

(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
2014 年 3 月 6 日(06.03.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/034290 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 12/06 (2006.01) H01M 4/46 (2006.01)
H01M 4/38 (2006.01) H01M 4/70 (2006.01)
H01M 4/40 (2006.01) H01M 12/08 (2006.01)
H01M 4/42 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/068940
- (22) 国際出願日: 2013 年 7 月 11 日(11.07.2013)
- (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 2012-187850 2012 年 8 月 28 日(28.08.2012) JP
- (71) 出願人: シャープ株式会社(SHARP KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒5458522 大阪府大阪市阿倍野区長池町 2 2 番 2 2 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 吉田 章人(YOSHIDA, Akihito). 加賀 正樹(KAGA, Masaki). 新井 友春(ARAI, Tomoharu). 水畑 宏隆(MIZUHATA, Hirotaka).
- (74) 代理人: 米津 潔, 外(YONETSU, Kiyoshi et al.); 〒5458522 大阪府大阪市阿倍野区長池町 2 2 番 2 2 号 シャープ株式会社内 Osaka (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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (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).

[続葉有]

(54) Title: METAL-AIR CELL

(54) 発明の名称: 金属空気電池

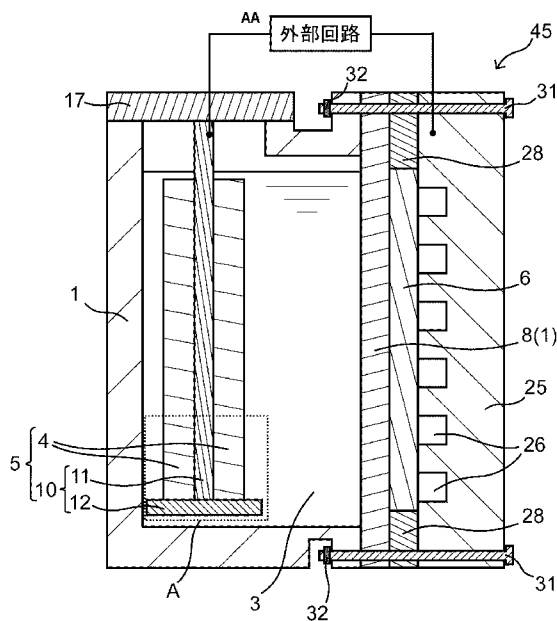


FIG. 1:
AA External circuit

(57) Abstract: The present invention provides a metal-air cell that is capable of allowing a small piece of peeled-off electrode active substance to be involved in a discharge reaction, and that has high power-generating efficiency. This metal-air cell comprises an electrolyte reservoir for storing an electrolyte, a metal electrode that is provided inside the electrolyte reservoir and serves as an anode, and an air electrode that serves as a cathode. The metal-air cell is characterized by the following: the metal electrode has a current collector and an electrode active substance part that is formed from an electrode active substance and is disposed on the current collector; the current collector has a support part that supports the electrode active substance and a stop part that is disposed between the bottom of the electrolyte reservoir and the electrode active substance part; and the stop part has a projecting part that projects from the side surface of the electrode active substance part to the inside of the electrolyte reservoir on the lateral wall side thereof.

(57) 要約: 本発明は、剥落した電極活物質の小片を放電反応に関与させることができ、高い発電効率を有する金属空気電池を提供する。本発明の金属空気電池は、電解液を溜める電解液槽と、前記電解液槽中に設けられかつアノードとなる金属電極と、カソードとなる空気極とを備え、前記金属電極は、集電体と、前記集電体上に設けられかつ電極活物質からなる電極活物質部とを有し、前記集電体は、前記電極活物質部を支持する支持部と、前記電解液槽の底と前記電極活物質部との間に配置された受止部とを有し、前記受止部は、前記電極活物質部の側面より前記電解液槽の側壁側の電解液槽中に張り出した張出部を有することを特徴とする。



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称： 金属空気電池

技術分野

[0001] 本発明は、金属空気電池に関する。

背景技術

[0002] 金属からなる電極活物質を有する金属電極をアノードとし、空気極をカソードとする金属空気電池は、高いエネルギー密度を有するため、次世代の電池として注目されている。

金属空気電池を二次電池として用いると充電時に電池内部において金属電極から空気極に向けて樹枝状のデンドライトが生成し短絡の原因となる場合がある。このため、金属空気電池を一次電池として用い、副生成物である金属酸化物などを還元処理することにより、金属からなる電極活物質を製造し金属空気電池に供給するシステムが提案されている（例えば、特許文献１参照）。

[0003] 一次電池として用いられる金属空気電池として亜鉛空気電池が挙げられる。図７は亜鉛空気電池の放電反応を説明するための模式的な断面図である。亜鉛空気電池は、図７に示すようにアルカリ性電解液１０３中に電極活物質である金属亜鉛を含む亜鉛電極１０１を設け、空気極１０５を電解液１０３と接するアニオン交換膜１０６上に設けた構造を有しており、放電反応が進行することにより亜鉛電極１０１と空気極１０５とから電力を出力する。なお、空気極１０５は、一般的にカーボン担体に空気極触媒を担持したものが用いられる。

[0004] 亜鉛空気電池の放電反応において、亜鉛電極１０１の金属亜鉛がアルカリ性電解液１０３中の水酸化物イオンと反応し、テトラヒドロキソ亜鉛（II）酸イオンとなり亜鉛電極１０１中に電子を放出する。その後、このテトラヒドロキソ亜鉛（II）酸イオンは脱水して水酸化亜鉛あるいは酸化亜鉛として電解液中に析出する。また、空気極１０５において、電子と水と酸素が反応

することにより水酸化物イオンが生成され、この水酸化物イオンは、アニオン交換膜 106 を導電し、アルカリ性電解液 103 に移動する。このような放電反応が進行すると、亜鉛電極 101 の金属亜鉛が消費されるため、亜鉛空気電池に電極活物質である金属亜鉛を供給する。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開平 7 - 4 5 2 7 0 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 従来の金属空気電池において、放電反応が進行すると、金属電極から電極活物質である金属の薄片が剥落する場合がある。この剥落した薄片から金属電極へは電荷が移動できないため、薄片は放電反応に関与することができず、金属空気電池の発電効率が低下する。

本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであり、剥落した電極活物質の薄片を放電反応に関与させることができ、高い発電効率を有する金属空気電池を提供する。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明は、電解液を溜める電解液槽と、前記電解液槽中に設けられかつアノードとなる金属電極と、カソードとなる空気極とを備え、前記金属電極は、集電体と、前記集電体上に設けられかつ電極活物質からなる電極活物質部とを有し、前記集電体は、前記電極活物質部を支持する支持部と、前記電解液槽の底と前記電極活物質部との間に配置された受止部とを有し、前記受止部は、前記電極活物質部の側面より前記電解液槽の側壁側の電解液槽中に張り出した張出部を有することを特徴とする金属空気電池を提供する。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、電解液を溜める電解液槽と、前記電解液槽中に設けられかつアノードとなる金属電極と、カソードとなる空気極を備えるため、金属

電極と空気極とから電力を出力することができる。

本発明によれば、金属電極は、集電体と、前記集電体上に設けられかつ電極活物質からなる電極活物質部とを有するため、電極反応により生じる電荷を集電体により集電することができる。

本発明によれば、集電体が電極活物質部を支持する支持部を有するため、電極反応の進行により電極活物質が消費された際に電極活物質部が崩壊することを抑制することができる。

本発明によれば、前記集電体が前記電解液槽の底と前記電極活物質部との間に配置された受止部を有し、前記受止部は、前記電極活物質部の側面より前記電解液槽の側壁側の電解液槽中に張り出した張出部を有するため、電極反応の進行により電極活物質が消費され電極活物質部から電極活物質の小片が剥落すると、電極活物質の小片は受止部の張出部の上に落ち、電極活物質の小片と受止部とを電氣的に接続させることができる。このため、剥落した電極活物質の小片において電極反応を進行させ、この電極反応で生じた電荷を受止部により集電することができる。このため、剥落した電極活物質の小片も放電反応に利用することができ、金属空気電池の発電効率を高くすることができる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]本発明の一実施形態の金属空気電池の構成を示す概略断面図である。

[図2]図1の点線で囲んだ範囲Aにおける金属空気電池の概略断面図である。

[図3](a)～(c)は、それぞれ本発明の一実施形態の金属空気電池に含まれる金属電極の概略断面図である。

[図4](a)及び(b)は、それぞれ本発明の一実施形態の金属空気電池に含まれる金属電極の概略断面図である。

[図5](a)～(d)は、それぞれ本発明の一実施形態の金属空気電池に含まれる金属電極の概略断面図である。

[図6]本発明の一実施形態の金属空気電池の構成を示す概略断面図である。

[図7]亜鉛空気電池の放電反応を説明するための模式的な断面図である。

発明を実施するための形態

[0010] 本発明の金属空気電池は、電解液を溜める電解液槽と、前記電解液槽中に設けられかつアノードとなる金属電極と、カソードとなる空気極とを備え、前記金属電極は、集電体と、前記集電体上に設けられかつ電極活物質からなる電極活物質部とを有し、前記集電体は、前記電極活物質部を支持する支持部と、前記電解液槽の底と前記電極活物質部との間に配置された受止部とを有し、前記受止部は、前記電極活物質部の側面より前記電解液槽の側壁側の電解液槽中に張り出した張出部を有することを特徴とする。

[0011] 本発明の金属空気電池において、前記受止部は、前記電極活物質部から剥落する前記電極活物質の小片を前記張出部において受け止めるように設けられたことが好ましい。

このような構成によれば、剥落した電極活物質の小片も放電反応に利用することができ、金属空気電池の発電効率を高くすることができる。

本発明の金属空気電池において、前記支持部は、板状であり、その端部が前記受止部と接合することが好ましい。

このような構成によれば、板状の支持部の主要面において電極活物質部を支持することができ、受止部をこの電極活物質部と電解液槽の底との間に配置することができる。また、金属電極を電解液槽内に挿入する際に電極活物質部が損傷することを抑制することができる。

[0012] 本発明の金属空気電池において、前記支持部は、板状であり、その端部が前記受止部に着脱可能に取り付けられたことが好ましい。

このような構成によれば、金属電極を、受止部を取り外した状態で運搬・貯蔵することができ、電極活物質を効率よく運搬・貯蔵することができる。また、支持部上に電極活物質を電解析出させた後、支持部に受止部を取り付けることにより、本発明の金属空気電池に含まれる金属電極を容易に作製することができる。

本発明の金属空気電池において、前記受止部は、前記電解液槽に固定されたことが好ましい。

このような構成によれば、支持部と受止部とを取り付ける工程を、金属電極を電解液槽内へ挿入する工程と同時に行うことができ、工程数を少なくすることができコストを低減することができる。

[0013] 本発明の金属空気電池において、前記受止部は、前記電極活物質部から剥落する前記電極活物質の小片を收容できるように設けられたことが好ましい。

このような構成によれば、張出部の上に落ちた電極活物質の小片を受止部に收容することができ、多くの電極活物質の小片と受止部とを電氣的に接続することができる。このため、剥落した電極活物質の小片の多くを放電反応に利用することができ、金属空気電池の発電効率を高くすることができる。

本発明の金属空気電池において、前記支持部は、板状であり、前記電極活物質部は、前記支持部の第1主要面上および第2主要面上に設けられたことが好ましい。

このような構成によれば、支持部により支持する電極活物質の量を多くすることができ、金属電極に含まれる電極活物質の量を多くすることができる。また、電極反応が進行する電極活物質部の表面と支持部との距離を短くすることができ、電極反応により生じた電荷を効率よく集電することができる。

[0014] 本発明の金属空気電池において、前記支持部と前記受止部は、1つの板状部材からなることが好ましい。

このような構成によれば、金属電極に受止部を容易に作成することができる。

本発明の金属空気電池において、前記支持部および前記受止部は、それぞれ金属板からなることが好ましい。

このような構成によれば、支持部および受止部を有する集電体を容易に作製することができる。

[0015] 本発明の金属空気電池において、前記支持部は、金属板からなり、前記受止部は、網状の金属線からなることが好ましい。

このような構成によれば、小さな粒子を受止部の隙間から電解液槽の底に落とし、大きな電極活物質の小片を受止部と電氣的に接続することができる。このことにより、電極活物質部から剥落した電極活物質を効率よく受止部上で電極反応に利用することができる。

本発明の金属空気電池において、前記電極活物質は、金属亜鉛、金属カルシウム、金属マグネシウム、金属アルミニウム、金属鉄、金属リチウムまたは金属ナトリウムであることが好ましい。

このような構成によれば、電極活物質部を構成する金属を、金属空気電池の電極活物質とすることができる。

[0016] 本発明の金属空気電池において、前記金属電極は、前記電解液槽内に挿入することができ、かつ、前記電解液槽内から抜き出すことができるように設けられたことが好ましい。

このような構成によれば、電極活物質が消費された使用済みの金属電極を電解液槽から抜き出し使用前の金属電極を電解液槽に挿入することにより、金属空気電池に電極活物質を供給することができる。

本発明の金属空気電池において、前記金属電極と前記空気極との間に設けられたイオン交換膜をさらに備え、前記イオン交換膜は、一方の主要面が前記電解液槽に溜める電解液に接触し、他方の主要面が前記空気極と接触することが好ましい。

このような構成によれば、空気極と電解液との間を移動するイオン種を限定することができ、空気極において金属や炭酸化合物が析出することを抑制することができる。

[0017] 以下、本発明の一実施形態を図面を用いて説明する。図面や以下の記述中で示す構成は、例示であって、本発明の範囲は、図面や以下の記述中で示すものに限定されない。

[0018] 金属空気電池の構成

図1、6は本実施形態の金属空気電池の構成を示す概略断面図であり、図2は、図1の点線で囲んだ範囲Aにおける金属空気電池の概略断面図である

。なお、図2では、放電反応を進行させた際、電極活物質部4から剥落する電極活物質の小片15を模式的に示している。図3(a)～(c)、図4(a)、(b)、図5(a)～(d)は、それぞれ本実施形態の金属空気電池に含まれる金属電極の概略断面図である。

[0019] 本実施形態の金属空気電池45は、電解液3を溜める電解液槽1と、電解液槽1中に設けられかつアノードとなる金属電極5と、カソードとなる空気極6とを備え、金属電極5は、集電体10と、集電体10上に設けられかつ電極活物質からなる電極活物質部4とを有し、集電体10は、電極活物質部4を支持する支持部11と、電解液槽1の底と電極活物質部4との間に配置された受止部12とを有し、受止部12は、電極活物質部4の側面より電解液槽1の側壁側の電解液槽1中に張り出した張出部13を有することを特徴とする。

以下、本実施形態の金属空気電池45について説明する。

[0020] 1. 金属空気電池

本実施形態の金属空気電池45は、金属電極5を負極（アノード）とし、空気極6を正極（カソード）とする電池である。例えば、亜鉛空気電池、リチウム空気電池、ナトリウム空気電池、カルシウム空気電池、マグネシウム空気電池、アルミニウム空気電池、鉄空気電池などである。また、本実施形態の金属空気電池45は、一次電池であってもよく、二次電池であってもよいが、一次電池がより好ましい。本実施形態の金属空気電池45を一次電池とすることにより、二次電池として利用する際に課題となる金属電極5から空気極6に向けて樹枝状のデンドライトが生成することを回避でき、金属電極5と空気極6とが短絡することを抑制することができる。

[0021] 2. 電解液槽、電解液

電解液槽1は、電解液3を溜める電解槽であり、電解液に対して耐食性を有する材料からなる。また、電解液槽1は、その中に金属電極5を設置することができる構造を有する。また、電解液槽1は、溜めた電解液3に含まれるイオンが空気極6に移動できる構造を有する。このことにより電解液槽1

に溜める電解液 3 を介して金属電極 5 と空気極 6 との間をイオンが伝導することができる。また、電解液槽 1 の内壁の一部がイオン交換膜 8 により構成されていてもよい。このことにより、電解液 3 に含まれるイオンがイオン交換膜 8 を介して空気極 6 に移動することが可能になる。

[0022] 電解液 3 は、溶媒に電解質が溶解しイオン導電性を有する液体である。電解液 3 の種類は、電極活物質部 4 を構成する金属の種類によって異なるが、水溶媒を用いた電解液（電解質水溶液）であってもよく、有機溶媒を用いた電解液（有機電解液）であってもよい。

例えば、亜鉛空気電池、アルミニウム空気電池、鉄空気電池、マグネシウム空気電池の場合、電解液には、水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液などのアルカリ性水溶液、あるいは塩化ナトリウム水溶液等中性付近の電解液を用いることができる。また、リチウム金属電池、ナトリウム空気電池、カルシウム空気電池の場合、有機電解液を用いることができる。

また、電解液槽 1 が固体電解質からなる隔壁を有し、隔壁で仕切られた一方側に電解質水溶液が溜められ、他方側に有機電解液が溜められてもよい。

[0023] 3. 金属電極

金属電極 5 は、電解液槽 1 中に設けられ、金属空気電池 4 5 のアノードとなる。また、金属電極 5 は、集電体 10 と電極活物質部 4 とを有し、電極活物質部 4 は、集電体 10 上に設けられ、かつ、電極活物質である金属からなる。

このような構成により、電解液槽 1 に溜める電解液 3 を電極活物質部 4 の表面に接触させることができ、電極活物質部 4 の表面において電極反応を進行させることができる。この電極反応により、電極活物質部 4 を構成する電極活物質である金属が消費され、電極活物質部 4 は徐々に縮小していく。また、この電極反応により生じる電荷は、集電体 10 により集電され、外部回路へと伝導する。

[0024] 図 1 又は図 6 に示したような金属空気電池 4 5 により発電すると、金属電極 5 および空気極 6 においてそれぞれ電極反応が進行する。金属電極 5 にお

ける電極反応により電極活物質部 4 を構成する金属の多くが消費されると、金属電極 5 は使用済みとなる。使用済みの金属電極 5 は、蓋部材 17 と共に金属空気電池本体から取り外され、電解液槽 1 内から抜き出される。なお、図 6 に示した金属空気電池 45 では、このとき支持部 11 が受止部 12 から取り外される。その後、蓋部材 17 から使用済みの金属電極 5 が取り外され、図 3～5 に示したような使用前の金属電極 5 が蓋部材 17 を接続される。この金属電極 5 を電解液槽 1 内に挿入し、金属電極 5、蓋部材 17 を金属空気電池本体に組み込む。なお、図 6 に示した金属空気電池 45 では、このとき支持部 11 が受止部 12 に取り付けられる。このように、使用後の金属電極 5 と使用前の金属電極 5 とを取り替えることにより、金属空気電池 45 に電極活物質である金属を供給できる。

[0025] 電極活物質部 4 の表面において電極反応が進行すると、電極活物質部 4 から電極活物質である金属の小片 15 が剥落する場合がある。小片 15 が剥落する原因の一つとして、電極反応の進行速度が電極活物質部 4 の表面の反応面内で不均一となることが考えられる。電極反応の進行速度が不均一になると、電極反応の進行速度が速い部分では金属の消費速度が速く、電極反応の進行速度が遅い部分では金属の消費速度が遅くなる。そして、金属の消費速度が速い部分の金属の消費により、金属の消費速度が遅い部分の金属が電極活物質部 4 から切り離され、金属の小片 15 が電極活物質部 4 から剥落すると考えられる。

[0026] 電極反応の進行速度が不均一になる原因としては、次のような原因が考えられる。まず、集電体 10 の表面から電極活物質部 4 の表面までの距離が反応面内で不均一であり、電極反応により発生する電荷が集電されやすい部分と集電されにくい部分とで電極反応の進行速度が不均一になることが考えられる。また、電極活物質部 4 の表面に温度分布があり、高温部分と低温部分とで電極反応の進行速度が不均一になることが考えられる。また、電極活物質部 4 の表面と接触する電解液に電解質濃度の濃淡があり、電極反応の進行速度が不均一になることが考えられる。さらに、電極活物質部 4 を構成する

金属の組織に組成が異なる部分や粒界や微小な凹凸が存在することにより電極反応の進行速度が不均一になることが考えられる。

[0027] 電極活物質部 4 は、金属空気電池 4 5 の電極活物質となる金属からなる。例えば、亜鉛空気電池の場合電極活物質部 4 は金属亜鉛からなり、アルミニウム空気電池の場合電極活物質部 4 は金属アルミニウムからなり、鉄空気電池の場合電極活物質部 4 は金属鉄からなり、マグネシウム空気電池の場合電極活物質部 4 は金属マグネシウムからなる。

また、リチウム金属電池、ナトリウム空気電池、カルシウム空気電池の場合、金属電極 5 はそれぞれ、金属リチウム、金属ナトリウム、金属カルシウムからなる。

なお、電極活物質部 4 を構成する金属として上記の例では一種の金属元素からなる金属を挙げたが、電極活物質部 4 は合金からなってもよい。

[0028] 電極活物質部 4 を構成する金属は、例えば、鉱石などの精錬や、金属酸化物の乾式法や湿式法などによる還元などにより製造される。なお、電極活物質となる金属を電解析出により製造する場合、集電体 10 上に金属を電解析出させてもよい。この場合、表面上に金属を析出させた支持部 11 に受止部 12 を取り付けることにより金属電極 5 を作製することができる。

また、電極活物質部 4 は、集電体 10 上に電解析出させた金属層であってもよく、金属スラリーを乾燥させることにより成型した金属塊であってもよく、粉末状の金属を押し固めることにより成型した金属塊であってもよい。

例えば、金属イオンを電解質として含む電解液中に集電体 10 の支持部 11 をカソードとして浸漬し、アノードとカソードとの間に電圧を印加することにより、支持部 11 上に金属を電解析出させることができる。

[0029] 集電体 10 は、電極活物質部 4 で発生した電荷を集電する部分である。また、集電体 10 は、電極活物質部 4 を支持する支持部 11 と、電解液槽 1 の底と電極活物質部 4 との間に配置された受止部 12 とを有する。また、支持部 11 と受止部 12 は電氣的に接続する。また、集電体 10 は、導電性を有し、電解液に対する耐食性を有する材料からなる。

支持部 11 は、電極活物質部 4 を支持し導電性を有する部分であり、支持部 11 の表面上に電極活物質部 4 が設けられる。支持部 11 は、板状であってもよい。また、支持部 11 は、例えば、ステンレスやニッケルなどの金属板からなってもよく、ステンレスやニッケルなどからなる網状の金属線からなってもよい。支持部 11 を設けることにより、電極反応が進行し電極活物質である金属が消費された際に、電極活物質部 4 が崩壊することを抑制することができる。

[0030] 支持部 11 が板状である場合、電極活物質部 4 を支持部 11 の第 1 主要面上および第 2 主要面上に設けることができる。このことにより、金属電極 5 に含まれる電極活物質の量を多くすることができ、金属電極 5 を金属空気電池 45 に組み込むことにより金属空気電池 45 に供給する電極活物質の量を多くすることができる。

また、電極活物質部 4 を、その表面が実質的に支持部 11 の表面と平行となるように設けることができる。このことにより、電極反応により発生する電荷が集電されやすい部分と集電されにくい部分が電極活物質部 4 の表面に生じることを抑制することができる。

[0031] 集電体 10 に含まれる受止部 12 は、電解液槽 1 の底と電極活物質部 4 との間に配置された部分であり、電極活物質部 4 の側面より電解液槽 1 の側壁側の電解液槽中に張り出した張出部 13 を有する。また、受止部 12 は、導電性を有する。集電体 10 が受止部 12 を有することにより、電極反応の進行により電極活物質部 4 から金属の小片 15 が剥落した場合、金属の小片 15 は、張出部 13 上に落ちることになる。このことにより、受止部 12 により金属の小片 15 から集電することが可能となり、金属の小片 15 の表面において電極反応を進行させることが可能になる。このことにより、金属の小片 15 を金属空気電池の放電反応に利用することが可能となり、金属空気電池 45 の発電効率を高くすることができる。

また、集電体 10 に含まれる受止部 12 は、電極活物質部 4 から剥落する電極活物質の小片 15 を受止めることができるように設けることができる。

[0032] 例えば、金属空気電池 4 5 が図 1、2 に示したような構成を有する場合、電極活物質部 4 の電解液 3 と接触する表面である側面において電極反応が進行する。電極活物質部 4 の側面において電極反応が進行すると、電極活物質である金属が消費されていき、電極活物質部 4 は徐々に薄くなっていく。また、この金属の消費に伴い、金属の小片 1 5 が電極活物質部 4 の側面から剥落する。この剥落した金属の小片 1 5 は、受止部 1 2 の張出部 1 3 上に落下し、小片 1 5 と受止部 1 2 とが電氣的に接続する。このため、小片 1 5 の表面において電極反応を進行させることができ、この電極反応で発生した電荷を受止部 1 2 により集電することができる。

[0033] 受止部 1 2 は、電極活物質部 4 から剥落する電極活物質の小片 1 5 を受止めることができれば、板状であってもよく、網状であってもよい。例えば、ステンレスやニッケルなどの金属板からなってもよく、ステンレスやニッケルなどからなる網状の金属線からなってもよい。

なお、支持部 1 1 および受止部 1 2 が共に金属板からなる場合、図 4 (b) に示した金属電極 5 のように金属板を屈曲させて支持部 1 1 および受止部 1 2 を形成してもよい。

[0034] また、集電体 5 は、支持部 1 1 の端部に受止部 1 2 を接続した構造を有することができる。このことにより、受止部 1 2 を電解液槽 1 の底と電極活物質部 4 との間に容易に配置することができる。

また、電極活物質部 4 は、図 1、2、図 4 (a) に示したように、支持部 1 1 および受止部 1 2 の両方に支持されるように設けられてもよく、支持部 1 1 にのみに支持されるように設けられてもよい。電極活物質部 4 を支持部 1 1 および受止部 1 2 の両方に支持されるように設けると、電極活物質部 4 が支持部 1 1 から剥離することを抑制することができる。また、電極活物質部 4 を支持部 1 1 のみに支持されるように設けると、受止部 1 2 が受止めることができる金属の小片 1 5 の量を多くすることができ、金属空気電池 4 5 の発電効率を高くすることができる。

[0035] 例えば、図 1、図 3 (a)、図 4 (a) のように支持部 1 1 の端部は、受

止部 1 2 に接合されていてもよく、図 3 (b)、(c) のように支持部 1 1 の端部が受止部 1 2 に着脱可能に設けられていてもよい。なお、図 3 (b) は、嵌合部材 1 6 により支持部 1 1 を受止部 1 2 に接続したときの金属電極 5 の断面図であり、図 3 (c) は、受止部 1 2 から支持部 1 1 を取り外したときの金属電極 5 の断面図である。また、ここでは、受止部 1 2 に支持部 1 1 を着脱可能に設けた例を示したが、支持部 1 1 に受止部 1 2 を着脱可能に設けてもよい。

また、例えば、図 6 に示したように、受止部 1 2 は電解液槽 1 中に固定され、支持部 1 1 を電解液槽 1 内に挿入した際に、支持部 1 1 の端部が受止部 1 2 に接続するように設けてもよい。

また、支持部 1 1 に受止部 1 2 を取り付けした金属電極 5 を電解液槽 1 内に挿入する場合、受止部 1 2 により、電極活物質部 4 が電解液槽 1 に当たり破損することを抑制することができる。

[0036] 受止部 1 2 は、電極活物質部 4 から剥落する電極活物質の小片 1 5 を収容できるように設けられてもよい。受止部 1 2 は、例えば、図 5 (a) のように張出部 1 3 が他の部分に対し傾斜した構成を有してもよく、図 5 (b) のように張出部 1 3 が側壁を有してもよく、図 5 (c) のように V 字状に傾斜する構造を有してもよく、図 5 (d) のように円弧状の構造を有してもよい。受止部 1 2 がこのような構造を有すると、張出部 1 3 上に落下した電極活物質の小片 1 5 は、受止部 1 2 内に収容され、多くの小片 1 5 が受止部 1 2 と電氣的に接続することができる。このことにより、金属空気電池 4 5 の発電効率をより高くすることができる。

[0037] 金属電極 5 は、複数の受止部 1 2 を有することもできる。このことにより、受止部 1 2 が受止めることができる金属の小片 1 5 の量を多くすることができ、金属空気電池 4 5 の発電効率を高くすることができる。例えば、図 4 (a) に示した金属電極 5 のように、金属電極 5 を、受止部 1 2 と電極活物質部 4 とが交互に重なるような構造とすることができる。

[0038] 4. 空気極、イオン交換膜

空気極 6 は、大気中の酸素ガスと水と電子から水酸化物イオン (OH^-) を生成する電極である。空気極 6 は、例えば、導電性の多孔性担体と多孔性担体に担持された空気極触媒からなる。このことにより、空気極触媒上において、酸素ガスと水と電子を共存させることが可能になり、電極反応を進行させることが可能になる。電極反応に使われる水は、大気中から供給されてもよく、電解液から供給されてもよい。

多孔性担体には、例えば、アセチレンブラック、ファーネスブラック、チャンネルブラック、ケッチェンブラック等のカーボンブラック、黒鉛、活性炭等の導電性カーボン粒子が挙げられる。また、気相法炭素繊維 (VGCF)、カーボンナノチューブ、カーボンナノワイヤー等の炭素繊維を用いることもできる。

空気極触媒には、たとえば、白金、鉄、コバルト、ニッケル、パラジウム、銀、ルテニウム、イリジウム、モリブデン、マンガン、これらの金属化合物、およびこれらの金属の 2 種以上を含む合金からなる微粒子が挙げられる。この合金は、白金、鉄、コバルト、ニッケルのうち少なくとも 2 種以上を含有する合金が好ましく、たとえば、白金-鉄合金、白金-コバルト合金、鉄-コバルト合金、コバルト-ニッケル合金、鉄-ニッケル合金等、鉄-コバルト-ニッケル合金が挙げられる。

また、空気極 6 に含まれる多孔性担体は、その表面に陽イオン基が固定イオンとして存在するように表面処理がなされていてもよい。このことにより、多孔性担体の表面を水酸化物イオンが伝導できるため、空気極触媒上で生成した水酸化物イオンが移動しやすくなる。

また、空気極 6 は、多孔性担体に担持されたアニオン交換樹脂を有してもよい。このことにより、アニオン交換樹脂を水酸化物イオンが伝導できるため、空気極触媒上で生成した水酸化物イオンが移動しやすくなる。

[0039] 空気極 6 は、大気に直接接するように設けてもよく、空気流路 26 に接して設けてもよい。このことにより、空気極 6 に酸素ガスを供給することができる。また、空気流路 26 を設ける場合、空気流路 26 に加湿された空気を

流すことにより、空気極 6 に酸素ガスと共に水も供給できる。空気流路 2 6 は、例えば、図 1、6 に示した金属空気電池 4 5 に含まれる集電部材 2 5 に設けることができる。このことにより、空気流路 2 6 を形成することができると共に集電部材 2 5 を介して空気極 6 と外部回路とを接続することができ、金属空気電池 4 5 の電力を外部回路に出力することができる。また、空気極を介して電解液が外部へ浸出しないよう、空気極表面をはっ水処理してもよい。

[0040] 空気極 6 は電解液槽 1 に溜める電解液 3 に接触するように設けてもよい。このことにより、空気極 6 で生成した水酸化物イオンが容易に電解液 3 へ移動することができる。また、空気極 6 における電極反応に必要な水が電解液 3 から空気極 6 に供給されやすくなる。

また、空気極 6 は、電解液槽 1 に溜める電解液 3 と接触するイオン交換膜 8 と接触するように設けてもよい。イオン交換膜 8 は、アニオン交換膜であってもよい。このことにより、空気極 6 で発生した水酸化物イオンがアニオン交換膜を伝導し、電解液へ移動することができる。

イオン交換膜 8 を設けることにより、空気極 6 と電解液 3 との間を伝導するイオン種を限定することができる。イオン交換膜 8 がアニオン交換膜である場合、アニオン交換膜は、固定イオンである陽イオン基を有するため、電解液中の陽イオンは空気極 6 に伝導することはできない。これに対し、空気極 6 で生成した水酸化物イオンは陰イオンであるため、電解液へと伝導することができる。このことにより、金属空気電池 4 5 の電池反応が進行させることができ、かつ、電解液 3 中の陽イオンが空気極 6 に移動するのを防止することができる。このことにより、空気極 6 における金属や炭酸化合物の析出を抑制することができる。

[0041] また、イオン交換膜 8 を設けることにより、電解液に含まれる水が空気極 6 に過剰に供給されることを抑制することができる。

イオン交換膜 8 としては、たとえば、パーフルオロスルホン酸系、パーフルオロカルボン酸系、スチレンビニルベンゼン系、第 4 級アンモニウム系の

固体高分子電解質膜（アニオン交換膜）が挙げられる。

空気極 6 をイオン交換膜 8 に接触するように設ける場合、例えば、図 1、6 のように、空気極 6 をイオン交換膜 8 の上に形成し、これを電解液槽 1 と集電部材 2 5 とで挟むように設けることができる。

符号の説明

[0042] 1 : 電解液槽 3 : 電解液 4 : 電極活物質部 5 : 金属電極
6 : 空気極
8 : イオン交換膜 10 : 集電体 11 : 支持部 12 : 受止部
13 : 張出部 15 : 電極活物質の小片 16 : 嵌合部材 17 : 蓋部材
25 : 集電部材 26 : 空気流路 28 : スペーサー
31 : ボルト 32 : ナット 45 : 金属空気電池
101 : 亜鉛電極 103 : アルカリ性電解液 105 : 空気極
106 : アニオン交換膜 108 : 金属亜鉛の小片

請求の範囲

- [請求項1] 電解液を溜める電解液槽と、前記電解液槽中に設けられかつアノードとなる金属電極と、カソードとなる空気極とを備え、
前記金属電極は、集電体と、前記集電体上に設けられかつ電極活物質からなる電極活物質部とを有し、
前記集電体は、前記電極活物質部を支持する支持部と、前記電解液槽の底と前記電極活物質部との間に配置された受止部とを有し、
前記受止部は、前記電極活物質部の側面より前記電解液槽の側壁側の電解液槽中に張り出した張出部を有することを特徴とする金属空気電池。
- [請求項2] 前記受止部は、前記電極活物質部から剥落する前記電極活物質の薄片を前記張出部において受け止めるように設けられた請求項1に記載の金属空気電池。
- [請求項3] 前記支持部は、板状であり、その端部が前記受止部と接合する請求項1または2に記載の金属空気電池。
- [請求項4] 前記支持部は、板状であり、その端部が前記受止部に着脱可能に取り付けられた請求項1または2に記載の金属空気電池。
- [請求項5] 前記受止部は、前記電解液槽に固定された請求項4に記載の金属空気電池。
- [請求項6] 前記受止部は、前記電極活物質部から剥落する前記電極活物質の薄片を収容できるように設けられた請求項1～5のいずれか1つに記載の金属空気電池。
- [請求項7] 前記支持部は、板状であり、
前記電極活物質部は、前記支持部の第1主要面上および第2主要面上に設けられた請求項1～6のいずれか1つに記載の金属空気電池。
- [請求項8] 前記支持部と前記受止部は、1つの板状部材からなる請求項1または2に記載の金属空気電池。
- [請求項9] 前記支持部および前記受止部は、それぞれ金属板からなる請求項1

～ 7 のいずれか 1 つに記載の金属空気電池。

[請求項10] 前記支持部は、金属板からなり、
前記受止部は、網状の金属線からなる請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 つ
に記載の金属空気電池。

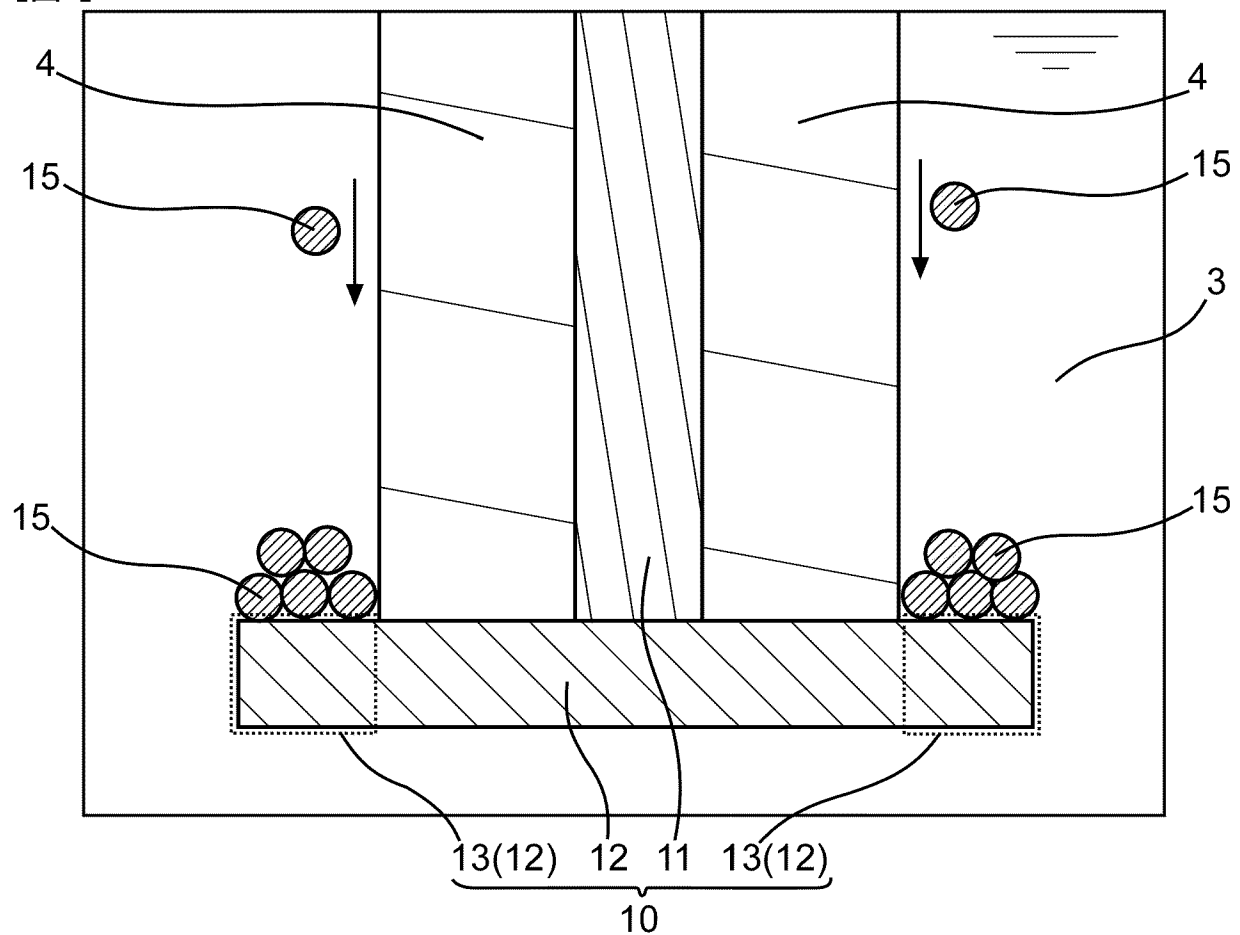
[請求項11] 前記電極活物質は、金属亜鉛、金属カルシウム、金属マグネシウム
、金属アルミニウム、金属鉄、金属リチウムまたは金属ナトリウムで
ある請求項 1 ～ 10 のいずれか 1 つに記載の金属空気電池。

[請求項12] 前記金属電極は、前記電解液槽内に挿入することができ、かつ、前
記電解液槽内から抜き出すことができるように設けられた請求項 1 ～
11 のいずれか 1 つに記載の金属空気電池。

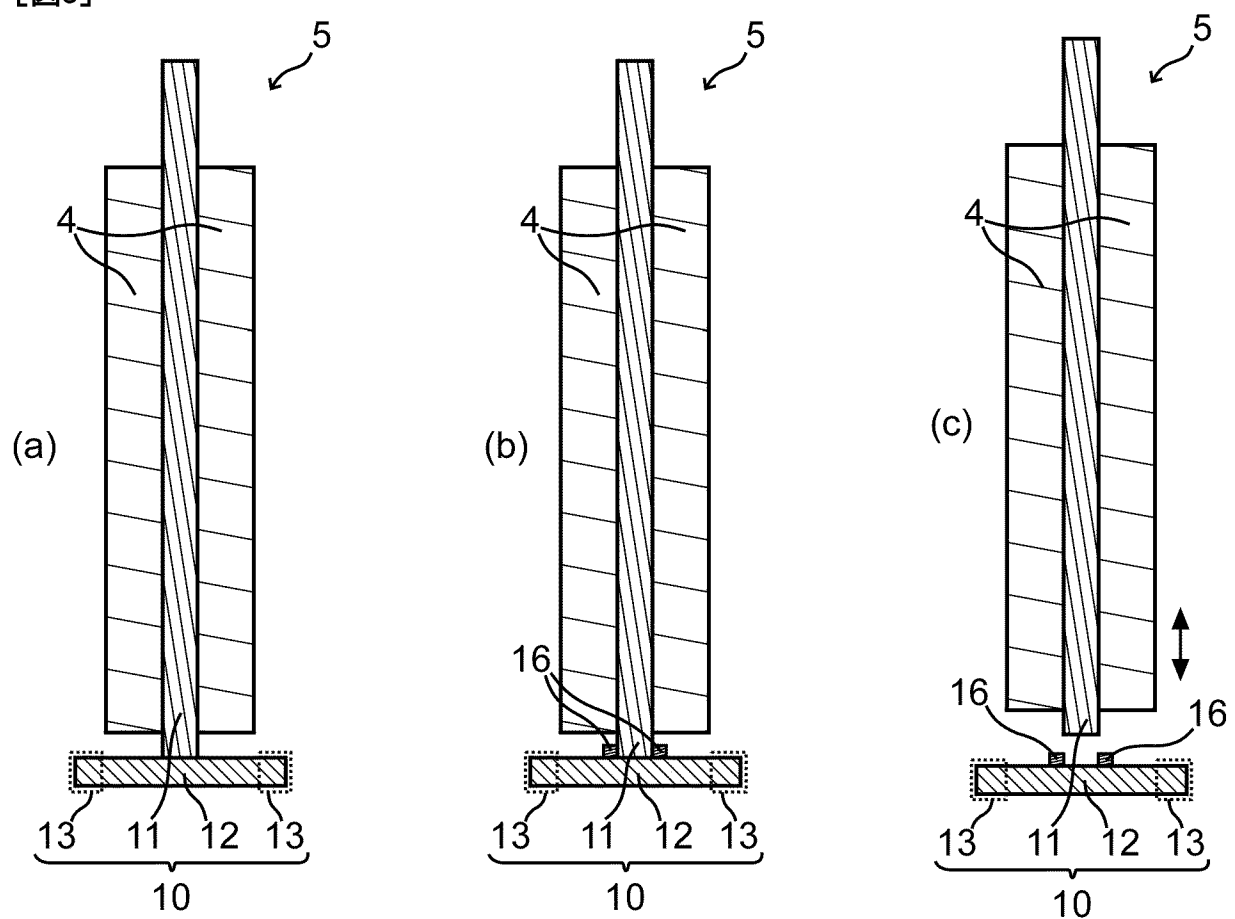
[請求項13] 前記金属電極と前記空気極との間に設けられたイオン交換膜をさら
に備え、

前記イオン交換膜は、一方の主要面が前記電解液槽に溜める電解液
に接触し、他方の主要面が前記空気極と接触する請求項 1 ～ 12 のい
ずれか 1 つに記載の金属空気電池。

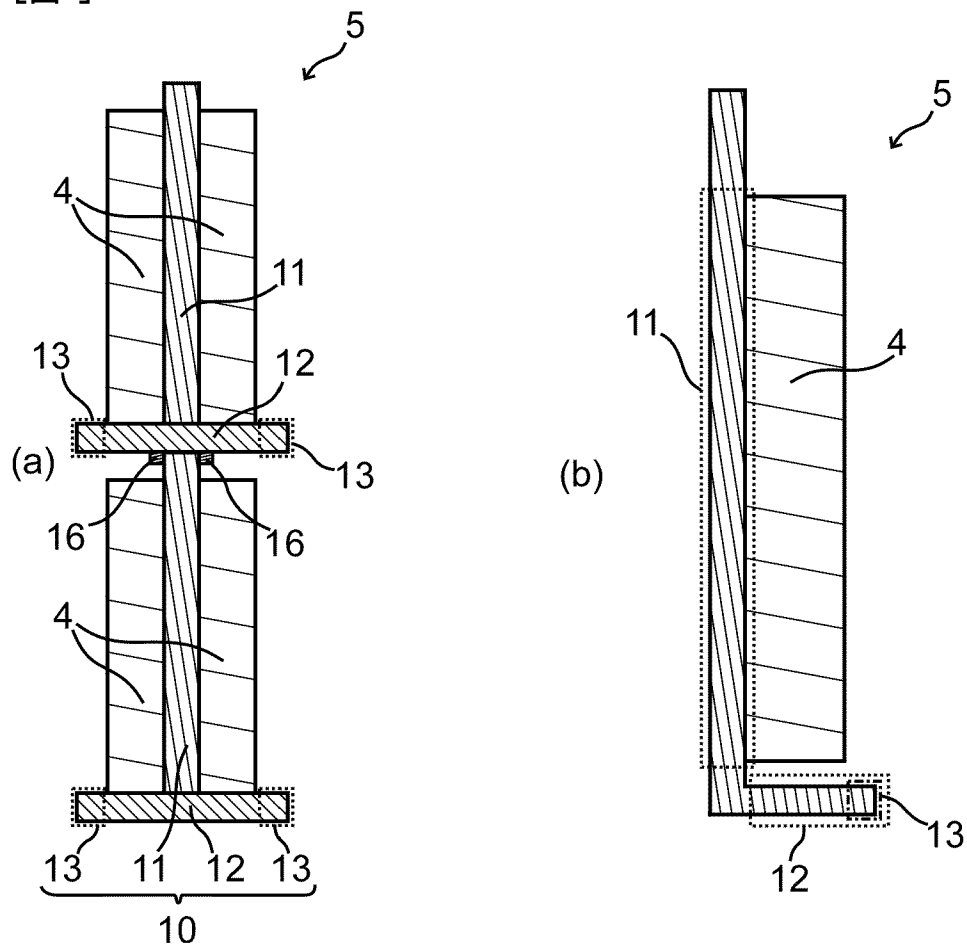
[図2]



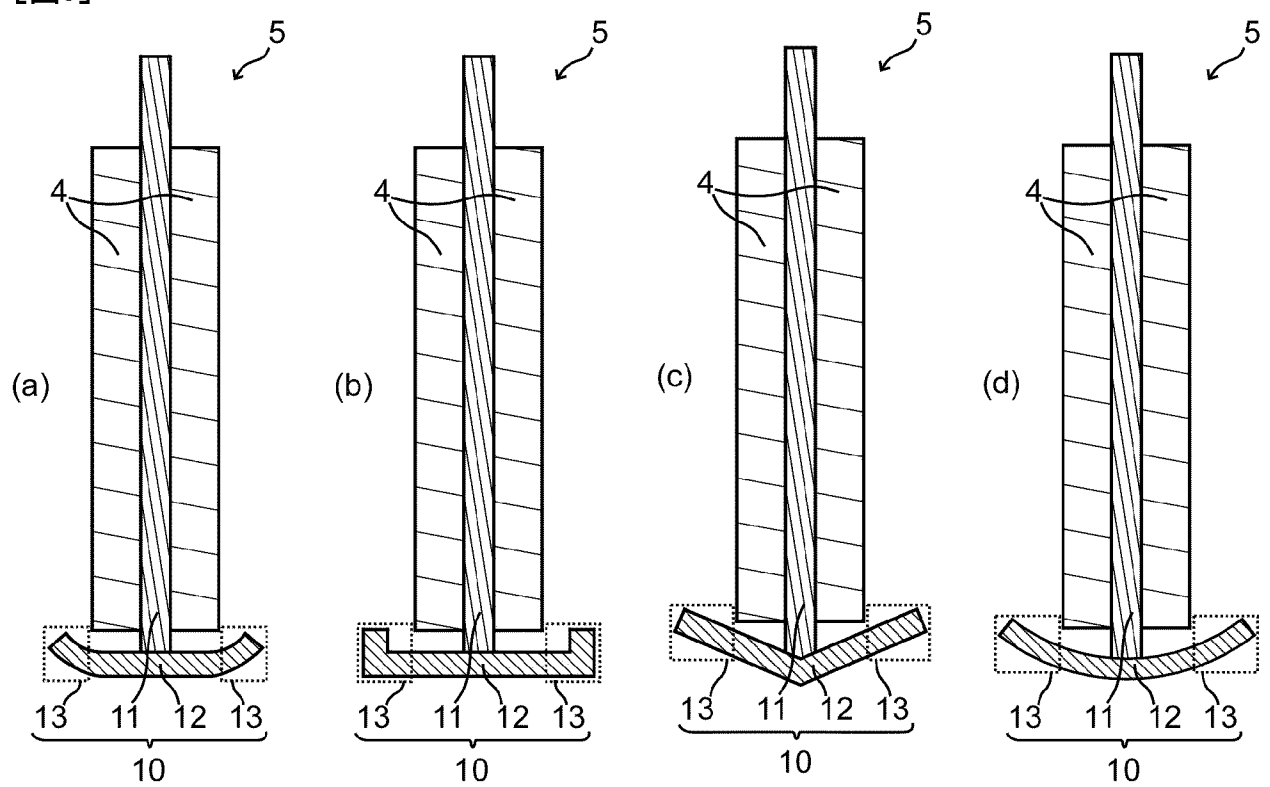
[図3]



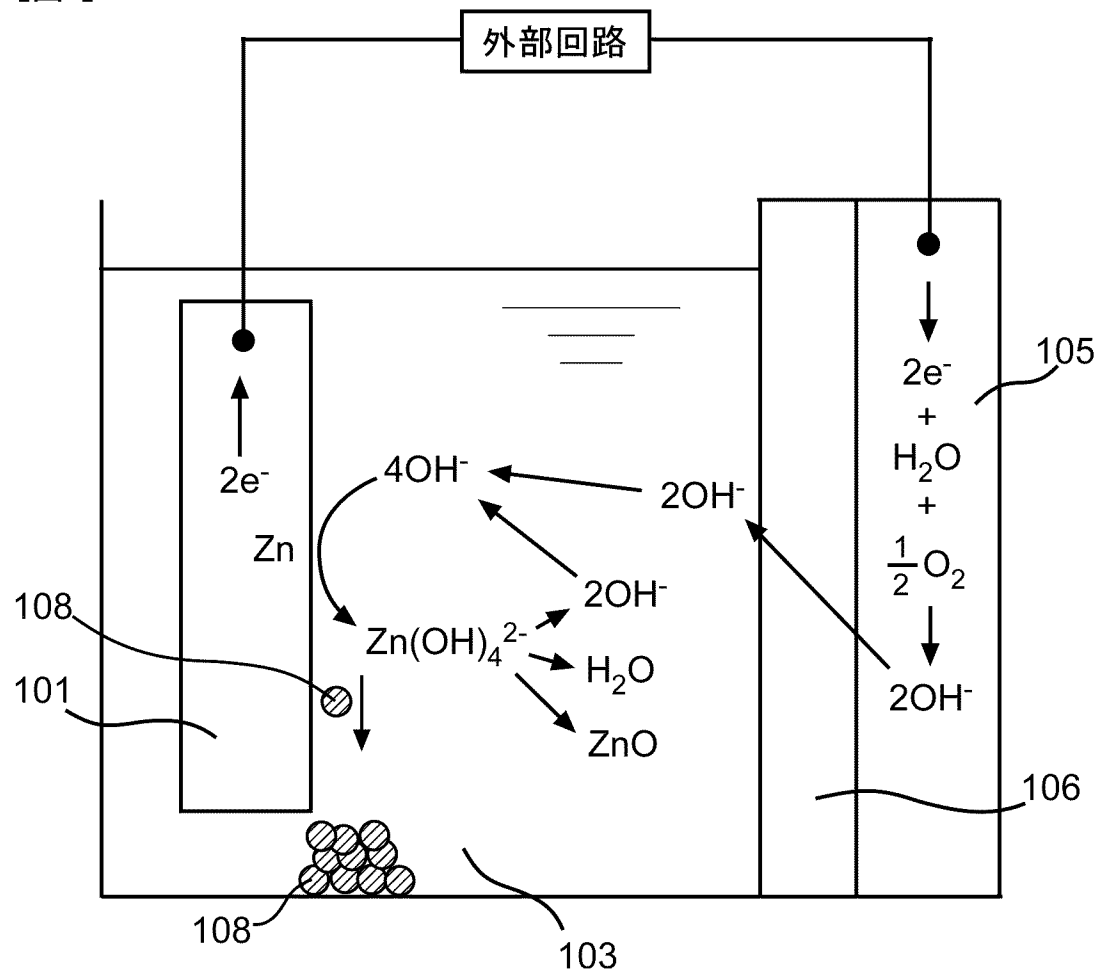
[図4]



[図5]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/068940

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M12/06(2006.01)i, H01M4/38(2006.01)i, H01M4/40(2006.01)i, H01M4/42(2006.01)i, H01M4/46(2006.01)i, H01M4/70(2006.01)i, H01M12/08(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)

H01M12/06, H01M4/38, H01M4/40, H01M4/42, H01M4/46, H01M4/70, H01M12/08

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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 Y A	US 5318861 A (Yahuda Harats, Jonathan R.), 07 July 1994 (07.07.1994), column 3, line 27 to column 10, line 60; fig. 3 to 10 & EP 551204 A1 & DE 69306598 T & DE 69306598 D & IL 100625 A & AT 146625 T & ES 2097975 T & IL 100625 D0	1-3, 5-12 13 4
X Y A	JP 7-192731 A (Dowa Mining Co., Ltd.), 28 July 1995 (28.07.1995), entire text; all drawings & US 5462821 A	1, 3, 8, 12 13 2, 4-7, 9-11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"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)

"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

"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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
13 September, 2013 (13.09.13)

Date of mailing of the international search report
24 September, 2013 (24.09.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/068940

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2012-99266 A (Kyoto University), 24 May 2012 (24.05.2012), paragraphs [0038] to [0041] & WO 2012/056301 A1 & CN 103201884 A	13 1-12
A	JP 2010-140817 A (Equos Research Co., Ltd.), 24 June 2010 (24.06.2010), entire text; all drawings (Family: none)	1-13
A	JP 7-45270 A (Electric Fuel (E.F.L.) Ltd.), 14 February 1995 (14.02.1995), entire text; all drawings (Family: none)	1-13
A	JP 55-39556 Y1 (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 16 September 1980 (16.09.1980), entire text; all drawings (Family: none)	1-13
A	Microfilm of the specification and drawings annexed to the request of Japanese Utility Model Application No. 117060/1972 (Laid-open No. 72928/1974) (Sanyo Electric Co., Ltd.), 25 June 1974 (25.06.1974), entire text; all drawings (Family: none)	1-13
A	JP 2010-170818 A (Equos Research Co., Ltd.), 05 August 2010 (05.08.2010), entire text; all drawings (Family: none)	1-13
A	Microfilm of the specification and drawings annexed to the request of Japanese Utility Model Application No. 75080/1980 (Laid-open No. 175969/1981) (Sanyo Electric Co., Ltd.), 25 December 1981 (25.12.1981), entire text; all drawings (Family: none)	1-13
A	WO 2003/001619 A2 (EVIONYX, INC.), 03 January 2003 (03.01.2003), entire text; all drawings & AU 2002335611 A	1-13

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01M12/06(2006.01)i, H01M4/38(2006.01)i, H01M4/40(2006.01)i, H01M4/42(2006.01)i,
H01M4/46(2006.01)i, H01M4/70(2006.01)i, H01M12/08(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 (I P C))

Int.Cl. H01M12/06, H01M4/38, H01M4/40, H01M4/42, H01M4/46, H01M4/70, H01M12/08

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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 Y A	US 5318861 A (Yahuda Harats, Jonathan R.) 1994.07.07, 第3欄 第27行-第10欄第60行, FIG. 3-10 & EP 551204 A1 & DE 69306598 T & DE 69306598 D & IL 100625 A & AT 146625 T & ES 2097975 T & IL 100625 D0	1-3, 5-12 13 4
X Y A	JP 7-192731 A (同和鉱業株式会社) 1995.07.28, 全文, 全図 & US 5462821 A	1, 3, 8, 12 13 2, 4-7, 9-11

☒ 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

1 3 . 0 9 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

2 4 . 0 9 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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

4 X

9 3 5 4

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

C (続き) . 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
Y	JP 2012-99266 A (国立大学法人京都大学) 2012. 05. 24,	13
A	【0038】 - 【0041】 & WO 2012/056301 A1 & CN 103201884 A	1-12
A	JP 2010-140817 A (株式会社エクス・リサーチ) 2010. 06. 24, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 7-45270 A (エレクトリック フューエル (イー. エフ. エル.) リ ミティド) 1995. 02. 14, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 55-39556 Y1 (松下電器産業株式会社) 1980. 09. 16, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-13
A	日本国実用新案登録出願 47-117060 号 (日本国実用新案登録出願公開 49-72928 号) の願書に添付した明細書及び図面の内容を撮影したマ イクロフィルム (三洋電機株式会社) 1974. 06. 25, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 2010-170818 A (株式会社エクス・リサーチ) 2010. 08. 05, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-13
A	日本国実用新案登録出願 55-75080 号 (日本国実用新案登録出願公開 56-175969 号) の願書に添付した明細書及び図面の内容を撮影したマ イクロフィルム (三洋電機株式会社) 1981. 12. 25, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-13
A	WO 2003/001619 A2 (EVIONYX, INC.) 2003. 01. 03, 全文, 全図 & AU 2002335611 A	1-13