(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 10 月 2 日(02.10.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/156763 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 12/08 (2006.01) *H01M 12/06* (2006.01)
H01M 4/86 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2014/057119

(22) 国際出願日: 2014 年 3 月 17 日(17.03.2014)

(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 2013-071051 2013 年 3 月 29 日(29.03.2013) JP

(71) 出願人: 日立造船株式会社 (HITACHI ZOSEN CORPORATION) [JP/JP]; 〒5598559 大阪府大阪市住之江区南港北１丁目７番８９号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 清水 岳弘 (SHIMIZU, Takehiro); 〒5598559 大阪府大阪市住之江区南港北１丁目７番８９号 日立造船株式会社内 Osaka (JP). 相澤 正信 (AIZAWA, Masanobu); 〒5598559 大阪府大阪市住之江区南港北１丁目７番８９号 日立造船株式会社内 Osaka (JP). 西浦 崇介 (NISHIURA, Sousuke); 〒5598559 大阪府大阪市住之江区南港北１丁目７番８９号 日立造船株式会社内 Osaka (JP). 亀山 和也 (KAMEYAMA, Kazuya); 〒5598559 大阪府大阪市住之江区南港北１丁目７番８９号 日立造船株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 松阪 正弘, 外 (MATSUSAKA, Masahiro et al.); 〒5420081 大阪府大阪市中央区南船場１丁目１１番９号 長堀八千代ビル６階 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, IR, IS, JP, 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, SA, 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.

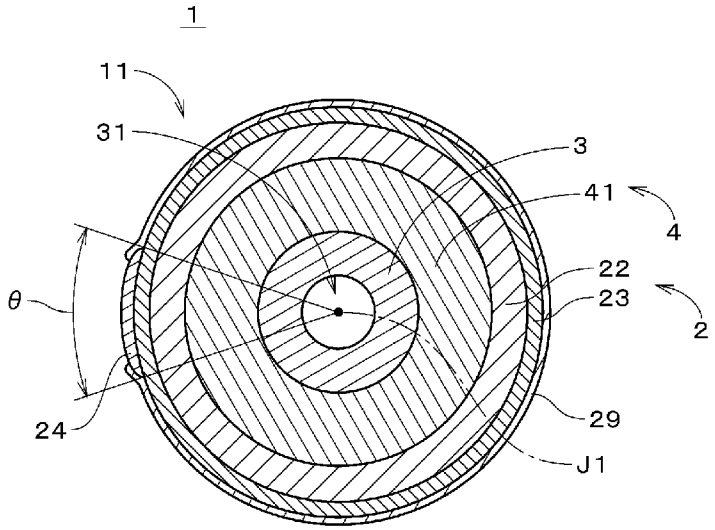
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: METAL-AIR BATTERY

(54) 発明の名称 : 金属空気電池



(57) **Abstract**: In this metal-air battery (1), an interconnector (24) that is formed of an alkali-resistant ceramic is provided on a surface of a porous positive electrode layer (2), said surface being on the reverse side of the surface that is in contact with an electrolyte layer (4). In addition, a liquid repellent layer (29), which has liquid repellency with respect to the electrolyte solution, is provided on the surface of the positive electrode layer (2), said surface being provided with the interconnector (24), so as to cover the surface together with the interconnector (24). Consequently, in the metal-air battery (1) which uses an alkaline electrolyte solution, leakage of the electrolyte solution can be easily prevented by means of the interconnector (24) and the liquid repellent layer (29), while suppressing deterioration of the interconnector (24).

(57) 要約: 金属空気電池（１）では、耐アルカリ性を有するセラミックにて形成されるインターコネクタ（２４）が、多孔質の正極層（２）において電解質層（４）に接する面とは反対側の面上に設けられる。さらに、電解液に対する撥液性を有する撥液層（２９）が、正極層（２）のインターコネクタ（２４）が設けられた面上に設けられ、インターコネクタ（２４）と共に当該面を覆う。これにより、アルカリ性の電解液を用いる金属空気電池（１）において、インターコネクタ（２４）の劣化を抑制しつつ、インターコネクタ（２４）および撥液層（２９）により電解液の漏れを容易に防止することができる。

WO 2014/156763 A1

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] 従来より、金属を負極の活物質とし、空気中の酸素を正極の活物質とする金属空気電池が知られている。例えば、特開２０１２－１０４２７３号公報（文献１）では、外周に負極が配置され、内周に多孔質の正極が配置される略円筒状の金属空気電池が開示されている。文献１の金属空気電池では、電解質層に含まれる電解液に対する撥液性を有する撥液層を正極に設けることにより、電解液が多孔質の正極を浸透して漏出することが防止される。また、特開平９－２８９０４５号公報では、集電体としてニッケルネットを有する円筒型空気電池が開示されている。

[0003] なお、兵頭健生らによる「省電力型食塩電解セル用ガス拡散型酸素陰極材料の検討」（電気化学（Electrochemistry）、電気化学会、１９９４年、第６２（２）巻、ｐ．１５８－１６４）では、ＬａＳｒＣｏＦｅO_3、ＬａＳｒＭｎＦｅO_3、ＬａＭｎO_3、ＬａＮｉO_3等のペロブスカイト型酸化物が耐アルカリ性を有することが記載されている。

[0004] ところで、アルカリ性の電解液が用いられるとともに、多孔質の正極層を有する金属空気電池では、正極層からの電解液の漏れの防止に加えて、正極層の集電体において高い耐アルカリ性が求められる。また、充電時において正極層にて酸素が発生するため、正極層の集電体では、酸素による劣化も防止する必要がある。したがって、アルカリ性の電解液を用いる金属空気電池において、集電体の劣化を抑制しつつ電解液の漏れを容易に防止する手法が求められている。

発明の概要

[0005] 本発明は金属空気電池に向けられており、アルカリ性の電解液を用いる金

属空気電池において、集電体の劣化を抑制しつつ電解液の漏れを容易に防止することを目的としている。

[0006] 本発明に係る金属空気電池は、負極層と、前記負極層に対向する多孔質の正極層と、前記負極層と前記正極層との間に配置されるとともにアルカリ性の電解液を含む電解質層と、前記正極層において前記電解質層に接する面とは反対側の面上に設けられ、耐アルカリ性を有するセラミックにて形成されるインターコネクタと、前記電解液に対する撥液性を有し、前記正極層の前記インターコネクタが設けられた面を前記インターコネクタと共に覆う撥液層とを備える。

[0007] 本発明によれば、アルカリ性の電解液を用いる金属空気電池において、インターコネクタの劣化を抑制しつつ、インターコネクタおよび撥液層により電解液の漏れを容易に防止することができる。

[0008] 本発明の一の好ましい形態では、前記インターコネクタを形成する前記セラミックが、１ジーメンス毎センチメートル以上の導電率を有する。

[0009] 本発明の他の好ましい形態では、前記撥液層が、フッ素樹脂の微粒子を前記正極層の前記インターコネクタが設けられた面上に付与し、前記微粒子の融点よりも１００℃だけ低い温度以上、かつ、前記融点よりも７０℃だけ高い温度以下の処理温度にて焼成することにより、多孔質構造として形成される。

[0010] 好ましい金属空気電池では、前記撥液層が、前記インターコネクタのエッジ部を覆うことにより、電解液の漏れをより確実に防止することができる。

[0011] 上述の目的および他の目的、特徴、態様および利点は、添付した図面を参照して以下に行うこの発明の詳細な説明により明らかにされる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]金属空気電池の構成を示す図である。

[図2]金属空気電池の横断面図である。

[図3]インターコネクタ近傍を拡大して示す図である。

[図4]インターコネクタの評価結果を示す図である。

[図5]撥液層の評価結果を示す図である。

発明を実施するための形態

[0013] 図１は、本発明の一の実施の形態に係る金属空気電池１の構成を示す図である。金属空気電池１の本体１１は中心軸Ｊ１を中心とする略円柱状であり、図１では、中心軸Ｊ１を含む本体１１の断面を示す。図２は、金属空気電池１の本体１１を図１中のII－II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４を備える二次電池であり、中心軸Ｊ１から径方向の外側に向かって、負極層３、電解質層４および正極層２が順に同心円状に配置される。

[0014] 負極層３（金属極とも呼ばれる。）は、中心軸Ｊ１を中心とする筒状の多孔質部材であり、マグネシウム（Ｍｇ）、アルミニウム（ＡｌＩ）、亜鉛（Ｚｎ）、鉄（Ｆｅ）等の金属、または、いずれかの金属を含む合金により形成される。本実施の形態では、負極層３は亜鉛にて形成され、満充電時には外径１１ミリメートル（ｍｍ）、内径５ｍｍの円筒形状である。図１に示すように、中心軸Ｊ１方向における負極層３の端部には負極集電端子３３が接続される。図１および図２に示すように、負極層３の内側面に囲まれた空間３１（以下、「充填部３１」という。）には、電解液（電解質溶液とも呼ばれる。）が充填される。

[0015] 負極層３の外側には、負極層３の周囲を囲む電解質層４が設けられる。電解質層４は筒状の多孔質部材４１を有し、当該多孔質部材４１の内側面が負極層３の外側面に対向する。負極層３と多孔質部材４１との間には、０．５ｍｍ程度の隙間が設けられていることが好ましい。電解質層４は、多孔質の負極層３の細孔を介して充填部３１に連通し、多孔質部材４１にも電解液が充填される。多孔質部材４１は、セラミックや金属、無機材料または有機材料等により形成され、好ましくは、アルミナ、ジルコニア、ハフニア等の絶縁性の高いセラミックの焼結体（すなわち、一体成形されたもの）である。ある程度の機械的強度を確保しつつ、負極層３と後述の正極層２との間の距離の増大を防止するという観点では、多孔質部材４１の厚みは、０．５ｍｍ

以上４ｍｍ以下であることが好ましい。本実施の形態における電解液は、高濃度のアルカリ水溶液（例えば、８Ｍ（ｍｏｌ/Ｌ）の水酸化カリウム（ＫＯＨ）水溶液）であり、必要に応じて酸化亜鉛を飽和させたものである。

[0016] 正極層２（空気極とも呼ばれる。）は、多孔質の正極導電層２２を備える。正極導電層２２は、電解質層４における多孔質部材４１の外側面上に形成（積層）され、筒状である。換言すると、正極層２の正極導電層２２は負極層３と対向し、正極導電層２２と負極層３との間に、電解液を含む電解質層４が配置される。正極導電層２２の外側面には正極触媒が担持され、正極触媒層２３が形成される。正極触媒層２３の外側面の一部には、耐アルカリ性を有するセラミックにて形成されるインターコネクタ２４が設けられる。インターコネクタ２４の厚みは、例えば約３０～３００マイクロメートル（μｍ）である。インターコネクタ２４には正極集電端子２５が接続される。インターコネクタ２４の詳細については後述する。

[0017] 正極触媒層２３の外側面において、インターコネクタ２４にて覆われていない領域には、撥水性を有する材料による多孔質の層が撥液層２９として形成される。詳細には、インターコネクタ２４近傍を拡大して示す図３のように、中心軸Ｊ１を中心とする周方向におけるインターコネクタ２４の両端部２４１（以下、「エッジ部２４１」という。）は、撥液層２９により覆われる。

[0018] 後述の充電時における酸化による劣化を防止するという観点では、正極導電層２２は、炭素を含まないことが好ましく（インターコネクタ２４において同様）、本実施の形態では、正極導電層２２は、導電性を有するペロブスカイト型酸化物（例えば、ＬＳＣＦ（ＬａＳｒＣｏＦｅO_3））にて主に形成される多孔質の薄い導電膜である。このような正極導電層２２は、スラリーコート法により多孔質部材４１の外側面にペロブスカイト型酸化物をコートした後、焼成することにより形成される。上記正極導電層２２は、水熱合成法、ＣＶＤ（Chemical Vapor Deposition：化学蒸着）またはＰＶＤ（Physical Vapor Deposition：物理蒸着）等により形成されてもよい。

[0019] また、正極触媒層２３は、酸素還元反応を促進する触媒にて形成され、例えばマンガン（Ｍｎ）やニッケル（Ｎｉ）、コバルト（Ｃｏ）等の金属酸化物やＬＳＭＦ（ＬａＳｒＭｎＦｅO_3）、ＬＳＭＣＦ（ＬａＳｒＭｎＣｏＦｅO_3）等のペロブスカイト型酸化物が当該触媒として例示される。本実施の形態では、正極触媒層２３は、スラリーコート法により正極導電層２２の外側面にペロブスカイト型酸化物をコートした後、焼成し、さらに、水熱合成法により二酸化マンガン（MnO_2）等を優先的に担持させることにより形成される。正極触媒層２３の形成は、ＣＶＤ法またはＰＶＤ法等により行われてもよい。金属空気電池１では、原則として、多孔質の正極触媒層２３近傍において空気と電解液との界面が形成される。

[0020] 図１に示すように、中心軸Ｊ１方向において負極層３、電解質層４および正極層２の両端面（図１中の上端面および下端面）には、円板状の閉塞部材５１が固定される。各閉塞部材５１の中央には貫通孔５１１が設けられ、貫通孔５１１は充填部３１に向かって開口する。金属空気電池１では、撥液層２９および閉塞部材５１により、本体１１内の電解液が貫通孔５１１以外から外部へと漏出することが防止される。

[0021] 一方の閉塞部材５１の貫通孔５１１には供給管６１の一端が接続され、供給管６１の他端は供給回収部６に接続される。また、他方の閉塞部材５１の貫通孔５１１には回収管６２の一端が接続され、回収管６２の他端は供給回収部６に接続される。供給回収部６は電解液の貯溜タンクやポンプを有し、充填部３１内の電解液を、制御部（図示省略）から指示される流量（単位時間当たりの体積）にて貯溜タンクに回収するとともに、貯溜タンク内の電解液を同じ流量にて充填部３１に供給することが可能である。すなわち、充填部３１と供給回収部６の貯溜タンクとの間にて電解液を循環させることが可能である。供給回収部６にはフィルタが設けられており、電解液の循環時には、電解液に含まれる不要物が当該フィルタにて取り除かれる。

[0022] 本実施の形態における金属空気電池１では、本体１１の中心軸Ｊ１は鉛直方向（重力方向）に平行であり、回収管６２に接続される貫通孔５１１が、

供給管６１に接続される貫通孔５１１よりも鉛直方向下方に位置する。また、供給管６１および回収管６２には供給バルブおよび回収バルブ（図示省略）が設けられる。本動作例における通常動作では、一定の流速にて電解液の循環が行われる。なお、供給バルブおよび回収バルブは、供給回収部６の一部と捉えることができる。金属空気電池１の中心軸Ｊ１は必ずしも鉛直方向に平行である必要はなく、例えば中心軸Ｊ１が水平方向に平行となるように、金属空気電池１が配置されてもよい。

[0023] 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３３と正極集電端子２５とが負荷（例えば、照明器具等）を介して電気的に接続される。負極層３に含まれる金属は酸化されて金属イオンが生成され、電子は負極集電端子３３、当該負荷、正極集電端子２５およびインターコネクタ２４を介して正極層２に供給される。多孔質の正極層２では、撥液層２９を透過した空気中の酸素が、負極層３から供給された電子により還元され、水酸化物イオン（OH^-）として電解液中に溶出する。正極層２では、正極触媒により酸素の還元反応が促進される。

[0024] 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３３と正極集電端子２５との間に電圧が付与され、正極層２に対して水酸化物イオン（OH^-）から電子が供給されるとともに酸素が発生する。負極層３では、インターコネクタ２４および正極集電端子２５を介して負極集電端子３３に供給される電子により金属イオンが還元されて表面に金属が析出する。正極層２では、正極触媒層２３に含まれる正極触媒により酸素の発生が促進される。

[0025] 既述のように、金属空気電池１では、供給回収部６による電解液の循環が行われており、下方の貫通孔５１１（以下、「下貫通孔５１１」とも呼ぶ。）近傍における電解液（大部分は充填部３１内の電解液であるが、負極層３や電解質層４内の電解液も僅かに含まれる。）は貫通孔５１１から回収される。また、上方の貫通孔５１１（以下、「上貫通孔５１１」とも呼ぶ。）から充填部３１内に供給された電解液の一部は、負極層３の細孔を介して電解

質層４（の多孔質部材４１）にも拡散する。このようにして、電解質層４内にも供給回収部６からの電解液が混ぜられる。これにより、金属空気電池１において放電または充電を行いつつ、電解質層４に含まれる電解液が、供給回収部６の貯溜タンク内の電解液に少しずつ置換される。

[0026] 金属空気電池１では、下貫通孔５１１からの所定量の電解液の回収、および、上貫通孔５１１からの同量の電解液の供給を順に行う動作が繰り返されてもよい。これにより、放電または充電を行いつつ、電解質層４に含まれる電解液が、供給回収部６の貯溜タンク内の電解液に置換される。また、電解液の置換を間欠的に行うことも可能である。例えば、電解液を所定時間だけ循環させた後、供給バルブおよび回収バルブを閉じて、新たな電解液の拡散が平衡状態となるまで、電解液の回収および供給が停止される。これにより、放電または充電を行いつつ、本体１１内の電解液の交換（劣化した電解液と新たな電解液との混合）が行われる。もちろん、放電または充電を停止して、本体１１内の電解液の交換が行われてもよい。なお、下貫通孔５１１から充填部３１内に電解液が供給され、上貫通孔５１１から電解液が回収されてもよい。この場合、金属空気電池１内に確実に電解液を満たすことが可能となる。

[0027] 次に、インターコネクタ２４について詳述する。インターコネクタ２４は、耐アルカリ性を有し、かつ、高い導電性を有する金属酸化物等のセラミックの粒子を焼成することにより形成される。例えば、インターコネクタ２４を形成するセラミックは、室温（２７℃）において１ジーメンス毎センチメートル（Ｓ／ｃｍ）以上（例えば、１００００Ｓ／ｃｍ以下）の導電率を有することが好ましい。このようなセラミックとして、$LaMnO_3$、$LaSrMnO_3$、$LaSrMnFeO_3$、$LaCaMnFeO_3$、$LaSrCoFeO_3$、$LaCaCoFeO_3$、$LaBaCoFeO_3$、$LaSrNiO_3$、$LaSrNiFeO_3$、$LaCaNiFeO_3$、$LaCaCrO_3$、$LaCaCrFeO_3$、$LaBaCrFeO_3$、$LaSrCrO_3$、もしくは、$LaSrCrFeO_3$で表されるペロブスカイト型酸化物を例示することができる。

[0028] 換言すると、ABO_3で表されるペロブスカイト型酸化物において、ＡサイトにはＬａを用い、必要に応じてその一部をＳｒ、Ｃａ、Ｂａ等で部分置換し、さらに、ＢサイトにＣｏ、Ｍｎ、Ｃｒ、Ｎｉ等を用い、必要に応じてその一部をＦｅで部分置換したものを用いるものが、上記セラミックとして例示される。

[0029] 高い導電性を保持するために、インターコネクタ２４は、緻密質であることが求められ、比較的小さい粒子径の粒子がインターコネクタ２４の形成に用いられる。セラミック粒子の平均粒子径は、好ましくは５μｍ以下（例えば、０．０１μｍ以上）であり、これにより、高温焼成において、粒子間の細孔が埋まった緻密質な（多孔質ではない）インターコネクタ２４が容易に形成可能となる。

[0030] インターコネクタ２４は、ドクターブレード法、圧延法、プレス法、キャスティング法、インクジェット法、スラリーコート法や印刷法等を用いて形成可能である。例えば、スラリーコート法では、アルコール、分散剤およびバインダーを混合した溶液に、インターコネクタ２４の原料であるセラミック粒子を添加してスラリーが準備され、外側面上に正極層２が形成された筒状の多孔質部材４１（以下、「対象部材」という。）が、容器に貯溜されたスラリー中に浸漬される。本実施の形態では、対象部材の外側面にインターコネクタ２４が形成されるため、対象部材の両端面にキャップ部材が装着され、さらに、インターコネクタ２４を形成すべき領域以外が、マスキングテープ等により被覆される。なお、金属空気電池１の設計によっては、板状の対象部材にインターコネクタが形成されてもよい。

[0031] スラリーの調製において、エタノール等が上記アルコールとして利用可能であり、純粋なエタノールのみならず、エタノールを主剤とした混合溶剤が用いられてもよい。分散剤としては揮発しにくい有機溶媒が好ましく、例えば酢酸２－（２－ｎ－ブトキシエトキシ）エチル等を用いることができる。バインダーの一例はエチルセルロースであり、添加量は好ましくは２．５～７．０質量パーセント濃度（ｗｔ％）である。スラリーの粘度は、セラミッ

ク粒子の添加量、および、バインダーの添加量により調整される。

[0032] 溶液に対するセラミック粒子の添加量は、好ましくは２０～４０ｗｔ％である。セラミック粒子の添加量が２０ｗｔ％より少ない場合、１回の浸漬で塗布されるセラミック粒子が少なくなり、インターコネクタ２４の厚みによっては、浸漬および乾燥を多数回繰り返す必要が生じる。また、セラミック粒子の添加量が４０ｗｔ％より多い場合、１回の浸漬で塗布されるセラミック粒子は多くなるが、乾燥時のひび割れにより歩留まりが低くなるおそれがある。スラリーの粘度は、好ましくは１００～５００センチポアズ（ｃＰ）である。スラリーの粘度が１００ｃＰより低い場合、１回の浸漬で塗布されるセラミック粒子が少なくなり、インターコネクタ２４の厚みによっては、浸漬および乾燥を多数回繰り返す必要が生じる。また、スラリーの粘度が５００ｃＰより高い場合、１回の浸漬で塗布されるセラミック粒子は多くなるが、乾燥時のひび割れにより歩留まりが低くなるおそれがある。

[0033] スラリーを塗布した対象部材は、室温から４０℃までの範囲内の温度で３０分以上乾燥させた後、６０～１００℃の範囲内の温度で９０分以上乾燥させることにより、溶媒が除去される。浸漬と乾燥を数回繰り返すことで、所望の厚みのスラリー層（主としてセラミック粒子の層であるため、以下、「セラミック粒子層」という。）が形成される。セラミック粒子層の厚みは、好ましくは、３０～３００μｍである。セラミック粒子層の厚みが３０μｍ未満である場合、インターコネクタ２４における抵抗が大きくなるとともに、インターコネクタ２４表面の平滑性が低下する。セラミック粒子層の厚みが３００μｍより大きい場合、後述の焼成時におけるひび割れにより歩留まりが低くなるおそれがある。なお、所望のセラミック粒子層の厚みに対して１回の浸漬で塗布されるセラミック粒子の量が少ない場合は、高温での焼成によりバインダーを除去して、スラリーの塗布と焼成とが複数回繰り返されてもよい。

[0034] 対象部材の外側面上において、対象部材の中心軸（金属空気電池１の中心軸Ｊ１）を中心として０．１°以上かつ１８０°以下の角度範囲にインター

コネクタ２４が形成されるように、焼成によるサイズの変化を考慮して、セラミック粒子層が形成されることが好ましい。すなわち、図２に示すように、中心軸Ｊ１を中心とする周方向におけるインターコネクタ２４の一端および他端と中心軸Ｊ１とを結ぶ２つの線がなす角度θは、（０．１°≦θ≦１８０°）を満たすことが好ましい。より好ましいインターコネクタ２４では、（０．１°≦θ≦６０°）が満たされる。

[0035] 金属空気電池１の直径が小さい場合には、角度θは１０°以上であることが好ましい。正極層２の有効面積（空気を取り入れる面積）を確保するという観点では、角度θは小さいことが好ましい。対象部材の直径は、例えば１０ｍｍ以上かつ３００ｍｍ以下であり、本実施の形態では、１６ｍｍである。対象部材の直径が３００ｍｍである場合、θ＝０．１°のときのインターコネクタ２４の周方向の幅は０．２６ｍｍとなる。このような幅のセラミック粒子層は、インクジェット法やスクリーン印刷法等により形成可能である。

[0036] 対象部材の焼成の際には、セラミック粒子層のバリを予め除去することが好ましく、これにより、ひび割れの発生を防止することができる。対象部材の焼成温度は、例えば１０００～１５００℃であり、当該焼成温度の保持時間は１～５時間程度であることが好ましい。焼成条件は、セラミック粒子の種類や平均粒子径等によって変わるため、緻密質なインターコネクタ２４が得られる条件が適宜選択される。

[0037] 次に、撥液層２９について詳述する。撥液層２９の形成では、スラリーコート法やスプレーコート法等の湿式法により撥水材料が対象部材の外側面に塗付される。例えば、撥水材料としては、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）、テトラフルオロエチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（ＰＦＡ）、テトラフルオロエチレン・ヘキサフルオロプロピレン共重合体（ＦＥＰ）、テトラフルオロエチレン・ヘキサフルオロプロピレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（ＥＰＥ）、ポリクロロ・トリフルオロエチレン（ＰＣＴＦＥ）、テトラフルオロエチレン・エチレン

共重合体（ＥＴＦＥ）およびクロロトリフルオロチレン・エチレン共重合体（ＥＣＴＦＥ）のうち少なくとも１つを含むフッ素樹脂の微粒子（フッ素系微粒子）を用いることができる。

[0038] 上記フッ素樹脂の微粒子を界面活性剤と共に液状の分散媒に分散させることによりディスパージョン（分散液）が準備される。ここでは、増粘剤としてポリエチレンオキサイドをディスパージョンに添加することにより、ディスパージョンの粘度が調整される。フッ素樹脂の微粒子の添加量は１０～４０ｗｔ％であることが好ましい。フッ素樹脂の微粒子の添加量が１０ｗｔ％未満である場合、フッ素樹脂の微粒子の量が不足して一様な撥液層２９が形成されなくなり、耐水圧性能が低下する。フッ素樹脂の微粒子の添加量が４０ｗｔ％よりも多い場合、撥液層２９のひび割れや、インターコネクタ２４と撥液層２９との剥離が生じ易くなる。また、増粘剤の添加量は０～４ｗｔ％であることが好ましい。増粘剤の添加量が４ｗｔ％よりも多い場合、ディスパージョンの粘度が高くなり過ぎ、撥液層２９のひび割れや剥離が生じ易くなる。また、スラリーコートによりフッ素樹脂の微粒子を塗布する場合に、均一性が低下してしまう。さらに、撥液層が厚くなり、ガス透過性が低下してしまう。ディスパージョンの粘度は、好ましくは１～１０００ｃＰであり、より好ましくは５～５００ｃＰである。

[0039] 界面活性剤としては、例えば分子量１０００以上のノニオン性高分子が用いられる。当該ノニオン性高分子界面活性剤としては、フッ素樹脂の微粒子の分散性に対する影響が小さいものが好ましい。例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシアルキレン誘導体類、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油類、ポリオキシエチレンアルキルアミン類、および、ポリオキシエチレンアルキルアルカノールアミド類のうちの１つ、または、２つ以上の混合物が、上記ノニオン性高分子界面活性剤としてディスパージョンに含まれる。

[0040] 上記ディスパージョンを用いることにより、スラリーコート法やスプレーコート法などの湿式法にて対象部材の表面にディスパージョンの層（以下、「ディスパージョン層」という。）を形成（塗布）することが容易に可能となる。なお、ディスパージョンは、必ずしもノニオン性高分子界面活性剤を含まなくてもよい。また、ディスパージョンは、ノニオン性高分子界面活性剤以外に、カチオン性界面活性剤や陰イオン性界面活性剤を含んでいてもよい。

[0041] 本実施の形態では、インターコネクタ２４が形成された筒状の対象部材の外側面に撥液層２９が形成されるため、対象部材の両端面にキャップ部材が装着され、さらに、インターコネクタ２４の中央部（エッジ部２４１を除く部位）がマスキングテープ等により被覆される。このとき、インターコネクタ２４のエッジ部２４１は露出した状態である。そして、容器に貯溜されたディスパージョン中に対象部材が浸漬され、対象部材の外側面においてインターコネクタ２４を除く領域、および、インターコネクタ２４のエッジ部２４１にディスパージョンが付着する。なお、板状の対象部材が用いられる場合には、インターコネクタ２４が形成されている面とは反対側の主面も、マスキングテープ等により被覆される。

[0042] ディスパージョン層が形成された対象部材に対して、室温付近での乾燥の後、例えば８０℃での乾燥がさらに行われる。室温付近での乾燥時間は、液垂れが無くなる程度の時間であり、例えば３０分程度である。８０℃での乾燥は、対象部材に含まれる水分をできるだけゆっくりと蒸発させるためのものであり、８０℃より低い温度にて、より時間を掛けて乾燥させることも可能である。８０℃での乾燥時間は２時間以上であることが好ましい。

[0043] 乾燥処理後の対象部材の焼成は、フッ素樹脂の微粒子の融点よりも１００℃だけ低い温度以上、かつ、フッ素樹脂の微粒子の融点よりも７０℃だけ高い温度以下の処理温度にて行われることが好ましい。処理温度（焼成温度）が、フッ素樹脂の微粒子の融点よりも１００℃だけ低い温度以上であることにより、加熱開始からフッ素樹脂の微粒子の融着までの所要時間を比較的短

くすることができ、撥液層２９の製造に要する時間を短くすることができる。また、処理温度が、フッ素樹脂の微粒子の融点よりも７０℃だけ高い温度以下であることにより、多孔質構造を容易に制御して所望の平均細孔径とすることができる。以上のように、フッ素樹脂の微粒子を正極層２のインターコネクタ２４が設けられた面上に付与し、焼成することにより、撥液層２９が多孔質構造として形成される。

[0044] フッ素樹脂がＦＥＰである場合、その融点は２６０℃であり、処理温度は、１６０℃以上、かつ、３３０℃以下であることが好ましい。フッ素樹脂がＰＴＦＥである場合、その融点は３２７℃であり、処理温度は、２２７℃以上、かつ、３９７℃以下であることが好ましい。ＰＦＡの融点は３１０℃であり、ＰＣＴＦＥの融点は２２０℃であり、ＥＴＦＥの融点は２７０℃であり、ＥＣＴＦＥの融点は２４５℃であり、各材料が用いられる場合には、当該材料の融点に基づく温度範囲内の処理温度が採用される。上記処理温度は、より好ましくは、フッ素樹脂の微粒子の融点よりも８０℃だけ低い温度以上、かつ、フッ素樹脂の微粒子の融点よりも６０℃だけ高い温度以下であり、さらに好ましくは、フッ素樹脂の微粒子の融点よりも６０℃だけ低い温度以上、かつ、フッ素樹脂の微粒子の融点よりも５０℃だけ高い温度以下である。

[0045] また、焼成処理における昇温速度は毎分０．１～１０℃（すなわち、０．１～１０℃／ｍｉｎ）の範囲内であることが好ましい。昇温速度が１０℃／ｍｉｎより大きくなると、ひび割れの発生や、剥離が発生して歩留まりが低くなるおそれがある。昇温速度が０．１℃／ｍｉｎ未満である場合には、焼成処理に過度に時間を要してしまう。より好ましくは、昇温速度は０．５～５℃／ｍｉｎである。

[0046] インターコネクタ２４の両エッジ部２４１と撥液層２９とを確実に重ねるという観点では、周方向におけるインターコネクタ２４の両端を結ぶ方向を幅方向として、インターコネクタ２４の全体の幅方向の幅（図３中にて符号Ａを付す矢印にて示す幅）が６ｍｍである場合、撥液層２９がインターコネ

クタ２４の各エッジ部２４１と重なる幅方向の幅（図３中にて符号Ｗを付す矢印にて示す幅であり、以下、「重なり幅」という。）は、０．１ｍｍ以上２．９ｍｍ以下であることが好ましく、０．５ｍｍ以上２．５ｍｍ以下であることがより好ましい。換言すると、幅方向に関して、撥液層２９がインターコネクタ２４と重なる幅が、インターコネクタ２４の全体の幅に対して占める割合（すなわち、（２Ｗ／Ａ））は、（０．０３≦（２Ｗ／Ａ）≦０．９７）を満たすことが好ましく、（０．１７≦（２Ｗ／Ａ）≦０．８３）を満たすことがより好ましい。重なり幅Ｗが０．１ｍｍより小さい場合（すなわち、（（２Ｗ／Ａ）＜０．０３）である場合）、撥液層２９とインターコネクタ２４との界面に掛かる内側からの圧力により、撥液層２９が剥離するおそれがある。重なり幅Ｗが２．９ｍｍより大きい場合（すなわち、（（２Ｗ／Ａ）＞０．９７）である場合）、正極集電端子２５をインターコネクタ２４に接続することが困難となる。

[0047] また、インターコネクタ２４と正極集電端子２５との接触面積を確保する、すなわち、正極集電端子２５とインターコネクタ２４との界面における電気抵抗を低減するという観点では、インターコネクタ２４の全体の幅Ａが６ｍｍである場合、重なり幅Ｗは２．７ｍｍ以下であることが好ましく、２ｍｍ以下であることがより好ましい。換言すると、（２Ｗ／Ａ）の値は、（（２Ｗ／Ａ）≦０．９０）を満たすことが好ましく、（（２Ｗ／Ａ）≦０．６７）を満たすことがより好ましい。よって、正極集電端子２５とインターコネクタ２４との界面における電気抵抗を低減しつつインターコネクタ２４と撥液層２９とを確実に重ねるには、（０．０３≦（２Ｗ／Ａ）≦０．９０）を満たすことが好ましく、（０．１７≦（２Ｗ／Ａ）≦０．６７）を満たすことがより好ましい。

[0048] 以上に説明したように、金属空気電池１では、耐アルカリ性を有するセラミックにて形成されるインターコネクタ２４が、多孔質の正極層２において電解質層４に接する面とは反対側の面上に設けられる。さらに、電解液に対する撥液性を有する撥液層２９が、正極層２のインターコネクタ２４が設け

られた面上に設けられ、インターコネクタ２４と共に当該面を覆う。これにより、アルカリ性の電解液を用いる金属空気電池１において、インターコネクタ２４の劣化を抑制しつつ、インターコネクタ２４および撥液層２９により電解液の漏れを容易に防止することができる。また、撥液層２９が、インターコネクタ２４のエッジ部２４１を覆うことにより、電解液の漏れをより確実に防止することができる。

[0049] ところで、金属空気電池において、仮に、ニッケルメッシュやニッケルフェルトを集電体として用いる場合、ニッケルメッシュ等の巻回および固定に係る処理が煩雑となる。これに対し、インターコネクタ２４を集電体として用いることにより、金属空気電池１の製造工程を簡素化することができ、金属空気電池１の製造コストを削減することができる。

[0050] 金属空気電池１では、正極層２が負極層３の外側に配置され、インターコネクタ２４が正極層２の外側面上に形成される。これにより、正極層を負極層の内側に配置する場合に比べて、インターコネクタ２４を容易に形成することができる。また、金属空気電池１の内部に空気を取り込むための有効面積を大きくすることができる。さらに、金属空気電池１の製造では、正極層２の形成後に、正極層２の外側面に撥液層２９が形成されるため、撥液層２９として利用する材料の選択の自由度を大きくすることができる。

[0051] 以下、インターコネクタ２４の作製条件について述べる。まず、インターコネクタ作製用のスラリーの調製では、ソルミックス（登録商標）Ｈ－３７（日本アルコール販売株式会社製）、酢酸２－（２－ｎ－ブトキシエトキシ）エチル（関東化学株式会社製）、エチルセルロース（東京化成工業株式会社製）、平均細孔径３．７μｍのＬａＳｒＣｏＦｅO_3の粒子（粉末）を、７５：２５：４：４０の混合比で混合して、インターコネクタ作製用のスラリーを得た。

[0052] 外径１６ｍｍ、内径１２ｍｍ、長さ７０ｍｍの円筒型の多孔質アルミナ支持体（多孔質部材４１に相当する。）を準備し、多孔質アルミナ支持体の外側面に、ペロブスカイト型酸化物ＬａＳｒＭｎＣｏＦｅO_3（正極触媒層２３

に相当する。）をスラリーコート法で作製して対象部材を作製した。ここでは、対象部材は、インターコネクタ（および、撥液層）の評価に用いられるため、正極導電層２２に相当する層は省略している。対象部材の平均細孔径は２．５μｍであり、窒素（N_2）ガス透過量は２５００ｍ^3／（ｍ^2・ｈ・ａｔｍ）である。

[0053] 続いて、対象部材の外側面上において、（０．１°≦θ≦１８０°）を満たす角度θ（図２参照）となり、中心軸方向の長さが６０ｍｍの領域（インターコネクタ２４を形成する予定の領域）を除く領域に、マスキングテープを貼付した。容器に貯溜されたスラリー中に対象部材を１分間浸漬し、続いて、３５℃で３０分、８０℃で９０分乾燥させた。上記作業を複数回繰り返した後、マスキングテープを剥がし、１３００℃で４時間焼成することで対象部材上にインターコネクタを形成した。

[0054] マスキングテープを貼付する周方向の範囲、および、上記作業の繰り返し回数を変えることにより、図４に示すようにインターコネクタの周方向の幅および厚みを変更したサンプルＡ１～Ａ７を作製し、インターコネクタにおけるひび割れと表面の平滑さを評価した。インターコネクタにひび割れが発生しなかったものを○、発生したものを×とした。また、インターコネクタ表面が平滑なものを○、やや平滑なものを△、平滑でないものを×とした。サンプルＡ１～Ａ５では、インターコネクタのひび割れもなく、インターコネクタ表面も平滑であった。サンプルＡ６では、厚みが薄すぎてインターコネクタ表面が平滑にならなかった。サンプルＡ７では、インターコネクタにひび割れが発生した。したがって、高い歩留まりにてインターコネクタ２４を作製するには、インターコネクタ２４の厚みは、約３０～３００μｍであることが好ましいといえる。

[0055] 次に、撥液層２９の作製条件について述べる。撥液層作製用のディスパージョンの調製では、市販のＦＥＰディスパージョンをイオン交換水で希釈し、ＦＥＰ濃度が１０～４０重量部（ｗｔ％）になるように調整した。また、希釈したＦＥＰディスパージョンに対して０～４重量部（ｗｔ％）の増粘剤

を添加した。続いて、厚みが約５０μｍのインターコネクタを有する対象部材の当該インターコネクタにおいて、上述の（２Ｗ／Ａ）が（０≦（２Ｗ／Ａ）≦０．９０）を満たすように、一部の領域をマスキングテープにて被覆した。そして、容器に貯溜されたディスパージョン中に対象部材を１分間浸漬させ、室温で３０分、６０℃で１５時間乾燥させた。上記作業を２回繰り返した後、対象部材に対して焼成を行って撥液層を形成した。

[0056] ＦＥＰ濃度（図５中にて「原料」と示す。）と増粘剤の添加量からディスパージョンの粘度を調節し、さらに、焼成条件および（２Ｗ／Ａ）の値を制御することにより、図５に示すように、サンプルＢ１～Ｂ２７を作製した。そして、サンプルＢ１～Ｂ２７に対して、窒素ガス透過試験により撥液層のガス透過性能、耐水圧試験により撥液層の耐水圧性能、目視により撥液層のひび割れ・剥離の有無を評価した。ガス透過性では３０m^3／（m^2・ｈ・ａｔｍ）未満を×、３０m^3／（m^2・ｈ・ａｔｍ）以上１００m^3／（m^2・ｈ・ａｔｍ）未満を△、１００m^3／（m^2・ｈ・ａｔｍ）以上２００m^3／（m^2・ｈ・ａｔｍ）未満を○、２００m^3／（m^2・ｈ・ａｔｍ）以上を◎とした。耐水圧性では０．０１５ＭＰａ（１．５ｍ水頭圧相当）未満を×、０．０１５ＭＰａ以上０．０４０ＭＰａ（４ｍ水頭圧相当）未満を△、０．０４０ＭＰａ以上０．０６０ＭＰａ（６ｍ水頭圧相当）未満を○、０．０６０ＭＰａ（６ｍ水頭圧相当）以上を◎とした。ひび割れ・剥離の評価では、発生したものを×、発生しなかったものを○とした。

[0057] サンプルＢ１～Ｂ２１では、ガス透過性能、耐水圧性能共に良く、また、ひび割れ・剥離等も発生しなかった。サンプルＢ２２では、フッ素化合物（ＦＥＰ）の濃度が薄いため、耐水圧性能が低くなった。サンプルＢ２３では、フッ素化合物の濃度が高いため、ガス透過性能が低くなった。サンプルＢ２４では、焼成温度が低すぎたため、ガス透過性能、耐水圧性能共に低くなった。サンプルＢ２５では、焼成温度が高すぎたため、耐水圧性能が低くなった。サンプルＢ２６では、重なり幅Ｗが小さすぎたため、剥離が発生し、耐水圧性能が低くなった。サンプルＢ２７では、性能、見た目も申し分ない

が、重なり幅Wが大きすぎるため、好ましくない。以上のように、ガス透過性および耐水圧性が高い撥液層２９を、高い歩留まりにて作製するには、サンプルＢ１～Ｂ２１の作製時における条件が好ましい。もちろん、金属空気電池に求められるガス透過性、耐水圧性等によっては、サンプルＢ２２～Ｂ２７の作製時における条件が用いられてもよい。

[0058] 上記金属空気電池１は、様々な変形が可能である。金属空気電池１は必ずしも円筒状である必要はなく、例えば、中心軸Ｊ１に垂直な断面形状が多角形の筒状であってもよい。負極層３は筒状に限るものではなく、円柱状であってもよい。また、正極層２および負極層３が板状であってもよく、この場合、インターコネクタ２４および撥液層２９は、正極層２において電解質層４に接する主面とは反対側の主面上に設けられる。

[0059] 金属空気電池１では、必ずしも電解液を循環させる必要はない。また、耐アルカリ性を有するセラミックにて形成されるインターコネクタ２４は、様々な金属空気電池において利用可能である。

[0060] 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されてよい。

[0061] 発明を詳細に描写して説明したが、既述の説明は例示的であって限定的なものではない。したがって、本発明の範囲を逸脱しない限り、多数の変形や態様が可能であるといえる。

符号の説明

[0062]
１ 金属空気電池
２ 正極層
３ 負極層
４ 電解質層
２４ インターコネクタ
２９ 撥液層
２４１ エッジ部

請求の範囲

[請求項1] 金属空気電池であって、

負極層と、

前記負極層に対向する多孔質の正極層と、

前記負極層と前記正極層との間に配置されるとともにアルカリ性の電解液を含む電解質層と、

前記正極層において前記電解質層に接する面とは反対側の面上に設けられ、耐アルカリ性を有するセラミックにて形成されるインターコネクタと、

前記電解液に対する撥液性を有し、前記正極層の前記インターコネクタが設けられた面を前記インターコネクタと共に覆う撥液層と、

を備える。

[請求項2] 請求項１に記載の金属空気電池であって、

前記インターコネクタを形成する前記セラミックが、１ジーメンス毎センチメートル以上の導電率を有する。

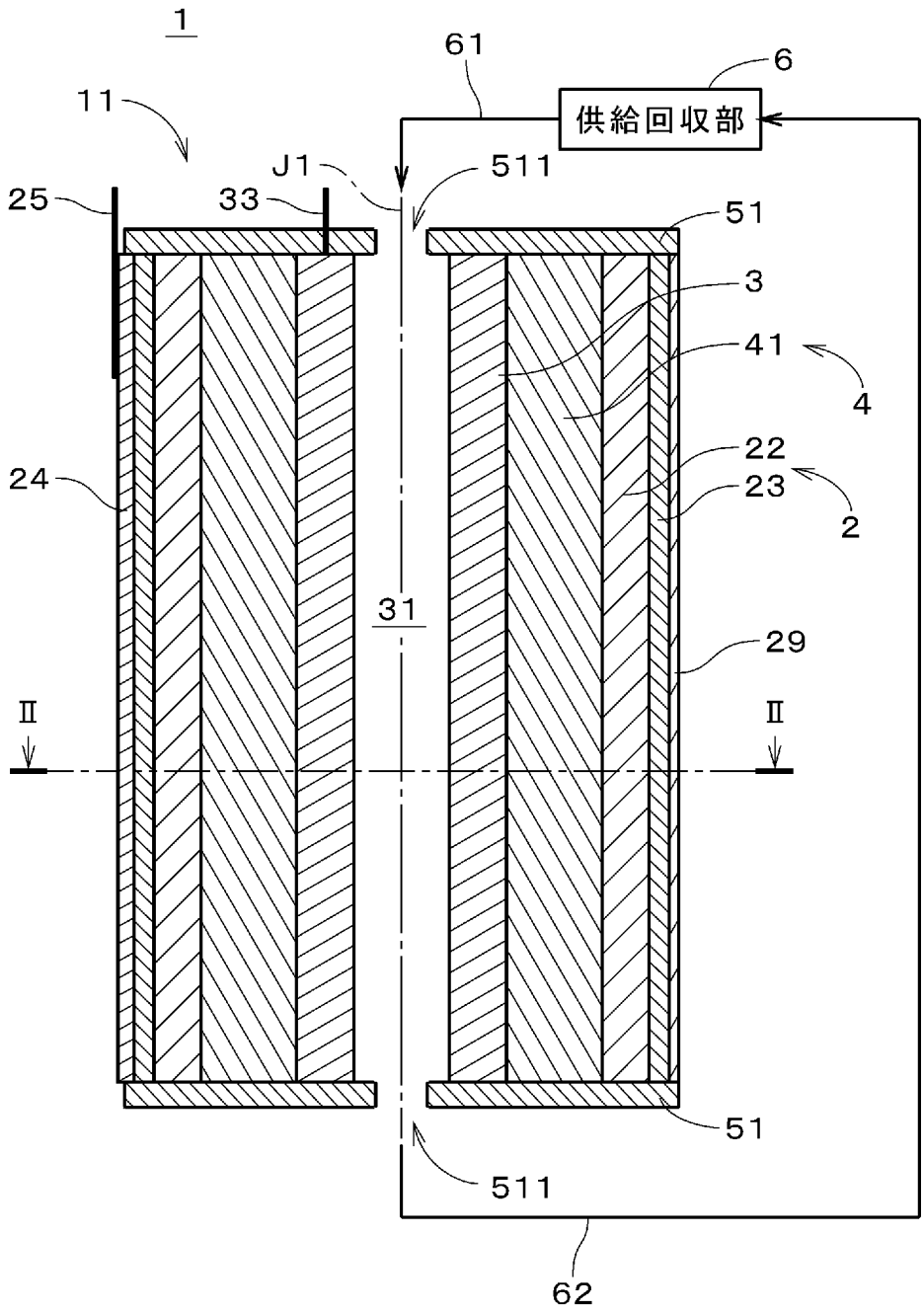
[請求項3] 請求項１または２に記載の金属空気電池であって、

前記撥液層が、フッ素樹脂の微粒子を前記正極層の前記インターコネクタが設けられた面上に付与し、前記微粒子の融点よりも１００℃だけ低い温度以上、かつ、前記融点よりも７０℃だけ高い温度以下の処理温度にて焼成することにより、多孔質構造として形成される。

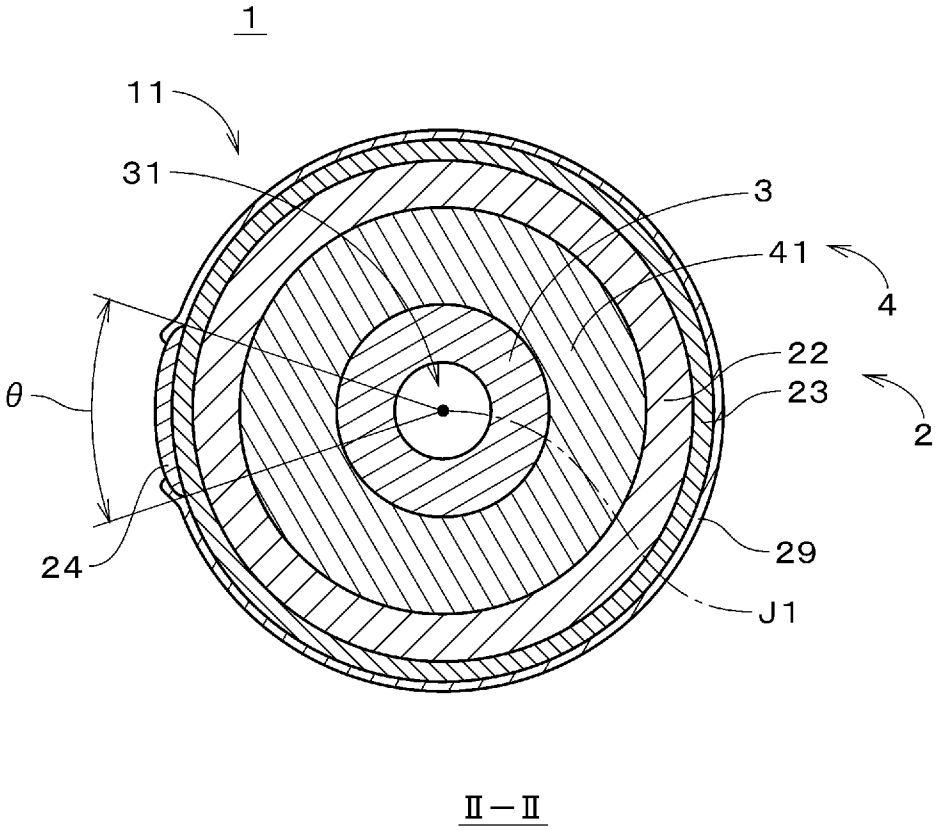
[請求項4] 請求項１ないし３のいずれかに記載の金属空気電池であって、

前記撥液層が、前記インターコネクタのエッジ部を覆う。

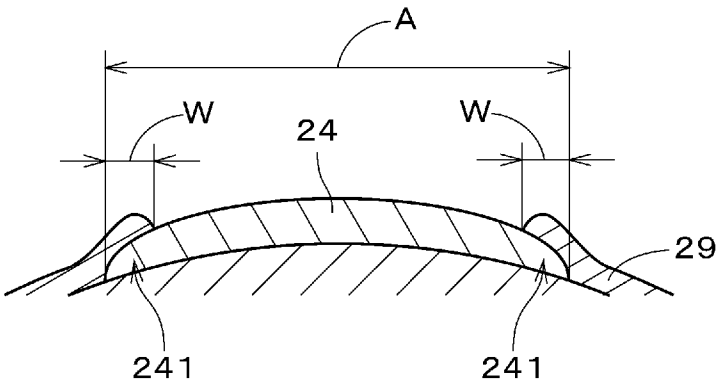
[図1]



[図2]



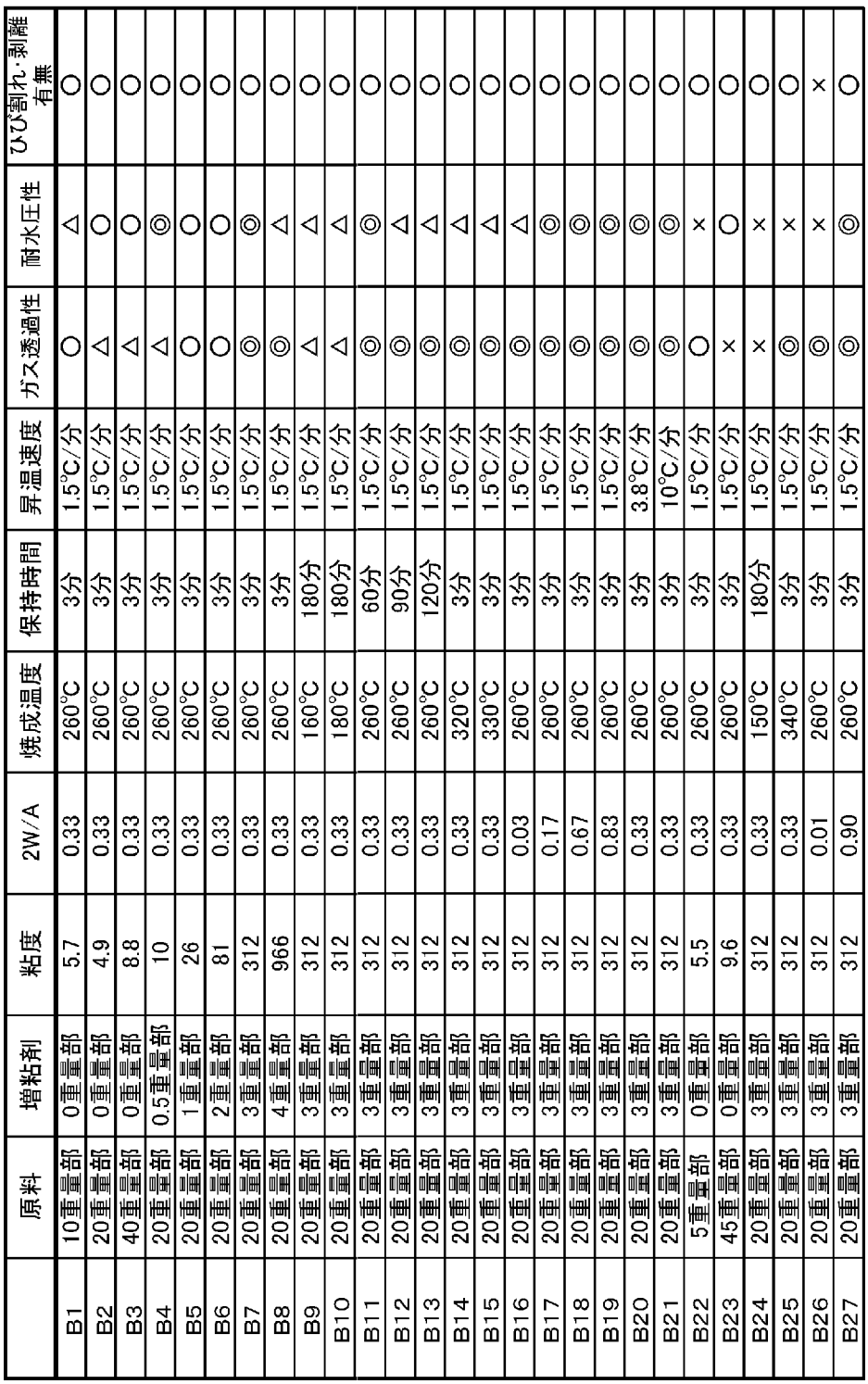
[図3]



[図4]

	厚み（μm）	幅（mm）	θ（°）	ひび割れ	表面の平滑さ
A1	37	6	38	○	△
A2	45	6	38	○	○
A3	310	6	38	○	○
A4	41	0.02	0.1	○	○
A5	54	28	180	○	○
A6	20	6	38	○	×
A7	373	6	38	×	○

[図5]



	原料	増粘剤	粘度	2W/A	焼成温度	保持時間	昇温速度	ガス透過性	耐水圧性	ひび割れ・剥離有無
B1	10重量部	0重量部	5.7	0.33	260℃	3分	1.5℃/分	○	△	○
B2	20重量部	0重量部	4.9	0.33	260℃	3分	1.5℃/分	△	○	○
B3	40重量部	0重量部	8.8	0.33	260℃	3分	1.5℃/分	△	○	○
B4	20重量部	0.5重量部	10	0.33	260℃	3分	1.5℃/分	△	◎	○
B5	20重量部	1重量部	26	0.33	260℃	3分	1.5℃/分	○	○	○
B6	20重量部	2重量部	81	0.33	260℃	3分	1.5℃/分	○	○	○
B7	20重量部	3重量部	312	0.33	260℃	3分	1.5℃/分	◎	◎	○
B8	20重量部	4重量部	966	0.33	260℃	3分	1.5℃/分	◎	△	○
B9	20重量部	3重量部	312	0.33	160℃	180分	1.5℃/分	△	△	○
B10	20重量部	3重量部	312	0.33	180℃	180分	1.5℃/分	△	△	○
B11	20重量部	3重量部	312	0.33	260℃	60分	1.5℃/分	◎	◎	○
B12	20重量部	3重量部	312	0.33	260℃	90分	1.5℃/分	◎	△	○
B13	20重量部	3重量部	312	0.33	260℃	120分	1.5℃/分	◎	△	○
B14	20重量部	3重量部	312	0.33	320℃	3分	1.5℃/分	◎	△	○
B15	20重量部	3重量部	312	0.33	330℃	3分	1.5℃/分	◎	△	○
B16	20重量部	3重量部	312	0.03	260℃	3分	1.5℃/分	◎	△	○
B17	20重量部	3重量部	312	0.17	260℃	3分	1.5℃/分	◎	◎	○
B18	20重量部	3重量部	312	0.67	260℃	3分	1.5℃/分	◎	◎	○
B19	20重量部	3重量部	312	0.83	260℃	3分	1.5℃/分	◎	◎	○
B20	20重量部	3重量部	312	0.33	260℃	3分	3.8℃/分	◎	◎	○
B21	20重量部	3重量部	312	0.33	260℃	3分	10℃/分	◎	◎	○
B22	5重量部	0重量部	5.5	0.33	260℃	3分	1.5℃/分	○	×	○
B23	45重量部	0重量部	9.6	0.33	260℃	3分	1.5℃/分	×	○	○
B24	20重量部	3重量部	312	0.33	150℃	180分	1.5℃/分	×	×	○
B25	20重量部	3重量部	312	0.33	340℃	3分	1.5℃/分	◎	×	○
B26	20重量部	3重量部	312	0.01	260℃	3分	1.5℃/分	◎	×	×
B27	20重量部	3重量部	312	0.90	260℃	3分	1.5℃/分	◎	◎	○

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/057119

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M12/08(2006.01)i, *H01M4/86*(2006.01)i, *H01M12/06*(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)
H01M12/08, H01M4/86, H01M12/06

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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	WO 2011/152464 A1 (Hitachi Zosen Corp.), 08 December 2011 (08.12.2011), paragraphs [0020] to [0021], [0058] to [0066]; fig. 8, 9 & JP 2012-209020 A & JP 2012-104273 A & JP 2011-253789 A & US 2013/0078535 A1 & CN 102934280 A	1,2,4 3,4
Y	JP 2006-142275 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 08 June 2006 (08.06.2006), paragraphs [0102] to [0108]; fig. 1 & US 2009/0202876 A1 & EP 1785184 A1 & WO 2006/043363 A1 & KR 10-2007-0047828 A & CN 101001686 A	3,4

☒ 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	Date of mailing of the international search report
24 April, 2014 (24.04.14)	13 May, 2014 (13.05.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/057119

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2011-253789 A (Hitachi Zosen Corp.), 15 December 2011 (15.12.2011), paragraphs [0020] to [0030]; fig. 1, 2 & US 2013/0078535 A1 & WO 2011/152464 A & WO 2011/152464 A1 & CN 102934280 A	1-4
A	JP 9-50828 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 18 February 1997 (18.02.1997), paragraph [0007]; fig. 1 (Family: none)	1-4
A	JP 11-191440 A (Sony Corp.), 13 July 1999 (13.07.1999), entire text; all drawings (Family: none)	1-4
P,A	JP 2013-222610 A (Hitachi Zosen Corp.), 28 October 2013 (28.10.2013), entire text; all drawings (Family: none)	1-4

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１４／０５７１１９

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M12/08(2006.01)i, H01M4/86(2006.01)i, H01M12/06(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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M12/08, H01M4/86, H01M12/06

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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１４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	WO 2011/152464 A1 (日立造船株式会社) 2011.12.08, [0020]-[0021],[0058]-[0066],図 8,9 & JP 2012-209020 A & JP 2012-104273 A & JP 2011-253789 A & US 2013/0078535 A1 & CN 102934280 A	1,2,4 3,4
Y	JP 2006-142275 A (松下電器産業株式会社) 2006.06.08, 【0102】-【0108】,図 1 & US 2009/0202876 A1 & EP 1785184 A1 & WO 2006/043363 A1 & KR 10-2007-0047828 A & CN 101001686 A	3,4

☑　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	国際調査報告の発送日
２４．０４．２０１４	１３．０５．２０１４

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
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）　４Ｘ　９３５４
井原　純
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７７

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
A	JP 2011-253789 A（日立造船株式会社）2011.12.15, 【0020】-【0030】,図 1,2 & US 2013/0078535 A1 & WO 2011/152464 A & WO 2011/152464 A1 & CN 102934280 A	1-4
A	JP 9-50828 A（松下電器産業株式会社）1997.02.18, 【0007】,図 1 （ファミリーなし）	1-4
A	JP 11-191440 A（ソニー株式会社）1999.07.13, 全文，全図 （ファミリーなし）	1-4
P,A	JP 2013-222610 A（日立造船株式会社）2013.10.28, 全文,全図 （ファミリーなし）	1-4