

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6134108号  
(P6134108)

(45) 発行日 平成29年5月24日 (2017.5.24)

(24) 登録日 平成29年4月28日 (2017.4.28)

(51) Int.Cl.

F I

HO 1 M 12/06 (2006.01)

HO 1 M 12/06 D

HO 1 M 4/70 (2006.01)

HO 1 M 12/06 A

HO 1 M 4/40 (2006.01)

HO 1 M 4/70 Z

HO 1 M 4/46 (2006.01)

HO 1 M 4/40

HO 1 M 4/42 (2006.01)

HO 1 M 4/46

請求項の数 12 (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2012-187850 (P2012-187850)  
 (22) 出願日 平成24年8月28日 (2012.8.28)  
 (65) 公開番号 特開2014-44908 (P2014-44908A)  
 (43) 公開日 平成26年3月13日 (2014.3.13)  
 審査請求日 平成27年8月27日 (2015.8.27)

(73) 特許権者 000005049  
 シャープ株式会社  
 大阪府堺市堺区匠町 1 番地  
 (74) 代理人 100065248  
 弁理士 野河 信太郎  
 (74) 代理人 100159385  
 弁理士 甲斐 伸二  
 (74) 代理人 100163407  
 弁理士 金子 裕輔  
 (74) 代理人 100166936  
 弁理士 稲本 潔  
 (74) 代理人 100174883  
 弁理士 富田 雅己

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】

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し、  
 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請求項 1 に記載の金属空気電池。

【請求項 3】

前記受止部は、前記電解液槽に固定された請求項 1 又は 2 に記載の金属空気電池。

【請求項 4】

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収容できるように設けられた請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 つに記載の金属空気電池。

## 【請求項 5】

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 ~ 4 のいずれか 1 つに記載の金属空気電池。

## 【請求項 6】

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 ~ 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、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 ~ 6 のいずれか 1 つに記載の金属空気電池。

10

## 【請求項 8】

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 ~ 7 のいずれか 1 つに記載の金属空気電池。

## 【請求項 9】

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 ~ 8 のいずれか 1 つに記載の金属空気電池。

## 【請求項 10】

20

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 ~ 9 のいずれか 1 つに記載の金属空気電池。

## 【請求項 11】

前記電極活物質部と前記受止部の間に空間を有することを特徴とする請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 つに記載の金属空気電池。

## 【請求項 12】

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備える金属電極であって、  
前記集電体は、前記電極活物質部を支持する支持部と、前記支持部の下端部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張り出した張出部を有し、  
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を特徴とする金属空気電池用金属電極。

30

## 【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。

## 【背景技術】

## 【0002】

40

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使い、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

50

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。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特開平 7 - 45270 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

20

【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。

30

【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。

40

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薄片が剥落すると、電極活物質の薄片は受止部の張出部の上に落ち、電極活物質の薄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、

50

剥落した電極活物質の薄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薄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薄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薄片を収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薄片を受止部に収容するこ

10

20

30

40

50

とができ、多くの電極活物質の薄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薄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】

10

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。

20

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薄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。

30

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】

40

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薄片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】

50

本実施形態の金属空気電池 4 5 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 1 0 と、集電体 1 0 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 1 0 は、電極活物質部 4 を支持する支持部 1 1 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 1 2 とを有し、受止部 1 2 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 1 3 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 4 5 について説明する。

#### 【 0 0 2 0 】

##### 1 . 金属空気電池

10

本実施形態の金属空気電池 4 5 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 4 5 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 4 5 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。

#### 【 0 0 2 1 】

##### 2 . 電解液槽、電解液

20

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。

#### 【 0 0 2 2 】

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。

30

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。

#### 【 0 0 2 3 】

##### 3 . 金属電極

40

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 1 0 と電極活物質部 4 とを有し、電極活物質部 4 は、集電体 1 0 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 1 0 により集電され、外部回路へと伝導する。

#### 【 0 0 2 4 】

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

50

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。

10

**【 0 0 2 5 】**

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。

**【 0 0 2 6 】**

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。

20

**【 0 0 2 7 】**

電極活物質部 4 は、金属空気電池 45 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。

30

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。

**【 0 0 2 8 】**

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。

40

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。

**【 0 0 2 9 】**

50

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。

10

#### 【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。

20

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。

30

#### 【0032】

例えば、金属空気電池 45 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 15 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 15 は、受止部 12 の張出部 13 上に落下し、小片 15 と受止部 12 とが電氣的に接続する。このため、小片 15 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 12 により集電することができる。

#### 【0033】

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。

40

なお、支持部 11 および受止部 12 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 11 および受止部 12 を形成してもよい。

#### 【0034】

また、集電体 5 は、支持部 11 の端部に受止部 12 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 12 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。

50



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 11 および受止部 12 の両方に支持されるように設けられてもよく、支持部 11 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 11 および受止部 12 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 11 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 11 のみに支持されるように設けると、受止部 12 が受止めることができる金属の小片 15 の量を多くすることができ、金属空気電池 45 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 11 の端部は、受止部 12 に接合されていてもよく、図 3 (b)、(c) のように支持部 11 の端部が受止部 12 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 16 により支持部 11 を受止部 12 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 12 から支持部 11 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 12 に支持部 11 を着脱可能に設けた例を示したが、支持部 11 に受止部 12 を着脱可能に設けてもよい。

10

また、例えば、図 6 に示したように、受止部 12 は電解液槽 1 中に固定され、支持部 11 を電解液槽 1 内に挿入した際に、支持部 11 の端部が受止部 12 に接続するように設けてもよい。

また、支持部 11 に受止部 12 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 12 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。

20

#### 【0036】

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 を収容できるように設けられてもよい。受止部 12 は、例えば、図 5 (a) のように張出部 13 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 13 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 12 がこのような構造を有すると、張出部 13 上に落下した電極活物質の小片 15 は、受止部 12 内に収容され、多くの小片 15 が受止部 12 と電気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 45 の発電効率をより高くすることができる。

30

#### 【0037】

金属電極 5 は、複数の受止部 12 を有することもできる。このことにより、受止部 12 が受止めることができる金属の小片 15 の量を多くすることができ、金属空気電池 45 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 12 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 ( $\text{OH}^-$ ) 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。

40

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 (V G C F)、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

50

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。

10

#### 【 0 0 3 9 】

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 2 6 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 2 6 を設ける場合、空気流路 2 6 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う、空気極表面をはっ水処理してもよい。

#### 【 0 0 4 0 】

20

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。

30

#### 【 0 0 4 1 】

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。

40

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 】

#### 【 0 0 4 2 】

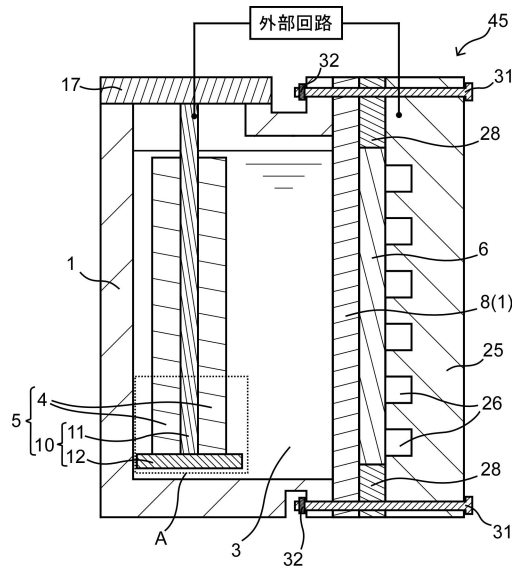
1 : 電解液槽      3 : 電解液      4 : 電極活物質部      5 : 金属電極      6 : 空気極  
8 : イオン交換膜      10 : 集電体      11 : 支持部      12 : 受止部      13 : 張出部  
15 : 電極活物質の小片      16 : 嵌合部材      17 : 蓋部材      25 : 集電部材  
26 : 空気流路      28 : スペーサー      31 : ボルト      32 : ナット      45

50

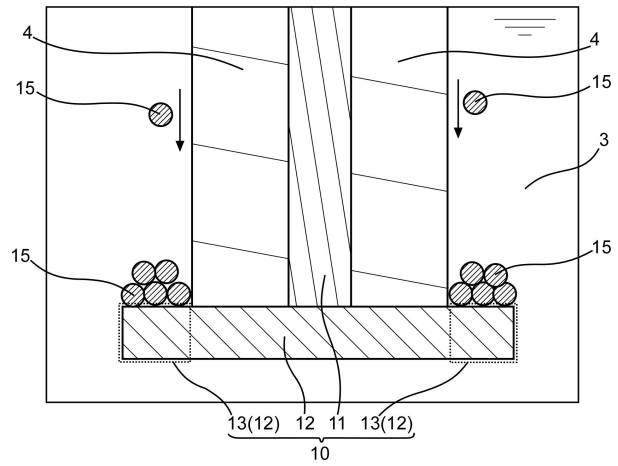
：金属空気電池

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

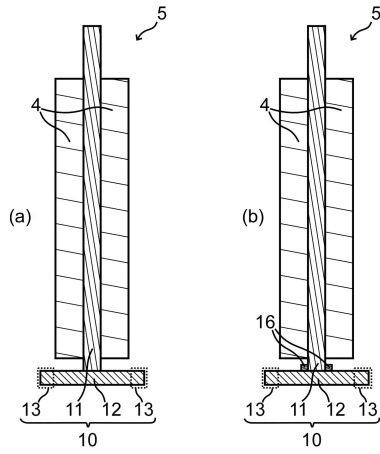
【図1】



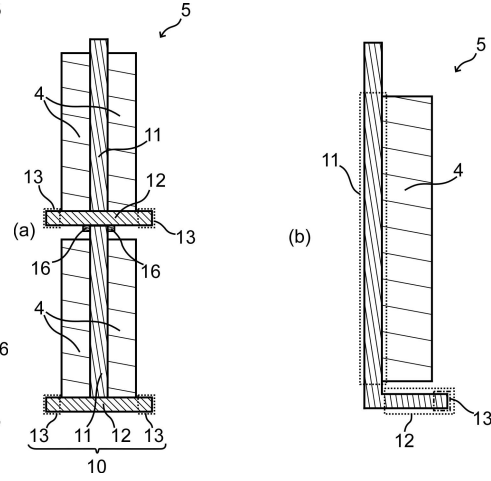
【図2】



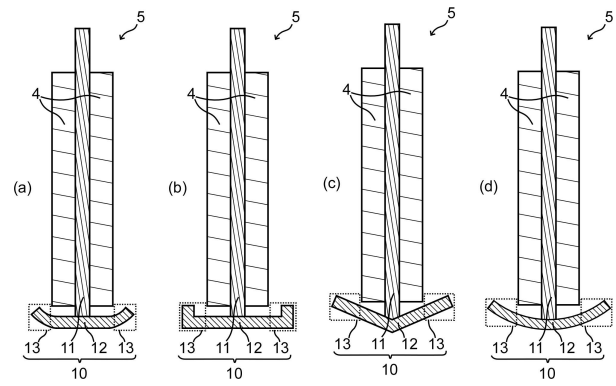
【図 3】



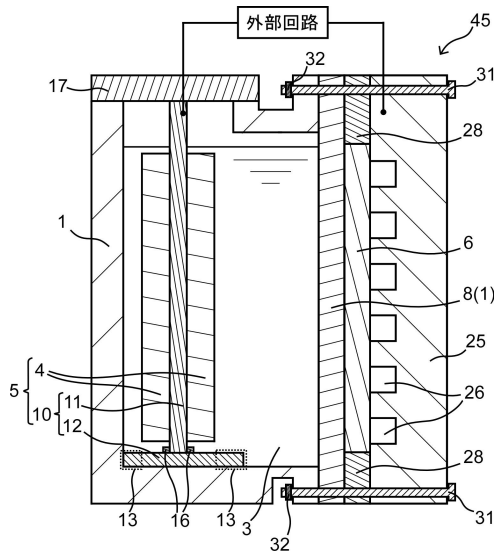
【図 4】



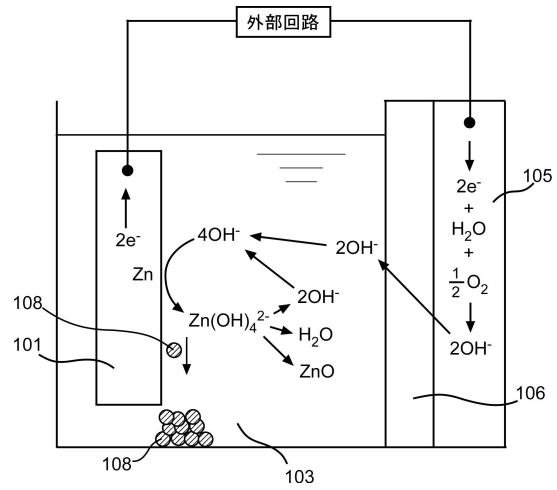
【図 5】



【図 6】



【図 7】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
H 0 1 M 4/38 (2006.01) H 0 1 M 4/42  
H 0 1 M 4/38 Z

(72)発明者 吉田 章人  
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  
(72)発明者 加賀 正樹  
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  
(72)発明者 新井 友春  
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  
(72)発明者 水畑 宏隆  
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

審査官 井原 純

(56)参考文献 米国特許第 0 5 3 1 8 8 6 1 ( U S , A )  
特開平 0 7 - 1 9 2 7 3 1 ( J P , A )  
特開 2 0 1 2 - 0 9 9 2 6 6 ( J P , A )  
特開 2 0 1 0 - 1 4 0 8 1 7 ( J P , A )  
特開平 0 7 - 0 4 5 2 7 0 ( J P , A )  
実公昭 5 5 - 0 3 9 5 5 6 ( J P , Y 1 )  
実開昭 4 9 - 0 7 2 9 2 8 ( J P , U )  
特開 2 0 1 0 - 1 7 0 8 1 8 ( J P , A )  
実開昭 5 6 - 1 7 5 9 6 9 ( J P , U )  
国際公開第 2 0 0 3 / 0 0 1 6 1 9 ( W O , A 2 )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)  
H 0 1 M 1 2 / 0 6  
H 0 1 M 1 2 / 0 8  
H 0 1 M 4 / 3 8  
H 0 1 M 4 / 4 0  
H 0 1 M 4 / 4 2  
H 0 1 M 4 / 4 6  
H 0 1 M 4 / 7 0