

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2014-116267

(P2014-116267A)

(43) 公開日 平成26年6月26日(2014.6.26)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 12/08 (2006.01)	HO 1 M 12/08 K	5H026
HO 1 M 8/20 (2006.01)	HO 1 M 8/20	5H027
HO 1 M 8/06 (2006.01)	HO 1 M 8/06 Z	5H032
HO 1 M 8/04 (2006.01)	HO 1 M 8/04 L	
HO 1 M 8/02 (2006.01)	HO 1 M 8/02 H	

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 27 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2012-271541 (P2012-271541)  
 (22) 出願日 平成24年12月12日 (2012.12.12)

(71) 出願人 000004237  
 日本電気株式会社  
 東京都港区芝五丁目7番1号  
 (74) 代理人 100109313  
 弁理士 机 昌彦  
 (74) 代理人 100124154  
 弁理士 下坂 直樹  
 (72) 発明者 橋本 龍  
 東京都港区芝五丁目7番1号  
 日本電気株式会社内  
 Fターム(参考) 5H026 AA00 CX10  
 5H027 AA10 BE01  
 5H032 AA02 AS01 AS02 AS11 BB08  
 CC06 CC11 CC12 HH05

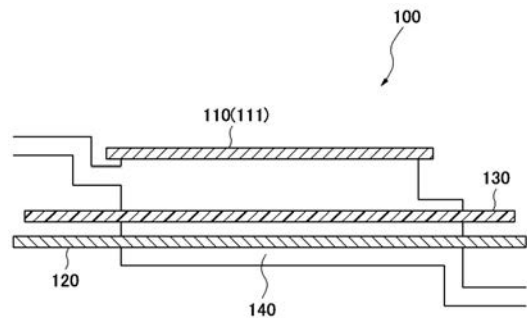
(54) 【発明の名称】 空気電池、空気電池システム、および空気電池の充放電方法

(57) 【要約】

【課題】 空気電池においては、大容量化に適した構成とすると、長時間化する充電時間の短縮を図ることが困難である。

【解決手段】 本発明の空気電池は、酸素の正極反応が行なわれる空気極を備えた正極集電体と、負極金属からなる金属粒子を付着する負極集電体と、空気極と負極集電体を分離するセパレータと、電解液に負極金属を含む負極粒子が分散した混合液体を、正極集電体と負極集電体の中で循環させる循環構造、とを有する。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

酸素の正極反応が行なわれる空気極を備えた正極集電体と、  
負極金属からなる金属粒子を付着する負極集電体と、  
前記空気極と前記負極集電体を分離するセパレータと、  
電解液に前記負極金属を含む負極粒子が分散した混合液体を、前記正極集電体と前記負極集電体の間で循環させる循環構造、とを有する  
空気電池。

## 【請求項 2】

前記空気極は、酸素分子に電子を供給して前記混合液体中に酸素イオンを導入し、  
前記負極集電体は、多孔質電導体からなる放電用負極集電体を含み、  
前記循環構造は、前記負極粒子としての前記金属粒子が分散した前記混合液体を、前記放電用負極集電体を通過するように循環させ、  
前記放電用負極集電体は、前記金属粒子を捕獲し、前記金属粒子が前記酸素イオンと結合するときに放出する電子を導出する  
請求項 1 に記載した空気電池。

10

## 【請求項 3】

前記空気極は、前記金属粒子と前記酸素が反応することによって生じる金属酸化物に電子を供給して、前記電界液中に酸素イオンを発生させ、  
前記負極集電体は、表面に凹凸構造を有する充電用負極集電体を含み、  
前記循環構造は、前記負極粒子としての前記金属酸化物が分散した前記混合液体を、前記正極集電体と前記充電用負極集電体の間で循環させ、  
前記充電用負極集電体は、前記金属粒子を析出させ、前記酸素イオンから電子を獲得する  
請求項 1 に記載した空気電池。

20

## 【請求項 4】

前記空気極は、酸素分子に電子を供給して前記混合液体中に酸素イオンを導入し、前記金属粒子と前記酸素が反応することによって生じる金属酸化物に電子を供給して前記電界液中に酸素イオンを発生させ、  
前記負極集電体は、多孔質電導体からなる放電用負極集電体と、表面に凹凸構造を有する充電用負極集電体を含み、  
前記循環構造は、前記負極粒子としての前記金属粒子が分散した前記混合液体を、前記放電用負極集電体を通過するように循環させ、  
前記負極粒子としての前記金属酸化物が分散した前記混合液体を、前記正極集電体と前記充電用負極集電体の間で循環させ、  
前記放電用負極集電体は、前記金属粒子を捕獲し、前記金属粒子が前記酸素イオンと結合するときに放出する電子を導出し、  
前記充電用負極集電体は、前記金属粒子を析出させ、前記酸素イオンから電子を獲得する  
請求項 1 に記載した空気電池。

30

40

## 【請求項 5】

前記金属粒子は、リチウムを主成分とする  
請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載した空気電池。

## 【請求項 6】

請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載した空気電池と、  
前記空気電池を収容する容器と、  
前記負極粒子としての前記金属粒子が分散した前記混合液体を収容する混合液体容器と、  
前記金属粒子と前記酸素が反応することによって生じる金属酸化物が分散した前記混合液体を収容する反応液容器、とをさらに備え、

50

前記混合液体容器は、前記容器と前記負極集電体の近傍で接続され、  
前記反応液容器は、前記容器と前記正極集電体の近傍で接続される  
空気電池システム。

【請求項 7】

前記負極集電体は、表面に凹凸構造を有する充電用負極集電体を含み、  
前記循環構造は、輸送装置と、前記容器と前記混合液体容器および前記反応液容器とをそれぞれ接続する接続管を含み、

前記輸送装置は、前記充電用負極集電体に前記輸送装置の振動が伝達する位置に配置している

請求項 6 に記載した空気電池システム。

10

【請求項 8】

金属粒子と電解液とを混合することによって前記金属粒子を分散させた混合液体を作成し、

前記混合液体を、空気極を備えた正極集電体と負極集電体の間で循環させ、  
前記空気極から酸素分子に電子を供給して酸素イオンを発生させ、  
前記負極集電体によって前記金属粒子を捕獲し、前記金属粒子が前記酸素イオンと結合するときに放出する電子を導出することによって放電し、

前記金属粒子と前記酸素イオンを反応させることによって金属酸化物を生成し、

前記金属酸化物を前記正極集電体と前記負極集電体の間で循環させ、

前記金属酸化物に電子を供給して酸素イオンを発生させ、前記金属粒子を前記負極集電体に析出させることにより充電する

20

空気電池の充放電方法。

【請求項 9】

前記金属粒子を前記負極集電体に析出させて析出金属構造を作成した後に、前記析出金属構造から析出金属粒子を作成し、前記析出金属粒子を前記電解液と混合させることによって前記混合液体を作成する

請求項 8 に記載した空気電池の充放電方法。

【請求項 10】

前記析出金属構造から前記析出金属粒子を作成する際に、

前記析出金属構造に対し振動を付加する工程、および前記析出金属構造を電極として放電を行う工程の少なくとも一方を行う

30

請求項 9 に記載した空気電池の充放電方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、空気電池、空気電池システム、および空気電池の充放電方法に関し、特に、大容量化に適した空気電池、空気電池システム、および空気電池の充放電方法に関する。

【背景技術】

【0002】

空気電池は、空気中の酸素を正極活物質とし、金属単体または金属化合物を負極活物質として用いた充放電可能な電池である。空気電池は電池容器内に正極活物質を充填する必要が無いため、電池容器内の大部分の領域に負極活物質を充填することができる。その結果、エネルギー密度が高く、小型軽量化が容易である等の利点を有する。そのため、現在広く用いられているリチウム二次電池よりも優れた高容量二次電池として注目を集めている。特に、空気電池の中でも高エネルギー密度であるリチウム空気電池は、次世代電気自動車などへの応用が期待されており、近年盛んに研究開発が行われている。

40

【0003】

このような空気電池の一例が特許文献 1 に記載されている。特許文献 1 に記載された関連する空気電池 1 は、図 8 に示すように、負極 17 と、セパレータ 6 と、正極触媒層 4 および正極集電体 3 を有する正極 13 と、酸素拡散膜 2 とがこの順に配置された積層体 19

50

を有する。並びに、負極 17、セパレータ 6、および正極 13 と接触する電解質 9 を含む発電体 20 を備える。ここで、酸素拡散膜 2 の主面の一つは正極集電体 3 の主面の一つに対向して配置され、酸素拡散膜 2 の周縁部の少なくとも一部が空気と接した構成としている。

【0004】

関連する空気電池 1 においては、酸素拡散膜 2 の周縁部の少なくとも一部が空気と接するように配置されているので、主面同士を重ね合わせてスタックすることが可能となる。これにより、大容量化を容易に実現することができる、としている。

【先行技術文献】

【特許文献】

10

【0005】

【特許文献 1】特開 2011-146339 号公報（段落「0006」、「0007」）

【特許文献 2】米国特許第 5434020 号明細書

【特許文献 3】特表 2005-509262 号公報（段落「0054」）

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

上述した関連する空気電池のように、負極活物質としてリチウムを用いたりリチウム空気電池は、既存のリチウムイオン電池に比べて 10 倍以上のエネルギー密度を備えた魅力的な電池である。しかし、例えば電気自動車用途などで、大容量の空気電池を用いた場合には、充電時間が長時間化するという問題がある。

20

【0007】

具体的には例えば、現在普及している電気自動車では、1 台あたり 20 キロワット時 [kWh] 前後のエネルギー容量を積載している。それに対して、同等の重量のリチウム空気電池を搭載した場合には、理想的にはその 10 倍である 200 キロワット時 [kWh] 以上のエネルギー容量を積載することが可能となる。しかしながら、エネルギー容量が 200 キロワット時 [kWh] の電池を、現在の電気自動車の充電で通常行われている充電電力である 3 キロワット [kW] で充電する場合には、約 70 時間の充電時間が必要となる。したがって、リチウム空気電池の高エネルギー容量の利点を十分に活かすことが困難である。

30

【0008】

一方、このような充電時間の長期化を解決する技術として、亜鉛空気電池などでは従来から機械充電による充電方式が知られている。例えば、特許文献 2 には図 9 に示すように、空気極 56 と負極集電体 52 をそれぞれ構成する 2 枚の板の間に、負極活物質としての亜鉛ペレット 44 を充填し電解液を流し込む構成とした関連する亜鉛空気電池 40 が記載されている。また、特許文献 3 には図 10 に示すように、サポート構造 34 で支えられた亜鉛金属板からなるアノード構造 32 を、電解液中に着脱可能な構成とした金属空気型の関連する電気化学セルシステム 30 が記載されている。

【0009】

しかしながら、上述した関連する亜鉛空気電池の構成では、空気中で反応性の高いリチウム金属などを用いることは困難である。

40

【0010】

このように、関連する空気電池においては、大容量化に適した構成とすると、長時間化する充電時間の短縮を図ることが困難である、という問題があった。

【0011】

本発明の目的は、上述した課題である、空気電池においては、大容量化に適した構成とすると、長時間化する充電時間の短縮を図ることが困難である、という課題を解決する空気電池、空気電池システム、および空気電池の充放電方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0012】

50

本発明の空気電池は、酸素の正極反応が行なわれる空気極を備えた正極集電体と、負極金属からなる金属粒子を付着する負極集電体と、空気極と負極集電体を分離するセパレータと、電解液に負極金属を含む負極粒子が分散した混合液体を、正極集電体と負極集電体の間で循環させる循環構造、とを有する。

【0013】

本発明の空気電池の充放電方法は、金属粒子と電解液とを混合することによって金属粒子を分散させた混合液体を作成し、混合液体を、空気極を備えた正極集電体と負極集電体の間で循環させ、空気極から酸素分子に電子を供給して酸素イオンを発生させ、負極集電体によって金属粒子を捕獲し、金属粒子が酸素イオンと結合するときに放出する電子を導出することによって放電し、金属粒子と酸素イオンを反応させることによって金属酸化物を生成し、金属酸化物を正極集電体と負極集電体の間で循環させ、金属酸化物に電子を供給して酸素イオンを発生させ、金属粒子を負極集電体に析出させることにより充電する。

10

【発明の効果】

【0014】

本発明の空気電池、空気電池システム、および空気電池の充放電方法によれば、大容量化に適した構成とした場合であっても、充電時間の短縮を図ることができる。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】本発明の第1の実施形態に係る空気電池の構成を示す断面図である。

【図2】本発明の第2の実施形態に係る空気電池の構成を示す段面図である。

20

【図3】本発明の第3の実施形態に係る空気電池の構成を示す段面図である。

【図4】本発明の第4の実施形態に係る空気電池の構成を示す段面図である。

【図5】本発明の第5の実施形態に係る空気電池システムの構成を示す段面図である。

【図6】本発明の第5の実施形態に係る空気電池システムの別の構成を示す段面図である。

。

【図7】本発明の第5の実施形態に係る空気電池システムのさらに別の構成を示す段面図である。

【図8】関連する空気電池の構成を示す断面図である。

【図9】関連する亜鉛空気電池の構成を示す断面図である。

【図10】関連する電気化学セルシステムの構成を示す断面図である。

30

【発明を実施するための形態】

【0016】

以下に、図面を参照しながら、本発明の実施形態について説明する。

【0017】

〔第1の実施形態〕

図1は、本発明の第1の実施形態に係る空気電池100の構成を示す断面図である。空気電池100は、酸素の正極反応が行なわれる空気極111を備えた正極集電体110、負極集電体120、空気極111と負極集電体120を分離するセパレータ130、および循環構造140とを有する。負極集電体120は負極金属からなる金属粒子を付着する。循環構造140は、電解液に負極金属を含む負極粒子が分散した混合液体を、正極集電体110と負極集電体120の間に循環させる。

40

【0018】

このように本実施形態による空気電池100は、負極集電体120および空気極111などからなる発電部/充電部と、負極粒子が分散した混合液体(以下では、「スラリー液体」とも言う)とが完全に分離された構成である。そのため、空気電池100の放電を行った後に、混合液体を新たな混合液体(スラリー液体)と交換することにより、短時間で(典型的には、数秒から数分)機械充電を行なうことが可能となる。

【0019】

また、複数の発電部/充電部を電氣的に直列または並列に接続して大容量化する場合であっても、混合液体の輸送経路を並列化するだけで機械充電を行なうことが可能である。

50

そのため、大容量化のために複雑な構成とする必要はなく、複雑な操作も不要である。さらに、本実施形態の空気電池100によれば、混合液体の容量だけで空気電池100の容量を決めることができる。そのため、大容量で用いる場合であっても発電部分を増設する必要がない。そのため、密閉型の空気電池よりもさらに高エネルギー密度化を図ることが可能である。

#### 【0020】

また、本実施形態による空気電池100は、上述したように発電部/充電部と混合液体を貯蔵する貯蔵部を分離した構成とすることができるので、貯蔵部を大型化し、系全体のエネルギー密度を高めた利用方法が可能となる。また、負極が粉末状であるため、負極と電解液の界面は大面積となる。そのため大電流放電の設計が容易であることから、本実施形態の空気電池100は特に、大容量、大出力を必要とする移動体などアクチュエータを備えた機器の電源としての使用に適している。

10

#### 【0021】

以上述べたように、本実施形態の空気電池100によれば、大容量化に適した構成とした場合であっても、充電時間の短縮を図ることができる。

#### 【0022】

##### 〔第2の実施形態〕

次に、本発明の第2の実施形態について説明する。図2は、本発明の第2の実施形態による空気電池200の構成を示す段面図である。本実施形態による空気電池200は、第1の実施形態の空気電池100を、特に放電用電池として用いる場合に適した構成としたものである。第1の実施形態と同じ構成については同一の符号を付し、その説明を省略する場合がある。

20

#### 【0023】

空気電池200の正極集電体110が備える空気極111は、酸素分子に電子を供給して負極粒子が分散した混合液体中に酸素イオンを導入する。負極集電体120は、多孔質電導体からなる放電用負極集電体220を含む。循環構造140は、負極粒子としての金属粒子が分散した混合液体を、放電用負極集電体220を通過するように循環させる。そして、放電用負極集電体220は、金属粒子を捕獲し、金属粒子が酸素イオンと結合するときに放出する電子を導出する。

#### 【0024】

本実施形態による空気電池200の構成について、図2を用いてさらに詳細に説明する。

30

#### 【0025】

空気極111は、酸素透過性、撥水性、および導電性を備え、触媒を担持している。放電用負極集電体220は、金属粒子の径よりも小さい開口を有し、かつ電解液を通過させる電気伝導性を有する多孔質からなる。ここで、負極金属としてリチウムを用い、金属粒子はリチウムを主成分とすることができる。

#### 【0026】

セパレータ130は多孔質樹脂などからなり、放電用負極集電体220と空気極111の間に配置している。セパレータは放電用負極集電体220とセパレータ支持体によって支持された構成とすることができる。また、正極集電体110は空気極111の反応面を除いた部分を覆う支持体240によって支持される。

40

#### 【0027】

支持体240は、放電用負極集電体220の近傍に混合液体を導入するための混合液体流入口241と、セパレータと空気極111の間に放電後の電解液を流出するための反応液流出口242を備え、循環構造140を構成している。なお、支持体240の形状は空気極111と放電用負極集電体220の間に電解液を保持することが可能な形状であれば、円柱形状であっても板状であってもその他の形状であっても良い。

#### 【0028】

正極集電体110および放電用負極集電体220に電力を取り出すための電極端子21

50

2、222をそれぞれ接続することが望ましい。なお、少なくとも空気極111と放電用負極集電体220の間の接点は絶縁体で構成する必要がある。また、空気極111の表面にガス拡散透過膜213を備えた構成としてもよい。

【0029】

次に、本実施形態による空気電池200の動作について説明する。

【0030】

まず、輸送装置としてのポンプなどの動作によって、支持体240の下部に設けられた混合液体流入口241から混合液体（スラリー液体）が導入される。ここで、負極金属としてリチウムを用いる場合を例に説明すると、電解液と金属リチウム粒子からなるスラリー液体は放電用負極集電体220に達する。このとき、金属リチウム粒子は数 $\mu\text{m}$ から数百 $\mu\text{m}$ 程度の大きさであるので、放電用負極集電体220を構成する多孔質によってトラップされる。一方、電解液を構成する分子や支持塩となるアニオンやカチオン（例えば、リチウムイオンやビス（フルオロスルホニル）イミド等）はたかだか数 $\text{nm}$ 程度の大きさであるため、多孔質のメッシュを透過することが可能である。そのため、金属リチウム粒子のみが放電用負極集電体220にトラップされ、電解液は放電用負極集電体220と空気極111の間に充満し、反応液流出口242から流出する。

10

【0031】

トラップされた金属リチウム粒子は外部負荷を通して電子を空気極111へ送出し、イオン化した後にセパレータを通過して空気極111まで移動する。一方、空気極111の近傍では大気中の酸素が電子を受け取り、リチウムイオンと結合することによってリチウム酸化物となり、反応液流出口242から流出する。すなわち、金属リチウム粒子は負極集電体上に集積され、負極反応が進行することによって、負極集電体と空気極の間に電解液を有するリチウム空気電池が構成されることになる。放電によって金属リチウム粒子が溶解すると、輸送装置によって新しい電解液および金属リチウム粒子を含む混合液体が順次供給され、放電を持続する。

20

【0032】

このように本実施形態による空気電池200は、放電用負極集電体220および空気極111などからなる発電部/充電部と、負極粒子が分散した混合液体とが完全に分離された構成である。そのため、空気電池200の放電を行った後に、混合液体を新たな混合液体と交換することにより、短時間で機械充電を行なうことが可能となる。そのため、本実施形態の空気電池200によれば、大容量化に適した構成とした場合であっても、充電時間の短縮を図ることができる。

30

【0033】

〔第3の実施形態〕

次に、本発明の第3の実施形態について説明する。図3は、本発明の第3の実施形態による空気電池300の構成を示す段面図である。本実施形態による空気電池300は、第1の実施形態の空気電池100を、特に充電用電池として用いる場合に適した構成としたものである。第1の実施形態と同じ構成については同一の符号を付し、その説明を省略する場合がある。

【0034】

空気電池300の正極集電体110が備える空気極111は、金属粒子と酸素が反応することによって生じる金属酸化物に電子を供給して、電界液中に酸素イオンを発生させる。負極集電体120は、表面に凹凸構造を有する充電用負極集電体320を含む。循環構造140は、負極粒子としての金属酸化物が分散した混合液体を、正極集電体110と充電用負極集電体320の間で循環させる。そして、充電用負極集電体320は、金属粒子を析出させ、酸素イオンから電子を獲得する。

40

【0035】

本実施形態による空気電池300の構成について、図3を用いてさらに詳細に説明する。

【0036】

50

空気極 1 1 1 は、酸素透過性、撥水性、および導電性を備え、触媒を担持している。充電用負極集電体 3 2 0 は、発電部の内部表面を溝状に加工した形状が望ましい。

【 0 0 3 7 】

セパレータ 1 3 0 は多孔質樹脂などからなり、充電用負極集電体 3 2 0 と空気極 1 1 1 の間に配置している。また、正極集電体 1 1 0 は空気極 1 1 1 の反応面を除いた周辺部分を覆う支持体 3 4 0 によって支持される。

【 0 0 3 8 】

支持体 3 4 0 は、空気極 1 1 1 とセパレータ 1 3 0 の間に放電後の電解液を導入するための反応液流入口 3 4 1 と、充電用負極集電体 3 2 0 とセパレータ 1 3 0 の間に混合液体を導出するための混合液体流出口 3 4 2 を備える。なお、支持体 3 4 0 の形状は空気極 1 1 1 と充電用負極集電体 3 2 0 の間に電解液を保持することが可能な形状であれば、円柱形状であっても板状であってもその他の形状であっても良い。

10

【 0 0 3 9 】

また、混合液体を循環させる輸送装置 3 5 0 を、充電用負極集電体 3 2 0 に輸送装置 3 5 0 の振動が伝達する位置に配置することができる。この場合、輸送装置 3 5 0 と支持体 3 4 0 が循環構造 1 4 0 を構成する。具体的には例えば、図 3 に示すように、輸送装置 3 5 0 としてのピエゾポンプの一面を充電用負極集電体 3 2 0 の裏面側に固定して配置すればよい。

【 0 0 4 0 】

正極集電体 1 1 0 および充電用負極集電体 3 2 0 に電力を取り出すための電極端子 3 1 2、3 2 2 をそれぞれ接続することが望ましい。なお、少なくとも空気極 1 1 1 と充電用負極集電体 3 2 0 の間の接点は絶縁体で構成する必要がある。また、空気極 1 1 1 の表面にガス拡散透過膜 2 1 3 を備えた構成としてもよい。

20

【 0 0 4 1 】

次に、本実施形態による空気電池 3 0 0 の動作について説明する。

【 0 0 4 2 】

まず、輸送装置 3 5 0 としてのポンプの動作によって、支持体 3 4 0 の上部に設けられた反応液流入口 3 4 1 から、電解液と金属酸化物の混合液体が導入される。ここで、負極金属としてリチウムを用いる場合を例に説明すると、金属酸化物としてのリチウム酸化物はセパレータ 1 3 0 によってトラップされる。一方、電解液は充電用負極集電体 3 2 0 と空気極 1 1 1 の間に充満し、支持体 3 4 0 の下部に設けられた混合液体流出口 3 4 2 から流出する。

30

【 0 0 4 3 】

空気極 1 1 1 と充電用負極集電体 3 2 0 の間に電力を供給すると、空気極 1 1 1 近傍のリチウム酸化物が分解され、リチウムが充電用負極集電体 3 2 0 上に析出する。充電用負極集電体 3 2 0 の凹凸構造を有する集電体表面に析出したリチウムは、リチウム金属内部の内圧差とポンプによる振動によってデンドライト状に析出する。ここで、空気極 1 1 1 と充電用負極集電体 3 2 0 の間で微弱放電を行うと、デンドライト結晶の根元部分が溶け出し、デンドライト結晶の粉末が電解液中に放出される。その後、ポンプによって空気電池 3 0 0 の外部に排出される。

40

【 0 0 4 4 】

ここで、金属リチウムの析出について、さらに詳細に説明する。上述したように、充電用負極集電体 3 2 0 の集電体表面には、反応生成物であるリチウム酸化物 ( $\text{LiO}$ 、 $\text{LiO}_2$  など) が含まれた電解液から金属リチウムが析出する。

【 0 0 4 5 】

金属リチウムの析出に関して、リチウムイオン電池などのリチウム系電池を充電する際に、負極上にリチウムの針状結晶 (デンドライト) が析出することが知られている。このデンドライト発生のメカニズムについては、電極表面にメッキされたリチウムが不均一に析出された場合に内部圧力差が生じ、局所的に高圧となった部位の表面が構造的に安定なデンドライト結晶となる、と考えられている。また、デンドライトが生成された状態で弱

50



電流を放電すると、リチウム間の相互作用の小さいデンドライトの根元部分から溶解が始まり、電極表面のリチウムが切り離される。

【0046】

リチウムは負極集電体の表面を覆って析出するが、負極集電体の表面を凹凸構造とした場合、または負極集電体を加振した場合には、リチウム内部の圧力均衡が急激に破られ、デンドライト結晶が生じる。このとき、定期的に微弱放電を行なうことなどによって、デンドライト結晶を強制的に負極集電体の表面から離脱させることが可能である。

【0047】

以上説明したように、本実施形態による空気電池300によれば、金属粒子、例えばリチウム粒子を用いたリチウム金属空気電池であっても、リチウム酸化物が分散した混合液体（スラリー液体）の再生を電気的に行なうことが可能である。すなわち、リチウム金属空気電池の充電を電気的に行うことができる。そのため、充電時間を長時間必要とする電気充電と、液体交換による急速な機械充電を使い分けることが可能になる。

10

【0048】

例えば、本実施形態による空気電池300を電気自動車等に用いる場合、数分間の短い時間で機械充電を行い、リチウム酸化物が分散した混合液体を電力スタンドなどの充電装置内部で長時間かけてリチウム粒子に還元するシステムを構成することができる。または、電力スタンドを使用せずに、電気自動車の内部で長時間かけて充電を行うシステムなどを構築することも可能である。

【0049】

このように本実施形態による空気電池300は、充電用負極集電体320および空気極111などからなる発電部/充電部と、負極粒子が分散した混合液体とが完全に分離された構成である。そのため、空気電池300の放電を行った後に、混合液体を新たな混合液体と交換することにより、短時間で機械充電を行なうことが可能となる。そのため、本実施形態の空気電池300によれば、大容量化に適した構成とした場合であっても、充電時間の短縮を図ることができる。

20

【0050】

〔第4の実施形態〕

次に、本発明の第4の実施形態について説明する。図4は、本発明の第4の実施形態による空気電池400の構成を示す段面図である。本実施形態による空気電池400は、第1の実施形態の空気電池100を、特に、放電用電池および充電用電池として用いる場合に適した構成としたものである。第1の実施形態と同じ構成については同一の符号を付し、その説明を省略する場合がある。

30

【0051】

空気電池400の正極集電体110が備える空気極111は、酸素分子に電子を供給して負極粒子が分散した混合液体中に酸素イオンを導入する。また、空気極111は金属粒子と酸素が反応することによって生じる金属酸化物に電子を供給して、電界液中に酸素イオンを発生させる。

【0052】

負極集電体120は、多孔質電導体からなる放電用負極集電体220と、表面に凹凸構造を有する充電用負極集電体320を含む。

40

【0053】

循環構造140は、負極粒子としての金属粒子が分散した混合液体を、放電用負極集電体220を通過するように循環させる。このとき放電用負極集電体220は、金属粒子を捕獲し、金属粒子が酸素イオンと結合するときに放出する電子を導出する。

【0054】

また、循環構造140は、負極粒子としての金属酸化物が分散した混合液体を、正極集電体110と充電用負極集電体320の間で循環させる。このとき充電用負極集電体320は、金属粒子を析出させ、酸素イオンから電子を獲得する。

【0055】

50

本実施形態による空気電池 400 の構成について、図 4 を用いてさらに詳細に説明する。

【0056】

空気極 111 は、酸素透過性、撥水性、および導電性を備え、触媒を担持している。放電用負極集電体 220 は、金属粒子の径よりも小さい開口を有し、かつ電解液を通過させる電気伝導性を有する多孔質からなる。一方、充電用負極集電体 320 は発電部の内部表面を溝状に加工した形状が望ましい。

【0057】

セパレータ 130 は多孔質樹脂などからなり、放電用負極集電体 220 と空気極 111 の間に、放電用負極集電体 220 と近接して配置している。また、正極集電体 110 は空気極 111 の反応面を除いた周辺部分を覆う支持体 440 によって支持される。

10

【0058】

支持体 440 は、空気極 111 とセパレータ 130 の間に放電後の電解液を導入、導出するための反応液流入流出口 441 を備える。さらに、放電用負極集電体 220 と充電用負極集電体 320 の間に混合液体を導入、導出するための混合液体流入流出口 442 を備える。なお、支持体 440 の形状は空気極 111 と充電用負極集電体 320 の間に電解液を保持することが可能な形状であれば、円柱形状であっても板状であってもその他の形状であっても良い。

【0059】

また、混合液体を循環させる輸送装置 350 を、充電用負極集電体 320 に輸送装置 350 の振動が伝達する位置に配置することができる。この場合、輸送装置 350 と支持体 440 が循環構造 140 を構成する。

20

【0060】

正極集電体 110、放電用負極集電体 220、および充電用負極集電体 320 に電力を取り出すための電極端子 412、222、322 をそれぞれ接続することが望ましい。なお、少なくとも空気極 111 と放電用負極集電体 220、および空気極 111 と充電用負極集電体 320 との間の接点はそれぞれ絶縁体で構成する必要がある。また、空気極 111 の表面にガス拡散透過膜 213 を備えた構成としてもよい。

【0061】

次に、本実施形態による空気電池 400 の動作について説明する。

30

【0062】

本実施形態の空気電池 400 は、放電時には支持体 440 の下部に設けられた混合液体流入流出口 442 から混合液体を導入する。一方、充電時には放電時とは逆に、支持体 440 の上部に設けられた反応液流入流出口 441 から電解液と金属酸化物の混合液体を導入する。

【0063】

さらに具体的に説明すると、本実施形態による空気電池 400 は、粉末、粒状、またはフィラー状などの微粒子構造を有する負極金属と、負極金属や酸素に対して不活性な電解液を混合した混合液体（スラリー液体）を循環させる。放電時には、スラリー液体中の負極金属をトラップすることによって酸素との反応による発電を行う。一方、充電時には、反応後の生成物から、粉末、粒状、またはフィラー状などの微粒子構造を持った負極金属と酸素を生成する。このような構成により、スラリー液体の循環系のみで充放電を実現し、かつ、スラリー液体を交換することによって高速な機械充電を実現することができる。

40

【0064】

本実施形態による空気電池 400 は、負極金属としてリチウムを用いる場合を例に説明すると、負極リチウムを微粒子構造とし非水系電解液と混合したスラリー液体を用いた構成とすることができる。放電過程では、多孔質構造を持った負極集電体がスラリー液体から負極リチウムをトラップすることによって化学電池構造が形成され、放電動作が行われる。

【0065】

電氣的な充放電と機械充電を両立するために、本実施形態による空気電池 400 では放

50

電に用いる多孔質負極集電体とは別に、充電のために不均一な表面を有する負極集電体を備えた構成とした。不均一な表面を有する負極集電体は、リチウムのような軟性金属に対して微細な針状結晶（デンドライト）の成長を促進し、針状結晶は電解液中に離脱する。これにより、反応後の電解液から、負極金属と電解液の混合物であるスラリー液体を再生することが可能となる。

【0066】

上述したように、本実施形態による空気電池400は、放電用負極集電体220、充電用負極集電体320、および空気極111などからなる発電部/充電部と、負極粒子が分散した混合液体とが完全に分離された構成である。そのため、空気電池400の放電を行った後に、混合液体を新たな混合液体と交換することにより、短時間で機械充電を行なうことが可能となる。そのため、本実施形態の空気電池400によれば、大容量化に適した構成とした場合であっても、充電時間の短縮を図ることができる。

10

【0067】

次に、本実施形態による空気電池の充放電方法について説明する。

【0068】

本実施形態の空気電池の充放電方法によれば、まず、金属粒子と電解液とを混合することによって金属粒子を分散させた混合液体を作成する。そして、この混合液体を、空気極を備えた正極集電体と負極集電体の間で循環させる。また、空気極から酸素分子に電子を供給して酸素イオンを発生させる。このとき、負極集電体によって金属粒子を捕獲し、金属粒子が酸素イオンと結合するときに放出する電子を導出することによって放電する。

20

【0069】

また、金属粒子と酸素イオンを反応させることによって金属酸化物を生成し、金属酸化物を正極集電体と負極集電体の間で循環させる。このとき、金属酸化物に電子を供給して酸素イオンを発生させ、金属粒子を負極集電体に析出させることにより充電する。

【0070】

上述した構成とすることにより、本実施形態による空気電池の充放電方法によれば、放電および充電過程と金属粒子の供給過程が分離されるので、大容量化に適した構成とした場合であっても、充電時間の短縮を図ることができる。

【0071】

また、本実施形態の空気電池の充放電方法において、金属粒子を負極集電体に析出させて析出金属構造を作成した後に、析出金属構造から析出金属粒子を作成し、析出金属粒子を電解液と混合させることによって混合液体を作成することとしてもよい。なお、析出金属構造から析出金属粒子を作成する際に、析出金属構造に対し振動を付加する工程を行うことができる。また、このとき、析出金属構造を電極として放電を行うこととしてもよい。

30

【0072】

〔第5の実施形態〕

次に、本発明の第5の実施形態について説明する。図5は、本発明の第5の実施形態による空気電池システム1000の構成を示す段面図である。本実施形態による空気電池システム1000は、上述した第1の実施形態から第4の実施形態による空気電池のいずれかである空気電池1100を有する。

40

【0073】

本実施形態の空気電池システム1000は、空気電池1100を収容する容器1110、混合液体容器1200、および反応液容器1300を備える。

【0074】

混合液体容器1200は、負極粒子としての金属粒子が分散した混合液体1210を収容する。反応液容器1300は、金属粒子と酸素が反応することによって生じる金属酸化物が分散した混合液体である反応液1310を収容する。ここで、混合液体容器1200は、容器1110と負極集電体120の近傍で接続され、反応液容器1300は、容器1110と正極集電体110の近傍で接続される。

50

## 【0075】

本実施形態による空気電池システム1000の構成について、図5を用いてさらに詳細に説明する。

## 【0076】

混合液体1210は、粉末、粒状、またはフィラー状などの微粒子構造を有する金属粒子、例えばリチウム金属粒子と有機電解液とを混合したスラリー液体である。混合液体容器1200は、電解液に対して耐腐食性を有する材料によって形成されている。なお、反応液容器1300も放電後の電解液である反応液1310に対して耐腐食性を有する材料によって形成されている。

## 【0077】

また、空気電池システム1000は、混合液体を循環させる輸送装置1400を備え、容器1110と混合液体容器1200および反応液容器1300とをそれぞれ接続する接続管1500を有する構成とすることができる。なお、混合液体が空気電池1100以外の領域で大気中の酸素と接触したり、水分子が溶解したりすることがないように、窒素ガスを封入し密閉する等の措置を取ることが望ましい。

## 【0078】

さらに、空気電池システム1000は、放電時における電流または電圧降下を計測して輸送装置1400を制御する制御装置1600を備えることとしてもよい。また、放電電流の安定化を行なうために蓄電装置1700を接続することとしてもよい。なお、制御装置1600と空気電池1100、輸送装置1400、および蓄電装置1700は、それぞれ電力線1800で接続される。

## 【0079】

上述した輸送装置1400として、チューブポンプまたはピエゾポンプなどの一般的なポンプを用いることができる。これに限らず、ガス圧や重力を用いて受動的に輸送を行なうこととしてもよい。ポンプを用いて輸送する場合には、接続管1500による輸送経路内に配置すればよい。ただし、金属粒子の析出を促進するため、負極集電体120に輸送装置1400の振動が伝達する位置に配置することがより望ましい。

## 【0080】

上述した容器1110、接続管1500、および輸送装置1400を構成する材料は、電解液や負極金属と化学反応を起こさない絶縁材料であればよい。例えば、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、フッ素ゴム等の含フッ素樹脂、あるいはポリプロピレン、ポリエチレン等の熱可塑性樹脂、エチレン・プロピレン・ジエンマ・モノマー(EPDM)、スルホン化EPDM、天然ブチルゴム(NBR)等を単独で、あるいは2種以上の混合物として用いることができる。

## 【0081】

また、容器1110、接続管1500、および空気電池1100を構成する支持体は、必ずしも個別に形成されている必要はなく、一部あるいはすべてを一体成型としたものを用いることができる。また、それらの形状および配置方法は特に限定されるものではない。

## 【0082】

上述の説明では、空気電池システム1000は空気電池1100を一個だけ備える場合について説明したが、図6に示すように、複数個の空気電池1100を電氣的に直列または並列に接続した構成としてもよい。図6に示した空気電池システム2000では、3個の空気電池1100を電氣的に直列に接続し、混合液体が3個の空気電池1100を並列に流動するように接続管2500を接続した構成とした。このような構成により、空気電池システム2000では単純な構成で電流および電圧を増大することができ、さらなる大容量化を図ることができる。

## 【0083】

また、図7に示した空気電池システム3000のように、混合液体容器と反応液容器を一体とした液体容器3250を有する構成としてもよい。ここで、液体容器3250は多

10

20

30

40

50

孔質材料からなるフィルタ3300を備える。このフィルタ3300は混合液体1210と反応液1310を分離し、電解液のみを循環させることが可能である。

【0084】

以上説明したように、本実施形態による空気電池システムによれば、大容量化に適した構成とした場合であっても、充電時間の短縮を図ることができる。

【実施例】

【0085】

以下に、本発明の実施例について説明する。

【0086】

まず、本発明を実施するために用いることができる材料について説明する。

10

【0087】

電解液には、有機電解液、イオン液体（融解塩）など流動性のある非水系電解液のうち金属リチウムと直接反応を起こさず、電解液として機能するものであれば公知のものを用いることができる。電解液の粘性については、金属リチウムが電解液中に高効率で分散するように粘度調整することが可能である。

【0088】

有機電解液としては例えば、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_3)$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 等の公知の支持塩を、非プロトン性で鎖状構造を持たない有機溶媒に溶解したものを使用することができる。

【0089】

20

このような有機溶媒としては、環状カーボネート、鎖状カーボネート、環状エステル、環状エーテル、鎖状エーテル等が挙げられる。環状カーボネートとしては、例えばエチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニルカーボネート等がある。鎖状カーボネートとしては、例えばジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート（DEC）、メチルエチルカーボネート等がある。環状エステルカーボネートとしては、例えばガンマブチロラクトン、ガンマバレロラクトン等がある。環状エーテルとしては、例えばテトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン等がある。鎖状エーテルとしては、例えばジメトキシエタン、エチレングリコールジメチルエーテル等がある。これらは単独で用いてもよいし、複数を混合して用いてもよい。また、イオン伝導体としては、そのほかにイオン液体などを用いてもよいし、これらを複数混合して用いてもよい。

30

【0090】

空気極としては例えば、触媒と導電材と結着材とを混合し、適当な溶剤を加えてペースト状の正極材としたものを用いることができる。この正極材を正極集電体の表面に塗布して乾燥し、必要に応じて電極密度を高めるべく圧縮して形成してもよい。また、充電用セルと放電用セルで異なる材料群を用いることもできる。

【0091】

空気極に用いる導電材には、正極の電池性能に悪影響を及ぼさない電子伝導性材料であれば特に限定されず、例えば、天然黒鉛（鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛）や人造黒鉛などの黒鉛、アセチレンブラック、カーボンブラック、ケッチェンブラック、カーボンウイスカ、ニードルコークス、炭素繊維、金属（スチール、銅、ニッケル、銀、金など）などの1種又は2種以上を混合したものをを用いることができる。

40

【0092】

空気極に用いる結着材は、活物質粒子及び導電材粒子を繋ぎ止める役割を果たすものであり、例えば、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、フッ素ゴム等の含フッ素樹脂、あるいはポリプロピレン、ポリエチレン等の熱可塑性樹脂、エチレン・プロピレン・ジエンマ（EPDM）、スルホン化EPDM、天然ブチルゴム（NBR）等を単独で、あるいは2種以上の混合物として用いることができる。また、水系バインダーであるセルロース系やスチレンブタジエンゴム（SBR）の水分散体等を用いることもできる。

50

## 【0093】

空気極の反応促進を行なうための触媒は、放電時に空気中の酸素が酸素イオンに還元されるものであれば特に限定されないが、例えば、触媒として、白金等の貴金属粉末のほか、マンガン、ニッケル、コバルトなどの各種金属酸化物（複合酸化物を含む）を用いることができる。また、金属ポルフィリン、金属フタロシアニンなどの有機金属錯体を用いてもよい。

## 【0094】

触媒材料、導電材および結着材を分散させる溶剤としては、例えば、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸メチル、アクリル酸メチル、ジエチルトリアミン、N,N-ジメチルアミノプロピルアミン、エチレンオキシド、テトラヒドロフランなどの有機溶剤を用いることができる。また、水に分散剤、増粘剤等を加え、スチレンとブタジエンを主成分とするラテックス（SBRラテックス）などのラテックスで活物質をスラリー化することとしてもよい。増粘剤としては、例えば、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロースなどの多糖類を単独で、あるいは2種以上の混合物として用いることができる。塗布方法としては、例えば、アプリケーションロールなどのローラコーティング、スクリーンコーティング、ドクターブレイド方式、スピンコーティング、バーコータなどが挙げられ、これらのいずれかを用いて任意の厚さ、形状とすることができる。

## 【0095】

正極集電体としては、酸素の拡散を速やかに行わせるため、網状やメッシュ状など多孔体を用いることが好ましく、ステンレス鋼やニッケル、銅などの多孔体の金属板を用いることができる。なお、集電体の酸化を抑制するために、その表面に耐酸化性の金属または合金の被膜を被覆することとしてもよい。また、正極集電体の大気側表面には電解液の気化及び水の浸入を防ぐために、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）などの撥水性多孔質膜などを圧着し、酸素のみを選択透過させることが可能である。なお、正極集電体を撥水性多孔質膜などの不導体で覆う場合には、ニッケルリボンなどの導体をあらかじめ正極集電体に接続して外部に端子を露出する処置を行なう。

## 【0096】

負極集電体材料としては、電池反応に直接影響を及ぼさない導電性材料を用いることができる。例えばステンレス鋼、銅、ニッケル、またはチタンなどを用いることができる。これらの金属の単体またはそれらの合金を用いてもよいし、表面を他の金属や合金で被覆して用いてもよい。こうした金属のほか、酸化物導電体やカーボンなどを用いることもできる。

## 【0097】

また、負極集電体構造を放電用セルとして用いる場合には、負極金属粉末をトラップ可能で電解液を透過可能な網目構造やメッシュ構造、スポンジ構造などの多孔質構造を用いることができる。負極金属を十分に利用するためには、負極集電体の目開き、孔径は可能な限り小さいほうが好ましい。具体的には例えば、チタンメッシュ、ニクロムメッシュ、ステンレスメッシュ、カーボンメッシュ、カーボンフェルト、およびこれらに類するものを用いることができる。充電用セルとして用いる場合には、板状の電極表面に対して化学処理や機械処理を施すことによって凹凸構造または溝構造を作成する。

## 【0098】

セパレータは、電解液を通す不導体多孔質膜であって、電解液に対して耐食性を示すものであれば特に限定されない。例えば、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）多孔質膜またはポリエチレン不織布などを用いることができる。

## 【0099】

支持体は、内部の形状を保つ強度を有し、電池反応に直接影響を及ぼさない材料であって空気極と負極集電体を絶縁する材料であればよい。例えば、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）等の含フッ素樹脂やポリエチレン等の熱可塑性樹脂のような樹脂素材を用いることができる。また、ステンレス鋼、銅、ニッケル、またはチタン等の金属や黒鉛な

10

20

30

40

50

どの伝導性素材の全部または一部を樹脂素材で被覆したもの、または複数の材料を多層構造にしたものを用いてもよい。また、空気極と負極集電体間の絶縁部だけを上記材料で構成し、その他の部位にはステンレス鋼、銅、ニッケル、またはチタン等の金属や黒鉛などの伝導性素材を用いることとしてもよい。

**【0100】**

## 〔実施例1〕

本実施例は上述した第2の実施形態による空気電池200に対応する。本実施例の空気電池は、支持体、液体流路、カーボンペーパー、PTFE多孔質膜、液体流路、空気極、およびガス選択透過膜をこの順に構成し、ポリエーテルケトンケトン(PEEK)を角型に成型した支持体およびシリコンによって封止する。

10

**【0101】**

電解液には、エチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)の混合溶媒と $Li(CF_3SO_2)_2N(LiTFSI)$ 支持塩を用いたものを使用した。この電解液にリチウムワイヤを微細粉末状に切断したものを混合し、初回に用いる放電用のスラリー液体とした。

**【0102】**

放電時には、混合液体が空気電池の下部から上部へ向けて流動するようにポンプを動作させ、放電用負極多孔質ヘリチウム金属を蓄積し発電を行う。電極は空気極から取り出したニッケルリボンを正極とし、カーボンペーパーを負極集電体とする。

20

**【0103】**

## 〔実施例2〕

本実施例は上述した第3の実施形態による空気電池300に対応する。本実施例の空気電池は、銅板、スラリー液体経路、PTFE多孔質膜、スラリー液体経路、空気極、ガス選択透過膜をこの順に構成し、ポリエーテルケトンケトン(PEEK)を角型に成型した支持体およびシリコンによって封止する。

**【0104】**

銅板の平板面のうちスラリー液体と接触する表面に、幅が約 $50\mu m$ で間隔が約 $100\mu m$ の溝加工を行なうことにより充電用負極集電体とする。また銅板の反対側の面に、スラリー液体を流動させるポンプの底部を接着する。

30

**【0105】**

電解液には、エチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)の混合溶媒と $Li(CF_3SO_2)_2N(LiTFSI)$ 支持塩を用いたものを使用した。この電解液にリチウムワイヤを微細粉末状に切断したものを混合し、初回に用いる放電用のスラリー液体とした。

**【0106】**

充電時には、混合液体が空気電池の上部から下部へ向けて流動するようにポンプを動作させ、放電による反応生成物が空気極近傍に蓄積した状態として充電を行なう。電極は空気極から取り出したニッケルリボンを正極とし、銅板を負極集電体とする。

**【0107】**

## 〔実施例3〕

本実施例は上述した第4の実施形態による空気電池400に対応する。本実施例の空気電池は、銅板、スラリー液体経路、カーボンペーパー、PTFE多孔質膜、スラリー液体経路、空気極、ガス選択透過膜をこの順に構成し、ポリエーテルケトンケトン(PEEK)を角型に成型した支持体およびシリコンによって封止する。

40

**【0108】**

銅板の平板面のうちスラリー液体と接触する表面に、幅が約 $50\mu m$ で間隔が約 $100\mu m$ の溝加工を行なうことにより充電用負極集電体とする。また銅板の反対側の面に、スラリー液体を流動させるポンプの底部を接着する。なお、ポンプは双方向に流動方向を変更可能なものを用いる。

**【0109】**

50

電解液には、エチレンカーボネート（EC）とジエチルカーボネート（DEC）の混合溶媒と  $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ （LiTFSI）支持塩を用いたものを使用した。この電解液にリチウムワイヤを微細粉末状に切断したものを混合し、初回に用いる放電用のスラリー液体とした。

【0110】

放電時には、混合液体が空気電池の下部から上部へ向けて流動するようにポンプを動作させ、放電用負極多孔質へリチウム金属を蓄積し発電を行う。電極は空気極から取り出したニッケルリボンに正極とし、カーボンペーパーを負極集電体とする。

【0111】

充電時には、混合液体が空気電池の上部から下部へ向けて流動するようにポンプを動作させ、放電による反応生成物が空気極近傍に蓄積した状態として充電を行なう。電極は空気極から取り出したニッケルリボンに正極とし、銅板を負極集電体とする。

10

【0112】

〔実施例4〕

本実施例では、負極金属としてリチウムに換えてアルミニウム粉末を用いた金属空気電池とした。このアルミニウム空気電池を用いて、上述した第5の実施形態による空気電池システム1000に対応する空気電池システムを構成した。

【0113】

容器には市販されているポリテトラフルオロエチレン（PTFE）製容器を用い、接続管には市販のシリコンチューブを用いた。また、輸送装置として耐薬品性のあるピエゾポンプを用いた。

20

【0114】

本実施例のアルミニウム空気電池は、上述した第2の実施形態による空気電池200に対応する構成とした。スラリー液体には、水酸化カリウム（KOH）水溶液とアルミニウム粉末を混合した混合液体を用いた。

【0115】

空気極には、ステンレスメッシュにニッケルリボンの陰極電極を超音波接合したのちに、カーボンブラック、プラチナ触媒、およびPTFEディスパージョンを混合したものを薄く塗り乾燥させたものとPTFEガス透過膜を圧着させたものを用いた。この空気極を支持体にエポキシ樹脂を用いて接着した。なお、支持体はポリエーテルケトン（PEEK）を加工して作成した。

30

【0116】

負極集電体には無処理のカーボンペーパーを用い、カーボンペーパーとニッケルリボンの陽極電極を支持体で挟み込んだ構造とした。

【0117】

これらの部品の接点は、液体漏れを防ぐためシリコンゴムにより封止した。

【0118】

本実施例のアルミニウム空気電池の下部から上部へ向けて混合液体が流動するようにポンプを動作させ、電極間での発電が行われるとともに、アルミニウム粉末が順次供給されることを確認した。

40

【0119】

本発明は上記実施形態および実施例に限定されることなく、特許請求の範囲に記載した発明の範囲内で、種々の変形が可能であり、それらも本発明の範囲内に含まれるものであることはいうまでもない。

【0120】

上記の実施形態および実施例の一部又は全部は、以下の付記のようにも記載されうるが、以下には限られない。

【0121】

（付記1）酸素の正極反応が行なわれる空気極を備えた正極集電体と、負極金属からなる金属粒子を付着する負極集電体と、前記空気極と前記負極集電体を分離するセパレータ

50



と、電解液に前記負極金属を含む負極粒子が分散した混合液体を、前記正極集電体と前記負極集電体の間で循環させる循環構造、とを有する空気電池。

【0122】

(付記2) 前記空気極は、酸素分子に電子を供給して前記混合液体中に酸素イオンを導入し、前記負極集電体は、多孔質電導体からなる放電用負極集電体を含み、前記循環構造は、前記負極粒子としての前記金属粒子が分散した前記混合液体を、前記放電用負極集電体を通過するように循環させ、前記放電用負極集電体は、前記金属粒子を捕獲し、前記金属粒子が前記酸素イオンと結合するときに放出する電子を導出する付記1に記載した空気電池。

【0123】

(付記3) 前記空気極は、前記金属粒子と前記酸素が反応することによって生じる金属酸化物に電子を供給して、前記電界液中に酸素イオンを発生させ、前記負極集電体は、表面に凹凸構造を有する充電用負極集電体を含み、前記循環構造は、前記負極粒子としての前記金属酸化物が分散した前記混合液体を、前記正極集電体と前記充電用負極集電体の間で循環させ、前記充電用負極集電体は、前記金属粒子を析出させ、前記酸素イオンから電子を獲得する付記1に記載した空気電池。

【0124】

(付記4) 前記空気極は、酸素分子に電子を供給して前記混合液体中に酸素イオンを導入し、前記金属粒子と前記酸素が反応することによって生じる金属酸化物に電子を供給して前記電界液中に酸素イオンを発生させ、前記負極集電体は、多孔質電導体からなる放電用負極集電体と、表面に凹凸構造を有する充電用負極集電体を含み、前記循環構造は、前記負極粒子としての前記金属粒子が分散した前記混合液体を、前記放電用負極集電体を通過するように循環させ、前記負極粒子としての前記金属酸化物が分散した前記混合液体を、前記正極集電体と前記充電用負極集電体の間で循環させ、前記放電用負極集電体は、前記金属粒子を捕獲し、前記金属粒子が前記酸素イオンと結合するときに放出する電子を導出し、前記充電用負極集電体は、前記金属粒子を析出させ、前記酸素イオンから電子を獲得する付記1に記載した空気電池。

【0125】

(付記5) 前記金属粒子は、リチウムを主成分とする付記1から4のいずれか一項に記載した空気電池。

【0126】

(付記6) 付記1から5のいずれか一項に記載した空気電池と、前記空気電池を収容する容器と、前記負極粒子としての前記金属粒子が分散した前記混合液体を収容する混合液体容器と、前記金属粒子と前記酸素が反応することによって生じる金属酸化物が分散した前記混合液体を収容する反応液容器、とをさらに備え、前記混合液体容器は、前記容器と前記負極集電体の近傍で接続され、前記反応液容器は、前記容器と前記正極集電体の近傍で接続される空気電池システム。

【0127】

(付記7) 前記負極集電体は、表面に凹凸構造を有する充電用負極集電体を含み、前記循環構造は、輸送装置と、前記容器と前記混合液体容器および前記反応液容器とをそれぞれ接続する接続管を含み、前記輸送装置は、前記充電用負極集電体に前記輸送装置の振動が伝達する位置に配置している付記6に記載した空気電池システム。

【0128】

(付記8) 金属粒子と電解液とを混合することによって前記金属粒子を分散させた混合液体を作成し、前記混合液体を、空気極を備えた正極集電体と負極集電体の間で循環させ、前記空気極から酸素分子に電子を供給して酸素イオンを発生させ、前記負極集電体によって前記金属粒子を捕獲し、前記金属粒子が前記酸素イオンと結合するときに放出する電子を導出することによって放電し、前記金属粒子と前記酸素イオンを反応させることによって金属酸化物を生成し、前記金属酸化物を前記正極集電体と前記負極集電体の間で循環させ、前記金属酸化物に電子を供給して酸素イオンを発生させ、前記金属粒子を前記負極

10

20

30

40

50

集電体に析出させることにより充電する空気電池の充放電方法。

【0129】

(付記9) 前記金属粒子を前記負極集電体に析出させて析出金属構造を作成した後に、前記析出金属構造から析出金属粒子を作成し、前記析出金属粒子を前記電解液と混合させることによって前記混合液体を作成する付記8に記載した空気電池の充放電方法。

【0130】

(付記10) 前記析出金属構造から前記析出金属粒子を作成する際に、前記析出金属構造に対し振動を付加する工程、および前記析出金属構造を電極として放電を行う工程の少なくとも一方を行う付記9に記載した空気電池の充放電方法。

【0131】

(付記11) 前記循環構造は、前記放電用負極集電体の近傍に前記混合液体を導入するための混合液体流入口と、前記セパレータと前記空気極の間に放電後の電解液を流出するための反応液流出口を備えた支持体を含む付記2または4に記載した空気電池。

【0132】

(付記12) 前記循環構造は、前記空気極と前記セパレータの間に放電後の電解液を導入するための反応液流入口と、前記充電用負極集電体と前記セパレータの間に混合液体を導出するための混合液体流出口を備えた支持体を含み、さらに前記混合液体を循環させる輸送装置を含む付記3または4に記載した空気電池。

【0133】

(付記13) 前記混合液体を循環させる輸送装置と、放電時における電流降下および電圧降下のいずれかを計測して前記輸送装置を制御する制御装置とを有する付記6または7に記載した空気電池システム。

【0134】

(付記14) 放電電流の安定化を行なうための蓄電装置を備えた付記6または7に記載した空気電池システム。

【0135】

(付記15) 付記1から付記5のいずれか一項に記載した空気電池を複数個備え、複数個の前記空気電池は直列接続および並列接続のいずれかで電氣的に接続されており、前記混合液体が複数個の空気電池を並列に流動するように構成された接続管を有する付記6または7に記載した空気電池システム。

【0136】

(付記16) 多孔質材料からなるフィルタを備えた液体容器を有し、前記フィルタは前記混合液体と前記金属酸化物が分散した混合液体である反応液とを分離し、前記電解液のみを循環させる付記6または7に記載した空気電池システム。

【符号の説明】

【0137】

- 100、200、300、400、1100 空気電池
- 110 正極集電体
- 111 空気極
- 120 負極集電体
- 130 セパレータ
- 140 循環構造
- 212、222、312、322、412 電極端子
- 213 ガス拡散透過膜
- 220 放電用負極集電体
- 240、340、440 支持体
- 241 混合液体流入口
- 242 反応液流出口
- 320 充電用負極集電体
- 341 反応液流入口

10

20

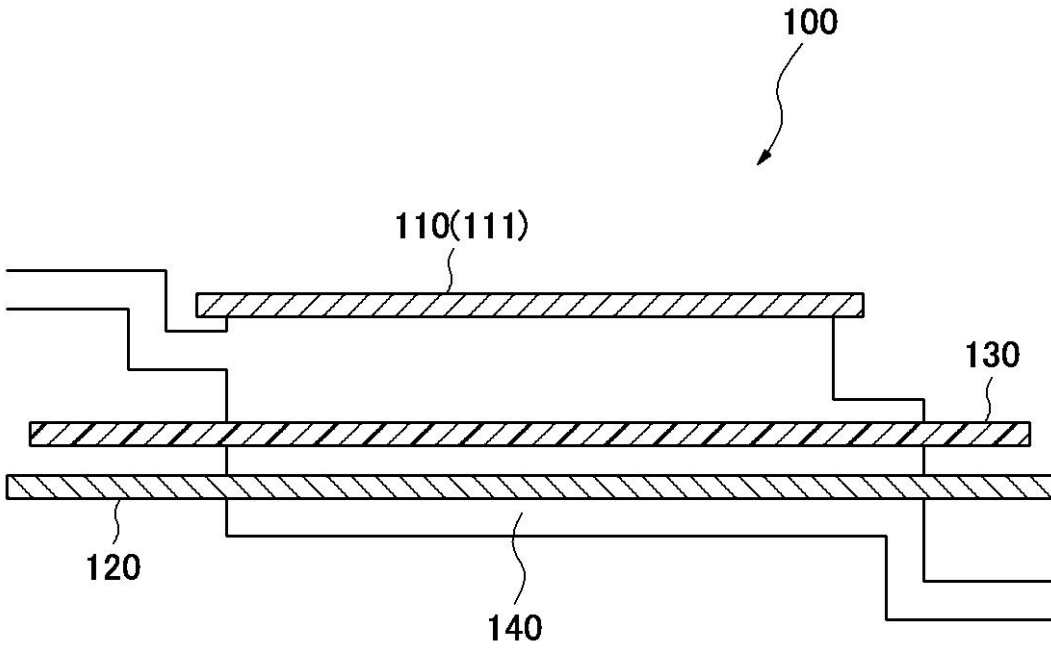
30

40

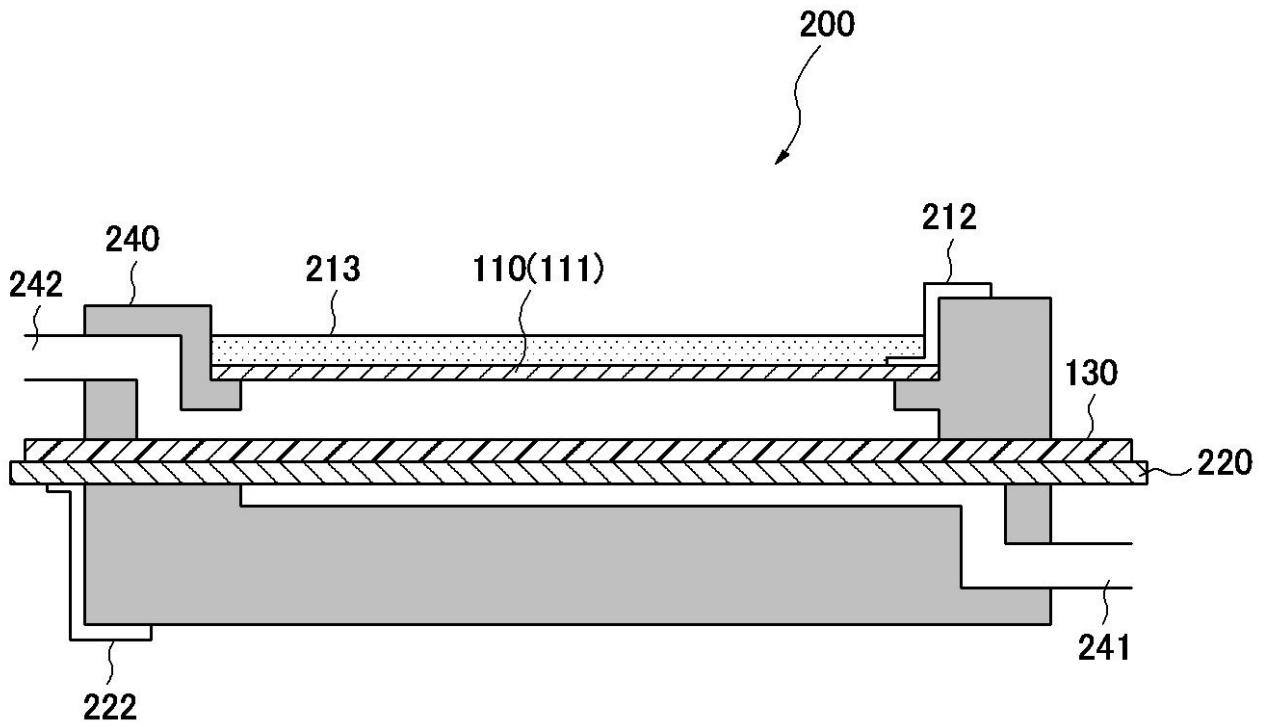
50

3 4 2	混合液体流出口	
3 5 0、1 4 0 0	輸送装置	
4 4 1	反応液流入流出口	
4 4 2	混合液体流入流出口	
1 0 0 0、2 0 0 0、3 0 0 0	空気電池システム	
1 1 1 0	容器	
1 2 0 0	混合液体容器	
1 2 1 0	混合液体	
1 3 0 0	反応液容器	
1 3 1 0	反応液	10
1 5 0 0、2 5 0 0	接続管	
1 6 0 0	制御装置	
1 7 0 0	蓄電装置	
1 8 0 0	電力線	
3 2 5 0	液体容器	
3 3 0 0	フィルタ	
1	関連する空気電池	
2	酸素拡散膜	
3	正極集電体	
4	正極触媒層	20
6	セパレータ	
9	電解質	
1 3	正極	
1 7	負極	
1 9	積層体	
2 0	発電体	
3 0	関連する電気化学セルシステム	
3 2	アノード構造	
3 4	サポート構造	
4 0	関連する亜鉛空気電池	30
4 4	亜鉛ペレット	
5 2	負極集電体	
5 6	空気極	

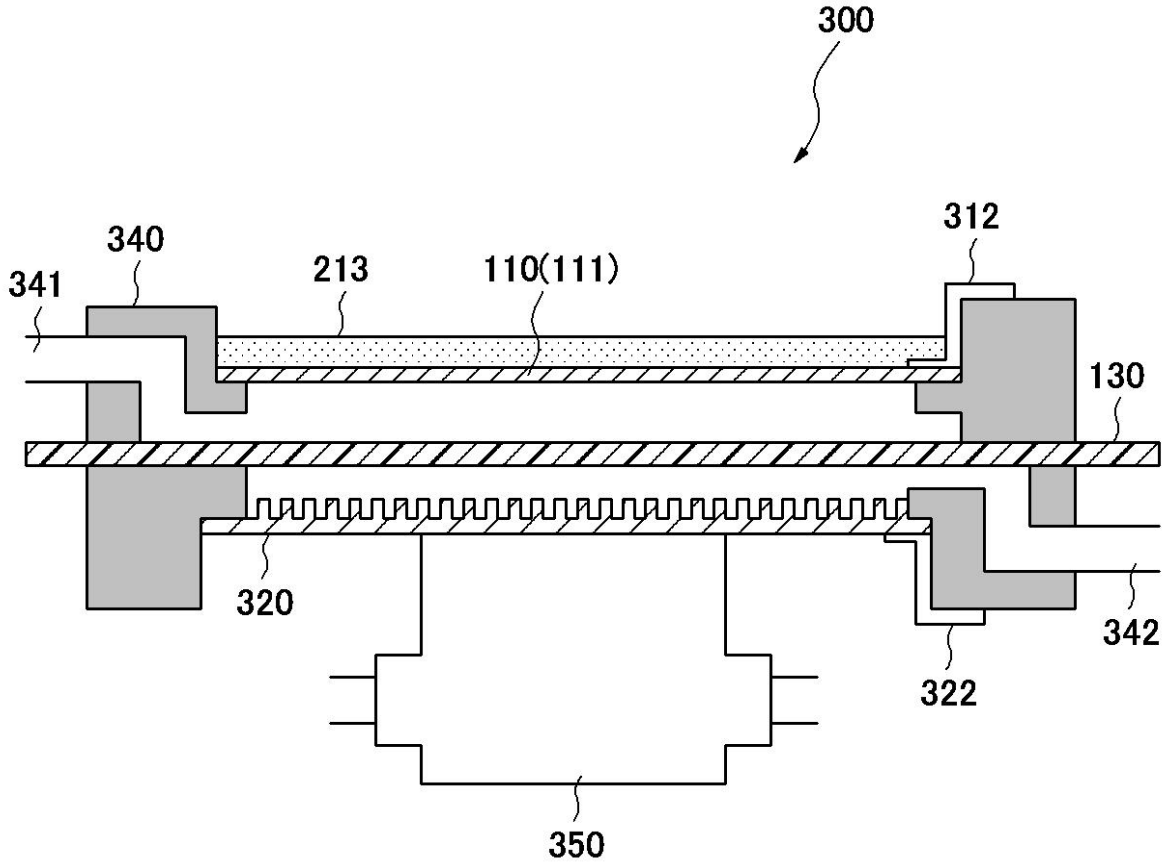
【 図 1 】



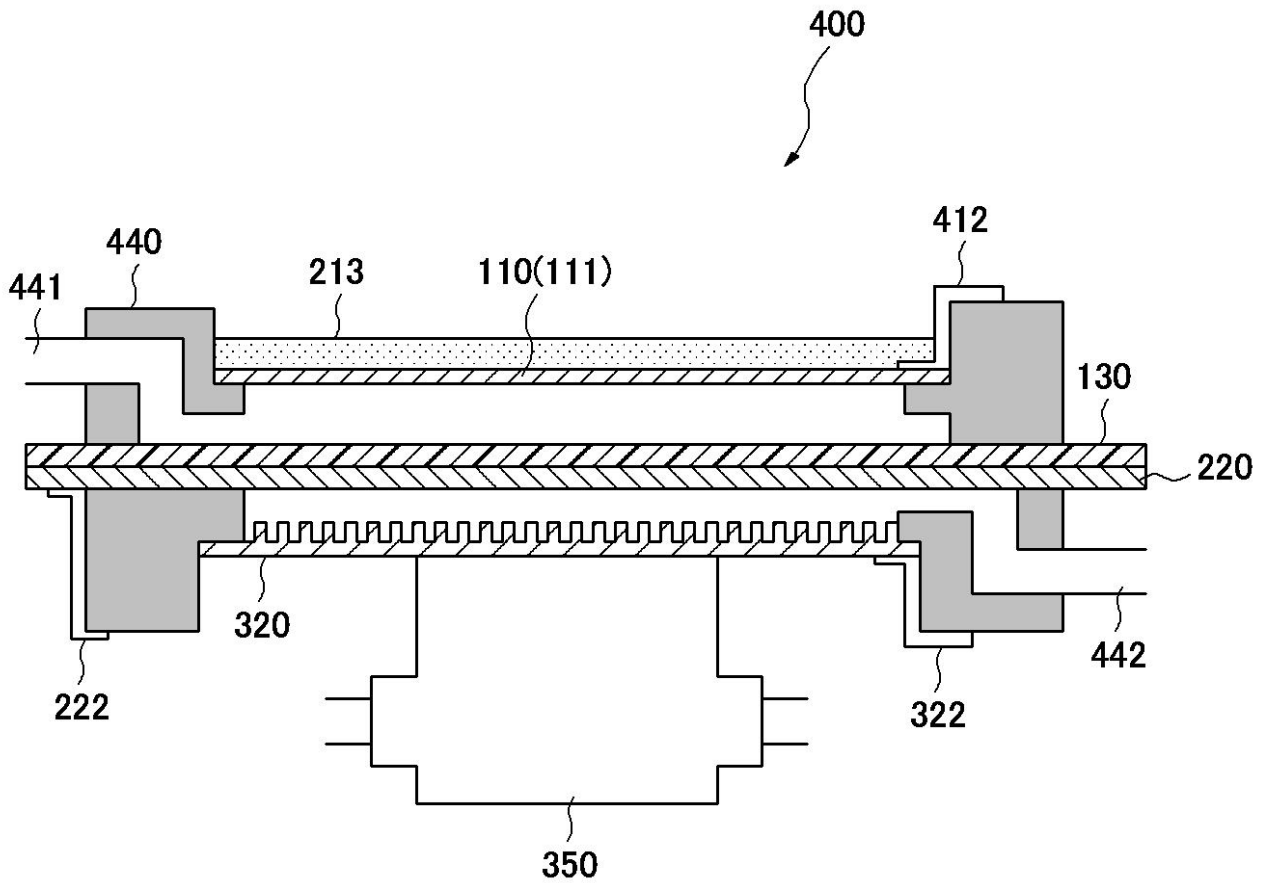
【 図 2 】



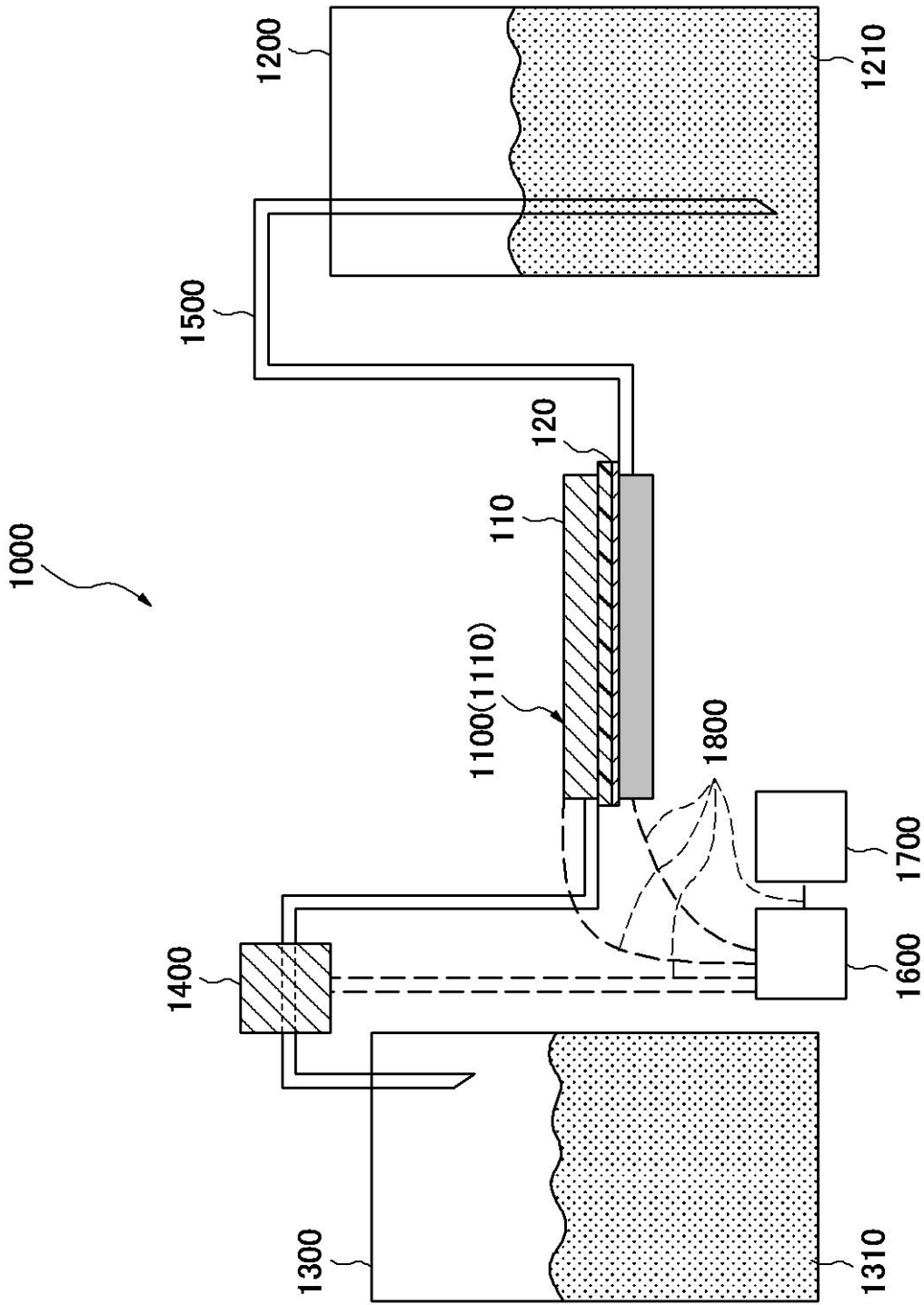
【 図 3 】



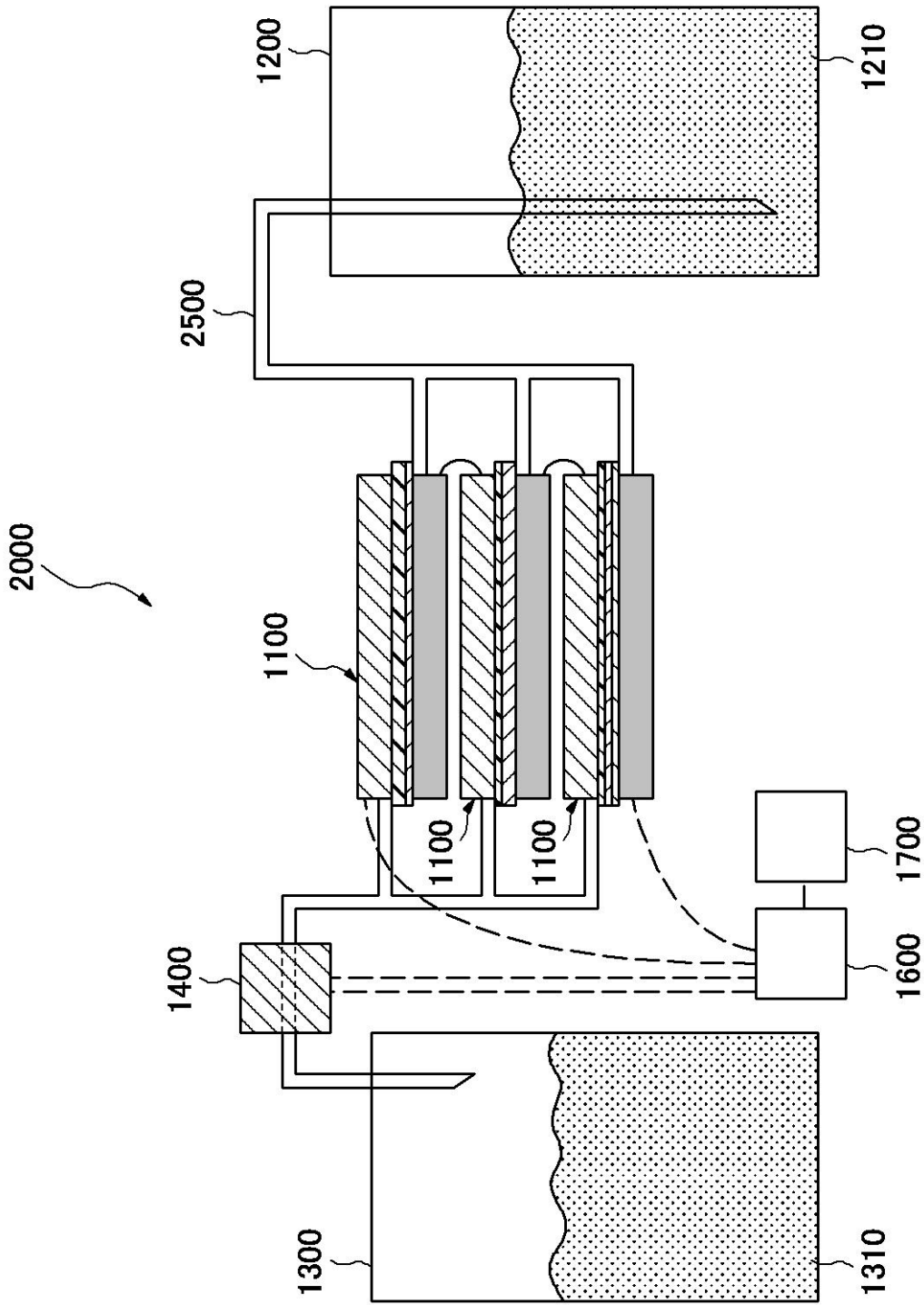
【 図 4 】



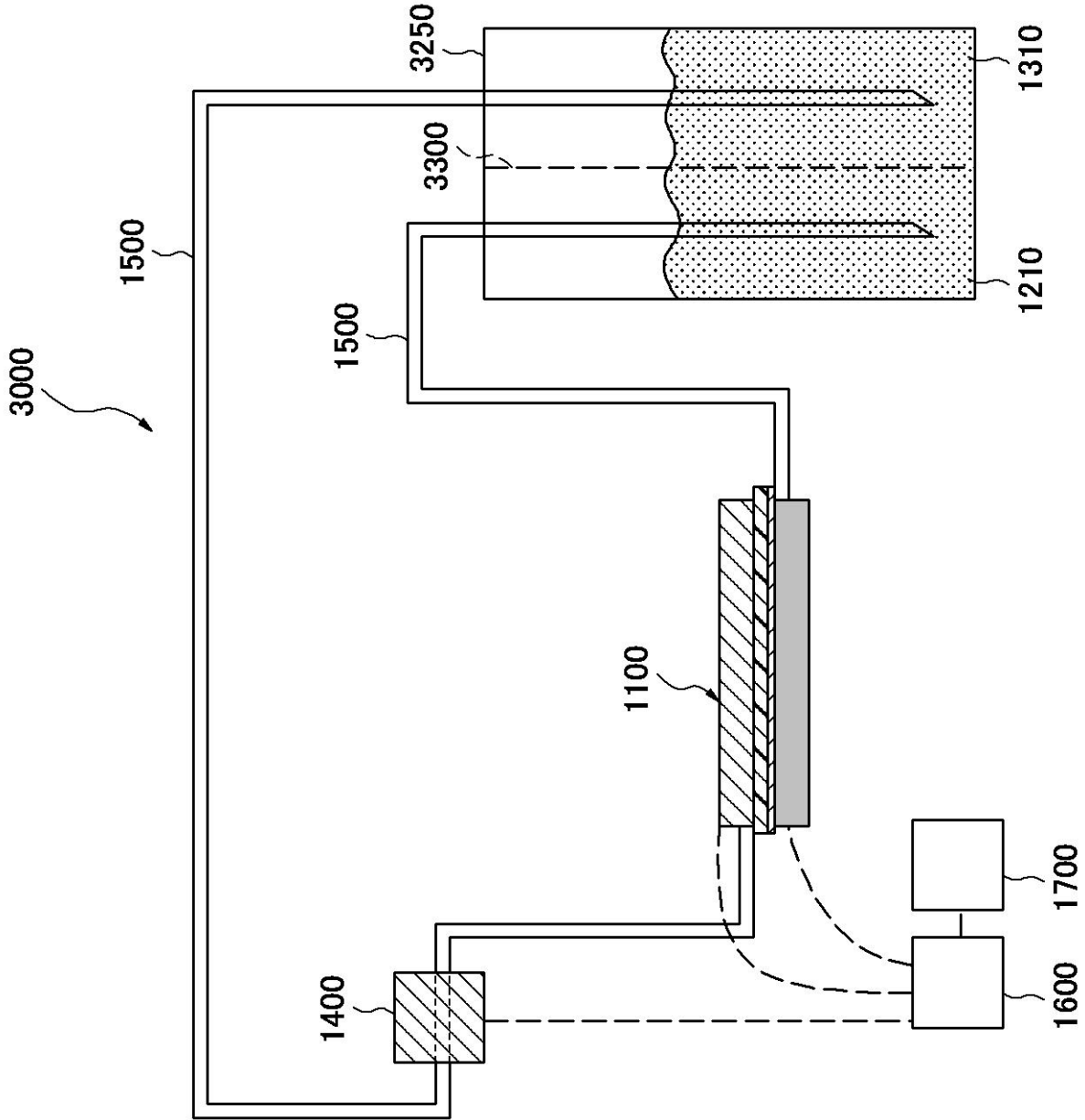
【 図 5 】



【図 6】

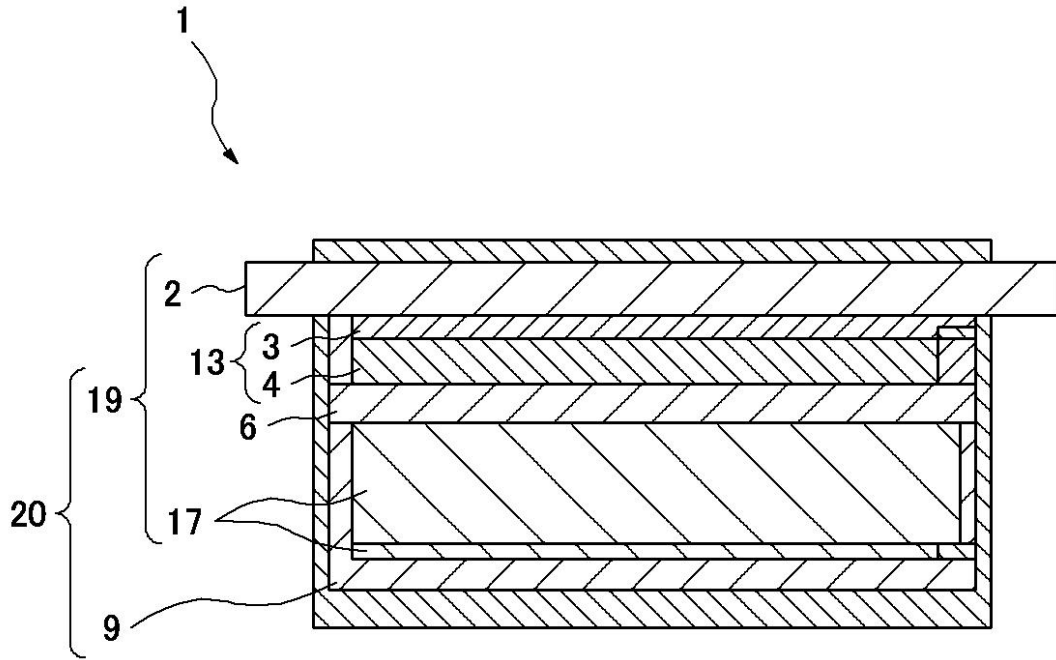


【 図 7 】

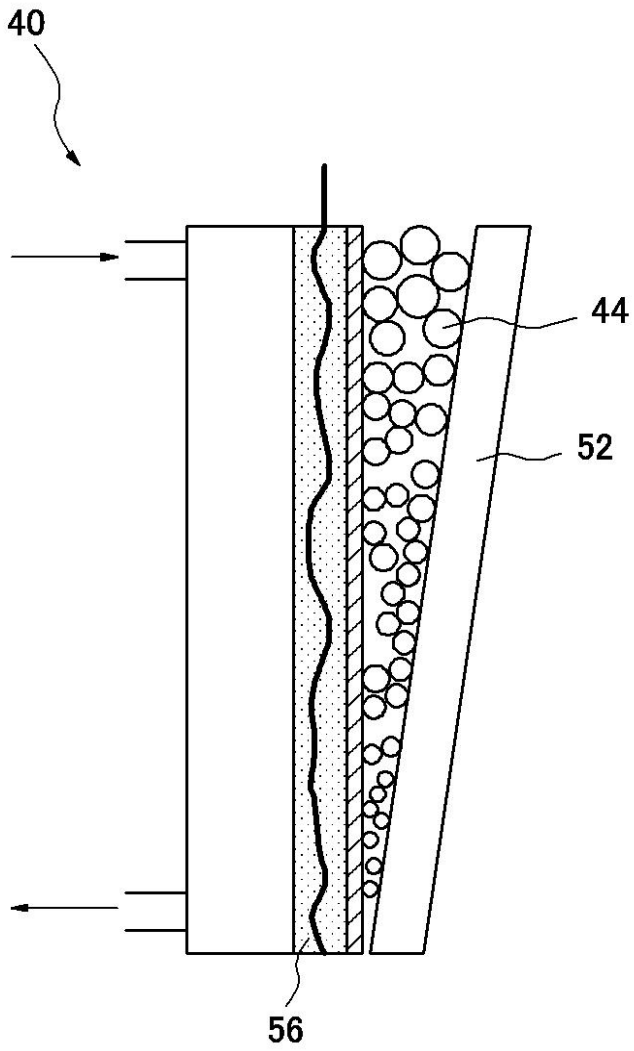




【 図 8 】

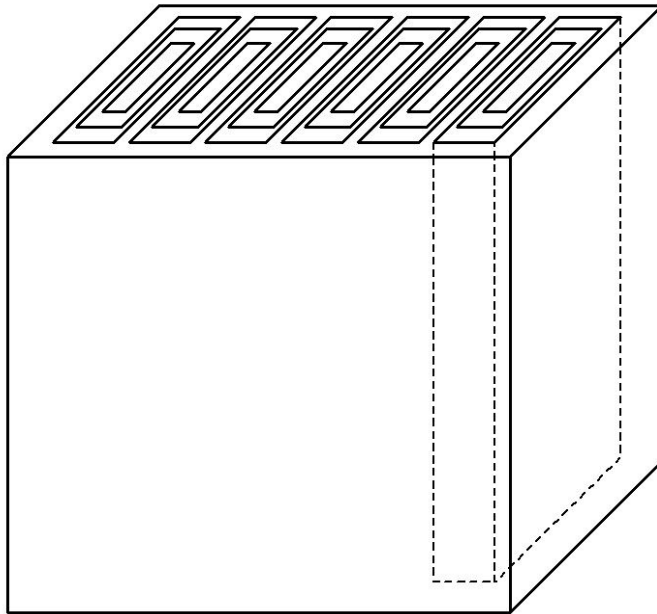
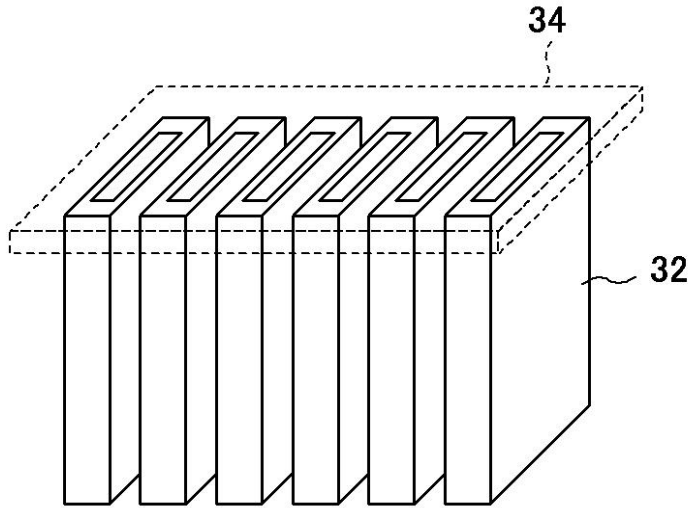


【 図 9 】



【図 10】

30



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

テーマコード(参考)

H 0 1 M 8/02

E