

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6233335号  
(P6233335)

(45) 発行日 平成29年11月22日(2017.11.22)

(24) 登録日 平成29年11月2日(2017.11.2)

(51) Int.Cl.			F I		
HO 1M	12/08	(2006.01)	HO 1M	12/08	K
HO 1M	10/44	(2006.01)	HO 1M	10/44	P
HO 1M	4/86	(2006.01)	HO 1M	12/08	Z
			HO 1M	4/86	M
			HO 1M	4/86	B

請求項の数 7 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2015-42772 (P2015-42772)	(73) 特許権者	000003609
(22) 出願日	平成27年3月4日(2015.3.4)		株式会社豊田中央研究所
(65) 公開番号	特開2016-162686 (P2016-162686A)		愛知県長久手市横道41番地の1
(43) 公開日	平成28年9月5日(2016.9.5)	(74) 代理人	110000017
審査請求日	平成28年7月1日(2016.7.1)		特許業務法人アイテック国際特許事務所
		(72) 発明者	長谷 陽子
			愛知県長久手市横道41番地の1 株式会
			社豊田中央研究所内
		(72) 発明者	志賀 亨
			愛知県長久手市横道41番地の1 株式会
			社豊田中央研究所内
		審査官	瀧 恭子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解液空気電池及びその使用方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

負極活物質を有する負極と、  
 酸素を正極活物質とする第1正極と、  
 前記第1正極に接触し、電子スピン共鳴分析で測定されたスピン密度が  $10^{19}$  spins / g 以上であるラジカル骨格を含む構造を有する化合物を含む非水電解液と、  
 前記非水電解液に接触し前記化合物を酸化する第2正極と、を備え、  
 前記第1正極は非水電解液空気電池の放電時に接続され、前記第2正極は非水電解液空気電池の充電時に接続され、前記第1正極は放電後には該放電により生成した酸化物を有し、充電時には前記第2正極を用いた充電により酸化した前記化合物によって前記酸化物を分解するものであり、  
 前記非水電解液は、ニトロキシルラジカルを有する骨格、オキシラジカルを有する骨格、窒素ラジカルを有する骨格及び炭素ラジカルを有する骨格のうち1以上の前記ラジカル骨格を含む構造を有する前記化合物を含む、  
 非水電解液空気電池。

【請求項2】

前記非水電解液は、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシルを前記ラジカル骨格として含む構造を有する前記化合物を含む、請求項1に記載の非水電解液空気電池。

【請求項3】

請求項 1 又は 2 に記載の非水電解液空気電池であって、  
前記第 1 正極及び前記第 2 正極と、前記負極との間に固体電解質、を備え、  
前記非水電解液は、前記第 1 正極及び前記第 2 正極と、前記固体電解質との間に介在する、非水電解液空気電池。

【請求項 4】

前記負極と前記固体電解質との間に介在し、前記化合物を含まないイオン伝導媒体を備えた、請求項 3 に記載の非水電解液空気電池。

【請求項 5】

前記負極は、リチウムを吸蔵放出し、  
前記非水電解液は、リチウムイオンを伝導する、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の非水電解液空気電池。

10

【請求項 6】

負極活物質を有する負極と、酸素を正極活物質とする第 1 正極と、前記第 1 正極に接触し電子スピン共鳴分析で測定されたスピン密度が  $10^{19}$  spins / g 以上であるラジカル骨格を含む構造を有する化合物を含む非水電解液と、前記非水電解液に接触し前記化合物を酸化する第 2 正極とを備え、前記非水電解液は、ニトロキシラジカルを有する骨格、オキシラジカルを有する骨格、窒素ラジカルを有する骨格及び炭素ラジカルを有する骨格のうち 1 以上の前記ラジカル骨格を含む構造を有する前記化合物を含む非水電解液空気電池の使用方法であって、

前記負極と前記第 1 正極とに接続して、前記非水電解液空気電池を放電させ、  
前記第 2 正極を用いて前記化合物を酸化させ該酸化した化合物により前記非水電解液空気電池を充電させる、  
非水電解液空気電池の使用方法。

20

【請求項 7】

前記第 2 正極を用いて前記化合物を酸化させたのち、2 時間以上 24 時間以下の範囲で保存し、前記酸化した化合物により前記非水電解液空気電池を充電させる、請求項 6 に記載の非水電解液空気電池の使用方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、非水電解液空気電池及びその使用方法に関する。

30

【背景技術】

【0002】

従来、リチウム空気電池としては、放電生成物を化学反応により酸化分解可能な化合物として安定ラジカル化合物 (TEMPO) を電解液に溶解し、充電反応の促進を図るものが提案されている (例えば、非特許文献 1 参照)。このリチウム空気電池では、放電容量、充電電位、及び充電容量の少なくとも一つが改善されるとしている。

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0003】

【非特許文献 1】ジャーナル・オブ・アメリカン・ケミカル・ソサイエティ (J. Am. Chem. Soc.)、136 巻、15054 - 15064、2014 年

40

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、上述の非特許文献 1 のリチウム空気電池では、充放電特性をより向上できるものとしているが、例えば、負極の金属リチウムによって安定ラジカル化合物 (触媒) の一部が化学的に還元されることがあった。また、放電生成物をカーボン正極上で電気化学的に酸化分解する、すなわち充電する際に同時に生じる副反応によって、正極カーボンの表面が劣化し、触媒が失活することがあった。

50

## 【0005】

本発明は、このような課題に鑑みなされたものであり、充放電サイクル特性をより向上することができる非水電解液空気電池及びその使用方法を提供することを主目的とする。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0006】

上述した目的を達成するために鋭意研究したところ、本発明者らは、放電を行う正極と充電を行う正極とを別の電極にすると、非水電解液空気電池の充放電サイクル特性をより向上することができることを見だし、本発明を完成するに至った。

## 【0007】

即ち、本発明の非水電解液空気電池は、  
 負極活物質を有する負極と、  
 酸素を正極活物質とする第1正極と、  
 前記第1正極に接触し、電子スピン共鳴分析で測定されたスピン密度が $10^{19}$  spins / g 以上であるラジカル骨格を含む構造を有する化合物を含む非水電解液と、  
 前記非水電解液に接触し前記化合物を酸化する第2正極と、  
 を備えたものである。

10

## 【0008】

本発明の非水電解液空気電池の使用方法は、  
 負極活物質を有する負極と、酸素を正極活物質とする第1正極と、前記第1正極に接触し電子スピン共鳴分析で測定されたスピン密度が $10^{19}$  spins / g 以上であるラジカル骨格を含む構造を有する化合物を含む非水電解液と、前記非水電解液に接触し前記化合物を酸化する第2正極とを備えた非水電解液空気電池の使用方法であって、  
 前記負極と前記第1正極とに接続して、前記非水電解液空気電池を放電させ、  
 前記第2正極を用いて前記化合物を酸化させ該酸化した前記化合物により前記非水電解液空気電池を充電させるものである。

20

## 【発明の効果】

## 【0009】

本発明の非水電解液空気電池及びその使用方法は、充放電サイクル特性をより向上することができる。このような効果が得られる理由は、以下のように推測される。例えば、本発明では、非水電解液空気電池の放電反応を行う電極（第1正極）と、非水電解液へ溶解した酸化還元触媒（ラジカル骨格を含む構造を有する化合物；安定ラジカル化合物とも称する）を充電（酸化）する電極（第2正極）とを分離することによって、第1正極上で直接、放電生成物である酸化物（例えば過酸化リチウム）を酸化分解することを回避することができる。その結果、第1正極および安定ラジカル化合物（酸化還元触媒）の劣化を抑制することができるものと推察される。

30

## 【図面の簡単な説明】

## 【0010】

【図1】本発明の非水電解液空気電池20の一例を模式的に示す説明図。

【図2】F型電気化学セル40の一例を模式的に示す説明図。

【図3】実験例1の電圧と電池容量との変化を表すグラフ。

40

【図4】実験例2の充電試験における電圧と電池容量の変化を表すグラフ。

【図5】実験例2の放電試験における電圧と電池容量の変化を表すグラフ。

【図6】実験例3の電圧と電池容量の変化を表すグラフ。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0011】

本発明の非水電解液空気電池は、負極活物質を有する負極と、酸素を正極活物質とする第1正極と、第1正極に接触し電子スピン共鳴分析で測定されたスピン密度が $10^{19}$  spins / g 以上であるラジカル骨格を含む構造を有する化合物（以下安定ラジカル化合物とも称する）を含む非水電解液と、非水電解液に接触し安定ラジカル化合物を酸化する第2正極とを備えている。負極活物質は空気電池に使用されるものであれば特に限定されな

50

いが、説明の便宜のため以下リチウムを吸蔵放出可能な負極活物質を用いた非水電解液空気電池について説明する。即ち非水電解液リチウム空気電池について説明する。

【0012】

本発明の非水電解液空気電池において、負極は、負極活物質を有するものである。負極活物質は、リチウムを吸蔵放出可能なものであることが好ましい。リチウムを吸蔵放出可能な負極としては、例えば金属リチウムやリチウム合金のほか、金属酸化物、金属硫化物、リチウムを吸蔵放出する炭素質物質などが挙げられる。リチウム合金としては、例えばアルミニウムやスズ、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。金属酸化物としては、例えばスズ酸化物、ケイ素酸化物、リチウムチタン酸化物、ニオブ酸化物、タングステン酸化物などが挙げられる。金属硫化物としては、例えばスズ硫化物やチタン硫化物などが挙げられる。リチウムを吸蔵放出する炭素質物質としては、例えば黒鉛、コークス、メソフェーズピッチ系炭素繊維、球状炭素、樹脂焼成炭素などが挙げられる。

10

【0013】

本発明の非水電解液空気電池において、第1正極は、気体からの酸素を正極活物質とするものである。気体としては、空気であってもよいし酸素ガスであってもよい。第1正極は、非水電解液空気電池の放電時に接続される電極である。この第1正極は、導電材を含んでいてもよい。導電材としては、導電性を有する材料であれば特に限定されない。導電材としては、例えばカーボンが挙げられる。このカーボンとしては、ケッチェンブラックやアセチレンブラック、チャンネルブラック、ファーンズブラック、ランプブラック、サーマルブラック等のカーボンブラック類でもよいし、鱗片状黒鉛のような天然黒鉛や人造黒鉛、膨張黒鉛などのグラファイト類でもよいし、木炭や石炭などを原料とする活性炭類でもよいし、合成繊維や石油ピッチ系原料などを炭化した炭素繊維類でもよい。また、導電材は、カーボンペーパーとしてもよいし、金属繊維などの導電性繊維類でもよいし、ニッケル、アルミニウムなどの金属粉末類でもよいし、ポリフェニレン誘導体などの有機導電性材料でもよい。また、これらを単体で用いてもよいし、複数を混合して用いてもよい。また、第1正極は、放電生成物であるリチウム酸化物やリチウム過酸化物を含んでいてもよい。この第1正極は、多孔質であることが好ましい。

20

【0014】

本発明の非水電解液空気電池において、第1正極は、導電材やバインダなどを混合したあと、集電体にプレス成形して形成したものであってもよい。集電体としては、酸素の拡散を速やかに行わせるため、網状やメッシュ状など多孔体であることが好ましく、ステンレス鋼やニッケル、アルミニウムなどの多孔体の金属板であってもよい。なお、この集電体は、酸化を抑制するためにその表面に耐酸化性の金属または合金の被膜を被覆したものでよい。また、 $\text{InSnO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 等の透明導電材又はフッ素ドーブ酸化錫( $\text{SnO}_2:\text{F}$ )、アンチモンドーブ酸化錫( $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ )、錫ドーブ酸化インジウム( $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ )、アルミニウムドーブ酸化亜鉛( $\text{ZnO}:\text{Al}$ )、ガリウムドーブ酸化亜鉛( $\text{ZnO}:\text{Ga}$ )等の不純物がドーブされた材料の単層又は積層を、ガラスや高分子上に形成させたものでよい。その膜厚は、特に限定されるものではないが、3nm以上10 $\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。なお、ガラスや高分子の表面はフラットなものでもよいし、表面に凹凸を有しているものでもよい。

30

40

【0015】

本発明の非水電解液空気電池において、第2正極は、非水電解液空気電池の放電時に接続される電極であり、非水電解液に接触しこれに含まれる安定ラジカル化合物を酸化する。第2正極は、第1正極と非接触状態で非水電解液空気電池の内部に配設されている。この第2正極は、導電性を有するものであれば特に限定されず、上述した第1正極と同じ材質で形成されているものとしてもよいし、第1正極と異なる材質で形成されているものとしてもよい。第2正極は、緻密質としてもよい。非水電解液空気電池は、第1正極が放電後にはこの放電により生成した酸化物を有し、充電時には第2正極を用いた充電により酸化した安定ラジカル化合物によって放電生成物である酸化物を分解するものとしてもよい

50

。また、第2正極は、負極、第2正極及び第1正極の順に配設されていてもよいし、負極、第1正極及び第2正極の順に配設されていてもよい。

【0016】

本発明の非水電解液空気電池において、第1正極及び第2正極と接触する非水電解液としては、例えば支持塩を含む非水電解液を用いることができる。支持塩としては、特に限定されるものではないが、例えば、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_3)$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ などの公知の支持塩を用いることができる。これらの支持塩は、単独で用いてもよいし、複数を組み合わせて用いてもよい。支持塩の濃度としては、 $0.1 \sim 2.0 \text{ M}$ であることが好ましく、 $0.8 \sim 1.2 \text{ M}$ であることがより好ましい。非水電解液としては、非プロトン性の有機溶媒を用いることができる。このような有機溶媒としては、例えば環状カーボネート、鎖状カーボネート、環状エステル、環状エーテル、鎖状エーテル等が挙げられる。環状カーボネートとしては、例えばエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ピニレンカーボネート等がある。鎖状カーボネートとしては、例えばジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート等がある。環状エステルカーボネートとしては、例えばガンマブチロラクトン、ガンマバレロラクトン等がある。環状エーテルとしては、例えばテトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等がある。鎖状エーテルとしては、例えばジメトキシエタン、エチレングリコールジメチルエーテル等がある。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。また、非水系電解液としては、そのほかにアセトニトリル、プロピルニトリル、3-メトキシプロピオニトリルなどのニトリル系溶媒や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)イミドや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)イミド、N,N-ジメチル-N-メチル-N-(2-メトキシエチル)アンモニウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)イミドなどのイオン液体、ゲル電解質、固体電解質などを用いてもよい。

【0017】

本発明の非水電解液空気電池において、非水電解液は、安定なラジカル骨格を含む構造を有する化合物を含んでいる。ここで、安定なラジカル骨格とは、ラジカルとして存在している時間の長いものをいい、例えば電子スピン共鳴分析で測定されたスピン密度が $10^{19} \text{ spins/g}$ 以上、好ましくは $10^{21} \text{ spins/g}$ 以上としてもよい。こうした安定なラジカル骨格としては、例えば、ニトロキシルラジカルを有する骨格、オキシラジカルを有する骨格、窒素ラジカルを有する骨格、及び炭素ラジカルを有する骨格及びホウ素ラジカルを有する骨格からなる群より選ばれたものが好ましい。具体的には、上述した、式(1)~(9)に示すようなニトロキシルラジカルを有する骨格、式(10)に示すようなフェノキシラジカル(オキシラジカル)を有する骨格、式(11)~(13)に示すようなヒドラジルラジカル(窒素ラジカル)を有する骨格、式(14)、(15)に示すような炭素ラジカルを有する骨格などが挙げられる。このうち、特にニトロキシルラジカルを有する骨格が好ましく、例えば、2,2,6,6-テトラアルキルピペリジン-1-オキシル(式(1)参照)、2,2,5,5-テトラアルキル-1-オキシルピロリニル骨格(式(2)参照)、2,2,5,5-テトラアルキル-1-オキシルピロリジニル骨格(式(3)参照)及びtert-ブチルフェニルニトロキシド骨格(式(4)参照)からなる群より選ばれたものが好ましい。なかでも、2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル骨格(式(1)参照)であることがより好ましい。また、安定ラジカル化合物は、上述の非水電解液に可溶ならば、ポリマーであってもよいし単分子化合物であってもよい。単分子化合物の場合には、非水電解液の中で溶解することにより均一に分散するため好ましい。

【0018】

本発明の非水電解液空気電池において、非水電解液中の安定ラジカル化合物は、電解液に溶解できるものであればよい。例えば、安定なラジカル骨格と、水素、芳香環、アミノ基、アルキル基、アルコキシ基、フルオロアルキル基、フルオロアルコキシ基から選ばれ

10

20

30

40

50

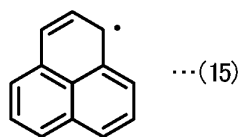
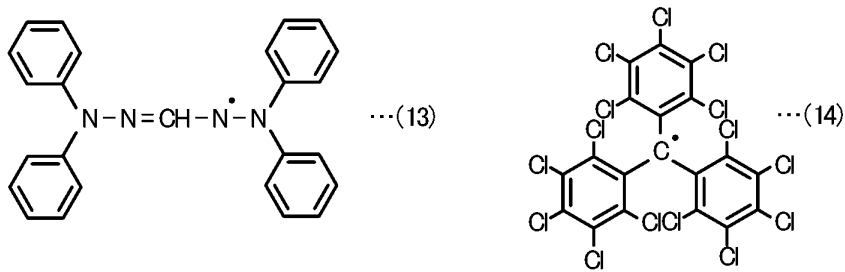
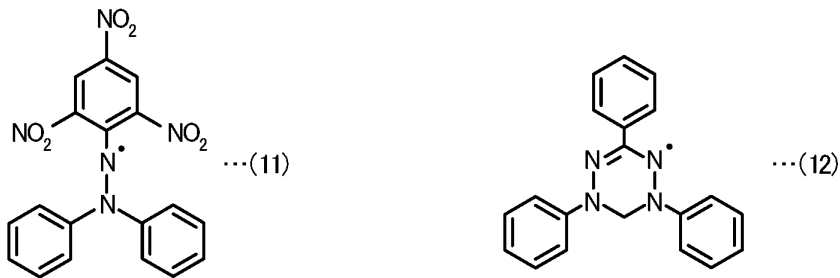
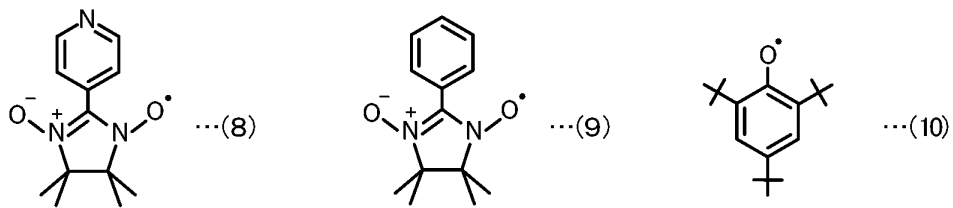
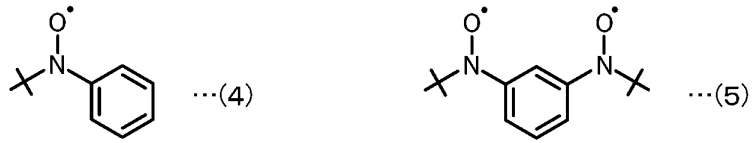
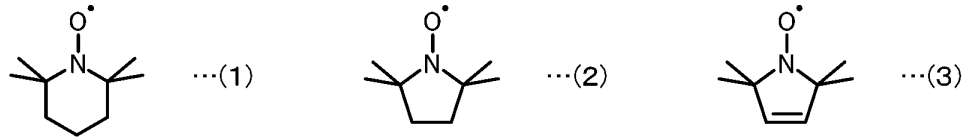
た1種以上とが結合したものであってもよい。なかでも、安定なラジカル骨格と、水素、芳香環、アミノ基、アルコキシ基から選ばれた1種以上とが結合したものであることが好ましい。水素と結合しているものとしては例えば2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル(化合物A)が挙げられ、入手の容易性等の観点から好ましい。また、芳香環と結合しているものとしては、例えばN-(3, 3, 5, 5-テトラメチル-4-オキシルピペリジル)ピレン-1-カルボキサミド(化合物B)が挙げられ、ラジカルがより安定である点で好ましい。また、アミノ基と結合している例としては、例えば4-アミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル(化合物C)が挙げられ、より充電電位が低くなる点で好ましい。また、アルコキシ基と結合している例としては、4-メトキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル(化合物D)が挙げられる。芳香環は単環式であっても多環式であってもよい。多環式芳香環としては、例えばナフタレン、フェナレン、トリフェニレン、アントラセン、ペリレン、フェナントレン及びピレンからなる群より選ばれたものが好ましく、特にピレンが好ましい。また、水素、芳香環、アミノ基、アルキル基、アルコキシ基、フルオロアルキル基、フルオロアルコキシ基などの原子団は、アミド結合、エステル結合、ウレア結合、ウレタン結合、カルバミド結合、エーテル結合及びスルフィド結合からなる群より選ばれたものをスペーサとしこのスペーサを介してラジカル骨格に連結していてもよい。上述の原子団は、このようなスペーサを介さずに直接ラジカル骨格に連結していてもよいが、このようなスペーサを介してラジカル骨格に連結していたほうが合成が容易なため好ましい。また、原子団とスペーサとの間にアルキル鎖が存在していてもよいし、ラジカル骨格とスペーサとの間にアルキル鎖が存在していてもよい。原子団は、一つのラジカル骨格に対して一つだけ連結していてもよいが、複数連結していてもよい。その場合、複数の原子団はすべて同種であってもよいしすべて異種であってもよいし一部は同種で他は異種であってもよい。あるいは、一つの原子団が複数のラジカル骨格に連結していてもよい。その場合、複数のラジカル骨格はすべて同種であってもよいしすべて異種であってもよいし一部は同種で他は異種であってもよい。ラジカル骨格は、骨格内に一つのラジカルを有していてもよいし、複数のラジカルを有していてもよい。

【0019】

10

20

## 【化 1】



## 【 0 0 2 0 】

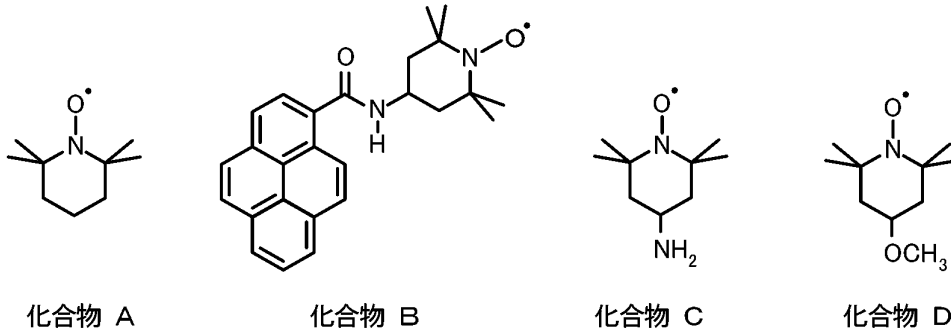
10

20

30

40

## 【化2】



10

## 【0021】

本発明の非水電解液空気電池において、非水電解液は、安定ラジカル化合物が単分子化合物である場合、安定ラジカル化合物を0.01mmol以上0.25mmol以下の範囲で含むことが好ましく、0.018mmol以上0.25mmol以下の範囲で含むことがより好ましい。0.01mmol以上であれば充電電位を低下させる効果が得られるし、0.25mmol以下であれば電解液に含まれる他の成分（支持塩など）への影響などを抑制することができ、また、コストを抑制することができる点でも好ましい。なお、濃度としては、例えば電解液が5mL程度である場合には0.002mol/L以上0.05mol/L以下の範囲で含むことが好ましく、0.0036mol/L以上0.05mol/L以下の範囲で含むことがより好ましい。一方、電解液量が5mLよりも少ないような場合には、安定ラジカル化合物の絶対量の確保（0.01mmol以上0.25mmol以下）を優先することが好ましい。安定ラジカル化合物がポリマー化合物である場合、安定ラジカル化合物を非水電解液の総質量に対して0.001～10質量%を占めていることが好ましい。0.001質量%以上であれば充電電位を低下させる効果が十分に得られるし、10質量%以下であれば非水電解液に含まれる他の成分（支持塩など）への影響などを抑えることができる。

20

## 【0022】

本発明の非水電解液空気電池は、負極と第1正極との間にセパレータを備えていてもよい。セパレータとしては、非水電解液空気電池の使用に耐え得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。

30

## 【0023】

本発明の非水電解液空気電池は、第1正極及び第2正極と、負極との間に固体電解質を備えるものとしてもよい。こうすれば、正極側と負極側とを分離することができ、非水電解液空気電池の充放電サイクル特性をより向上する上では好ましい。この固体電解質は、キャリアであるイオンを伝導するものであれば特に限定されない。例えば、リチウムイオンがキャリアである場合は、固体電解質は、例えば、ガラスセラミックスLICGC（（株）オハラ）などが挙げられる。その他に、特開2009-122991号公報に紹介されている固体電解質、例えば、ガーネット型酸化物 $Li_{5+x}La_3(Zr_x, Nb_{2-x})O_{12}$ （Xは1.4 X<2）、ガーネット型酸化物 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ 、ガーネット型酸化物 $Li_7ALa_3Nb_2O_{12}$ （A=Ca, Sr, Ba）、ガラスセラミックス $Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO_4)_3$ （LAGP）なども用いることができる。

40

## 【0024】

固体電解質を備えた本発明の非水電解液空気電池において、安定ラジカル化合物を含む非水電解液は、第1正極及び第2正極と、固体電解質との間に介在するものとする。また、負極と固体電解質との間には、安定ラジカル化合物を含まないイオン伝導媒体が介在するものとしてもよい。こうすれば、安定ラジカル化合物と負極とが接触するのを防止できるため、安定ラジカル化合物の劣化などをより抑制することができる。このイオン伝導媒

50

体は、キャリアであるイオンを伝導するものであれば、上述した非水電解液で挙げられたいずれかを用いることができる。また、このイオン伝導媒体は、安定ラジカル化合物を含む非水電解液と同じものとしてもよいし、異なるものとしてもよい。また、負極がリチウム金属である場合などにおいて、固体電解質が負極に対して安定であれば、負極と固体電解質とを直接接合させてもよい。

**【 0 0 2 5 】**

本発明の非水電解液空気電池の形状は、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。

**【 0 0 2 6 】**

図 1 は、本発明の非水電解液空気電池 2 0 の一例を模式的に示す説明図である。この非水電解液空気電池 2 0 は、負極活物質を有する負極 2 1 と、酸素を正極活物質とする第 1 正極 2 2 と、負極 2 1 と第 1 正極 2 2 との間に配設されたセパレータ 2 3 とを備えている。負極 2 1 とセパレータ 2 3 との間には、リチウムイオンを伝導するイオン伝導媒体 2 4 があり、第 1 正極 2 2 とセパレータ 2 3 との間には、リチウムイオンを伝導する固体電解質層 2 5 が配設されている。第 1 正極 2 2 の上方（固体電解質層 2 5 が存在する面の反対面側）には、第 2 正極 2 7 が第 1 正極 2 2 と非接触状態で配設されている。第 1 正極 2 2 と第 2 正極 2 7 との間には、リチウムイオンを伝導する非水電解液 2 6 がある。負極 2 1 には端子 A が接続され、第 1 正極 2 2 には端子 C 1 が接続され、第 2 正極 2 7 には端子 C 2 が接続されている。非水電解液空気電池 2 0 は、ケーシング 2 8 と、押さえ部材 3 1 と、ガス溜め 3 2 とを備える、ケーシング 2 8 は、負極 2 1 や第 1 正極 2 2、第 2 正極 2 7 を収容する絶縁体の収容容器である。押さえ部材 3 1 は、第 1 正極 2 2 を押さえる部材であり、内部を酸素が流通可能になっている。ガス溜め 3 2 は、その内部に酸素を含むガス（例えば乾燥空気）を収容しており、押さえ部材 3 1 を介して第 1 正極 2 2 に酸素を供給する。第 1 正極 2 2 は、非水電解液空気電池 2 0 の放電時に外部負荷が端子 C 1 に接続される電極であり、放電後にはこの放電により生成した酸化物を有する。第 2 正極 2 7 は、非水電解液空気電池 2 0 の充電時に充電装置が端子 C 2 に接続される電極であり、非水電解液 2 6 に接触しこれに含まれる安定ラジカル化合物を酸化する。非水電解液 2 6 は、第 1 正極 2 2 及び第 2 正極 2 7 に接触し、安定ラジカル化合物を含む。イオン伝導媒体 2 4 は、上記安定ラジカル化合物を含まない非水電解液であり、リチウムイオンを伝導する。

**【 0 0 2 7 】**

本発明の非水電解液空気電池の使用方法は、負極活物質を有する負極と、酸素を正極活物質とする第 1 正極と、第 1 正極に接触し安定ラジカル化合物を含む非水電解液と、非水電解液に接触し安定ラジカル化合物を酸化する第 2 正極とを備えた非水電解液空気電池を用いる。この使用方法は、負極と第 1 正極とに接続して非水電解液空気電池を放電させ、第 2 正極を用いて安定ラジカル化合物を酸化させこの酸化した化合物により非水電解液空気電池を充電させるものである。この使用方法において、第 2 正極を用いて安定ラジカル化合物を酸化させたのち、2 時間以上 2 4 時間以下の範囲で保存し、この酸化した安定ラジカル化合物により非水電解液空気電池を充電させることが好ましい。このように保存することにより、放電生成物である酸化物を安定ラジカル化合物によってより十分に分解することができる。この保存時間は、2 0 時間以下であることが好ましく、1 2 時間以下であることがより好ましい。また、非水電解液空気電池を保存する温度は、例えば、- 1 0 以上 4 0 以下の範囲であることが好ましく、1 5 以上 3 5 以下の範囲がより好ましく、常温（2 0 ~ 2 5 ）であることが更に好ましい。

**【 0 0 2 8 】**

以上詳述した本発明の非水電解液空気電池及びその使用方法では、充放電サイクル特性をより向上することができる。このような効果が得られる理由は、以下のように推測される。例えば、本発明では、非水電解液空気電池の放電反応を行う電極（第 1 正極）と、非水電解液へ溶解した酸化還元触媒（ラジカル骨格を含む構造を有する化合物；安定ラジカル化合物とも称する）を充電（酸化）する電極（第 2 正極）とを分離することによって、

10

20

30

40

50

第1正極上で直接、放電生成物である酸化物（例えば過酸化リチウム）を酸化分解することを回避することができる。その結果、第1正極および安定ラジカル化合物（酸化還元触媒）の劣化を抑制することができるかと推察される。

【0029】

なお、本発明は上述した実施形態に何ら限定されることはなく、本発明の技術的範囲に属する限り種々の態様で実施し得ることはいうまでもない。

【0030】

例えば、上述した実施形態においては負極活物質にリチウムを吸蔵放出可能なものを用いたリチウム空気電池について説明したが、負極活物質は空気電池に使用されるものであれば特に限定されない。

【実施例】

【0031】

以下には、本発明の非水電解液空気電池を具体的に作製した例を実験例として示す。なお、実験例2が本発明の実施例に該当し、実験例3が比較例に該当し、実験例1が参考例に該当する。

【0032】

[実験例1]

カーボンペーパー（東レ製、TGP-H-060）を20mgとなるように切り取り、非水電解液リチウム空気電池の正極とした。負極には、直径10mm、厚さ0.5mmの金属リチウム（田中貴金属製）を用いた。これらを用いて図2に示した電気化学評価セル40を作製した。まず、SUS製のケーシング48に負極41を設置し、正極42との間にはリチウム伝導性固体電解質45（OHARA製）を設置した。負極41と固体電解質45との間には、非水電解液44（電解液A）を5mL注入した。電解液Aには、1Mのリチウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドを支持塩として含む、エチレンカーボネート30質量部とジエチルカーボネート70質量部とからなる溶液（関東化学製）を用いた。次に、N,N-ジメチル-N-メチル-N-(2-メトキシエチル)アンモニウムビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミド（DEME-TFSI）25mLに支持塩としてリチウムビス（トリフルオロメチルスルホニル）イミド3.26gを溶解させ、0.32mol/kgの非水電解液を調製した（電解液B）。この非水電解液3.00mL中に酸化還元触媒として、4-メトキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシルフリーラジカル（MeO-TEMPO；化合物D）を55.88mg溶解させ、0.1Mの触媒濃度となる非水電解液46（電解液C）を調製した。固体電解質45と正極42の間に電解液Cを1mL注入した。正極42上から空気が流通可能な押さえ部材51で押し付けることにより、セルを固定した。押さえ部材51の上部にはガス溜め52を接続した。このようにして実験例1のリチウム空気電池を得た。なお、図示しないが、ケーシング48は正極42と接触する上部と負極41と接触する下部とに分離可能であり、上部と下部との間に絶縁樹脂が介在している。これより、正極42と負極41とは電氣的に絶縁されている。

【0033】

このようにして得られた電気化学評価セルを、アスカ電子製の充放電装置（型名5V/100mA）にセットし、正極と負極との間で0.003mAの電流を流して放電電位が2.0V以下となるまで放電した。続けて、正極と負極との間で0.003mAの電流を流して開放端電圧が4.0Vになるまで充電した。この放電および充電試験は、25で行った。

【0034】

[実験例2]

図2に示した電気化学評価セル40を用いて充電を行い、電解液Cに含まれる安定ラジカル化合物（酸化還元触媒）をすべて酸化した。この溶液を電解液Bで希釈し、0.01Mの濃度とした（電解液D）。別途、実験例1と同様に電気化学評価セルを作製し、実験例1と同様に放電を行ったあと、セル内の電解液Cを電解液Dの0.2mLと交換した。

10

20

30

40

50

その後 25 で 2 ~ 20 時間保存したあと、再び実験例 1 と同様に放電を行った。以上の放電、非水電解液の交換、電池セルの保存のサイクルを繰返し実施したものを実験例 2 とした。実験例 2 は、放電生成物を生成する放電時の正極（第 1 正極）と、酸化還元触媒を酸化する充電時の正極（第 2 正極）とを別にするため、図 1 に示した電池セルの第 1 正極及び第 2 正極の機能を再現することができる。

【 0 0 3 5 】

[ 実験例 3 ]

固体電解質と正極 3 との間に電解液 B を 1 mL 注入した以外は、実験例 1 と同様にして充放電試験を実施した。実験例 3 は、非水電解液 46 に安定ラジカル化合物（酸化還元触媒）を含まないものである。

【 0 0 3 6 】

図 3、図 5、および図 6 は、実験例 1 ~ 3 の放電および充電試験における電圧と電池容量の変化を表すグラフである。また、図 4 は実験例 2 において電解液 C を用いて充電した際の電圧と電池容量の変化を表すグラフである。表 1 に、実験例 1 ~ 3 の構成、充電処理の内容及び 3 サイクル目の放電容量（mAh）をまとめた。この結果より、非水電解液中に酸化還元触媒である安定ラジカル化合物を含んだりリチウム空気電池（実験例 1、2）では、非水電解液中に酸化還元触媒を含まない実験例 3 に比べ、充電反応においてより低い平均電圧と、より高い充電容量を示した。また、実験例 2 では、別の正極（電気化学評価セル）を用いて充電処理を行うことにより酸化された安定ラジカル化合物を含む非水電解液に入れ替え、正極に堆積した放電生成物（リチウム酸化物）が、この酸化された安定ラジカル化合物によって分解される。この実験例 2 では、正極 42 にある放電生成物が安定ラジカル化合物（酸化還元触媒）により分解されるため、例えば充電処理のように放電生成物が電気化学的に分解されないため、酸化還元触媒の失活が抑制され、実験例 1 よりもさらに高い放電容量を示した。また、実験例 2 では、充放電サイクル数が 10 回を超えても電池容量の低下が抑制されており、より優れた充放電サイクル特性を示すことが明らかとなった。このように、放電時に用いる正極と、充電時に用いる正極とを別の電極とすることにより、非水電解液リチウム空気電池の充放電サイクル特性をより向上することができることがわかった。また、本実施例では、第 1 正極と第 2 正極とを別のセルとしたが、図 1 に示すように、同一セルにおいて第 1 正極と第 2 正極とを有するセルとしても、上記実施例と同様の効果を奏するものと推察された。

【 0 0 3 7 】

【表 1】

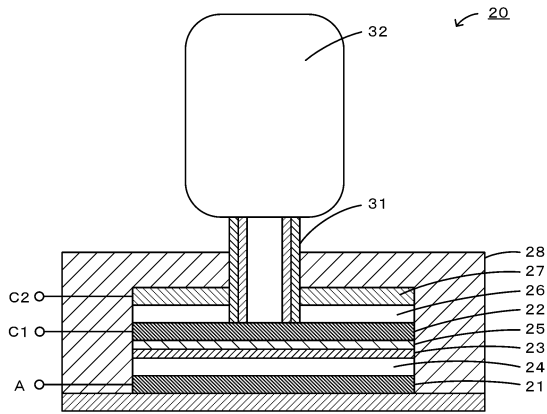
	非水電解液中の 安定ラジカル化合物	充電処理	3 サイクル目の 放電容量 (mAh)
実験例 1	MeO-TEMPO	通常充電	1.98
実験例 2	MeO-TEMPO	別セルで充電	2.26
実験例 3	なし	通常充電	0.40

【符号の説明】

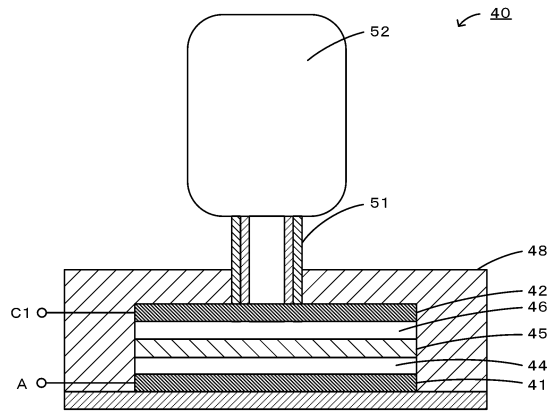
【 0 0 3 8 】

20 非水電解液空気電池、21 負極、22 第 1 正極、23 セパレータ、24 イオン伝導媒体、25 固体電解質層、26 非水電解液、27 第 2 正極、28 ケーシング、31 押さえ部材、32 ガス溜め、40 電気化学評価セル、41 負極、42 正極、44 非水電解液、45 固体電解質層、46 非水電解液、48 ケーシング、51 押さえ部材、52 ガス溜め。

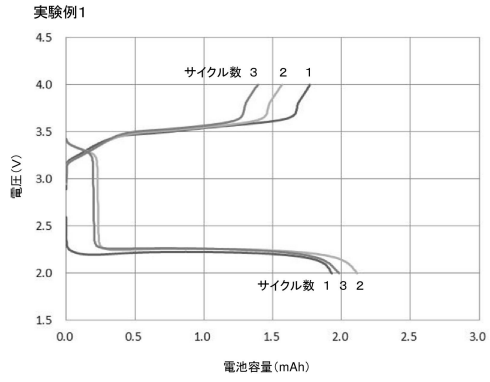
【図1】



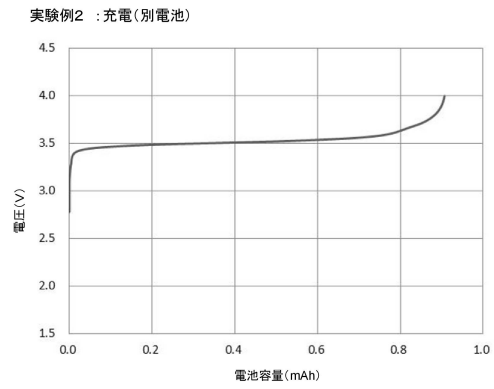
【図2】



【図3】

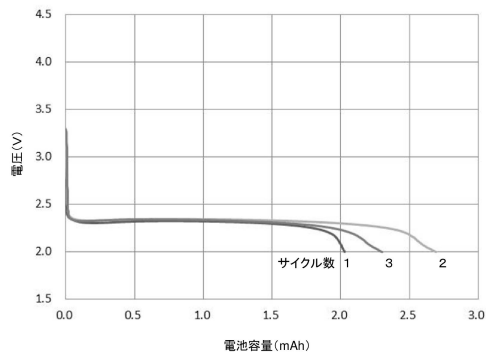


【図4】



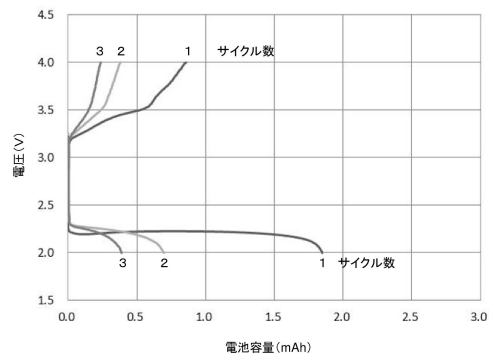
【図5】

実験例2 : 放電



【図6】

実験例3



---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2010-165615(JP,A)  
米国特許出願公開第2015/0303539(US,A1)  
Benjamin J. Bergner, et al., TEMPO:A Mobile Catalyst for Rechargeable Li-O<sub>2</sub> Batteries  
, JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 米国, American Chemical Society, 2014  
年 9月25日, vol 136, 15054-15064

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/86、10/05 - 10/39、  
10/44、12/00 - 16/00