



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108701885 B

(45) 授权公告日 2021.04.30

(21) 申请号 201780013264.2

(22) 申请日 2017.03.06

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 108701885 A

(43) 申请公布日 2018.10.23

(30) 优先权数据
2016-053519 2016.03.17 JP
2016-220488 2016.11.11 JP(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2018.08.24(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2017/008693 2017.03.06(87) PCT国际申请的公布数据
W02017/159420 JA 2017.09.21(73) 专利权人 株式会社电装
地址 日本爱知县

(72) 发明人 铃木洋介 北川宽 平松秀彦

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
72002

代理人 周欣

(51) Int.Cl.

H01M 12/08 (2006.01)

H01M 10/48 (2006.01)

(56) 对比文件

WO 2013161516 A1, 2013.10.31

CN 1894821 A, 2007.01.10

CN 102983380 A, 2013.03.20

CN 102511108 A, 2012.06.20

US 6087029 A, 2000.07.11

JP 2014225344 A, 2014.12.04

CN 1332893 A, 2002.01.23

CN 1450677 A, 2003.10.22

康亚楠, 谢晓华等. 提高锂空气电池的放电性能.《电池》.2012, 第42卷(第4期), 第200-202页.

Xiaofei Wang等. The investigation of water vapor on the Li-O₂ battery using a solid-state air cathode.《JOURNAL OF SOLID STATE ELECTROCHEMISTRY》.2015, 第19卷(第8期), 第2421-2429页.

审查员 郭甜

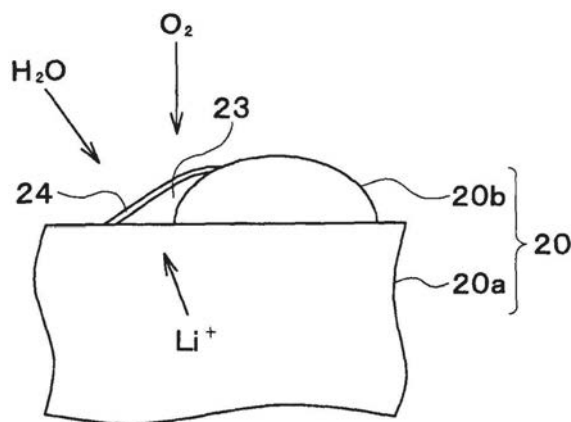
权利要求书2页 说明书12页 附图13页

(54) 发明名称

锂空气电池系统

(57) 摘要

锂空气电池系统具备锂空气电池(2)和湿度控制部(5、7),所述锂空气电池(2)包含具有能够嵌入脱嵌锂离子的负极材料的负极(21)、以氧作为正极活性物质且具有具备将氧还原的催化剂(20b)的正极材料的正极(20)、和夹在该负极及该正极之间的包含固体电解质的固体电解质层(22),所述湿度控制部(5、7)调整包含氧并且至少与上述正极接触的气体的湿度。上述湿度控制部至少在上述锂空气电池的工作时,基于上述锂空气电池的温度来调整上述气体的湿度。



1. 一种锂空气电池系统,其具备锂空气电池(2)和湿度控制部,

所述锂空气电池(2)包含具有能够嵌入脱嵌锂离子的负极材料的负极(21)、以氧作为正极活性物质且具有具备将氧还原的催化剂(20b)的正极材料的正极(20)、和夹在该负极及该正极之间的包含固体电解质的固体电解质层(22),

所述湿度控制部调整包含氧并且至少与所述正极接触的气体的湿度,

所述湿度控制部至少在所述锂空气电池工作时,基于所述锂空气电池的温度而调整所述气体的湿度,

在所述气体中所包含的气相的水的存在下,在所述正极的表面形成由锂化合物形成的锂离子传导层,

所述湿度控制部基于所述锂空气电池的温度下的所述锂化合物的饱和水溶液的饱和蒸气压来控制所述气体的湿度。

2. 根据权利要求1所述的锂空气电池系统,其中,所述湿度控制部按照变得低于所述锂空气电池的温度下的饱和水蒸汽量的方式控制所述气体的湿度。

3. 根据权利要求1所述的锂空气电池系统,其中,所述湿度控制部在所述锂空气电池停止时,使所述气体的湿度比所述锂空气电池工作时下降。

4. 根据权利要求1所述的锂空气电池系统,其中,所述湿度控制部包含将所述气体进行加湿的湿度调整装置(6),

所述湿度控制部通过控制所述湿度调整装置的加湿量来调整所述气体的湿度。

5. 根据权利要求1所述的锂空气电池系统,其中,具备检测所述锂空气电池的温度的温度检测部,

所述湿度控制部包含基于通过所述温度检测部检测到的温度来控制所述气体的湿度的控制装置(7)。

6. 根据权利要求1所述的锂空气电池系统,其中,所述湿度控制部在所述锂空气电池的温度发生变化的情况下,按照所述气体的湿度相对于所述锂化合物的饱和水溶液的饱和蒸气压的比例成为一定值的方式调整并控制所述气体的湿度。

7. 根据权利要求1所述的锂空气电池系统,其中,所述湿度控制部按照所述锂离子传导层成为与所期望的充放电密度相应的离子电导率的方式控制所述气体的湿度。

8. 根据权利要求1所述的锂空气电池系统,其中,所述锂空气电池被容纳于壳(3)中,

所述湿度控制部被配置于所述壳内、且包含与所述锂离子传导层相同种类的锂化合物水溶液。

9. 根据权利要求1所述的锂空气电池系统,其中,所述锂化合物为氢氧化锂。

10. 根据权利要求9所述的锂空气电池系统,其中,所述湿度控制部按照所述气体的相对湿度成为60~90%的范围内的方式进行控制。

11. 根据权利要求1所述的锂空气电池系统,其中,所述锂化合物为氯化锂。

12. 根据权利要求11所述的锂空气电池系统,其中,所述湿度控制部按照所述气体的相对湿度成为10%以上的方式进行控制。

13. 根据权利要求1所述的锂空气电池系统,其中,所述锂化合物为溴化锂。

14. 根据权利要求13所述的锂空气电池系统,其中,所述湿度控制部按照所述气体的相对湿度成为5%以上的方式进行控制。

15. 根据权利要求1所述的锂空气电池系统,其中,所述锂化合物为碘化锂。

16. 根据权利要求15所述的锂空气电池系统,其中,所述湿度控制部按照所述气体的相对湿度成为25%以上的方式进行控制。

17. 根据权利要求1到16中任一项所述的锂空气电池系统,其中,所述湿度控制部包含调整所述锂空气电池的温度的温度调整装置(9),

所述湿度控制部通过利用所述温度调整装置调整所述锂空气电池的温度,从而控制所述气体的湿度。

锂空气电池系统

[0001] 关联申请的相互参照

[0002] 本申请基于2016年3月17日申请的日本专利申请号2016-53519号及2016年11月11日申请的日本专利申请号2016-220488号,并将其记载内容援引于此。

技术领域

[0003] 本公开涉及具备锂空气电池的锂空气电池系统。

背景技术

[0004] 近年来,伴随着个人电脑、手机等便携式设备的开发,作为其电源的电池的需求正在大幅扩大。并且,以实现更大容量的电池为目标,使用空气中的氧作为正极活性物质的锂空气电池的研究取得了进展。锂空气电池的能量密度高。

[0005] 报道了锂空气电池由于不需要填充正极活性物质,所以显示出非常大的放电容量。

[0006] 锂空气电池例如具有含有导电性材料、催化剂及粘结材的正极层、进行正极层的集电的正极集电体、由金属或合金形成的负极层、进行负极层的集电的负极集电体和夹在正极层及负极层之间的电解质。并且,认为锂空气电池进行以下那样的充放电反应。

[0007] [放电时]

[0008] 负极: $\text{Li} \rightarrow \text{Li}^+ + \text{e}^-$

[0009] 正极: $2\text{Li}^+ + \text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Li}_2\text{O}_2$

[0010] [充电时]

[0011] 负极: $\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}$

[0012] 正极: $\text{Li}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Li}^+ + \text{O}_2 + 2\text{e}^-$

[0013] 以往,作为电池的电解质,使用了使支承电解质盐溶解于有机溶剂中而得到的电解液。以有机溶剂作为介质的电解液显示出高的离子传导率。

[0014] 然而,使用了电解液的锂空气电池为了防止有机溶剂的燃烧,需要安装抑制短路时的温度上升的安全装置或用于防止短路的结构・材料方面的改善。另外认为:由于有机溶剂为挥发性,所以在具有将空气摄入电池内的结构、且通过将空气中的氧摄入正极内而进行工作的锂空气电池中,在长期工作中的稳定性方面存在课题。即,在锂空气电池的长期工作中,有可能电解液从正极挥发。预想因电解液挥发,锂空气电池的电池电阻会增大,电池性能显著下降。

[0015] 另一方面,将电解液变更为固体电解质的全固体空气电池在电池内不使用有机溶剂。另外,固体电解质通过升温而离子电导率提高。因而,可谋求用于防止升温的安全装置的简化,制造成本、生产率优异。另外,全固体空气电池中也不存在有机溶剂从正极挥发的担心。因此,能够防止因有机溶剂挥发而导致的电池性能下降。

[0016] 专利文献1公开了一种锂空气电池,其具备负极、包含用于氧还原的催化剂及第1固体电解质层的正极和配置于负极与正极之间的第2固体电解质层。在专利文献1中,还进

一步公开了第1固体电解质层与第2固体电解质层在物理上不分离而连续。然而,由于在空气极表面需要有机电解液、水溶液电解液,所以无法防止由其挥发导致的性能的下降。

[0017] 针对这些电解液中挥发的问题,还研究了不需要该水溶液或电解质的构成的电池。

[0018] 现有技术文献

[0019] 专利文献

[0020] 专利文献1:日本特开2011-96586号公报

发明内容

[0021] 就以往的锂空气电池而言,已知在放电后的充电时会产生过电压。若产生过电压,则电池容量下降,导致锂空气电池的性能下降。因此,锂空气电池稳定地进行充放电是困难的。

[0022] 本公开的目的是提供能够进行稳定的充放电的锂空气电池系统。

[0023] 在本公开的方案中,锂空气电池系统具备锂空气电池和湿度控制部,所述锂空气电池包含具有能够嵌入脱嵌锂离子的负极材料的负极、以氧作为正极活性物质且具有具备将氧还原的催化剂的正极材料的正极、和夹在该负极及该正极之间的包含固体电解质的固体电解质层,所述湿度控制部调整包含氧并且至少与上述正极接触的气体的湿度。上述湿度控制部至少在上述锂空气电池的工作时,基于上述锂空气电池的温度来调整上述气体的湿度。

[0024] 根据上述的锂空气电池系统,在锂空气电池的工作时,通过基于锂空气电池的温度来控制气体的湿度,能够与锂电池温度的变化相对应地适当维持形成于由放电产生的反应产物的表面的锂离子传导层。由此,能够在锂空气电池的工作温度范围内稳定地进行锂空气电池的充放电。

附图说明

[0025] 关于本公开的上述目的及其他目的、特征、优点参照所附附图,通过下述的详细的记述,变得更加明确。其附图如下:

[0026] 图1是表示第1实施方式的锂空气电池系统的构成的图,

[0027] 图2是示意性表示锂空气电池的构成的构成图,

[0028] 图3是表示正极中的反应产物的概念图,

[0029] 图4是表示氢氧化锂的溶解度的图,

[0030] 图5是表示水和氢氧化锂饱和水溶液的饱和蒸气压的图,

[0031] 图6是表示电池温度60℃下的锂空气电池的充放电特性的图,

[0032] 图7是表示电池温度70℃下的锂空气电池的充放电特性的图,

[0033] 图8是表示电池温度80℃下的锂空气电池的充放电特性的图,

[0034] 图9是表示相对湿度66%及100%下的锂空气电池的充放电特性的图,

[0035] 图10是表示锂空气电池系统的湿度控制的流程图,

[0036] 图11是表示第2实施方式的锂空气电池系统的构成的图,

[0037] 图12是表示第3实施方式的锂空气电池系统的构成的图,

- [0038] 图13是表示第4实施方式的氯化锂饱和水溶液的饱和蒸气压的图，
[0039] 图14是表示第4实施方式的溴化锂水溶液的饱和蒸气压的图，
[0040] 图15是表示第4实施方式的碘化锂饱和水溶液的饱和蒸气压的图，
[0041] 图16是表示第4实施方式的电池温度70℃下的锂空气电池的充放电特性的图，
[0042] 图17是表示第4实施方式的电池温度30℃下的锂空气电池的充放电特性的图。

具体实施方式

[0043] (第1实施方式)

[0044] 以下,对本公开的实施方式所述的锂空气电池系统进行具体说明。如图1中所示的那样,本实施方式的锂空气电池系统1具备锂空气电池2、气体供给装置4、气体排出装置5、湿度调整装置6、控制装置7等。虽然省略了图示,但还设置有与空气电池2的电极连接的导线、电极端子等锂空气电池系统1的构成中所需要的构件。

[0045] 如图2中所示的那样,锂空气电池2(以下,称为“空气电池2”)具备正极20、负极21、固体电解质层22。正极20也称为空气极。

[0046] 空气电池2可以为一次电池,也可以为二次电池。优选为能够充放电的二次电池。

[0047] 本实施方式的空气电池2被构成为层叠有正极20、负极21、固体电解质层22的层叠体。需要说明的是,空气电池2也可以不是层叠体。

[0048] 空气电池2的外形只要是能够使包含氧的气体与正极20接触的形状则没有特别限定。作为能够使气体与正极20接触的形状(构成),可例示出具有气体摄入口的形状。作为外形,可以采取例如圆筒型、方型、纽扣型、硬币型、或扁平型等所期望的形状。

[0049] 正极20具有包含固体电解质20a、催化剂20b的正极材料。正极材料以固体电解质20a作为母材,且具备能够将气体(即,包含氧的气体)导入内部的孔。在固体电解质20a的表面(即,孔的内表面)配置有催化剂20b。

[0050] 固体电解质20a可以选自可用于固体电解质层22的固体电解质中。固体电解质20a优选使用与固体电解质层22中所选择的固体电解质相同的无机固体电解质。通过使固体电解质20a包含与构成上述的固体电解质层22的固体电解质相同的电解质,从而固体电解质层22与构成正极20的正极材料能够以相同的固体电解质结合,可得到制造容易、且界面电阻低的空气电池。

[0051] 催化剂20b在正极20中促进作为正极活性物质的氧的反应(即,还原反应)。正极活性物质的氧使用存在于空气电池2(特别是正极20)的周围的氧(气氛中所包含的氧)。

[0052] 对于催化剂20b,可例示出选自银、钯、金、铂、铝、镍、钛、铈氧化物、钇氧化物、锰氧化物、钴氧化物、氧化镍、氧化铁、氧化铜及金属酞菁类构成的组中的1种或2种以上。本实施方式中,使用铂作为催化剂20b。

[0053] 正极材料中根据需要包含导电材。导电材只要是具有导电性的材料则没有特别限定。导电材必须在空气电池2内的气氛下具有必要的稳定性。另外,作为在与正极20或负极21一体化时使用的导电材,优选为适于烧成的材料。例如优选使用耐氧化性高的金属或合金。所谓耐氧化性高的金属或合金,若为金属,则优选为银、钯、金、铂、铝、镍、钛等。若为合金,则优选为包含选自银、钯、金、铂、铜、铝、镍中的2种以上的金属的合金。另外,也可以是它们的氧化物。

[0054] 正极20除了上述的正极材料以外,还具有未图示的正极集电体。正极集电体只要是具有导电性的集电体即可。由于正极20需要用于将含有氧的气体导入正极材料中的机构,所以正极集电体优选按照氧能够透过的方式形成。例如,正极集电体优选为由不锈钢、镍、铝、铜等金属构成的多孔质材料、网、冲孔金属。另外,在使用多孔质材料等的情况下,优选采用在该孔中填充有导电材、催化剂等的形态。

[0055] 负极21具有包含能够嵌入脱嵌锂离子的负极活性物质的负极材料。负极材料除了负极活性物质以外,还可以包含固体电解质、导电材。作为负极集电体,例如可以将铜、镍等制成网、冲孔金属、泡沫金属、板状、箔状等形态。负极集电体也可以兼用电池框体。

[0056] 负极活性物质为选自自由金属锂、锂合金、能够嵌入和脱嵌锂的金属材料、能够嵌入和脱嵌锂的合金材料及能够嵌入和脱嵌锂的化合物构成的组中的1种或2种以上的材料。合金材料作为当然包含仅含有金属的合金、也包含金属与半金属的合金的概念使用。对于合金材料的组织,有固溶体、共晶(即,共熔混合物)、金属间化合物或它们中的2种以上共存的组织。由于如后述那样将正极部、固体电解质部及负极部通过一体烧成而形成,所以负极活性物质优选为适于烧成的材料。另外,在使用Li金属时,可以通过在形成有Li金属溶解析出部的负极中插入、或以电化学方法析出而导入。

[0057] 作为可以构成金属材料及合金材料的金属元素及半金属元素,可例示出锡(Sn)、铅(Pb)、铝(Al)、铟(In)、硅(Si)、锌(Zn)、锑(Sb)、铋(Bi)、镉(Cd)、镁(Mg)、硼(B)、镓(Ga)、锗(Ge)、砷(As)、银(Ag)、锆(Zr)、钇(Y)、铪(Hf)。作为它们的合金材料或化合物,可列举出化学式 $\text{Ma}_f\text{Mb}_g\text{Li}_h$ 、或化学式 $\text{Ma}_s\text{Mc}_t\text{Md}_u$ 所表示的物质。在这些化学式中,Ma表示能够与锂形成合金的金属元素及半金属元素中的至少1种,Mb表示除锂及Ma以外的金属元素及半金属元素中的至少1种,Mc表示非金属元素中的至少1种,Md表示除Ma以外的金属元素及半金属元素中的至少1种。另外, $f>0$ 、 $g\geq 0$ 、 $h\geq 0$ 、 $s>0$ 、 $t>0$ 、 $u\geq 0$ 。

[0058] 其中,负极材料优选为短周期型周期表中的4B族的金属元素或半金属元素的单质、合金或化合物,特别优选的是硅(Si)或锡(Sn)、或它们的合金或化合物。它们可以是结晶质的物质,也可以非晶的物质。

[0059] 作为能够嵌入·脱嵌锂的材料,进一步可列举出氧化物、硫化物、或 LiN_3 等锂氮化物等其他金属化合物。作为氧化物,可列举出 MnO_2 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 NiS 、 MoS 等。除此以外,作为电位较低且能够嵌入及脱嵌锂的氧化物,可列举出例如氧化铁、氧化钆、氧化钼、氧化钨、氧化钛、氧化锡等。作为硫化物,可列举出 NiS 、 MoS 等。

[0060] 负极材料中所包含的固体电解质根据需要而使用。负极材料中所包含的固体电解质优选使用与固体电解质层22中所选择的固体电解质相同的无机固体电解质。通过使负极材料中所包含的固体电解质包含与构成上述的固体电解质层22的固体电解质相同的电解质,从而固体电解质层22与负极21的负极材料能够以相同的固体电解质结合,制造容易、且界面电阻低的空气电池成为可能。

[0061] 负极材料中根据需要包含导电材。负极材料的导电材可以使用正极20中例示的导电材。

[0062] 负极21除了具有上述的负极材料以外,还具有未图示的负极集电体。负极集电体只要是具有导电性的集电体即可。可列举出例如铜、不锈钢、镍等材质。作为负极集电体的形状,可列举出例如箔状、板状及网(栅格)状等形状。

[0063] 固体电解质层22夹在正极20及负极21之间,由能够传导锂离子的固体电解质形成。固体电解质层22作为锂离子在正极20与负极21之间移动的传导路径发挥功能。固体电解质层22不限于单层,也可以如后述的具有准固体电解质层那样为多层。

[0064] 构成固体电解质层22的固体电解质优选使用无电子的传导性、且锂离子的传导性高的材料。另外,固体电解质优选使用能够在大气气氛下高温烧成的无机材料(即,无机固体电解质)。

[0065] 无机固体电解质可以是晶体、玻璃、两者的混合物或复合物中的任一者。另外,无机固体电解质只要是不会因与水蒸汽接触而引起显著的性能下降的电解质即可,更优选为大气稳定性优异、并且适于高温烧成的氧化物系的无机固体电解质。

[0066] 作为这样的氧化物系无机固体电解质,优选包含具有选自钙钛矿型、NASICON型、LISICON型、硫代-LISICON型、 γ - Li_3PO_4 型、石榴石型及LIPON型构成的组中的晶体结构的至少1种以上的无机固体电解质材料。

[0067] 作为钙钛矿型氧化物,可列举出例如 $\text{Li}_x\text{La}_{1-x}\text{TiO}_3$ 等所表示的氧化物(Li-La-Ti-O系钙钛矿型氧化物)。

[0068] 作为NASICON型氧化物,可列举出例如 $\text{Li}_a\text{X}_b\text{Y}_c\text{PdO}_e$ (X为选自B、Al、Ga、In、C、Si、Ge、Sn、Sb及Se构成的组中的至少1种。Y为选自Ti、Zr、Ge、In、Ga、Sn及Al构成的组中的至少1种。另外,满足 $0.5 < a < 5.0$ 、 $0 \leq b < 2.98$ 、 $0.5 \leq c < 3.0$ 、 $0.02 < d \leq 3.0$ 、 $2.0 < b+d < 4.0$ 、 $3.0 < e \leq 12.0$ 的关系。)所表示的氧化物。特别优选为在上述式中 $X=\text{Al}$ 、 $Y=\text{Ti}$ 的氧化物(Li-Al-Ti-P-O系NASICON型氧化物)及 $X=\text{Al}$ 、 $Y=\text{Ge}$ 或 $X=\text{Ge}$ 、 $Y=\text{Al}$ 的氧化物(Li-Al-Ge-Ti-O系NASICON型氧化物)。并且,更优选为Li-Al-Ti-P-O系NASICON型氧化物即 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ (LATP)。

[0069] 作为LISICON型氧化物、硫代-LISICON型氧化物、或 γ - Li_3PO_4 型氧化物,可列举出例如 $\text{Li}_4\text{XO}_4\text{-Li}_3\text{YO}_4$ (X为选自Si、Ge及Ti中的至少1种。Y为选自P、As及V中的至少1种。)、 $\text{Li}_4\text{XO}_4\text{-Li}_2\text{AO}_4$ (X为选自Si、Ge及Ti中的至少1种。A为选自Mo及S中的至少1种。)、 $\text{Li}_4\text{XO}_4\text{-Li}_2\text{ZO}_2$ (X为选自Si、Ge及Ti中的至少1种。Z为选自Al、Ga及Cr中的至少1种。)以及 $\text{Li}_4\text{XO}_4\text{-Li}_2\text{BXO}_4$ (X为选自Si、Ge及Ti中的至少1种。B为选自Ca及Zn中的至少1种。)、 $\text{Li}_3\text{DO}_3\text{-Li}_3\text{YO}_4$ (D为B,Y为选自P、As及V中的至少1种。)等。特别优选为 $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-Li}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_3\text{BO}_3\text{-Li}_3\text{PO}_4$ 等。

[0070] 作为石榴石型氧化物,可列举出例如 $\text{Li}_{3+x}\text{A}_y\text{G}_z\text{M}_{2-v}\text{B}_v\text{O}_{12}$ 所表示的氧化物。其中,A、G、M及B为金属阳离子。A优选为Ca、Sr、Ba及Mg等碱土类金属阳离子或Zn等过渡金属阳离子。另外,G优选为La、Y、Pr、Nd、Sm、Lu、Eu等过渡金属阳离子。另外,作为M,可列举出Zr、Nb、Ta、Bi、Te、Sb等过渡金属阳离子,其中优选为Zr。另外,B例如优选为In。优选满足 $0 \leq x \leq 5$,更优选满足 $4 \leq x \leq 5$ 。优选满足 $0 \leq y \leq 3$,更优选满足 $0 \leq y \leq 2$ 。优选满足 $0 \leq z \leq 3$,更优选满足 $1 \leq z \leq 3$ 。优选满足 $0 \leq v \leq 2$,更优选满足 $0 \leq v \leq 1$ 。另外,0也可以部分地或完全地与二价阴离子和/或三价的阴离子、例如 N^{3-} 交换。作为石榴石型氧化物,优选为 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZ)等Li-La-Zr-O系氧化物。

[0071] 作为LIPON型氧化物,可列举出例如 $\text{Li}_{2.88}\text{PO}_{3.73}\text{N}_{0.14}$ 、 $\text{Li}_{3.0}\text{PO}_{2.0}\text{N}_{1.2}$ 等。

[0072] 固体电解质层22也可以进一步具有由准固体形成的电解质层(称为准固体电解质层)。所谓准固体电解质层表示形状能够变化为凝胶的电解质层(能够弹性变形的电解质

层),可例示出由非水电解质形成的层。形成准固体电解质层的非水电解质例如也可以以浸渗于聚乙烯、聚丙烯等多孔膜、树脂无纺布、玻璃纤维无纺布等绝缘性多孔质体中的状态配置于固体电解质层22与负极21之间。

[0073] 另外,非水电解质也可以添加例如聚环氧乙烷(PEO)、聚丙烯腈(PAN)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)等聚合物并凝胶化后使用。从非水电解质的离子传导性的观点出发,非水电解质优选没有凝胶化地使用。

[0074] 回到图1,空气电池2被配置于壳3的内部。壳3在其内部形成能够容纳空气电池2的密闭空间。壳3其构成没有限定,可以使用例如腔室。

[0075] 气体供给装置4由能够控制被供给到壳3内的气体的种类(组成)及流入量的装置构成。可列举出例如具有储气瓶、将储气瓶与壳3内连通的管路和控制管路内流动的气体的流量的阀门的装置。

[0076] 气体供给装置4所供给的气体只要是含有氧的气体则没有限定。可列举出例如空气、纯氧气等气体。

[0077] 气体排出装置5由能够控制从壳3内排出的气体的排出量的装置构成。可列举出例如具有将壳3内与外部连通的管路、和控制管路内流动的气体的流量的阀门的装置。

[0078] 通过气体供给装置4的气体供给及气体排出装置5的气体排出来调整壳3内的包含氧的气体气氛。因此,气体供给装置4及气体排出装置5构成调整壳3内的气体气氛的气氛调节部。

[0079] 湿度调整装置6是将与空气电池2的正极20接触的包含氧的气体进行加湿的加湿装置。具体而言,湿度调整装置6将由气体供给装置4供给到壳3的内部的气体进行加湿。该加湿后的气体(即,包含气相的水的气体)在壳3的内部被供给到空气电池2的正极20,与正极20接触。

[0080] 湿度调整装置6通过将由气体供给装置4供给的气体进行加湿,从而将气相的水(即,水蒸汽)供给到正极20。通过利用湿度调整装置6进行的气体的加湿,能够使导入至正极20的氧的还原的进展在气相的水的存在下进行。

[0081] 湿度调整装置6只要是能够调整被供给到空气电池2的正极20的气体(以下,也称为“供给气体”)的加湿量的构成,则没有特别限定。利用湿度调整装置6的气体的加湿量的调整通过后述的控制部7被控制。湿度调整装置6相当于湿度控制部。

[0082] 控制装置7由包含CPU、ROM及RAM等的周知的微型计算机和其周边电路构成,基于存储在该ROM内的空气调节控制程序来进行各种演算、处理。控制装置7是控制被连接于输出侧的气体供给装置4、气体排出装置5、湿度调整装置6等的工作的控制部。

[0083] 控制装置7是控制被连接于其输出侧的各种控制对象设备的控制部一体地构成的装置,但控制各个控制对象设备的工作的构成(即,硬件及软件)构成控制各个控制对象设备的工作的控制部。

[0084] 向控制装置7的输入侧输入温度传感器8等的检测信号。温度传感器8为检测空气电池2的温度(以下,也称为“电池温度”)的温度检测部。温度传感器8优选检测至少空气电池2的正极20附近的温度。

[0085] 温度传感器8的数目可以是1个,也可以是多个。在图1中所示的例子中,使用3个温度传感器8来检测空气电池2的3个部位的温度。

[0086] 控制装置7基于通过温度传感器8检测到的电池温度来控制利用湿度调整装置6的气体的湿度。控制装置7相当于湿度控制部。

[0087] 如图3中所示的那样,在空气电池2的正极20处,在包含氧的气体的存在下通过放电而生成反应产物23。反应产物23为固体,包含 Li_2O_2 。

[0088] 包含气相的水的气体与反应产物23的表面接触。因此,在反应产物23的表面,反应产物23中所包含的锂的一部分与水分子的羟基键合,生成氢氧化锂(LiOH)。

[0089] 氢氧化锂为水溶性,在气相的水的存在下吸湿而形成氢氧化锂层。其结果是,在反应产物23的表面生成由氢氧化锂层形成的表面离子传导层24。构成表面离子传导层24的氢氧化锂层成为主要由氢氧化锂水溶液形成的液相,但表面离子传导层24不一定必须为液相。

[0090] 通过该表面离子传导层24,在正极20的反应位置处形成锂离子传导层。其结果是,在空气电池2中进行放电后的充电时,能够抑制在电池容量的途中电压较大上升的过电压的产生,能够稳定地进行充放电。

[0091] 表面离子传导层24的离子电导率的大小基于供给气体中所包含的气相的水分量(即,湿度)而发生变动。具体而言,若供给气体的湿度高,则表面液相24扩大,若供给气体的湿度低,则表面离子传导层24缩小。另外,在本说明书中,湿度意味着相对湿度。

[0092] 若表面离子传导层24过于扩大,则有可能反应产物23缩小,并且表面离子传导层24流出。另外,若表面离子传导层24过于缩小,则有可能无法稳定地实施空气电池2的充放电。

[0093] 因此,在进行空气电池2的充放电的工作时,需要适当地控制供给气体的湿度、适当地维持表面离子传导层24。供给气体的湿度可以通过控制利用湿度调整装置6的加湿量来调整。

[0094] 若供给气体中所包含的气相的水在正极20的表面结露,则有可能表面离子传导层24变得过大。因此,在本实施方式中,使供给气体中所包含的水蒸汽量变得少于电池温度下的饱和水蒸汽量。

[0095] 在供给气体的水蒸汽分压与构成表面离子传导层24的氢氧化锂层发生饱和水溶液化时的饱和蒸气压(以下,称为“ LiOH 饱和蒸气压”)相等的情况下,表面离子传导层24成为平衡状态。即,若供给气体的水蒸汽分压高于 LiOH 饱和蒸气压,则表面离子传导层24扩大,若供给气体的水蒸汽分压低于 LiOH 饱和蒸气压,则表面离子传导层24缩小。

[0096] 图4表示伴随着温度变化的氢氧化锂相对于水的溶解度的变化。如图4中所示的那样,若温度上升,则氢氧化锂的溶解度变高。

[0097] 图5表示伴随着温度变化的饱和水蒸汽压及 LiOH 饱和蒸气压的变化和与 LiOH 饱和蒸气压对应的湿度。如图5中所示的那样,饱和水蒸汽压及 LiOH 饱和蒸气压与温度变化相应地发生变化,饱和水蒸汽压及 LiOH 饱和蒸气压伴随着温度上升而变高。

[0098] LiOH 饱和蒸气压因由水溶液引起的蒸汽压下降而变得低于饱和水蒸汽压。另外,若变成高温,则由于氢氧化锂的溶解度变大,所以饱和水蒸汽压与 LiOH 饱和蒸气压之差变大。

[0099] 由于饱和水蒸汽压为湿度100%,所以 LiOH 饱和蒸气压相对于饱和水蒸汽压的比例成为与 LiOH 饱和蒸气压对应的湿度(%)。如图5中所示的那样,根据温度而发生变动,但

与LiOH饱和蒸气压对应的湿度成为84%前后。因此,通过按照电池温度下的供给气体的湿度成为84%附近的方式进行控制,能够使表面液相24处于平衡状态。

[0100] 由于若供给气体的湿度过低,则表面离子传导层24过于缩小,所以供给气体的湿度优选设定为60%以上。另外,由于若供给气体的湿度过高,则表面离子传导层24过于扩大,所以供给气体的湿度优选设定为90%以下。

[0101] 因此,本实施方式中,按照利用湿度调整装置6的供给气体的加湿量成为电池温度下的湿度60~90%的范围内的方式进行控制。从不会使表面离子传导层24扩大、且稳定地维持表面离子传导层24的观点出发,通常时的供给气体的加湿量优选按照变得低于与LiOH饱和蒸气压对应的湿度的方式设定。需要说明的是,供给气体的优选的湿度范围可根据催化剂20b的种类而发生变动。

[0102] 如图5中所示的那样,LiOH饱和蒸气压根据温度变化而发生变化。本实施方式中,在LiOH饱和蒸气压伴随着温度变化而变化的情况下,也使供给气体的湿度相对于LiOH饱和蒸气压的比例成为一定值。

[0103] 另外,供给气体的加湿量也可以基于作为目标的空气电池2的充放电电流密度来设定。

[0104] 空气电池2的充放电电流密度与表面离子传导层24的离子电导率有关联性,若表面离子传导层24的离子电导率变高,则与其对应地空气电池2的充放电电流密度变高,若表面离子传导层24的离子电导率变低,则与其对应地空气电池2的充放电电流密度变低。

[0105] 另外,表面离子传导层24的离子电导率与供给气体的湿度有关联性,若供给气体的湿度变高,则与其对应地表面离子传导层24的离子电导率变高,若供给气体的湿度变低,则与其对应地表面离子传导层24的离子电导率变低。

[0106] 即,只要按照表面离子传导层24成为与作为目标的空气电池2的充放电电流密度相应的离子电导率的方式设定供给气体的湿度即可。在作为目标的空气电池2的充放电电流密度高的情况下,只要与其对应地将供给气体的湿度较高地设定即可,在作为目标的空气电池2的充放电电流密度低的情况下,只要与其对应地将供给气体的湿度较低地设定即可。

[0107] 如上述那样,供给气体的湿度比与LiOH饱和蒸气压对应的湿度大幅提高从稳定地维持表面离子传导层24的观点出发不优选。因此,在要求空气电池2的高输出的情况下,优选作为暂时的措施,增大供给气体的加湿量、提高表面离子传导层24的离子电导率。

[0108] 另外,若空气电池2的放电量大,则正极20中的反应产物23的析出量增大。因此,在预测正极20中的反应产物23的析出量增大的情况下,也可以与其相应地延长增大供给气体的加湿量的时间。

[0109] 图6表示在电池温度60℃下使供给气体的湿度发生变化的情况的充放电特性。图7表示在电池温度70℃下使供给气体的湿度发生变化的情况的充放电特性。图8表示在电池温度80℃下使供给气体的湿度发生变化的情况的充放电特性。

[0110] 如图6中所示的那样,在电池温度60℃下,将供给气体的湿度控制在84%的情况下,电流密度增幅最大。另外,如图7中所示的那样,在电池温度70℃下,将供给气体的湿度控制在83%的情况下,电流密度增幅最大。另外,如图8中所示的那样,在电池温度80℃下,将供给气体的湿度控制在83%的情况下,电流密度增幅最大。

[0111] 图9表示本实施方式的锂空气电池1中供给气体的湿度为66%及100%时的充放电特性。图9表示在以 $100\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 的电流密度进行放电后进行充电的情况的放电电压和充电电压的变化。充电电压与放电电压之差为能量损耗，充电电压与放电电压之差越小，则充放电效率越高。

[0112] 如图9中所示的那样，在湿度100%下进行充放电的情况下，充电电压为约4.8V，放电电压为约3.0V，放电电压变得比充电电压低约1.8V。另外，在湿度66%下进行充放电的情况下，充电电压为约4.0V，放电电压为约2.7V，放电电压变得比充电电压低约1.3V。即，锂空气电池1的充放电效率根据湿度而不同，与在湿度100%下进行充放电的情况相比，在湿度66%下进行充放电的情况的充放电效率变高。

[0113] 在没有进行空气电池2的充放电的停止时不需要表面离子传导层24，优选使表面离子传导层24缩小或消失。因此，在空气电池2的停止时，使供给气体的湿度与空气电池2的工作时相比下降。本实施方式中，在空气电池2的停止时，将供给气体设定为干燥气氛。

[0114] 接着，对锂空气电池系统1的供给气体湿度控制进行说明。如图10中所示的那样，首先，在S10的处理中判定是否为进行空气电池2的充放电的工作中。

[0115] 其结果是，在空气电池2被判定为工作中的情况下，在S20的处理中使用温度传感器8来检测电池温度。

[0116] 接着，在S30的处理中基于电池温度取得供给气体的目标加湿量。供给气体的目标加湿量可以由与电池温度下的LiOH饱和蒸气压对应的湿度求出。然后，在S40的处理中基于目标加湿量来控制利用湿度调整装置6的供给气体的加湿量。

[0117] 在S10的处理中空气电池2被判定为不在工作中的情况下，由于空气电池2为停止中，所以在S50的处理中按照供给气体成为干燥气氛的方式来控制利用湿度调整装置6的供给气体的加湿量。

[0118] 根据以上说明的本实施方式，在空气电池2的工作时，通过基于空气电池2的温度来控制供给气体的湿度，能够与电池温度的变化对应地适当维持表面离子传导层24。由此，能够在空气电池2的工作温度范围内稳定地进行空气电池2的充放电。

[0119] 另外，在本实施方式中，基于构成表面离子传导层24的锂化合物水溶液的饱和蒸气压来控制供给气体的湿度。由此，能够根据构成表面离子传导层24的锂化合物的种类来设定供给气体的湿度，能够适当地维持表面离子传导层24。

[0120] 另外，本实施方式中，使供给气体中所包含的水蒸汽量少于电池温度下的饱和水蒸汽量。由此，能够防止供给气体中所包含的气相的水在正极20的表面结露，能够防止表面离子传导层24因过量的水分而变得过大。

[0121] 另外，在本实施方式中，在空气电池2的停止时，使供给气体的湿度与空气电池2的工作时相比下降。由此，在空气电池2的停止时，能够防止表面离子传导层24扩大而流出。

[0122] (第2实施方式)

[0123] 接着，对本公开的第2实施方式进行说明。在本第2实施方式中，与上述第1实施方式同样的部分省略说明，仅对不同的部分进行说明。

[0124] 如图11中所示的那样，本第2实施方式的锂空气电池系统1具备调整空气电池2的温度的温度调整装置9。另外，图11中，省略控制部7的图示。

[0125] 温度调整装置9具备热介质所流通的热介质通路9a、使热介质与空气电池2热交换

的换热器9b、压送热介质的泵9c、将热介质放热的放热器9d、对热介质加热的加热器9e等。进而,虽然省略了图示,但具备将热介质的流动切换成放热器9d或加热器9e的流路切换阀等。温度调整装置9的工作通过控制部7来控制。

[0126] 在本第2实施方式中,通过利用温度调整装置9使空气电池2的温度发生变化,从而使LiOH饱和蒸气压发生变化,来调整供给气体的湿度。具体而言,若流入壳3内的供给气体的湿度低,则通过温度调整装置9使空气电池2的温度下降。由此,电池温度下的LiOH饱和蒸气压变低,供给气体的湿度上升。另外,若流入壳3内的供给气体的湿度高,则使空气电池2的温度上升。由此,电池温度下的LiOH饱和蒸气压变高,供给气体的湿度下降。

[0127] 根据以上说明的本第2实施方式,通过控制空气电池2的温度,来控制供给气体的湿度。由此,能够适当地维持表面离子传导层24,能够稳定地进行空气电池2的充放电。

[0128] (第3实施方式)

[0129] 接着,对本公开的第3实施方式进行说明。在本第3实施方式中,与上述各实施方式同样的部分省略说明,仅对不同的部分进行说明。

[0130] 如图12中所示的那样,本第3实施方式的湿度调整装置6被配置于壳3的内部。即,湿度调整装置6被配置于与空气电池2同一空间内。湿度调整装置6包含氢氧化锂水溶液和容纳其的容器。另外,图12中,省略了控制部7的图示。

[0131] 湿度调整装置6的氢氧化锂水溶液成为饱和水溶液。湿度调整装置6的氢氧化锂水溶液为与构成表面离子传导层24的氢氧化锂水溶液相同种类的锂化合物水溶液。

[0132] 湿度调整装置6的氢氧化锂水溶液可以在壳3的内部与供给气体接触。湿度调整装置6的氢氧化锂水溶液作为调整供给气体的湿度的调湿材发挥功能。

[0133] 在供给气体的湿度高于与LiOH饱和蒸气压对应的湿度的情况下,供给气体中所包含的气相的水被吸收到湿度调整装置6的氢氧化锂水溶液中。其结果是,供给气体的湿度下降,接近与LiOH饱和蒸气压对应的湿度。另一方面,在供给气体的湿度低于与LiOH饱和蒸气压对应的湿度的情况下,气相的水从湿度调整装置6的氢氧化锂水溶液中被放出到供给气体中。其结果是,供给气体的湿度上升,接近与LiOH饱和蒸气压对应的湿度。

[0134] 在以上说明的本第3实施方式中,将与构成表面离子传导层24的氢氧化锂水溶液相同种类的氢氧化锂水溶液配置于与空气电池2同一空间内。由此,可以调整供给气体的湿度以使其接近与LiOH饱和蒸气压对应的湿度。需要说明的是,也可以将使用了本第3实施方式的氢氧化锂水溶液的湿度调整装置6和由上述第1实施方式的加湿装置构成的湿度调整装置6并用。

[0135] (第4实施方式)

[0136] 接着,对本公开的第4实施方式进行说明。在本第4实施方式中,与上述各实施方式同样的部分省略说明,仅对不同的部分进行说明。

[0137] 在上述各实施方式中,作为构成表面离子传导层24的锂化合物水溶液,使用了氢氧化锂水溶液,但在本第4实施方式中,作为构成表面离子传导层24的锂化合物水溶液,使用氯化锂水溶液、溴化锂水溶液或碘化锂水溶液。

[0138] 通过使固体状的氯化锂(LiCl)、固体状的溴化锂(LiBr)或碘化锂(LiI)预先附着于正极20的表面,从而吸收供给气体中所包含的气相的水而成为氯化锂水溶液、溴化锂水溶液或碘化锂水溶液,形成表面离子传导层24。固体状的氯化锂、固体状的溴化锂或固体状

的碘化锂优选附着于包含催化剂20b的正极20整体的表面。

[0139] 图13表示将氯化锂水溶液进行饱和和水溶液化时的饱和蒸气压(以下,称为LiCl饱和蒸气压)及与LiCl饱和蒸气压对应的湿度,图14表示将溴化锂水溶液进行饱和和水溶液化时的饱和蒸气压(以下,称为LiBr饱和蒸气压)及与LiBr饱和蒸气压对应的湿度,图15表示将碘化锂水溶液进行饱和和水溶液化时的饱和蒸气压(以下,称为LiI饱和蒸气压)及与LiI饱和蒸气压对应的湿度。

[0140] 如图13中所示的那样,与LiCl饱和蒸气压对应的湿度在30~70℃的温度范围内成为15%前后。因此,在使用氯化锂水溶液作为表面离子传导层24的情况下,为了抑制表面离子传导层24的缩小,优选将供给气体的湿度设定为10%以上。进而,在使用氯化锂水溶液作为表面离子传导层24的情况下,为了抑制表面离子传导层24的扩大,优选将供给气体的湿度设定为20%以下。

[0141] 如图14中所示的那样,与LiBr饱和蒸气压对应的湿度在30~70℃的温度范围内成为10%前后。因此,在使用溴化锂水溶液作为表面离子传导层24的情况下,为了抑制表面离子传导层24的缩小,优选将供给气体的湿度设定为5%以上。进而,在使用溴化锂水溶液作为表面离子传导层24的情况下,为了抑制表面离子传导层24的扩大,优选将供给气体的湿度设定为15%以下。

[0142] 如图15中所示的那样,与LiI饱和蒸气压对应的湿度在30~70℃的温度范围内成为33%前后。因此,在使用碘化锂水溶液作为表面离子传导层24的情况下,为了抑制表面离子传导层24的缩小,优选将供给气体的湿度设定为25%以上。进而,在使用碘化锂水溶液作为表面离子传导层24的情况下,为了抑制表面离子传导层24的扩大,优选将供给气体的湿度设定为40%以下。

[0143] 图16表示在使用了氯化锂水溶液作为表面离子传导层24的空气电池2中在电池温度70℃下使供给气体的湿度变化为与不同的露点(本例中为28℃、32℃、34℃)对应的湿度的情况的充放电特性。与露点28℃对应的70℃下的湿度为13.8%,与露点32℃对应的70℃下的湿度为17.1%,与露点34℃对应的70℃下的湿度为19.0%。

[0144] 如图16中所示的那样,在电池温度70℃下,通过将与各露点对应的供给气体的湿度控制在10%以上,可得到良好的充放电特性。在将供给气体的湿度控制在与露点32℃对应的湿度以上的情况下,可得到特别良好的充放电特性。

[0145] 图17表示在使用了氯化锂水溶液作为表面离子传导层24的空气电池2中在电池温度30℃下将供给气体的湿度设定为20.5%的情况的充放电特性。如图15中所示的那样,在电池温度30℃下,通过将与各露点对应的供给气体的湿度控制在10%以上,可得到良好的充放电特性。另外确认:在图17的条件下将空气电池2的充放电重复10个循环,但显示出几乎相同的电流电压变化。即,即使重复进行空气电池2的充放电,也没有产生空气电池2的充放电特性的下降。

[0146] 根据以上说明的本第4实施方式,在使用了氯化锂水溶液、溴化锂水溶液或碘化锂水溶液作为表面离子传导层24的情况下,通过基于电池温度来控制供给气体的加湿量,也能够与电池温度的变化对应地适当维持表面离子传导层24。由此,能够在空气电池2的工作温度范围内稳定地进行空气电池2的充放电。

[0147] (其他实施方式)

[0148] (1)在上述第1实施方式中,通过反应产物23中所包含的锂与供给气体中所包含的

气相的水而生成氢氧化锂,但并不限于此,也可以预先使固体状的氢氧化锂附着于正极20的表面。固体状的氢氧化锂优选附着于包含催化剂20b在内的正极20整体的表面。该固体状的氢氧化锂水溶液可以吸收供给气体中所包含的气相的水而成为氢氧化锂水溶液,形成表面离子传导层24。

[0149] (2) 在上述各实施方式中,将空气电池2构成为单电池,但并不限于此,也可以将空气电池2构成为多个电池层叠而得到的层叠型的空气电池。

[0150] (3) 在上述第1实施方式中,按照通过构成湿度调整装置6的加湿装置对供给气体进行加湿的方式构成,但湿度调整装置6只要能够调整供给气体的湿度即可,也可以通过湿度调整装置6对供给气体进行除湿。

[0151] (4) 在上述第2实施方式中,设置有进行空气电池2的温度调整的温度调整装置9,但若不需要空气电池2的冷却,则也可以将放热器9d省略,若不需要空气电池2的加热,则也可以将加热器9e省略。

[0152] 这里,该申请中记载的流程图或流程图的处理由多个阶段(或言及为步骤)构成,各阶段例如表达为S10。进而,各阶段可以被分割成多个子阶段,另一方面,也可以多个阶段合并而成为一个阶段。进而,像这样构成的各阶段可以被言及为设备、模块、手段。

[0153] 本公开依据实施例而记述,但可理解为本公开并不限于该实施例或结构。本公开也包含各种变形例和均等范围内的变形。此外,将各种组合或形态、进而在它们中包含仅一要素、其以上、或其以下的其他组合或形态也纳入本公开的范畴和思想范围内。

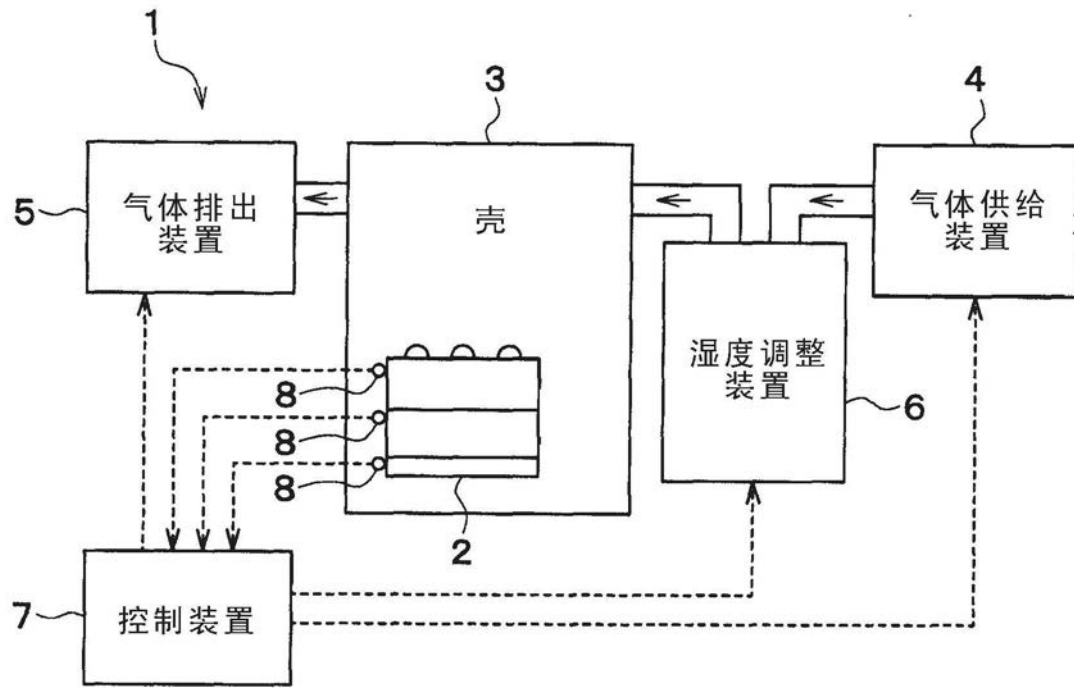


图1

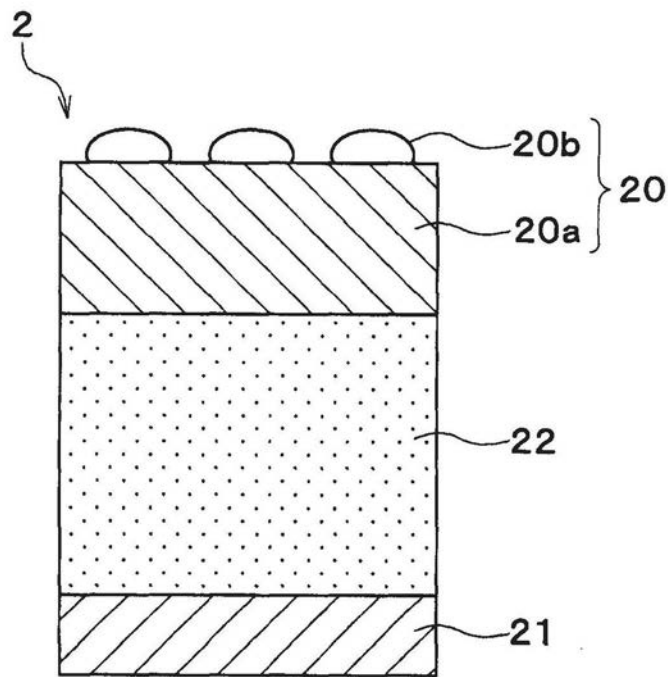


图2

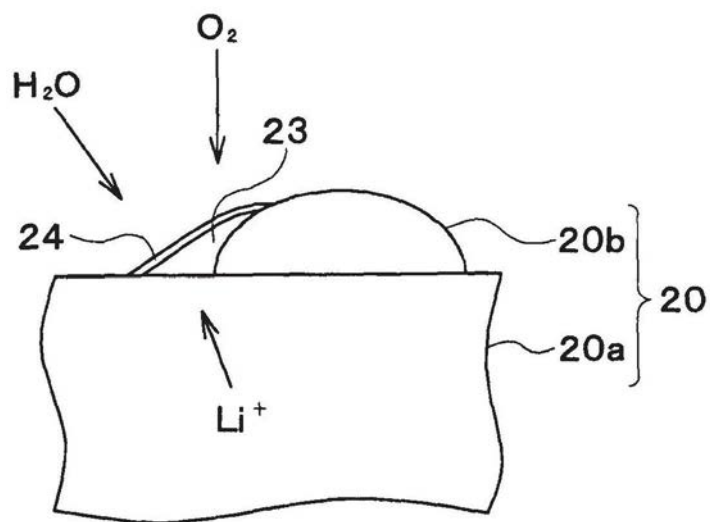


图3

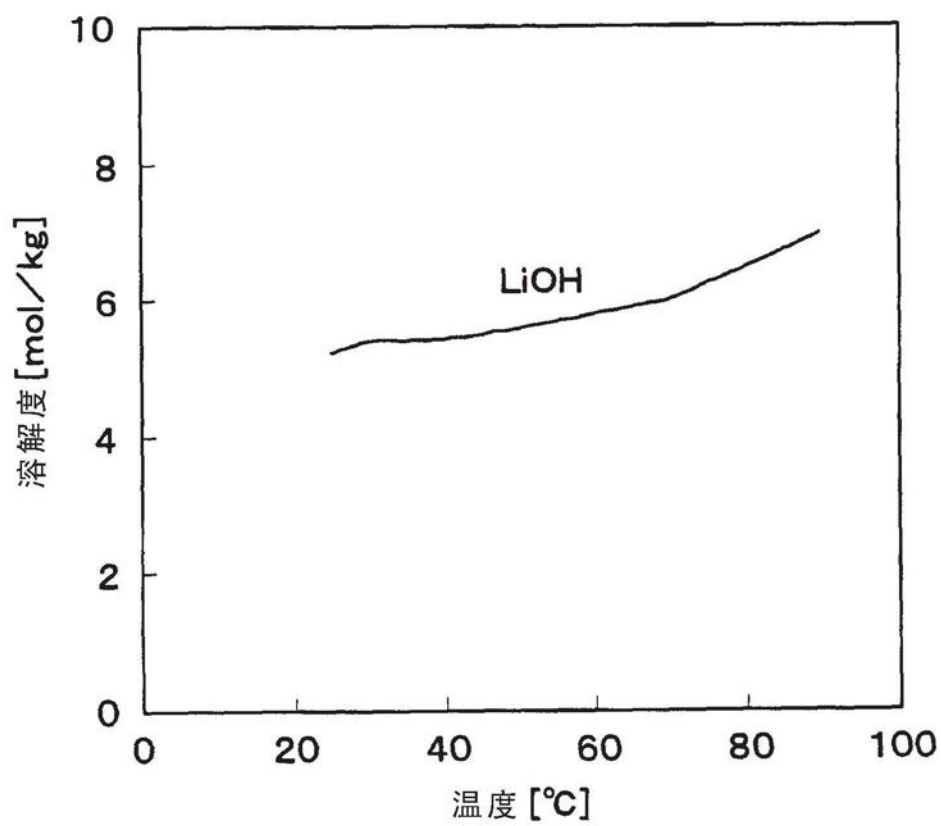


图4

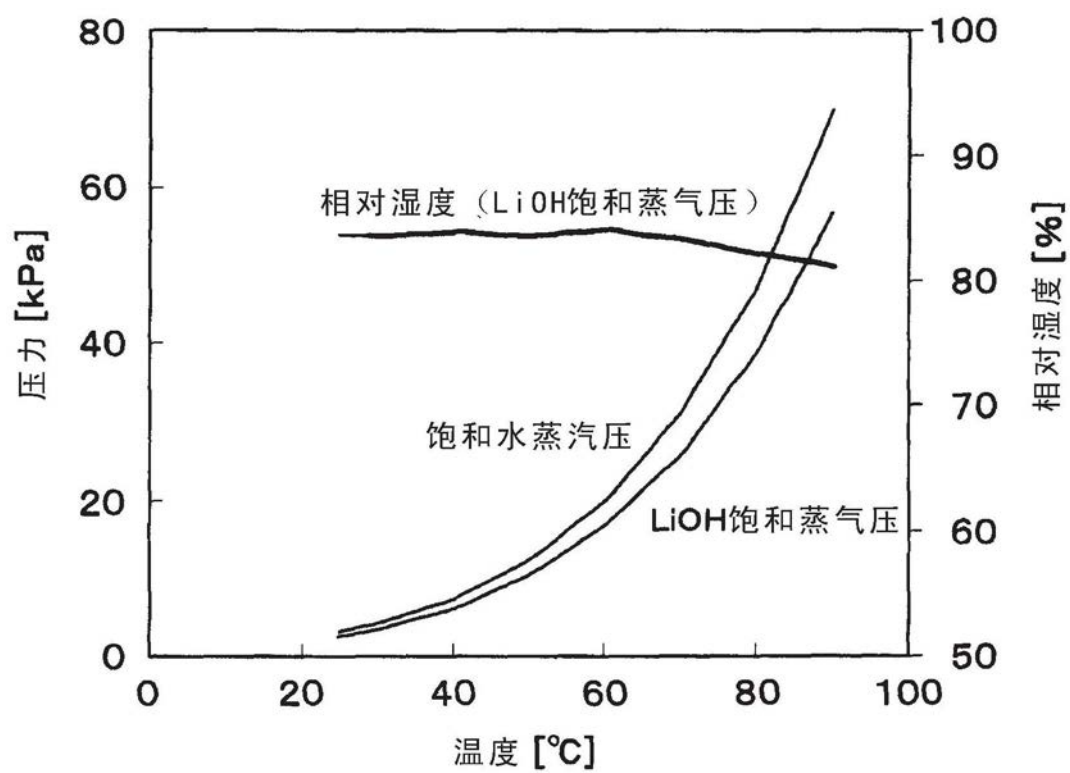


图5

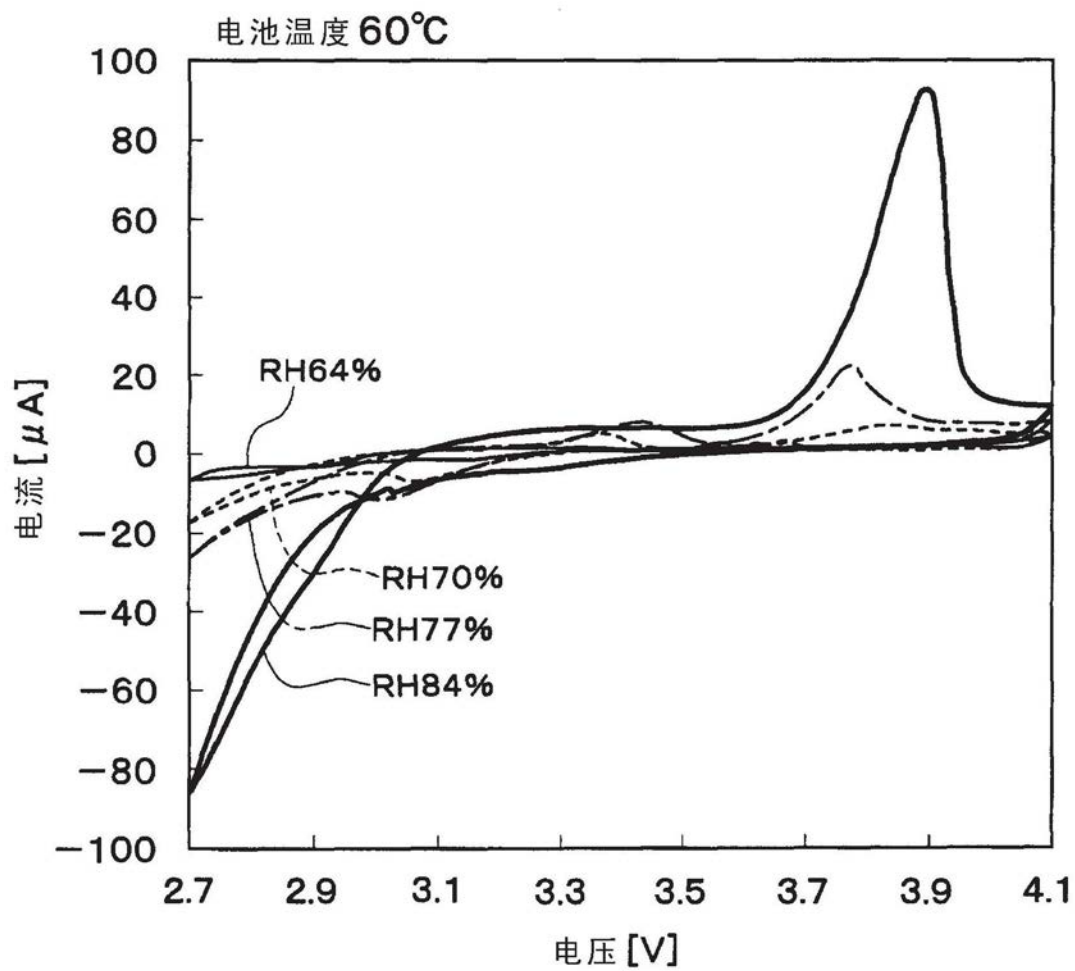


图6

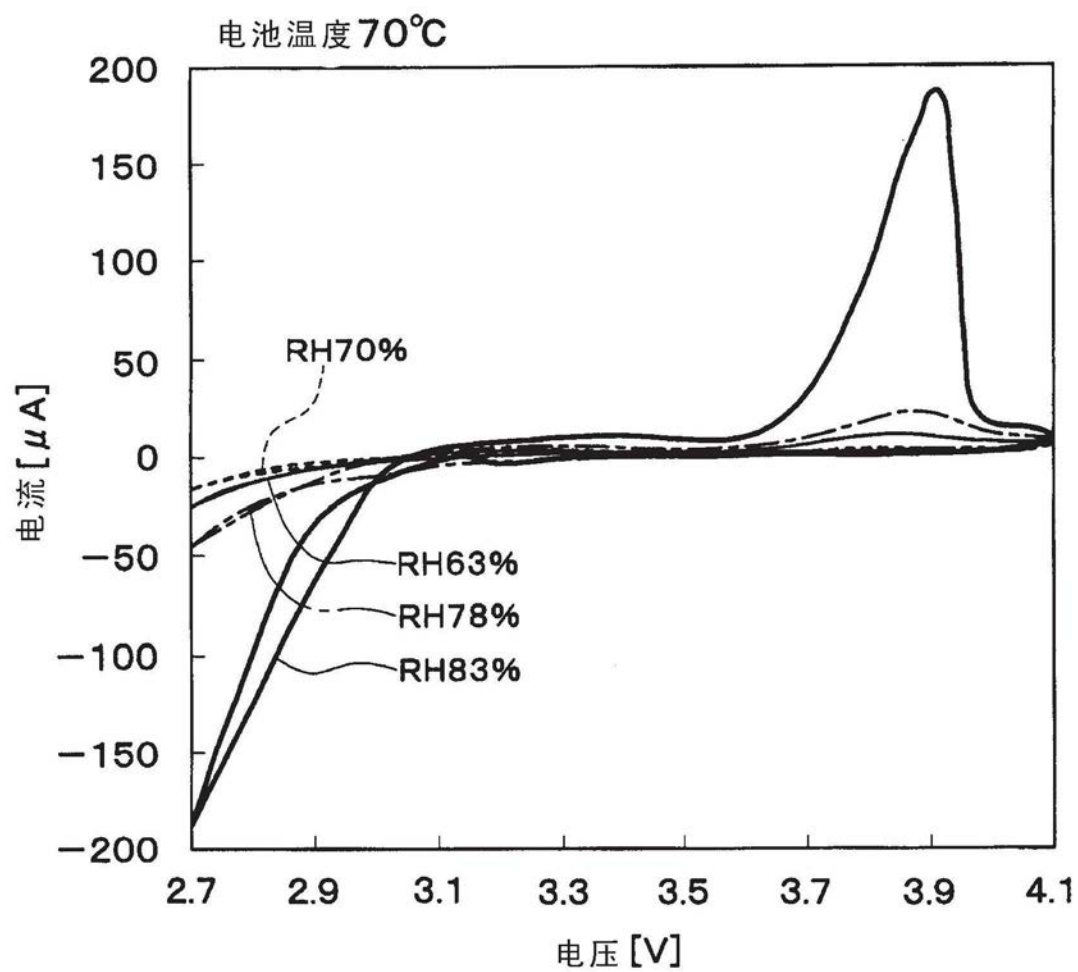


图7

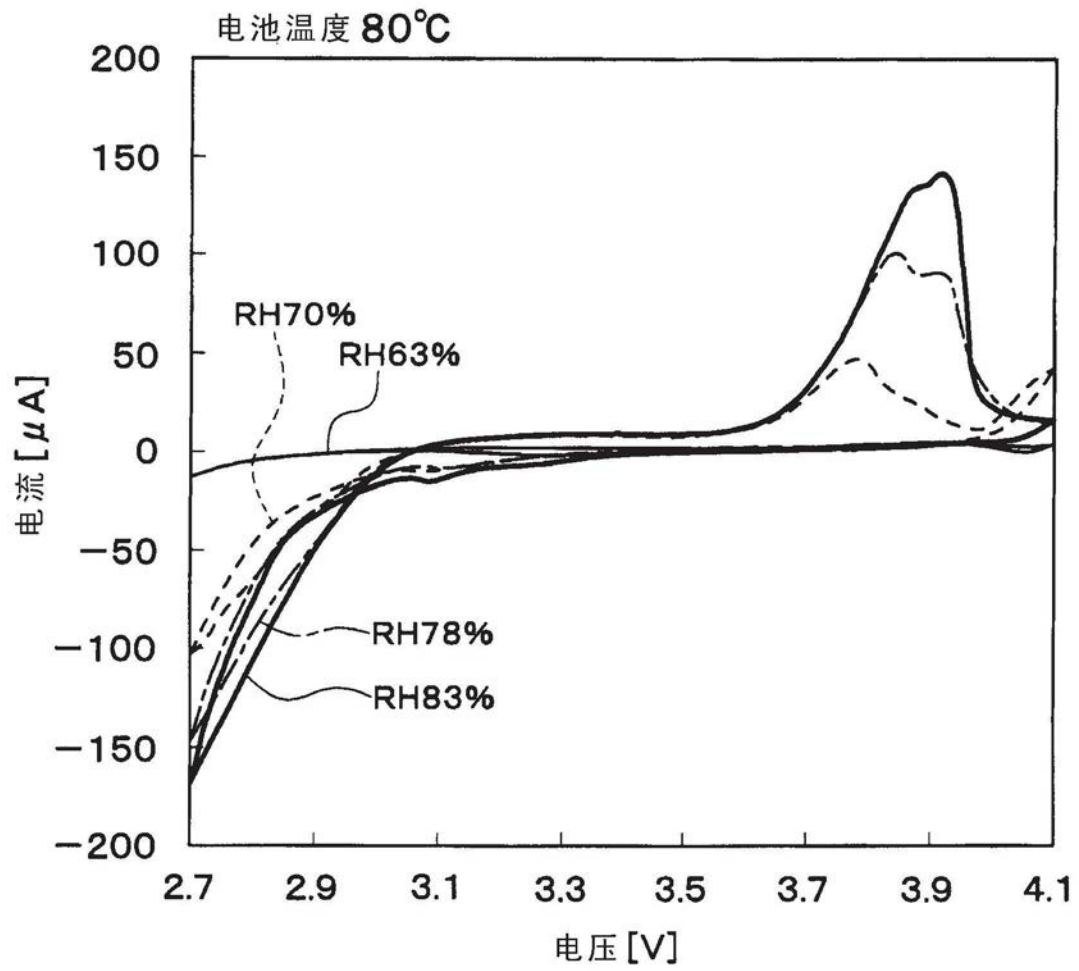


图8

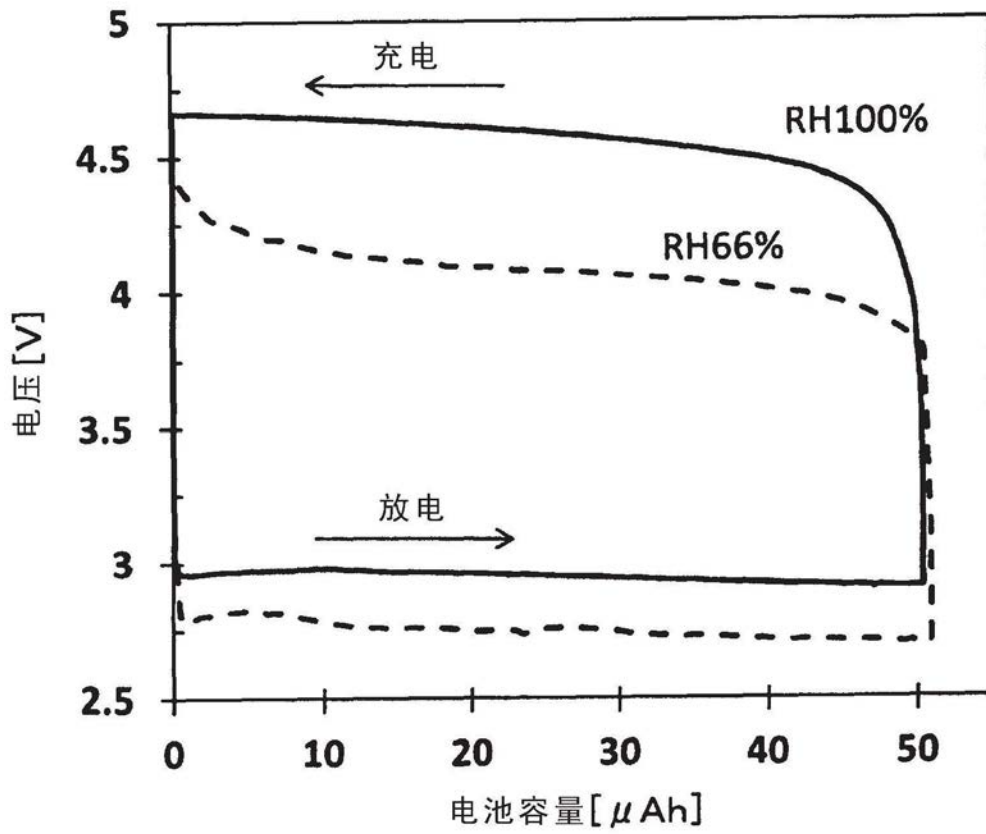


图9

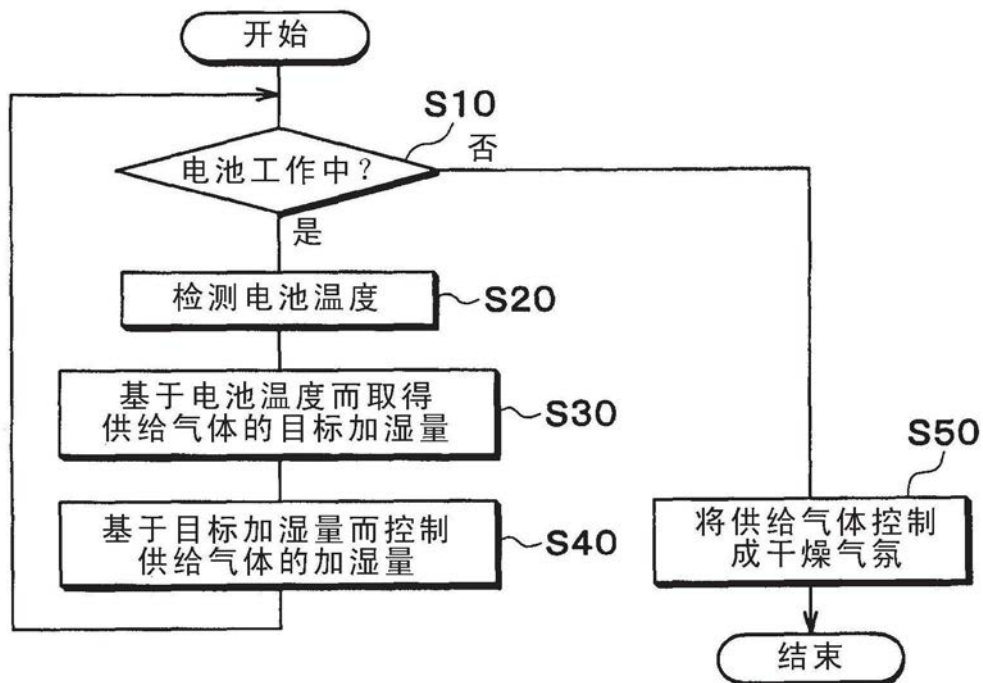


图10

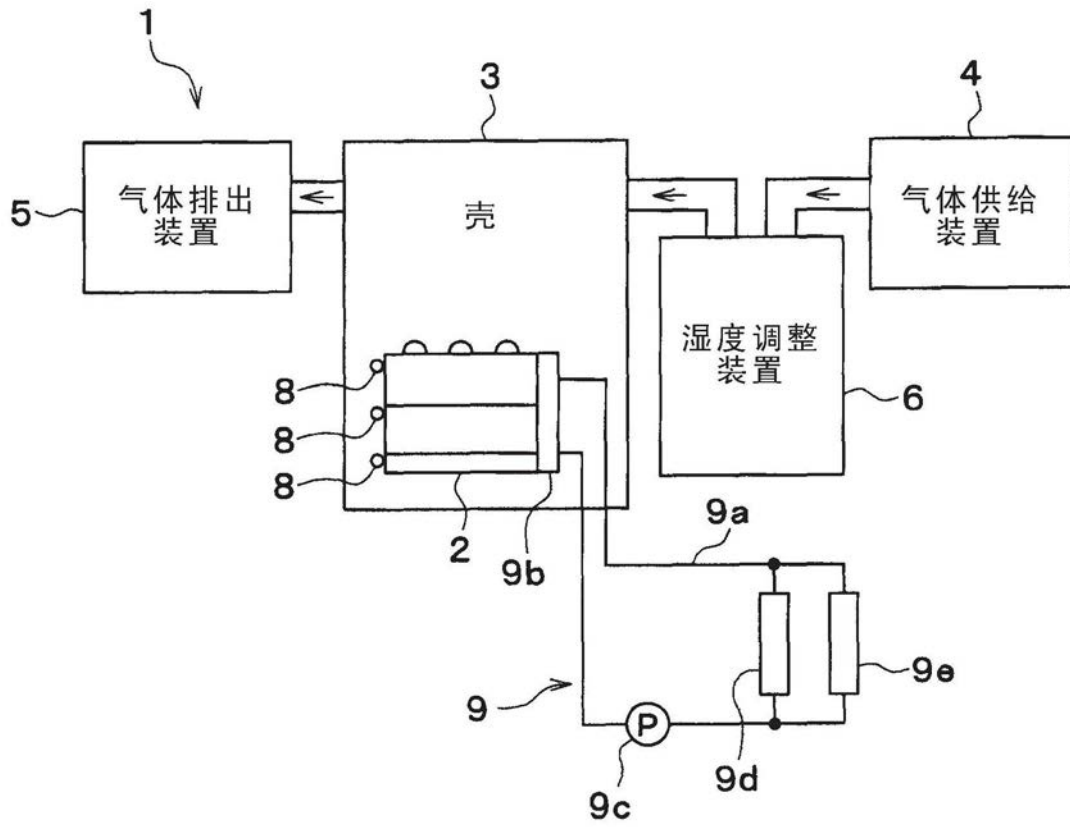


图11

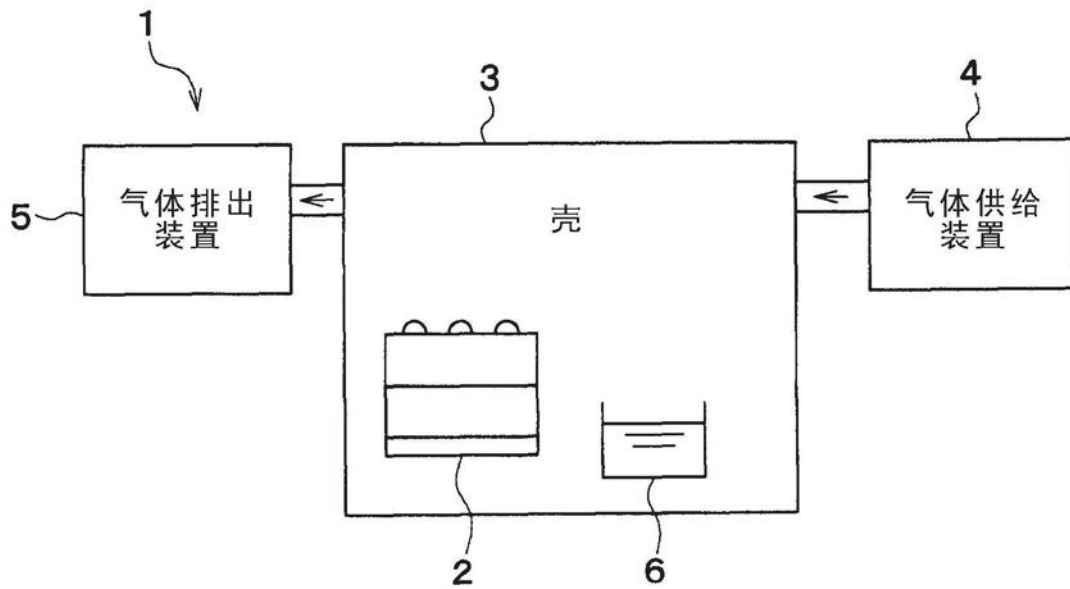


图12

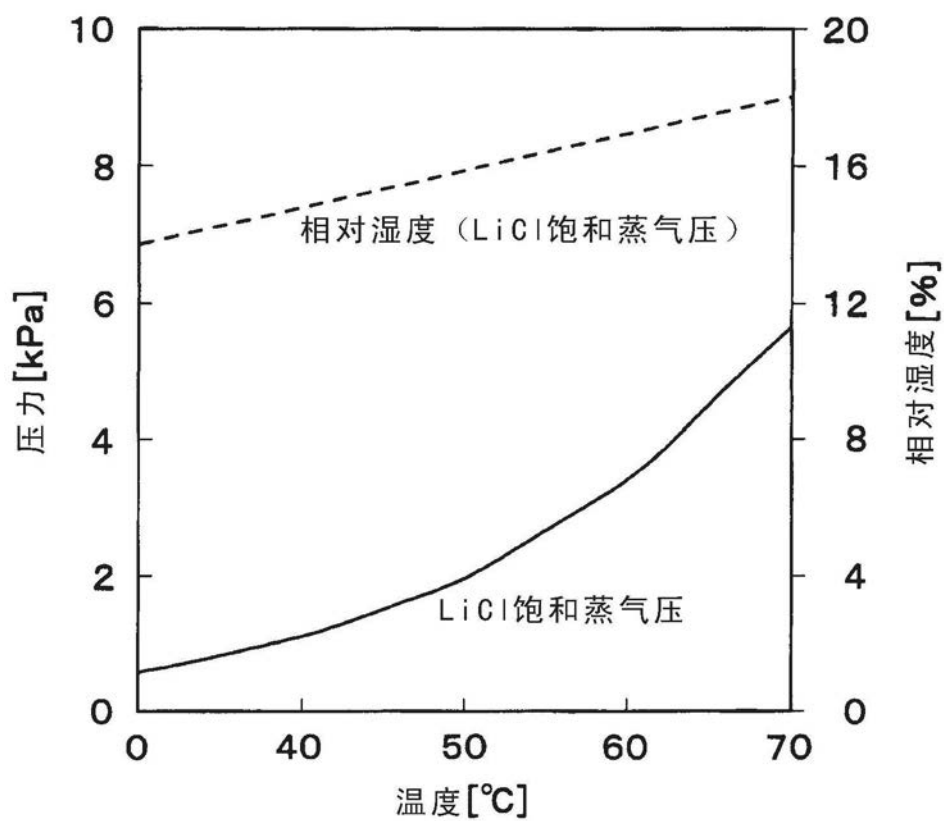


图13

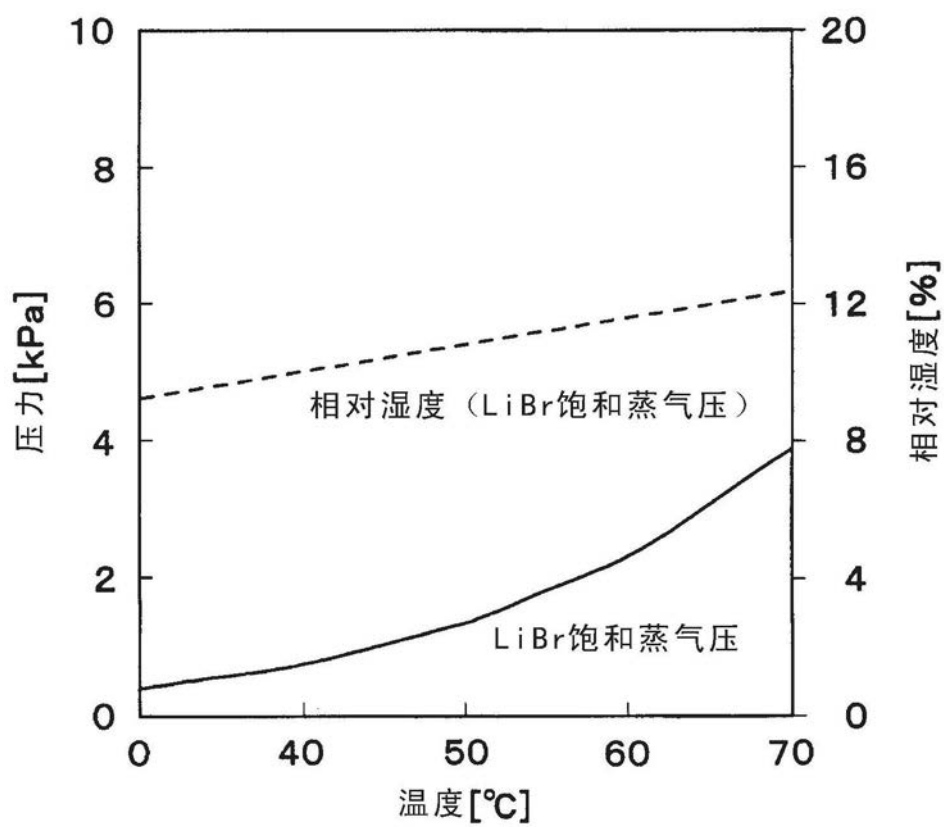


图14

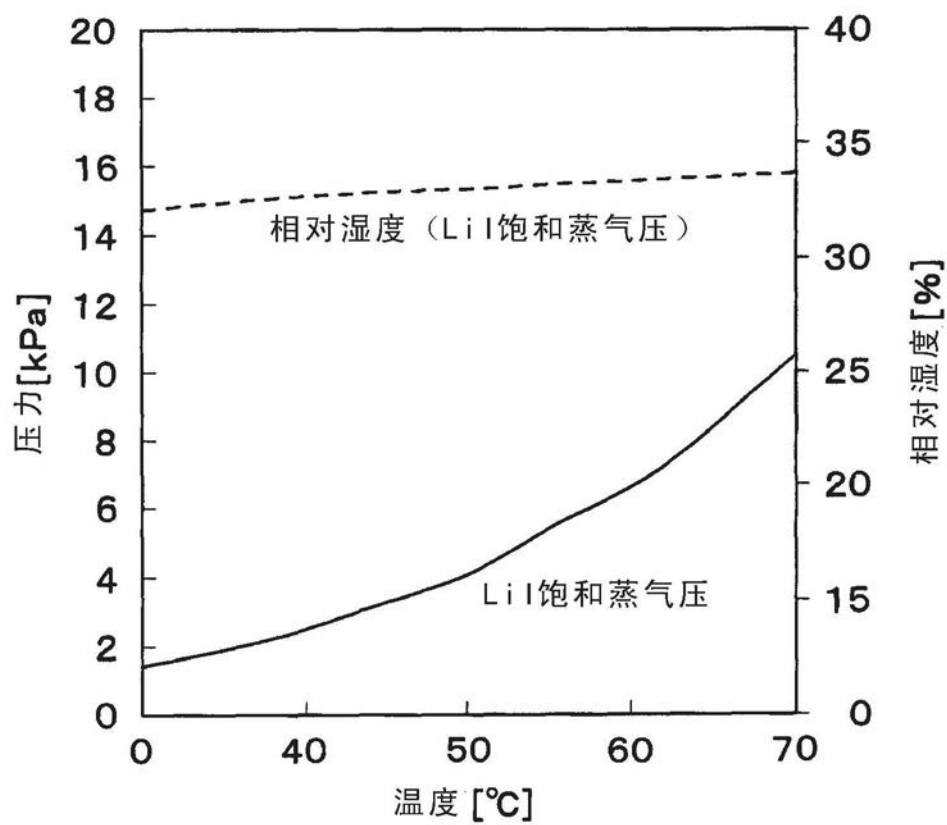


图15

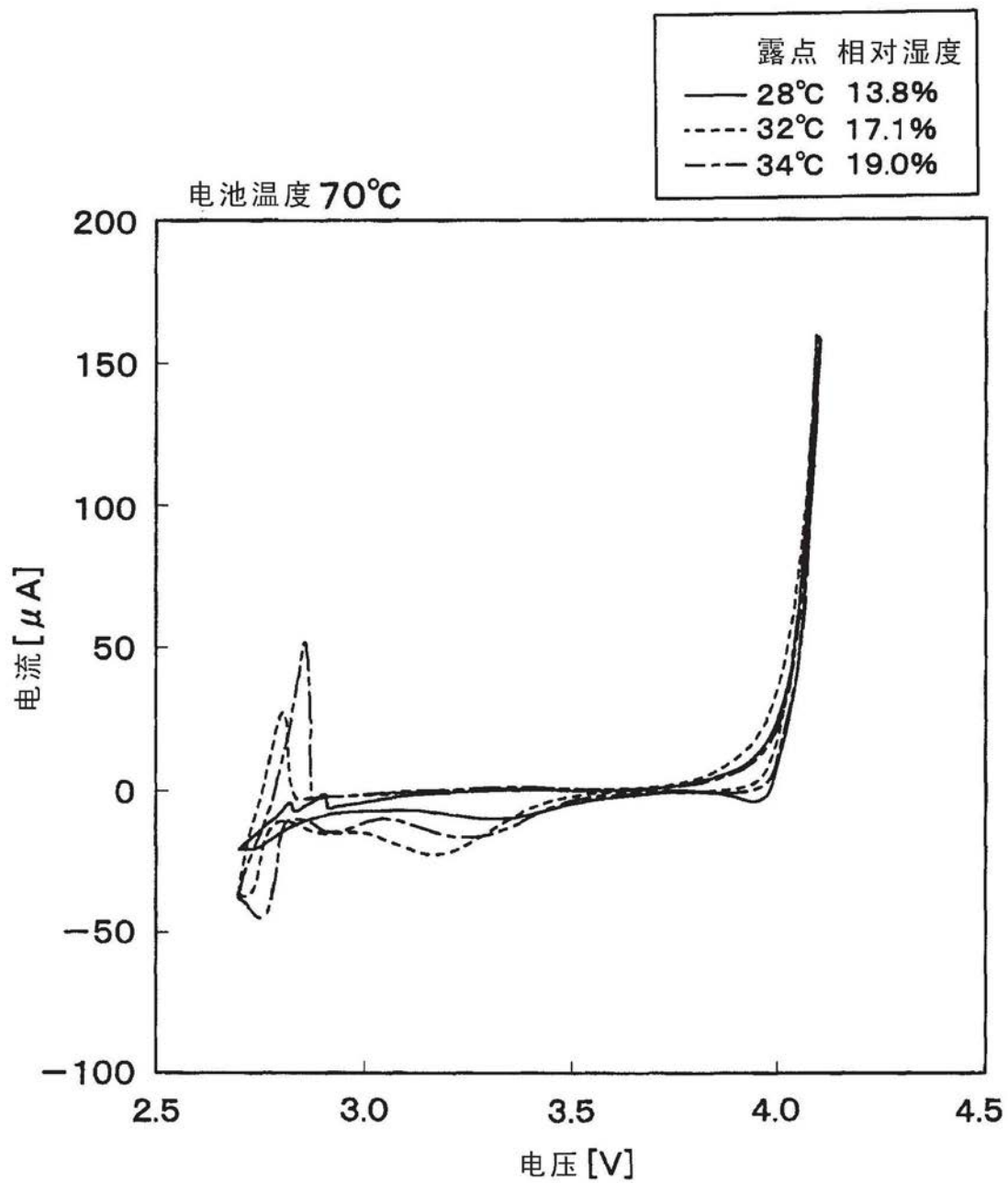


图16

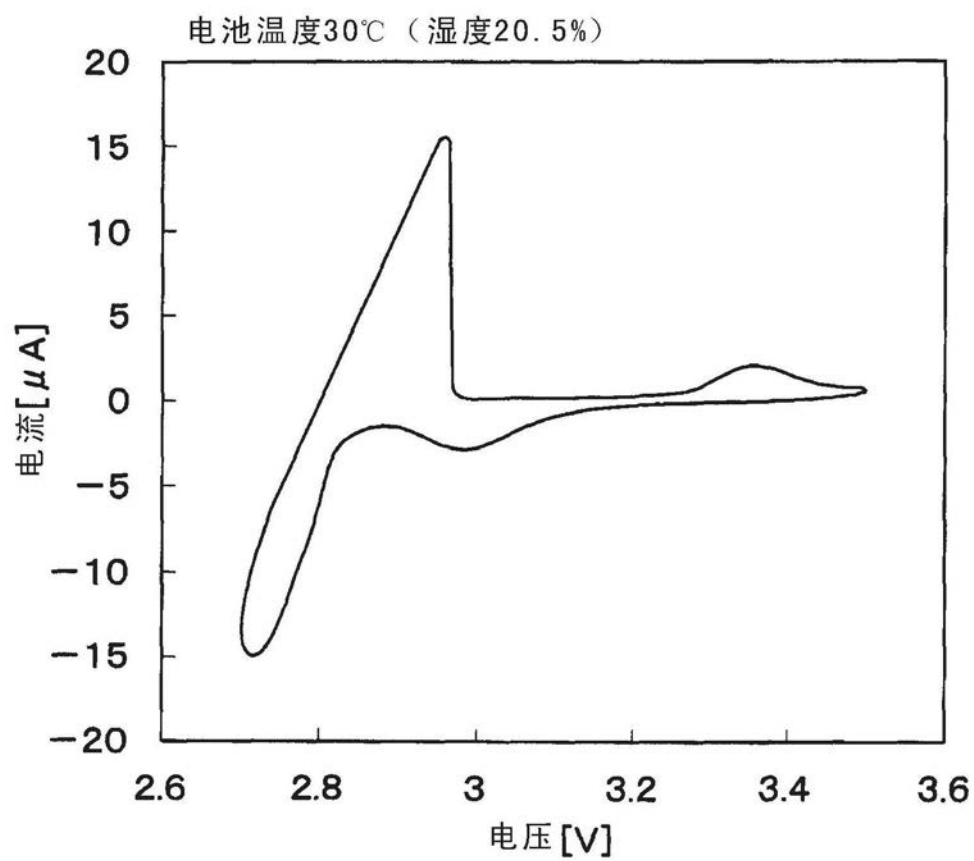


图17