

(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
2011 年 12 月 8 日(08.12.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/152464 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 12/08 (2006.01) H01M 12/06 (2006.01)
H01M 4/86 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/062616
- (22) 国際出願日: 2011 年 6 月 1 日(01.06.2011)
- (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 2010-128796 2010 年 6 月 4 日(04.06.2010) JP
特願 2010-249938 2010 年 11 月 8 日(08.11.2010) JP
特願 2011-071500 2011 年 3 月 29 日(29.03.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日立造船株式会社 (HITACHI ZOSEN CORPORATION) [JP/JP]; 〒5598559 大阪府大阪市住之江区南港北 1 丁目 7 番 8 9 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 相澤 正信 (AIZAWA, Masanobu) [JP/JP]; 〒5598559 大阪府大

阪市住之江区南港北 1 丁目 7 番 8 9 号 日立造船株式会社内 Osaka (JP).

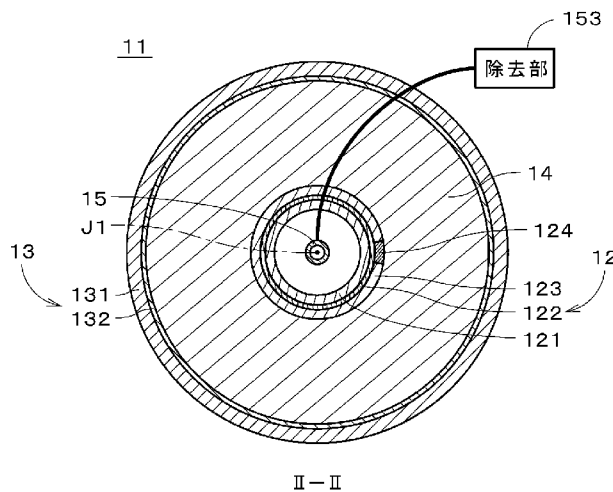
- (74) 代理人: 松阪 正弘 (MATSUSAKA, Masahiro); 〒5420081 大阪府大阪市中央区南船場 1 丁目 1 番 9 号 長堀八千代ビル 6 階 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, 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, RO, RS, RU, 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, 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,

[続葉有]

(54) Title: METAL AIR BATTERY

(54) 発明の名称: 金属空気電池

[図2]



153 PART TO BE REMOVED

(57) Abstract: Disclosed is a metal air battery (11) which is a secondary battery comprising a positive electrode (12), a negative electrode (13), an electrolyte layer (14) and an air inlet tube (15). The positive electrode is an almost closed-bottom cylindrical porous member, and comprises a positive electrode support part (121) composed of alumina, a positive electrode conductive layer (122) composed of a perovskite-type oxide having electrical conductivity and a positive electrode catalyst layer (123) composed of manganese dioxide. The negative electrode comprises a negative electrode support part (131) composed of a stainless steel and a negative electrode conductive layer (132) composed of lithium or a lithium alloy. In the metal air battery, the positive electrode catalyst layer is formed on the positive electrode conductive layer composed of the perovskite-type oxide, and therefore it is possible to provide the positive electrode that does not contain carbon. In this manner, the generation of lithium carbonate on the positive electrode can be prevented during discharging and the voltage to be charged into the metal air battery can be reduced.

(57) 要約: 金属空気電池 (11) は、正極 (12)、負極 (13)、電解質層 (14) および空気導入管 (15) を備える二次電池

である。正極は、略有底円筒状の多孔質部材であり、アルミナにより形成される正極支持部 (121)、導電性を有するペロブスカイト型酸化物により形成される正極導電層 (122)、および、二酸化マンガンにより形成される正極触媒層 (123) を備える。負極は、ステンレス鋼により形成された負極支持部 (131)、および、リチウムまたはリチウム合金により形成される負極導電層 (132) を備える。金属空気電池では、ペロブスカイト型酸化物にて形成された正極導電層上に正極触媒層を形成することにより、炭素を含有しない正極を実現することができる。これにより、放電の際に正極上に炭酸リチウムが生成されることを防止することができ、金属空気電池の充電電圧を低くすることができる。

WO 2011/152464 A1

WO 2011/152464 A1



NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI 添付公開書類:

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, — 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
NE, SN, TD, TG).

明 細 書

発明の名称： 金属空気電池

技術分野

[0001] 本発明は、金属空気電池に関する。

背景技術

[0002] 従来より、金属を負極の活物質とし、空気中の酸素を正極の活物質とする金属空気電池が知られている。例えば、特開 2008-66202 号公報（文献 1）では、正極と負極との間に電解質含有層が設けられる金属空気電池において、電解質にイオン液体、無機微粒子および電解質塩を含有させることが提案されている。また、特開 2009-230981 号公報（文献 2）では、非水電解液中に正極および負極が配置される金属空気電池において、空気中の酸素を酸素イオン伝導性の固体電解質を介して正極に供給する酸素ポンプを設けることが提案されている。

[0003] 特開 2008-112724 号公報（文献 3）のリチウム空気二次電池では、正極が酸素の吸放出能を有する正極触媒、炭素材料および有機バインダ（炭素繊維等）を含有し、負極が板状のリチウムにより形成される。正極触媒としては、二酸化マンガン（ MnO_2 ）やペロブスカイト型酸化物等が利用される。特開 2009-283381 号公報（文献 4）のリチウム空気二次電池では、正極が炭素（C）を主体とするガス拡散型酸素電極であり、負極が金属リチウムあるいはリチウムイオンの吸蔵・放出が可能な物質から形成される。また、正極は、20～60 重量%のペロブスカイト型構造を有する鉄（Fe）系の酸化物を含む。

[0004] 一方、金属空気電池では、充電時において負極上に金属が局所的に析出することにより正極と負極とが短絡する虞がある。そこで、正極と負極との間にセパレータを設けることにより、正極と負極との短絡を防止する手法が提案されている（例えば、文献 1 および 2 参照）。

[0005] ところで、文献 1 ないし文献 4 の金属空気電池では、正極が導電性物質と

して炭素を含むため、放電の際に負極金属の炭酸塩である炭酸リチウム (Li_2CO_3) 等が正極上に析出する。このような金属空気電池では、充電の際に炭酸リチウムを電気分解してイオン化するために大きなエネルギーが必要であるため、充電電圧が高くなってしまう。

[0006] また、金属空気電池では、正極が多孔質部材とされるため、電解液が正極を浸透して漏出する虞がある。電解液が漏出した場合、電池性能（電池容量等）が著しく低下してしまう。

[0007] 一方、金属空気電池において充電用の補助電極（すなわち、第3電極）を設け、放電時に正極および負極を利用し、充電時に負極および補助電極を利用することにより、金属空気電池の充電および放電の性能を向上することが考えられる。しかしながら、このような金属空気電池においても、充電時において負極上に金属が局所的に析出すると、負極と補助電極とが短絡する虞がある。

発明の概要

[0008] 本発明は、金属空気電池に向けられており、放電の際に正極上に金属炭酸塩が生成されることを防止することを主な目的としている。また、電解液が正極を浸透して漏出することを防止すること、および、負極と補助電極とが短絡することを防止することも目的としている。

[0009] 本発明の一の好ましい金属空気電池は、金属を含むとともに放電の際に金属イオンを生成する負極と、導電性を有するペロブスカイト型酸化物、および、酸素還元反応を促進する触媒を含むとともに炭素を含まず、放電の際に酸素イオンを生成する多孔質の正極と、前記負極と前記正極との間に配置される電解質層とを備える。これにより、放電の際に正極上に金属炭酸塩が生成されることを防止することができる。

[0010] また、前記正極が、支持部と、前記支持部上に前記ペロブスカイト型酸化物にて形成された導電膜と、前記導電膜上に前記触媒により形成された触媒層とを備えることが好ましい。

[0011] より好ましい金属空気電池は、前記正極に設けられ、前記電解質層に含ま

れる電解液に対する撥液性を有する撥液層をさらに備える。これにより、電解液が正極を浸透して漏出することを防止することができる。

[0012] 本発明の他の好ましい金属空気電池は、金属を含むとともに放電の際に金属イオンを生成する負極層と、導電性材料、および、酸素還元反応を促進する触媒を含み、放電の際に酸素イオンを生成する多孔質の正極層と、前記負極層と前記正極層との間に配置される第1電解質層と、前記負極層の前記正極層とは反対側の面に対向する面を有する補助電極層と、前記負極層と前記補助電極層との間に配置され、前記第1電解質層と連通する第2電解質層とを備え、前記負極層の前記面が、前記補助電極層の前記面のエッジ部に対向する部位から外側に広がる部位を有し、充電の際に前記負極層と前記補助電極層との間にて電圧が付与されることにより前記負極層上に前記金属が析出する。これにより、負極層と補助電極層とが短絡することを防止することができる。

[0013] より好ましくは、前記正極層、前記負極層および前記補助電極層が筒状であり、前記正極層が前記負極層の内側に配置され、前記補助電極層が前記負極層の外側に配置される。

[0014] 前記導電性材料がペロブスカイト型酸化物であり、前記正極層が炭素を含まない場合には、放電の際に正極層上に金属炭酸塩が生成されることを防止することができる。

[0015] 上述の目的および他の目的、特徴、態様および利点は、添付した図面を参照して以下に行うこの発明の詳細な説明により明らかにされる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]第1の実施の形態に係る金属空気電池の縦断面図である。

[図2]金属空気電池の横断面図である。

[図3]第2の実施の形態に係る金属空気電池の縦断面図である。

[図4]金属空気電池の横断面図である。

[図5]第3の実施の形態に係る金属空気電池の横断面図である。

[図6]第4の実施の形態に係る金属空気電池の横断面図である。

[図7]第5の実施の形態に係る金属空気電池の縦断面図である。

[図8]第6の実施の形態に係る金属空気電池の縦断面図である。

[図9]金属空気電池の横断面図である。

[図10]金属空気電池の他の例の横断面図である。

[図11]第7の実施の形態に係る金属空気電池の縦断面図である。

[図12]金属空気電池の横断面図である。

[図13]第8の実施の形態に係る金属空気電池の横断面図である。

[図14]第9の実施の形態に係る金属空気電池の横断面図である。

[図15]第10の実施の形態に係る金属空気電池の縦断面図である。

[図16]第11の実施の形態に係る金属空気電池を示す縦断面図である。

[図17]金属空気電池を示す横断面図である。

[図18.A]比較例の金属空気電池における負極層および補助電極層を示す図である。

[図18.B]他の比較例の金属空気電池における負極層および補助電極層を示す図である。

[図19]負極層および補助電極層を示す図である。

発明を実施するための形態

[0017] 図1は、本発明の第1の実施の形態に係る金属空気電池11を示す縦断面図である。金属空気電池11は略円筒状であり、図1は、金属空気電池11の中心軸J1を含む断面を示す。図2は、金属空気電池11を図1中のII-Iの位置にて切断した横断面図である。図1および図2に示すように、金属空気電池11は、正極12、負極13、電解質層14および空気導入管15を備える二次電池であり、中心軸J1から径方向の外側に向かって、空気導入管15、正極12、電解質層14および負極13の順に同心円状に配置される。換言すれば、金属空気電池11は、外周に負極13が配置され、内周に正極12が配置される略円筒状である。

[0018] 正極12は、略有底円筒状の多孔質部材であり、それぞれが略有底円筒状の正極支持部121、正極導電層122および正極触媒層123を備える。

正極導電層 1 2 2 は正極支持部 1 2 1 の外側面上および外底面上に積層され、正極触媒層 1 2 3 は正極導電層 1 2 2 の外側面上および外底面上に積層される。正極 1 2 では、正極導電層 1 2 2 の外側面の一部において、正極触媒層 1 2 3 に代えて正極集電体 1 2 4 が設けられ、図 1 に示すように、正極集電体 1 2 4 の上端に正極集電端子 1 2 5 が接続される。正極 1 2 および正極集電体 1 2 4 には炭素 (C) は含まれない。

[0019] 正極支持部 1 2 1 は、アルミナ (酸化アルミニウム : Al_2O_3) やジルコニア、セラミック、ステンレス鋼等の金属により形成される多孔質部材であり、本実施の形態では、正極支持部 1 2 1 は絶縁体であるアルミナにより形成される。正極支持部 1 2 1 の形成は、押し出し成形、CIP (Cold Isostatic Press : 冷間等方圧プレス) および焼成、または、HIP (Hot Isostatic Press : 熱間等方圧プレス) 等により行われる。

[0020] 正極導電層 1 2 2 は、導電性を有するペロブスカイト型酸化物 (通常は粉体状) により主に形成される多孔質の薄い導電膜であり、好ましくは、化学式 $A_{1-x}B O_3$ ($0.9 \leq 1-x < 1.0$) にて表されるペロブスカイト型酸化物により形成される。本実施の形態では、正極導電層 1 2 2 はランタン系のペロブスカイト型酸化物 (具体的には、ランタンストロンチウムマンガナイト (LSM : $La(Sr)MnO_3$) やランタンストロンチウムコバルタイト (LSC : $La(Sr)CoO_3$) 等の A サイトにランタンを含むペロブスカイト型酸化物) により形成される。正極導電層 1 2 2 の形成は、スラリーコート法、水熱合成法、CVD (Chemical Vapor Deposition : 化学蒸着) または PVD (Physical Vapor Deposition : 物理蒸着) 等により行われる。

[0021] 正極触媒層 1 2 3 は、酸素還元反応を促進する触媒であるマンガン (Mn) やニッケル (Ni)、コバルト (Co) 等の金属酸化物により主に形成される多孔質部材である。正極触媒層 1 2 3 は、白金 (Pt) やパラジウム (Pd)、銀 (Ag)、ロジウム (Rh)、ルテニウム (Ru) のような貴金属、または、これらの貴金属と上記金属酸化物との混合物により形成されてもよい。本実施の形態では、正極触媒層 1 2 3 は β 型 (ルチル型) の結晶

構造を有する二酸化マンガン (MnO_2) により形成される。正極触媒層 1 2 3 の形成は、スラリーコート法および焼成、水熱合成法、CVD または PVD 等により行われる。

[0022] 図 1 および図 2 に示すように、負極 1 3 は、略有底円筒状の負極支持部 1 3 1、および、負極支持部 1 3 1 の内側面上および内底面上に積層された略有底円筒状の負極導電層 1 3 2 を備える。負極支持部 1 3 1 は、金属等の導電性材料（本実施の形態では、ステンレス鋼）により形成された負極集電体であり、負極支持部 1 3 1 の外側面には、図 1 に示すように負極集電端子 1 3 3 が設けられる。負極導電層 1 3 2 は、リチウム (Li) や亜鉛 (Zn) 等の金属、または、当該金属を含む合金により形成された薄い導電膜であり、本実施の形態では、負極導電層 1 3 2 はリチウムまたはリチウム合金により形成される。負極導電層 1 3 2 の形成は、例えば、スラリーコート法により行われる。

[0023] 電解質層 1 4 は、非水系の電解質により形成され、本実施の形態では、有機溶剤系の電解質溶液が正極 1 2 と負極 1 3 との間に充填される（配置される）ことにより形成される。電解質層 1 4 は、正極 1 2 の正極触媒層 1 2 3、正極集電体 1 2 4、および、負極 1 3 の負極導電層 1 3 2 に接する。電解質層 1 4 の上面は、正極支持部 1 2 1 の外側面および負極支持部 1 3 1 の内側面に接する略有底円筒状の中蓋 1 5 1 により閉塞され、中蓋 1 5 1 の上方には、中蓋 1 5 1 と同形状の上蓋 1 5 2 が設けられて略有底円筒状の負極 1 3 の上部開口が閉塞される。

[0024] 空気導入管 1 5 は、略有底円筒状の正極 1 2 の内側に配置され、空気導入管 1 5 の下端は正極 1 2 の正極支持部 1 2 1 の底部近傍に位置する。空気導入管 1 5 の上端は、空気から水分および二酸化炭素を除去する除去部 1 5 3 に接続される。除去部 1 5 3 では、膜分離法または吸着により空気中の水分および二酸化炭素の除去が行われる。除去部 1 5 3 からの空気（すなわち、水分および二酸化炭素が除去された空気）は、空気導入管 1 5 により正極 1 2 の内側において底部近傍へと導かれ、正極 1 2 へと供給されつつ正極 1 2

の内側面に沿って上昇して正極 1 2 の上部開口から外部へと排出される。金属空気電池 1 1 では、空気導入管 1 5 が、除去部 1 5 3 からの空気を正極 1 2 に供給するガス供給部となる。正極 1 2 に供給された空気は、多孔質部材である正極支持部 1 2 1 および正極導電層 1 2 2 を通過して正極触媒層 1 2 3 へと供給される。

[0025] 金属空気電池 1 1 において放電が行われる際には、負極集電端子 1 3 3 と正極集電端子 1 2 5 とが負荷（例えば、照明器具等）を介して電氣的に接続される。負極 1 3 では、負極導電層 1 3 2 に含まれるリチウムが酸化されてリチウムイオン (Li^+) が生成され、電子は負極集電端子 1 3 3、正極集電体 1 2 4 および正極集電端子 1 2 5 を介して正極 1 2 に供給される。正極 1 2 では、空気導入管 1 5 により供給された空気中の酸素が、負極 1 3 から供給された電子により還元されて酸素イオン (O^{2-}) が生成される。正極 1 2 では、正極触媒層 1 2 3 に含まれる正極触媒により酸素イオンの生成（すなわち、酸素の還元反応）が促進されるため、当該還元反応に消費されるエネルギーによる過電圧が小さくなり、金属空気電池 1 1 の放電電圧を高くすることができる。正極 1 2 にて生成された酸素イオンは、負極 1 3 から電解質層 1 4 中に溶解したリチウムイオンと結合し、これにより酸化リチウム (Li_2O) が生成される。

[0026] 一方、金属空気電池 1 1 において充電が行われる際には、負極集電端子 1 3 3 と正極集電端子 1 2 5 との間に電圧が付与され、正極 1 2 において酸化リチウムが分解されるとともに酸素イオンから正極集電体 1 2 4 を介して正極集電端子 1 2 5 へと電子が供給されて酸素が発生する。負極 1 3 では、負極集電端子 1 3 3 に供給される電子によりリチウムイオンが還元されて負極導電層 1 3 2 の表面にリチウムが析出する。正極 1 2 では、正極触媒層 1 2 3 に含まれる正極触媒により酸素の発生が促進されるため、過電圧が小さくなり、金属空気電池 1 1 の充電電圧を低くすることができる。

[0027] ところで、通常の金属空気電池の正極は、導電性を得るための炭素が主体とされ、当該炭素に酸素の還元反応を促進する正極触媒が添加されている。

しかしながら、このような金属空気電池では、放電の際に生成されるリチウムイオンが炭酸リチウム (Li_2CO_3) として正極上に析出し、充電の際に炭酸リチウムを電気分解してイオン化するために大きなエネルギーが必要であるため、充電電圧が高くなってしまう。

[0028] これに対し、本実施の形態に係る金属空気電池 11 では、ペロブスカイト型酸化物にて形成された正極導電層 122 上に正極触媒層 123 を形成することにより、炭素を含有しない正極 12 を実現することができる。これにより、放電の際に正極 12 上に炭酸リチウムが生成されることを防止することができ、金属空気電池 11 の充電電圧を低くすることができる。また、正極導電層 122 が、導電性が高いランタン系のペロブスカイト型酸化物を含んでいるため、金属空気電池 11 の放電電圧を高くすることができる。さらに、正極導電層 122 に含まれるペロブスカイト型酸化物が化学式 $\text{A}_{1-x}\text{BO}_3$ ($0.9 \leq 1-x < 1.0$) にて表されるものであることにより、正極導電層 122 が水分により劣化してしまうことを防止し、金属空気電池 11 の耐久性を向上することができる。

[0029] 金属空気電池 11 では、正極 12 の正極導電層 122 が、正極支持部 121 により支持（担持）される薄い導電膜であるため、比較的高価なペロブスカイト型酸化物の使用量を低減することができる。その結果、金属空気電池 11 の製造コストを低減することができる。また、負極 13 が、高い理論電圧および電気化学当量を有するリチウムまたはリチウム合金を含んでいるため、金属空気電池 11 を高容量化することができる。

[0030] 上述のように、金属空気電池 11 は、負極 13 および正極 12 がそれぞれ外周および内周に配置される円筒状であるため、金属空気電池 11 の大型化が要求される場合であっても、負極導電層 132 や正極導電層 122 のような薄膜状の層を容易に形成することができる。すなわち、金属空気電池 11 の大型化に容易に対応することができる。また、空気導入管 15 により、水分および二酸化炭素が除去された空気が正極 12 に供給されることにより、空気中の二酸化炭素とリチウムイオンとが反応して正極 12 に炭酸リチウム

が付着することが防止されるとともに、負極 13 の負極導電層 132 に含まれるリチウムが水分と反応して負極導電層 132 が劣化してしまうことも防止される。

[0031] 金属空気電池 11 では、電解質層 14 の非水系電解質溶液に無機微粒子（フィラー）が添加されてもよい。無機微粒子としては、アルミナや二酸化ケイ素（ SiO_2 ）、二酸化チタン（ TiO_2 ）、ゼオライト、ペロブスカイト型酸化物等の無機酸化物が好ましく、特に、 Si 比が高い（例えば、 Si/Al が 2 以上の）ゼオライト粒子がより好ましい。電解質層 14 の電解質溶液が無機微粒子を含むことにより、金属空気電池 11 の内部抵抗が低減して電池容量が増大するとともに、金属空気電池 11 からの漏液が防止される。なお、以下の実施の形態に係る金属空気電池においても、後述する第 1 電解質層 14 に含まれる非水系の電解質溶液が無機微粒子を含むことにより、上記と同様の効果（すなわち、電池容量の増大および漏液防止）を得ることができる。

[0032] 次に、本発明の第 2 の実施の形態に係る金属空気電池について説明する。図 3 および図 4 は、第 2 の実施の形態に係る金属空気電池 11a の縦断面図および横断面図であり、図 4 は、金属空気電池 11a を図 3 中の IV-IV の位置にて切断した図である。図 3 および図 4 では、図を簡素化するために、除去部 153 の図示を省略している（図 5 ないし図 7 においても同様）。

[0033] 金属空気電池 11a では、電解質層 14 と正極 12 との間にもう 1 つの電解質層 16 が配置され、電解質層 14 と電解質層 16 との間に隔壁層 17 が配置される。隔壁層 17 は、薄膜状の固体電解質であり、リチウムイオンのみを選択的に通過させる。その他の構成は、図 1 および図 2 に示す金属空気電池 11 と同様であり、以下の説明では、対応する構成に同符号を付す。また、2 つの電解質層 14、16 を区別するために、電解質層 14 および電解質層 16 をそれぞれ、「第 1 電解質層 14」および「第 2 電解質層 16」という。

[0034] 図 3 および図 4 に示すように、第 2 電解質層 16 は、中心軸 J1 を中心と

する略有底円筒状であり、正極 12 に接する。隔壁層 17 も略有底円筒状であり、第 1 電解質層 14 および第 2 電解質層 16 に接する。第 2 電解質層 16 は、水系の電解質溶液が正極 12 と隔壁層 17 との間に充填される（配置される）ことにより形成される。第 2 電解質層 16 の上面は、第 1 電解質層 14 の上面と同様に、略円環状の中蓋 151（図 3 のみに図示する。）により閉塞される。本実施の形態では、第 1 電解質層 14 は、非水系（例えば、有機溶剤系）の電解質溶液を含浸させた多孔質ポリマであり、薄膜状の固体電解質である隔壁層 17 は、第 1 電解質層 14 の内側面上および内底面上にて第 1 電解質層 14 により支持（担持）される。すなわち、第 1 電解質層 14 は、隔壁層 17 を支持する隔壁支持層でもある。また、隔壁層 17 としては、化学式 $Li_{1+x+y}Ti_{2-x}Al_xP_{3-y}Si_yO_{12}$ にて表されるガラスセラミックス（L T A P）が利用される。

[0035] 金属空気電池 11a において放電が行われる際には、負極 13 の負極導電層 132 に含まれるリチウムが酸化されてリチウムイオンが生成され、電子は負極集電端子 133、正極集電体 124 および正極集電端子 125 を介して正極 12 に供給される。負極集電端子 133 および正極集電端子 125 は図 3 のみに図示される。正極 12 では、空気導入管 15 により供給された空気中の酸素が、負極 13 から供給された電子により還元されて酸素イオンが生成され、酸素イオンが第 2 電解質層 16 に含まれる水と反応して水酸化物イオン（ OH^- ）が生成される。水酸化物イオンは、負極 13 から電解質層 14 中に溶解したリチウムイオンと共に水酸化リチウム（ $LiOH$ ）となる。水酸化リチウムは水溶性であるため、第 2 電解質層 16 の水系電解質溶液に溶ける。

[0036] 金属空気電池 11a において充電が行われる際には、負極集電端子 133 と正極集電端子 125 との間に電圧が付与され、正極 12 において水酸化物イオンから正極集電端子 125 へと電子が供給されて水と酸素が発生する。負極 13 では、負極集電端子 133 に供給される電子によりリチウムイオンが還元されて負極導電層 132 の表面にリチウムが析出する。

[0037] 金属空気電池 1 1 a では、第 1 の実施の形態と同様に、正極 1 2 が炭素を含有しないため、放電の際に正極 1 2 上に炭酸リチウムが生成されることを防止することができ、金属空気電池 1 1 a の充電電圧を低くすることができる。金属空気電池 1 1 a では、特に、正極 1 2 と負極 1 3 との間に隔壁層 1 7 を設けることにより、充電の際に負極 1 3 上においてリチウムが樹枝状に析出した場合に、樹枝状に析出した部位（いわゆる、デンドライト）の正極 1 2 に向けての成長を抑制することができる。その結果、デンドライトが正極 1 2 に到達して短絡が発生することを防止することができる。また、第 1 電解質層 1 4 により隔壁層 1 7 を支持することにより、薄膜状の隔壁層 1 7 の設置を容易とし、その結果、金属空気電池 1 1 a の小型化が実現される。さらに、隔壁層 1 7 が薄膜状であるため、隔壁層 1 7 を厚くする場合に比べてイオン導電率が増大される。

[0038] 次に、本発明の第 3 の実施の形態に係る金属空気電池について説明する。図 5 は、第 3 の実施の形態に係る金属空気電池 1 1 b の横断面図である。金属空気電池 1 1 b では、図 3 および図 4 に示す金属空気電池 1 1 a の隔壁層 1 7（固体電解質）に代えて、セパレータである隔壁層 1 7 a が設けられる。その他の構成は、図 3 および図 4 に示す金属空気電池 1 1 a と同様であり、以下の説明では、対応する構成に同符号を付す。

[0039] 隔壁層 1 7 a は、セラミックや金属、無機材料または有機材料等により形成された多孔質部材であり、リチウムイオンを選択的に通過させる電解質を孔内に保持する。隔壁層 1 7 a の形成は、押し出し成形、C I P および焼成、または、H I P 等により行われる。金属空気電池 1 1 b における放電および充電の際の反応は、第 2 の実施の形態に係る金属空気電池 1 1 a と同様である。

[0040] 金属空気電池 1 1 b では、第 1 および第 2 の実施の形態と同様に、正極 1 2 が炭素を含有しないため、放電の際に正極 1 2 上に炭酸リチウムが生成されることを防止することができ、金属空気電池 1 1 b の充電電圧を低くすることができる。また、正極 1 2 と負極 1 3 との間に隔壁層 1 7 a を設けるこ

とにより、第2の実施の形態と同様に、充電の際における負極13上のデンドライトの成長を抑制し、短絡が発生することを防止することができる。金属空気電池11bでは、特に、セパレータである隔壁層17aの設置に第1電解質層14による支持が必要ないため、第1電解質層14の材料選択の自由度が向上される。

[0041] 次に、本発明の第4の実施の形態に係る金属空気電池について説明する。図6は、第4の実施の形態に係る金属空気電池11cの横断面図である。金属空気電池11cは、第2電解質層16と隔壁層17との間に隔壁支持層171を備える点を除き、図3および図4に示す金属空気電池11aと同様の構成を有し、以下の説明では、対応する構成に同符号を付す。

[0042] 隔壁支持層171は、セラミックや金属、無機材料または有機材料等により、押し出し成形、CIPおよび焼成、または、HIP等の方法で形成された多孔質部材であり、孔内に第2電解質層16の水系の電解質溶液が含浸する。薄膜状の固体電解質である隔壁層17は、隔壁支持層171の外側面上および外底面上にて隔壁支持層171により支持（担持）される。金属空気電池11cにおける放電および充電の際の反応は、第2の実施の形態に係る金属空気電池11aと同様である。

[0043] 金属空気電池11cでは、第1ないし第3の実施の形態と同様に、正極12が炭素を含有しないため、放電の際に正極12上に炭酸リチウムが生成されることを防止することができ、金属空気電池11cの充電電圧を低くすることができる。また、正極12と負極13との間に隔壁層17および隔壁支持層171を設けることにより、第2の実施の形態と同様に、充電の際における負極13上のデンドライトの成長を抑制し、短絡が発生することを防止することができる。上述のように、金属空気電池11cでは、隔壁層17が隔壁支持層171により支持されており、第1電解質層14による隔壁層17の支持が必要ないため、第1電解質層14の材料選択の自由度が向上される。

[0044] 次に、本発明の第5の実施の形態に係る金属空気電池について説明する。

図7は、第5の実施の形態に係る金属空気電池11dの縦断面図である。金属空気電池11dは、第1電解質層14が、第1電解質層14の非水系の電解質溶液を循環させる循環機構181に接続される点、および、第2電解質層16が、第2電解質層16の水系の電解質溶液を交換する交換機構に接続される点を除き、図6に示す金属空気電池11cと同様の構成を有し、以下の説明では、対応する構成に同符号を付す。

[0045] 図7に示すように、金属空気電池11dの側部には、第1電解質層14に電解質溶液を供給する供給口141、および、第1電解質層14の電解質溶液が排出される排出口142が形成される。供給口141および排出口142は管路143を介して循環機構181に接続され、排出口142から排出された電解質溶液は、循環機構181を介して供給口141から第1電解質層14に再度供給される。これにより、第1電解質層14内に電解質溶液の流れが生じ、金属空気電池11dの充電時におけるデンドライトの発生や成長が抑制される。また、循環機構181にはフィルターが設けられており、充電時等に負極導電層132からリチウムの薄片が剥落した場合等、当該リチウムが循環機構181において回収される。

[0046] 金属空気電池11dには、第2電解質層16に電解質溶液を供給する供給口161、および、第2電解質層16の電解質溶液が排出される排出口162が形成される。供給口161は上記交換機構の供給機構1821に接続され、供給機構1821から新たな電解質溶液が第2電解質層16に供給される。排出口162は交換機構の回収機構1822に接続され、第2電解質層16から排出された電解質溶液が回収機構1822に回収される。これにより、金属空気電池11dの放電時に、第2電解質層16の電解質溶液が水酸化リチウムにより飽和することが防止され、金属空気電池11dの放電時間を増大させることができる。回収機構1822により回収された電解質溶液からはリチウムが回収される。当該リチウムは、金属空気電池の負極導電層132として再利用されてもよい。

[0047] 以上、本発明の第1ないし第5の実施の形態について説明してきたが、上

記実施の形態は様々な変更が可能である。

[0048] 負極１３では、負極支持部１３１は、必ずしも導電性材料により形成される必要はなく、負極支持部１３１が絶縁体により形成される場合には、負極集電端子１３３は、負極支持部１３１を貫通して負極導電層１３２に電氣的に接続される。また、必ずしも負極支持部１３１は設けられる必要はなく、リチウムやリチウム合金により負極１３全体が形成されてもよい。負極導電層１３２は、放電の際に酸化されて金属イオンを生成する金属を含む様々な材料により形成されていけばよい。

[0049] 正極１２では、正極支持部１２１が導電性材料により形成されている場合、正極集電体１２４が省略されて正極支持部１２１の内側面に正極集電端子１２５が設けられてよい。また、正極導電層１２２がある程度の厚さを有している場合、正極導電層１２２を支持する正極支持部１２１は省略されてもよい。この場合、正極集電端子１２５は正極導電層１２２の内側面に設けられる。

[0050] 金属空気電池では、正極支持部１２１の材料と正極導電層１２２の材料（すなわち、ペロブスカイト型酸化物）とが混合されたものから導電層が形成され、当該導電層上に正極触媒層１２３が形成されて正極１２とされてもよい。また、正極支持部１２１、正極導電層１２２および正極触媒層１２３の各材料が混合されたものから正極１２が形成されてもよい。いずれの場合であっても、正極１２が、導電性を有するペロブスカイト型酸化物、および、酸素還元反応を促進する触媒を含むとともに炭素を含んでいないため、金属空気電池の放電の際に、負極１３に含まれる金属の炭酸塩が正極１２上に生成されることを防止することができる。

[0051] 第１の実施の形態に係る金属空気電池１１では、電解質層１４は、非水系の電解質により形成されていけばよく、例えば、固体電解質により形成されてもよい。電解質層１４が固体電解質により形成される場合、デンドライトの発生および成長は抑制される。また、第２ないし第４の実施の形態に係る金属空気電池では、第２電解質層１６が非水系の電解質（例えば、非水系の

電解質溶液や固体電解質）により形成されてもよい。第2電解質層16が非水系の電解質溶液により形成される場合、当該電解質溶液に上述の無機微粒子（フィラー）が添加されてもよく、電解質溶液が無機微粒子を含むことにより、金属空気電池の内部抵抗が低減して電池容量が増大するとともに、金属空気電池からの漏液が防止される。

[0052] 上述の金属空気電池の構造は、円筒状以外の形状（例えば、平板状）の金属空気電池に適用されてもよい。また、上記実施の形態では、二次電池について説明したが、上述の金属空気電池の構造は、一次電池や燃料電池に適用されてもよい。

[0053] 図8は、本発明の第6の実施の形態に係る金属空気電池21を示す縦断面図である。金属空気電池21は略円筒状であり、図8は、金属空気電池21の中心軸J1を含む断面を示す。図9は、金属空気電池21を図8中のIX-I Xの位置にて切断した横断面図である。図8および図9に示すように、金属空気電池21は、正極22、負極23、電解質層24および空気導入管25を備える二次電池であり、中心軸J1から径方向の外側に向かって、空気導入管25、正極22、電解質層24および負極23の順に同心円状に配置される。換言すれば、金属空気電池21は、外周に負極23が配置され、内周に正極22が配置される略円筒状である。

[0054] 正極22は、略有底円筒状の多孔質部材であり、それぞれが略有底円筒状の正極支持部221、正極導電層222および正極触媒層223を備える。金属空気電池21は、後述の電解液に対する撥液性（本実施の形態では、水系の電解液に対する撥水性）を有する多孔質の撥液層229をさらに備え、撥液層229は正極22に設けられる。詳細には、撥液層229は正極支持部221の外側面上および外底面上に積層される。また、正極導電層222は撥液層229の外側面上および外底面上に積層され、正極触媒層223は正極導電層222の外側面上および外底面上に積層される。正極22では、正極導電層222の外側面の一部において、正極触媒層223に代えて正極集電体224が設けられ、図8に示すように、正極集電体224の上端に正

極集電端子 225 が接続される。正極 22 および正極集電体 224 には炭素 (C) は含まれない。

[0055] 正極支持部 221 は、上記の正極支持部 121 と同様に、例えばアルミナ (酸化アルミニウム: Al_2O_3) やジルコニア等のセラミック、あるいは、ステンレス鋼等の金属により形成される多孔質部材であり、本実施の形態では、正極支持部 221 は絶縁体であるアルミナにより形成される。また、正極支持部 221 は、上記正極支持部 121 と同様の手法にて形成される。正極支持部 221 上の正極導電層 222 は、上記の正極導電層 122 と同様にして形成され、正極触媒層 223 は、上記の正極触媒層 123 と同様にして形成される。

[0056] また、正極支持部 221 と正極導電層 222 との間に配置される撥液層 229 は、撥水性を有する材料にて形成され、正極導電層 222 の形成時に高温となる場合には、高い耐熱性を有するセラミック系材料 (例えば、酸化物セラミック) が用いられる。本実施の形態では、シリカ (二酸化ケイ素: SiO_2) やシリカ複合材料にて形成される多孔質膜が撥液層 229 として用いられる。また、撥水性を有していない多孔質部材に、飽和フルオロアルキル基 (特に、トリフルオロメチル基 (CF_3 -))、アルキルシリル基、フルオロシリル基、長鎖アルキル基等の官能基を有する物質を被覆することにより、撥液層 229 が形成されてもよい。

[0057] 図 8 および図 9 に示すように、負極 23 は、略有底円筒状の負極支持部 231、および、負極支持部 231 の内側面上および内底面上に積層された略有底円筒状の負極導電層 232 を備える。負極支持部 231 は、金属等の導電性材料 (本実施の形態では、ステンレス鋼) により形成された負極集電体であり、負極支持部 231 の外側面には、図 8 に示すように負極集電端子 233 が設けられる。負極導電層 232 は、亜鉛 (Zn) やリチウム (Li) 等の金属、または、当該金属を含む合金により形成された薄い導電膜であり、本実施の形態では、負極導電層 232 は亜鉛または亜鉛合金により形成される。負極導電層 232 の形成は、例えば、スラリーコート法により行われ

る。

[0058] 電解質層 24 は、水系の電解質により形成され、本実施の形態では、水酸化カリウム (KOH) を含む電解液 (電解質溶液とも呼ばれる。) が正極 22 と負極 23 との間に充填される (配置される) ことにより形成される。電解質層 24 は、正極 22 の正極触媒層 223、正極集電体 224、および、負極 23 の負極導電層 232 に接する。電解質層 24 の上面は、正極支持部 221 の外側面および負極支持部 231 の内側面に接する略円環状の中蓋 251 により閉塞され、中蓋 251 の上方には、中蓋 251 と同形状の上蓋 252 が設けられて略有底円筒状の負極 23 の上部開口が閉塞される。なお、電解質層 24 に含まれる電解液は、他の水系電解液や、非水系 (例えば、有機溶剤系) 電解液であってもよい。

[0059] 空気導入管 25 は、略有底円筒状の正極 22 の内側に配置され、空気導入管 25 の下端は正極 22 の正極支持部 221 の底部近傍に位置する。空気導入管 25 の上端は、空気から水分および二酸化炭素を除去する除去部 253 に接続される。除去部 253 では、膜分離法または吸着により空気中の水分および二酸化炭素の除去が行われる。除去部 253 からの空気 (すなわち、水分および二酸化炭素が除去された空気) は、空気導入管 25 により正極 22 の内側において底部近傍へと導かれ、正極 22 へと供給されつつ正極 22 の内側面に沿って上昇して正極 22 の上部開口から外部へと排出される。金属空気電池 21 では、空気導入管 25 が、除去部 253 からの空気を正極 22 に供給するガス供給部となる。正極 22 に供給された空気は、それぞれが多孔質部材である正極支持部 221、撥液層 229 および正極導電層 222 を通過して正極触媒層 223 へと供給される。金属空気電池 21 では、原則として、多孔質の正極触媒層 223 において空気と電解液との界面が形成される。

[0060] 図 8 の金属空気電池 21 において放電が行われる際には、負極集電端子 233 と正極集電端子 225 とが負荷 (例えば、照明器具等) を介して電氣的に接続される。負極 23 では、負極導電層 232 に含まれる金属が酸化され

て金属イオン（ここでは、亜鉛イオン（ Zn^{2+} ））が生成され、電子は負極集電端子 233、正極集電端子 225 および正極集電体 224 を介して正極 22 に供給される。正極 22 では、空気導入管 25 により供給された空気中の酸素が、負極 23 から供給された電子により還元されて酸素イオン（ O^{2-} ）が生成される。正極 22 では、正極触媒層 223 に含まれる正極触媒により酸素イオンの生成（すなわち、酸素の還元反応）が促進されるため、当該還元反応に消費されるエネルギーによる過電圧が小さくなり、金属空気電池 21 の放電電圧を高くすることができる。正極 22 にて生成された酸素イオンは、負極 23 から電解質層 24 中に溶解した金属イオンと結合し、これにより金属酸化物が生成される。

[0061] 一方、金属空気電池 21 において充電が行われる際には、負極集電端子 233 と正極集電端子 225 との間に電圧が付与され、正極 22 において金属酸化物が分解されるとともに酸素イオンから正極集電体 224 を介して正極集電端子 225 へと電子が供給されて酸素が発生する。負極 23 では、負極集電端子 233 に供給される電子により金属イオンが還元されて負極導電層 232 の表面に金属が析出する。正極 22 では、正極触媒層 223 に含まれる正極触媒により酸素の発生が促進されるため、過電圧が小さくなり、金属空気電池 21 の充電電圧を低くすることができる。

[0062] ところで、通常の金属空気電池の正極は、導電性を得るための炭素が主体とされ、当該炭素に酸素の還元反応を促進する正極触媒が添加されている。しかしながら、このような金属空気電池では、放電の際に生成される金属イオンが金属炭酸塩として正極上に析出し、充電の際に金属炭酸塩を電気分解してイオン化するために大きなエネルギーが必要であるため、充電電圧が高くなってしまう。

[0063] これに対し、本実施の形態に係る金属空気電池 21 では、ペロブスカイト型酸化物にて形成された正極導電層 222 上に正極触媒層 223 を形成することにより、炭素を含有しない正極 22 を実現することができる。これにより、放電の際に正極 22 上に金属炭酸塩が生成されることを防止することが

でき、金属空気電池 2 1 の充電電圧を低くすることができる。また、正極導電層 2 2 2 が、導電性が高いランタン系のペロブスカイト型酸化物を含んでいるため、金属空気電池 2 1 の放電電圧を高くすることができる。さらに、正極導電層 2 2 2 に含まれるペロブスカイト型酸化物が化学式 $A_{1-x}B O_3$ ($0.9 \leq 1-x < 1.0$) にて表されるものであることにより、正極導電層 2 2 2 が水分により劣化してしまうことを防止し、金属空気電池 2 1 の耐久性を向上することができる。

[0064] 金属空気電池 2 1 では、正極 2 2 の正極導電層 2 2 2 が、正極支持部 2 2 1 により支持（担持）される薄い導電膜であるため、比較的高価なペロブスカイト型酸化物の使用量を低減することができる。その結果、金属空気電池 2 1 の製造コストを低減することができる。

[0065] また、金属空気電池 2 1 では、電解質層 2 4 に含まれる電解液に対する撥液性を有する撥液層 2 2 9 が、正極導電層 2 2 2 および正極触媒層 2 2 3 に対して電解質層 2 4 とは反対側に設けられることにより、仮に、電解液が正極触媒層 2 2 3 および正極導電層 2 2 2 を浸透（通過）したとしても、電解液が正極支持部 2 2 1 の内側に（すなわち、空気導入管 2 5 の近傍に）漏出することを防止することができる。さらに、撥液層 2 2 9 が多孔質部材であることにより、正極導電層 2 2 2 および正極触媒層 2 2 3 への空気の供給を可能としつつ、電解液の漏出（漏液）を防止することができる。

[0066] 上述のように、金属空気電池 2 1 は、負極 2 3 および正極 2 2 がそれぞれ外周および内周に配置される円筒状であるため、金属空気電池 2 1 の大型化が要求される場合であっても、負極導電層 2 3 2 や正極導電層 2 2 2 のような薄膜状の層を容易に形成することができる。すなわち、金属空気電池 2 1 の大型化に容易に対応することができる。また、負極 2 3、正極 2 2、電解質層 2 4 および撥液層 2 2 9 が、同心の有底円筒状であることにより、正極 2 2 の側面および底面の双方において電解液の漏出を防止することができる。さらに、空気導入管 2 5 により、二酸化炭素が除去された空気が正極 2 2 に供給されることにより、空気中の二酸化炭素と金属イオンとが反応して正

極 2 2 に金属炭酸塩が付着することが防止される。

[0067] 金属空気電池 2 1 では、電解質層 2 4 の水系電解液に無機微粒子（フィラー）が添加されてもよい。無機微粒子としては、アルミナや二酸化ケイ素（ SiO_2 ）、二酸化チタン（ TiO_2 ）、ゼオライト、ペロブスカイト型酸化物等の無機酸化物が好ましく、特に、 Si 比が高い（例えば、 Si/Al が 2 以上の）ゼオライト粒子がより好ましい。電解質層 2 4 の電解液が無機微粒子を含むことにより、金属空気電池 2 1 の内部抵抗が低減して電池容量が増大するとともに、金属空気電池 2 1 からの漏液が防止される。なお、後述の第 7 ないし第 10 の実施の形態に係る金属空気電池においても、電解質層に含まれる電解液が無機微粒子を含むことにより、上記と同様の効果（すなわち、電池容量の増大および漏液防止）を得ることができる。

[0068] 図 10 は、金属空気電池 2 1 の他の例を示す図であり、図 9 に対応する図である。図 10 の金属空気電池 2 1 では、正極導電層 2 2 2 は正極支持部 2 2 1 の外側面上および外底面上に積層され、正極触媒層 2 2 3 a は正極導電層 2 2 2 の外側面上および外底面上に積層される。すなわち、図 10 の正極 2 2 a では、図 9 中の撥液層 2 2 9 が省略される。また、正極触媒層 2 2 3 a はフラクタル構造を有している。具体的には、正極導電層 2 2 2 の外側面および外底面の各面において、触媒（ここでは、二酸化マンガ）が当該面にほぼ垂直となる多数の針状に形成されており、これにより、正極触媒層 2 2 3 a が撥水性を有する。正極触媒層 2 2 3 a は、例えば、水熱合成法により形成される。

[0069] このように、図 10 の金属空気電池 2 1 では、正極導電層 2 2 2 と電解質層 2 4 との間に配置される正極触媒層 2 2 3 a（の触媒）がフラクタル構造を有する。これにより、正極触媒層 2 2 3 a が撥液層を兼ねて電解液の内側（正極導電層 2 2 2 側）への移動が遮られ、その結果、金属空気電池 2 1 の構造を簡素化しつつ、電解液が正極 2 2 a を浸透して漏出することが防止される。また、正極触媒層 2 2 3 a において、電解液と空気との界面がより確実に形成されることにより、酸素還元反応をさらに促進することができる。

なお、正極導電層 2 2 2 の外側面の一部（すなわち、正極触媒層 2 2 3 a が形成されない部位）には、正極集電体 2 2 4 が設けられるが、正極集電体 2 2 4 は密に形成されるため、電解液が正極集電体 2 2 4 を浸透することはない。すなわち、正極触媒層 2 2 3 a は、不透液性の部材と共に正極導電層 2 2 2 の外側面および外底面の全体を覆っているため、電解液が漏出することが防止される。もちろん、正極導電層 2 2 2 の外側面および外底面の全体に正極触媒層 2 2 3 a が形成され、正極集電体 2 2 4 が正極導電層 2 2 2 の上部や内側に設けられてもよい。

[0070] また、正極導電層 2 2 2 の外側面および外底面上において、正極触媒層 2 2 3 a における触媒が、多数の島状または多孔質状に形成されてもよい。この場合、正極触媒層 2 2 3 a の触媒上に撥水性材料がコーティングされ、触媒が露出するまで撥水性材料の表面が削られる。これにより、（例えばマイクロメートルオーダの）多数の島状の触媒の周囲、または、多孔質状の触媒の孔部が撥水性材料にて充填され、正極触媒層 2 2 3 a が撥水性を有することとなる。撥水性材料として、例えば、テフロン（登録商標）等のフッ素樹脂や、セラミック系材料、あるいは、飽和フルオロアルキル基（特に、トリフルオロメチル基（ CF_3 -））、アルキルシリル基、フルオロシリル基、長鎖アルキル基等の官能基を有する物質が用いられる。

[0071] このように、正極導電層 2 2 2 と電解質層 2 4 との間に配置される正極触媒層 2 2 3 a において、触媒が多数の島状または多孔質状に形成される場合には、電解液に対する撥液性を有する材料が触媒間に付与される。これにより、正極触媒層 2 2 3 a が撥液層を兼ねて電解液の内側への移動が遮られ、その結果、金属空気電池 2 1 の構造を簡素化しつつ、電解液が正極 2 2 a を浸透して漏出することが防止される。上記正極触媒層 2 2 3 a（フラクタル構造を有するものを含む。）は、後述の第 7 ないし第 10 の実施の形態において採用されてもよい。

[0072] 次に、本発明の第 7 の実施の形態に係る金属空気電池について説明する。

図 1 1 および図 1 2 は、第 7 の実施の形態に係る金属空気電池 2 1 a の縦断

面図および横断面図であり、図 1 2 は、金属空気電池 2 1 a を図 1 1 中の XII-XII の位置にて切断した図である。図 1 1 および図 1 2 では、図を簡素化するために、除去部 2 5 3 の図示を省略している（図 1 3 ないし図 1 5 においても同様）。

[0073] 金属空気電池 2 1 a では、電解質層 2 4 と負極 2 3 との間にもう 1 つの電解質層 2 6 が配置され、電解質層 2 4 と電解質層 2 6 との間に隔壁層 2 7 が配置される。隔壁層 2 7 は、薄膜状の固体電解質であり、金属イオンのみを選択的に通過させる。その他の構成は、図 8 および図 9 に示す金属空気電池 2 1 と同様であり、以下の説明では、対応する構成に同符号を付す。また、2 つの電解質層 2 4, 2 6 を区別するために、電解質層 2 4 および電解質層 2 6 をそれぞれ、「第 1 電解質層 2 4」および「第 2 電解質層 2 6」という。

[0074] 図 1 1 および図 1 2 に示すように、第 2 電解質層 2 6 は、中心軸 J 1 を中心とする略有底円筒状であり、負極 2 3 に接する。隔壁層 2 7 も略有底円筒状であり、第 1 電解質層 2 4 および第 2 電解質層 2 6 に接する。第 2 電解質層 2 6 は、非水系（例えば、有機溶剤系）または水系の電解液が負極 2 3 と隔壁層 2 7 との間に充填される（配置される）ことにより形成される。第 2 電解質層 2 6 の上面は、第 1 電解質層 2 4 の上面と同様に、略円環状の中蓋 2 5 1（図 1 1 のみに図示する。）により閉塞される。本実施の形態では、第 2 電解質層 2 6 は、上記電解液を含浸させた多孔質ポリマであり、薄膜状の固体電解質である隔壁層 2 7 は、第 2 電解質層 2 6 の内側面上および内底面上にて第 2 電解質層 2 6 により支持（担持）される。すなわち、第 2 電解質層 2 6 は、隔壁層 2 7 を支持する隔壁支持層でもある。また、隔壁層 2 7 としては、化学式 $\text{Li}_{1+x+y}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x\text{P}_{3-y}\text{Si}_y\text{O}_{12}$ にて表されるガラスセラミックス（L T A P）が利用される。

[0075] 金属空気電池 2 1 a において放電が行われる際には、負極 2 3 の負極導電層 2 3 2 に含まれる金属が酸化されて金属イオンが生成され、電子は負極集電端子 2 3 3、正極集電端子 2 2 5 および正極集電体 2 2 4 を介して正極 2

2に供給される。負極集電端子233および正極集電端子225は図11のみに図示される。正極22では、空気導入管25により供給された空気中の酸素が、負極23から供給された電子により還元されて酸素イオンが生成され、酸素イオンが第1電解質層24に含まれる水と反応して水酸化物イオン(OH^-)が生成される。水酸化物イオンは、負極23から第2電解質層26中に溶解して第1電解質層24へと移動した金属イオンと共に金属水酸化物となる。金属水酸化物は水溶性であるため、第1電解質層24の水系電解液に溶ける。

[0076] 金属空気電池21aにおいて充電が行われる際には、負極集電端子233と正極集電端子225との間に電圧が付与され、正極22において水酸化物イオンから正極集電端子225へと電子が供給されて水と酸素が発生する。負極23では、負極集電端子233に供給される電子により金属イオンが還元されて負極導電層232の表面に金属が析出する。

[0077] 金属空気電池21aでは、第6の実施の形態と同様に、正極22が炭素を含有しないため、放電の際に正極22上に金属炭酸塩が生成されることを防止することができ、金属空気電池21aの充電電圧を低くすることができる。金属空気電池21aでは、特に、正極22と負極23との間に隔壁層27を設けることにより、充電の際に負極23上において金属が樹枝状に析出した場合に、樹枝状に析出した部位（いわゆる、デンドライト）の正極22に向けての成長を抑制することができる。その結果、デンドライトが正極22に到達して短絡が発生することを防止することができる。また、第2電解質層26により隔壁層27を支持することにより、薄膜状の隔壁層27の設置を容易とし、その結果、金属空気電池21aの小型化が実現される。さらに、隔壁層27が薄膜状であるため、隔壁層27を厚くする場合に比べてイオン導電率が増大される。

[0078] また、金属空気電池21aでは、第1電解質層24の電解液に対して撥液性を有する多孔質の撥液層229が、第1電解質層24と接する正極22の正極支持部221と正極導電層222との間に設けられる。これにより、正

極導電層 2 2 2 および正極触媒層 2 2 3 への空気の供給を可能としつつ、第 1 電解質層 2 4 に含まれる電解液が漏出することを防止することができる。

[0079] 次に、本発明の第 8 の実施の形態に係る金属空気電池について説明する。

図 1 3 は、第 8 の実施の形態に係る金属空気電池 2 1 b の横断面図である。金属空気電池 2 1 b では、図 1 1 および図 1 2 に示す金属空気電池 2 1 a の隔壁層 2 7 (固体電解質) に代えて、セパレータである隔壁層 2 7 a が設けられる。その他の構成は、図 1 1 および図 1 2 に示す金属空気電池 2 1 a と同様であり、以下の説明では、対応する構成に同符号を付す。

[0080] 隔壁層 2 7 a は、セラミックや金属、無機材料または有機材料等により形成された多孔質部材であり、金属イオンを選択的に通過させる電解質を孔内に保持する。隔壁層 2 7 a の形成は、押し出し成形、C I P および焼成、または、H I P 等により行われる。金属空気電池 2 1 b における放電および充電の際の反応は、第 7 の実施の形態に係る金属空気電池 2 1 a と同様である。

[0081] 金属空気電池 2 1 b では、第 6 および第 7 の実施の形態と同様に、正極 2 2 が炭素を含有しないため、放電の際に正極 2 2 上に金属炭酸塩が生成されることを防止することができ、金属空気電池 2 1 b の充電電圧を低くすることができる。また、正極 2 2 と負極 2 3 との間に隔壁層 2 7 a を設けることにより、第 7 の実施の形態と同様に、充電の際における負極 2 3 上のデンドライトの成長を抑制し、短絡が発生することを防止することができる。さらに、第 1 電解質層 2 4 の電解液に対して撥液性を有する撥液層 2 2 9 が正極 2 2 に設けられることにより、当該電解液の漏出を防止することができる。金属空気電池 2 1 b では、特に、セパレータである隔壁層 2 7 a の設置に第 2 電解質層 2 6 による支持が必要ないため、第 2 電解質層 2 6 の材料選択の自由度が向上される。

[0082] 次に、本発明の第 9 の実施の形態に係る金属空気電池について説明する。

図 1 4 は、第 9 の実施の形態に係る金属空気電池 2 1 c の横断面図である。金属空気電池 2 1 c は、第 1 電解質層 2 4 と隔壁層 2 7 との間に隔壁支持層

271を備える点を除き、図11および図12に示す金属空気電池21aと同様の構成を有し、以下の説明では、対応する構成に同符号を付す。

[0083] 隔壁支持層271は、セラミックや金属、無機材料または有機材料等により、押し出し成形、CIPおよび焼成、または、HIP等の方法で形成された多孔質部材であり、孔内に第1電解質層24の水系の電解液が含浸する。薄膜状の固体電解質である隔壁層27は、隔壁支持層271の外側面上および外底面上にて隔壁支持層271により支持（担持）される。金属空気電池21cにおける放電および充電の際の反応は、第7の実施の形態に係る金属空気電池21aと同様である。

[0084] 金属空気電池21cでは、第6ないし第8の実施の形態と同様に、正極22が炭素を含有しないため、放電の際に正極22上に金属炭酸塩が生成されることを防止することができ、金属空気電池21cの充電電圧を低くすることができる。また、正極22と負極23との間に隔壁層27および隔壁支持層271を設けることにより、第7の実施の形態と同様に、充電の際における負極23上のデンドライトの成長を抑制し、短絡が発生することを防止することができる。さらに、第1電解質層24の電解液に対して撥液性を有する撥液層229が正極22に設けられることにより、当該電解液の漏出を防止することができる。上述のように、金属空気電池21cでは、隔壁層27が隔壁支持層271により支持されており、第2電解質層26による隔壁層27の支持が必要ないため、第2電解質層26の材料選択の自由度が向上される。

[0085] 次に、本発明の第10の実施の形態に係る金属空気電池について説明する。図15は、第10の実施の形態に係る金属空気電池21dの縦断面図である。金属空気電池21dは、第2電解質層26が、第2電解質層26の非水系または水系の電解液を循環させる循環機構281に接続される点、および、第1電解質層24が、第1電解質層24の水系の電解液を交換する交換機構に接続される点を除き、図14に示す金属空気電池21cと同様の構成を有し、以下の説明では、対応する構成に同符号を付す。

[0086] 図15に示すように、金属空気電池21dの側部には、第2電解質層26に電解液を供給する供給口261、および、第2電解質層26の電解液が排出される排出口262が形成される。供給口261および排出口262は管路263を介して循環機構281に接続され、排出口262から排出された電解液は、循環機構281を介して供給口261から第2電解質層26に再度供給される。これにより、第2電解質層26内に電解液の流れが生じ、金属空気電池21dの充電時におけるデンドライトの発生や成長が抑制される。また、循環機構281にはフィルターが設けられており、充電時等に負極導電層232から金属の薄片が剥落した場合等、当該金属が循環機構281において回収される。

[0087] 金属空気電池21dには、第1電解質層24に電解液を供給する供給口241、および、第1電解質層24の電解液が排出される排出口242が形成される。供給口241は上記交換機構の供給機構2821に接続され、供給機構2821から新たな電解液が第1電解質層24に供給される。排出口242は交換機構の回収機構2822に接続され、第1電解質層24から排出された電解液が回収機構2822に回収される。これにより、金属空気電池21dの放電時に、第1電解質層24の電解液が金属水酸化物により飽和することが防止され、金属空気電池21dの放電時間を増大させることができる。回収機構2822により回収された電解液からは金属（負極導電層232を形成する金属）が回収される。当該金属は、金属空気電池の負極導電層232として再利用されてもよい。

[0088] 以上、本発明の第6ないし第10の実施の形態について説明してきたが、上記実施の形態は様々な変更が可能である。

[0089] 図8、図11、並びに、図13ないし図15の金属空気電池21、21a～21dでは、撥液層229が正極導電層222と正極支持部221との間に設けられるが、金属空気電池21の設計によっては、撥液層229が正極支持部221の内側（中心軸J1側）に設けられてもよい。

[0090] 負極23では、負極支持部231は、必ずしも導電性材料により形成され

る必要はなく、負極支持部 2 3 1 が絶縁体により形成される場合には、負極集電端子 2 3 3 は、負極支持部 2 3 1 を貫通して負極導電層 2 3 2 に電氣的に接続される。また、必ずしも負極支持部 2 3 1 は設けられる必要はなく、亜鉛や亜鉛合金により負極 2 3 全体が形成されてもよい。負極導電層 2 3 2 は、放電の際に酸化されて金属イオンを生成する金属を含む様々な材料により形成されてよい。

[0091] 正極 2 2 では、正極支持部 2 2 1 が導電性材料により形成されている場合、正極集電体 2 2 4 が省略されて正極支持部 2 2 1 の内側面に正極集電端子 2 2 5 が設けられてよい。また、正極導電層 2 2 2 がある程度の厚さを有している場合、正極導電層 2 2 2 を支持する正極支持部 2 2 1 は省略されてもよい。この場合、正極集電端子 2 2 5 は正極導電層 2 2 2 の内側面に設けられる。

[0092] 金属空気電池では、正極支持部 2 2 1 の材料と正極導電層 2 2 2 の材料（すなわち、ペロブスカイト型酸化物）とが混合されたものから導電層が形成され、当該導電層上に正極触媒層 2 2 3 が形成されて正極 2 2 とされてもよい。また、正極支持部 2 2 1、正極導電層 2 2 2 および正極触媒層 2 2 3 の各材料が混合されたものから正極 2 2 が形成されてもよい。いずれの場合であっても、正極 2 2 が、導電性を有するペロブスカイト型酸化物、および、酸素還元反応を促進する触媒を含むとともに炭素を含んでいないため、金属空気電池の放電の際に、負極 2 3 に含まれる金属の炭酸塩が正極 2 2 上に生成されることを防止することができる。

[0093] 上記実施の形態では、正極 2 2 に接する電解質層 2 4 にて水系の電解液が用いられ、撥液層 2 2 9（または、図 10 の正極 2 2 a において撥液層を兼ねる正極触媒層 2 2 3 a）が撥水性を有する場合について述べたが、非水系の電解液が用いられる場合にも、当該電解液に対する撥液性を有する撥液層が正極に設けられることにより、電解液が正極を浸透して漏出することを防止することが実現される。

[0094] 上述の金属空気電池の構造は、円筒状以外の形状（例えば、平板状）の金

属空気電池に適用されてもよい。また、上記実施の形態では、二次電池について説明したが、上述の金属空気電池の構造は、一次電池や燃料電池に適用されてもよい。

[0095] 図16は、本発明の第11の実施の形態に係る金属空気電池31を示す縦断面図である。金属空気電池31は略円筒状であり、図16は、金属空気電池31の中心軸J1を含む断面を示す。図17は、金属空気電池31を図16中のXVII-XVIIの位置にて切断した横断面図である。図16および図17に示すように、金属空気電池31は、正極層32、負極層33および電解質層311を備える二次電池である。金属空気電池31は、空気導入管35、もう1つの電解質層312および補助電極層34をさらに備え、中心軸J1から径方向の外側に向かって、空気導入管35、正極層32、電解質層311、負極層33、電解質層312および補助電極層34が、順に同心円状に配置される。以下の説明では、正極層32と負極層33との間の電解質層311を第1電解質層311と呼び、負極層33と補助電極層34との間の電解質層312を第2電解質層312と呼ぶ。

[0096] 正極層32は、略有底円筒状の多孔質部材であり、それぞれが略有底円筒状の正極導電層322および正極触媒層323、並びに、後述の電解液に対する撥液性（本実施の形態では、水系の電解液に対する撥水性）を有する多孔質の撥液層321を備える。詳細には、金属空気電池31では、中心軸J1を中心とする略有底円筒状の正極支持部361が設けられ、撥液層321は正極支持部361の外側面上および外底面上に積層される。また、正極導電層322は撥液層321の外側面上および外底面上に積層され、正極触媒層323は正極導電層322の外側面上および外底面上に積層される。正極層32では、正極導電層322の外側面の一部において、正極触媒層323に代えて正極集電体324が設けられ、図16に示すように、正極集電体324の上端に正極集電端子325が接続される。好ましくは、正極層32（すなわち、撥液層321、正極導電層322、正極触媒層323および正極集電体324）には炭素（C）は含まれない。

[0097] 正極支持部 3 6 1 は、上記の正極支持部 1 2 1, 2 2 1 と同様にして形成され、正極導電層 3 2 2 は、上記の正極導電層 1 2 2, 2 2 2 と同様にして形成される。正極触媒層 3 2 3 は、上記の正極触媒層 1 2 3, 2 2 3 と同様にして形成され、正極支持部 3 6 1 と正極導電層 3 2 2 との間に配置される撥液層 3 2 1 は、上記の撥液層 2 2 9 と同様にして形成される。

[0098] 図 1 6 および図 1 7 に示すように、負極層 3 3 は、円筒状の正極層 3 2 の外側に配置される円筒状の負極導電層 3 3 1 を備え、負極導電層 3 3 1 の上側端部には、図 1 6 に示すように負極集電端子 3 3 2 が設けられる。負極導電層 3 3 1 は、亜鉛 (Zn) やリチウム (Li) 等の金属、または、当該金属を含む合金により形成された多孔質部材であり、本実施の形態では、負極導電層 3 3 1 は亜鉛または亜鉛合金により形成される。

[0099] 充電用の第 3 の電極である補助電極層 3 4 は、円筒状の負極層 3 3 の外側に配置される円筒状の補助導電層 3 4 2 を備える。補助導電層 3 4 2 は、金属等の導電性材料（本実施の形態では、ステンレス鋼）により形成される多孔質部材である。また、図 1 6 に示すように、金属空気電池 3 1 には、絶縁性材料にて形成される補助電極支持部 3 7 1 が設けられる。補助電極支持部 3 7 1 は、円筒状の上側支持部 3 7 1 1 および有底円筒状の下側支持部 3 7 1 2 を有し、補助導電層 3 4 2、上側支持部 3 7 1 1 および下側支持部 3 7 1 2 の直径は同じである。補助導電層 3 4 2 の上端部は上側支持部 3 7 1 1 に固定され、下端部は下側支持部 3 7 1 2 に固定される。金属空気電池 3 1 では、補助導電層 3 4 2 および補助電極支持部 3 7 1 により、正極層 3 2、負極層 3 3、第 1 電解質層 3 1 1 および第 2 電解質層 3 1 2 を内部に収容する有底円筒状の容器が形成される。なお、図 1 6 の上下方向（中心軸 J 1 方向）は重力方向であるとは限らない。

[0100] 補助導電層 3 4 2 の内側面 3 4 0 は負極導電層 3 3 1 の正極層 3 2 とは反対側の外側面 3 3 0 に対して均一な間隔で配置される。すなわち、補助導電層 3 4 2 の内側面 3 4 0 上の各位置から負極導電層 3 3 1 の外側面 3 3 0 までの距離（最短距離）が、当該内側面 3 4 0 の全体に亘っておよそ等しい。

また、補助導電層 342 の外側面には、補助電極集電端子 343 が接続されるとともに、外側面の全体に亘って撥液層 321 と同様の撥液層 341 が形成される。

[0101] 第 1 電解質層 311 は、水系の電解質により形成され、本実施の形態では、水酸化カリウム (KOH) を含む電解液 (例えば、水 1 リットルあたりに KOH を 8 モル溶解させた 8 M-KOH 水溶液である。電解液は電解質溶液とも呼ばれる。) が正極層 32 と負極層 33 との間に充填される (配置される) ことにより形成される。第 1 電解質層 311 は、正極層 32 の正極触媒層 323、正極集電体 324、および、負極層 33 の負極導電層 331 に接する。図 16 に示すように、第 1 電解質層 311 の上面は、正極支持部 361 の外側面および補助電極支持部 371 の内側面に接する略円環状の中蓋 351 により閉塞され、中蓋 351 の上方には、中蓋 351 と同形状の上蓋 352 が設けられて中蓋 351 の上方の開口が閉塞される。なお、第 1 電解質層 311 に含まれる電解液は、他の水系電解液や、非水系 (例えば、有機溶剤系) 電解液であってもよい。

[0102] 負極層 33 と補助電極層 34 との間の第 2 電解質層 312 は、セラミックや無機材料または有機材料等により形成された多孔質部材 3121 を有し、多孔質部材 3121 は押し出し成形、CIP および焼成、または、HIP 等の方法で成形される。図 16 に示すように、負極導電層 331 の下端部と下側支持部 3712 との間の間隙を介して、第 2 電解質層 312 と第 1 電解質層 311 とは連通し、多孔質部材 3121 の孔内に第 1 電解質層 311 の水系の電解液が含浸する。すなわち、第 2 電解質層 312 においても電解液が充填される。

[0103] 空気導入管 35 は、略有底円筒状の正極支持部 361 の内側に配置され、空気導入管 35 の下端は正極支持部 361 の底部近傍に位置する。空気導入管 35 の上端は、空気から水分および二酸化炭素を除去する除去部 353 に接続される。除去部 353 では、膜分離法または吸着により空気中の水分および二酸化炭素の除去が行われる。除去部 353 からの空気 (すなわち、水

分および二酸化炭素が除去された空気）は、空気導入管 35 により正極支持部 361 の内側において底部近傍へと導かれ、多孔質部材である正極支持部 361 の側部を介して正極層 32 へと供給されつつ正極支持部 361 の内側面に沿って上昇して正極支持部 361 の上部開口から外部へと排出される。金属空気電池 31 では、空気導入管 35 が、除去部 353 からの空気を正極層 32 に供給するガス供給部となる。正極層 32 に供給された空気は、多孔質部材である撥液層 321 および正極導電層 322 を通過して正極触媒層 323 へと供給される。金属空気電池 31 では、原則として、多孔質の正極触媒層 323 において空気と電解液との界面が形成される。

[0104] 図 16 および図 17 の金属空気電池 31 では、例えば、正極層 32 の外側面の直径が 16 mm（ミリメートル）であり、負極層 33 の内側面の直径が 20 mm であり、負極層 33 の外側面 330 の直径が 24 mm であり、補助電極層 34 の内側面 340 の直径が 28 mm である。なお、正極層 32 と負極層 33 との間隔（第 1 電解質層 311 の厚さ）、および、負極層 33 と補助電極層 34 との間隔（第 2 電解質層 312 の厚さ）は、4 mm 以下（1 mm 以上）であることが好ましい。

[0105] 図 16 の金属空気電池 31 において放電が行われる際には、負極集電端子 332 と正極集電端子 325 とが負荷（例えば、照明器具等）を介して電氣的に接続される。負極層 33 では、負極導電層 331 に含まれる金属が酸化されて金属イオン（ここでは、亜鉛イオン（ Zn^{2+} ））が生成され、電子は負極集電端子 332、正極集電端子 325 および正極集電体 324 を介して正極層 32 に供給される。正極層 32 では、空気導入管 35 により供給された空気中の酸素が、負極層 33 から供給された電子により還元されて酸素イオン（ O^{2-} ）が生成される。正極層 32 では、正極触媒層 323 に含まれる正極触媒により酸素イオンの生成（すなわち、酸素の還元反応）が促進されるため、当該還元反応に消費されるエネルギーによる過電圧が小さくなり、金属空気電池 31 の放電電圧を高くすることができる。正極層 32 にて生成された酸素イオンは、負極層 33 から第 1 電解質層 311 中に溶解した金属

イオンと結合し、これにより金属酸化物が生成される。

[0106] 一方、金属空気電池 3 1 において充電が行われる際には、負極集電端子 3 3 2 と補助電極集電端子 3 4 3 との間、すなわち、負極層 3 3 と補助電極層 3 4 との間に電圧が付与され、補助電極層 3 4 において金属酸化物が分解されるとともに酸素イオンから補助電極集電端子 3 4 3 へと電子が供給されて酸素が発生する。負極層 3 3 では、負極集電端子 3 3 2 に供給される電子により金属イオンが還元されて負極導電層 3 3 1 の表面（外側面 3 3 0）に金属が析出する。充電時における補助電極層 3 4 と負極層 3 3 との間の電流密度は、例えば $70 \text{ [mA/cm}^2\text{]}$ である。実際には、第 2 電解質層 3 1 2 の多孔質部材 3 1 2 1 と負極層 3 3 との間には微小な間隙が存在しており、後述する理由により、当該間隙において負極導電層 3 3 1 の外側面 3 3 0 のおよそ全体に亘ってほぼ均一に金属が析出する。なお、補助電極層 3 4 にて発生する酸素は、多孔質の補助導電層 3 4 2 および撥液層 3 4 1 を介して外部に排出される。

[0107] ところで、通常の金属空気電池の正極層は、導電性を得るための炭素が主体とされ、当該炭素に酸素の還元反応を促進する正極触媒が添加されている。しかしながら、このような金属空気電池では、放電の際に生成される金属イオンが金属炭酸塩として正極層上に析出してしまい、金属空気電池が劣化してしまう。

[0108] これに対し、本実施の形態に係る金属空気電池 3 1 では、ペロブスカイト型酸化物にて形成された正極導電層 3 2 2 上に正極触媒層 3 2 3 を形成することにより、炭素を含有しない正極層 3 2 を実現することができる。これにより、放電の際に正極層 3 2 上に金属炭酸塩が生成されることを防止することができる。また、正極導電層 3 2 2 が、導電性が高いランタン系のペロブスカイト型酸化物を含んでいるため、金属空気電池 3 1 の放電電圧を高くすることができる。さらに、正極導電層 3 2 2 に含まれるペロブスカイト型酸化物が化学式 $A_{1-x}B O_3$ ($0.9 \leq 1-x < 1.0$) にて表されるものであることにより、正極導電層 3 2 2 が水分により劣化してしまうことを防止し

、金属空気電池 3 1 の耐久性を向上することができる。

[0109] 金属空気電池 3 1 では、正極層 3 2 の正極導電層 3 2 2 が、正極支持部 3 6 1 により支持（担持）される薄い導電膜であるため、比較的高価なペロブスカイト型酸化物の使用量を低減することができる。その結果、金属空気電池 3 1 の製造コストを低減することができる。また、空気導入管 3 5 により、二酸化炭素が除去された空気が正極層 3 2 に供給されることにより、空気中の二酸化炭素と金属イオンとが反応して正極層 3 2 に金属炭酸塩が付着することが防止される。

[0110] 次に、金属空気電池における負極層と補助電極層との関係について述べる。図 1 8. A および図 1 8. B は比較例の金属空気電池における負極層および補助電極層を示す図であり、図 1 6 中の中心軸 J 1 の左側における負極層 3 3 および補助電極層 3 4 に対応する図である。図 1 8. A および図 1 8. B では、負極層 3 9 1 a, 3 9 1 b および補助電極層 3 9 2 a, 3 9 2 b のみを図示するとともに、充電時における電界の向きを符号 3 9 0 を付す矢印にて示す。

[0111] 図 1 8. A に示すように、補助電極層 3 9 2 a の上下方向の長さを負極層 3 9 1 a よりも長くする場合、負極層 3 9 1 a の上端部および下端部では、補助電極層 3 9 2 a との間における電流密度が高くなり、電流集中が発生する。この場合、負極層 3 9 1 a の上端部および下端部において電解液中の金属が偏って析出し、補助電極層 3 9 2 a と負極層 3 9 1 a とが短絡する虞がある。また、図 1 8. B に示すように、補助電極層 3 9 2 b の上下方向の長さを負極層 3 9 1 b と等しくする場合においても、負極層 3 9 1 b の上端部および下端部では電流集中が発生し、金属が偏って析出してしまう。

[0112] これに対し、金属空気電池 3 1 では、図 1 9 に示すように、補助電極層 3 4 （の補助導電層 3 4 2）の上下方向の長さが負極層 3 3 （の負極導電層 3 3 1）よりも短く、図 1 6 の円筒状の金属空気電池 3 1 では、内側に配置される負極層 3 3 の外側面 3 3 0 の面積が、外側に配置される補助電極層 3 4 の内側面 3 4 0 の面積よりも大きい。補助電極層 3 4 の内側面 3 4 0 および

負極層 33 の外側面 330 をそれぞれ補助対向面 340 および負極対向面 330 として言い換えると、負極対向面 330 が、補助対向面 340 のエッジ部（図 19 では、補助対向面 340 の上端部 3401 および下端部 3402）に対向する部位から外側に広がる部位 3301, 3302 を有する。これにより、充電時に負極層 33 の上端部および下端部において、補助電極層 34 との間における電流密度が高くなることが防止される。その結果、負極層 33 の負極対向面 330 上に金属をほぼ均一に析出させることができ（金属が局所的に析出することが防止され）、負極層 33 と補助電極層 34 とが短絡することを防止することができる。

[0113] また、負極層 33 が多孔質部材であることにより、活性な孔部にて金属が析出しやすくなり、負極層 33 上に金属が樹枝状に析出すること（いわゆる、デンドライトの発生）を抑制することができる。さらに、ステンレス鋼にて形成される補助電極層 34 では、炭素にて形成される電極を用いて充電する際における二酸化炭素の発生を抑制することができる。

[0114] 金属空気電池 31 では、第 1 電解質層 311 に含まれる電解液に対する撥液性を有する撥液層 321 が、正極導電層 322 および正極触媒層 323 に対して第 1 電解質層 311 とは反対側に設けられることにより、仮に、電解液が正極触媒層 323 および正極導電層 322 を浸透（通過）したとしても、電解液が正極支持部 361 の内側に（すなわち、空気導入管 35 の近傍に）漏出することを防止することができる。さらに、撥液層 321 が多孔質部材であることにより、正極導電層 322 および正極触媒層 323 への空気の供給を可能としつつ、電解液の漏出（漏液）を防止することができる。

[0115] 補助電極層 34 では、電解液に対する撥液性を有するとともに多孔質部材である撥液層 341 が、補助導電層 342 の第 2 電解質層 312 とは反対側の面に設けられることにより、補助導電層 342 への空気の供給を可能としつつ、電解液が補助電極層 34 の外側に漏出することを防止することができる。

[0116] 金属空気電池 31 の設計によっては、第 1 および第 2 電解質層 311, 3

12の水系電解液に無機微粒子（フィラー）が添加されてもよい。無機微粒子としては、アルミナや二酸化ケイ素（ SiO_2 ）、二酸化チタン（ TiO_2 ）、ゼオライト、ペロブスカイト型酸化物等の無機酸化物が好ましく、特に、 Si 比が高い（例えば、 Si/Al が2以上の）ゼオライト粒子がより好ましい。第1電解質層311の電解液が無機微粒子を含むことにより、金属空気電池31の内部抵抗が低減して電池容量が増大するとともに、金属空気電池31からの漏液が防止される。

[0117] 以上、本発明の第11の実施の形態について説明してきたが、上記実施の形態は様々な変更が可能である。

[0118] 第1および第2電解質層311、312において固体電解質が用いられてもよい。また、撥液層は必要に応じて設けられるのみでよく、例えば、固体電解質が用いられる場合には省略可能である。負極層33の負極導電層331は、放電の際に酸化されて金属イオンを生成（放出）する金属を含む様々な材料により形成されてよい。

[0119] 正極層32では、正極支持部361および撥液層321が導電性材料により形成されている場合、正極集電体324が省略されて正極支持部361の内側面に正極集電端子325が設けられてよい。また、正極導電層322がある程度の厚さを有している場合、正極導電層322を支持する正極支持部361は省略されてもよい。この場合、正極集電端子325は正極導電層322の内側面に設けられる。

[0120] 金属空気電池では、正極支持部361の材料と正極導電層322の材料（すなわち、ペロブスカイト型酸化物）とが混合されたものから導電層が形成され、当該導電層上に正極触媒層323が形成されて正極層32とされてもよい。また、正極支持部361、正極導電層322および正極触媒層323の各材料が混合されたものから正極層32が形成されてもよい。いずれの場合であっても、正極層32が、導電性を有するペロブスカイト型酸化物、および、酸素還元反応を促進する触媒を含むとともに炭素を含んでいないため、金属空気電池の放電の際に、負極層33に含まれる金属の炭酸塩が正極層

3 2 上に生成されることを防止することができる。金属炭酸塩の生成が問題とならない場合には、正極導電層 3 2 2 は他の導電性材料にて形成されてもよい。

[0121] 上述の金属空気電池の構造は、例えば、平板状の金属空気電池に適用されてもよい。この場合も、負極対向面および補助対向面が互いに対向し、負極対向面が、補助対向面のエッジ部に対向する部位から外側に広がる部位（すなわち、互いに平行な両面の法線方向において、当該エッジ部と重なる負極対向面上の部位から、当該法線に垂直な方向に沿って当該エッジ部よりも外側へと広がる部位）を有することにより、充電時に負極層上に金属が局所的に析出することが防止される。以上のように、負極層と補助電極層との短絡が防止される金属空気電池は様々な形状にて実現可能である。ただし、正極層、負極層および補助電極層が筒状である場合には、活性かつデンドライトが生じやすいエッジ部を、平板状に比べて低減することができ（すなわち、エッジ部が上下端のみに制限される。）、デンドライトの発生をさらに抑制することが可能となる。

[0122] 上記実施の形態および各変形例における構成は、相互に矛盾しない限り適宜組み合わせられてよい。

[0123] 発明を詳細に描写して説明したが、既述の説明は例示的であって限定的なものではない。したがって、本発明の範囲を逸脱しない限り、多数の変形や態様が可能であるといえる。

符号の説明

[0124] 1 1, 1 1 a ~ 1 1 d, 2 1, 2 1 a ~ 2 1 d, 3 1 金属空気電池
 1 2, 2 2, 2 2 a 正極
 1 3, 2 3 負極
 1 4, 1 6, 2 4, 2 6, 3 1 1, 3 1 2 電解質層
 1 7, 1 7 a 隔壁層
 3 2 正極層
 3 3 負極層

3 4 補助電極層

1 2 1, 2 2 1 正極支持部

1 2 2, 2 2 2, 3 2 2 正極導電層

1 2 3, 2 2 3, 2 2 3 a, 3 2 3 正極触媒層

2 2 9 撥液層

3 3 0 負極対向面

3 4 0 補助対向面

3 3 0 1, 3 3 0 2 (外側に広がる) 部位

3 4 0 1 上端部

3 4 0 2 下端部

請求の範囲

- [請求項1] 金属空気電池であって、
金属を含むとともに放電の際に金属イオンを生成する負極と、
導電性を有するペロブスカイト型酸化物、および、酸素還元反応を促進する触媒を含むとともに炭素を含まず、放電の際に酸素イオンを生成する多孔質の正極と、
前記負極と前記正極との間に配置される電解質層と、
を備える。
- [請求項2] 請求項1に記載の金属空気電池であって、
前記正極が、
支持部と、
前記支持部上に前記ペロブスカイト型酸化物にて形成された導電膜と、
前記導電膜上に前記触媒により形成された触媒層と、
を備える。
- [請求項3] 請求項1または2に記載の金属空気電池であって、
前記電解質層と前記正極との間に配置されて前記正極に接するもう1つの電解質層と、
前記電解質層と前記もう1つの電解質層との間に配置されて前記電解質層および前記もう1つの電解質層に接する固体電解質またはセパレータである隔壁層と、
をさらに備える。
- [請求項4] 請求項3に記載の金属空気電池であって、
前記隔壁層が膜状の固体電解質であり、
前記電解質層が、非水系の電解質溶液を含浸させた多孔質ポリマであり、前記隔壁層を支持する。
- [請求項5] 請求項1ないし4のいずれかに記載の金属空気電池であって、
外周に前記負極が配置され、内周に前記正極が配置される円筒状で

ある。

- [請求項6] 請求項 1 ないし 5 のいずれかに記載の金属空気電池であって、
 前記電解質層が電解質溶液により形成されており、前記電解質溶液
 が無機微粒子を含む。
- [請求項7] 請求項 1 に記載の金属空気電池であって、
 前記正極に設けられ、前記電解質層に含まれる電解液に対する撥液
 性を有する撥液層をさらに備える。
- [請求項8] 請求項 7 に記載の金属空気電池であって、
 前記負極、前記正極、前記電解質層および前記撥液層が、同心の有
 底円筒状である。
- [請求項9] 請求項 7 または 8 に記載の金属空気電池であって、
 前記正極が、
 支持部と、
 前記支持部上に前記ペロブスカイト型酸化物にて形成された導電膜
 と、
 前記導電膜上に前記触媒により形成された触媒層と、
 を備える。
- [請求項10] 請求項 9 に記載の金属空気電池であって、
 前記撥液層が、前記導電膜および前記触媒層に対して前記電解質層
 とは反対側に設けられる多孔質部材である。
- [請求項11] 請求項 9 に記載の金属空気電池であって、
 前記触媒層がフラクタル構造を有し、前記導電膜と前記電解質層と
 の間に配置されるとともに、前記撥液層を兼ねる。
- [請求項12] 請求項 9 に記載の金属空気電池であって、
 前記触媒層において前記触媒が多数の島状または多孔質状に形成さ
 れ、前記触媒間に前記電解液に対する撥液性を有する材料が付与され
 ており、
 前記触媒層が前記導電膜と前記電解質層との間に配置されるととも

に、前記撥液層を兼ねる。

[請求項13]

金属空気電池であって、
金属を含むとともに放電の際に金属イオンを生成する負極層と、
導電性材料、および、酸素還元反応を促進する触媒を含み、放電の際に酸素イオンを生成する多孔質の正極層と、
前記負極層と前記正極層との間に配置される第1電解質層と、
前記負極層の前記正極層とは反対側の面に対向する面を有する補助電極層と、
前記負極層と前記補助電極層との間に配置され、前記第1電解質層と連通する第2電解質層と、
を備え、
前記負極層の前記面が、前記補助電極層の前記面のエッジ部に対向する部位から外側に広がる部位を有し、
充電の際に前記負極層と前記補助電極層との間に電圧が付与されることにより前記負極層上に前記金属が析出する。

[請求項14]

請求項13に記載の金属空気電池であって、
前記正極層、前記負極層および前記補助電極層が筒状であり、前記正極層が前記負極層の内側に配置され、前記補助電極層が前記負極層の外側に配置される。

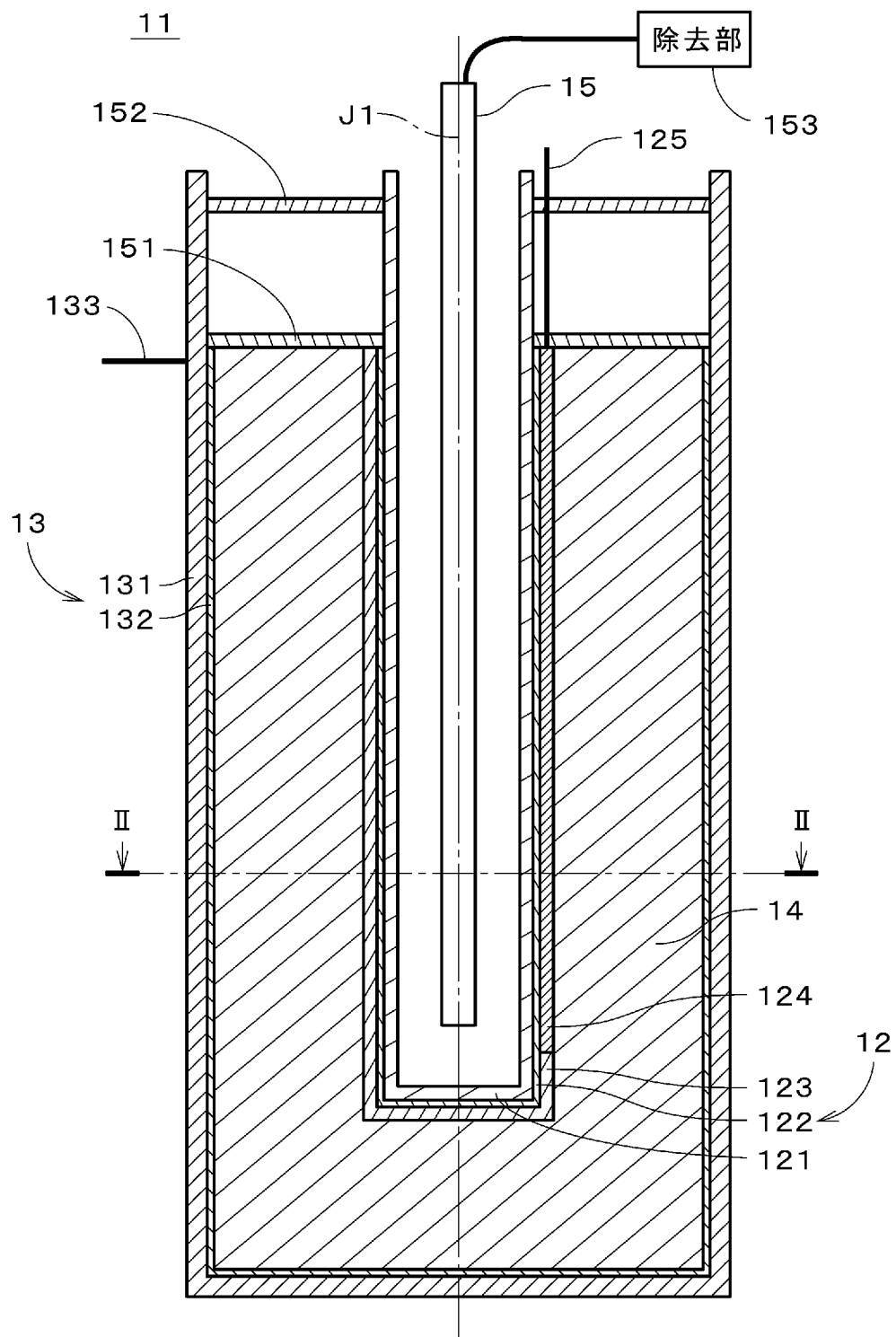
[請求項15]

請求項13または14に記載の金属空気電池であって、
前記負極層が多孔質部材である。

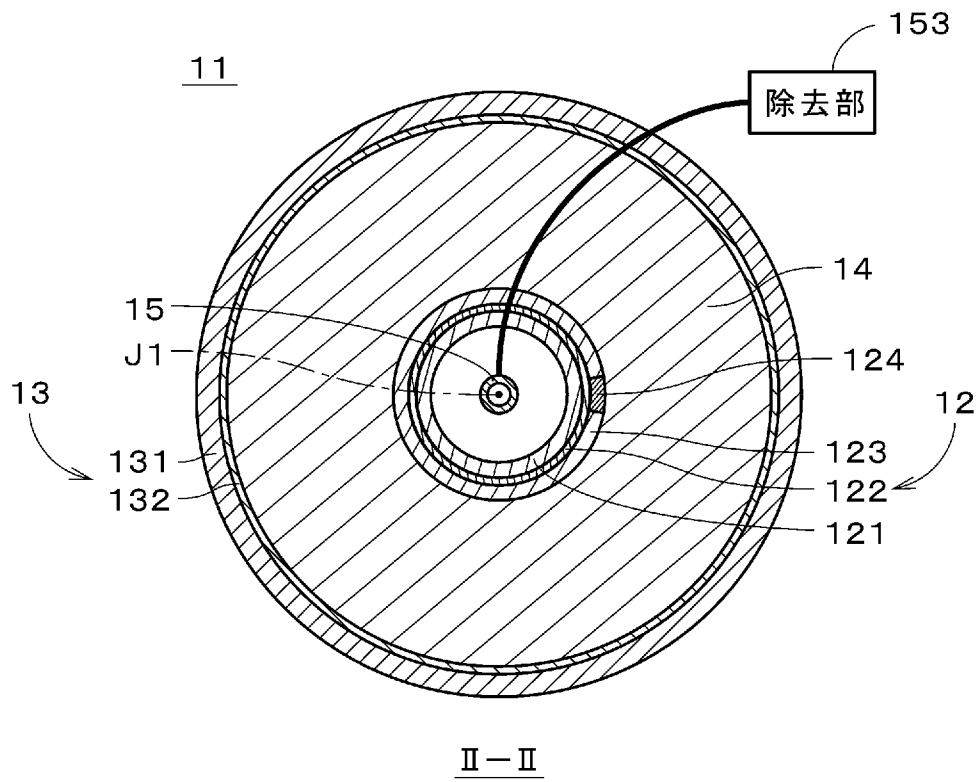
[請求項16]

請求項13ないし15のいずれかに記載の金属空気電池であって、
前記導電性材料がペロブスカイト型酸化物であり、前記正極層が炭素を含まない。

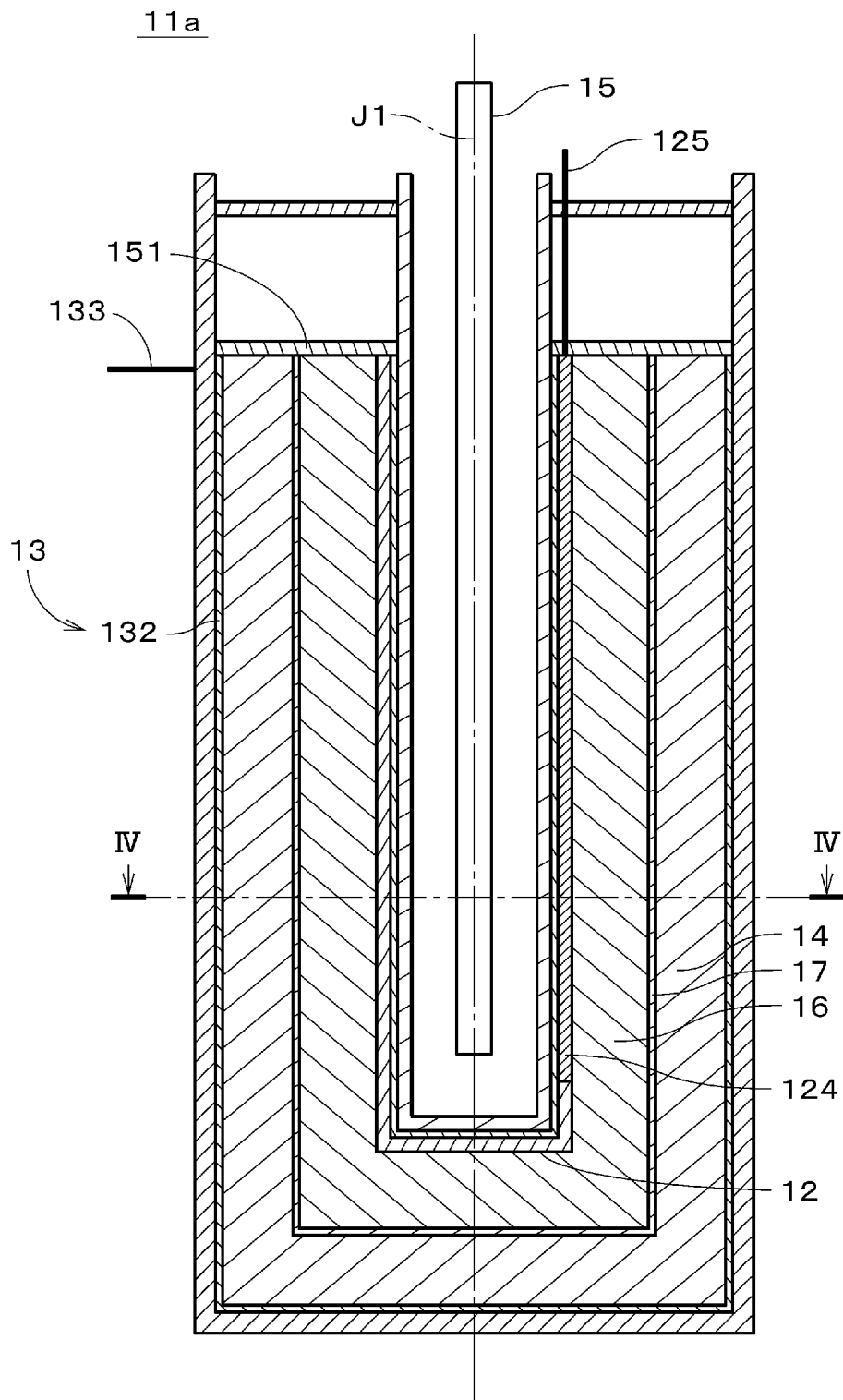
[図1]



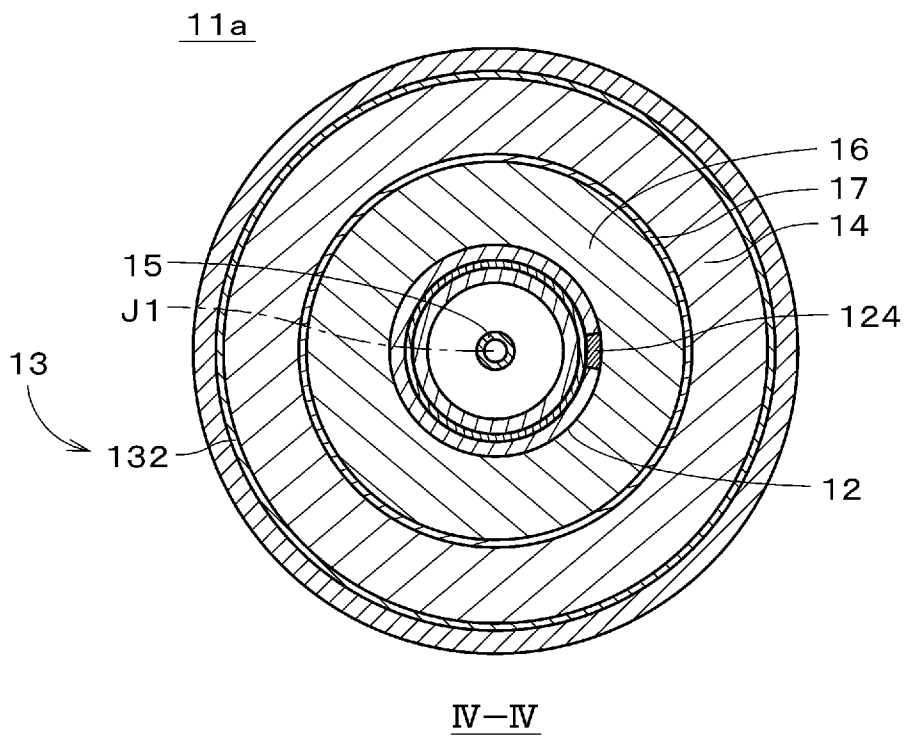
[図2]



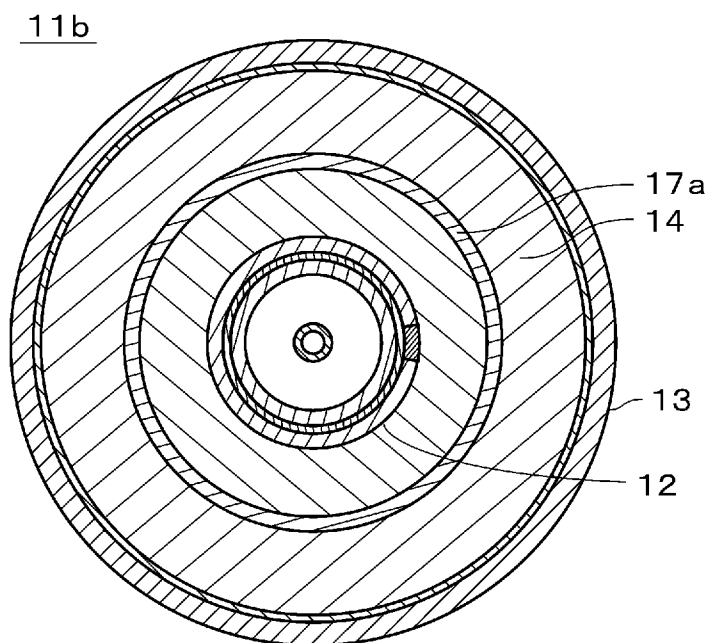
[図3]



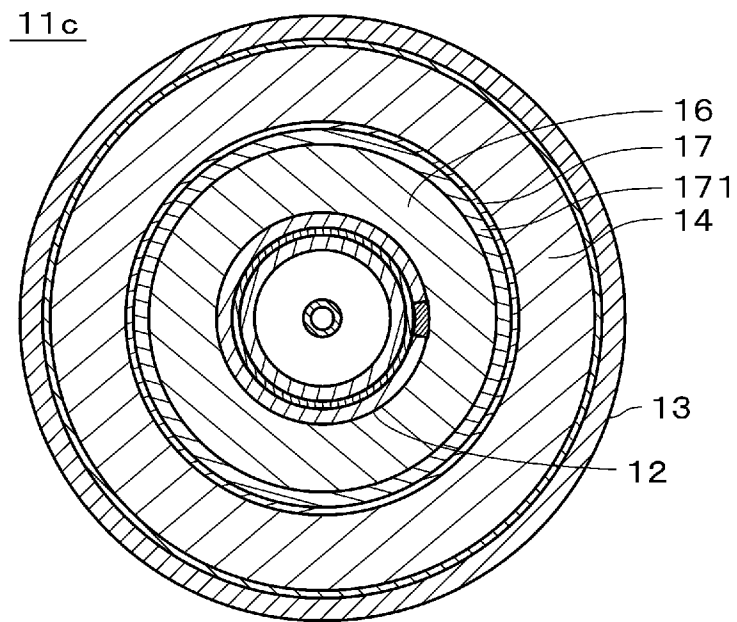
[図4]



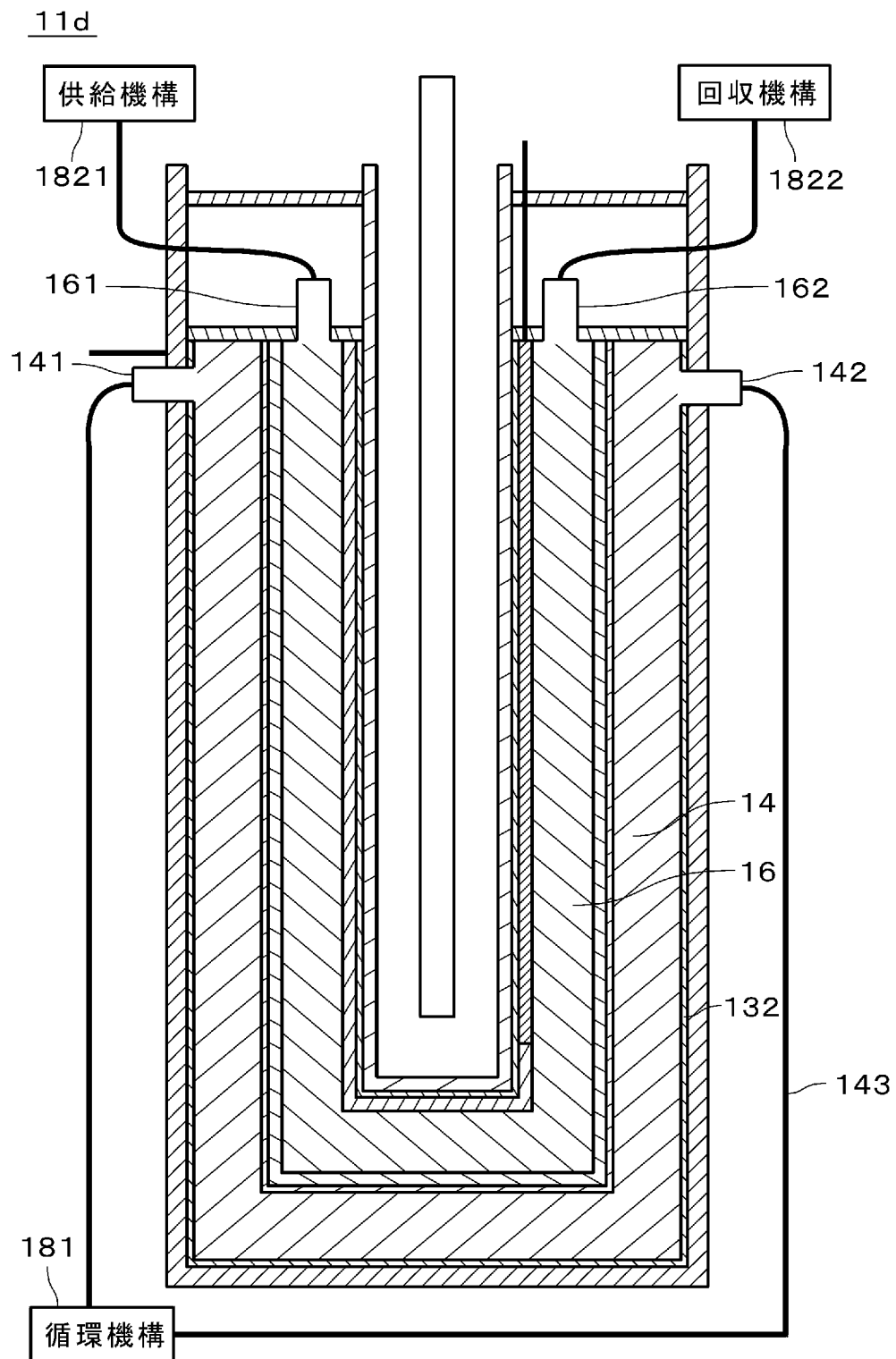
[図5]



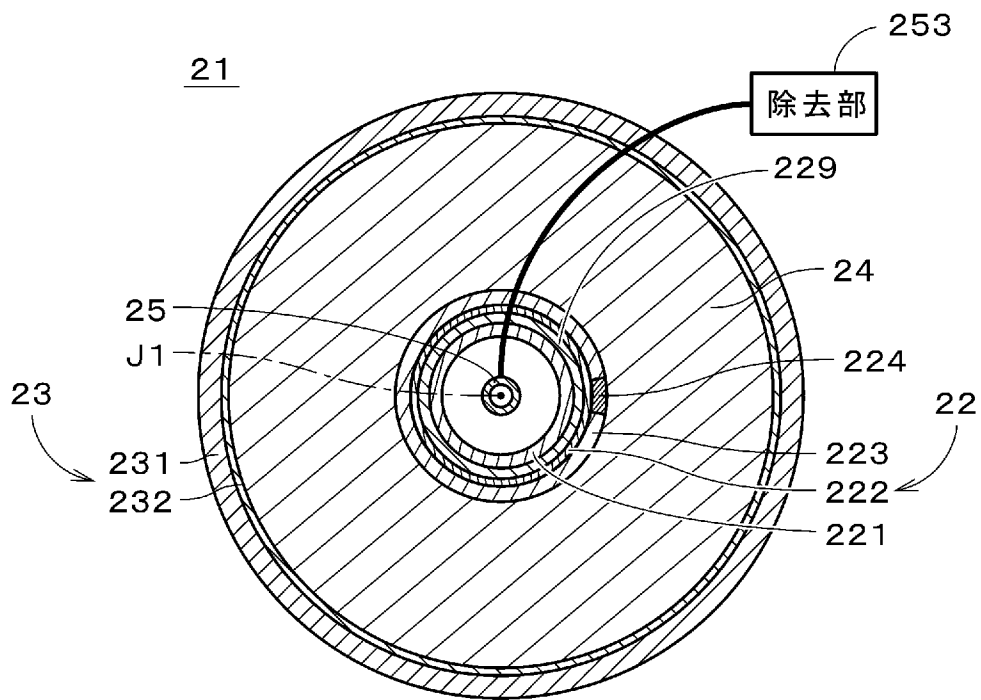
[図6]



[図7]

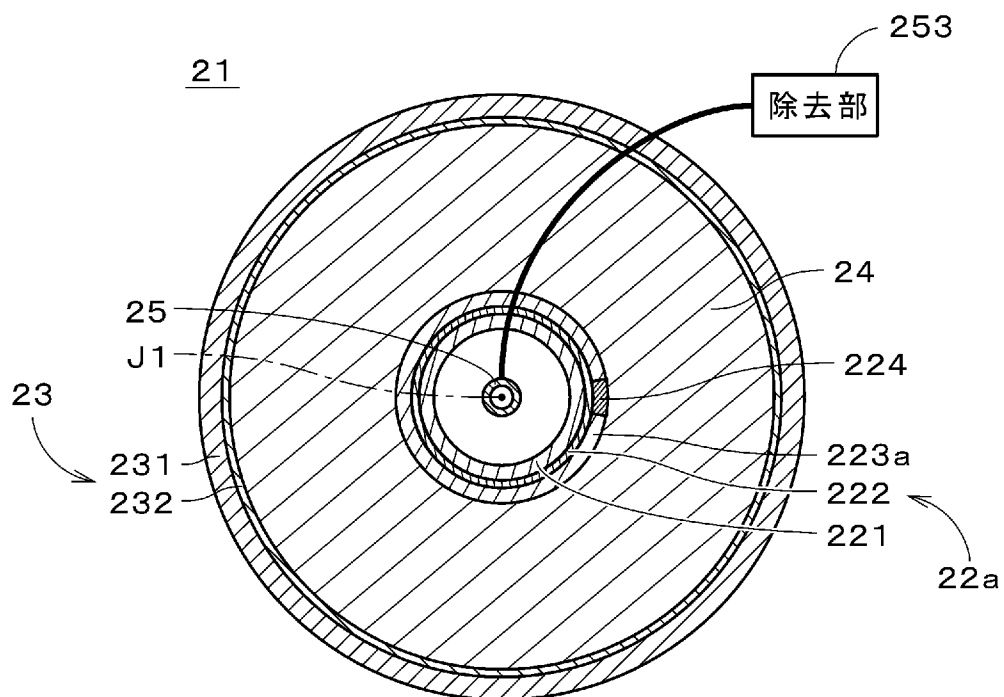


[図9]

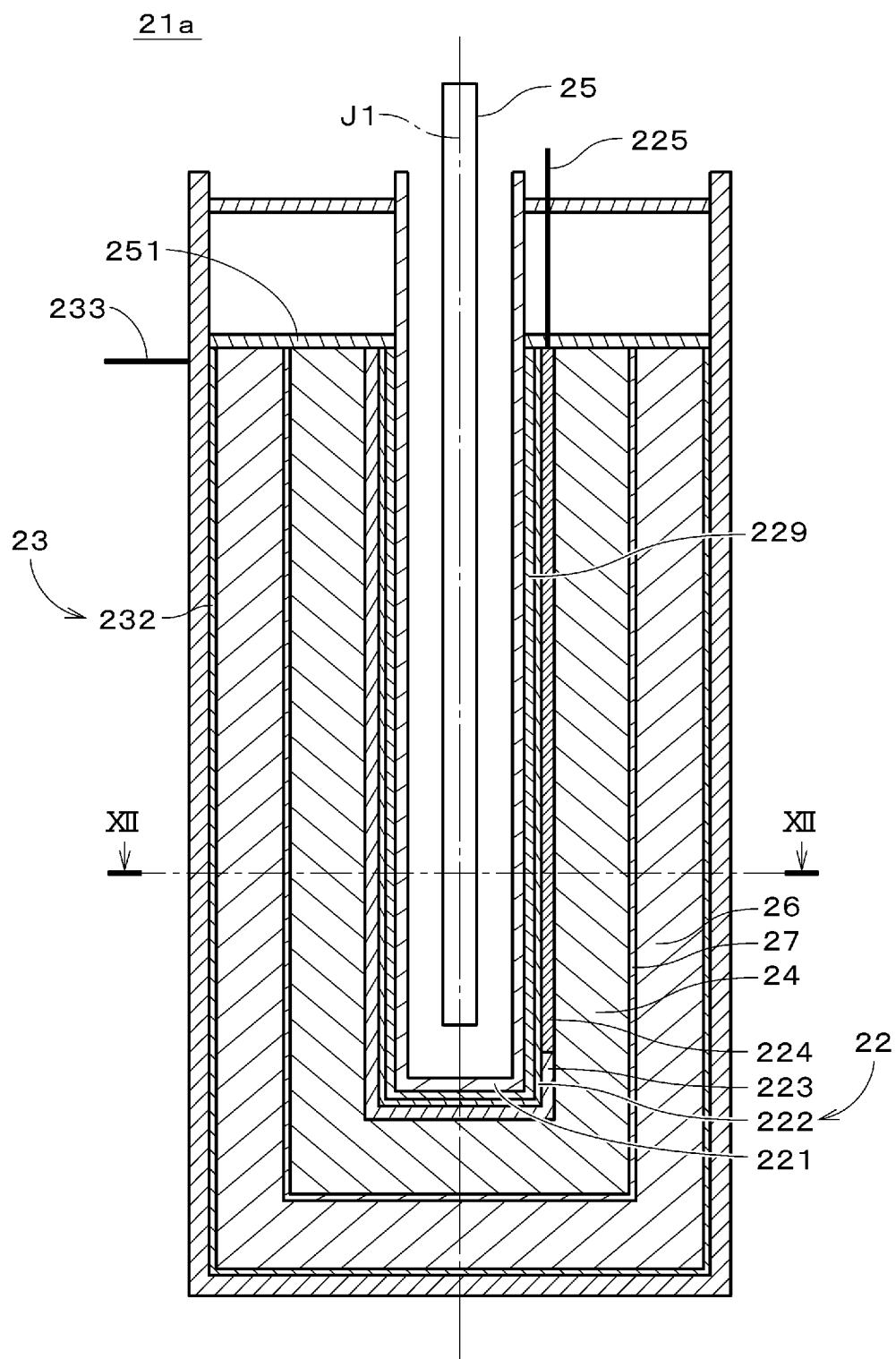


IX-IX

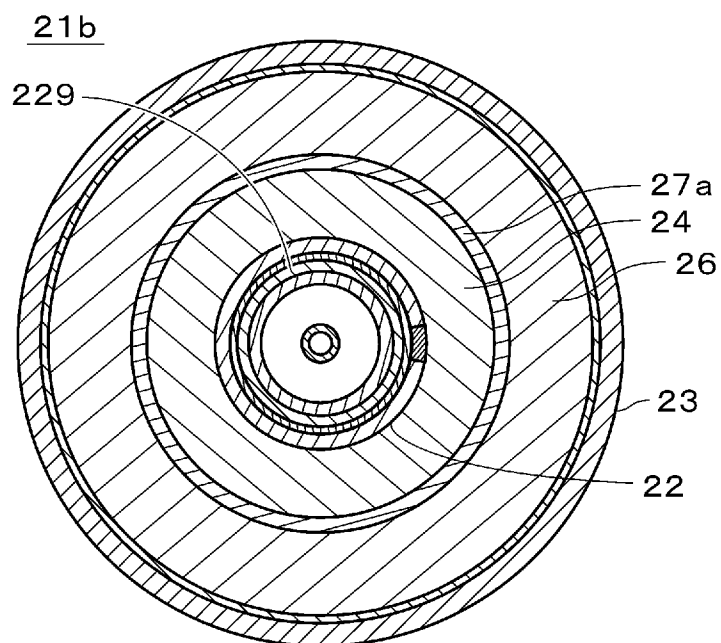
[図10]



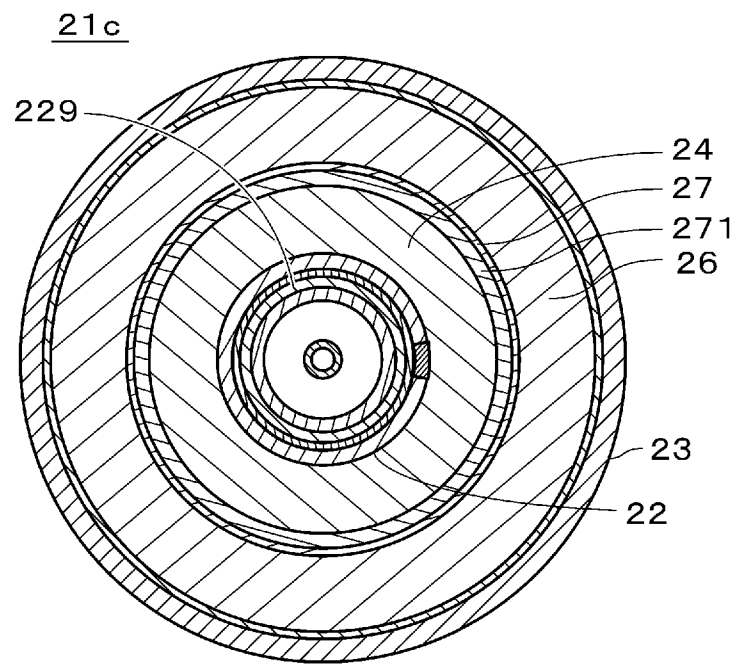
[図11]



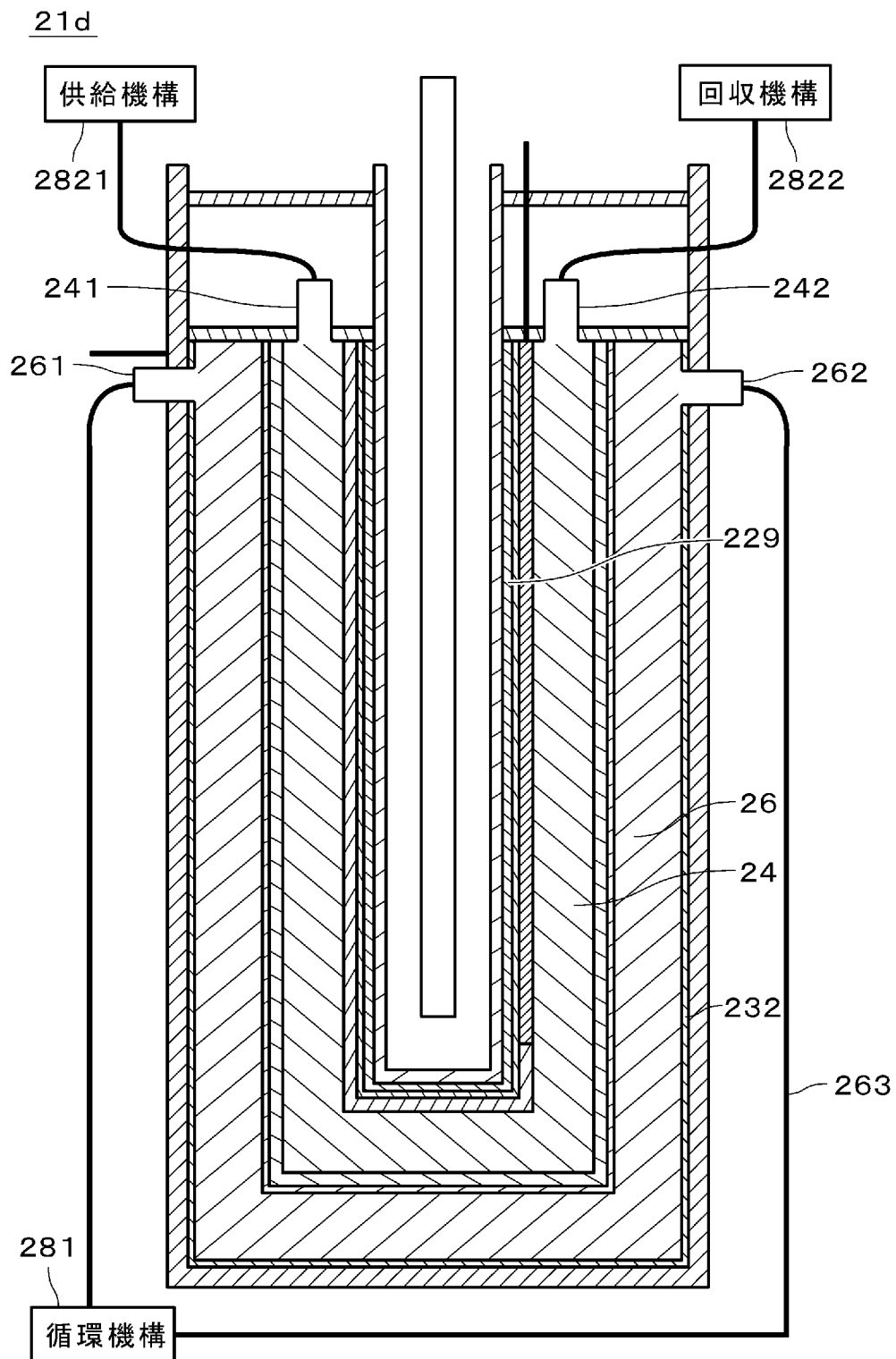
[図13]



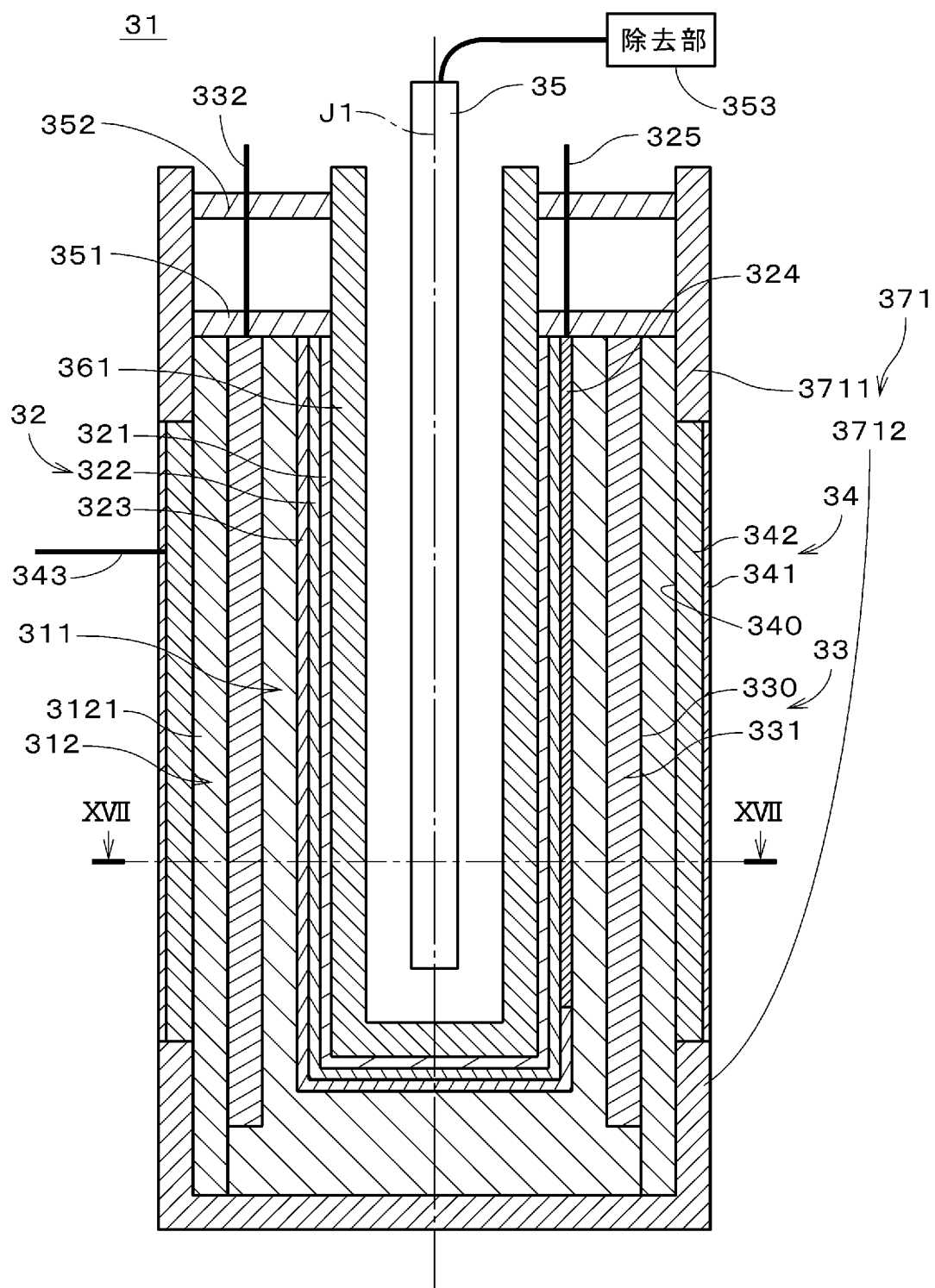
[図14]



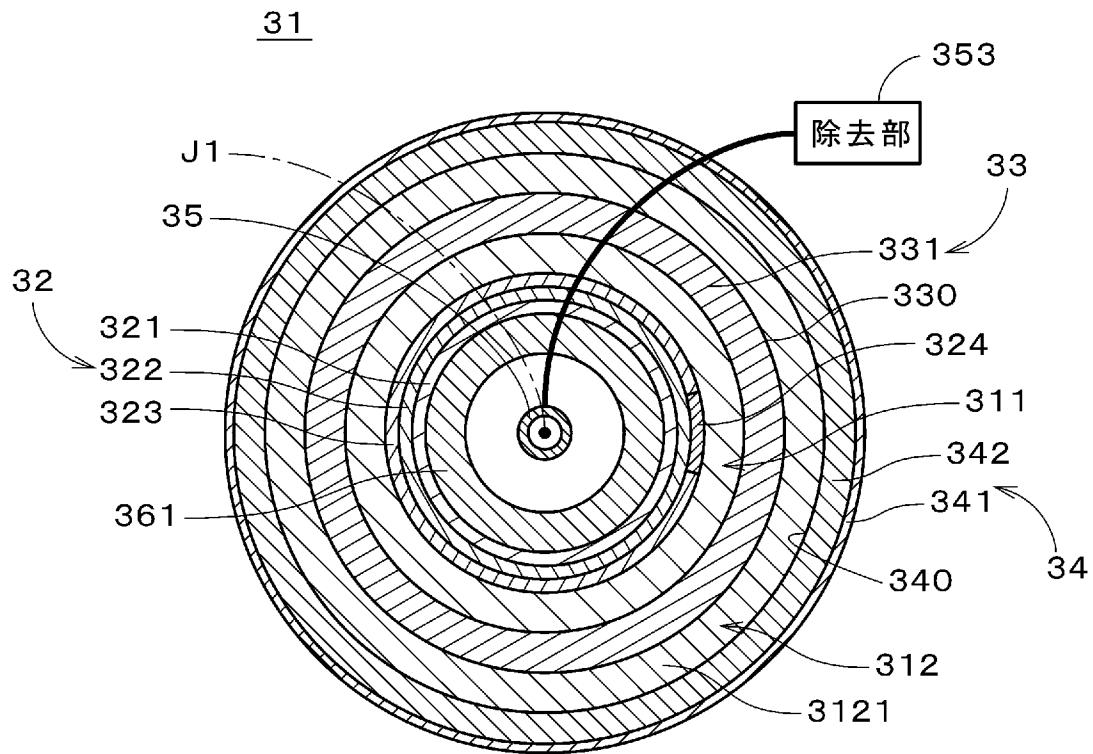
[図15]



[図16]

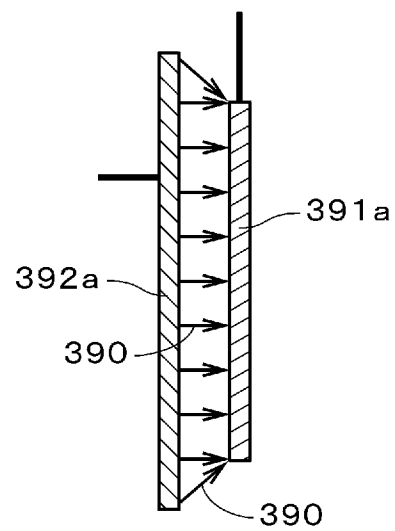


[図17]

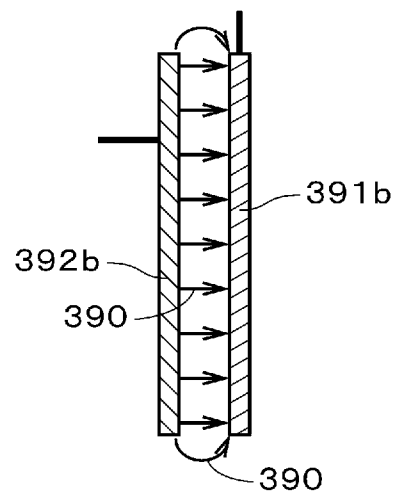


XVII — XVII

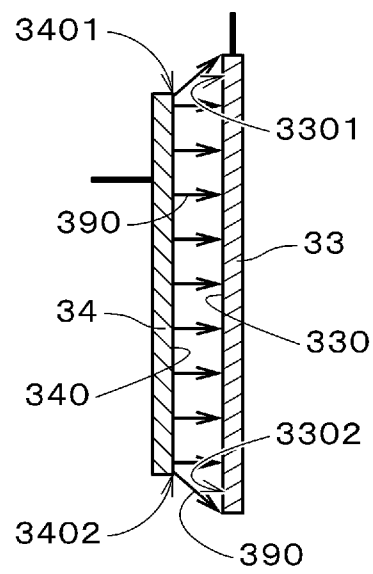
[図18. A]



[図18. B]



[図19]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/062616

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M12/08(2006.01)i, H01M4/86(2006.01)i, H01M12/06(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M12/08, H01M4/86, H01M12/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2011

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2011 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2011

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 A	JP 47-20636 A (Hitachi Maxell, Ltd.), 30 September 1972 (30.09.1972), claims; page 2, lower right column, line 3 to page 3, upper right column, line 17 (Family: none)	1, 2 3-6 7-16
X Y A	JP 4-17259 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 22 January 1992 (22.01.1992), claims 1 to 8; examples; drawings (Family: none)	1, 3, 7, 9, 10, 12 3-6, 8 2, 11, 13-16
X Y A	JP 6-124734 A (Hitachi Maxell, Ltd.), 06 May 1994 (06.05.1994), claims 1 to 5; examples (Family: none)	1, 3 3-6 2, 7-16

☒ 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
23 August, 2011 (23.08.11)Date of mailing of the international search report
06 September, 2011 (06.09.11)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/062616

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	JP 2011-9163 A (Sharp Corp.), 13 January 2011 (13.01.2011), claims 1 to 6; paragraphs [0066] to [0072]; drawings (Family: none)	1, 5
Y	JP 2009-230981 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 08 October 2009 (08.10.2009), claims 1 to 6; full specifications (Family: none)	3, 4
Y	JP 2008-66202 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 21 March 2008 (21.03.2008), claims 1 to 7; Best Mode for carrying out the Invention (Family: none)	6
Y	JP 2006-147442 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 08 June 2006 (08.06.2006), claims 1, 2; examples; drawings (Family: none)	3, 4
Y	JP 2007-524204 A (PolyPlus Battery Co.), 23 August 2007 (23.08.2007), claims 1 to 102; Best Mode for carrying out the Invention; fig. 1, 2 & WO 2005/083829 A2 & EP 1714349 A & US 2005/0175894 A1 & CA 2555637 A & KR 10-2007-0004670 A & CN 1938895 A & AU 2004316638 A	3, 4
Y	JP 50-121746 A (FDK Corp.), 23 September 1975 (23.09.1975), full specifications; drawings (Family: none)	5
Y	JP 49-47851 A (FDK Corp.), 09 May 1974 (09.05.1974), full specifications; drawings & US 3881959 A & DE 2345021 A & FR 2200641 A	5
Y	Microfilm of the specification and drawings annexed to the request of Japanese Utility Model Application No. 175307/1979 (Laid-open No. 92365/1981) (Toshiba Rei O Bakku Kabushiki Kaisha), 23 July 1981 (23.07.1981), claims; detailed explanation of the device; drawings (Family: none)	5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/062616

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 9-50828 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 18 February 1997 (18.02.1997), carrying-out mode; drawings (Family: none)	5, 8
Y	JP 6-111830 A (Eveready Battery Co., Inc.), 22 April 1994 (22.04.1994), examples; drawings & EP 567242 A1 & US 5270128 A & CA 2093280 A	5, 8
A	JP 2003-109606 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 11 April 2003 (11.04.2003), claims 1 to 6; paragraph [0021] (Family: none)	11
A	JP 2004-513472 A (The Johns Hopkins University), 30 April 2004 (30.04.2004), claims 1 to 19; paragraphs [0046] to [0052] & WO 2002/007242 A2 & EP 1386364 A & US 6872486 B2 & CA 2387817 A	11
P, X	JP 2010-135144 A (Nippon Telegraph and Telephone Corp.), 17 June 2010 (17.06.2010), claims 1 to 4; full specifications; drawings (Family: none)	13, 15
A	JP 7-282862 A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), 27 October 1995 (27.10.1995), full specifications; drawings & US 5480741 A	13-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/062616

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

See extra sheet.

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/062616

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet (2)

There must exist a special technical feature so linking a group of inventions of claims as to form a single general inventive concept in order that the group of inventions may satisfy the requirement of unity of invention. The inventions disclosed in independent claims 1 and 13 are considered to be linked only by the technical feature of "a metal-air battery comprising a negative electrode which includes metal and generates a metal ion when discharging, a porous positive electrode which includes a dielectric material and a catalyst for enhancing oxygen reduction reaction and generates an oxygen ion when discharging, and an electrolyte layer disposed between the negative electrode and the positive electrode". The technical feature, however, cannot be "a special technical feature" since it is disclosed in JP 47-20636 A (perovskite metal oxide and spinel metal oxide are included in positive electrode), JP 2008-112724 A (perovskite complex oxide and carbon material are included in positive electrode (note that whether or not carbon is included is not considered in above common technical feature)), JP 4-17259 A, and JP 6-124734 A (perovskite complex oxide is included and such complex oxide can be dielectric material and a catalyst material).

Consequently, among a group of inventions set forth in claims 1-16, there is no special technical feature for so linking the inventions as to form a single general inventive concept. Therefore, it is obvious that the group of inventions set forth in claims 1-16 does not comply with the requirement of unity of invention.

Next, examination is carried out with a group of inventions set forth in claims 1-12.

A group of inventions of claims 1-12 is considered to be linked only by the specified matter disclosed in the invention of claim 1. The technical feature, however, cannot be "a special technical feature" since it is disclosed in JP 47-20636 A (perovskite metal oxide and spinel metal oxide are included in positive electrode), JP 4-17259 A, and JP 6-124734 A (perovskite complex oxide is included and such complex oxide can be dielectric material and a catalyst material).

Consequently, among a group of inventions set forth in claims 1-12, there is no special technical feature for so linking the inventions as to form a single general inventive concept. Therefore, it is obvious that the group of inventions set forth in claims 1-12 does not comply with the requirement of unity of invention.

Therefore, it is concluded that at least the inventions set forth in claims 2-6, which are directly dependent on only claim 1, and the inventions set forth in claims 7-12 do not comply with the requirement of unity of invention.

From the above-said examination, it is considered that claims 1-16 involve at least three inventions, that is, claims 1-6, claims 7-16, and claims 13-16, without necessity for further examination with respect to other claims each of which is expressed in a dependent form.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

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

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

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

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 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 A	JP 47-20636 A（日立マクセル株式会社）1972.09.30, 特許請求の範囲、第2頁右下欄第3行～第3頁右上欄第17行（ファミリーなし）	1, 2 3-6 7-16
X Y A	JP 4-17259 A（松下電器産業株式会社）1992.01.22, 請求項1～8、実施例及び図面（ファミリーなし）	1, 3, 7, 9, 10, 12 3-6, 8 2, 11, 13-16

☒ 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

2 3 . 0 8 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

0 6 . 0 9 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / 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）

植前 充司

4 X

9 4 4 5

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

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 A	JP 6-124734 A (日立マクセル株式会社) 1994. 05. 06, 請求項 1 ~ 5、 実施例 (ファミリーなし)	1, 3 3-6 2, 7-16
P, X	JP 2011-9163 A (シャープ株式会社) 2011. 01. 13, 請求項 1 ~ 6、 【0066】 ~ 【0072】 及び図面 (ファミリーなし)	1, 5
Y	JP 2009-230981 A (株式会社豊田中央研究所) 2009. 10. 08, 請求項 1 ~ 6、明細書全文 (ファミリーなし)	3, 4
Y	JP 2008-66202 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2008. 03. 21, 請求項 1 ~ 7、発明を実施するための最良の形態の項 (ファミリーなし)	6
Y	JP 2006-147442 A (松下電器産業株式会社) 2006. 06. 08, 請求項 1, 2、実施例及び図面 (ファミリーなし)	3, 4
Y	JP 2007-524204 A (ポリプラス バッテリー カンパニー) 2007. 08. 23, 請求項 1 ~ 102、発明を実施するための最良の形態 の項及び図 1, 2 & WO 2005/083829 A2 & EP 1714349 A & US 2005/0175894 A1 & CA 2555637 A & KR 10-2007-0004670 A & CN 1938895 A & AU 2004316638 A	3, 4
Y	JP 50-121746 A (富士電気化学株式会社) 1975. 09. 23, 明細書全文及び図面 (ファミリーなし)	5
Y	JP 49-47851 A (富士電気化学株式会社) 1974. 05. 09, 明細書全文及び図面 & US 3881959 A & DE 2345021 A & FR 2200641 A	5
Y	日本国実用新案登録出願 54-175307 号 (日本国実用新案登録出願公開 56-92365 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 (東芝レイ・オ・パック株式会社) 1981. 07. 23, 実用新案登録請求の範囲、考案の詳細な説明及び図面 (ファミリーなし)	5
Y	JP 9-50828 A (松下電器産業株式会社) 1997. 02. 18, 発明の実施の形態の項及び図面 (ファミリーなし)	5, 8

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 6-111830 A (エバレディ バッテリー カンパニー インコーポ レーテッド) 1994. 04. 22, 実施例及び図面 & EP 567242 A1 & US 5270128 A & CA 2093280 A	5, 8
A	JP 2003-109606 A (松下電器産業株式会社) 2003. 04. 11, 請求項 1 ～ 6、【0 0 2 1】 (ファミリーなし)	11
A	JP 2004-513472 A (ザ ジョンズ ホプキンズ ユニバーシティ) 2004. 04. 30, 請求項 1 ～ 1 9、【0 0 4 6】 ～ 【0 0 5 2】 & WO 2002/007242 A2 & EP 1386364 A & US 6872486 B2 & CA 2387817 A	11
P, X	JP 2010-135144 A (日本電信電話株式会社) 2010. 06. 17, 請求項 1 ～ 4、明細書全文及び図面 (ファミリーなし)	13, 15
A	JP 7-282862 A (工業技術院長) 1995. 10. 27, 明細書全文及び図面 & US 5480741 A	13-16

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（P C T 17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってP C T 規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。
特別ページ参照のこと

1. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☒ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

第III欄の続き

請求の範囲に記載されている一群の発明が単一性の要件を満たすためには、その一群の発明を単一の一般的発明概念を形成するように連関させるため、特別の技術的特徴の存在が必要であるところ、独立形式で記載されている請求項1に記載されている発明と請求項13に記載されている発明は、

「金属空気電池であって、
金属を含むとともに放電の際に金属イオンを生成する負極と、
導電材料、および、酸素還元反応を促進する触媒を含み、放電の際に酸素イオンを生成する多孔質の正極と、
前記負極と前記正極との間に配置される電解質層と、
を備える。」

に関するという点でのみ連関するものであるが、当該技術的特徴は、特開昭47-20636号公報（正極にペロブスカイト系金属酸化物とスピネル系金属酸化物を含む）、特開2008-112724号公報（正極にペロブスカイト型複合酸化物のほか、炭素材料も含む（上記の共通する技術的特徴には、炭素を含むか否かは問わない点に注意））、さらには、特開平4-17259号公報、特開平6-124734号公報（ペロブスカイト型複合酸化物を含むものであり、該複合酸化物が導電材料兼触媒材料となりうるもの）の記載から見て、「特別な技術的特徴」とはなりえない。

してみると、請求項1～16に記載されている一群の発明の間には、単一の一般的発明概念を形成するように連関させるための、特別な技術的特徴は存しないこととなる。そのため、請求項1～16に記載されている一群の発明が発明の単一性の要件を満たしていないことは明らかである。

次に、請求項1～12に記載されている一群の発明について検討する。

請求項1～12に記載されている一群の発明は、請求項1に記載されている発明の特定事項でのみ連関するものであるが、当該技術的特徴は、特開昭47-20636号公報（正極にペロブスカイト系金属酸化物とスピネル系金属酸化物を含む）、さらには、特開平4-17259号公報、特開平6-124734号公報（ペロブスカイト型複合酸化物を含むものであり、該複合酸化物が導電材料兼触媒材料となりうるもの）の記載から見て、「特別な技術的特徴」とはなりえない。

してみると、請求項1～12に記載されている一群の発明の間には、単一の一般的発明概念を形成するように連関させるための、特別な技術的特徴は存しないこととなる。そのため、請求項1～12に記載されている一群の発明が発明の単一性の要件を満たしていないことは明らかである。

すると、少なくとも、請求項1にのみ直接従属する、請求項2～6に記載されている発明と、請求項7～12に記載されている発明とは、発明の単一性の要件を満たすものではないと云うほかない。

以上の検討から、さらに従属形式で記載された他の請求項に関しては検討するまでもなく、請求項1～16には、

請求項1～6、請求項7～12、請求項13～16の、少なくとも3つの発明が存在するものと認められる。