

明 細 書

発明の名称： 非水電解質および金属空気電池

技術分野

[0001] 本発明は、耐ラジカル性が良好な非水電解質に関する。

背景技術

[0002] 金属空気電池は、空気（酸素）を正極活物質として用いた非水電池であり、エネルギー密度が高い、小型化および軽量化が容易である等の利点を有する。そのため、現在広く使用されているリチウム電池を超える高容量電池として注目を集めている。

[0003] このような金属空気電池は、例えば、導電性材料（例えばカーボンブラック）、触媒（例えば二酸化マンガン）および結着材（例えばポリフッ化ビニリデン）を有する空気極層と、その空気極層の集電を行う空気極集電体と、負極活物質（例えば金属Li）を含有する負極層と、その負極層の集電を行う負極集電体と、非水電解質（例えば非水電解液）とを有する。

[0004] 従来、金属空気電池の非水電解質には、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ジメチルカーボネート（DMC）、ジエチルカーボネート（DEC）等の有機溶媒に、金属塩（例えばLiPF₆）を溶解させたものが用いられてきた。一方、このような非水電解質を用いて金属空気電池を作製すると、金属空気電池のケースに設けられた空気孔から非水電解質が揮発するという問題がある。このような問題に対して、非水電解質として不揮発性の高いイオン液体を用いることが知られている。

[0005] 例えば、特許文献1においては、非水電解質空気電池の非水電解質に、特定の構造を有する常温溶融塩（イオン液体）を用いることが開示されている。この技術は、不揮発性の高い常温溶融塩を用いることにより、高温環境下での放電容量の向上させることを目的としたものである。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特許第4015916号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 金属空気電池の非水電解質にイオン液体を用いた場合、不揮発性の面では好ましいものの、電極反応で生じるラジカル（例えば酸素ラジカル）によって、イオン液体が劣化（分解）することが想定される。また、金属空気電池以外の非水電解質電池においても、例えば製造工程中に混入した酸素に由来するラジカル等が発生することにより、イオン液体が分解することが想定される。

[0008] 本発明は、上記実情に鑑みてなされたものであり、耐ラジカル性が良好な非水電解質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

[0009] 上記目的を達成するために、本発明においては、カチオン部およびアニオン部を有するイオン液体と、有機溶媒と、金属塩とを含有する非水電解質であって、上記イオン液体のカチオン部、および上記有機溶媒は、第一原理計算により算出される最大電荷が0.3以下であることを特徴とする非水電解質を提供する。

[0010] 本発明によれば、イオン液体のカチオン部、および有機溶媒の最大電荷が、特定の範囲にあることから、耐ラジカル性が良好な非水電解質とすることができる。これにより、ラジカルによる非水電解質の劣化（分解）を抑制することができる。

[0011] 上記発明においては、粘度が100 mPa・s以下であることが好ましい。高電流密度域での電池の作動が容易になるからである。

[0012] 上記発明においては、上記イオン液体が、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フォニルイミドであることが好ましい。耐ラジカル性に優れているからである。

[0013] 上記発明においては、上記有機溶媒が、アセトニトリルおよびジメトキシエタンの少なくとも一方であることが好ましい。耐ラジカル性に優れている

からである。

[0014] 上記発明においては、上記イオン液体および上記有機溶媒の合計に対する上記有機溶媒の割合が、1体積%～50体積%の範囲内であることが好ましい。上記範囲内であれば、所望の不揮発性を維持しつつ、低粘度の非水電解質とすることができるからである。

[0015] 上記発明においては、非水電解質が、金属空気電池に用いられるものであることが好ましい。充放電時の電極反応により酸素ラジカルが発生し、非水電解質の劣化が生じやすく、本発明の効果を発揮しやすいからである。

[0016] また、本発明においては、導電性材料を含有する空気極層、および上記空気極層の集電を行う空気極集電体を有する空気極と、負極活物質を含有する負極層、および上記負極層の集電を行う負極集電体を有する負極と、上記空気極層および上記負極層の間で金属イオンの伝導を行う非水電解質とを有し、上記非水電解質が、上述した非水電解質であることを特徴とする金属空気電池を提供する。

[0017] 本発明によれば、上述した非水電解質を用いることにより、ラジカルによる劣化を抑制することができ、耐久性に優れた金属空気電池とすることができる。

発明の効果

[0018] 本発明においては、耐ラジカル性が良好な非水電解質を得ることができるという効果を奏する。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]本発明の金属空気電池の一例を示す概略断面図である。

[図2]作製例1で得られた非水電解質を用いた評価用セルの充放電試験の結果である。

[図3]作製例1～5で得られた混合溶媒、および比較作製例1、2で得られた比較用サンプルの粘度の測定結果である。

発明を実施するための形態

[0020] 以下、本発明の非水電解質および金属空気電池について詳細に説明する。

[0021] A. 非水電解質

まず、本発明の非水電解質について説明する。本発明の非水電解質は、カチオン部およびアニオン部を有するイオン液体と、有機溶媒と、金属塩とを含有する非水電解質であって、上記イオン液体のカチオン部、および上記有機溶媒は、第一原理計算により算出される最大電荷が0.3以下であることを特徴とするものである。

[0022] 本発明によれば、イオン液体のカチオン部、および有機溶媒の最大電荷が、特定の範囲にあることから、耐ラジカル性が良好な非水電解質とすることができる。これにより、ラジカルによる非水電解質の劣化（分解）を抑制することができる。特に、Li空気電池では、充放電時の電極反応により酸素ラジカルが発生することから、非水電解質の劣化が生じやすい。また、Li空気電池における放電生成物であるLi酸化物（ Li_2O ）およびLi過酸化物（ Li_2O_2 ）も、非水電解質を劣化させる要因になる。これに対して、本発明においては、イオン液体のカチオン部、および有機溶媒の最大電荷が、特定の範囲にあることから、酸素ラジカル、 Li_2O および Li_2O_2 による劣化を防止することができる。さらに、イオン液体は一般的に粘度が高いことから、電池抵抗が高くなり高電流密度域での電池の作動が困難になることが考えられるが、本発明においては、イオン液体に比べて一般的に粘度の低い有機溶媒を添加することにより、イオン液体の粘度を所望の範囲に調整することができ、高電流密度域の特性に優れた非水電解質とすることができる。

[0023] 次に、本発明における最大電荷について説明する。本発明においては、イオン液体のカチオン部、および有機溶媒が、第一原理計算により算出された特定の最大電荷を有することを大きな特徴とする。最大電荷を有する元素（部位）は、酸素ラジカルが攻撃するサイト（起点）となり得るため、その値が小さいほど、ラジカルに対する安定性が高い。ここで、最大電荷は、以下のようにして算出される。各原子の電荷の値は、分子1個をGaussian03 Rev. D with HF/6-311G**により構造最適化し、MP2/6-311G**によって一点エネルギー計算を行うことにより、最大電荷を算出できる。

[0024] また、本発明において、イオン液体のカチオン部は、上記最大電荷が通常 0.3 以下であり、0.1 以下であることが好ましい。同様に、有機溶媒は、上記最大電荷が通常 0.3 以下であり、0.1 以下であることが好ましい。

以下、本発明の非水電解質について、構成ごとに説明する。

[0025] 1. イオン液体

まず、本発明におけるイオン液体について説明する。本発明におけるイオン液体は、カチオン部およびアニオン部を有する。さらに、上記カチオン部は、上述した第一原理計算により算出される最大電荷が特定の範囲にあることを一つの特徴とする。本発明においては、上記カチオン部を有するイオン液体を単独で用いても良く、二種類以上を混合して用いても良い。また、本発明におけるイオン液体は、常温（25℃）で液体であることが好ましい。

[0026] 上記カチオン部としては、所定の最大電荷を有するものであれば、特に限定されるものではないが、例えば、N-メチル-N-プロピルピペリジニウム（PP13⁺、最大電荷：-0.132）、N-メチル-N-プロピルピロリジニウム（P13⁺、最大電荷：-0.119）、N-メチル-N-ブチルピロリジニウム（P14⁺、最大電荷：-0.115）、N,N,N-トリメチル-N-ブチルアンモニウム（TMBA⁺、最大電荷：-0.134）、N,N,N-トリメチル-N-ヘキシルアンモニウム（TMHA⁺、最大電荷：-0.134）、N-ジエチル-N-メチル-N-プロピルアンモニウム（DEMPA⁺、最大電荷：-0.143）、N-ジエチル-N-メチル-N-イソプロピルアンモニウム（DEMiPA⁺、最大電荷：-0.139）、N,N-ジエチル-N-メチル-N-（2-メトキシエチル）アンモニウム（DEME⁺、最大電荷：0.046）等を挙げることができる。

[0027] 一方、上記アニオン部としては、上記カチオン部との組み合わせでイオン液体を得ることができるものであれば特に限定されるものではないが、例えば、ビストリフルオロメタンスルフォニルイミド（TFSI⁻）、トリフルオロスルフォネート（TfO⁻）、四フッ化ホウ酸（BF₄⁻）イオン、六フッ化

リン酸 (PF_6^-) イオン等を挙げることができる。

[0028] 特に、本発明においては、イオン液体が、N-メチル-N-プロピルピロリジニウムビストリフルオロメタンスルフォニルイミド (PP13TFSI)、N-メチル-N-プロピルピロリジニウムビストリフルオロメタンスルフォニルイミド (P13TFSI)、N-メチル-N-ブチルピロリジニウムビストリフルオロメタンスルフォニルイミド (P14TFSI)、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フォニルイミド (TMPATFSI) であることが好ましい。

[0029] また、本発明においては、高粘性のイオン液体に低粘性の有機溶媒を添加することにより、粘性の低い非水電解質とすることができる。そのため、非水電解質の粘度が高いほど、粘性の低減効果は大きくなる。本発明におけるイオン液体の粘度 (25°C) は、例えば 40 mPa・s 以上であることが好ましく、40 mPa・s ~ 100 mPa・s の範囲内であることがより好ましく、40 mPa・s ~ 200 mPa・s の範囲内であることがさらに好ましい。なお、イオン液体の粘度は、市販の粘度計により測定することができる。

[0030] 2. 有機溶媒

次に、本発明における有機溶媒について説明する。本発明における有機溶媒 (非水溶媒) は、上述した第一原理計算により算出される最大電荷が特定の範囲にあることを一つの特徴とする。本発明においては、上記有機溶媒を単独で用いても良く、二種類以上を混合して用いても良い。

[0031] 上記有機溶媒としては、所定の最大電荷を有するものであれば、特に限定されるものではないが、例えばアセトニトリル (AN、最大電荷: 0.061)、ジメトキシエタン (DME、最大電荷: 0.049)、テトラヒドロフラン (THF、最大電荷: 0.055) 等を挙げることができる。

[0032] また、有機溶媒の粘度は通常低く、その値は特に限定されるものではない。本発明における有機溶媒の粘度 (25°C) は、例えば 10 mPa・s 以下であることが好ましく、1 mPa・s 以下であることがより好ましい。

[0033] 3. 金属塩

次に、本発明における金属塩について説明する。本発明の非水電解質は、上述したイオン液体および有機溶媒の他に、通常、金属塩を含有する。本発明における金属塩は、通常、電池における正極および負極の間を伝導する金属イオンを含有するものであり、金属塩の種類は、非水電解質の用途等により異なるものである。例えば、 Li イオンを含有するリチウム塩としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 および LiAsF_6 等の無機リチウム塩；および LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 等の有機リチウム塩等を挙げることができる。また、非水電解質における金属塩の濃度は、特に限定されるものではないが、例えば $0.5\text{ mol/L} \sim 3\text{ mol/L}$ の範囲内であることが好ましい。

[0034] 4. 非水電解質

本発明の非水電解質は、イオン液体および有機溶媒のみを含有するものであっても良く、その他の化合物（例えば金属塩）をさらに含有するものであっても良い。また、本発明の非水電解質は、常温（ 25°C ）で液体であることが好ましい。さらに、本発明の非水電解質は、粘度が低いことが好ましい。粘度が低い非水電解質を用いて電池を作製すると、電池抵抗が低くなり高電流密度域での電池の作動が容易になるからである。低粘度の非水電解質は、高電流密度域での作動が要求される車載用電池に特に有用である。本発明の非水電解質の粘度（ 25°C ）は、例えば $100\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下であることが好ましく、 $75\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下であることがより好ましく、 $50\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下であることがさらに好ましい。

[0035] また、本発明におけるイオン液体および有機溶媒の割合は、特に限定されるものではないが、所望の粘度が得られるように設定することが好ましい。イオン液体および有機溶媒の合計に対する有機溶媒の割合は、例えば1体積%～50体積%の範囲内であり、中でも1体積%～20体積%の範囲内であることが好ましい。上記範囲内であれば、所望の不揮発性を維持しつつ、低粘度の非水電解質とすることができるからである。

[0036] また、本発明においては、イオン液体が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フォニルイミド（PP13TFSI）であり、有機溶媒がアセトニトリル（AN）およびジメトキシエタン（DME）の少なくとも一方であることが好ましい。PP13TFSIに、ANおよびDMEの少なくとも一方を添加することにより、粘度を顕著に低下させることができるからである。

[0037] 本発明の非水電解質の用途は、特に限定されるものではないが、例えば、非水電解質電池に用いることができる。非水電解質電池の製造工程中に酸素が電池内に混入し、その酸素に由来するラジカル等が電極反応により発生する場合が想定されるが、そのような場合であっても、非水電解質の劣化を防止することができる。上記非水電解質電池としては、非水電解質を用いる電池であれば特に限定されるものではないが、例えば、金属イオン電池および金属空気電池等を挙げることができる。特に、本発明の非水電解質は、金属空気電池に用いられるものであることが好ましい。電極反応により酸素ラジカル、金属酸化物および金属化酸化物等が生じ、非水電解質の劣化が生じやすいからである。

[0038] なお、本発明の非水電解質は、例えば、上述したイオン液体および有機溶媒等を混合することにより、得ることができる。

[0039] B. 金属空気電池

次に、本発明の金属空気電池について説明する。本発明の金属空気電池は、導電性材料を含有する空気極層、および上記空気極層の集電を行う空気極集電体を有する空気極と、負極活物質を含有する負極層、および上記負極層の集電を行う負極集電体を有する負極と、上記空気極層および上記負極層の間で金属イオンの伝導を行う非水電解質とを有し、上記非水電解質が、上述した非水電解質であることを特徴とするものである。

[0040] 本発明によれば、上述した非水電解質を用いることにより、ラジカルによる劣化を抑制することができ、耐久性に優れた金属空気電池とすることができる。

[0041] 図1は、本発明の金属空気電池の一例を示す概略断面図である。図1に示される金属空気電池10は、負極ケース1aと、負極ケース1aの内側底面に形成された負極集電体2と、負極集電体2に接続された負極リード2aと、負極集電体2上に形成され、負極活物質（例えば金属Li）を含有する負極層3と、導電性材料（例えばカーボン材料）、触媒（例えば二酸化マンガ）および結着材（例えばポリフッ化ビニリデン）を含有する空気極層4と、空気極層4の集電を行う空気極集電体5と、空気極集電体5に接続された空気極リード5aと、負極層3および空気極層4の間に配置されたセパレータ6と、負極層3および空気極層4を浸す非水電解質7と、酸素を供給する微多孔膜8を有する空気極ケース1bと、負極ケース1aおよび空気極ケース1bの間に形成されたパッキン9と、を有するものである。本発明においては、非水電解質7が、上述した非水電解質であることを大きな特徴とする。

以下、本発明の金属空気電池について、構成ごとに説明する。

[0042] 1. 非水電解質

まず、本発明における非水電解質について説明する。本発明における非水電解質は、空気極層および負極層の間に金属イオンの伝導を行うものである。本発明における非水電解質については、上記「A. 非水電解質」に記載した内容と同様であるので、ここでの記載は省略する。

[0043] なお、本発明の金属空気電池は、空気極層および負極層の間に、セパレータを有することが好ましい。安全性の高い金属空気電池を得ることができるからである。上記セパレータとしては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン等の多孔膜；および樹脂不織布、ガラス繊維不織布等の不織布等を挙げることができる。

[0044] 2. 空気極

次に、本発明における空気極について説明する。本発明における空気極は、導電性材料を含有する空気極層と、上記空気極層の集電を行う空気極集電体と、を有するものである。

[0045] (1) 空気極層

本発明に用いられる空気極層は、少なくとも導電性材料を含有するものである。さらに、必要に応じて、触媒および結着材の少なくとも一方を含有していても良い。

[0046] 空気極層に用いられる導電性材料としては、例えばカーボン材料等を挙げることができる。カーボン材料としては、例えば、グラファイト、アセチレンブラック、カーボンナノチューブ、カーボンファイバー、メソポーラスカーボン等を挙げることができる。空気極層における導電性材料の含有量としては、例えば10重量%~99重量%の範囲内、中でも20重量%~85重量%の範囲内であることが好ましい。

[0047] また、本発明に用いられる空気極層は、反応を促進させる触媒を含有していても良い。電極反応がよりスムーズに行われるからである。中でも、導電性材料は、触媒を担持していることが好ましい。上記触媒としては、例えば二酸化マンガンをおよび二酸化セリウム等の無機化合物、ならびに、コバルトフタロシアニン等の有機化合物（有機錯体）等を挙げることができる。空気極層における触媒の含有量としては、例えば1重量%~90重量%の範囲内、中でも5重量%~50重量%の範囲内であることが好ましい。

[0048] また、本発明に用いられる空気極層は、導電性材料を固定化する結着材を含有していても良い。結着材としては、例えばポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）等のフッ素系結着材等を挙げることができる。また、SBR等のゴムを結着材として用いても良い。空気極層における結着材の含有量としては、例えば40重量%以下、中でも1重量%~10重量%の範囲内であることが好ましい。

[0049] また、本発明に用いられる空気極層は、多孔質構造を有することが好ましい。空気と導電性材料との接触面積を大きくすることができるからである。空気極層の厚さは、金属空気電池の用途等により異なるものであるが、例えば2 μ m~500 μ mの範囲内、中でも5 μ m~300 μ mの範囲内であることが好ましい。

[0050] (2) 空気極集電体

本発明に用いられる空気極集電体は、空気極層の集電を行うものである。空気極集電体の材料としては、例えば金属材料およびカーボン材料を挙げることができ、中でもカーボン材料が好ましい。カーボン材料は、耐腐食性に優れるという利点、電子伝導性に優れているという利点、金属に比べて軽いという利点、エネルギー密度が高くなるという利点を有するからである。このようなカーボン材料としては、例えばカーボンファイバー（炭素繊維）、賦活カーボン（カーボン板を賦活したもの）等を挙げることができ、中でもカーボンファイバーが好ましい。一方、金属材料としては、例えばステンレス、ニッケル、アルミニウムおよびチタン等を挙げることができる。

[0051] 本発明における空気極集電体の構造は、所望の電子伝導性を確保できれば特に限定されるものではなく、ガス拡散性を有する多孔質構造であっても良く、ガス拡散性を有しない緻密構造であっても良い。中でも、本発明においては、空気極集電体が、ガス拡散性を有する多孔質構造を有していることが好ましい。酸素の拡散を速やかに行うことができるからである。

[0052] 本発明における空気極集電体の厚さは、例えば $10\ \mu\text{m}$ ~ $1000\ \mu\text{m}$ の範囲内、中でも $20\ \mu\text{m}$ ~ $400\ \mu\text{m}$ の範囲内であることが好ましい。また、本発明においては、後述する電池ケースが空気極集電体の機能を兼ね備えていても良い。

[0053] 3. 負極

次に、本発明における負極について説明する。本発明における負極は、負極活物質を含有する負極層と、上記負極層の集電を行う負極集電体と、を有するものである。

[0054] (1) 負極層

本発明に用いられる負極活物質は、通常、金属を含有するものであり、具体的には金属単体、合金、金属酸化物、金属窒化物等を挙げることができる。さらに、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。また、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。

[0055] また、本発明における負極層は、負極活物質のみを含有するものであっても良く、負極活物質の他に、導電性材料および結着材の少なくとも一方を含有するものであっても良い。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る。一方、負極活物質が粉末状である場合は、導電性材料および結着材の少なくとも一方を有する負極層とすることができる。なお、導電性材料および結着材については、上述した「1. 空気極」に記載した内容と同様であるので、ここでの説明は省略する。

[0056] (2) 負極集電体

本発明に用いられる負極集電体は、負極層の集電を行うものである。負極集電体の材料としては、導電性を有するものであれば特に限定されるものではないが、例えば、銅、ステンレス、ニッケル等を挙げることができる。上記負極集電体の形状としては、例えば箔状、板状およびメッシュ（グリッド）状等を挙げることができる。本発明においては、後述する電池ケースが負極集電体の機能を兼ね備えていても良い。

[0057] 4. 電池ケース

次に、本発明に用いられる電池ケースについて説明する。本発明に用いられる電池ケースの形状としては、上述した空気極、負極、非水電解質を収納することができるように特に限定されるものではないが、具体的にはコイン型、平板型、円筒型、ラミネート型等を挙げることができる。また、電池ケースは、大気開放型の電池ケースであっても良く、密閉型の電池ケースであっても良いが、大気開放型の電池ケースであることが好ましい。大気開放型の電池ケースは、上述した図1に示すように、大気と接触可能な電池ケースである。一方、電池ケースが密閉型電池ケースである場合は、密閉型電池ケース

に、気体（空気）の供給管および排出管を設けることが好ましい。この場合、供給・排出する気体は、酸素濃度が高いことが好ましく、純酸素であることがより好ましい。また、放電時には酸素濃度を高くし、充電時には酸素濃度を低くすることが好ましい。

[0058] 5. 金属空気電池

本発明の金属空気電池において伝導する金属イオンの種類は、特に限定されるものではない。中でも、上記金属イオンは、アルカリ金属イオンまたはアルカリ土類金属イオンであることが好ましく、アルカリ金属イオンであることがより好ましい。上記アルカリ金属イオンとしては、例えばLiイオン、NaイオンおよびKイオン等を挙げることができ、中でもLiイオンが好ましい。エネルギー密度の高い電池を得ることができるからである。上記アルカリ土類金属イオンとしては、MgイオンおよびCaイオン等を挙げることができる。また、本発明においては、上記金属イオンとして、Znイオン、Alイオン、Feイオン等を用いても良い。

[0059] また、本発明の金属空気電池は、一次電池であっても良く、二次電池であっても良いが、二次電池であることが好ましい。本発明の金属空気電池の用途としては、例えば車両搭載用途、定置型電源用途、家庭用電源用途等を挙げることができる。本発明の金属空気電池を製造する方法は、特に限定されるものではなく、一般的な金属空気電池の製造方法と同様である。

[0060] なお、本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は、例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

実施例

[0061] 以下に作製例を示して本発明をさらに具体的に説明する。

[0062] [作製例 1]

イオン液体である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フォニルイミド（PP13TFSI）と、有機溶媒であるア

セトニトリル（AN）とを、Ar雰囲気中でPP13TF SI : AN = 98 : 2の体積比となるように混合することにより、混合溶媒を得た。

[0063] なお、PP13TF SIのカチオンであるN-メチル-N-プロピルピペリジニウムについて、上述した第一原理計算により最大電荷を算出したところ、その値は-0.132であった。一方、ANについて、上述した第一原理計算により最大電荷を算出したところ、その値は0.061であった。

[0064] [作製例2～5]

PP13TF SIおよびANの体積比を、それぞれ、PP13TF SI : AN = 95 : 5（作製例2）、PP13TF SI : AN = 90 : 10（作製例3）、PP13TF SI : AN = 75 : 25（作製例4）、PP13TF SI : AN = 50 : 50（作製例5）に変更したこと以外は、作製例1と同様にして、混合溶媒を得た。

[0065] [比較作製例1]

PP13TF SIを比較用サンプルとして用意した。

[0066] [比較作製例2]

ANを比較用サンプルとして用意した。

[0067] [評価]

（1）充放電サイクル試験

作製例1で得られた混合溶媒を用いてリチウム空気二次電池を作製した。なお、電池の組立はアルゴンボックス内で行った。また、北斗電工製の電気化学セルの電池ケースを用いた。

[0068] まず、電池ケースに、金属Li（本城金属社製、 ϕ 18mm、厚さ0.25mm）を配置した。次に、金属Liの上にポリエチレン製のセパレータ（ ϕ 18mm、厚さ25 μ m）を配置した。次に、セパレータの上から、上記の混合溶媒にLiTF SIを濃度0.32mol/kgで溶解させてなる非水電解質を4.8mL注液した。次に、カーボンブラック25重量部と、MnO₂触媒42重量部と、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）33重量部と、アセトン溶媒と、を有する組成物を、カーボンペーパー（空気極集電体、東

レ社製 T G P - H - 0 9 0、 ϕ 1 8 mm、厚さ 0. 2 8 mm) 上に、ドクターブレードにて塗布し、空気極層 (ϕ 1 8 mm、目付重量 5 m g) を形成した。次に、得られた空気極の空気極層を、セパレータと対向させるように配置して封止し、評価用セルを得た。

[0069] 次に、得られた評価用セルを、酸素で満たしたデシケータ（酸素濃度 9 9 . 9 9 体積%、内部圧力 1 a t m、デシケータ容積 1 L）に配置した。次に、下記の条件で充放電サイクル試験を行った。なお、充放電は放電スタートとし、2 5 °C の環境下で充放電を行った。

・放電条件：0. 0 5 m A / c m ² の電流で電池電圧 2. 0 V になるまで放電を行う

・充電条件：0. 0 5 m A / c m ² の電流で電池電圧 3. 8 5 V になるまで充電を行う

[0070] 得られた充放電サイクル試験の結果を図 2 に示す。図 2 に示されるように、作製例 1 で得られた混合溶媒を用いた場合、良好な充放電特性を有することが確認された。

[0071] (2) 粘度

作製例 1 ～ 5 で得られた混合溶媒、および比較作製例 1、2 で得られた比較用サンプルを用いて粘度 (2 5 °C) を測定した。なお、粘度測定は、A r グローブボックス内で行い、測定対象の水分量は 3 0 p p m 以下とした。その結果を図 3 および表 1 に示す。

[0072] [表1]

	AN添加量 (vol%)	粘度 (mPa·s)
比較作製例1	0	161
作製例1	2	116
作製例2	5	71
作製例3	10	35
作製例4	25	8
作製例5	50	2
比較作製例2	100	0.4

[0073] 図 3 に示されるように、作製例 1 ～ 5 では、比較作製例 1 に比べて顕著に粘度が下がった。粘度の低下は、少量の A N 添加でも顕著に生じることが確

認された。特に作製例 2 では、比較作製例 1 の粘度の約半分になり、作製例 4 では、A N の粘度と同等の粘度になることが確認された。

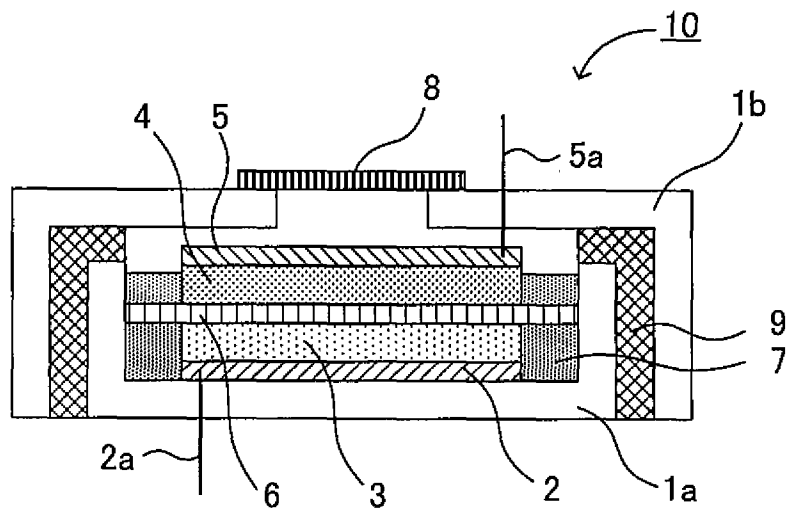
符号の説明

- [0074]
- 1 a … 負極ケース
 - 1 b … 空気極ケース
 - 2 … 負極集電体
 - 2 a … 負極リード
 - 3 … 負極層
 - 4 … 空気極層
 - 5 … 空気極集電体
 - 5 a … 空気極リード
 - 6 … セパレータ
 - 7 … 非水電解質
 - 8 … 微多孔膜
 - 9 … パッキン

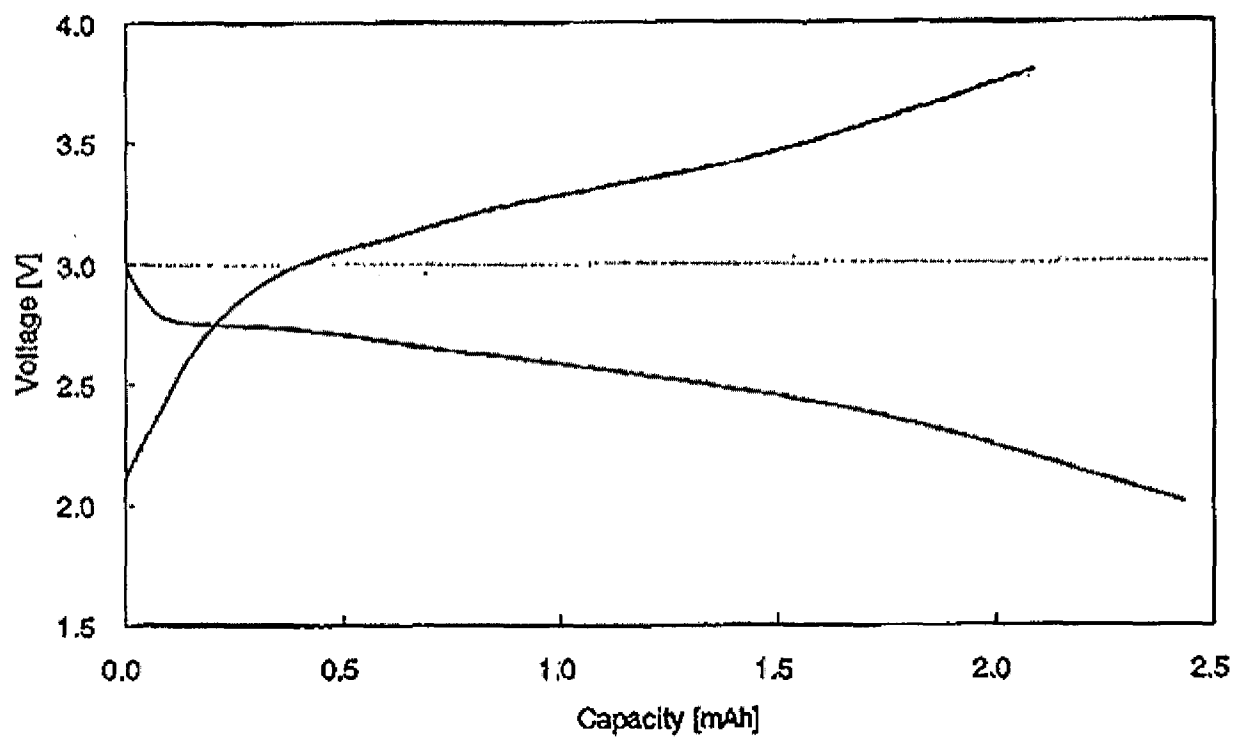
請求の範囲

- [請求項1] カチオン部およびアニオン部を有するイオン液体と、有機溶媒と、金属塩とを含有する非水電解質であって、
- 前記イオン液体のカチオン部、および前記有機溶媒は、第一原理計算により算出される最大電荷が0.3以下であることを特徴とする非水電解質。
- [請求項2] 粘度が100 mPa・s以下であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の非水電解質。
- [請求項3] 前記イオン液体が、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フォニルイミドであることを特徴とする請求の範囲第1項または第2項に記載の非水電解質。
- [請求項4] 前記有機溶媒が、アセトニトリルおよびジメトキシエタンの少なくとも一方であることを特徴とする請求の範囲第1項から第3項までのいずれかに記載の非水電解質。
- [請求項5] 前記イオン液体および前記有機溶媒の合計に対する前記有機溶媒の割合が、1体積%～50体積%の範囲内であることを特徴とする請求の範囲第1項から第4項までのいずれかに記載の非水電解質。
- [請求項6] 金属空気電池に用いられるものであることを特徴とする請求の範囲第1項から第5項までのいずれかに記載の非水電解質。
- [請求項7] 導電性材料を含有する空気極層、および前記空気極層の集電を行う空気極集電体を有する空気極と、負極活物質を含有する負極層、および前記負極層の集電を行う負極集電体を有する負極と、前記空気極層および前記負極層の間で金属イオンの伝導を行う非水電解質とを有し、
- 前記非水電解質が、請求の範囲第1項から第6項までのいずれかに記載の非水電解質であることを特徴とする金属空気電池。

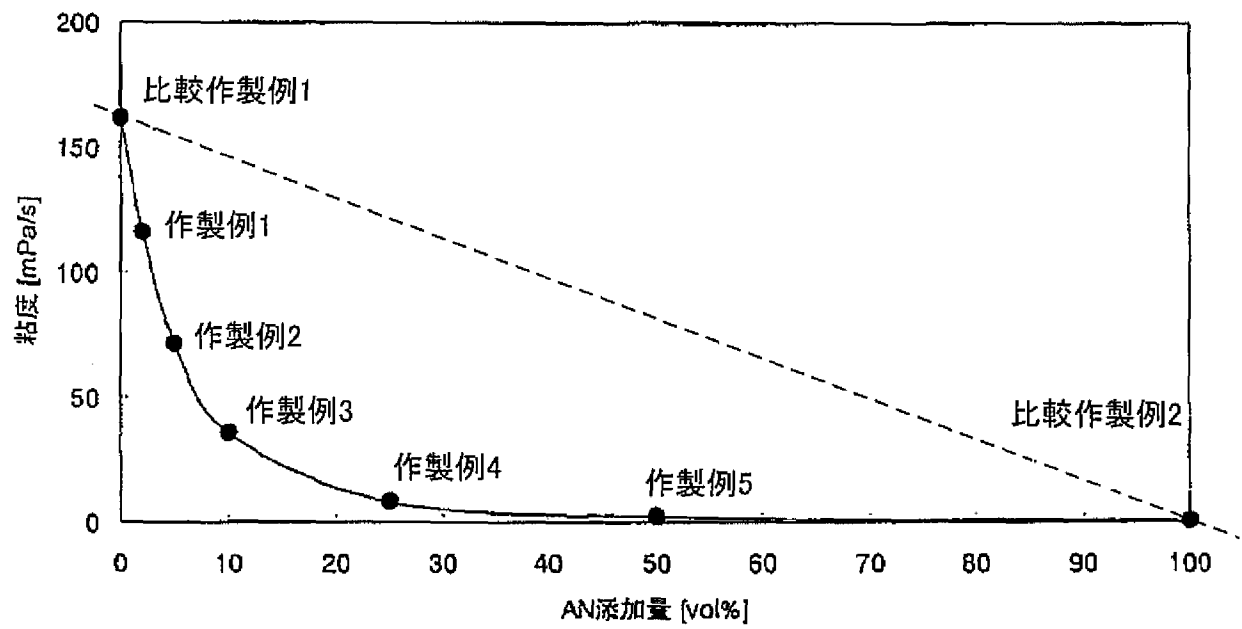
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/053995

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M12/08 (2006.01) i, H01M12/06 (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)

H01M12/08, H01M12/06

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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.
X Y	JP 2007-119467 A (Toyota Motor Corp.), 17 May 2007 (17.05.2007), claims; paragraphs [0056], [0075], [0119] & US 2007/0093678 A1	1, 3-4 2, 5-7
Y	JP 2005-276672 A (Toshiba Corp.), 06 October 2005 (06.10.2005), claims; paragraph [0028] (Family: none)	2, 5-7
Y	JP 2004-119278 A (Toshiba Corp.), 15 April 2004 (15.04.2004), claims; paragraph [0066] (Family: none)	2, 5-7

☒ 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
30 April, 2010 (30.04.10)

Date of mailing of the international search report
18 May, 2010 (18.05.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/053995

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2005-190880 A (Toshiba Corp.), 14 July 2005 (14.07.2005), claims; paragraph [0031] (Family: none)	2, 5-7
Y	JP 2008-103473 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 01 May 2008 (01.05.2008), claims; paragraphs [0034] to [0036] (Family: none)	6-7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M12/08(2006.01)i, H01M12/06(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（I P C））

Int.Cl. H01M12/08, H01M12/06

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 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
X	JP 2007-119467 A（トヨタ自動車株式会社）2007.05.17, 【特許請求の範囲】、【0056】、【0075】、【0119】	1、3-4
Y	& US 2007/0093678 A1	2、5-7
Y	JP 2005-276672 A（株式会社東芝）2005.10.06, 【特許請求の範囲】、【0028】（ファミリーなし）	2、5-7
Y	JP 2004-119278 A（株式会社東芝）2004.04.15, 【特許請求の範囲】、【0066】（ファミリーなし）	2、5-7

☒ 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

3 0 . 0 4 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

1 8 . 0 5 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / 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）

前田 寛之

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

4 X

2 9 3 0

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
Y	JP 2005-190880 A (株式会社東芝) 2005. 07. 14, 【特許請求の範囲】、【0 0 3 1】 (ファミリーなし)	2、5 - 7
Y	JP 2008-103473 A (株式会社豊田中央研究所) 2008. 05. 01, 【特許請求の範囲】、【0 0 3 4】 - 【0 0 3 6】 (ファミリーなし)	6 - 7