

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5548096号
(P5548096)

(45) 発行日 平成26年7月16日 (2014. 7. 16)

(24) 登録日 平成26年5月23日 (2014. 5. 23)

(51) Int. Cl.

H 0 1 M 12/08 (2006.01)

F I

H 0 1 M 12/08

K

請求項の数 6 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2010-241047 (P2010-241047)	(73) 特許権者	000005108
(22) 出願日	平成22年10月27日 (2010. 10. 27)		株式会社日立製作所
(65) 公開番号	特開2012-94385 (P2012-94385A)		東京都千代田区丸の内一丁目6番6号
(43) 公開日	平成24年5月17日 (2012. 5. 17)	(74) 代理人	100091096
審査請求日	平成25年2月4日 (2013. 2. 4)		弁理士 平木 祐輔
		(74) 代理人	100105463
			弁理士 関谷 三男
		(74) 代理人	100102576
			弁理士 渡辺 敏章
		(72) 発明者	高橋 心
			茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株
			式会社日立製作所 日立研究所内
		(72) 発明者	吉田 和宏
			茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株
			式会社日立製作所 日立研究所内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属空気二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

金属イオンを吸蔵・放出する負極と、

酸素を活性物質とする正極と、

前記負極と前記正極との間に設置されて電解液を含浸し、前記負極と前記正極とが収容されるセル筐体内を負極側と正極側とに画成する電解質膜と

を有する金属空気二次電池であって、

前記セル筐体内の負極側に備えられた前記電解液を貯留する電解液溜めと、

前記電解質膜に当接させて設けられ、少なくとも一部が前記電解液溜めの電解液に常時浸漬した状態で電解液が含浸されて貯留されているリザーバと、

該リザーバに貯留されている電解液の、前記正極側の前記セル筐体内への漏洩を防ぐシール部材と

を備え、

前記電解質膜の平面方向に対して鉛直方向に延設させるように、前記リザーバを備えることを特徴とする金属空気二次電池。

【請求項 2】

前記電解液を貯蔵するリザーバは、電解液を含浸可能な多孔質体であることを特徴とする請求項 1 記載の金属空気二次電池。

【請求項 3】

前記リザーバを構成する多孔質体は、前記電解質膜よりも電解液の濡れ性がよい材料で

10

20

形成されている

ことを特徴とする請求項2記載の金属空気二次電池。

【請求項4】

前記リザーバは前記電解質膜と交差するように設けられている

ことを特徴とする請求項1記載の金属空気二次電池。

【請求項5】

前記シール部材は、前記リザーバから前記正極側のガス空間への電解液の漏洩を防ぐことを特徴とする請求項1記載の金属空気二次電池。

【請求項6】

請求項1記載の金属空気二次電池の単位セルが積層された金属空気二次電池スタックからなる金属空気二次電池。 10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、正極活物質として酸素を用いた金属空気電池に係り、特に、充放電可能な金属空気二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、環境保護、並びに省エネルギー化に対する意識の高まりから、自動車業界では、従来のガソリンを燃料とした自動車に代わって、エンジンとモータを動力源として併用するハイブリッド電気自動車（HEV：Hybrid electric vehicle）や、エンジンを備えず動力源がモータのみの電気自動車（EV：Electric Vehicle）の開発が進んでいる。 20

【0003】

ハイブリッド電気自動車や電気自動車においては、モータに対する電気エネルギーの供給源である蓄電池の特性が、その性能を大きく左右する。この点において、リチウムイオン二次電池は、軽量・高出力という電池としての特徴から、電気自動車の蓄電池としての利用が最も期待されている。そのため、各電気自動車メーカーと提携関係にある電池メーカーは、リチウムイオン二次電池の開発にしのぎを削っている。

【0004】

ところで、リチウムイオン二次電池については、その重量エネルギー密度は、400Wh/kg程度が理論的上限と考えられており、実際に得られている重量エネルギー密度は約100Wh/kgである。一方で、電気自動車の本格的な普及のためには、従来のガソリンを燃料とした自動車と同等の航続距離が必要であり、約500Wh/kgの重量エネルギー密度の蓄電池が必要であると言われている。将来的には、現在、蓄電池の研究開発の中心であるリチウムイオン二次電池よりも、さらに大きな重量エネルギー密度が期待できる革新型電池の開発が求められている。 30

【0005】

その背景として、リチウムイオン二次電池の重量エネルギー密度を制約している要因の一つである、コバルト酸リチウムに代表される含リチウム遷移金属酸化物の正極材料に係る問題が挙げられる。リチウムイオン二次電池では、正極材料の構成元素である遷移金属元素が重金属であるため、電気自動車用の蓄電池として組み込むと重量が増加し、結果として重量エネルギー密度が小さくなってしまいうという問題である。 40

【0006】

そこで、上述した問題に対処する革新型電池として、正極材料に大気中の酸素を利用し、負極材料に金属を利用する金属空気電池が注目されている。金属空気電池は、電解液としてはアルカリ水溶液や有機電解液、等を用いている。また、金属空気電池では、正極材料に大気中の酸素を利用するので、正極の反応物質の重量を理論上はゼロにすることができ、その分だけ大きな重量エネルギー密度を得ることができる。これら理由から、金属空気電池は、その適用先として、電気自動車等の移動体用途や、電力貯蔵用途、等への展開が期待されている。 50

【0007】

例えば、特許文献1には、触媒の改良によって出力特性やサイクル特性の改善をはかった金属空気二次電池が開示されている。また、特許文献1には、導電性材料を含有する空気極層及びこの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及びこの負極層の集電を行う負極集電体を有する負極と、これら空気極層及び負極層の間に設置されたセパレータと、これら空気極層及び負極層の間に金属イオンの伝導を担う電解質と、を有する金属空気電池の構成も開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

10

【特許文献1】特開2009-289616号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

これまでの金属空気電池は、補聴器の電源に使用されている亜鉛を用いた金属空気電池に代表されるように、小型の使い捨ての一次電池としての実用化に留まっている。つまり、充放電可能な金属空気二次電池としての実用化は、未だなされていない。

【0010】

そのため、上述した移動体や電力貯蔵といった用途向けに金属空気電池を適用する場合には、電池の使用環境の変化、つまり、振動が生じた場合の対策や、長寿命化への対策が必要となる。そして、これら対策で重要となるのが、金属空気電池で使用している電解液の貯留構成である。電解液は、液体であるため、金属空気電池の移動体や電力貯蔵といった用途向けの実用化を考えた場合、振動時の漏洩対策や、長時間使用時の蒸発防止対策が必要である。

20

【0011】

しかしながら、これまでの金属空気二次電池の発明は、二次電池としての実用化を目指す観点から、主に触媒改良等による充電過電圧の低減、等といった出力性能や充電性能等の基本性能に関するものであった。つまり、移動体や電力貯蔵といった用途向けについての構造面での実使用上の配慮については、これまであまり考慮されてこなかった。

【0012】

30

例えば、特許文献1に記載されている金属空気二次電池は、触媒の改良によって出力特性やサイクル特性の改善をはかるものである。特許文献1には、その金属空気二次電池の電池構造は図面開示されているが、上述した実際の使用環境を想定した振動時における電解液の漏洩対策や、長時間使用時の蒸発防止対策については、特段の考慮はなされていない。

【0013】

本発明は、上述した課題を解決するものであって、金属空気二次電池において、電解液の漏洩対策や長時間使用時の蒸発対策を行った構造とすることにより、その性能維持をはかり、信頼性の向上させることを目的とする。

【課題を解決するための手段】

40

【0014】

上記課題を解決するため、本発明に係る金属空気二次電池は、金属イオンを吸蔵・放出する負極と、酸素を活物質とする正極と、負極と正極との間に設置されて電解液を含浸し、負極と正極とが収容されるセル筐体内を負極側と正極側とに画成する電解質膜とを有する金属空気二次電池であって、セル筐体内の負極側に備えられた電解液を貯留する電解液溜めと、電解質膜に当接させて設けられ、少なくとも一部が電解液溜めの電解液に常時浸漬した状態で電解液が含浸されて貯留されているリザーバと、リザーバに貯留されている電解液の、正極側のセル筐体内への漏洩を防ぐシール部材とを備え、電解質膜の平面方向に対して鉛直方向に延設させるように、リザーバを備えることを特徴とする。

【0015】

50

さらに、電解液を貯蔵するリザーバは、電解液を含浸可能な多孔質体であることを特徴とする。加えて、リザーバを構成する多孔質体は、電解質膜よりも電解液の濡れ性がよい材料で形成されていることを特徴とする。

【0016】

さらに、リザーバは電解質膜と交差するように設けられていることを特徴とする。

【0017】

また、シール部材は、リザーバから正極側のガス空間への電解液の漏洩を防ぐことを特徴とする。

【0018】

また、本発明に係る金属空気二次電池は、上記した構成からなる金属空気二次電池の単位セルが積層された金属空気二次電池スタックからなることを特徴とする。

10

【発明の効果】

【0019】

本発明に係る金属空気二次電池によれば、使用環境による振動発生時の電解液の漏洩を効果的に防止し、かつ、長時間使用時の電解液の蒸発を防止できるので、性能・寿命向上をはかることができる。

【図面の簡単な説明】

【0020】

【図1】本発明の一実施の形態に係る金属空気二次電池の断面構成図である。

【図2】本実施の形態に係る金属空気二次電池のリザーバの変形例を示した図である。

20

【図3】本発明の別の実施の形態に係る金属空気二次電池の断面構成図である。

【図4】図3に示した金属空気二次電池の単位セルを用いた金属空気二次電池スタックの断面構成を示した図である。

【発明を実施するための形態】

【0021】

本発明に係る金属空気二次電池の一実施の形態について、図面とともに説明する。

【0022】

図1は、本発明の一実施の形態に係る金属空気二次電池の断面構成図である。

図1において、本実施の形態に係る金属空気二次電池1の単位セル10は、セル筐体2に、負極11、セパレータ（電解質膜）12、正極13、電解液溜め14、リザーバ15、ガス供給路16等を備えた構成になっている。

30

【0023】

セル筐体2は、下部筐体2aと上部筐体2bとに分かれ、下部筐体2a及び上部筐体2bは、それぞれ導電性部材により形成されている。図示の例では、下部筐体2aと上部筐体2bとの間は電氣的に絶縁され、下部筐体2a、上部筐体2bは、負極側端子板、正極側端子板として機能する。

【0024】

下部筐体2aの上部筐体2bとの対向面には、有底の下部筐体収容孔21aが開口している。上部筐体2bの下部筐体2aとの対向面にも、この下部筐体収容孔21aの開孔位置に合わせて、有底の上部筐体収容孔21bが開口している。筐体収容孔21a、21bは、下部筐体2aと上部筐体2bとの締結時には連結され、セル筐体2内にセル筐体収容部22を形成する。

40

【0025】

上部筐体2bには、反応ガス流路16が形成されている。反応ガス流路16は、一端が上部筐体2bの筐体面に開口するガス流入口17aに連通し、他端が上部筐体収容孔21bの底面からセル筐体収容部22内に連通する流路16aと、一端が上部筐体収容孔21bの底面からセル筐体収容部22内に連通し、他端が上部筐体2bの筐体面に開口するガス流出口17bに連通する流路16bとを有する。反応ガスは、ガス流入口17aから流路16aを介して、セル筐体収容部22の上部筐体収容孔21bの底面側部分のガス空間18に供給され、その後、流路16bを介してガス流出口17bから排出される。

50

【0026】

一方、下部筐体収容孔21aの底面、すなわちセル筐体収容部22の底面には、環状溝23が形成され、環状溝23内方の底面中央部には、負極11が固設されている。負極11は、金属イオンを吸蔵・放出することができる負極金属（負極活物質）により構成されている。負極金属としては、リチウム、亜鉛、アルミウム、マグネシウム等が用いられる。なお、負極11は、全体が金属でなくともよく、充放電で寸法変化するものであれば本実施の形態による効果が得られるため、金属イオンを吸蔵・放出可能な材料であれば、炭素材料や酸化物材料を基材として用いても構わない。ただし、負極活物質を負極に多く含むことでエネルギー密度を高くできる空気電池においては、純金属や合金を用いた負極が好ましい。本実施の形態では、便宜的に、負極11には、負極金属としてのリチウムが用いられているものとして説明する。本実施の形態では、例えば、負極11は、リチウム金属を用いた、直径8mm×厚さ1mmの円板状電極により構成されている。

10

【0027】

負極11の表面側には、セパレータ12が、このセル筐体収容部22内を負極11側と正極13側とに画成するように配置されている。セパレータ12は、筐体収容孔22内を負極11と正極13とを電氣的に分離し、負極11と正極13とが直接当接しないようにしている。セパレータ12は、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等の微多孔膜を用いて構成されている。セパレータ12の構成部材は、負極11と正極13とを電氣的に分離する機能を有して電解液19を含浸できるものであれば、特に限定されるものではない。例えば、樹脂不織布やガラス繊維不織布等の不織布、リチウムポリマー電池に使用されているポリマー材料等を用いても構成することも可能である。本実施の形態では、セパレータ12は、例えば、ポリエチレンを用いた、直径12mm×厚さ30μmの円形シート部材からなる。なお、セパレータ12は、薄いシート部材からなるため、本実施の形態では、正極13とともにユニット化されて、一体的にセル筐体収容部22内に設置される。

20

【0028】

セパレータ12により画成される負極11側のセル筐体収容部22内の空間は、電解液溜め14となっており、金属イオン伝導性を有する電解液19を貯留できるようになっている。電解液19は、例えば、プロピレンカーボネート等の有機溶媒（非水溶媒）に、1モル濃度のリチウムヘキサフルオロリン酸塩LiPF₆等のリチウム塩を溶解して調製されている。なお、電解液19の調製には、非水溶媒に代えて水溶液系の溶媒を用いることもできる。

30

【0029】

セル筐体収容部22内には、セパレータ12を挟んで負極11と対向するように、正極13が配置される。正極13は、通常、導電性の多孔質カーボンを担体として二酸化マンガンの触媒が担持され、充放電反応を担っている。なお、触媒は、電極反応をスムーズに行うものであれば、これに限定されるものではない。本実施の形態では、正極13は、ケッチェンブラックを担体として用い、触媒には二酸化マンガンをを用いた、直径12mm×厚さ0.4mmの円板状電極として構成されている。

【0030】

本実施の形態では、セパレータ12及び正極13は、正極アセンブリー30として、セル筐体収容部22に配置される。正極アセンブリー30は、一端側の外周にフランジ31fを有する導電性部材からなる内筒部材31に、外筒部材32の一方の端面をフランジ31fに係止させるようにして外嵌し、内筒部材31及び外筒部材32が一体化された構成を有する。外筒部材32の外径はフランジ31fの外径と略等しくなっており、さらにセパレータ12の外径とも略等しくなっている。

40

【0031】

正極13は、この内筒部材31内の、フランジ31fが形成された一端側に固定配置される。セパレータ12は、内筒部材31のフランジ31fを含む一端側端面に、フランジ31f端面及び正極13を覆うように設けられ、内筒部材31のフランジ31fによって支持される。正極13は、正極側端子板としての上部筐体2bに内筒部材31、外筒部材

50

32、バネ部材34を介して電気接続される。

【0032】

また、前述した下部筐体2aの下部筐体収容孔21aは、上部筐体2bの上部筐体収容孔21bよりも大径になっている。そのため、内筒部材31及び外筒部材32が一体化されてなる正極アセンブリー30は、正極13及びセパレータ12が配置される一端側が下部筐体収容孔21aに遊嵌するようになっている一方、反対の他端側は上部筐体収容孔21bに嵌合するようになっている。また、外筒部材32の他端側の外周面にはシール溝が形成され、例えばOリング等のシール部材33が装着されている。また、外筒部材32の他端面にはバネ受けが形成されている。

【0033】

このように、内筒部材31、外筒部材32、正極13、セパレータ12が一体化されて構成された正極アセンブリー30は、正極13及びセパレータ12が配置された一端側を下部筐体収容孔21aの底面に配置された負極11にセパレータ12を対向させるようにして、下部筐体収容孔21a内に收容される。

【0034】

その收容にあたって、下部筐体収容孔21aの内周面には、予めリザーバ15が周設されている。リザーバ15は、セパレータ12よりも電解液19に対する濡れ性がよく、電解液19の保持能力が高い多孔質体、例えば、ガラス繊維の多孔質体等を用いて構成されている。リザーバ15は、内径が正極アセンブリー30の外径とほぼ等しく、外径が下部筐体収容孔21aの直径とほぼ等しい、肉厚を有する円筒形状になっている。図示の例では、その円筒形状の高さ寸法は、下部筐体収容孔21aの軸方向に沿った深さ方向よりも、後述する絶縁部材35及びシール部材36の厚みを考慮して若干長くになっている。これにより、正極アセンブリー30は、下部筐体収容孔21a内に收容された状態で、そのセパレータ12の外周若しくは周縁部にはリザーバ15が常に当接するようになっている。

【0035】

正極アセンブリー30は、セパレータ12の外周若しくは周縁部がリザーバ15と当接する状態で、その正極13及びセパレータ12が配置された一端側が、正極13及びリザーバ15が内設された下部筐体2aの下部筐体収容孔21a内に嵌装される。これに対し、正極アセンブリー30の他端側は、バネ受けが形成された他端面と上部筐体収容孔21bの底面との間に、例えばコイルスプリングのようなバネ部材34を介在させて、上部筐体2bの上部筐体収容孔21a内に嵌装される。

【0036】

そして、正極13及びリザーバ15を設けた下部筐体収容孔21a内に正極アセンブリー30の一端側を收容する下部筐体21aと、正極アセンブリー30の他端側を收容する上部筐体21bとは、ボルト37を下部筐体2a及び上部筐体2bそれぞれの取付孔24a、24bに挿通させて、ナット38を用いて一体的に締結されている。その際、予め、下部筐体2aと上部筐体2bとの接合部分には、絶縁部材35及びシールリング等のシール部材36が介在させられている。なお、図示の例では、ボルト36は、絶縁材により構成されたボス39を介して上部筐体2bの取付孔24bに挿通され、ボルト36を介して下部筐体21aと上部筐体21bとの電氣的絶縁がはかられている。この絶縁部材35やボス39は、例えばテフロン等を用いて形成されている。また、バネ部材34のバネ力の大きさは、下部筐体21aと上部筐体21bとを締結した状態で、負極11、セパレータ12、正極13に損傷を与えない押圧力、例えば、0.01MPa～数MPa程度の押圧力を付加する大きさになっている。

【0037】

次に、本実施の形態に係る金属空気二次電池1の作用について説明するに当たり、まず、金属空気二次電池の一般的な充放電反応について説明する。

【0038】

金属空気二次電池1の一般的な放電反応は、例えば、負極金属にリチウムLi、反応ガ

10

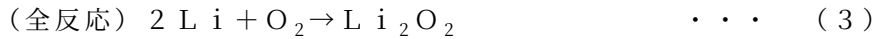
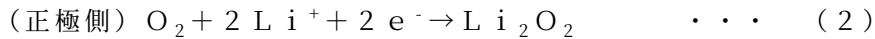
20

30

40

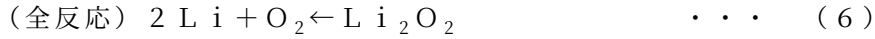
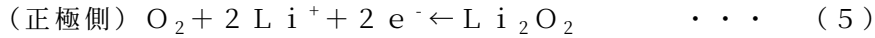
50

スに酸素ガス O_2 を用いた場合、次式のように示される。



【0039】

これに対し、充電反応は次式のように示される。



【0040】

通常、金属空気二次電池では、放電時は負極から電解液中に溶解出したリチウムイオン Li^+ が、また、充電時は正極から電解液に溶解出したリチウムイオン Li^+ が、負極と正極との間での電荷の伝導を担うようになっている。放電時には、電解液中のリチウムイオン Li^+ は、正極で反応ガス（酸素ガス）と反応し、正極には過酸化リチウム Li_2O_2 が析出する。その際、負極では、このリチウムイオン Li^+ の電解液中への溶解出しに伴って、電極の収縮が起こり、その寸法変化も起きる。

【0041】

このような負極の寸法の変化によってセパレータを浸潤している電解液の液深が変化したり、電解液が反応ガスのガス空間に漏洩して蒸発したり等して、セパレータに電解液が浸りにくくなると、セパレータに含浸されて貯留されている電解液の量が減少する。その結果、セパレータに含浸されて貯留されている電解液で正極に伝導されるリチウムイオン Li^+ の量も減少することになり、金属空気電池としての電池性能が損なわれることになる。

【0042】

このような現象は、通常のリチウムイオン電池では、密閉された電池ケース内で反応が起きているので、生じにくい。しかしながら、電解液を使用し、かつ、正極側がガス空間になっている金属空気二次電池においては、構造上の配慮がないと、上述したように、貯留されている電解液やセパレータに含浸されている電解液がガス空間側に漏れ出し、セパレータに含浸されている電解液が枯渇する懸念があった。

【0043】

特に、金属空気二次電池を電気自動車等の移動体を使用する場合は、金属空気二次電池を振動環境で使用するようになる。そのため、セパレータに含浸されたり、貯留されている電解液は、その振動によってさらにガス空間側に漏洩し、このガス空間にガス供給路を介して供給及び排出される反応ガスの空気によって蒸発する懸念がある。特に、有機電解液のように、セパレータとの濡れ性が悪い電解液を使う場合は、電解液がセパレータからガス空間側へ漏洩し易いので注意が必要である。

【0044】

また、振動が加わりにくい環境であっても、金属空気二次電池では、正極側がガス空間であるため、電解液は経時的に蒸発することになり、電池組み立て直後に電解液溜め内に注入した電解液が、必ずしも長期に亘ってセパレータを浸潤するように十分に保持され続けない懸念もあった。

【0045】

そのため、金属空気二次電池では、通常のリチウムイオン電池の場合とは異なり、電極（正極）の片側がガス空間になっているという特殊な状況を考慮した、電解液の蒸発及び漏洩に対しての特別な対策が望まれる。しかし、これまでの金属空気二次電池では、上述したような電解液の漏洩や蒸発によるセパレータにおける電解液の枯渇の課題については、何も配慮されていなかった。

【0046】

そこで、本実施の形態の金属空気二次電池1では、図1に示すように、セパレータ12の周りにリザーバ15を当接させて設け、電解液19をリザーバ15に貯留しておく構成

10

20

30

40

50

とした。さらに、シール部材 33, 36 を設けることによって、正極 2 側のガス空間 18 等への電解液 19 の漏洩及び蒸発を防ぎ、セパレータ 12 における電解液 19 の枯渇を効果的に防ぐ構成とした。

【0047】

加えて、リザーバ 15 を、下部筐体収容孔 21a の軸方向に沿ってその底面側に延設するとともに、セパレータ 12 により画成される負極 11 側のセル筐体収容部 22 内の空間に電解液 19 を貯留しておく電解液溜め 14 を形成した。そして、リザーバ 15 には、電解液溜め 14 内の電解液 19 に、常時浸漬されているようになっている。これにより、リザーバ 15 内に含浸されて保持されている電解液 19 の貯留量が、セパレータ 12 を浸潤することによって減少しても、リザーバ 15 は電解液溜め 14 の電解液 19 からその減少分を補充することができ、リザーバ 15 にはその全体に亘って所定量の電解液 19 が安定的に長期に亘って含浸され、保持されていることになる。

10

【0048】

したがって、本実施の形態の金属空気二次電池 1 では、セパレータ 12 に含浸された電解液 19 が振動を受けて移動し、ガス空間 18 に漏洩する可能性がある場合でも、リザーバ 15 が備わっており、シール部材 33、36 が設けられているため、電解液 19 がガス空間 18 に漏れ出すのを抑制することができる。

【0049】

また、セパレータ 12 に貯留された電解液 19 の枯渇に対しても、当接しているリザーバ 15 から、リザーバ 15 に保持されている電解液 19 がセパレータ 12 に供給されるため、長期に亘って、反応式 (1) ~ (6) に示す電極反応を円滑に生じさせることができ、二次電池としての長寿命化及び信頼性の向上がはかれる。

20

【0050】

次に、図 1 に示す如くの、リザーバ 15 を備えた金属空気二次電池 1 を実際に組み立て、リザーバ 15 を備えていないものとの比較を行った結果について、述べる。

【0051】

その際における電池構成はとおりである。

負極：Li 金属、Φ8×厚さ 1mm、

セパレータ：ポリエチレン、Φ12mm×厚さ 30μm、

電解液：1M LiPF₆ in プロピレンカーボネート、定量、

正極：担体ケッチェンブラック、触媒 MnO₂、大きさ Φ12×0.4mm、

30

【0052】

まず、比較試験は、それぞれ金属空気二次電池 1 の単位セル 10 を組み立て、反応ガスとして純酸素を流して密閉した後、開回路電圧を測定した。結果は、両者とも、開回路電圧は約 3V を示し、リザーバ 15 の有無に関わらず、両者とも電池特性は良好であった。

【0053】

次に、ガス空間 18 を密閉せず反応ガスとして純酸素を流し続けた状態で、両者とも、セル筐体 2 を図 1 に示した水平状態から 45° 程度傾け、同様に開回路電圧を測定した。

【0054】

この状態では、リザーバ 15 を備えていない金属空気二次電池 1' の単位セル 10' では、セル筐体 2 を図 1 に示した水平状態から 45° 程度傾けると、開回路電圧は 2V 程度にまで急落し、再びセル筐体 2 を水平状態に戻しても開回路電圧は 2.5V 程度までにしか戻らなかった。

40

【0055】

これに対し、リザーバ 15 を備えている本実施の形態に係る金属空気二次電池 1 の単位セル 10 では、セル筐体 2 を図 1 に示した水平状態から 45° 傾けても、開回路電圧は組み立て直後の約 3V を維持し、良好であった。このことから、本実施の形態に係る金属空気二次電池 1 の効果を検証することができた。

【0056】

この場合、リザーバ 15 を備えていない金属空気二次電池 1' が、セル筐体 2 を傾けた

50

ことにより開回路電圧が急落したのは、セパレータ 1 2 に含浸されている電解液 1 9 や電解液溜め 1 4 に貯留されている電解液 1 9 がガス空間 1 8 側に漏れ出し、セパレータ 1 2 に含浸されている電解液 1 9 が部分的に枯渇したためと推測できる。また、水平状態に復帰させた後も開回路電圧が元通り復帰しないのは、ガス空間 1 8 側に漏れ出した電解液 1 9 の一部が蒸発したり、又は物理的に電解液溜め 1 4 も戻ることができず、セパレータ 1 2 に電解液 1 9 が十分に含浸されず、その含浸されて貯留されている電解液 1 9 で正極 1 3 に伝導されるリチウムイオン Li^+ の量が当初よりも減少したためと推測できる。

【0057】

なお、本実施の形態に係る金属空気二次電池 1 は上述したように構成されるが、例えば、そのリザーバ 1 5 の構成に関してみても、種々の変形例が可能である。

10

【0058】

図 2 は、本実施の形態に係る金属空気二次電池のリザーバの変形例を示した図である。

図 2 (a) に示すリザーバ 1 5 は、セパレータ 1 2 と同一の部材（例えば、ポリエチレン）で一体的に成形され、リザーバ 1 5 はセパレータ 1 2 の周縁部に沿ってセパレータ 1 2 の軸方向に剛性を有して立設した形状になっている。

【0059】

図 2 (b) に示すリザーバ 1 5 も、リザーバ 1 5 とセパレータ 1 2 とを一体的に成形したものであるが、リザーバ 1 5 はセパレータ 1 2 とは別部材によって形成されている。この場合、リザーバ 1 5 は、セパレータ 1 2 とは別部材の、通常のセパレータ 1 2 よりも濡れ性がよく、また電解液 1 9 の保持能力が高い多孔質体、例えば、ガラス繊維の多孔質体等を用いることができる。

20

【0060】

図 1 に示した金属空気二次電池 1 の説明では、リザーバ 1 5 に加えて電解液溜め 1 4 にも電解液 1 9 が貯留され、電解液溜め 1 4 に貯留され電解液 1 9 がリザーバ 1 5 に供給され、リザーバ 1 5 に貯留されている電解液 1 9 が補給される構成とした。

【0061】

図 2 (b) の矢印で示すように、リザーバ 1 5 からセパレータ 1 2 への電解液 1 9 の供給が上下から行われるように、セパレータ 1 2 をリザーバ 1 5 の軸方向端部から適宜離間させた内方の軸方向位置に寄せて配置すれば、単位セル 1 0 として正極 1 3 側を常に上面にして配置しておく必要もなくなるので、単位セル 1 0 の配置方向等についても設計上の自由度を増すことができる。

30

【0062】

図 3 は、本発明の別の実施の形態に係る金属空気二次電池の断面構成図である。

なお、説明に当たって、前述した実施の形態と同一若しくは同様な構成部分については、同一符号を付し、その詳細な説明は省略する。

【0063】

図 3 において、本実施の形態に係る金属空気二次電池 1 の単位セル 1 0 は、筒状のセル筐体 2 に、同じく筒状のシール部材 3 3 を嵌装し、このシール部材 3 3 内部にその軸方向に沿って負極 1 1、セパレータ 1 2、正極 1 3 を順次配置した上で、セル筐体 2 の両端開口それぞれに、負極側端子板 2 a、溝状のガス供給路 1 6 が形成された正極側端子板 2 b を嵌入して、負極 1 1、セパレータ 1 2、正極 1 3、及びシール部材 3 3 を外部に対して密閉した構成になっている。

40

【0064】

本実施の形態の単位セル 1 0 では、リザーバ 1 5 が負極 1 1、セパレータ 1 2、正極 1 3 の周りを囲繞するように配置され、セパレータ 1 2 に当接しているので、図 1 に示した単位セル 1 0 と同様に、リザーバ 1 5 からセパレータ 1 2 に対し、電解液 1 9 の確実な供給補給を行えるようになっている。さらに、リザーバ 1 5 の周りには、シール部材 3 3 を有し、リザーバ 1 5 に貯留されている電解液 1 9 の漏洩を防止している。なお、反応ガスは、正極側端子板 2 b の正極との対向面に形成された溝状のガス供給路 1 6 を介して正極 1 3 に供給され、排出されるようになっている。

50

【0065】

図4は、図3に示した金属空気二次電池の単位セルを用いた金属空気二次電池スタックの断面構成を示した図である。

【0066】

金属空気二次電池スタック100は、図3に示した金属空気二次電池の単位セル10を、極性を揃えて積層若しくは連設して構成されている。そして、積層若しくは連設した単位セル10の両端に配置された負極側端子板2a及び正極側端子板2bそれぞれに、電流端子41を当接介在させて、これら積層若しくは連設した複数の単位セル10を一对の絶縁端板42によって挟持して構成されている。

【0067】

一对の絶縁端板42には、両端側の外周面が螺子きりされた締付ロッド43又は締付ボルトが挿通され、その端部には締付バネ44を嵌装して締付ナット45が螺着され、押圧付加部46としてその螺合量で単位セル10に付加される押圧力が調整できるようになっている。このとき付加する押圧力としては、負極11、セパレータ12、正極13に損傷を与えない押圧力以下、例えば、0.01MPa～数MPa程度の押圧力を付加する。

【0068】

このように構成された金属空気二次電池スタック100にあっては、これら積層若しくは連設した単位セル10毎にリザーバ15を設けていることにより、次のような効果を期待することができる。

【0069】

まず、リザーバ15が各セル共通になると、単位セル10の高積層時の高電位状態においては、電解液19への印加電圧が大きくなり、電解液19の分解の懸念がある。しかしながら、単位セル10毎にリザーバ15を設けていることにより、電解液19には一の単位セル10の出力電圧よりも高い電圧が実質的に印加されないので、この電解液19の分解の懸念を払拭することができる。

【0070】

また、単位セル10同士でリザーバ15の電解液19が個別のものになっているので、電解液中のリチウムイオン Li^+ とヘキサフルオロリン酸塩イオン PF_6^- が積層方向に泳動し、 Li イオン拡散分極が増加する懸念を払拭することができる。

【0071】

さらに、単位セル10が切り離された状態で独立に金属空気二次電池1を構成することにより、金属空気二次電池スタック100の組み立てや取り換えも容易となり、好適である。

【0072】

以上の述べたように、本実施の形態に係る金属空気二次電池によれば、単位セル10毎にリザーバ15が設けられ、かつ、シール部材33を用いたシール構造を有するため、常に単位セル10の環境を良好に保つことができ、金属空気二次電池スタック100としての性能及び寿命が向上する。

【0073】

なお、本実施の形態に係る金属空気二次電池の単位セルを用いた金属空気二次電池スタックにおいて、複数の単位セル10を積層若しくは連設状態に支持する押圧付加部46の構成は、図4に示した構成に限定されるものではなく、使用時に押圧が加わった状態になっている構成であればよい。

【0074】

以上により、本発明に係る金属空気二次電池1の単位セル10及びその積層スタック100によれば、電解液19の漏洩を防止し、確実な供給を可能とし、性能及び寿命が格段向上した金属空気二次電池を提供することができる。

【産業上の利用可能性】

【0075】

本発明は、充放電可能な金属空気二次電池に関するものであり、電気自動車等の電気エ

10

20

30

40

50

エネルギーの供給源である蓄電池に利用可能である

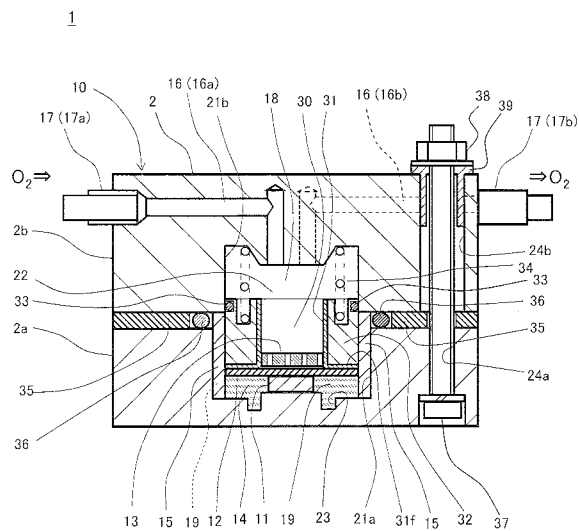
【符号の説明】

【0076】

1 金属空気二次電池、 2 セル筐体、 2a 下部筐体、 2b 上部筐体、
 10 単位セル、 11 負極、 12 セパレータ、 13 正極、
 14 電解液溜め、 15 リザーバ、 16 ガス供給路、 17a ガス流入口、
 17b ガス流出口、 18 ガス空間、 19 電解液、
 21a 下部筐体収容孔、 21b 上部筐体収容孔、 22 セル筐体収容部、
 23 環状溝、 24a 下部筐体取付孔、 24b 上部筐体取付孔、
 30 正極アセンブリー、 31 内筒部材、 31f フランジ、
 32 外筒部材、 33 シール部材、 34 バネ部材、 35 絶縁部材、
 36 シール部材、 37 ボルト、 38 ナット、 39 ボス、
 41 電流端子、 42 絶縁端板、 43 締付ロッド、 44 締付バネ、
 45 締付ナット、 46 押圧付加部、 100 金属空気二次電池スタック、

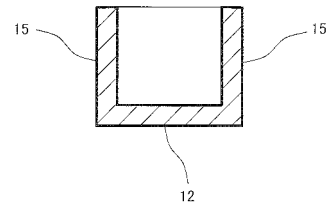
10

【図1】

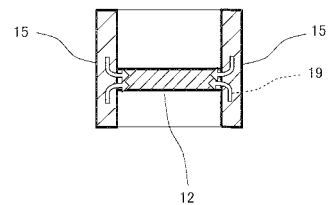


【図2】

(a)

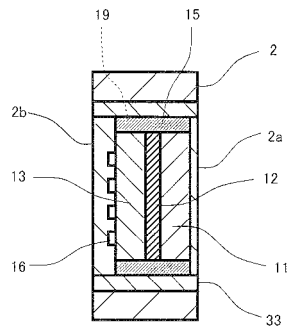


(b)



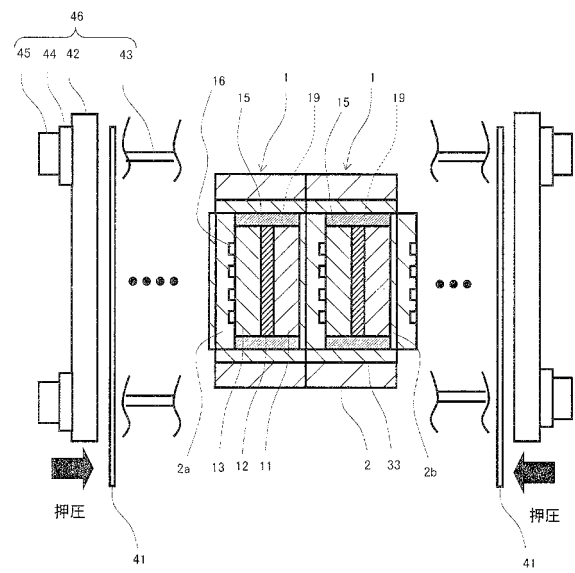
【図 3】

1



【図 4】

100



フロントページの続き

(72)発明者 馮 孝亮

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所 日立研究所内

審査官 前田 寛之

(56)参考文献 特表2005-509262 (JP, A)

特開平07-130406 (JP, A)

特開平02-265175 (JP, A)

特開2009-289616 (JP, A)

特開2011-086526 (JP, A)

特開2012-064477 (JP, A)

特開2010-287414 (JP, A)

特開2010-244731 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 12/08

H01M 2/36