

(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

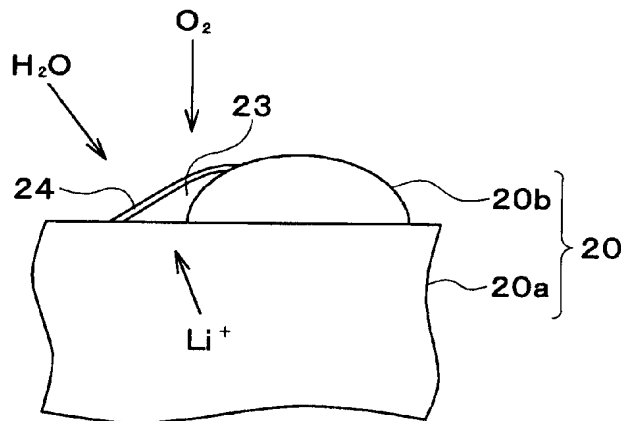
(43) 国際公開日
2017年9月21日(21.09.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/159420 A1

- (51) 国際特許分類: *H01M 12/08* (2006.01) *H01M 10/48* (2006.01)
 - (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/008693
 - (22) 国際出願日: 2017年3月6日(06.03.2017)
 - (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 2016-053519 2016年3月17日(17.03.2016) JP
特願 2016-220488 2016年11月11日(11.11.2016) JP
 - (71) 出願人: 株式会社デンソー(DENSO CORPORATION) [JP/JP]; 〒4488661 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 Aichi (JP).
 - (72) 発明者: 鈴木 洋介(SUZUKI Yosuke); 〒4488661 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー内 Aichi (JP). 北川 寛(KITAGAWA Kan); 〒4488661 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー内 Aichi (JP). 平松 秀彦(HIRAMATSU Hidehiko); 〒4488661 愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー内 Aichi (JP).
 - (74) 代理人: 金 順姫(JIN Shunji); 〒4600003 愛知県名古屋市中区錦2丁目13番19号 瀧定ビル6階 Aichi (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, 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), ユーロパ (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:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: LITHIUM AIR BATTERY SYSTEM
(54) 発明の名称: リチウム空気電池システム



(57) Abstract: This lithium air battery system is provided with: a lithium air battery (2) that comprises a negative electrode (21) comprising a negative electrode material that is capable of absorbing and desorbing lithium ions, a positive electrode (20) which uses oxygen as a positive electrode active material and comprises a positive electrode material provided with a catalyst (20b) that reduces oxygen, and a solid electrolyte layer (22) which contains a solid electrolyte and is interposed between the negative electrode and the positive electrode; and humidity control units (5, 7) which control the humidity of a gas that contains oxygen and is in contact with at least the positive electrode. The humidity control units control the humidity of the gas in accordance with the temperature of the lithium air battery at least during the operation of the lithium air battery.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2017/159420 A1

リチウム空気電池システムは、リチウムイオンを吸蔵放出可能な負極材料を有する負極（21）と、酸素を正極活物質とし、かつ、酸素を還元する触媒（20b）を備える正極材料を有する正極（20）と、該負極及び該正極の間に介在する固体電解質を含む固体電解質層（22）と、を有するリチウム空気電池（2）と、酸素を含むとともに少なくとも前記正極に接するガスの湿度を調整する湿度制御部（5、7）と、を備える。前記湿度制御部は、少なくとも前記リチウム空気電池の動作時に、前記リチウム空気電池の温度に基づいて前記ガスの湿度を調整する。

明 細 書

発明の名称： リチウム空気電池システム

関連出願の相互参照

[0001] 本出願は、2016年3月17日に出願された日本特許出願番号2016-53519号および2016年11月11日に出願された日本特許出願番号2016-220488号に基づくもので、ここにその記載内容を援用する。

技術分野

[0002] 本開示は、リチウム空気電池を備えるリチウム空気電池システムに関するものである。

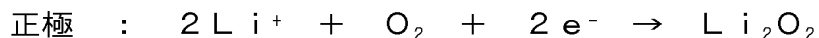
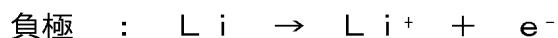
背景技術

[0003] 近年、パーソナルコンピュータ、携帯電話等のポータブル機器の開発に伴い、その電源としての電池の需要は大幅に拡大している。そして、より大容量の電池の実現を目指し、正極活物質として空気中の酸素を用いるリチウム空気電池の研究が進められている。リチウム空気電池は、エネルギー密度が高い。

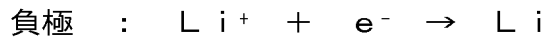
[0004] リチウム空気電池は、正極活物質を充填する必要がないため、非常に大きな放電容量を示すことが報告されている。

[0005] リチウム空気電池は、例えば、導電性材料、触媒、及び結着材を含有する正極層と、正極層の集電を行う正極集電体と、金属又は合金からなる負極層と、負極層の集電を行う負極集電体と、正極層及び負極層の間に介在する電解質とを有する。そして、リチウム空気電池は、以下のような充放電反応が進むと考えられている。

[0006] [放電時]



[充電時]



従来、電池の電解質として、有機溶媒に支持電解質塩を溶解させた電解液が使用されている。有機溶媒を媒体とした電解液は高いイオン伝導率を示す。

[0007] しかしながら、電解液を用いたリチウム空気電池は、有機溶媒の燃焼を防止するために短絡時の温度上昇を抑える安全装置の取り付けや短絡防止のための構造・材料面での改善が必要となる。また、有機溶媒は揮発性であるため、空気を電池内に取り込む構造を有し、かつ空気中の酸素を正極内に取り込むことによって動作するリチウム空気電池においては、長期作動での安定性に課題があると考えられる。すなわち、リチウム空気電池の長期作動では、正極から電解液が揮発するおそれがある。電解液が揮発してしまうことにより、リチウム空気電池は電池抵抗が増大し、電池性能が著しく低下することが予想される。

[0008] 一方、電解液を固体電解質に変更した全固体空気電池は、電池内に有機溶媒を用いない。また、固体電解質は、昇温によってイオン伝導度が向上する。よって、昇温防止のための安全装置の簡素化が図れ、製造コストや生産性に優れる。また、全固体空気電池は、正極から有機溶媒が揮発するおそれもない。したがって、有機溶媒が揮発することによる電池性能低下を防止できる。

[0009] 特許文献1は、負極と、酸素還元のための触媒及び第1固体電解質層を含む正極と、負極と正極の間に配置された第2固体電解質層とを備えるリチウム空気電池を開示する。特許文献1では、更に第1固体電解質層と第2固体電解質層とが物理的に分離せず連続していることも開示している。しかしながら、空気極表面に有機電解液、水溶液電解液を必要とするため、その揮発による性能の低下を防止することはできなかった。

[0010] これらの電解液に揮発の問題に対して、その水溶液や電解質を不要とした構成の電池も検討されている。

先行技術文献

特許文献

[0011] 特許文献1：特開2011-96586号公報

発明の概要

[0012] 従来のリチウム空気電池では、放電後の充電時に過電圧が発生することが知られている。過電圧が発生すると、電池容量が低下し、リチウム空気電池の性能低下を招く。このため、リチウム空気電池で安定的に充放電を行うことが困難であった。

[0013] 本開示は、安定的な充放電が可能となるリチウム空気電池システムを提供することを目的とする。

[0014] 本開示の態様において、リチウム空気電池システムは、リチウムイオンを吸蔵放出可能な負極材料を有する負極と、酸素を正極活物質とし、かつ、酸素を還元する触媒を備える正極材料を有する正極と、該負極及び該正極の間に介在する固体電解質を含む固体電解質層と、を有するリチウム空気電池と、酸素を含むとともに少なくとも前記正極に接するガスの湿度を調整する湿度制御部と、を備える。前記湿度制御部は、少なくとも前記リチウム空気電池の動作時に、前記リチウム空気電池の温度に基づいて前記ガスの湿度を調整する。

[0015] 上記のリチウム空気電池システムによれば、リチウム空気電池の動作時において、リチウム空気電池の温度に基づいてガスの湿度を制御することで、リチウム電池温度の変化に対応して、放電による反応生成物の表面に形成されるリチウムイオン伝導層を適切に維持することができる。これにより、リチウム空気電池の動作温度範囲内で、安定的にリチウム空気電池の充放電を行うことができる。

図面の簡単な説明

[0016] 本開示についての上記目的およびその他の目的、特徴や利点は、添付の図面を参照しながら下記の詳細な記述により、より明確になる。その図面は、

[図1]図1は、第1実施形態のリチウム空気電池システムの構成を示す図であり、

[図2]図2は、リチウム空気電池の構成を模式的に示す構成図であり、

[図3]図3は、正極での反応生成物を示す概念図であり、

[図4]図4は、水酸化リチウムの溶解度を示す図であり、

[図5]図5は、水と水酸化リチウム飽和水溶液の飽和蒸気圧を示す図であり、

[図6]図6は、電池温度60℃でのリチウム空気電池の充放電特性を示す図であり、

[図7]図7は、電池温度70℃でのリチウム空気電池の充放電特性を示す図であり、

[図8]図8は、電池温度80℃でのリチウム空気電池の充放電特性を示す図であり、

[図9]図9は、相対湿度66%および100%でのリチウム空気電池の充放電特性を示す図であり、

[図10]図10は、リチウム空気電池システムの湿度制御を示すフローチャートであり、

[図11]図11は、第2実施形態のリチウム空気電池システムの構成を示す図であり、

[図12]図12は、第3実施形態のリチウム空気電池システムの構成を示す図であり、

[図13]図13は、第4実施形態の塩化リチウム飽和水溶液の飽和蒸気圧を示す図であり、

[図14]図14は、第4実施形態の臭化リチウム水溶液の飽和蒸気圧を示す図であり、

[図15]図15は、第4実施形態のヨウ化リチウム飽和水溶液の飽和蒸気圧を示す図であり、

[図16]図16は、第4実施形態の電池温度70℃でのリチウム空気電池の充放電特性を示す図であり、

[図17]図17は、第4実施形態の電池温度30℃でのリチウム空気電池の充放電特性を示す図である。

発明を実施するための形態

[0017] (第1実施形態)

以下、本開示の実施形態に係るリチウム空気電池システムを具体的に説明する。図1に示すように、本実施形態のリチウム空気電池システム1は、リチウム空気電池2、ガス供給装置4、ガス排出装置5、湿度調整装置6、制御装置7等を備えている。図示を省略しているが、空気電池2の電極に接続される導線や電極端子等のリチウム空気電池システム1の構成に必要な部材も設けられている。

[0018] 図2に示すように、リチウム空気電池2（以下、「空気電池2」という）は、正極20、負極21、固体電解質層22を備えている。正極20は空気極とも称する。

[0019] 空気電池2は、一次電池であっても二次電池であってもよい。好ましくは充放電可能な二次電池である。

[0020] 本実施形態の空気電池2は、正極20、負極21、固体電解質層22が積層した積層体として構成されている。なお、空気電池2は、積層体でなくともよい。

[0021] 空気電池2の外形は、正極20に酸素を含むガスを接触させることができる形状であれば特に限定されない。正極20にガスを接触させることができる形状（構成）としては、ガス取り込み口を有する形状を例示できる。外形としては、例えば円筒型、角型、ボタン型、コイン型、又は扁平型等、所望の形状をとることができる。

[0022] 正極20は、固体電解質20a、触媒20bを含む正極材料を有する。正極材料は、固体電解質20aを母材とし、内部に気体（すなわち、酸素を含むガス）を導入可能な孔を備えている。固体電解質20aの表面（すなわち、孔の内面）には、触媒20bが配される。

[0023] 固体電解質20aは、固体電解質層22に用いることができる固体電解質

から選択することができる。固体電解質 20 a は、固体電解質層 22 に選択される固体電解質と同じ無機固体電解質を用いることが好ましい。固体電解質 20 a が上記した固体電解質層 22 を構成する固体電解質と同じ電解質よりなることで、固体電解質層 22 と正極 20 を構成する正極材料とが同一の固体電解質で結合可能となり、製造が容易で、界面抵抗が低い空気電池を得ることができる。

[0024] 触媒 20 b は、正極 20 において正極活物質である酸素の反応（すなわち、還元反応）を促進する。正極活物質の酸素は、空気電池 2（特に正極 20）の周囲に存在する酸素（雰囲気に含まれる酸素）が用いられる。

[0025] 触媒 20 b には、銀、パラジウム、金、白金、アルミニウム、ニッケル、チタン、イリジウム酸化物、ルテニウム酸化物、マンガン酸化物、コバルト酸化物、酸化ニッケル、酸化鉄、酸化銅、及び金属フタロシアニン類からなる群から選択される 1 種又は 2 種以上を例示できる。本実施形態では、触媒 20 b として白金を用いている。

[0026] 正極材料には、必要に応じて導電材が含まれる。導電材は、導電性を有するものであれば特に限定されない。導電材は、空気電池 2 内の雰囲気下で必要な安定性を有することが必要である。また、正極 20、または負極 21 と一体化する際に用いる導電材としては焼成に適した材料であることが好ましい。例えば、耐酸化性の高い金属又は合金を用いることが好ましい。耐酸化性の高い金属又は合金とは、金属であれば、銀、パラジウム、金、白金、アルミニウム、ニッケル、チタン等であることが好ましい。合金であれば、銀、パラジウム、金、白金、銅、アルミニウム、ニッケルから選ばれる 2 種以上の金属からなる合金であることが好ましい。また、これらの酸化物であってもよい。

[0027] 正極 20 は、上述した正極材料に加え、図示しない正極集電体を有している。正極集電体は、電気伝導性をもつものであればよい。正極 20 は、正極材料に酸素を含有するガスを導入するための手段が必要であることから、正極集電体は、酸素が透過可能に形成されていることが好ましい。例えば、正

極集電体は、ステンレス鋼、ニッケル、アルミニウム、銅等の金属から構成される多孔質材料、網、パンチングメタルであることが好ましい。また、多孔質材料等を用いる場合にはその孔に、導電材、触媒などを充填した形態を採用することが好ましい。

[0028] 負極21は、リチウムイオンを吸蔵放出可能な負極活物質を含む負極材料を有する。負極材料は、負極活物質以外に、固体電解質、導電材、を含むことができる。負極集電体としては、例えば、銅、ニッケル等を網、パンチドメタル、フォームメタル、板状、箔状などの形態とすることができる。負極集電体は、電池筐体を兼用することもできる。

[0029] 負極活物質は、金属リチウム、リチウム合金、リチウムの吸蔵と放出が可能な金属材料、リチウムの吸蔵と放出が可能な合金材料、及びリチウムの吸蔵と放出が可能な化合物からなる群から選択される1種又は2種以上の材料である。合金材料は、金属のみからなる合金はもちろん、金属と半金属との合金をも含む概念として用いている。合金材料の組織には固溶体、共晶（すなわち、共融混合物）、金属間化合物あるいはそれらのうち2種以上が共存するものがある。後述するように、正極部、固体電解質部、及び負極部を一体焼成により形成するため、負極活物質は焼成に適した材料が好ましい。また、Li金属を用いる際には、Li金属溶解析出部を形成した負極中に挿入、または電気化学的に析出させることにより導入することができる。

[0030] 金属材料及び合金材料を構成できる金属元素及び半金属元素としては、スズ(Sn)、鉛(Pb)、アルミニウム(Al)、インジウム(In)、ケイ素(Si)、亜鉛(Zn)、アンチモン(Sb)、ビスマス(Bi)、カドミウム(Cd)、マグネシウム(Mg)、ホウ素(B)、ガリウム(Ga)、ゲルマニウム(Ge)、ヒ素(As)、銀(Ag)、ジルコニウム(Zr)、イットリウム(Y)、ハフニウム(Hf)が例示できる。これらの合金材料あるいは化合物としては、化学式 $M_a f M_b g L i_h$ 、あるいは化学式 $M_a s M_c t M_d u$ で表されるものが挙げられる。これら化学式において、Maはリチウムと合金を形成可能な金属元素及び半金属元素のうちの少なくとも1種を

表し、M b はリチウム及びM a 以外の金属元素及び半金属元素のうちの少なくとも1種を表し、M c は非金属元素の少なくとも1種を表し、M d はM a 以外の金属元素及び半金属元素のうちの少なくとも1種を表す。また、 $f > 0$ 、 $g \geq 0$ 、 $h \geq 0$ 、 $s > 0$ 、 $t > 0$ 、 $u \geq 0$ である。

[0031] なかでも負極材料は、短周期型周期表における4 B族の金属元素あるいは半金属元素の単体、合金又は化合物が好ましく、特に好ましいのはケイ素 (S i) あるいはスズ (S n)、又はこれらの合金あるいは化合物である。これらは結晶質のものでもアモルファスのものでよい。

[0032] リチウムを吸蔵・放出可能な材料としては、更に、酸化物、硫化物、あるいはL i N₃などのリチウム窒化物などの他の金属化合物が挙げられる。酸化物としては、M n O₂、V₂O₅、V₆O₁₃、N i S、M o Sなどが挙げられる。その他、比較的電位が卑でリチウムを吸蔵及び放出することが可能な酸化物として、例えば酸化鉄、酸化ルテニウム、酸化モリブデン、酸化タングステン、酸化チタン、酸化スズなどが挙げられる。硫化物としてはN i S、M o Sなどが挙げられる。

[0033] 負極材料に含まれる固体電解質は、必要に応じて用いられる。負極材料に含まれる固体電解質は、固体電解質層22に選択される固体電解質と同じ無機固体電解質を用いることが好ましい。負極材料に含まれる固体電解質が上記した固体電解質層22を構成する固体電解質と同じ電解質よりなることで、固体電解質層22と負極21の負極材料とが同一の固体電解質で結合可能となり、製造が容易で、界面抵抗が低い空気電池が可能となる。

[0034] 負極材料には、必要に応じて導電材が含まれる。負極材料の導電材は、正極20において例示した導電材を用いることができる。

[0035] 負極21は、上述した負極材料に加え、図示しない負極集電体を有している。負極集電体は、電気伝導性をもつものであればよい。例えば、銅、ステンレス、ニッケル等の材質を挙げることができる。負極集電体の形状としては、例えば箔状、板状及びメッシュ (グリッド) 状等の形状を挙げることができる。

- [0036] 固体電解質層 22 は、正極 20 及び負極 21 の間に介在し、リチウムイオンを伝導可能な固体電解質からなる。固体電解質層 22 は、リチウムイオンが正極 20 と負極 21 との間を移動する伝達経路として機能する。固体電解質層 22 は、単層に限らず、後述の準固体電解質層を有するように複数層であってもよい。
- [0037] 固体電解質層 22 を構成する固体電解質は、電子の伝導性がなく、リチウムイオンの伝導性が高い材料を用いることが好ましい。また、固体電解質は、大気雰囲気中で高温焼成できる無機材料（すなわち、無機固体電解質）を用いることが好ましい。
- [0038] 無機固体電解質は、結晶、ガラス、両者の混合物ないし複合物のいずれでもよい。また、無機固体電解質は、水蒸気に接することで著しい性能の低下を起こさないものであればよく、より好ましくは、大気安定性に優れるとともに、高温焼成に適した酸化物系の無機固体電解質である。
- [0039] このような酸化物系無機固体電解質として、ペロブスカイト型、NASICON 型、LISICON 型、チオ-LISICON 型、 γ - Li_3PO_4 型、ガーネット型、及び LIPON 型からなる群から選ばれる結晶構造を持つ少なくとも 1 以上の無機固体電解質材料を含むことが好ましい。
- [0040] ペロブスカイト型酸化物としては、例えば、 $\text{Li}_x\text{La}_{1-x}\text{TiO}_3$ 等で表される酸化物（ $\text{Li}-\text{La}-\text{Ti}-\text{O}$ 系ペロブスカイト型酸化物）を挙げることができる。
- [0041] NASICON 型酸化物としては、例えば、 $\text{Li}_a\text{X}_b\text{Y}_c\text{P}_d\text{O}_e$ 。（X は B、Al、Ga、In、C、Si、Ge、Sn、Sb 及び Se よりなる群から選択される少なくとも 1 種である。Y は Ti、Zr、Ge、In、Ga、Sn 及び Al よりなる群から選択される少なくとも 1 種である。また、 $0.5 < a < 5.0$ 、 $0 \leq b < 2.98$ 、 $0.5 \leq c < 3.0$ 、 $0.02 < d \leq 3.0$ 、 $2.0 < b + d < 4.0$ 、 $3.0 < e \leq 12.0$ の関係を満たす。）で表される酸化物を挙げることができる。特に、上記式において、 $X = \text{Al}$ 、 $Y = \text{Ti}$ である酸化物（ $\text{Li}-\text{Al}-\text{Ti}-\text{P}-\text{O}$ 系 NASICON 型酸化物

)、及び、 $X = Al$ 、 $Y = Ge$ 若しくは $X = Ge$ 、 $Y = Al$ である酸化物 ($Li-Al-Ge-Ti-O$ 系NASICON型酸化物)が好ましい。そして、 $Li-Al-Ti-P-O$ 系NASICON型酸化物である $Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$ (LATP)がより好ましい。

[0042] LISICON型酸化物、チオ-LISICON型酸化物、又は $\gamma-Li_3PO_4$ 型酸化物としては、例えば、 $Li_4XO_4-Li_3YO_4$ (X は Si 、 Ge 、及び Ti から選ばれる少なくとも1種である。 Y は P 、 As 及び V から選ばれる少なくとも1種である。)、 $Li_4XO_4-Li_2AO_4$ (X は Si 、 Ge 、及び Ti から選ばれる少なくとも1種である。 A は Mo 及び S から選ばれる少なくとも1種である。)、 $Li_4XO_4-Li_2ZO_2$ (X は Si 、 Ge 、及び Ti から選ばれる少なくとも1種である。 Z は Al 、 Ga 及び Cr から選ばれる少なくとも1種である。)、並びに、 $Li_4XO_4-Li_2BXO_4$ (X は Si 、 Ge 、及び Ti から選ばれる少なくとも1種である。 B は Ca 及び Zn から選ばれる少なくとも1種である。)、 $Li_3DO_3-Li_3YO_4$ (D は B 、 Y は P 、 As 及び V から選ばれる少なくとも1種である。)等が挙げられる。特に、 $Li_{3.25}Ge_{0.25}P_{0.75}S_4$ 、 $Li_4SiO_4-Li_3PO_4$ 、 $Li_3BO_3-Li_3PO_4$ 等が好ましい。

[0043] ガーネット型酸化物としては、例えば、 $Li_{3+x}A_yG_zM_{2-v}B_vO_{12}$ で表される酸化物を挙げることができる。ここで、 A 、 G 、 M 及び B は金属カチオンである。 A は、 Ca 、 Sr 、 Ba 及び Mg 等のアルカリ土類金属カチオン、又は、 Zn 等の遷移金属カチオンであることが好ましい。また、 G は、 La 、 Y 、 Pr 、 Nd 、 Sm 、 Lu 、 Eu 等の遷移金属カチオンであることが好ましい。また、 M としては、 Zr 、 Nb 、 Ta 、 Bi 、 Te 、 Sb 等の遷移金属カチオンを挙げることができ、中でも Zr が好ましい。また、 B は、例えば In であることが好ましい。 $0 \leq x \leq 5$ を満たすことが好ましく、 $4 \leq x \leq 5$ を満たすことがより好ましい。 $0 \leq y \leq 3$ を満たすことが好ましく、 $0 \leq y \leq 2$ を満たすことがより好ましい。 $0 \leq z \leq 3$ を満たすことが好ましく、 $1 \leq z \leq 3$ を満たすことがより好ましい。 $0 \leq v \leq 2$ を満たすことが好ま

しく、 $0 \leq v \leq 1$ を満たすことがより好ましい。なお、Oは部分的に、又は、完全に二価アニオン及び／又は三価のアニオン、例えば N^{3-} と交換されていてもよい。ガーネット型酸化物としては、 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ (LLZ) 等のLi-La-Zr-O系酸化物が好ましい。

[0044] LiPON型酸化物としては、例えば $Li_{2.88}PO_{3.73}N_{0.14}$ 、 $Li_{3.0}PO_{2.0}N_{1.2}$ 等を挙げるができる。

[0045] 固体電解質層22は、更に準固体からなる電解質層（準固体電解質層と称する）を有していてもよい。準固体電解質層とは、ゲルに形状変化可能な電解質層（弾性変形可能な電解質層）を示し、非水電解質よりなる層を例示できる。準固体電解質層を形成する非水電解質は、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等の多孔膜、樹脂不織布、ガラス繊維不織布等の絶縁性多孔質体に含浸させた状態で、固体電解質層22と負極21との間に配置してもよい。

[0046] なお、非水電解質は、例えば、ポリエチレンオキシド（PEO）、ポリアクリロニトリル（PAN）、ポリメチルメタクリレート（PMMA）等のポリマーを添加し、ゲル化して用いることもできる。非水電解質のイオン伝導性の観点から、非水電解質はゲル化せずに用いることが好ましい。

[0047] 図1に戻り、空気電池2は、ケース3の内部に配置されている。ケース3は、その内部に空気電池2を収容可能な密閉空間を形成する。ケース3は、その構成が限定されるものではなく、例えばチャンバを用いることができる。

[0048] ガス供給装置4は、ケース3内に供給されるガスの種類（組成）及び流入量を制御可能な装置よりなる。例えば、ガスボンベと、ガスボンベとケース3内を連通する管路と、管路内を流れるガスの流量を制御するバルブとを有する装置を挙げるができる。

[0049] ガス供給装置4が供給するガスは、酸素を含有するガスであれば限定されるものではない。例えば、空気、純酸素ガス等のガスを挙げるができる。

- [0050] ガス排出装置 5 は、ケース 3 内から排出されるガスの排出量を制御可能な装置よりなる。例えば、ケース 3 内と外部を連通する管路と、管路内を流れるガスの流量を制御するバルブとを有する装置を挙げることができる。
- [0051] ガス供給装置 4 のガス供給およびガス排出装置 5 のガス排出によって、ケース 3 内の酸素を含んだガス雰囲気調整される。このため、ガス供給装置 4 およびガス排出装置 5 は、ケース 3 内のガス雰囲気を調整する雰囲気調節部を構成している。
- [0052] 湿度調整装置 6 は、空気電池 2 の正極 20 に接する酸素を含んだガスを加湿する加湿装置である。具体的には、湿度調整装置 6 は、ガス供給装置 4 からケース 3 の内部に供給されるガスを加湿する。この加湿されたガス（つまり、気相の水を含んだガス）が、ケース 3 の内部で空気電池 2 の正極 20 に供給され、正極 20 に接する。
- [0053] 湿度調整装置 6 は、ガス供給装置 4 から供給されるガスを加湿することで、気相の水（つまり、水蒸気）を正極 20 に供給する。湿度調整装置 6 によるガスの加湿によって、正極 20 に導入される酸素の還元を、気相の水の存在下で行わせることができる。
- [0054] 湿度調整装置 6 は、空気電池 2 の正極 20 に供給されるガス（以下、「供給ガス」ともいう）の加湿量を調整できる構成であれば、特に限定されない。湿度調整装置 6 によるガスの加湿量の調整は、後述する制御部 7 によって制御される。湿度調整装置 6 は、湿度制御部に相当する。
- [0055] 制御装置 7 は、CPU、ROM および RAM 等を含む周知のマイクロコンピュータとその周辺回路から構成され、その ROM 内に記憶された空調制御プログラムに基づいて各種演算、処理を行う。制御装置 7 は、出力側に接続されたガス供給装置 4、ガス排出装置 5、湿度調整装置 6 等の作動を制御する制御部である。
- [0056] 制御装置 7 は、その出力側に接続された各種制御対象機器を制御する制御部が一体に構成されたものであるが、それぞれの制御対象機器の作動を制御する構成（すなわち、ハードウェアおよびソフトウェア）が、それぞれの制

御対象機器の作動を制御する制御部を構成している。

- [0057] 制御装置 7 の入力側には、温度センサ 8 等の検出信号が入力される。温度センサ 8 は、空気電池 2 の温度（以下、「電池温度」ともいう）を検出する温度検出部である。温度センサ 8 は、少なくとも空気電池 2 の正極 20 付近の温度を検出することが望ましい。
- [0058] 温度センサ 8 の数は、1 個でも複数個でもよい。図 1 に示す例では、3 つの温度センサ 8 を用いて空気電池 2 の 3 箇所を温度を検出するようになっている。
- [0059] 制御装置 7 は、温度センサ 8 によって検出した電池温度に基づいて、湿度調整装置 6 によるガスの湿度を制御する。制御装置 7 は、湿度制御部に相当する。
- [0060] 図 3 に示すように、空気電池 2 の正極 20 では、酸素を含むガスの存在下で放電によって反応生成物 23 が生成する。反応生成物 23 は固体であり、 Li_2O_2 を含んでいる。
- [0061] 反応生成物 23 の表面には、気相の水を含んだガスが接する。このため、反応生成物 23 の表面において、反応生成物 23 に含まれるリチウムの一部が水分子のヒドロキシ基と結合し、水酸化リチウム (LiOH) が生成する。
- [0062] 水酸化リチウムは水溶性であり、気相の水の存在下で吸湿して水酸化リチウム層が形成される。この結果、反応生成物 23 の表面には、水酸化リチウム層からなる表面イオン伝導層 24 が生成する。表面イオン伝導層 24 を構成する水酸化リチウム層は、主に水酸化リチウム水溶液からなる液相となっているが、表面イオン伝導層 24 は必ずしも液相である必要はない。
- [0063] この表面イオン伝導層 24 によって、正極 20 の反応場にリチウムイオン伝導層が形成される。この結果、空気電池 2 で放電後の充電を行う際に、電池容量の途中で電圧が大きく上昇する過電圧の発生を抑制でき、安定的に充放電を行うことが可能となる。
- [0064] 表面イオン伝導層 24 のイオン伝導度の大きさは、供給ガスに含まれる気

相の水分量（つまり、湿度）に基づいて変動する。具体的には、供給ガスの湿度が高いと表面液相 24 が拡大し、供給ガスの湿度が低いと表面イオン伝導層 24 が縮小する。なお、本明細書中において、湿度は相対湿度を意味するものとする。

[0065] 表面イオン伝導層 24 が拡大しすぎると、反応生成物 23 が縮小するとともに、表面イオン伝導層 24 が流出するおそれがある。また、表面イオン伝導層 24 が縮小しすぎると、空気電池 2 の充放電を安定的に実施できなくおそれがある。

[0066] このため、空気電池 2 の充放電が行われる動作時には、供給ガスの湿度を適正に制御し、表面イオン伝導層 24 を適正に維持する必要がある。供給ガスの湿度は、湿度調整装置 6 による加湿量を制御することで調整できる。

[0067] 供給ガスに含まれる気相の水が正極 20 の表面で結露すると、表面イオン伝導層 24 が過大になるおそれがある。このため、本実施形態では、供給ガスに含まれる水蒸気量が、電池温度における飽和水蒸気量より少なくなるようにしている。

[0068] 供給ガスの水蒸気分圧と、表面イオン伝導層 24 を構成する水酸化リチウム層が飽和水溶液化した場合の飽和蒸気圧（以下、「LiOH 飽和蒸気圧」という）が等しい場合には、表面イオン伝導層 24 が平衡状態となる。つまり、供給ガスの水蒸気分圧が LiOH 飽和蒸気圧より高いと、表面イオン伝導層 24 が拡大し、供給ガスの水蒸気分圧が LiOH 飽和蒸気圧より低いと、表面イオン伝導層 24 が縮小する。

[0069] 図 4 は、温度変化に伴う水酸化リチウムの水に対する溶解度の変化を示している。図 4 に示すように、温度上昇すると水酸化リチウムの溶解度が高くなる。

[0070] 図 5 は、温度変化に伴う飽和水蒸気圧および LiOH 飽和蒸気圧の変化と、LiOH 飽和蒸気圧に対応する湿度を示している。図 5 に示すように、温度変化に応じて飽和水蒸気圧および LiOH 飽和蒸気圧は変化し、温度上昇に伴って飽和水蒸気圧および LiOH 飽和蒸気圧は高くなる。

- [0071] LiOH飽和蒸気圧は、水溶液による蒸気圧降下で、飽和水蒸気圧よりも低くなっている。また、高温になると、水酸化リチウムの溶解度が大きくなるので、飽和水蒸気圧とLiOH飽和蒸気圧との差が大きくなっている。
- [0072] 飽和水蒸気圧は湿度100%であるので、飽和水蒸気圧に対するLiOH飽和蒸気圧の割合が、LiOH飽和蒸気圧に対応する湿度(%)となる。図5に示すように、温度によって変動するが、LiOH飽和蒸気圧に対応する湿度は84%前後となっている。このため、電池温度での供給ガスの湿度が84%付近になるように制御することで、表面液相24を平衡状態とすることができる。
- [0073] 供給ガスの湿度が低すぎると、表面イオン伝導層24が縮小しすぎるため、供給ガスの湿度は60%以上とすることが望ましい。また、供給ガスの湿度が高すぎると、表面イオン伝導層24が拡大しすぎるため、供給ガスの湿度は90%以下とすることが望ましい。
- [0074] このため、本実施形態では、湿度調整装置6による供給ガスの加湿量が、電池温度における湿度60~90%の範囲内となるように制御している。表面イオン伝導層24を拡大させることなく、表面イオン伝導層24を安定的に維持する観点から、通常時の供給ガスの加湿量はLiOH飽和蒸気圧に対応する湿度よりも低くなるように設定することが望ましい。なお、供給ガスの望ましい湿度範囲は触媒20bの種類によって変動し得る。
- [0075] 図5に示すように、温度変化によってLiOH飽和蒸気圧は変化する。本実施形態では、温度変化に伴ってLiOH飽和蒸気圧が変化した場合においても、LiOH飽和蒸気圧に対する供給ガスの湿度の割合が一定値となるようにしている。
- [0076] また、供給ガスの加湿量は、目的とする空気電池2の充放電電流密度に基づいて設定してもよい。
- [0077] 空気電池2の充放電電流密度は、表面イオン伝導層24のイオン伝導度と関連性があり、表面イオン伝導層24のイオン伝導度が高くなると、これに対応して空気電池2の充放電電流密度が高くなり、表面イオン伝導層24の

イオン伝導度が低くなると、これに対応して空気電池 2 の充放電電流密度が低くなる。

[0078] また、表面イオン伝導層 2 4 のイオン伝導度は供給ガスの湿度と関連性があり、供給ガスの湿度が高くなると、これに対応して表面イオン伝導層 2 4 のイオン伝導度が高くなり、供給ガスの湿度が低くなると、これに対応して表面イオン伝導層 2 4 のイオン伝導度が低くなる。

[0079] つまり、表面イオン伝導層 2 4 が目的とする空気電池 2 の充放電電流密度に応じたイオン伝導度となるように、供給ガスの湿度を設定すればよい。目的とする空気電池 2 の充放電電流密度が高い場合には、これに対応して供給ガスの湿度を高く設定し、目的とする空気電池 2 の充放電電流密度が低い場合には、これに対応して供給ガスの湿度を低く設定すればよい。

[0080] 上述のように、供給ガスの湿度が LiOH 飽和蒸気圧に対応する湿度よりも大幅に高くすることは、表面イオン伝導層 2 4 を安定的に維持する観点から好ましくない。このため、空気電池 2 の高出力が要求される場合には、一時的な措置として、供給ガスの加湿量を増大し、表面イオン伝導層 2 4 のイオン伝導度を高くすることが望ましい。

[0081] また、空気電池 2 の放電量が多いと正極 2 0 での反応生成物 2 3 の析出量が増大する。このため、正極 2 0 での反応生成物 2 3 の析出量が増大すると予測される場合には、これに応じて供給ガスの加湿量を増大する時間を長くしてもよい。

[0082] 図 6 は、電池温度 60°C において、供給ガスの湿度を変化させた場合の充放電特性を示している。図 7 は、電池温度 70°C において、供給ガスの湿度を変化させた場合の充放電特性を示している。図 8 は、電池温度 80°C において、供給ガスの湿度を変化させた場合の充放電特性を示している。

[0083] 図 6 に示すように、電池温度 60°C において、供給ガスの湿度を 84% に制御した場合に、電流密度が最も増大している。また、図 7 に示すように、電池温度 70°C において、供給ガスの湿度を 83% に制御した場合に、電流密度が最も増大している。また、図 8 に示すように、電池温度 80°C におい

て、供給ガスの湿度を83%に制御した場合に、電流密度が最も増大している。

[0084] 図9は、本実施形態のリチウム空気電池1で供給ガスの湿度が66%および100%での充放電特性を示している。図9は、 $100\mu\text{A}/\text{cm}^2$ の電流密度で放電を行った後に充電を行った場合の放電電圧と充電電圧の変化を示している。充電電圧と放電電圧の差はエネルギー損失であり、充電電圧と放電電圧の差が小さくほど充放電効率が低い。

[0085] 図9に示すように、湿度100%で充放電を行った場合は、充電電圧が約4.8Vであり、放電電圧が約3.0Vであり、充電電圧よりも放電電圧が約1.8V低くなっている。また、湿度66%で充放電を行った場合は、充電電圧が約4.0Vであり、放電電圧が約2.7Vであり、充電電圧よりも放電電圧が約1.3V低くなっている。つまり、湿度によってリチウム空気電池1の充放電効率が異なり、湿度100%で充放電を行った場合よりも、湿度66%で充放電を行った場合の方が充放電効率が高くなっている。

[0086] 空気電池2の充放電が行われてない停止時には表面イオン伝導層24は不要であり、表面イオン伝導層24を縮小あるいは消失させることが望ましい。このため、空気電池2の停止時には、空気電池2の動作時よりも供給ガスの湿度を低下させる。本実施形態では、空気電池2の停止時には、供給ガスを乾燥雰囲気に行っている。

[0087] 次に、リチウム空気電池システム1の供給ガス湿度制御について説明する。図10に示すように、まず、S10の処理で空気電池2の充放電が行われている動作中であるか否かを判定する。

[0088] この結果、空気電池2が動作中と判定された場合には、S20の処理で温度センサ8を用いて電池温度を検出する。

[0089] 次に、S30の処理で電池温度に基づいて供給ガスの目標加湿量を取得する。供給ガスの目標加湿量は、電池温度におけるLiOH飽和蒸気圧に対応する湿度から求めることができる。そして、S40の処理で目標加湿量に基づいて湿度調整装置6による供給ガスの加湿量を制御する。

[0090] S 1 0 の処理で空気電池 2 が動作中ではないと判定された場合は、空気電池 2 が停止中であるので、S 5 0 の処理で供給ガスが乾燥雰囲気となるように湿度調整装置 6 による供給ガスの加湿量を制御する。

[0091] 以上説明した本実施形態によれば、空気電池 2 の動作時において、空気電池 2 の温度に基づいて供給ガスの湿度を制御することで、電池温度の変化に対応して、表面イオン伝導層 2 4 を適切に維持することができる。これにより、空気電池 2 の動作温度範囲内で、安定的に空気電池 2 の充放電を行うことができる。

[0092] また、本実施形態では、表面イオン伝導層 2 4 を構成するリチウム化合物水溶液の飽和蒸気圧に基づいて、供給ガスの湿度を制御している。これにより、表面イオン伝導層 2 4 を構成するリチウム化合物の種類に応じて供給ガスの湿度を設定でき、表面イオン伝導層 2 4 を適切に維持することができる。

[0093] また、本実施形態では、供給ガスに含まれる水蒸気量を電池温度における飽和水蒸気量より少なくしている。これにより、供給ガスに含まれる気相の水が正極 2 0 の表面で結露することを防止でき、過剰な水分によって表面イオン伝導層 2 4 が過大になることを防止できる。

[0094] また、本実施形態では、空気電池 2 の停止時には、空気電池 2 の動作時よりも供給ガスの湿度を低下させている。これにより、空気電池 2 の停止時に、表面イオン伝導層 2 4 が拡大して流出することを防止できる。

[0095] (第 2 実施形態)

次に、本開示の第 2 実施形態について説明する。本第 2 実施形態では、上記第 1 実施形態と同様の部分は説明を省略し、異なる部分についてのみ説明する。

[0096] 図 1 1 に示すように、本第 2 実施形態のリチウム空気電池システム 1 は、空気電池 2 の温度を調整する温度調整装置 9 を備えている。なお、図 1 1 では、制御部 7 の図示を省略している。

[0097] 温度調整装置 9 は、熱媒体が流通する熱媒体通路 9 a、熱媒体と空気電池

2とを熱交換させる熱交換器9b、熱媒体を圧送するポンプ9c、熱媒体を放熱する放熱器9d、熱媒体を加熱するヒータ9e等を備えている。さらに、図示を省略しているが、熱媒体の流れを放熱器9dまたはヒータ9eに切り替える流路切替弁等を備えている。温度調整装置9の動作は、制御部7によって制御される。

[0098] 本第2実施形態では、温度調整装置9によって空気電池2の温度を変化させることで、LiOH飽和蒸気圧を変化させ、供給ガスの湿度を調整している。具体的には、ケース3内に流入する供給ガスの湿度が低ければ、温度調整装置9によって空気電池2の温度を低下させる。これにより、電池温度におけるLiOH飽和蒸気圧が低くなり、供給ガスの湿度が上昇する。また、ケース3内に流入する供給ガスの湿度が高ければ、空気電池2の温度を上昇させる。これにより、電池温度におけるLiOH飽和蒸気圧が高くなり、供給ガスの湿度が低下する。

[0099] 以上説明した本第2実施形態によれば、空気電池2の温度を制御することで、供給ガスの湿度を制御している。これにより、表面イオン伝導層24を適切に維持することができ、安定的に空気電池2の充放電を行うことができる。

[0100] (第3実施形態)

次に、本開示の第3実施形態について説明する。本第3実施形態では、上記各実施形態と同様の部分は説明を省略し、異なる部分についてのみ説明する。

[0101] 図12に示すように、本第3実施形態の湿度調整装置6は、ケース3の内部に配置されている。つまり、湿度調整装置6は、空気電池2と同一空間内に配置されている。湿度調整装置6は、水酸化リチウム水溶液と、これを収容する容器とからなる。なお、図12では、制御部7の図示を省略している。

[0102] 湿度調整装置6の水酸化リチウム水溶液は、飽和水溶液となっている。湿度調整装置6の水酸化リチウム水溶液は、表面イオン伝導層24を構成する

水酸化リチウム水溶液と同種のリチウム化合物水溶液である。

[0103] 湿度調整装置 6 の水酸化リチウム水溶液は、ケース 3 の内部で供給ガスと接することが可能となっている。湿度調整装置 6 の水酸化リチウム水溶液は、供給ガスの湿度を調整する調湿材として機能する。

[0104] 供給ガスの湿度が LiOH 飽和蒸気圧に対応する湿度より高い場合には、供給ガスに含まれる気相の水は湿度調整装置 6 の水酸化リチウム水溶液に吸収される。この結果、供給ガスの湿度が低下し、 LiOH 飽和蒸気圧に対応する湿度に近づく。一方、供給ガスの湿度が LiOH 飽和蒸気圧に対応する湿度より低い場合には、湿度調整装置 6 の水酸化リチウム水溶液から気相の水が供給ガスに放出される。この結果、供給ガスの湿度が上昇し、 LiOH 飽和蒸気圧に対応する湿度に近づく。

[0105] 以上説明した本第 3 実施形態では、表面イオン伝導層 24 を構成する水酸化リチウム水溶液と同種の水酸化リチウム水溶液を空気電池 2 と同一空間内に配置している。これにより、供給ガスの湿度を LiOH 飽和蒸気圧に対応する湿度に近づくよう調整することができる。なお、本第 3 実施形態の水酸化リチウム水溶液を用いた湿度調整装置 6 と、上記第 1 実施形態の加湿装置からなる湿度調整装置 6 を併用してもよい。

[0106] (第 4 実施形態)

次に、本開示の第 4 実施形態について説明する。本第 4 実施形態では、上記各実施形態と同様の部分は説明を省略し、異なる部分についてのみ説明する。

[0107] 上記各実施形態では、表面イオン伝導層 24 を構成するリチウム化合物水溶液として、水酸化リチウム水溶液を用いたが、本第 4 実施形態では、表面イオン伝導層 24 を構成するリチウム化合物水溶液として、塩化リチウム水溶液、臭化リチウム水溶液あるいはヨウ化リチウム水溶液を用いている。

[0108] 固体状の塩化リチウム (LiCl)、固体状の臭化リチウム (LiBr) あるいはヨウ化リチウム (LiI) を正極 20 の表面に予め付着させておくことで、供給ガスに含まれる気相の水を吸収して塩化リチウム水溶液、臭化

リチウム水溶液あるいはヨウ化リチウム水溶液となり、表面イオン伝導層 24 が形成される。固体状の塩化リチウム、固体状の臭化リチウムあるいは固体状のヨウ化リチウムは、触媒 20b を含む正極 20 全体の表面に付着させておくことが望ましい。

[0109] 図 13 は塩化リチウム水溶液を飽和水溶液化した際の飽和蒸気圧（以下、LiCl 飽和蒸気圧という）および LiCl 飽和蒸気圧に対応する湿度を示し、図 14 は臭化リチウム水溶液を飽和水溶液化した際の飽和蒸気圧（以下、LiBr 飽和蒸気圧という）および LiBr 飽和蒸気圧に対応する湿度を示し、図 15 はヨウ化リチウム水溶液を飽和水溶液化した際の飽和蒸気圧（以下、LiI 飽和蒸気圧という）および LiI 飽和蒸気圧に対応する湿度を示している。

[0110] 図 13 に示すように、LiCl 飽和蒸気圧に対応する湿度は、30～70℃の温度範囲で 15% 前後となっている。このため、表面イオン伝導層 24 として塩化リチウム水溶液を用いる場合には、表面イオン伝導層 24 の縮小を抑制するために、供給ガスの湿度を 10% 以上とすることが望ましい。さらに、表面イオン伝導層 24 として塩化リチウム水溶液を用いる場合には、表面イオン伝導層 24 の拡大を抑制するために、供給ガスの湿度を 20% 以下とすることが望ましい。

[0111] 図 14 に示すように、LiBr 飽和蒸気圧に対応する湿度は、30～70℃の温度範囲で 10% 前後となっている。このため、表面イオン伝導層 24 として臭化リチウム水溶液を用いる場合には、表面イオン伝導層 24 の縮小を抑制するために、供給ガスの湿度を 5% 以上とすることが望ましい。さらに、表面イオン伝導層 24 として臭化リチウム水溶液を用いる場合には、表面イオン伝導層 24 の拡大を抑制するために、供給ガスの湿度を 15% 以下とすることが望ましい。

[0112] 図 15 に示すように、LiI 飽和蒸気圧に対応する湿度は、30～70℃の温度範囲で 33% 前後となっている。このため、表面イオン伝導層 24 としてヨウ化リチウム水溶液を用いる場合には、表面イオン伝導層 24 の縮小

を抑制するために、供給ガスの湿度を25%以上とすることが望ましい。さらに、表面イオン伝導層24としてヨウ化リチウム水溶液を用いる場合には、表面イオン伝導層24の拡大を抑制するために、供給ガスの湿度を40%以下とすることが望ましい。

[0113] 図16は、表面イオン伝導層24として塩化リチウム水溶液を用いた空気電池2において、電池温度70℃で、供給ガスの湿度を異なる露点（本例では28℃、32℃、34℃）に対応する湿度に変化させた場合の充放電特性を示している。露点28℃に対応する70℃での湿度は13.8%であり、露点32℃に対応する70℃での湿度は17.1%であり、露点34℃に対応する70℃での湿度は19.0%である。

[0114] 図16に示すように、電池温度70℃において、各露点に対応する供給ガスの湿度を10%以上に制御することで、良好な充放電特性が得られる。供給ガスの湿度を露点32℃に対応する湿度以上に制御した場合に、特に良好な充放電特性が得られる。

[0115] 図17は、表面イオン伝導層24として塩化リチウム水溶液を用いた空気電池2において、電池温度30℃で、供給ガスの湿度を20.5%にした場合の充放電特性を示している。図15に示すように、電池温度30℃において、供給ガスの湿度を10%以上に制御することで、良好な充放電特性が得られる。また、図17の条件で、空気電池2の充放電を10サイクル繰り返したが、ほぼ同じ電流電圧変化を示すことを確認した。すなわち、空気電池2の充放電を繰り返しても、空気電池2の充放電特性の低下が生じなかった。

[0116] 以上説明した本第4実施形態によれば、表面イオン伝導層24として塩化リチウム水溶液、臭化リチウム水溶液あるいはヨウ化リチウム水溶液を用いた場合においても、電池温度に基づいて供給ガスの加湿量を制御することで、電池温度の変化に対応して、表面イオン伝導層24を適切に維持することができる。これにより、空気電池2の動作温度範囲内で、安定的に空気電池2の充放電を行うことができる。

[0117] (他の実施形態)

(1) 上記第1実施形態では、反応生成物23に含まれるリチウムと供給ガスに含まれる気相の水によって水酸化リチウムを生成するようにしたが、これに限らず、正極20の表面に予め固体状の水酸化リチウムを付着させておいてもよい。固体状の水酸化リチウムは、触媒20bを含めて正極20全体の表面に付着させておくことが望ましい。この固体状の水酸化リチウム水溶液が供給ガスに含まれる気相の水を吸収して水酸化リチウム水溶液となり、表面イオン伝導層24を形成することができる。

[0118] (2) 上記各実施形態では、空気電池2を単セルとして構成したが、これに限らず、空気電池2を複数のセルが積層された積層型の空気電池として構成してもよい。

[0119] (3) 上記第1実施形態では、湿度調整装置6を構成する加湿装置によって供給ガスを加湿するように構成したが、湿度調整装置6は供給ガスの湿度を調整できればよく、湿度調整装置6によって供給ガスを除湿するようにしてもよい。

[0120] (4) 上記第2実施形態では、空気電池2の温度調整を行う温度調整装置9を設けたが、空気電池2の冷却が不要であれば、放熱器9dを省略してもよく、空気電池2の加熱が不要であれば、ヒータ9eを省略してもよい。

[0121] ここで、この出願に記載されるフローチャート、あるいは、フローチャートの処理は、複数のセクション（あるいはステップと言及される）から構成され、各セクションは、たとえば、S10と表現される。さらに、各セクションは、複数のサブセクションに分割されることができ、一方、複数のセクションが合わさって一つのセクションにすることも可能である。さらに、このように構成される各セクションは、デバイス、モジュール、ミーンズとして言及されることができ。

[0122] 本開示は、実施例に準拠して記述されたが、本開示は当該実施例や構造に限定されるものではないと理解される。本開示は、様々な変形例や均等範囲内の変形をも包含する。加えて、様々な組み合わせや形態、さらには、それ

らに一要素のみ、それ以上、あるいはそれ以下、を含む他の組み合わせや形態をも、本開示の範疇や思想範囲に入るものである。

請求の範囲

- [請求項1] リチウムイオンを吸蔵放出可能な負極材料を有する負極（21）と、酸素を正極活物質とし、かつ、酸素を還元する触媒（20b）を備える正極材料を有する正極（20）と、該負極及び該正極の間に介在する固体電解質を含む固体電解質層（22）と、を有するリチウム空気電池（2）と、
- 酸素を含むとともに少なくとも前記正極に接するガスの湿度を調整する湿度制御部（5、7）と、を備え、
- 前記湿度制御部は、少なくとも前記リチウム空気電池の動作時に、前記リチウム空気電池の温度に基づいて前記ガスの湿度を調整するリチウム空気電池システム。
- [請求項2] 前記湿度制御部は、前記リチウム空気電池の温度における飽和水蒸気量より低くなるように前記ガスの湿度を制御する請求項1に記載のリチウム空気電池システム。
- [請求項3] 前記湿度制御部は、前記リチウム空気電池の停止時には、前記リチウム空気電池の動作時よりも、前記ガスの湿度を低下させる請求項1または2に記載のリチウム空気電池システム。
- [請求項4] 前記湿度制御部は、前記ガスを加湿する加湿装置（6）を含んでおり、
- 前記湿度制御部は、前記加湿装置による加湿量を制御することで、前記ガスの湿度を調整する請求項1ないし3のいずれか1つに記載のリチウム空気電池システム。
- [請求項5] 前記リチウム空気電池の温度を検出する温度検出部（8）を備え、
- 前記湿度制御部は、前記温度検出部で検出した温度に基づいて、前記ガスの湿度を制御する制御部（7）を含んでいる請求項1ないし4のいずれか1つに記載のリチウム空気電池システム。
- [請求項6] 前記ガスに含まれる気相の水の存在下で、前記正極の表面にリチウム化合物からなるリチウムイオン伝導層（24）が形成され、

前記湿度制御部は、前記リチウム空気電池の温度における前記リチウム化合物の飽和水溶液の飽和蒸気圧に基づいて、前記ガスの湿度を制御する請求項 1 ないし 5 のいずれか 1 つに記載のリチウム空気電池システム。

[請求項7] 前記湿度制御部は、前記リチウム空気電池の温度が変化した場合において、前記リチウム化合物の飽和水溶液の飽和蒸気圧に対する前記ガスの湿度の割合が一定値となるように、前記ガスの湿度を調整する制御する請求項 6 に記載のリチウム空気電池システム。

[請求項8] 前記湿度制御部は、前記リチウムイオン伝導層が所望の充放電密度に応じたイオン伝導度となるように、前記ガスの湿度を制御する請求項 6 または 7 に記載のリチウム空気電池システム。

[請求項9] 前記リチウム空気電池は容器（3）に收容されており、
前記湿度制御部は、前記容器内に配置され、かつ、前記リチウムイオン伝導層と同種のリチウム化合物水溶液を含んでいる請求項 6 ないし 8 のいずれか 1 つに記載のリチウム空気電池システム。

[請求項10] 前記リチウム化合物は、水酸化リチウムである請求項 6 ないし 9 のいずれか 1 つに記載のリチウム空気電池システム。

[請求項11] 前記湿度制御部は、前記ガスの相対湿度が 60～90%の範囲内となるように制御する請求項 10 に記載のリチウム空気電池システム。

[請求項12] 前記リチウム化合物は、塩化リチウムである請求項 6 ないし 9 のいずれか 1 つに記載のリチウム空気電池システム。

[請求項13] 前記湿度制御部は、前記ガスの相対湿度が 10%以上となるように制御する請求項 12 に記載のリチウム空気電池システム。

[請求項14] 前記リチウム化合物は、臭化リチウムである請求項 6 ないし 9 のいずれか 1 つに記載のリチウム空気電池システム。

[請求項15] 前記湿度制御部は、前記ガスの相対湿度が 5%以上となるように制御する請求項 14 に記載のリチウム空気電池システム。

[請求項16] 前記リチウム化合物は、ヨウ化リチウムである請求項 6 ないし 9 の

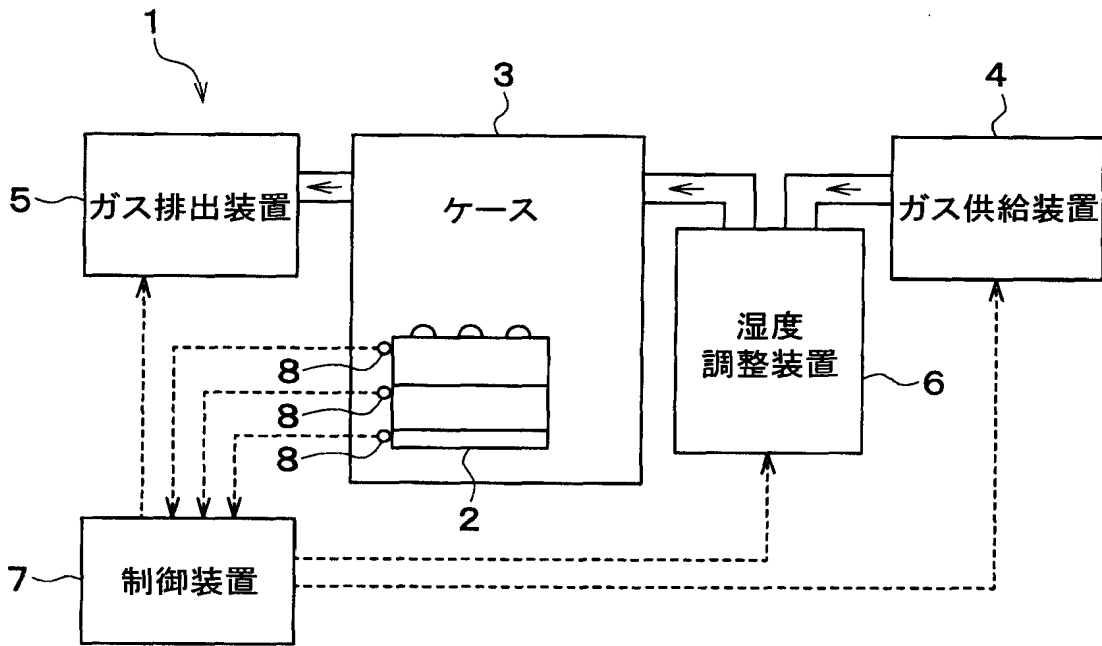
いずれか1つに記載のリチウム空気電池システム。

[請求項17] 前記湿度制御部は、前記ガスの相対湿度が25%以上となるように制御する請求項16に記載のリチウム空気電池システム。

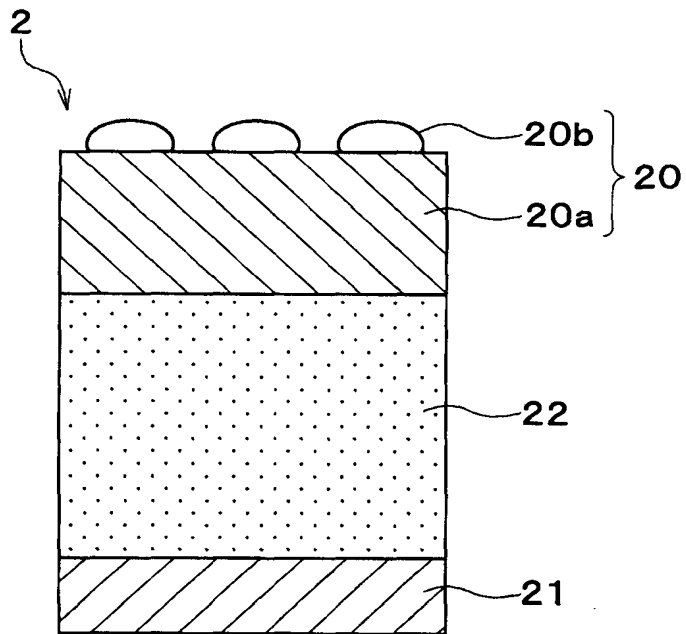
[請求項18] 前記湿度制御部は、前記リチウム空気電池の温度を調整する電池温度調整部(9)を含んでおり、

前記湿度制御部は、前記電池温度調整部によって前記リチウム空気電池の温度を調整することで、前記ガスの湿度を制御する請求項1ないし17のいずれか1つに記載のリチウム空気電池システム。

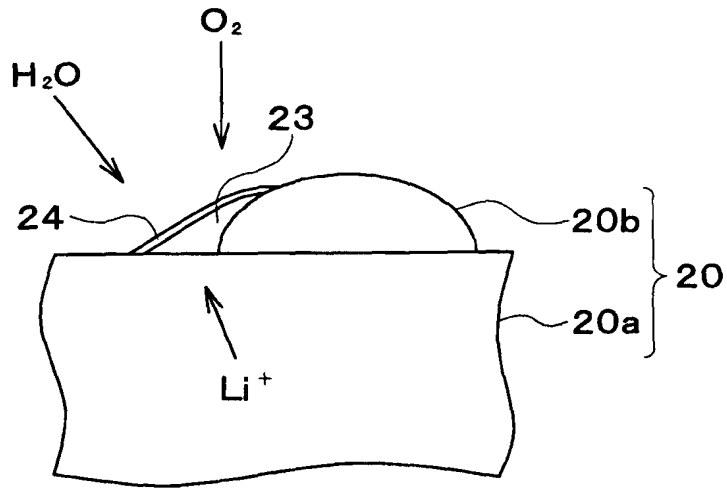
[図1]



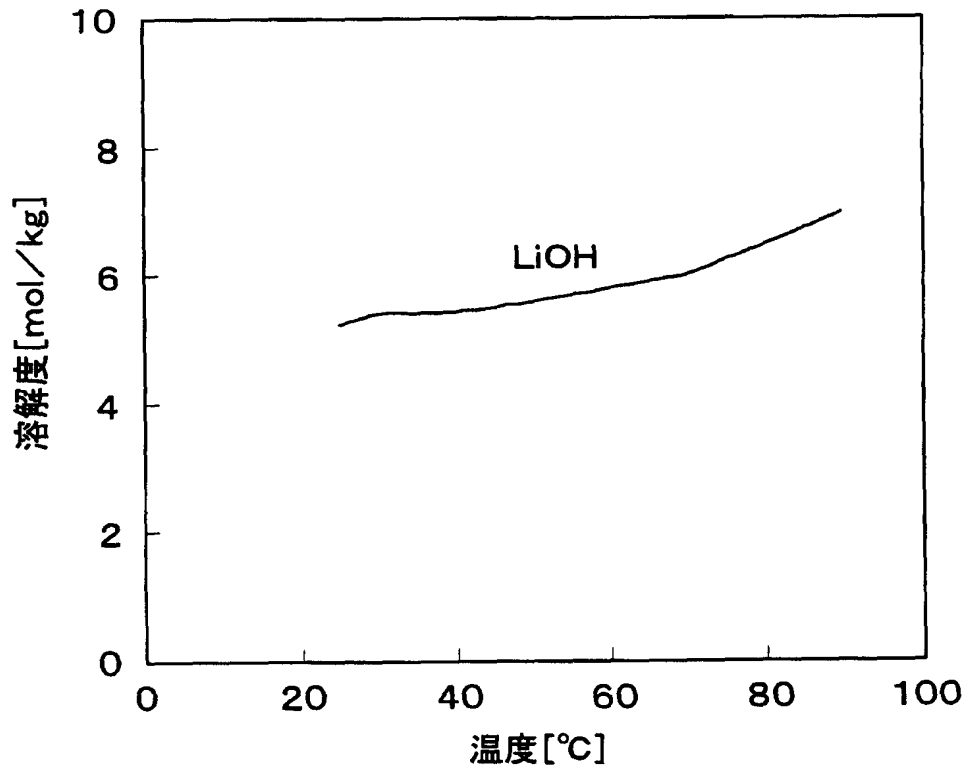
[図2]



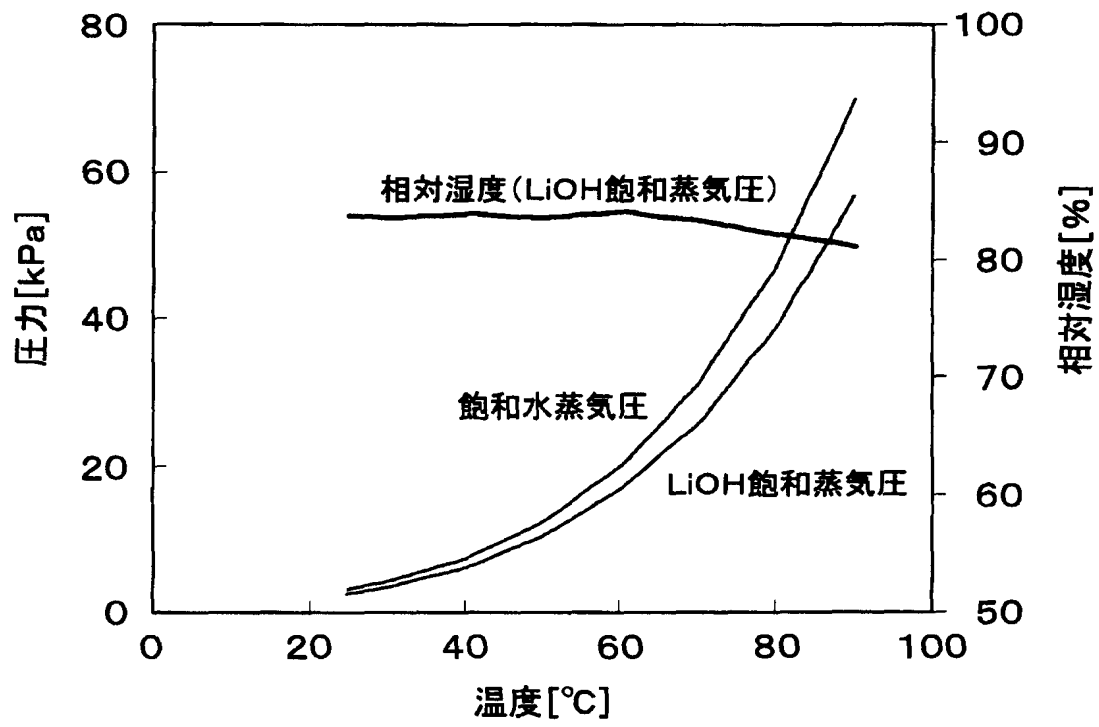
[図3]



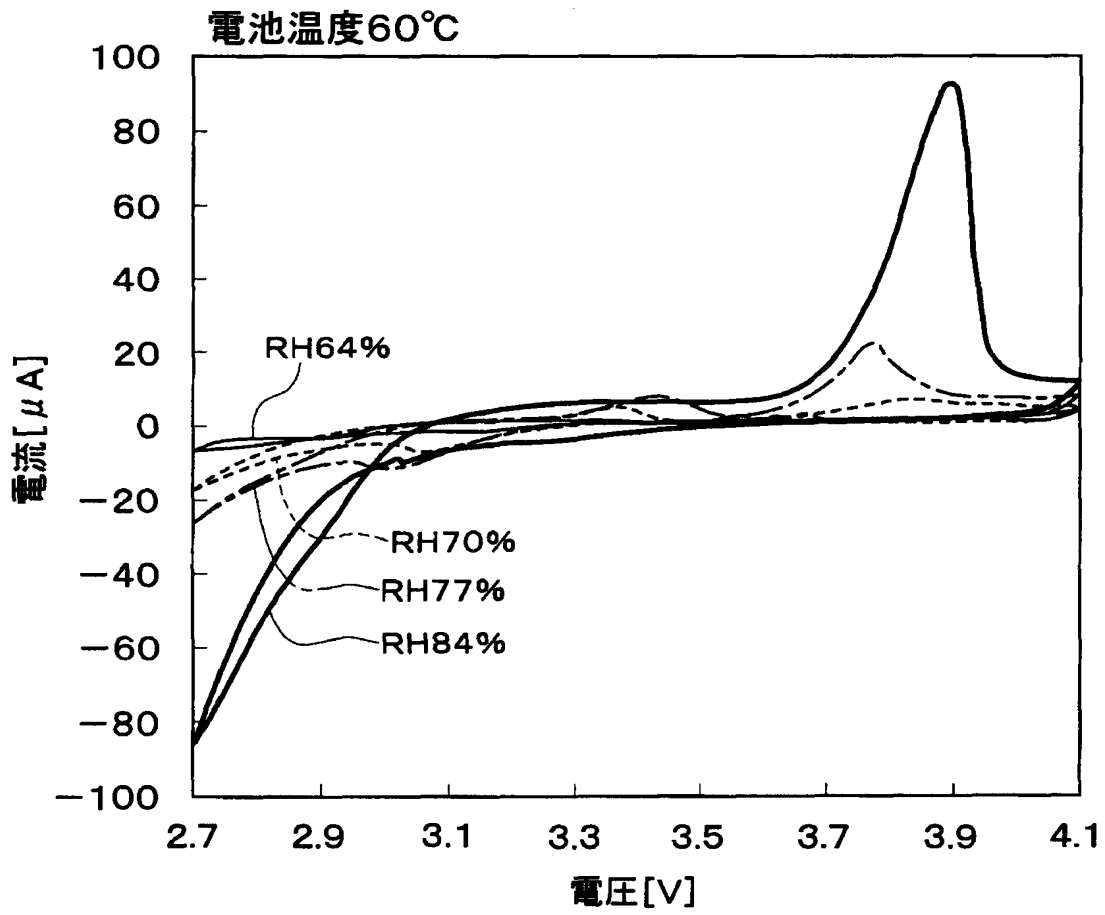
[図4]



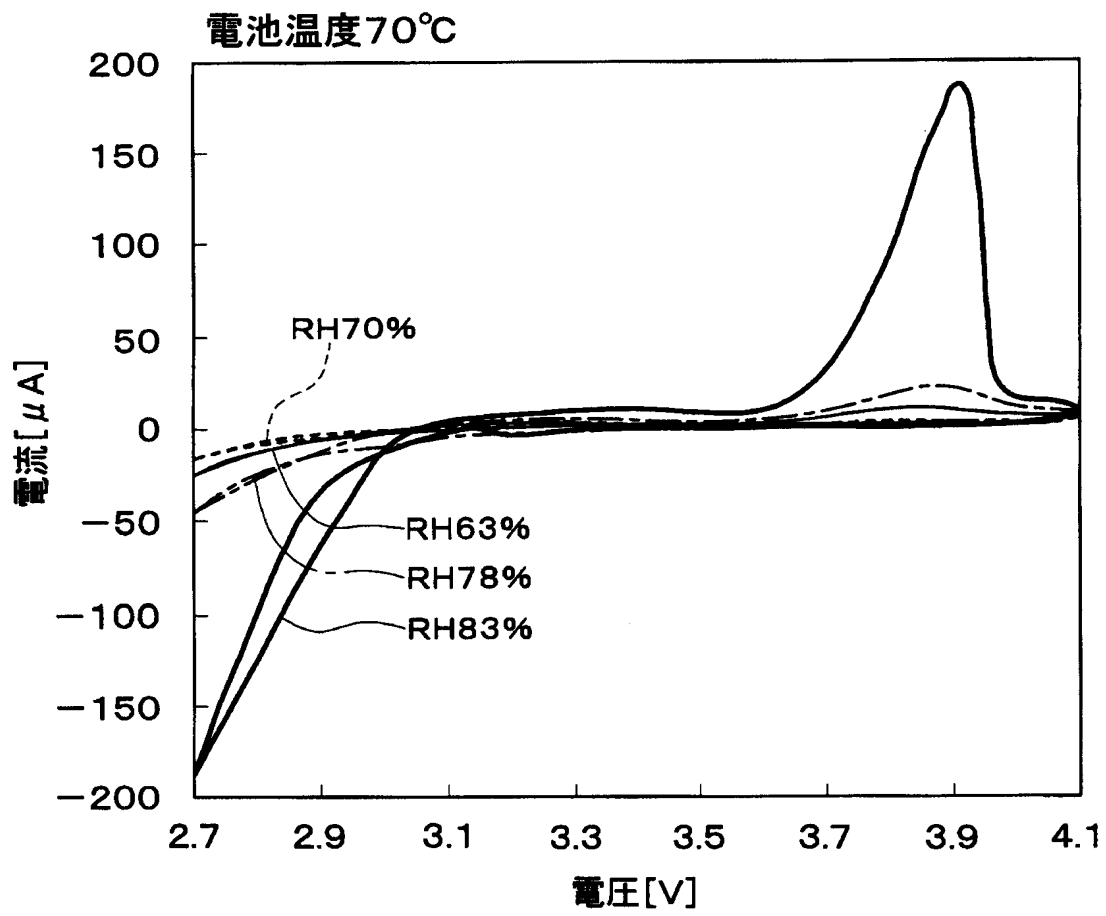
[图5]



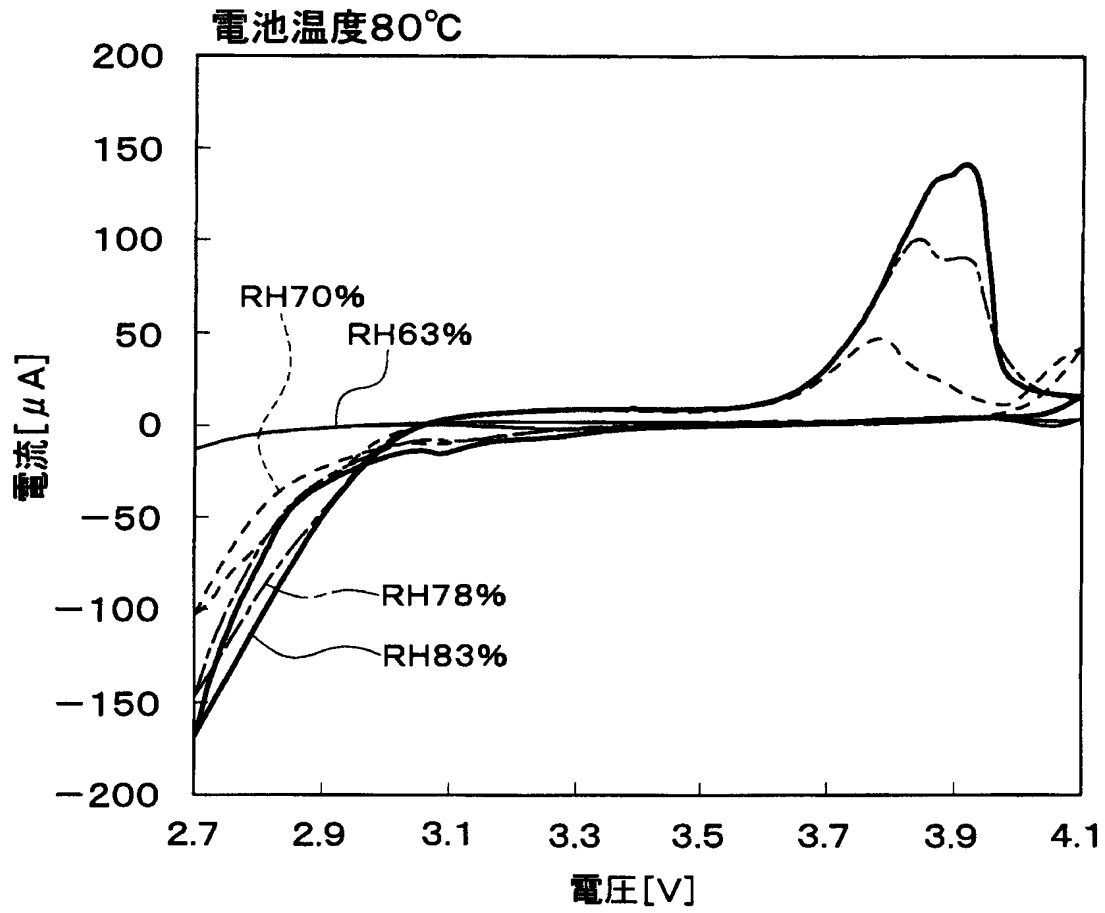
[図6]



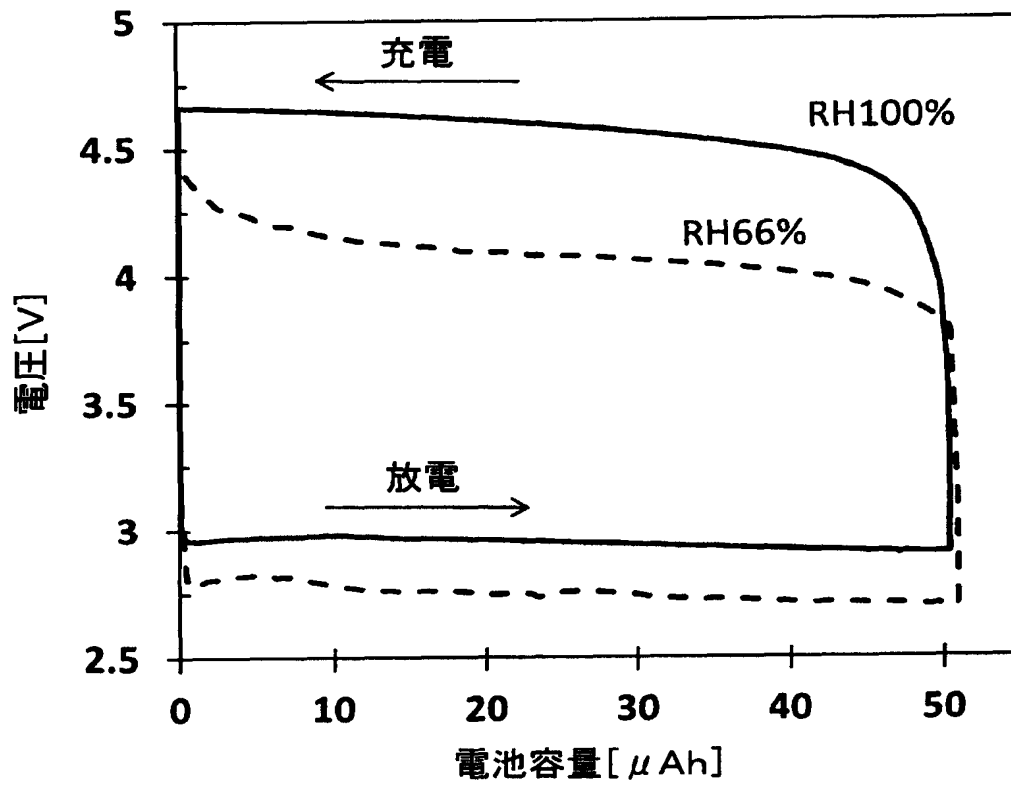
[図7]



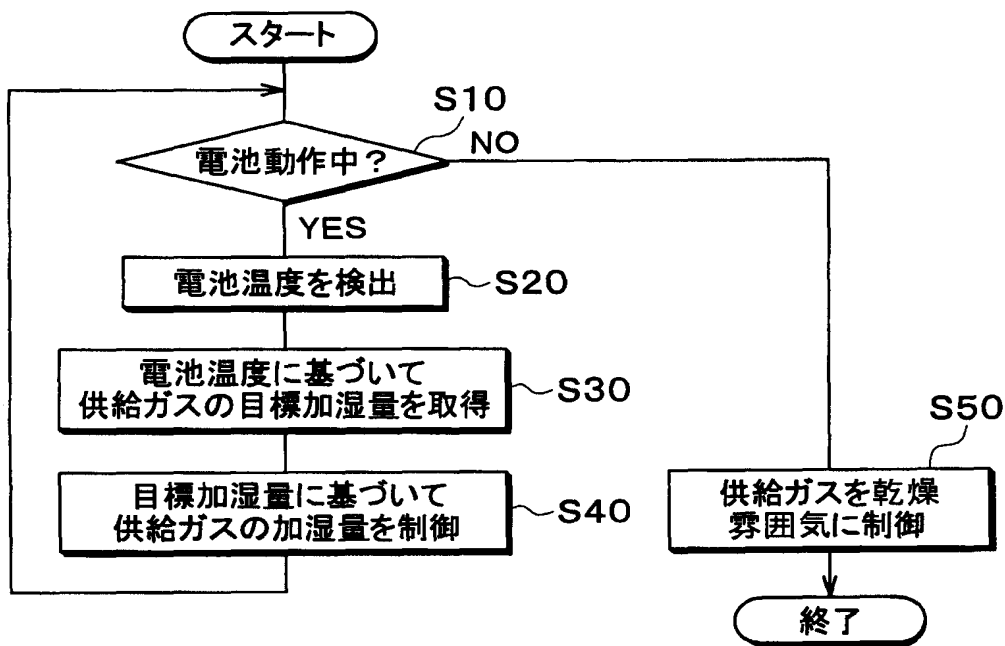
[図8]



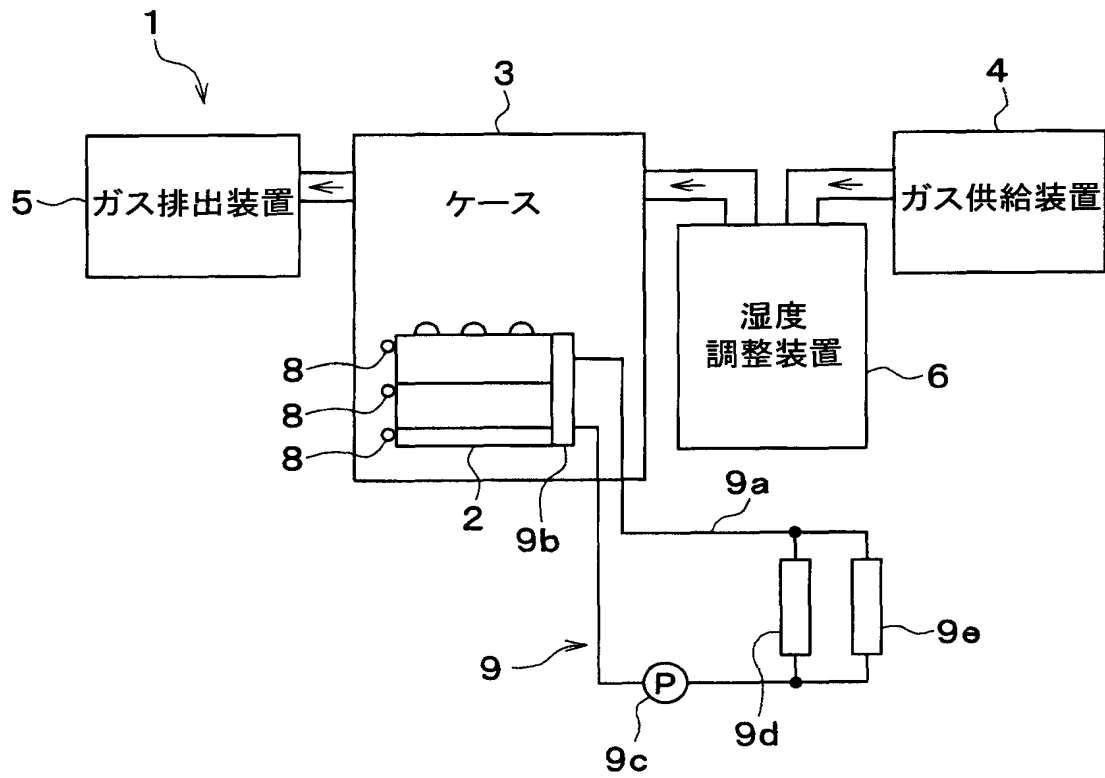
[図9]



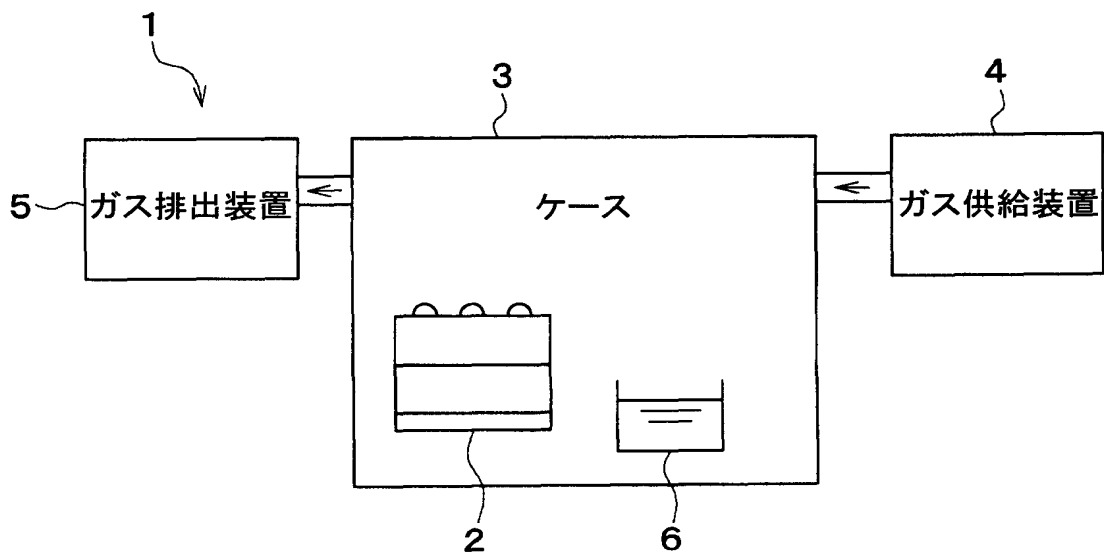
[図10]



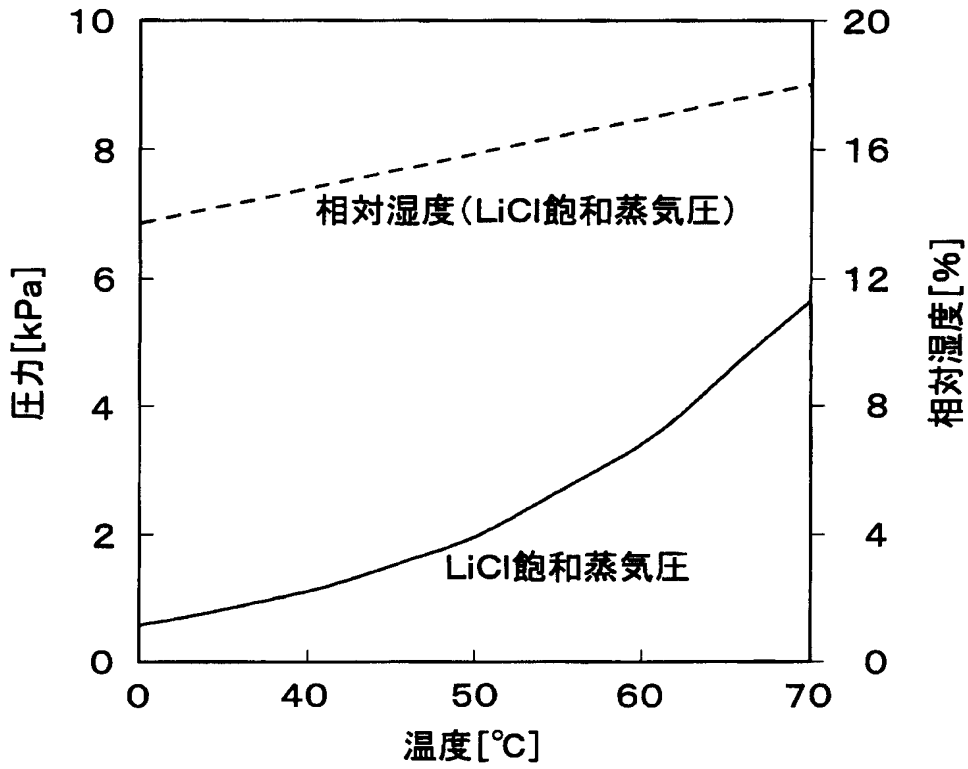
[図11]



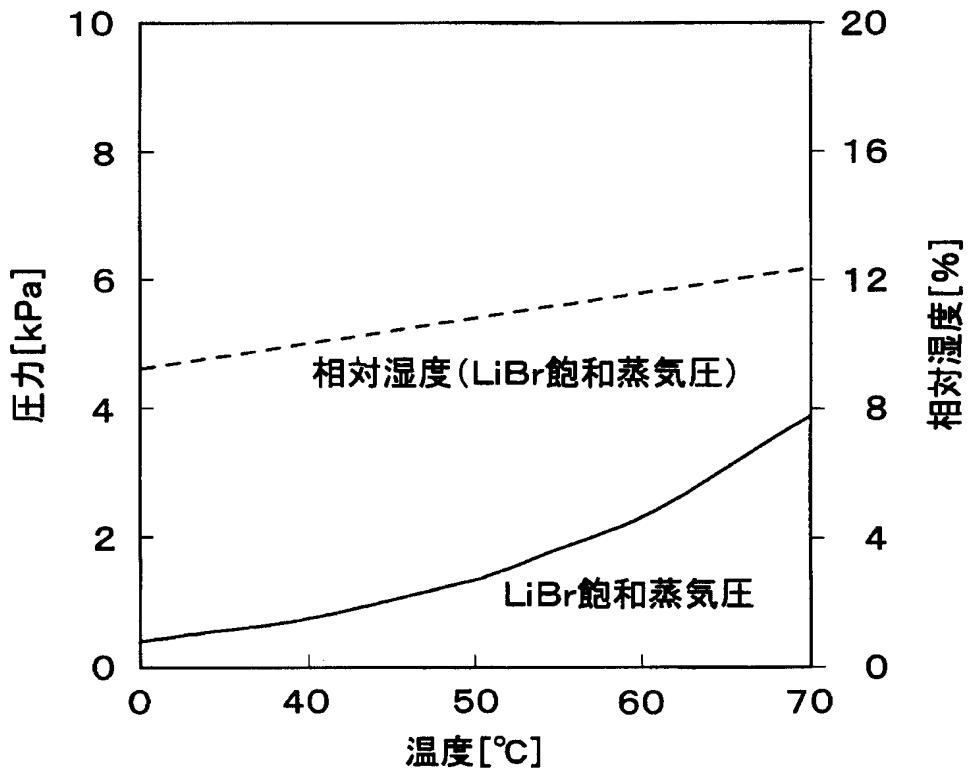
[図12]



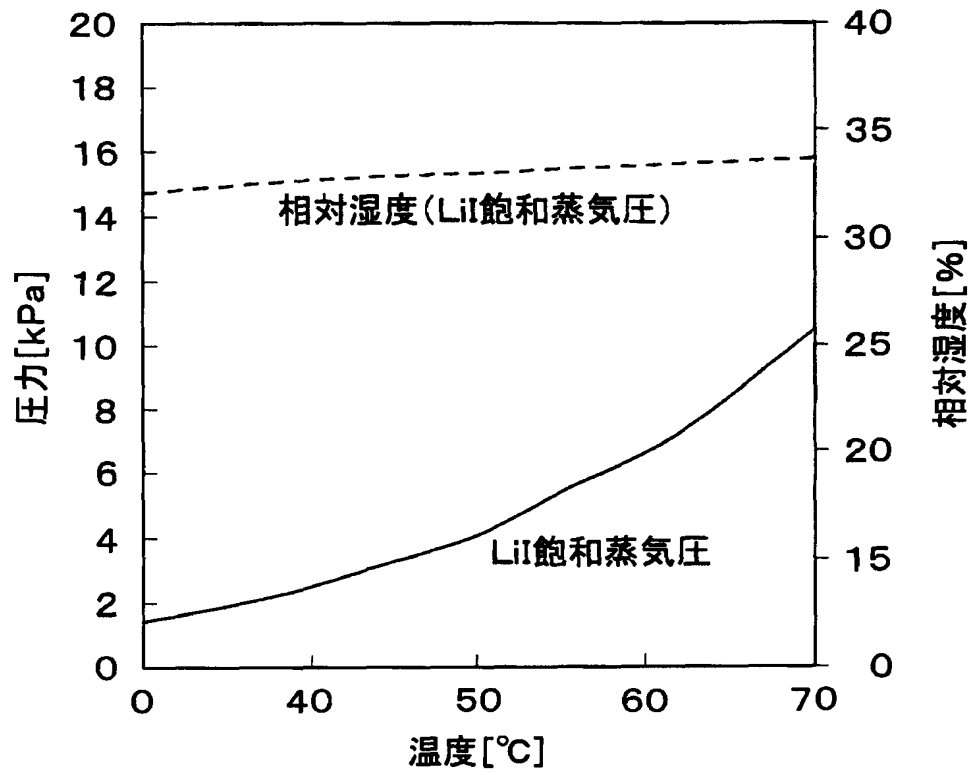
[图13]



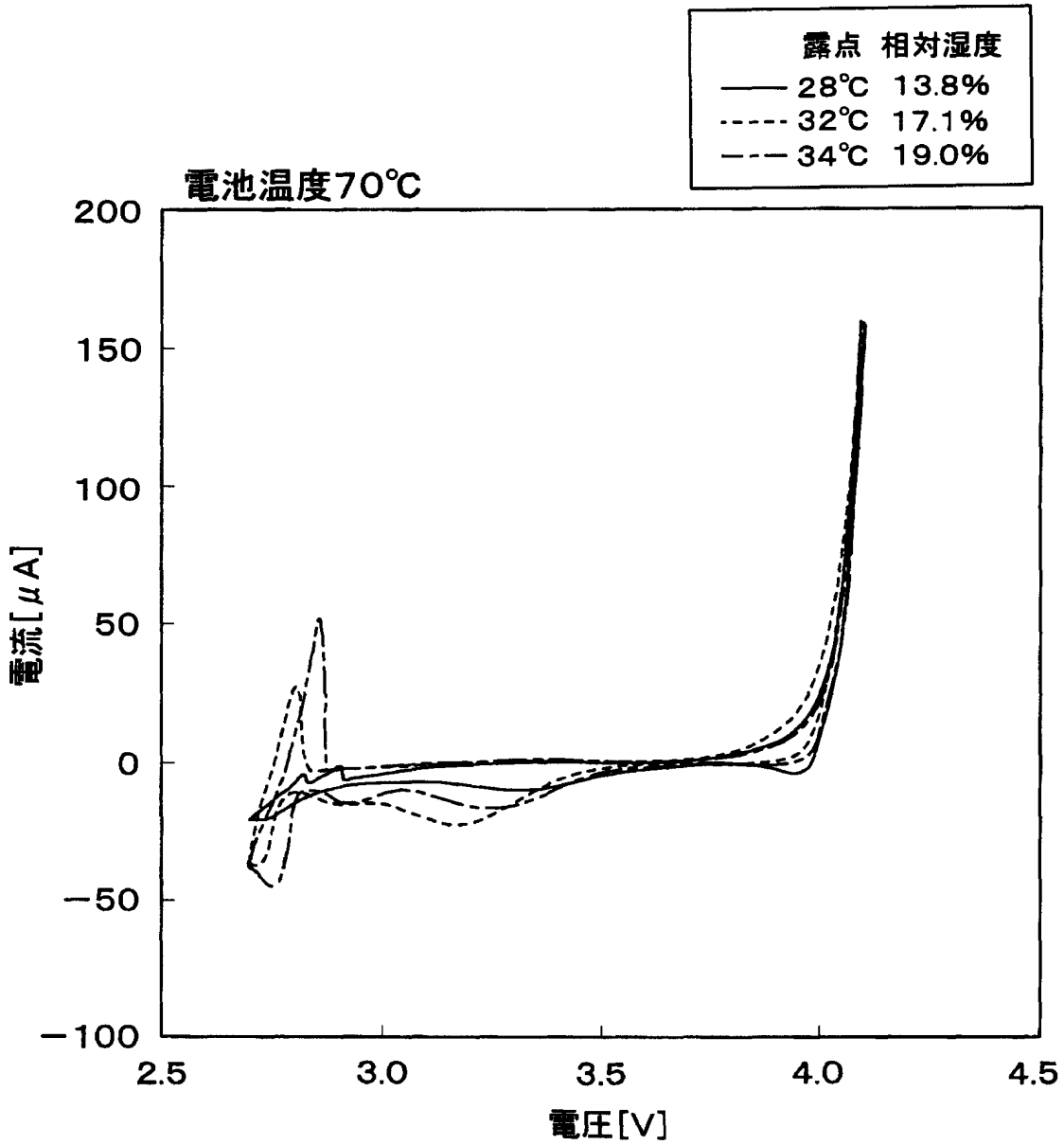
[图14]



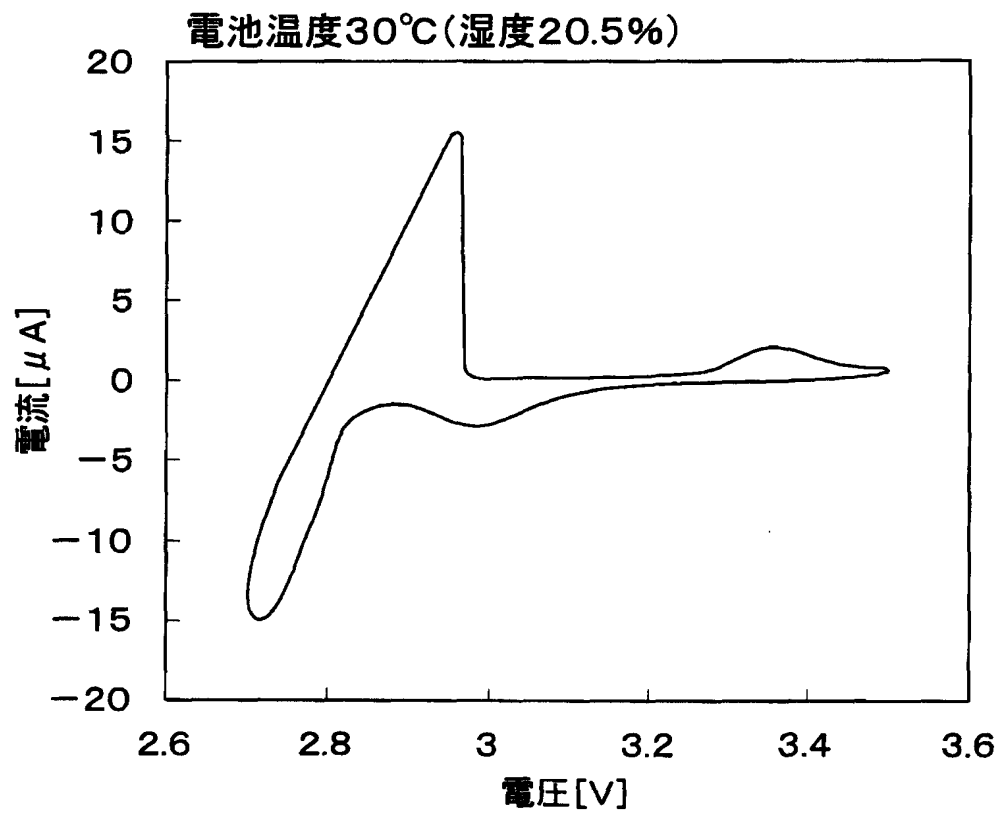
[图15]



[図16]



[図17]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/008693

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M12/08(2006.01) i, H01M10/48(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, H01M10/48

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 1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2017 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2017

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 A	JP 2014-225344 A (NGK Insulators, Ltd.), 04 December 2014 (04.12.2014), claims; paragraphs [0014] to [0016], [0041] to [0068]; table 1; fig. 2, 3 (Family: none)	1-5, 18 6-17
A	WO 2013/161516 A1 (NGK Insulators, Ltd.), 31 October 2013 (31.10.2013), & US 2015/0024292 A1 & EP 2843753 A1 & CN 104221214 A	1-18
A	JP 2007-513464 A (PolyPlus Battery Co.), 24 May 2007 (24.05.2007), & WO 2005/038953 A2 & CN 1894821 A & KR 10-2005-0070053 A	1-18

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search
22 May 2017 (22.05.17)

Date of mailing of the international search report
30 May 2017 (30.05.17)

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/JP2017/008693

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 2012-84379 A (Toyota Motor Corp.), 26 April 2012 (26.04.2012), (Family: none)	1-18
A	JP 2013-25873 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 04 February 2013 (04.02.2013), (Family: none)	1-18

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, H01M10/48(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, H01M10/48

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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 A	JP 2014-225344 A (日本碍子株式会社) 2014. 12. 04, 【特許請求の範囲】 , 【0014】 - 【0016】 , 【0041】 - 【0068】 , 【表 1】 , 図 2, 3 (ファミリーなし)	1-5, 18 6-17
A	WO 2013/161516 A1 (日本碍子株式会社) 2013. 10. 31, & US 2015/0024292 A1 & EP 2843753 A1 & CN 104221214 A	1-18

☒ 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

22. 05. 2017

国際調査報告の発送日

30. 05. 2017

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)

井原 純

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

4 X

9354

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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 2007-513464 A (ポリプラス バッテリー カンパニー) 2007.05.24, & WO 2005/038953 A2 & CN 1894821 A & KR 10-2005-0070053 A	1-18
A	JP 2012-84379 A (トヨタ自動車株式会社) 2012.04.26, (ファミリーなし)	1-18
A	JP 2013-25873 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2013.02.04, (ファミリーなし)	1-18