(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
2012 年 10 月 18 日(18.10.2012)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/141195 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 12/08 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2012/059868

(22) 国際出願日: 2012 年 4 月 11 日(11.04.2012)

(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 2011-090201 2011 年 4 月 14 日(14.04.2011) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友化学株式会社 (SUMITOMO CHEMICAL COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1048260 東京都中央区新川二丁目２７番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 山口 滝太郎 (YAMAGUCHI Takitaro) [JP/JP]; 〒3003294 茨城県つくば市北原６ 住友化学株式会社内 Ibaraki (JP).

(74) 代理人: 棚井 澄雄, 外 (TANAI Sumio et al.); 〒1006620 東京都千代田区丸の内一丁目９番２号 Tokyo (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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, 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, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

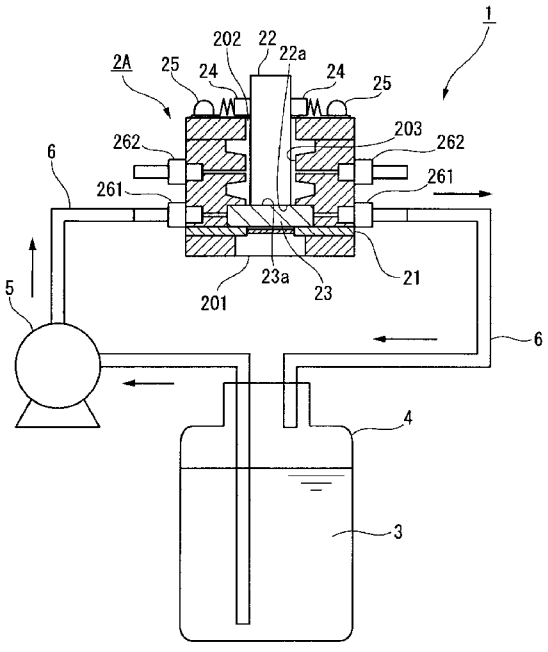
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,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

[続葉有]

(54) **Title**: AIR BATTERY

(54) 発明の名称 : 空気電池

[図1]



(57) **Abstract**: The present invention provides an air battery in which a negative electrode is prevented to drop off within a main body even when an alkaline aqueous solution is used as an electrolyte. The present invention relates to the air battery comprising: a main body portion provided with a positive electrode including a positive electrode catalyst, a negative electrode, an air supply mouth for supplying air to the positive electrode, and a diffusion member having a surface (top surface) for supporting the negative electrode; an electrolyte; and a circulating means (a reservoir portion, a solution sending means, and a pipe arrangement) for circulating the electrolyte to the main body portion. In the air battery, the negative electrode can be continuously refilled into the main body portion from a negative electrode supply mouth, and the electrolyte passes through the inside of the diffusion member and can reach a surface (bottom surface) supported by the diffusion member of the negative electrode.

(57) 要約: 本発明により、電解液としてアルカリ性水溶液を用いた場合でも、本体内での負極の脱落が防止された空気電池が提供される。 本発明は、正極触媒を含む正極、負極、正極に空気を補給する空気補給口、及び負極を支持する面（上面）を有する拡散部材が設けられた本体部と、電解液と、本体部に電解液を循環させる循環手段（貯留部、送液手段及び配管）とを備え、負極は、負極補給口から本体部に連続的に補充可能とされ、電解液が拡散部材の内部を通過して、負極の拡散部材により支持される面（底面）に到達可能とされた空気電池に関する。

WO 2012/141195 A1

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明　細　書

発明の名称 ： 空気電池

技術分野

[0001] 本発明は、空気電池に関する。

本願は、２０１１年４月１４日に、日本に出願された特願２０１１－０９０２０１号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] 空気電池は、正極活物質として空気中の酸素を用いる電池である。

空気中の酸素を正極活物質として使用可能なため、空気電池本体の大部分は負極で構成できる。そのため、他の電池と比べて高エネルギー密度の電池が得られるという利点を有する。

[0003] 一方、空気電池の負極活物質は、一般的には亜鉛やアルミニウム合金であり、これらは放電反応で金属酸化物や金属水酸化物を生成する。特に、アルミニウム合金を負極に用いたアルミニウム空気電池は、高エネルギー密度であることが知られている。

また、従来のアルミニウム空気電池の電解液としては、塩化ナトリウム（ＮａＣｌ）、塩化アルミニウム（$AlCl_3$）、塩化マンガン（ＩＩ）（$MnCl_2$）などの電解質を水に溶解させた中性水溶液、又は水酸化ナトリウム（ＮａＯＨ）、水酸化カリウム（ＫＯＨ）などの電解質を水に溶解させたアルカリ性水溶液が用いられている。

[0004] しかしながら、中性水溶液を電解液として用いた場合には、アルミニウム電極上の酸化被膜が中性水溶液に不溶であるため、負荷がかかった状態で動作し、動作電圧及び電流効率が低いという問題点があった。

一方、アルカリ性水溶液を電解液として用いた場合には、動作電圧および電流効率が高いものの、電池が無負荷な状態におけるアルミニウム合金の腐食（いわゆる、自己腐食）、すなわち自己放電が大きいという問題点があった。

[0005] そこで、アルカリ性水溶液を電解液として用いた場合の上記問題点を解決する空気電池として、負極としてのアルミニウムブロックを連続的に補給口から電池本体に補充する構成を持つ空気電池が開示されている（非特許文献１参照）。この空気電池では、補充されたアルミニウムブロックは、電解液中で負極集電体の突起部分により、点接触又は線接触によって支持され、その補給口を介して、大気開放されている（非特許文献１の図３－７－４参照）。

先行技術文献

非特許文献

[0006] 非特許文献1：松田好晴　著他、「電池便覧」、丸善株式会社出版、平成２年８月２０日、Ｐ．３１３－３１５

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、非特許文献１に記載の空気電池では、アルミニウムブロックは電解液と接している面で溶解反応が進行するが、アルミニウムブロックと負極集電体との接触部での溶解反応がより優先的に進行するために、補充されたアルミニウムブロックが本体内で脱落してしまい、負極の利用率が低下してしまうという問題点があった。

[0008] 本発明の課題は、電解液としてアルカリ性水溶液を用いた場合でも、本体内での負極の脱落が防止された空気電池を提供することである。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明は、正極触媒を含む正極、負極、及び前記負極を支持する面を有する拡散部材が設けられた本体部と、前記正極に空気を補給する空気補給口と、電解液と、前記本体部に前記電解液を循環させる循環手段と、を備えた空気電池であって、前記負極は、負極補給口から前記本体部に連続的に補充可能とされ、前記電解液が前記拡散部材の内部を通過して、前記負極の前記拡散部材により支持された面に到達可能とされた空気電池を提供する。

前記空気電池においては、前記拡散部材が、前記電解液と反応しない多孔質絶縁材料からなることが好ましい。

前記空気電池においては、前記多孔質絶縁材料がジルコニアであることが好ましい。

前記空気電池においては、前記本体部内の電解液が前記負極補給口側で外部から遮蔽された、遮蔽構造が設けられていることが好ましい。

前記空気電池においては、前記遮蔽構造が、前記本体部内で前記負極と前記本体部との間を封止した第一のパッキングを有することが好ましい。

前記空気電池においては、前記第一のパッキングが、さらに前記拡散部材に接して配置されていることが好ましい。

前記空気電池においては、前記遮蔽構造が、さらに前記本体部内で前記負極と前記本体部との間を封止した第二のパッキングを有することが好ましい。

前記空気電池においては、前記第一のパッキングと、前記第二のパッキングとの間の空隙部に、前記負極と反応しない気体又は液体が封入されていることが好ましい。

前記空気電池においては、前記第一のパッキング及び第二のパッキングのいずれか一方又は両方が、Ｏ字状であることが好ましい。

前記空気電池においては、前記負極が角柱状又は円柱状であることが好ましい。

前記空気電池においては、前記負極がアルミニウム又はアルミニウム合金からなることが好ましい。

前記空気電池においては、前記負極がアルミニウム合金からなり、前記アルミニウム合金が下記条件を満たすことが好ましい：

マグネシウムの含有量が０．０００１～８質量％であり、

下記（ａ）及び（ｂ）の少なくとも一方を満たし、

（ａ）鉄の含有量が０．０００１～０．０３質量％

（ｂ）ケイ素の含有量が０．０００１～０．０２質量％

且つ、アルミニウム、マグネシウム、ケイ素及び鉄以外の元素の含有量が、それぞれ０．００５質量％以下である。

前記空気電池においては、前記アルミニウム合金における、アルミニウム及びマグネシウム以外の元素の含有量の合計値が０．１質量％以下であることが好ましい。

前記空気電池においては、前記負極がアルミニウム合金からなり、前記アルミニウム合金が、合金マトリックス中に金属間化合物粒子を含み、前記合金の表面において観察される前記金属間化合物粒子のうち、表面積が０．１μm^2以上１００μm^2未満の粒子の密度が１０００個／mm^2以下であり、１００μm^2以上の粒子の密度が１０個／mm^2以下であり、且つ、前記合金の表面単位面積あたりの前記金属間化合物粒子の占有面積が、０．５％以下であることが好ましい。

前記空気電池においては、前記電解液が、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化バリウム及び水酸化マグネシウムからなる群より選ばれる一種以上の電解質を含有する水溶液であることが好ましい。

前記空気電池においては、前記正極触媒が、二酸化マンガン又は白金を含むことが好ましい。

前記空気電池においては、前記正極触媒が、一般式「ABO_3」で表されるペロブスカイト型複合酸化物を含むことが好ましく、Ａはランタン、ストロンチウム及びカルシウムからなる群より選ばれる二種以上の元素を含むことが好ましく、Ｂはマンガン、鉄、クロム及びコバルトからなる群より選ばれる一種以上の元素を含むことが好ましい。

前記空気電池においては、前記空気補給口から補給された空気のうち、酸素を透過させて前記酸素を前記正極に到達させる酸素選択透過膜が設けられていることが好ましい。

前記空気電池においては、前記酸素選択透過膜の表面に対する前記電解液の接触角が９０°以上であることが好ましい。

前記空気電池においては、前記接触角が１５０°以上であることが好まし

い。

前記空気電池においては、前記酸素選択透過膜の酸素選択係数が、４００×１０$^{-10}$ｃｍ^{3}・ｃｍ／ｃｍ^{2}・ｓ・ｃｍＨｇ以上であることが好ましい。

前記空気電池においては、前記酸素選択透過膜の酸素／二酸化炭素の選択透過性が、０．１５以上であることが好ましい。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、電解液としてアルカリ性水溶液を用いた場合でも、本体内での負極の脱落が防止された空気電池を提供できる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]本発明に係る空気電池の第一の実施形態を例示する概略構成図である。

[図2]図１に示す空気電池における正極の拡大断面図である。

[図3A]図１に示す空気電池における正極の構成を例示する正面図である。

[図3B]図１に示す空気電池における正極の構成を例示する正面図である。

[図3C]図１に示す空気電池における正極の構成を例示する正面図である。

[図4]本発明に係る空気電池の第二の実施形態における本体部を例示する概略断面図である。

[図5]本発明に係る空気電池の第三の実施形態における本体部を例示する概略断面図である。

[図6]本発明に係る空気電池の第四の実施形態における本体部を例示する概略断面図である。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明について詳細に説明する。

図１は、本発明に係る空気電池の第一の実施形態を例示する概略構成図である。

ここに示す空気電池１は、本体部２Ａと、電解液３と、電解液３が充填された貯留部４と、電解液３を送液する送液手段５と、配管６と、を備える。本体部２Ａ、貯留部４及び送液手段５は、配管６により相互に接続され、送液手段５の作動時に、本体部２Ａに電解液３が連続的に供給（循環）可能と

なっている。すなわち、貯留部４、送液手段５及び配管６は、空気電池１において、本体部２Ａに電解液３を循環させるための循環手段として機能する。図１においては、説明を判り易くするために、本体部２Ａの一部のみ断面表示している。

[0013] 本体部２Ａには、正極触媒を含む正極２１、負極２２、正極２１に空気を補給する空気補給口２０１、及び負極２２を支持する面を有する拡散部材２３が設けられている。空気補給口２０１、正極２１、拡散部材２３及び負極２２が、下方から上方に向けてこの順に配置されている。

[0014] 負極２２は、円柱状、だ円柱状、角柱状等の柱状であることが好ましい。

負極２２は、本体部２Ａの上部に開口された負極補給口２０２より、本体部２Ａの内部に挿入され、本体部２Ａの内表面２０３の凸部によってガイドされると共に、拡散部材２３の上面２３ａによって、底面２２ａにおいて支持されている。このように、負極２２は、本体部２Ａにおいて、着脱可能に配置されている。また、負極補給口２０２より外側に位置する負極２２の表面には、負極リード２４の一端が接触して配置され、その他端は螺子２５によって本体部２Ａの上面に固定されている。負極リード２４の固定方法は、ここに示す螺子留め以外の方法でもよい。

[0015] 図２は、正極２１の拡大断面図である。ここに示すように、正極２１は、貫通孔を多数有するメッシュ状の正極集電体２１ａ、正極触媒層２１ｂ、及び多孔質性の疎水性膜２１ｃがこの順に積層されてなる。さらに、ここに示す正極２１は、前記積層体が、開口部を有するリング状の二つのゴム製板２１ｄ，２１ｄによって挟み込まれている。正極２１は、疎水性膜２１ｃが、空気補給口２０１の方向、すなわち本体部２Ａの外側（図１において下側）を向くように配置されている。したがって、図２における正極２１の下側のゴム製板２１ｄのうち、内周部寄りの表面に接触して、拡散部材２３が配置されている。また、正極集電体２１ａには、ニッケル等の金属からなる外部接続用の端子２１ｅが接続されている。

[0016] 図３Ａ、図３Ｂ及び図３Ｃは、正極２１の構成を例示する正面図である。

図３Ａは、正極集電体２１ａ上に正極触媒層２１ｂが形成された第一の積層体２１０ａを例示する正面図である。図３Ｂは、さらに、図３Ａの第一の積層体２１０ａの正極集電体２１ａ上に、正極触媒層２１ｂを覆うようにして、疎水性膜２１ｃが積層された第二の積層体２１０ｂを例示する正面図である。図３Ｃは、さらに、図３Ｂの第二の積層体２１０ｂが、二つのゴム製板２１ｄ，２１ｄによって挟み込まれて形成された正極２１を例示する正面図である。正極２１は、上記のように、各層を積層し、二つのゴム製板２１ｄ，２１ｄで挟み込むことで作製できる。

[0017] 本体部２Ａの側面には、内部に配置された拡散部材２３に対して電解液３を供給及び回収して、電解液３を循環させるための二つの第一のノズル２６１，２６１が設けられている。すなわち、本体部２Ａは、第一のノズル２６１，２６１を介して、配管６により貯留部４及び送液手段５と接続されている。

また、本体部２Ａの側面には、内部の負極２２の配置部位に接続するように、二つの第二のノズル２６２，２６２が設けられている。これら第二のノズル２６２，２６２を、開放又は閉塞することで、本体部２Ａの内部を外部に対して開放又は遮断するように調節できる。開放時には、例えば、第二のノズル２６２を介して外部から洗浄液を供給することで、本体部２Ａの内部を洗浄できる。また、電解液３の循環時に、第二のノズル２６２を介して外部から加圧することで、負極２２の配置部位への電解液３の漏れを抑制できる。

[0018] 正極集電体２１ａ、正極触媒層２１ｂ、及び疎水性膜２１ｃは、いずれも公知の材料でよい。

好ましい正極集電体２１ａとしては、ステンレス等の合金製の材料が例示できる。

好ましい正極触媒層２１ｂとしては、アセチレンブラック等の導電材と、二酸化マンガン（MnO_2）又は白金（Ｐｔ）等の酸素還元触媒（正極触媒）と、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）等の結着剤とを含有する材料

が例示できる。また、正極触媒として一般式「ABO_3」で表されるペロブスカイト型複合酸化物を含む材料も例示できる。かかる複合酸化物は、Ａサイトにランタン、ストロンチウム及びカルシウムからなる群より選ばれる二種以上の元素を含み、Ｂサイトにマンガン、鉄、クロム及びコバルトからなる群より選ばれる一種以上の元素を含む。

[0019] 好ましい疎水性膜２１ｃとしては、ポリフッ化ビニリデン等のフッ素樹脂製の多孔質膜が例示できる。疎水性膜２１ｃが設けられていることにより、空気補給口２０１からの電解液３の漏れがより抑制される。

[0020] 拡散部材２３は、その上面２３ａが負極２２を支持する面（支持面）となっている板状の部材である。ただし、形状はこれに限定されず、負極２２の前記支持面を有していれば、ブロック状等、他の形状でもよい。

拡散部材２３は、多孔質体等、電解液３が内部を通過可能な構造を有し、その材料は、絶縁性を有し、且つ電解液３と反応しない材料であればよく、好ましくはジルコニア（二酸化ジルコニウム、ZrO_2）が例示できる。

拡散部材２３の多孔度は、特に限定されないが、強度を損なうことなく、後述するように電解液３に効率よく乱流を生じさせるためには、３０～７０％であることが好ましい。多孔度の下限値としては、３５％以上がより好ましく、４０％以上がさらに好ましい。多孔度の上限値としては、６５％以下がより好ましく、６０％以下がさらに好ましい。

拡散部材２３の大きさは、負極２２の大きさや電解液３の送液量等を考慮して適宜調節すればよい。例えば、厚さは、負極２２の拡散部材２３との接触面である底面２２ａ（拡散部材２３により支持される面）の面積が２０～１８０mm^2である場合には、２～８ｍｍであることが好ましい。上記厚さは３ｍｍ以上であることがより好ましく、４ｍｍ以上であることがさらに好ましい。また、上記厚さは７ｍｍ以下であることがより好ましく、６ｍｍ以下であることがさらに好ましい。上面２３ａの面積は、負極２２の前記底面２２ａの面積に対して２～６倍であることが好ましい。負極２２の前記底面２２ａの面積に対する、上面２３ａの面積の下限値として、３倍以上がより好

ましい。また、上限値として、５倍以下であることがより好ましく、４倍以下であることがさらに好ましい。

[0021] 負極２２は公知の材料でよく、アルミニウム、亜鉛、鉄、及びこれらのいずれかの合金が例示できる。なかでも、発電性能に優れることから、アルミニウム又はアルミニウム合金が好ましい。

[0022] 前記アルミニウム合金は、（ｉ）マグネシウムの含有量が０．０００１～８質量％であることが好ましい。また、（ｉｉ）前記アルミニウム合金は、下記（ａ）及び（ｂ）の少なくとも一方を満たすことが好ましい：

（ａ）鉄の含有量が０．０００１～０．０３質量％

（ｂ）ケイ素の含有量が０．０００１～０．０２質量％。

また、（ｉｉｉ）前記アルミニウム合金は、アルミニウム、マグネシウム、ケイ素及び鉄以外の元素の含有量が、それぞれ０．００５質量％以下であることが好ましい。

本発明において、前記アルミニウム合金は、前記（ｉ）～（ｉｉｉ）のいずれか一つ以上を満たすことが好ましく、前記（ｉ）～（ｉｉｉ）をすべて満たすことがより好ましい。前記（ｉ）～（ｉｉｉ）をすべて満たす場合、前記アルミニウム合金は、さらに、アルミニウム及びマグネシウム以外の元素の含有量の合計値が０．１質量％以下であることが好ましく、０．０５質量％以下であることがより好ましく、０．０１質量％以下であることがさらに好ましい。下限値としては、０．０００１質量％以上が好ましい。前記アルミニウム合金における各元素の含有量は、例えば、発光分光分析装置、グロー放電質量分析装置等により測定できる。

前記マグネシウムの含有量は、０．００１質量％以上であることがより好ましく、０．００５質量％以上であることがさらに好ましい。また、前記マグネシウムの含有量は、７質量％以下であることがより好ましく、５質量％以下であることがさらに好ましい。

前記鉄の含有量は、０．０００５質量％以上がより好ましく、０．００１質量％以上がさらに好ましい。また、前記鉄の含有量は、０．０２質量％以

下がより好ましく、０．０１質量％以下がさらに好ましい。

前記ケイ素の含有量は、０．０００５質量％以上がより好ましく、０．００１質量％以上がさらに好ましい。また、前記ケイ素の含有量は、０．０１質量％以下がより好ましく、０．００５質量％以下がさらに好ましい。

前記アルミニウム、マグネシウム、ケイ素及び鉄以外の元素の含有量は、それぞれ０．００２質量％以下がより好ましく、０．００１質量％以下がさらに好ましい。また、前記アルミニウム、マグネシウム、ケイ素及び鉄以外の元素の含有量は、それぞれ０質量％でもよい。

[0023] 前記アルミニウム合金は、好ましくは合金マトリックス中に金属間化合物粒子を含む。この場合、合金表面において観察される前記金属間化合物粒子のうち、（ｉｖ）表面積が０．１μｍ^{2}以上１００μｍ^{2}未満の粒子の密度は１０００個／ｍｍ^{2}以下であることが好ましく、（ｖ）１００μｍ^{2}以上の粒子の密度は１０個／ｍｍ^{2}以下であることが好ましい。前記金属間化合物粒子の表面積は、例えば、電子顕微鏡等により粒子を観察することで算出できる。前記金属間化合物粒子の密度は、例えば、合金表面における対象粒子の数を電子顕微鏡等により測定することで算出できる。

また、（ｖｉ）合金の表面単位面積あたりの前記金属間化合物粒子の占有面積は、０．５％以下であることが好ましい。合金の表面における前記金属間化合物粒子の占有面積は、例えば、電子顕微鏡等により合金の表面を観察することで測定できる。

本発明において、前記アルミニウム合金は、前記（ｉｖ）～（ｖｉ）のいずれか一つ以上を満たすことが好ましく、前記（ｉｖ）～（ｖｉ）をすべて満たすことがより好ましい。

前記金属間化合物粒子のうち、前記表面積が０．１μｍ^{2}以上１００μｍ^{2}未満の粒子の密度は、８００個／ｍｍ^{2}以下であることがより好ましく、７００個／ｍｍ^{2}以下であることがさらに好ましい。また、前記表面積が０．１μｍ^{2}以上１００μｍ^{2}未満の粒子の密度は、０個／ｍｍ^{2}でもよい。

前記金属間化合物粒子のうち、前記表面積が１００μｍ^{2}以上の粒子の密度

は、７個／ｍｍ^{2}以下であることがより好ましく、５個／ｍｍ^{2}以下であることがさらに好ましい。また、前記表面積が１００μｍ^{2}以上の粒子の密度は、０個／ｍｍ^{2}でもよい。

前記合金の表面単位面積あたりの前記金属間化合物粒子の占有面積は、０．３％以下ことがより好ましく、０．１％以下であることがさらに好ましい。また、前記合金の表面単位面積あたりの前記金属間化合物粒子の占有面積は、０．００１％以上であることが好ましい。

[0024] 本体部２Ａにおける、正極２１、負極２２、拡散部材２３等の上記で説明した各部材以外の部分（以下、「外装材」という。）の材料は、例えば、電解液３と反応しない材料等、本発明の効果を妨げない材料であれば、特に限定されない。好ましい材料としては、ポリエーテルエーテルケトン（ＰＥＥＫ）等の各種樹脂が例示できる。

[0025] 電解液３は公知の材料でよく、例えば、中性水溶液及びアルカリ性水溶液のいずれでもよい。

前記中性水溶液としては、塩化ナトリウム（ＮａＣｌ）、塩化アルミニウム（ＡｌＣｌ$_3$）、塩化マンガン（ＩＩ）（ＭｎＣｌ$_2$）等の電解質を含有する水溶液が例示できる。

前記アルカリ性水溶液としては、水酸化カリウム（ＫＯＨ）、水酸化ナトリウム（ＮａＯＨ）、水酸化リチウム（ＬｉＯＨ）、水酸化バリウム（Ｂａ（ＯＨ）$_2$）、水酸化マグネシウム（Ｍｇ（ＯＨ）$_2$）等の電解質を含有する水溶液が例示できる。

電解液３の電解質は、一種のみでもよいし二種以上でもよい。二種以上である場合、その組み合わせ及び比率は任意に選択できる。

[0026] 貯留部４は、電解液３と反応しない材料から構成されていればよく、好ましい材料として、ポリプロピレン等の各種樹脂製の容器が例示できる。

送液手段５としては、液体を送液し得る手段であればよく、通常の送液ポンプが使用できる。

配管６は、電解液３と反応しない材料から構成されていればよく、貯留部

４と同様の材料でよい。

[0027] 空気電池１は、以下のように動作する。すなわち、本体部２Ａの内部に負極２２を挿入した状態で、送液手段５を作動させると、図中の矢印で示す方向に、配管６内で電解液３が送液される。これにより、上流側（送液手段５に近い側）の第一のノズル２６１を経由して、電解液３が本体部２Ａの内部に配置された拡散部材２３に供給される。そして、電解液３は、板状の拡散部材２３に対して、その側面から内部に侵入し、通過して、負極２２の拡散部材２３によって支持されている面（底面２２ａ）と、場合によってはその近傍の側面に到達し、負極２２と接触する。また、電解液３は、正極２１とも接触する。この時、多孔質体である拡散部材２３の内部では、電解液３の乱流が生じ易く、その結果、放電で生じた生成物が負極２２に付着せずに円滑に除去されて、負極２２と電解液３とが効率的に接触すると推測される。その結果、従来よりも優れた発電性能が得られる。拡散部材２３を通過した電解液３は、下流側（送液手段５から遠い側）の第一のノズル２６１から本体部２Ａの外部に排出され、配管６を介して貯留部４に回収され、再度本体部２Ａに供給されて、循環する。

[0028] 発電により、負極２２は、拡散部材２３側の部位（下側）から消費され、長手方向の長さが徐々に短くなっていくが、新たな負極２２を別途、負極補給口２０２より本体部２Ａの内部に挿入することで連続的に補充でき、連続発電が可能である。この時、負極２２は、本体部２Ａの内表面２０３の凸部によってガイドされると共に、拡散部材２３の上面２３ａによって、面接触によって支持されているので、本体部２Ａの内部で安定して保持され、脱落が防止される。

[0029] ここでは正極２１として、正極触媒層２１ｂ上に多孔質性の疎水性膜２１ｃが設けられた空気電池について説明したが、疎水性膜２１ｃは設けられていなくてもよい。また、疎水性膜２１ｃに代わり、これとは異なる特性の膜が設けられていてもよい。さらに、一つの膜に代わり、２以上の膜が積層されていてもよい。疎水性膜以外の前記膜としては、酸素選択透過膜が例示で

きる。疎水性膜２１ｃに代えて酸素選択透過膜を設ける場合も、正極２１は、酸素選択透過膜が、本体部２Ａの外側（図１において下側）を向くように配置される。

[0030] 上記のように、本体部２Ａにおいて、空気補給口２０１と正極触媒層２１ｂとの間に酸素選択透過膜が設けられていることによって、空気補給口２０１から本体部２Ａ内に補給された空気のうち、酸素が選択的にこの膜を透過する。したがって、本体部２Ａ内の電解液３への二酸化炭素の混入が抑制される。これにより、特に電解液３としてアルカリ性水溶液を用いている場合には、混入した二酸化炭素による電解液３の中和が抑制され、品質変化を抑制できる。さらに、正極触媒の二酸化炭素による被毒が抑制される。これらの結果、発電性能がより向上する。

前記酸素選択透過膜の材料は公知の材料でよく、特に限定されないが、好ましい材料として、シリコーン等のシロキサン結合を主骨格として有する有機ケイ素化合物が例示できる。

[0031] 前記酸素選択透過膜は、酸素選択係数（PO_2）が、400×10^{-10}ｃｍ^3・ｃｍ／ｃｍ^2・ｓ・ｃｍＨｇ以上である膜が好ましく、500×10^{-10}ｃｍ^3・ｃｍ／ｃｍ^2・ｓ・ｃｍＨｇ以上である膜がより好ましく、600×10^{-10}ｃｍ^3・ｃｍ／ｃｍ^2・ｓ・ｃｍＨｇ以上である膜がさらに好ましい。また、酸素選択係数（PO_2）が、1000×10^{-10}ｃｍ^3・ｃｍ／ｃｍ^2・ｓ・ｃｍＨｇ以下である膜が好ましい。前記酸素選択透過膜は、酸素／二酸化炭素の選択透過性が、０．１５以上である膜が好ましく、０．１６以上である膜がより好ましく、０．１９以上である膜がさらに好ましい。また、酸素／二酸化炭素の選択透過性が、０．８０以下である膜が好ましい。このような酸素選択透過膜を用いることで、酸素の選択性がより向上し、二酸化炭素の遮蔽能がより向上するので、発電性能がより向上する。

[0032] 前記酸素選択透過膜は、その表面に対する電解液３の接触角が９０°以上である膜が好ましく、１５０°以上である膜がより好ましい。また、接触角は、１８０℃でもよい。このような膜を選択することで、酸素を選択的に透

過させるだけでなく、撥水性を有するので、空気補給口２０１からの電解液３の漏れがより抑制される。

[0033] 空気電池１における本体部としては、ここに示す以外に種々の構成が使用できる。

図４は、本発明に係る空気電池の第二の実施形態における本体部を例示する概略断面図である。

ここに示す本体部２Ｂは、図１に示す本体部２Ａにおいて、開口部を有するＯ（オー）字状（リング状）である第一のパッキング２７１が内部に装着され、第一のパッキング２７１により、負極２２と本体部の内表面２０３との間が封止された構成を持つ。「Ｏ字状」とは、開口部を見下ろすように平面視した時の第一のパッキング２７１の形状を指し、長半径と短半径から計算される扁平率がー５°～５°程度のズレを許容し、そのズレはー３°～３°であることが好ましく、ー１°～１°であることがより好ましい。

ここで、負極２２の外周面に沿って拡散部材２３の上部に設けられ、第一のパッキング２７１が装着された空隙部を、第一の空隙部と称し、符号２０４Ａを付す。この点以外は、本体部２Ｂは、図１に示す本体部２Ａと同じである。第二の実施形態の空気電池は、本体部２Ａに代えて本体部２Ｂを備えていること以外は、空気電池１と同じである。

[0034] このように、拡散部材２３に対して負極補給口２０２側に本体部の内部を外部から遮蔽する遮蔽構造が設けられていることにより、本体部２Ｂ内の電解液３は外部から遮蔽される。その結果、負極補給口２０２から電解液３への異物やガスの混入が抑制され、電解液３を良好な品質で維持できる。例えば、電解液３への空気中の二酸化炭素の混入が抑制されるので、電解液３の品質変化を抑制できる。また、循環時の電解液３の供給圧力を厳密に管理しなくても、負極補給口２０２からの電解液３の漏れを抑制できる。

[0035] 第一のパッキング２７１の材料は、例えば、電解液３と反応しない材料であればよく、好ましくは、ＥＰＭ、ＥＰＤＭ等のエチレンプロピレンゴム；六フッ化プロピレンーフッ化ビニリデン共重合体等のフッ素ゴムが例示でき

る。

[0036] 図５は、本発明に係る空気電池の第三の実施形態における本体部を例示する概略断面図である。

ここに示す本体部２Ｃは、図４に示す本体部２Ｂにおいて、第一の空隙部２０４Ａの形状が異なり、第一のパッキング２７１が、さらに拡散部材２３に接して配置された構成を持つ。ここでは、第一のパッキング２７１の下部が、拡散部材２３の上面２３ａに密着した例を示している。拡大断面図にも示すように、ここでは、負極２２の外周面のうち、拡散部材２３近傍の最下部２２ｂにおいては、第一のパッキング２７１が密着し、この部位への電解液３の接触が抑制される。その結果、電解液３は、負極２２に対して、その底面２２ａ（拡散部材２３により支持される面）のみに接触するようになり、放電が底面２２ａのみで起こるので、底面が優先的に消費され、使用中の負極２２の形状をより安定して保持できる。

第三の実施形態の空気電池は、本体部２Ａに代えて本体部２Ｃを備えていること以外は、空気電池１と同じである。

[0037] 図６は、本発明に係る空気電池の第四の実施形態における本体部を例示する概略断面図である。

ここに示す本体部２Ｄは、図５に示す本体部２Ｃにおいて、内部に第一のパッキング２７１以外に、さらにＯ（オー）字状のリングである第二のパッキング２７２が装着され、第二のパッキング２７２により、負極２２と本体部の内表面２０３との間が封止された構成を持つ。ここで、負極２２の外周面に沿って、第一の空隙部２０４Ａの上部に設けられ、第二のパッキング２７２が装着された空隙部を、第二の空隙部と称し、符号２０４Ｂを付す。

第二のパッキング２７２は、第一のパッキング２７１と同様の材料であり、第一のパッキング２７１と同じでもよいし、異なってもよい。

[0038] 本体部２Ｄは、第二のパッキング２７２が設けられたことで、本体部２Ｄ内における電解液３の外部からの遮蔽効果がより向上する。さらに、第一のパッキング２７１と、第二のパッキング２７２との間に、空隙部２０５が形

成される。空隙部２０５は、ここに接続する第二のノズル２６２閉塞時には、密閉された空間となる。そこで、第二のノズル２６２から空隙部２０５に、負極２２と反応しないガス又は液体を供給することで、空隙部２０５をこれらガス又は液体で満たすことができ、電解液３の外部からの遮蔽効果がさらに向上する。特に、ガスを供給して空隙部２０５を加圧状態とすることで、より優れた効果が得られる。

第四の実施形態の空気電池は、本体部２Ａに代えて本体部２Ｄを備えていること以外は、空気電池１と同じである。

[0039] 本体部２Ｂ、２Ｃ又は２Ｄを備えた空気電池も、それぞれ本体部２Ａを備えた空気電池１と同様に動作して発電する。

[0040] 本発明に係る空気電池は、これまでに説明した構成に限定されず、本発明の効果を著しく妨げない範囲内において、前記構成の一部が変更されていてもよい。例えば、本体部としては、図１、４～６において、電解液３が拡散部材２３に対して、その側面から内部に侵入するように電解液３の流路が設定された構成を示しているが、例えば、電解液３が拡散部材２３の下面（負極２２を支持している上面２３ａとは反対側の面）から内部に侵入するようにしてもよい。そのためには、拡散部材２３及び正極２１を離間させてこれらの間に空間を形成し、第一のノズル２６１を拡散部材２３の側面ではなく、この空間に接続するようにすればよい。また、第一のパッキング２７１等のパッキングの数も特に限定されず、三つ以上でもよい。

[0041] また、ここでは、空気補給口が本体部に設けられた構成について説明したが、空気補給口を設ける場所は、正極に空気を補給できる限り限定されない。例えば、電解液を送液するための前記配管、好ましくは空気電池の本体部に電解液を供給する上流側の配管に空気補給口を設け、電解液中に空気を混入させることで、空気を電解液と共に正極に到達させるようにしてもよい。

[0042] 本発明に係る空気電池は、所望の形状に成形した前記外装材に、正極、負極、拡散部材等の各部材を装着することで製造できる。また、前記外装材を、さらに２以上の部材に分割して、これらの組み立て時に、正極、負極、拡

散部材等を装着するようにしてもよい。

[0043] 本発明に係る空気電池は、負極が拡散部材の支持面によって面接触で支持されているので、放電が進行して消費されても、負極は本体部内で安定して保持され、脱落が防止される。その結果、安定した発電性能が得られる。また、拡散部材により、負極と電解液とが効率的に接触し、優れた発電性能が得られる。また、本発明に係る空気電池は、前記遮蔽構造や酸素選択透過膜を設けるのに適しており、これらの併用で電解液の品質変化が抑制され、より安定した発電性能が得られる。

実施例

[0044] 以下、実施例により、本発明についてさらに詳しく説明する。ただし、本発明は、以下に示す実施例に限定されない。

[0045] ＜正極の製造＞

［製造例１］

導電材としてアセチレンブラックと、酸素還元触媒として電解MnO_2と、結着剤としてＰＴＦＥ粉末とを混合し（アセチレンブラック：電解MnO_2：ＰＴＦＥ=１０：１０：１、質量比）、混合物を得た。得られた混合物を直径１５ｍｍ、厚さ０．３ｍｍとなるように成形した後、ステンレスメッシュ製の正極集電体（直径３０ｍｍ、厚さ０．１ｍｍ）上に圧着した。また、正極集電体の端部には、外部接続用のニッケルリボン端子（縦５０ｍｍ、横３ｍｍ、厚さ０．２０ｍｍ）を接続した。以上により、図３Ａに示す第一の積層体を作製した。

[0046] 得られた第一の積層体において、正極集電体上に、正極触媒層を覆うようにして、疎水性膜としてポリフッ化ビニリデン製多孔質膜（ミリポア社製「デュラポア　メンブレンフィルター」、直径２２ｍｍ、厚さ０．１ｍｍ）を積層し、図３Ｂに示す第二の積層体を作製した。

次いで、得られた第二の積層体を、開口部を有するリング状のゴム製板２枚で挟み込んで圧着し、図３Ｃに示す正極（１）を作製した。

[0047] ［製造例２］

ポリフッ化ビニリデン製多孔質膜に代えて、酸素選択透過膜を用いたこと以外は、製造例１と同様の方法で正極（２）を作製した。酸素選択透過膜は、電解液の接触角が１０５°であるシリコーン膜（アズワン社製「シリコンフィルム」、厚さ０．１ｍｍ）で、酸素選択係数（PO_2）は６２０×10^{-10}ｃｍ^3・ｃｍ／ｃｍ^2・ｓ・ｃｍＨｇで、酸素／二酸化炭素の選択透過性は０．２０であった。

[0048] ＜負極の製造＞

［製造例３］

高純度アルミニウム（純度：９９．９９９％以上）を７５０℃で溶融し、マグネシウム（純度：９９．９９％以上）を溶融アルミニウム中に加えて、マグネシウムの含有量が２．５質量％であるアルミニウムーマグネシウム合金溶湯を得た。

次いで、得られた合金溶湯を、７５０℃で２時間、真空度５０Ｐａの条件で保持することにより清浄化した。

次いで、１５０℃の鋳鉄鋳型（２２ｍｍ×１５０ｍｍ×２００ｍｍ）を用いて合金溶湯を鋳造し、鋳塊を得た。

次いで、得られた鋳塊を以下の条件で溶体化処理した。すなわち、鋳塊を室温（２５℃）から４３０℃まで５０℃／時の速度で昇温し、４３０℃で１０時間保持した。引き続き、５００℃まで５０℃／時の速度で昇温し、５００℃で１０時間保持した。その後、５００～２００℃まで３００℃／時の速度で冷却した。

次いで、溶体化処理した鋳塊の６面を２ｍｍ面削加工した後、直径１０ｍｍ、長さ１９６ｍｍのアルミニウム円柱に加工した。その後、長さ３０㎜に切断して、アルミニウム合金からなる負極（１）を作製した。負極（１）のアルミニウム（ＡＩ）以外の元素の含有量を、発光分光分析装置を用いて測定した。測定結果を表１及び２に示す。

[0049] ［製造例４］

マグネシウムを加えなかったこと以外は、製造例３と同様の方法で、直径

１０ｍｍ、長さ３０ｍｍのアルミニウム（アルミニウム純度：９９．９９９％）からなる負極（２）を作製した。負極（２）のアルミニウム（ＡＩ）以外の元素の含有量を、グロー放電質量分析装置を用いて測定した。測定結果を表１及び２に示す。

[0050] ［製造例５］

高純度アルミニウムに代えて、純度が９９％のアルミニウムを用いたこと以外は、製造例４と同様の方法で、直径１０ｍｍ、長さ３０ｍｍのアルミニウム（アルミニウム純度：９９％）からなる負極（３）を作製した。負極（３）のアルミニウム（ＡＩ）以外の元素の含有量を、発光分光分析装置を用いて測定した。測定結果を表１及び２に示す。

[0051] [表1]

	原料 Al 純度 (%)	Al 以外の元素の含有量(質量%)				
		Mg	Si	Fe	Cu	Ti
負極(1)	99.999 以上	2.5	0.003	0.0002	≦0.001	≦0.001
負極(2)	99.999 以上	0.00004	0.0002	0.00008	0.00018	≦0.00002
負極(3)	99	≦0.001	0.043	0.075	≦0.001	0.005

[0052] [表2]

	Al 以外の元素の含有量(質量%)					Al+Mg 以外の合計値 (質量%)
	Mn	Ga	Ni	V	Zn	
負極(1)	≦0.001	≦0.001	≦0.001	≦0.001	≦0.001	≦0.011
負極(2)	≦0.00001	≦0.00005	≦0.00003	≦0.00002	≦0.0001	≦0.00071
負極(3)	≦0.001	0.012	0.005	0.007	0.002	0.148 以上

[0053] ＜空気電池の製造＞

［実施例１］

図１と同じ構成の空気電池（１）を製造した。正極として正極（１）を、負極として負極（１）を、電解液として濃度が１．０モル／Ｌの水酸化カリ

ウム水溶液を、拡散部材としてジルコニア製円板（直径２０ｍｍ、厚さ５．０ｍｍ、多孔度５０％）を、貯留手段として１０００ｍＬのポリプロピレン製容器を、送液手段として送液ポンプを、配管としてポリプロピレン製チューブを、それぞれ用いた。

[0054] ［実施例２］

本体部２Ａに代えて、図４に示す本体部２Ｂを用いたこと以外は、実施例１と同様に空気電池（２）を製造した。第一のパッキングとしては、ＮＯＫ社製「ＺＦ型オイルシール（部品番号ＡＺ０２６４Ｅ０）」を用いた。

[0055] ［実施例３］

本体部２Ａに代えて、図５に示す本体部２Ｃを用いたこと以外は、実施例１と同様に空気電池（３）を製造した。第一のパッキングとしては、ＮＯＫ社製「ＺＦ型オイルシール（部品番号ＡＺ０２６４Ｅ０）」を用いた。

[0056] ［実施例４］

本体部２Ａに代えて、図６示す本体部２Ｄを用いたこと以外は、実施例１と同様に空気電池（４）を製造した。第一及び第二のパッキングとしては、ＮＯＫ社製「ＺＦ型オイルシール（部品番号ＡＺ０２６４Ｅ０）」を用いた。

[0057] ［実施例５］

本体部２Ｄにおいて、正極（１）に代えて正極（２）を用いたこと以外は、実施例４と同様に空気電池（５）を製造した。

[0058] ［実施例６］

本体部２Ｄにおいて、負極（１）に代えて負極（２）を用いたこと以外は、実施例５と同様に空気電池（６）を製造した。

[0059] ［実施例７］

本体部２Ｄにおいて、負極（１）に代えて負極（３）を用いたこと以外は、実施例５と同様に空気電池（７）を製造した。

[0060] ［実施例８］

本体部２Ｄにおいて、負極（１）に代えて負極（２）を用いたこと以外は

、実施例４と同様に空気電池（８）を製造した。

[0061] ［実施例９］

本体部２Ｄにおいて、負極（１）に代えて負極（３）を用いたこと以外は、実施例４と同様に空気電池（９）を製造した。

[0062] ［比較例１］

本体部２Ａにおいて、拡散部材に代えて、側面に直径１ｍｍの２つの孔を有するリング状のスペーサー（外径２０ｍｍ、厚さ４ｍｍ、孔径（内径）１２ｍｍ）の２つの孔に、円柱状の支持部材（直径１ｍｍ、長さ７ｍｍ）が挿入された構成を用いたこと以外は、実施例１と同様に空気電池（１Ｒ）を製造した。

[0063] ＜空気電池の性能試験１＞

上記で製造した空気電池を、充放電試験機（東洋システム社製「ＴＯＳＣＡＴ－３０００Ｕ」）に接続し、２３．５５ｍＡ（負極に対して、３０ｍＡ／ｃｍ^2）で定電流放電（ＣＣ放電）を行う。電解液の送液量は０．５ｇ／分とする。充放電試験機は、電池電圧が０．５Ｖ以下になると放電が停止するように設定する。以下の手順で空気電池の性能試験を行う。

[0064] ［試験例１］

実施例１の空気電池（１）の性能試験１を行う。この時、放電開始から９０時間経過後に、別途未使用の負極（１）を補充する。

その結果、後述する試験例８よりも、負極が脱落しにくい。

[0065] ［試験例２］

実施例２の空気電池（２）の性能試験１を行う。この時、５時間毎に負極（１）をその上部から加圧することで拡散部材に押しつける（放電での消失により生じたスペースを埋め合わせる）こと以外は、試験例１と同様にして性能試験を行う。また、放電開始から９０時間経過後に、別途未使用の負極（１）を補充する。

その結果、後述する試験例８よりも、負極が脱落しにくい。

[0066] ［試験例３］

試験例２と同様にして、実施例３の空気電池（３）の性能試験１を行う。この時、放電開始から９０時間経過後に、別途未使用の負極（１）を補充する。

その結果、後述する試験例８よりも、負極が脱落しにくい。

[0067] ［試験例４］

試験例２と同様にして、実施例４の空気電池（４）の性能試験１を行う。この時、放電開始から９０時間経過後に、別途未使用の負極（１）を補充する。

その結果、後述する試験例８よりも、負極が脱落しにくい。

[0068] ［試験例５］

試験例２と同様にして、実施例５の空気電池（５）の性能試験１を行う。この時、放電開始から９０時間経過後に、別途未使用の負極（１）を補充する。

その結果、後述する試験例８よりも、負極が脱落しにくい。

[0069] ［試験例６］

試験例５と同様にして、実施例６の空気電池（６）の性能試験１を行う。この時、放電開始から５０時間経過後に、別途未使用の負極（２）を補充する。

その結果、後述する試験例８よりも、負極が脱落しにくい。

[0070] ［試験例７］

試験例５と同様にして、実施例７の空気電池（７）の性能試験１を行う。

その結果、後述する試験例８よりも、負極が脱落しにくい。

[0071] ［試験例８］

試験例２と同様にして、比較例１の空気電池（１Ｒ）の性能試験１を行う。

[0072] ＜空気電池の性能試験２＞

上記で製造された空気電池を、それぞれソーラーモーターに接続し、２０ｍＡ（負極に対して、２５．５ｍＡ／ｃｍ^2）相当で放電試験を行った。電解

液の送液量は０．５ｇ／分とした。ソーラーモーターの回転が停止する時間を確認した。

[0073] ［試験例１１］

実施例４の空気電池（４）の性能試験２を行ったところ、放電開始から８時間経過後もソーラーモーターは回転していた。また、後述する試験例１４よりも、負極が脱落しにくい。

[0074] ［試験例１２］

実施例８の空気電池（８）の性能試験２を行ったところ、放電開始から６０分後にソーラーモーターが停止した。負極のアルミニウムを確認したところ正極触媒に対向している面が白色になっていた。この白色化は、アルミニウムの酸化を示す。また、後述する試験例１４よりも、負極が脱落しにくい。

[0075] ［試験例１３］

実施例９の空気電池（９）の性能試験２を行ったところ、放電開始から１０分後にソーラーモーターが停止した。負極のアルミニウムを確認したところ正極触媒に対向している面が白色になっていた。この白色化は、アルミニウムの酸化を示す。また、後述する試験例１４よりも、負極が脱落しにくい。

[0076] ［試験例１４］

比較例１の空気電池（１Ｒ）の性能試験２を行ったところ、放電開始から３０分後にソーラーモーターが停止した。負極のアルミニウムを確認したところ正極触媒に対向している面は平らではなく白色になっていた。この白色化は、アルミニウムの酸化を示す。

産業上の利用可能性

[0077] 本発明は、エネルギー分野で利用可能であるため、産業上極めて有用である。

符号の説明

[0078] １・・・空気電池、２Ａ，２Ｂ，２Ｃ，２Ｄ・・・本体部、２０１・・・

空気補給口、２０２・・・負極補給口、２０５・・・空隙部、２１・・・正極、２１ｂ・・・正極触媒層、２１ｃ・・・疎水性膜（酸素選択透過膜）、２２・・・負極、２２ａ・・・負極の底面、２３・・・拡散部材、２３ａ・・・拡散部材の上面（支持面）、２７１・・・第一のパッキング、２７２・・・第二のパッキング、３・・・電解液、４・・・貯留部、５・・・送液手段、６・・・配管

請求の範囲

[請求項1] 正極触媒を含む正極、負極、及び前記負極を支持する面を有する拡散部材が設けられた本体部と、

前記正極に空気を補給する空気補給口と、

電解液と、

前記本体部に前記電解液を循環させる循環手段と、

を備えた空気電池であって、

前記負極は、負極補給口から前記本体部に連続的に補充可能とされ、

前記電解液が前記拡散部材の内部を通過して、前記負極の前記拡散部材により支持された面に到達可能とされた空気電池。

[請求項2] 前記拡散部材が、前記電解液と反応しない多孔質絶縁材料からなる請求項１に記載の空気電池。

[請求項3] 前記多孔質絶縁材料がジルコニアである請求項２に記載の空気電池。

[請求項4] 前記本体部内の電解液が前記負極補給口側で外部から遮蔽された、遮蔽構造が設けられている請求項１～３のいずれか一項に記載の空気電池。

[請求項5] 前記遮蔽構造が、前記本体部内で前記負極と前記本体部との間を封止した第一のパッキングを有する請求項４に記載の空気電池。

[請求項6] 前記第一のパッキングが、さらに前記拡散部材に接して配置されている請求項５に記載の空気電池。

[請求項7] 前記遮蔽構造が、さらに前記本体部内で前記負極と前記本体部との間を封止した第二のパッキングを有する請求項４～６のいずれか一項に記載の空気電池。

[請求項8] 前記第一のパッキングと、前記第二のパッキングとの間の空隙部に、前記負極と反応しない気体又は液体が封入されている請求項７に記載の空気電池。

[請求項9] 前記第一のパッキング及び第二のパッキングのいずれか一方又は両方が、Ｏ字状である請求項５～８のいずれか一項に記載の空気電池。

[請求項10] 前記負極が角柱状又は円柱状である請求項１～９のいずれか一項に記載の空気電池。

[請求項11] 前記負極がアルミニウム又はアルミニウム合金からなる請求項１～１０のいずれか一項に記載の空気電池。

[請求項12] 前記負極がアルミニウム合金からなり、前記アルミニウム合金が下記条件を満たす請求項１１に記載の空気電池：

マグネシウムの含有量が０．０００１～８質量％であり、

下記（ａ）及び（ｂ）の少なくとも一方を満たし、

（ａ）鉄の含有量が０．０００１～０．０３質量％

（ｂ）ケイ素の含有量が０．０００１～０．０２質量％

且つ、アルミニウム、マグネシウム、ケイ素及び鉄以外の元素の含有量が、それぞれ０．００５質量％以下である。

[請求項13] 前記アルミニウム合金における、アルミニウム及びマグネシウム以外の元素の含有量の合計値が０．１質量％以下である請求項１２に記載の空気電池。

[請求項14] 前記負極がアルミニウム合金からなり、前記アルミニウム合金が、合金マトリックス中に金属間化合物粒子を含み、

前記合金の表面において観察される前記金属間化合物粒子のうち、表面積が０．１μｍ^{2}以上１００μｍ^{2}未満の粒子の密度が１０００個／ｍｍ^{2}以下であり、１００μｍ^{2}以上の粒子の密度が１０個／ｍｍ^{2}以下であり、

且つ、前記合金の表面単位面積あたりの前記金属間化合物粒子の占有面積が、０．５％以下である請求項１１～１３のいずれか一項に記載の空気電池。

[請求項15] 前記電解液が、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化バリウム及び水酸化マグネシウムからなる群より選ばれる

一種以上の電解質を含有する水溶液である請求項１～１４のいずれか一項に記載の空気電池。

[請求項16] 前記正極触媒が、二酸化マンガン又は白金を含む請求項１～１５のいずれか一項に記載の空気電池。

[請求項17] 前記正極触媒が、一般式「ＡＢＯ$_3$」で表されるペロブスカイト型複合酸化物を含み、Ａはランタン、ストロンチウム及びカルシウムからなる群より選ばれる二種以上の元素を含み、Ｂはマンガン、鉄、クロム及びコバルトからなる群より選ばれる一種以上の元素を含む請求項１～１５のいずれか一項に記載の空気電池。

[請求項18] 前記空気補給口から補給された空気のうち、酸素を透過させて前記酸素を前記正極に到達させる酸素選択透過膜が設けられている請求項１～１７のいずれか一項に記載の空気電池。

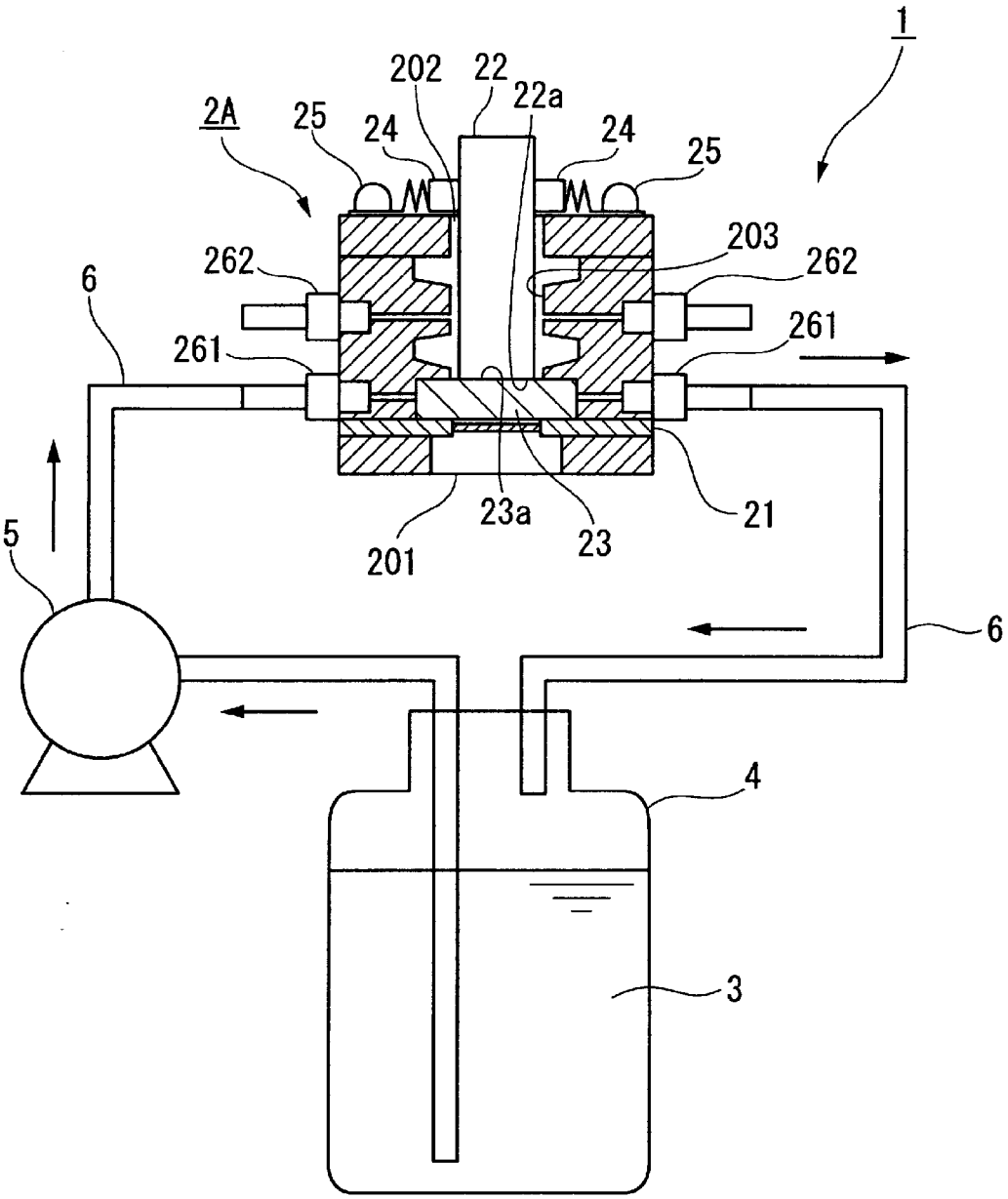
[請求項19] 前記酸素選択透過膜の表面に対する前記電解液の接触角が９０°以上である請求項１８に記載の空気電池。

[請求項20] 前記接触角が１５０°以上である請求項１９に記載の空気電池。

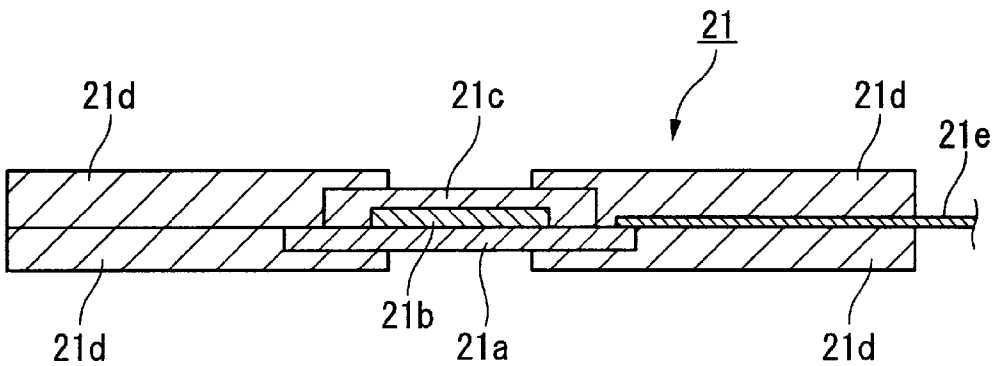
[請求項21] 前記酸素選択透過膜の酸素選択係数が、４００×１０$^{-10}$ｃｍ^3・ｃｍ／ｃｍ^2・ｓ・ｃｍＨｇ以上である請求項１８～２０のいずれか一項に記載の空気電池。

[請求項22] 前記酸素選択透過膜の酸素／二酸化炭素の選択透過性が、０．１５以上である請求項１８～２１のいずれか一項に記載の空気電池。

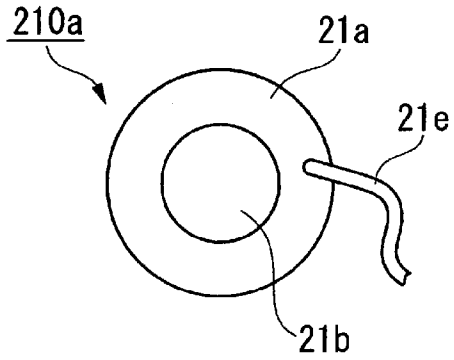
[図1]


1
202
22
22a
2A
25
24
24
25
203
262
262
6
261
261
21
23a
23
201
5
6
4
3

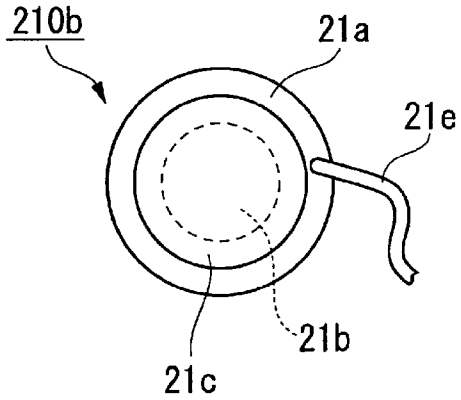
[図2]


21
21d
21c
21d
21e
21d
21b
21a
21d

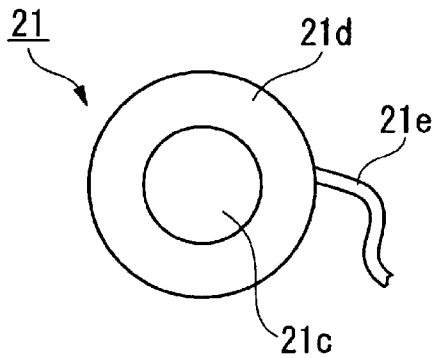
[図3A]



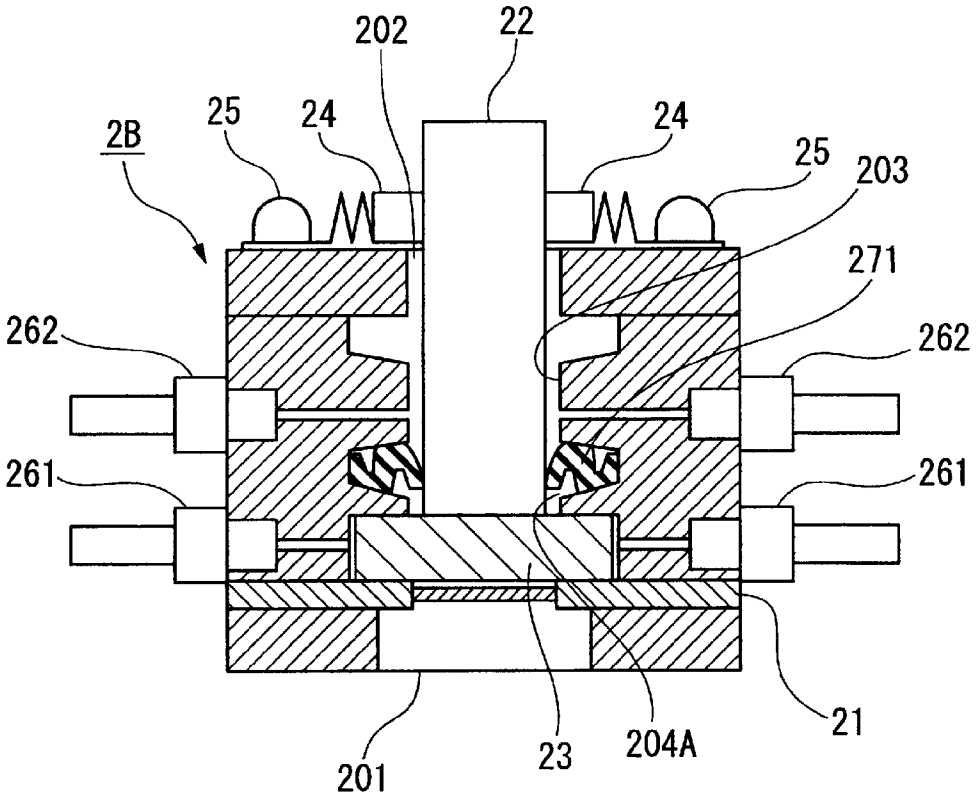
[図3B]



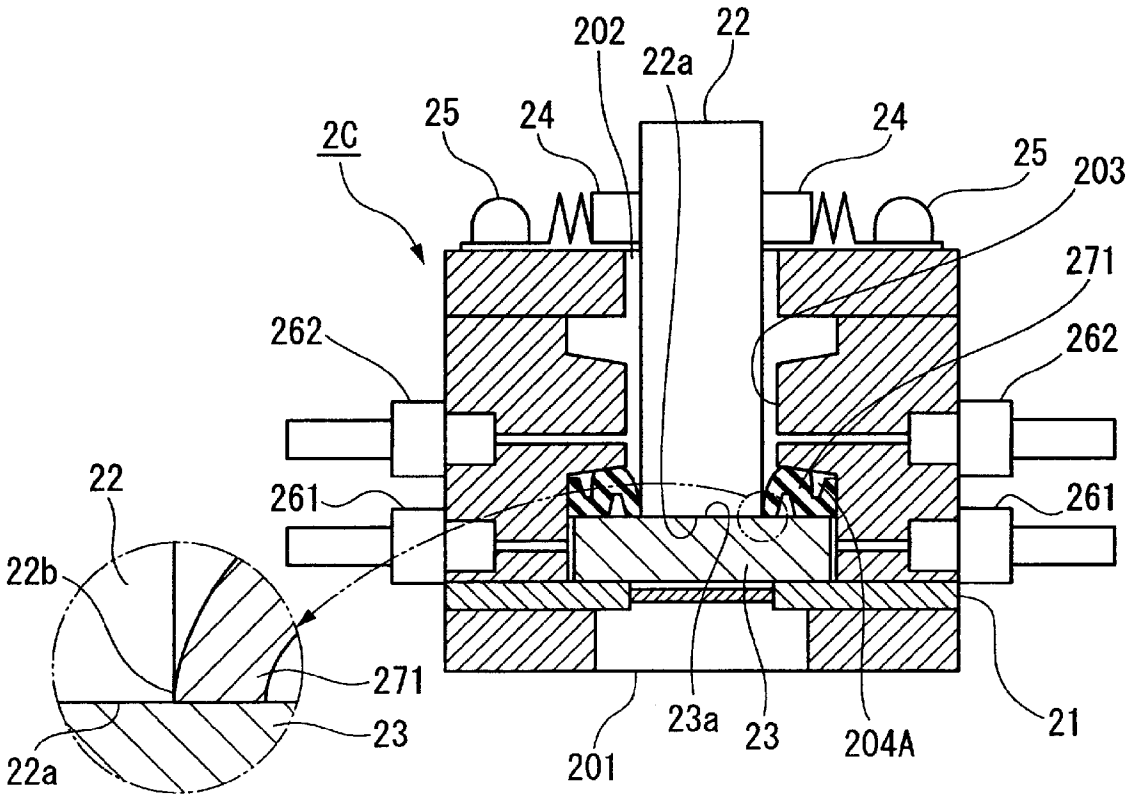
[図3C]



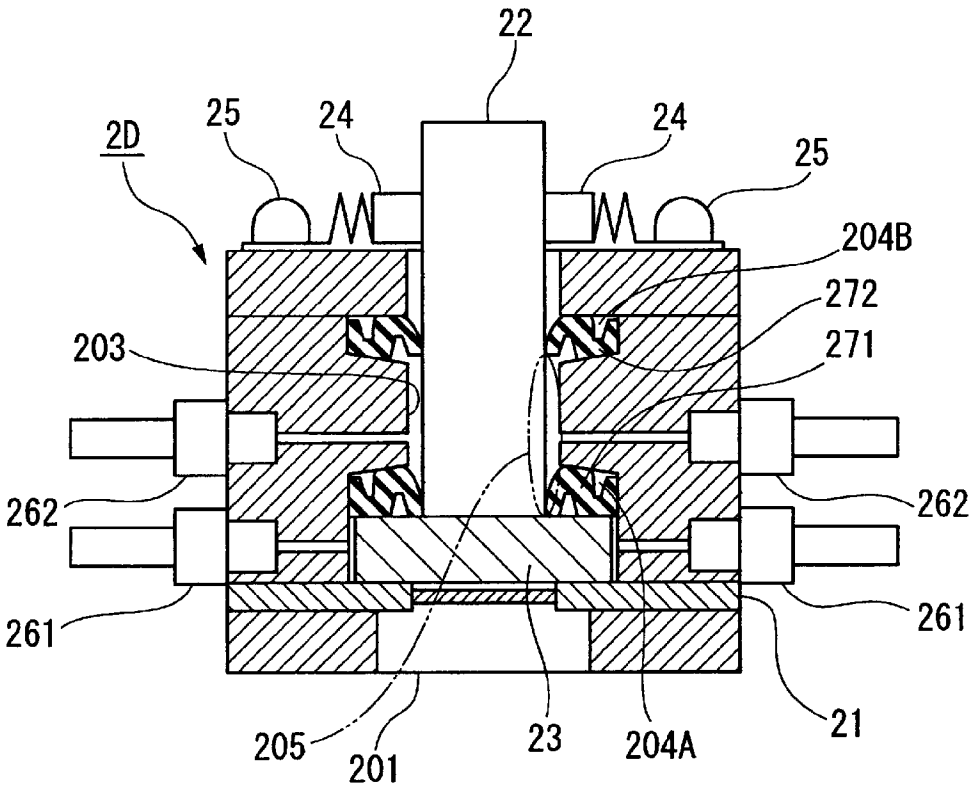
[図4]


202
22
25
24
24
2B
25
203
271
262
262
261
261
21
201
23
204A

[図5]


202
22
22a
25
24
24
2C
25
203
271
262
262
22
261
261
22b
271
23
22a
201
23a
23
204A
21

[図6]


22
25
24
24
25
2D
204B
272
203
271
262
262
261
261
21
205
201
23
204A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/059868

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
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)
H01M12/08

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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.
A	JP 3-184277 A (The Furukawa Battery Co., Ltd.), 12 August 1991 (12.08.1991), claims (Family: none)	1-22
A	JP 2008-300346 A (Toyota Motor Corp.), 11 December 2008 (11.12.2008), claims & US 2010/0151336 A1 & EP 2144325 A1 & WO 2008/136296 A1 & CA 2682812 A & KR 10-2009-0127325 A & CN 101669248 A	1-22

☐ 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 25 June, 2012 (25.06.12)	Date of mailing of the international search report 03 July, 2012 (03.07.12)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１２／０５９８６８

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

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

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	１９７１－２０１２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１２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
Ａ	JP 3-184277 A（古河電池株式会社）1991.08.12, 特許請求の範囲（ファミリーなし）	１－２２
Ａ	JP 2008-300346 A（トヨタ自動車株式会社）2008.12.11, 特許請求の範囲 & US 2010/0151336 A1 & EP 2144325 A1 & WO 2008/136296 A1 & CA 2682812 A & KR 10-2009-0127325 A & CN 101669248 A	１－２２

☐　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 ２５．０６．２０１２	国際調査報告の発送日 ０３．０７．２０１２
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）　４Ｋ　９３６３ 油科　壮一 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４３５