

(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
2015年5月28日(28.05.2015)



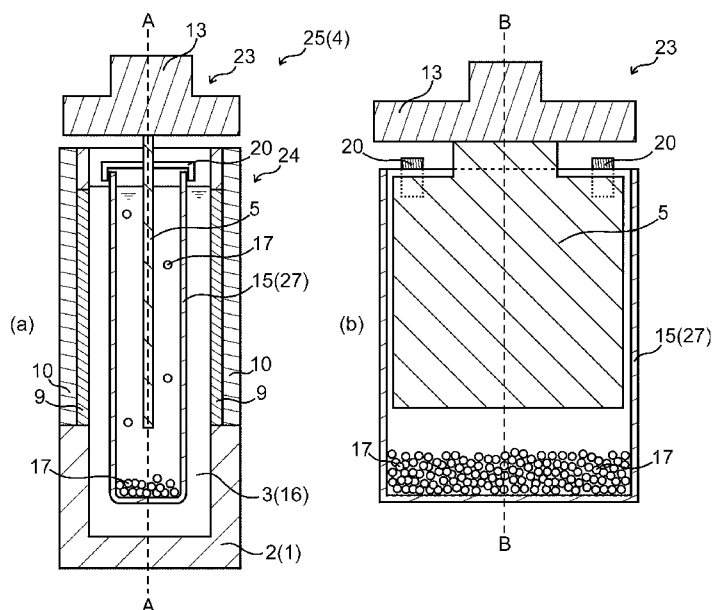
(10) 国際公開番号

WO 2015/076299 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 12/06 (2006.01) H01M 12/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/080637
- (22) 国際出願日: 2014年11月19日(19.11.2014)
- (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 2013-239928 2013年11月20日(20.11.2013) JP
- (71) 出願人: シャープ株式会社(SHARP KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒5458522 大阪府大阪市阿倍野区長池町2番2号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 村岡 将史(MURAOKA, Masashi). 吉田章人(YOSHIDA, Akihito). 水畑 宏隆(MIZUHATA, Hirotaka). 竹中 忍(TAKENAKA, Shinobu). 佐多俊輔(SATA, Shunsuke). 加賀 正樹(KAGA, Masaki). 新井 友春(ARAI, Tomoharu).
- (74) 代理人: 野河 信太郎, 外(NOGAWA, Shintaro et al.); 〒5300047 大阪府大阪市北区西天満5丁目16-3 西天満ファイブビル 野河特許事務所 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, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロアジア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ユーロッパ (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))

(54) Title: METAL ELECTRODE CARTRIDGE, METAL-AIR BATTERY AND METHOD FOR CHARGING METAL ELECTRODE CARTRIDGE

(54) 発明の名称: 金属電極カートリッジ、金属空気電池および金属電極カートリッジの充電方法



(57) Abstract: The present invention provides a metal-air battery wherein a used active material can be easily removed from an electrolyte solution tank. A metal electrode cartridge according to the present invention is provided with: a supporting body; one or more metal electrodes, each of which is connected to the supporting body and contains at least an electrode active material; and one or more containers for housing the metal electrodes. This metal electrode cartridge is characterized in that each container has a filtration part which is not permeable to the electrode active material and a precipitate produced from the electrode active material, but is permeable to the electrolyte solution.

(57) 要約: 本発明は、電解液槽内から使用済み活物質を容易に除去することができる金属空気電池を提供する。本発明の金属電極カートリッジは、支持体と、支持体に接続され、少なくとも電極活物質を含む1以上の金属電極と、金属電極を収容する1以上の容器と、を備えた金属電極カートリッジであって、容器は、電極活物質および電極活物質から生成する析出物を透過させず、電解液が浸透する過部を有することを特徴とする。

明 細 書

発明の名称：

金属電極カートリッジ、金属空気電池および金属電極カートリッジの充電方法

技術分野

[0001] 本発明は、金属電極カートリッジ、または金属電極カートリッジを備えた金属空気電池、金属電極カートリッジの充電方法に関する。

背景技術

[0002] 金属空気電池は高いエネルギー密度を有するため、次世代の電池として注目されている。金属空気電池は、電極活物質を含み電解液中に配置される金属電極をアノードとし、空気極をカソードとすることにより発電する。

代表的な金属空気電池として、金属亜鉛を電極活物質とする亜鉛空気電池が挙げられる。亜鉛空気電池では、カソードにおいて以下の化学式 1 のような電極反応が進行すると考えられる。

(化学式 1) : $O_2 + 2 H_2O + 4 e^- \rightarrow 4 OH^-$

また、アノードにおいて以下の化学式 2 のような電極反応が進行すると考えられる。

(化学式 2) : $Zn + 4 OH^- \rightarrow Zn(OH)_4^{2-} + 2 e^-$

[0003] このような化学反応が進行すると金属電極の電極活物質は消費され徐々に減少していく。また、電解液の金属含有イオン ($Zn(OH)_4^{2-}$) 濃度は徐々に高くなっていき、そして、飽和に達すると以下の化学式 3 のような反応が進行し均一核生成または不均一核生成が生じる。そして、生成した核が結晶成長することにより金属酸化物または金属水酸化物の微粒子 (析出物) が析出し使用済み活物質として電解液槽内に蓄積する。

(化学式 3) : $Zn(OH)_4^{2-} \rightarrow ZnO + 2 OH^- + H_2O$

[0004] このような使用済み活物質が電解液槽内に蓄積すると、使用済み活物質が金属電極の表面に付着しアノード反応を阻害する問題や、空気極の細孔を塞

ギカソード反応を阻害する問題が生じる。このため、使用済み活物質を電解液槽内から除去する必要がある。使用済み活物質を電解液槽内から除去する方法として、電解液を循環させて、使用済み活物質を含む電解液を電解液槽内から外部の電解液容器に移動させる方法が知られている（たとえば、特許文献1 参照）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：米国特許第8 1 7 3 3 0 7 号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかし、外部の電解液容器を利用して使用済み活物質を除去する方法では、外部電解液容器および電解液循環機構が必要となるため、金属空気電池が大型化するという問題および維持コストが高くなるという問題がある。

本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであり、電解液槽内から使用済み活物質を容易に除去することができる金属電極カートリッジまたは金属空気電池を提供する。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明の金属電極カートリッジは、支持体と、支持体に接続され、少なくとも電極活物質を含む1 以上の金属電極と、金属電極を収容する1 以上の容器と、を備えた金属電極カートリッジであり、容器は、電極活物質および前記電極活物質から生成する析出物を透過させず、電解液が浸透するろ過部を有することを特徴とする。

また、電極活物質は、少なくともZn、Mg、FeおよびAlから選択される金属種、それらの合金または化合物を含むことが好ましい。

また、析出物は、前記金属種の酸化物または水酸化物であることが好ましい。

また、前記電解液がアルカリ性水溶液であることが好ましい。

また、前記ろ過部の少なくとも一部が多孔質フィルターを備えていることが好ましい。

[0008] さらに、多孔質フィルターが、容器の底面部に設けられた第1の多孔質フィルターと、容器の側面部に設けられた第2の多孔質フィルターと、を含み、第1の多孔質フィルターは前記第2の多孔質フィルターに比べ孔径が小さいことが好ましい。

さらに、多孔質フィルターの孔径が $0.001\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

さらに、ろ過部の少なくとも一部は、アニオン交換膜を備え、金属電極と接触していることが好ましい。

さらに、支持体と、容器が一体となった筐体を形成することが好ましい。

さらに、容器は袋状であって、容器と金属電極との間にスペーサが設けられていることが好ましい。

さらに、容器は袋状であって、容器を前記電解液槽中から取り出す際に容器を絞るように設けられた絞り部をさらに備えることが好ましい。

[0009] また、本発明の金属空気電池は、電解液を収容する電解液槽と、電解液槽の壁部の一部を形成する空気極と、電解液槽に挿入される金属電極カートリッジと、を備えた金属空気電池であって、金属電極カートリッジは、支持体と、支持体に接続され、少なくとも電極活物質を含む1以上の金属電極と、支持体に接続された容器と、を備え、容器は、電極活物質および電極活物質から生成する析出物を透過させず、電解液が浸透するろ過部を有することを特徴とする。

また、容器は、前記金属電極を収容していることが好ましい。

また、電解液槽と循環流路により接続された第2の電解液槽とを備えることが好ましい。

また、電解液槽と接続された循環流路とをさらに備え、循環流路が前記容器に接続されていることが好ましい。

さらに、本発明の金属空気電池の単位セルが複数連なった金属空気電池ス

タックを形成していることが好ましい。

さらに、電解液槽は、電解液を排出する排出口を備えていることが好ましい。

[0010] さらに、本発明の金属電極カートリッジの充電方法は、支持体と、支持体に接続され、少なくとも電極活物質を含む1以上の金属電極と、金属電極を収容する1以上の容器と、を備え、容器は、電極活物質および電極活物質から生成する析出物を透過させず、電解液が浸透するろ過部を有する金属電極カートリッジの充電方法であって、金属電極カートリッジの放電後、容器を電解液に浸漬させ、容器の中に含まれる析出物を電解液に溶かす溶解工程と、溶解工程の後、金属電極を正極と電氣的に接続させ、電解液に溶解した電極活物質を金属電極に電析させる電析工程とを含むことを特徴とする。

発明の効果

[0011] 本発明の金属電極カートリッジまたは金属空気電池によれば、前記電極活物質および前記電極活物質から生成する析出物を透過させず、電解液が浸透するろ過部を有する容器を備えるため、金属空気電池の放電後、該容器を電解液から取り除くことで、電解液槽内から電極活物質および電極活物質から生成する析出物を容易に除去することができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1] (a) は本発明の一実施形態の金属空気電池の概略断面図であり、(b) は (a) に示した金属空気電池から取り出した金属電極カートリッジの概略断面図である。

[図2] (a) は本発明の一実施形態の金属空気電池の概略断面図であり、(b) は (a) に示した金属空気電池から取り出した金属電極カートリッジの概略断面図である。

[図3] (a) は本発明の一実施形態の金属空気電池の概略断面図であり、(b) は (a) に示した金属空気電池から取り出した金属電極カートリッジの概略断面図である。

[図4] (a) は本発明の一実施形態の金属空気電池の概略断面図であり、(b)

）は（a）に示した金属空気電池から取り出した金属電極カートリッジの概略断面図である。

[図5]（a）は本発明の一実施形態の金属空気電池の概略断面図であり、（b）は（a）に示した金属空気電池から取り出した金属電極カートリッジの概略断面図である。

[図6]本発明の一実施形態の金属空気電池の概略断面図である。

[図7]図6に示した金属空気電池から取り出した金属電極カートリッジの概略断面図である。

[図8]（a）は本発明の一実施形態の金属空気電池の概略断面図であり、（b）は（a）に示した金属空気電池に含まれる電解液槽から電解液を排出した後の金属空気電池の概略断面図である。

[図9]（a）は本発明の一実施形態の金属空気電池の概略断面図であり、（b）は（a）に示した金属空気電池から取り出した金属電極カートリッジの概略断面図である。

発明を実施するための形態

[0013] 本発明の金属電極カートリッジは、支持体と、支持体に接続され、少なくとも電極活物質を含む金属電極と、金属電極を収容する容器と、を備えた金属電極カートリッジであって、容器は、前記電極活物質および前記電極活物質から生成する析出物を透過させず、電解液が浸透するろ過部を有することを特徴とする。

また、本発明の金属空気電池は、電解液を収容する電解液槽と、電解液槽の壁部の一部を形成する空気極と、電解液槽に挿入される金属電極カートリッジと、を備えた金属空気電池であって、金属電極カートリッジは、支持体と、支持体に接続され、少なくとも電極活物質を含む1以上の金属電極と、支持体に接続された容器と、を備え、容器は、電極活物質および電極活物質から生成する析出物を透過させず、電解液が浸透するろ過部を有することを特徴とする。

[0014] 本発明の金属空気電池において、本発明に係る前記金属電極カートリッジ

は、前記電解液槽中に取り出し可能に設けられたことが好ましい。

このような構成によれば、金属電極カートリッジを電解液から取り出すことで、金属電極とろ過部とを容器ごと一緒に電解液槽から取り出すことができる。このことにより、金属電極の交換と電解液槽内からの析出物の除去を同時に行うことができ、ユーザーに析出物の除去を意識させることなく析出物を回収することができる。また、金属電極の交換および析出物の回収のために要する金属空気電池の停止時間を短くすることができる。

本発明の金属電極カートリッジにおいて、前記容器は、袋状であり、かつ、前記ろ過部の底が前記電解液槽の底側となるように配置され、かつ、前記金属電極を収容するように設けられたことが好ましい。

このような構成によれば、ろ過部中の電解液の金属含有イオン濃度がろ過部の外側の電解液に比べ高くなるため、ろ過部中の電解液において優先的に析出物を析出させることができる。このため、析出物が内部に蓄積したろ過部を電解液槽から取り出すことにより、電解液槽から析出物を効率的に除去することができる。

[0015] 本発明の金属電極カートリッジにおいて、前記金属電極と前記ろ過部との間にスペーサを備えることが好ましい。

このような構成によれば、金属電極とろ過部とが貼りつくことを防止することができ、金属電極とろ過部との間に間隔を空けることができる。このことにより、ろ過部中の電解液に析出した析出物をろ過部の底へ素早く沈降させることができる。また、ろ過部中の電解液量を多くすることができ、ろ過部中において金属含有イオン濃度が飽和溶解濃度に達するまでの時間を長くすることができる。このことにより、金属空気電池の放電時間を長くすることができる。

本発明の金属電極カートリッジにおいて、前記ろ過部が有するフィルターは、前記ろ過部の底に配置され、かつ、前記ろ過部のほかの部分に比べ電解液が透過しやすいように設けられたことが好ましい。

このような構成によれば、ろ過部を電解液槽内に挿入した際、ろ過部内に

電解液が流入しやすくなる。また、ろ過部を電解液槽内から取り出す際、ろ過部の内部の電解液がろ過される時間を短くすることができる。これらの結果、ろ過部の設置時間およびろ過部内の電解液のろ過時間を短くすることができ、ろ過部の交換に要する時間を短くすることができる。

[0016] 本発明の金属空気電池において、電解液を循環させる循環流路をさらに備え、前記循環流路は、前記電解液槽に電解液を供給する供給口と、前記電解液槽から電解液を排出する排出口とを備え、前記ろ過部は、前記ろ過部の内部に前記供給口から供給される電解液が流入するように設けられたことが好ましい。

このような構成によれば、電解液槽中で生じた析出物を電解液と共に循環させることができ、ろ過部の内部に流入させた析出物をろ過部によって濾し取ることができる。従って、電解液槽中で生じた析出物をろ過部内に蓄積することができる。そして、ろ過部を電解液槽から取り出すことにより析出物を回収することができる。

本発明の金属空気電池において、前記ろ過部を前記電解液槽中から取り出す際に前記電解液および前記析出物を収容した前記ろ過部を絞るように設けられた絞り部をさらに備えることが好ましい。

このような構成によれば、ろ過部を電解液槽中から取り出す際に電解液および析出物を収容したろ過部を絞り部により絞ることができ、電解液および析出物のろ過を促進することができる。このことにより、ろ過に要する時間を短縮することができる。また、残渣として残る析出物の脱液を確実に行うことができ、ろ過部を電解液槽中から取り出す際の安全性を向上させることができる。

[0017] 以下、本発明の一実施形態を図面を用いて説明する。図面や以下の記述中で示す構成は、例示であって、本発明の範囲は、図面や以下の記述中で示すものに限定されない。

[0018] 金属電極カートリッジおよび金属空気電池の構成

図1(a)、図2(a)、図3(a)、図4(a)、図5(a)、図6、

図 8 (a) (b)、図 9 (a) は本実施形態の金属空気電池の概略断面図であり、図 1 (b)、図 2 (b)、図 3 (b)、図 4 (b)、図 5 (b)、図 7、図 9 (b) は本実施形態の金属空気電池から取り出した金属電極カートリッジの概略断面図である。

[0019] 本実施形態の金属電極カートリッジ 23 は、図 1 (b) が示すように、支持体 13 と、支持体 13 に接続された金属電極 5 と、金属電極 5 を収容し、ろ過部 27 を有する容器 15 を備えている。

また、本実施形態の金属空気電池 25 は、電解液 3 を収容する電解液槽 2 と、電解液槽 2 中に設けられかつ電極活物質を有しかつアノードとなる金属電極 5 と、カソードとなる空気極 9 と、電解液槽 2 中に取り出し可能に設けられた金属電極カートリッジ 23 とを備えている。

容器 15 は、電解液 3 を透過させ、その内部に電解液 3 および電極活物質から生成する析出物 17 を収容する形状を有し、かつ、容器 15 を電解液槽 2 から取り出すこと又は電解液槽 2 内の電解液 3 を排出することにより容器 15 の内部の電解液 3 および析出物 17 をろ過し析出物 17 を残渣として回収するろ過部 27 を有することを特徴とする。

なお、図 1 が開示するろ過部 27 は、容器 15 のすべてを形成するが、ろ過部 27 は、容器 15 の一部を形成すればよい。

以下、本実施形態の金属空気電池 25 について説明する。

[0020] 1. 金属空気電池

本実施形態の金属空気電池 25 は、電極活物質となる金属を含む金属電極 5 を負極（アノード）とし、空気極 9 を正極（カソード）とする電池である。たとえば、亜鉛空気電池、リチウム空気電池、ナトリウム空気電池、カルシウム空気電池、マグネシウム空気電池、アルミニウム空気電池、鉄空気電池などである。また、本実施形態の金属空気電池 25 は、一次電池であってもよい。

また、金属空気電池 25 は、電解液 3 を収容し、壁部の一部を形成する空気極 9 を備えた電解液槽 2（筐体 1）と、電解液槽 2 に着脱可能な構造を有

し、金属電極 5、支持体 13、ろ過部 27 を有する容器 15 などからなる金属電極カートリッジ 23 とから構成されてもよい。

また、金属空気電池 25 は、電解液 3 を収容し、壁部の一部を形成する空気極 9 を備えた電解液槽 2（筐体 1）と、電解液槽 2 に着脱可能な構造を有し、ろ過部 27 を有する容器 15 と、容器 15 を電解液槽 2 に着脱後、金属電極 5 を容器 15 に挿入することで構成されてもよい。

図 1（a）、図 2（a）、図 3（a）、図 4（a）、図 5（a）、図 6、図 9（a）に示した金属空気電池 25 は、それぞれ電解液槽 2（金属空気電池本体 24）と金属電極カートリッジ 23 とから構成される。また、金属電極カートリッジ 23 を電解液槽 2（金属空気電池本体 24）から取り外すと、金属電極カートリッジ 23 は、それぞれ図 1（b）、図 2（b）、図 3（b）、図 4（b）、図 5（b）、図 7、図 9（b）のような構造を有する。また、図 8（a）（b）に示した金属空気電池 25 は、それぞれ金属空気電池本体 24 と金属電極カートリッジ 23 と第 2 電解液槽 40 とから構成される。

なお、図 1（b）は、図 1（a）の破線 A－A における断面図に対応する。また、図 1（a）は、図 1（b）の破線 B－B における断面図に対応する。図 2（b）は、図 2（a）の破線 C－C における断面図に対応する。また、図 2（a）は、図 2（b）の破線 D－D における断面図に対応する。図 3（b）は、図 3（a）の破線 E－E における断面図に対応する。また、図 3（a）は、図 3（b）の破線 F－F における断面図に対応する。図 4（b）は、図 4（a）の破線 G－G における断面図に対応する。また、図 4（a）は、図 4（b）の破線 H－H における断面図に対応する。図 5（b）は、図 5（a）の破線 J－J における断面図に対応する。また、図 5（a）は、図 5（b）の破線 K－K における断面図に対応する。図 9（b）は、図 9（a）の破線 L－L における断面図に対応する。また、図 9（a）は、図 9（b）の破線 M－M における断面図に対応する。

[0021] 金属空気電池本体 24 は、金属電極 5 またはろ過部 27 を電解液槽 2 中ま

たは電解液室 1 6 中に挿入するための電極挿入口を備えることができる。電極挿入口は、たとえば、電解液室 1 6 の上部に設けることができる。

この構成により、電極活物質が消費された金属電極 5 を電解液槽 2 中から除去し、新たな電極活物質を有する金属電極 5 を電解液槽 2 中に挿入することができる。このことにより、電極活物質をセル 4（金属空気電池 2 5）に供給することができる。また、ろ過部 2 7 を電解液槽 2 から取り出すことができ、電解液槽 2 中の析出物 1 7 を除去することができる。

また、金属空気電池 2 5 は、図 1（a）に示した金属空気電池 2 5 のように 1 つのセル 4 を含む単セル構造を有してもよく、図 6 に示した金属空気電池 2 5 のように複数のセル 4 a ～ 4 c が重ねられたセル集合体（スタック構造）を有してもよい。

また、金属空気電池 2 5 は、電解液を循環させる循環流路 3 3 を有してもよい。このことにより電解液槽 2 内の電解液を循環させることができる。循環流路 3 3 は、電解液槽 2 に電解液を供給する供給口 3 6 と、電解液槽から電解液を排出する排出口 3 7 とを有することができる。

また、金属空気電池 2 5 は、第 2 電解液槽 4 0 を有してもよい。電解液流路 3 3 は、たとえば、図 8（a）に示した金属空気電池 2 5 のように電解液槽 2 から排出した電解液 3 を第 2 電解液槽 4 0 に流入させ、第 2 電解液槽 4 0 から排出した電解液 3 を電解液槽 2 に流入させるように構成されてもよい。

[0022] 2. セル

セル 4 は、金属空気電池 2 5 の構成単位であり、電解液槽 2（電解液室 1 6）中に設けられかつアノードとなる金属電極 5 と、カソードとなる空気極 9 とからなる電極対を有する。セル 4 は、たとえば、1 つの空気極 9 と 1 つの金属電極 5 とが電解液 3 を挟むように設けられた電極対を有してもよく、図 1（a）に示した金属空気電池 2 5 のように 2 つの空気極 9 が 1 つの金属電極 5 を挟むように設けられた電極対を有してもよい。

また、セル 4 は、電解液槽 2 又は電解液室 1 6 と、電解液槽 2 中又は電解

液室 16 中に設けられかつアノードとなる金属電極 5 と、カソードとなる空気極 9 とを備えてもよい。

[0023] 3. セル集合体

セル集合体は、複数のセル 4 を重ねたスタック構造を有する。セル集合体は、複数のセル 4 が 1 つの電解液槽 2 内に設けられてもよく、それぞれのセル 4 が電解液槽 2 または電解液室 16 を有してもよい。なお、セル集合体を構成するセル 4 の数は特に限定されず、必要となる発電能力に応じてセル 4 の数量を決定すればよい。

また、セル集合体を構成する複数のセル 4 がそれぞれ電解液槽 2 を有する場合、各セル 4 が有する電解液槽 2 は共通の筐体 1 に設けられてもよく、各セル 4 が筐体 1 を有し、この筐体 1 に電解液槽 2 が設けられてもよい。

なお、1 つの筐体 1 に 2 個または 3 個のセル 4 を設け、このような筐体 1 を複数組み合わせることによりセル集合体を形成してもよい。

セル集合体に含まれる複数のセル 4 の電極対は、直列接続してもよく、並列接続してもよい。

[0024] 4. 電解液、電解液槽

電解液 3 は、溶媒に電解質が溶解しイオン導電性を有する液体である。電解液 3 は、電解液槽 2 内に溜められる、または電解液槽 2 内を流通する。電解液 3 の種類は、金属電極 5 に含まれる電極活物質の種類によって異なるが、水溶媒を用いた電解液（電解質水溶液）であってもよい。

たとえば、亜鉛空気電池、アルミニウム空気電池、鉄空気電池の場合、電解液には、水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液などのアルカリ性水溶液を用いることができ、マグネシウム空気電池の場合、電解液には塩化ナトリウム水溶液を用いることができる。

[0025] 電解液槽 2 は、電解液 3 を溜める又は流通させる電解槽であり、電解液に対して耐食性を有する。また、電解液槽 2 は、電解液室 16 を有することができる。

電解液槽 2 または電解液室 16 は、その中に金属電極 5 を取り出し可能に

設置することができる構造を有する。電解液槽 2 は、金属空気電池本体 2 4 に設けることができる。また、電解液槽 2 は、複数の電解液室 1 6 を有してもよい。なお、図 1 (a) に示した金属空気電池 2 5 では、電解液室 1 6 の底部および側壁の一部が筐体 1 であり、電解液室 1 6 の側壁の一部が空気極 9 である。

[0026] 金属空気電池 2 5 が電解液槽 2 内の電解液を流動させる機構を有してもよい。このことにより金属電極 5 でのアノード反応を促進することができ、金属空気電池 2 5 の性能を向上させることができる。電解液を流動させる機構としては、ポンプ 3 4 および循環流路 3 3 を用いて電解液 3 を循環させ、電解液槽 2 内の電解液 3 を流動させてもよい。

また、金属空気電池 2 5 が攪拌機、バイブレーターなどの電解液槽 2 内の電解液 3 を物理的に動かすことのできる可動部を備えてもよい。

また、金属空気電池 2 5 は、電解液槽 2 内の電解液の大部分を排出できるように設けられてもよい。このことにより、電解液槽 2 内の電解液の量は減少するため、ろ過部 2 7 内の電解液 3 および析出物 1 7 をフィルターによりろ過することができる。

[0027] 電解液槽 2 を構成する筐体 1 の材料は、電解液に対して耐食性を有する材料であれば特に限定されず、たとえば、ポリ塩化ビニル (PVC)、ポリビニルアルコール (PVA)、ポリ酢酸ビニル、ABS、塩化ビニリデン、ポリアセタール、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソブチレン、フッ素樹脂、エポキシ樹脂などである。

[0028] 5. 金属電極、金属電極カートリッジ

金属電極 5 は、アノードとなる電極であり、アノードの電極活物質である金属を含む。また、金属電極 5 は、電解液槽 2 中に取り出し可能に設けられる。

金属電極 5 は、たとえば、電極活物質である金属を含む金属板であってもよく、粒子状の金属を押し固めて形成してもよい。また、金属電極 5 は、たとえば、板状の金属電極集電体と金属電極集電体上に設けられた電極活物質

層とを有してもよい。

金属電極 5 に含まれる電極活物質は、アノード反応により金属電極 5 中に電荷を発生させ金属含有イオンとして電解液に溶解する金属種である。電極活物質としての金属種は、たとえば、亜鉛（Zn）、アルミニウム（Al）、鉄（Fe）、スズ（Sn）、リチウム（Li）、ナトリウム（Na）、カルシウム（Ca）、マグネシウム（Mg）などが挙げられる。また、電極活物質としては、挙げた上記金属種を少なくとも含む合金、または化合物であってもよい。さらに、上記金属種の中では、亜鉛（Zn）、アルミニウム（Al）、鉄（Fe）およびスズ（Sn）から選ばれる金属種を含む電極活物質を含む金属電極が空気中でも安全に運搬できる点から好ましい。なお、金属電極 5 中に発生した電荷は、外部出力された後、空気極 9 におけるカソード反応に利用される。

電解液 3 中の金属含有イオンは、その濃度が飽和濃度を超えると電解液 3 中に金属酸化物または金属水酸化物の微粒子など（析出物 17）として析出する。また、析出物 17 が金属電極 5 の表面上に析出し金属電極 5 の表面を覆うと、金属電極 5 の表面におけるアノード反応を阻害し金属空気電池 25 の出力が低下する。さらに、析出物 17 が空気極 9 の細孔内に析出すると、空気極 9 におけるカソード反応を阻害し金属空気電池 25 の出力が低下する。さらに、金属電極 5 近傍の電解液 3 中に過剰な析出物 17 があると OH⁻ のイオン伝導パスが妨げられ、反応抵抗が増大し出力が低下する。

[0029] 従って、金属電極 5 に含まれる電極活物質はアノード反応の進行に伴い徐々に消費されていく。このため、金属電極 5 に含まれる電極活物質が少なくなると、金属電極 5 に発生する電荷が少なくなり金属空気電池 25 の出力が低下するため、金属電極 5 は使用済みとなる。使用済みとなった金属電極 5 は、電極挿入口を介して電解液槽 2 中から除去され、新たな金属電極 5 が電極挿入口を介して電解液槽 2 中に挿入される。

また、析出物 17 が金属電極 5 の表面上などに析出すると金属空気電池 25 の出力が低下するため、析出物 17 を電解液中から除去する必要がある。

[0030] たとえば、亜鉛空気電池の場合、電極活物質は主として金属亜鉛であり、電解液中には水酸化亜鉛または酸化亜鉛が析出する。アルミニウム空気電池の場合、電極活物質は主として金属アルミニウムであり、電解液中には水酸化アルミニウムが析出する。鉄空気電池の場合、電極活物質は主として金属鉄であり、電解液中には酸化水酸化鉄または酸化鉄が析出する。マグネシウム空気電池の場合、電極活物質は主として金属マグネシウムであり、電解液中には水酸化マグネシウムが析出する。

また、リチウム空気電池、ナトリウム空気電池、カルシウム空気電池の場合、電極活物質は主としてそれぞれ、金属リチウム、金属ナトリウム、金属カルシウムであり、電解液中にはこれらの金属の酸化物、水酸化物などが析出する。なお、リチウム空気電池、ナトリウム空気電池、カルシウム空気電池の場合、金属電極5と電解液との間に固体電解質膜を有してもよい。このことにより、電極活物質が電解液により腐食されることを抑制することができる。また、この場合、電極活物質は固体電解質膜をイオン伝導した後電解液に溶解する。

なお、電極活物質は、これらの例には限定されず、金属空気電池となるものであればよい。また、金属電極5に含まれる電極活物質は、上記の例では一種の金属元素からなる金属を挙げたが、金属電極5に含まれる電極活物質は合金であってもよい。

析出物17の粒径は、金属電極5に含まれる電極活物質の種類によって異なるが、たとえば、電極活物質が金属亜鉛ある場合、アノード反応により電解液3中に析出される析出物17の粒径は、大塚電子製のゼータ電位・粒径測定システムELS Z-1000により測定するところ、粒径は $5\mu\text{m}$ ～ $20\mu\text{m}$ である。

[0031] 金属電極集電体は、導電性を有する。また、金属電極集電体の形状は板状、または板の厚み方向に貫通した孔が設けられた形状、またはエキスパンドメタルやメッシュが好ましい。また、この金属電極集電体は、たとえば、電解液に対して耐食性を有する金属板により形成することができる。金属電極

集電体の材料は、たとえば、ニッケル、金、銀、銅、ステンレスなどである。また、金属電極集電体は、ニッケルめっき処理、金めっき処理、銀めっき処理、銅めっき処理された導電性基材などであってもよい。この導電性基材には、鉄、ニッケル、ステンレスなどを用いることができる。

このことにより、アノード反応により金属電極 5 に生じた電荷を金属電極集電体により集電することができ、発生させた電荷を外部回路に出力することができる。金属電極集電体の主要面上への電極活物質層の固定は、たとえば、電極活物質である金属の粒子や塊を金属電極集電体の表面に押し付けて固定してもよく、金属電極集電体上にめっき法などにより金属を析出させてもよい。なお、金属電極集電体の形状に関して、めっき法で電極活物質を析出させる場合には導電性の観点で板形状が好ましく、金属の粒子や塊を固定させる場合には、粒子や塊の脱落を防止する観点で板に貫通孔が設けられたもの、またはエキスパンドメタルやメッシュが好ましい。

[0032] 金属電極 5 は、金属電極支持体 1 3 と共に金属電極カートリッジ 2 3 を構成することができる。金属電極カートリッジ 2 3 は、金属電極 5 を電解液槽 2 内に挿入することができ、使用済みの金属電極 5 を電解液槽 2 内から抜き出せるように設けられる。このことにより、金属空気電池 2 5 に電極活物質を供給することができる。

金属電極カートリッジ 2 3 は、たとえば、図 1 (a) に示した金属電極カートリッジ 2 3 のように、金属電極支持体 1 3 の主要面上に金属電極 5 が実質的に垂直に取り付けられた構造を有してもよい。このような構造を有することにより、電極挿入口を介して金属電極 5 を電解液槽 2 中に挿入できる。また、金属電極支持体 1 3 を操作することにより、使用済みとなった金属電極 5 を電解液槽 2 中から容易に取り除くことができ、新たな金属電極 5 を電解液槽 2 中に挿入することができる。このことにより、金属空気電池 2 5 に電極活物質を供給することができる。

[0033] 支持体 1 3 は、金属空気電池本体 2 4 に設けられた電極挿入口の蓋となるように設けることができる。このことにより、電解液槽 2 に金属電極 5 を挿

入すると共に電極挿入口に蓋をすることができ、大気中の成分と電解液 3 とが反応することを抑制することができる。たとえば、電解液にアルカリ性電解液を用いた場合、大気中の二酸化炭素ガスが電解液に溶解込み、アルカリ性電解液を中和することを抑制することができる。また、電解液が蒸散したり、空気中の水分を吸湿したりするのを抑制することができるので、電解液濃度など物性が変化するのを防ぐことができる。また、電極挿入口からの電解液の飛散や液漏れを防ぐことができるので、電池に振動が加えられた場合であっても、ユーザーの安全性を確保することができる。また、金属電極支持体 1 3 に取手を付けることで、ユーザーによる電極の抜き差しも容易となる。

また、金属電極カートリッジ 2 3 は、ろ過部 2 7、スペーサ 2 2などを有してもよい。

[0034] 6. ろ過部

ろ過部 2 7 は、電解液槽 2 中に設けられ、かつ、その内部に電解液 3 および電極活物質から生成する析出物 1 7 を収容する形状を有する。また、ろ過部 2 7 は、電解液槽 2 から取り出すことができるように設けられ、かつ、ろ過部 2 7 を電解液槽 2 中から取り出すこと又は電解液槽 2 内の電解液 3 を排出することによりろ過部 2 7 の内部の電解液 3 および析出物 1 7 をろ過し析出物 1 7 を残渣として回収するフィルター、たとえば、多孔質フィルター 3 0 あるいはアニオン交換膜 3 1 を有することが好ましい。このような構成により、ろ過部 2 7 を電解液槽 2 中から取り出すこと又は電解液槽 2 内の電解液 3 を排出することにより、ろ過部 2 7 に収容した電解液をろ過することができ、電解液中の析出物 1 7 を残渣としてフィルター 2 8 上に回収することができる。このことにより、電解液槽 2 中から容易に析出物 1 7 を除去することができ、電解液槽 2 中に析出物 1 7 が蓄積することを抑制することができる。また、回収した析出物 1 7 は、新たな金属電極 5 の原料とすることができる。

また、ろ液として分離した電解液 3 は、電解液槽 2 中に戻すことができる

。このことにより、電解液槽 2 からの析出物 17 の除去に伴い、電解液槽 2 中の電解液 3 が減少することを抑制することができる。

多孔質フィルター 30 は、たとえば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ナイロン 6、ナイロン 66、ポリオレフィン、ポリビニルアルコール系の多孔膜もしくは不織布が挙げられる。

多孔質フィルター 30 が有する細孔の孔径は、金属電極 5 に含まれる電極活物質によって、適宜選択させ得るが、電解液や水酸化物イオンの透過の観点から $0.001\ \mu\text{m}$ 以上であり、析出物 17 の除去の観点から $1\ \text{mm}$ 以下であればよく、好ましくは $0.001\ \mu\text{m}$ 以上 $20\ \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $0.001\ \mu\text{m}$ 以上 $5\ \mu\text{m}$ 以下である。

アニオン交換膜 31 は、たとえば、パーフルオロスルホン酸系、パーフルオロカルボン酸系、スチレンビニルベンゼン系、第 4 級アンモニウム系の固体高分子電解質膜などが挙げられる

[0035] 容器 15 またはろ過部 27 の形状は、その内部に電解液 3 および析出物 17 を収容することができれば特に限定されないが、たとえば、袋状であってもよく、容器状であってもよい。

ろ過部 27 は、電氣的絶縁性を有することが好ましい。このことにより、金属電極 5 と空気極 9 との間にリーク電流が流れることを抑制することができる。

ろ過部 27 は、袋状の多孔質フィルター 31 からなってもよく、複数枚の多孔質フィルター 31 を設置するろ過器とからなってもよく、多孔質フィルター 30 とアニオン交換膜 31 とからなってもよい。

ろ過部 27 に含まれるフィルターは、電解液 3 が浸透し、電解液 3 に対する耐食性を有し、電解液 3 と析出物 17 とを分離することができれば特に限定されないが、たとえば、セルロースフィルター、ガラス繊維フィルター、メンブレンフィルターなどの多孔質フィルターであってもよい。また、ろ過部 27 に含まれるフィルターは、析出物 17 を通過させないように目の細かいものを選択することができる。目の細かいものは、繰り返し使用すると目

詰まりを起こしやすいが、回収の際に新しいものと交換されるため、この問題は起きにくい。

また、ろ過部 27 に含まれるフィルターは、親水性を有することが好ましい。このことにより、電解液 3 をフィルターに透過させることができる。親水化処理法としては、たとえば界面活性剤付与、コロナ放電処理、プラズマ処理、フッ素ガス処理、アクリル酸グラフト重合処理、スルホン化処理がある。

[0036] ろ過部 27 は、ろ過部 27 の底部がろ過部 27 の上部に比べ電解液が透過しやすいように設けることができる。たとえば、金属電極 5 と空気極 9 とに挟まれたろ過部 27 の部分におけるフィルターの細孔径よりもろ過部 27 の底部におけるフィルターの細孔径を大きくすることができる。このことにより、ろ過部 27 を電解液槽 2 内に挿入した際、ろ過部 27 内に電解液が流入しやすくなる。また、ろ過部 27 を電解液槽 2 内から取り出す際、ろ過部 27 の内部の電解液 3 がろ過される時間を短くすることができる。これらの結果、ろ過部 27 の設置時間およびろ過部 27 内の電解液のろ過時間を短くすることができ、ろ過部 27 の交換に要する時間を短くすることができる。

[0037] 容器 15 は、たとえば、図 4 に示した金属電極カートリッジ 23 のように、容器 15 の側面部、すなわち金属電極 5 と空気極 9 との間に配置されかつ細孔径が小さい第 2 フィルター 28 と、底部に配置されかつ第 2 フィルター 28 よりも細孔径が大きい第 1 フィルターからなるろ過部 27 とから構成されてもよい。第 1 フィルターのこのような構成によれば、容器 15 内の電解液 3 のろ過時間などを短くすることができる。また、金属電極 5 と空気極 9 との間に細孔径の小さい第 2 フィルター 28 を配置することにより、空気極 9 に近接した電解液 3 の金属含有イオン濃度が上昇することを抑制することができ、空気極 9 に析出物 17 が付着することを抑制することができる。このことにより、析出物 17 が空気極 9 におけるカソード反応を阻害することを抑制することができる。

一方で、ろ過部 27 は、析出物 17 の粒径によって容器 15 の側面部、す

なわち金属電極 5 と空気極 9 との間に配置された多孔質フィルターの孔径よりも容器 15 の底部に配置された多孔質フィルターの孔径を小さく設計してもよい。この場合、ろ過部 27 の側面部からの電解液 3 をろ過部 27 が通しやすくなる。

[0038] 容器 15 は、たとえば、図 5 に示した金属電極カートリッジ 23 のように、金属電極 5 と空気極 9 との間に配置されたアニオン交換膜 31 と、底部に配置された多孔質フィルター 30 とから構成されてもよい。アニオン交換膜 31 は、無孔であってもよく、亜鉛イオン、あるいはテトラヒドロキソ亜鉛酸イオンのような比較的大きなイオン半径を有する金属含有イオン、とりわけ多価イオンは伝導しにくい性質がある。このような構成によれば、多孔質フィルター 30 によりろ過部 27 内の電解液 3 をろ過することが可能である。また、金属電極 5 と空気極 9 との間に前述の性質を有するアニオン交換膜 31 を配置することにより、空気極 9 に近接した電解液 3 の金属含有イオン濃度が上昇することを抑制することができ、空気極 9 に析出物 17 が付着することを抑制することができる。また、アニオン交換膜 31 は、OH⁻イオンの透過を妨げないため、電池反応を阻害することはない。

[0039] ろ過部 27 は、ろ過部 27 を電解液槽 2 から取り出すこと又は電解液槽 2 内の電解液 3 を排出することにより内部の電解液 3 を自然ろ過するように設けられてもよく、減圧ろ過するように設けられてもよく、加圧ろ過するように設けられてもよい。

[0040] ろ過部 27 は、電解液槽 2 中から取り出し可能に設けられた金属電極 5 と接続するように設けることができる。このことにより、電解液槽 2 中から金属電極 5 とろ過部 27 を一緒に取り出すことができる。このことにより、使用済みの金属電極 5 を新たな金属電極 5 に交換する際にろ過部 27 を電解液槽 2 中から取り出すことができ、電解液槽 2 中から析出物 17 を除去することができる。

容器 15 またはろ過部 27 は、金属電極 5 と直接接続してもよい。たとえば、図 1 ～図 5、図 8、図 9 に示した金属電極カートリッジ 23 では、容器

１５がクリップ２０により直接金属電極５に接続されている。

また、容器１５は、金属電極５と間接的に接続してもよい。たとえば、図６、７に示した金属電極カートリッジ２３では、複数の金属電極５が１つの支持体１３に接合しており、容器１５もこの金属電極支持体１３に接合している。従って、図６、７に示した金属電極カートリッジ２３では、容器１５は、支持体１３を介して金属電極５と接続している。

[0041] 容器１５は、袋状であり、かつ、容器１５の底が電解液槽２の底側となるように配置され、かつ、金属電極５を収容するように設けることができる。このような構成によると、電解液槽２内の電解液３をろ過部２７の内側の電解液３と、ろ過部２７の外側の電解液とに分けることができる。

ろ過部２７はフィルターを有するため、ろ過部２７の内側と外側の電解液３は互いに流通することができる。しかし、ろ過部２７の内部には、アノード反応の進行に伴い金属含有イオンを発生させる金属電極５が設けられているため、ろ過部２７の内側の電解液３の金属含有イオン濃度は、ろ過部２７の外側の電解液３の金属含有イオン濃度に比べ高くなる。このため、ろ過部２７の内側の電解液３中に優先的に析出物１７を析出させることができる。従って、ろ過部２７を電解液槽２中から取り出し又は電解液槽２内の電解液３を排出し、ろ過部２７の内部の析出物１７を残渣として回収することにより、電解液槽２中から効率的に析出物１７を除去することができる。

[0042] ろ過部２７の底と金属電極５の下端との間に空間を設けることができる。このことにより、析出物１７がろ過部２７の底に溜まった場合でも析出物１７と金属電極５とが接触することを抑制することができる。このことにより、金属電極５の表面上に析出物１７が不動態形成の核として付着することを抑制することができる。

また、金属電極５の表面上に析出物１７が不動態形成の核として付着すること、または金属含有イオンが不動態形成の核として析出することを抑制する高分子添加剤をろ過部２７の内部に添加してもよい。高分子添加剤は、金属電極５に付着させてもよく、ろ過部２７の内側に付着させてもよい。この

ことにより、金属電極 5 の表面上に析出物 17 が不動態形成の核として付着すること、または金属含有イオンが不動態形成の核として析出することを抑制することができ、析出物 17 によりアノード反応が阻害されることを抑制することができる。

なお、高分子添加剤は、強アルカリ性の電解液中では劣化が早いという使用上の問題がある。しかし、高分子添加剤をろ過部 27 の内部に添加することにより、ろ過部 27 を電解液槽 2 中から回収することにより劣化した高分子添加剤を電解液 3 中から回収することができ、新たなろ過部 27 を電解液槽 2 中に挿入することにより新たな高分子添加剤を電解液槽 2 中に供給することができる。このことにより、劣化した高分子添加剤を電解液槽 2 中に残留させることなく、高分子添加剤により金属電極 5 の表面上に析出物 17 が不動態形成の核として付着することを抑制することができ、または金属含有イオンが不動態形成の核として析出することを抑制することができる。

高分子添加剤は、たとえば、PEG（ポリエチレングリコール）、ポリエチレンイミン、ニカワとすることができる。

[0043] たとえば、図 1（a）に示した金属空気電池 25 は、金属空気電池本体 24 と金属電極カートリッジ 23 とにより構成され、フィルターからなる袋状の容器 15 が金属電極 5 を收容し、クリップ 20 により金属電極 5 に接続されている。図 1（a）に示した金属空気電池 25 により発電すると、金属電極 5 ではアノード反応が進行し金属電極 5 に含まれる電極活物質から金属含有イオンが生成され、電解液 3 の金属含有イオン濃度が上昇する。金属電極 5 は、袋状の容器 15 により囲まれているため、容器 15 の内部の電解液の金属含有イオン濃度が、容器 15 の外側の電解液 3 に比べ先に飽和濃度に達する。このため、容器 15 の内部において、均一核生成または不均一核生成を生じさせることができ、析出物 17 が生成する。この生成した析出物 17 は、沈殿し袋状の容器 15 ないしろ過部 27 の底に溜まる。

ろ過部 27 の底に析出物 17 が溜まった金属電極カートリッジ 23 を金属空気電池本体 24 から取り外しろ過部 27 を上昇させると、ろ過部 27 の内

部の電解液 3 および析出物 17 はフィルターにより自然ろ過され、電解液 3 はろ液として電解液槽 2 に戻る。そして図 1 (b) に示した金属電極カートリッジ 23 のように、析出物 17 は、脱液される過部 27 の底に残渣として回収される。

[0044] また、たとえば、図 8 (a) (b) に示した金属空気電池 25 では、金属空気電池本体 24 と金属電極カートリッジ 23 と第 2 電解液槽 40 とにより構成され、フィルターからなる袋状の容器 15 およびろ過部 27 が金属電極 5 を収容し、クリップ 20 により金属電極 5 に接続されている。また、金属空気電池本体 24 の電解液槽 2 と、第 2 電解液槽 40 とは、循環流路 33 により接続されている。図 8 (a) に示した金属空気電池 25 により発電すると、容器 15 およびろ過部 27 の内部の電解液中において析出物 17 が生成し袋状の容器 15 およびろ過部 27 の底に溜まる。この状態で、ポンプ 34 を止め、図 8 (b) に示した金属空気電池 25 のように電解液槽 2 内の電解液 3 の大部分を循環流路 33 により第 2 電解液槽 40 に移動させると、容器 15 およびろ過部 27 の内部の電解液 3 および析出物 17 はフィルターにより自然ろ過され、電解液 3 はろ液として電解液槽 2 の底へ流れ電解液槽 2 から排出される。また、析出物 17 は、脱液される過部 27 の底に残渣として残る。その後、金属電極カートリッジ 23 を金属空気電池本体 24 から取り外すことにより脱液された析出物 17 を電解液槽 2 内から回収することができる。

[0045] このような金属空気電池 25 では、電解液槽 2 内の電解液 3 の大部分を第 2 電解液槽 40 に移動させた後、ろ過部 27 の内部の電解液 3 および析出物 17 のろ過が終了するまでにある程度の時間がかかる。このため、ろ過が終了した後に金属電極カートリッジ 23 を金属空気電池本体 24 から取り外す必要がある。また、ろ過終了後に金属電極カートリッジ 23 を取り外すことにより、ユーザー又は作業者が電解液の滴り等で電解液に触れることを防止することができ、容器 15 およびろ過部 27 を取り出す際の安全性を向上させることができる。

また、金属空気電池 25 は、ろ過の終了をユーザーが知ることができるように設けられてもよい。たとえば、金属空気電池 25 は、ろ過に要する時間を予測し、予測した時間が経過した後にユーザーにろ過の終了を知らせるタイマーを有してもよい。また、金属空気電池 25 は、ろ過部 27 の有するフィルターを通過したろ液を検知するセンサーを設けてユーザーにろ過の終了を知らせるように設けてもよい。金属空気電池 25 をこのように設けることにより、ユーザーが金属電極カートリッジ 23 の引き抜きの可否を知ることができ、容器 15 およびろ過部 27 を取り出す際の安全性を向上させることができる。

また、電解液槽 2 内においてろ過を行うことにより、残渣として回収する析出物 17 を確実に脱液することができる。このため、回収した析出物 17 に含まれる電解液の量を少なくすることができ、回収した析出物 17 の重量を低減し回収物の運搬コストを低減することができる。また、析出物 17 の回収に伴う金属空気電池 25 からの電解液の損失を低減することができる。

[0046] 金属電極カートリッジ 23 は、金属電極 5 と容器 15 との間にスペーサ 22 を有することができる。このことにより、金属電極 5 と容器 15 との間に間隔を空けることができる。このため、金属電極 5 に容器 15 またはろ過部 27 が貼りつくことを抑制することができ、ろ過部 27 の内部の電解液 3 中で析出した析出物 17 をろ過部 27 の底に沈降させることができる。この結果、金属電極 5 の表面に析出物 17 が付着することを抑制することができ、アノード反応が析出物 17 により阻害されることを抑制することができる。また、スペーサ 22 を設けると、容器 15 中の電解液量を多くすることができる。このことにより、容器 15 またはろ過部 27 中の電解液 3 の金属含有イオン濃度が飽和溶解濃度に達するまでの時間を長くすることができ、金属空気電池 25 の放電時間を長くすることができる。

[0047] また、金属電極 5 では、電極活物質の自己腐食のため電極表面において水素ガスの気泡が生じる場合がある。水素発生過電圧が高いため、水素ガス発生量は微量であるが、電極表面に水素ガスの気泡が滞留するとアノード反応

を阻害するおそれがある。金属電極 5 と容器 1 5 との間にスペーサ 2 2 を設けることにより、金属電極 5 と容器 1 5 またはろ過部 2 7 との間に間隔を空けることができるため、気泡が金属電極 5 の表面に滞留することを抑制することができる。

また、スペーサ 2 2 がうむ空間によって、容器 1 5 またはろ過部 2 7 内の電解液 3 の熱対流を期待できる。アノード反応で熱が生じるが、この熱によって電解液 3 が温められ熱対流をうむ。これにより、電解液 3 がかき混ぜられるので、亜鉛含有イオンの溶解が促進される。また、前述の水素ガスの気泡によっても電解液 3 がかき混ぜられる。これら複合的な効果により、放電時間が長くなることが期待される。

[0048] スペーサ 2 2 の形状は、金属電極 5 と容器 1 5 との間に間隔を空けることができれば特に限定されないが、たとえば、図 2 (a) (b) に示した金属電極カートリッジ 2 3 のように、容器 1 5 の上部から下部に伸びる細長い形状を有してもよい。また、スペーサ 2 2 は、図 3 (a) (b) に示した金属電極カートリッジ 2 3 のように、金属電極 5 の主要面から突出するように突起状に設けられてもよい。

また、金属電極 5 の表面の電解液 3 と接触する面積を広くするために、スペーサ 2 2 と金属電極 5 とが接触する面積が狭くなるようにスペーサ 2 2 を設けることができる。また、スペーサ 2 2 の材料に多孔質材料を設けることにより、金属電極 5 の表面の電解液 3 と接触する面積を広くしてもよい。また、スペーサ 2 2 は弾性材料からなってもよい。

[0049] 容器 1 5 およびろ過部 2 7 は、図 6 に示した金属空気電池 2 5、図 7 に示した金属電極カートリッジ 2 3 のように、その内部に析出物 1 7 を含む電解液が流入するように設けてもよい。このことにより、ろ過部 2 7 により析出物 1 7 を含む電解液 3 をろ過することができ、電解液槽 2 に収容した電解液 3 中に析出した析出物 1 7 を容器 1 5 またはろ過部 2 7 中に蓄積することができる。また、ろ過部 2 7 に含まれるフィルターを透過した電解液 3 には析出物 1 7 が含まれていないため、金属電極 5 に近接する電解液 3 中の析出物

17を減らすことができ、金属電極5の表面に析出物17が不動態形成の核として付着することを抑制することができる。この形態においては複数のセル4の析出物17を一カ所に集約することができるため、フィルターが少量でよく低コスト化が可能である。また、析出物17の回収後に金属電極カートリッジ23との切り離しの手間が一カ所で済むためより簡易である。

更に、集約された析出物17を含むろ過部27に電解液が流入する構造であるため、析出物17が電解液中の金属含有イオンの析出を促すための結晶核として作用し（これを不均一核生成という）、金属含有イオンの析出の速度が向上する。これにより、析出物17を効率よく回収することが可能である。

この形態においては、ろ過部27は、金属電極5を収容していなくてもよい。

なお、図7は、図6に示した金属空気電池25から取り出した金属電極カートリッジ23の概略断面図である。

[0050] 図6に示した金属空気電池25は、3つのセル4a、4b、4cを有しており、それぞれのセル4が電解液室16を有している。また、金属空気電池25は、各セル4が有する電解液室16の他にろ過部27を配置した電解液室16dを有している。電解液室16a、16b、16c、16dは、電解液流路により連通している。そして、電解液室16aと電解液室16dがポンプ34を備えた循環流路33により接続されており、ポンプ34の動力により電解液3を循環させている。ろ過部27は、循環流路33を流れた電解液が供給口36からろ過部27の内部に流入するように電解液室16d内に設けられている。ここで、図6において、ろ過部27が供給口36に接続されるよう配置されるが、電解液流路は連通しているためろ過部27の位置はこれに限らない。たとえば、ろ過部27を排出口37側に設けてもよく、セル4a、4b、4cの間に設けてもよい。

また、図6において、セル4a、4b、4c間で電解液室が連通しているが、電解液の流路はこれに限らない。たとえば、セル4a、4b、4cの上

部に液分配部を設け、液分配部から液滴を垂らすように各セルに電解液を供給しても良い。各セルに供給した電解液は、同様に液滴を垂らすようにして一カ所に集約し、またポンプ34を使って液分配部に電解液を送液するなどしてもよい。ろ過部27はポンプ34と液分配部の間に設けるようにしてもよい。このように液分配部から各セルに電解液を供給することで、各セルの液絡（電解液による短絡）を防ぐことができるので出力を向上させることができる。

また、ろ過部27は、金属電極支持体13に固定されている。セル4a、4b、4cでは、アノード反応の進行に伴い金属含有イオンが電解液3中に生成するため、析出物17が析出すると考えられる。この析出物17は、電解液3の流れに乗って循環しろ過部27の内部に流入しろ過部27によって濾し取られる。従って、電解液槽2中で生じた析出物17をろ過部27内に蓄積することができる。そして、金属電極カートリッジ23を金属空気電池本体24から取り外し、ろ過部27を電解液3中から引き上げるとろ過部27の内部の電解液3はろ過され、図7に示した金属電極カートリッジ23のように析出物17を脱液された残渣としてろ過部27の底に回収することができる。また、金属電極5の交換と、析出物17の回収とを同時に行うことができる。

[0051] 金属空気電池25は、容器15およびろ過部27を電解液槽2中から取り出す際に電解液3および析出物17を収容したろ過部27を絞るように設けられた絞り部42を備えることができる。

絞り部42は、たとえば、電解液槽2の上部開口に近接して設けることができる。また、絞り部42は、少なくともろ過部27を電解液槽2中から取り出す際にろ過部27に圧接するように設けることができる。

このような絞り部42を設け、容器15およびろ過部27を電解液槽2中から引き上げると、電解液3および析出物17を収容したろ過部27は絞り部42により絞られ、フィルターによる電解液3および析出物17のろ過を促進することができる。このことにより、ろ過に要する時間を短縮すること

ができる。

[0052] また、絞り部42を設けることにより、回収する析出物17を確実に脱液することができる。このことにより、ユーザー又は作業者が電解液の滴り等で電解液に触れることを防止することができ、析出物17を回収する際の安全性を向上させることができる。また、回収した析出物17に含まれる電解液の量を少なくすることができ、回収した析出物17の重量を低減し回収物の運搬コストを低減することができる。また、析出物17の回収に伴う金属空気電池25からの電解液の損失を低減することができる。

絞り部42は、可動式であってもよい。たとえば、金属電極カートリッジ23を金属空気電池本体24に取り付ける際および発電中は、絞り部42は開いた状態であり、金属電極カートリッジ23を金属空気電池本体24から取り外す際に閉じた状態となりろ過部27に圧接することができるように設けることができる。

[0053] 絞り部42は、たとえば、図9(a)に示した金属空気電池25のように設けることができる。この金属空気電池25では、電解液槽2の開口に近接する部分に、絞り部42がろ過部27を挟むように設けられている。このろ過部27を電解液槽2から引き上げると、ろ過部27の上部開口が絞り部24により閉じているため、ろ過部27内の電解液3の液圧が上昇させることができる。このことによりフィルターによる電解液3および析出物17のろ過を促進することができ、ろ過部27を絞ることができる。そして、図9(b)に示した金属電極カートリッジ23のように、脱液された析出物17を収容したろ過部27を金属電極カートリッジ23と共に、金属空気電池本体24から取り外すことができる。

[0054] 7. 空気極、空気極集電体、イオン交換膜

空気極9は、カソードとなる電極である。また、空気極9は、ガス拡散層と、ガス拡散層上に設けられた空気極触媒層とを有してもよい。空気極9では、大気中の酸素ガスと水と電子から水酸化物イオン(OH⁻)を生成する。空気極触媒層は、たとえば、導電性の多孔性担体と多孔性担体に担持された空

気極触媒とを含んでもよい。このことにより、空気極触媒上において、酸素ガスと水と電子を共存させることが可能になり、電極反応を進行させることが可能になる。電極反応に使われる水は、大気中から供給されてもよく、電解液 3 から供給されてもよい。

また、空気極 9 は、空気極触媒を担持した多孔性担体を導電性多孔性基材（ガス拡散層）に塗布することにより作製されてもよい。たとえば、空気極 9 は、空気極触媒を担持したカーボンカーボンペーパーやカーボンフェルトに塗布することにより作製することができる。このガス拡散層は、空気極集電体 10 として機能してもよい。

[0055] 金属空気電池 25 は、空気極触媒層の電荷を集電する空気極集電体 10 を備えてもよい。このことにより、空気極触媒層で生じた電荷を効率よく外部回路へと取り出すことができる。また、空気極集電体 10 は、空気流路 12 を形成する部材と同じ部材であってもよい。

空気極集電体 10 の材料としては、電解液 3 に対して耐食性すれば特に限定されないが、たとえば、ニッケル、金、銀、銅、ステンレスなどである。また、空気極集電体 10 は、ニッケルめっき処理、金めっき処理、銀めっき処理、銅めっき処理された導電性基材などであってもよい。この導電性基材には、鉄、ニッケル、ステンレスなどを用いることができる。

また、空気極集電体 10 の形状は、たとえば、板状、メッシュ状、パンチングメタルなどとすることができる。

また、空気極集電体 10 と、多孔性担体又は導電性多孔性基材（ガス拡散層）とを接合する方法としては、フレームを介してネジ止めにより圧着する方法や、導電性接着剤を用いて結合させる方法などが挙げられる。

[0056] 1 つのセル 4 に含まれる空気極 9 は、金属電極 5 の一方側にのみ設けられてもよく、図 1（a）のように金属電極 5 の両側にそれぞれ設けられてもよい。

空気極触媒層に含まれる多孔性担体には、たとえば、アセチレンブラック、ファーネスブラック、チャンネルブラック、ケッチェンブラック等のカー

ボンブラック、黒鉛、活性炭等の導電性カーボン粒子が挙げられる。また、気相法炭素繊維（V G C F）、カーボンナノチューブ、カーボンナノワイヤー等の炭素繊維を用いることもできる。

空気極触媒には、当分野で一般的に使用されるものであれば特に限定されず、たとえば、白金、鉄、コバルト、ニッケル、パラジウム、銀、ルテニウム、イリジウム、モリブデン、マンガン、これらの金属化合物、およびこれらの金属の２種以上を含む合金からなる微粒子が挙げられる。この合金は、白金、鉄、コバルト、ニッケルのうち少なくとも２種以上を含有する合金が好ましく、たとえば、白金－鉄合金、白金－コバルト合金、鉄－コバルト合金、コバルト－ニッケル合金、鉄－ニッケル合金等、鉄－コバルト－ニッケル合金が挙げられる。また、空気触媒には、鉄、マンガン又はコバルトの酸化物を用いてもよい。

また、空気極触媒層に含まれる多孔性担体は、その表面に陽イオン基が固定イオンとして存在するように表面処理がなされていてもよい。このことにより、多孔性担体の表面を水酸化物イオンが伝導できるため、空気極触媒上で生成した水酸化物イオンが移動しやすくなる。

また、空気極触媒層は、多孔性担体に担持されたアニオン交換樹脂を有してもよい。このことにより、アニオン交換樹脂を水酸化物イオンが伝導できるため、空気極触媒上で生成した水酸化物イオンが移動しやすくなる。

[0057] 空気極触媒層は、大気に直接接するように設けてもよく、空気流路１２を流れる空気が空気極触媒層に供給されるように設けてもよい。このことにより、空気極９に酸素ガスを供給することができる。また、空気流路１２を設ける場合、空気流路１２に加湿された空気を流すことにより、空気極９に酸素ガスと共に水も供給できる。

[0058] 空気極触媒層は電解液槽２内の電解液３に接触するように設けてもよい。このことにより、空気極触媒層で生成した水酸化物イオンが容易に電解液３へ移動することができる。また、空気極触媒層における電極反応に必要な水が電解液３から空気極触媒層に供給されやすくなる。

また、空気極触媒層は、電解液槽 2 に溜める電解液 3 と接触する多孔性樹脂またはイオン交換膜と接触するように設けてもよい。多孔性樹脂またはイオン交換膜は、電解液槽 2 内の電解液 3 と空気極触媒層とを仕切るように設けることができる。また、イオン交換膜は、アニオン交換膜であってもよい。このことにより、空気極触媒層で発生した水酸化物イオンがアニオン交換膜を伝導し、電解液へ移動することができる。

また、多孔性樹脂を設けることにより、空気極触媒層と電解液 3 との間を移動する極微細な粒子が空気極 9 へ付着することを抑制できる。

イオン交換膜を設けることにより、空気極触媒層と電解液 3 との間を移動するイオン種を限定することができる。イオン交換膜がアニオン交換膜である場合、アニオン交換膜は、固定イオンである陽イオン基を有するため、電解液中の陽イオンは空気極触媒層に伝導することはできない。これに対し、空気極触媒層で生成した水酸化物イオンは陰イオンであるため、電解液へと伝導することができる。このことにより、金属空気電池 25 の電池反応が進行させることができ、かつ、電解液 3 中の陽イオンが空気極触媒層に移動するのを防止することができる。このことにより、空気極触媒層における金属や炭酸化合物の析出を抑制することができる。

[0059] また、多孔性樹脂またはイオン交換膜を設けることにより、電解液 3 に含まれる水が空気極触媒層に過剰に供給されることを抑制することができる。

多孔性樹脂としては、たとえば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ナイロン 6、ナイロン 66、ポリオレフィン、ポリビニルアルコール系の多孔膜もしくは不織布が挙げられる。孔径は特に限定されないが、 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。電解液の流通が良くなるよう親水化処理されていることが好ましい。

イオン交換膜としては、たとえば、パーフルオロスルホン酸系、パーフルオロカルボン酸系、スチレンビニルベンゼン系、第 4 級アンモニウム系の固体高分子電解質膜（アニオン交換膜）が挙げられる。

[0060] 8. 金属電極カートリッジの充電方法

本発明に係る金属空気電池 25 は、放電後、使用済みの金属電極カートリッジ 23 を新たな金属電極カートリッジ 23 と交換することで、再放電可能な状態になる。

一方で、使用済みの金属電極カートリッジ 23 において、金属電極 5 は、アノード反応により、電極活物質が消費されており、金属電極 5 の表面には析出物 17 が析出し、容器 15 内部には析出物 17 が収容されている。

本発明に係る金属電極カートリッジ 23 によれば、容器 15 内部に析出物 17 を収容したまま充電することができる。以下、本発明に係る金属電極カートリッジ 23 の充電方法について説明する。

[0061] 本発明に係る金属電極カートリッジの充電方法は、金属空気電池 25 における放電により、使用済みとなった金属電極カートリッジ 23 を電解液に浸漬させ、ろ過部 27 を介して容器 15 内部に浸透してきた電解液に析出物 17 を金属含有イオンとして溶解させる溶解工程と、溶解工程において、容器 15 内部に溶解させた金属含有イオンを金属電極 5 の表面に電析させる電析工程とを含む。

溶解工程では、金属空気電池 25 の電解液槽 2 に収容する電解液 3 と同じ電解液を収容した電解液槽に、使用済み金属電極カートリッジ 23 の容器 15 を浸漬させる。容器 15 が電解液に浸漬されると、電解液がろ過部 27 を介して、容器 15 内部に浸透し、容器 15 内部を満たす。したがって、容器 15 が電解液に浸漬されたことで、金属電極 5 は、容器 15 内部で電解液と接触している状態にある。

[0062] 析出物 17 は容器 15 に浸透してきた電解液に溶解し、容器 15 に満たされた電解液の中で金属含有イオンとして存在する。

溶解工程の後の電析工程では、金属電極カートリッジ 23 の金属電極 5 を外部電源の陰極に接続し、別の電極を外部電極の陽極に接続し、電極を電解液の中に投入する。電極を電解液に投入した後、外部電源に金属電極 5 と電極に電圧を印加し、金属電極 5 と電極とを電解液を介して電氣的に接続させた状態にする。ここで、電析工程に用いられる電極は、電気分解あるいは電析に

において用いられる電極であれば特に限定されず、ニッケル極や炭素極、ステンレス極などが挙げられる。

金属電極 5 と電極の間に電圧が印加されたことによって、容器 15 内に溶解している金属含有イオンに含まれる電極活物質が金属電極 5 の表面に電析される。したがって、電析工程の後、電解液から取り出した金属電極カートリッジ 23 は、再び金属空気電池 25 の電解液槽 2 の電解液 3 に浸漬されることで、放電可能な状態に充電されている。また、溶解工程で溶解した金属含有イオンと、電析工程で電析された金属含有イオン量が一致していれば、前記電解液 3 中の金属含有イオン量は充電前と充電後で変化がないので、別の使用済みとなった金属電極カートリッジ 23 を電解液槽の電解液 3 に浸漬させ、繰り返し充電を行うことができる。

ただし、電析の過電圧を低減するため、または前記溶解工程の時間を短縮させるため、あらかじめ電解液 3 に析出物 17 と同じ成分の金属酸化物または金属水酸化物を溶解させておいても良い。金属酸化物または金属水酸化物は、金属含有イオンとして溶解するが、飽和溶解量以下で溶解させておく分には、化学的に安定であるため、電解液中で析出することはない。上記と同様に金属電極 5 と電極の間に電圧が印加されると、前記の溶解している金属含有イオンに含まれる電極活物質が金属電極 5 の表面に電析される。電析が進むと、電解液 3 中の金属含有イオン濃度が低下するため、容器 15 内部に収容された析出物 17 が電解液に溶解する。このようにすることで、電解液 3 中の金属含有イオン濃度を高く維持することができるので電析の過電圧を小さくでき、また析出物 17 の溶解を待たずに電析を開始することができる。このような場合は、溶解工程と電析工程が逆になっても良い。

[0063] 亜鉛空気電池放電実験 1

図 1 (a) に示したような亜鉛空気電池を作製し、放電実験を行った。

金属電極 5 には 10 mm の厚さの亜鉛板を用いた。また、金属電極 5 の電解液に浸る部分の大きさは 50 mm × 50 mm とした。また、金属電極 5 には一辺の一部が延伸している形状のものをを用い、この延伸している部分を金

属電極支持体 1 3 に取り付けた。

ろ過部 2 7 には、長さ方向の長さが 7 0 m m、幅方向の長さが 6 0 m m のチューブ形状のものを用いた。ろ過部 2 7 の長さ方向の一方の端部は閉口させ、他方の端部は開口させた。この開口させた端部から金属電極 5 をろ過部 2 7 の内部に挿入し開口した端部を図 1 (b) のように金属電極 5 の上部にクリップ 2 0 で取り付けた。ろ過部 2 7 には、株式会社クラレ製の P V A 繊維のろ過膜を用いた。このろ過膜は、厚さ方向に連通した孔が形成されており、孔内の電解液中を O H ⁻ イオンが移動することができる。また、このろ過膜の平均細孔径は、8 μ m である。

金属電極 5 の長さが 5 0 m m であるのに対しろ過部 2 7 の長さを 7 0 m m としたため、ろ過部 2 7 の下部には約 2 0 m m の空間が設けられている。この空間には、アノード反応により金属電極 5 から生じる亜鉛酸化物が堆積する。堆積した亜鉛酸化物が金属電極 5 に接触すると亜鉛酸化物の不動態形成の核となり、金属電極 5 の不活性化が加速され、放電時間が短くなってしまうためである。

[0064] 空気極 9 には、空気極触媒層とガス拡散層が積層されたものを用いた。空気極 9 は、厚さ約 3 0 0 μ m、大きさ 5 0 m m × 5 0 m m とした。

ガス拡散層には、S G L カーボン製 3 5 B C を用いた。3 5 B C はカーボン繊維とマイクロポーラスレイヤーからなっており、マイクロポーラスレイヤーはカーボンブラックと撥水樹脂 (P T F E) からなる層である。撥水樹脂は電解液に濡れることがないため気液分離として機能する。すなわち、電解液が電解液槽 2 から漏れるのを防ぎ、かつ空気極触媒層への酸素の供給を妨げない。

空気極触媒層には、P t 担持カーボン、撥水樹脂 (P T F E) を含有するものを用いた。反応表面積をふやすため、P t は表面積の大きいカーボン上に微粒子として担持されている。

[0065] 空気極集電体 1 0 には、複数の開口を有する N i めっきしたステンレス板を用いた。また、このステンレス板の厚さは 1 m m であり、開口率は 6 0 %

である。

空気極 9 および空気極集電体 10 は、電解液槽 2 を兼ねる筐体 1 に固定した。電解液槽 2 の深さは 100 mm とし、電解槽 2 の幅（対向する空気極 9 間の距離）は 16 mm とした。筐体 1 はポリプロピレン製とした。

電解液には、7 M の KOH 水溶液を用いた。

[0066] このような亜鉛空気電池を用いて放電実験を行った。電解液を電解液槽 2 に入れるとすぐに金属電極 5 と空気極 9 との間に起電力が発生した。このときの開回路電圧は 1.6 V であった。上述のように金属電極 5 は $50 \times 50 \text{ mm}$ であるが、空気極 9 に両面对向しているので、反応に寄与する面積は $25 \text{ cm}^2 \times 2$ で 50 cm^2 である。放電時の電流負荷は 1.5 A（金属電極 5 の単位面積あたりの電流は 30 mA/cm^2 に相当）とし、定電流負荷試験を行った。電圧は 1.2 V 程度で安定し、放電時間は、3.5 時間であった。放電時間が 3.5 時間を超えると電圧は低下していった。これは、不動態が形成されることによる電極活物質の不活性化が要因であると考えられる。

[0067] 放電後、金属電極 5 およびろ過部 27 を電解液中から引き上げると、ろ過部 27 の閉口した端部に亜鉛酸化物が堆積しているのが確認できた。また、ろ過部 27 を電解液中から引き上げると、ろ過部 27 中の電解液がろ過される液は電解液槽 2 中に戻り、亜鉛酸化物は、ろ過部 27 の底に残渣として回収された。回収された亜鉛酸化物の体積はおよそ 10 cc であった。

亜鉛酸化物の回収における電解液の損失を最小限に抑えることができたため、次の発電においても金属電極 5 挿入後、すぐに発電可能であった。

[0068] 亜鉛空気電池放電実験 2

図 2 (a) に示したような亜鉛空気電池を作製し、放電実験を行った。

金属電極 5 とろ過部 27 の間に、ろ過部 27 の上部から下部に伸びる細長い形状のスペーサ 22 を有しており、スペーサ 22 以外の構成、部材は亜鉛空気電池放電実験 1 に準じる。電解液も亜鉛空気電池放電実験 1 と同様である。スペーサ 22 には、ポリプロピレン製で厚さ 3 mm のものを用いた。

[0069] このような亜鉛空気電池を用いて放電実験を行った。電解液を電解液槽 2

に入れるとすぐに金属電極 5 と空気極 9 との間に起電力が発生した。このときの開回路電圧は 1.6 V であった。亜鉛空気電池放電実験 1 と同様、放電時の電流負荷は 1.5 A (金属電極 5 の単位面積あたりの電流は 30 mA/cm² に相当) とし、定電流負荷試験を行った。電圧は 1.23 V 程度で安定し、放電時間は、4.0 時間であった。放電時間が 4.0 時間を超えると電圧は低下していった。

[0070] 亜鉛空気電池放電実験 1 よりも電圧が高かったのは、スぺーサ 22 が形成する金属電極 5 とろ過部 27 との間の間隔により、金属電極 5 の電極活物質の自己腐食のため生じる水素が滞留せず排出されたため、また熱対流により電解液がかき混ぜられ、亜鉛含有イオンの溶解が促進されたことによりアノード反応の特性が向上したことによると考えられる。水素ガスの排出は目視で確認することができた。

さらに放電時間が伸びたのは、前述の間隔により、ろ過部 27 の内部の電解液 3 中で析出した析出物 17 をろ過部 27 の底に沈降させることができたため、金属電極 5 への亜鉛酸化物付着が軽減されることにより、不動態の形成が緩和されたためと考えられる。このように放電時間が伸びることにより、電極活物質の利用効率を向上させることができた。

[0071] 放電後、金属電極 5 およびろ過部 27 を電解液中から引き上げると、ろ過部 27 の閉口した端部に亜鉛酸化物が堆積しているのが確認できた。また、ろ過部 27 を電解液中から引き上げると、ろ過部 27 中の電解液がろ過される液は電解液槽 2 中に戻り、亜鉛酸化物は、ろ過部 27 の底に残渣として回収された。回収された亜鉛酸化物の体積はおよそ 11.5 cc であった。放電時間が亜鉛空気電池放電実験 1 よりも長く、電極活物質の利用効率が向上したため析出した亜鉛酸化物の量も多かった。

亜鉛酸化物の回収における電解液の損失を最小限に抑えることができたため、次の発電においても金属電極 5 挿入後、すぐに発電可能であった。

符号の説明

[0072] 1 : 筐体 2 : 電解液槽 3 : 電解液 4、4 a、4 b、4 c : セ

ル 5、5 a、5 b、5 c : 金属電極 9、9 a、9 b、9 c : 空気極
10、10 a、10 b、10 c : 空気極集電体 12 : 空気流路
13 : 支持体 15 : ろ過部 16、16 a、16 b、16 c、16 d
: 電解液室 17 : 析出物 (使用済み活物質) 20 : クリップ 2
2 : スペーサ 23 : 金属電極カートリッジ 24 : 金属空気電池本体
25 : 金属空気電池 27 : ろ過部 (フィルター、第1フィルター)
28 : 第2フィルター 30 : 多孔質フィルター 31 : アニオン
交換膜 33 : 循環流路 34 : ポンプ 36 : 供給口 37 : 排
出口 40 : 第2電解液槽 42 : 絞り部

請求の範囲

- [請求項1] 支持体と、
前記支持体に接続され、少なくとも電極活物質を含む1以上の金属電極と、
前記金属電極を収容する1以上の容器と、を備えた金属電極カートリッジであって、
前記容器は、前記電極活物質および前記電極活物質から生成する析出物を透過させず、電解液が浸透するろ過部を有することを特徴とする金属電極カートリッジ。
- [請求項2] 前記電極活物質は、少なくともZn、Mg、FeおよびAlから選択される金属種、それらの合金または化合物を含む請求項1に記載の金属電極カートリッジ。
- [請求項3] 前記析出物は、前記金属種の酸化物または水酸化物であることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の金属電極カートリッジ。
- [請求項4] 前記電解液がアルカリ性水溶液であることを特徴とする請求項1から3のいずれかに記載の金属電極カートリッジ。
- [請求項5] 前記ろ過部の少なくとも一部が多孔質フィルターを備えていることを特徴とする請求項1から請求項4のいずれかに記載の金属電極カートリッジ。
- [請求項6] 前記多孔質フィルターは、
前記容器の底面部に設けられた第1の多孔質フィルターと、
前記容器の側面部に設けられた第2の多孔質フィルターと、を含み、
前記第1の多孔質フィルターは前記第2の多孔質フィルターに比べ孔径が大きいことを特徴とする請求項5に記載の金属電極カートリッジ。
- [請求項7] 前記多孔質フィルターの孔径が $0.001\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項5に記載の金属電極カートリッジ。
- [請求項8] 前記ろ過部の少なくとも一部は、アニオン交換膜を備え、

前記金属電極と接触していることを特徴とする請求項 1 から請求項 7 のいずれかに記載の金属電極カートリッジ。

[請求項9] 前記支持体と、前記容器が一体となった筐体を形成することを特徴とする請求項 1 から請求項 8 のいずれかに記載の金属電極カートリッジ。

[請求項10] 前記容器は袋状であって、
前記容器と前記金属電極との間にスペーサが設けられていることを請求項 1 から請求項 9 のいずれかに記載の金属電極カートリッジ。

[請求項11] 前記容器は袋状であって、
前記容器を前記電解液槽中から取り出す際に前記容器を絞るように設けられた絞り部をさらに備える請求項 1 から請求項 9 のいずれかに記載の金属電極カートリッジ。

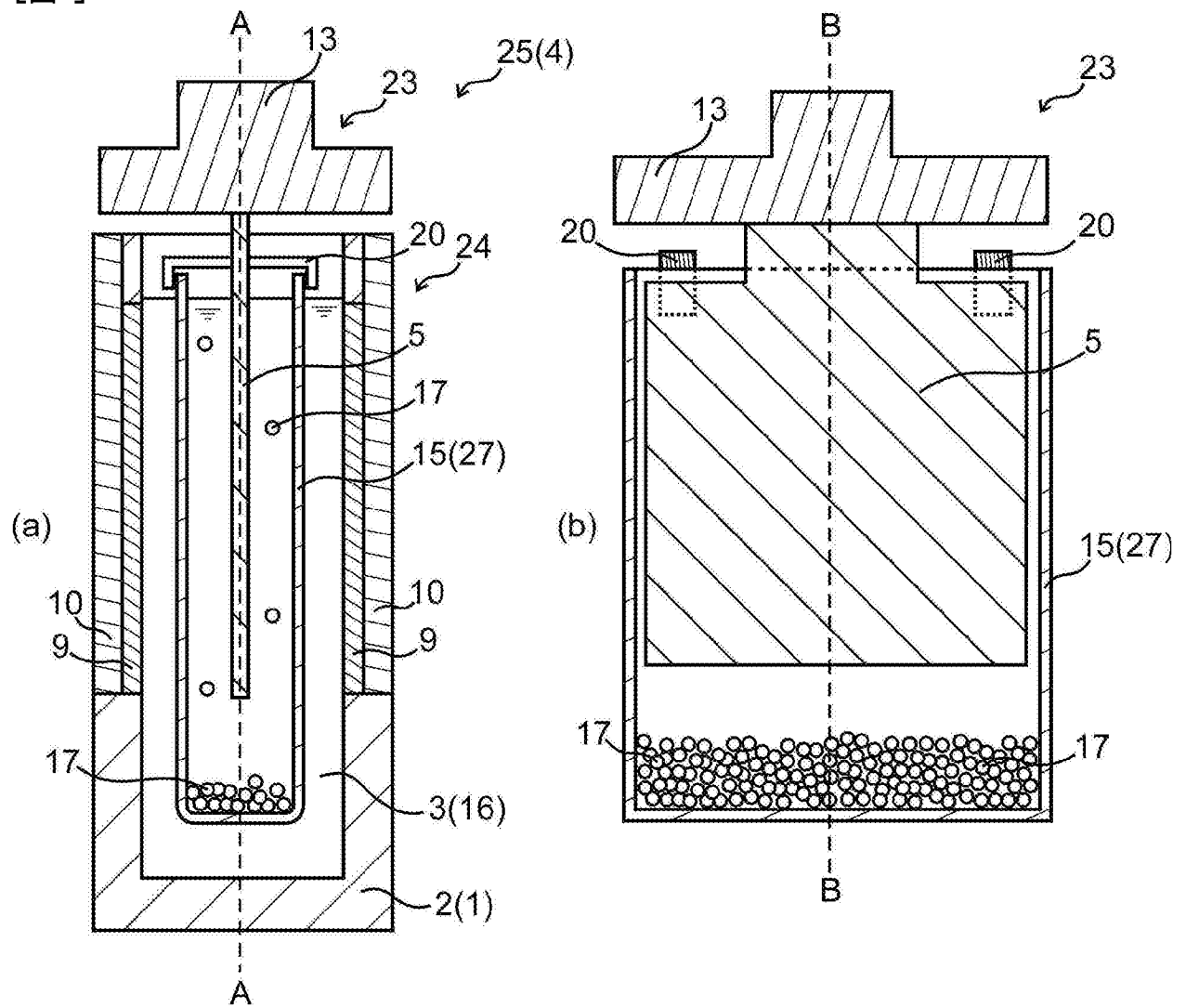
[請求項12] 前記電解液を収容する電解液槽と、
前記電解液槽の壁部の一部を形成する空気極と、
前記電解液槽に挿入される金属電極カートリッジと、を備えた金属空気電池であって、
前記金属電極カートリッジは、
支持体と、
前記支持体に接続され、少なくとも電極活物質を含む 1 以上の金属電極と、
前記支持体に接続された容器と、を備え、
前記容器は、前記電極活物質および前記電極活物質から生成する析出物を透過させず、電解液が浸透するろ過部を有することを特徴とする金属空気電池。

[請求項13] 前記容器は、前記金属電極を収容していることを特徴とする請求項 1 2 に記載の金属空気電池。

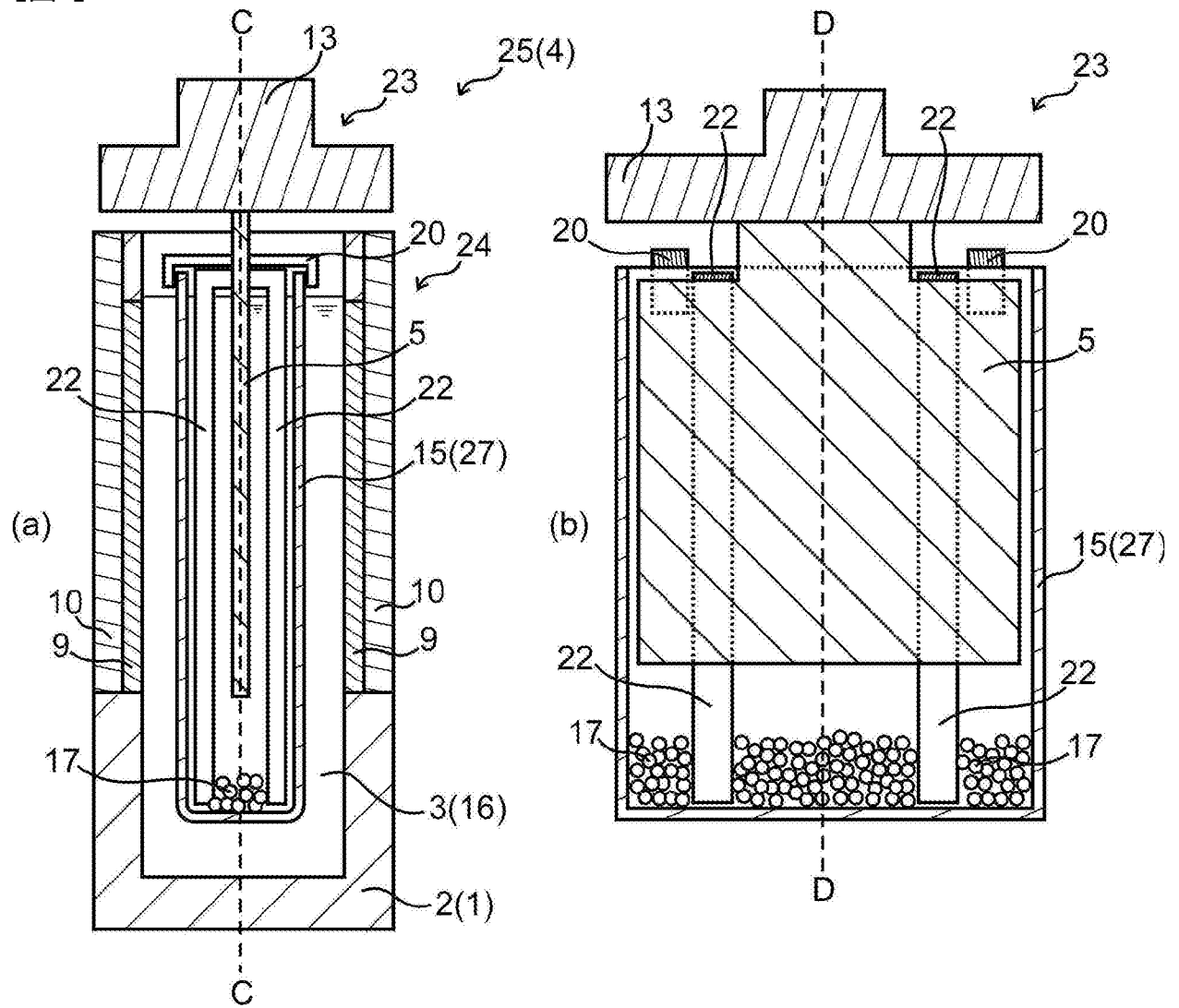
[請求項14] 前記電解液槽と循環流路により接続された第 2 の電解液槽とを備えた請求項 1 3 に記載の金属空気電池。

- [請求項15] 前記電解液槽と接続された循環流路とをさらに備え、
前記循環流路が前記容器に接続されていることを特徴とする請求項 1
2 に記載の金属空気電池。
- [請求項16] 前記請求項 1 1 に記載の金属空気電池の単位セルが複数連なった金属
空気電池スタック。
- [請求項17] 前記電解液槽は、前記電解液を排出する排出口を備える請求項 1 2 に
記載の金属空気電池。
- [請求項18] 支持体と、
前記支持体に接続され、少なくとも電極活物質を含む 1 以上の金属電
極と、
前記金属電極および前記電極活物質の酸化物または水酸化物を収容す
る 1 以上の容器と、を備え、
前記容器は、前記電極活物質および前記析出物を透過させず、電解液
が浸透するろ過部を有する金属電極カートリッジの充電方法であって
、
前記金属電極カートリッジの放電後、
前記容器を前記電解液に浸漬させ、
前記容器が収容する前記析出物を前記電解液に溶かす溶解工程と、
前記金属電極と電極とを前記電解液とを介して電氣的に接続させ、前
記電極活物質を前記金属電極に電析させる電析工程とを含むことを特
徴とする金属電極カートリッジの充電方法。

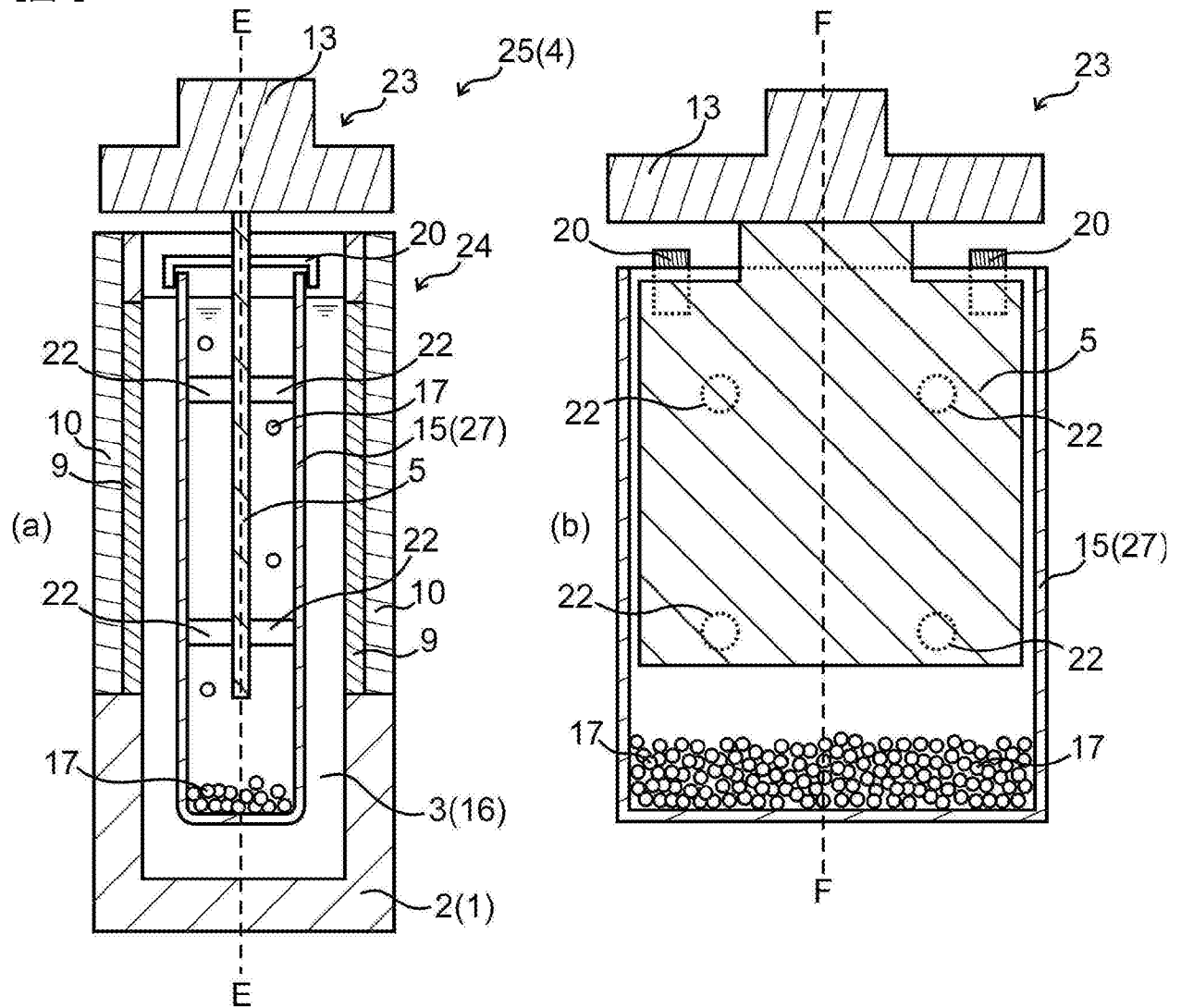
[図1]



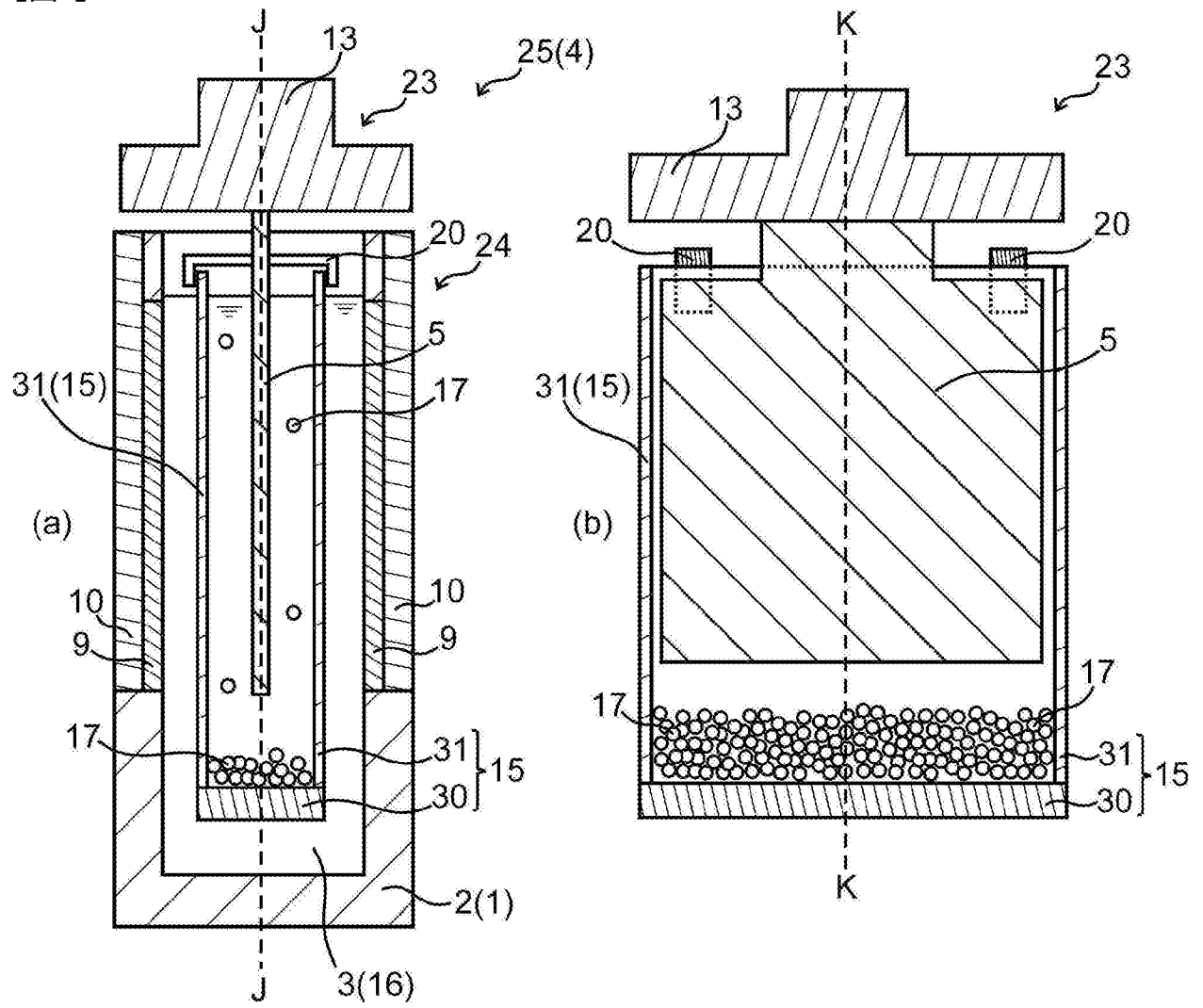
[図2]



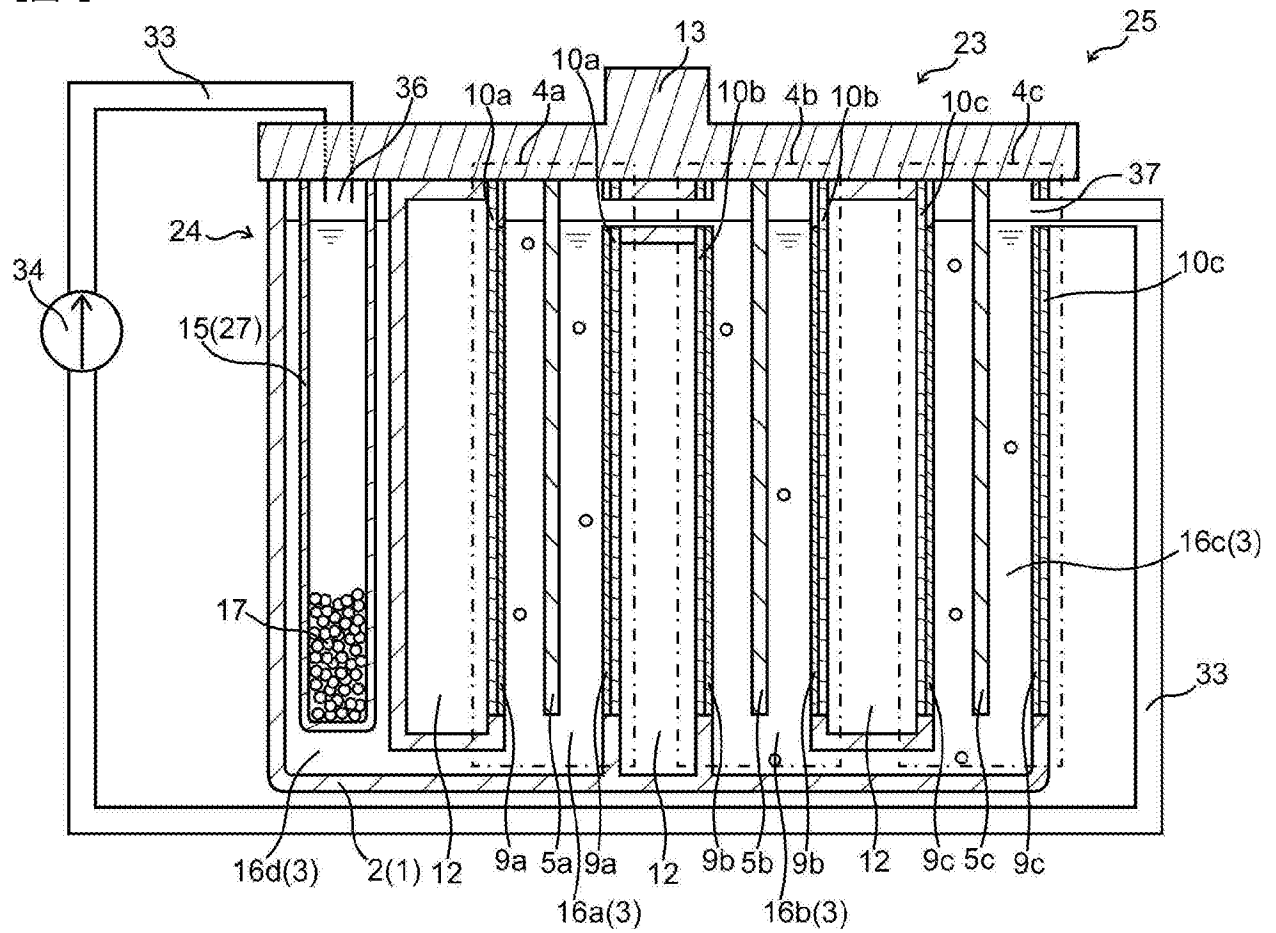
[図3]



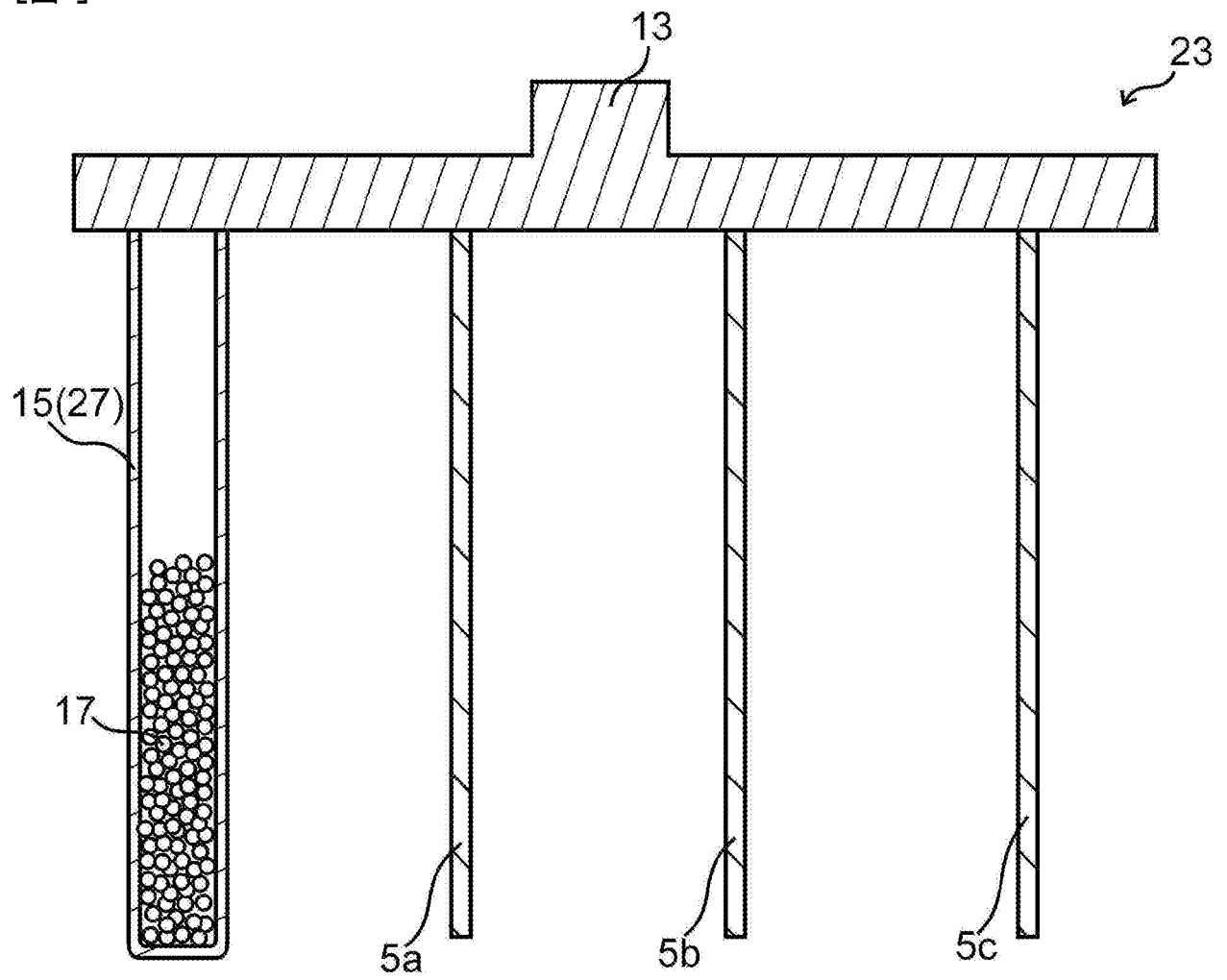
[図5]



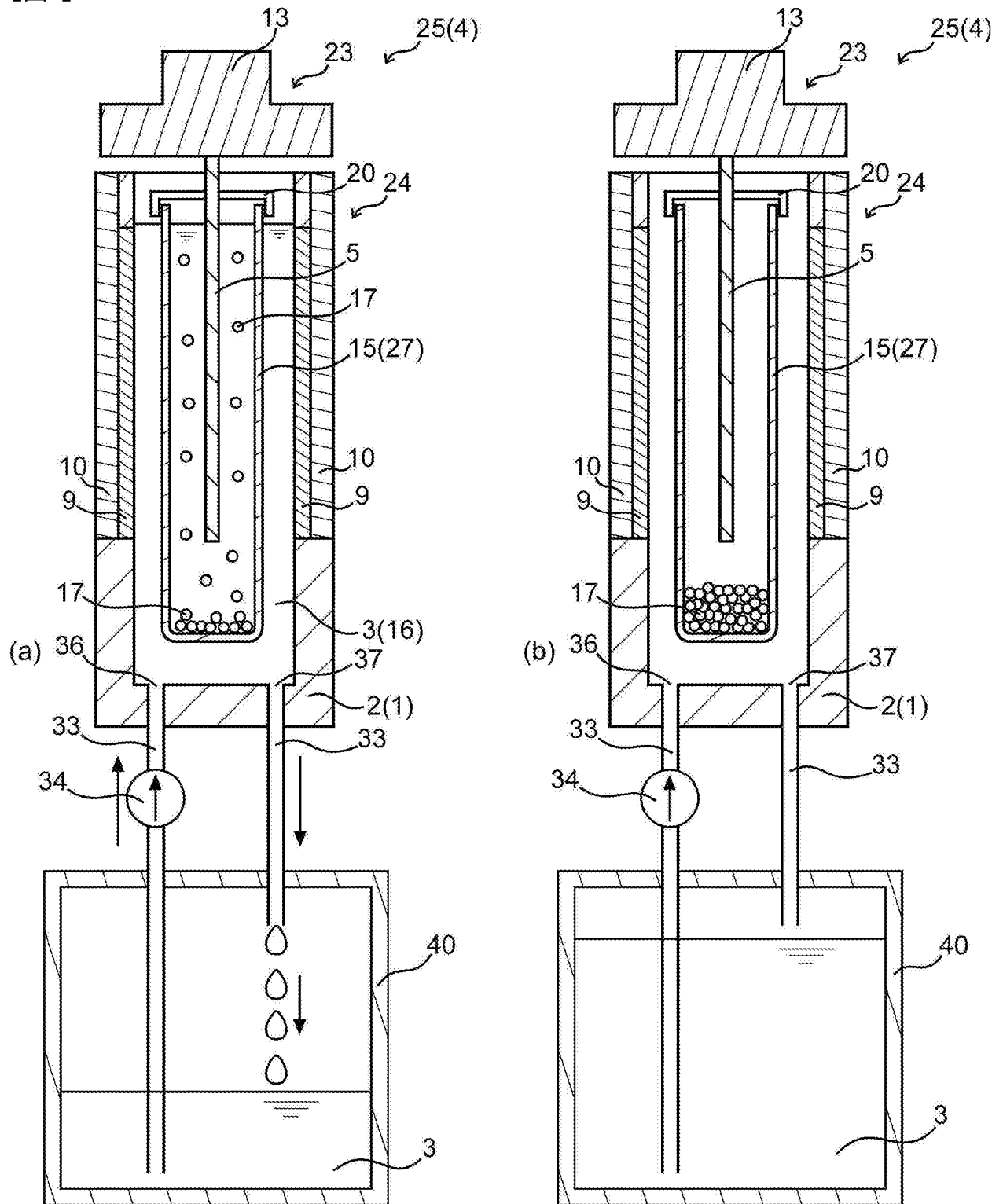
[図6]



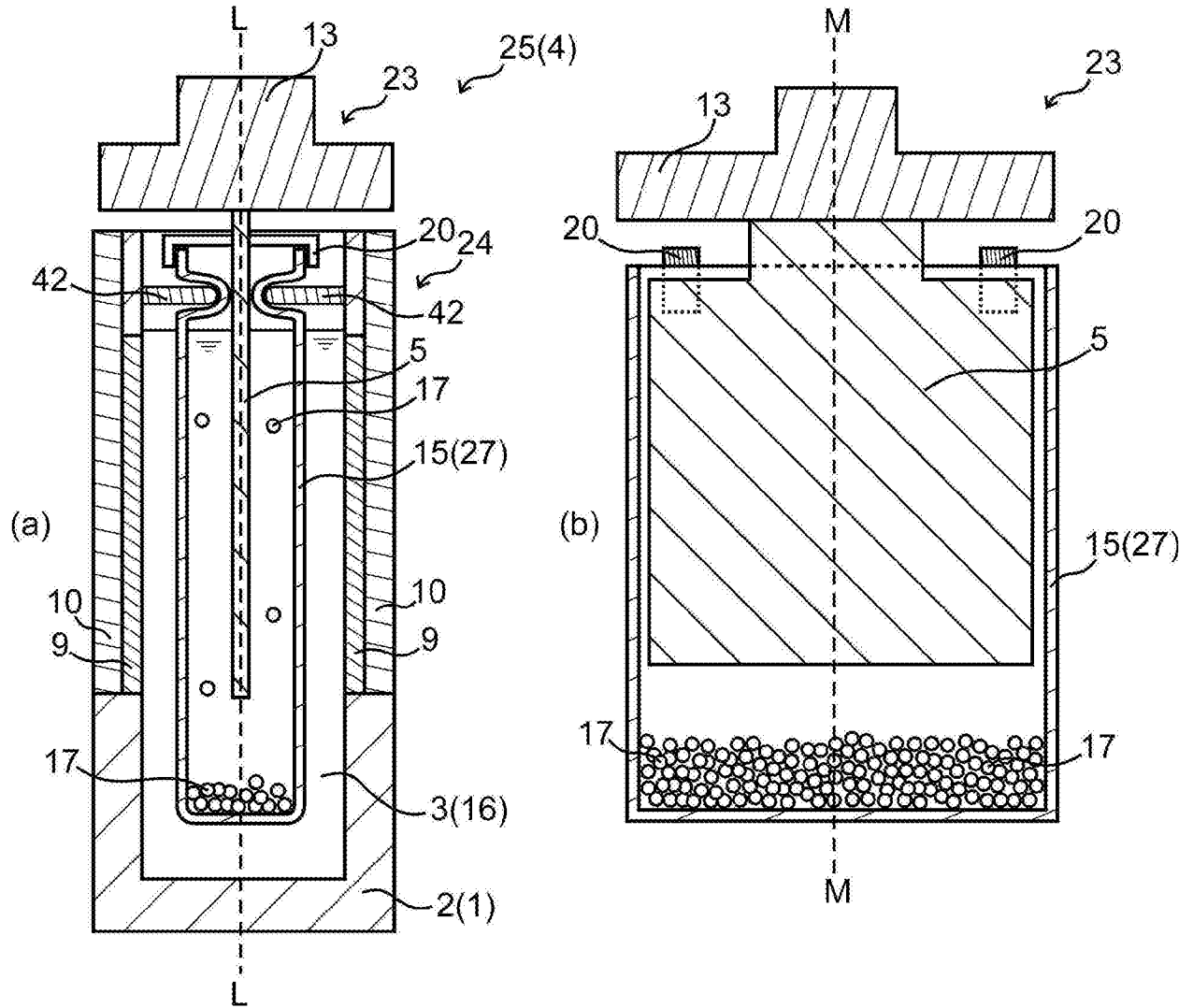
[図7]



[図8]



[図9]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/080637

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

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

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M12/06, H01M12/08

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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 2004-523076 A (YANG, De Qian), 29 July 2004 (29.07.2004), paragraphs [0011], [0025], [0038] to [0046], [0061]; fig. 1 to 4 & US 2001/0009735 A1 & EP 1388182 A2 & WO 2002/073713 A2 & TW 561642 B & CN 1459129 A & KR 10-0502451 B1 & AU 2002306673 A1	1-5, 7, 12-13, 16 14-15, 17 6, 8-11, 18
X Y A	JP 48-002107 Y2 (Yuasa Battery Co., Ltd.), 19 January 1973 (19.01.1973), entire text; all drawings (Family: none)	1-5, 7, 9-10, 12-13 14-15, 17 6, 8, 11, 16, 18

☒ 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
06 February 2015 (06.02.15)

Date of mailing of the international search report
17 February 2015 (17.02.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/080637

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	Microfilm of the specification and drawings annexed to the request of Japanese Utility Model Application No. 075080/1980 (Laid-open No. 175969/1981) (Sanyo Electric Co., Ltd.), 25 December 1981 (25.12.1981), page 2, line 4 to page 4, line 18; all drawings (Family: none)	1-5, 7, 9-10, 12-13 14-15, 17 6, 8, 11, 16, 18
Y	JP 62-108475 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 19 May 1987 (19.05.1987), page 2, lower right column, line 9 to page 3, upper left column, line 29; figures (Family: none)	14-15, 17
A	JP 53-017735 B1 (National Research Development Corp.), 10 June 1978 (10.06.1978), entire text; all drawings & GB 1223559 A & DE 1671867 A1 & FR 1557339 A & CH 484527 A & NL 6803651 A & NO 122763 B & SE 358772 B	1-18
A	JP 2013-225444 A (Sharp Corp.), 31 October 2013 (31.10.2013), entire text; all drawings & US 2013/0280623 A1 & CN 103378385 A	1-18
A	JP 2013-225443 A (Sharp Corp.), 31 October 2013 (31.10.2013), entire text; all drawings (Family: none)	1-18
A	JP 2013-211261 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 10 October 2013 (10.10.2013), paragraphs [0031] to [0052]; fig. 1 to 4 (Family: none)	1-18
A	Microfilm of the specification and drawings annexed to the request of Japanese Utility Model Application No. 027165/1972 (Laid-open No. 102519/1973) (Sanyo Electric Co., Ltd.), 01 December 1973 (01.12.1973), entire text; all drawings (Family: none)	1-18

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

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

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M12/06, H01M12/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2015年
日本国実用新案登録公報	1996-2015年
日本国登録実用新案公報	1994-2015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 2004-523076 A（ヤン デ チエン）2004.07.29, [0011], [0025], [0038]-[0046], [0061], 図 1-4 & US 2001/0009735 A1	1-5, 7, 12-13, 16
Y	& EP 1388182 A2 & WO 2002/073713 A2 & TW 561642 B & CN 1459129	14-15, 17
A	A & KR 10-0502451 B1 & AU 2002306673 A1	6, 8-11, 18
X	JP 48-002107 Y2（湯浅電池株式会社）1973.01.19, 全文, 全図（フ ァミリーなし）	1-5, 7, 9-10, 12-13
Y		14-15, 17
A		6, 8, 11, 16, 18

☒ 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

06.02.2015

国際調査報告の発送日

17.02.2015

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）

吉田 安子

4 X

4494

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

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	日本国実用新案登録出願55-075080号(日本国実用新案登録出願公開56-175969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(三洋電機株式会社)1981.12.25, 第2頁第4行-第4頁第18行, 全図(ファミリーなし)	1-5, 7, 9-10, 12-13 14-15, 17 6, 8, 11, 16, 18
Y	JP 62-108475 A (松下電器産業株式会社) 1987.05.19, 第2頁右下欄第9行-第3頁左上欄第29行, 図(ファミリーなし)	14-15, 17
A	JP 53-017735 B1 (ナショナル・リサーチ・デベロップメント・コーポレイション) 1978.06.10, 全文, 全図 & GB 1223559 A & DE 1671867 A1 & FR 1557339 A & CH 484527 A & NL 6803651 A & NO 122763 B & SE 358772 B	1-18
A	JP 2013-225444 A (シャープ株式会社) 2013.10.31, 全文, 全図 & US 2013/0280623 A1 & CN 103378385 A	1-18
A	JP 2013-225443 A (シャープ株式会社) 2013.10.31, 全文, 全図(ファミリーなし)	1-18
A	JP 2013-211261 A (三菱重工業株式会社) 2013.10.10, [0031]-[0052], 図1-4(ファミリーなし)	1-18
A	日本国実用新案登録出願47-027165号(日本国実用新案登録出願公開48-102519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(三洋電機株式会社)1973.12.01, 全文, 全図(ファミリーなし)	1-18