

(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  
2018年5月24日(24.05.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/092773 A1

(51) 国際特許分類:

H01M 6/32 (2006.01) H01M 4/38 (2006.01)  
H01M 2/16 (2006.01) H01M 4/42 (2006.01)  
H01M 2/18 (2006.01) H01M 4/46 (2006.01)  
H01M 2/36 (2006.01) H01M 6/04 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/040935

(22) 国際出願日: 2017年11月14日(14.11.2017)

(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 2016-222906 2016年11月16日(16.11.2016) JP

(71) 出願人: 日本電信電話株式会社 (NIPPON TELEGRAPH AND TELEPHONE CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008116 東京都千代田区大手町一丁目5番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 小野 陽子(ONO Yoko); 〒1808585 東京都武蔵野市緑町3丁目9-1-1 NTT知的財産センタ内 Tokyo (JP). 野原 正也(NOHARA

Masaya); 〒1808585 東京都武蔵野市緑町3丁目9-1-1 NTT知的財産センタ内 Tokyo (JP). 岩田 三佳誉(IWATA Mikayo); 〒1808585 東京都武蔵野市緑町3丁目9-1-1 NTT知的財産センタ内 Tokyo (JP). 林 政彦(HAYASHI Masahiko); 〒1808585 東京都武蔵野市緑町3丁目9-1-1 NTT知的財産センタ内 Tokyo (JP). 小松 武志(KOMATSU Takeshi); 〒1808585 東京都武蔵野市緑町3丁目9-1-1 NTT知的財産センタ内 Tokyo (JP).

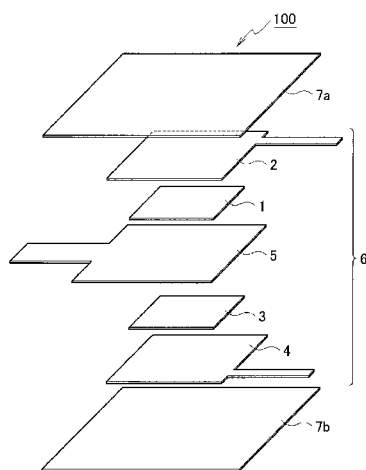
(74) 代理人: 三好 秀和, 外(MIYOSHI Hidekazu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門1丁目2番8号 虎ノ門琴平タワー Tokyo (JP).

(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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,

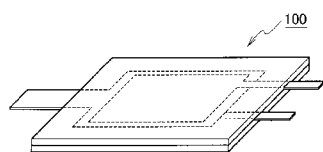
(54) Title: PRIMARY BATTERY AND MOISTURE SENSOR

(54) 発明の名称: 一次電池及び水分センサ

[図1]  
(a)



(b)



(57) Abstract: Provided are an easy-to-handle primary battery capable of natural power generation and a moisture sensor using this primary battery. The invention comprises a separator 5 disposed between a negative electrode 3 and a negative electrode collector 4 (anode) on one side, and a positive electrode 1 and a positive electrode collector 2 (cathode) on the other, which soaks up, via capillary action, an electrolyte solution through a section thereof that is exposed from a battery casing 7a, 7b.

(57) 要約: 取扱いが容易で自然発電できる一次電池及びそれを用いた水分センサを提供する。負極3及び負極集電体4(負電極)と正極1及び正極集電体2(正電極)との間に配置され、電池筐体7a, 7bからの露出部分で電解質溶液を毛細管現象により吸い上げるセパレータ5を備える。

WO 2018/092773 A1

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, ST, 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 :

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

## 明 細 書

発明の名称：一次電池及び水分センサ

### 技術分野

[0001] 本発明は、一次電池及び一次電池を用いた水分センサに関する。

### 背景技術

[0002] 従来、使い捨て電池として、アルカリ電池、マンガン電池、空気電池が広く使用されている。また、近年では、IoT (Internet of Things) の発展により、土壌や森の中など自然界のあらゆる所に設置して用いられるばらまき型センサの開発も進んでおり、これらのセンサなど様々な用途に対応した小型の高性能なりチウムイオン電池も広く普及している。

[0003] しかし、このような従来の一次電池は、電極が電解質溶液に常時浸漬した状態にあるため、自己放電を起こしてしまう。また、電解液として水酸化ナトリウム水溶液などの強アルカリ性溶液や有機電解液が使用されているため、安全性や環境問題が指摘されており、取扱いが容易でない。

[0004] そこで、現在では、使用時に電解液を外部から注入可能な電池が開発されている。例えば、非特許文献1によれば、注入口から水を入れるだけで使える小型水電池が商品化されている。

### 先行技術文献

#### 非特許文献

[0005] 非特許文献1：“水電池付防災商品シリーズ、NOPOPO、災害時用水電池3本セット”、日本協能電子株式会社、[online]、[平成28年10月31日検索]、  
<URL: <http://www.aps-j.jp/pdf/NWPx3.pdf>>

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0006] しかし、上記小型水電池の場合、スポイトを用いて水を注入しなければならないため、漏れないように注入することは困難である。また、注入口から電解液が漏洩する可能性もある。更に、水を人手で注入しなければならず、

周辺環境内の自然水による自然発電は期待できない。

[0007] 本発明は、上記事情を鑑みてなされたものであり、取扱いが容易で自然発電できる一次電池及びそれを用いた水分センサを提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0008] 以上の課題を解決するため、請求項1に係る一次電池は、正極及び負極と、前記正極と前記負極との間に配置され、電池筐体からの露出部分で電解質溶液を毛細管現象により吸い上げるセパレータと、を備えることを特徴とする。

[0009] 本発明によれば、電池筐体からの露出部分で電解質溶液を毛細管現象により吸い上げるセパレータを備えるので、使用前の自己放電がなく、使用時に必要な電解質溶液が少量で液漏れの心配がなく、取扱いが容易で自然発電できる一次電池を提供できる。

[0010] 請求項2に係る一次電池は、正極及び負極と、前記正極と前記負極との間に配置され、電池筐体からの露出部分で水を毛細管現象により吸い上げる電解質含有のセパレータと、を備えることを特徴とする。

[0011] 本発明によれば、電池筐体からの露出部分で水を毛細管現象により吸い上げる電解質含有のセパレータを備えるので、使用前の自己放電がなく、使用時に必要な水が少量で液漏れの心配がなく、取扱いが容易で自然発電できる一次電池を提供できる。

[0012] 請求項3に係る一次電池は、請求項1又は2に記載の一次電池において、前記セパレータは、電解質非含有のセパレータと電解質含有のセパレータと電解質非含有のセパレータとを順に積層したセパレータであることを特徴とする。

[0013] 請求項4に係る一次電池は、請求項1又は2に記載の一次電池において、前記負極は、マグネシウム、亜鉛、アルミニウム、鉄のうちいずれかの金属、又は前記金属を主成分とする合金であることを特徴とする。

請求項5に係る一次電池は、請求項1又は2に記載の一次電池において、

前記正極を構成する材料は、三次元ネットワーク構造を有する伸縮性共連続体の構造を備えることを特徴とする。

請求項 6 に係る一次電池は、請求項 1 又は 2 に記載の一次電池において、前記セパレータの露出部分は、前記正極の正極集電体と前記負極の負極集電体の各一部が前記電池筐体からともに露出する側とは反対側から露出していることを特徴とする。

請求項 7 に係る一次電池は、請求項 1 又は 2 に記載の一次電池において、前記正極と前記負極と前記セパレータとを内部に配置し、前記内部への空気の取り込み口が設けられた電池筐体を更に備えることを特徴とする。

[0014] 請求項 8 に係る水分センサは、正極及び負極と、前記正極と前記負極との間に配置され、電池筐体からの露出部分で水を毛細管現象により吸い上げる電解質含有のセパレータと、前記セパレータが水を吸い上げることで生じる前記正極と前記負極との間の導通を水の存在として検知するセンサと、を備えることを特徴とする。

### 発明の効果

[0015] 本発明によれば、取扱いが容易で自然発電できる一次電池及びそれを用いた水分センサを提供できる。

### 図面の簡単な説明

- [0016] [図1]一次電池の構成例を示す図である。  
[図2]一次電池の構成例を示す図である。  
[図3]一次電池の構成例を示す図である。  
[図4]水分センサの構成例を示す図である。  
[図5]カーボンナノファイバのSEM画像を示す図である。  
[図6]放電電圧の測定結果を示す図である。  
[図7]放電電圧と放電容量の測定結果を示す図である。  
[図8]平均放電電圧と放電容量の測定結果を示す図である。

### 発明を実施するための形態

[0017] 本発明を実施する一実施の形態について図面を用いて説明する。

[0018] 図1は、本実施の形態に係る一次電池100の構成例を示す図である。その構成要素を(a)に示し、その使用状態を(b)に示す。一次電池100は、正極1及び正極集電体2と、正極1及び正極集電体2に対向配置された負極3及び負極集電体4と、正極1と負極3との間に配置されたセパレータ5と、それら全ての構成要素(1~5)を被覆する対向配置された正極側筐体7a及び負極側筐体7bと、を備えて構成される。それら全ての構成要素(1~5, 7a, 7b)は平板状の形状であり、各構成要素の相対的又は絶対的な大きさは例えば図1に示す通りである。なお、構成要素(1~5)を纏めて電池セル6と称する。また、正極又は負極とは正又は負の電極であり、電極とは導体又は素子をいうことから、正極又は負極という単語自体には、物としての要素(例えば、電極板などの電極体)が含まれる。

[0019] セパレータ5は、正極1と負極3とを離間し、電解質溶液又は水を毛細管現象により吸い上げる吸水性及び絶縁性の材料から成り、筐体7a, 7bに被覆される面以外の一部分は大気に曝されている。具体的には、正極1及び正極集電体2に接する上面と負極3及び負極集電体4に接する下面以外の一部分が大気に曝されている。図1では、セパレータ5において左側方向に延出した帯状の部分が露出部分を示す。図1では、セパレータ5の一部分を、後述する正極集電体2及び負極集電体4の各露出部分とは反対側から露出させている。つまり、セパレータ5の露出部分を、正極1と負極2のそれぞれの端子と逆側に設けている。

[0020] 正極1及び正極集電体2は、一次電池100の正電極である。正極集電体2も大気に曝される部分を備える。具体的には、正極1に接する下面と正極側筐体7aに接する上面以外の一部分が大気に曝されている。図1では、正極集電体2において右側方向に延出した帯状の部分が露出部分(正電極の端子)を示す。

[0021] 負極3及び負極集電体4は、一次電池100の負電極である。負極集電体4も大気に曝される部分を備える。具体的には、負極3に接する上面と負極側筐体7bに接する下面以外の一部分が大気に曝されている。図1では、負

極集電体 4 において右側方向に延出した帯状の部分が露出部分（負電極の端子）を示す。

[0022] 上記構成を備える一次電池 100 は、電池筐体 7 a, 7 b の外に一部露出したセパレータ 5 の露出部分から電解質溶液を毛細管現象により吸い上げることにより、その電解質溶液を筐体 7 a, 7 b の内部に取り込み、取り込んだ電解質溶液を正極 1 及び負極 3 に接させることにより、発電を開始する。すなわち、図 1 に示した一次電池 100 によれば、筐体 7 a, 7 b からの露出部分で電解質溶液を毛細管現象により吸い上げるセパレータ 5 を備えるので、取扱いが容易で自然発電できる一次電池を提供できる。

[0023] 図 2 は、一次電池 100 の他の構成例を示す図である。この一次電池 100 は、正極 1 がガス拡散型の正極であり、負極 3 がマグネシウムを含んで構成される負極であり、セパレータ 5 が電解質 8 を含んで構成されるセパレータである。これら以外の構成は図 1 に示した一次電池 100 と同様である。

[0024] 図 3 は、一次電池 100 の他の構成例を示す図である。この一次電池 100 は、セパレータ 5 が、電解質を含まないセパレータと電解質 8 を含むセパレータと電解質を含まないセパレータとを順に積層した層状のセパレータである。これら以外の構成は図 1 又は図 2 に示した一次電池 100 と同様である。

[0025] 図 2 及び図 3 に示した一次電池 100 は、セパレータ 5 に予め電解質 8 が含有されているので、セパレータ 5 の露出部分から電解質溶液を吸い上げる必要はなく、水（自然水を含む）を吸い上げるだけで発電を開始できる。すなわち、図 2 及び図 3 に示した一次電池 100 によれば、筐体 7 a, 7 b からの露出部分で水を毛細管現象により吸い上げる電解質含有のセパレータ 5 を備えるので、取扱いが容易で自然発電できる一次電池を提供できる。

[0026] 次に、図 1 乃至図 3 に示した一次電池 100 の構成要素について説明する。

[0027] セパレータ 5 は、吸水性を有する絶縁体であればよい。例えば、コーヒーフィルタ、キッチンペーパー、普通紙などを利用できる。その他、自然環境

へ配慮し、植物繊維から作られるセルロース系セパレータなど、一定の強度を保ちつつ自然分解される材料のシートを利用してもよい。

[0028] 筐体 7 a, 7 b は、電池セル 6 を内部に維持可能な材料であれば、その材質及び形状に限定はない。例えば、ラミネートフィルム型の筐体を利用できる。筐体 7 a, 7 b を自然分解される材料で構成する場合、天然物系、微生物系、化学合成系のうちいずれの材料でもよい。例えば、ポリ乳酸、ポリカプロラクトン、ポリヒドロキシアルカノエート、ポリグリコール酸、変性ポリビニルアルコール、カゼイン、変性澱粉などの材料で構成できる。特に、植物由来のポリ乳酸などの化学合成系が好ましい。また、筐体 7 a, 7 b の形状は、生分解性プラスチックを加工することで得られる形状であればよい。筐体 7 a, 7 b に適用可能な材料としては、市販の生分解性プラスチックフィルムその他、牛乳パックなどに用いられるポリエチレンなどの樹脂の被膜が形成されている用紙、寒天フィルムなども利用できる。

[0029] 上述の材料で構成した正極側筐体 7 a と負極側筐体 7 b を電池セル 6 の周縁部で接着することにより、電池セル 6 を筐体内部に密閉できる。接着方法としては、熱シールや接着剤などを使用する方法が挙げられ、特に限定はない。筐体 7 a, 7 b が熱シールでの接着が困難な場合は、接着剤を使用することが好ましい。また、筐体 7 a, 7 b に予め空気孔を設けておくか、又は周縁部の一部を接着せずに開放しておくこと、つまり、筐体 7 a, 7 b の壁面の一部に内部への空気の取り込み口を設けておくことで、空気の取り込が可能である。

[0030] なお、正極 1、正極集電体 2、負極 3、負極集電体 4、セパレータ 5、筐体 7 a、7 b は、電池として作動するための機能が損なわれない限り、それらの形状は限定されない。例えば、平面視で四角形若しくは円形のシート形状、又はロールした形状で使うことができる。

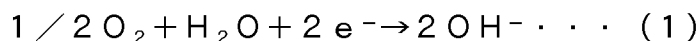
[0031] 引き続き、正極 1 及び負極 3 について詳述する。正極 1 には、一般的によく知られた金属空気電池の正極に用いられる導電性材料を利用できる。例えば炭素材料が挙げられるが、これに限定されない。

- [0032] 正極 1 は、カーボン粉末をバインダーで成形するといった公知のプロセスで作製できる。但し、一次電池 100 では、正極 1 の内部に反応サイトを多量に生成することが重要であり、正極 1 は、高比表面積であることが望ましい。正極 1 がカーボン粉末をバインダーで成形してペレット化することで作製されている場合、高比表面積化した際に、カーボン粉末同士の結着強度が低下し、構造が劣化することで、安定して放電することが困難となり、放電容量が低下する可能性がある。それゆえ、例えば三次元ネットワーク構造を有する正極を用いることにより、バインダーを使用する必要がなくなり、放電容量を高くできるようになる。このような三次元ネットワーク構造を有する正極は、その正極（例えば、後述するカーボンナノファイバ）の平均孔径が  $5\text{ nm} \sim 10\text{ }\mu\text{m}$  の共連続体がよく、BET 比表面積は  $20\text{ m}^2/\text{g}$  以上がよい。更に、当該正極は、引張応力または圧縮応力により当該正極の荷重方向に対する長さに対して 80% 以下に伸縮させる歪が加えられても、弾性領域を超えず、応力印加前の形状に復元することがよい。
- [0033] また、正極 1 は、触媒を担持していてもよい。担持する触媒は特に限定されないが、例えば、Fe、Mn、Zn、Cu、Mo のうち少なくとも 1 つの金属、又は Ca、Fe、Mn、Zn、Cu、Mo のうち少なくとも 1 つの金属からなる金属酸化物から構成されていることが好ましい。特に金属としては、Fe、Mn、Zn が好ましく、これらの 1 つからなる酸化物又は 2 つ以上からなる複合酸化物が好ましい。特に酸化マンガン ( $\text{MnO}_2$ ) が好適である。
- [0034] 次に、負極 3 について説明する。負極 3 は、負極活性物質で構成する。この負極活性物質は、一次電池の負極材料として用いることができる材料であればよく、特に限定されない。例えば、マグネシウム、亜鉛、アルミニウム、鉄のうちから選ばれる 1 種類以上の金属、又はこれら金属から選ばれる 1 種類以上の金属を主成分とした合金が挙げられる。また、負極 3 は、公知の方法で形成できる。例えば、市販の金属若しくは合金の板又は箔を所定の形状に成形して用いることができる。

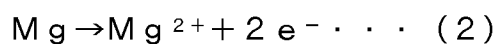
[0035] 次に、電解質 8 について説明する。電解質 8 は、正極 1 と負極 3 との間で金属イオン及び水酸化物イオンの移動が可能な物質であればよい。電解質 8 は、特に限定されない。例えば、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化マグネシウムなどの塩化物、酢酸、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸マグネシウム無水和物、酢酸マグネシウム四水和物などの酢酸塩、クエン酸、クエン酸ナトリウム、クエン酸カリウム、クエン酸マグネシウムなどのクエン酸塩、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸マグネシウムなどの炭酸塩、ピロリン酸ナトリウム、ピロリン酸カリウム、ピロリン酸マグネシウムなどのピロリン酸塩、メタリン酸ナトリウム、メタリン酸カリウム、メタリン酸マグネシウムなどのメタリン酸塩、その他、リン酸、炭酸、HEPES (4-(2-hydroxyethyl)-1-piperazineethanesulfonic acid) などで構成することが好ましい。

[0036] 次に、正極集電体 2 及び負極集電体 4 について説明する。正極集電体 2 は、公知のものを利用できる。例えば、カーボンシート、カーボンクロス、Fe、Cu、Al 板を使用すればよい。負極集電体 4 についても公知のものを使用することができるが、負極に金属を用いる場合、負極集電体 4 を用いずに負極 3 から直接端子を外部に取り出してもよい。

[0037] ここで、正極 1 及び負極 3 の電極反応について、負極にマグネシウム金属を用いた一次電池 100 の場合を例に説明する。正極反応は、導電性を有する正極 1 の表面において、空気中の酸素及び電解質が接することにより、式 (1) で示す反応が進行する。

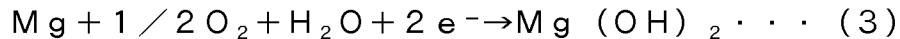


[0038] 一方、負極反応は、セパレータ 5 により供給される電解質に接している負極 3 において式 (2) で示す反応が進行し、負極 3 を構成しているマグネシウムが電子を放出し、電解質中にマグネシウムイオンとして溶解する。



[0039] これらの反応により、放電を行うことが可能である。全反応は式 (3) となり、水酸化マグネシウムが生成 (析出) する反応である。理論起電力は約

2. 7 Vである。



[0040] このように、一次電池100は、正極1の表面において式(1)で示す反応が進行するため、正極1の内部に反応サイトを多量に生成する方がよいものと考えられる。

[0041] 上述した構成において、自然分解される材料で構成した一次電池100は、例えば、土壤の水分センサなどの使い捨てデバイスで使用した際に、時間がたつにつれて自然分解されるので、電池を回収する必要がない。また、自然由来の材料や肥料成分で構成されているため、土壤以外にも森の中や海中などの自然界で使用しても環境に対する負荷が極めて低い。

[0042] 次に、上述した一次電池100の用途について説明する。このような一次電池100は、一般的には電源体として利用可能であるが、本実施の形態では水分の有無を検知する水分センサとして用いる場合を説明する。図4は、水分センサ200の構成例を示す図である。水分センサ200は、一次電池100と、一次電池100の正極集電体2と負極集電体4との間に接続された報知器9と、を備えて構成される。

[0043] 一次電池100の構成は、上述した通りである。互いに直接接することなく離間配置されている正極集電体2と負極集電体4とがそれぞれ水分センサ200の電極となり、正極集電体2と負極集電体4との間の導通を水分の存在として感知する。すなわち、電気式の構成を備える。

[0044] セパレータ5の露出部分に水分が存在しない場合、正極集電体2と負極集電体4は互いに絶縁されている。一方、水分の存在により正極集電体2と負極集電体4との間が導通すると、報知器9で報知動作を起こす。報知器9は、大きな音量の警報音で周囲に知らせたり、電波を発信することで離れた機器に知らせたりする。報知器9は例であり、水分の検知機能を備えたセンサであればよい。

[0045] 以降、これまでに説明した一次電池100の実施例を説明する。

[0046] [実施例1]

実施例 1 では、カーボンナノファイバを正極 1 として使用する図 1 の一次電池 100 を作製した。

[0047] (正極の作製)

まず、正極 1 の作製方法を説明する。市販のカーボンナノファイバーゾル [分散媒：水 ( $H_2O$ )、0.4 重量%、Sigma-Aldrich 製] を試験管に入れ、この試験管を液体窒素中に 30 分間浸すことでカーボンナノファイバーゾルを完全に凍結させた。カーボンナノファイバーゾルを完全に凍結させた後、凍結させたカーボンナノファイバーゾルをナスフラスコに取り出し、これを凍結乾燥機 (東京理科器械株式会社製) により 10 Pa 以下の真空中で乾燥させることで、カーボンナノファイバを含む三次元ネットワーク構造を有する伸縮性共連続体を得た。図 5 は、この伸縮性共連続体の SEM (Scanning Electron Microscope) 画像である。線状のカーボンナノファイバ繊維 (正極 1 の材料) が連続的かつ一体的に連なる構造 (共連続体の構造) で立体的に形成されている様子を把握することができる。また、枝分かれや縮れているウェーブ状、カール状、コイル状の繊維が三次元網目構造を持ち、バネのような役割を果たすことから、その共連続体には伸縮性があることも把握できる。発明者は、上記作製方法で得た伸縮性共連続体に引張応力または圧縮応力を加えても応力印加前の形状に復元することを確認している。

[0048] 次に、一次電池 100 の作製方法を説明する。

[0049] 正極 1 は、上記伸縮性共連続体を直径 17 mm の円形サイズにポンチで切り抜いて用いた。また、正極集電体 2 は、カーボンクロスを用い、20 mm × 20 mm の正方形の一部に集電用のタブを有する形状にカットして用いた。

[0050] 負極 3 は、市販のマグネシウム合金板 AZ31B (厚さ 300  $\mu$ m、日本金属製) を、はさみを用いて 20 mm × 20 mm の正方形の一部に集電用のタブを有する形状に切り抜くことで作製した。実施例 1 では、負極集電体 4 を用いる代わりに、負極 3 そのものに集電用の露出部分を設けている。

[0051] セパレータ 5 は、電池用のセルローズ系セパレータ (日本高度紙工業製)

を20mm×20mmの正方形の一部に筐体外部に露出し水を吸い上げる部位を有する形状にカットして用いた。

[0052] 筐体7a, 7bには、フィルムシート エコロジー（三菱樹脂製）を用いた。このシートを平面視30mm×30mmにカットして2つのカットシートを作製し、一方を正極側筐体7aとし、他方を負極側筐体7bとした。

[0053] そして、負極側筐体7bの上に負極3及びセパレータ5を配置し、この上に正極1と正極集電体2と正極側筐体7aとを順に被せ、2つの筐体7a, 7bの周縁部をシーラーを用いて130℃で熱シールし密閉した。このとき、筐体7a, 7bの周縁部のうち一部（例えば約10mm）をシールしないことで空気孔を設けた。このようにして得られた一次電池100の重量は、約0.5gであった。

[0054] （電池の評価）

作製した一次電池100の電池性能を測定した。電解質溶液には、塩化ナトリウム（NaCl、関東化学製）を1mol/Lの濃度で純水に溶解した溶液を用いた。

[0055] まず、筐体外に露出したセパレータ5の露出部分から電解質溶液として1mol/lのNaCl水溶液を吸わせた際の正極1と負極3との間の電圧変化を図6に示す。セパレータ5から電解質溶液を吸い上げると電圧が立ち上がり、吸い上げ開始から約200秒で安定した電圧が得られた。このときの電圧は、約1.6Vであった。

[0056] 次に、放電試験を実施した。一次電池100の放電試験は、市販の充放電測定システム（北斗電工社製、SD8充放電システム）を用い、正極1の有効面積当たりの電流密度で2.0mA/cm<sup>2</sup>を通電し、開回路電圧から電池電圧が0Vに低下するまで測定を行った。一次電池100の放電試験は、25℃の恒温槽内（雰囲気は通常的生活環境下）で筐体7a, 7bから露出したセパレータ5の露出部分に電解質溶液を供給しながら測定を行った。放電容量は、共連続体からなる正極1の重量当たりの値（mAh/g）で表した。実施例1における初回の放電曲線を図7に示す。図7に示すように、平均

放電電圧は約 1.15 V であり、放電容量は約 1050 mAh/g であることが分かる。

[0057] [実施例 2]

実施例 2 では、実施例 1 の正極 1 (カーボンナノファイバを含む三次元ネットワーク構造を有する伸縮性共連続体) に触媒を担持させた場合について説明する。以下では、その触媒の代表として酸化マンガン ( $MnO_2$ ) を担持させる。なお、Mn を任意の金属に変えることで、任意の酸化物を触媒として担持させることができる。

[0058] 市販の塩化マンガン (II) 4水和物 ( $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ ; 関東化学製) を蒸留水に溶解し、実施例 1 の方法で作製した「カーボンナノファイバを含む三次元ネットワーク構造を有する伸縮性共連続体」に含浸させた。次いで、徐々にアンモニア水 (28%) を pH 7.0 になるまで滴下し、中和することで水酸化マンガンを析出させた。析出物は、塩素が残留しないように、蒸留水による洗浄を 5 回繰り返した。

[0059] 得られた水酸化マンガン担持カーボンナノファイバをアルゴン雰囲気中 500°C で 6 時間熱処理し、酸化マンガン ( $MnO_2$ ) を担持したカーボンナノファイバを作製した。そして、作製した酸化マンガン担持カーボンナノファイバを XRD 測定で評価した。XRD 測定より、酸化マンガン ( $MnO_2$ , PDF (Powder Diffraction File) No. 00-011-079) のピークを観察することができた。共連続体に担持された触媒は、酸化マンガン単相であることを確認した。

[0060] 一次電池 100 の作製及び充放電試験方法は、実施例 1 と同様である。この酸化マンガンを担持した「カーボンナノファイバを含む三次元ネットワーク構造を有する伸縮性共連続体」を正極 1 に用いて、放電試験を実施した。図 7 に示すように一次電池 100 の平均放電電圧は約 1.32 V であり、放電容量は約 1700 mAh/g であった。触媒として酸化マンガン ( $MnO_2$ ) を担持していない実施例 1 よりも平均放電電圧が高く、放電容量も大きな値を示した。

## [0061] [実施例3]

実施例3では、一次電池100の構成を図2の構成に変更し、実施例2と同様にセパレータ5の露出部分から電解質溶液を供給しながら充放電試験を行った。

[0062] 実施例3における一次電池100の作製方法は、実施例2と同様である。但し、セパレータ5に電解質8を含有している。具体的には、電解質溶液に30分間浸漬することで電解質であるNaClを担持させ、大気中で1時間自然乾燥して得た電解質含有のセパレータ5としている。

[0063] 筐体外に露出したセパレータ5の露出部分から水道水を吸わせた後に該露出部分に電解質溶液を供給しながら放電試験を行った。一次電池100の平均放電電圧は約1.25Vであり、放電容量は約1470mAh/gであり、放電電圧と放電容量は共に実施例2の場合よりも多少低下した。

## [0064] [実施例4]

実施例4では、一次電池100の構成を図3の構成に変更し、実施例2と同様にセパレータ5の露出部分から電解質溶液を供給しながら充放電試験を行った。

[0065] 実施例4における一次電池100の作製方法は、実施例2と同様である。但し、セパレータ5を積層構造化している。具体的には、電解質溶液に30分間浸漬することで電解質であるNaClを担持させ、大気中で1時間自然乾燥して得た電解質含有のセパレータ5を、互いに対向する2つの電解質非含有のセパレータで挟持させた3層構造化している。

[0066] 筐体外に露出したセパレータ5の露出部分から水道水を吸わせた後に該露出部分に電解質溶液を供給しながら放電試験を行った。一次電池100の平均放電電圧は約1.30Vであり、放電容量は約1690mAh/gであり、放電電圧と放電容量は共に実施例2の場合と同程度であった。

[0067] なお、一次電池100を放電後に土壤中に設置したところ、約1ヶ月で筐体の分解が目視で確認できた。土壤中の微生物によって代謝され分解されたことが示された。

## [0068] [実施例5～実施例7]

実施例5～実施例7では、負極3に用いる金属を、それぞれ市販の金属亜鉛板（厚さ200 $\mu$ m、ニラコ製）（実施例5）、アルミニウム板（厚さ200 $\mu$ m、ニラコ製）（実施例6）、鉄板（厚さ200 $\mu$ m、ニラコ製）（実施例7）とした。それ以外は実施例2と同様の方法で一次電池100を作製し、セパレータ5の露出部分に電解質溶液を供給しながら放電試験を行った。いずれも一次電池100として作動することが確認された。その測定結果を実施例1～実施例4とあわせて図8に示す。

## [0069] [比較例1]

参考までに公知の一般的な電池セル構造による放電試験結果を比較例として開示する。比較例1は、セパレータ5の形状を変更し、そのセパレータ5を電解液に浸して予め湿らせた状態で筐体内に入れて密閉する。それ以外は実施例2と同様である。

[0070] セパレータ5は、電池用のセルロース系セパレータ（日本高度紙工業製）を20mm×20mmの正方形にカットして用いた。本実施の形態のような筐体外部への露出部分はない。

[0071] 負極側筐体7bの上に、負極3及びセパレータ5を配置し、この上に正極1と正極集電体2と正極側筐体7aとを順に被せ、2つの筐体7a、7bの周縁の3辺をシーラーを用いて130℃で熱シールした。これに、電解質溶液を注入してセパレータ5を湿らせた後、残りの1辺を熱シールし密閉した。この際、筐体7a、7bの周縁部の一部（約10mm）だけシールをしないことで空気孔を設けた。

[0072] このように予め一定量の電解質溶液で湿らせたセパレータを用いて作製した一次電池100は、平均放電電圧は約1.27Vであり、放電容量は約130mAh/gであり、放電電圧と放電容量は共に実施例2よりも低下した。

## [0073] [比較例2]

比較例2は、セパレータ5の形状を変更し、筐体7a、7bの周縁部の一

部（約10mm）だけシールをしないことで空気孔を設けて密閉した後に、電解液を注入する。それ以外は実施例2と同様である。

[0074] 負極側筐体7bの上に、負極3及びセパレータ5を配置し、この上に正極1と正極集電体2と正極側筐体7aとを順に被せ、2つの筐体7a, 7bの周縁の4辺をシーラーを用いて130℃で熱シールした。この際、筐体7a, 7bの周縁部の一部（約10mm）だけシールをしないことで空気孔を設けた。

[0075] その空気孔からスポイトで十分な量の電解質溶液（3mL）を注入して作製した一次電池100は、平均放電電圧は約0.71Vであり、放電容量は約510mAh/gであり、電圧容量と放電容量は共に実施例2よりも大幅に低下した。

[0076] 以上より、本実施の形態の負極3にマグネシウム金属を用いた一次電池100は、触媒を担持しなかった場合でも約1000mAh/g以上の放電容量を示し、触媒を担持した場合は平均放電電圧が約1.3V以上、放電容量が約1700mAh/g以上を示すことが確認された。また、マグネシウム以外の金属（例えば、亜鉛、アルミニウム、鉄）についても、電池としては作動することが確認された。

[0077] さらに、公知の一般的な電池セル構造とした一次電池（比較例1）の場合は、放電容量が約130mA/gと低かった。本実施の形態に係る一次電池100は電解質溶液が不足することなくセパレータ5の露出部分から随時供給されているが、比較例1のような構成の場合は電解質溶液量が十分ではないためであると考えられる。

[0078] また、公知の一般的なその他の電池セル構造とした一次電池（比較例2）の場合は、放電電圧と放電容量は共に実施例2よりも大幅に低下した。負極3及び正極1の両面が電解質溶液に常時触れているので、負極1の腐食が観察され、また、筐体7a, 7bの周縁部の一部に設けた空気孔から十分な量の電解質溶液（3mL）を注入したので、正極1のセパレータ側の面および筐体側の面の両面が電解液に覆われてしまい、空気に接する面が実施例2よ

りも減少することで、放電容量が低下したと考えられる。また、平均電圧の低下については、正極1とセパレータ5と負極3との接触が良好でなかったためであると考えられる。

[0079] 以上の結果から、本実施の形態に係る一次電池100は、電圧及び放電容量共に優れた性能を有することが示された。

[0080] 以上に説明したように、本実施の形態によれば、電池筐体からの露出部分で電解質溶液を毛細管現象により吸い上げるセパレータ5を備えるので、使用前の自己放電がなく、使用時に必要な電解質溶液が少量で液漏れの心配がなく、取り扱いが容易で自然発電できる一次電池を提供できる。

[0081] また、本実施の形態によれば、電池筐体からの露出部分で水を毛細管現象により吸い上げる電解質含有のセパレータ5を備えるので、使用前の自己放電がなく、使用時に必要な水が少量で液漏れの心配がなく、取り扱いが容易で自然発電できる一次電池を提供できる。

[0082] 更に、本実施の形態によれば、使用前に電解質溶液を電池筐体内部に含まないで、一次電池100における負極3の腐食等の副反応を抑制でき、容易に取り扱えるようになる。また、本実施の形態によれば、使用時に電解質溶液又は水を吸い上げて放電するので、一次電池100の放電容量を大きくすることができる。

[0083] なお、本発明の一次電池100は、本実施の形態で説明した構成に限定されるものではなく、本発明の技術的思想内で、当分野において通常の知識を有する者により、多くの変形及び組み合わせが実施可能であることは明白である。

## 符号の説明

- [0084] 100…一次電池  
1…正極（正電極）  
2…正極集電体（正電極）  
3…負極（負電極）  
4…負極集電体（負電極）

5…セパレータ

6…電池セル

7 a…正極側筐体

7 b…負極側筐体

8…電解質

9…報知器

200…水分センサ

## 請求の範囲

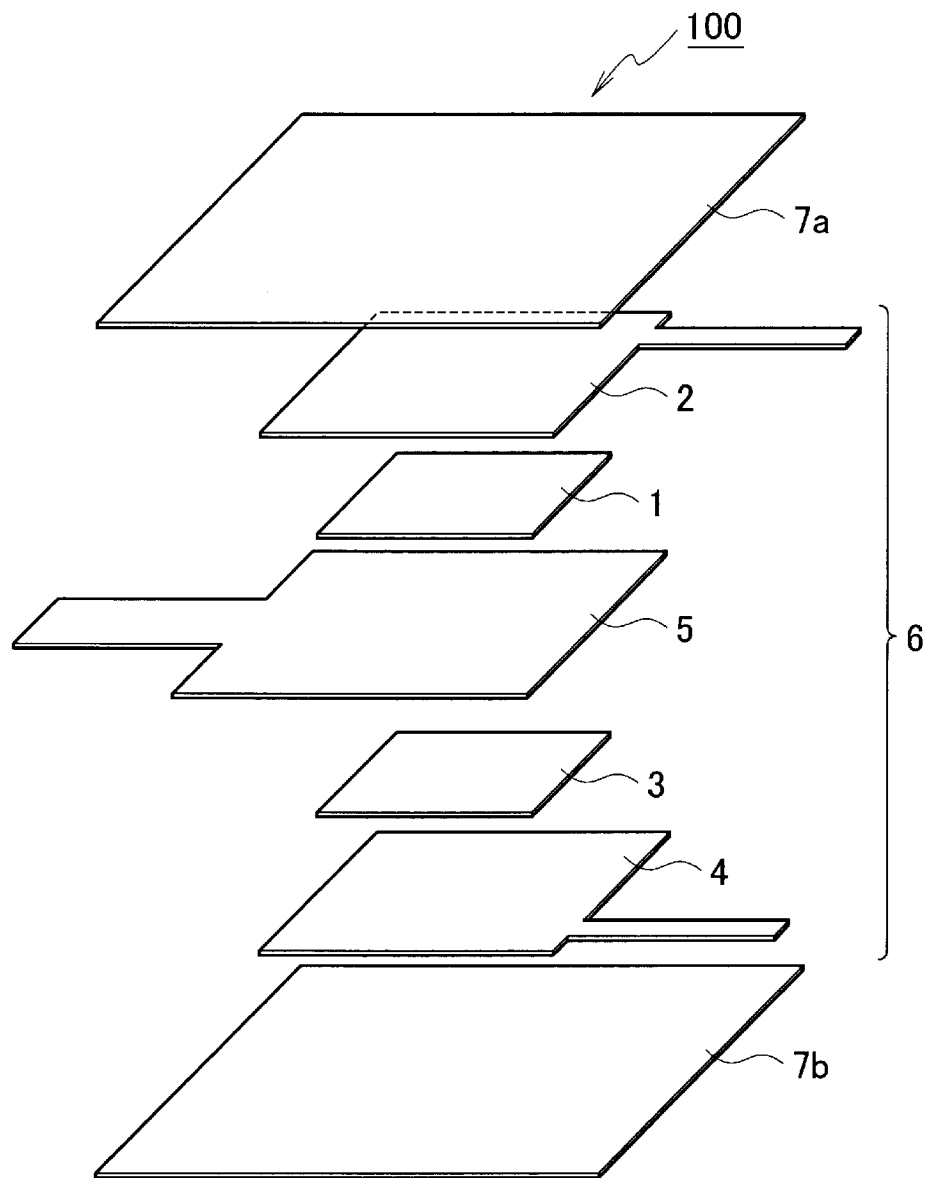
- [請求項1] 正極及び負極と、  
前記正極と前記負極との間に配置され、電池筐体からの露出部分で電解質溶液を毛細管現象により吸い上げるセパレータと、  
を備えることを特徴とする一次電池。
- [請求項2] 正極及び負極と、  
前記正極と前記負極との間に配置され、電池筐体からの露出部分で水を毛細管現象により吸い上げる電解質含有のセパレータと、  
を備えることを特徴とする一次電池。
- [請求項3] 前記セパレータは、  
電解質非含有のセパレータと電解質含有のセパレータと電解質非含有のセパレータとを順に積層したセパレータであることを特徴とする請求項1又は2に記載の一次電池。
- [請求項4] 前記負極は、  
マグネシウム、亜鉛、アルミニウム、鉄のうちいずれかの金属、又は前記金属を主成分とする合金であることを特徴とする請求項1又は2に記載の一次電池。
- [請求項5] 前記正極を構成する材料は、  
三次元ネットワーク構造を有する伸縮性共連続体の構造を備えることを特徴とする請求項1又は2に記載の一次電池。
- [請求項6] 前記セパレータの露出部分は、  
前記正極の正極集電体と前記負極の負極集電体の各一部が前記電池筐体からともに露出する側とは反対側から露出していることを特徴とする請求項1又は2に記載の一次電池。
- [請求項7] 前記正極と前記負極と前記セパレータとを内部に配置し、前記内部への空気の取り込み口が設けられた電池筐体を更に備えることを特徴とする請求項1又は2に記載の一次電池。
- [請求項8] 正極及び負極と、

前記正極と前記負極との間に配置され、電池筐体からの露出部分で水を毛細管現象により吸い上げる電解質含有のセパレータと、

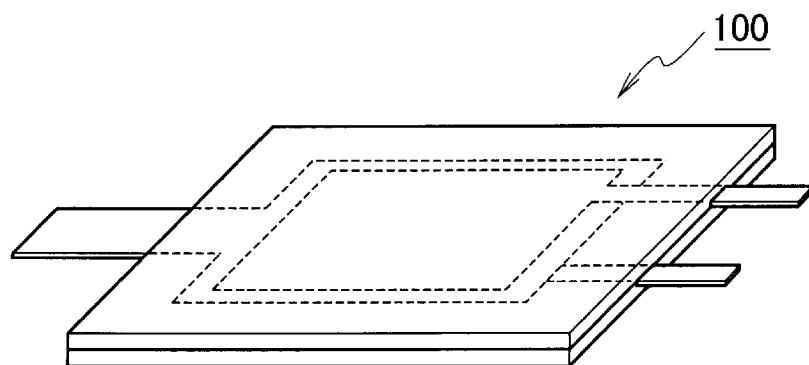
前記セパレータが水を吸い上げることで生じる前記正極と前記負極との間の導通を水の存在として検知するセンサと、  
を備えることを特徴とする水分センサ。

[図1]

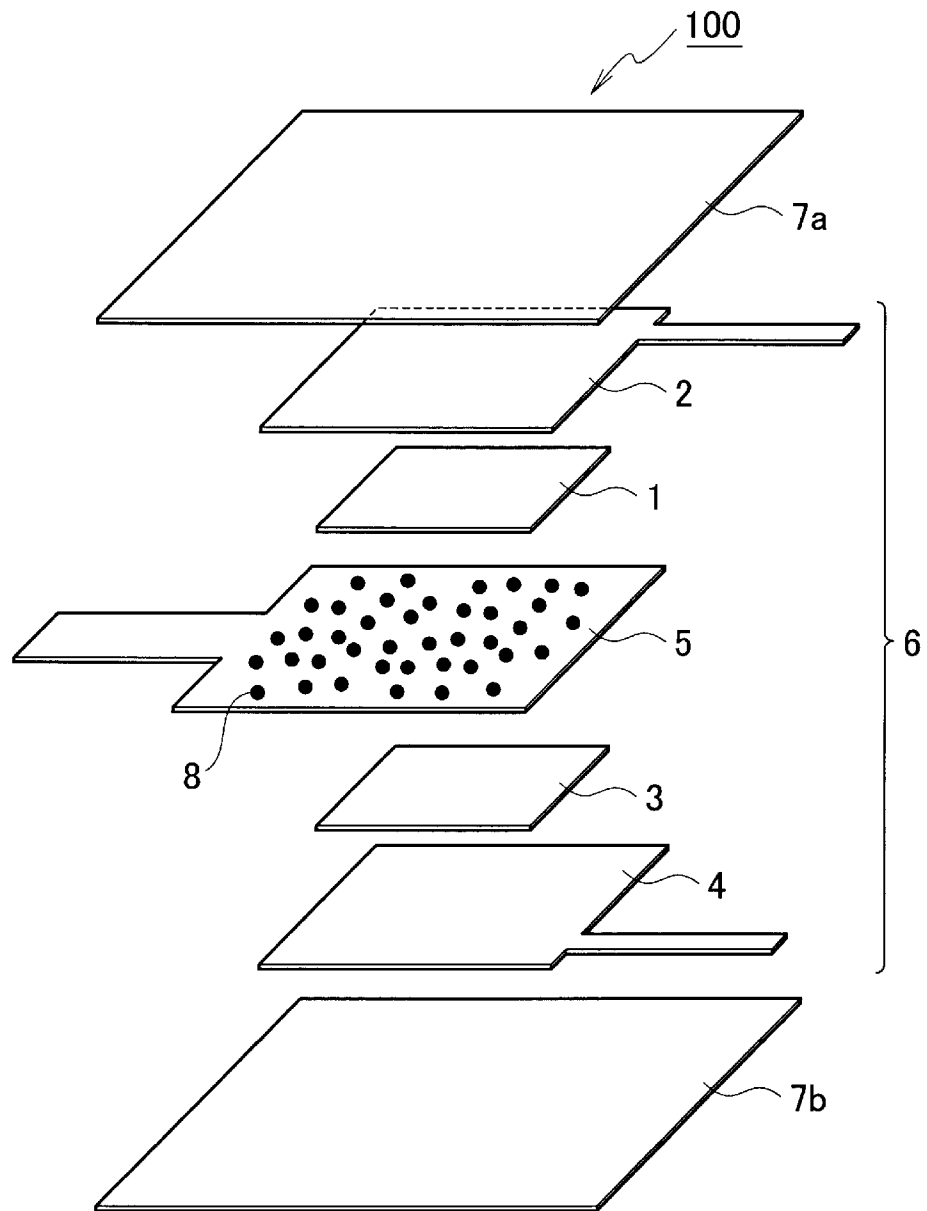
(a)



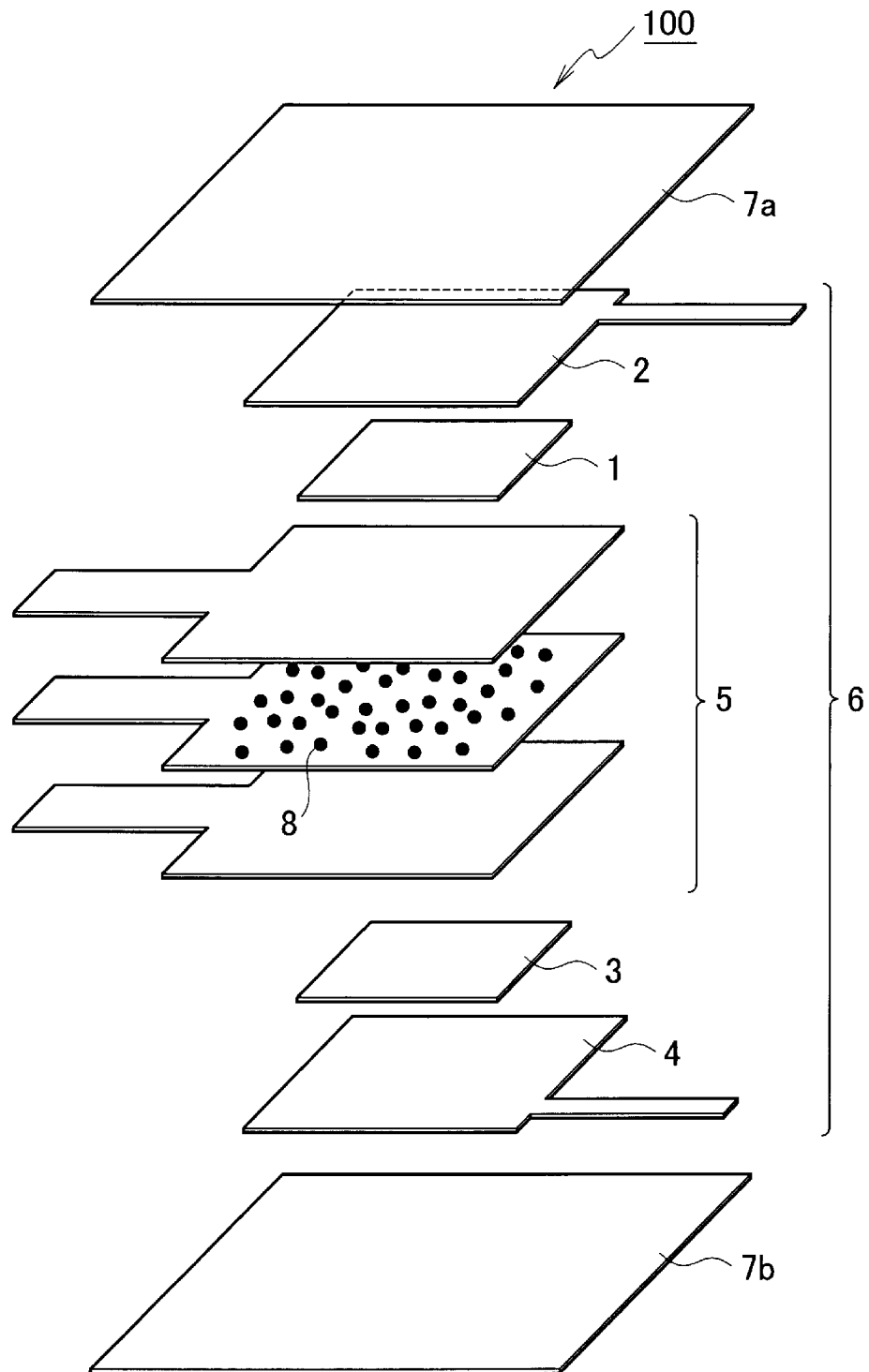
(b)



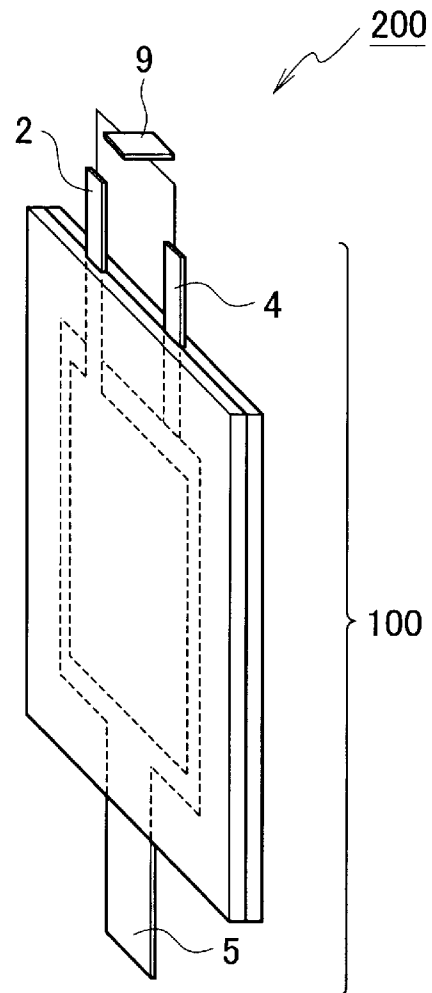
[図2]



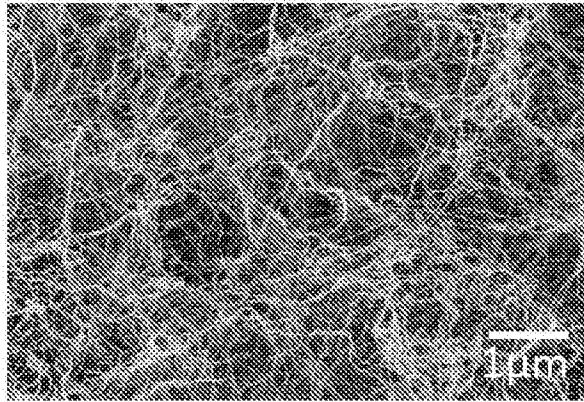
[図3]



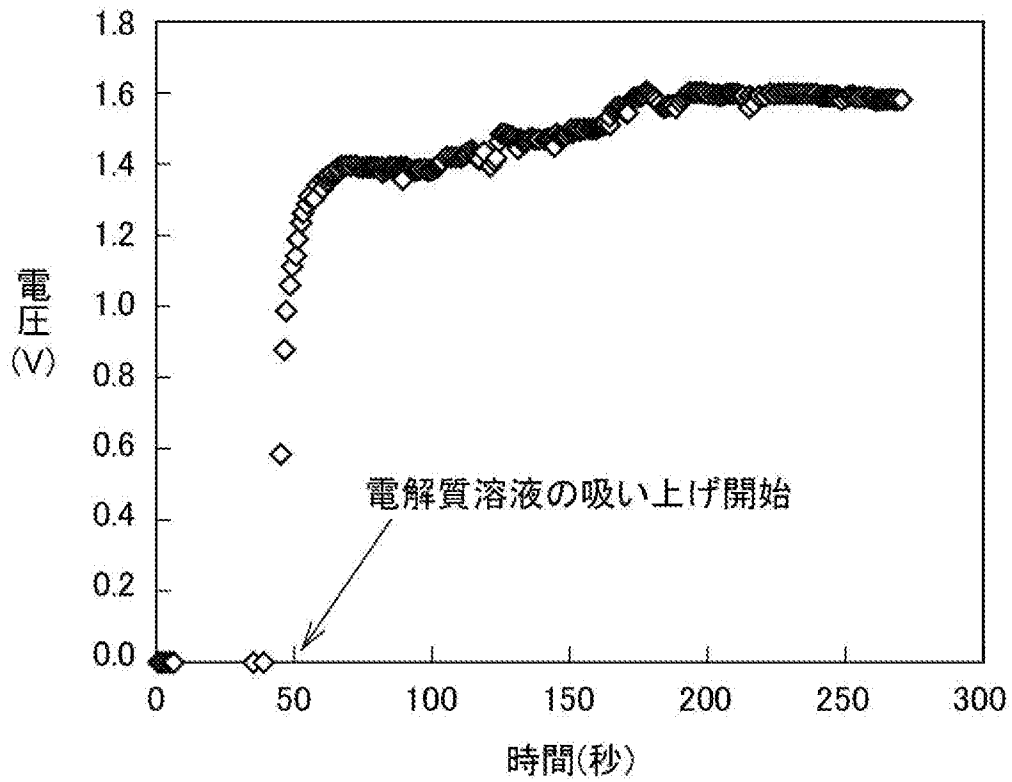
[図4]



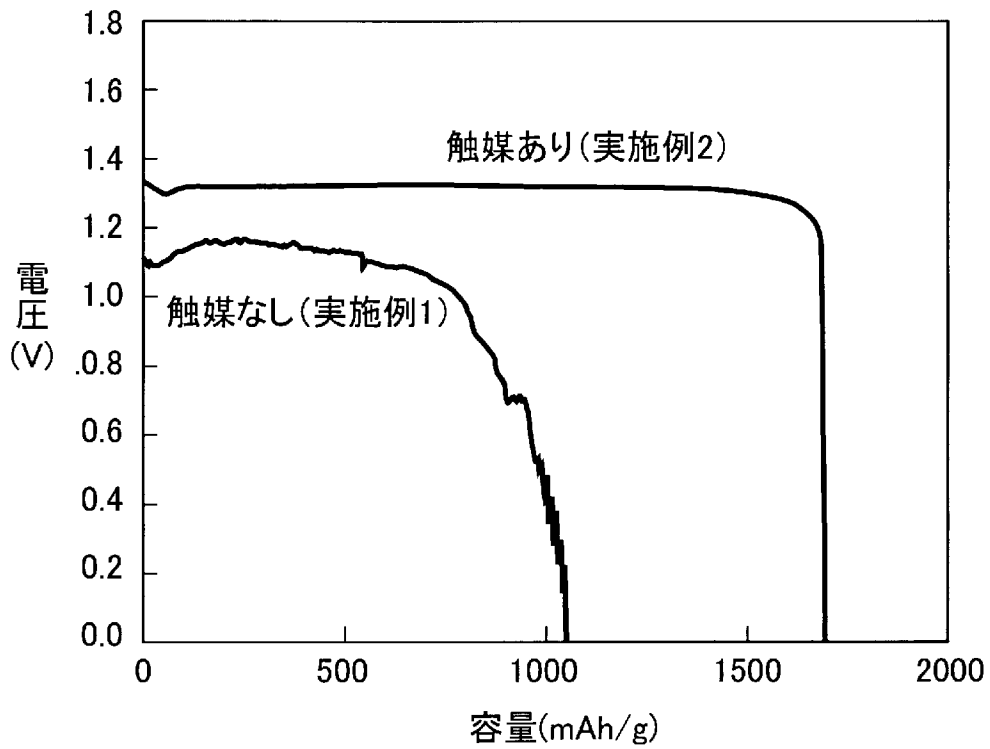
[図5]



[図6]



[図7]



[図8]

試験	平均放電電圧(V)	放電容量(mAh/g)
実施例1	1.15	1050
実施例2	1.32	1700
実施例3	1.25	1470
実施例4	1.30	1690
実施例5	0.8	550
実施例6	0.45	1120
実施例7	0.7	390
比較例1	1.27	130
比較例2	1.05	420

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2017/040935

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 Int.Cl. H01M6/32 (2006.01) i, H01M2/16 (2006.01) i, H01M2/18 (2006.01) i,  
 H01M2/36 (2006.01) i, H01M4/38 (2006.01) i, H01M4/42 (2006.01) i,  
 H01M4/46 (2006.01) i, H01M6/04 (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)  
 Int.Cl. H01M6/32, H01M2/16, H01M2/18, H01M2/36, H01M4/38, H01M4/42,  
 H01M4/46, H01M6/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
 Published examined utility model applications of Japan 1922-1996  
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2018  
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2018  
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

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	JP 2015-32379 A (GALAXY CORP.) 16 February 2015, claims, paragraphs [0034]-[0037], fig. 1, 2 & JP 5438865 B1	1, 4, 6, 7 2, 3, 5, 8
X Y	JP 7-130406 A (KOA OIL CO., LTD.) 19 May 1995, claims, paragraphs [0012], [0034], fig. 2 & US 5462816 A column 3, line 67 to column 4, line 8, column 8, lines 47-55 & EP 651457 A1 & CN 1109640 A	1, 4, 6, 7 2, 3, 5, 8
X Y	JP 2010-73338 A (KANKYO KAGAKU KENKYUSHO K. K.) 02 April 2010, claims, paragraphs [0026], [0044], [0045], fig. 1-4 (Family: none)	1, 4, 6, 7 2, 3, 5, 8
Y	JP 2015-201441 A (OMORI, Koichiro) 12 November 2015, claims (Family: none)	2, 3, 5, 8

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 25 January 2018 (25.01.2018)	Date of mailing of the international search report 06 February 2018 (06.02.2018)
---	---

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer  Telephone No.
--	---

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/040935

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2014-203810 A (MISHIMA ELECTRONIC CO., LTD.) 27 October 2014, claims & US 2016/0056477 A1 claims & JP 5451923 B1 & WO 2014/168155 A1	2, 3, 5, 8
Y	JP 2004-158453 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 03 June 2004 claims, paragraph [0030] & US 2004/0106037 A1 claims, paragraph [0040] & KR 10-2004-0039568 A & CN 1494173 A	3
Y	JP 2003-151633 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 23 May 2003, claims, paragraph [0059] & US 2003/0059681 A1 claims, paragraph [0057] & KR 10-2003-0015709 A & CN 1407016 A	3
Y	WO 2007/116872 A1 (TSC CO., LTD.) 18 October 2007, claims, paragraph [0017] & TW 200810206 A	5
Y	JP 9-183400 A (MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES, LTD.) 15 July 1997, paragraph [0021] (Family: none)	8
Y	Microfilm of the specification and drawings annexed to the request of Japanese Utility Model Application No. 98505/1986 (Laid-open No. 4664/1988) (TAKANO CO., LTD.) 13 January 1988, claims (Family: none)	8
A	JP 2014-196919 A (TATSUTA ELECTRIC WIRE CABLE CO., LTD.) 16 October 2014, paragraph [0043] (Family: none)	1-8
A	JP 2003-257509 A (TOIN GAKUEN) 12 September 2003, claims (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01M6/32(2006.01)i, H01M2/16(2006.01)i, H01M2/18(2006.01)i, H01M2/36(2006.01)i, H01M4/38(2006.01)i, H01M4/42(2006.01)i, H01M4/46(2006.01)i, H01M6/04(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. H01M6/32, H01M2/16, H01M2/18, H01M2/36, H01M4/38, H01M4/42, H01M4/46, H01M6/04

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	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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	JP 2015-32379 A (株式会社ギャラキシー) 2015.02.16, 特許請求の範囲、段落0034~0037、図1、2 & JP 5438865 B1	1, 4, 6, 7 2, 3, 5, 8
X Y	JP 7-130406 A (興亜石油株式会社) 1995.05.19, 特許請求の範囲、段落0012、0034、図2 & US 5462816 A 3欄67行~4欄8行、8欄47~55行 & EP 651457 A1 & CN 1109640 A	1, 4, 6, 7 2, 3, 5, 8

☑ 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

25.01.2018

国際調査報告の発送日

06.02.2018

国際調査機関の名称及びあて先  
 日本国特許庁 (ISA/J P)  
 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)

前田 寛之

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

4X

2930

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
X Y	JP 2010-73338 A (有限会社環境科学研究所) 2010. 04. 02, 特許請求の範囲、 段落 0026、0044、0045、図 1～4 (ファミリーなし)	1, 4, 6, 7 2, 3, 5, 8
Y	JP 2015-201441 A (大森 弘一郎) 2015. 11. 12, 特許請求の範囲 (ファミリー なし)	2, 3, 5, 8
Y	JP 2014-203810 A (三嶋電子株式会社) 2014. 10. 27, 特許請求の範囲 & US 2016/0056477 A1 特許請求の範囲 & JP 5451923 B1 & WO 2014/168155 A1	2, 3, 5, 8
Y	JP 2004-158453 A (三星エスディアイ株式会社) 2004. 06. 03, 特許請求の範囲、 段落 0030 & US 2004/0106037 A1 特許請求の範囲、段落 0040 & KR 10-2004-0039568 A & CN 1494173 A	3
Y	JP 2003-151633 A (三星エスディアイ株式会社) 2003. 05. 23, 特許請求の範囲、 段落 0059 & US 2003/0059681 A1 特許請求の範囲、段落 0057 & KR 10-2003-0015709 A & CN 1407016 A	3
Y	WO 2007/116872 A1 (株式会社 T S C) 2007. 10. 18, 請求の範囲、段落 001 7 & TW 200810206 A	5
Y	JP 9-183400 A (三菱重工業株式会社) 1997. 07. 15, 段落 0021 (ファミリ ーなし)	8
Y	日本国実用新案登録出願 61-98505 号(日本国実用新案登録出願公開 63-4664 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 (タ カノ販売株式会社) 1988. 01. 13, 実用新案登録請求の範囲 (ファミリーなし)	8
A	JP 2014-196919 A (タツタ電線株式会社) 2014. 10. 16, 段落 0043 (ファミ リーなし)	1-8
A	JP 2003-257509 A (学校法人桐蔭学園) 2003. 09. 12, 特許請求の範囲 (ファミ リーなし)	1-8