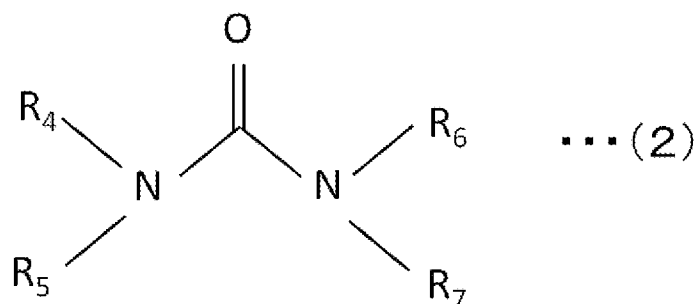
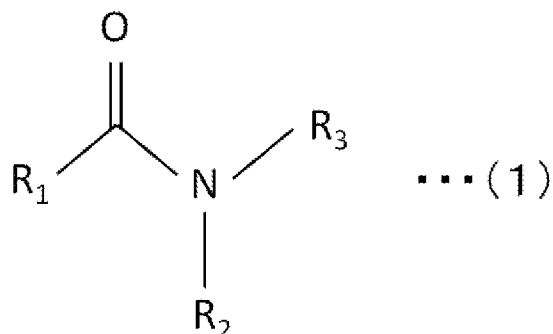
[0015] 通常、硝酸リチウムは、リチウム塩の中でも有機溶媒に対する解離度が低いため、水系電解液で使用される。また、硝酸リチウムが非水系電解液で使用される場合でも、 1 mol/L 程度の濃度で使用されることが多い。これは、当該濃度においてリチウム伝導度が最大値を示すと慣習的に考えられているためである。しかしながら、本願発明者は、アミド系有機溶媒を用いた際に、水を使用することなく、硝酸リチウムが高濃度に溶解し、リチウム空気電池のエネルギー効率の向上を可能にすることを種々の実験から見出した。

[0016] 硝酸リチウムの濃度は、好ましくは、 2.5 mol/L 以上 5 mol/L 以下の範囲である。これにより、リチウム空気電池のエネルギー効率を効果的に向上させることができる。硝酸リチウムの濃度は、より好ましくは、 3 mol/L 以上 5 mol/L 以下の範囲である。これにより、リチウム空気電池のエネルギー効率をさらに効果的に向上させることができる。

[0017] アミド系有機溶媒は、1以上のアミド結合を有するリチウム空気電池の電解液に使用される通常の溶媒であれば制限はないが、好ましくは、化学式(1)または(2)で表されるアミド系有機溶媒群から1以上選択される溶媒である。化学式(1)で表されるアミド系有機溶媒は、カルボン酸アミド類であり、化学式(2)で表されるアミド系有機溶媒は、尿素類である。これ

らのアミド系有機溶媒であれば、硝酸リチウムはよく解離する。

[0018] [化2]



[0019] ここで、化学式（１）および（２）において、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_7$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数１～２０のアルキル基、炭素原子数２～２０のアルケニル基、炭素原子数６～２０のアリール基を表す。 $\text{R}_1 \sim \text{R}_7$ が炭素原子を有する場合、好ましくは、炭素原子数１～８のアルキル基であるか、炭素原子数２～８のアルケニル基、または、炭素原子数６～８のアリール基である。炭素原子数が８以下であれば、電解液が低い粘性を有するため、エネルギー効率が向上し得る。

[0020] アミド系有機溶媒は、より好ましくは、 N ， N －ジメチルアセトアミド、 N ， N －ジメチルホルムアミド、 N ， N －ジエチルホルムアミド、 N ， N －ジメチルプロピオンアミド、 N ， N －ジエチルプロピオンアミド、 N ， N －ジメチルブチルアミドおよび N ， N －ジエチルアセトアミドからなる群から少なくとも１種選択される。これらのアミド系有機溶媒は、硝酸リチウムをよく解離するため、上述の硝酸リチウムの濃度に容易に調整できる。アミド系有機溶媒は、さらに好ましくは、 N ， N －ジエチルホルムアミドおよび／

またはN, N-ジメチルプロピオンアミドである。

[0021] 本発明の電解液は、上述したように水を含有しないが、好ましくは、吸着した水も含めて100ppm以下に制御されている。この範囲であれば、本発明の電解液をリチウム空気電池に用いた際に、金属負極の酸化が抑制される。より好ましくは、電解液中の水は、50ppm以下に制御されている。

[0022] 本発明の電解液は、硝酸リチウムを高濃度で含有しつつ、0.1Pa・s以上10Pa・s以下の範囲の粘度を有することが好ましい。この範囲の粘度に調整することにより、エネルギー効率を向上できる。本発明の電解液は、好ましくは、0.5Pa・s以上5Pa・s以下の範囲の粘度を有する。これにより、エネルギー効率を向上できる。本発明の電解液は、より好ましくは、0.5Pa・s以上2Pa・s以下の範囲の粘度を有する。なお、電解液の粘度は、粘度計によって測定されるが、簡易的には、目視にて電解液の流動性が確認されれば、電解液が0.1Pa・s以上10Pa・s以下の範囲の粘度を有すると判定できる。

[0023] 本発明の電解液は、芳香族炭化水素、ハロゲン化アルキル、および、ハロゲン化エーテルからなる群から選択される有機物をさらに含有してもよい。これらの有機物を添加すれば、電解液の特性に大きな影響を及ぼすことなく粘度を調整することができる。

[0024] 上述の有機物は、好ましくは、アミド系有機溶媒に対して1体積%以上70体積%以下の範囲で含有される。これにより、粘度を調整できる。上述の有機物は、より好ましくは、アミド系有機溶媒に対して5体積%以上20体積%以下の範囲で含有される。これにより粘度を調整しつつ、エネルギー効率を向上できる。上述の有機物は、さらに好ましくは、5体積%以上10体積%以下の範囲で含有される。

[0025] 本発明の電解液の製造方法を説明する。

本発明の電解液は、上述したアミド系有機溶媒と硝酸リチウムとを、上述のモル濃度を満たすように混合すればよい。なお、混合に際して、手動にて混合してもよいが、スターラやプロペラ等の攪拌機によって混合してもよい。

。これにより溶解を促進させる。また、混合時に40℃以上80℃以下に加熱してもよい。これにより溶解を促進させる。なお、混合後、目視にて分散する硝酸リチウムがなければ、溶解したと判断してよい。

[0026] また、硝酸リチウムは潮解性を有するため、グローブボックス中で秤量し、混合することが好ましい。これにより、水が吸着することを抑制できる。さらに、混合前に硝酸リチウムを真空乾燥させて脱水してもよい。これにより、吸着する水を100ppm以下に制御できる。また、アミド系有機溶媒を予めモレキュラーシーブにより脱水してもよい。

[0027] なお、混合に際して、上述した芳香族炭化水素、ハロゲン化アルキル、および、ハロゲン化エーテルからなる群から選択される有機物をさらに含有してもよい。これにより、得られる電解液の粘度を0.1Pa・s以上10Pa・s以下の範囲に調整できる。有機物は、上述したように、アミド系有機溶媒に対して、好ましくは、1体積%以上70体積%以下の範囲、より好ましくは、5体積%以上20体積%以下の範囲、さらに好ましくは、5体積%以上10体積%以下の範囲となるよう混合される。

[0028] このように、本発明の電解液は、単に原料を混合するだけで得られるので、特別な装置や特別な技術を不要するので、実施が容易である。

[0029] (実施の形態2)

実施の形態2では、実施の形態1で説明した電解液を用いたリチウム空気電池を説明する。

図1は、本発明のリチウム空気電池の構成を示す模式図である。

[0030] 本発明のリチウム空気電池100は、空気極110と、リチウム金属を備えた金属負極120と、空気極110と金属負極120との間に位置する電解液130とを備える。ここで、電解液130は、実施の形態1で説明した電解液であるため、説明を省略する。本発明によれば、実施の形態1で説明した電解液を採用するため、エネルギー効率が向上したリチウム空気電池を提供できる。

[0031] 空気極110は、正極反応層140と、それに接する正極集電体150と

を備える。正極反応層 140 は、主として多孔質炭素材料を含有するが、必要に応じて、触媒、結着剤、導電助剤等を含んでもよい。多孔質炭素材料は、例示的には、メソポーラスカーボン、グラフェン、カーボンブラック、アセチレンブラック、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバ、カーボンナノホーン等である。正極集電体 150 は、多孔性と導電性とを有する金属材料やカーボン等であり、外部に接続する端子（図示せず）を有してもよい。触媒、結着剤および導電助剤には、当該分野において周知の材料を適用できる。

[0032] 金属負極 120 は、リチウム金属を含有する負極活物質層 160 と、それに接する負極集電体 170 とを備える。負極活物質層 160 に含有されるリチウム金属は、リチウム金属単体であってもよいし、リチウム合金であってもよい。リチウムとともにリチウム合金を形成する元素としては、マグネシウム、チタン、スズ、鉛、アルミニウム、インジウム、ケイ素、亜鉛、アンチモン、ビスマス、ガリウム、ゲルマニウム、イットリウム等が挙げられるが、これらに限らない。負極集電体 170 は、正極集電体 150 と同様に、導電性を有する金属材料やカーボン等であり、外部に接続する端子（図示せず）を有してもよい。また、例えば、負極活物質層 160 と負極集電体 170 とが一体であってもよい。

[0033] 本発明のリチウム空気電池 100 の動作原理は既存のリチウム空気電池と同様であるが、本発明のリチウム空気電池 100 は、実施の形態 1 で説明した電解液 130 を用いることにより、エネルギー効率が劇的に向上し得る。図示しないが、リチウム空気電池 100 において、電解液との反応性のないセパレータ（図示せず）を電解液 130 に浸漬させて、空気極 110 と金属負極 120 との間に配置してもよい。このようなセパレータには、当該分野において周知の材料を適用できる。

[0034] 図 2 は、本発明の別のリチウム空気電池の構成を示す模式図である。

[0035] 図 2 のリチウム空気電池 200 は、空気極 110 と金属負極 120 との間にリチウムイオン伝導性を有するセパレータ 210 を備え、セパレータ 21

0と空気極110との間に電解液220を備える以外は、図1のリチウム空気電池100と同様である。

[0036] ここで、セパレータ210には、リチウムイオン伝導性を有し、水等の液体を透過させない任意の材料が適用される。例えば、特許文献1に分離膜として挙げられた各種材料を使用できる。電解液220は、実施の形態1で説明した電解液であってもよいし、水系電解液であってもよい。水系電解液は、リチウム空気電池で通常使用される水系電解液であってもよいが、例えば、特許文献1に挙げられた水性電解液を使用できる。このような構造にすることにより、空気極110と金属負極120との間の電解液の混合を抑制し、電池反応が活性化するため、高容量電池を提供できる。

[0037] 図1、図2に示す構成のリチウム空気電池100、200は、熱可塑性樹脂層等からなるラミネートフィルム製の容器に收容されていてもよいし、積層されていてもよく、このような改変は当業者であれば容易に想到し得る。

[0038] また、本発明では、リチウム空気電池に着目したが、本発明の電解液をリチウム空気電池以外の金属空気電池、二次電池、燃料電池の電解質に用いてもよい。

[0039] 次に具体的な実施例を用いて本発明を詳述するが、本発明がこれら実施例に限定されないことに留意されたい。

実施例

[0040] [例1～12]

例1～12では、種々のアミド系有機溶媒と種々のリチウム塩とを含有する電解液を調製し、リチウム空気電池（コインセル）を製造し、その電気化学特性を評価した。詳細に説明する。

[0041] アミド系有機溶媒として、N，N－ジエチルホルムアミドおよびN，N－ジメチルプロピオンアミドを、東京化成工業株式会社より購入した。有機溶媒は、必要に応じてモレキュラーシーブにより脱水を行った。

[0042] リチウム塩として、硝酸リチウム（シグマアルドリッチジャパン合同会社製）、リチウムビス（フルオロスルホニル）イミド（L i F S I、キシダ化

学株式会社製）およびテトラフルオロホウ酸リチウム（ LiBF_4 、キシダ化学株式会社製）を用いた。リチウム塩は、必要に応じて真空乾燥することで、脱水を行った。

[0043] 種々のアミド系有機溶媒（2 mL）に、種々のリチウム塩を、表1の濃度を満たすように、グローブボックス中で秤量し、混合した。混合後、室温（25℃）下にて、マグネチックスターラを用いて攪拌した。例1～12で得られた電解液は、いずれも、リチウム塩が溶解し、リチウム塩の沈殿や分散は確認されなかった。得られた電解液は、カールフィッシャー水分測定装置により、含有される水分が100 ppm以下であることを確認した。また、目視にて電解液の流動が確認されたことから、電解液の粘度は0.1 Pa・s以上10 Pa・s以下の範囲であると判定した。

[0044] [表1]

例	アミド系有機溶媒	支持塩	
		種類	濃度(mol/L)
1	N,N-ジエチルホルムアミド	LiNO_3	1
2	N,N-ジエチルホルムアミド	LiNO_3	3
3	N,N-ジエチルホルムアミド	LiNO_3	5
4	N,N-ジエチルホルムアミド	LiFSI	1
5	N,N-ジエチルホルムアミド	LiFSI	5
6	N,N-ジメチルプロピオンアミド	LiNO_3	1
7	N,N-ジメチルプロピオンアミド	LiNO_3	3
8	N,N-ジメチルプロピオンアミド	LiNO_3	5
9	N,N-ジメチルプロピオンアミド	LiFSI	1
10	N,N-ジメチルプロピオンアミド	LiFSI	5
11	N,N-ジメチルプロピオンアミド	LiBF_4	1
12	N,N-ジメチルプロピオンアミド	LiBF_4	5

表1: 例1～12の電解液の一覧

[0045] 次に、例1～12の電解液を用いて、リチウム空気電池として、CR2032型のコインセルを製造した。空気極にはカーボンブラックであるケッチェンブラック（登録商標）（ライオン・スペシャリティ・ケミカルズ株式会社製、EC600JD）を用い、金属負極にはリチウム金属箔（ $\phi 16\text{ mm}$

）を用いた。詳細には、ケッチェンブラック 0.105 g と、分散剤として 5 wt % のポリビニルピロリドン（富士フィルム和光純薬工業製、K90）水溶液 0.090 g と、超純水 2.238 g とを混合し、3 分間攪拌した。次いで、バインダとしてポリテトラフルオロエチレン（PTFE、ダイキン工業株式会社製、POLYFLON PEF E D-210C）0.068 g を混合溶液に添加し、さらに 3 分間攪拌した。得られたスラリーをカーボンペーパー（東レ株式会社製、TGP-H-060）に塗布し、110℃、15 時間、真空乾燥した。得られたカーボンペーパーを $\phi 16$ mm に打ち抜いた。このようにして、正極集電体であるカーボンペーパー上に正極反応層であるケッチェンブラックが付与された空気極を得た。一方、金属負極として、負極活物質層と負極集電体であるリチウム箔（ $\phi 16$ mm、厚さ 0.2 mm）を用いた。

[0046] 露点温度 -50°C 以下のドライルーム（乾燥空気内）で、上述の空気極、金属負極および例 1～12 の電解液を浸漬させたセパレータであるガラス繊維ペーパー（Whatman（登録商標）、GF/A）を、コインセルケース（CR2032 型）に実装した。なお、実装前にコインセルケースの空気極の面に空気の吸放出用の小孔（ $\phi 1$ mm）を複数設けた。

[0047] このようにして得られた例 1～12 の電解液を用いたリチウム空気電池のサイクル特性を評価した。具体的には、室温下において、酸素雰囲気中、電流値 0.2 mA/cm^2 または 0.4 mA/cm^2 、カットオフ電位 $2\text{ V}-4.5\text{ V}$ 、5 時間放電と 5 時間充電とを 3 サイクル繰り返した。測定には、充放電試験機（北斗電工株式会社製、HJ1001SD8）を用いた。結果を図 3～図 14 に示す。また、1 サイクル目の充電時の 3.8 V における容量をもとめ、比較した。結果を図 15、図 16 および表 2 に示す。

[0048] 図 3 は、例 1 によるリチウム空気電池の充放電サイクル特性を示す図である。

図 4 は、例 2 によるリチウム空気電池の充放電サイクル特性を示す図である。

図5は、例3によるリチウム空気電池の充放電サイクル特性を示す図である。

図6は、例4によるリチウム空気電池の充放電サイクル特性を示す図である。

図7は、例5によるリチウム空気電池の充放電サイクル特性を示す図である。

図8は、例6によるリチウム空気電池の充放電サイクル特性を示す図である。

図9は、例7によるリチウム空気電池の充放電サイクル特性を示す図である。

図10は、例8によるリチウム空気電池の充放電サイクル特性を示す図である。

図11は、例9によるリチウム空気電池の充放電サイクル特性を示す図である。

図12は、例10によるリチウム空気電池の充放電サイクル特性を示す図である。

図13は、例11によるリチウム空気電池の充放電サイクル特性を示す図である。

図14は、例12によるリチウム空気電池の充放電サイクル特性を示す図である。

[0049] 図6および図7によれば、アミド系有機溶媒としてのN，N－ジエチルホルムアミドと、リチウム塩としてのLiFSIとの組み合わせによる電解液においては、リチウム塩の濃度に関わらず、一定した充放電サイクル特性が得られないことが分かった。一方、図3～図5によれば、アミド系有機溶媒としてのN，N－ジエチルホルムアミドと、リチウム塩としての硝酸リチウムとの組み合わせによる電解液においては、一定した充放電サイクル特性が得られており、さらに驚くべきことに、硝酸リチウムの濃度が増大するにつれて、充電時の空気極の電圧の上昇が抑制され、エネルギー効率の増大が見

られた。

[0050] 同様に、図11～図14によれば、アミド系有機溶媒としてのN,N-ジメチルプロピオンアミドと、リチウム塩としてのLiFSIまたはLiBF₄との組み合わせによる電解液においては、リチウム塩の濃度に関わらず、一定した充放電サイクル特性が得られないことが分かった。一方、図8～図10によれば、アミド系有機溶媒としてのN,N-ジメチルプロピオンアミドと、リチウム塩としての硝酸リチウムとの組み合わせによる電解液においては、一定した充放電サイクル特性が得られており、さらに驚くべきことに、硝酸リチウムの濃度が増大するにつれて、充電時の空気極の電圧の上昇が抑制され、エネルギー効率の増大が見られた。

[0051] [表2]

例	アミド系有機溶媒	支持塩		3.8Vにおける容量(mAh)
		種類	濃度(mol/L)	
1	N,N-ジエチルホルムアミド	LiNO ₃	1	0.007
2	N,N-ジエチルホルムアミド	LiNO ₃	3	2.0
3	N,N-ジエチルホルムアミド	LiNO ₃	5	1.791
4	N,N-ジエチルホルムアミド	LiFSI	1	1.15
5	N,N-ジエチルホルムアミド	LiFSI	5	0.32
6	N,N-ジメチルプロピオンアミド	LiNO ₃	1	0.237
7	N,N-ジメチルプロピオンアミド	LiNO ₃	3	0.833
8	N,N-ジメチルプロピオンアミド	LiNO ₃	5	0.947
9	N,N-ジメチルプロピオンアミド	LiFSI	1	0.613
10	N,N-ジメチルプロピオンアミド	LiFSI	5	0.270
11	N,N-ジメチルプロピオンアミド	LiBF ₄	1	0.627
12	N,N-ジメチルプロピオンアミド	LiBF ₄	5	0.057

表2: 例1～12の電解液を用いた空気電池(セル電池)の3.8Vにおける容量の一覧

[0052] 図15は、N,N-ジエチルホルムアミドに種々のリチウム塩を組み合わせた電解液を用いたリチウム空気電池における、充電時の3.8Vにおける容量の変化を示す図である。

図16は、N,N-ジメチルプロピオンアミドに種々のリチウム塩を組み合わせた電解液を用いたリチウム空気電池における、充電時の3.8Vにおける容量の変化を示す図である。

[0053] 図15によれば、アミド系有機溶媒としてN,N-ジエチルホルムアミドを用いた場合には、リチウム塩として硝酸リチウムを用い、その濃度を2 mol/L以上5.5 mol/L以下の範囲、好ましくは、3 mol/L以上5 mol/L以下の範囲と高くすることにより、容量の増大が確認された。リチウム塩がLiFSIである場合には、硝酸リチウムとは逆の挙動となったことから、リチウム塩濃度の増大に伴う容量の増大は、硝酸リチウムにおいて特異な現象であることが分かった。

[0054] 図16によれば、図15と同様に、アミド系有機溶媒としてN,N-ジメチルプロピオンアミドを用いた場合には、リチウム塩として硝酸リチウムを用い、その濃度を2 mol/L以上5.5 mol/L以下の範囲、好ましくは、3 mol/L以上5 mol/L以下の範囲と高くすることにより、値は大きくないものの容量の増大が確認された。なお、このような硝酸リチウムの高濃度化における容量の増大の傾向から、さらなる添加元素等により、容量全体のさらなる向上が期待される。リチウム塩がLiFSIまたはLiBF₄である場合には、硝酸リチウムとは逆の挙動となったことから、リチウム塩濃度の増大に伴う容量の増大は、硝酸リチウムにおいて特異な現象であることが分かった。

産業上の利用可能性

[0055] 本発明の電解液は、リチウム空気電池のエネルギー効率を向上させるため、リチウム空気電池に適用される。

符号の説明

[0056] 100、200 リチウム空気電池
110 空気極
120 金属負極
130、220 電解液
140 正極反応層
150 正極集電体
160 負極活物質層

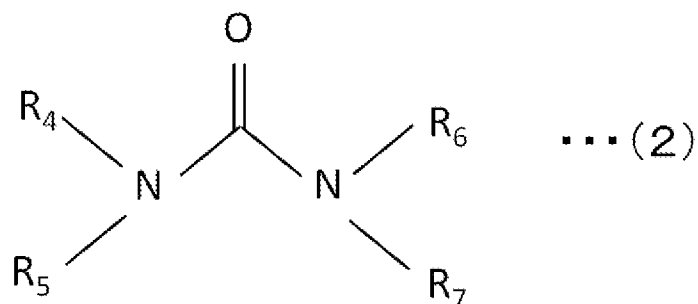
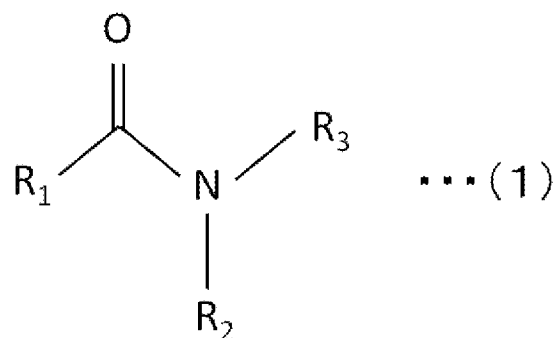
1 7 0 負極集電体

2 1 0 セパレータ

請求の範囲

- [請求項1] リチウム空気電池用電解液であって、
アミド系有機溶媒と、
硝酸リチウムと
を含有し、
前記アミド系有機溶媒中の前記硝酸リチウムの濃度は、 2 mol/L 以上 5 mol/L 以下の範囲を満たす、電解液。
- [請求項2] 前記アミド系有機溶媒中の前記硝酸リチウムの濃度は、 2.5 mol/L 以上 5 mol/L 以下の範囲を満たす、請求項1に記載の電解液。
- [請求項3] 前記アミド系有機溶媒中の前記硝酸リチウムの濃度は、 3 mol/L 以上 5 mol/L 以下の範囲を満たす、請求項2に記載の電解液。
- [請求項4] 前記アミド系有機溶媒は、化学式(1)または(2)で表されるアミド系有機溶媒群から1以上選択される溶媒である、請求項1～3のいずれかに記載の電解液。

[化1]



ここで、 $R_1 \sim R_7$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20のアルキル基、炭素原子数2～20のアルケニル基、炭素原子数6～20のアリール基を表す。

[請求項5] 前記 $R_1 \sim R_7$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～8のアルキル基、炭素原子数2～8のアルケニル基、炭素原子数6～8のアリール基を表す、請求項4に記載の電解液。

[請求項6] 前記アミド系有機溶媒は、N，N-ジメチルアセトアミド、N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジエチルホルムアミド、N，N-ジメチルプロピオンアミド、N，N-ジエチルプロピオンアミド、N，N-ジメチルブチルアミドおよびN，N-ジエチルアセトアミドからなる群から少なくとも1種選択される、請求項1～5のいずれかに記載の電解液。

[請求項7] 前記アミド系有機溶媒は、N，N-ジエチルホルムアミドおよび／またはN，N-ジメチルプロピオンアミドである、請求項6に記載の電解液。

[請求項8] 前記電解液に含有される水は、100ppm以下である、請求項1～7のいずれかに記載の電解液。

[請求項9] 前記電解液は、0.1Pa・s以上10Pa・s以下の範囲の粘度を有する、請求項1～8のいずれかに記載の電解液。

[請求項10] 前記電解液は、芳香族炭化水素、ハロゲン化アルキル、および、ハロゲン化エーテルからなる群から選択される有機物をさらに含有する、請求項1～9のいずれかに記載の電解液。

[請求項11] 前記有機物は、前記アミド系有機溶媒に対して、1体積%以上70体積%以下の範囲で含有される、請求項10に記載の電解液。

[請求項12] 空気極、リチウム金属を備えた金属負極、および、前記空気極と前記金属負極との間に位置する非水電解液とを備えるリチウム空気電池であって、

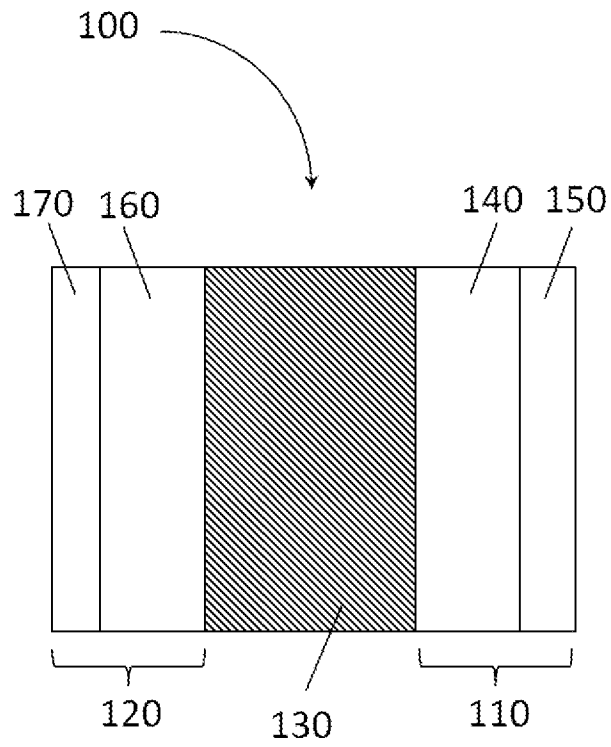
前記非水電解液は、請求項1～11のいずれかに記載の電解液であ

る、リチウム空気電池。

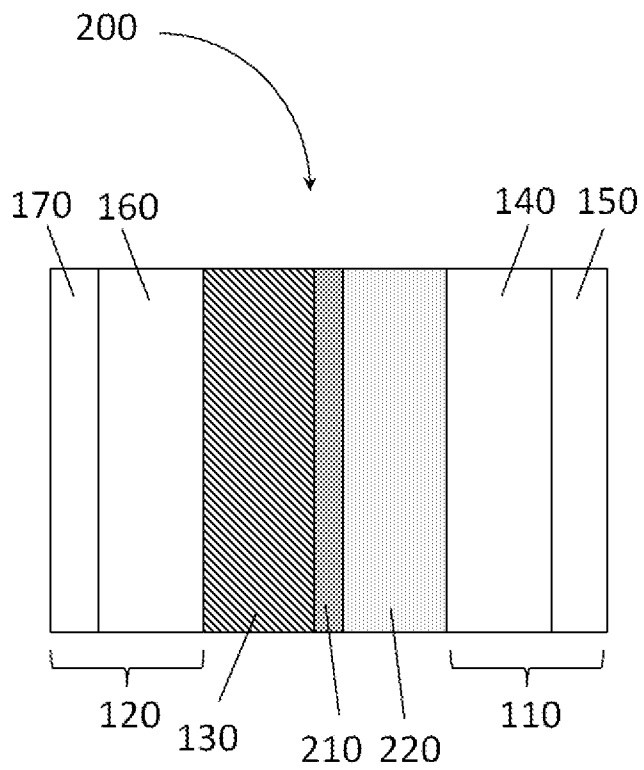
[請求項13]

前記空気極と前記金属負極との間にセパレータを備え、
前記金属負極と前記セパレータとの間に前記非水電解液を備え、
前記空気極と前記セパレータとの間に前記非水電解液または水系電
解液を備える、請求項12に記載のリチウム空気電池。

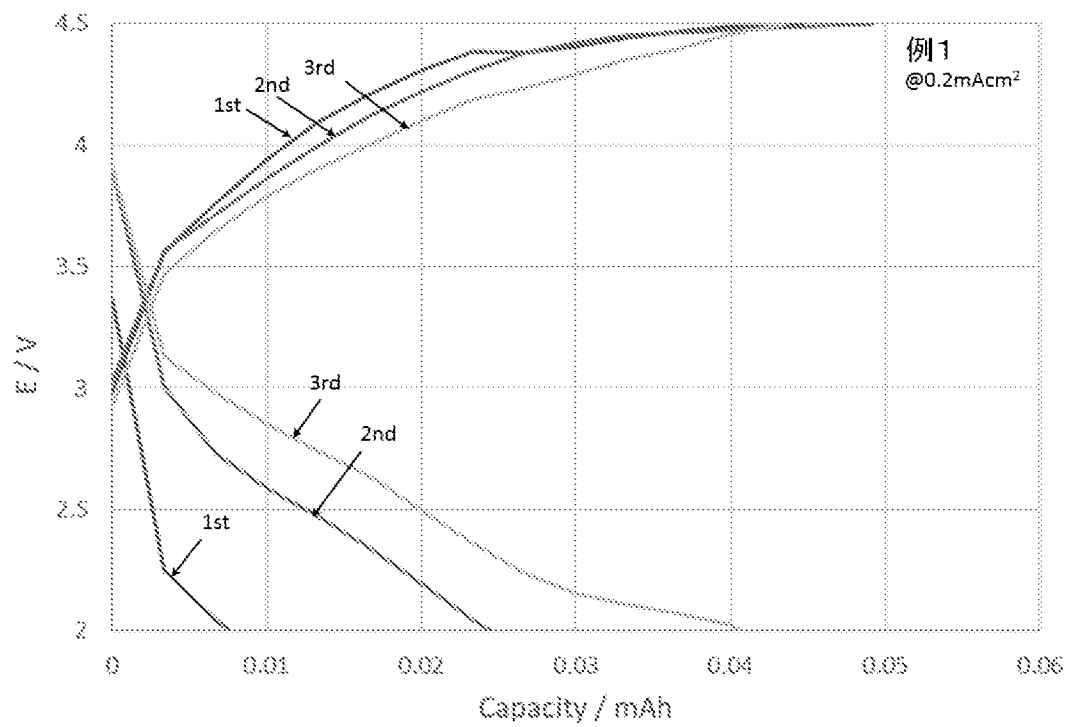
[図1]



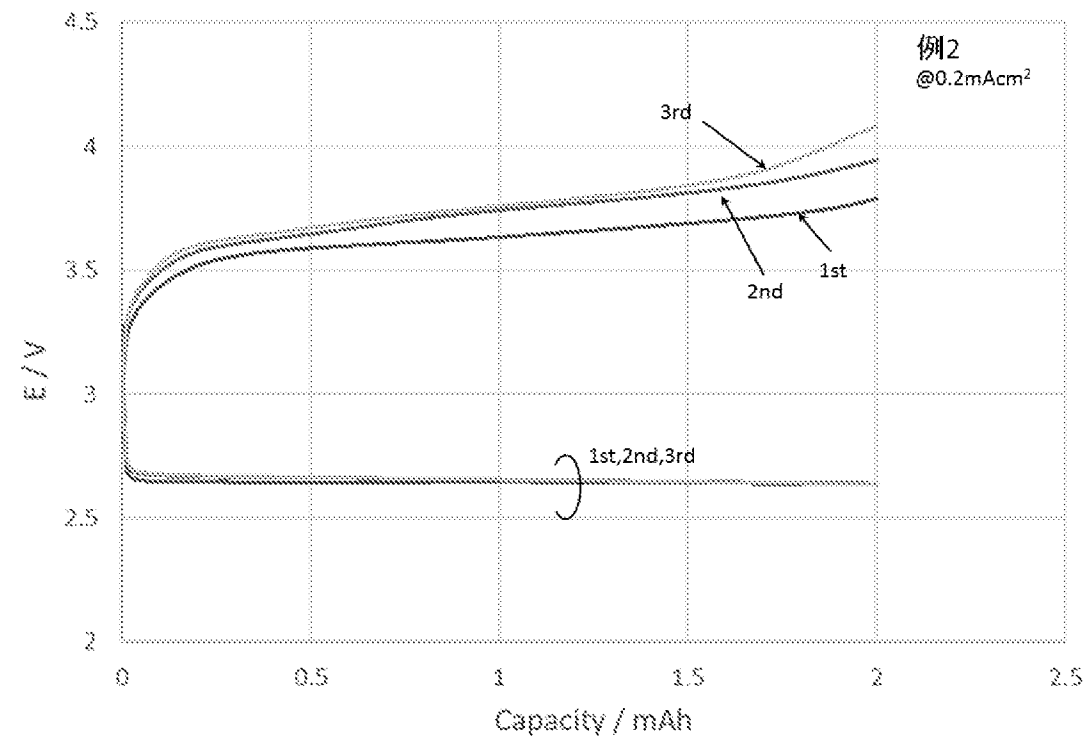
[図2]



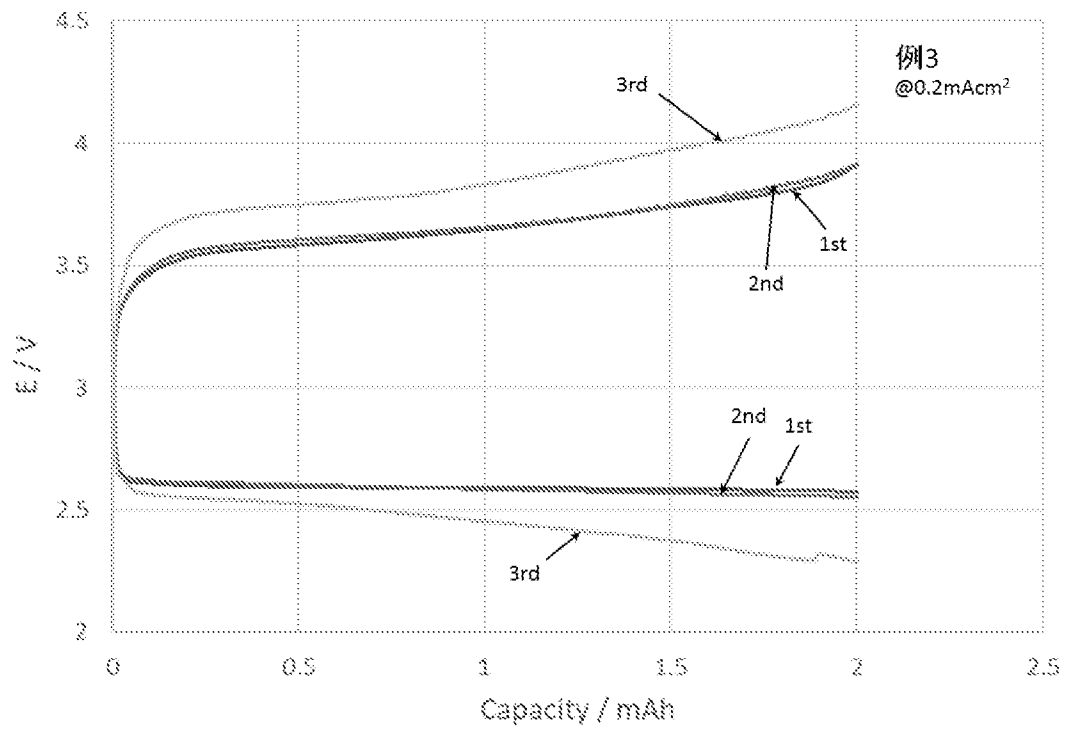
[図3]



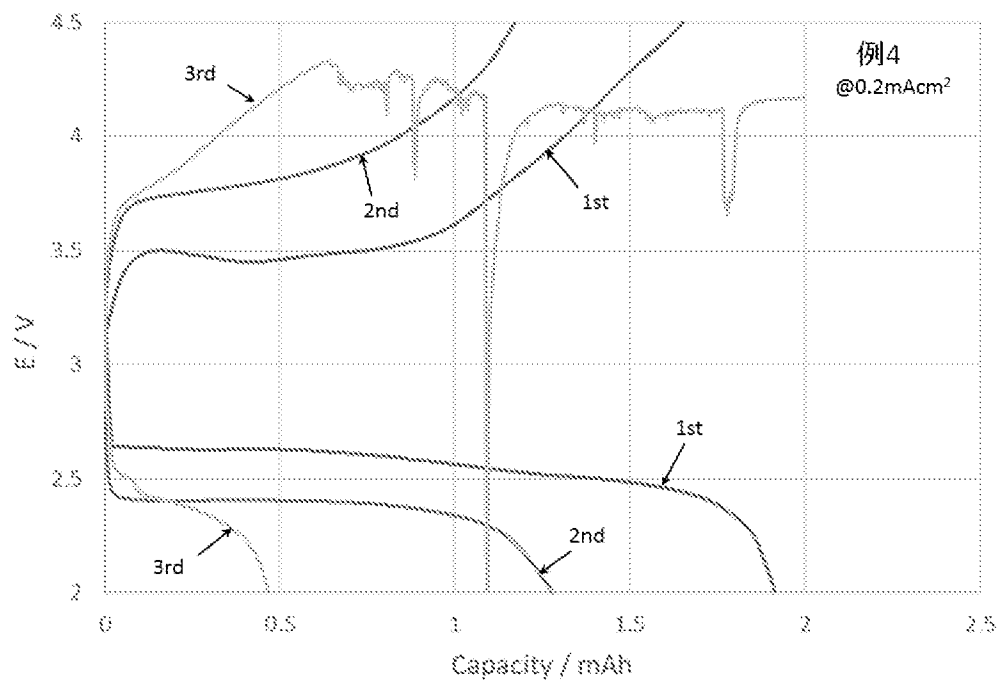
[図4]



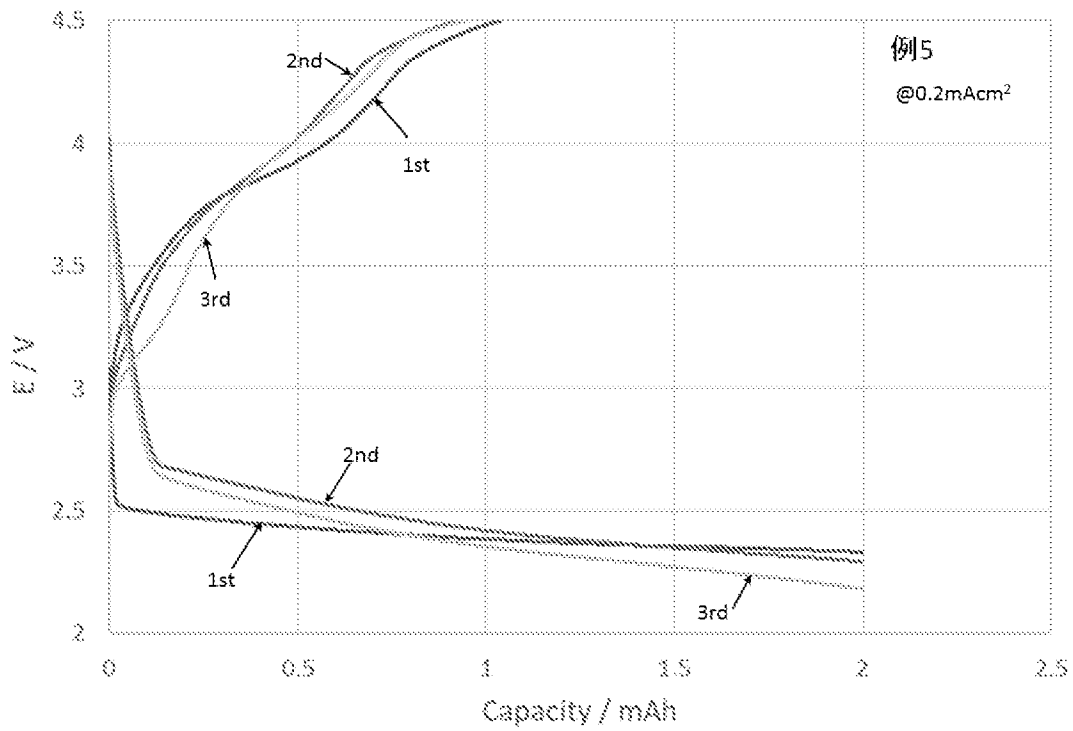
[図5]



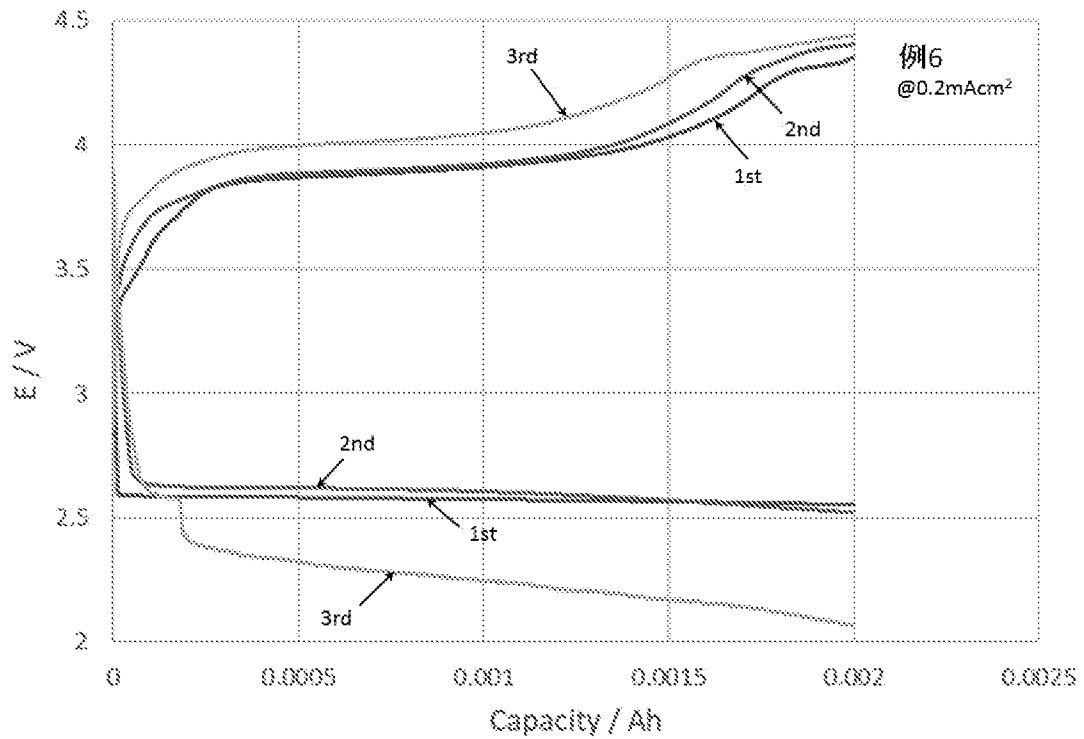
[図6]



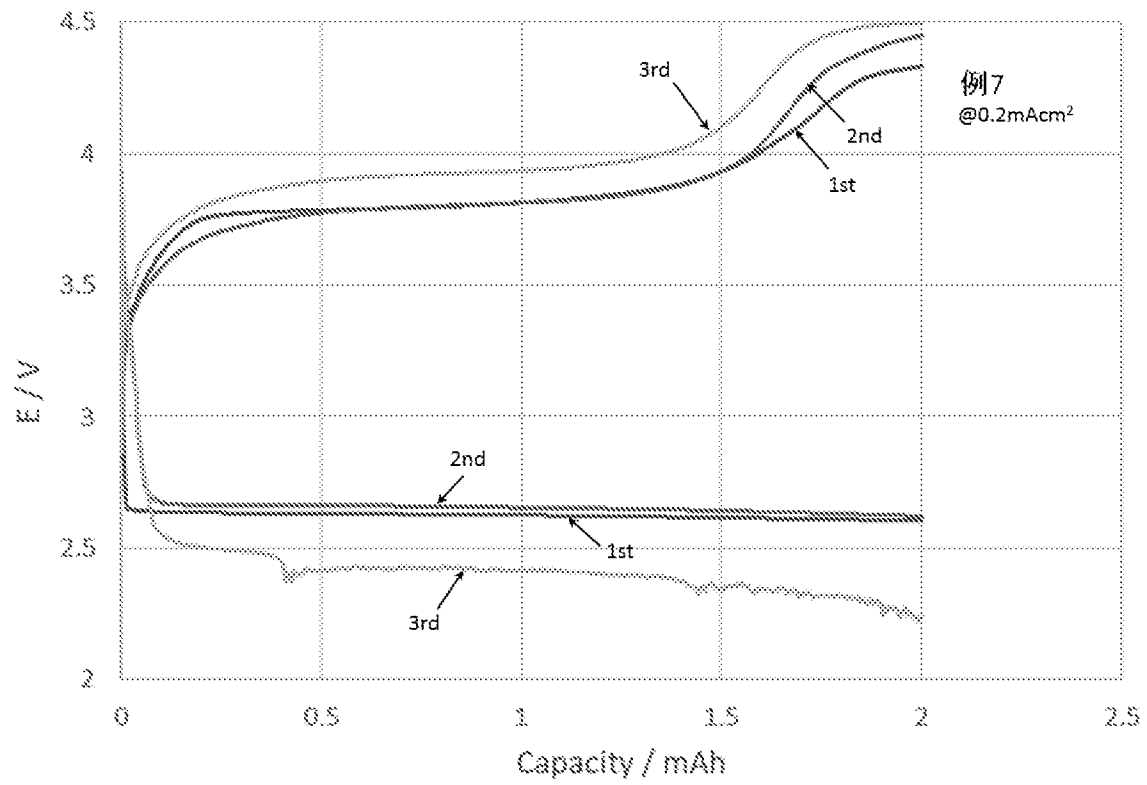
[図7]



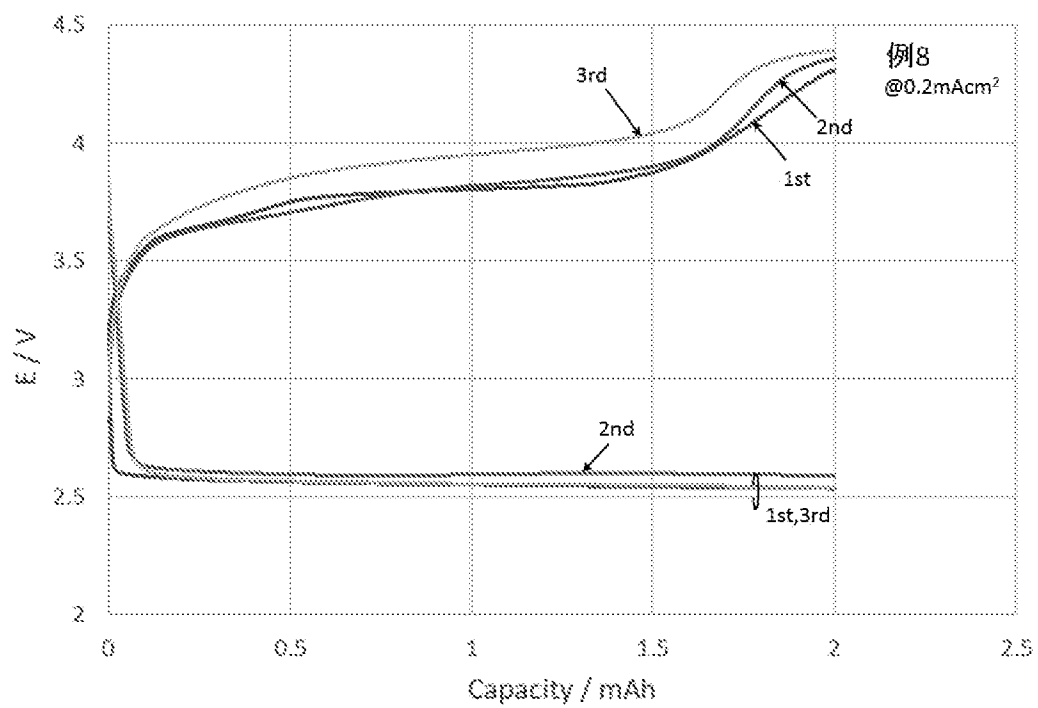
[図8]



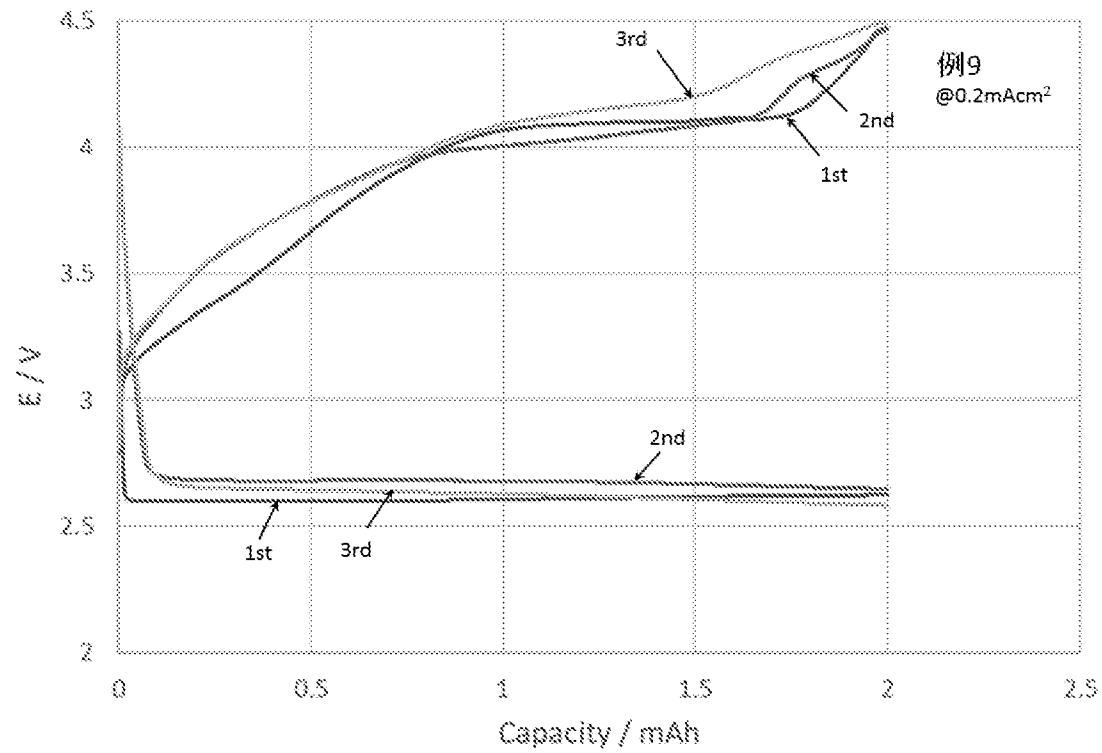
[図9]



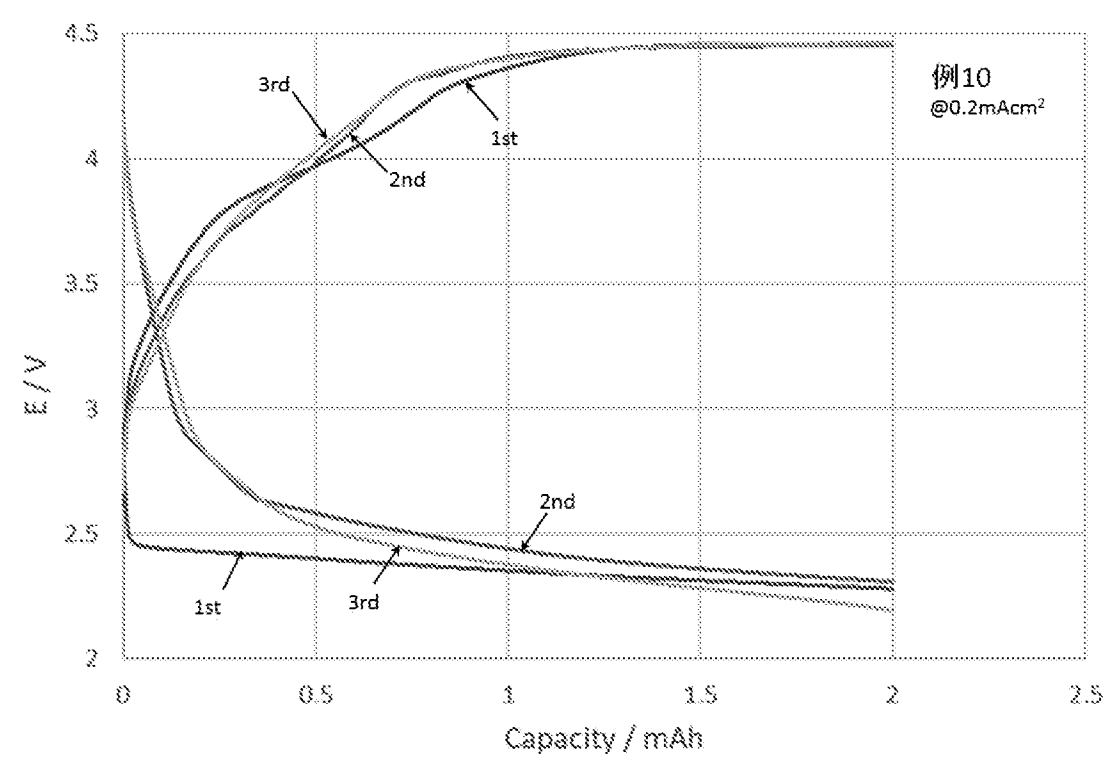
[図10]



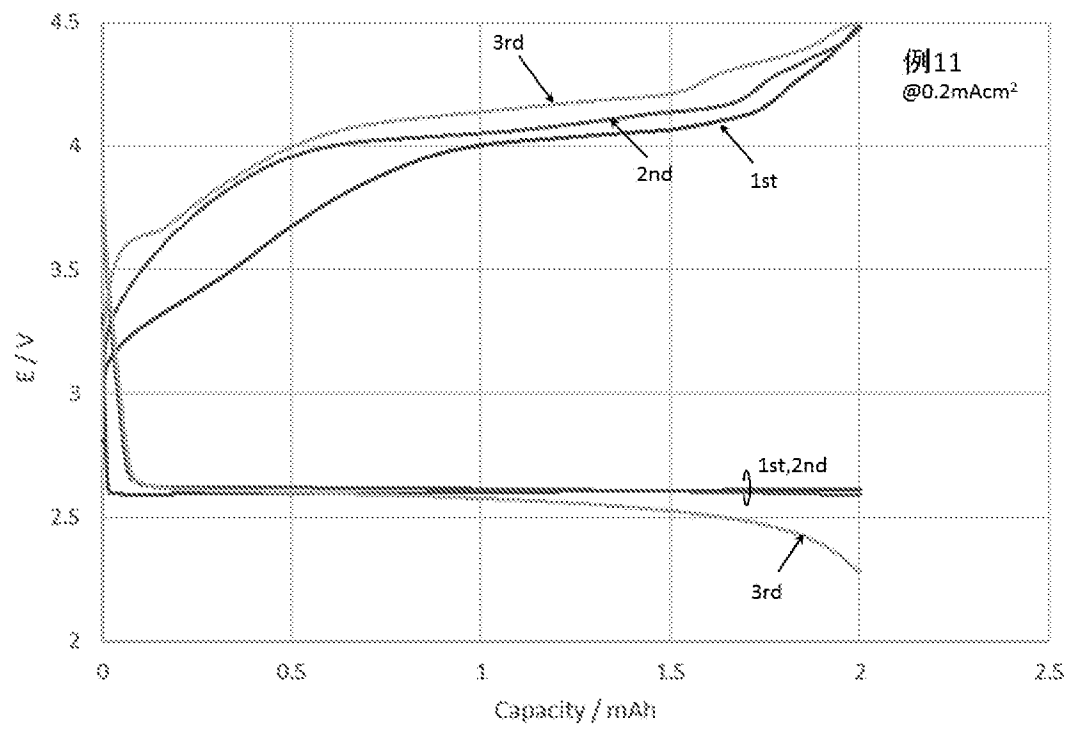
[図11]



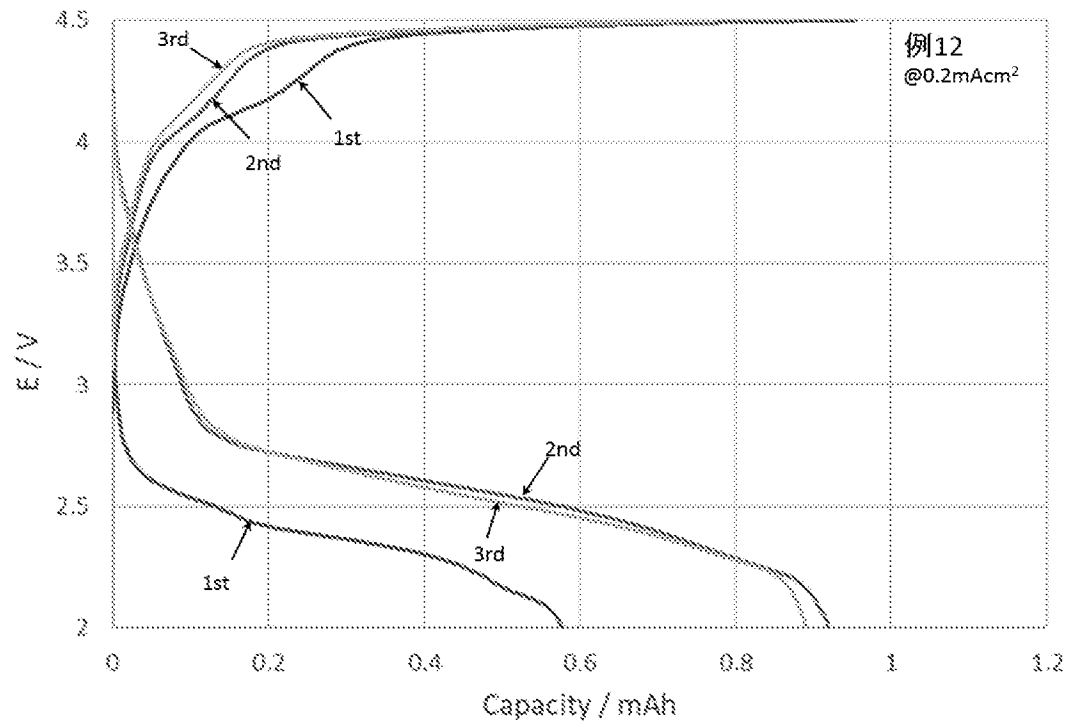
[図12]



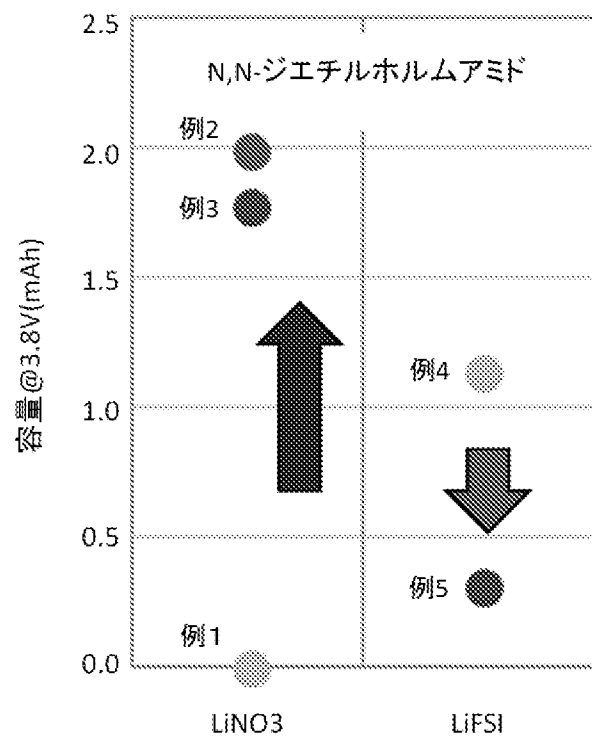
[図13]



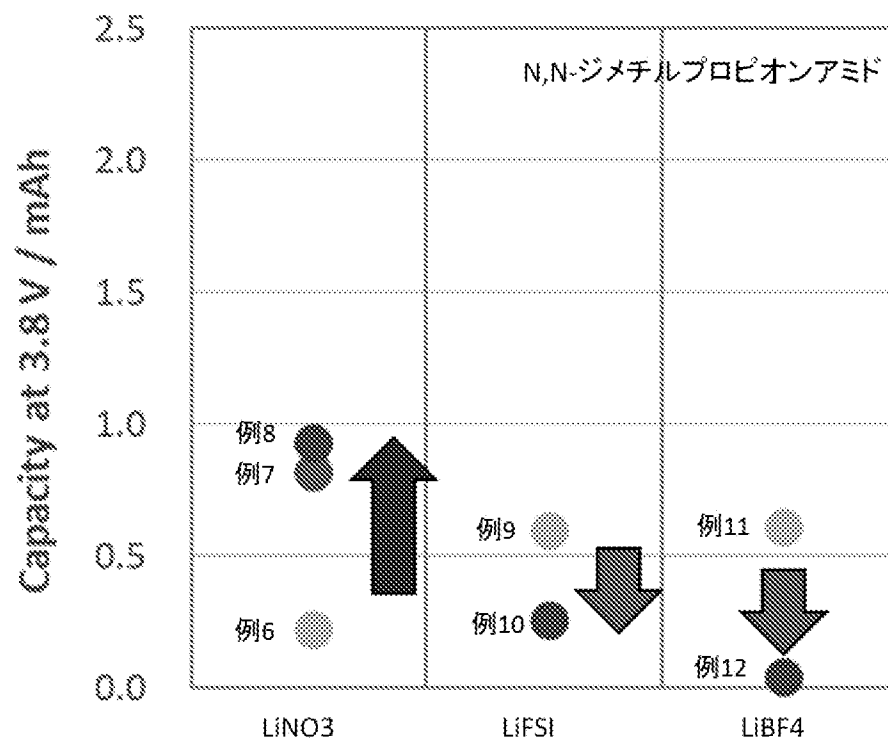
[図14]



[図15]



[図16]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/032164

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. H01M12/08 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. H01M12/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WALKER, Wesley et al., "A Rechargeable Li-02 Battery Using a Lithium Nitrate/ <i>N</i> , <i>N</i> -Dimethylacetamide Electrolyte", J. Am. Chem. Soc., 29 January 2013, vol. 135, pp. 2076-2079	1-13
A	KR 10-2017-0027141 A (KOREA RES INST CHEMICAL TECH) 09 March 2017 paragraphs [0050], [0059] (Family: none)	1-13

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 October 2019 (17.10.2019)

Date of mailing of the international search report

29 October 2019 (29.10.2019)

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/032164

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2018-514900 A (LG CHEM, LTD.) 07 June 2018 paragraph [0097] & US 2018/0069230 A1, paragraph [0159] & WO 2017/065492 A1 & EP 3264503 A1 & KR 10-2017-0043039 A & CN 107408670 A	1-13

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M12/08 (2006.01) i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M12/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WALKER, Wesley et al., A Rechargeable Li-O ₂ Battery Using a Lithium Nitrate/ <i>N,N</i> -Dimethylacetamide Electrolyte, J. Am. Chem. Soc., 2013.01.29, Vol.135, p.2076-2079	1-13
A	KR 10-2017-0027141 A (KOREA RES INST CHEMICAL TECH) 2017.03.09 段落0050、0059 (ファミリーなし)	1-13

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

17.10.2019

国際調査報告の発送日

29.10.2019

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

松村 駿一

4 X

7 8 7 8

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2018-514900 A (エルジー・ケム・リミテッド) 2018.06.07 段落 0 0 9 7 & US 2018/0069230 A1, Paragraph0159 & WO 2017/065492 A1 & EP 3264503 A1 & KR 10-2017-0043039 A & CN 107408670 A	1-13