(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7月9日(09.07.2020)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2020/141578 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 12/08 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2019/042089

(22) 国際出願日： 2019年10月28日(28.10.2019)

(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 2019-000026 2019年1月4日(04.01.2019) 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).

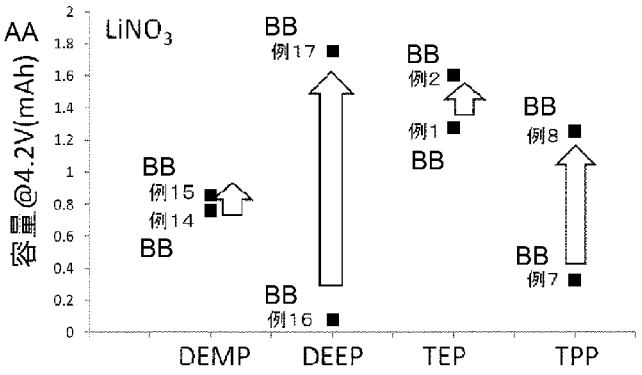
(74) 代理人: 相田 悟(**AIDA Satoru**); 〒1040031 東京都中央区京橋１－１４－４ 京橋ＴＳビル７階 京橋知財事務所 Tokyo (JP).

(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.

(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,

(54) **Title:** ELECTROLYTE SOLUTION FOR LITHIUM-AIR BATTERY, 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



AA Capacitance
BB Example

(57) **Abstract:** [Problem] To provide an electrolyte solution that improves the energy efficiency of a lithium-air battery, and a lithium-air battery that uses the same. [Solution] The electrolyte solution, for a lithium-air battery, according to the present invention contains an organic solvent constituted by a phosphate ester represented by chemical formula (1) and/or a phosphonate ester represented by chemical formula (2), and lithium nitrate, the concentration of the lithium nitrate in the organic solvent satisfying a range of 2 mol/L to 5.5 mol/L. The concentration of lithium nitrate in the organic solvent preferably satisfies a range of 3 mol/L to 5.5 mol/L.

WO 2020/141578 A1

[続葉有]

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、化学式（１）で表されるリン酸エステル、および／または、化学式（２）で表されるホスホン酸エステルである有機溶媒と、硝酸リチウムとを含有し、有機溶媒中の前記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。有機溶媒中の硝酸リチウムの濃度は好ましくは３ｍｏｌ／Ｌ以上５．５ｍｏｌ／Ｌ以下の範囲を満たす。

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、電解液層が、リン酸エステル類等の低耐還元性溶媒を含有する空気一次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は、酸素を活物質とする空気極と、金属イオンを放出可能な負極活物質を含む負極と、空気極及び負極に挟まれた電解液層とを具備し、電解液層が、金属イオンと酸素との反応性よりも、酸素との反応性が高い低耐還元性溶媒を含み、電解液層に含まれる全溶媒量を１００体積％とした時に、低耐還元性溶媒の含有割合が４０体積％以上であることを特徴とする空気一次電池を開示する。さらに、引用文献１は、低耐還元性溶媒としてリン酸エステル類を用いることを開示しており、またリチウム空気電池とする場合の支持電解質塩として、ＬｉＮＯ$_3$の使用可能性に言及している。しかし

ながら、特許文献１の実施例５や実施例７によれば、リン酸エステル類としてトリメチルフォスフェート（ＴＭＰ）やトリエチルフォスフェート（ＴＥＰ）を、支持電解質塩としてＬｉＮ（SO_2CF_3）$_2$を用いた電解液層を実施するのみであり、当該電解質層を用いた空気電池は放電容量の向上を示すものの、さらなる改善が期待される。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開２０１２－１７４３４９号公報

発明の概要

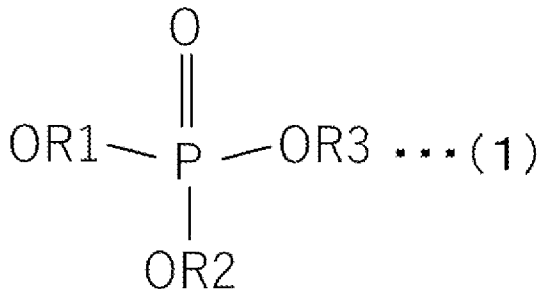
発明が解決しようとする課題

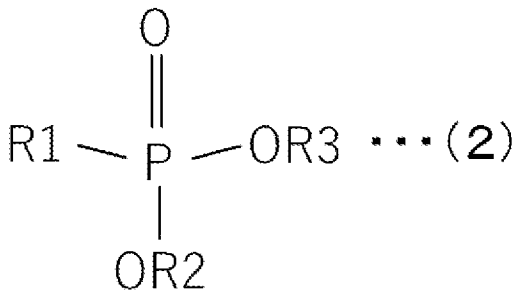
[0006] 以上から、本発明の課題は、リチウム空気電池のエネルギー効率を向上させる電解液およびそれを用いたリチウム空気電池を提供することである。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明によるリチウム空気電池用電解液は、リン酸エステルおよび／またはホスホン酸エステルである有機溶媒と、硝酸リチウムとを含有し、前記有機溶媒中の前記硝酸リチウムの濃度は、２ｍｏｌ／Ｌ以上５．５ｍｏｌ／Ｌ以下の範囲を満たし、前記リン酸エステルは下記化学式（１）で表され、前記ホスホン酸エステルは下記化学式（２）で表されることを特徴とする電解液であり、これにより上記課題を解決する。

[化1]





ここで、Ｒ１～Ｒ３は、それぞれ独立に、炭素原子数１～３の直鎖のアルキル基、炭素原子数２または３の直鎖のアルケニル基、炭素原子数２または３のアルキニル基、および、これらの誘導体からなる群から選択される基を表す。

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

前記有機溶媒中の前記硝酸リチウムの濃度は、４ｍｏｌ／Ｌ以上５ｍｏｌ／Ｌ以下の範囲を満たしてもよい。

前記アルキル基は、メチル基、エチル基およびｎ－プロピル基からなる群から選択され、前記アルケニル基は、ビニル基またはアリル基であり、前記アルキニル基は、エチニル基またはプロパルギル基であってもよい。

前記リン酸エステルは、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸トリプロピル、リン酸トリビニル、リン酸トリアリル、リン酸トリエチニル、リン酸トリプロパルギル、および、これらの誘導体からなる群から少なくとも１種選択されてもよい。

前記リン酸エステルは、リン酸トリエチル、リン酸トリプロピル、および、これらの誘導体からなる群から少なくとも１種選択されてもよい。

前記ホスホン酸エステルは、メチルホスホン酸ジメチル、メチルホスホン酸ジエチル、メチルホスホン酸ジプロピル、メチルホスホン酸ジビニル、メチルホスホン酸ジアリル、メチルホスホン酸ジエチニル、メチルホスホン酸ジプロパルギル、エチルホスホン酸ジメチル、エチルホスホン酸ジエチル、エチルホスホン酸ジプロピル、エチルホスホン酸ジビニル、エチルホスホン酸ジアリル、エチルホスホン酸ジエチニル、エチルホスホン酸ジプロパルギル、プロピルホスホン酸ジメチル、プロピルホスホン酸ジエチル、プロピルホスホン酸ジプロピル、プロピルホスホン酸ジビニル、プロピルホスホン酸ジアリル、プロピルホスホン酸ジエチニル、プロピルホスホン酸ジプロパルギル、ビニルホスホン酸ジメチル、ビニルホスホン酸ジエチル、ビニルホスホン酸ジプロピル、ビニルホスホン酸ジビニル、ビニルホスホン酸ジアリル、ビニルホスホン酸ジエチニル、ビニルホスホン酸ジプロパルギル、アリルホスホン酸ジメチル、アリルホスホン酸ジエチル、アリルホスホン酸ジプロピル、アリルホスホン酸ジビニル、アリルホスホン酸ジアリル、アリルホスホン酸ジエチニル、アリルホスホン酸ジプロパルギル、および、これらの誘導体からなる群から少なくとも１種選択されてもよい。

前記ホスホン酸エステルは、メチルホスホン酸ジエチル、エチルホスホン酸ジエチル、および、これらの誘導体からなる群から少なくとも１種選択されてもよい。

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。

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。

前記リチウム空気電池は、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

[0008] 本発明のリチウム空気電池用電解液は、リン酸エステルおよび／またはホスホン酸エステルである有機溶媒と、硝酸リチウムとを含有する。また、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。さらに、リン酸エステルおよびホスホン酸エステルは、それぞれ、上述の化学式（１）および（２）を満たす。本願発明者は、種々ある有機溶媒および支持塩の中から、特定のリン酸エステルおよび／またはホスホン酸エステルである有機溶媒ならびに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

[0009] [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12]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13]例１３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１４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]例１５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16]例１６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17]例１７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18]ＴＥＰ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４．２Ｖにおける容量の変化を示す図

[図19]ＤＥＭＰ、ＤＥＥＰ、ＴＥＰおよびＴＰＰのそれぞれに硝酸リチウム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４．２Ｖにおける容量の変化を示す図

[図20]例２によるリチウム空気電池の充電曲線（Ａ）および充電反応における発生ガスの質量分析結果（Ｂ）を示す図

発明を実施するための形態

[0010] 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。

[0011] （実施の形態１）

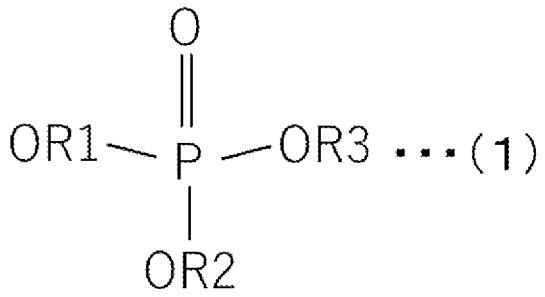
実施の形態１は、本発明のリチウム空気電池用電解液およびその製造方法について説明する。

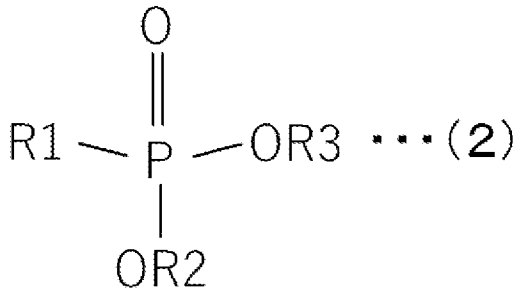
[0012] 本願発明者は、リチウム空気電池用電解液として、水を含有しない非水系電解液であって、有機溶媒としてリン酸エステルまたはホスホン酸エステルである有機溶媒を用いることに着目した。この有機溶媒の中でも特定のリン酸エステルおよび／またはホスホン酸エステルと、リチウム塩とを適切に選択するとともに、濃度を特定の範囲に調整することにより、リチウム空気電池のエネルギー効率を向上できることを見出した。

[0013] 本発明のリチウム空気電池用電解液は、リン酸エステルおよび／またはホスホン酸エステルである有機溶媒と硝酸リチウムとを含有する。ここでリン

酸エステルは下記化学式（１）で表され、ホスホン酸エステルは下記化学式（２）で表される。

[0014] [化2]





[0015] ここで、Ｒ１～Ｒ３は、それぞれ独立に、炭素原子数１～３の直鎖のアルキル基、炭素原子数２または３の直鎖のアルケニル基、炭素原子数２または３のアルキニル基、および、これらの誘導体からなる群から選択される。炭素原子数が３を超えると、硝酸リチウムを溶解できない場合がある。また、誘導体は、構造や性質を変化させない程度に、これらに水酸基、ニトロ基等の官能基が導入されたものや、水素原子を塩素などで置換したものを意図する。Ｒ１～Ｒ３は、同一であってもよいし、別異であってもよい。

[0016] 炭素原子数１～３の直鎖のアルキル基は、詳細には、メチル基、エチル基およびｎ－プロピル基である。炭素原子数２または３の直鎖のアルケニル基は、ビニル基およびアリル基である。炭素原子数２または３のアルキニル基は、エチニル基およびプロパルギル基である。

[0017] 本願発明者は、種々あるリン酸エステルおよびホスホン酸エステルのうち、上述の特定のリン酸エステルおよびホスホン酸エステルでのみ効果がある

ことを実験から見出した。

[0018] また、本発明のリチウム空気電池用電解液において、有機溶媒中の硝酸リチウムの濃度は、２ｍｏｌ／Ｌ以上５．５ｍｏｌ／Ｌ以下を満たすように調整されている。硝酸リチウムの濃度が２ｍｏｌ／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５．５ｍｏｌ／Ｌを超えると、硝酸リチウムが溶解しない。

[0019] 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、１ｍｏｌ／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、上述のリン酸エステルおよび／またはホスホン酸エステルである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。

[0020] 硝酸リチウムの濃度は、好ましくは、３ｍｏｌ／Ｌ以上５．５ｍｏｌ／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、４ｍｏｌ／Ｌ以上５ｍｏｌ／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。

[0021] 上述の式（１）で表されるリン酸エステルは、式（１）を満たす限り制限はないが、入手の容易さや収率を考慮すれば、好ましくは、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸トリプロピル、リン酸トリビニル、リン酸トリアリル、リン酸トリエチニル、リン酸トリプロパルギル、および、これらの誘導体からなる群から少なくとも１種選択される。これらの中でも、さらに好ましくは、リン酸トリエチル、リン酸トリプロピル、および、これらの誘導体からなる群から少なくとも１種選択される。これらは、リチウム空気電池のエネルギー効率をさらに向上させることができる。

[0022] 上述の式（２）で表されるホスホン酸エステルは、式（２）を満たす限り

制限はないが、入手の容易さや収率を考慮すれば、好ましくは、メチルホスホン酸ジメチル、メチルホスホン酸ジエチル、メチルホスホン酸ジプロピル、メチルホスホン酸ジビニル、メチルホスホン酸ジアリル、メチルホスホン酸ジエチニル、メチルホスホン酸ジプロパルギル、エチルホスホン酸ジメチル、エチルホスホン酸ジエチル、エチルホスホン酸ジプロピル、エチルホスホン酸ジビニル、エチルホスホン酸ジアリル、エチルホスホン酸ジエチニル、エチルホスホン酸ジプロパルギル、プロピルホスホン酸ジメチル、プロピルホスホン酸ジエチル、プロピルホスホン酸ジプロピル、プロピルホスホン酸ジビニル、プロピルホスホン酸ジアリル、プロピルホスホン酸ジエチニル、プロピルホスホン酸ジプロパルギル、ビニルホスホン酸ジメチル、ビニルホスホン酸ジエチル、ビニルホスホン酸ジプロピル、ビニルホスホン酸ジビニル、ビニルホスホン酸ジアリル、ビニルホスホン酸ジエチニル、ビニルホスホン酸ジプロパルギル、アリルホスホン酸ジメチル、アリルホスホン酸ジエチル、アリルホスホン酸ジプロピル、アリルホスホン酸ジビニル、アリルホスホン酸ジアリル、アリルホスホン酸ジエチニル、アリルホスホン酸ジプロパルギル、および、これらの誘導体からなる群から少なくとも１種選択される。これらは、リチウム空気電池のエネルギー効率をさらに向上させることができる。

[0023] また、式（１）で表されるリン酸エステルおよび式（２）で表されるホスホン酸エステルは、混和性に優れるため、それぞれを組み合わせて用いてもよい。

[0024] 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０ｐｐｍ以上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。

[0025] 本発明の電解液は、高濃度で硝酸リチウムを含有するが、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、より好ましくは、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、さらに好ましくは、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。

[0026] 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（添加物と呼んでもよい）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。

[0027] 上述の有機物は、好ましくは、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、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。

[0028] 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して製造すればよい。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撹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。

[0029] 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、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。

[0030] 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、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。

[0031] 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とするので、実施が容易である。

[0032]（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。

[0033] 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。

[0034] 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。

[0035] 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。

[0036] 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。

[0037] 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。

[0038] 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２１０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。

[0039] 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に絶縁性多孔質体として挙げられた各種材料や、特開２０１２－２２７１１９号公報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、特開２０１２－２２７１１９号公報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。

[0040] 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収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。

[0041] 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。

[0042] 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

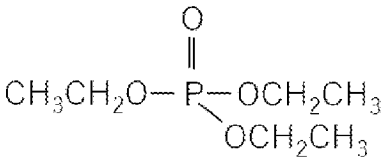
[0043] ［例１～１７］

例１～１７では、種々のリン酸エステルまたはホスホン酸エステルの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。

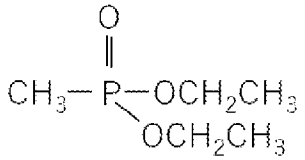
[0044] リン酸エステルとして、リン酸トリエチル（ＴＥＰ）、リン酸トリプロピル（ＴＰＰ）、リン酸トリブチル（ＴＢＰ）、および、リン酸トリイソプロピル（ＴＩＰＰ）を、東京化成工業株式会社より購入した。ホスホン酸エステルとして、メチルホスホン酸ジエチル（ＤＥＭＰ）およびエチルホスホン酸ジエチル（ＤＥＥＰ）を、東京化成工業株式会社より購入した。有機溶媒は、必要に応じてモレキュラーシーブにより脱水を行った。参考までに、これらの有機溶媒の構造式を次式にまとめて示す。

[0045]

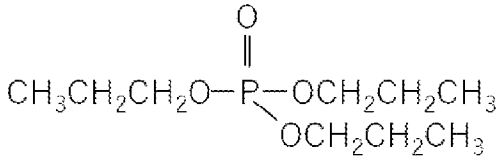
[化3]



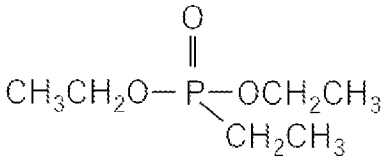
TEP（リン酸トリエチル）



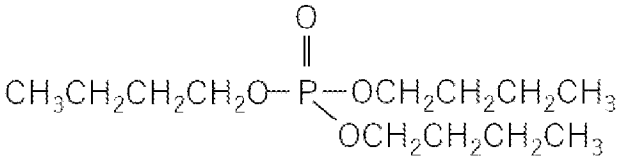
DEMP（メチルホスホン酸ジエチル）



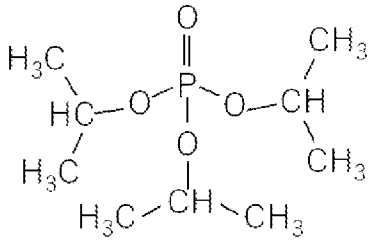
TPP（リン酸トリプロピル）



DEEP（エチルホスホン酸ジエチル）



TBP（リン酸トリブチル）



TIPP（リン酸トリイソプロピル）

[0046] リチウム塩として、硝酸リチウム（ＬｉＮＯ$_3$、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（ＬｉＦＳＩ、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。

[0047] 種々の有機溶媒（２ｍＬ）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１～１７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１００ｐｐｍ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０．１Ｐａ・ｓ以上１０Ｐａ・ｓ以下の範囲であると判定した。

[0048]

[表1]

例	有機溶媒	支持塩	
		種類	濃度(mol/L)
1	リン酸トリエチル(TEP)	$LiNO_3$	1
2	リン酸トリエチル(TEP)	$LiNO_3$	3
3	リン酸トリエチル(TEP)	LiFSI	1
4	リン酸トリエチル(TEP)	LiFSI	5
5	リン酸トリエチル(TEP)	$LiBF_4$	1
6	リン酸トリエチル(TEP)	$LiBF_4$	5
7	リン酸トリプロピル(TPP)	$LiNO_3$	1
8	リン酸トリプロピル(TPP)	$LiNO_3$	2
9	リン酸トリプロピル(TPP)	$LiNO_3$	4
10	リン酸トリブチル(TBP)	$LiNO_3$	1
11	リン酸トリブチル(TBP)	$LiNO_3$	3
12	リン酸トリイソプロピル(TIPP)	$LiNO_3$	1
13	リン酸トリイソプロピル(TIPP)	$LiNO_3$	2
14	メチルホスホン酸ジエチル(DEMP)	$LiNO_3$	1
15	メチルホスホン酸ジエチル(DEMP)	$LiNO_3$	4
16	エチルホスホン酸ジエチル(DEEP)	$LiNO_3$	1
17	エチルホスホン酸ジエチル(DEEP)	$LiNO_3$	4

表1：例1～17の電解液の一覧

[0049] 次に、例１～１７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（φ１６ｍｍ）を用いた。詳細には、ケッチェンブラック０．１０５ｇと、分散剤として５ｗｔ％のポリビニルピロリドン（富士フイルム和光純薬工業製、Ｋ９０）水溶液０．０９０ｇと、超純水２．２３８ｇ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　ＰＥＦＥ　Ｄ－２１０Ｃ）０．０６８ｇを混合溶液に添加し、さらに３分間攪拌した。得られたスラリをカーボンペーパ（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をφ１６ｍｍ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（φ１６ｍｍ、厚さ０．２ｍｍ）を用いた。

[0050] 露点温度－５０℃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１～１７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（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（φ１ｍｍ）を複数設けた。

[0051] このようにして得られた例１～１７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０．１ｍＡ／ｃｍ^2、０．２ｍＡ／ｃｍ^{2}または０．４ｍＡ／ｃｍ^2、カットオフ電位２Ｖ－４．５Ｖ、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１７に示す。また、３サイクル目の充電時の４．２Ｖにおける容量をもとめ、比較した。結果を図１８、図１９および表２に示す。さらに、充電反応における発生ガスの質量分析（ＭＳ分析、キヤノンアネルバ社製、Ｍ－４０１０ＧＡ－ＤＭ）をｉｎ　ｓｉｔｕで行った。例２によるリチウム空気電池についての結果を図２０に（Ｂ）として示す。

[0052] 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１２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。

図１３は、例１３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１４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１５は、例１５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１６は、例１６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１７は、例１７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。

[0053] 図５～図８によれば、ＴＥＰにリチウム塩としてのＬｉＦＳＩまたはＬｉBF_4を組み合わせた電解液においては、リチウム塩の種類および濃度に関わらず、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４、図９および図１０によれば、ＴＥＰまたはＴＰＰにリチウム塩としての硝酸リチウムを組み合わせた電解液においては、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。図示しないが、例９の電解液を用いた電池は、エネルギー効率のさらなる増大を示し、硝酸リチウムはより高濃度であることが好ま

しいことを確認した。しかしながら、図１１によれば、ＴＢＰと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ず、図示しないが、硝酸リチウムの濃度を増大した例１１の電解液を用いても、エネルギー効率の増大は示さなかった。

[0054] また、図１２および図１３によれば、ＴＩＰＰと硝酸リチウム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。このことは、式（１）における各炭化水素基の炭素原子の数だけでなく、その形状も分岐などの複雑なものではなく、直鎖に限ることを示唆する。

[0055] これらから、リン酸エステルと硝酸リチウムとの組み合わせによる電解液において、リン酸エステルが式（１）で表されるもの、すなわちＲ１～Ｒ３が、炭素原子数が最大３までの直鎖のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基またはそれらの誘導体から選択されるものであると共に、硝酸リチウムが２ｍｏｌ／Ｌ以上の濃度を満たす場合、空気電池のエネルギー効率が増大することが示された。

[0056] 図１４～図１７によれば、ＤＥＭＰまたはＤＥＥＰと硝酸リチウムとの組み合わせによる電解液においては、いずれも、硝酸リチウムの濃度が増大すると、充電時の空気極の電圧の上昇が抑制され、エネルギー効率の劇的な増大が見られた。

[0057] これらから、ホスホン酸エステルと硝酸リチウムとの組み合わせによる電解液において、ホスホン酸エステルが式（２）で表されるもの、すなわちＲ１～Ｒ３が、炭素原子数が最大３までのアルキル基、アルケニル基、アルキニル基またはそれらの誘導体から選択されるものであると共に、硝酸リチウムが２ｍｏｌ／Ｌ以上の濃度を満たす場合、空気電池のエネルギー効率が増大することが示された。

[0058]

[表2]

例	有機溶媒	支持塩		充電3rdサイクル 4.2Vにおける容量(mAh)
		種類	濃度(mol/L)	
1	リン酸トリエチル(TEP)	$LiNO_3$	1	1.277
2	リン酸トリエチル(TEP)	$LiNO_3$	3	1.607
3	リン酸トリエチル(TEP)	LiFSI	1	0.983
4	リン酸トリエチル(TEP)	LiFSI	5	0.417
5	リン酸トリエチル(TEP)	$LiBF_4$	1	1.160
6	リン酸トリエチル(TEP)	$LiBF_4$	5	0.080
7	リン酸トリプロピル(TPP)	$LiNO_3$	1	0.330
8	リン酸トリプロピル(TPP)	$LiNO_3$	2	1.260
9	リン酸トリプロピル(TPP)	$LiNO_3$	4	−
10	リン酸トリブチル(TBP)	$LiNO_3$	1	0.974
11	リン酸トリブチル(TBP)	$LiNO_3$	3	−
12	リン酸トリイソプロピル(TIPP)	$LiNO_3$	1	0.513
13	リン酸トリイソプロピル(TIPP)	$LiNO_3$	2	0.410
14	メチルホスホン酸ジエチル(DEMP)	$LiNO_3$	1	0.760
15	メチルホスホン酸ジエチル(DEMP)	$LiNO_3$	4	0.857
16	エチルホスホン酸ジエチル(DEEP)	$LiNO_3$	1	0.083
17	エチルホスホン酸ジエチル(DEEP)	$LiNO_3$	4	1.757

表2: 例1～17の電解液を用いた空気電池(セル電池)の3rd cycle 4.2Vにおける容量の一覧

[0059] 図１８は、ＴＥＰ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４．２Ｖにおける容量の変化を示す図である。

図１９は、ＤＥＭＰ、ＤＥＥＰ、ＴＥＰおよびＴＰＰのそれぞれに、硝酸リチウム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４．２Ｖにおける容量の変化を示す図である。

[0060] 図１８によれば、リン酸エステルのうちＴＥＰ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、２ｍｏｌ／Ｌ以上５．５ｍｏｌ／Ｌ以下の範囲、好ましくは、３ｍｏｌ／Ｌ以上５．５ｍｏｌ／Ｌ以下の範囲と高濃度に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または$LiBF_4$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。

[0061] 図１９によれば、ホスホン酸エステルとしてＤＥＭＰおよびＤＥＥＰを用いた場合、ならびにリン酸エステルとしてＴＰＰを用いた場合には、図１８

で見られたのと同様に、リチウム塩として硝酸リチウムを用い、２ｍｏｌ／Ｌ以上５．５ｍｏｌ／Ｌ以下の範囲、好ましくは、３ｍｏｌ／Ｌ以上５．５ｍｏｌ／Ｌ以下の範囲、さらに好ましくは４ｍｏｌ／Ｌ以上５ｍｏｌ／Ｌ以下の範囲と高濃度にすることにより、容量の顕著な増大が確認された。また、ここでも、リン酸エステルとしてＴＥＰを用いた場合には、リチウム塩として硝酸リチウムを高濃度で用いることが好ましいことが示される。

[0062] 図２０は、例２によるリチウム空気電池の充電曲線（Ａ）および充電反応における発生ガスの質量分析結果（Ｂ）を示す図である。

[0063] 図２０（Ａ）によれば、図４と同様に、安定した充電反応が進行した。詳細には、電流密度０．１ｍＡ／ｃｍ^{2}において、充電反応は、３．５Ｖ～３．６Ｖ付近で進行した。これは、NO_2^-／NO_2によるレドックスメディエータ機構により、Li_2O_2の分解反応が進行したためと考えらえる。

[0064] 図２０（Ｂ）は、充電反応における発生ガスの質量分析の結果を示す。図２０（Ｂ）によれば、充電反応の大部分において、理論値（図中の点線）相当の酸素が発生した。しかしながら、充電電圧が４．０Ｖを超える付近から、酸素（O_2）発生量が急激に低下し、二酸化炭素（CO_2）発生量が増大した。この時に発生した二酸化炭素は、空気極に用いたカーボンに由来することが、同位体分析の結果から明らかとなった。このことから、本発明の電解液をリチウム空気電池に用いれば、４Ｖ以下の電圧領域において高い反応可逆性を実現することが示された。

[0065] 上述してきたように、種々あるリン酸エステルおよびホスホン酸エステルの中でも、上述の化学式（１）を満たすリン酸エステルおよび／または上述の化学式（２）を満たすホスホン酸エステルである有機溶媒と、種々あるリチウム塩の中でも硝酸リチウムとを組み合わせ、さらに、硝酸リチウムの濃度が通常よりも高濃度（２ｍｏｌ／Ｌ以上５．５ｍｏｌ／Ｌ以下）に調整した電解液が、リチウム空気電池のエネルギー効率を顕著に向上させることが示された。特許文献１には、種々のリン酸エステルや種々のリチウム塩が列記されているが、本願発明者は、試行錯誤の結果、無数にあるこれらの組み

合わせから上述の極めて限られた組み合わせを選択し、なおかつ、硝酸リチウムを所定の高濃度に調整することにより、空気電池のエネルギー効率を向上させるという効果を得ることに成功した。

産業上の利用可能性

[0066] 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

[0067] 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

１７０　負極集電体

２１０　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、

リン酸エステルおよび／またはホスホン酸エステルである有機溶媒と、

硝酸リチウムと

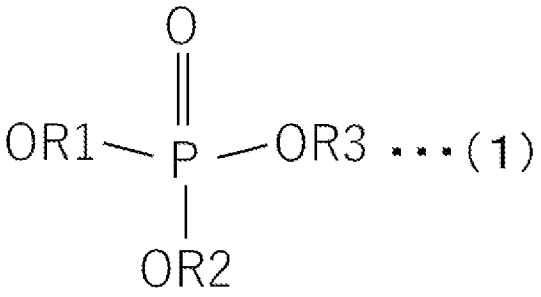
を含有し、

前記有機溶媒中の前記硝酸リチウムの濃度は、２ｍｏｌ／Ｌ以上５．５ｍｏｌ／Ｌ以下の範囲を満たし、

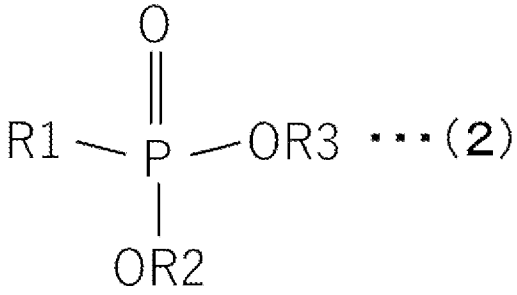
前記リン酸エステルは下記化学式（１）で表され、前記ホスホン酸エステルは下記化学式（２）で表される

ことを特徴とする電解液。

[化1]



(1)



(2)

ここで、Ｒ１～Ｒ３は、それぞれ独立に、炭素原子数１～３の直鎖のアルキル基、炭素原子数２または３の直鎖のアルケニル基、炭素原子数２または３のアルキニル基、および、これらの誘導体からなる群

から選択される基を表す。

[請求項2] 前記有機溶媒中の前記硝酸リチウムの濃度は、３ｍｏｌ／Ｌ以上５．５ｍｏｌ／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] 前記有機溶媒中の前記硝酸リチウムの濃度は、４ｍｏｌ／Ｌ以上５ｍｏｌ／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] 前記アルキル基は、メチル基、エチル基およびｎ－プロピル基からなる群から選択され、

前記アルケニル基は、ビニル基またはアリル基であり、

前記アルキニル基は、エチニル基またはプロパルギル基である、請求項１～３のいずれかに記載の電解液。

[請求項5] 前記リン酸エステルは、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸トリプロピル、リン酸トリビニル、リン酸トリアリル、リン酸トリエチニル、リン酸トリプロパルギル、および、これらの誘導体からなる群から少なくとも１種選択される、請求項１～４のいずれかに記載の電解液。

[請求項6] 前記リン酸エステルは、リン酸トリエチル、リン酸トリプロピル、および、これらの誘導体からなる群から少なくとも１種選択される、請求項５に記載の電解液。

[請求項7] 前記ホスホン酸エステルは、メチルホスホン酸ジメチル、メチルホスホン酸ジエチル、メチルホスホン酸ジプロピル、メチルホスホン酸ジビニル、メチルホスホン酸ジアリル、メチルホスホン酸ジエチニル、メチルホスホン酸ジプロパルギル、エチルホスホン酸ジメチル、エチルホスホン酸ジエチル、エチルホスホン酸ジプロピル、エチルホスホン酸ジビニル、エチルホスホン酸ジアリル、エチルホスホン酸ジエチニル、エチルホスホン酸ジプロパルギル、プロピルホスホン酸ジメチル、プロピルホスホン酸ジエチル、プロピルホスホン酸ジプロピル、プロピルホスホン酸ジビニル、プロピルホスホン酸ジアリル、プロピルホスホン酸ジエチニル、プロピルホスホン酸ジプロパルギル、ビ

ニルホスホン酸ジメチル、ビニルホスホン酸ジエチル、ビニルホスホン酸ジプロピル、ビニルホスホン酸ジビニル、ビニルホスホン酸ジアリル、ビニルホスホン酸ジエチニル、ビニルホスホン酸ジプロパルギル、アリルホスホン酸ジメチル、アリルホスホン酸ジエチル、アリルホスホン酸ジプロピル、アリルホスホン酸ジビニル、アリルホスホン酸ジアリル、アリルホスホン酸ジエチニル、アリルホスホン酸ジプロパルギル、および、これらの誘導体からなる群から少なくとも１種選択される、請求項１～６のいずれかに記載の電解液。

[請求項8] 前記ホスホン酸エステルは、メチルホスホン酸ジエチル、エチルホスホン酸ジエチル、および、これらの誘導体からなる群から少なくとも１種選択される、請求項７に記載の電解液。

[請求項9] 前記電解液に含有される水は、１００ｐｐｍ以下である、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、０．１Ｐａ・ｓ以上１０Ｐａ・ｓ以下の範囲の粘度を有する、請求項１～９のいずれかに記載の電解液。

[請求項11] 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、

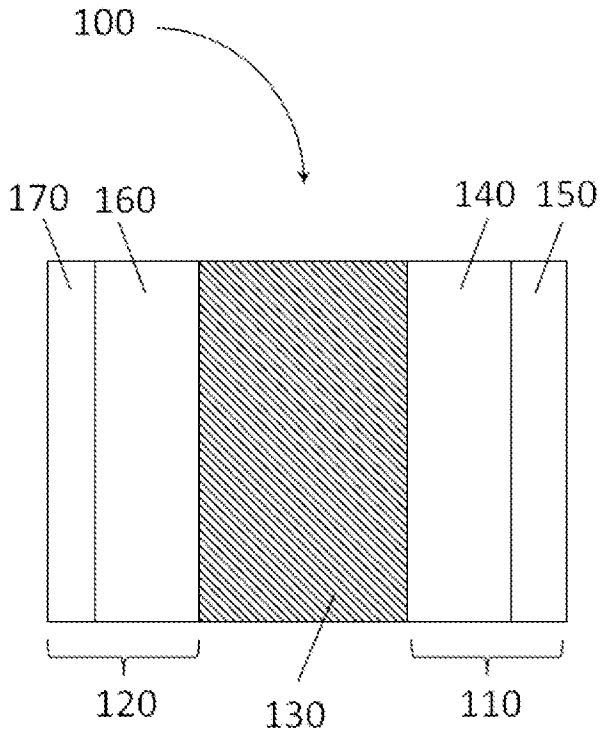
前記非水電解液は、請求項１～１０のいずれかに記載の電解液である、リチウム空気電池。

[請求項12] 前記空気極と前記金属負極との間にセパレータを備え、

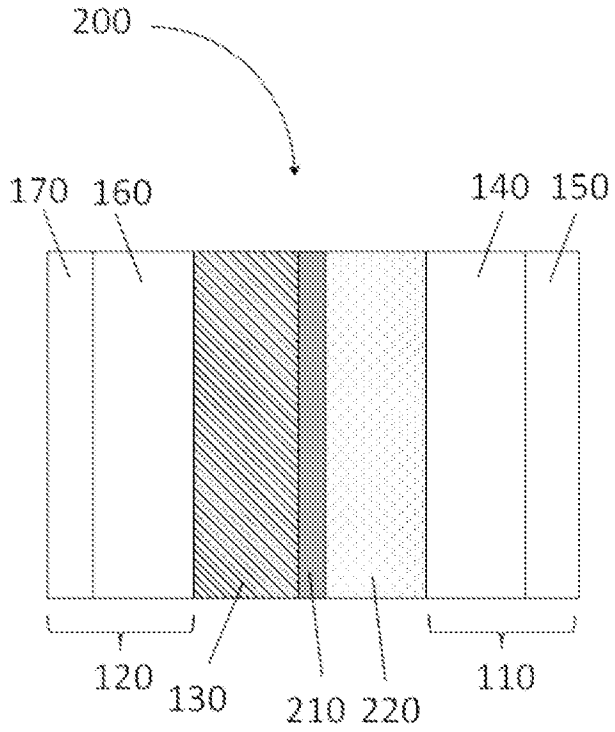
前記金属負極と前記セパレータとの間に前記非水電解液を備え、

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１１に記載のリチウム空気電池。

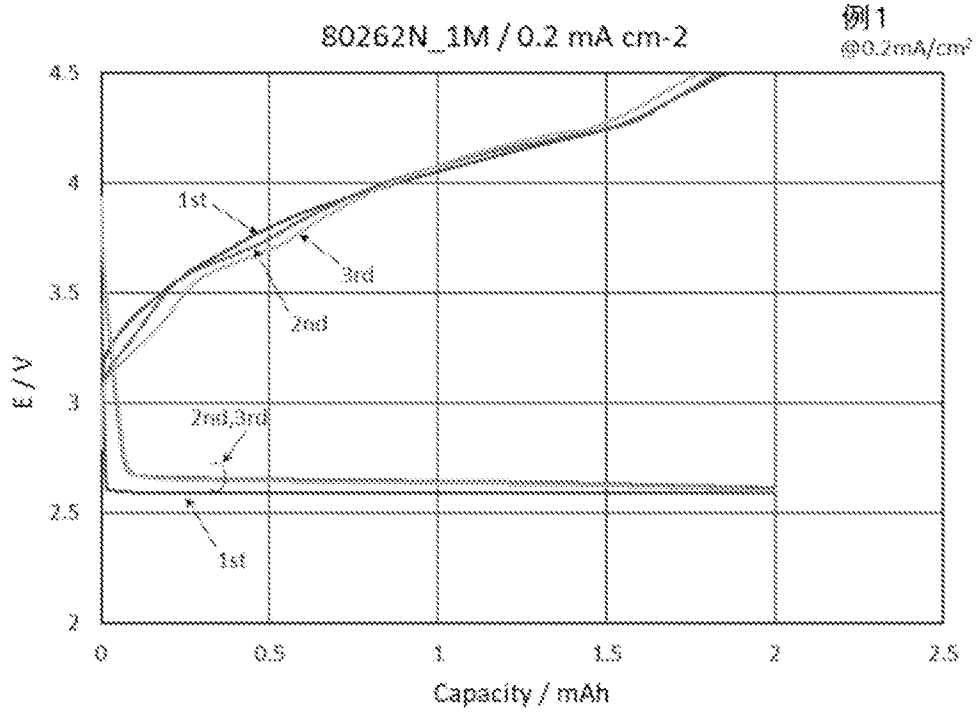
[図1]


100
170
160
140
150
120
130
110

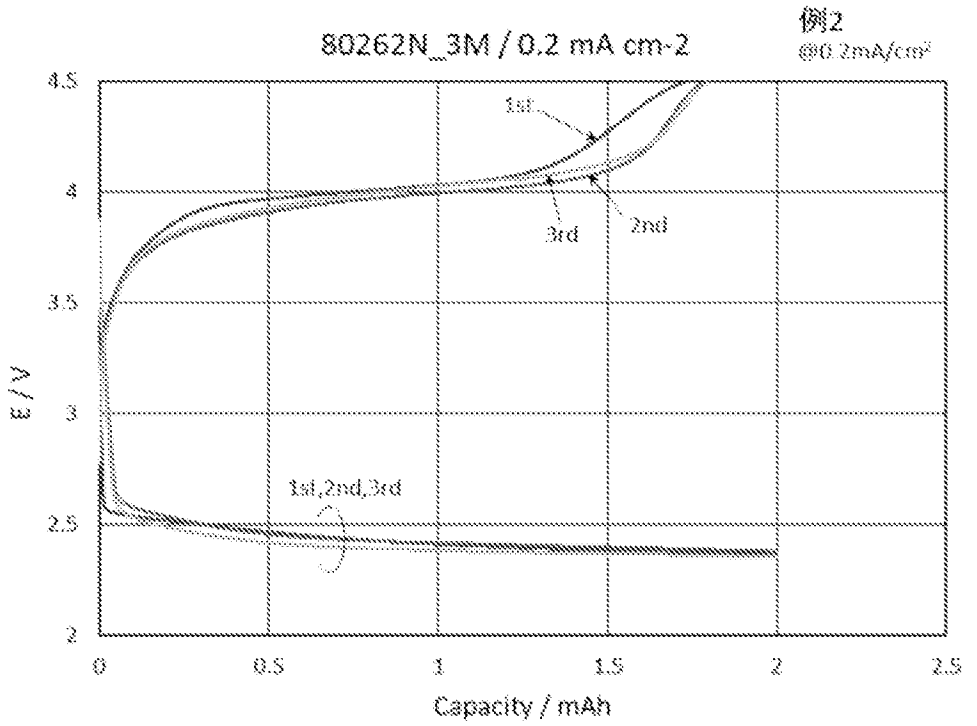
[図2]


200
170
160
140
150
120
130
210
220
110

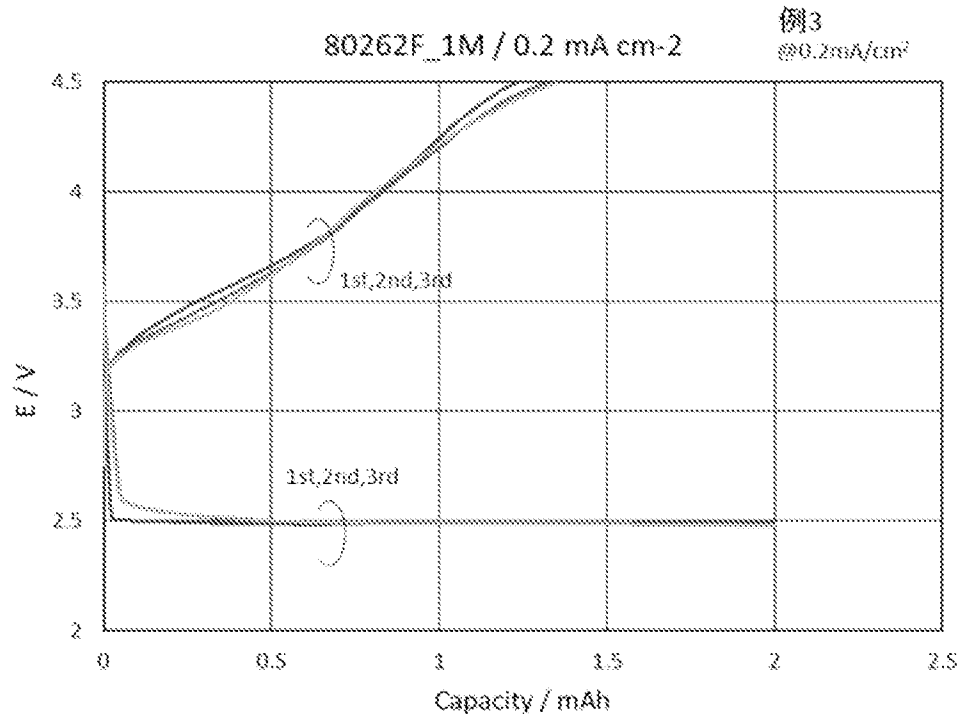
[図3]


80262N_1M / 0.2 mA cm-2
例1
@0.2mA/cm²
4.5
4
3.5
3
2.5
2
E / V
1st
3rd
2nd
2nd,3rd
1st
0
0.5
1
1.5
2
2.5
Capacity / mAh

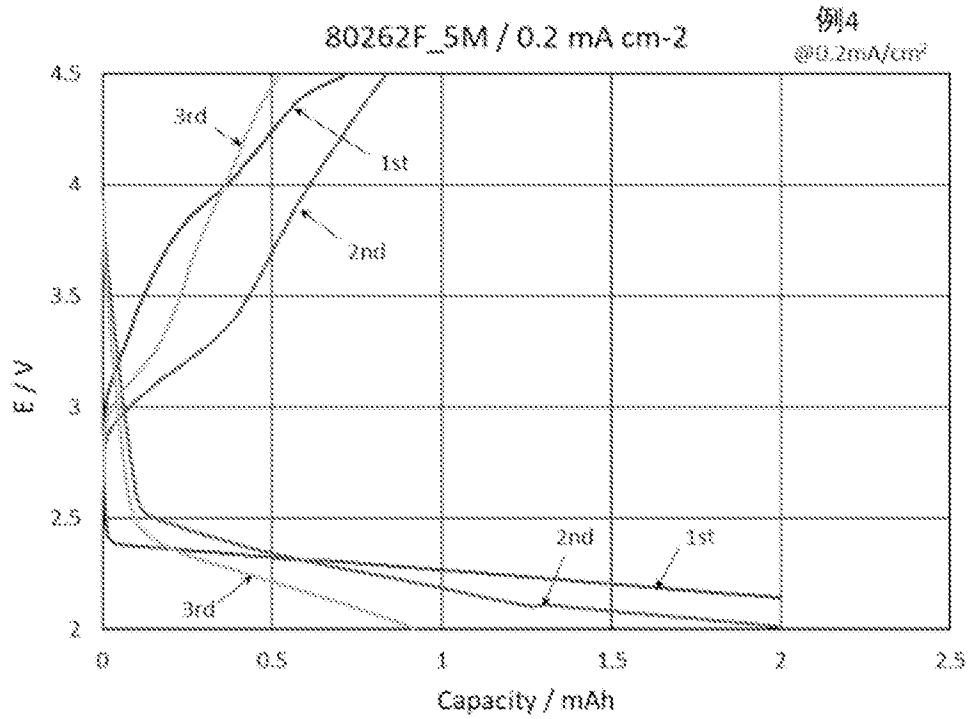
[図4]


80262N_3M / 0.2 mA cm-2
例2
@0.2mA/cm²
4.5
4
3.5
3
2.5
2
E / V
1st
3rd
2nd
1st,2nd,3rd
0
0.5
1
1.5
2
2.5
Capacity / mAh

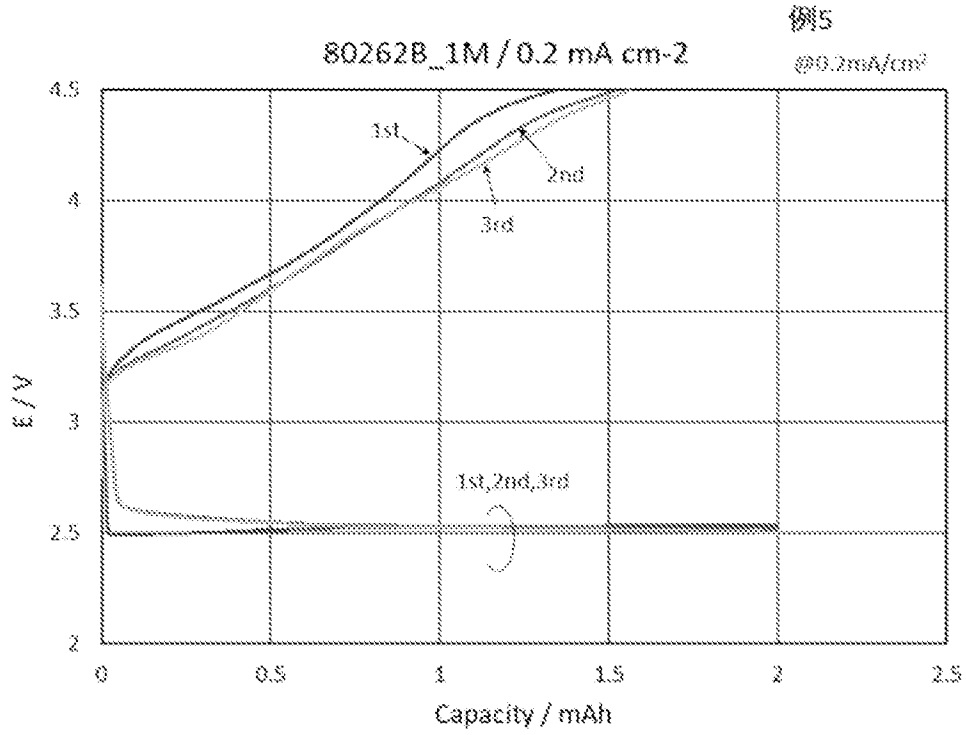
[図5]


例3
@0.2mA/cm²
80262F_1M / 0.2 mA cm-2
1st,2nd,3rd
1st,2nd,3rd
E / V
Capacity / mAh
4.5
4
3.5
3
2.5
2
0
0.5
1
1.5
2
2.5

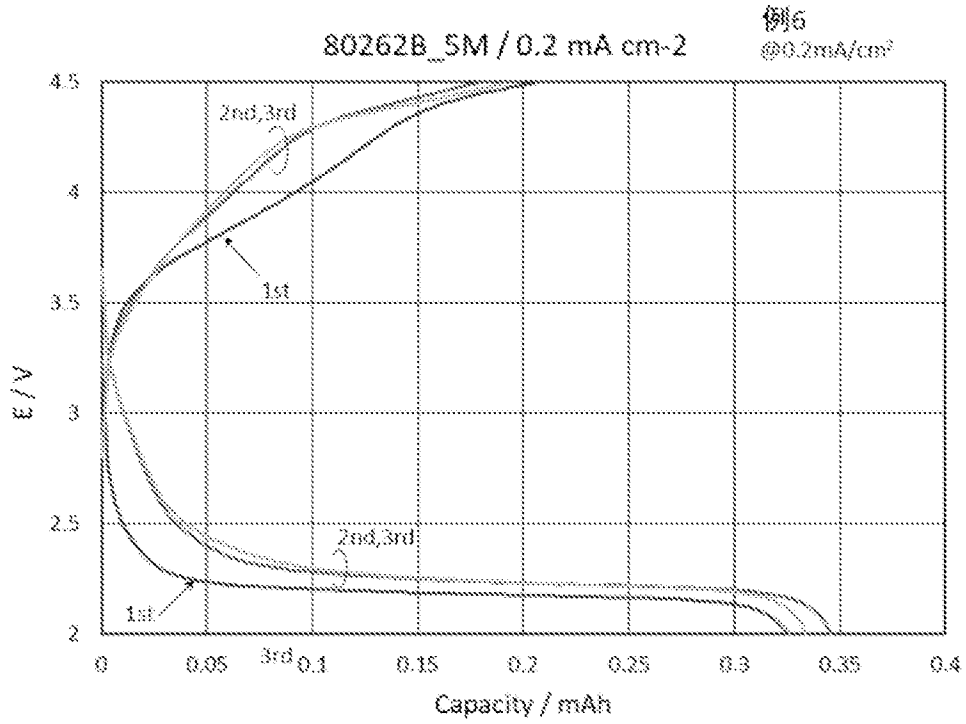
[図6]


例4
@0.2mA/cm²
80262F_5M / 0.2 mA cm-2
3rd
1st
2nd
2nd
1st
3rd
E / V
Capacity / mAh
4.5
4
3.5
3
2.5
2
0
0.5
1
1.5
2
2.5

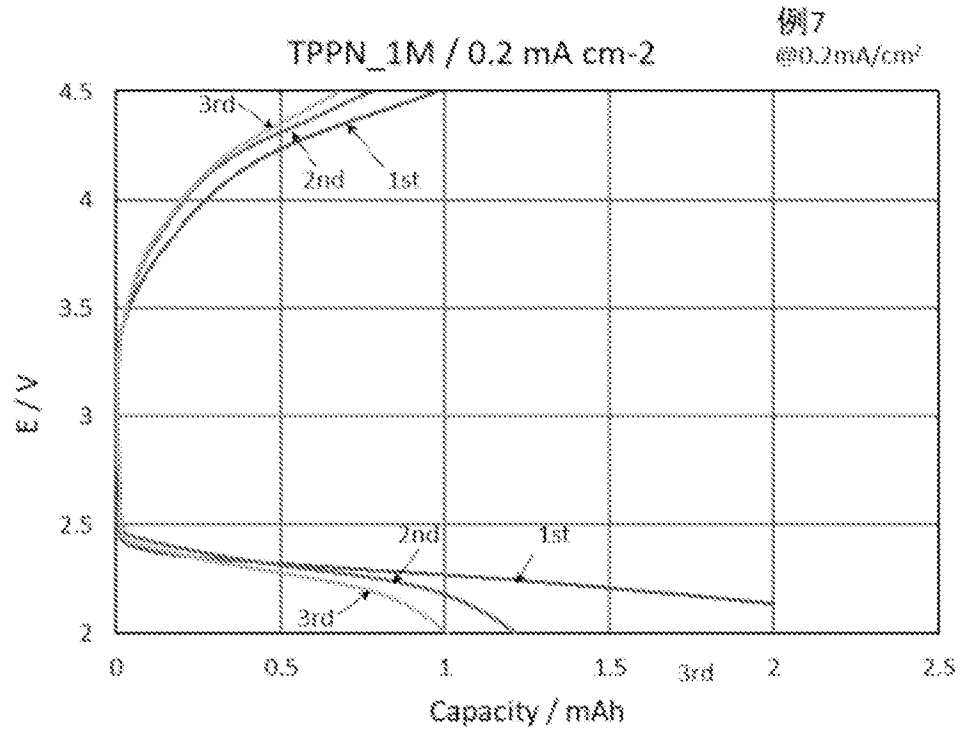
[図7]


例5
80262B_1M / 0.2 mA cm-2
@0.2mA/cm²
1st
2nd
3rd
1st,2nd,3rd
E / V
Capacity / mAh
4.5
4
3.5
3
2.5
2
0
0.5
1
1.5
2
2.5

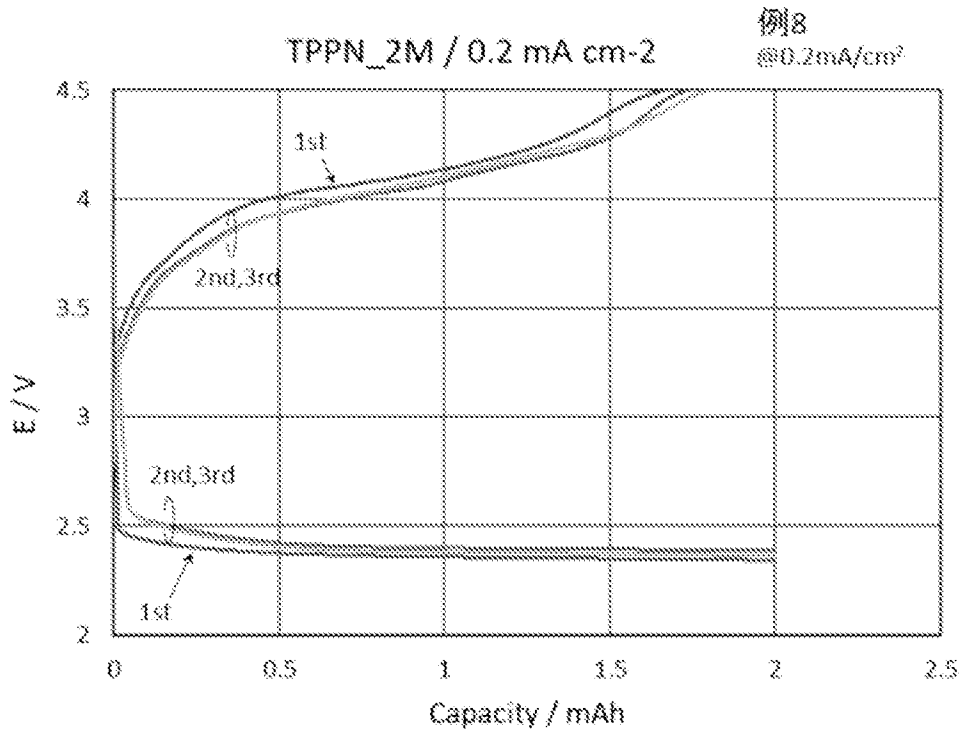
[図8]


例6
80262B_5M / 0.2 mA cm-2
@0.2mA/cm²
2nd,3rd
1st
2nd,3rd
1st
3rd
E / V
Capacity / mAh
4.5
4
3.5
3
2.5
2
0
0.05
0.1
0.15
0.2
0.25
0.3
0.35
0.4

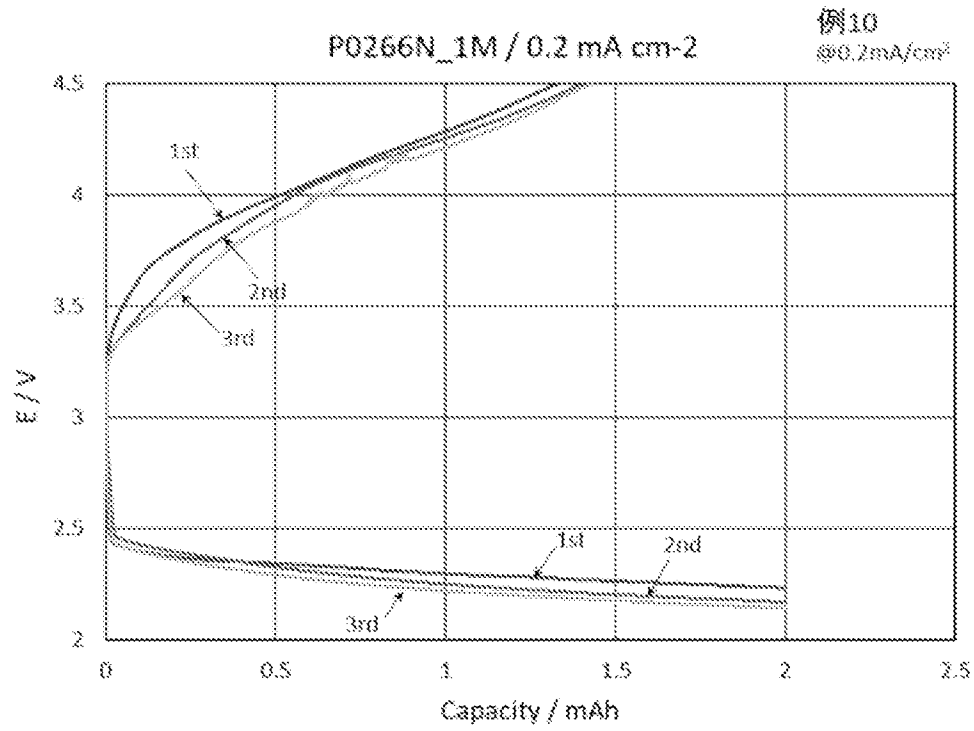
[図9]


例7
@0.2mA/cm²
TPPN_1M / 0.2 mA cm-2
4.5
4
3.5
3
2.5
2
E / V
3rd
2nd
1st
2nd
1st
3rd
0
0.5
1
1.5
2
2.5
Capacity / mAh

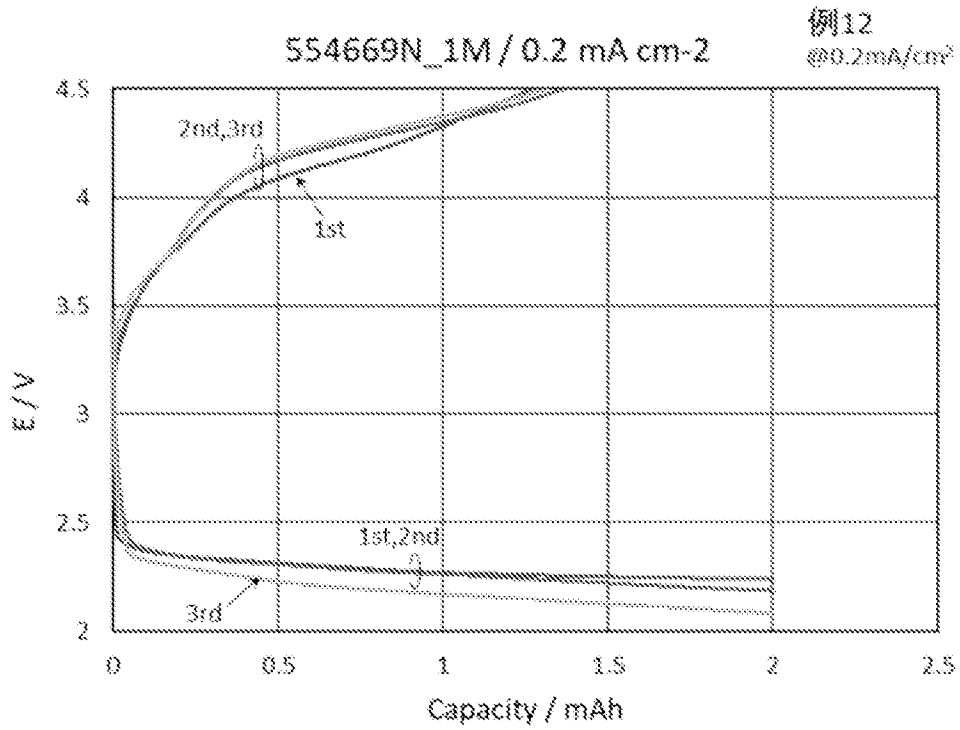
[図10]


例8
@0.2mA/cm²
TPPN_2M / 0.2 mA cm-2
4.5
4
3.5
3
2.5
2
E / V
1st
2nd,3rd
2nd,3rd
1st
0
0.5
1
1.5
2
2.5
Capacity / mAh

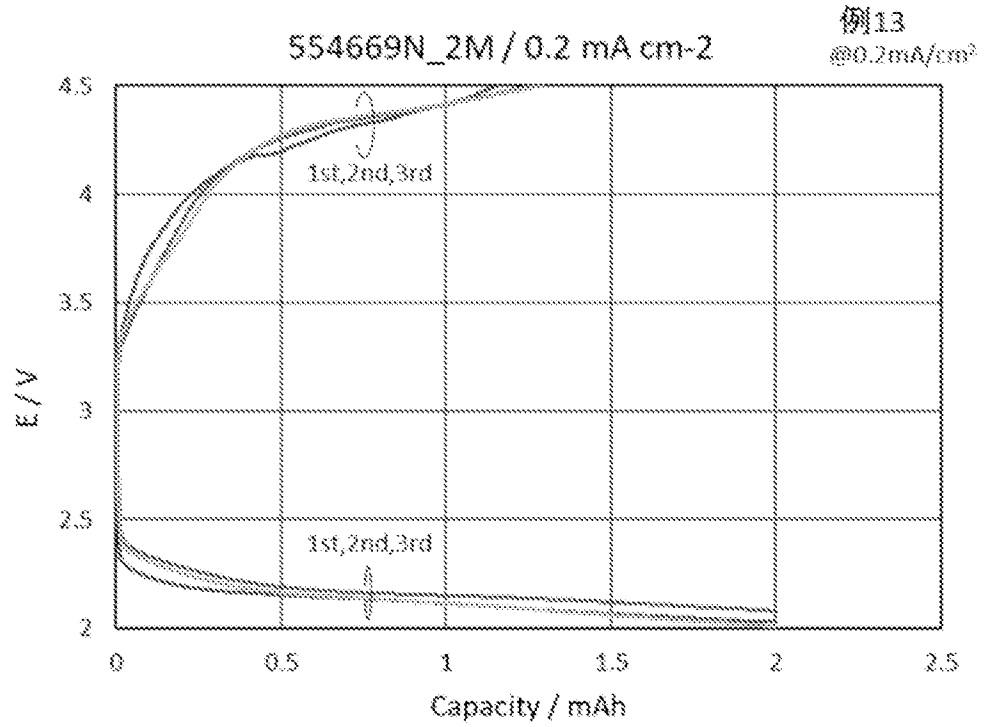
[図11]


例10
@0.2mA/cm²
P0266N_1M / 0.2 mA cm-2
4.5
4
3.5
3
2.5
2
E / V
1st
2nd
3rd
1st
2nd
3rd
0
0.5
1
1.5
2
2.5
Capacity / mAh

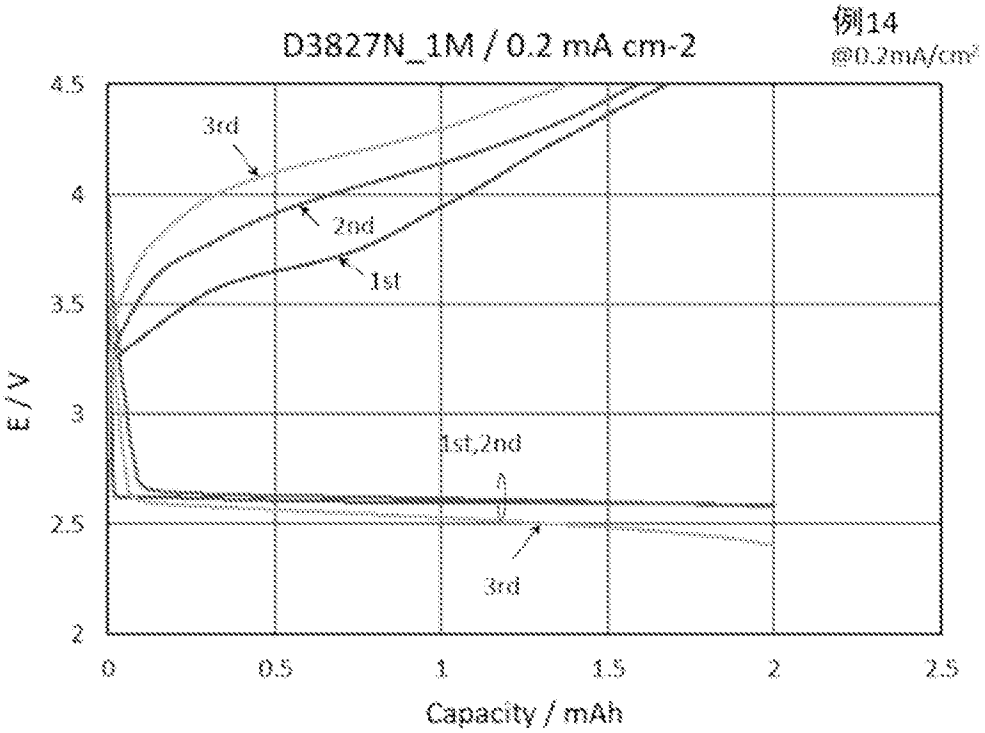
[図12]


例12
@0.2mA/cm²
554669N_1M / 0.2 mA cm-2
4.5
4
3.5
3
2.5
2
E / V
2nd,3rd
1st
1st,2nd
3rd
0
0.5
1
1.5
2
2.5
Capacity / mAh

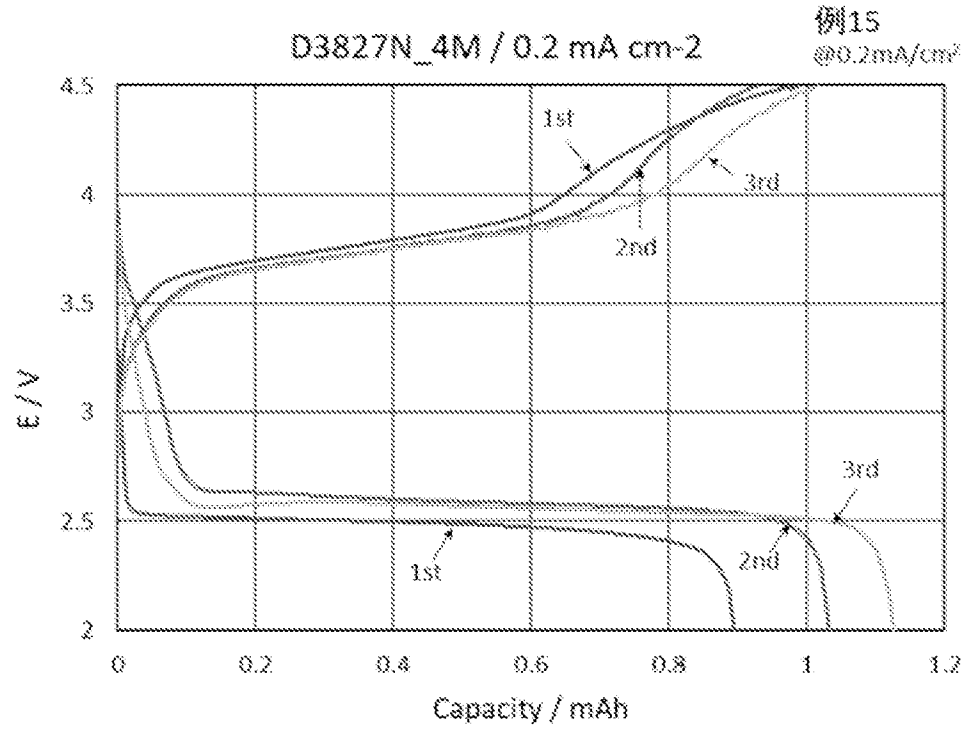
[図13]


554669N_2M / 0.2 mA cm-2
例13
@0.2mA/cm²
4.5
4
3.5
3
2.5
2
E / V
1st,2nd,3rd
1st,2nd,3rd
0
0.5
1
1.5
2
2.5
Capacity / mAh

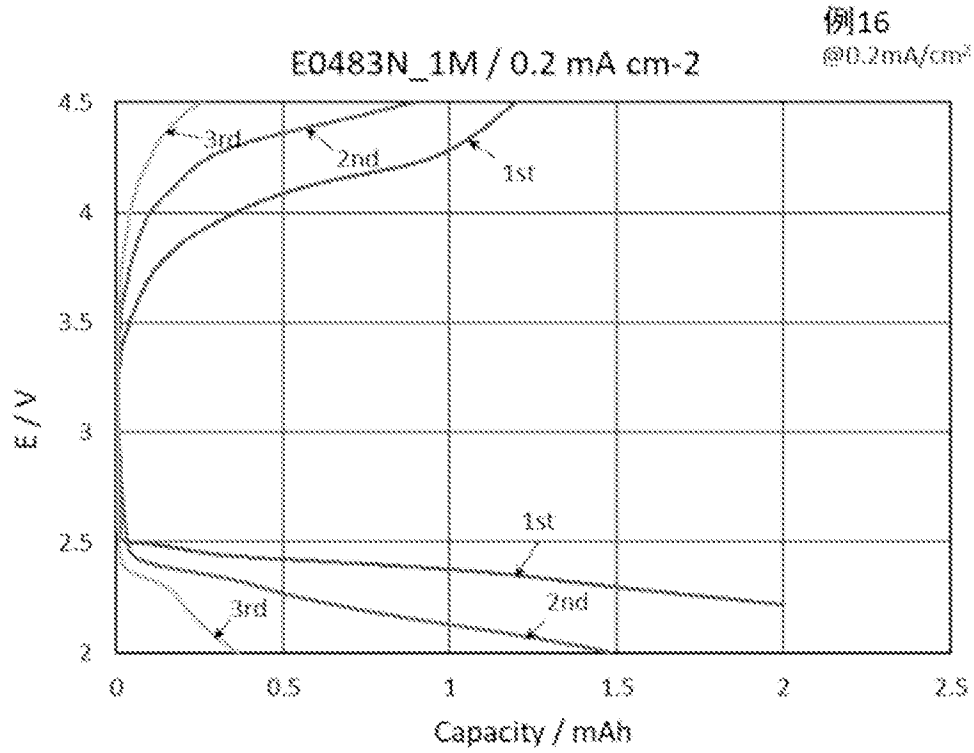
[図14]


D3827N_1M / 0.2 mA cm-2
例14
@0.2mA/cm²
4.5
4
3.5
3
2.5
2
E / V
3rd
2nd
1st
1st,2nd
3rd
0
0.5
1
1.5
2
2.5
Capacity / mAh

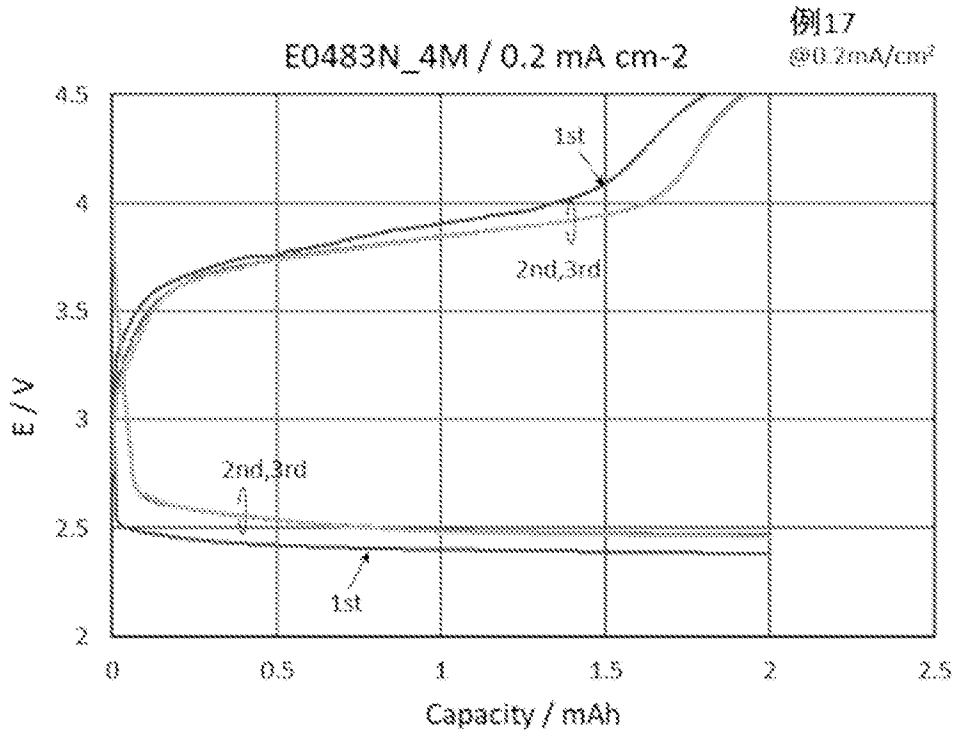
[図15]


例15
@0.2mA/cm²
D3827N_4M / 0.2 mA cm-2
E / V
Capacity / mAh
1st
2nd
3rd
1st
2nd
3rd
4.5
4
3.5
3
2.5
2
0
0.2
0.4
0.6
0.8
1
1.2

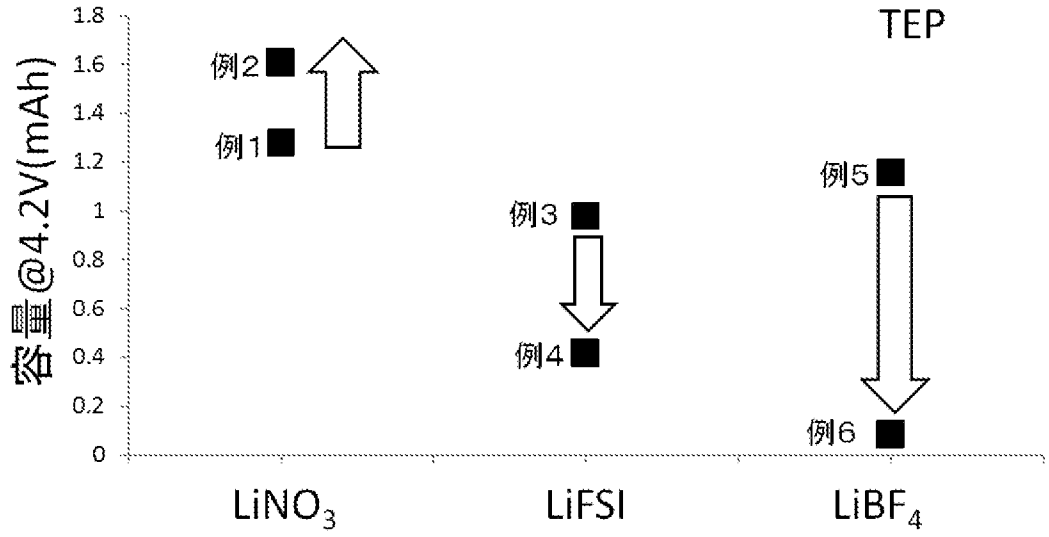
[図16]


例16
@0.2mA/cm²
E0483N_1M / 0.2 mA cm-2
E / V
Capacity / mAh
3rd
2nd
1st
1st
2nd
3rd
4.5
4
3.5
3
2.5
2
0
0.5
1
1.5
2
2.5

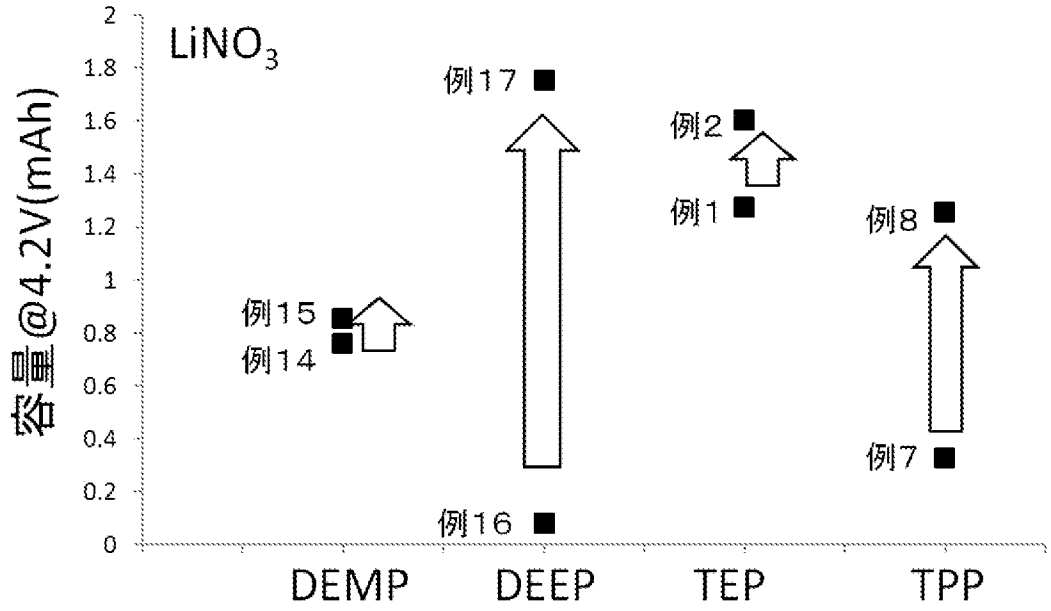
[図17]


例17
@0.2mA/cm²
E0483N_4M / 0.2 mA cm-2
4.5
4
3.5
3
2.5
2
E / V
1st
2nd,3rd
2nd,3rd
1st
0
0.5
1
1.5
2
2.5
Capacity / mAh

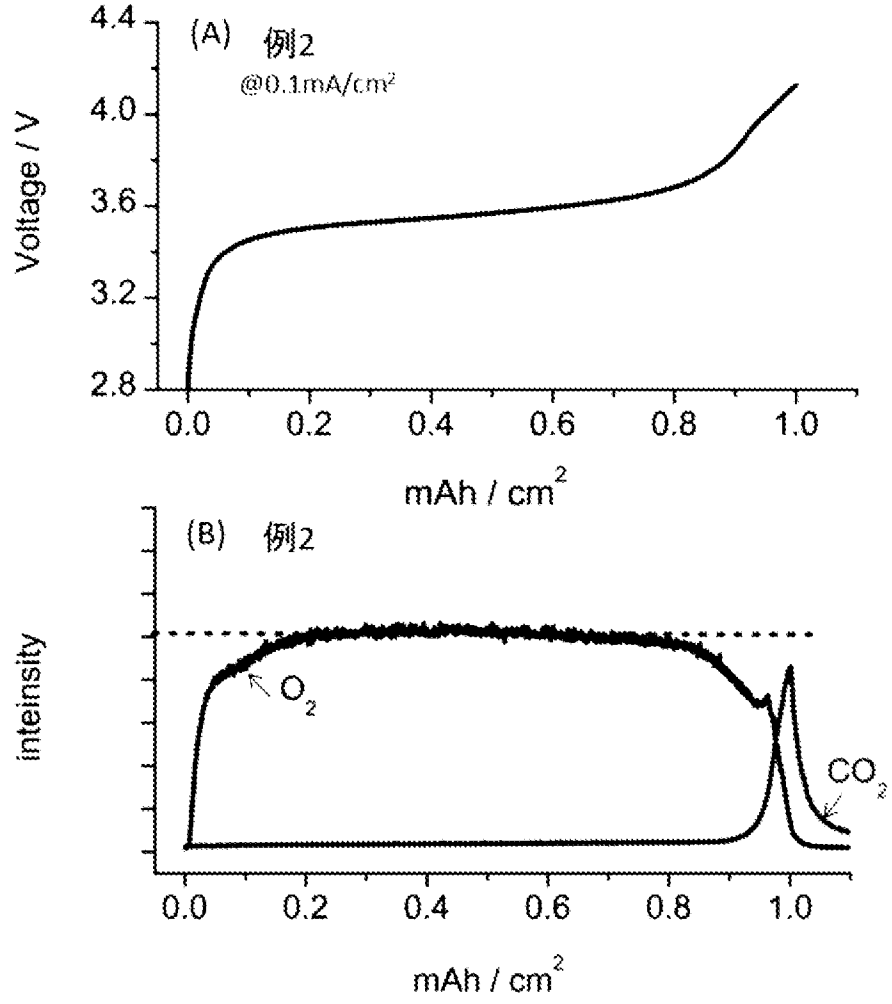
[図18]


TEP
容量@4.2V(mAh)
1.8
1.6
1.4
1.2
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
例2
例1
例3
例4
例5
例6
LiNO3
LiFSI
LiBF4

[図19]


LiNO3
容量@4.2V(mAh)
2
1.8
1.6
1.4
1.2
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
例17
例2
例1
例8
例15
例14
例16
例7
DEMP
DEEP
TEP
TPP

[図20]


(A) 例2
@0.1mA/cm2
Voltage / V
4.4
4.0
3.6
3.2
2.8
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
mAh / cm2
(B) 例2
inteinsity
O2
CO2
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
mAh / cm2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2019/042089

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. H01M12/08(2006.01)i
FI: H01M12/08K

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	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2018/225434 A1 (NATIONAL INSTITUTE FOR MATERIALS SCIENCE) 13 December 2018, entire text	1-12
A	JP 2012-174349 A (TOYOTA MOTOR CORPORATION) 10 September 2012, entire text	1-12
A	JP 2013-38035 A (TOYOTA MOTOR CORPORATION) 21 February 2013, entire text	1-12

☐ 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
"T" 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	Date of mailing of the international search report
06.01.2020	21.01.2020

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2019/042089

WO 2018/225434 A1	13 December 2018	(Family: none)
JP 2012-174349 A	10 September 2012	(Family: none)
JP 2013-38035 A	21 February 2013	(Family: none)

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2019/042089

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

H01M 12/08(2006.01)i
FI: H01M12/08 K

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））

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	１９７１－２０２０年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２０年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２０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）

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	WO 2018/225434 A1 (国立研究開発法人物質・材料研究機構) 13.12.2018 (2018-12-13) 全文	1-12
A	JP 2012-174349 A (トヨタ自動車株式会社) 10.09.2012 (2012-09-10) 全文	1-12
A	JP 2013-38035 A (トヨタ自動車株式会社) 21.02.2013 (2013-02-21) 全文	1-12

☐ 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抵触するものではなく、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	国際調査報告の発送日
06.01.2020	21.01.2020

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
結城　佐織 4X 3132
電話番号 03-3581-1101 内線 3477

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2019/042089

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2018/225434 A1	13.12.2018	（ファミリーなし）	
JP 2012-174349 A	10.09.2012	（ファミリーなし）	
JP 2013-38035 A	21.02.2013	（ファミリーなし）	