(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
2021年9月23日(23.09.2021)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2021/187356 A1

(51) 国際特許分類:
*H01M 12/06* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2021/010043

(22) 国際出願日： 2021年3月12日(12.03.2021)

(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 2020-049139 2020年3月19日(19.03.2020) JP

(71) 出願人: 三菱重工業株式会社 (**MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES, LTD.**) [JP/JP]; 〒1008332 東京都千代田区丸の内三丁目２番３号 Tokyo (JP).

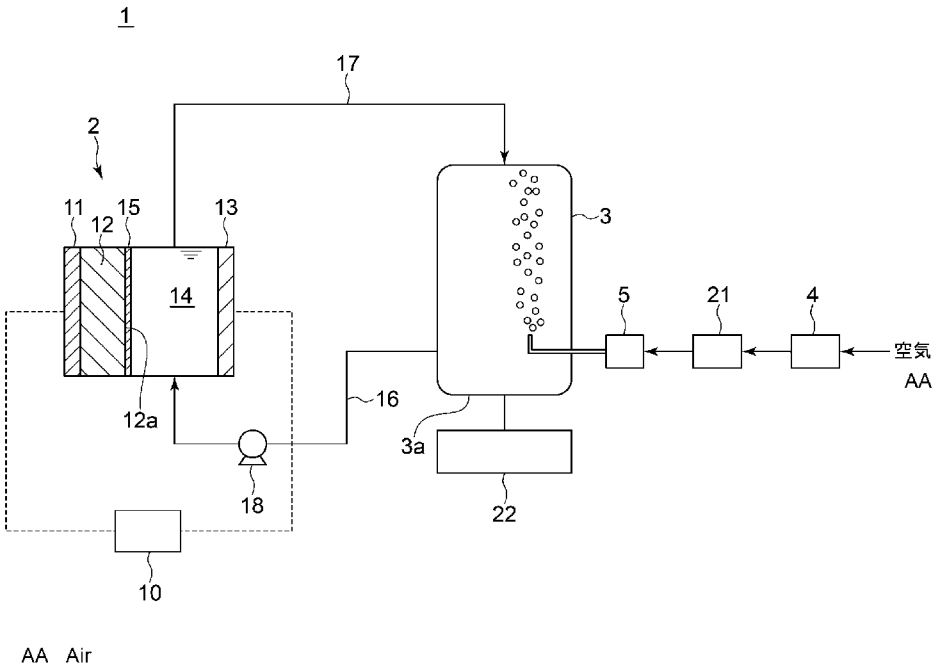
(72) 発明者: 野口 良典 (**NOGUCHI, Yoshinori**); 〒1008332 東京都千代田区丸の内三丁目２番３号 三菱重工業株式会社内 Tokyo (JP). 木薮 敏康 (**KIYABU, Toshiyasu**); 〒1008332 東京都千代田区丸の内三丁目２番３号 三菱重工業株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 誠真ＩＰ特許業務法人 (**SEISHIN IP PATENT FIRM, P.C.**); 〒1080073 東京都港区三田三丁目１３番１６号 三田４３ＭＴビル１３階 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,

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

(54) 発明の名称： 金属空気電池システム




(57) **Abstract:** A metal-air battery system according to the present invention comprises: a battery device that includes a negative electrode, a metal body electrically connected to the negative electrode, and a positive electrode, and has a chamber through which an electrolytic solution circulates being defined between the negative electrode and the metal body; an oxygen separation device that separates oxygen from within the air; and a bubbling device that supplies a gas containing the oxygen separated by the oxygen separation device, while bubbling the gas in the electrolytic solution

WO 2021/187356 A1

［続葉有］

EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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:

— 国際調査報告(条約第21条(3))

supplied to the chamber.

**(57)** 要約:金属空気電池システムは、負極電極、負極電極に電気的に接続された金属体、及び正極電極を含み、電解液が流通するチャンバが負極電極及び金属体間に画定された電池装置と、空気中から酸素を分離する酸素分離装置と、酸素分離装置で分離された酸素を含むガスを、チャンバに供給される電解液中にバブリングしながら供給するバブリング装置とを備える。

# 明　細　書

## 発明の名称 ： 金属空気電池システム

## 技術分野

[0001] 本開示は、金属空気電池システムに関する。

## 背景技術

[0002] 特許文献１には、正極活物質として酸素を用いるとともに負極活物質として金属を用いた金属空気電池システムが開示されている。この金属空気電池システムにおいて、正極活物質としての酸素は、タンク内の電解液に空気をバブリングすることによって電解質に溶解させたものを使用している。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0003] 特許文献1：特許第５６５９６７５号公報

## 発明の概要

## 発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、金属電池システムにおいて放電電流密度を高めるためには電解液中の溶存酸素濃度を高める必要があるが、電解液に空気をバブリングするだけでは溶存酸素濃度を高めることに限界があり、所望の放電電流密度を得ることが難しいという事情がある。

[0005] 上述の事情に鑑みて、本開示の少なくとも１つの実施形態は、放電電流密度を高めることのできる金属空気電池システム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

[0006] 上記目的を達成するため、本開示に係る金属空気電池システムは、負極電極、該負極電極に電気的に接続された金属体、及び正極電極を含み、電解液が流通するチャンバが前記負極電極及び前記金属体間に画定された電池装置と、空気中から酸素を分離する酸素分離装置と、前記酸素分離装置で分離された酸素を含むガスを、前記チャンバに供給される前記電解液中にバブリン

グしながら供給するバブリング装置とを備える。

## 発明の効果

[0007] 本開示の金属空気電池システムによれば、空気に比べて酸素濃度が高いガスをバブリングして電解液に酸素を溶解させているので、電解液に空気をバブリングした場合に比べて、電解液への酸素の溶解速度を高めることができる。その結果、放電電流密度を高めることができる。

## 図面の簡単な説明

[0008] [図1]本開示の実施形態１に係る金属空気電池システムの構成模式図である。

[図2]本開示の実施形態２に係る金属空気電池システムの電池装置の構成模式図である。

## 発明を実施するための形態

[0009] 以下、本開示の実施の形態による金属空気電池システムについて、図面に基づいて説明する。かかる実施の形態は、本開示の一態様を示すものであり、この開示を限定するものではなく、本開示の技術的思想の範囲内で任意に変更可能である。

[0010] （実施形態１）

＜実施形態１に係る金属空気電池システムの構成＞

図１に示されるように、本開示の実施形態１に係る金属空気電池システム１は、電池装置２と、電解液を貯留する電解液タンク３と、空気中から酸素を分離する酸素分離装置４と、酸素分離装置４で分離された酸素を含むガスを、電解液タンク３に貯留された電解液中にバブリングしながら供給するバブリング装置５とを備えている。電池装置２は、負極電極１１と、負極電極１１に電気的に接続された金属体１２と、正極電極１３とを備え、負極電極１１及び金属体１２間にチャンバ１４が画定されている。負極電極１１及び正極電極１３のそれぞれは、任意の負荷１０に電気的に接続されている。チャンバ１４を画定する金属体１２の表面１２ａには、セパレータ１５が設けられている。正極電極１３として、親水性処理された電極に酸素還元触媒が担持されたものが使用されている。

[0011] 酸素還元触媒としては、酸性液環境下では主に白金を活性成分とする触媒（例えば、白金担持カーボン）を使用することができる。また、アルカリ液環境下では、鉄、マンガン、ニッケル、コバルトのような３ｄ遷移金属又はその酸化物を活性成分とする触媒を使用することができる。その他には、酸性液環境下及びアルカリ液環境下のいずれにおいても、ルテニウム、銀、金、イリジウムを活性成分とする触媒も使用可能である。さらに、有機金属錯体や、炭素繊維（例えば、カーボンナノチューブ）、窒素炭化物等を活性成分とする触媒も使用可能である。

[0012] 電解液タンク３とチャンバ１４とを、電解液供給経路１６及び電解液戻り経路１７によって連通することができる。この場合、例えば電解液供給経路１６にポンプ１８を設けることにより、電解液タンク３内の電解液が、電解液供給経路１６を介してチャンバ１４に供給され、チャンバ１４を流通してチャンバ１４から流出した電解液が、電解液戻り経路１７を介して電解液タンク３に戻されるようにして、電解液タンク３とチャンバ１４との間を電解液が循環するようになる。

[0013] 一方で、電解液タンク３とチャンバ１４とを電解液供給経路１６のみで連通させることもできる。この場合、電解液供給経路１６を介して電解液タンク３からチャンバ１４に供給された電解液は、チャンバ１４を流通してチャンバ１４から流出した後、図示しない流出経路を介して電解液タンク３以外の設備に送られる。この場合は、電解液タンク３とチャンバ１４との間を電解液は循環しない。この場合も、電解液供給経路１６にポンプ１８を設けることにより、電解液タンク３内の電解液を、電解液供給経路１６を介してチャンバ１４に供給することもできるし、ポンプ１８の代わりに水頭圧による電解液の供給も可能である。ただし、電解液タンク３とチャンバ１４との間を電解液が循環する構成の方が、電解液タンク３とチャンバ１４との間を電解液が循環しない構成に比べて、使用する電解液の量を低減できるので、コストを低減することができる。

[0014] 酸素分離装置４の構成は特に限定するものではなく、圧力変動吸着（ＰＳ

Ａ）式の装置や、温度変動吸着（ＴＳＡ）式の装置や、膜分離装置等の任意の構成の酸素分離装置を使用することができる。

[0015] 電解液としては、水に電解質を溶解させた水系電解液、又は、有機溶媒等の非水溶液に電解質を溶解させた非水電解質のいずれも使用可能である。水系電解液としては例えば、カリウム、ナトリウム、リチウム、バリウム、マグネシウム等の水酸化物、塩化物、リン酸塩、ホウ酸塩、硫酸塩等を電解質とした水溶液を使用することができる。すなわち、水溶液の電気伝導率を付与するための指示塩であれば、電解質として使用することができる。非水電解液としては例えば、環状又は鎖状カーボネート、環状又は鎖状エステル、環状又は鎖状エーテル、スルホン化合物、イオン液体等の液体に、アルカリ金属等からなる指示塩を溶解させたものを使用することができる。

[0016] 図１では、金属体１２は板状の構成を有するように描かれているが、この形態に限定するものではなく、多孔質性の基板に金属をメッキしたものを使用することもできる。金属体１２の材料としては、亜鉛、鉄、アルミニウム、リチウム、ナトリウム、カリウム、銅、マグネシウム等又はこれらの合金を使用することができる。尚、電解液として水系電解液を使用する場合には、金属体１２の材料として亜鉛、鉄、アルミニウム、銅等又はこれらの合金を使用することが好ましく、電解液として非水電解液を使用する場合には、金属体１２の材料として、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム等又はこれらの合金を使用し、さらにセパレータ１５として固体電解膜を使用することが好ましい。

[0017] バブリング装置５によってバブリングされるガスは、酸素分離装置４で分離された酸素を含むガスであることから、空気に比べて酸素濃度が高いガスをバブリングすることにより電解液に酸素を溶解させているので、電解液に空気をバブリングした場合に比べて、電解液中の溶存酸素濃度を高めることができる。

[0018] バブリング装置５として、酸素分離装置４で分離された酸素を含むガスをバブリングしたときに、ガスの気泡径の平均値が１００μｍ以下にできるも

のを使用することが好ましい。気泡径と気泡内部の圧力とは反比例の関係があるため、気泡径を小さくすると気泡内部の圧力が大きくなる。また、液体への気体の溶解速度は圧力と比例関係がある。このため、気泡径を小さくするほど、液体への気体の溶解速度を高めることができる。ガスの気泡径の平均値を１００μｍ以下にできるバブリング装置５を使用することで、酸素を含むガスを単にバブリングさせた場合に比べて、電解液中の酸素の溶解をさらに高めることができる。

[0019] 必須の構成ではないが、金属空気電池システム１には、電解液タンク３と酸素分離装置４との間に、酸素分離装置４で分離された酸素を含むガスから二酸化炭素を除去する二酸化炭素除去装置２１を設けてもよい。二酸化炭素除去装置２１を酸素分離装置４よりも上流側に設けて、酸素分離装置４に供給される空気から二酸化炭素を除去するようにしてもよい。いずれの場合でも、二酸化炭素除去装置２１を設けない場合に比べて、二酸化炭素濃度を低減させたガスを電解液中でバブリングすることができる。尚、二酸化炭素除去装置２１の構成は特に限定するものではなく、例えば、アミン水溶液のような液体の吸収液に二酸化炭素を吸収する構成の装置や、固体吸収剤に二酸化炭素を吸着させる構成の装置を使用することができる。同様に必須の構成ではないが、金属空気電池システム１には、電解液タンク３の底部３ａと連通した回収容器２２を設けてもよい。

[0020] ＜実施形態１に係る金属空気電池システムの動作＞

次に、本開示の実施形態１に係る金属空気電池システム１の動作について説明する。酸素分離装置４が空気から酸素を分離し、分離された酸素を含むガスを、電解液タンク３に貯留された電解液中にバブリング装置５がバブリングしながら供給する。これにより、電解液タンク３に貯留された電解液中に酸素が溶解し、電解液中の溶存酸素濃度が上昇する。

[0021] ポンプ１８を起動すると、電解液タンク３に貯留された電解液は、電解液供給経路１６を介してチャンバ１４に流入する。電解液は、チャンバ１４を流通してチャンバ１４から流出した後、電解液戻り経路１７を介して電解液

タンク３に戻されることで、電解液タンク３とチャンバ１４との間を循環する。アルカリ液環境下を例にすると、このとき、下記の反応式（Ｍは金属原子）のように、金属体１２を構成する金属元素と電解液中の水酸化物とが反応して金属の水酸化物が生成するとともに電子を負極電極１１へ放出する。

正極：$M+2OH^{-}\rightarrow M(OH)_{2}+2e^{-}$

一方、電解液に溶存する酸素は、下記の反応式のように、正極電極１３から電子を受け取ることにより水酸化物イオンとなる。

負極：$O_{2}+2H_{2}O+4e^{-}\rightarrow 4OH^{-}$

全体として、下記の反応式のようにして生じた金属の水酸化物が、金属体１２の表面に析出する。この反応により、負極電極１１及び正極電極１３間に電位差が生じ、負荷１０へ電流が流れる。

全体：$2M+O_{2}+2H_{2}O\rightarrow 2M(OH)_{2}$

[0022] 金属空気電池システム１の放電電流密度を高めるためには、電解液中の溶存酸素濃度や酸素の溶解速度を高める必要がある。金属空気電池システム１では、空気に比べて酸素濃度が高いガスをバブリングして電解液に酸素を溶解させているので、電解液に空気をバブリングした場合に比べて、電解液中の溶存酸素濃度を高めることができる。その結果、放電電流密度を高めることができる。

[0023] また、バブリング装置５として、ガスの気泡径の平均値を１００μｍ以下にできるものを使用すれば、酸素を含むガスを単にバブリングさせた場合に比べて、放電電流密度をさらに高めることができる。

[0024] 電解液タンク３に貯留された電解液中にバブリングされるガスは、酸素分離装置４で空気から分離された酸素を含むガスであるが、空気には二酸化炭素が含まれているため、このガスにも二酸化炭素が混入している可能性がある。このようなガスを電解液中にバブリングすると、電解液中に二酸化炭素が溶解する。電解液中に二酸化炭素が溶存していると、放電中に電解液に溶出した金属イオンと二酸化炭素とが反応するので、電池性能に悪影響を及ぼしてしまう。これに対し、金属空気電池システム１に二酸化炭素除去装置２

１を設けると、二酸化炭素濃度を低下させたガスが電解液に供給されるため、電解液中の二酸化炭素の溶存濃度が低下し、電池性能への悪影響のおそれを低減することができる。

[0025] 金属イオンと酸素イオンとの反応物である金属の酸化物の一部や、金属イオンと二酸化炭素との反応物である金属の炭酸塩の一部、すなわち金属イオンの析出物の一部は、電解液中を浮遊して、電解液と共に電解液タンク３とチャンバ１４との間を循環する。電解液タンク３内において電解液が貯留されている間に、金属イオンの析出物が下方に沈降する。電解液タンク３の底部３ａと連通した回収容器２２を設けておけば、金属イオンの析出物を回収容器２２に回収できるので、回収した金属イオンの析出物を金属体１２の材料として再利用することができる。

[0026] 実施形態１ではそれぞれ、バブリング装置５は、酸素分離装置４で分離された酸素を含むガスを、電解液タンク３に貯留された電解液中にバブリングしながら供給しているが、この形態に限定するものではない。ポンプ１８とチャンバ１４との間で電解液供給経路１６を流れる電解液中にバブリング装置５が上記ガスをバブリングするようにしてもよい。この構成によれば、バブリングされたガスの気泡がポンプ１８に吸引されるおそれを低減できるので、ポンプ１８が故障するおそれを低減することができる。一方で、電解液タンク３に貯留された電解液中にバブリングする構成では、酸素が電解液に溶解する時間を十分確保できるので、確実に酸素が溶解した電解液をチャンバに供給することができる。

[0027] （実施形態２）

次に、実施形態２に係る金属空気電池システムについて説明する。実施形態２に係る金属空気電池システムは、実施形態１に対して、電池装置２の構成を変更したものである。尚、実施形態２において、実施形態１の構成要件と同じものは同じ参照符号を付し、その詳細な説明は省略する。

[0028] ＜実施形態２に係る金属空気電池システムの構成＞

図２に示されるように、本開示の実施形態２に係る金属空気電池システム

１において、電池装置２は、正極電極１３を取り囲むように金属体１２及び負極電極１１が設けられた円筒形状を有している。正極電極１３と金属体１２との間に、リング形状の断面を有するチャンバ１４が形成されている。

[0029] この円筒形状の軸方向の両端に、電解液分配フランジ３１，３２が設けられている。電解液分配フランジ３１，３２のそれぞれの内部には、チャンバ１４に連通する内部空間３１ａ，３２ａが形成されている。内部空間３１ａ，３２ａはそれぞれ、電解液供給経路１６及び電解液戻り経路１７と連通している。その他の構成は実施形態１と同じである。尚、実施形態１における各構成要件の変形例も実施形態２に適用可能である。

[0030] ＜実施形態２に係る金属空気電池システムの動作＞

電解液タンク３に貯留されている電解液がポンプ１８によって電解液供給経路１６を介して内部空間３１ａに流入すると、内部空間３１ａからチャンバ１４に流入し、チャンバ１４を流通した後、内部空間３１ｂに流入する。電解液は、内部空間３１ｂから流出すると、電解液戻り経路１７を介して電解液タンク３内に戻される。このようにして、電解液は、電解液タンク３とチャンバ１４との間を循環する。

[0031] 電解液への酸素の溶解動作や電池装置２での放電原理、二酸化炭素除去装置２１及び回収容器２２が設けられている場合の動作については、実施形態１と同じである。したがって、実施形態２に係る金属空気電池システム１においても、実施形態１と同じ作用効果を得ることができる。

[0032] 実施形態１では、負極電極１１及び正極電極１３がそれぞれ平板形状を有するとともに金属体１２と正極電極１３とに間に１つのチャンバ１４が形成されるように図１に描かれているが、負極電極１１と金属体１２と正極電極１３とチャンバ１４とのそれぞれの配置は、実際は非常に複雑となり、電解液のチャンバ１４内の流れも複雑になる。これに対し、実施形態２に係る金属空気電池システム１では、実施形態１と異なり、電池装置２は、正極電極１３を取り囲むように金属体１２及び負極電極１１が設けられた円筒形状を有している。このような構成により、電池装置２内の電解液の流路、すなわ

ちチャンバ１４が円筒形状の軸方向に延びるような簡素な構成になるので、電解液の圧力損失を低下でき、さらに、電解液に溶存する酸素等のガスが放散された場合に電池装置２内にガス溜まりが形成されるおそれを低減することができる。また、電池装置２の円筒形状の両端をシールすれば電池装置２をシールすることができるので、シール性に優れ、電解液がリークするおそれを低減することもできる。

[0033] 実施形態１及び２のそれぞれにおいて、金属空気電池システム１の稼働時間が長くなると、上述した電気化学反応が起こらなくなる。このようになったら、負荷１０の代わりに電源に負極電極１１及び正極電極１３を接続し、これらの間に電圧を印加することで、電池装置２を充電することができる。一方で、このような充電操作の代わりに、金属体１２を新品のものに交換することにより、電池装置２を再び放電可能にすることができる。この場合、金属体１２は負極電極１１に対して交換可能に取付けられている必要がある。電池装置２は、前者のような二次電池として使用することもできるし、後者のような一次電池として使用することもできる。

[0034] ＜本開示の金属空気電池システムの変形例＞

実施形態１及び２のそれぞれから、酸素分離装置４を取り除いた形態も可能である。チャンバ１４内で使用されるガスの成分は酸素のみであるが、空気中にはその他に、窒素と二酸化炭素とアルゴンとが含まれる。二酸化炭素は、電池性能に悪影響を与えるので除去することが好ましいが、窒素及びアルゴンは不活性ガスであるので、ガス中の酸素濃度が低くなるという不利な点はあるものの、ガス中に窒素及びアルゴンが含まれていても、電池性能に悪影響を与えない。このため、実施形態１及び２のそれぞれに係る金属空気電池システム１において、酸素分離装置４を取り除き、二酸化炭素除去装置２１を設けた構成を採用することもできる。

[0035] 実施形態２では、正極電極１３を取り囲むように金属体１２及び負極電極１１が設けられているが、金属体１２及び負極電極１１を取り囲むように正極電極１３が設けられた構成であってもよい。

[0036] 本開示の金属空気電池システムの運用環境を考慮すると、電解液に供給する気泡をさらに小径化して高性能化する必要がある。例えば、金属空気電池システムの限界電流密度を５００ｍＡ／ｃｍ$^2$とした場合、電解液へのガス溶解速度として６．５×１０$^{-3}$ｍｏｌ／ｓｅｃ程度が必要である。これを１％以上の気泡含有率で考えると、供給するガスの気泡径は５μｍ以下とすることが好ましい。

[0037] 金属空気電池システムにおいて限界電流密度を大きくとる必要がある場合、必要なガス（酸素ガス）の溶解速度から気泡径を小さくする必要がある。したがって、電解液に供給する気泡の条件は、金属空気電池システムの限界電流密度により規定される。限界電流密度と気泡の条件との関係を下記表１に例示する。

[0038] [表1]

| 限界電流密度 (mA/cm2) | 酸素ガス溶解速度 (mol/sec) | 気泡個数 (×10$^8$個/L) | 気泡径 (μm) | 気泡含有率 (vol%) |
|---|---|---|---|---|
| 500 | 6.5×10$^{-3}$ | 1236 | 10 | 6.4 |
| 500 | 6.5×10$^{-3}$ | 1236 | 5 | 0.8 |
| 500 | 6.5×10$^{-3}$ | 1236 | 1 | 0.006 |
| 100 | 1.3×10$^{-3}$ | 247 | 10 | 1.3 |
| 100 | 1.3×10$^{-3}$ | 247 | 5 | 0.13 |
| 100 | 1.3×10$^{-3}$ | 247 | 1 | 0.001 |
| 1 | 1.3×10$^{-5}$ | 2.4 | 100 | 12.9 |
| 1 | 1.3×10$^{-5}$ | 2.4 | 10 | 0.013 |

[0039] 上記表１によれば、例えば、限界電流密度が５００ｍＡ／ｃｍ$^2$の場合、１０μｍの気泡径（平均気泡径）を電解液に供給すると、６．４ｖｏｌ％以上の気泡含有率が必要となり、５μｍの気泡径を電解液に供給すると、０．８ｖｏｌ％以上の気泡含有率が必要となる。すなわち、気泡径が小さいほど、少ない気泡含有率で高い限界電流密度の運用が可能となる。微小な気泡の一般的な気泡含有率は１０ｖｏｌ％未満とされていることから、運用電流密度や限界電流密度に応じて、気泡含有率が１０ｖｏｌ％未満となる気泡径での運用が望ましい。

## 実施例

[0040] 次に、電解液中に供給されるガスの気泡径の違いが放電電流密度に与える影響を検討した。電解液として１ｍｏｌ／ＬのＫＯＨ水溶液を、５つの密閉式のバッチセルのそれぞれに２ｃｃずつ投入した。下記表２に示すように、バッチセル１～３のそれぞれには、表２に記載した平均気泡径及び気泡含有率（２３℃（バッチセル３のみ２２℃））の条件でＫＯＨ水溶液に空気（酸素濃度２１％）を供給した。バッチセル１及び２それぞれの条件を達成するために、マイクロバブル発生装置を用いて空気を供給した。バッチセル３の条件を達成するために、散気管を用いて空気を供給した。バッチセル４及び５のＫＯＨ水溶液には空気を供給しなかったが、バッチセル５のＫＯＨ水溶液には、アルゴンガスを１時間以上供給して抜気した。

[0041] [表2]

| バッチセル | 平均気泡径 | 気泡含有率 (vol%) | 溶存酸素濃度 (ppm) | 酸素還元電流密度(mA/cm$^2$) | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | | (10mV/sec) | (20mV/sec) |
| 1 | 45μm | 7.2 | 8.3 | 0.13 | 0.19 |
| 2 | 86μm | 7.5 | 8.2 | 0.12 | 0.18 |
| 3 | 数mm | - | 8.6 | 0.09 | 0.14 |
| 4 | - | - | 8.3 | 0.08 | 0.13 |
| 5 | - | - | 0.04 | 0.03 | 0.05 |

[0042] バッチセル１～５それぞれのＫＯＨ水溶液に対し、溶存酸素濃度の測定と、酸素還元電流密度の測定とを行った。前者の測定については、東亜ＤＫＫ製の低濃度ポータブル溶存酸素計（ＤＯ－３２Ａ）を用いて、バブルを発生させた溶液から１００ｍｌ／ｍｉｎで計測器へ送液しながら溶存酸素を計測した。その際の溶液の温度は２３℃であった（ただし、バッチセル３のみ、溶液の温度は２２℃であった）。後者の測定は、径３ｍｍの白金を作用極、白金線を対極、Ｈｇ／ＨｇＯ（１Ｍ　ＫＯＨ）を参照電極とした三電極式セルにてリニアスイープボルタンメトリ法により、電位掃引速度を１０ｍＶ／ｓｅｃ及び２０ｍＶ／ｓｅｃのそれぞれの条件で測定した。これらの測定結果も表２に示している。

[0043] 溶存酸素濃度についてバッチセル１及び２とバッチセル３とを対比すると、供給されるガスの気泡径の違いによる影響はほとんどなかった。これは、

大気中に開放された電解液であるため、溶存酸素濃度が溶液の温度に対して決まる飽和濃度となっていたためと考えられる。これに対し、酸素還元電流密度についてバッチセル１及び２とバッチセル３とを対比すると、前者の方が後者に比べて有意に高くなっている。酸素還元により液中の溶存酸素が消失し、溶存酸素濃度が低下するものの、気泡供給系では、酸素の消費とともに気泡からの酸素の溶解が生じることで、酸素還元電流密度が高くなったことが考えられる。この結果から、電解液に供給するガスの気泡径の平均値を１００μｍ以下にすれば、ガスを単にバブリングさせた場合に比べて、放電電流密度をさらに高められることが実証できた。

[0044] 上記各実施形態に記載の内容は、例えば以下のように把握される。

[0045] ［１］一の態様に係る金属空気電池システムは、

負極電極（１１）、該負極電極（１１）に電気的に接続された金属体（１２）、及び正極電極（１３）を含み、電解液が流通するチャンバ（１４）が前記負極電極（１１）及び前記金属体（１２）間に画定された電池装置（２）と、

空気中から酸素を分離する酸素分離装置（４）と、

前記酸素分離装置（４）で分離された酸素を含むガスを、前記チャンバ（１４）に供給される前記電解液中にバブリングしながら供給するバブリング装置（５）と

を備える。

[0046] 本開示の金属空気電池システムによれば、空気に比べて酸素濃度が高いガスをバブリングして電解液に酸素を溶解させているので、電解液に空気をバブリングした場合に比べて、電解液への酸素の溶解速度を高めることができる。その結果、放電電流密度を高めることができる。

[0047] ［２］別の態様に係る金属空気電池システムは、［１］の金属空気電池システムであって、

前記バブリング装置（５）によって前記電解液中に供給される前記ガスの気泡径の平均値は１００μｍ以下である。

[0048] 気泡径と気泡内部の圧力とは反比例の関係があるため、気泡径を小さくすると気泡内部の圧力が大きくなる。液体への気体の溶解速度は圧力と比例関係がある。このため、気泡径を小さくするほど、液体に溶存した気体の濃度を高めることができる。上記［２］のような構成によれば、酸素を含むガスを単にバブリングさせた場合に比べて、電解液への酸素の溶解速度を高めることができる。その結果、放電電流密度を高めることができる。

[0049] ［３］さらに別の態様に係る金属空気電池システムは、［２］の金属空気電池システムであって、

前記ガスの気泡含有率は１０ｖｏｌ％未満である。

[0050] このような構成によれば、酸素を含むガスを単にバブリングさせた場合に比べて、電解液への酸素の溶解速度を高めることができる。その結果、放電電流密度を高めることができる。

[0051] ［４］さらに別の態様に係る金属空気電池システムは、［１］～［３］のいずれかの金属空気電池システムであって、

前記酸素分離装置（４）で分離された酸素を含む前記ガス又は前記酸素分離装置（４）に供給される空気から二酸化炭素を除去する二酸化炭素除去装置（２１）を備える。

[0052] 空気中には二酸化炭素が含まれているため、酸素分離装置で分離された酸素を含むガスに二酸化炭素が混入している可能性がある。電解液中に二酸化炭素が溶存していると、放電中に電解液に溶出した金属イオンと二酸化炭素とが反応するので、電池性能に悪影響を及ぼしてしまう。これに対し、上記［４］のような構成によれば、二酸化炭素濃度を低下させたガスが電解液に供給されるため、電解液中の二酸化炭素の溶存濃度が低下し、電池性能への悪影響のおそれを低減することができる。

[0053] ［５］さらに別の態様に係る金属空気電池システムは、［１］～［４］のいずれかの金属空気電池システムであって、

前記電解液を貯留する電解液タンク（３）を備え、

前記バブリング装置（５）は、前記ガスを、前記電解液タンク（３）に貯

留された前記電解液中にバブリングしながら供給する。

[0054] このような構成によれば、酸素が電解液に溶解する時間を十分確保できるので、確実に酸素が溶解した電解液をチャンバに供給することができる。

[0055] ［６］さらに別の態様に係る金属空気電池システムは、［１］～［４］のいずれかの金属空気電池システムであって、

前記電解液を貯留する電解液タンク（３）を備え、

前記電解液タンク（３）と前記チャンバ（１４）とを連通する電解液供給経路（１６）と、

前記電解液タンク（３）と前記チャンバ（１４）とを連通する電解液戻り経路（１７）と、

前記電解液供給経路（１６）に設けられたポンプ（１８）と

を備える。

[0056] このような構成によれば、電解液が電解液タンクとチャンバとの間を循環するので、チャンバを流通した電解液を廃棄する場合に比べて、使用する電解液の量を低減でき、コストを低減することができる。

[0057] ［７］さらに別の態様に係る金属空気電池システムは、［６］の金属空気電池システムであって、

前記バブリング装置（５）は、前記ポンプ（１８）と前記チャンバ（１４）との間で前記電解液供給経路（１６）を流れる前記電解液中に前記ガスをバブリングする。

[0058] このような構成によれば、バブリングされたガスの気泡がポンプに吸引されるおそれを低減できるので、ポンプが故障するおそれを低減することができる。

[0059] ［８］さらに別の態様に係る金属空気電池システムは、［５］～［７］のいずれかの金属空気電池システムであって、

前記電解液タンク（３）の底部（３ａ）と連通した回収容器（２２）を備える。

[0060] このような構成によれば、金属体から溶出した金属イオンの析出物を回収

容器に回収し、金属体として再利用することができる。

[0061] ［９］さらに別の態様に係る金属空気電池システムは、［１］～［８］のいずれかの金属空気電池システムであって、

前記電池装置（２）は、前記正極電極（１３）を取り囲むように前記金属体（１２）が設けられた円筒形状を有する。

[0062] このような構成によれば、電池装置内の電解液の流路が簡素になるので、電解液の圧力損失を低下でき、さらに、電解液に溶存する酸素等のガスが放散された場合に電池装置内にガス溜まりが形成されるおそれを低減することができる。また、電池装置の円筒形状の両端をシールすれば電池装置をシールすることができるので、シール性に優れ、電解液がリークするおそれを低減することもできる。

[0063] ［１０］一の態様に係る金属空気電池システムは、

負極電極（１１）、該負極電極（１１）に電気的に接続された金属体（１２）、及び正極電極（１３）を含み、電解液が流通するチャンバ（１４）が前記負極電極（１１）及び前記金属体（１２）間に画定された電池装置（２）と、

空気から二酸化炭素を除去する二酸化炭素除去装置（２１）と、

空気から二酸化炭素が除去されたガスを、前記チャンバ（１４）に供給される前記電解液中にバブリングしながら供給するバブリング装置（５）と

を備える。

[0064] 本開示の金属空気電池システムによれば、空気に比べて二酸化炭素濃度を低下させたガスが電解液に供給されるため、電解液中の二酸化炭素の溶存濃度が低下し、電池性能への悪影響のおそれを低減することができる。

## 符号の説明

[0065] １ 金属空気電池システム

２ 電池装置

３ 電解液タンク

３ａ （電解液タンクの）底部

４　酸素分離装置

５　バブリング装置

１１　負極電極

１２　金属体

１３　正極電極

１４　チャンバ

１６　電解液供給経路

１７　電解液戻り経路

１８　ポンプ

２１　二酸化炭素除去装置

２２　回収容器

# 請求の範囲

[請求項1] 負極電極、該負極電極に電気的に接続された金属体、及び正極電極を含み、電解液が流通するチャンバが前記負極電極及び前記金属体間に画定された電池装置と、

空気中から酸素を分離する酸素分離装置と、

前記酸素分離装置で分離された酸素を含むガスを、前記チャンバに供給される前記電解液中にバブリングしながら供給するバブリング装置と

を備える金属空気電池システム。

[請求項2] 前記バブリング装置によって前記電解液中に供給される前記ガスの気泡径の平均値は１００μｍ以下である、請求項１に記載の金属空気電池システム。

[請求項3] 前記ガスの気泡含有率は１０ｖｏｌ％未満である、請求項２に記載の金属空気電池システム。

[請求項4] 前記酸素分離装置で分離された酸素を含む前記ガス又は前記酸素分離装置に供給される空気から二酸化炭素を除去する二酸化炭素除去装置を備える、請求項１～３のいずれか一項に記載の金属空気電池システム。

[請求項5] 前記電解液を貯留する電解液タンクを備え、

前記バブリング装置は、前記ガスを、前記電解液タンクに貯留された前記電解液中にバブリングしながら供給する、請求項１～４のいずれか一項に記載の金属空気電池システム。

[請求項6] 前記電解液を貯留する電解液タンクと、

前記電解液タンクと前記チャンバとを連通する電解液供給経路と、

前記電解液タンクと前記チャンバとを連通する電解液戻り経路と、

前記電解液供給経路に設けられたポンプと

を備える、請求項１～４のいずれか一項に記載の金属空気電池システム。

[請求項7] 前記バブリング装置は、前記ポンプと前記チャンバとの間で前記電解液供給経路を流れる前記電解液中に前記ガスをバブリングする、請求項６に記載の金属空気電池システム。

[請求項8] 前記電解液タンクの底部と連通した回収容器を備える、請求項５～７のいずれか一項に記載の金属空気電池システム。

[請求項9] 前記電池装置は、前記正極電極を取り囲むように前記金属体が設けられた円筒形状を有する、請求項１～８のいずれか一項に記載の金属空気電池システム。

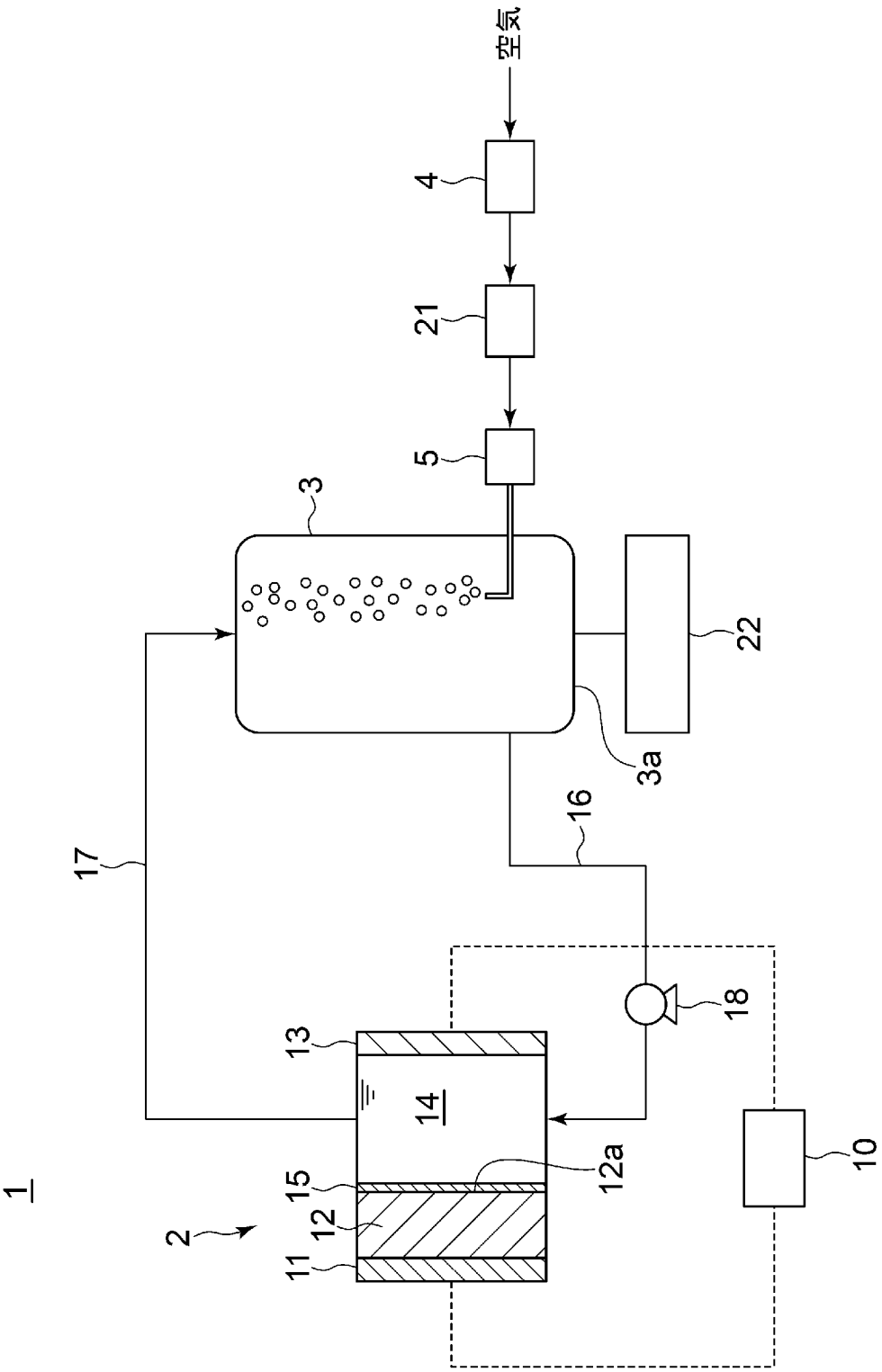
[請求項10] 負極電極、該負極電極に電気的に接続された金属体、及び正極電極を含み、電解液が流通するチャンバが前記負極電極及び前記金属体間に画定された電池装置と、

空気から二酸化炭素を除去する二酸化炭素除去装置と、

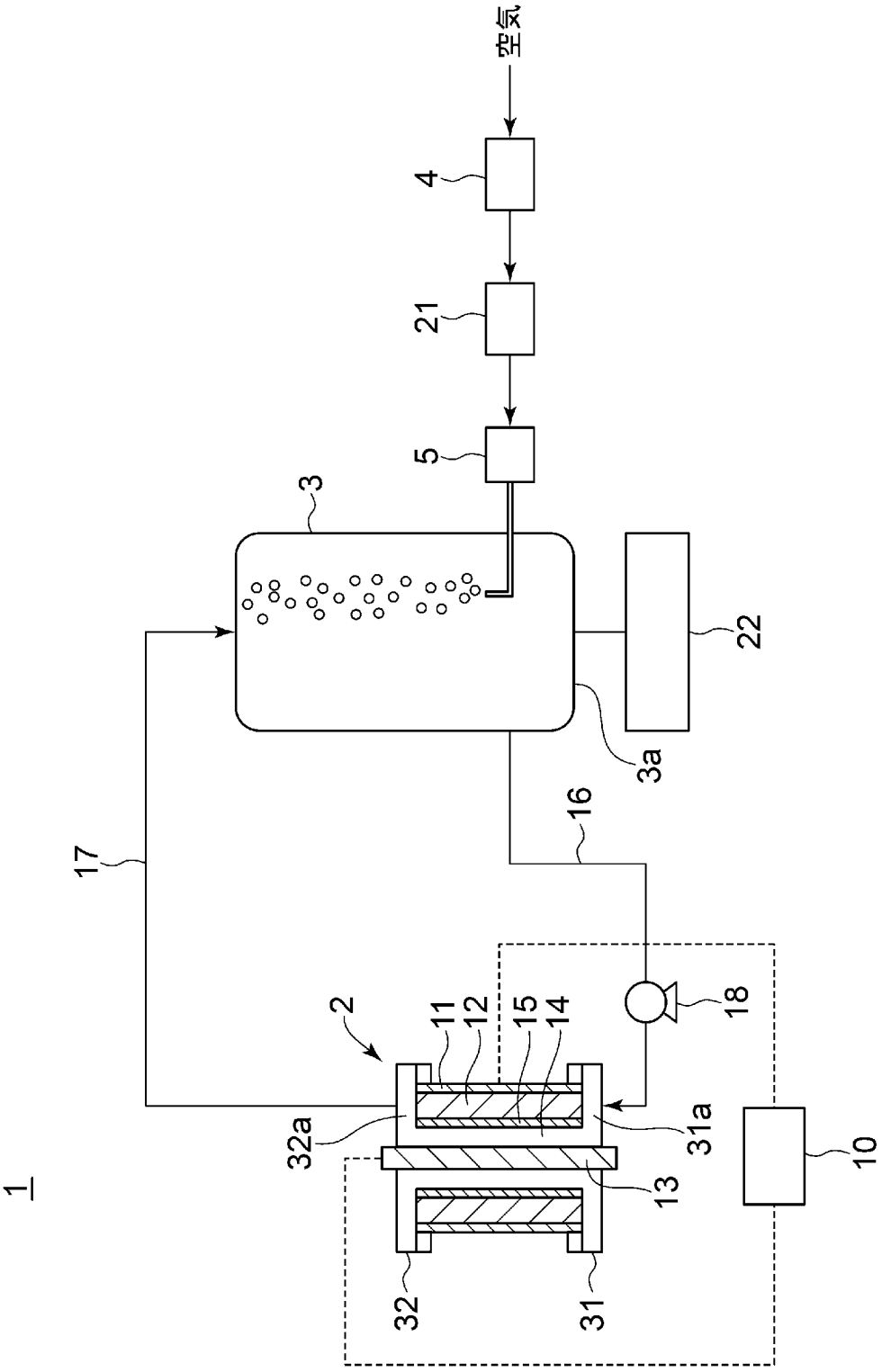
空気から二酸化炭素が除去されたガスを、前記チャンバに供給される前記電解液中にバブリングしながら供給するバブリング装置と

を備える金属空気電池システム。

[図1]



[図2]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2021/010043

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M 12/06(2006.01)i
FI: H01M12/06 B

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01M12/06

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 | 1971-2021 |
| Registered utility model specifications of Japan | 1996-2021 |
| Published registered utility model applications of Japan | 1994-2021 |

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 | JP 2012-28017 A (AISIN SEIKI CO., LTD.) 09 February 2012 (2012-02-09) paragraphs [0015], [0023], [0028], [0033]-[0034], [0040]-[0041], fig. 1, 3, 9 | 1, 5-6, 8 |
| Y | paragraphs [0015], [0023], [0028], [0033]-[0034], [0040]-[0041], fig. 1, 3, 9 | 2-4, 7, 9-10 |
| Y | JP 2015-72744 A (NISSAN MOTOR CO., LTD.) 16 April 2015 (2015-04-16) paragraphs [0022]-[0029], fig. 2 | 2-3 |
| Y | JP 2012-230892 A (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) 22 November 2012 (2012-11-22) paragraphs [0029]-[0031], [0041] | 4, 10 |
| Y | JP 2012-84261 A (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) 26 April 2012 (2012-04-26) clams | 4, 10 |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

| Date of the actual completion of the international search | Date of mailing of the international search report |
|---|---|
| 17 May 2021 (17.05.2021) | 01 June 2021 (01.06.2021) |

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

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.
PCT/JP2021/010043

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 2008-300346 A (TOYOTA MOTOR CORP.) 11 December 2008 (2008-12-11) paragraph [0074], fig. 6 | 7 |
| Y | JP 2011-253789 A (HITACHI ZOSEN CORP.) 15 December 2011 (2011-12-15) claims, fig. 1 | 9 |
| Y | JP 2014-26857 A (SHARP CORP.) 06 February 2014 (2014-02-06) claims | 9 |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2021/010043

| Patent Documents referred in the Report | Publication Date | Patent Family | Publication Date |
|---|---|---|---|
| JP 2012-28017 A | 09 Feb. 2012 | (Family: none) | |
| JP 2015-72744 A | 16 Apr. 2015 | (Family: none) | |
| JP 2012-230892 A | 22 Nov. 2012 | (Family: none) | |
| JP 2012-84261 A | 26 Apr. 2012 | US 2013/0309581 A1<br>claims<br>WO 2012/046699 A1<br>CN 103125047 A | |
| JP 2008-300346 A | 11 Dec. 2008 | US 2010/0151336 A1<br>paragraph [0097], fig. 6<br>WO 2008/136296 A1<br>EP 2144325 A1<br>CA 2682812 A1<br>KR 10-2009-0127325 A<br>CN 101669248 A | |
| JP 2011-253789 A | 15 Dec. 2011 | US 2013/0078535 A1<br>claims, fig. 1<br>US 2013/0295472 A1<br>WO 2011/152464 A1<br>CN 102934280 A<br>KR 10-2013-0112697 A | |
| JP 2014-26857 A | 06 Feb. 2014 | (Family: none) | |

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2021/010043

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

H01M 12/06(2006.01)i
FI: H01M12/06 B

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））

H01M12/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

| | |
|---|---|
| 日本国実用新案公報 | １９２２－１９９６年 |
| 日本国公開実用新案公報 | １９７１－２０２１年 |
| 日本国実用新案登録公報 | １９９６－２０２１年 |
| 日本国登録実用新案公報 | １９９４－２０２１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 | JP 2012-28017 A（アイシン精機株式会社）09.02.2012（2012-02-09）<br>段落0015,0023,0028,0033-0034,0040-0041,図1,3,9 | 1,5-6,8 |
| Y | 段落0015,0023,0028,0033-0034,0040-0041,図1,3,9 | 2-4,7,9-10 |
| Y | JP 2015-72744 A（日産自動車株式会社）16.04.2015（2015-04-16）<br>段落0022-0029,図2 | 2-3 |
| Y | JP 2012-230892 A（住友化学株式会社）22.11.2012（2012-11-22）<br>段落0029-0031,0041 | 4,10 |
| Y | JP 2012-84261 A（住友化学株式会社）26.04.2012（2012-04-26）<br>特許請求の範囲 | 4,10 |
| Y | JP 2008-300346 A（トヨタ自動車株式会社）11.12.2008（2008-12-11）<br>段落0074,図6 | 7 |
| Y | JP 2011-253789 A（日立造船株式会社）15.12.2011（2011-12-15）<br>特許請求の範囲、図1 | 9 |
| Y | JP 2014-26857 A（シャープ株式会社）06.02.2014（2014-02-06）<br>特許請求の範囲 | 9 |

☐ 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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
“&” 同一パテントファミリー文献

| 国際調査を完了した日 | 国際調査報告の発送日 |
|---|---|
| 17.05.2021 | 01.06.2021 |

名称及びあて先

日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）

高木　康晴 4X 9275

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2021/010043

| 引用文献 | 公表日 | パテントファミリー文献 | 公表日 |
|---|---|---|---|
| JP 2012-28017 A | 09.02.2012 | （ファミリーなし） | |
| JP 2015-72744 A | 16.04.2015 | （ファミリーなし） | |
| JP 2012-230892 A | 22.11.2012 | （ファミリーなし） | |
| JP 2012-84261 A | 26.04.2012 | US 2013/0309581 A1<br>特許請求の範囲<br>WO 2012/046699 A1<br>CN 103125047 A | |
| JP 2008-300346 A | 11.12.2008 | US 2010/0151336 A1<br>[0097],図6<br>WO 2008/136296 A1<br>EP 2144325 A1<br>CA 2682812 A1<br>KR 10-2009-0127325 A<br>CN 101669248 A | |
| JP 2011-253789 A | 15.12.2011 | US 2013/0078535 A1<br>特許請求の範囲、図1<br>US 2013/0295472 A1<br>WO 2011/152464 A1<br>CN 102934280 A<br>KR 10-2013-0112697 A | |
| JP 2014-26857 A | 06.02.2014 | （ファミリーなし） | |