(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 5 月 15 日(15.05.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/073410 A1

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

(21) 国際出願番号: PCT/JP2013/079152

(22) 国際出願日: 2013 年 10 月 28 日(28.10.2013)

(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 2012-244510 2012 年 11 月 6 日(06.11.2012) 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２２番２２号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 新井　友春(ARAI, Tomoharu). 吉田　章人(YOSHIDA, Akihito). 水畑　宏隆(MIZUHATA, Hirotaka). 加賀　正樹(KAGA, Masaki).

(74) 代理人: 野河　信太郎, 外(NOGAWA, Shintaro et al.); 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満５丁目１６－３　西天満ファイブビル　野河特許事務所 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.

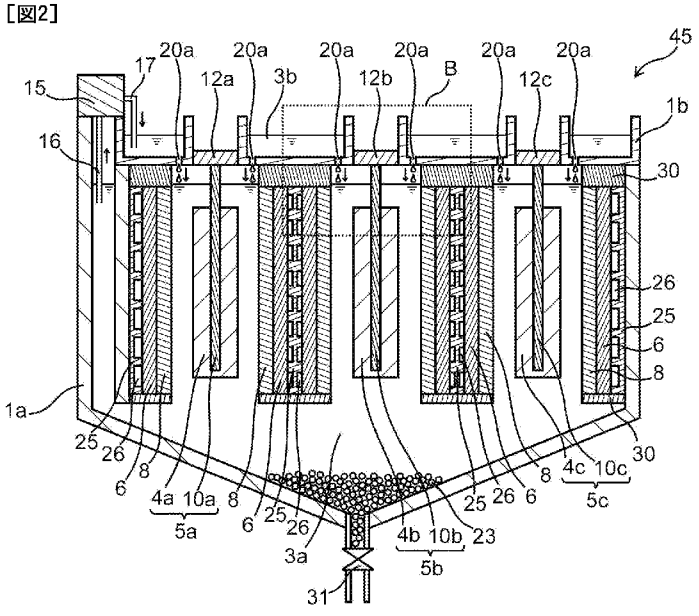
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM,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

(54) 発明の名称 : 金属空気電池

[図2]



(57) **Abstract**: This metal-air cell is characterized in comprising a first liquid-electrolyte chamber for storing a liquid electrolyte, a metal electrode provided in the first liquid-electrolyte chamber and serving as an anode, an air electrode serving as a cathode, a second liquid-electrolyte chamber for storing a liquid electrolyte, and a drive part for delivering the liquid electrolyte; the first and second liquid-electrolyte chambers and the drive part being provided so that the liquid electrolyte flows in at a variable flow rate from the second liquid-electrolyte chamber to the first liquid-electrolyte chamber, or the liquid electrolyte flows out at a variable flow rate from the first liquid-electrolyte chamber and flows to the second liquid-electrolyte chamber.

(57) 要約:　本発明の金属空気電池は、電解液を溜める第１電解液槽と、第１電解液槽内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、電解液を溜める第２電解液槽と、電解液を送液する駆動部とを備え、第１および第２電解液槽並びに前記駆動部は、電解液が第２電解液槽から第１電解液槽に変化する流量で流入する又は電解液が第１電解液槽から変化する流量で流出し第２電解液槽へと流れるように設けられたことを特徴とする。

WO 2014/073410 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] 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、２参照）。

[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１３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１３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または亜鉛電極１０１上に析出する。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２００４－１４１７３号公報

特許文献2：特表２００５－５０９２６２号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかし、従来の金属空気電池では、金属電極上に析出または付着した金属化合物が電極反応の進行を阻害し、金属空気電池の性能が低下する場合がある。

本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであり、金属電極上に析出または付着した金属化合物を容易に除去することができ、金属空気電池の性能の低下を抑制することができ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、電解液を溜める第１電解液槽と、第１電解液槽内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、電解液を溜める第２電解液槽と、電解液を送液する駆動部とを備え、第１および第２電解液槽並びに前記駆動部は、電解液が第２電解液槽から第１電解液槽に変化する流量で流入する又は電解液が第１電解液槽から変化する流量で流出し第２電解液槽へと流れるように設けられた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、電解液を溜める第１電解液槽と、第１電解液槽内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るため

、電池反応を進行させることにより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、電解液を溜める第２電解液槽と、電解液を送液する駆動部とを備え、第１および第２電解液槽並びに前記駆動部は、電解液が第２電解液槽から第１電解液槽に変化する流量で流入する又は電解液が第１電解液槽から変化する流量で流出し第２電解液槽へと流れるように設けられるため、第１電解液槽に溜める電解液に変化する流れを生じさせることができ、金属電極の表面の金属化合物の析出物を、電解液の変化する流れにより金属電極の表面から離脱させることができる。また、金属電極の表面に金属化合物の析出物が生成されることを抑制することができる。このことにより、金属電極の表面における電極反応が金属電極の表面の析出物により阻害されることを抑制することができ、金属空気電池の性能の低下を抑制することができる。

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概略上面図である。

[図2]図１の点線Ａ－Ａにおける金属空気電池の概略断面図である。

[図3]図２の点線で囲んだ範囲Ｂにおける金属空気電池の概略断面図である。

[図4]本発明の一実施形態の金属空気電池の一部の概略断面図である。

[図5]本発明の一実施形態の金属空気電池の一部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概略断面図である。

[図7]本発明の一実施形態の金属空気電池の概略断面図である。

[図8]本発明の一実施形態の金属空気電池の概略断面図である。

[図9]本発明の一実施形態の金属空気電池の概略断面図である。

[図10]本発明の一実施形態の金属空気電池の概略断面図である。

[図11]本発明の一実施形態の金属空気電池の概略断面図である。

[図12]本発明の一実施形態の金属空気電池の概略断面図である。

[図13]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、電解液を溜める第１電解液槽と、第１電解液槽内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、電解液を溜める第２電解液槽と、電解液を送液する駆動部とを備え、第１および第２電解液槽並びに前記駆動部は、電解液が第２電解液槽から第１電解液槽に変化する流量で流入する又は電解液が第１電解液槽から変化する流量で流出し第２電解液槽へと流れるように設けられたことを特徴とする。

[0011] 本発明の金属空気電池において、第１および第２電解液槽は、第２電解液槽に溜める電解液がその重力により第１電解液槽に溜める電解液に流入し、前記電極活物質部と前記空気極は、第２電解液槽から第１電解液槽に流入した電解液が前記電極活物質部と前記空気極との間を流れ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、第２電解液槽から第１電解液槽へ流入した電解液を前記電極活物質部と前記空気極との間に流すことができ、電極活物質部の表面の金属化合物の析出物を、電解液の流れにより電極活物質部の表面から離脱させることができる。また、電極活物質部の表面に金属化合物の析出物が生成されることを抑制することができる。

本発明の金属空気電池において、前記電極活物質部は、第１電解液槽に溜める電解液に接触する主要面を有し、かつ、前記主要面が第１電解液槽に溜める電解液の液面に対し実質的に垂直になるように設けられ、前記空気極は、前記電極活物質部の主要面に対向する主要面を有することが好ましい。

このような構成によれば、電極活物質部の電極反応が進行する主要面を実質的に垂直に設けることができ、この主要面上に金属化合物の析出物が付着することを抑制することができる。また、この主要面上に析出または付着した金属化合物の析出物を重力と、電解液の流れにより容易に除去することができる。

本発明の金属空気電池において、第２電解液槽は、第２電解液槽に溜める電解液を第１電解液槽内へと流す第１排出口と、第１排出口に設けられた第１弁とを備え、第１弁は、第２電解液槽に溜める電解液の量が所定の量を超

えると開く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、比較的量の多い電解液を時間的間隔をおいて第２電解液槽から第１電解液槽に流入させることができ、電解液の流れおよび流量変化により電極活物質部の表面上の金属化合物の析出物を効果的に除去することができる。また、低消費電力で比較的量の多い電解液を第１電解液槽に流入させることができる。

[0012] 本発明の金属空気電池において、第１電解液槽は、傾斜した底部を有し、かつ、前記底部の最低部に開口を有することが好ましい。

このような構成によれば、第１電解液槽内の電解液中に析出した金属化合物の析出物を底部の最低部に集めることができ、集まった析出物を最低部の開口から回収することができる。

本発明の金属空気電池において、第１電解液槽の下部に設けられた第３電解液槽をさらに備え、第１電解液槽は、第１電解液槽に溜める電解液を第３電解液槽内へと流す第２排出口と、第２排出口に設けられた第２弁とを有し、第２弁は、第１電解液槽に溜める電解液の量が所定の量を超えると開く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、比較的量の多い電解液を時間的間隔をおいて第１電解液槽から第３電解液槽に排出することができ、電解液の流れおよび流量変化により電極活物質部の表面上の金属化合物の析出物を効果的に除去することができる。また、低消費電力で比較的量の多い電解液を第１電解液槽から排出することができる。

[0013] 本発明の金属空気電池において、前記金属電極に接続した浮揚部と、第１電解液槽の下部に設けられた第４電解液槽とをさらに備え、第１電解液槽は、第１電解液槽に溜める電解液を第４電解液槽内へと流す第３排出口を有し、前記浮揚部は、第１電解液槽に溜める電解液が所定の量を超えると前記金属電極が浮揚するように設けられ、前記金属電極は、閉塞部を有し、前記閉塞部は、前記金属電極が沈むと第３排出口を塞ぎ、前記金属電極が浮揚すると第３排出口からはずれ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、比較的量の多い電解液を時間的間隔をおいて第１電解液槽から第４電解液槽に排出することができ、電解液の流れおよび流量変化により電極活物質部の表面上の金属化合物の析出物を効果的に除去することができる。また、低消費電力で比較的量の多い電解液を第１電解液槽から排出することができる。

本発明の金属空気電池において、第２電解液槽は、底部上に取り外し可能に設けられたフィルターを有することが好ましい。

このような構成によれば、フィルター上に金属化合物の析出物を堆積させることができ、フィルターを取り替えることにより金属化合物の析出物を回収することができる。

[0014] 本発明の金属空気電池において、第２電解液槽は、輪軸と、前記輪軸の周りに設けられた２つ以上の電解液室とを有し、前記駆動部は、前記２つ以上の電解液室のうち１つの電解液室内に電解液が流入するように設けられ、前記２つ以上の電解液室は、前記駆動部により流入させた電解液の重さにより前記輪軸を軸として回転す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、比較的量の多い電解液を時間的間隔をおいて第２電解液槽から第１電解液槽に流入させることができ、電解液の流れおよび流量変化により電極活物質部の表面上の金属化合物の析出物を効果的に除去することができる。また、低消費電力で比較的量の多い電解液を第１電解液槽に流入させることができる。

本発明の金属空気電池において、前記金属電極は、集電体を有し、前記電極活物質部は、前記集電体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、電極活物質部における電極反応で生じた電荷を集電体により集電することができ、金属空気電池の性能を向上させることができる。また、電極活物質部を集電体により支持することができ、電極活物質部の一部が電極反応の進行により崩落することを抑制することができる。

[0015] 本発明の金属空気電池において、前記集電体は板状であり、前記電極活物質部は、前記集電体の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、集電体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集電体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。

本発明の金属空気電池において、前記電極活物質部は、金属亜鉛からなり、前記電解液は、アルカリ性水溶液であることが好ましい。

このような構成によれば、金属亜鉛を電極活物質とする金属空気電池により発電することができる。

[0016] 本発明の金属空気電池において、第１および第２主要面を有するイオン交換膜をさらに備え、前記イオン交換膜は、第１主要面が第１電解液槽内に溜める電解液に接触し第２主要面が前記空気極と接触す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、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。

本発明の金属空気電池において、前記イオン交換膜は、アニオン交換膜からなり、前記空気極は、カーボン担体と前記カーボン担体に担持された空気極触媒とを有することが好ましい。

このような構成によれば、空気極触媒において、カーボン担体から供給される電子、大気中から供給される酸素ガス、大気中又はアニオン交換膜から供給される水を共存させることができ、これらから水酸化物イオンを形成ことができる。また、形成された水酸化物イオンは、アニオン交換膜を伝導して電解液に移動できる。これらのことにより、金属空気電池の放電反応を進行させることができる。

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。

[0017] 金属空気電池の構成

図１は本実施形態の金属空気電池の概略上面図であり、図２は図１の点線Ａ－Ａにおける金属空気電池の概略断面図であり、図３は図２の点線で囲んだ範囲Ｂにおける金属空気電池の概略断面図である。また、図４、５はそれぞれ本実施形態の金属空気電池の一部の概略断面図であり、図２の点線で囲んだ範囲Ｂの断面図に対応する。さらに、図６～図１２はそれぞれ本実施形態の金属空気電池の概略断面図であり、図１の点線Ａ－Ａの断面図に対応する。

[0018] 本実施形態の金属空気電池４５は、電解液３を溜める第１電解液槽１ａと、第１電解液槽１ａ内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、電解液３を溜める第２電解液槽１ｂと、電解液を送液する駆動部（ポンプ１５）とを備え、第１および第２電解液槽１ａ、１ｂ並びに駆動部は、電解液３が第２電解液槽１ｂから第１電解液槽１ａに変化する流量で流入する又は電解液３が第１電解液槽１ａから変化する流量で流出し第２電解液槽１ｂへと流れるように設けられたことを特徴とする。

また、金属電極５は、電極活物質からなる電極活物質部４を有することができる。

また、空気極６は、電極活物質部４と共に第１電解液槽１ａに溜める電解液３を挟むように設けることができる。

さらに、駆動部は、電解液を送液することができれば特に限定されないが、例えばポンプ１５である。

以下、本実施形態の金属空気電池４５について説明する。

[0019] 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。

[0020] 本実施形態の金属空気電池４５は、金属電極５と空気極６とを含むセルを複数有することができる。例えば、図２、図６～１２に示した金属空気電池４５は、３つのセルを有しており、第１セルは金属電極５ａとその両側の空気極６とを含み、第２セルは金属電極５ｂとその両側の空気極６とを含み、第３セルは金属電極５ｃとその両側の空気極６とを含む。

金属空気電池４５に含まれる複数のセルは、直列接続されていてもよく、並列接続されていてもよい。

[0021] ２．金属電極

金属電極５は、第１電解液槽１中に設けられ、金属空気電池４５のアノードとなる。また、金属電極５は、電極活物質部４を有し、電極活物質部４は、電極活物質である金属からなる。

このような構成により、第１電解液槽１に溜める電解液３ａ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、消費された金属は、電解液中または電極活物質部４上に金属化合物の析出物２３として析出する。

[0022] 析出物２３が電極活物質部４に付着すると、電極活物質部４の析出物２３が付着した表面が電解液と接触できなくなるため、この部分では電極反応の進行が阻害される。このため、電極活物質部４の表面に析出物２３が付着すると、金属空気電池４５の性能が低下する場合がある。また、電極活物質部４を構成する金属が不均一に消費され、電極活物質部４を構成する金属の小片が電極活物質部から剥落する場合がある。

本実施形態の金属空気電池４５は、金属空気電池４５の性能の低下などを

抑制するために、電極活物質部４の表面から金属化合物の析出物２３を除去する電解液循環機構を備えている。この機構は後述する。

[0023] 電極活物質部４は、第１電解液槽１ａに溜める電解液に接触する主要面を有することができる。このことにより、電極活物質部４の主要面において電極反応を進行させることができる。また、電極活物質部４は、この主要面が第１電解液槽に溜める電解液の液面に対し実質的に垂直になるように設けることができる。このことにより、電極活物質部４の主要面上に析出した金属化合物の析出物、または電極活物質部４の主要面上に付着した金属化合物の析出物を、重力により前記主要面から脱離しやすくすることができる。

[0024] 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。

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。

[0025] 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。

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、集

電体１０上に金属を電解析出させることができる。

[0026] 金属電極５は集電体１０を有し、電極活物質部４は集電体１０の主要面上に設けられてもよい。集電体１０は、電極活物質部４の表面における電極反応により生じる電荷を集電し、集電した電荷を外部回路へと伝導させる部材である。また、集電体１０は、電極活物質部４を支持する支持部材としても機能することができる。

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。

集電体１０は、板状であってもよい。また、集電体１０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。金属電極５が集電体１０を有することにより、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。

[0027] 集電体１０が板状である場合、電極活物質部４を集電体１０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集電体１０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。また、電極活物質部４の主要面が第１電解液槽に溜める電解液の液面に対し実質的に垂直になるように電極活物質部４を設けることができる。

[0028] ３．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（カソード反応）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３ａから供給されてもよい。

また、空気極６は、電極活物質部４と共に第１電解液槽１ａに溜める電解液３ａを挟むように設けられる。このことにより、カソード反応が進行する空気極６とアノード反応が進行する電極活物質部４の表面との距離を短くすることができ、カソードとアノードとの間のイオン伝導距離を短くすることができる。このことにより、金属空気電池４５の性能を向上させることができる。

[0029] また、図２、図６～１２のように金属電極５の両側にそれぞれ空気極６が設けられてもよい。このことにより、金属電極５の両側の表面において電極反応を進行させることができ、金属空気電池４５の性能を向上させることができる。

また、電極活物質部４が第１電解液槽１ａに溜める電解液の液面に対し実質的に垂直な主要面を有する場合、空気極６は、この主要面に対向する主要面を有することができる。このことにより、電極活物質４の主要面と空気極６の主要面との間に電解液３ａの流路を形成することができる。また、対向する電極活物質部４の主要面と空気極６の主要面とは実質的に平行であってもよい。

[0030] 空気極６に含まれる多孔性担体には、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、白金ー鉄合金、白金ーコバルト合金、鉄ーコバルト合金、コバルトーニッケル合金、鉄ーニッケル合金等、鉄ーコバルトー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。

[0031] 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２６は、例えば、図２、図６～１２に示した金属空気電池４５に含まれる流路部材２５に設けることができる。また、流路部材２５の両側に空気極６が設けられる場合、流路部材２５は、２つの空気極６にそれぞれ酸素ガスを供給する２つの空気流路２６を形成してもよい。

流路部材２５は、導電性材料からなってもよく、絶縁性材料からなってもよい。流路部材２５が導電性材料からなる場合、流路部材２５により空気流路２６を形成することができると共に流路部材２５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４５の電力を外部回路に出力することができる。

[0032] 流路部材２５の両側に空気極６が設けられ、流路部材２５が導電性材料からなる場合、両側の空気極６を電気的に接続することができる。このことにより、図２、図６～１２のように金属空気電池４５が複数のセルを有する場合、複数のセルを並列接続することが可能となる。

また、流路部材２５の両側に空気極６が設けられ、流路部材２５が絶縁性

材料からなる場合、両側の空気極６を電気的に分離することができる。このことにより、図２、図６～１２のように金属空気電池４５が複数のセルを有する場合、複数のセルを並列接続することが可能となる。

[0033] 空気極６は第１電解液槽１ａに溜める電解液３ａ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３ａ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３ａから空気極６に供給されやすくなる。

また、空気極６は、第１電解液槽１ａに溜める電解液３ａ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。

[0034] イオン交換膜８を設けることにより、空気極６と電解液３ａ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４５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。

[0035] 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。

[0036] ４．電解液槽、電解液、駆動部、電解液循環機構

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。金属空気電池４５は、図１、図２、図６、図１１、図

１２に示した金属空気電池４５のように第１電解液槽１ａと第２電解液槽１ｂを有してもよく、図７、８に示した金属空気電池４５のように第１電解液槽１ａと第２電解液槽１ｂと第３電解液槽１ｃと有してもよく、図９、図１０に示した金属空気電池４５のように第１電解液槽１ａと第２電解液槽１ｂと第４電解液槽１ｄと有してもよい。

また、第１電解液槽ａ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、第１電解液槽ａは、溜めた電解液３ａ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。このことにより第１電解液槽ａに溜める電解液３ａ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、第１電解液槽１ａ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３ａ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。

[0037] 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、第１電解液槽１ａ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。

[0038] 第１および第２電解液槽１ａ、１ｂ並びに駆動部（ポンプ１５）は、電解液が第２電解液槽１ｂから第１電解液槽１ａに変化する流量で流入する又は電解液が第１電解液槽１ａから変化する流量で流出し第２電解液槽１ｂへと流れるように設けられる。このことにより、第１電解液槽に溜める電解液に

変化する流れを生じさせることができ、電極活物質部の表面の金属化合物の析出物を、電解液の変化する流れにより電極活物質部の表面から離脱させることができる。また、電極活物質部の表面に金属化合物の析出物が生成されることを抑制することができる。

電解液の流量の変化は、電解液の重さを利用して生じさせてもよく、ポンプ１５が吐出する電解液の量を変化させることにより生じさせてもよく、流量調節弁により調節することにより変化させてもよい。

[0039] 第１電解液槽１ａおよび第２電解液槽１ｂは、第２電解液槽１ｂに溜める電解液がその重力により第１電解液槽１ａに溜める電解液に流入するように設けられ、かつ、第１電解液槽１ａに溜める電解液がポンプ１５により第２電解液槽１ｂに溜める電解液に流入するように設けることができる。このことにより、第１電解液槽１ａに溜める電解液３ａと第２電解液槽１ｂに溜める電解液３ｂとを循環させることができ、電解液３ａに流れを生じさせることができる。なお、ポンプ１５は、一定の流量で電解液を揚液することができる。

また、電極活物質部４と空気極６は、その間に電解液３ａの流路が形成されるように設けられるため、第１電解液槽１ａに溜める電解液３ａと第２電解液槽１ｂに溜める電解液３ｂとを循環させることにより生じる電解液３ａの流れを電極活物質部４と空気極６との間に生じさせることができる。このことにより、電極活物質部４の表面の金属酸化物の析出物または金属水酸化物の析出物を、電解液３ａの流れにより電極活物質部４の表面から離脱させることができる。

電極活物質部４と空気極６との間に形成される電解液の流路は、イオン交換膜８を設けた場合、イオン交換膜８と空気極６との間に形成される。

なお、第２電解液槽１ｂは、第１電解液槽１ａの上部に設けることができる。

[0040] 次に、電解液循環機構などについて図面を用いて説明する。

図１～３に示した金属空気電池４５では、金属電極５の両側にそれぞれ空

気極６が設けられたセルを３つ有しており、空気極６と電解液３ａとの間にはイオン交換膜８が設けられている。また、イオン交換膜８の主要面と金属電極５に含まれる電極活物質部４の主要面とは対向して設けられており、それぞれ電解液３ａの液面に実質的に垂直に設けられている。さらに、イオン交換膜８と電極活物質部４との間は、電解液３ａの流路となるように設けられている。

[0041] 駆動部（ポンプ１５）は、第１電解液槽１ａ内の電解液３ａを吸引流路１６により吸引し、吐出流路１７により電解液３を第２電解液槽１ｂ内に吐出するように設けられている。このような構成により、第１電解液槽１ａ内の電解液３ａを第２電解液槽１ｂへと揚液することができる。

また、第２電解液槽１ｂは、底部に第１排出口２０ａが複数設けられている。また、第１排出口２０ａは、電極活物質部４とイオン交換膜８との間の電解液３ａの上部に設けられている。

図３のように、第２電解液槽１ｂ内の電解液３ｂは、その重力により第１排出口２０ａから排出され、第１電解液槽１ａ内の電極活物質部４とイオン交換膜８との間の電解液３ａの上部の電解液３ａに流入する。第１電解液槽１ａ内に流入した電解液３ａは、電極活物質部４とイオン交換膜８との間を流れ下降する。この電解液３ａの流れにより、電極活物質部４の表面に析出または付着した金属化合物の析出物２３は、電極活物質部４の表面から離脱し、電解液と共に下降する。また、電解液の流れる向きと重力方向を合わせることにより、析出物２３を離脱しやすくすることができる。

なお、第２電解液槽１ｂから第１電解液槽１ａに流入する電解液の流量は、ポンプ１５の吐出量を変化させることなどにより変化させる。

[0042] このように、電極活物質部４とイオン交換膜８との間に電解液３ａの流れを生じさせることにより、電極活物質部４の表面から析出物２３を除去することができ、金属空気電池４５の性能の低下を抑制することができる。

なお、ポンプにより第１電解液槽１ａ内から第２電解液槽１ｂ内に揚液する電解液３の量と、第２電解液槽１ｂ内から排出され第１電解液槽１ａに流

入する電解液３の量とを実質的に同じとなるように、第１排出口２０ａの直径や数、およびポンプ１５の揚液能力を設定することができる。このことにより、継続的に電解液３を循環させることができる。

[0043] 電解液と共に下降した析出物２３は、第１電解液槽１ａの底部に溜まり、下降した電解液３ａはポンプ１５により第２電解液槽１ｂに揚液される。

このように第１電解液槽１ａ内の電解液３ａと第２電解液槽１ｂ内の電解液３ｂとは、循環し、循環する電解液の流れにより電極活物質部４の表面から析出物２３を除去することができる。

[0044] なお、図２に示した金属空気電池４５は、傾斜した底部を有し、かつ、底部の最低部に開口を有する。この開口はバルブ３１に通じている。このような構成を有することにより、第１電解液槽１ａの底部に溜まった金属化合物の析出物２３は、底部の傾斜により最低部位に集まる。そして、バルブ３１を開くことにより、底部に溜まった析出物２３を電解液と共に第１電解液槽１ａ内から排出し回収することができる。

電解液槽１の底部の傾斜は析出物２３を集めることができれば限定されないが、例えば６０度以上とすることができる。

[0045] また、金属化合物の析出物２３の回収は、図６に示した金属空気電池４５のように、第２電解液槽１ｂの底部上に取り外し可能に設けられたフィルター１４により行ってもよい。フィルター１４は、例えばろ紙である。図６に示した金属空気電池４５では、第１電解液槽１ａ内の電解液３ａを析出物２３と共に第２電解液槽１ｂ内に揚液する。第２電解液槽１ｂ内の電解液３ｂは、第１排出口２０ａから排出され第１電解液槽１ａ内へ流入するが、析出物２３はフィルター１４上に堆積していく。析出物２３が堆積した後、フィルター１４を取り替えることにより、析出物２３を金属空気電池４５から回収することができる。

[0046] 図４、図５に示した金属空気電池４５は、第１排出口２０ａに第１弁１３ａが設けられている構成以外は、図１～３に示した金属空気電池４５と同じ構成を有している。

第１弁１３ａは、バネなどの弾性部材を介して第２電解液槽１ｂに接続されている。また、第１弁１３ａには、第２電解液槽１ｂ内の電解液３ｂが漏れないようにシール部材が設けられている。

また、第１弁１３ａは、第２電解液槽１ｂ内の電解液３ｂの量が所定の量を超え、第１弁１３ａにかかる水圧が大きくなると弾性部材が変形し開くように設けられている。

[0047] 図４、図５に示した金属空気電池４５において、ポンプ１５により第１電解液槽１ａ内の電解液３ａが第２電解液槽１ｂ内に揚液されると、図４のように揚液された電解液３が第２電解液槽１ｂ内に溜まっていき、第２電解液槽内の電解液３ｂの液位が上昇する。電解液３ｂの液位が上昇すると第１弁１３ａにかかる水圧は大きくなっていき、第２電解液槽１ｂ内の電解液３ｂの量が所定の量を超えると、図５のように第１弁１３ａが開く。第１弁１３ａが開くと第２電解液槽１ｂ内の電解液３ｂは、第１排出口２０ａから排出され、第１電解液槽１ａ内へと流入する。電解液３が第１電解液槽１ａ内へ流入し第１弁１３ａにかかる水圧が小さくなると、弾性部材の弾性により第１弁１３ａが閉まり第１排出口２０ａは第１弁１３ａにより塞がれる。その後、ポンプ１５により揚液された電解液３が第２電解液槽１ｂ内に溜まっていき、電解液３ｂが所定の量を超えると第１弁１３ａが開く。

このように第１弁１３ａは、時間的間隔をおいて開く構造を有しており、第１弁１３ａが開いたときに、比較的多くの電解液３が第１電解液槽内へ流入する。また、ポンプ１５により揚液する電解液の流量よりも、第２電解液槽１ｂ内から第１電解液槽１ａ内へ流入する電解液の流量を大きくすることができる。

[0048] 第１電解液槽１ａ内に流入した電解液３ａは、電極活物質部４とイオン交換膜８との間を流れ下降する。また、電解液３ａの流量が大きく変化する。この電解液３ａの流れや流量変化により、電極活物質部４の表面に析出または付着した金属化合物の析出物２３は、電極活物質部４の表面から離脱し、電解液と共に下降する。また、第１弁１３ａを備えた構造によると、比較的

多くの電解液３が第１電解液槽内へ流入するため、電極活物質部４とイオン交換膜８との間の電解液３の流れは速くなり、析出物２３は電極活物質部４の表面から離脱しやすくなる。このことにより、電極活物質部４の表面から析出物２３をより効果的に除去することができる。

[0049] 図７、図８に示した金属空気電池４５は、図１～３に示した金属空気電池４５と同様に金属電極５の両側にそれぞれ空気極６が設けられたセルを３つ有し、電解液３が、第１電解液槽１ａの上部に設けられた第２電解液槽１ｂから第１電解液槽１ａ内に流入する構造を有している。

図７、図８に示した金属空気電池４５では、第１電解液槽１ａの下に第３電解液槽１ｃが設けられている。第１電解液槽１ａと第３電解液槽１ｃとは、第１電解液槽１ａの底部の第２排出口２０ｂに設けられた第２弁１３ｂにより分けられている。また、ポンプ１５は、第３電解液槽１ｃ内の電解液３ｃを第２電解液槽１ｂ内へ揚液するように設けられている。

[0050] 第２弁１３ｂは、バネなどの弾性部材を介して第１電解液槽１ａに接続されている。また、第２弁１３ｂには、第１電解液槽１ａ内の電解液３ａが漏れないようにシール部材が設けられている。

また、第２弁１３ｂは、第１電解液槽１ａ内の電解液３ａの量が所定の量を超え、第２弁１３ｂにかかる水圧が大きくなると弾性部材が変形し開くように設けられている。

[0051] 図７、図８に示した金属空気電池４５において、ポンプ１５により第３電解液槽１ｃ内の電解液３ｃが第２電解液槽１ｂ内に揚液される。図７のように、第２電解液槽１ｂ内の電解液３ｂは、その重力により第１排出口２０ａから排出され、第１電解液槽１ａ内の電極活物質部４とイオン交換膜８との間の電解液３ａの上部の電解液３ａに流入し、電解液３ａの液位は上昇する。電解液３ａの液位が上昇すると、第２弁１３ｂに第１電解液槽１ａ内の電解液３ａからかかる水圧が第３電解液槽１ｃ内の電解液３ｃからかかる水圧に比べ高くなっていき、第１電解液槽１ａ内の電解液３ａの量が所定の量を超えると、図８のように第２弁１３ｂが開く。第２弁１３ｂが開くと第１電

解液槽１ａ内の電解液３ａは、第２排出口２０ｂから排出され、第３電解液槽１ｃ内へと流入する。電解液３が第３電解液槽１ａ内へ流入し第２弁１３ｂに第１電解液槽１ａ内の電解液３ａからかかる水圧と、第３電解液槽１ｃ内の電解液３ｃからかかる水圧との差が小さくなると、弾性部材の弾性により第２弁１３ｂが閉まり第２排出口２０ｂは第２弁１３ｂにより塞がれる。その後、第２電解液槽１ｂ内の電解液が第１電解液槽内に流入していき、第１電解液槽１ａ内の電解液３ａが所定の量を超えると第２弁１３ｂが開く。

[0052] このように第２弁１３ｂは、時間的間隔をおいて開く構造を有しており、第２弁１３ｂが開いたときに、比較的多くの電解液３が第１電解液槽１ａ内から第３電解液槽１ｃ内へと流れる。また、電解液３と共に金属化合物の析出物２３も第１電解液槽１ａ内から第３電解液槽１ｃ内へと移動する。

また、ポンプ１５により揚液する電解液の流量よりも、第１電解液槽１ａ内から第３電解液槽１ｃ内へ流れる電解液の流量を大きくすることができる。

[0053] 第２弁１３ｂが開き、比較的多くの電解液３が第１電解液槽１ａ内から第３電解液槽１ｃ内へと流れると、第１電解液槽１ａ内の上部の電解液３ａが、電極活物質部４とイオン交換膜８との間を流れ下降する。また、電解液３ａの流量が大きく変化する。この電解液３ａの流れや流量変化により、電極活物質部４の表面に析出または付着した金属化合物の析出物２３は、電極活物質部４の表面から離脱し、電解液と共に下降する。また、第２弁１３ｂを備えた構造によると、電極活物質部４とイオン交換膜８との間の電解液３の流れは速くなり、析出物２３は電極活物質部４の表面から離脱しやすくなる。このことにより、電極活物質部４の表面から析出物２３をより効果的に除去することができる。

[0054] 図７、図８に示した金属空気電池４５では、第１電解液槽１ａの下に第３電解液槽１ｃを設けているため、金属空気電池４５による発電を維持したまま金属空気電池４５から金属化合物の析出物２３を除去、回収することが可能である。つまり、第２弁１３ｂにより第２排出口２０ｂを塞ぎ第１電解液

槽１ａ内に電解液３ａを溜めた状態で金属空気電池４５による発電を維持し、バルブ３１を開き第３電解液槽１ｃ内の電解液３ｃを排出する。このとき、第３電解液槽１ｃ内の析出物２３も電解液と共に金属空気電池４５から排出される。その後、析出物除去用扉３２を開き、第３電解液槽１ｃの底部に残った析出物２３を掻き出し回収する。このように析出物を除去、回収することができる。

[0055] 図９、図１０に示した金属空気電池４５は、図１～３に示した金属空気電池４５と同様に金属電極５の両側にそれぞれ空気極６が設けられたセルを３つ有し、電解液３が、第１電解液槽１ａの上部に設けられた第２電解液槽１ｂから第１電解液槽１ａ内に流入する構造を有している。

図９、図１０に示した金属空気電池４５では、第１電解液槽１ａの下に第４電解液槽１ｄが設けられている。第１電解液槽１ａと第４電解液槽１ｄとは、第１電解液槽１ａの底部の第３排出口２０ｃにより繋がっている。また、ポンプ１５は、第４電解液槽１ｄ内の電解液３ｄを第２電解液槽１ｂ内へ揚液するように設けられている。また、各金属電極５は第３排出口２０ｃを塞ぐことができるように設けられた閉塞部３４を有し、さらに金属電極５には浮揚部３６が接続されている。

[0056] 浮揚部３６は、第１電解液槽１ａ内の電解液３ａの量が所定量よりも少ない場合金属電極５が電解液３ａに沈み、第１電解液槽１ａ内の電解液３ａの量が所定量よりも多い場合金属電極５が電解液３ａに浮くように設けられている。浮揚部３６は大きな浮力を有する。

閉塞部３４は、金属電極５の下部に設けられている。閉塞部３４は、図９のように金属電極５が電解液３ａに沈んだ状態で第３排出口２０ｃを塞ぐように設けられており、図１０のように金属電極５が電解液３ａに浮いた状態で第３排出口２０ｃから外れた状態となるように設けられている。

[0057] 図９、図１０に示した金属空気電池４５において、ポンプ１５により第４電解液槽１ｄ内の電解液３ｄが第２電解液槽１ｂ内に揚液される。図９のように、第２電解液槽１ｂ内の電解液３ｂは、その重力により第１排出口２０

ａから排出され、第１電解液槽１ａ内の電極活物質部４とイオン交換膜８との間の電解液３ａの上部の電解液３ａに流入し、電解液３ａの液位は上昇する。第１電解液槽１ａ内の電解液３ａが所定の量を超え、浮揚部３６の浮力が大きくなると、図１０のように、浮揚部３６が金属電極５と共に電解液３に浮く。金属電極５が浮くと、閉塞部３４が第３排出口２０ｃから外れ、第１電解液槽１ａ内の電解液３ａは、第３排出口２０ｃから排出され、第４電解液槽１ｄ内へと流入する。電解液３が第４電解液槽１ｄ内へ流入し第１電解液槽１ａ内の電解液３ａの水位が下がると、金属電極５は電解液３ａに沈み、閉塞部３４は第３排出口２０ｃを塞ぐ。その後、第２電解液槽１ｂ内の電解液が第１電解液槽内に流入していき、第１電解液槽１ａ内の電解液３ａが所定の量を超えると金属電極５が電解液３ｃに浮き閉塞部３４が第３排出口２０ｃから外れる。

このように閉塞部３４は、時間的間隔をおいて第３排出口２０ｃから外れる構造を有しており、閉塞部３４が第３排出口２０ｃから外れたときに、比較的多くの電解液３が第１電解液槽１ａ内から第４電解液槽１ｄ内へと流れる。また、電解液３と共に金属化合物の析出物２３も第１電解液槽１ａ内から第４電解液槽１ｄ内へと移動する。

また、ポンプ１５により揚液する電解液の流量よりも、第１電解液槽１ａ内から第４電解液槽１ｄ内へ流れる電解液の流量を大きくすることができる。

[0058] 閉塞部３４が第３排出口２０ｃから外れ、比較的多くの電解液３が第１電解液槽１ａ内から第４電解液槽１ｄ内へと流れると、第１電解液槽１ａ内の上部の電解液３ａが、電極活物質部４とイオン交換膜８との間を流れ下降する。また、電解液３ａの流量が大きく変化する。この電解液３ａの流れや流量変化により、電極活物質部４の表面に析出または付着した金属化合物の析出物２３は、電極活物質部４の表面から離脱し、電解液と共に下降する。また、このような構造によると、電極活物質部４とイオン交換膜８との間の電解液３の流れは速くなり、析出物２３は電極活物質部４の表面から離脱しや

すくなる。このことにより、電極活物質部４の表面から析出物２３をより効果的に除去することができる。

[0059] 図９、図１０に示した金属空気電池４５では、第１電解液槽１ａの下に第４電解液槽１ｄを設けているため、金属空気電池４５による発電を維持したまま金属空気電池４５から金属化合物の析出物２３を除去、回収することが可能である。つまり、閉塞部３４により第３排出口２０ｃを塞ぎ第１電解液槽１ａ内に電解液３ａを溜めた状態で金属空気電池４５による発電を維持し、バルブ３１を開き第３電解液槽１ｃ内の電解液３ｃを排出する。このとき、第３電解液槽１ｃ内の析出物２３も電解液と共に金属空気電池４５から排出される。このように析出物を除去、回収することができる。

[0060] 図１１、図１２に示した金属空気電池４５は、図１～３に示した金属空気電池４５と同様に金属電極５の両側にそれぞれ空気極６が設けられたセルを３つ有する。

図１１、図１２に示した金属空気電池４５では、輪軸４１と、輪軸４１の周りに３つの電解液室３７を有し回転可能に設けられた第２電解液槽１ｂが第１電解液槽１ａの上部に設けられている。３つの電解液室３７は、それぞれ第１排出口２０ａを有しており、かつ、第１排出口２０ａに近接して弾性部材３８が設けられている。

また、ポンプ１５は、第１電解液槽１ａ内の電解液を、３つの電解液室３７のうち１つの電解液室３７内に揚液するように設けられている。

[0061] 図１１に示した金属空気電池４５において、ポンプ１５により第１電解液槽１ａ内の電解液３ａが、第２電解液槽１ｂが有する電解液室３７ａ内に揚液される。なお、この際、第２電解液槽１ｂの電解液室３７ｃの第１排出口２０ａに近接して取り付けられた弾性部材３８が受け皿３９に接触し、第２電解液槽１ｂの回転を止めている。

電解液室３７ａ内の電解液３ｂが溜まっていくと、電解液３ｂの重さにより第２電解液槽１ｂが輪軸４１を軸として回転する力が生じ受け皿３９に接触している弾性部材３８を変形させる。電解液室３７ａ内の電解液の量が所

定の量を超えると、弾性部材３８が受け皿３９から外れ、図１２のように、電解液が溜まった電解液室３７ａが下部に移動するように第２電解液槽１ｂが回転する。電解液室３７ａが下部に移動すると、電解液室３７ａ内の電解液３ｂは、第１排出口２０ａから受け皿３９に流出する。受け皿３９内の電解液３は、電解液流路４０を流れ、第１電解液槽１ａ内の電極活物質部４とイオン交換膜８との間の電解液３ａの上部の電解液３ａに流入する。

[0062] 図１１、図１２に示した金属空気電池４５では、１つの電解液室３７に溜めた電解液をそれぞれのセルの電極活物質部４とイオン交換膜８との間に流入させるように構成しているが、セルと、第２電解液槽１ｂが有する電解液室３７とを同じ数とし、１つの電解液室に溜めた電解液を対応する１つのセルの電極活物質部４とイオン交換膜８との間に流入させるように構成してもよい。

第２電解液槽１ｂが回転すると、ポンプ１５は、第１電解液槽１ａ内の電解液３ａを第２電解液槽１ｂが有する電解液室３７ｂに揚液する。この際、第２電解液槽１ｂの電解液室３７ａの第１排出口２０ａに近接して取り付けられた弾性部材３８が受け皿３９に接触し、第２電解液槽１ｂの回転を止めている。電解液室３７ｂ内の電解液の量が所定の量を超えると、弾性部材３８が受け皿３９から外れ、電解液が溜まった電解液室３７ｂが下部に移動するように第２電解液槽１ｂが回転する。電解液室３７ｂが下部に移動すると、電解液室３７ｂ内の電解液３ｂは、第１排出口２０ａから受け皿３９に流出する。受け皿３９内の電解液３は、電解液流路４０を流れ、第１電解液槽１ａ内に流入する。

このように、第２電解液槽１ｂは回転することにより、時間的間隔をおいて比較的多くの電解液３を第１電解液槽１ａ内へ流入させる構造を有している。また、ポンプ１５により揚液する電解液の流量よりも、第２電解液槽１ｂ内から第１電解液槽１ａ内へ流入する電解液の流量を大きくすることができる。

[0063] 第１電解液槽１ａ内に流入した電解液３ａは、電極活物質部４とイオン交

換膜８との間を流れ下降する。また、電解液３ａの流量が大きく変化する。この電解液３ａの流れや流量変化により、電極活物質部４の表面に析出または付着した金属化合物の析出物２３は、電極活物質部４の表面から離脱し、電解液と共に下降する。また、このような構造によると、比較的多くの電解液３が第１電解液槽内へ流入するため、電極活物質部４とイオン交換膜８との間の電解液３の流れは速くなり、析出物２３は電極活物質部４の表面から離脱しやすくなる。このことにより、電極活物質部４の表面から析出物２３をより効果的に除去することができる。

符号の説明

[0064] １： 電解液槽 １ａ：第１電解液槽 １ｂ：第２電解液槽 １ｃ：第３電解液槽 １ｄ：第４電解液槽 ３：電解液 ３ａ：第１電解液槽内の電解液 ３ｂ：第２電解液槽内の電解液 ３ｃ：第３電解液槽内の電解液 ３ｄ：第４電解液槽内の電解液 ４、４ａ、４ｂ、４ｃ：電極活物質部 ５、５ａ、５ｂ、５ｃ：金属電極 ６：空気極 ８：イオン交換膜 １０、１０ａ、１０ｂ、１０ｃ：集電体 １２、１２ａ、１２ｂ、１２ｃ：蓋部材 １３ａ：第１弁 １３ｂ：第２弁 １４：フィルター １５：ポンプ（駆動部） １６：吸引流路 １７：吐出流路 ２０：排出口 ２０ａ：第１排出口 ２０ｂ：第２排出口 ２０ｃ：第３排出口 ２３：金属化合物の析出物 ２５：流路部材 ２６：空気流路 ３０：絶縁部材 ３１：バルブ ３２：析出物除去用扉 ３４：閉塞部 ３６：浮揚部 ３７ａ：第１電解液室 ３７ｂ：第２電解液室 ３７ｃ：第３電解液室 ３８：弾性部材 ３９：受け皿 ４０：電解液流路 ４１：輪軸 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

請求の範囲

[請求項1] 電解液を溜める第１電解液槽と、第１電解液槽内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、電解液を溜める第２電解液槽と、電解液を送液する駆動部とを備え、
第１および第２電解液槽並びに前記駆動部は、電解液が第２電解液槽から第１電解液槽に変化する流量で流入する又は電解液が第１電解液槽から変化する流量で流出し第２電解液槽へと流れるように設けられたことを特徴とする金属空気電池。

[請求項2] 前記金属電極は、電極活物質からなる電極活物質部を有し、
前記空気極は、前記電極活物質部と共に第１電解液槽に溜める電解液を挟む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] 第１および第２電解液槽は、第２電解液槽に溜める電解液がその重力により第１電解液槽に溜める電解液に流入するように設けられ、
前記電極活物質部と前記空気極は、第２電解液槽から第１電解液槽に流入した電解液が前記電極活物質部と前記空気極との間を流れるように設けられた請求項２に記載の金属空気電池。

[請求項4] 前記電極活物質部は、第１電解液槽に溜める電解液に接触する主要面を有し、かつ、前記主要面が第１電解液槽に溜める電解液の液面に対し実質的に垂直になるように設けられ、
前記空気極は、前記電極活物質部の主要面に対向する主要面を有する請求項２または３に記載の金属空気電池。

[請求項5] 第２電解液槽は、第２電解液槽に溜める電解液を第１電解液槽内へと流す第１排出口と、第１排出口に設けられた第１弁とを備え、
第１弁は、第２電解液槽に溜める電解液の量が所定の量を超えると開くよう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] 第１電解液槽は、傾斜した底部を有し、かつ、前記底部の最低部に開口を有する請求項１～５のいずれか１つに記載の金属空気電池。

[請求項7] 第１電解液槽の下部に設けられた第３電解液槽をさらに備え、
第１電解液槽は、第１電解液槽に溜める電解液を第３電解液槽内へと流す第２排出口と、第２排出口に設けられた第２弁とを有し、
第２弁は、第１電解液槽に溜める電解液の量が所定の量を超えると開くよう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8] 第２電解液槽は、輪軸と、前記輪軸の周りに設けられた２つ以上の電解液室とを有し、
前記駆動部は、前記２つ以上の電解液室のうち１つの電解液室内に電解液が流入するように設けられ、
前記２つ以上の電解液室は、前記駆動部により流入させた電解液の重さにより前記輪軸を軸として回転するよう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9] 前記金属電極に接続した浮揚部と、第１電解液槽の下部に設けられた第４電解液槽とをさらに備え、
第１電解液槽は、第１電解液槽に溜める電解液を第４電解液槽内へと流す第３排出口を有し、
前記浮揚部は、第１電解液槽に溜める電解液が所定の量を超えると前記金属電極が浮揚するように設けられ、
前記金属電極は、閉塞部を有し、
前記閉塞部は、前記金属電極が沈むと第３排出口を塞ぎ、前記金属電極が浮揚すると第３排出口からはずれるよう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10] 第２電解液槽は、底部上に取り外し可能に設けられたフィルターを有する請求項１～９のいずれか１つに記載の金属空気電池。

[請求項11] 前記金属電極は、集電体を有し、
前記電極活物質部は、前記集電体上に設けられた請求項２～４のいずれか１つに記載の金属空気電池。

［請求項12］ 前記集電体は板状であり、

前記電極活物質部は、前記集電体の主要面上に設けられた請求項１１に記載の金属空気電池。

［請求項13］ 前記電極活物質部は、金属亜鉛からなり、

前記電解液は、アルカリ性水溶液である請求項１１または１２に記載の金属空気電池。

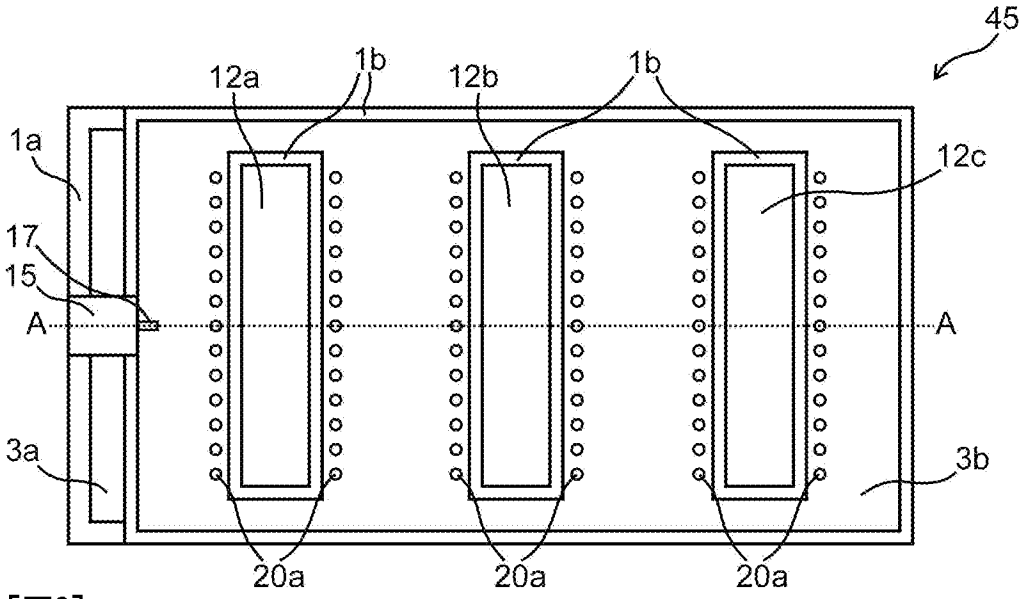
［請求項14］ 第１および第２主要面を有するイオン交換膜をさらに備え、

前記イオン交換膜は、第１主要面が第１電解液槽内に溜める電解液に接触し第２主要面が前記空気極と接触するように設けられた請求項１～１３のいずれか１つに記載の金属空気電池。

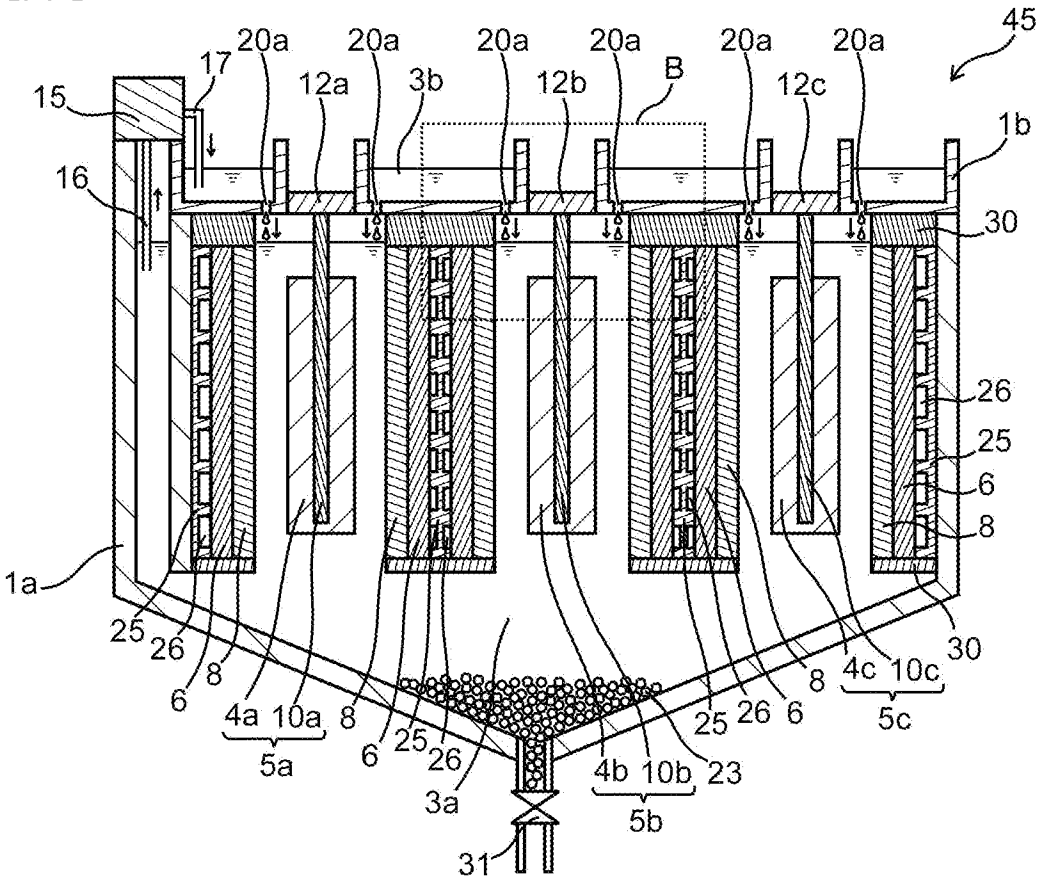
［請求項15］ 前記イオン交換膜は、アニオン交換膜からなり、

前記空気極は、カーボン担体と前記カーボン担体に担持された空気極触媒とを有する請求項１４に記載の金属空気電池。

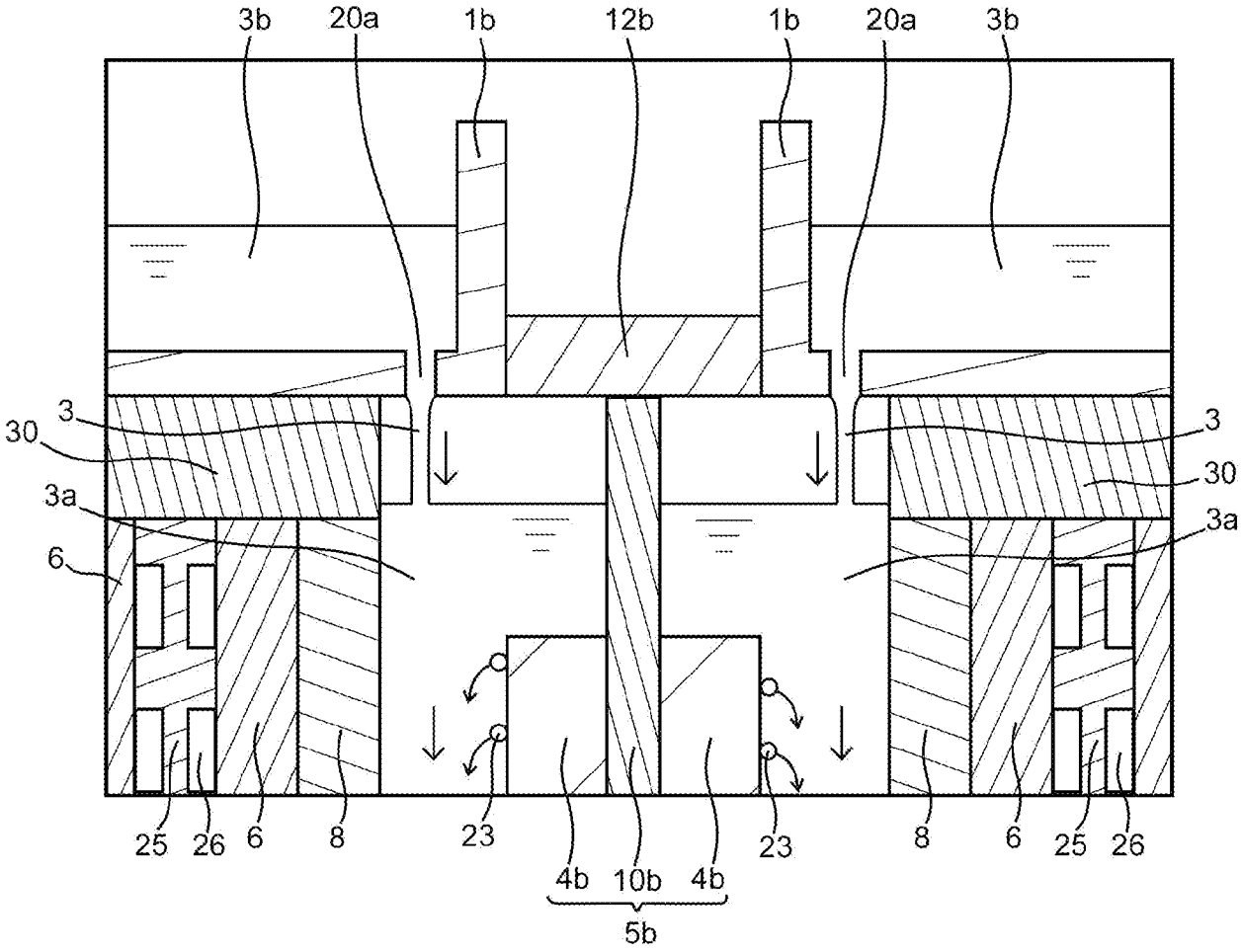
[図1]


45
12a
1b
12b
1b
1a
12c
17
15
A
A
3a
3b
20a
20a
20a

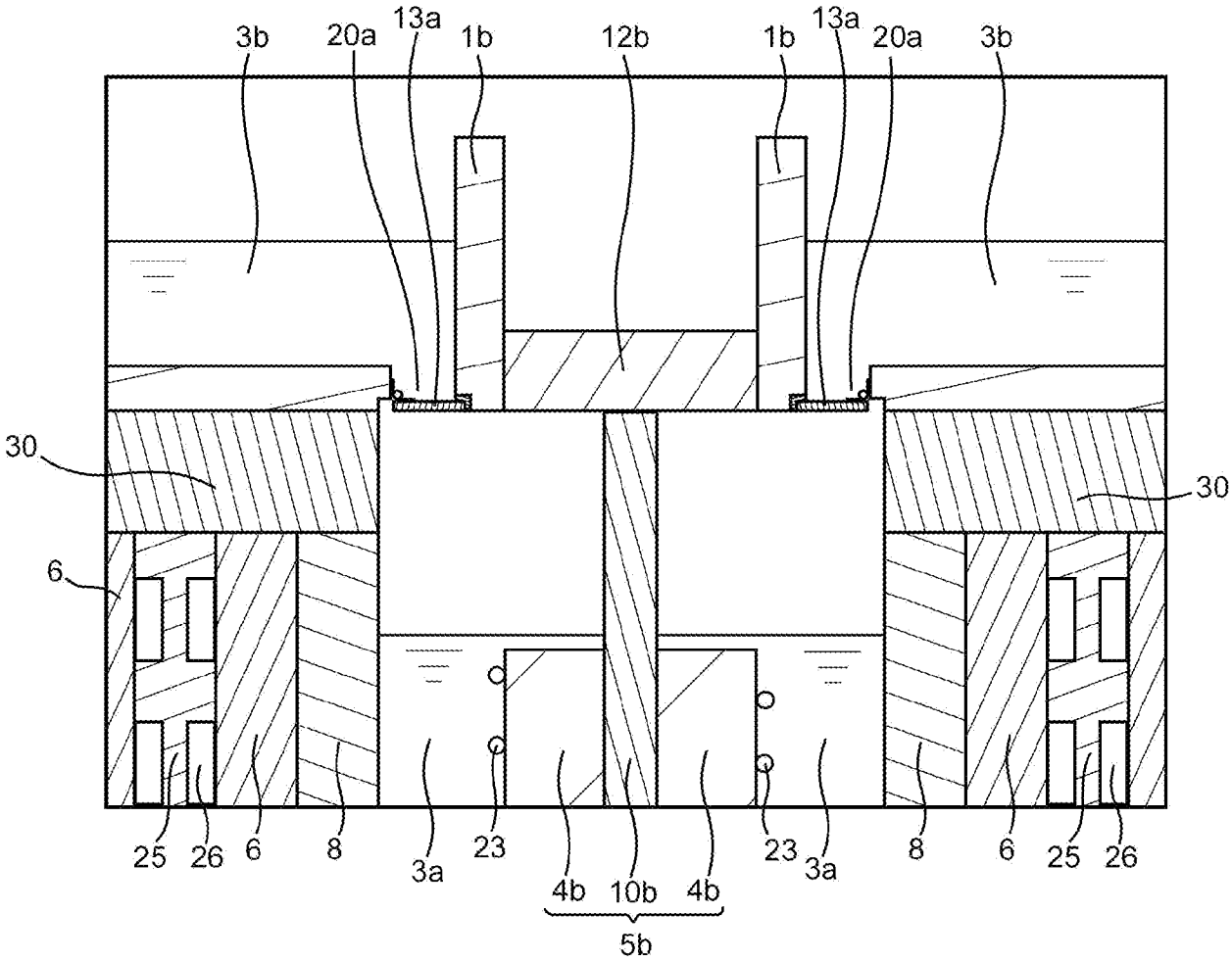
[図2]


45
20a
20a
20a
20a
20a
20a
17
12a
3b
12b
B
12c
15
1b
16
30
26
25
6
8
1a
25
26
6
8
6
4a
10a
5a
8
6
25
26
3a
4b
10b
5b
23
25
26
6
8
4c
10c
5c
30
31

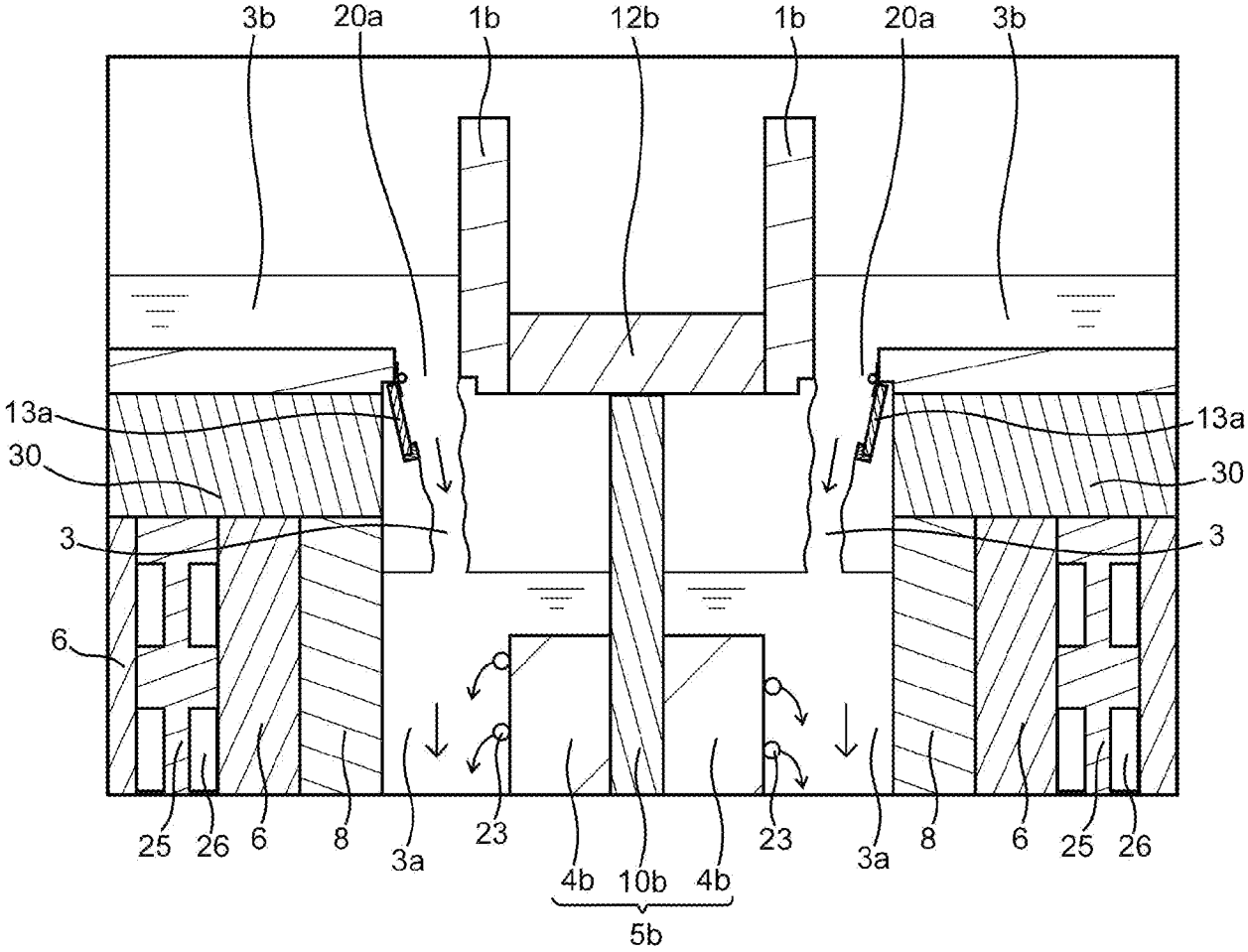
[図3]


3b
20a
1b
12b
1b
20a
3b
3
30
3a
6
3
30
3a
25
26
6
8
23
4b
10b
4b
23
8
6
25
26
5b

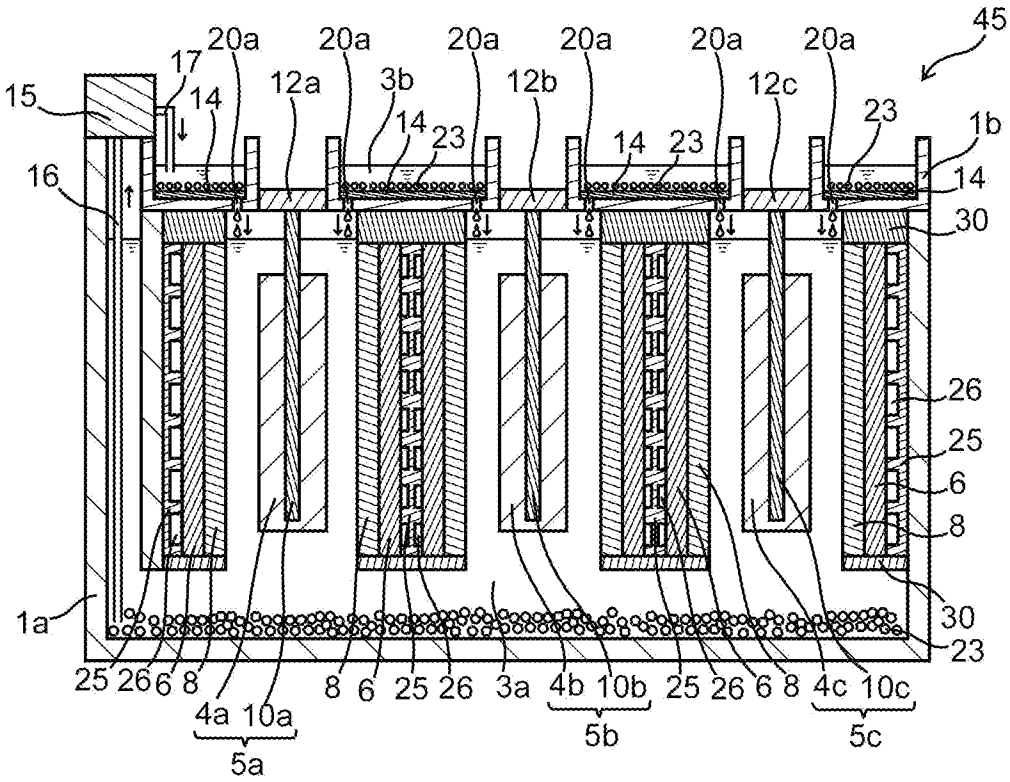
[図4]


3b
20a
13a
1b
12b
1b
13a
20a
3b
30
30
6
25
26
6
8
3a
23
4b
10b
4b
23
3a
8
6
25
26
5b

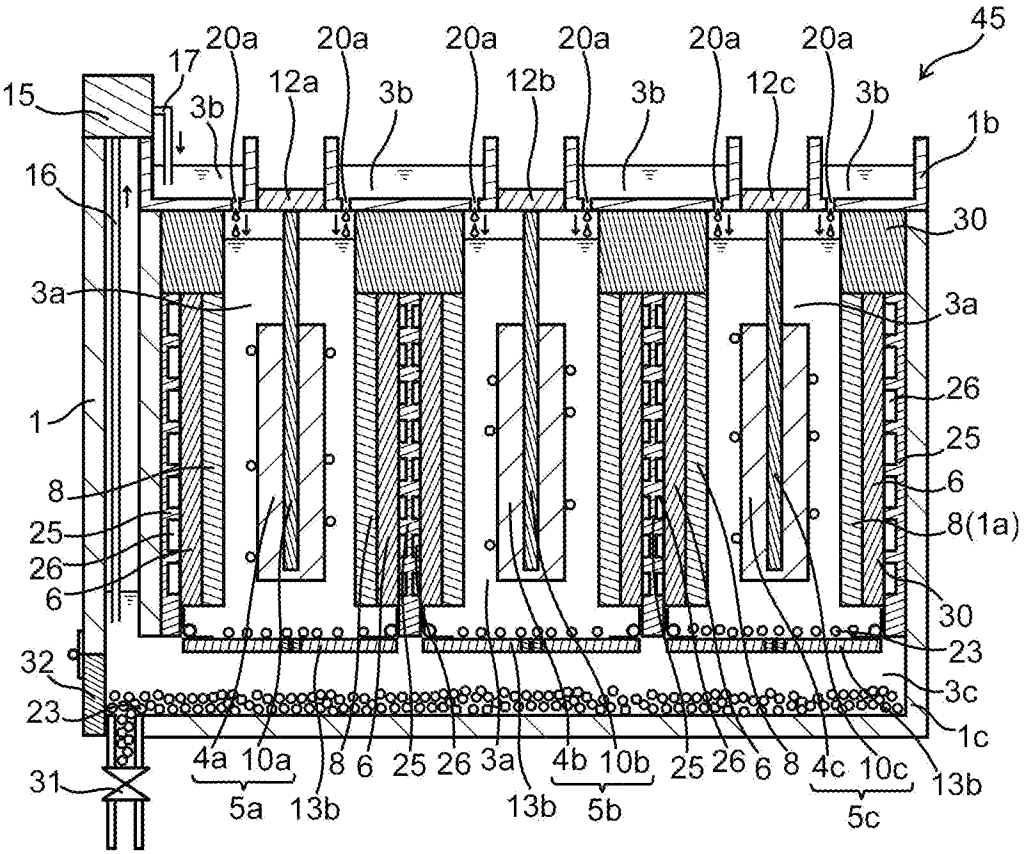
[図5]


3b
20a
1b
12b
1b
20a
3b
13a
30
3
6
13a
30
3
25
26
6
8
3a
23
4b
10b
4b
23
3a
8
6
25
26
5b

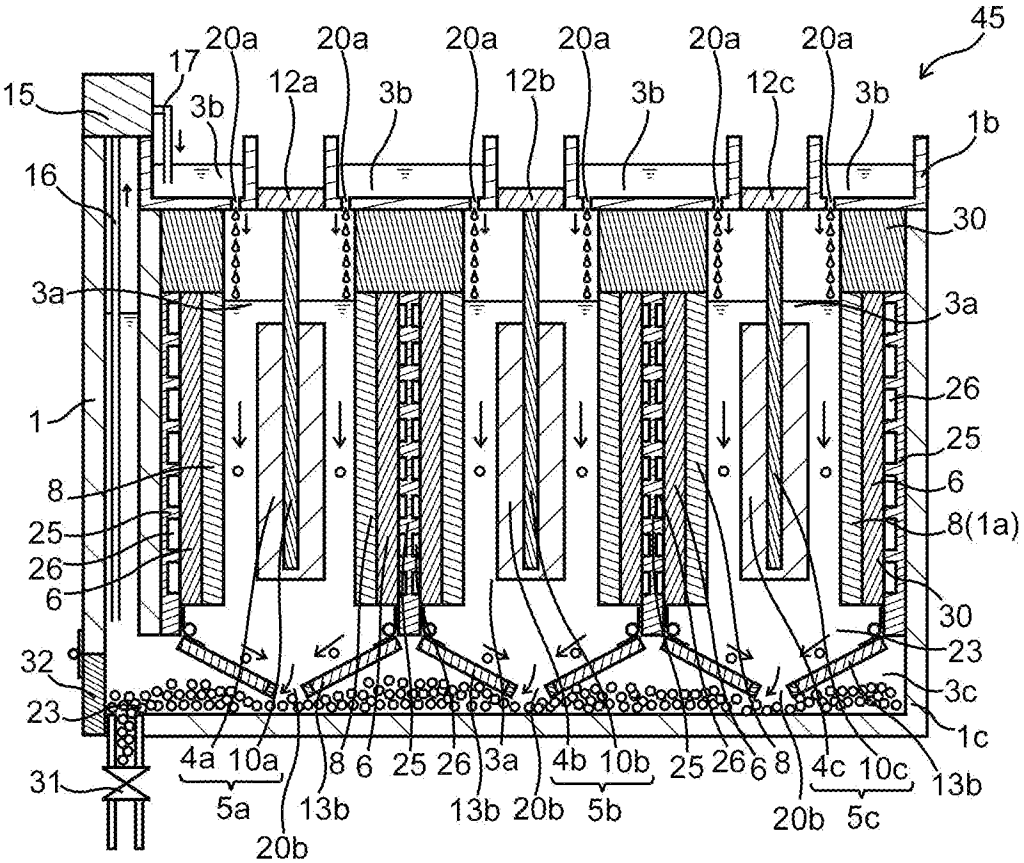
[図6]


45
17
20a
20a
20a
20a
20a
20a
15
14
12a
3b
12b
12c
23
1b
16
14
23
14
23
14
30
26
25
6
8
1a
30
23
25
26
6
8
4a
10a
5a
8
6
25
26
3a
4b
10b
5b
25
26
6
8
4c
10c
5c

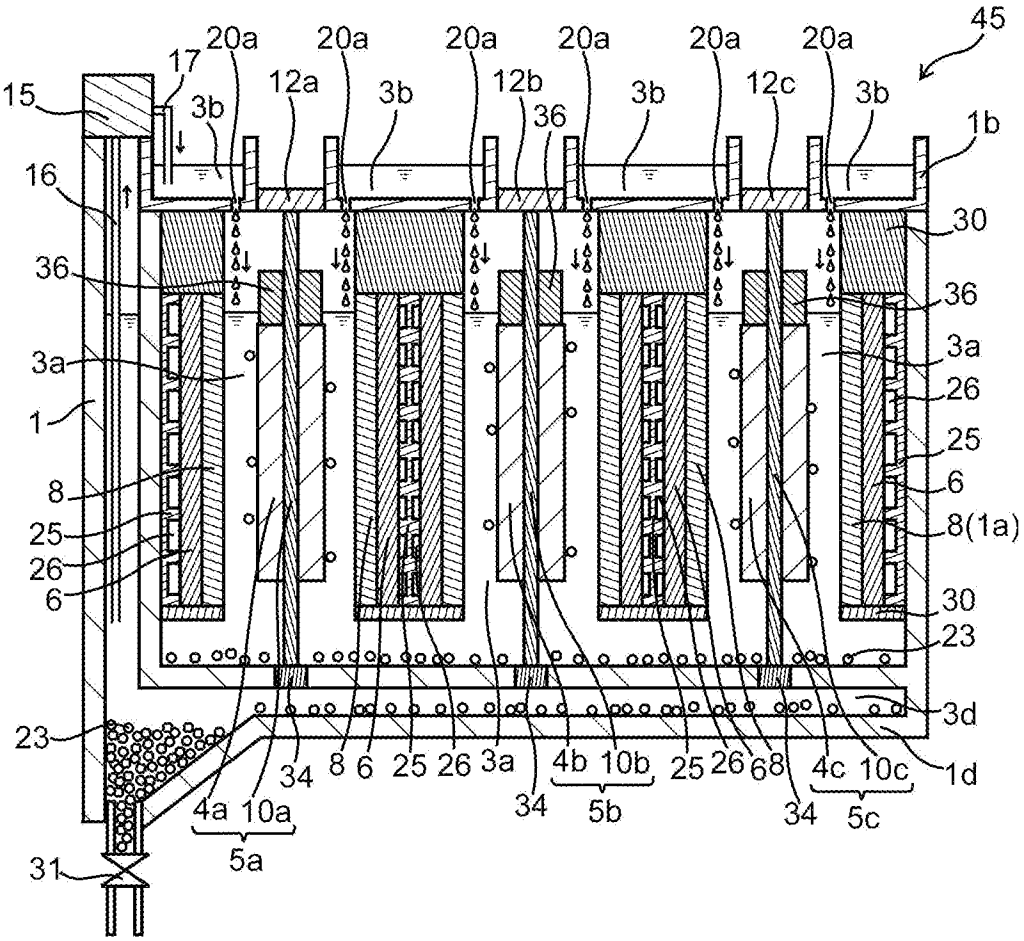
[図7]


45
20a
17
15
3b
12a
12b
12c
1b
16
30
3a
26
1
25
8
6
8(1a)
32
23
3c
1c
4a
10a
5a
13b
8
6
25
26
3a
4b
10b
5b
4c
10c
5c
31

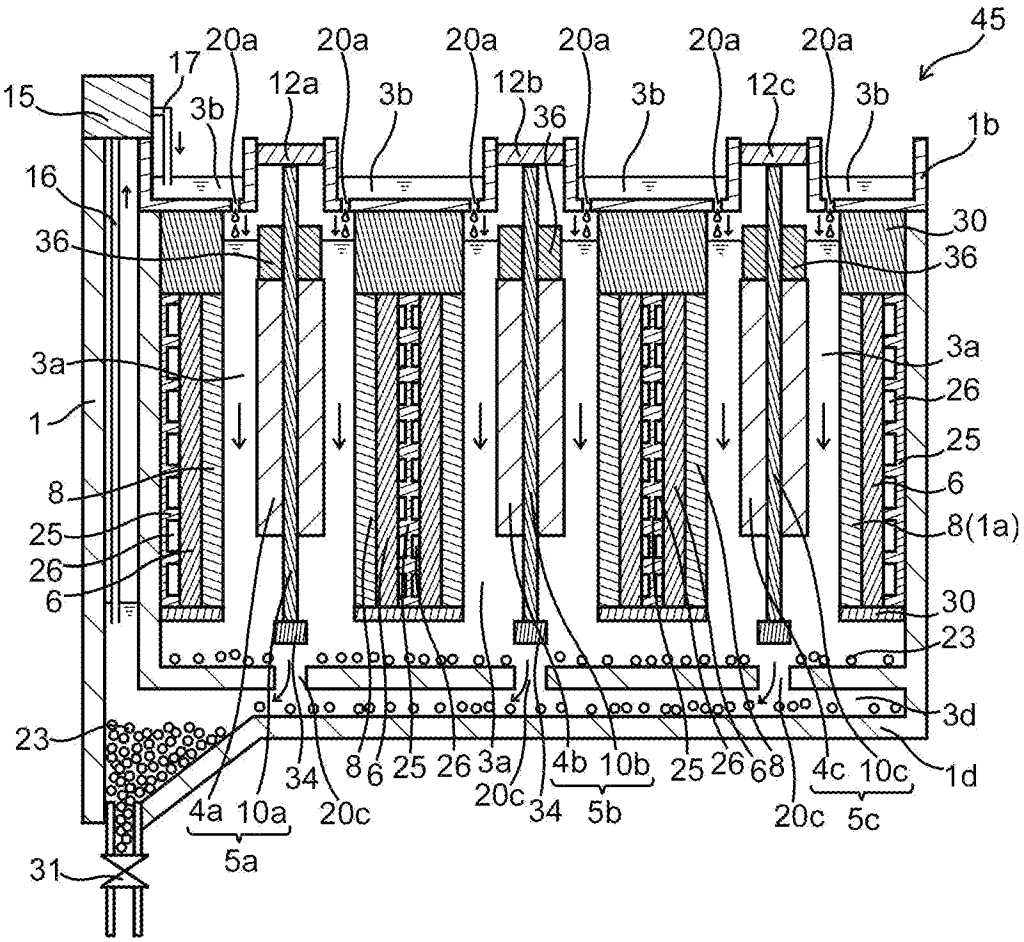
[図8]


45
20a
17
15
3b
12a
12b
12c
1b
16
30
3a
26
1
25
8
6
8(1a)
32
23
3c
1c
4a
10a
5a
13b
20b
8
6
25
26
3a
4b
10b
5b
4c
10c
5c
31

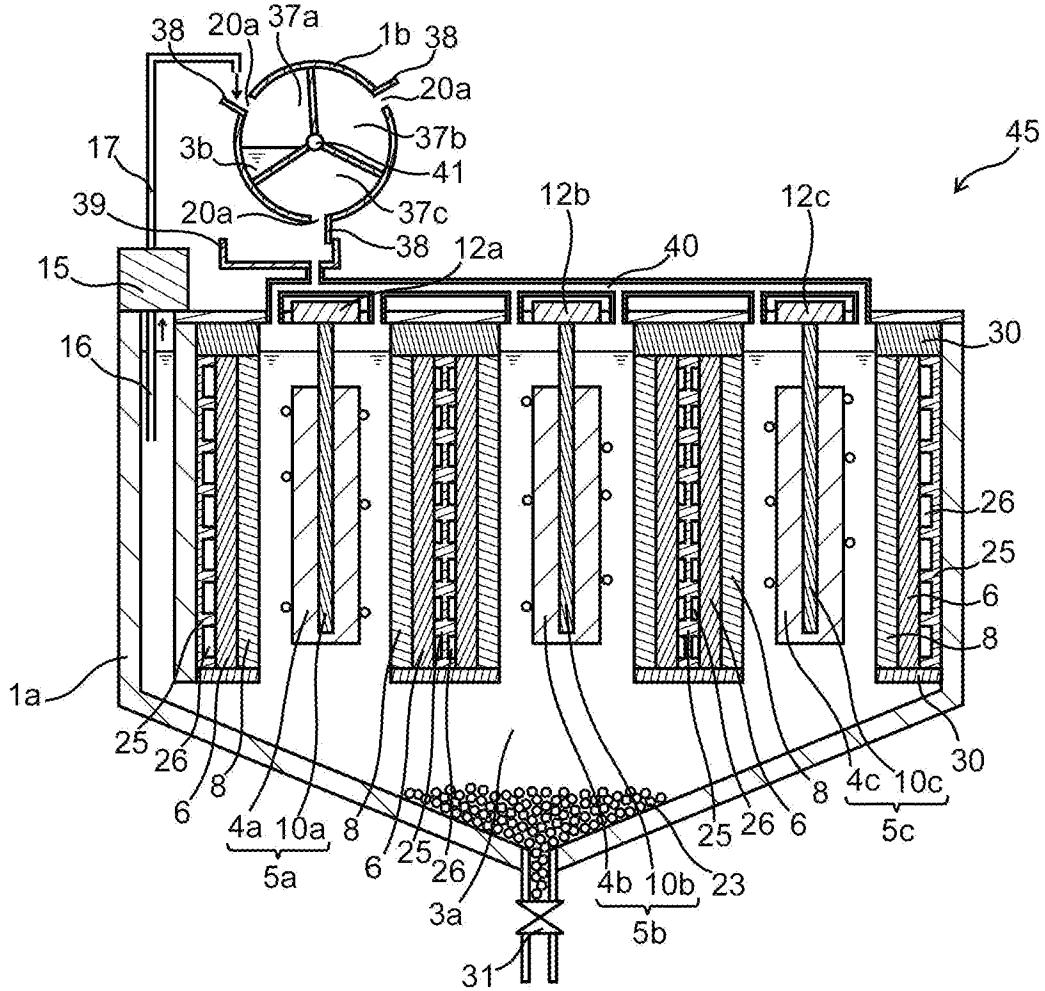
[図9]


45
20a
17
15
3b
12a
12b
36
12c
1b
16
30
3a
26
25
6
8(1a)
1
8
23
3d
1d
4a
10a
5a
34
4b
10b
5b
4c
10c
5c
31

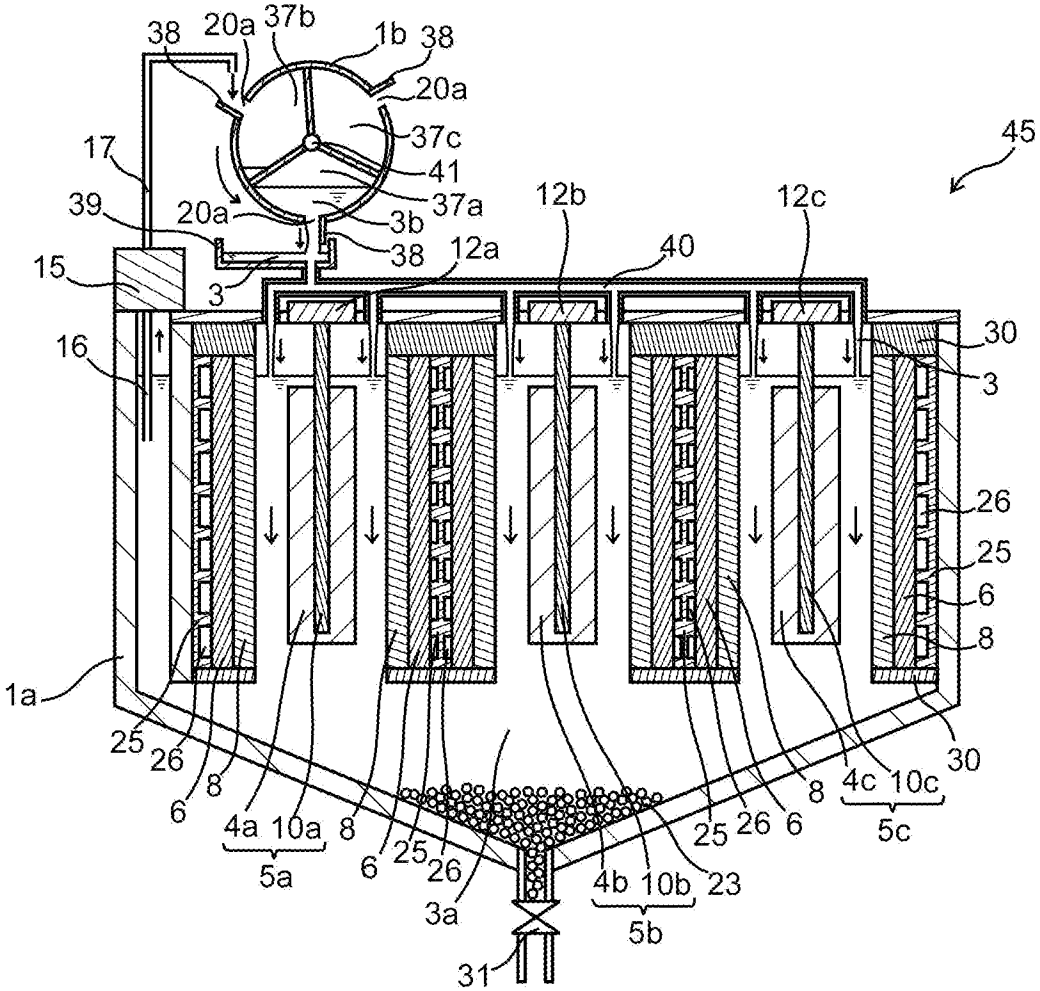
[図10]


45
20a
17
15
3b
12a
12b
36
12c
1b
16
30
3a
26
25
6
8(1a)
1
8
23
3d
1d
4a
10a
5a
34
20c
4b
10b
5b
4c
10c
5c
31

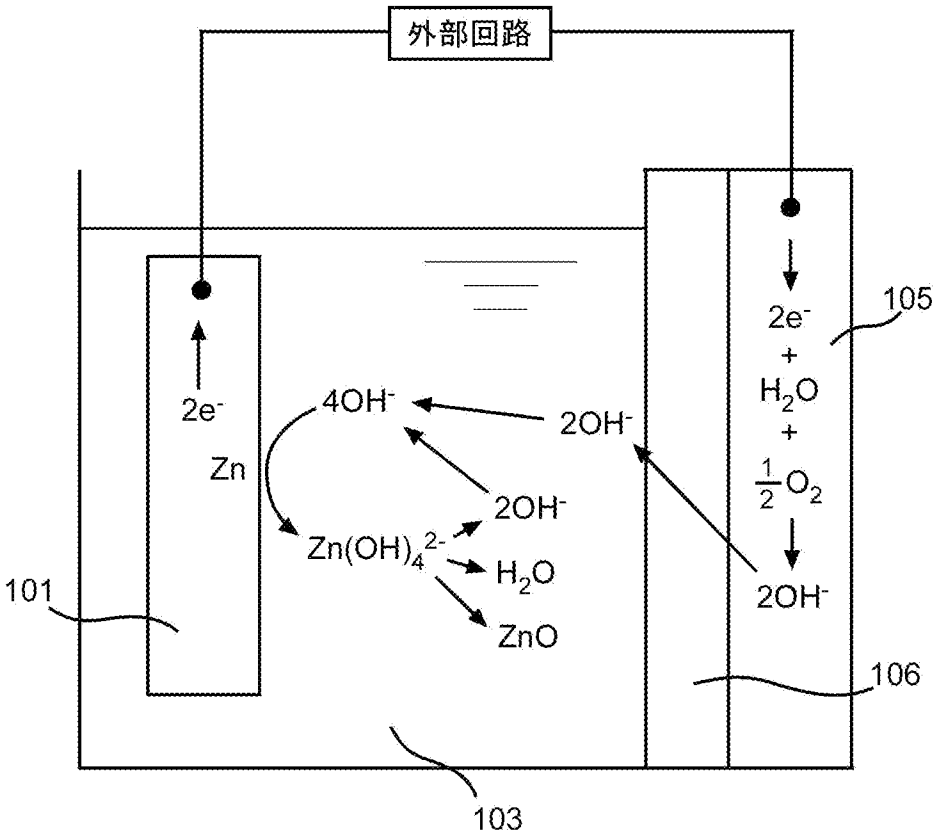
[図11]


38
20a
37a
1b
38
20a
37b
41
37c
38
12a
12b
40
12c
45
17
3b
39
20a
15
16
30
26
25
6
8
1a
25
26
6
8
4a
10a
5a
8
6
25
26
3a
4b
10b
5b
23
25
26
6
8
4c
10c
5c
30
31

[図12]


38
20a
37b
1b
38
20a
37c
41
37a
3b
38
12a
12b
40
12c
45
17
39
20a
15
3
16
30
3
26
25
6
8
1a
25
26
6
8
4a
10a
5a
8
6
25
26
3a
4b
10b
5b
23
25
26
6
8
4c
10c
5c
30
31

[図13]


外部回路
2e-
Zn
101
4OH-
2OH-
2OH-
Zn(OH)4 2-
H2O
ZnO
2e-
+
H2O
+
1/2 O2
2OH-
105
106
103

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/079152

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M12/06(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, 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.
Y	JP 2010-244731 A (Toyota Motor Corp.), 28 October 2010 (28.10.2010), entire text; all drawings (Family: none)	1-2,4,6, 11-15
Y	JP 2009-032400 A (Toyota Motor Corp.), 12 February 2009 (12.02.2009), entire text; all drawings (Family: none)	1-2,4,6, 11-15
Y	JP 52-023628 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 22 February 1977 (22.02.1977), entire text; all drawings (Family: none)	6,14-15

☒ 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
29 November, 2013 (29.11.13)	10 December, 2013 (10.12.13)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/079152

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2009/104570 A1 (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 27 August 2009 (27.08.2009), entire text; all drawings & JP 5207407 B & US 2010/0323249 A1 & EP 2254192 A1	14-15
A	JP 04-154055 A (Seiko Epson Corp.), 27 May 1992 (27.05.1992), entire text; all drawings (Family: none)	1-15
A	JP 63-224163 A (Eltech Systems Corp.), 19 September 1988 (19.09.1988), entire text; all drawings & US 4719156 A & US 4788111 A & US 4719156 A & EP 280764 A2 & AU 7942687 A & AU 600035 B	1-15
A	Microfilm of the specification and drawings annexed to the request of Japanese Utility Model Application No. 150065/1980(Laid-open No. 072561/1982) (Sanyo Electric Co., Ltd.), 04 May 1982 (04.05.1982), entire text; all drawings (Family: none)	1-15
A	Microfilm of the specification and drawings annexed to the request of Japanese Utility Model Application No. 056889/1981(Laid-open No. 168180/1982) (Sanyo Electric Co., Ltd.), 22 October 1982 (22.10.1982), entire text; all drawings (Family: none)	1-15
E,A	JP 2013-225444 A (Sharp Corp.), 31 October 2013 (31.10.2013), entire text; all drawings (Family: none)	1-15
E,A	JP 2013-225443 A (Sharp Corp.), 31 October 2013 (31.10.2013), entire text; all drawings (Family: none)	1-15

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１３／０７９１５２

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M12/06(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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M12/06, 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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１３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
Y	JP 2010-244731 A（トヨタ自動車株式会社）2010.10.28, 全文, 全図（ファミリーなし）	１－２，４，６，１１－１５
Y	JP 2009-032400 A（トヨタ自動車株式会社）2009.02.12, 全文, 全図（ファミリーなし）	１－２，４，６，１１－１５

☑　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
２９．１１．２０１３	１０．１２．２０１３

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　３６４２
増山　慎也
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
Ｙ	JP 52-023628 A（松下電器産業株式会社）1977.02.22，全文，全図（ファミリーなし）	６，１４－１５
Ｙ	WO 2009/104570 A1（独立行政法人産業技術総合研究所）2009.08.27，全文，全図 & JP 5207407 B & US 2010/0323249 A1 & EP 2254192 A1	１４－１５
Ａ	JP 04-154055 A（セイコーエプソン株式会社）1992.05.27，全文，全図（ファミリーなし）	１－１５
Ａ	JP 63-224163 A（エルテック・システムズ・コーポレーション）1988.09.19，全文，全図 & US 4719156 A & US 4788111 A & US 4719156 A & EP 280764 A2 & AU 7942687 A & AU 600035 B	１－１５
Ａ	日本国実用新案登録出願55-150065号（日本国実用新案登録出願公開57-072561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）1982.05.04，全文，全図（ファミリーなし）	１－１５
Ａ	日本国実用新案登録出願56-056889号（日本国実用新案登録出願公開57-168180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）1982.10.22，全文，全図（ファミリーなし）	１－１５
Ｅ，Ａ	JP 2013-225444 A（シャープ株式会社）2013.10.31，全文，全図（ファミリーなし）	１－１５
Ｅ，Ａ	JP 2013-225443 A（シャープ株式会社）2013.10.31，全文，全図（ファミリーなし）	１－１５