

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4967890号  
(P4967890)

(45) 発行日 平成24年7月4日(2012.7.4)

(24) 登録日 平成24年4月13日(2012.4.13)

(51) Int.Cl. F 1  
HO 1 M 12/08 (2006.01) HO 1 M 12/08 K

請求項の数 7 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2007-192469 (P2007-192469)	(73) 特許権者	000003207 トヨタ自動車株式会社
(22) 出願日	平成19年7月24日(2007.7.24)		愛知県豊田市トヨタ町1番地
(65) 公開番号	特開2008-300346 (P2008-300346A)	(74) 代理人	100101203 弁理士 山下 昭彦
(43) 公開日	平成20年12月11日(2008.12.11)		
審査請求日	平成20年8月7日(2008.8.7)	(74) 代理人	100104499 弁理士 岸本 達人
(31) 優先権主張番号	特願2007-121085 (P2007-121085)	(74) 代理人	100108800 弁理士 星野 哲郎
(32) 優先日	平成19年5月1日(2007.5.1)	(72) 発明者	中西 真二 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	審査官	前田 寛之

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 空気電池システム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

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、金属イオンを吸蔵・放出する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に設置されたセパレータと、を有し、放電または充放電に伴う電極の体積変化が生じた際に、前記空気極層および前記負極層が常に非水電解液で満たされている空気電池セルと、

前記非水電解液に、酸素ガスをバブリングにより供給する酸素ガス供給手段と、を有することを特徴とする空気電池システム。

【請求項2】

前記空気電池セルが、前記非水電解液を循環させることにより、前記空気極層および前記負極層を常に前記非水電解液で満たす空気電池セルであることを特徴とする請求項1に記載の空気電池システム。

【請求項3】

前記酸素ガス供給手段が、前記非水電解液を循環させる循環領域に配置されていることを特徴とする請求項2に記載の空気電池システム。

【請求項4】

放電または充放電に伴う電極の体積変化により前記非水電解液の液面の高さが変化する場合に、前記非水電解液の液面の最も下がった位置が、前記空気極層および前記負極層の最上面の位置よりも高いことを特徴とする請求項1に記載の空気電池システム。

10

20

## 【請求項 5】

前記非水電解液に、不活性ガスをバブリングにより供給する不活性ガス供給手段をさらに有することを特徴とする請求項 1 から請求項 4 までのいずれかの請求項に記載の空気電池システム。

## 【請求項 6】

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、金属イオンを吸蔵・放出する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に設置されたセパレータと、を有し、放電または充放電に伴う電極の体積変化が生じた際に、前記空気極層および前記負極層が常に非水電解液で満たされている空気電池セルを用い、

10

放電の際に、前記非水電解液に酸素ガスをバブリングにより供給することを特徴とする空気電池セルの制御方法。

## 【請求項 7】

充電の際に、前記非水電解液に不活性ガスをバブリングにより供給することを特徴とする請求項 6 に記載の空気電池セルの制御方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、電解液不足に起因する内部抵抗の増加を抑制することができ、かつ、高率放電可能な空気電池システムに関する。

20

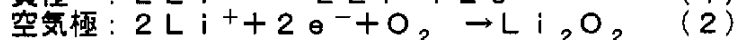
## 【背景技術】

## 【0002】

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、軽量化が容易である等の利点を有する。このような空気電池において、例えば負極活物質として金属 Li を用いた場合には、主に下記の反応（1）～（4）が生じる。

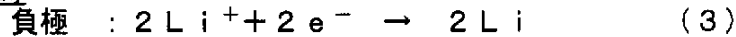
## 【0003】

## 【化 1】

放電時

30

なお、 $\text{Li}_2\text{O}_2$  以外に若干の  $\text{Li}_2\text{O}$  が生じる場合もある。

充電時

## 【0004】

従来より、空気電池の利点を最大限に活かすために、様々な研究が行われている。例えば特許文献 1 においては、非水電解質として特定の常温溶融塩を用いた非水電解質空気電池が開示されている。これは、特定の常温溶融塩を用いることにより、溶媒が揮発することを防止し、高温での放電容量および高湿保管後の放電容量を向上させるものであった。特許文献 2 においては、特定の細孔容量を有する炭素質物を用いた正極を備えた非水電解質電池が開示されている。これは、炭素質物の細孔容量等に注目して、電池の高容量化を図るものであった。このように、従来の研究においては、構成部材の機能性を向上させる試みが主流であった。

40

## 【0005】

しかしながら、空気電池には、放電または充放電に伴い電極（空気極および負極）の体積が大きく変化し、電解液が不足する状況が生じるという問題がある。上記の反応を用いて具体的に説明すると、放電時に、負極では、Li が Li イオンとして溶出し（反応（1））、空気極では、リチウム酸化物が析出する（反応（2））。この際、リチウム酸化物

50

( $\text{Li}_2\text{O}_2$ )の密度が、 $\text{Li}$ の密度よりも大きいことから、電極全体として体積比35%もの収縮が起こる。その結果、放電末期に電解液量が不足し、空気極等の一部が電解液に浸されない状態となり、内部抵抗が増えるという問題があった。また、金属 $\text{Li}$ 以外の材料として、グラファイト等の炭素材料を負極活物質に用いた場合は、負極での体積変化が少ないが、空気極で $\text{Li}_2\text{O}_2$ が生成し、空気極中の電解液が外に押し出されると、電池内の空隙等に電解液が移動してしまい、充電時 $\text{Li}_2\text{O}_2$ が溶解した後に、電解液が空気極に戻り難くなり、結果として電解液量が不足して、やはり内部抵抗の増加につながるという問題があった。そのため、電解液不足に起因する内部抵抗の増加を抑制することができる空気電池が求められていた。

【0006】

10

一方、電池ケースの内部に、酸素等の気体を封入した密閉型の空気電池等が知られている。例えば特許文献3においては、空気電池の外装体の内部に、加圧された酸素を含む気体が封入された密閉系の酸素リチウム二次電池が開示されている。これは、酸素リチウム二次電池を密閉型とすることで、空気中の水分が電池内部に進入することを抑制し、電池の貯蔵特性や充放電のサイクル寿命を向上させたものであった。しかしながら、このような酸素リチウム二次電池には以下のような問題があった。

【0007】

すなわち、上記の反応(2)に示すように、放電時に空気極は酸素を必要とし、電解液に溶存する酸素の濃度は反応により減少するが、上記のような酸素リチウム二次電池においては、溶存酸素の濃度を高く保つことが困難であるという問題があり、高率放電を行うことが難しかった。上記のような酸素リチウム二次電池においては、加圧された酸素が封入されているため、圧力を一切加えていない場合と比較すれば、確かに酸素は電解液に溶解し易くなっているものの、このような圧力を用いた方法では、短時間で十分な量の酸素を溶存させることが困難な場合があった。

20

【0008】

さらに別の問題点として、上記の反応(4)のように、充電時に空気極は酸素を生成するが、電池ケースの内部に加圧された酸素が封入されていると、電池ケースの内部の酸素の分圧が高いままなので、上記の反応(4)が生じ難くなり、高率充電を行うことが困難であるという問題があった。

【0009】

30

なお、特許文献4においては、酸素濃縮器にて酸素を濃縮し、陰極へ高純度の酸素を供給する手段を備えた金属/酸素電池が開示されている。これは、出力電流に応じて濃縮酸素を供給することで、高出力化を図ったものであった。また、特許文献5においては、二酸化炭素を溶解した非水電解液を含有する非水電解質空気電池が開示されている(請求項3)。これは、非水電解液に二酸化炭素を溶解させることで、負極の直接酸化を抑制し、サイクル性の向上を図ったものであった。

【特許文献1】特開2004-119278号公報

【特許文献2】特許第3515492号

【特許文献3】特許第3764623号

【特許文献4】特表2002-516474号公報

40

【特許文献5】特開2003-7357号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明は、上記実情に鑑みてなされたものであり、電解液不足に起因する内部抵抗の増加を抑制することができ、かつ、高率放電可能な空気電池システム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】

【0011】

上記課題を解決するために、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

50

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、金属イオンを吸蔵・放出する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に設置されたセパレータと、を有し、放電または充放電に伴う電極の体積変化が生じた際に、上記空気極層および上記負極層が常に電解液で満たされている空気電池セルと、上記電解液に、酸素ガスをバブリングにより供給する酸素ガス供給手段と、を有することを特徴とする空気電池システムを提供する。

【0012】

本発明によれば、電解液に酸素ガスをバブリングにより直接供給することから、放電反応に伴い電解液中の溶存酸素の濃度が減少する場合であっても、電解液中の溶存酸素の濃度を急速に増加させることができ、高率放電を行うことができる。また、空気極層および負極層が常に電解液で満たされていることから、電解液不足に起因する内部抵抗の増加を抑制することができる。

10

【0013】

上記発明においては、上記空気電池セルが、上記電解液を循環させることにより、上記空気極層および上記負極層を常に上記電解液で満たす空気電池セルであることが好ましい。電解液を循環させることにより、従来の空気電池セルを使用する場合に存在した、電解液と大気との気液界面を生じさせないで充放電を行うことができ、放電または充放電に伴う電極の体積変化が生じた場合であっても、空気極層および負極層を常に電解液で満たすことができるからである。

【0014】

上記発明においては、上記酸素ガス供給手段が、上記電解液を循環させる循環領域に配置されていることが好ましい。酸素ガス供給手段を空気電池セルの外に配置することにより、空気電池セルの小型化を図ることができるからである。

20

【0015】

上記発明においては、放電または充放電に伴う電極の体積変化により上記電解液の液面の高さが変化する場合に、上記電解液の液面の最も下がった位置が、上記空気極層および上記負極層の最上面の位置よりも高いことが好ましい。電解液の量を、上記の位置となるように設定することで、電解液が不足することを防止できるからである。

【0016】

上記発明においては、上記空気電池セル内の電解液に、不活性ガスをバブリングにより供給する不活性ガス供給手段をさらに有することが好ましい。充電反応に伴い電解液中の溶存酸素の濃度が増加する場合であっても、電解液中の溶存酸素の濃度を低下させることができ、高率充電を行うことができるからである。

30

【0017】

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、金属イオンを吸蔵・放出する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に設置されたセパレータと、を有し、放電または充放電に伴う電極の体積変化が生じた際に、上記空気極層および上記負極層が常に電解液で満たされている空気電池セルを用い、放電の際に、上記電解液に酸素ガスをバブリングにより供給することを特徴とする空気電池セルの制御方法を提供する。

40

【0018】

本発明によれば、電解液に酸素ガスをバブリングにより直接供給することから、電解液中の溶存酸素の濃度を急速に増加させることができ、高率放電を行うことができる。

【0019】

上記発明においては、充電の際に、上記電解液に不活性ガスをバブリングにより供給することが好ましい。充電反応に伴い電解液中の溶存酸素の濃度が増加する場合であっても、電解液中の溶存酸素の濃度を低下させることができ、高率充電を行うことができるからである。

【発明の効果】

50

## 【0020】

本発明においては、電解液不足に起因する内部抵抗の増加を抑制することができ、かつ、高率放電可能な空気電池システムを提供することができるという効果を奏する。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0021】

以下、本発明の空気電池システム、および空気電池セルの制御方法について詳細に説明する。

## 【0022】

## A．空気電池システム

まず、本発明の空気電池システムについて説明する。本発明の空気電池システムは、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、金属イオンを吸蔵・放出する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に設置されたセパレータと、を有し、放電または充放電に伴う電極の体積変化が生じた際に、上記空気極層および上記負極層が常に電解液で満たされている空気電池セルと、上記電解液に、酸素ガスをバブリングにより供給する酸素ガス供給手段と、を有することを特徴とするものである。

10

## 【0023】

本発明によれば、電解液に酸素ガスをバブリングにより直接供給することから、放電反応に伴い電解液中の溶存酸素の濃度が減少する場合であっても、電解液中の溶存酸素の濃度を急速に増加させることができ、高率放電を行うことができる。上述したように、電池ケース内に加圧された酸素を封入することは知られていたが、このような圧力を用いた方法では、短時間で十分な量の酸素を溶存させることが困難な場合があった。これに対して、本発明においては、バブリングにより積極的に酸素を溶存させることができ、高率放電が可能となるのである。

20

## 【0024】

さらに、本発明によれば、空気極層および負極層が常に電解液で満たされていることから、電解液不足に起因する内部抵抗の増加を抑制することができる。また従来、空気極層および負極層が一時的に電解液で満たされることがあることは知られているものの（例えば特許文献1の明細書第70段落）、空気極層および負極層を常に電解液で満たすことについては全く知られていない。本発明においては、空気極層および負極層を常に電解液で満たすことにより、電解液不足に起因する内部抵抗の増加を抑制し、より高性能な空気電池システムを得ることができるのである。

30

## 【0025】

また、上述したように、本発明においては、空気極層および負極層が常に電解液で満たされている。そのため、放電反応に用いられる酸素は、実質的に全て、電解液に溶存した溶存酸素であるといえる。従って、このような空気電池セルを用いた空気電池システムにおいては、溶存酸素の濃度の低下が、放電効率の低下を引き起こす大きな要因となると考えられる。本発明においては、このような溶存酸素の濃度の低下を、酸素を直接バブリングするという手段により防止し、高率放電可能な空気電池システムとすることができるのである。

40

## 【0026】

例えば、本発明の空気電池システムが二次電池システムである場合は、通常、放電時には酸素ガスを供給し、充電時には酸素ガスを供給しないか、または後述する不活性ガスを供給する。このように酸素ガス等の供給をコントロールすることにより、最適な放電/充電を行うことができる。

## 【0027】

次に、本発明の空気電池システムについて図面を用いて説明する。図1(a)は、本発明の空気電池システムの一例を示す概略断面図である。図1(b)は、図1(a)で示される空気電池セルの外観を示す斜視図である。図1(a)に示される空気電池システムは

50

、空気電池セル10と、酸素ガス供給手段20とを有するものである。空気電池セル10は、下部絶縁ケース1aの内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2'と、負極集電体2上に形成され金属Liからなる負極層3と、カーボンを含む空気極層4と、空気極層4の集電を行う空気極メッシュ5および空気極集電体6と、空気集電体6に接続された空気極リード6'と、負極層3および空気極層4の間に設置されたセパレータ7と、微多孔膜8を有する上部絶縁ケース1bと、負極層3および空気極層4を浸す電解液9と、を有する。また、酸素ガス供給手段20は、酸素ガス貯蔵部11、電磁弁12a、加圧ポンプ13、電磁弁12b、および固定用ネジ14を有し、空気電池セル10内部の電解液を酸素ガス15でバブリングするものである。

【0028】

また、本発明の空気電池システムは、図1(c)に示すように、酸素ガス供給手段20が負極層3側からバブリングを行うものであっても良い。なお、図1に示された空気電池セル10は開放型であるが、後述するように、本発明に用いられる空気電池セルは、開放型であっても良く、密閉型であっても良い。

【0029】

図3は、図1(a)に示された空気電池セルを簡略化した概略断面図である。なお、便宜上、空気極集電体および負極集電体等は省略してある。図3において、空気電池セルは、十分に多くの電解液9を有することから(図3(a))、例えば放電時に、負極層3の金属Liが溶出し、電極の体積が減少し、その結果、電解液9の液面が下降したとしても、その最も下がった位置を、空気極層4の最上面の位置よりも高く保つことができる(図3(b))。これにより、空気極層4を常に電解液9で満たすことができ、電解液不足に起因する内部抵抗の増加を抑制することができる。また、放電時は電解液中に溶存した酸素が反応に使用されるが、本発明においては、酸素ガス供給手段20により、酸素ガス15を十分に供給することができるため、高率放電を図ることができる。

【0030】

本発明において、「放電または充放電に伴う電極の体積変化」とは、放電または充放電に伴い金属イオンが空気極層と負極層との間を移動する際に、その生成物の密度等の違いにより生じる電極(空気極および負極)の体積変化を意味する。なお、本発明に用いられる空気電池セルが一次電池である場合は、「放電」に伴う電極の体積変化を考慮し、二次電池である場合は、「充放電」に伴う電極体積変化を考慮する。例えば負極活物質として金属Liを用いた場合は、放電時に、負極層においては金属Liが溶出する反応が生じ(上記反応(1))、空気極層においてはリチウム酸化物(Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)が生成する反応が生じる(上記反応(2))。この際、リチウム酸化物(Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)の密度が、金属Liの密度よりも大きいことから、電極(空気極層および負極層)の体積は減少する。このような電極の体積変化が生じた際に、本発明に用いられる空気電池セルにおいては、空気極層および負極層が常に電解液で満たされている。

以下、本発明の空気電池システムについて、空気電池システムの材料と、空気電池システムの構成とに分けて説明する。

【0031】

#### 1. 空気電池システムの材料

まず、本発明の空気電池システムの材料について説明する。本発明の空気電池システムは、少なくとも空気電池セルおよび酸素ガス供給手段を有する。さらに、必要に応じて、不活性ガス供給手段を有していても良い。以下、本発明の空気電池システムの材料について、(1)空気電池セル、(2)酸素ガス供給手段、および(3)不活性ガス供給手段に分けて説明する。

【0032】

#### (1) 空気電池セル

まず、本発明に用いられる空気電池セルについて説明する。本発明に用いられる空気電池セルは、通常、空気極、負極、セパレータ、電解液および電池ケースを有するものである。

10

20

30

40

50

## 【0033】

## (i) 空気極

本発明に用いられる空気極は、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。本発明においては、電解液に溶存した酸素が、空気極内で金属イオンと反応し、導電性材料の表面に金属酸化物が生成する。そのため、上記空気極層は、酸素および金属イオンのキャリアである電解液が十分に移動できる程度の空隙を有している。

## 【0034】

上記導電性材料としては、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、例えば炭素材料等を挙げることができる。さらに、上記炭素材料は、多孔質構造を有するものであっても良く、多孔質構造を有しないものであっても良いが、本発明においては、多孔質構造を有するものであることが好ましい。被表面積が大きく、多くの反応場を提供することができるからである。上記多孔質構造を有する炭素材料としては、具体的にはメソポーラスカーボン等を挙げることができる。一方、多孔質構造を有しない炭素材料としては、具体的にはグラファイト、アセチレンブラック、カーボンナノチューブおよびカーボンファイバー等を挙げることができる。また、上記導電性材料は、触媒を担持したものであっても良い。上記触媒としては、例えば、コバルトフタロシアニンおよび二酸化マンガンを挙げることができる。

10

## 【0035】

本発明において、上記空気極層は、少なくとも導電性材料を含有してれば良いが、さらに、導電性材料を固定化する結着剤を含有することが好ましい。上記結着剤としては、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)等を挙げることができる。上記空気極層に含まれる結着剤の含有量としては、特に限定されるものではないが、例えば30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。

20

## 【0036】

上記空気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、ステンレス、ニッケル、アルミニウム、鉄、チタン等を挙げることができる。上記空気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。中でも、本発明においては、上記空気極集電体の形状がメッシュ状であることが好ましい。集電効率に優れているからである。この場合、通常、空気極層の内部にメッシュ状の空気極集電体が配置される。さらに、上記空気電池セルは、メッシュ状の空気極集電体により集電された電荷を集電する別の空気極集電体(例えば箔状の集電体)を有していても良い。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。

30

## 【0037】

## (ii) 負極

本発明に用いられる負極は、金属イオンを吸蔵・放出する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。

## 【0038】

上記負極活物質としては、金属イオンを吸蔵・放出す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。上記金属イオンとしては、空気極と負極とを移動し、起電力を生じさせるものであれば特に限定されるものではないが、具体的にはリチウムイオン、ナトリウムイオン、アルミニウムイオン、マグネシウムイオン、セシウムイオン等を挙げることができ、中でもリチウムイオンが好ましい。

40

## 【0039】

リチウムイオンを吸蔵・放出することができる負極活物質としては、一般的ナリチウムイオン電池に用いられる負極活物質と同様のものを用いることができる。具体的には、金属リチウム、リチウム合金、金属酸化物、金属硫化物、金属窒化物、およびグラファイト等の炭素材料等を挙げることができ、中でも金属リチウムおよび炭素材料、特に金属リチ

50

ウムが好ましい。金属リチウムは、上記反応(1)で説明したように、放電時にリチウムイオンとして溶出し、体積変化が大きいからである。

【0040】

本発明において、上記負極層は、少なくとも負極活物質を含有してれば良いが、必要に応じて、負極活物質を固定化する結着剤を含有していても良い。結着剤の種類、使用量等については、上述した「(i)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。

【0041】

上記負極集電体としては、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、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。

【0042】

(iii)セパレータ

本発明に用いられるセパレータは、上記空気極層および上記負極層の間に設置されるものである。上記セパレータとしては、空気極層と負極層とを分離し、電解液を保持する機能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不織布；および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挙げることができる。

【0043】

(iv)電解液

本発明に用いられる電解液は、通常、電解質を有機溶媒に溶解してなるものである。上記電解質としては、例えば、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ および $\text{LiAsF}_6$ 等の無機リチウム塩；および $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 等の有機リチウム塩等を挙げることができる。

【0044】

上記有機溶媒としては、上記電解質を溶解す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、酸素溶解性が高い溶媒であることが好ましい。空気極層は常に電解液で満たされており、溶媒に溶存した酸素が反応に用いられるからである。上記有機溶媒としては、具体的には、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)、エチルメチルカーボネート(EMC)、ブチレンカーボネート、 $\gamma$ -ブチロラクトン、スルホラン、アセトニトリル、1,2-ジメトキシメタン、1,3-ジメトキシプロパン、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランおよび2-メチルテトラヒドロフラン等を挙げることができる。中でも本発明においては、ECまたはPCと、DECまたはEMCとを組合せた混合溶媒が好ましい。また、本発明においては、上記電解液として、例えばイオン性液体等の低揮発性液体を用いることもできる。低揮発性液体を用いることで、揮発による電解液減少を抑制することができ、より長期間使用することができるからである。

【0045】

(v)電池ケース

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、セパレータ、電解液を収納することができれば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、円筒型等を挙げることができる。

【0046】

(2)酸素ガス供給手段

次に、本発明に用いられる酸素ガス供給手段について説明する。本発明に用いられる酸素ガス供給手段は、電解液に酸素ガスをバブリングにより供給する手段である。上記酸素ガス供給手段は、通常、酸素ガスを貯蔵するガス貯蔵部と、電解液中で酸素ガスを放出するガス放出部とを有する。さらに、必要に応じて、加圧ポンプ、電磁弁およびボール弁等を有していても良い。

10

20

30

40

50



## 【0047】

電解液中で酸素ガスを放出するガス放出部は、通常チューブ状の形状を有する。チューブ状のガス放出部の内径としては、用いられる空気電池セルの大きさ等により異なるものであるが、例えば1mm～13mmの範囲内、中でも1mm～7mmの範囲内であることが好ましい。また、上記ガス放出部の材料としては、電解液に対する耐性等を有するものであれば特に限定されるものではなく、樹脂、ゴムおよび金属等の一般的な材料を用いることができる。

## 【0048】

このように、ガス放出部がチューブ状の形状を有していれば、その先端から酸素ガスが放出され、容易にバブリングを行うことができる。中でも本発明においては、放出される酸素ガスの泡は細かいことが好ましい。電解液との接触面積が増加し、溶存酸素の濃度を効率良く増加させることができるからである。このような観点から、本発明においては、酸素ガスが放出されるガス放出部が、泡微細化手段を有していることが好ましい。

10

## 【0049】

上記泡微細化手段としては、所望の大きさの酸素ガスの泡を得ることができれば特に限定されるものではないが、例えば、連結孔を有する多孔質材料、およびスリット状の開口部を有する部材等を挙げることができる。連結孔を有する多孔質材料としては、いわゆるパプラー等が該当し、気体が多孔質部位を通過することにより、細かい泡が得られる。同様に、スリット状の開口部を有する部材を用いた場合においても、気体がスリットを通過することにより、細かい泡が得られる。

20

## 【0050】

また、上述したように、生成される酸素ガスの泡は細かいことが好ましい。酸素ガスの泡の直径としては、特に限定されるものではないが、例えば8mm以下、中でも1mm以下であることが好ましい。

## 【0051】

本発明において、酸素ガス供給手段により供給されるガスは、少なくとも酸素ガスを含有するものであれば特に限定されるものではなく、酸素ガスのみであっても良く、酸素ガスとその他のガスとの混合ガスであっても良い。放電反応を促進するという観点からは、酸素ガスのみを用いることが好ましく、放電反応の反応性を制御するという観点または酸素濃度が高くなり過ぎることを防止するという観点からは、混合ガスを用いることが好ましい。

30

## 【0052】

酸素ガスと共に用いるその他のガスとしては、例えば窒素ガス、アルゴンガス、ヘリウムガス等を挙げることができる。金属リチウムとの反応性という観点からは、アルゴンガスおよびヘリウムガスが好ましく、アルゴンガスがより好ましい。一方、コスト低減という観点からは、窒素ガスが好ましい。また、混合ガスにおける酸素の割合としては、特に限定されるものではないが、例えば50体積%以上、中でも80体積%以上であることが好ましい。なお、酸素ガス供給手段により供給されるガスは、大気であっても良い。この場合、水分の吸収を防ぐために脱水剤を用いたり、二酸化炭素等を浸透させない酸素富化膜等を用いたりすることが好ましい。

40

## 【0053】

## (3) 不活性ガス供給手段

次に、本発明に用いられる不活性ガス供給手段について説明する。本発明の空気電池システムは、電解液に不活性ガスをバブリングにより供給する不活性ガス供給手段を有していることが好ましい。上記の反応(4)のように、充電時に空気極は酸素を生成するが、溶存酸素の濃度を低下させることにより、反応(4)がスムーズに進行するからである。その結果、高率充電を行うことができる。

## 【0054】

上記不活性ガス供給手段は、通常、不活性ガスを貯蔵するガス貯蔵部と、電解液中で不活性ガスを放出するガス放出部とを有する。さらに、必要に応じて、加圧ポンプ、電磁弁

50

およびボール弁等を有していても良い。また、不活性ガスが放出されるガス放出部は、泡微細化手段を有していることが好ましい。これらの内容等については、上記「(2) 酸素ガス供給手段」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。

【0055】

本発明に用いられる不活性ガスとしては、空気極、負極および電解液等に対して実質的に悪影響を与えないものであれば特に限定されるものではないが、例えば窒素ガス、アルゴンガス、ヘリウムガス等を挙げることができる。金属リチウムとの反応性という観点からは、アルゴンガスおよびヘリウムガスが好ましく、アルゴンガスがより好ましい。一方、コスト低減という観点からは、窒素ガスが好ましい。また、本発明においては、上記不活性ガスを1種類のみ用いても良く、2種類以上を組合せて用いても良い。

10

【0056】

2. 空気電池システムの構成

次に、本発明の空気電池システムの構成について説明する。本発明の空気電池システムは、少なくとも空気電池セルおよび酸素ガス供給手段を有するものである。ここで、本発明の空気電池システムの構成要素の一つである空気電池セルは、放電または充放電に伴う電極の体積変化が生じた際に、空気極層および負極層が常に電解液で満たされているものであり、後述する種々の構成態様が存在する。そこで、この空気電池セルの構成態様に沿って、本発明の空気電池システムの構成を説明する。

【0057】

(1) 電解液を循環させる構成

本発明に用いられる空気電池セルの構成として、電解液を循環させる構成を挙げることができる。すなわち、本発明の用いられる空気電池セルは、電解液を循環させることにより、空気極層および負極層を常に電解液で満たす空気電池セルであることが好ましい。電解液を循環させることにより、従来の空気電池セルを使用する場合に存在した、電解液と大気との気液界面を生じさせないで充放電を行うことができ、放電または充放電に伴う電極の体積変化が生じた場合であっても、空気極層および負極層を常に電解液で満たすことができる。また、揮発による電解液の減少を防止することができるという利点も有する。また充電時に、酸素ガスを供給せずに電解液を循環させることにより、充電反応により生じる酸素を、空気極層から効率良く除去することも可能である。

20

【0058】

電解液を循環させる構成としては、具体的には、図4に示すように、モーター等の電解液移動手段21を用いて、電解液9を、負極層3、セパレータ7および空気極層4の順に循環させる構成を挙げることができる。放電時には、酸素ガス供給手段20を用いて酸素ガス22を空気極層4に供給し、過剰の酸素は、排気手段23により除去する。酸素ガス供給手段20が、電解液9に溶存する酸素濃度を適度に上昇させることができるものであれば、排気手段23は特に必要ない。また、充電時には、図4に示した電解液の流れと反対の方向に電解液を循環させても良い。なお、図4においては、便宜上、空気極集電体および負極集電体は省略してあるが、適切な方法で集電を行えば良い。

30

【0059】

すなわち、本発明においては、上記空気電池セルが、上記電解液を循環させる電解液移動手段をさらに有していることが好ましい。また、上記空気電池セルは、過剰の空気を除去する排気手段を有していることが好ましい。

40

【0060】

(2) 電解液を多く用いる構成

本発明に用いられる空気電池セルの構成として、電解液を多く用いる構成を挙げることができる。上記図3で説明したように、十分に多くの電解液9を用いることで、空気極層4が電解液不足になることを防止することができ、放電または充放電に伴う体積変化が生じた際に、空気極層および負極層が常に電解液で満たすことができる。

【0061】

すなわち、本発明においては、放電または充放電に伴う電極の体積変化により上記電解

50

液の液面の高さが変化する場合に、上記電解液の液面の最も下がった位置が、上記空気極層および上記負極層の最上面の位置よりも高いことが好ましい。電解液の量を、上記の位置となるように設定することで、電解液が不足することを防止できるからである。なお、例えば負極層に金属Liを用いた場合は、放電によりリチウムが溶出する反応が起き、電極全体の体積が減少する。従って、通常は、放電終了時の電解液の液面が、最も下がった位置に相当する。

【0062】

「空気極層および負極層の最上面」は、空気電池セルの構成によって、空気極層の最上面を意味する場合と、負極層の最上面を意味する場合と、空気極層および負極層の最上面を意味する場合とがある。それぞれの場合について図5を用いて説明する。なお、便宜上、空気極集電体および負極集電体は省略してある。

10

【0063】

図5(a)は、電解液の液面の最も下がった位置が、空気極層の最上面よりも高い態様を示す概略断面図である。図5(a)においては、電池ケース1の内底面から、負極層3、セパレータ7および空気極層4が順に形成され、電解液9の最も下がった位置が、空気極層4の最上面よりも高い位置になっている。また、図5(a)において、酸素ガス供給手段20は、酸素ガスが空気極層4の表面を水平移動するように配置されている。

【0064】

図5(b)は、電解液の液面の最も下がった位置が、負極層の最上面よりも高い態様を示す概略断面図である。図5(b)においては、電池ケース1の内底面から、空気極層4、セパレータ7および負極層3が順に形成され、電解液9の最も下がった位置が、負極層3の最上面よりも高い位置になっている。また、図5(b)において、酸素ガス供給手段20は、酸素ガスが空気極層4の表面に放出されるように、鉛直上向きに配置されている。さらに、この空気電池セルは、空気極層が負極層よりも下となる構造を有するため、必要に応じて、排気手段23を設けても良い。

20

【0065】

図5(c)は、電解液の液面が最も下がった位置が、空気極層および負極層の最上面よりも高い態様を示す概略断面図である。図5(c)においては、セパレータ7と、セパレータ7の一方の表面に配置された負極層3と、セパレータ7の他方の表面に配置された空気極層4とが配置され、電解液9の最も下がった位置が、負極層3および空気極層4の最上面よりも高い位置になっている。また、図5(c)において、酸素ガス供給手段20は、酸素ガスが空気極層4の表面に放出されるように、鉛直上向きに配置されている。

30

【0066】

なお、図5に示された空気電池システムにおいて、空気電池セルはいずれも開放型であるが、本発明の空気電池システムは、酸素ガス供給手段を有するため、空気電池セルは密閉型であっても良い。水分の浸入を防止できるという観点からは、本発明に用いられる空気電池セルは、密閉型の空気電池セルであることが好ましい。なお、密閉型の空気電池セルを用いる場合は、気密設計を適切に行うか、電池ケース内の圧力を下げる排気手段を空気電池セルに設けることが好ましい。

【0067】

本発明においては、上記電解液の最も下がった位置が、上記空気極層および上記負極層の最上面の位置よりも高いことが好ましい。上記電解液の最も下がった位置と、上記空気極層および上記負極層の最上面の位置との高さの差としては、用いられる電池ケースの容積等により異なるものであるが、例えば1mm~30mmの範囲内、中でも3mm~10mmの範囲内であることが好ましい。上記高さの差が小さすぎると、溶媒等の揮発により電解液不足が生じ易くなり、上記高さの差が大きすぎると、酸素の供給が遅くなってしまう、高率放電特性が悪くなる恐れがあるからである。また、電解液の初期投入量は、放電または充放電に伴う電極の体積変化を予め測定または計算しておき、最適な投入量を決定することが好ましい。

40

【0068】

50

また、本発明に用いられる電極体（空気極、負極およびセパレータ）の形状としては、特に限定されるものではないが、具体的には、平板型、円筒型、捲回型等を挙げることができる。

【0069】

### （3）酸素ガス供給手段の配置

次に、本発明における酸素ガス供給手段の配置について説明する。本発明においては、電解液に酸素ガスをバブリングにより供給する。これにより、放電反応に伴い電解液中の溶存酸素の濃度が減少する場合であっても、電解液中の溶存酸素の濃度を急速に増加させることができ、高率放電を行うことができる。

【0070】

酸素ガス供給手段のガス放出部が配置される位置としては、電解液の溶存酸素濃度を増加させることができる位置であれば特に限定されるものではなく、任意の場所を選択することができる。中でも、本発明においては、上記ガス放出部が、空気極層近傍に配置されることが好ましい。放電反応により、空気極層で多くの酸素が消費されるからである。本発明において、酸素ガス供給手段のガス放出部と空気極層との距離としては、酸素ガスの流量等により異なるものであるが、例えば1mm～10mmの範囲内、中でも2mm～5mmの範囲内であることが好ましい。

【0071】

なお、上記「（2）電解液を多く用いる構成」で説明したように、本発明に用いられる空気電池セルは、放電または充放電に伴う電極の体積変化により電解液の液面の高さが変化する場合がある。このような場合においては、液面が最も低下した位置においても適切にバブリングが行えるように、ガス放出部を配置することが好ましい。

【0072】

また、酸素ガス供給手段のガス放出部の方向としては、電解液の溶存酸素濃度を増加させることができる方向であれば特に限定されるものではなく、任意の方向を選択することができる。中でも、本発明においては、酸素ガスの泡が長時間電解液に留まるように、ガス放出部の方向を選択することが好ましい。ガス放出部の方向の具体例としては、図3（a）に示すように、酸素ガスが鉛直下向き方向に放出されるようにガス放出部が配置される場合、図5（a）に示すように、酸素ガスが水平方向に放出されるようにガス放出部が配置される場合、並びに、図5（b）および図5（c）に示すように、酸素ガスが鉛直上向き方向に放出されるようにガス放出部が配置される場合等を挙げることができる。

【0073】

本発明においては、空気電池セルの中で電解液に酸素ガスを供給しても良く、空気電池セルの外で電解液に酸素ガスを供給しても良い。上述したように、空気電池セルが、電解液を循環させることにより、空気極層および負極層を常に前記電解液で満たす空気電池セルである場合は、酸素ガス供給手段が、電解液を循環させる循環領域に配置されていても良い。酸素ガス供給手段を空気電池セルの外に配置することにより、空気電池セルの小型化を図ることができる。「循環領域」とは、空気電池セルの外の領域であり、かつ、電解液を循環させるために用いられる領域をいう。

【0074】

このような循環領域で酸素を供給する空気電池システムとしては、具体的には、図6に示すように、モーター等の電解液移動手段21を用いて、電解液9を、負極層3、セパレータ7および空気極層4の順に循環させる空気電池システムであって、電解液移動手段21の下流側に、バブル発生装置17、電磁弁12および酸素ガス貯蔵部11を有する酸素ガス供給手段20を備えた空気電池システム等を挙げることができる。なお、図6に示す空気電池システムは、空気電池セルの外で電解液に酸素ガスを供給するものであるが、上述した図4に示すように、空気電池セルの中で電解液に酸素ガスを供給しても良い。

【0075】

また、本発明に用いられる酸素ガス供給手段は、上述した不活性ガス供給手段の機能を兼ね備えたものであっても良い。具体的には、図7に示すように、酸素ガス供給手段20

10

20

30

40

50

が、酸素ガス貯蔵部 11 および不活性ガス貯蔵部 16 を有し、電磁弁 12 の切り替えにより、酸素ガスまたは不活性ガスを用いることが可能な空気電池システム等を挙げることができる。なお、図 7 に示される空気電池システムは、密閉型の空気電池セル 10 を用いたものであり、電池ケース 1 内の圧力を下げる排気手段 23 を有している。

なお、本発明に用いられる酸素ガス供給手段は、ガス放出部を一つ有するものであっても良く、二つ以上有するものであっても良い。また、本発明においては、酸素ガス供給手段および不活性ガス供給手段が、別個に設けられていても良い。

【0076】

#### (4) 不活性ガス供給手段の配置

次に、本発明における不活性ガス供給手段の配置について説明する。本発明においては、電解液に不活性ガスをバブリングにより供給することにより、充電反応に伴い電解液中の溶存酸素の濃度が増加する場合であっても、電解液中の溶存酸素の濃度を低下させることができ、高率充電を行うことができる。

【0077】

不活性ガス供給手段のガス放出部が配置される位置としては、電解液の溶存酸素濃度を低下させることができる位置であれば特に限定されるものではなく、任意の場所を選択することができる。中でも、本発明においては、上記ガス放出部が、空気極層近傍に配置されることが好ましい。充電反応により、空気極層で多くの酸素が生成するからである。なお、不活性ガス供給手段のガス放出部と空気極層との距離、不活性ガス供給手段のガス放出部の方向、および循環領域等については、上記「(3) 酸素ガス供給手段の配置」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。

【0078】

#### B. 空気電池セルの制御方法

まず、本発明の空気電池セルの制御方法について説明する。本発明の空気電池セルの制御方法は、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、金属イオンを吸蔵・放出する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に設置されたセパレータと、を有し、放電または充放電に伴う電極の体積変化が生じた際に、上記空気極層および上記負極層が常に電解液で満たされている空気電池セルを用い、放電の際に、上記電解液に酸素ガスをバブリングにより供給することを特徴とするものである。

【0079】

本発明によれば、電解液に酸素ガスをバブリングにより直接供給することから、電解液中の溶存酸素の濃度を急速に増加させることができ、高率放電を行うことができる。

【0080】

本発明に用いられる空気電池セルが二次電池である場合は、充電の際に、酸素ガスの供給を停止することが好ましい。電解液中の溶存酸素の濃度が上昇することを防止でき、充電反応がスムーズに進行するからである。また、空気電池セルが、電解液を循環させることにより、空気極層および負極層を常に前記電解液で満たす空気電池セルである場合は、酸素ガスを供給せずに電解液を循環させることにより、充電反応により生じる酸素を、空気極層から効率良く除去することができる。

【0081】

また、本発明においては、充電の際に、上記電解液に不活性ガスをバブリングにより供給することが好ましい。充電反応に伴い電解液中の溶存酸素の濃度が増加する場合であっても、電解液中の溶存酸素の濃度を低下させることができ、高率充電を行うことができるからである。

本発明に用いられる空気電池セル、並びに、酸素ガスおよび不活性ガスを電解液に供給する方法等については、上記「A. 空気電池システム」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。

【0082】

10

20

30

40

50

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】

【0083】

以下に実施例を示して本発明をさらに具体的に説明する。

[実施例1]

本実施例について、図1(a)を参考にして説明する。なお、以下のセルの組立はアルゴンボックス内で行った。まず、下部絶縁ケース1aの内側に負極集電体2を配置し、負極集電体2を負極リード2'と接合した。負極リード2'は下部絶縁ケース1a内を貫通し外部に出ている。次に、負極集電体2上に負極層3を配置し、その後、下部絶縁ケース1aの中段に空気極集電体6を配置し、この空気極集電体6を空気極リード6'と接合した。空気極リード6'は下部絶縁ケース1a内を貫通し外部に出ている。次に、下部絶縁ケース1aの中段上にセパレータ7を配置し、その上に空気極メッシュ5および空気極層4を配置した。

10

【0084】

下部絶縁ケース1aの内側はネジが切っており、上部絶縁ケース1bの外側のネジ切りとあわせて接続することができる。上部絶縁ケース1bはガスケットを介して、セパレータ7および空気極メッシュ5を下部絶縁ケース1aとの間で挟むことで固定できる。このとき、セパレータ7よりも空気極メッシュ5は径が大きいいため、セパレータ7の外側で空気極メッシュ5と空気極集電体6が接触するようになっている。次に、下部絶縁ケース1aと上部絶縁ケース1bとの間に電解液9を注入した。電解液9は、セルを水平に配置した場合に空気極層4が完全に浸漬するまで注入した。次に、負極リード2'はマイナス端子へ、空気極リード6'はプラス端子へ接続した。

20

【0085】

次に、気体注入用ホース(酸素ガス供給手段20)は上部絶縁ケース1bを貫通するように配置し、固定用ネジ14で固定した。なお、酸素ガス供給手段20は、酸素ガス貯蔵部11、電磁弁12a、加圧ポンプ13、電磁弁12bを有するものであった。また、この空気電池システムは、放電開始時に電磁弁12a、12bが開き、加圧ポンプ13が作動し、酸素ガス貯蔵タンク11からガスが送られる。放電が終了すると、電磁弁12a、12bは閉じ、加圧ポンプ13の作動もとまるように設定されたものであった。

30

【0086】

[実施例2]

本実施例について、図2を参考にして説明する。なお、以下のセルの組立はアルゴンボックス内で行った。まず、直径80mmでテフロン(登録商標)製の下部絶縁ケース1aの内側にニッケルメッシュ(厚み150 $\mu$ m、直径40mm)を負極集電体2として配置し、負極集電体2を負極リード2'(ニッケル製)と接合した。負極リード2'は下部絶縁ケース1a内を貫通し外部に出ている。次に、負極集電体2上に負極層3を配置した。負極層3は金属リチウム箔であり、厚み250 $\mu$ mのシートを打ち抜いて直径20mmに加工したものを使用した。この負極層3は負極集電体2のメッシュに圧着させた。その後、下部絶縁ケース1aの中段上にセパレータ7(ポリエチレン製、厚み25 $\mu$ m、直径60mm)を配置し、その上に空気極メッシュ5(ニッケル製、厚み150 $\mu$ m、直径60mm)および空気極層4を配置した。空気極層4は、ケッチェンブラック80重量部と二酸化マンガン10重量部とをめのう乳鉢にて混練した後に、ポリテトラフルオロエタン(PTFE)を10重量部添加し、さらに混練したものを使用した。空気極層4は直径16mmに加工した後、空気極メッシュ5の中央部に押さえつけて圧着した。

40

【0087】

下部絶縁ケース1aの内側はネジが切っており、上部絶縁ケース1b(テフロン(登録商標)製、外径60mm)の外側のネジ切りとあわせて接続することができる。上部絶縁ケース1bの先端には、空気極集電体6としてニッケル製の集電体(厚み2mm)が取り

50

付けられており、さらに空気極リード6'に接続している。上部絶縁ケース1bはセパレータ7および空気極メッシュ5を下部絶縁ケース1aとの間で挟むことで固定できる。そのとき、空気極集電体6と空気極メッシュ5とが接触するようになっている。次に、下部絶縁ケース1aと上部絶縁ケース1bとの間に電解液9（溶媒としてエチレンカーボネート30体積部とエチルメチルカーボネート70体積部との混合溶媒を用い、電解質塩としてLiPF<sub>6</sub>を1モル体積で溶媒に混合したものを）を注入した。電解液9は、セルを水平に配置した場合に空気極層4の上5mmの高さまで注入し、完全に浸漬させた。次に、負極リード2'はマイナス端子へ、空気極リード6'はプラス端子へ接続した。

【0088】

次に、気体注入用ホース（酸素ガス供給手段20、外径6.4mmのテフロン（登録商標）製チューブ）は上部絶縁ケース1bを貫通するように配置し、固定用ネジ14で固定した。なお、酸素ガス供給手段20は、酸素ガス貯蔵部11、電磁弁12a、加圧ポンプ13、電磁弁12bを有するものであった。また、この空気電池システムは、放電開始時に電磁弁12a、12bが開き、加圧ポンプ13が作動し、酸素ガス貯蔵タンク11からガスが送られる。放電が終了すると、電磁弁12a、12bは閉じ、加圧ポンプ13の作動もとまるように設定されたものであった。

【図面の簡単な説明】

【0089】

【図1】本発明の空気電池システムを説明する説明図である。

【図2】本発明の空気電池システムを説明する説明図である。

【図3】本発明の空気電池システムを説明する説明図である。

【図4】電解液を循環させる方法を説明する説明図である。

【図5】電解液の液面と、空気極層等の最上面との位置関係を説明する説明図である。

【図6】本発明の空気電池システムを説明する説明図である。

【図7】本発明の空気電池システムを説明する説明図である。

【符号の説明】

【0090】

- 1 ... 電池ケース
- 1 a ... 下部絶縁ケース
- 1 b ... 上部絶縁ケース
- 2 ... 負極集電体
- 2 ' ... 負極リード
- 3 ... 負極層
- 4 ... 空気極層
- 5 ... 空気極メッシュ
- 6 ... 空気極集電体
- 6 ' ... 空気極リード
- 7 ... セパレータ
- 8 ... 微多孔膜
- 9 ... 電解液

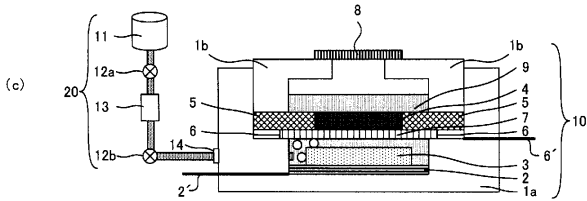
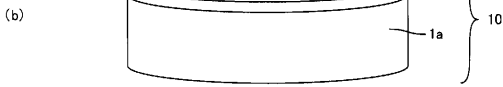
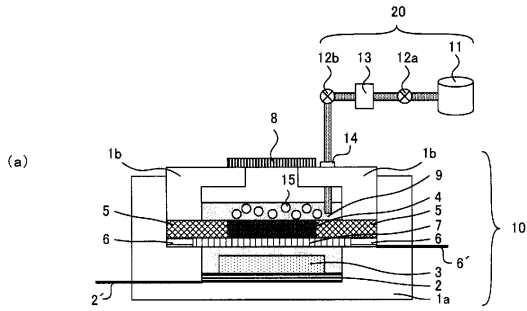
10

20

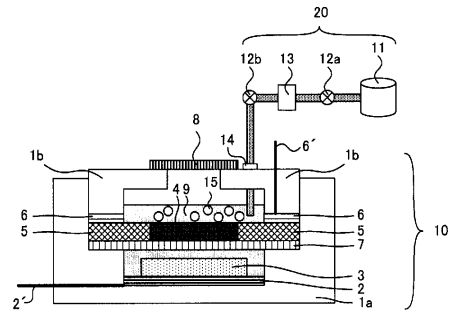
30

40

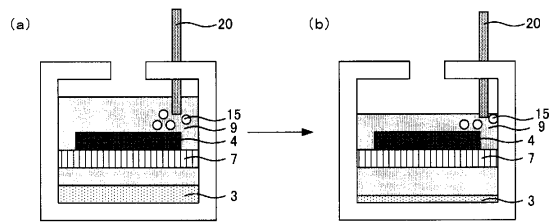
【図1】



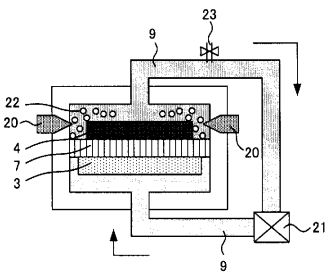
【図2】



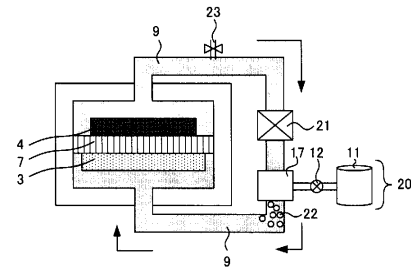
【図3】



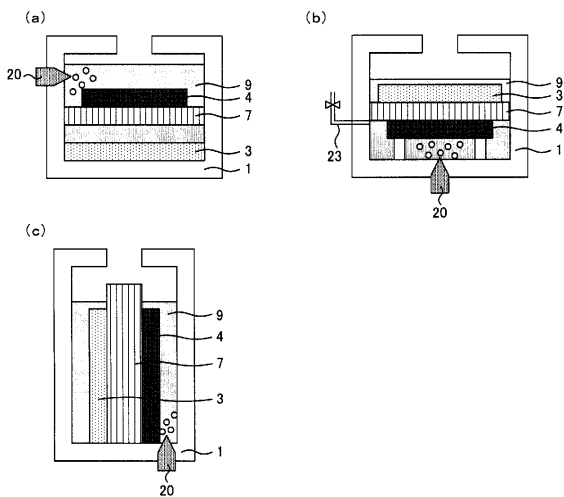
【図4】



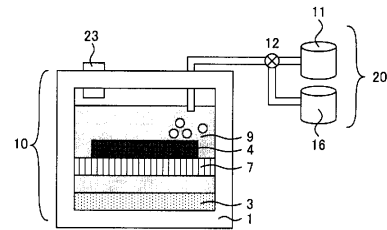
【図6】



【図5】



【図7】





---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平01 - 159973 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 12/08