

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5773699号
(P5773699)

(45) 発行日 平成27年9月2日(2015.9.2)

(24) 登録日 平成27年7月10日(2015.7.10)

(51) Int.Cl.

H01M 12/08 (2006.01)

F1

H01M 12/08

K

請求項の数 4 (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2011-71500 (P2011-71500)
 (22) 出願日 平成23年3月29日 (2011.3.29)
 (65) 公開番号 特開2012-209020 (P2012-209020A)
 (43) 公開日 平成24年10月25日 (2012.10.25)
 審査請求日 平成25年12月24日 (2013.12.24)

(73) 特許権者 000005119
 日立造船株式会社
 大阪府大阪市住之江区南港北1丁目7番8
 9号
 (74) 代理人 100110847
 弁理士 松阪 正弘
 (74) 代理人 100136526
 弁理士 田中 勉
 (74) 代理人 100136755
 弁理士 井田 正道
 (72) 発明者 相澤 正信
 大阪府大阪市住之江区南港北1丁目7番8
 9号 日立造船株式会社内

審査官 富士 美香

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属空気電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

金属空気電池であって、
 金属を含む負極層と、
 導電性材料、および、酸素還元反応を促進する触媒を含む多孔質の正極層と、
 前記負極層と前記正極層との間に配置される第1電解質層と、
 前記負極層の前記正極層とは反対側の面に対向する面を有する補助電極層と、
 前記負極層と前記補助電極層との間に配置され、前記第1電解質層と連通する第2電解
 質層と、
 を備え、

前記正極層、前記負極層および前記補助電極層が筒状であり、

前記負極層の前記面が、前記補助電極層の前記面のエッジ部に対向する部位から外側に
 広がる部位を有し、

充電の際に前記負極層と前記補助電極層との間に電圧が付与されることにより前記負
 極層上に前記金属が析出することを特徴とする金属空気電池。

【請求項2】

請求項1に記載の金属空気電池であって、

前記正極層が前記負極層の内側に配置され、前記補助電極層が前記負極層の外側に配置
 されることを特徴とする金属空気電池。

【請求項3】

金属空気電池であって、
多孔質部材であり、金属を含む負極層と、
導電性材料、および、酸素還元反応を促進する触媒を含む多孔質の正極層と、
前記負極層と前記正極層との間に配置される第１電解質層と、
前記負極層の前記正極層とは反対側の面に対向する面を有する補助電極層と、
前記負極層と前記補助電極層との間に配置され、前記第１電解質層と連通する第２電解質層と、
を備え、
前記負極層の前記面が、前記補助電極層の前記面のエッジ部に対向する部位から外側に
広がる部位を有し、
充電の際に前記負極層と前記補助電極層との間に電圧が付与されることにより前記負極層上に前記金属が析出することを特徴とする金属空気電池。

10

【請求項４】

請求項１ないし３のいずれかに記載の金属空気電池であって、
前記導電性材料がペロブスカイト型酸化物であり、前記正極層が炭素を含まないことを特徴とする金属空気電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、金属空気電池に関する。

20

【背景技術】

【０００２】

従来より、金属を負極層の活物質とし、空気中の酸素を正極層の活物質とする金属空気電池が知られている。金属空気電池では、充電時において負極層上に金属が局所的に析出することにより正極層と負極層とが短絡する虞がある。そこで、正極層と負極層との間にセパレータを設けることにより、正極層と負極層との短絡を防止する手法が提案されている（例えば、特許文献１および２参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００３】

30

【特許文献１】特開２００８－６６２０２号公報

【特許文献２】特開２００９－２３０９８１号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００４】

ところで、金属空気電池において充電用の補助電極層（すなわち、第３電極）を設け、放電時に正極層および負極層を利用し、充電時に負極層および補助電極層を利用することにより、金属空気電池の充電および放電の性能を向上することが考えられる。しかしながら、このような金属空気電池においても、充電時において負極層上に金属が局所的に析出すると、負極層と補助電極層とが短絡する虞がある。

40

【０００５】

本発明は上記課題に鑑みなされたものであり、負極層と補助電極層とが短絡することを防止することを目的としている。

【課題を解決するための手段】

【０００６】

請求項１に記載の発明は、金属空気電池であって、金属を含む負極層と、導電性材料、および、酸素還元反応を促進する触媒を含む多孔質の正極層と、前記負極層と前記正極層との間に配置される第１電解質層と、前記負極層の前記正極層とは反対側の面に対向する面を有する補助電極層と、前記負極層と前記補助電極層との間に配置され、前記第１電解質層と連通する第２電解質層とを備え、前記正極層、前記負極層および前記補助電極層が

50

筒状であり、前記負極層の前記面が、前記補助電極層の前記面のエッジ部に対向する部位から外側に広がる部位を有し、充電の際に前記負極層と前記補助電極層との間にて電圧が付与されることにより前記負極層上に前記金属が析出する。

【0007】

請求項2に記載の発明は、請求項1に記載の金属空気電池であって、前記正極層が前記負極層の内側に配置され、前記補助電極層が前記負極層の外側に配置される。

【0008】

請求項3に記載の発明は、金属空気電池であって、多孔質部材であり、金属を含む負極層と、導電性材料、および、酸素還元反応を促進する触媒を含む多孔質の正極層と、前記負極層と前記正極層との間に配置される第1電解質層と、前記負極層の前記正極層とは反対側の面に対向する面を有する補助電極層と、前記負極層と前記補助電極層との間に配置され、前記第1電解質層と連通する第2電解質層とを備え、前記負極層の前記面が、前記補助電極層の前記面のエッジ部に対向する部位から外側に広がる部位を有し、充電の際に前記負極層と前記補助電極層との間にて電圧が付与されることにより前記負極層上に前記金属が析出する。

10

【0009】

請求項4に記載の発明は、請求項1ないし3のいずれかに記載の金属空気電池であって、前記導電性材料がペロブスカイト型酸化物であり、前記正極層が炭素を含まない。

【発明の効果】

【0010】

20

本発明によれば、負極層と補助電極層とが短絡することを防止することができる。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】金属空気電池を示す縦断面図である。

【図2】金属空気電池を示す横断面図である。

【図3・A】比較例の金属空気電池における負極層および補助電極層を示す図である。

【図3・B】他の比較例の金属空気電池における負極層および補助電極層を示す図である。

【図4】負極層および補助電極層を示す図である。

【発明を実施するための形態】

30

【0012】

図1は、本発明の一の実施の形態に係る金属空気電池1を示す縦断面図である。金属空気電池1は略円筒状であり、図1は、金属空気電池1の中心軸J1を含む断面を示す。図2は、金属空気電池1を図1中のA-Aの位置にて切断した横断面図である。図1および図2に示すように、金属空気電池1は、正極層2、負極層3および電解質層11を備える二次電池である。金属空気電池1は、空気導入管5、もう1つの電解質層12および補助電極層4をさらに備え、中心軸J1から径方向の外側に向かって、空気導入管5、正極層2、電解質層11、負極層3、電解質層12および補助電極層4が、順に同心円状に配置される。以下の説明では、正極層2と負極層3との間の電解質層11を第1電解質層11と呼び、負極層3と補助電極層4との間の電解質層12を第2電解質層12と呼ぶ。

40

【0013】

正極層2は、略有底円筒状の多孔質部材であり、それぞれが略有底円筒状の正極導電層22および正極触媒層23、並びに、後述の電解液に対する撥液性（本実施の形態では、水系の電解液に対する撥水性）を有する多孔質の撥液層21を備える。詳細には、金属空気電池1では、中心軸J1を中心とする略有底円筒状の正極支持部61が設けられ、撥液層21は正極支持部61の外側面上および外底面上に積層される。また、正極導電層22は撥液層21の外側面上および外底面上に積層され、正極触媒層23は正極導電層22の外側面上および外底面上に積層される。正極層2では、正極導電層22の外側面の一部において、正極触媒層23に代えて正極集電体24が設けられ、図1に示すように、正極集電体24の上端に正極集電端子25が接続される。好ましくは、正極層2（すなわち、撥

50

液層 2 1、正極導電層 2 2、正極触媒層 2 3 および正極集電体 2 4) には炭素 (C) は含まれない。

【 0 0 1 4 】

正極支持部 6 1 は、例えばアルミナ (酸化アルミニウム : Al_2O_3) やジルコニア等のセラミック、あるいは、ステンレス鋼等の金属により形成される多孔質部材であり、本実施の形態では、正極支持部 6 1 は絶縁体であるアルミナにより形成される。正極支持部 6 1 の形成は、押し出し成形、CIP (Cold Isostatic Press : 冷間等方圧プレス) および焼成、または、HIP (Hot Isostatic Press : 熱間等方圧プレス) 等により行われる。

【 0 0 1 5 】

正極導電層 2 2 は、導電性を有するペロブスカイト型酸化物 (通常は粉体状) により主に形成される多孔質の薄い導電膜であり、好ましくは、化学式 $A_{1-x}BO_3$ ($0.91-x < 1.0$) にて表されるペロブスカイト型酸化物により形成される。本実施の形態では、正極導電層 2 2 はランタン系のペロブスカイト型酸化物 (具体的には、ランタンストロンチウムマンガナイト (LSM : $La(Sr)MnO_3$) やランタンストロンチウムコバルタイト (LSC : $La(Sr)CoO_3$) 等の A サイトにランタンを含むペロブスカイト型酸化物) により形成される。正極導電層 2 2 の形成は、スラリーコート法、水熱合成法、CVD (Chemical Vapor Deposition : 化学蒸着) または PVD (Physical Vapor Deposition : 物理蒸着) 等により行われる。

【 0 0 1 6 】

正極触媒層 2 3 は、酸素還元反応を促進する触媒であるマンガン (Mn) やニッケル (Ni)、コバルト (Co) 等の金属酸化物により主に形成される多孔質部材である。正極触媒層 2 3 は、白金 (Pt) やパラジウム (Pd)、銀 (Ag)、ロジウム (Rh)、ルテニウム (Ru) のような貴金属、または、これらの貴金属と上記金属酸化物との混合物により形成されてもよい。本実施の形態では、正極触媒層 2 3 は 型 (ルチル型) の結晶構造を有する二酸化マンガ (MnO_2) により形成される。正極触媒層 2 3 の形成は、スラリーコート法および焼成、水熱合成法、CVD または PVD 等により行われる。

【 0 0 1 7 】

また、正極支持部 6 1 と正極導電層 2 2 との間に配置される撥液層 2 1 は、撥水性を有する材料にて形成され、正極導電層 2 2 の形成時に高温となる場合には、高い耐熱性を有するセラミック系材料 (例えば、酸化物セラミック) が用いられる。本実施の形態では、シリカ (二酸化ケイ素 : SiO_2) やシリカ複合材料にて形成される多孔質膜が撥液層 2 1 として用いられる。金属空気電池 1 の設計によっては、撥水性を有していない多孔質部材に、飽和フルオロアルキル基 (特に、トリフルオロメチル基 (CF_3))、アルキルシリル基、フルオロシリル基、長鎖アルキル基等の官能基を有する物質を被覆することにより、撥液層 2 1 が形成されてもよい。

【 0 0 1 8 】

図 1 および図 2 に示すように、負極層 3 は、円筒状の正極層 2 の外側に配置される円筒状の負極導電層 3 1 を備え、負極導電層 3 1 の上側端部には、図 1 に示すように負極集電端子 3 2 が設けられる。負極導電層 3 1 は、亜鉛 (Zn) やリチウム (Li) 等の金属、または、当該金属を含む合金により形成された多孔質部材であり、本実施の形態では、負極導電層 3 1 は亜鉛または亜鉛合金により形成される。

【 0 0 1 9 】

充電用の第 3 の電極である補助電極層 4 は、円筒状の負極層 3 の外側に配置される円筒状の補助導電層 4 2 を備える。補助導電層 4 2 は、金属等の導電性材料 (本実施の形態では、ステンレス鋼) により形成される多孔質部材である。また、図 1 に示すように、金属空気電池 1 には、絶縁性材料にて形成される補助電極支持部 7 1 が設けられる。補助電極支持部 7 1 は、円筒状の上側支持部 7 1 1 および有底円筒状の下側支持部 7 1 2 を有し、補助導電層 4 2、上側支持部 7 1 1 および下側支持部 7 1 2 の直径は同じである。補助導電層 4 2 の上端部は上側支持部 7 1 1 に固定され、下端部は下側支持部 7 1 2 に固定され

10

20

30

40

50

る。金属空気電池 1 では、補助導電層 4 2 および補助電極支持部 7 1 により、正極層 2、負極層 3、第 1 電解質層 1 1 および第 2 電解質層 1 2 を内部に収容する有底円筒状の容器が形成される。なお、図 1 の上下方向（中心軸 J 1 方向）は重力方向であるとは限らない。

【0020】

補助導電層 4 2 の内側面 4 0 は負極導電層 3 1 の正極層 2 とは反対側の外側面 3 0 に対して均一な間隔で配置される。すなわち、補助導電層 4 2 の内側面 4 0 上の各位置から負極導電層 3 1 の外側面 3 0 までの距離（最短距離）が、当該内側面 4 0 の全体に亘っておよそ等しい。また、補助導電層 4 2 の外側面には、補助電極集電端子 4 3 が接続されるとともに、外側面の全体に亘って撥液層 2 1 と同様の撥液層 4 1 が形成される。

10

【0021】

第 1 電解質層 1 1 は、水系の電解質により形成され、本実施の形態では、水酸化カリウム（ KOH ）を含む電解液（例えば、水 1 リットルあたりに KOH を 8 モル溶解させた 8 M - KOH 水溶液である。電解液は電解質溶液とも呼ばれる。）が正極層 2 と負極層 3 との間に充填される（配置される）ことにより形成される。第 1 電解質層 1 1 は、正極層 2 の正極触媒層 2 3、正極集電体 2 4、および、負極層 3 の負極導電層 3 1 に接する。図 1 に示すように、第 1 電解質層 1 1 の上面は、正極支持部 6 1 の外側面および補助電極支持部 7 1 の内側面に接する略円環状の中蓋 5 1 により閉塞され、中蓋 5 1 の上方には、中蓋 5 1 と同形状の上蓋 5 2 が設けられて中蓋 5 1 の上方の開口が閉塞される。なお、第 1 電解質層 1 1 に含まれる電解液は、他の水系電解液や、非水系（例えば、有機溶剤系）電解液であってもよい。

20

【0022】

負極層 3 と補助電極層 4 との間の第 2 電解質層 1 2 は、セラミックや無機材料または有機材料等により形成された多孔質部材 1 2 1 を有し、多孔質部材 1 2 1 は押し出し成形、CIP および焼成、または、HIP 等の方法で成形される。図 1 に示すように、負極導電層 3 1 の下端部と下側支持部 7 1 2 との間隙を介して、第 2 電解質層 1 2 と第 1 電解質層 1 1 とは連通し、多孔質部材 1 2 1 の孔内に第 1 電解質層 1 1 の水系の電解液が含まれる。すなわち、第 2 電解質層 1 2 においても電解液が充填される。

【0023】

空気導入管 5 は、略有底円筒状の正極支持部 6 1 の内側に配置され、空気導入管 5 の下端は正極支持部 6 1 の底部近傍に位置する。空気導入管 5 の上端は、空気から水分および二酸化炭素を除去する除去部 5 3 に接続される。除去部 5 3 では、膜分離法または吸着により空気中の水分および二酸化炭素の除去が行われる。除去部 5 3 からの空気（すなわち、水分および二酸化炭素が除去された空気）は、空気導入管 5 により正極支持部 6 1 の内側において底部近傍へと導かれ、多孔質部材である正極支持部 6 1 の側部を介して正極層 2 へと供給されつつ正極支持部 6 1 の内側面に沿って上昇して正極支持部 6 1 の上部開口から外部へと排出される。金属空気電池 1 では、空気導入管 5 が、除去部 5 3 からの空気を正極層 2 に供給するガス供給部となる。正極層 2 に供給された空気は、多孔質部材である撥液層 2 1 および正極導電層 2 2 を通過して正極触媒層 2 3 へと供給される。金属空気電池 1 では、原則として、多孔質の正極触媒層 2 3 において空気と電解液との界面が形成される。

30

40

【0024】

図 1 および図 2 の金属空気電池 1 では、例えば、正極層 2 の外側面の直径が 16 mm（ミリメートル）であり、負極層 3 の内側面の直径が 20 mm であり、負極層 3 の外側面 3 0 の直径が 24 mm であり、補助電極層 4 の内側面 4 0 の直径が 28 mm である。なお、正極層 2 と負極層 3 との間隔（第 1 電解質層 1 1 の厚さ）、および、負極層 3 と補助電極層 4 との間隔（第 2 電解質層 1 2 の厚さ）は、4 mm 以下（1 mm 以上）であることが好ましい。

【0025】

図 1 の金属空気電池 1 において放電が行われる際には、負極集電端子 3 2 と正極集電端

50

子 2 5 とが負荷（例えば、照明器具等）を介して電氣的に接続される。負極層 3 では、負極導電層 3 1 に含まれる金属が酸化されて金属イオン（ここでは、亜鉛イオン（ Zn^{2+} ））が生成され、電子は負極集電端子 3 2、正極集電端子 2 5 および正極集電体 2 4 を介して正極層 2 に供給される。正極層 2 では、空気導入管 5 により供給された空気中の酸素が、負極層 3 から供給された電子により還元されて酸素イオン（ O^{2-} ）が生成される。正極層 2 では、正極触媒層 2 3 に含まれる正極触媒により酸素イオンの生成（すなわち、酸素の還元反応）が促進されるため、当該還元反応に消費されるエネルギーによる過電圧が小さくなり、金属空気電池 1 の放電電圧を高くすることができる。正極層 2 にて生成された酸素イオンは、負極層 3 から第 1 電解質層 1 1 中に溶解した金属イオンと結合し、これにより金属酸化物が生成される。

10

【0026】

一方、金属空気電池 1 において充電が行われる際には、負極集電端子 3 2 と補助電極集電端子 4 3 との間、すなわち、負極層 3 と補助電極層 4 との間に電圧が付与され、補助電極層 4 において金属酸化物が分解されるとともに酸素イオンから補助電極集電端子 4 3 へと電子が供給されて酸素が発生する。負極層 3 では、負極集電端子 3 2 に供給される電子により金属イオンが還元されて負極導電層 3 1 の表面（外側面 3 0）に金属が析出する。充電時における補助電極層 4 と負極層 3 との間の電流密度は、例えば $70 [mA/cm^2]$ である。実際には、第 2 電解質層 1 2 の多孔質部材 1 2 1 と負極層 3 との間には微小な間隙が存在しており、後述する理由により、当該間隙において負極導電層 3 1 の外側面 3 0 のおよそ全体に亘ってほぼ均一に金属が析出する。なお、補助電極層 4 にて発生する酸素は、多孔質の補助導電層 4 2 および撥液層 4 1 を介して外部に排出される。

20

【0027】

ところで、通常の金属空気電池の正極層は、導電性を得るための炭素が主体とされ、当該炭素に酸素の還元反応を促進する正極触媒が添加されている。しかしながら、このような金属空気電池では、放電の際に生成される金属イオンが金属炭酸塩として正極層上に析出してしまい、金属空気電池が劣化してしまう。

【0028】

これに対し、本実施の形態に係る金属空気電池 1 では、ペロブスカイト型酸化物にて形成された正極導電層 2 2 上に正極触媒層 2 3 を形成することにより、炭素を含有しない正極層 2 を実現することができる。これにより、放電の際に正極層 2 上に金属炭酸塩が生成されることを防止することができる。また、正極導電層 2 2 が、導電性が高いランタン系のペロブスカイト型酸化物を含んでいるため、金属空気電池 1 の放電電圧を高くすることができる。さらに、正極導電層 2 2 に含まれるペロブスカイト型酸化物が化学式 $A_{1-x}B O_3$ （ $0.9 < 1-x < 1.0$ ）にて表されるものであることにより、正極導電層 2 2 が水分により劣化してしまうことを防止し、金属空気電池 1 の耐久性を向上することができる。

30

【0029】

金属空気電池 1 では、正極層 2 の正極導電層 2 2 が、正極支持部 6 1 により支持（担持）される薄い導電膜であるため、比較的高価なペロブスカイト型酸化物の使用量を低減することができる。その結果、金属空気電池 1 の製造コストを低減することができる。また、空気導入管 5 により、二酸化炭素が除去された空気が正極層 2 に供給されることにより、空気中の二酸化炭素と金属イオンとが反応して正極層 2 に金属炭酸塩が付着することが防止される。

40

【0030】

次に、金属空気電池における負極層と補助電極層との関係について述べる。図 3・A および図 3・B は比較例の金属空気電池における負極層および補助電極層を示す図であり、図 1 中の中心軸 J 1 の左側における負極層 3 および補助電極層 4 に対応する図である。図 3・A および図 3・B では、負極層 9 1 a, 9 1 b および補助電極層 9 2 a, 9 2 b のみを図示するとともに、充電時における電界の向きを符号 9 0 を付す矢印にて示す。

【0031】

50

図３．Ａに示すように、補助電極層９２ａの上下方向の長さを負極層９１ａよりも長くする場合、負極層９１ａの上端部および下端部では、補助電極層９２ａとの間における電流密度が高くなり、電流集中が発生する。この場合、負極層９１ａの上端部および下端部において電解液中の金属が偏って析出し、補助電極層９２ａと負極層９１ａとが短絡する虞がある。また、図３．Ｂに示すように、補助電極層９２ｂの上下方向の長さを負極層９１ｂと等しくする場合においても、負極層９１ｂの上端部および下端部では電流集中が発生し、金属が偏って析出してしまう。

【００３２】

これに対し、金属空気電池１では、図４に示すように、補助電極層４（の補助導電層４２）の上下方向の長さが負極層３（の負極導電層３１）よりも短く、図１の円筒状の金属空気電池１では、内側に配置される負極層３の外側面３０の面積が、外側に配置される補助電極層４の内側面４０の面積よりも大きい。補助電極層４の内側面４０および負極層３の外側面３０をそれぞれ補助対向面４０および負極対向面３０として言い換えると、負極対向面３０が、補助対向面４０のエッジ部（図４では、補助対向面４０の上端部４０１および下端部４０２）に対向する部位から外側に広がる部位３０１，３０２を有する。これにより、充電時に負極層３の上端部および下端部において、補助電極層４との間における電流密度が高くなることを防止される。その結果、負極層３の負極対向面３０上に金属をほぼ均一に析出させることができ（金属が局所的に析出することが防止され）、負極層３と補助電極層４とが短絡することを防止することができる。

【００３３】

また、負極層３が多孔質部材であることにより、活性な孔部にて金属が析出しやすくなり、負極層３上に金属が樹枝状に析出すること（いわゆる、デンドライトの発生）を抑制することができる。さらに、ステンレス鋼にて形成される補助電極層４では、炭素にて形成される電極を用いて充電する際における二酸化炭素の発生を抑制することができる。

【００３４】

金属空気電池１では、第１電解質層１１に含まれる電解液に対する撥液性を有する撥液層２１が、正極導電層２２および正極触媒層２３に対して第１電解質層１１とは反対側に設けられることにより、仮に、電解液が正極触媒層２３および正極導電層２２を浸透（通過）したとしても、電解液が正極支持部６１の内側に（すなわち、空気導入管５の近傍に）漏出することを防止することができる。さらに、撥液層２１が多孔質部材であることにより、正極導電層２２および正極触媒層２３への空気の供給を可能としつつ、電解液の漏出（漏液）を防止することができる。

【００３５】

補助電極層４では、電解液に対する撥液性を有するとともに多孔質部材である撥液層４１が、補助導電層４２の第２電解質層１２とは反対側の面に設けられることにより、補助導電層４２への空気の供給を可能としつつ、電解液が補助電極層４の外側に漏出することを防止することができる。

【００３６】

金属空気電池１の設計によっては、第１および第２電解質層１１，１２の水系電解液に無機微粒子（フィラー）が添加されてもよい。無機微粒子としては、アルミナや二酸化ケイ素（ SiO_2 ）、二酸化チタン（ TiO_2 ）、ゼオライト、ペロブスカイト型酸化物等の無機酸化物が好ましく、特に、 Si 比が高い（例えば、 Si/Al が２以上の）ゼオライト粒子がより好ましい。第１電解質層１１の電解液が無機微粒子を含むことにより、金属空気電池１の内部抵抗が低減して電池容量が増大するとともに、金属空気電池１からの漏液が防止される。

【００３７】

以上、本発明の実施の形態について説明してきたが、本発明は上記実施の形態に限定されるものではなく、様々な変更が可能である。

【００３８】

第１および第２電解質層１１，１２において固体電解質が用いられてもよい。また、撥

10

20

30

40

50

液層は必要に応じて設けられるのみでよく、例えば、固体電解質が用いられる場合には省略可能である。負極層３の負極導電層３１は、放電の際に酸化されて金属イオンを生成（放出）する金属を含む様々な材料により形成されてよい。

【００３９】

正極層２では、正極支持部６１および撥液層２１が導電性材料により形成されている場合、正極集電体２４が省略されて正極支持部６１の内側面に正極集電端子２５が設けられてよい。また、正極導電層２２がある程度の厚さを有している場合、正極導電層２２を支持する正極支持部６１は省略されてもよい。この場合、正極集電端子２５は正極導電層２２の内側面に設けられる。

【００４０】

金属空気電池では、正極支持部６１の材料と正極導電層２２の材料（すなわち、ペロブスカイト型酸化物）とが混合されたものから導電層が形成され、当該導電層上に正極触媒層２３が形成されて正極層２とされてもよい。また、正極支持部６１、正極導電層２２および正極触媒層２３の各材料が混合されたものから正極層２が形成されてもよい。いずれの場合であっても、正極層２が、導電性を有するペロブスカイト型酸化物、および、酸素還元反応を促進する触媒を含むとともに炭素を含んでいないため、金属空気電池の放電の際に、負極層３に含まれる金属の炭酸塩が正極層２上に生成されることを防止することができる。金属炭酸塩の生成が問題とならない場合には、正極導電層２２は他の導電性材料にて形成されてもよい。

【００４１】

上述の金属空気電池の構造は、例えば、平板状の金属空気電池に適用されてもよい。この場合も、負極対向面および補助対向面が互いに対向し、負極対向面が、補助対向面のエッジ部に対向する部位から外側に広がる部位（すなわち、互いに平行な両面の法線方向において、当該エッジ部と重なる負極対向面上の部位から、当該法線に垂直な方向に沿って当該エッジ部よりも外側へと広がる部位）を有することにより、充電時に負極層上に金属が局所的に析出することが防止される。以上のように、負極層と補助電極層との短絡が防止される金属空気電池は様々な形状にて実現可能である。ただし、正極層、負極層および補助電極層が筒状である場合には、活性かつデンドライトが生じやすいエッジ部を、平板状に比べて低減することができ（すなわち、エッジ部が上下端のみに制限される。）、デンドライトの発生をさらに抑制することが可能となる。

【００４２】

上記実施の形態および各変形例における構成は、相互に矛盾しない限り適宜組み合わせられてよい。

【符号の説明】

【００４３】

- １ 金属空気電池
- ２ 正極層
- ３ 負極層
- ４ 補助電極層
- １１ 第１電解質層
- １２ 第２電解質層
- ２２ 正極導電層
- ２３ 正極触媒層
- ３０ 負極対向面
- ４０ 補助対向面
- ３０１，３０２ （外側に広がる）部位
- ４０１ 上端部
- ４０２ 下端部

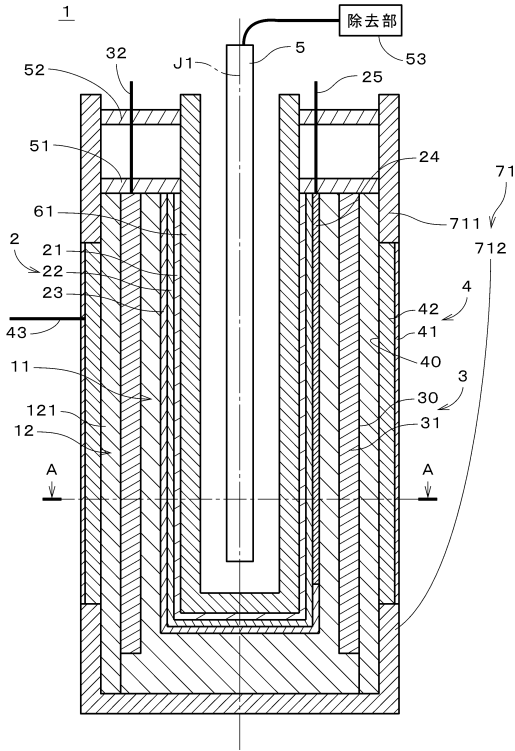
10

20

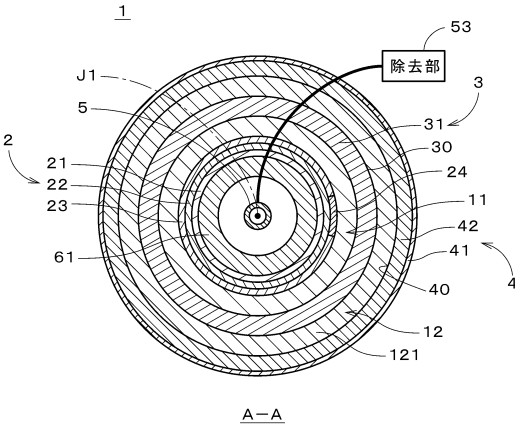
30

40

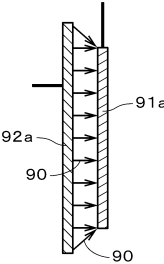
【図 1】



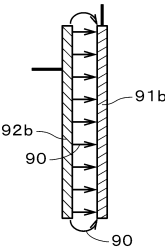
【図 2】



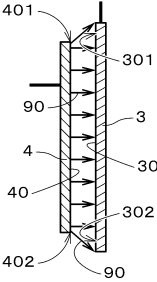
【図 3 . A】



【図 3 . B】



【図 4】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開2010-135144(JP,A)
特開昭49-047851(JP,A)
特開平04-017259(JP,A)
特開昭47-020636(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01M 12/08