

(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
2022年8月25日(25.08.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/176367 A1

(51) 国際特許分類:

H01M 12/08 (2006.01) H01M 4/74 (2006.01)
H01M 4/02 (2006.01) H01M 4/86 (2006.01)
H01M 4/66 (2006.01)

港区海岸一丁目7番1号 ソフトバンク株式会社内 Tokyo (JP). 宮川 純太郎(MIYAKAWA Shuntaro); 〒1057529 東京都港区海岸一丁目7番1号 ソフトバンク株式会社内 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/046716

(22) 国際出願日: 2021年12月17日(17.12.2021)

(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 2021-026282 2021年2月22日(22.02.2021) JP

(71) 出願人: 国立研究開発法人物質・材料研究機構(NATIONAL INSTITUTE FOR MATERIALS SCIENCE) [JP/JP]; 〒3050047 茨城県つくば市千現一丁目2番地1 Ibaraki (JP). ソフトバンク株式会社(SOFTBANK CORP.) [JP/JP]; 〒1057529 東京都港区海岸一丁目7番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 松田 翔一(MATSUDA Shoichi); 〒3050047 茨城県つくば市千現一丁目2番地1 国立研究開発法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP). 安川 栄起(YASUKAWA Eiki); 〒3050047 茨城県つくば市千現一丁目2番地1 国立研究開発法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP). 山口 祥司(YAMAGUCHI Shoji); 〒3050047 茨城県つくば市千現一丁目2番地1 国立研究開発法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP). 角田 宏郁(KAKUTA Hirofumi); 〒1057529 東京都

(74) 代理人: 特許業務法人浅村特許事務所(ASAMURA PATENT OFFICE, P.C.); 〒1408776 東京都品川区東品川2丁目2番24号 天王洲セントラルタワー 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, IT, JO, 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,

(54) Title: OXYGEN CHANNEL AND COLLECTOR FOR AIR CELLS, AND AIR CELL

(54) 発明の名称: 空気電池用酸素流路及び集電体、並びに空気電池

(57) Abstract: The present invention addresses the problem of providing an oxygen channel for air cells, the oxygen channel having high aperture ratios (specifically, high planar aperture ratio and high cross-sectional aperture ratio), specifically, an oxygen channel for air cells, wherein both the planar aperture ratio and the cross-sectional aperture ratio are 50% or more, preferably 60% or more. The present invention provides an oxygen channel for air cells, the oxygen channel being composed of a structure that comprises two kinds of resin fibers having different fiber diameters in a mesh form, wherein the ratio of the fiber diameter of resin fibers having the larger fiber diameter to the fiber diameter of resin fibers having the smaller fiber diameter is within the range from 1.2 to 7.

(57) 要約: 本発明は、開口率(具体的には、平面開口率と断面開口率)が高い空気電池用酸素流路を提供すること、具体的には、平面開口率と断面開口率が両方とも50%以上、好ましくは60%以上となる空気電池用酸素流路を提供することを課題とする。本発明によれば、繊維径の異なる2種の樹脂繊維をメッシュ形状で含む構造体であって、当該樹脂繊維のうち、細い方の繊維径に対する太い方の繊維径の比率が1.2以上7以下の範囲である、空気電池用酸素流路が提供される。

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：空気電池用酸素流路及び集電体、並びに空気電池 技術分野

[0001] 本発明は、空気電池の正極を構成する酸素流路及び当該酸素流路を備える集電体、並びに当該酸素流路又は集電体を備える空気電池に関する。当該空気電池としては、特に、正極活物質として酸素を用いるリチウム空気二次電池に関する。

背景技術

[0002] スマート社会を支える原動力として電池が着目され、その需要が急激に高まっている。電池にはいろいろな種類のものがあるが、その中でも空気電池は、小型、軽量かつ大容量に適した構造のため、高い注目を集めている。

空気電池は、正極活物質として空気中の酸素を用い、負極活物質として金属を用いた電池で、金属空気電池とも呼ばれ、燃料電池の一種と位置づけられている電池である。

空気電池は、例えば、特許文献1に開示があり、その代表例として、負極活物質としてリチウムを吸蔵放出可能な金属又は化合物として用いるリチウム空気電池が開示されている。

空気電池は、正極活物質が空気中の酸素であり、当該正極活物質を電池外部から供給することが可能なため、当該電池の小型化や軽量化が可能な構造であり、さらに大容量化にも適する構造である。

特許文献2では、空気電池の大容量化を目的として積層型の空気電池が検討されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2002-15737号公報

特許文献2：特開2013-73765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、これまでの空気電池（従来の積層型の空気電池も含む）では、小型化、軽量化、大容量化などの当該空気電池が潜在的に有する能力を十分に引き出せているとはいえず、当該能力の向上が希求されている。その原因の一つが正極（具体的には、正極層、酸素流路及び集電体から構成される構造体）にある。当該酸素流路を「酸素流路構造体」又は「酸素流路層」と呼ぶこともあり、また、当該集電体を、負極を構成する集電体（すなわち、「負極集電体」）と意図的に区別するため、「正極集電体」と呼ぶこともある。

充電時に電極で発生した酸素をスムーズに排出する透過性と、放電時における酸素の電極中での高い拡散性の両方の性質を示すことを「透過拡散性」と称するが、空気電池の正極（特に、積層型の空気電池の正極）では、酸素の取り込みや排出に寄与する酸素流路に関し、酸素流路の断面方向からの透過拡散性と、酸素流路の平面方向への透過拡散性の両方が必要であり、酸素流路の開口率（具体的には、断面開口率と平面開口率）が大きいことが要求される。つまり、空気電池（特に、積層型の空気電池）の正極を構成する酸素流路には、空気中から多量の酸素を取り込んだり、排出したりできるように高い開口率を有する構造であることが求められる。なお、本願では、空気電池用酸素流路を真上から見た面を「平面」と称し、当該酸素流路を真横から見た面（すなわち、側面）を「断面」と称する。つまり、当該酸素流路を鉛直方向に切断したときの切り口を真横から見た面が断面である。そして、平面における単位面積あたりの開口面積の割合を「平面開口率」と称し、断面における単位面積あたりの開口面積の割合を「断面開口率」と称する。

また、正極を構成する酸素流路には、電池反応場として一般的に求められる特性である電子伝導性が併せて求められる。

さらに、空気電池を小型化、軽量化することにより、製造コストを下げることも望まれる。

[0005] 他方、従来より知られている空気電池の正極を構成する酸素流路や集電体は、取扱いの容易さの観点から、一般的に、多孔質金属体や金属メッシュ、

グリッド、スポンジなどの多孔性を有する金属（具体的には、チタン、ニッケル、ステンレス、及びアルミニウム）で作られている。しかし、このような金属を用いる酸素流路や集電体には、重くなる（すなわち、面密度が大きくなる）ことや、多孔性の原因となる空隙が不規則に存在するため断面方向の開孔率が特定できずその制御が難しいことなどの本来的に解決することが困難な欠点があり、空気電池の軽量化や小型化などの点で課題となっていた。

また、従来より、同径のみの導電性樹脂繊維を基材とするメッシュ形状の構造体（いわゆる、同径導電性メッシュ状構造体）も知られているが、当該構造体には、空気電池の正極を構成する酸素流路や集電体として用いるためには断面開孔率が低く、十分ではないという課題があった。

[0006] このような理由により、空気電池の正極を構成する従来より知られている酸素流路には、一般的に、重く、開口率（具体的には、平面開口率及び／又は断面開口率）が不十分であることなどの課題があり、従来の空気電池用酸素流路と比較して、より軽量で、平面開口率と断面開孔率の両方がより高く、より小型化が可能な空気電池用酸素流路であって、高容量化も可能なものが望まれているという現状がある。

また、空気電池の小型化や軽量化などの観点から、空気電池用酸素流路を兼ねる集電体が望まれているという現状もある。

[0007] このような状況のもと、本発明の目的は、例えば、開口率（具体的には、平面開口率と断面開口率）が高い空気電池用酸素流路を提供することである。具体的には、平面開口率と断面開口率が両方とも50%以上、好ましくは60%以上となる空気電池用酸素流路を提供することである。

本発明の目的は、例えば、空気電池の軽量化や高容量化を可能にする重量エネルギー密度の高い空気電池用酸素流路を提供することである。具体的には、面密度が 10.0 mg/cm^2 以下、好ましくは 4.0 mg/cm^2 以下となる空気電池用酸素流路を提供することである。

本発明の目的は、例えば、小型化が可能な空気電池用酸素流路を提供する

ことである。具体的には、厚みが $50\mu\text{m}$ 以上 $300\mu\text{m}$ 以下の範囲、好ましくは $100\mu\text{m}$ 以上 $200\mu\text{m}$ 以下の範囲となる空気電池用酸素流路を提供することである。

本発明の目的は、例えば、軽量化や小型化が可能ならぬに大容量化も可能な空気電池用酸素流路を提供することである。

本発明の目的は、例えば、上記酸素流路を備える集電体（具体的には、酸素流路を兼ねる集電体のことであり、酸素流路機能を有する集電体）を提供することである。この集電体を本願では、「酸素流路兼正極集電体」又は単に「酸素流路兼集電体」とも称する。

本発明の目的は、例えば、上記酸素流路又は上記酸素流路兼集電体を含む空気電池を含む空気電池を提供することである。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、繊維径の異なる2種の樹脂繊維をメッシュ形状で含む構造体とし、当該2種の繊維径の比率を所定の範囲とすると、空気電池としての大容量を維持しつつ、所望する開口率、面密度、厚みを有する空気電池用酸素流路を提供できることを見出し、本発明を完成するに至った。

本発明の諸態様は、具体的には以下の[1]から[19]のとおりである。

[0009] [1] 繊維径の異なる2種の樹脂繊維をメッシュ形状で含む構造体であって、当該樹脂繊維のうち、細い方の繊維径に対する太い方の繊維径の比率が1.2以上7以下の範囲である、空気電池用酸素流路。

[2] 前記細い方の樹脂繊維の繊維径に対する太い方の樹脂繊維の繊維径の比率が2以上6以下の範囲である、[1]に記載の空気電池用酸素流路。

[3] 前記細い方の樹脂繊維の繊維径が $10\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 以下の範囲である、[1]又は[2]に記載の空気電池用酸素流路。

[4] 前記細い方の樹脂繊維の繊維径が $20\mu\text{m}$ 以上 $40\mu\text{m}$ 以下の範

囲である、〔１〕又は〔２〕に記載の空気電池用酸素流路。

〔５〕 前記太い方の樹脂繊維の単位長さ当たりの本数が、１．０本／ｍｍ以上３．６本／ｍｍ以下であり、前記細い方の樹脂繊維の単位長さ当たりの本数が、３．０本／ｍｍ以上６．４本／ｍｍ以下である、〔１〕から〔４〕のいずれかに記載の空気電池用酸素流路。

〔６〕 前記構造体の厚みが５０μｍ以上３００μｍ以下の範囲である、〔１〕から〔５〕のいずれかに記載の空気電池用酸素流路。

〔７〕 前記構造体の厚みが１００μｍ以上２００μｍ以下の範囲である、〔１〕から〔５〕のいずれかに記載の空気電池用酸素流路。

〔８〕 前記メッシュ形状が、繊維径の異なる２種の樹脂繊維を１本ずつ交互に交差させてなる、〔１〕から〔７〕のいずれかに記載の空気電池用酸素流路。

〔９〕 繊維径の異なる２種の樹脂繊維を、当該２種の樹脂繊維を１本ずつ交互に交差させてなるメッシュ形状で含む構造体であって、

当該構造体の平面における単位面積あたりの開口面積の割合である平面開口率が５０％以上で、

当該構造体の断面における単位面積あたりの開口面積の割合である断面開口率が５０％以上である、

〔１〕から〔８〕のいずれかに記載の空気電池用酸素流路

（ここで、当該構造体の平面とは、当該２種の樹脂繊維の交差による格子縞が平面で見える方向から見た面であり、当該構造体の断面とは、当該構造体を鉛直方向に切断したときの切り口を真横方向から見た面である。）。

〔１０〕 前記平面開口率が６０％以上である、〔９〕に記載の空気電池用酸素流路。

〔１１〕 前記断面開口率が６０％以上である、〔９〕又は〔１０〕に記載の空気電池用酸素流路。

〔１２〕 前記平面開口率と前記断面開口率がそれぞれ以下の計算式によって決定される平面開口率（％）及び断面開口率（％）である、〔１〕から

[1 1] のいずれかに記載の空気電池用酸素流路 :

[数1]

$$\text{平面開口率 (\%)} = \frac{A \times B}{C \times D} \times 100 \quad (\text{式 1})$$

(式中、Aは開口部分の横長さを表し、下記式で定義される :

$A = 1 / \text{細い方の樹脂繊維の密度 (本/mm)} - \text{細い方の樹脂繊維 1 本分の繊維径 } (\mu\text{m}) / 1000 (\mu\text{m/mm}) ;$

Bは開口部分の縦長さを表し、下記式で定義される :

$B = 1 / \text{太い方の樹脂繊維の密度 (本/mm)} - \text{太い方の樹脂繊維 1 本分の繊維径 } (\mu\text{m}) / 1000 (\mu\text{m/mm}) ;$

Cは細い方の樹脂繊維同士の間隔を表し、下記式で定義される :

$C = 1 / \text{細い方の樹脂繊維の密度 (本/mm)} ;$

Dは太い方の樹脂繊維同士の間隔を表し、下記式で定義される :

$D = 1 / \text{太い方の樹脂繊維の密度 (本/mm)} ;$

[数2]

$$\text{断面開口率 (\%)} = \frac{E \times F - (S + T)}{E \times F} \times 100 \quad (\text{式 2})$$

(式中、Eは単位断面面積の高さを表し、下記式で定義される :

$E = \text{太い方の樹脂繊維 1 本分の繊維径 } (\mu\text{m}) / 1000 (\mu\text{m/mm}) + \text{細い方の樹脂繊維 1 本分の繊維径 } (\mu\text{m}) / 1000 (\mu\text{m/mm}) ;$

Fは単位断面面積の横の長さを表し、下記式で定義される :

$F = 1 / \text{太い方の樹脂繊維の密度 (本/mm)} ;$

Sは単位断面面積に占める太い方の樹脂繊維の面積を表し、下記式で定義される :

$S = (\text{太い方の樹脂繊維 1 本分の繊維径 } (\mu\text{m}) / 1000 (\mu\text{m/mm}) / 2)^2 \times 3.14 ;$

Tは単位断面面積に占める細い方の樹脂繊維の面積を表し、下記式で定義される :

$T = \text{細い方の樹脂繊維の繊維径 } (\mu\text{m}) / 1000 (\mu\text{m/mm}) \times 1$

／太い方の樹脂繊維の密度（本／mm））。

〔13〕 面密度が 10 mg/cm^2 以下である、〔1〕から〔12〕のいずれかに記載の空気電池用酸素流路。

〔14〕 面密度が 4.0 mg/cm^2 以下である、〔1〕から〔12〕のいずれかに記載の空気電池用酸素流路。

〔15〕 前記繊維径の異なる2種の樹脂繊維が少なくともポリエステルを含む、〔1〕から〔14〕のいずれかに記載の空気電池用酸素流路。

〔16〕 前記繊維径の異なる2種の樹脂繊維が導電性物質で被覆されている、〔1〕から〔15〕のいずれかに記載の空気電池用酸素流路を備える、集電体。

〔17〕 前記導電性物質が、Ni、Cu、W、Al、Au、Ag、Pt、Fe、及びTiからなる群から選択される少なくとも一種の金属又は合金である、〔16〕に記載の集電体。

〔18〕 負極と、非水系電解液を充填させたセパレータと、正極とを備える空気電池であって、

前記正極が、正極層と、活物質として酸素を取り込むための酸素流路と、集電体とを備え、

前記酸素流路が、〔1〕から〔15〕のいずれかに記載の空気電池用酸素流路である、空気電池。

〔19〕 負極と、非水系電解液を充填させたセパレータと、正極とを備える空気電池であって、

前記正極が、正極層と、活物質として酸素を取り込むための酸素流路を備えた集電体と、正極リードとを備え、

前記集電体が、〔16〕又は〔17〕に記載の集電体である、空気電池。

発明の効果

〔0010〕 本発明によれば以下の効果が得られる。

本発明によれば、例えば、開口率（具体的には、平面開口率と断面開口率）が高い空気電池用酸素流路を提供することができる。具体的には、平面開

口率と断面開口率が両方とも50%以上、更には60%以上となる空気電池用酸素流路を提供することができる。このように断面開孔率も高めることができるので、活物質である酸素を酸素流路の断面方向から取り込む必要のある積層型の空気電池により好適に使用することができる。

本発明によれば、例えば、空気電池の軽量化や高容量化を可能にする重量エネルギー密度の高い空気電池用酸素流路を提供することができる。具体的には、面密度が 10.0 mg/cm^2 以下、更には 4.0 mg/cm^2 以下となる空気電池用酸素流路を提供することができる。

本発明によれば、例えば、小型化が可能な空気電池用酸素流路を提供することができる。具体的には、厚みが $50\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $300\text{ }\mu\text{m}$ 以下の範囲、更には、 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $200\text{ }\mu\text{m}$ 以下の範囲となる空気電池用酸素流路を提供することができる。

本発明によれば、例えば、軽量化や小型化が可能ならぬに空気電池に用いた場合に必要とされる放電容量を十分に確保できる空気電池用酸素流路を提供することができる。

本発明によれば、例えば、上記酸素流路に導電処理を施すことにより、酸素流路を兼ねる集電体（すなわち、酸素流路兼集電体）を提供することができる。そのため、高い開口率を有する酸素流路兼集電体や軽量の酸素流路兼集電体を提供することができる。特に、断面開孔率を高めることができる酸素流路兼集電体であるため、活物質である酸素を酸素流路の断面方向から取り込む必要のある積層型の空気電池に好適に使用することができる。このような酸素流路兼集電体の使用は、空気電池の小型化の実現をより一層容易にすることができる。

本発明によれば、例えば、上記酸素流路や上記酸素流路兼集電体を含む空気電池を提供することができる。そのため、小型化、軽量化、大容量化などの空気電池が潜在的に有する能力の向上が図れる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]本発明の一実施態様である空気電池用酸素流路の斜視図である。

[図2]本発明の一実施態様である空気電池用酸素流路の平面図であり、その一部分を拡大したものである。

[図3]本発明の一実施態様である空気電池用酸素流路の平面方向から見た単位格子縞部分を拡大した図（すなわち、平面図）である。

[図4]本発明の一実施態様である空気電池用酸素流路の断面方向から見た図（すなわち、断面図）であり、その一部分を拡大したものである。

[図5]本発明の一実施形態であるリチウム空気電池の構造を示す断面模式図である。

発明を実施するための形態

[0012] 本発明の態様の一つは、繊維径の異なる2種の樹脂繊維をメッシュ形状で含む構造体であって、当該樹脂繊維のうち、細い方の繊維径に対する太い方の繊維径の比率が1.2以上7以下の範囲である、空気電池用酸素流路である。

[0013] ここで、樹脂繊維としては、本発明の目的を達成できるものであれば特に制限はないが、例えば、ポリエステル、アラミド、ナイロン、ビニロン、ポリオレフィン、レーヨン等の合成樹脂繊維が挙げられる。樹脂繊維は、1種類の合成樹脂繊維でもよいし、2種以上の合成樹脂繊維を組み合わせたものでもよい。

樹脂繊維は、ポリエステルであるか、又はポリエステルの少なくとも含むことが好ましい。ポリエステルは、導電層を形成するためのベースとして好ましく、導電性樹脂繊維としての汎用性が高い。

また、樹脂繊維の形態も本発明の目的を達成できるものであれば特に制限はなく、例えば、1本の樹脂繊維は、1種類の樹脂からなるものであってもよいし、種類の異なる樹脂繊維の混織からなるものであってもよい。

繊維径の異なる2種の樹脂繊維とは、繊維径が相対的に小さい樹脂繊維（これを本願では「細い方の樹脂繊維」とも称する）と大きい樹脂繊維（これを本願では「太い方の樹脂繊維」とも称する）が1つずつ存在していることを意味する。

[0014] 細い方の樹脂繊維の繊維径としては、 $10\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 以下の範囲であることが好ましく、 $20\mu\text{m}$ 以上 $40\mu\text{m}$ 以下の範囲であることがより好ましい。

細い方の樹脂繊維の繊維径を「細い方の繊維径」、太い方の樹脂繊維の繊維径を「太い方の繊維径」と称すると、細い方の繊維径に対する太い方の繊維径の比率（＝（太い方の繊維径／細い方の繊維径））は、 1.2 以上 7 以下の範囲であり、 2 以上 6 以下の範囲であることが好ましく、 4 以上 6 以下であることがより好ましい。細い方の繊維径に対する太い方の繊維径の比率を 1.2 以上とすることは、高い開口率を得るうえで望ましい。また、細い方の繊維径に対する太い方の繊維径の比率を 7 以下とすることは、メッシュを作製するうえで望ましい（特に、メッシュを構成する樹脂繊維の横滑りを避け、樹脂繊維同士の間隔を等間隔にさせるうえで望ましい。）。

太い方の樹脂繊維の繊維径は、上記比率を満たす範囲である。

[0015] 細い方の樹脂繊維の単位長さ当たりの本数（すなわち、樹脂繊維の密度）は、 76 本／インチ以上 163 本／インチ（ 3.0 本／ mm 以上 6.4 本／ mm 以下）であることが好ましく、 80 本／インチ以上 160 本／インチ以下（すなわち、 3.1 本／ mm 以上 6.3 本／ mm 以下）であることがより好ましい。

太い方の樹脂繊維の樹脂繊維の密度は、 25 本／インチ以上 91 本／インチ（ 1.0 本／ mm 以上 3.6 本／ mm 以下）であることが好ましく、 29 本／インチ以上 90 本／インチ以下（すなわち、 1.1 本／ mm 以上 3.5 本／ mm 以下）であることがより好ましい。

[0016] メッシュとは、細い繊維径の樹脂繊維と太い繊維径の樹脂繊維で網目状に編み込んだものを意味し、メッシュ形状とは、この編み込みによって形成される網目の形状のことである。メッシュ形状としては、例示的に、平織、綾織、畳織、綾畳織と一般的に呼ばれる形状が挙げられるが、本発明の目的が達成を達成できるメッシュ形状であれば特に制限はない。汎用性などの点で、平織と呼ばれる形状が好ましい。本願で、平織と呼ぶ形状は、縦と横の織

維を1本ずつ交互に交差させることによって得られる形状である。交差させる樹脂繊維同士の間隔（すなわち、細い繊維径の樹脂繊維同士の間隔及び太い繊維径の樹脂繊維同士の間隔）は等間隔であることが好ましい。

[0017] 上記繊維径の異なる2種の樹脂繊維に関し、細い方の樹脂繊維の材料である樹脂の種類と太い方の樹脂繊維の材料である樹脂の種類は、同一であってもよいし、異なってもよい。また、例えば、細い方の樹脂繊維の繊維径と同じ繊維径の樹脂繊維であって、材料である樹脂の種類が細い方の樹脂繊維と異なる樹脂繊維を繋ぎ、細い方の樹脂繊維として使用するなど、材料である樹脂の種類が異なる同径の樹脂繊維を組み合わせ使用してもよい。

[0018] 空気電池用酸素流路は、上記繊維径の異なる2種の樹脂繊維をメッシュ形状にした状態で含む構造体であればよい。そのため、本発明の目的が達成できれば、他の構成を含んでもよい。例えば、導電性物質をさらに含む構造体であってもよく、具体的には、上記樹脂繊維上にめっき処理などにより導電性物質がコーティングされているような場合が挙げられる。

[0019] 前記構造体の厚みは、 $50\mu\text{m}$ 以上 $300\mu\text{m}$ 以下の範囲であることが好ましく、 $100\mu\text{m}$ 以上 $200\mu\text{m}$ 以下の範囲であることがより好ましい。

[0020] 図1に、空気電池用酸素流路（具体的には、繊維径の異なる2種の樹脂繊維であって、（太い方の繊維径／細い方の繊維径）による比率が1.2以上7以下の範囲であるものをメッシュ形状（具体的には、平織と呼ばれる形状）で含む構造体）の一例を斜視図で示す。図1に示すとおり、縦の細い繊維径の樹脂繊維と横の太い繊維径の樹脂繊維が1本ずつ交互に交差して格子縞を形成している。本願では、この格子縞が平面で見える方向から見た面が、前記構造体の平面（すなわち、空気電池用酸素流路の平面）であり、図2にその一部分の拡大図を示す。つまり、前記構造体の平面は、空気電池用酸素流路を真上から見た面のことであり、当該2種の樹脂繊維の交差による格子縞が平面で見える方向から見た面である。前記構造体の断面は、前記構造体を鉛直方向に切断したときの切り口を真横方向から見た面のことであり、前記平面に対して垂直な面である。つまり、前記構造体の断面は、空気電池用

酸素流路を真横から見た面（すなわち、側面）のことであり、当該２種の樹脂繊維の断面方向から見た面である。図４にその一部分を拡大した図を示す。

[0021] 前記構造体の平面における単位面積あたりの開口面積の割合（平面開口率）は、５０％以上、好ましくは６０％以上である。

また、前記構造体の断面における単位面積あたりの開口面積の割合（断面開口率）は、５０％以上、好ましくは６０％以上である。

[0022] アルミニウム（Ａｌ）などの多孔質金属体からなる構造体の開口率（具体的には空隙部分の比率）測定としては、当該構造体を樹脂埋めし、研磨により断面を得て、得られた断面をデジタルマイクロスコープにより観察して算出する方法が知られている。

しかしながらこの方法は、本発明のような、樹脂繊維をメッシュ形状で含む構造体の開口率（すなわち、平面開孔率及び断面開孔率）を算出する方法には採用できない。樹脂繊維をメッシュ形状で含む構造体においてこのような方法を使用してその断面開口率を算出しようとする、樹脂埋めをして研磨により断面を出す場合、図４に示すように、横に走っている繊維の中心を常に通るように断面を出す必要があるが、研磨が僅かにずれて斜めに研磨してしまうだけで、上記中心がずれてしまい、図４に見られる横繊維径が細くなったり見えなくなったりしてしまう。そのため、上記方法は、樹脂繊維をメッシュ形状で含む構造体の開口率の評価方法として不適切であり、採用できない。そこで、本発明においては、以下の計算式にしたがって算出する方法が好ましい。但し、以下の計算式によって算出した値と同等の評価ができる方法であれば、この方法に特に制限されるものではない。

[数3]

$$\text{平面開口率（％）} = \frac{A \times B}{C \times D} \times 100 \quad (\text{式1})$$

（式中、Ａは開口部分の横長さを表し、下記式で定義される：

$$A = 1 / \text{細い方の樹脂繊維の密度（本／mm）} - \text{細い方の樹脂繊維1本}$$

分の繊維径 (μm) $\div 1000$ ($\mu\text{m}/\text{mm}$) ;

Bは開口部分の縦長さを表し、下記式で定義される :

$B = 1 \div \text{太い方の樹脂繊維の密度 (本}/\text{mm}) - \text{太い方の樹脂繊維 1 本分の繊維径 (}\mu\text{m}) \div 1000$ ($\mu\text{m}/\text{mm}$) ;

Cは細い方の樹脂繊維同士の間隔を表し、下記式で定義される :

$C = 1 \div \text{細い方の樹脂繊維の密度 (本}/\text{mm})$;

Dは太い方の樹脂繊維同士の間隔を表し、下記式で定義される :

$D = 1 \div \text{太い方の樹脂繊維の密度 (本}/\text{mm})$) 。

[数4]

$$\text{断面開口率 (\%)} = \frac{E \times F - (S + T)}{E \times F} \times 100 \quad (\text{式 2})$$

(式中、Eは単位断面面積の高さを表し、下記式で定義される :

$E = \text{太い方の樹脂繊維 1 本分の繊維径 (}\mu\text{m}) \div 1000$ ($\mu\text{m}/\text{mm}$) + 細い方の樹脂繊維 1 本分の繊維径 (μm) $\div 1000$ ($\mu\text{m}/\text{mm}$) ;

Fは単位断面面積の横の長さを表し、下記式で定義される :

$F = 1 \div \text{太い方の樹脂繊維の密度 (本}/\text{mm})$;

Sは単位断面面積に占める太い方の樹脂繊維の面積を表し、下記式で定義される :

$S = (\text{太い方の樹脂繊維 1 本分の繊維径 (}\mu\text{m}) \div 1000$ ($\mu\text{m}/\text{mm}$) $\div 2$)² $\times 3.14$;

Tは単位断面面積に占める細い方の樹脂繊維の面積を表し、下記式で定義される :

$T = \text{細い方の樹脂繊維の繊維径 (}\mu\text{m}) \div 1000$ ($\mu\text{m}/\text{mm}$) $\times 1 \div \text{太い方の樹脂繊維の密度 (本}/\text{mm})$) 。

上記の平面開口率 (%) と断面開口率 (%) の算出方法について、図3と4を適宜参酌しながら、以下に詳述する。

[0023] 図3は、空気電池用酸素流路の平面方向から見た単位格子縞部分を拡大し

たものである。図3に示されているとおり、当該単位格子縞部分は、縦の細い繊維径の樹脂繊維と横の太い繊維径の樹脂繊維が1本ずつ交互に交差する構造で、2本の縦の細い繊維径の樹脂繊維と2本の横の太い繊維径の樹脂繊維によって1つの単位格子縞が形成されている。縦の細い繊維径の樹脂繊維（すなわち、「細い方の樹脂繊維」）同士は等間隔で並んでおり、横の太い繊維径の樹脂繊維（すなわち、「太い方の樹脂繊維」）同士も等間隔で並んでいる。ここで、便宜上、縦の細い繊維径の樹脂繊維（細い方の樹脂繊維）を「縦繊維」、その密度（細い方の樹脂繊維の密度）を「縦繊維密度」と称し、横の太い繊維径の樹脂繊維（太い方の樹脂繊維）を「横繊維」、その密度（太い方の樹脂繊維の密度）を「横繊維密度」と称する。

また、図4は、空気電池用酸素流路の断面方向から見た図であり、具体的には、図2に示す破線で囲まれた図3に対応する部分をⅠV-ⅠV方向に垂直に切断した面を真横から見た図になる。図4の太枠で囲まれた部分は、図3の太枠で囲まれた部分に対応する。

[0024] (1) 平面開口率(%)の算出方法

平面開口率(%)は、空気電池用酸素流路の平面における単位面積（すなわち、単位平面面積）あたりの開口面積の割合である。図3によれば、太枠で囲まれた部分に占める開口面積の割合(%)になる。

図3において、Aは開口部分の横長さ(mm)を、Bは開口部分の縦長さ(mm)を、Cは縦繊維同士の間隔（これを本願では「横ピッチ」とも称する）、Dは横繊維同士の間隔（これを本願では「縦ピッチ」とも称する）を示す。ここで、縦繊維1本分の繊維径(μm)と横繊維1本分の繊維径(μm)、並びに、縦繊維密度(本/mm)と横繊維密度(本/mm)は既知の値である。

Aの開口部分の横長さは、横ピッチから縦繊維1本分の繊維径を差し引いたものである。

ここで、 $C : \text{横ピッチ (mm)} = 1 / \text{縦繊維密度 (本/mm)}$ である。

また、縦繊維1本分の繊維径(μm)をmm単位で表記すると、縦繊維1

本分の繊維径 (μm) $\div 1000$ ($\mu\text{m}/\text{mm}$) である。

そうすると、開口部分の横長さ (A) は次式から算出される。

[数5]

A : 開口部分の横長さ (mm) = C : 横ピッチ (mm) $\times$ 縦繊維 1 本分の繊維径 (mm) $\div 1 \div$ 縦繊維密度 (本/mm) $\times$ 縦繊維 1 本分の繊維径 (μm) $\div 1000$ ($\mu\text{m}/\text{mm}$)

同様に、B : 開口部分の縦長さ (mm) は、次式から算出される。

[数6]

B : 開口部分の縦長さ (mm) = D : 縦ピッチ $\times$ 横繊維 1 本分の繊維径 $\div 1 \div$ 横繊維密度 (本/mm) $\times$ 横繊維 1 本分の繊維径 (μm) $\div 1000$ ($\mu\text{m}/\text{mm}$)

そうすると、平面開口率 (%) は、空気電池用酸素流路の平面における単位面積あたりの開口面積の割合であるから、次式から算出される。

[数7]

$$\text{平面開口率 (\%)} = \frac{A \times B}{C \times D} \times 100 \quad (\text{式3})$$

(式中、Aは開口部分の横長さを表し、下記式で定義される：

A = $1 \div$ 縦繊維密度 [本/mm] $\times$ 縦繊維 1 本分の繊維径 (μm) $\div 1000$ ($\mu\text{m}/\text{mm}$) ;

Bは開口部分の縦長さを表し、下記式で定義される：

B = $1 \div$ 横繊維密度 [本/mm] $\times$ 横繊維 1 本分の繊維径 (μm) $\div 1000$ ($\mu\text{m}/\text{mm}$) ;

Cは縦繊維同士の間隔 (横ピッチ) を表し、下記式で定義される：

C = $1 \div$ 縦繊維の密度 [本/mm] ;

Dは横繊維同士の間隔 (縦ピッチ) を表し、下記式で定義される：

D = $1 \div$ 横繊維繊維の密度 [本/mm])

この (式3) は上述の (式1) に対応する。

[0025] (2) 断面開口率 (%) の算出方法

断面開口率 (%) は、空気電池用酸素流路の断面における単位面積 (すな

わち、単位断面面積）あたりの開口面積の割合である。図4によれば、太枠で囲まれた部分の面積が単位断面面積に相当するため、太枠で囲まれた部分の面積に占める開口面積（すなわち、斜線部分）の割合（％）になる。

図4に示すEとFはそれぞれ、太枠で囲まれた部分の高さと横の長さを示す。

ここで、縦繊維1本分の繊維径（ μm ）と横繊維1本分の繊維径（ μm ）、並びに、縦繊維密度（本/mm）と横繊維密度（本/mm）は既知の値である。

図4の太枠で囲まれた部分（単位断面面積）の高さ（E）は、横繊維1本分の繊維径（ μm ）と縦繊維1本分の繊維径（ μm ）とを足したものであるから、これをmm単位で表記すると次式から算出される。

[数8]

$$E: \text{単位断面面積の高さ (mm)} = \text{横繊維1本分の繊維径 } (\mu\text{m}) / 1000 (\mu\text{m/mm}) + \text{縦繊維1本分の繊維径 } (\mu\text{m}) / 1000 (\mu\text{m/mm})$$

また、図4の太枠で囲まれた部分（単位断面面積）の横の長さ（F）は、横繊維同士の間隔（縦ピッチ（D））に相当するので、次式から算出される。

[数9]

$$F: \text{単位断面面積の横の長さ (mm)} = (\text{縦ピッチ (D)}) = 1 / \text{横繊維密度 (本/mm)}$$

図4の太枠で囲まれた部分（単位断面面積）中の横繊維の面積（ mm^2 ）は、横繊維の断面面積に相当するため、当該断面面積をSとすると、次式から算出される。

[数10]

$$S: \text{単位断面面積に占める横繊維の面積 (mm}^2\text{)} = (\text{横繊維1本分の繊維径 } (\mu\text{m}) / 1000 (\mu\text{m/mm}) / 2)^2 \times 3.14 \quad (\text{式a})$$

図4の太枠で囲まれた部分（単位断面面積）中の縦繊維の面積（ mm^2 ）は、縦繊維1本分の繊維径（ μm ）とF：単位断面面積の横の長さ（mm）を乗じたものに相当するため、当該面積をTとすると、次式から算出される。

[数11]

T : 単位断面面積に占める縦繊維の面積 (mm^2) = 縦繊維 1 本分の繊維径 (μm) / 1000 ($\mu\text{m}/\text{mm}$) $\times$ 1 / 横繊維密度 (本/ mm) (式 b)

そうすると、断面開口率 (%) は、空気電池用酸素流路の断面における単位断面面積あたりの開口面積の割合であるから、次式から算出される。

[数12]

$$\text{断面開口率 (\%)} = \frac{E \times F - (S + T)}{E \times F} \times 100 \quad (\text{式 4})$$

(式中、 E は単位断面面積の高さを表し、下記式で定義される :

E = 横繊維 1 本分の繊維径 (μm) / 1000 ($\mu\text{m}/\text{mm}$) + 縦繊維 1 本分の繊維径 (μm) / 1000 ($\mu\text{m}/\text{mm}$) ;

F は単位断面面積の横の長さを表し、下記式で定義される :

F = 1 / 横繊維の密度 (本/ mm) ;

S は単位断面面積に占める横繊維の面積を表し、下記式で定義される :

S = (横繊維 1 本分の繊維径 (μm) / 1000 ($\mu\text{m}/\text{mm}$) / 2)² $\times$ 3.14 ;

T は単位断面面積に占める縦繊維の面積を表し、下記式で定義される :

T = 縦繊維の繊維径 (μm) / 1000 ($\mu\text{m}/\text{mm}$) $\times$ 1 / 横繊維の密度 (本/ mm))) 。

この (式 4) は上述の (式 2) に対応する。

[0026] なお、(式 4) は、図 2 に示す破線で囲まれた図 3 に対応する部分を $V-V$ 方向に垂直に切断した面を真横から見た場合、縦繊維と横繊維が入れ替わる。そのため、図 4 の太枠で囲まれた部分 (単位断面面積) 中の横繊維の面積 (mm^2) と縦繊維の面積 (mm^2) はそれぞれ、縦繊維の面積 (mm^2) と横繊維の面積 (mm^2) に入れ替わる。

つまり、上記の (式 a) と (式 b) 式はそれぞれ、次の (式 a') と (式 b') に入れ替わる。

[数13]

単位面積に占める縦繊維の面積 (mm^2) = (縦繊維 1 本分の繊維径 (μm) / $1000 (\mu\text{m}/\text{mm}) / 2$)² × 3.14 (式 a')

[数14]

単位面積に占める横繊維の面積 (mm^2) = 横繊維 1 本分の繊維径 (μm) / $1000 (\mu\text{m}/\text{mm}) \times 1 / \text{縦繊維密度 (本}/\text{mm})$ (式 b')

[0027] このように断面の向きによって断面開口率に差（具体的には、異方性）が認められるが、本願においては、図4に示す、太い方の樹脂繊維の繊維径（すなわち、円断面）が現れる方向からの面の開口率を断面開口率として評価する。具体的には、図2に示す破線で囲まれた図3に対応する部分をⅠⅤ－ⅠⅤ方向に垂直に切断した面を真横から見た断面の開口率を断面開口率として評価する。

[0028] 空気電池用酸素流路の面密度は、重量エネルギー密度の高い空気電池の実現を考慮すると、小さいことが好ましい。具体的には、 $10\text{mg}/\text{cm}^2$ 以下であることが好ましく、 $4.0\text{mg}/\text{cm}^2$ 以下であることが特に好ましい。

[0029] 空気電池用酸素流路を構成する繊維径が異なる2種の樹脂繊維は、導電性物質で被覆されていてもよい。前記導電性物質としては、導電性を示すものであれば特に制限はないが、銅（Cu）、タングステン（W）、アルミニウム（Al）、ニッケル（Ni）、チタン（Ti）、金（Au）、銀（Ag）、白金（Pt）、及びパラジウム（Pd）からなる群から選択される少なくとも1つの金属又は合金が好ましい。

この場合、空気電池用酸素流路は導電性としての性質を備えることになるため、当該酸素流路を集電体（酸素流路兼集電体）として使用してもよい。これにより、空気電池を構成する酸素流路と集電体を一体化でき、空気電池の小型化の実現が容易になる。

[0030] 空気電池が、正極を構成する、酸素流路と集電体を別に備える場合、当該空気電池は、負極と、非水系電解液を充填させたセパレータと、正極とを備え、その正極は、正極層と、活物質として酸素を取り込むための上記酸素流

路と、集電体を備えることになる。

また、空気電池が、正極を構成する集電体が酸素流路兼集電体である場合、当該空気電池は、負極と、非水系電解液を充填させたセパレータと、正極とを備え、その正極は、正極層と、活物質として酸素を取り込むための上記酸素流路を備える集電体（すなわち、酸素流路兼集電体）と、正極リードを備えることになる。

空気電池を構成する、負極、非水系電解液、セパレータ、正極については、後述のとおりである。

[0031] 本発明の空気電池としては例えば、リチウム空気電池、マグネシウム空気電池、ナトリウム空気電池、アルミニウム空気電池が挙げられる。ここで、図5を参酌しながら、本発明のリチウム空気電池の構造を例示的に説明する。但し、本発明の空気電池は、以下に例示する態様に限定されるものではない。本願において別段の定めがないものについては、本発明の目的が達成できれば特に制限されない。

[0032] [リチウム空気電池の構成]

まず、リチウム空気電池100の構成について説明する。

図5は、本発明実地の形態におけるリチウム空気電池の構造を示す断面模式図である。

リチウム空気電池100は、正極101と負極105とがセパレータ108を介して積層された積層構造体からなる。そして、この積層構造体はスプリング114を介して、ガラスプレート109並びにステンレス板110により拘束されている。

[0033] 正極101は、正極層102、酸素流路兼集電体（酸素流路兼正極集電体）103並びに正極リード104から構成される。酸素流路兼集電体103は、酸素が透過できる酸素流路としての機能と集電体（具体的には、正極集電体）としての機能を備えるものである。酸素流路兼集電体103は、酸素流路としての機能と集電体としての機能を別にしてもよい。つまり、酸素流路と集電体（正極集電体）をそれぞれ、独立して備えるものであってもよい。

。

本発明では、繊維径が異なる２種の樹脂繊維からなるメッシュに導電処理を施したもので構成されるメッシュ形状の構造体（本願では、「異径導電性メッシュ状構造体」とも称する。）を酸素流路兼集電体１０３として使用する。導電処理としては、上記樹脂繊維に導電性を付与できる処理であればよく、一般的には、上記樹脂繊維を金属や合金でめっきすることによってコーティングして当該金属や合金の導電層を形成する処理が挙げられる。ここで、めっきする金属や合金としては、導電性を示すものであれば特に制限はないが、銅（Cu）、タングステン（W）、アルミニウム（Al）、ニッケル（Ni）、チタン（Ti）、金（Au）、銀（Ag）、白金（Pt）、及びパラジウム（Pd）からなる群から選択される少なくとも１つの金属若しくは合金が好ましい。

[0034] 正極層１０２は導電性があり、放電反応で生成する過酸化リチウムが析出する反応場であるため、多孔質構造であることが必要である。材質としては、炭素、金属、炭化物、酸化物等が用いられるが、炭素が好適である。

[0035] 負極１０５としては、一般的に公知の負極を使用できる。例えば、負極集電体１０７と、その上に付与されたりチウムを吸放出する金属若しくは合金を含有する負極活物質層１０６からなる構造体が挙げられる。負極活物質層１０６の代表的な材料としては、リチウム金属からなる材料を挙げることができる。また、負極集電体１０７としては、例えば、銅箔を用いることができる。

[0036] 正極１０１と負極１０５の間にはセパレータ１０８が配置される。セパレータ１０８としては、リチウムイオンを通過することができ、また、多孔質構造を有する絶縁性材料であって、さらに、正極層１０２、負極活物質層１０６、及び電解液との反応性を有さない有機材料が使用される。また、セパレータ１０８は電解液を保液する役割も果たす。そのため、セパレータ１０８としては、ポリオレフィン樹脂からなる熱溶融性の微多孔膜、例えば、ポリエチレン製の微多孔膜が挙げられる。セパレータ１０８は、正極層１０２

と負極活物質層 106 との間の短絡を防ぐため、正極層 102 と負極活物質層 106 よりも大きなサイズにして使用することが好ましい。

[0037] 電解液としては、リチウム金属塩を含有する非水系の任意の電解液が好ましい。

前記非水系電解液において、リチウム金属塩としてリチウム塩を用いる場合は、例えば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiSiF_6 、 LiAsF_6 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{Li}(\text{FSO}_2)_2\text{N}$ 、 LiCF_3SO_3 (LiTfO)、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}(\text{LiTFSI})$ 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 LiClO_4 、 LiAlO_2 、 LiAlCl_4 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 等のリチウム塩を挙げることができる。リチウム空気電池の場合、当該リチウム塩として LiBr を含む電解液が特に好ましい。

前記非水系電解液において、非水溶媒は、グライム類（モノグライム、ジグライム、トリグライム、テトラグライム）、メチルブチルエーテル、ジエチルエーテル、エチルブチルエーテル、ジブチルエーテル、ポリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、シクロヘキサノン、ジオキサン、ジメトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフラン、2,2-ジメチルテトラヒドロフラン、2,5-ジメチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロフラン、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸n-プロピル、酢酸ジメチル、メチルプロピオネート、エチルプロピオネート、ギ酸メチル、ギ酸エチル、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ポリエチレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン、デカノリド、バレロラクトン、メバロノラクトン、カプロラクトン、アセトニトリル、ベンゾニトリル、ニトロメタン、ニトロベンゼン、トリエチルアミン、トリフェニルアミン、テトラエチレングリコールジアミン、ジメチルホルムアミド、ジエチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホン、テトラメチレンスルホン、トリエチルホスフィンオ

キシド、1, 3-ジオキソラン及びスルホランからなる群から選択されるが、これらに制限されない。また、これらの溶媒は、それぞれ単独で使用してもよいが、2種以上を混合して使用してもよい。

[0038] 図5に示すリチウム空気電池100は、正極層102並びに負極活物質層106が正方形のリチウム空気電池であり、ガラスプレート109、ステンレス板110、固定ねじ111、固定用座金112、支柱113、スプリング114、スペーサ115を備える。

下側ステンレス板110のコーナー部4か所は、円柱状の4本の支柱113と予め接合されている。また、上側のステンレス板には支柱113に相対する位置に、支柱113が通る穴がけられている。

正極101、セパレータ108、負極105並びにガラスプレート2枚をステンレス板110にて上下から挟み込む。この時、上側ステンレス板110の4隅の穴に支柱113を通して挟み込むようにする。上側ステンレス板の穴を通じて突き抜けた支柱113にスペーサ115、スプリング114、固定用座金112を通す。支柱113はねじが切っており、固定用ねじ111で固定される。固定ねじ111の締め付け度合いによりステンレス板110の間にかかる圧力を制御することができる。

ガラスプレート109は、ステンレス板110及び支柱113を通じて、正極101と負極105とが短絡することを防ぐ絶縁体として機能している。

[0039] [リチウム空気電池の製造方法]

次に、リチウム空気電池100の製造方法について説明する。

はじめに正極層102である多孔質正極の製造方法について述べる。

最初に、多孔質炭素粒子50重量%から80重量%、炭素繊維1重量%から15重量%、結着用高分子材料5重量%から49重量%を秤量し、それらを均一に分散するN-メチルピロリドンからなる溶媒を用いて炭素多孔体正極の塗料を調製する。

ここで、多孔質炭素粒子としてはケッチェンブラック（登録商標）を含む

カーボンブラック、その他テンプレート法にて形成された炭素粒子などを用いることができる。

炭素繊維としては、繊維径が $0.1\ \mu\text{m}$ 以上 $20\ \mu\text{m}$ 以下、長さが $1\ \text{mm}$ 以上 $20\ \text{mm}$ 以下の炭素繊維を用いることができる。

結着性高分子材料としては、ポリアクリロニトリル（PAN）、ポリフッ化ビニリデン、溶媒としては、例えば、ジメチルスルホキシド（DMSO）、ジメチルホルムアミド（DMF）、ジメチルアセトアミド（DMA）などを挙げることができる。

シート成型方法は特に問わないが、例えば、よく知られているドクターブレードなどを用いた湿式製膜法を挙げることができる。このほか、ロールコーター法、ダイコーター法、スピンコート法、スプレーコーティング法などを挙げることができる。成型後の形は、目的に応じて様々な形とすることができる。

次の溶媒浸漬工程では、非溶媒誘起相分離法にて、結着用高分子材料に対する溶解度が低い溶媒中に前記シート成型工程で成型した試料（シート）を浸漬する。この工程により、多孔膜化する。溶媒としては、例えば、水、エチルアルコール、メチルアルコール、イソプロピルアルコールなどのアルコール、並びにこれらの混合溶媒などを挙げることができる。

次に、乾燥を行う。この乾燥工程では試料から各種溶媒を揮発させる。乾燥方法としては、乾燥空気環境下に置く方法、減圧乾燥法、真空乾燥法などを挙げることができる。この乾燥工程では、乾燥速度を速めるために、溶媒の沸点を超える程度の温度で加温してもよい。

しかる後に焼成処理を行う。焼成処理は、例えばオーブン炉、赤外線照射炉などを用いて行うことができる。焼成工程は一度の熱処理とすることもできるが、不融化と焼成の2段階熱処理とすることもできる。焼成の熱処理温度は 800°C 以上 1400°C 以下が好ましく、そのときの雰囲気はアルゴン（Ar）ガス、窒素（ N_2 ）ガスなどによる不活性雰囲気が好ましい。

例えば、結着用高分子としてPANを用いた場合は、約 300°C で空气中

にて不融化させる熱処理を行い、その後、Arガス、N₂ガスなどによる不活性雰囲気中にて800℃以上1400℃以下の熱処理を行うことが好ましい。

以上の工程により、自立するに十分で実用的な機械的強度を有する正極層102が製造される。この構造体は、自立性を有するとともに、高い空気透過性、高いイオン輸送効率及び広い反応場を兼ね備える。

負極105は、例えば、次のようにして製造、準備する。
矩形状に切り出された負極集電体107の上に、負極集電体107の短辺と同じ長さの正形状のリチウム金属などによる負極活物質層（金属層）106を準備し、重なるように積層し、負極105を得る。

負極活物質層106の上にセパレータ108を配置し、所定量の非水系電解液を充填させる。さらにセパレータ108の上に正極層102を正方形の中心が重なるように重ね、所定量の非水系電解液を正極層102に充填させる。

最後に、予め正極リード104が取り付けられた酸素流路兼集電体103を正極層102の3辺と重なるように積層させる。このとき、正極と負極の短絡を抑制するため、正極層102と重ならない正極リード104が取り付けられた1辺を、負極集電体107と反対方向に取り出すことが好ましい。

正極101、負極105並びにセパレータ108からなる積層体を、ガラスプレート109並びにステンレス板110により挟み込む。下側のステンレス板110の4隅に固定された支柱113を、上側ステンレス板110の4隅の穴を通じて突出させ、スペーサ115並びにスプリング114を介在させて拘束し、固定用座金112並びに固定ねじ111で固定する。このとき正極101、負極105並びにセパレータ108に13～14N/cm²の圧力が印加されるように固定ねじ111で調整する。

以上の工程で、リチウム空気電池100を得る。ここで、リチウム空気電池の組立は乾燥空気下、例えば露点温度-50℃以下の乾燥空気下で行うことが好ましい。以上の工程により、リチウム空気電池100が製造される。

実施例

[0040] 以下に、本発明の一実施態様を具体的に説明する。なお、符号は図5に記載の符号に対応する。本願において別段の定めがないものについては、本発明の目的が達成できれば特に制限されない。なお、本発明はいかなる意味においても、以下の実施例によって限定されるものではない。

[0041] <実施例1>

正極101

多孔質炭素粒子65重量%、炭素繊維10重量%、結着用高分子材料25重量%及びそれらを均一に分散するN-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド(DMSO)からなる溶媒を用いて合剤塗料を調製した。

ここで、多孔質炭素粒子としては、ケッチェンブラック(登録商標)を65重量%含むカーボンブラックを用いた。

炭素繊維としては繊維平均径7mm、平均長さ3mmの炭素繊維を用いた。

結着用高分子材料としてはポリアクリロニトリル(PAN)を用いた。

予め、DMSO溶媒にPANを10重量%になるよう溶解し、PAN溶液を作製した。炭素繊維とPAN溶液に含まれるPANとの比率が、重量比で10:25になるよう秤量し、「自転・公転ミキサーあわとり練太郎」(ARE-310、株式会社シンキー製。以後、「あわとり練太郎」と称する)を用いて、2000rpmで2分間混合した。続いて、炭素繊維10重量%に対して多孔質炭素粒子が65重量%となるように秤量して前記塗料に加え、Nv値(乾燥前の塗料分質量に対する、乾燥後の塗料分質量に占める割合(%): (乾燥後の塗料分質量) / (乾燥前の塗料分質量) × 100) が11%になるようN-メチルピロリドンを用いて塗料を希釈した。この塗料を再びあわとり練太郎を用いて2000rpmで2分間混合し、正極用塗料を調製した。

前記正極用塗料を、ドクターブレードを用いた湿式製膜法にて均一な厚みに成型してシート化した。成形後、非溶媒誘起相分離法にてメタノール(貧

溶媒)中に浸漬して、成型試料を多孔質膜化した。

さらにシート状試料から揮発性の溶媒を取り除くため50～80℃で10時間以上の乾燥工程を行い、引き続き大気中にて280℃、3時間の不融化熱処理を行った。その後、真空置換後の窒素ガス雰囲気下の焼成炉にて1050℃、3時間の焼成を行い、長さ140mm、幅100mm、厚さ300 μ mの炭素多孔体試料を作製した。

この炭素多孔体から20mm角の形状に切り出すことで、正極層102を得た。

正極を構成する、酸素流路兼集電体103には、導電性樹脂繊維を基材とするメッシュ形状の構造体を使用した。具体的には、縦繊維としてポリエステル製の繊維で繊維径(本願では、「縦繊維径」とも称する)が27 μ mのものを、横繊維としてポリエステル製の繊維で繊維径(本願では、「横繊維径」とも称する)が100 μ mのものを使用し、縦繊維の密度(いわゆる、縦繊維密度)を130本/インチ(=5.1本/mm)、横繊維の密度(いわゆる、横繊維密度)を50本/インチ(=2.0本/mm)とする当該縦繊維と当該横繊維からなるメッシュに銅及びニッケルのめっきが施されたもので構成されるメッシュ形状の構造体(異径導電性メッシュ状構造体)を作製し、当該構造体を酸素流路兼集電体103として使用した。

面密度は、酸素流路兼集電体103の重量(単位:mg)を、当該酸素流路兼集電体の平面方向から見た面積(単位:cm²)で割ることによって算出した。

平面開孔率及び断面開孔率は、上述の算出方法により算出した。

また、本実施例1では、厚みを縦繊維径と横繊維径の和として算出した。

本実施例の酸素流路兼集電体103の面密度、平面開孔率、断面開孔率はそれぞれ、3.5mg/cm²、69%、67%であった。厚みは127 μ mであった。

前記酸素流路兼集電体103を25mm×20mmに切り出し、正極リード104を取り付けて正極101として用いた。

[0042] 負極 105

負極集電体 107 には、厚み $12\ \mu\text{m}$ の銅箔を $60\text{ mm} \times 20\text{ mm}$ 形状に切り出したものを使用した。負極活物質層 106 には、厚み $100\ \mu\text{m}$ のリチウム箔を $20\text{ mm} \times 20\text{ mm}$ 形状に切り出したものを使用した。そして、切り出した 20 mm 角のリチウム箔の 3 辺が負極集電体 107 の 3 辺に重なるように貼り合わせることで、負極 105 を得た。

[0043] 非水系電解液

非水系電解液は、3 種類の電解質、すなわち 0.5 mol/L の $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}(\text{LiTFSI})$ 、 0.5 mol/L の LiNO_3 及び 0.2 mol/L の LiBr をテトラグライム (TEGDME) 溶媒に溶解することで得た。

[0044] セパレータ 108

セパレータ 108 には W-SCOPE 社製のポリエチレン微多孔膜 (厚み $20\ \mu\text{m}$) を 22 mm 角に切り出して用いた。

[0045] 空気電池 (リチウム空気電池) 100

リチウム空気電池 100 の作製 (組立て) は、露点温度 -50°C 以下の乾燥空気下で行った。

負極 105 の負極活物質層 106 の上にセパレータ 108 を配置し、前記非水系電解液 $15\ \mu\text{L}$ ($3.75\ \mu\text{L}/\text{cm}^2$) を前記セパレータ 108 へ充填させた。

さらに、前記セパレータ 108 の上に正極層 102 を正方形の中心が重なるように重ね、前記非水系電解液 $120\ \mu\text{L}$ ($30\ \mu\text{L}/\text{cm}^2$) を正極層 102 に充填させた。酸素流路兼集電体 103 を正極層 102 の 3 辺と重なるように積層させた。

前記積層体を、ガラスプレート 109 並びにステンレス板 110 により、スプリング 114 を介在させて拘束し、固定用座金 112 並びに固定ねじ 111 で固定した。このとき正極 101、負極 105 並びにセパレータ 108 に $13 \sim 14\text{ N}/\text{cm}^2$ の圧力が印加されるように固定ねじ 111 で調整し、

リチウム空気電池 100 を得た。

このリチウム空気電池 100 は単層セルであるが、ガラスプレート 109 で挟み込むことにより、酸素の取り込み面を酸素流路兼集電体 103 の断面に限定した。

[0046] 放電容量の測定は、東洋システム製充放電評価装置 (TOSCAT-3100) を用いて行った。放電条件は、印加電流は電極面積当たり 0.4 mA/cm^2 の電流密度 (4 cm^2 の電極を持つセルに対し 1.6 mA) とし、 2.0 V のカットオフ電圧に達するまで放電させることで放電容量とした。

[0047] <実施例 2>

酸素流路兼集電体 103 には、縦繊維としてポリエステル製の繊維で繊維径 (本願では、「縦繊維径」とも称する) が $27 \mu\text{m}$ のものを、横繊維としてポリエステル製の繊維で繊維径 (本願では、「横繊維径」とも称する) が $100 \mu\text{m}$ のものを使用し、縦繊維密度を 130 本/インチ (= 5.1 本/mm)、横繊維密度を 60 本/インチ (= 2.4 本/mm) とする当該縦繊維と当該横繊維からなるメッシュに銅及びニッケルのめっきが施されたもので構成されるメッシュ形状の構造体 (異径導電性メッシュ状構造体) を作製し、当該構造体を酸素流路兼集電体 103 として使用した。酸素流路兼集電体 103 の構成以外は、実施例 1 と同様とした。

本実施例の酸素流路兼集電体 103 の面密度、平面開孔率、断面開孔率はそれぞれ、 3.8 mg/cm^2 、66%、64%であった。厚みは、縦繊維径と横繊維径の和として算出したところ、 $127 \mu\text{m}$ であった。

[0048] <実施例 3>

酸素流路兼集電体 103 には、縦繊維としてポリエステル製の繊維で繊維径 (本願では、「縦繊維径」とも称する) が $27 \mu\text{m}$ のものを、横繊維としてポリエステル製の繊維で繊維径 (本願では、「横繊維径」とも称する) が $70 \mu\text{m}$ のものを使用し、縦繊維密度を 130 本/インチ (= 5.1 本/mm)、横繊維密度を 70 本/インチ (= 2.8 本/mm) とする当該縦繊維と当該横繊維からなるメッシュに銅及びニッケルのめっきが施されたもので

構成されるメッシュ形状の構造体（異径導電性メッシュ状構造体）を作製し、当該構造体を酸素流路兼集電体 103 として使用した。酸素流路兼集電体 103 の構成以外は、実施例 1 と同様とした。

本実施例の酸素流路兼集電体 103 の面密度、平面開孔率、断面開孔率はそれぞれ、 2.7 mg/cm^2 、70%、61%であった。厚みは、縦繊維径と横繊維径の和として算出したところ、 $97 \mu\text{m}$ であった。

[0049] <比較例 1>

酸素流路兼集電体 103 には、縦繊維と横繊維の両方に同じポリエステル製の繊維で繊維径が同じ $29 \mu\text{m}$ のものを使用し、縦繊維密度と横繊維密度も同じ 90 本/インチ（= 3.5 本/mm）とする当該縦繊維と当該横繊維からなるメッシュに銅及びニッケルのめっきが施されたもので構成される同径導電性メッシュ状構造体（セーレン株式会社製）を酸素流路兼集電体 103 として使用した。本酸素流路兼集電体 103 の面密度、平面開孔率、断面開孔率はそれぞれ、 1.3 mg/cm^2 、81%、46%であった。厚みは、縦繊維径と横繊維径の和として算出したところ、 $58 \mu\text{m}$ であった。酸素流路兼集電体 103 の構成以外は、実施例 1 と同様とした。

[0050] <比較例 2>

酸素流路兼集電体 103 として、住友電気工業株式会社製 A I セルメット（登録商標）#6（品番）を用い、厚みは、当該酸素流路兼集電体としての構造を維持するため、 $1000 \mu\text{m}$ とした。本酸素流路兼集電体 103 の面密度、平面開孔率、断面開孔率はそれぞれ、 13.5 mg/cm^2 、87%、91%であった。

比較例 2 の酸素流路兼集電体 103 の平面開口率及び断面開孔率は、酸素流路兼集電体 103 を樹脂埋めしたのち、研磨により得られた平面及び断面をデジタルマイクロスコープ（キーエンス製、VHX-6000）により観察し、空隙部分の比率を算出することにより決定した。これは、本比較例のように多孔質金属体からなる構造体では、多孔性の原因となる空隙が不規則に存在するため、樹脂繊維をメッシュ形状で含む構造体の平面開孔率及び断

面開孔率を算出するために使用した上述の算出方法が適用できないためである。

酸素流路兼集電体 103 の構成（厚みも含む）並びに平面開孔率及び断面開孔率の算出方法以外は、実施例 1 と同様とした。

[0051] <比較例 3>

酸素流路兼集電体 103 として、住友電気工業株式会社製 Ni セルメット（登録商標）#8（品番）を用い、厚みは、当該酸素流路兼集電体としての構造を維持するため、 $1200\mu\text{m}$ とした。本酸素流路兼集電体 103 の面密度、平面開孔率、断面開孔率はそれぞれ、 $32.5\text{mg}/\text{cm}^2$ 、84%、84%であった。

比較例 3 の酸素流路兼集電体 103 の平面並びに断面開孔率の算出は、比較例 2 と同様、樹脂埋めされたサンプルの研磨後の平面及び断面をデジタルマイクロスコープ（キーエンス製、VHX-6000）で観察し、空隙部分の比率を算出することにより決定した。

酸素流路兼集電体 103 の構成（厚みも含む）並びに平面開孔率及び断面開孔率の算出方法以外は、実施例 1 と同様とした。

[0052] 表 1 に本実施例と比較例で使用した酸素流路兼正極集電体の仕様と特性を示す。表 1 には、各酸素流路兼正極集電体を用いて作製したリチウム空気電池の放電容量も併記する。

[表1]

	縦繊維径	横繊維径	比率:	縦繊維 密度	横繊維 密度	面密度	平面 開孔率	断面 開孔率	厚み	放電容量
	μm	μm	横繊維径/ 縦繊維径	本/ mm (本/ インチ)	本/ mm (本/ インチ)	mg/ cm^2	%	%	μm	mAh/ cm^2
実施例1	27	100	3.7	5.1 (130)	2.0 (50)	3.5	69	67	127	13.9
実施例2	27	100	3.7	5.1 (130)	2.4 (60)	3.8	66	64	127	12.2
実施例3	27	70	2.4	5.1 (130)	2.8 (70)	2.7	70	61	97	11.7
比較例1	29	29	1	3.5 (90)	3.5 (90)	1.3	81	46	58	10.1
比較例2	—	—	—	—	—	13.5	87	91	1000	16.9
比較例3	—	—	—	—	—	32.5	84	84	1200	16.1

[0053] 実施例1～3では、上述のとおり、酸素流路兼集電体103が、樹脂繊維として繊維径の異なる縦繊維と横繊維の2種（すなわち、繊維径の異なる2種の樹脂繊維）をメッシュ形状で含む構造体（異径導電性メッシュ状構造体）であって、縦繊維径（すなわち、細い方の繊維径）に対する横繊維径（すなわち、太い方の繊維径）も1.2以上7以下の範囲にある。表1に示すとおり、実施例1～3のいずれの酸素流路兼集電体103も、面密度が4.0 mg/cm²以下であり、平面開孔率と断面開孔率のいずれも、60%以上の値を示す。

一方、比較例1では、上述のとおり、酸素流路兼集電体103が、樹脂繊維として繊維径が同じ縦繊維と横繊維からなるメッシュに導電処理が施されたもので構成されるメッシュ形状の構造体（すなわち、同径導電性メッシュ状構造体）である。表1に示すとおり、比較例1の酸素流路兼集電体103は、面密度が1.3 mg/cm²と軽量であるものの、断面開孔率が46%で目標の60%を大きく下回る。

したがって、実施例1～3のような異径導電性メッシュ状構造体を空気電

池用酸素流路とすれば、比較例1のような同径導電性メッシュ状構造体を空気電池用酸素流路とするよりも、断面開孔率を大幅に向上できることが確認された。

また、上述のとおり、比較例2と3はそれぞれ、Alからなる多孔質金属体とNiからなる多孔質金属体を酸素流路兼集電体103とするものである。いずれも、開孔率の高いものの、面密度がそれぞれ13.5 mg/cm²、32.5 mg/cm²と大きな値を示している。これは、多空孔であることにより、空気電池用酸素流路としての構造を維持するために表1に示すような大きな厚みが必要になってしまうことから、面密度が本来的に大きな値になるためと理解される。重量エネルギー密度の高い空気電池を実現するためには面密度を4 mg/cm²以下にすることが望まれるが、比較例2及び3によれば、その値を大きく超過してしまうことが確認された。

他方、上述のとおり、実施例1～3の酸素流路兼集電体103ではいずれも、面密度が4.0 mg/cm²以下であり、重量エネルギー密度の高い空気電池を実現することができることが確認された。

また、実施例1～3と比較例1のリチウム空気電池による放電容量を見ると、実施例1～3の異径導電性メッシュ状構造体を酸素流路兼集電体103として用いる場合は、比較例1の同径導電性メッシュ状構造体を酸素流路兼集電体103として用いる場合よりも高い放電容量を示しており、酸素の取り込みが首尾よく行えていることが確認された。

産業上の利用可能性

[0054] 本発明によれば、空気電池の正極を構成する酸素流路や集電体として、より軽量、平面開口率と断面開孔率の両方がより高く、より小型化が可能な空気電池用酸素流路で、高容量化も可能なものを提供することが可能になるため、小型化、軽量化、大容量化などの空気電池が潜在的に有する能力を一層向上させることが可能になる。そのため、本発明は、小型・軽量で大容量化に適した空気電池への利用可能性があり、今後需要が大幅に拡大すると見込まれる空気電池に好んで用いられることが期待される。

符号の説明

- [0055] 1 0 0 リチウム空気電池
- 1 0 1 正極
- 1 0 2 正極層
- 1 0 3 酸素流路兼集電体（酸素流路兼正極集電体）
- 1 0 4 正極リード
- 1 0 5 負極
- 1 0 6 負極活物質層
- 1 0 7 負極集電体
- 1 0 8 セパレータ
- 1 0 9 ガラスプレート
- 1 1 0 ステンレス板
- 1 1 1 固定ねじ
- 1 1 2 固定用座金
- 1 1 3 支柱
- 1 1 4 スプリング
- 1 1 5 スペーサ

請求の範囲

- [請求項1] 繊維径の異なる2種の樹脂繊維をメッシュ形状で含む構造体であって、当該樹脂繊維のうち、細い方の繊維径に対する太い方の繊維径の比率が1.2以上7以下の範囲である、空気電池用酸素流路。
- [請求項2] 前記細い方の樹脂繊維の繊維径に対する太い方の樹脂繊維の繊維径の比率が2以上6以下の範囲である、請求項1に記載の空気電池用酸素流路。
- [請求項3] 前記細い方の樹脂繊維の繊維径が $10\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 以下の範囲である、請求項1又は2に記載の空気電池用酸素流路。
- [請求項4] 前記細い方の樹脂繊維の繊維径が $20\mu\text{m}$ 以上 $40\mu\text{m}$ 以下の範囲である、請求項1又は2に記載の空気電池用酸素流路。
- [請求項5] 前記太い方の樹脂繊維の単位長さ当たりの本数が、 $1.0\text{本}/\text{mm}$ 以上 $3.6\text{本}/\text{mm}$ 以下であり、前記細い方の樹脂繊維の単位長さ当たりの本数が、 $3.0\text{本}/\text{mm}$ 以上 $6.4\text{本}/\text{mm}$ 以下である、請求項1から4のいずれか一項に記載の空気電池用酸素流路。
- [請求項6] 前記構造体の厚みが $50\mu\text{m}$ 以上 $300\mu\text{m}$ 以下の範囲である、請求項1から5のいずれか一項に記載の空気電池用酸素流路。
- [請求項7] 前記構造体の厚みが $100\mu\text{m}$ 以上 $200\mu\text{m}$ 以下の範囲である、請求項1から5のいずれか一項に記載の空気電池用酸素流路。
- [請求項8] 前記メッシュ形状が、繊維径の異なる2種の樹脂繊維を1本ずつ交互に交差させてなる、請求項1から7のいずれか一項に記載の空気電池用酸素流路。
- [請求項9] 繊維径の異なる2種の樹脂繊維を、当該2種の樹脂繊維を1本ずつ交互に交差させてなるメッシュ形状で含む構造体であって、
当該構造体の平面における単位面積あたりの開口面積の割合である平面開口率が50%以上で、
当該構造体の断面における単位面積あたりの開口面積の割合である断面開口率が50%以上である、

請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載の空気電池用酸素流路

(ここで、当該構造体の平面とは、当該 2 種の樹脂繊維の交差による格子縞が平面で見える方向から見た面であり、当該構造体の断面とは、当該構造体を鉛直方向に切断したときの切り口を真横方向から見た面である。))。

[請求項10] 前記平面開口率が 60%以上である、請求項 9 に記載の空気電池用酸素流路。

[請求項11] 前記断面開口率が 60%以上である、請求項 9 又は 10 に記載の空気電池用酸素流路。

[請求項12] 前記平面開口率と前記断面開口率がそれぞれ以下の計算式によって決定される平面開口率 (%) 及び断面開口率 (%) である、請求項 1 から 11 のいずれか一項に記載の空気電池用酸素流路：

[数1]

$$\text{平面開口率 (\%)} = \frac{A \times B}{C \times D} \times 100 \quad (\text{式 1})$$

(式中、A は開口部分の横長さを表し、下記式で定義される：

$A = 1 / \text{細い方の樹脂繊維の密度 (本/mm)} - \text{細い方の樹脂繊維 1 本分の繊維径 } (\mu\text{m}) / 1000 (\mu\text{m/mm})$ ；

B は開口部分の縦長さを表し、下記式で定義される：

$B = 1 / \text{太い方の樹脂繊維の密度 (本/mm)} - \text{太い方の樹脂繊維 1 本分の繊維径 } (\mu\text{m}) / 1000 (\mu\text{m/mm})$ ；

C は細い方の樹脂繊維同士の間隔を表し、下記式で定義される：

$C = 1 / \text{細い方の樹脂繊維の密度 (本/mm)}$ ；

D は太い方の樹脂繊維同士の間隔を表し、下記式で定義される：

$D = 1 / \text{太い方の樹脂繊維の密度 (本/mm)}$)、

[数2]

$$\text{断面開口率 (\%)} = \frac{E \times F - (S + T)}{E \times F} \times 100 \quad (\text{式 2})$$

(式中、E は単位断面面積の高さを表し、下記式で定義される：

$E = \text{太い方の樹脂繊維 1 本分の繊維径 } (\mu\text{m}) / 1000 (\mu\text{m} / \text{mm}) + \text{細い方の樹脂繊維 1 本分の繊維径 } (\mu\text{m}) / 1000 (\mu\text{m} / \text{mm})$;

F は単位断面面積の横の長さを表し、下記式で定義される :

$F = 1 / \text{太い方の樹脂繊維の密度 (本} / \text{mm)}$;

S は単位断面面積に占める太い方の樹脂繊維の面積を表し、下記式で定義される :

$S = (\text{太い方の樹脂繊維 1 本分の繊維径 } (\mu\text{m}) / 1000 (\mu\text{m} / \text{mm}) / 2)^2 \times 3.14$;

T は単位断面面積に占める細い方の樹脂繊維の面積を表し、下記式で定義される :

$T = \text{細い方の樹脂繊維の繊維径 } (\mu\text{m}) / 1000 (\mu\text{m} / \text{mm}) \times 1 / \text{太い方の樹脂繊維の密度 (本} / \text{mm})$)。

[請求項13] 面密度が $10 \text{ mg} / \text{cm}^2$ 以下である、請求項 1 から 12 のいずれか一項に記載の空気電池用酸素流路。

[請求項14] 面密度が $4.0 \text{ mg} / \text{cm}^2$ 以下である、請求項 1 から 12 のいずれか一項に記載の空気電池用酸素流路。

[請求項15] 前記繊維径の異なる 2 種の樹脂繊維が少なくともポリエステルを含む、請求項 1 から 14 のいずれか一項に記載の空気電池用酸素流路。

[請求項16] 前記繊維径の異なる 2 種の樹脂繊維が導電性物質で被覆されている、請求項 1 から 15 のいずれか一項に記載の空気電池用酸素流路を備える、集電体。

[請求項17] 前記導電性物質が、Ni、Cu、W、Al、Au、Ag、Pt、Fe、及びTiからなる群から選択される少なくとも一種の金属又は合金である、請求項 16 に記載の集電体。

[請求項18] 負極と、非水系電解液を充填させたセパレータと、正極とを備える空気電池であって、

前記正極が、正極層と、活物質として酸素を取り込むための酸素流

路と、集電体とを備え、

前記酸素流路が、請求項 1 から 15 のいずれか一項に記載の空気電池用酸素流路である、空気電池。

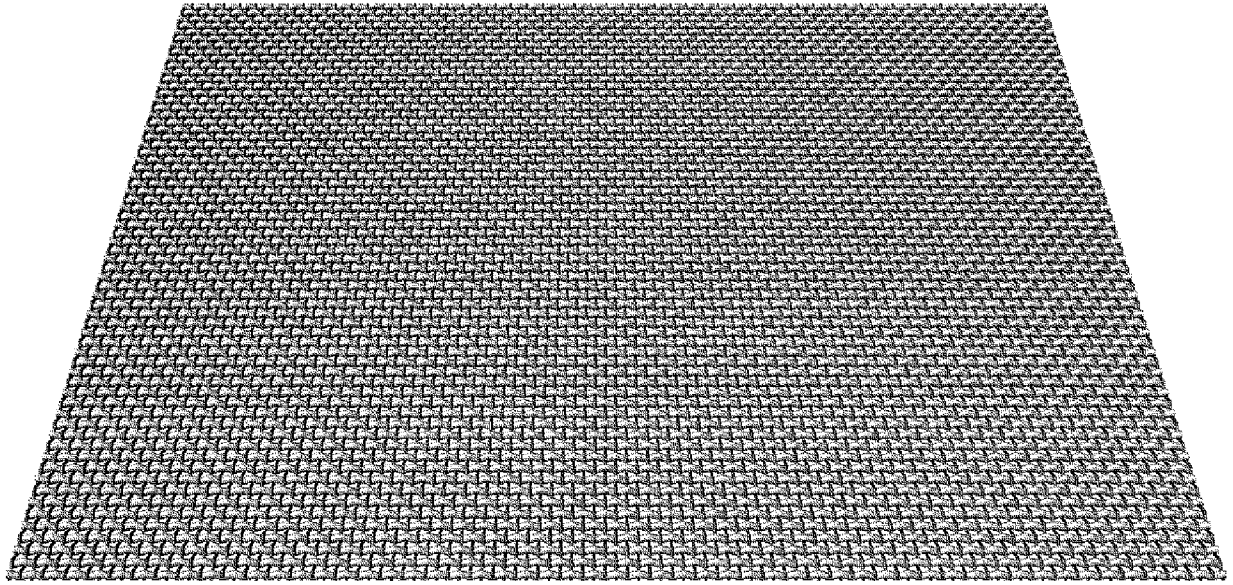
[請求項19]

負極と、非水系電解液を充填させたセパレータと、正極とを備える空気電池であって、

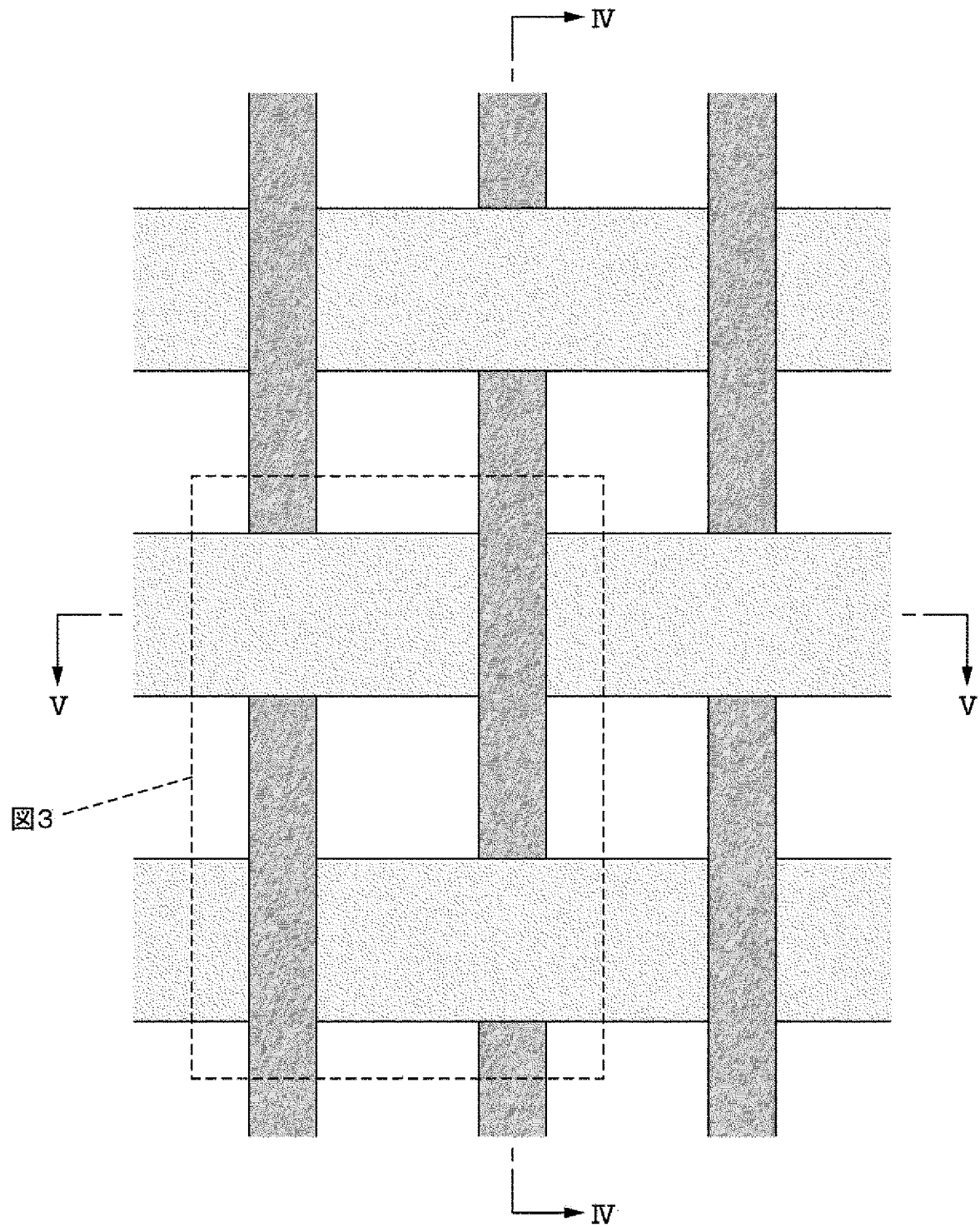
前記正極が、正極層と、活物質として酸素を取り込むための酸素流路を備えた集電体と、正極リードとを備え、

前記集電体が、請求項 16 又は 17 に記載の集電体である、空気電池。

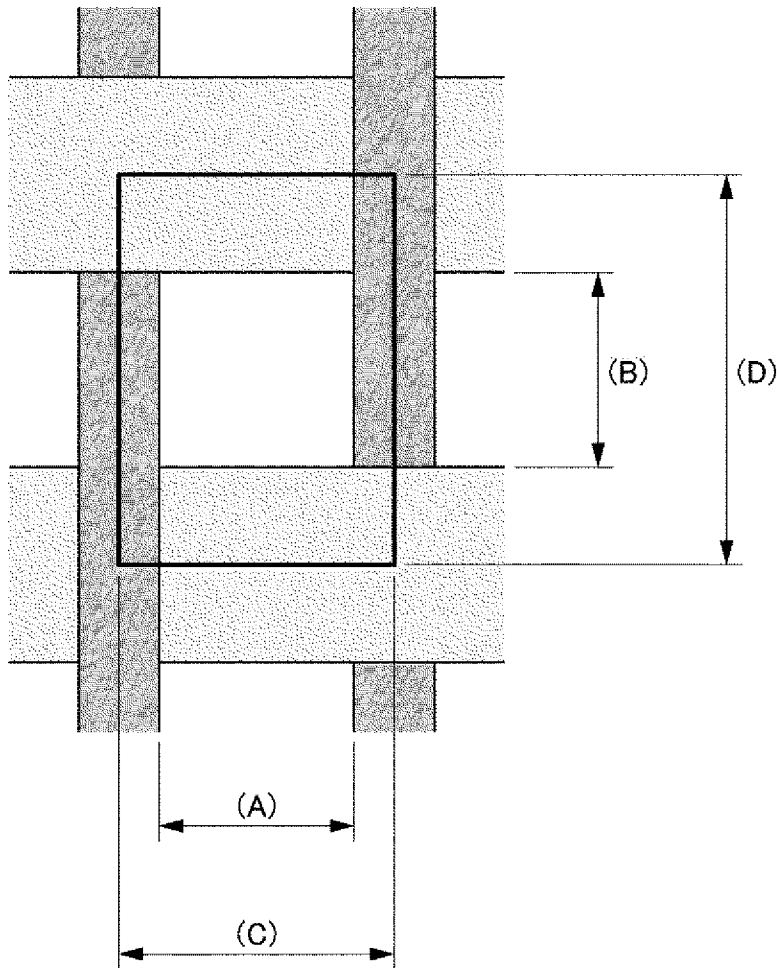
[図1]



[図2]



[図3]



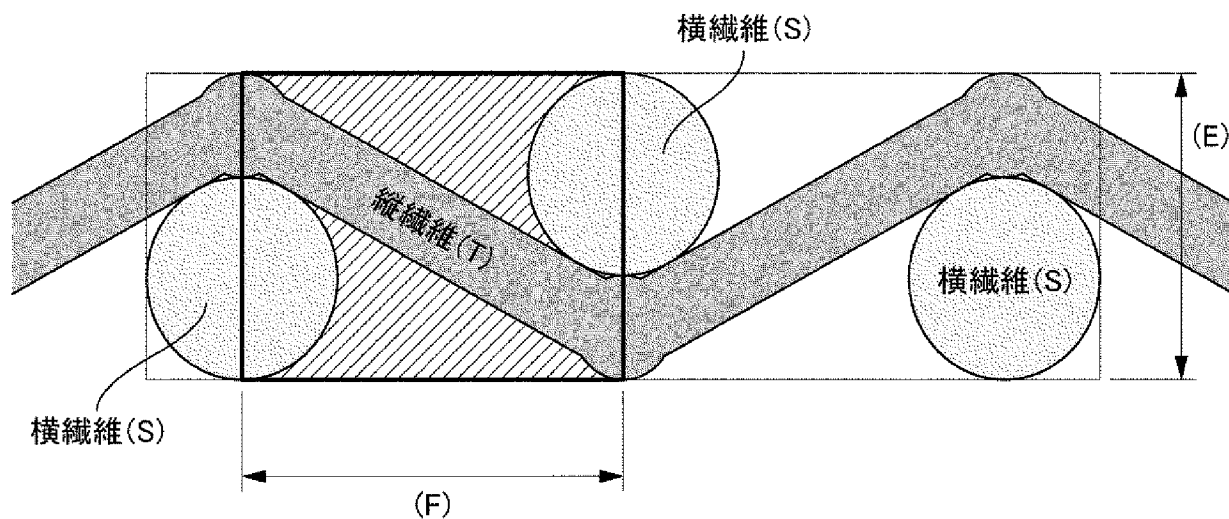
(A) = $1 / \text{縦繊維密度 (本/mm)} - \text{縦繊維1本分の繊維径} (\mu\text{m}) / 1000 (\mu\text{m/mm})$
 (横ピッチから縦繊維1本分を差し引くことで、平面開口部の横幅を表す。単位は(mm))

(B) = $1 / \text{横繊維密度 (本/mm)} - \text{横繊維1本分の繊維径} (\mu\text{m}) / 1000 (\mu\text{m/mm})$
 (縦ピッチから横繊維1本分を差し引くことで、平面開口部の縦幅を表す。単位は(mm))

(C) = $1 / \text{縦繊維密度 (本/mm)}$
 (単位は(mm/本)で横ピッチを表す)

(D) = $1 / \text{横繊維密度 (本/mm)}$
 (単位は(mm/本)で縦ピッチを表す)

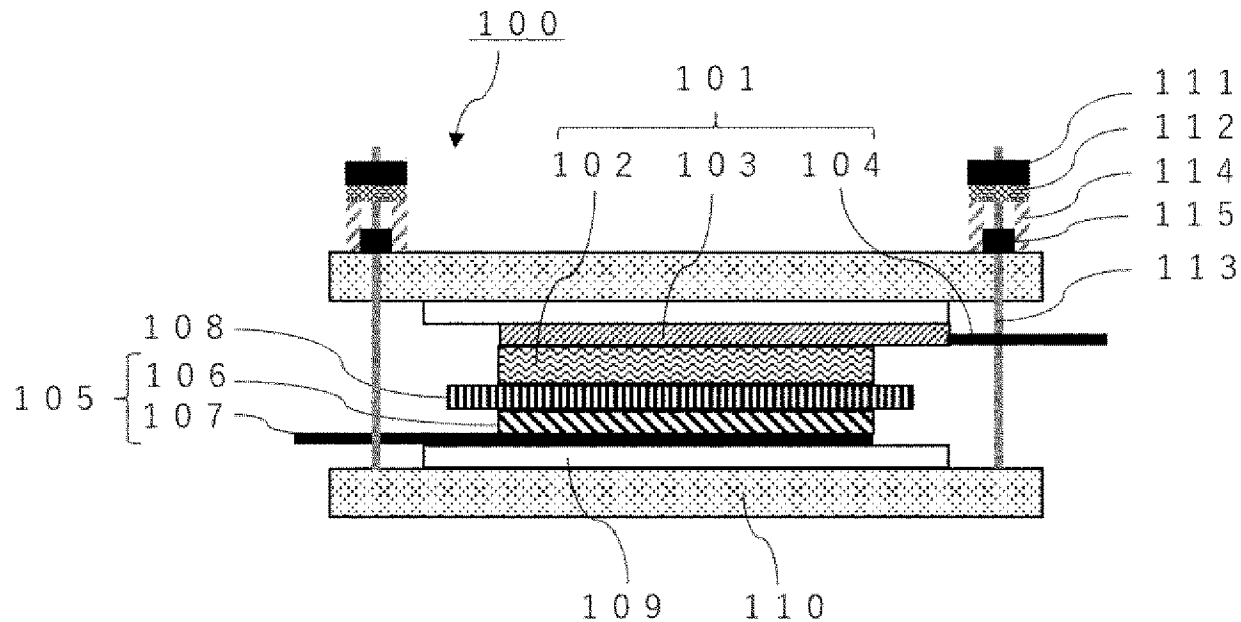
[図4]



(E) = 横繊維1本分の繊維径 (μm) / 1000 ($\mu\text{m}/\text{mm}$) +
縦繊維1本分の繊維径 (μm) / 1000 ($\mu\text{m}/\text{mm}$)
(単位は(mm))

(F) = 1 / 横繊維密度 (本/mm)
(単位は(mm))

[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/046716

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**H01M 12/08**(2006.01)i; **H01M 4/02**(2006.01)i; **H01M 4/66**(2006.01)i; **H01M 4/74**(2006.01)i; **H01M 4/86**(2006.01)i

FI: H01M12/08 K; H01M4/66 A; H01M4/74 Z; H01M4/02 Z; H01M4/86 M

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; H01M4/02; H01M4/66; H01M4/74; H01M4/86

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 1971-2022

Registered utility model specifications of Japan 1996-2022

Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2016-126842 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 11 July 2016 (2016-07-11) claims	1-19
A	WO 2018/168866 A1 (SHARP KK) 20 September 2018 (2018-09-20) claims	1-19
A	JP 2009-530785 A (THE GILLETTE COMPANY) 27 August 2009 (2009-08-27) paragraph [0064], fig. 2	1-19



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

03 February 2022

Date of mailing of the international search report

15 February 2022

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/046716

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2016-126842	A	11 July 2016	(Family: none)	
WO	2018/168866	A1	20 September 2018	US 2020/0006829 A1 claims CN 110392957 A	
JP	2009-530785	A	27 August 2009	US 2007/0224495 A1 paragraph [0066], fig. 2 EP 1999807 A1 CN 101405897 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01M 12/08(2006.01)i; H01M 4/02(2006.01)i; H01M 4/66(2006.01)i; H01M 4/74(2006.01)i; H01M 4/86(2006.01)i FI: H01M12/08 K; H01M4/66 A; H01M4/74 Z; H01M4/02 Z; H01M4/86 M														
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）） H01M12/08; H01M4/02; H01M4/66; H01M4/74; H01M4/86 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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2022年</td> </tr> </table> 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）			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2022年				
日本国実用新案公報	1922 - 1996年													
日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年													
日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年													
日本国登録実用新案公報	1994 - 2022年													
C. 関連すると認められる文献 <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>JP 2016-126842 A（株式会社日本触媒）11.07.2016（2016 - 07 - 11） 特許請求の範囲</td> <td>1-19</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2018/168866 A1（シャープ株式会社）20.09.2018（2018 - 09 - 20） 特許請求の範囲</td> <td>1-19</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2009-530785 A（ザ ジレット カンパニー）27.08.2009（2009 - 08 - 27） [0064]、図2</td> <td>1-19</td> </tr> </tbody> </table>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	A	JP 2016-126842 A（株式会社日本触媒）11.07.2016（2016 - 07 - 11） 特許請求の範囲	1-19	A	WO 2018/168866 A1（シャープ株式会社）20.09.2018（2018 - 09 - 20） 特許請求の範囲	1-19	A	JP 2009-530785 A（ザ ジレット カンパニー）27.08.2009（2009 - 08 - 27） [0064]、図2	1-19
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号												
A	JP 2016-126842 A（株式会社日本触媒）11.07.2016（2016 - 07 - 11） 特許請求の範囲	1-19												
A	WO 2018/168866 A1（シャープ株式会社）20.09.2018（2018 - 09 - 20） 特許請求の範囲	1-19												
A	JP 2009-530785 A（ザ ジレット カンパニー）27.08.2009（2009 - 08 - 27） [0064]、図2	1-19												
☐ 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。														
<table border="0"> <tr> <td> * 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 </td> <td> “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 </td> </tr> </table>			* 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										
* 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 03.02.2022		国際調査報告の発送日 15.02.2022												
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） 富士 美香 4X 9271 電話番号 03-3581-1101 内線 3435												

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/JP2021/046716

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2016-126842	A	11.07.2016	(ファミリーなし)	
WO	2018/168866	A1	20.09.2018	US 2020/0006829	A1
				特許請求の範囲	
				CN 110392957	A
JP	2009-530785	A	27.08.2009	US 2007/0224495	A1
				[0066]、図2	
				EP 1999807	A1
				CN 101405897	A