(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
2019年4月11日(11.04.2019)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2019/069764 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 12/08 (2006.01) *H01M 12/06* (2006.01)
H01M 2/36 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2018/035707

(22) 国際出願日： 2018年9月26日(26.09.2018)

(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 2017-192569 2017年10月2日(02.10.2017) JP
特願 2017-192571 2017年10月2日(02.10.2017) JP

(71) 出願人:シャープ株式会社(**SHARP KABUSHIKI KAISHA**) [JP/JP]; 〒5908522 大阪府堺市堺区匠町1番地 Osaka (JP).

(72) 発明者: 北川 知 (**KITAGAWA, Tomo**). 竹中 忍 (**TAKENAKA, Shinobu**). 水畑 宏隆 (**MIZUHATA, Hirotaka**). 加賀 正樹 (**KAGA, Masaki**). 相本 豊賀(**AIMOTO, Toyoka**).

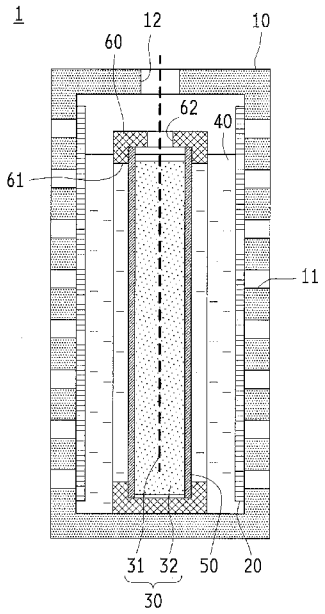
(74) 代理人: 特許業務法人あーく特許事務所 (**ARC PATENT ATTORNEYS' OFFICE**); 〒5300057 大阪府大阪市北区曽根崎1丁目1番2号 Osaka (JP).

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

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,

(54) **Title:** BATTERY CASING, METAL-AIR BATTERY AND METHOD FOR PRODUCING METAL-AIR BATTERY

(54) 発明の名称： 電池筐体、金属空気電池および金属空気電池の製造方法



(57) **Abstract:** This metal-air battery is configured such that a metal negative electrode, which contains a metal that serves as a negative electrode active material, and an air electrode are arranged to face each other within a casing, while being at least partially immersed in an electrolyte solution. The metal negative electrode is contained in a negative electrode case within the casing. A separator which separates the metal negative electrode and the air electrode from each other is arranged on the lateral surface of the negative electrode case. The upper surface of the negative electrode case is provided with a liquid injection port, through which the inside of the negative electrode case and the outside of the negative electrode case are in communication with each other.

(57) 要約：金属空気電池は、負極活物質となる金属を含む金属負極と、空気極とを、筐体の内部で電解液中に少なくとも一部が浸漬した状態で対向配置してなる。金属負極は、筐体内で負極ケースの内部に収納されている。負極ケースの側面には、金属負極と空気極との間を隔離するセパレータが配置されている。負極ケースの上面には、負極ケース内部と負極ケース外部とを連通する注液口が設けられている。

WO 2019/069764 A1

[続葉有]

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)）

明　細　書

発明の名称 ：

電池筐体、金属空気電池および金属空気電池の製造方法

技術分野

[0001] 本開示は、金属空気電池に使用される電池筐体、金属空気電池および金属空気電池の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 金属空気電池は、空気極（正極）と、金属負極（負極）と、電解質層（電解液）とを備えて構成されている。また、金属空気二次電池には、放電時または充電時のデンドライトによる短絡防止のため、金属負極を被覆材とセパレータとで覆う構成が提案されている（特許文献１）。

[0003] 図１５は、特許文献１などに示される従来の金属空気二次電池の概略構成を示す断面図である。図１６は、図１５の金属空気二次電池において使用される金属負極を被覆材およびセパレータで覆った状態を示す斜視図である。

[0004] 図１５に示す金属空気二次電池は、筐体１００内に空気極１１０と金属負極１２０とを配置しており、空気極１１０および金属負極１２０は電解液１３０中に浸漬した状態で互いに平行に配置される。

[0005] 金属負極１２０は、負極集電体１２１を活物質層１２２で挟み込んだ構成とされている。また、金属負極１２０の両側にはセパレータ（例えばアニオン膜）１４０が配置され、金属負極１２０およびセパレータ１４０は共に負極ケース（被覆材）１５０内に収納されている。負極ケース１５０の両側面には開口１５１が設けられており、電解液１３０はセパレータ１４０を浸透して負極ケース１５０の内部に注入されるようになっている。

[0006] 空気極１１０は、筐体１００内の両側面に配置されるが、空気極１１０の表面の一部が大気に曝されるように筐体１００の側板には空気取込口１１１が設けられている。さらに、筐体１００の上面には、筐体１００内に電解液１３０を注液するための注液口１１２が設けられている。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開２０１５－５４９３号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 図１５に示す従来の金属空気二次電池では、注液口１１２から電解液１３０を注液した後、電解液１３０がセパレータ１４０を浸透して負極ケース１５０内に注入されるのに時間がかかるといった問題がある。すなわち、金属空気電池の作製時における電解液の注液時間が長くなる。

[0009] 尚、金属空気一次電池の場合でも、空気極と金属負極が接触（短絡）しないようにセパレータは必要であり、被覆材は負極端部の過剰放電を防止するために必要であるため、同様の課題は、金属空気二次電池に限らず、金属空気一次電池でも発生する。

[0010] 本開示は、上記課題に鑑みてなされたものであり、負極ケース内部に収納された金属負極への電解液の注液時間を短縮可能な金属空気電池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

[0011] 上記の課題を解決するために、本開示の電池筐体は、筐体内部に、負極活物質となる金属を含む金属負極と、金属負極に対向配置された空気極と、を備えた電池筐体であって、金属負極は、筐体内で負極ケースに収納され、負極ケースの側面には、金属負極と空気極との間を隔離するセパレータが配置され、負極ケースの上面には、負極ケース内部と負極ケース外部とを連通する開口を有することを特徴としている。

発明の効果

[0012] 本開示の電池筐体および金属空気電池は、筐体内への電解液の注液工程において、電解液は負極ケースに設けられた注液口から負極ケース内にも直接注入される。したがって、セパレータからの液浸透のみで負極ケースに電解

液が注入される従来の金属空気電池に比べ、電解液の注液時間を大幅に短縮することができるといった効果を奏する。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]実施の形態１に係る金属空気電池の概略構成を示す断面図である。

[図2]図１の金属空気電池において使用される金属負極を被覆材およびセパレータで覆った状態を示す斜視図である。

[図3]実施の形態１に係る金属空気電池の変形例であり、３極方式の金属空気二次電池の概略構成を示す断面図である。

[図4]（ａ）は実施の形態２に係る金属空気電池の概略構成を示す断面図であり、（ｂ）は比較のために示した金属空気電池の概略構成を示す断面図である。

[図5]実施の形態３に係る金属空気電池において使用される金属負極を被覆材およびセパレータで覆った状態を示す斜視図である。

[図6]（ａ）～（ｃ）は、実施の形態３における注液口蓋の具体例を示すものであり、負極ケースとその内部の金属負極およびセパレータとを示す断面図である。

[図7]実施の形態４に係る金属空気電池の外観を示す斜視図である。

[図8]図７の金属空気電池の各構成部材を分解して示す分解斜視図である。

[図9]図７の金属空気電池において、筐体に内蓋のみが装着された状態を示す斜視図である。

[図10]図７の金属空気電池において、金属負極の主面を含む断面図である。

[図11]図７の金属空気電池の概略断面図であり、（ａ）は静置状態時、（ｂ）は充電時を示している。

[図12]実施例１と比較例１とにおいて、充電および放電実験を行った結果を示すグラフである。

[図13]実施の形態５に係る金属空気電池において、金属負極の主面を含む断面図である。

[図14]実施の形態６に係る金属空気電池の構成を示すものであり、内蓋下面

の短手方向の形状を示す断面図である。

[図15]従来の金属空気電池の概略構成を示す断面図である。

[図16]従来の金属空気電池において使用される金属負極を被覆材およびセパレータで覆った状態を示す斜視図である。

[図17]従来の金属空気電池の一部を示す模式断面図であり、（ａ）は静置状態時の金属空気電池の電解液の液面を示し、（ｂ）は充電時の金属空気電池の電解液の液面を示す。

発明を実施するための形態

[0014] 〔実施の形態１〕

以下、本開示の実施の形態について、図面を参照して詳細に説明する。

[0015] 図１は、本実施の形態１に係る金属空気電池１の概略構成を示す断面図である。図２は、図１の金属空気電池１において使用される金属負極を被覆材およびセパレータで覆った状態を示す斜視図である。

[0016] 図１に示す金属空気電池１は、筐体１０内に空気極２０と金属負極３０とを配置しており、空気極２０および金属負極３０は電解液４０中に浸漬した状態で互いに平行に配置される。

[0017] 金属負極３０は、金属元素を含む活物質からなる電極であり、放電時には活物質の酸化反応が、充電時には還元反応が起こる。金属元素としては、亜鉛、リチウム、ナトリウム、カルシウム、マグネシウム、アルミニウム、鉄などが用いられる。図１では、金属負極３０は、負極集電体３１を活物質層３２で挟み込み一体化したものとして記載されている。

[0018] また、金属負極３０の両側にはセパレータ（例えばアニオン伝導膜）５０が配置されている。セパレータ５０は、電極間で電子伝導経路が形成され短絡することを防ぐもので、電子的に絶縁性の材料で形成される。すなわち、セパレータ５０は、例えば、充電時に金属負極３０で還元析出した金属デンドライトが、空気極２０に到達し、短絡することを抑制する。セパレータ５０としては、当該分野の一般的な材料が用いることができ、多孔性樹脂シート、アニオン伝導膜やイオン交換膜などの固体電解質シートが利用される。

電極間に配置されたセパレータ５０を介して水酸化物イオンなどのイオン伝導が起こる。セパレータ５０にアニオン伝導膜を用いた場合、水酸化物イオンはセパレータ５０を透過し、$[Zn[(OH)_4]^{2-}$などイオン半径の大きいアニオンはセパレータ５０を透過しないように設計することも可能である。

[0019] 空気極２０は、筐体１０内の両側面に配置されるが、空気極２０の表面の一部が大気に曝されるように筐体１０の側板には空気取込口１１が設けられている。さらに、筐体１０の上面には、筐体１０内に電解液４０を注液するための注液口１２が設けられている。図１では詳細な図示を省略しているが、空気極２０は、集電体、触媒層および撥水層等により構成される。触媒層は、例えば、導電性の多孔性担体と、該多孔性担体に担持された酸素還元触媒とを含んでいてもよい。これにより、酸素還元触媒上において、酸素ガスと水と電子とが共存する三相界面を形成することが可能になり、放電反応を進行させることができる。また、触媒層は、さらに酸素発生触媒を含んでいてもよい。これにより、酸素発生触媒上において、酸素ガスと水と電子とが共存する三相界面を形成することが可能になり、充電反応を進行させることができる。また、触媒層は、酸素還元能および酸素発生能の両方を有する触媒であってもよい。また、撥水層は、空気取込口１１から空気極２０を介した電解液の漏洩を防ぐために設けられており、気液分離機能を有する。

[0020] また、金属空気電池１では、金属負極３０およびセパレータ５０は共に負極ケース（被覆材）６０内に収納されている。負極ケース６０の両側面には開口６１が設けられており、電解液４０は開口６１からセパレータ５０を浸透して負極ケース６０の内部に注入されるようになっている。さらに、負極ケース６０の上面には注液口６２が設けられている。ここで、金属負極３０を構成する負極集電体３１は負極ケース６０の上端から負極ケース６０外部に突出している。負極集電体３１の負極ケース６０の外部に突出している領域の表面は絶縁被覆（図示せず）で覆われ、負極集電体３１と電解液４０とが直接接触しない構成としてもよい。

[0021] 電解液４０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４０の種類は、金属電極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。例えば、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４０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４０には塩化ナトリウム水溶液を用いることができる。リチウム空気電池の場合、有機性の電解液４０を用いることができる。電解液４０には、電解質以外の有機添加物や無機添加物が添加されても良く、高分子添加物によりゲル化されていてもよい。

[0022] 本実施の形態１に係る金属空気電池１は、その構成部材（筐体や電極等）を組み立てた後、注液口１２から電解液４０が注液され、注液後は注液口１２がキャップ（図示せず）等で閉じられる。この注液工程において、電解液４０は注液口６２から負極ケース６０内にも直接注入される。したがって、セパレータからの液浸透のみで負極ケースに電解液が注入される従来の金属空気電池に比べ、電解液４０の注液時間を大幅に短縮することができる。尚、本実施の形態１および後述する実施の形態２－４では、電解液４０を注液する前の構成部材の組立構造物が特許請求の範囲に記載の電池筐体に相当する。

[0023] 尚、図１に示す金属空気電池１では、放電時と充電時との両方で正極に空気極２０を使用する２極方式の金属空気二次電池を例示しているが、本開示はこれに限定されるものではなく、金属空気一次電池であっても、または３極方式の金属空気二次電池であっても本開示は適用可能である。金属空気一次電池では、例えば、空気極の触媒層に酸素還元触媒を含み、酸素発生触媒能を含まなくてもよい。図３は、３極方式の金属空気二次電池２の概略構成を示す断面図である。

[0024] 図３に示す金属空気二次電池２では、負極ケース６０と空気極２０との間に充電極７０が配置され、さらに空気極２０と充電極７０との間にセパレータ５１が配置される。３極方式の金属空気二次電池２では、放電時には空気

極２０が正極として用いられ、充電時には充電極７０が正極として用いられる。３極方式の金属空気二次電池の空気極では、触媒層に酸素還元能触媒を含めばよい。また、充電極７０は、酸素発生能を有する電極が用いることができ、例えば、Ｎｉ電極やステンレス電極が用いられる。充電極７０は、Ｎｉやステンレスのメッシュ、エキスパンドメタル、パンチングメタル、金属粒子や金属繊維の焼結体、発泡金属などを使用することで多孔性とすることができる。また、充電極７０は、表面に充電反応を促進する触媒粒子を更に備えていてもよい。

[0025] 〔実施の形態２〕

本実施の形態２では、デンドライトによる短絡をより防止できる金属空気電池の構成について説明する。

[0026] 図４（ａ）は、本実施の形態２に係る金属空気電池３の概略構成を示す断面図である。図４（ａ）における金属空気電池３では、負極ケース６０の内部で、金属負極３０およびセパレータ５０の上方に空間６３が形成されている。また、図４（ｂ）には、比較のために空間６３の形成されていない金属空気電池１を示している。

[0027] 金属空気電池の充電時には、充電極（または空気極）の近傍で酸素が発生し、発生した酸素は電解液内で気泡となる。この気泡により、充電時の負極ケース６０の外部に存在する電解液の液面は、静置状態時の液面よりも上昇する。

[0028] 図４（ｂ）に示す比較例（金属空気電池１）では、充電時に上昇した電解液４０の液面が負極ケース６０の上面を越えてしまう場合がある。そして、電解液４０の液面が負極ケース６０の上面を越えた状態で充電を続けると、負極ケース６０よりも上部でデンドライトが成長し、負極集電体３１と空気極２０との間で短絡が生じる虞がある。

[0029] これに対し、本実施の形態２に係る金属空気電池３では、負極ケース６０の内部に金属負極３０の上端と負極ケース６０の上面との間に空間６３を設けることにより、充電時に上昇した電解液４０の液面が負極ケース６０の上

面を越えることを防止できる。その結果、負極ケース６０よりも上部でのデンドライトの成長による、負極集電体３１と空気極２０との間の短絡を防止できる。

[0030] 金属空気電池３において、空間６３の高さをＨ（ｍｍ）、負極ケース６０の内部であって、静置時の電解液４０の液面より下部の下部領域体積をＶ１（ｃｍ3）、負極ケース６０の内部であって、静置時の電解液４０の液面より上部の上部領域体積をＶ２（ｃｍ3）とするとき、高さＨ、下部領域体積Ｖ１および上部領域体積Ｖ２は、

０．０８＜（Ｈ／（Ｖ１／Ｖ２））＜２．０

を満たすことが好ましく、

０．３＜（Ｈ／（Ｖ１／Ｖ２））＜１．５

を満たすことがより好ましい。

[0031] Ｈ／（Ｖ１／Ｖ２）が０．０８を下回る場合は、負極ケース６０の液面が上面を超える虞があり、負極集電体３１と空気極２０との間で短絡が生じる場合がある。Ｈ／（Ｖ１／Ｖ２）が２．０を上回る場合は、金属空気電池３において、負極ケース６０の占める体積が大きくなり、電池のエネルギー密度が低下する。

[0032] 〔実施の形態３〕

本実施の形態３では、デンドライトによる短絡をより防止できる金属空気電池の他の構成について説明する。

[0033] 図５は、本実施の形態３に係る金属空気電池において使用される金属負極を負極ケース６０およびセパレータ５０で覆った状態を示す斜視図である。図５に示すように、本実施の形態３では、負極ケース６０における注液口６２に注液口蓋６４を被せる構造を特徴とする。無論、注液口蓋６４は、金属空気電池における電解液の注液が完了した後に、注液口６２に被せられるものである。尚、本実施の形態３に係る金属空気電池は、注液口６２に注液口蓋６４を被せる以外は、基本的に実施の形態１における金属空気電池１と同様の構造である。

[0034] 図６（ａ）～（ｃ）は、注液口蓋６４の具体例を示すものであり、負極ケース６０と、その内部の金属負極３０およびセパレータ５０とを示す断面図である。

[0035] 図６（ａ）は、注液口蓋６４を密閉蓋（例えば、樹脂蓋や封止材など）とした場合の構成を示す。注液口蓋６４が無い場合、充電時には、負極ケース６０の外部に存在する電解液４０の液面は、静置状態時の液面よりも上昇し、液面が負極ケース６０の上面を超え、注液口６２から、負極ケース６０内部へと電解液４０が流れ込み、この経路を通じ、空気極２０と負極ケース６０内部の金属負極３０とが電解液でつながる液絡が生じる。この液絡を介して、負極ケース６０内部の金属負極３０から生じるデンドライトにより、金属負極３０と空気極２０との間で短絡が発生する虞がある。一方、注液口蓋６４を備える構成では、注液口６２に密閉蓋をすることで、充電時における電解液４０の液面上昇に伴う注液口６２への電解液４０の流れ込みによる液絡を防止でき、短絡を抑制できる。

[0036] 図６（ｂ）は、注液口蓋６４を気液分離膜（例えば、撥水性多孔膜など）とした場合の構成を示す。この構成では、気液分離膜が液体の流通を防止することで、図６（ａ）の構成と同様に、充電時における電解液４０の液面上昇に伴う注液口６２への電解液４０の流れ込みによる液絡を防止でき、短絡を抑制できる。さらに、気液分離膜は気体の流通は許容するため、負極ケース６０内で金属負極３０の自己腐食反応により水素ガスが発生した場合に該水素ガスを注液口６２から負極ケース６０の外部に排出することができる。これにより、負極ケース６０内部の膨張を抑制できる。

[0037] 図６（ｃ）は、注液口蓋６４を負極ケース６０の内部から外部にのみ液体もしくは気体が流れる弁構造（逆止弁など）とした場合の構成を示す。この構成では、図６（ａ）の構成と同様に短絡を抑制でき、図６（ｂ）の構成と同様に負極ケース６０内部の膨張を抑制でき、加えて、放電時の液面バランスの保持が可能となる。放電時には、負極ケース６０内部の金属イオン濃度（例えば、亜鉛イオン濃度）が上昇することで、負極作用面にあるセパレー

タ５０の浸透圧により、負極ケース６０内部の電解液量が増加する結果、負極ケース６０の外部に存在する電解液４０の液面が低下し空気極作用面積が下がることで放電特性が低下することがある。注液口蓋６４を逆止弁のような弁構造にした場合には、注液口６２を介して負極ケース６０内部から負極ケース６０外部へ電解液４０を排出することができるため、負極ケース６０内外の液面をレベリングすることができ、放電特性の低下を抑制することができる。

[0038] 〔実施の形態４〕

図７は、本開示の実施の形態４に係る金属空気電池１の外観を示す斜視図である。また、図８は、金属空気電池１の各構成部材を分解して示す分解斜視図である。

[0039] 金属空気電池１は、図７および図８に示すように、電槽８０の内部に、負極活物質となる金属を含む金属負極３０と、充電時に正極として用いる充電極７０と、放電時に正極として用いる空気極２０と、充電極７０と空気極２０との間に介装されたセパレータ５１とが収納されている。これらは、電槽８０内の電解液（図示せず）中に少なくとも一部が浸漬した状態で互いに平行に配置される。

[0040] 金属負極３０は、図８に示すように、負極集電体３１を活物質層で挟み込み一体化したものとして記載されている。また、金属負極３０は、２枚の負極ケース板６０Ａ，６０Ｂに挟み込まれ、負極ケース板６０Ａ，６０Ｂを接合して構成される負極ケース６０の内部空間に収納される構成となる。金属負極３０と負極ケース板６０Ａ，６０Ｂとの間にはパッキン６６が配置されている。また、負極ケース６０には、充電極７０と金属負極３０を隔てるセパレータ（図示省略）を設けてもよい。

[0041] 充電極７０は、負極ケース板６０Ａ，６０Ｂの外側面に配置される。また、負極ケース６０には、筒状の注液口６２が負極ケース６０の上面から上方に突出するように設けられ、負極ケース６０の内部と外部とを導通させている。注液口６２の機能については後述する。また、金属負極３０の充電極７

０または空気極２０と対向しているそれぞれの側面は、電解液が浸透可能なセパレータ５０で覆われていることが好ましい。

[0042] 充電極７０とセパレータ５１との間には、ガス案内用桟１７が配置されていてもよい。ガス案内用桟１７は、充電時に充電極７０の表面で発生する酸素（気泡）を電解液の上方へ逃がすための通路を形成するためのものである。

[0043] 空気極２０は、図８に示すように、正極集電体２０Ａ、酸素還元能を有する触媒粒子を含む触媒層２０Ｂおよび撥水層２０Ｃに分解された状態で記載されているが、正極集電体２０Ａ、触媒層２０Ｂおよび撥水層２０Ｃは、金属空気電池１の組立の前に、外部ケース板８０Ａ，８０Ｂと共にプレス等によって一体化されていてもよい。外部ケース板８０Ａ，８０Ｂは、例えば樹脂によって形成されており、外部ケース板８０Ａ，８０Ｂが接合されて電槽８０を構成する。

[0044] また、空気極２０は、大気に含まれる酸素ガスが拡散できるように設けられる。例えば、空気極２０は、少なくとも空気極２０の表面の一部が大気に曝されるように設けることができる。図７及び図８に示した金属空気電池１では、電槽８０の外部ケース板８０Ａ，８０Ｂに空気取込口１１を設けており、空気取込口１１を介して大気に含まれる酸素ガスが空気極２０中に拡散できる。

[0045] 空気極２０は、上述したように、正極集電体２０Ａ、触媒層２０Ｂおよび撥水層２０Ｃにより構成されているが、触媒層２０Ｂは、例えば、導電性の多孔性担体と、該多孔性担体に担持された空気極触媒とを含んでいてもよい。これにより、空気極触媒上において、酸素ガスと水と電子とが共存する三相界面を形成することが可能になり、放電反応を進行させることができる。また、撥水層２０Ｃは、空気取込口１１から空気極２０を介した電解液の漏洩を防ぐために設けられており、気液分離機能を有する。

[0046] 電槽８０の上縁部は開放されており、金属空気電池１には、電槽８０の上縁部を閉塞する内蓋８１及び外蓋８２が装着可能に設けられている。すなわ

ち、金属空気電池１では、電槽８０と内蓋８１及び外蓋８２とによって筐体１０が構成される。図９は、電槽８０に内蓋８１のみが装着された状態を示す斜視図である。

[0047] 内蓋８１には、端子接続口８１Ａ～８１Ｃ、通気口８１Ｄおよび注液口１２が設けられている。端子接続口８１Ａ～８１Ｃは、空気極２０、充電極７０および金属負極３０のそれぞれの集電体に端子を接続するための開口である。また、端子接続口８１Ａ～８１Ｃの底部には、それぞれネジ孔が形成されている。通気口８１Ｄは、金属空気電池１の充電時に発生する酸素を電池外に逃がすための通気孔である。注液口１２は、組み立てられた金属空気電池１内（すなわち、電槽８０内）に電解液を注液するための開口であり、電解液の注液後は注液口キャップ８３（図９では不図示）によって閉塞されるようになっている。

[0048] 外蓋８２には、端子接続口８２Ａ～８２Ｃおよび通気口８２Ｄが設けられている。端子接続口８２Ａ～８２Ｃは、空気極２０、充電極７０および金属負極３０のそれぞれの集電体に端子を接続するための開口である。また、端子接続口８２Ａ～８２Ｃは、内蓋８１における端子接続口８１Ａ～８１Ｃのそれぞれに連通する。通気口８２Ｄは、金属空気電池１の充電時に発生する酸素を電池外に逃がすための通気孔であり、内蓋８１における通気口８１Ｄに連通する。

[0049] 連通される端子接続口８１Ａ～８１Ｃおよび端子接続口８２Ａ～８２Ｃのそれぞれには、２枚の金属端子板８４が配置され、２枚の金属端子板８４の間に充電極７０および金属負極３０のそれぞれの集電体から延設された接続部が配置される。これらの金属端子板８４がネジ８５にて内蓋８１に固定されることで端子８６Ａ～８６Ｃが構成される。放電時には、端子８６Ａと端子８６Ｃとの間（すなわち空気極２０と金属負極３０との間）に負荷が接続される。また、充電時には、端子８６Ｂと端子８６Ｃとの間（すなわち充電極７０と金属負極３０との間）に電源が接続される。

[0050] 外蓋８２の通気口８２Ｄの裏面側には、気液分離膜８７Ａが配置される。

気液分離膜８７Ａは、連通される通気口８１Ｄおよび通気口８２Ｄからの酸素の排出を阻害せず、電解液の漏洩のみを防止する。また、金属空気電池１では、注液口１２を塞ぐ注液口キャップ８３の上面にも気液分離膜８７Ｂが配置されている。これにより、注液口１２からも酸素の排出が行えるようになっている。

[0051] 尚、図８では、放電時と充電時とで正極に空気極２０と充電極７０とを使い分ける３極方式の金属空気二次電池を例示している。しかしながら、本開示はこれに限定されるものではなく、空気極２０の触媒に酸素還元能および酸素発生能を有する触媒を利用すれば、放電時と充電時との両方で正極に空気極２０を使用する２極方式の金属空気二次電池であってもよい。すなわち、２極方式の金属空気二次電池では、空気極２０が充電時の充電極としても機能する。

[0052] 以上が本実施の形態４に係る金属空気電池１の基本構成であるが、続いて、金属空気電池１の特徴的構成とその作用効果とについて図１０および図１１を参照して説明する。図１０は、金属空気電池１において、金属負極３０の主面（ここでは、金属負極３０のほぼ中央にある集電体の配置面）を含む断面図である。図１１は、本実施の形態４に係る金属空気電池１の概略断面図であり、図１０におけるＡ－Ａ断面に対応する。尚、図１１では、電槽８０と負極ケース６０とを図示しているが、電極（金属負極３０、充電極７０、空気極２０）の図示は省略している。また、図１１では、電槽８０の上面に配置された気液分離膜として、気液分離膜８７Ｂを図示しているが、これは、気液分離膜８７Ａに比べて気液分離膜８７Ｂの方が電解液の液面上昇の影響を受けやすい構造にあるため、電解液の液面上昇が生じた時に電解液による濡れが生じ易いためである。

[0053] 図１７は、従来の課題を説明するための従来の金属空気電池の断面の一部を示す模式断面図であり、図１７（ａ）は静置状態時の金属空気電池の電解液の液面を示し、図１７（ｂ）は充電時の金属空気電池の電解液面を示す。尚、図１７では、電池構造を簡略に示すため、電池筐体１０００、金属負極

１００１、電解液、通気口１００２、通気口１００２を覆う気液分離膜１００３を示し、空気極および補助極の図示は省略している。

[0054] 通気口１００２は、金属空気電池の充電時に充電極近傍で発生する酸素を電池筐体外に逃がすための開口である。気液分離膜１００３は、電池筐体１０００からの電解液の漏れを防止し、かつ、通気口１００２から酸素の導出を可能にするために設けられている。

[0055] 図１７（ｂ）に示すように、充電時において充電極近傍で発生した酸素は、電解液内で気泡となり液面へと上昇する。そのため、電解液の液面が上昇する。つまり、図１７（ａ）に示す静置状態に比べ、図１７（ｂ）に示す充電時では電解液の液面が高くなる。その結果、電解液の液面が気液分離膜１００３に近づき、電解液の液面に蓄積された気泡が割れて、気液分離膜１００３が電解液に濡れてしまうことがある。

[0056] 濡れてしまった気液分離膜１００３は、気液分離膜として機能しなくなり、電池筐体１０００内で酸素を外部に排出できなくなり、電池内の内圧が上昇する。その結果、電池筐体１０００から電解液が漏洩する原因となる。

[0057] 本実施の形態４に係る金属空気電池１は、上記に記載した課題に対して、負極ケース６０の上部において注液口６２が設けられたことを特徴としている。金属空気電池１は、注液口６２を設けたことにより、充電時における電解液の漏洩を防止できる。

[0058] 図１１に示す金属空気電池１の構造では、図１１（ａ）に示す静置状態時において、注液口６２の上端は電解液の液面より高くなっている。図１１（ｂ）に示す充電時には、充電極７０の近傍で発生する気泡によって電解液の液面が上昇するが、最終的に電解液の液面が注液口６２の上端まで到達すると、電解液は重力によって注液口６２から負極ケース６０の内部に戻され、それ以上の電解液の液面上昇が回避される。尚、負極ケース６０内の電解液は、セパレータ５０を介して充電極７０側へ浸透していく。

[0059] すなわち、金属空気電池１の構造では、負極ケース６０に筒状の注液口６２を設けたことにより、充電時に、電解液の液面が筒状の注液口６２の上端

面以上に上昇することを防ぐ。そのため、液面近傍に蓄積された気泡によって気液分離膜８７Ｂが濡れたり、あるいは、気液分離膜８７Ｂの近傍で気泡が割れ、飛び散った電解液によって気液分離膜８７Ｂが濡れたりすることを回避できる。そして、気液分離膜８７Ｂが電解液によって濡れることを回避したことにより、気液分離膜８７Ｂが機能しなくなることはなく、筐体１０内の内圧上昇を防止できる。その結果、金属空気電池１の電槽８０の継ぎ目（例えば、外部ケース板８０Ａ，８０Ｂと内蓋８１との継ぎ目）などから電解液が漏洩することを防止できる。

[0060] また、金属空気電池１においては、負極ケース６０における注液口６２は、気液分離膜８７Ｂの下方（すなわち注液口１２の下方）に位置することが好ましい。これは、充電時における電解液の液面は注液口６２の近傍で最も低くなり、注液口６２を気液分離膜８７Ｂの下方に位置させることで、気液分離膜８７Ｂが電解液によって濡れることを最も効果的に防止できるためである。尚、注液口６２を注液口１２の下方に位置させるにあたって、両者の垂直方向の中心線は必ずしも一致させる必要は無く、図１０に示すように若干ずれていてもよい。

[0061] また、内蓋８１の下面（すなわち、筐体の上内面）においては、注液口６２と対向する付近に凹部８１Ｆ（図１０参照）を形成し、注液口６２を凹部８１Ｆに挿入して配置する構成とすることが好ましい。この構成では、液面上昇した電解液が注液口６２に流れ込む前に内蓋８１に衝突するため、この衝突によって液面の気泡がつぶれて酸素の排出が促進される。

[0062] さらに、電解液の液面が筒状の注液口６２の上端面以上に上昇することが防がれるので、電解液の液面が上昇することで内蓋８０に付着した電解液により液路が形成され、この液路を介した電極間の液絡も防ぐことができ、短絡防止にも効果を奏する。

[0063] また、本実施の形態４に係る金属空気電池１では、突出した筒状の注液口６２を設けることで、負極ケース６０内部の上部空間を少なくすることができる。放電時には、負極ケース６０内部の金属イオン濃度（例えば、亜鉛イ

オン濃度）が上昇することで、負極作用面にあるセパレータ５０の浸透圧により、負極ケース６０の内部の電解液量が増加する可能性がある。その結果、負極ケース６０外部に存在する電解液の液面が低下し、空気極作用面積が下がることで放電特性が低下することがある。負極ケース６０内部の上部空間が少なくなることで、放電時の負極ケース６０内部の電解液４０の液面上昇の際に、負極ケース６０内部の電解液が注液口６２を介して負極ケース６０内部から負極ケース６０外部へ電解液４０を排出するのに必要な電解液量が少なく済むため、負極ケース６０外部における液面低下を抑制でき、空気極作用面積が減少することなく、放電特性の低下を抑制することができる。

[0064] また、本実施の形態４に係る金属空気電池１では、負極ケース６０内で金属負極３０の自己腐食反応により水素ガスが発生した場合に該水素ガスを注液口６２から負極ケース６０の外部に排出することができる。これにより、負極ケース６０内部の膨張を抑制できる。

[0065] 本実施の形態１に係る金属空気電池１（実施例１）と比較例１とにおいて、充電および放電実験を行い、図１２のグラフに示す結果が得られた。尚、この実験における比較例１は、負極ケース６０において注液口が設けられていない以外は、全て金属空気電池１（実施例１）と同一の条件とされている。

[0066] 先ず、充電時においては、金属負極３０－充電極７０間に電源（５Ｖ－５Ａ）を接続し、３時間の充電を行った。この時の充電電圧は、比較例１に比べて実施例１の方が低い電圧で充電可能であった（充電３ｈ後の充電電圧が比較例１では２．７５Ｖ、実施例１では２．５５Ｖ）。また、目視にて電解液の漏洩を確認したところ、比較例１では電解液の漏洩（内蓋８１の端子表面の液濡れ）が確認されたが、実施例１では電解液の漏洩は確認されなかった。

[0067] 次に、放電時においては、金属負極３０－空気極２０間に負荷（５Ｖ－５Ａ）を接続し、電極の評価基準電流３０ｍＡ／ｃｍ^{2}が常に一定となるように負荷を可変で設定しながら放電を行った。また、放電電圧が０．６Ｖ以下に

なった時点で寿命と判断した。この時の放電電圧は、比較例１に比べて実施例１の方が全体的に高い電圧で放電可能であり、また実施例１の方が寿命が長いことも確認された（放電寿命までの放電時間が比較例１では１．５ｈ、実施例１では２．７ｈ）。

[0068] 上記の実験結果は、電解液の漏洩の有無によって、電池性能に差が生じたものと考えられる。すなわち、比較例１では、電解液の漏洩によって充電電圧は高く、放電電圧は低くなるが、実施例１では、電解液の漏洩が無いため、比較例１に比べて充電電圧を低く、放電電圧を高くすることができる。

[0069] 〔実施の形態５〕

実施の形態４に係る金属空気電池１では、図１０に示すように、注液口６２および注液口１２が金属空気電池１の長手方向の一端側（図１０では左端側）に設けられている。このため、充電時に発生した気泡は、液面上昇した電解液と共に内蓋８１の下面に沿って注液口６２および注液口１２付近まで誘導され（移動方向を図１０に実線矢印にて示す）、注液口６２から負極ケース６０内に戻される。

[0070] 図１３は、本実施の形態５に係る金属空気電池１の構成を示すものであり、金属空気電池１における金属負極３０の主面を含む断面図である。図１３に示す金属空気電池１では、注液口６２および注液口１２が金属空気電池１の長手方向の一端側（図１３では左端側）に設けられている。さらに、図１３に示す金属空気電池１では、内蓋８１の下面が長手方向に沿って傾斜する傾斜面とされている。この傾斜面は、注液口６２および注液口１２が配置されていない側の端部から注液口６２および注液口１２が配置されている側の端部に向けて上昇する傾斜面とされている。

[0071] 本実施の形態５に係る金属空気電池１でも、充電時に発生した気泡は、液面上昇した電解液と共に内蓋８１の下面に沿って、注液口６２および注液口１２付近まで誘導される（移動方向を図１３に実線矢印にて示す）。この時、内蓋８１の下面が長手方向に沿った傾斜面となっているため、液面近傍の気泡は、スムーズに、且つ成長しつつ、気泡の数が減るよう誘導される。し

たがって、注液口１２付近では気泡の数が十分に減っており、多数の気泡が気液分離膜８７Ｂ付近ではじけることを防止できる。

[0072] 〔実施の形態６〕

図１４は、本実施の形態６に係る金属空気電池１の構成を示すものであり、内蓋８１下面の短手方向の形状を示す断面図である。図１４に示すように、本実施の形態６に係る金属空気電池１では、内蓋８１の下面は短手方向に沿って逆Ｖ字状の傾斜面に形成されている。

[0073] 本実施の形態６に係る金属空気電池１でも、液面上昇した電解液は内蓋８１の下面に沿って、注液口６２および注液口１２付近まで誘導される。この時、内蓋８１の下面が短手方向に沿った逆Ｖ字状の傾斜面となっているため、液面近傍の気泡は、短手方向の中央付近に集まり、スムーズに、且つ成長しつつ、気泡の数が減るよう誘導される。したがって、注液口１２付近では気泡の数が十分に減っており、多数の気泡が気液分離膜８７Ｂ付近ではじけることを防止できる。

[0074] 〔実施の形態７〕

本実施の形態７に係る金属空気電池１は、内蓋８１の下面の摩擦抵抗を低減することを特徴とする。具体的な手法としては、内蓋８１の下面表面を研磨したり、内蓋８１を射出成型したりすることで内蓋８１の下面を滑らかな表面（例えば、表面粗さＲａが０．２μｍ以下）とすることが考えられる。あるいは、内蓋８１の下面に表面処理を施し、内蓋８１の下面の摩擦抵抗を低減するものであってもよい。この場合の表面処理としては、例えば、テフロン（登録商標）加工などの撥水加工が挙げられる。

[0075] 本実施の形態７に係る金属空気電池１でも、液面上昇した電解液は内蓋８１の下面に沿って、注液口６２および注液口１２付近まで誘導される。この時、内蓋８１の下面の摩擦抵抗が低減されているため、液面近傍の気泡は、スムーズに、且つ成長しつつ、気泡の数が減るよう誘導される。したがって、注液口１２付近では気泡の数が十分に減っており、多数の気泡が気液分離膜８７Ｂ付近ではじけることを防止できる。

[0076] 上記実施の形態４～７では、内蓋８１の下面の形状や表面処理の有無に相違があるが、この相違による電解液の液面付近での気泡の移動性を比較した。また、比較例として、負極ケース６０における注液口６２が設けられていない場合の気泡の移動性についても確認を行った。

[0077] まず、注液口６２が設けられていない比較例では、発生した気泡は電解液の液面に滞留したまま移動せず、注液口６２に到達することは無かった。これに対し、実施の形態４の構成（内蓋８１下面が水平面であり、表面処理無し（表面粗さＲａは３．２μｍ以上））では、発生した気泡は電解液と共に筒状の注液口６２に移動することが確認された。この時、気泡の発生から注液口６２までの到達時間は１０ｓｅｃ以上であった。

[0078] また、実施の形態５の構成（内蓋８１下面が長手方向に沿った傾斜面）、実施の形態６の構成（内蓋８１下面が短手方向に沿った逆Ｖ字状の傾斜面）、および実施の形態７の構成（内蓋８１下面に表面処理有り）の何れでも、発生した気泡は電解液と共に注液口６２に移動することが確認された。また、気泡の発生から注液口６２までの到達時間は１０ｓｅｃ未満であり、実施の形態４の構成に比べて気泡の移動が促進されることが確認された。さらに、気泡の発生から注液口６２までの到達時間が短いほど、液面での気泡の数が減少することも確認された。

[0079] 本開示は上述した各実施形態に限定されるものではなく、請求項に示した範囲で種々の変更が可能であり、異なる実施形態にそれぞれ開示された技術的手段を適宜組み合わせて得られる実施形態についても本開示の技術的範囲に含まれる。

[0080] 〔援用の記載〕

本国際出願は、２０１７年１０月２日に日本特許庁に出願された日本国特許出願第２０１７－１９２５６９号および日本国特許出願第２０１７－１９２５７１号に基づく優先権を主張するものであり、日本国特許出願第２０１７－１９２５６９号および日本国特許出願第２０１７－１９２５７１号の全内容を参照により本国際出願に援用する。

請求の範囲

[請求項1] 筐体内部に、

負極活物質となる金属を含む金属負極と、

前記金属負極に対向配置された空気極と、を備えた電池筐体であって、

前記金属負極は、前記筐体内で負極ケースに収納され、

前記負極ケースの側面には、前記金属負極と前記空気極との間を隔離するセパレータが配置され、

前記負極ケースの上面には、前記負極ケース内部と前記負極ケース外部とを連通する開口を有することを特徴とする電池筐体。

[請求項2] 負極活物質となる金属を含む金属負極と、酸素還元能を有する空気極とを、筐体の内部で電解液中に少なくとも一部が浸漬した状態で対向配置してなる金属空気電池であって、

前記金属負極は、前記筐体内で負極ケースの内部に収納され、

前記負極ケースの側面には、前記金属負極と前記空気極との間を隔離する第１セパレータが配置され、

前記負極ケースの上面には、前記負極ケースの内部と前記負極ケースの外部とを連通する第１注液口が設けられていることを特徴とする金属空気電池。

[請求項3] 請求項２に記載の金属空気電池であって、

前記負極ケースには、その内部で前記金属負極の上端と前記負極ケースの上面との間に空間が設けられていることを特徴とする金属空気電池。

[請求項4] 請求項３に記載の金属空気電池であって、

前記金属負極上端と前記負極ケースの上面の空間の高さをＨ（ｍｍ）、前記負極ケースの内部であって、静置時の前記電解液の液面より下部の下部領域体積をＶ１（ｃｍ^3）、前記負極ケースの内部であって静置時の前記電解液の液面より上部の上部領域体積をＶ２（ｃｍ^3

）とするとき、高さＨ、下部領域体積Ｖ１および上部領域体積Ｖ２が、

０．０８＜（Ｈ／（Ｖ１／Ｖ２））＜２．０

を満たすことを特徴とする金属空気電池。

[請求項5] 請求項２から４の何れか１項に記載の金属空気電池であって、

前記第１注液口には注液口蓋が設けられていることを特徴とする金属空気電池。

[請求項6] 請求項５に記載の金属空気電池であって、

前記注液口蓋が密閉型であることを特徴とする金属空気電池。

[請求項7] 請求項５に記載の金属空気電池であって、

前記注液口蓋が第１気液分離膜であることを特徴とする金属空気電池。

[請求項8] 請求項５に記載の金属空気電池であって、

前記注液口蓋が前記負極ケースの内部から外部にのみ液体もしくは気体が流れる弁構造になっていることを特徴とする金属空気電池。

[請求項9] 請求項２から８の何れか１項に記載の金属空気電池であって、

前記空気極は、酸素還元能および酸素発生能を有し、

前記筐体の上面には、第２注液口と、前記第２注液口を覆う第２気液分離膜が配置され、

前記第１注液口の上端は、前記電解液の液面よりも高い位置に設けられていることを特徴とする金属空気電池。

[請求項10] 請求項２から８の何れか１項に記載の金属空気電池であって、

さらに、前記電解液に一部が浸漬され状態で前記金属負極と対向して配置され、酸素発生能を有する正極を有し、

前記負極ケースの側面には、前記金属負極と前記正極との間を隔離する第２セパレータが配置され、

前記筐体の上面には、第２注液口と、前記第２注液口を覆う気液分離膜が配置され、

前記第１注液口の上端は、前記電解液の液面よりも高い位置に設けられていることを特徴とする金属空気電池。

[請求項11] 請求項９または１０に記載の金属空気電池であって、

前記負極ケースの上面に筒状突起部が設けられ、前記筒状突起部内に前記第１注液口が設けられていることを特徴とする金属空気電池。

[請求項12] 請求項１１に記載の金属空気電池であって、

前記筐体の上内面には、前記第１注液口と対向する箇所に凹部が形成されており、前記筒状突起部の前記第１注液口を前記凹部に挿入して配置する構成であることを特徴とする金属空気電池。

[請求項13] 請求項９から１２の何れか１項に記載の金属空気電池であって、

前記筐体の上内面は、長手方向に沿って傾斜する傾斜面とされており、

前記傾斜面の上昇側端部付近に、前記第１注液口が設けられていることを特徴とする金属空気電池。

[請求項14] 請求項９から１３の何れか１項に記載の金属空気電池であって、

前記筐体の上内面は、短手方向に沿った逆Ｖ字状の傾斜面とされていることを特徴とする金属空気電池。

[請求項15] 請求項９から１４の何れか１項に記載の金属空気電池であって、

前記筐体の上内面は、摩擦抵抗を低減する表面処理が施されていることを特徴とする金属空気電池。

[請求項16] 筐体と、

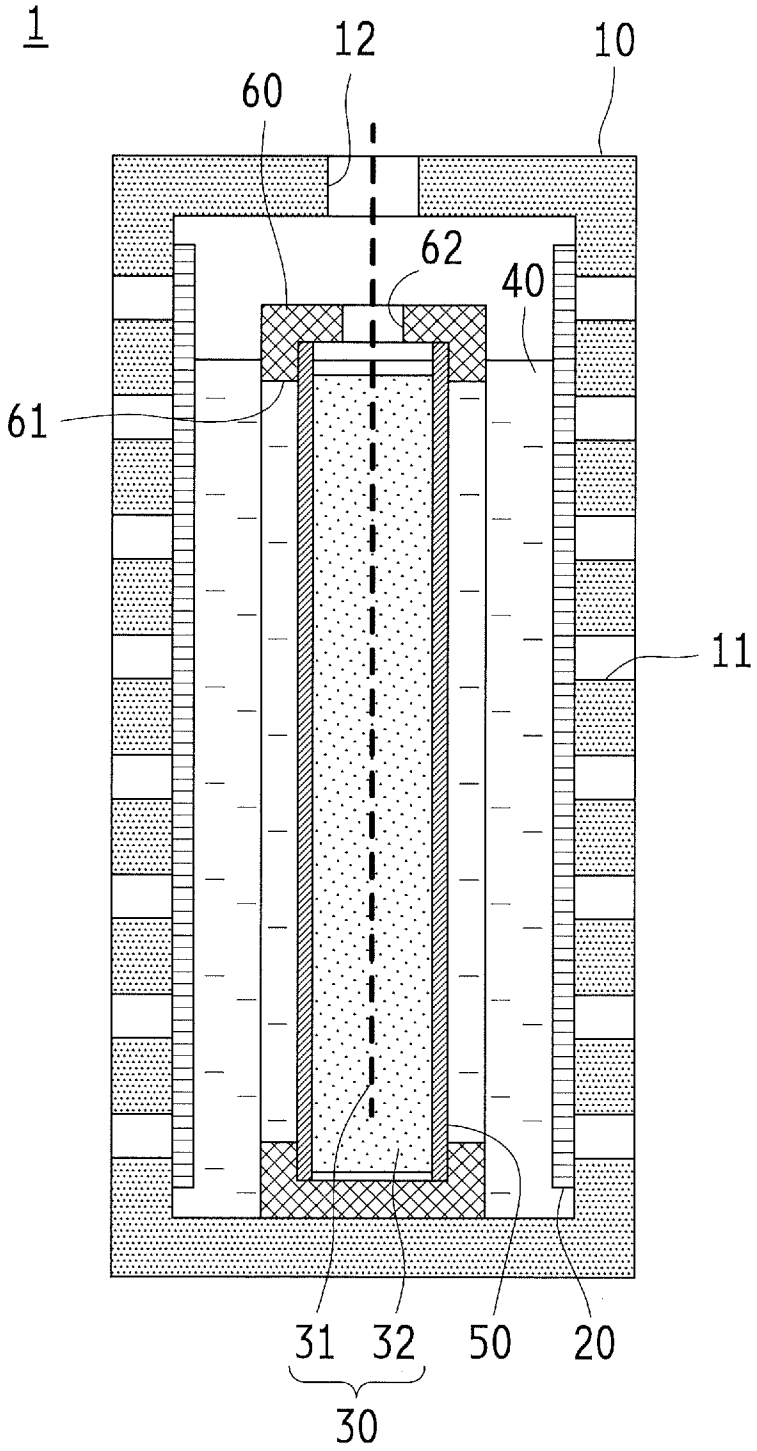
酸素還元能を有する空気極と、

前記空気極とセパレータを介して対向配置され、注液口を備える負極ケースに収納された金属負極と、を備えた金属空気電池の製造方法であって、

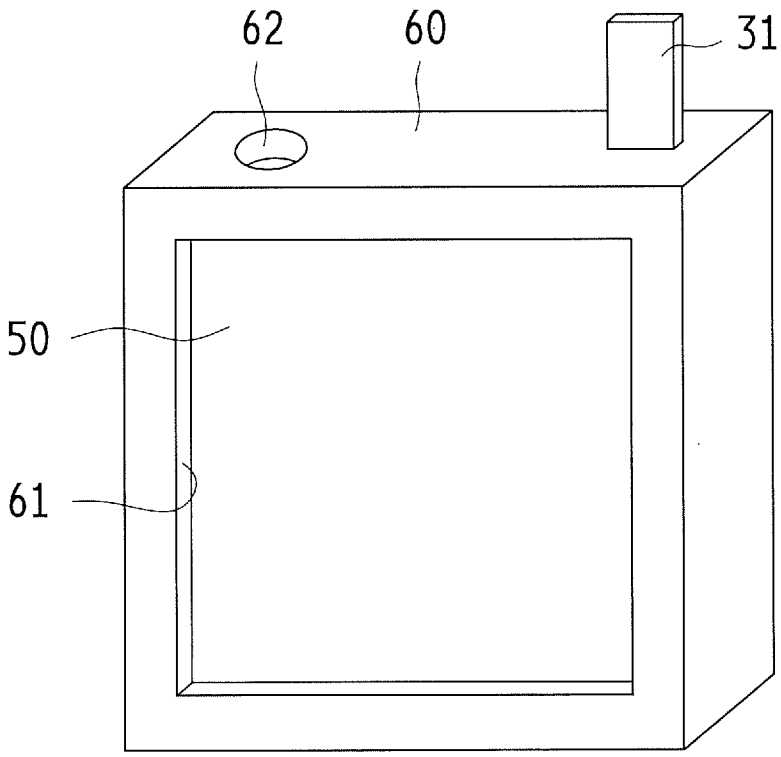
前記筐体内に電解液を注液するときに、前記金属負極と前記空気極とが前記電解液に浸漬されるように注液され、かつ、前記負極ケースの前記注液口よりも前記電解液の液面が低くなるように注液されるこ

とを特徴とする金属空気電池の製造方法。

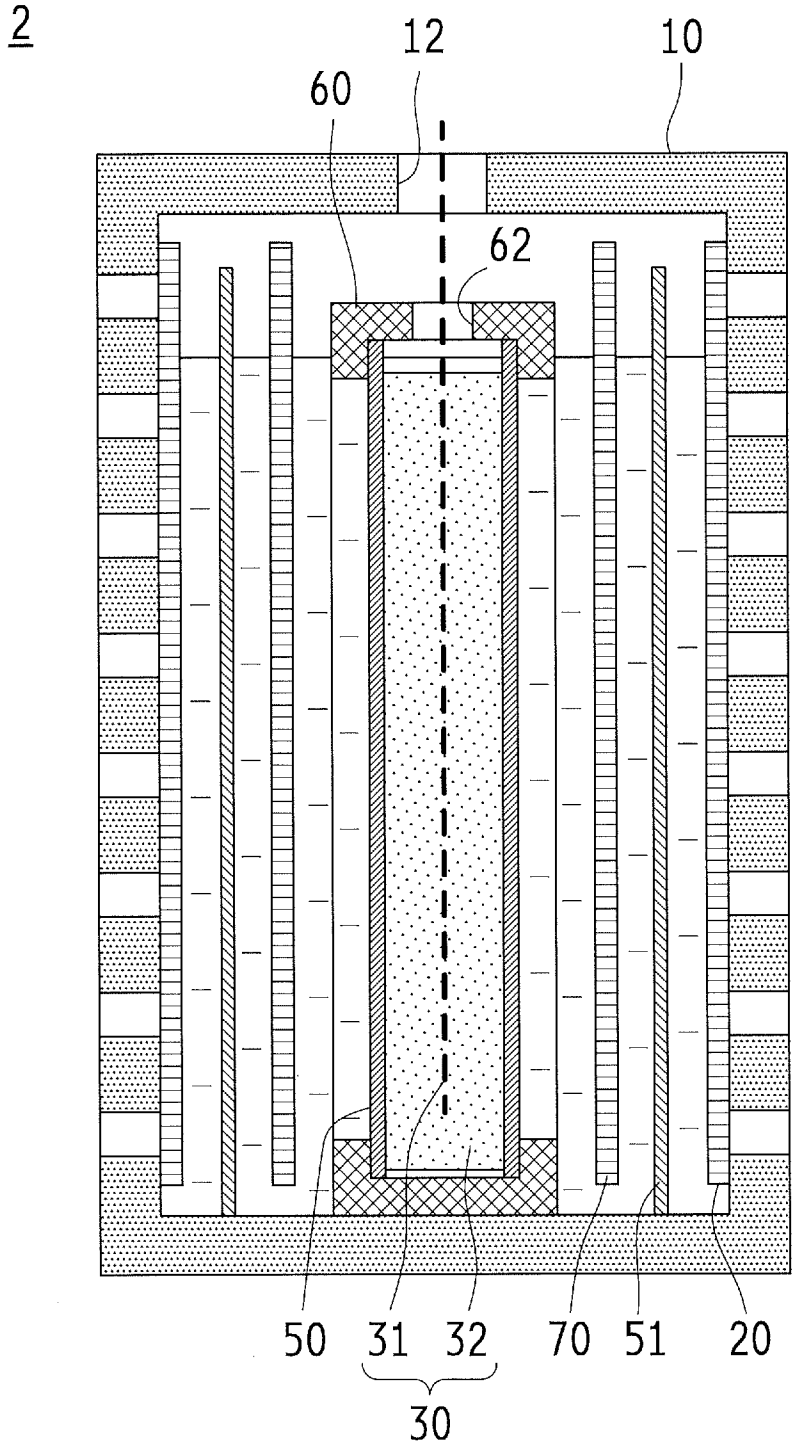
[図1]



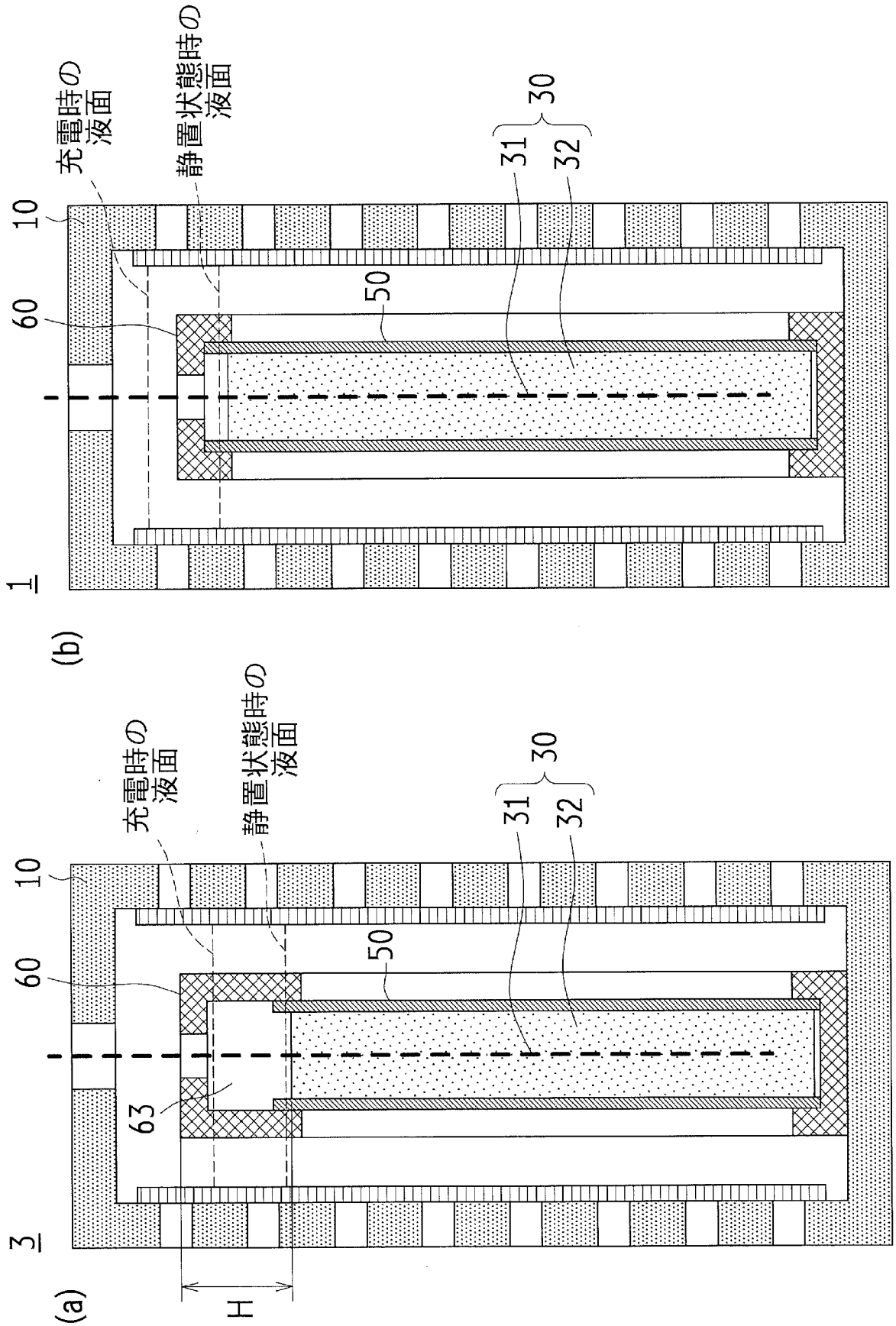
[図2]



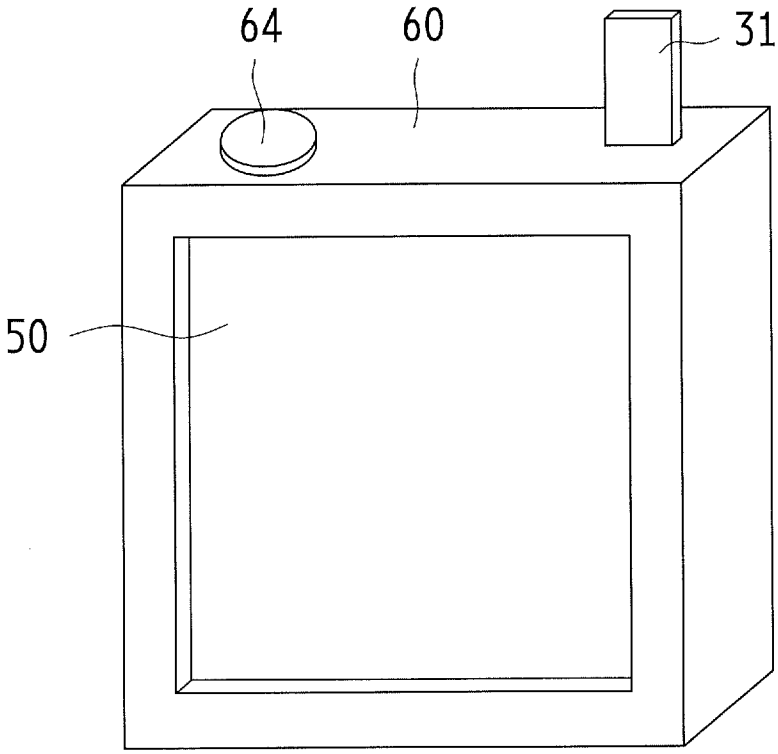
[図3]



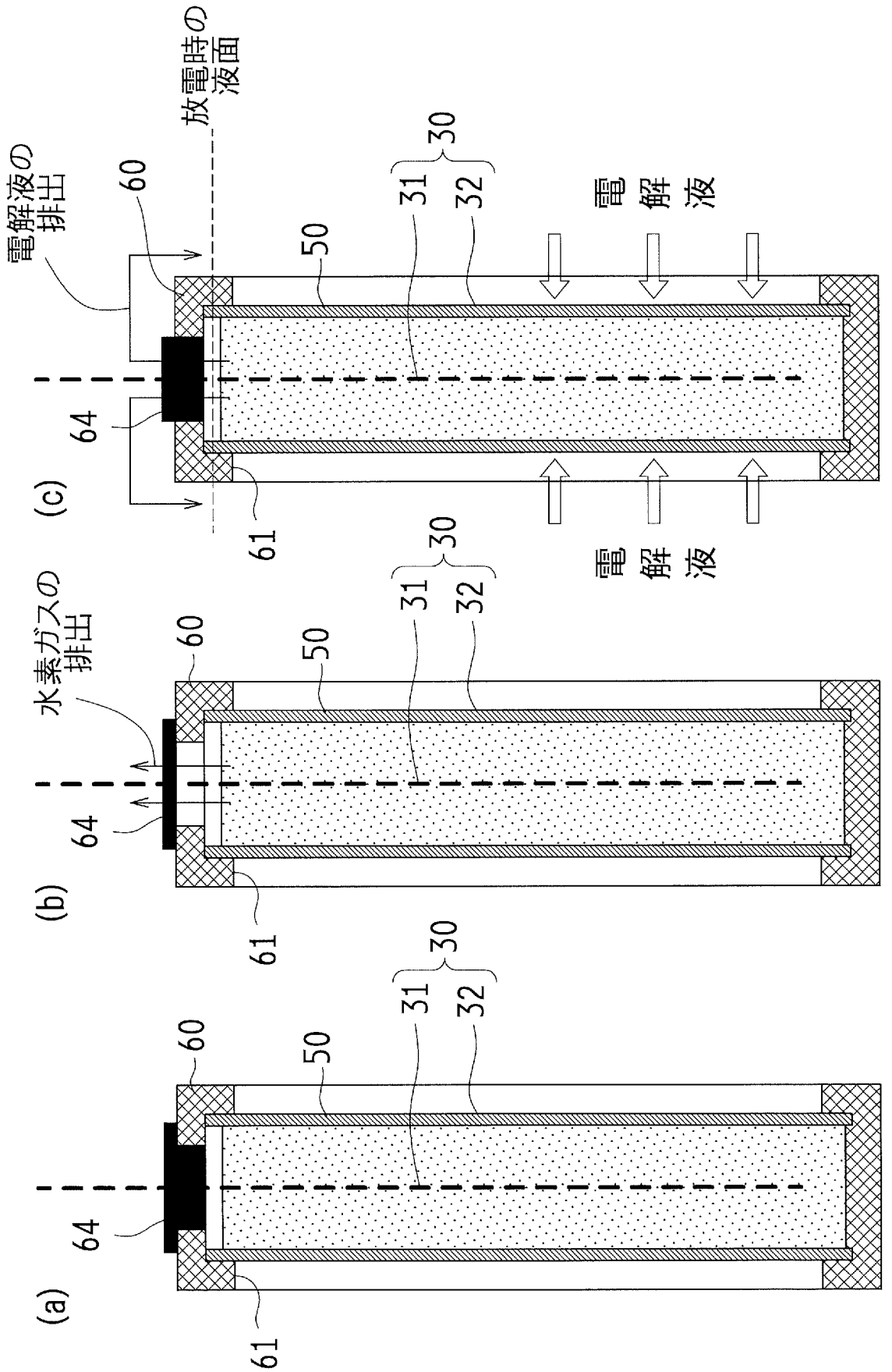
[図4]


充電時の液面
静置状態時の液面
30
31
32
10
60
50
1
(b)
充電時の液面
静置状態時の液面
30
31
32
10
60
50
63
3
H
(a)

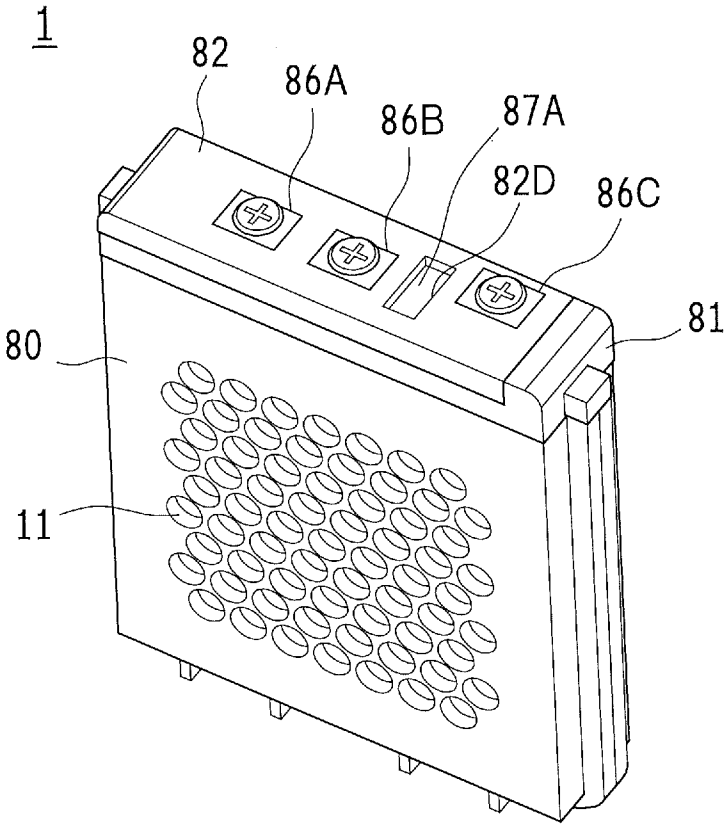
[図5]



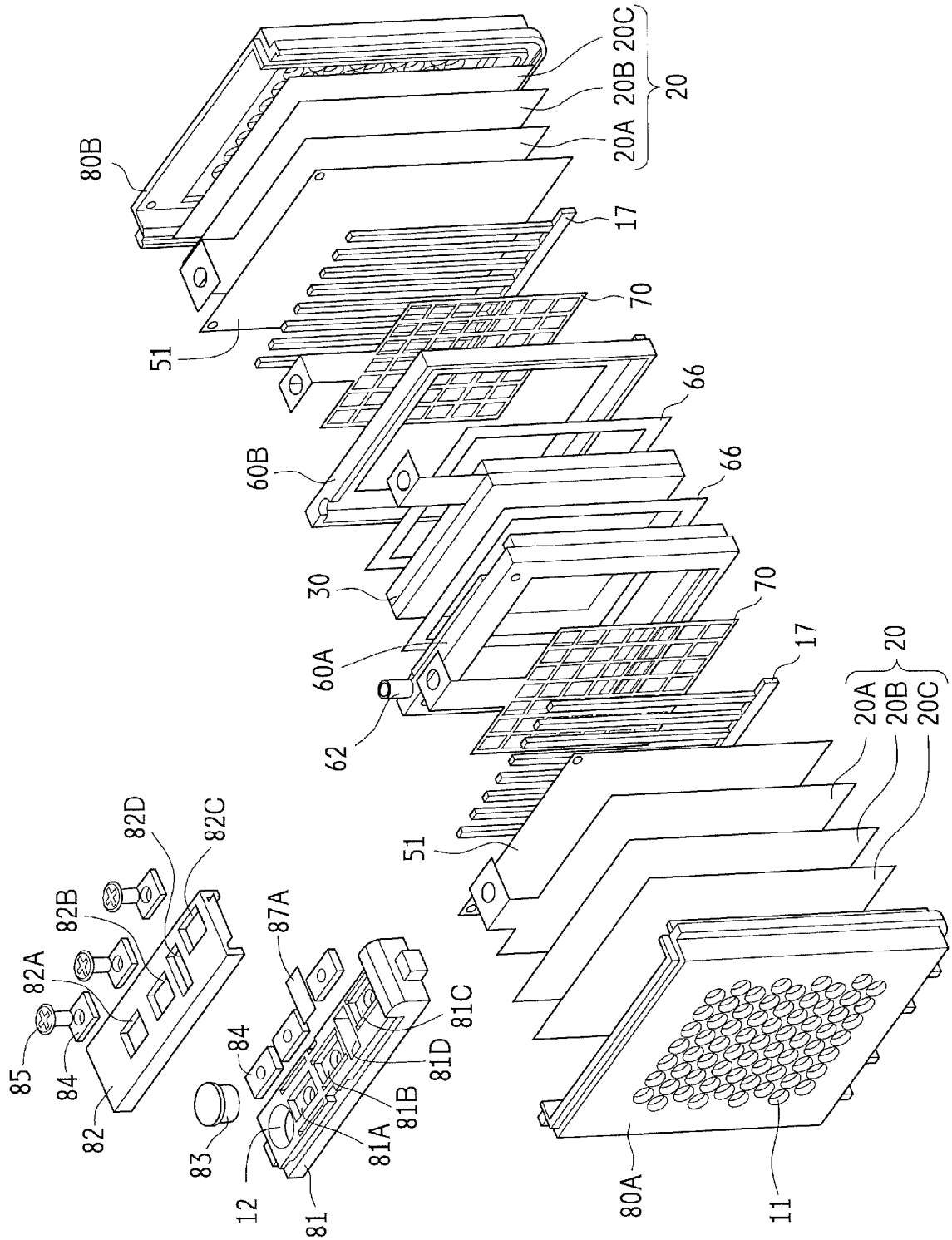
[図6]



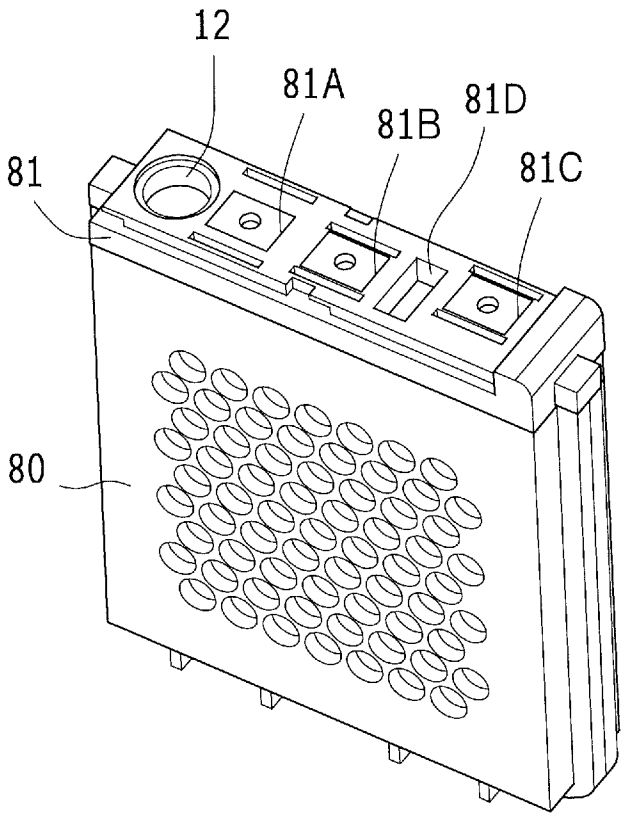
[図7]



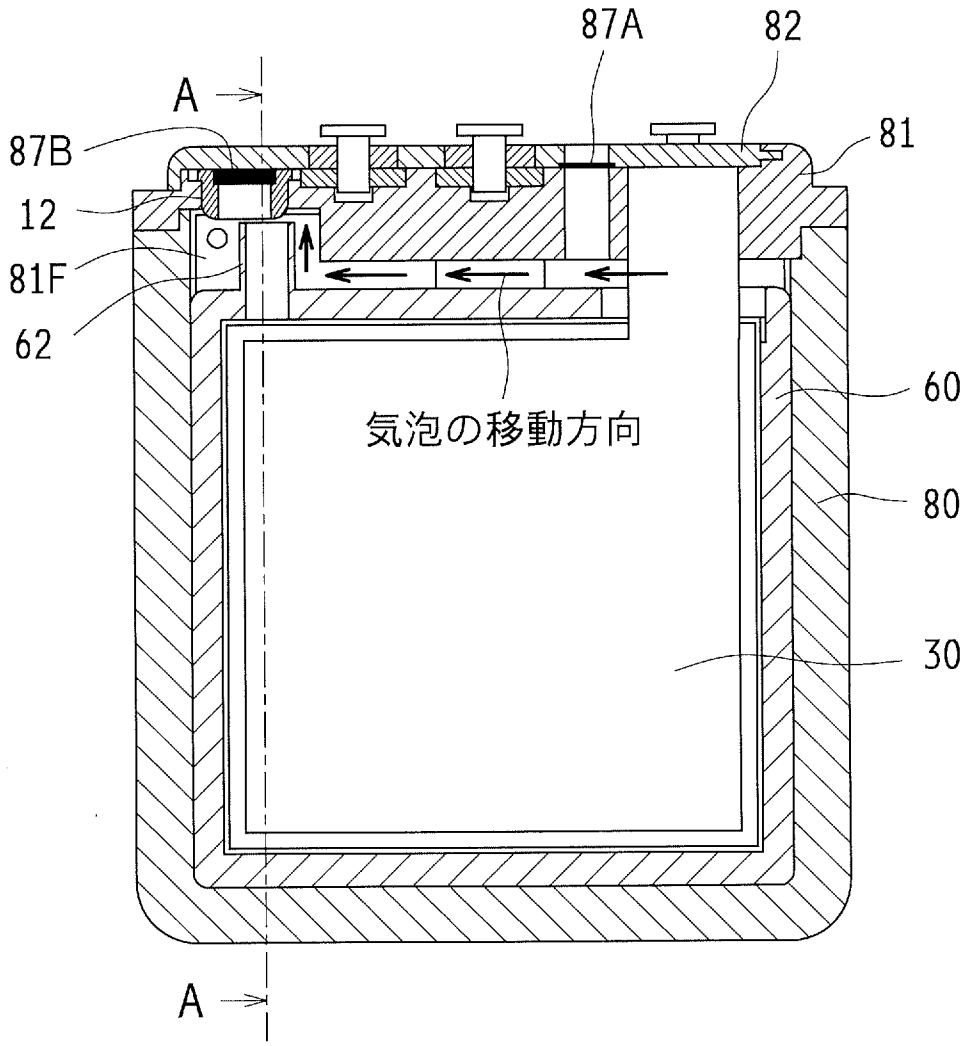
[図8]


80B
20C
20B
20A
20
17
70
51
66
60B
66
30
70
60A
17
62
20
20A
20B
20C
51
82D
82C
82B
87A
82A
81C
84
85
84
81D
82
81B
83
81A
12
81
80A
11

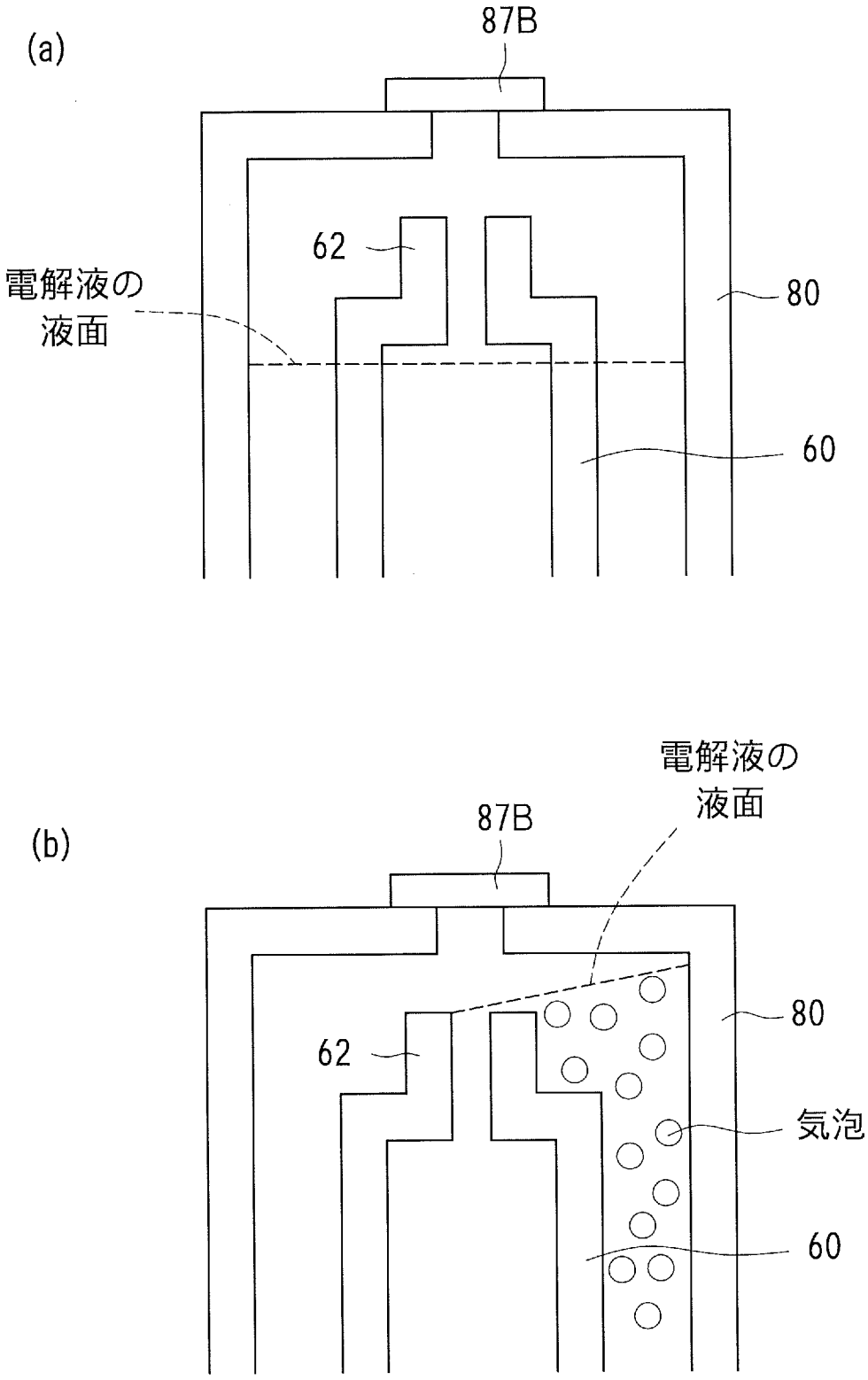
[図9]



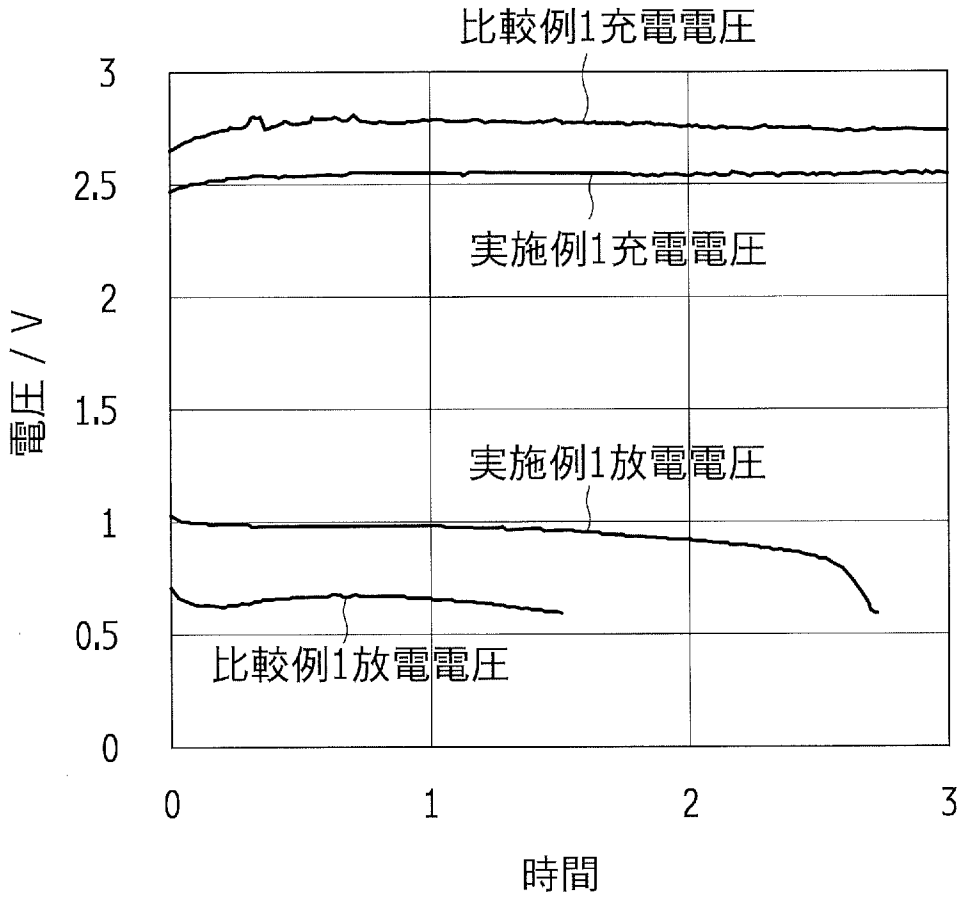
[図10]



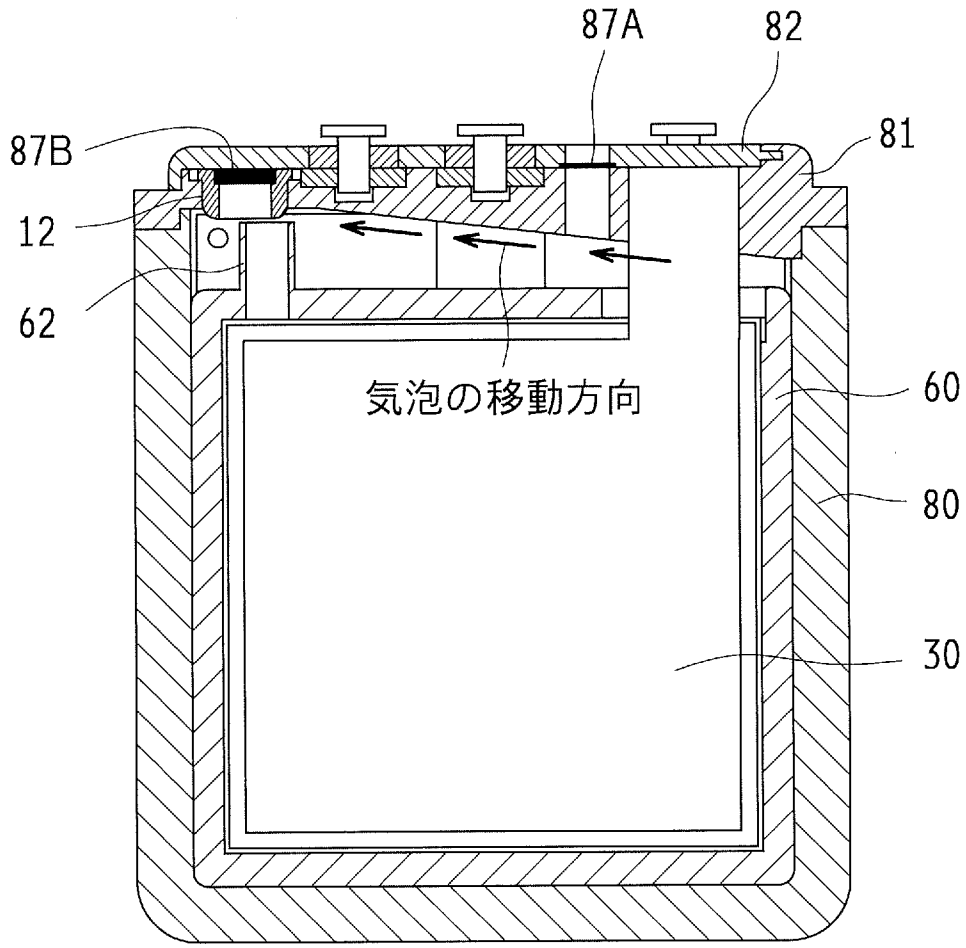
[図11]



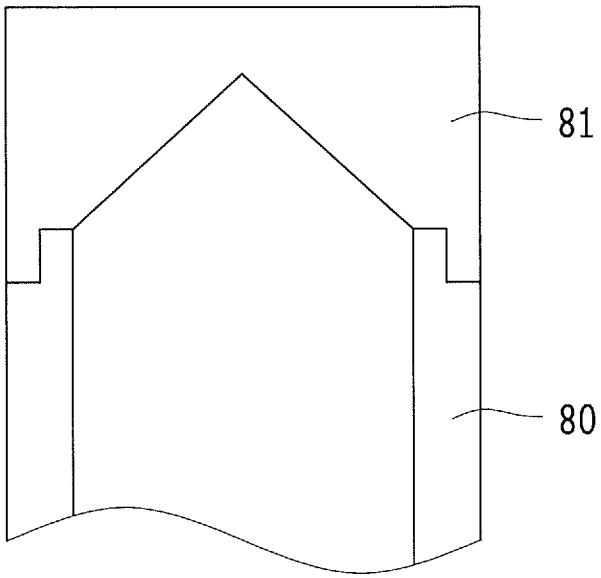
[図12]


比較例1充電電圧
実施例1充電電圧
実施例1放電電圧
比較例1放電電圧
電圧 / V
時間
3
2.5
2
1.5
1
0.5
0
0
1
2
3

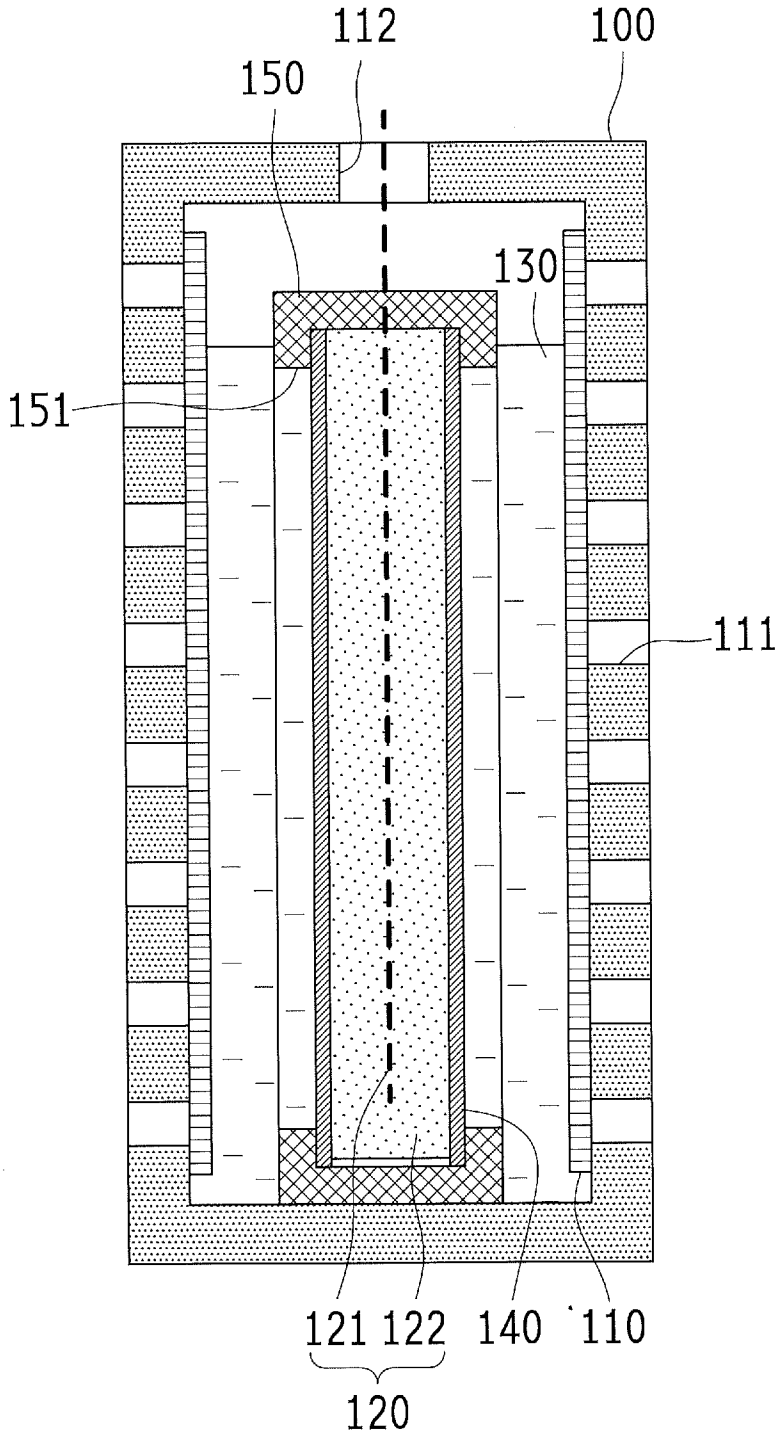
[図13]



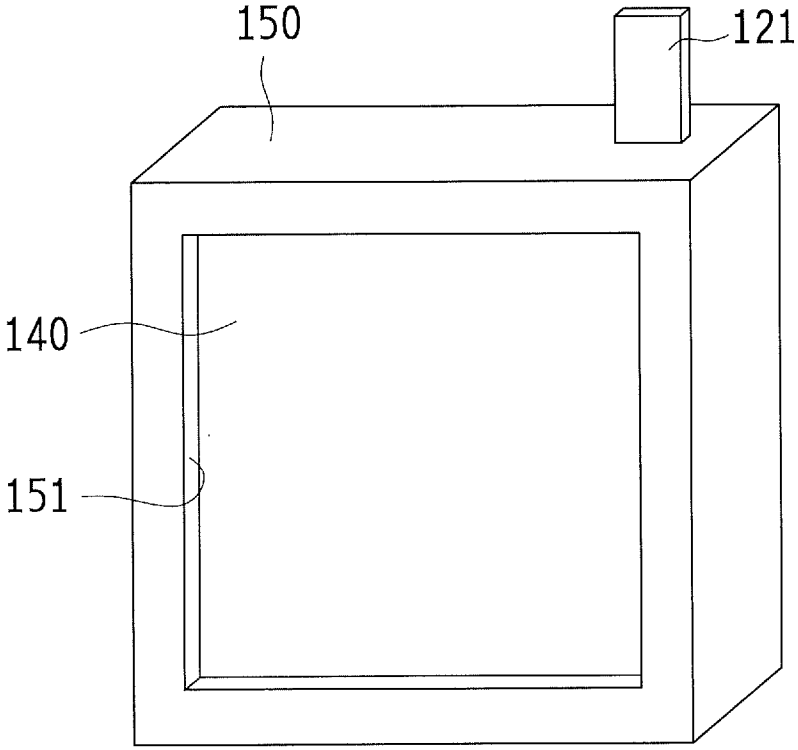
[図14]



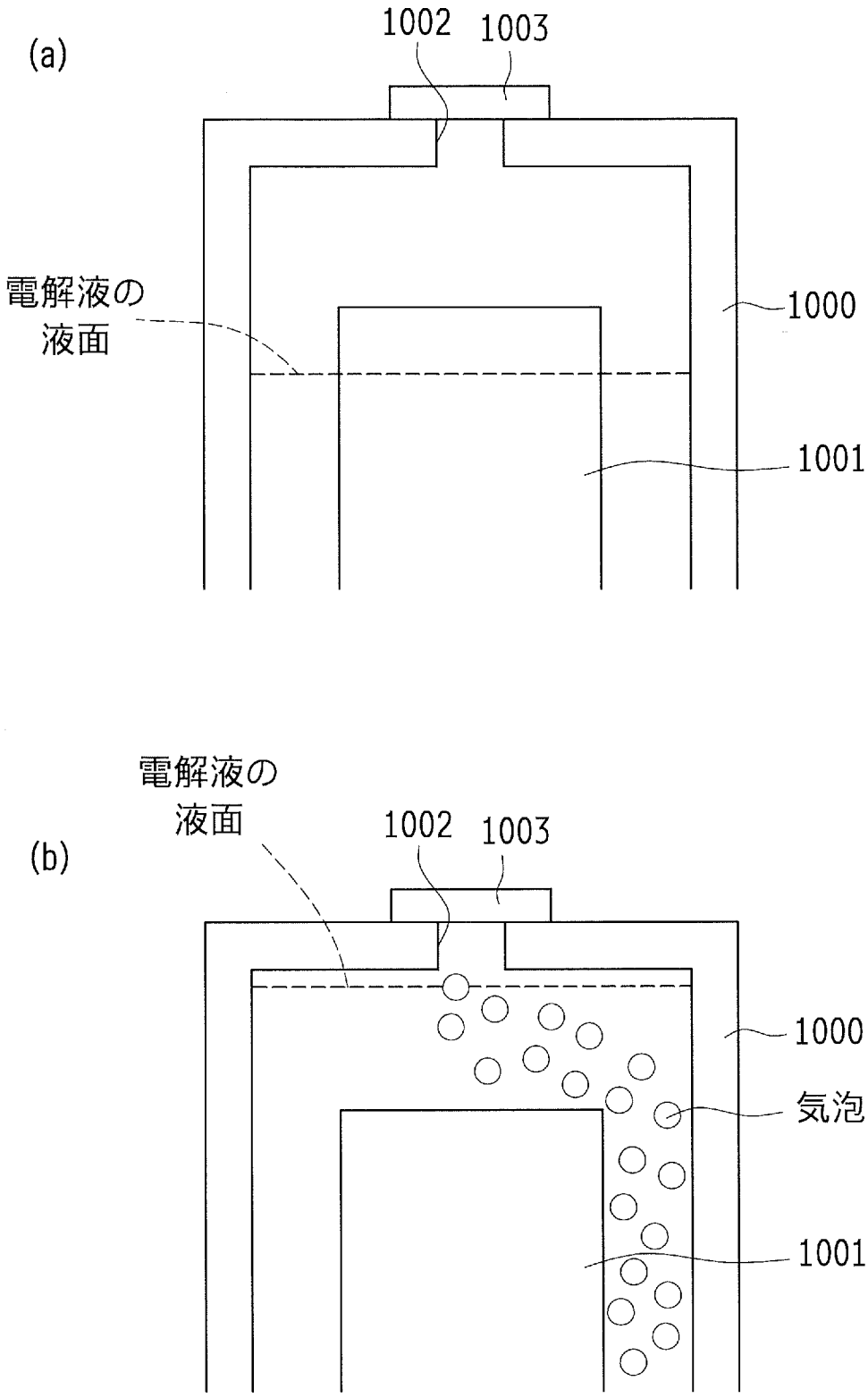
[図15]



[図16]



[図17]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/035707

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. H01M12/08(2006.01)i, H01M2/36(2006.01)i, H01M12/06(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl. H01M12/08, H01M2/36, 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	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	Microfilm of the specification and drawings annexed to the request of Japanese Utility Model Application No. 023257/1971 (Laid-open No. 18017/1972) (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) 31 October 1972, page 3, line 14 to page 5, line 14, fig. 2 (Family: none)	1-3, 16 4-15
X A	JP 2017-162773 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 14 September 2017, paragraph [0062], fig. 2 (Family: none)	1-3, 16 4-15

☒ 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
16.11.2018	27.11.2018

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/035707

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Microfilm of the specification and drawings annexed to the request of Japanese Utility Model Application No. 045692/1978 (Laid-open No. 147636/1979) (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) 13 October 1979 (Family: none)	1-16
A	JP 48-25145 B1 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) 26 July 1973 (Family: none)	1-16
A	JP 2016-4647 A (SUZUKI MOTOR CORP.) 12 January 2016 (Family: none)	1-16
A	JP 2013-211261 A (MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES, LTD.) 10 October 2013 (Family: none)	1-16
A	US 3645794 A (THE UNITED STATES OF AMERICA AS REPRESENTED BY THE SECRETARY OF THE NAVY) 29 February 1972 (Family: none)	1-16
A	JP 2015-46312 A (FURUKAWA BATTERY CO., LTD.) 12 March 2015 (Family: none)	1-16

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１８／０３５７０７

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M12/08(2006.01)i, H01M2/36(2006.01)i, H01M12/06(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M12/08, H01M2/36, 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	１９７１－２０１８年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１８年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１８年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X A	日本国実用新案登録出願46-023257号(日本国実用新案登録出願公開47-18017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（松下電器産業株式会社）1972.10.31, 第3頁第14行-第5頁第14行, 図2（ファミリーなし）	1-3,16 4-15
X A	JP 2017-162773 A（株式会社日本触媒）2017.09.14, [0062], 図2（ファミリーなし）	1-3,16 4-15

☑　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	国際調査報告の発送日
１６．１１．２０１８	２７．１１．２０１８

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　４Ｘ　６２１８
菊地　リチャード平八郎
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
A	日本国実用新案登録出願53-045692号(日本国実用新案登録出願公開54-147636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）1979.10.13, (ファミリーなし)	1-16
A	JP 48-25145 B1（松下電器産業株式会社）1973.07.26, (ファミリーなし)	1-16
A	JP 2016-4647 A（スズキ株式会社）2016.01.12,（ファミリーなし）	1-16
A	JP 2013-211261 A（三菱重工業株式会社）2013.10.10, (ファミリーなし)	1-16
A	US 3645794 A (THE UNITED STATES OF AMERICA AS REPRESENTED BY THE SECRETARY OF THE NAVY) 1972.02.29,（ファミリーなし）	1-16
A	JP 2015-46312 A（古河電池株式会社）2015.03.12, (ファミリーなし)	1-16