

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6358342号
(P6358342)

(45) 発行日 平成30年7月18日(2018.7.18)

(24) 登録日 平成30年6月29日(2018.6.29)

(51) Int.Cl.	F I
HO 1 M 4/96 (2006.01)	HO 1 M 4/96 M
HO 1 M 12/08 (2006.01)	HO 1 M 12/08 K
HO 1 M 12/06 (2006.01)	HO 1 M 12/06 F

請求項の数 5 (全 57 頁)

(21) 出願番号	特願2016-566457 (P2016-566457)	(73) 特許権者	000006655
(86) (22) 出願日	平成27年12月24日(2015.12.24)		新日鐵住金株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2015/086059		東京都千代田区丸の内二丁目6番1号
(87) 国際公開番号	W02016/104625	(74) 代理人	100099759
(87) 国際公開日	平成28年6月30日(2016.6.30)		弁理士 青木 篤
審査請求日	平成29年6月2日(2017.6.2)	(74) 代理人	100077517
(31) 優先権主張番号	特願2014-266528 (P2014-266528)		弁理士 石田 敬
(32) 優先日	平成26年12月26日(2014.12.26)	(74) 代理人	100087413
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		弁理士 古賀 哲次
(31) 優先権主張番号	特願2014-266529 (P2014-266529)	(74) 代理人	100113918
(32) 優先日	平成26年12月26日(2014.12.26)		弁理士 亀松 宏
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(74) 代理人	100187702
			弁理士 福地 律生
		(74) 代理人	100126848
			弁理士 本田 昭雄

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属空気電池用電極

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

金属空気電池の空気極の触媒層が、触媒成分及び炭素材料を含み、
前記炭素材料が、前記触媒成分を担持した炭素材料Aと、前記触媒成分を担持していない炭素材料Bの2種からなり、

前記触媒層が、前記触媒成分、前記炭素材料A及び前記炭素材料Bを合計で50質量%超含む凝集相Xと、前記炭素材料Bを50質量%超含む凝集相Yからなり、

前記凝集相Xが連続体であり、前記凝集相Yが前記凝集相X中に分散した構造であり、
前記炭素材料Aは、以下の特徴(i)又は(ii)を満たし、

前記炭素材料Bは、25℃且つ相対圧0.1の環境下において水蒸気吸着量が $0.1 \text{ cm}^3/\text{g}$ 未満であり、DBP吸油量(X) ($\text{cm}^3/100 \text{ g}$)とBET評価による比表面積(S_{BET})との比(X/S_{BET})が0.5以上であることを特徴とする金属空気電池用電極。

(i) 前記炭素材料Aは、25℃且つ相対圧0.1の環境下において、水蒸気吸着量が $0.1 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上であり、窒素吸着等温線のtプロット解析で求められるミクロ孔表面積 S_{micro} と全表面積 S_{total} の比 $S_{\text{micro}}/S_{\text{total}}$ が0.90以上であり、平均粒径 d_{50} が $1.5 \mu\text{m}$ 未満であり、 d_{90} と d_{10} の差($d_{90}-d_{10}$)と d_{50} の比($d_{90}-d_{10}/d_{50}$)が1.0未満である。

(ii) 前記炭素材料Aは、25℃且つ相対圧0.1の環境下において、水蒸気吸着量が $0.1 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上であり、窒素吸着等温線のtプロット解析で求められるミクロ孔表

10

20

面積 S_{micro} と全表面積 S_{total} の比 $S_{\text{micro}}/S_{\text{total}}$ が 0.90 以下である。

【請求項 2】

前記炭素材料 A は、25℃ 且つ相対圧 0.1 の環境下において、水蒸気吸着量が $0.1 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上であり、窒素吸着等温線の t プロット解析で求められるミクロ孔表面積 S_{micro} と全表面積 S_{total} の比 $S_{\text{micro}}/S_{\text{total}}$ が 0.90 以上であり、平均粒径 d_{50} が $1.5 \mu\text{m}$ 未満であり、 d_{90} と d_{10} の差 ($d_{90} - d_{10}$) と d_{50} の比 ($d_{90} - d_{10}$) / d_{50} が 1.0 未満であり、

前記炭素材料 B の触媒層中の含有量が 10 質量% 超 50 質量% 未満であることを特徴とする請求項 1 に記載の金属空気電池用電極。

10

【請求項 3】

前記炭素材料 A は、25℃ 且つ相対圧 0.1 の環境下において、水蒸気吸着量が $0.1 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上であり、窒素吸着等温線の t プロット解析で求められるミクロ孔表面積 S_{micro} と全表面積 S_{total} の比 $S_{\text{micro}}/S_{\text{total}}$ が 0.90 以下であり、

前記炭素材料 B の触媒層中の含有量が 5 質量% 以上 50 質量% 未満であることを特徴とする請求項 1 に記載の金属空気電池用電極。

【請求項 4】

前記触媒層の断面における $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ の視野中に、円相当直径 300 nm 以上の大きさの触媒成分を担持していない炭素材料凝集相が 1 個以上存在することを特徴とする請求項 1～3 のうちいずれか 1 項に記載の金属空気電池用電極。

20

【請求項 5】

前記触媒層中の金属極対向側の前記炭素材料 B の含有率 α が、0 質量% 以上 20 質量% 未満、

前記触媒層中の空気解放側の前記炭素材料 B の含有率 β が、10 質量% 超 50 質量% 未満であり、

かつ $\alpha < \beta$ を満足することを特徴とする請求項 1～4 のうちいずれか 1 項に記載の金属空気電池用電極。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

30

【0001】

本発明は、電解液に水溶液を用いる金属空気電池用の電極、特に酸素を活物質とする正極の触媒層に関するものである。

【背景技術】

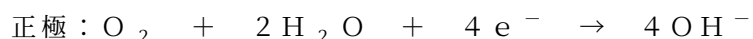
【0002】

一般に、電解液に水溶液を用いる金属空気電池は、負極反応である金属の酸化還元反応と、正極反応である酸素の還元反応と発生反応とを組み合わせた電池であり、正極の活物質である酸素を空気中から取り込むことができ、正極に活物質を保持するスペースを省略できるため、高いエネルギー密度を有する電池として期待されている。

【0003】

40

例えば負極金属が亜鉛の場合では、両極での放電反応は、以下のように進行する。



【0004】

なお逆反応は、充電反応であり、金属空気電池は一次電池としても二次電池としても機能する。

【0005】

金属空気電池の一般的な構造を図 1 及び図 2 に示す。金属空気電池は、負極 1、セパレータ（または電解質膜）2、正極 3、触媒層 4、多孔質層 5、電解質水溶液 6、負極集電体 7、正極集電体 8 を備える。金属空気電池は、負極 1 と正極 3 が、物理的に接触しない

50

ようにセパレーター 2 によって仕切られた構造になっている。セパレーター 2 は、強アルカリの電解質水溶液 6 が透過できるように多孔質な材料か、 OH^- イオンを伝導できる高分子膜でできており、負極 1 と正極 3 の多孔質空隙には、電解質水溶液 6 が染み込んでおり、電解質水溶液を介して充放電時に OH^- が両極間を移動できる構造となっている。特に正極 3 の材質には、電子伝導性を確保するために主成分として電子伝導性を有する炭素材料が用いられることが多く、その外側（セパレーターと反対側）は大気に解放されているか、空気を供給する流路に曝されており正極放電反応に必要な空気が正極内に拡散できるようになっている。

【0006】

さらに、正極反応の過電圧を低減する目的で、正極内には触媒が配置される。この触媒には、電極反応に関わる空気（酸素）、水、電子、 OH^- の授受ができるように電子、空気、電解質水溶液の供給経路それぞれが、繋がっている必要がある。水や OH^- の供給経路は、電解質水溶液になるので、電解質水溶液は、セパレーター側から触媒層 4 に浸み込む必要があり、正極 3 の少なくともセパレーター対向側は、親水性で多孔質である必要がある。一方、正極の反対側の面は空気に解放された構造となるが、強アルカリの電解質水溶液が、空気解放口から漏れ出ることを避けつつ空気が拡散できる構造とするために、空気極の空気解放側は疎水性で多孔質であることが求められる。

【0007】

以上のような構造上の要件を満たすため、セパレーター対向側（負極対向側）から、炭素材料と触媒成分が主成分の親水性で多孔質の触媒層 4、続いて疎水性の多孔質層 5、の二層構造になっているのが一般的であり、外部回路と電子を授受するための正極側の集電体 8 は、一般的に金属メッシュが用いられ、疎水性多孔質層の空気解放側に接触配置させる（図 2）か、触媒層と疎水性多孔質層の間に配置される（図 1）。

【0008】

このような構造の正極で、効率の良い電極反応を進行させるためには、電極中に配置された触媒への電極反応に必要な物質の移動経路を確保し、物質移動を促進することが重要となる。よりミクロな視点では、外部回路と導通し反応に必要な電子を供給できる炭素材料ネットワークと、電池外部の大気から空気が拡散できる空孔が繋がった空気拡散ネットワークと、負極と OH^- を充放電に応じて授受できる電解質水溶液ネットワークとの接点である三相界面に、反応場である触媒をできるだけ多く存在させる必要がある。

【0009】

このような三相界面を形成させるために、従来からいくつかの方法が提案されている。親水性触媒層と疎水性多孔質層の組み合わせの一般的な二層構造では、親水性材料で形成された多孔質触媒層に電解質水溶液が浸み込むと、触媒層に形成された気孔全体に電解質水溶液が浸み込んでしまい、実質的に電解質水溶液と空気が存在する三相界面は親水性触媒層と疎水性多孔質層の界面部分 9 に限定されてしまう（図 3）。すなわち触媒層内部に配置された触媒成分のほとんどが、電解質水溶液で取り囲まれてしまい、電極反応に必要な空気（酸素）が供給されず反応に寄与できなくなってしまう。

【0010】

このような状況を回避するために、広く一般的に行われている手法としては、親水性炭素材料で形成した触媒層に撥水成分である PTFE を複合する方法が挙げられる。また、似たような方法として、特許文献 1 では触媒層に疎水成分であるワックスを複合する方法が提案されている。疎水性である PTFE やワックスを触媒層に複合する方法は、親水性多孔質触媒層の一部に疎水部分を形成させることにより、触媒層内に空気（酸素）の拡散経路を形成し、三相界面を増加させることが狙いである。

【0011】

また別な方法として、特許文献 2 では、親水性多孔質触媒層と疎水性多孔質層の界面にテクスチャ加工を施し、界面に凹凸形状を付与した電極が提案されている。本方法は、電解質水溶液で満たされた親水性多孔質触媒層と疎水性多孔質層との界面の面積を増やすことにより、界面部分に形成する三相界面を増加させることが狙いである。

【0012】

さらに別な方法として、特許文献3では、多孔質触媒層を触媒成分を担持した親水性多孔質材料と疎水性多孔質材料の混合物で形成させる方法が提案されている。本方法も基本的な発想としては、PTFEやワックスを複合する方法と同様に、親水性多孔質触媒層の中に疎水性材料を複合することにより、空気の拡散経路を形成させ、三相界面を増大させ、電極反応の効率化を図ったものである。

【0013】

一方、金属空気電池と同様に、活物質が酸素であり、酸素還元触媒が配置される燃料電池の空気極の触媒層でも親水性・疎水性の材料制御が行われている。燃料電池の空気極（正極）の触媒層では、活物質の空気中の酸素が拡散できる空孔と、プロトンの伝達経路である電解質材料と、電子が伝達できる炭素材料とで形成される三相界面に存在する触媒を高密度化することが重要となる。一般にプロトンの伝達経路である電解質材料は高湿潤条件下でプロトン伝達抵抗が最小となるため、触媒層構成材料を親水性にして電解質材料を湿潤状態に保ちプロトン伝導抵抗の上昇を抑制する必要がある。

【0014】

一方、空気極反応によって発生する水によるガス拡散経路の閉塞を抑制するためには、触媒層に疎水性材料を複合して活物質である酸素が含まれる空気の拡散経路を確保する必要がある。これら二つの相反する要求を満たす高度な親水性・疎水性の材料制御が、特に高い電流密度で発電する高性能触媒層には求められる。このような観点で、特許文献4では、疎水性でガス拡散に有利な立体構造を持つカーボンブラックを触媒層中に含有させる方法が提案されている。さらには、特許文献5では、プロトン伝導経路である電解質材料のプロトン伝導性を損なわないように電解質材料を湿潤状態に保ちつつ、ガスの拡散経路の確保を両立する技術として、疎水性炭素材料を凝集構造にして触媒層中に分散する技術が提案されている。

【0015】

特許文献6には、相対湿度90%における水蒸気吸着量が1ml/g以上20ml/g以下である炭素材料をガス拡散炭素材料として用いることによって、水によるガス拡散経路の閉塞を効果的に抑制でき、安定した電圧で電流を取り出すことができる固体高分子型燃料電池用電極が開示されている。

【0016】

また、特許文献7には、燃料電池用触媒粉末の粒度分布の体積累積頻度がそれぞれ50%及び90%に達するときの粒子径を、それぞれD50及びD90としたときに、 $(D90/D50) \leq 2.5$ の条件を満たすことによって、電極中のガス拡散性を向上させることが開示されている。

【0017】

また、特許文献8には、ガス拡散電極として用いられるのに好適な材料を提供するため、メソ多孔性ナノ構造疎水性材料を含む第1層と、第1層上に配置されたメソ多孔性ナノ構造親水性材料を含む第2層からなる電極が開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0018】

【特許文献1】特表2008-502118

【特許文献2】特表2003-514367

【特許文献3】特表2012-502427

【特許文献4】特開2007-273145

【特許文献5】特開2009-252359

【特許文献6】国際公開WO2010/047415

【特許文献7】特開2008-147007

【特許文献8】特表2012-502427

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0019】

P T F E の複合や特許文献 1 で提案されているワックスの複合は、触媒層に電解質水溶液が染み込まない疎水部分を設けることで空気の拡散経路が確保され、一定の効果が期待できるものの、複合される材料が実質的に絶縁体であるため、電子伝導性と疎水性のバランスを調整するのが難しいことが課題となった。具体的には、図 5 に示すように、空気の拡散経路を十分に確保するために疎水性の P T F E またはワックス 1 0 の触媒層中の含有量を増やしすぎると、電子伝導抵抗が増大する。一方、図 4 に示すように、電子伝導抵抗の上昇を抑制するために P T F E またはワックス 1 0 の含有量を下げすぎると、空気の拡散性が不十分となる。特に、大電流密度を取り出すような目的では、P T F E やワックスの量の加減だけでは、満足できる性能を引き出すことが難しかった。

10

【0020】

特許文献 2 で提案される触媒層と疎水性多孔質層の界面テクスチャ加工は、幾何学的に三相界面の面積が一定量増大するものの（図 6）、三相界面が期待できる箇所は触媒層と疎水性多孔質層の界面に限定され、そもそも触媒層内部の触媒成分を有効利用する技術にはなり得なかった。

【0021】

特許文献 3 で提案される疎水性多孔質材料を混合する方法は、三相界面の面積増大に相当の効果が認められる。しかし、単純に混合する方法では、P T F E の複合や特許文献 1 の場合と同様の問題が生じた。すなわち、図 7 に示すように、疎水性多孔質材料の含有量が少ないと、触媒層内部の疎水性多孔質材料 1 1 が親水性多孔質材料に囲まれる。親水性多孔質材料に囲まれた疎水性多孔質材料 1 1 は、実質的に空気の拡散経路として機能せず、高い電池性能を得るには不十分であった。一方、図 8 に示すように、疎水性多孔質材料 1 1 が連結構造となるように疎水性多孔質材料 1 1 の含有率を増加させると、疎水性多孔質材料 1 1 に囲まれた親水性多孔質材料が生じうる。この結果、電解液が触媒成分に到達できない箇所が発生するので、高い電池性能を得ることができなかった。

20

【0022】

特に高い出力密度を得るためには一定量以上の触媒量が必要となるが、これに加えて疎水性多孔質材料が連結構造をとるように含有量を高めることで触媒層の厚みが必要以上に増大し、結果として電子伝導経路、空気拡散経路、等の各径路長が増大し、結果として物質移動抵抗に伴う I R 損の増大を招き、非効率の原因となった。また、特許文献 3 では、極性基の有無によって親水性多孔質材料及び疎水性多孔質材料を区分しているが、全く極性基を有さない材料の確保が難しいことに加え、極性基を有するものでもその量によっては実質的に疎水性を示す材料が存在し、本文献で記載される方法では、安定して高い性能を発現できる触媒層を設計することが困難であった。

30

【0023】

また、燃料電池の分野で提案される特許文献 4 ～ 6 の方法は、疎水性炭素材料自体が発達した立体構造を持ち空気の拡散経路になりやすいことに加え、疎水性炭素材料が凝集体を形成しているため、金属空気電池の分野でも、少ない疎水性炭素材料複合量でガスの拡散経路が確保される優れた効果が期待できる（図 9、図 1 1）。なお、図 1 1 は、特許文献 5 に開示された触媒層の概略構成を拡大して示す説明図である。特許文献 5 に開示された触媒層は、触媒凝集相 1 6 と、ガス拡散凝集相 1 7 とに区分される。触媒凝集相 1 6 は、触媒成分が担持された炭素材料 1 2 と、電解質材料 1 3 と、導電助剤炭素材料 1 4 とで構成される。ガス拡散凝集相 1 7 は、ガス拡散炭素材料 1 5 で構成される。図 9 の疎水性多孔質材料 1 1 は、図 1 1 のガス拡散炭素材料 1 5 に相当する。図 1 1 に示すように、特許文献 5 では、触媒凝集相 1 6 が連続体となっており、ガス拡散凝集相 1 7 が触媒凝集相 1 6 内に分散している。しかし、電解質水溶液が親水性炭素材料である触媒担体を伝って触媒層に浸み込む金属空気電池では、図 9 や図 1 2 に示すように、三相界面の形成が期待できる箇所 9 が、親水相と疎水相の界面に限定される。したがって、燃料電池に適用される場合ほど親水相中の触媒が有効利用されず、高い電池性能を得るためには、金属空気電池の用途にあった特別の工夫が必要であることが課題となった。

40

50

【0024】

さらには、特許文献4及び5では、触媒成分を担持する炭素材料を限定するための指標として、相対湿度90%における水蒸気吸着量を規定する。相対湿度90%における水蒸気吸着量は、定量的な指標であると言える。ただし、この指標は、親水性の炭素材料表面に保持できる水分量（水蒸気量に換算）、すなわち親水性炭素材料の近傍に配置された電解質材料の湿潤環境を確保するため指標である。この指標は、燃料電池分野に特有の指標である。一方、電解質水溶液が染み込んで作動する金属空気電池では、炭素材料表面の電解質水溶液に対する濡れ性が重要である。したがって、炭素材料が保持できる水分量である本指標が適当とは言い難かった。

【0025】

10

一方で、特許文献4～6では、触媒成分を担持していないガス拡散炭素材料を限定するための指標として、相対湿度90%における水蒸気吸着量を規定する。相対湿度90%における水蒸気吸着量は、定量的な指標であると言える。ただし、この指標は、燃料電池が作動する環境下で燃料となるガスが拡散できる程度に疎水性を持った炭素材料を確保するための指標である。この指標は、燃料電池分野に特有の指標である。一方、電解質水溶液が染み込んで作動する金属空気電池では、炭素材料表面の電解質水溶液に対する濡れ性が重要である。したがって、本指標が適当とは言い難かった。

【0026】

また、特許文献7～8において、電極の触媒層材料に求められる親水性や疎水性に関する特性は定量的に定義されていない。そのため、特許文献7～8に開示された技術では、金属空気電池の正極中の三相界面の面積を意図的に増大させることは、困難である。

20

【0027】

このように、特許文献1～8に開示された技術では、金属空気電池の正極中の三相界面を広くする（言い換えれば、三相界面に多くの触媒を配置する）ことが難しかった。また、仮に三相界面を広くしても、電子伝導性が損なわれる等の理由により、高い電池特性を得ることができなかった。

【0028】

そこで、本発明は、上記問題に鑑みてなされたものであり、本発明の目的とするところは、三相界面に多くの触媒を配置することができ、ひいては、電池特性を改善することが可能な、新規かつ改良された金属空気電池を提供することにある。

30

【課題を解決するための手段】

【0029】

発明者らは、上記課題を解決するため、電解質水溶液が触媒層に浸み込んで機能する金属空気電池の作用機構を鑑み、1) 三相界面に存在する触媒を極力増加させること、2) 導入する疎水性材料によって触媒層中の電子伝導性が損なわれないように疎水性材料を炭素材料とすること、3) 電子伝導経路、空気拡散経路、OH⁻イオンの伝播経路、の各径路長が増大しないように、触媒層中の疎水性材料の導入量を最低限に抑制できる構造とすること、等を指針に金属空気電池の正極触媒層として最適な構造を検討した。

【0030】

その結果、本発明者は、図10や図13に示すように、触媒層の構造を、触媒成分が担持された親水性炭素材料（炭素材料A）18を主体とした親水凝集相（凝集相X）20と、触媒成分を含有しない疎水性炭素材料（炭素材料B）19を主体とした疎水凝集相（凝集相Y）21の二相に分けることに着想した。そして、親水凝集相20を連続構造とし、疎水凝集相21は親水凝集相の連続構造中に分散させた構造とした。さらに親水凝集相20内部に疎水性炭素材料19を微細に分散させた。この結果、従来にない程度に三相界面を形成させることに成功した。

40

【0031】

つぎに、本発明者は、触媒成分を担持する親水性炭素材料の全表面積に占めるミクロ孔（直径2nm以下の孔）の表面積の割合に着目した。具体的には、本発明者は、親水性炭素材料の全表面積に占めるミクロ孔の表面積の割合が支配的ではない場合と、支配的であ

50

る場合、に着目した。

【0032】

親水性炭素材料の全表面積に占めるミクロ孔の表面積の割合が支配的である場合、ミクロ孔が深すぎると、ミクロ孔の深部に配置された触媒に空気や電解液が届きにくくなる。このため、ミクロ孔が深すぎると、非効率な金属空気電池となってしまう。そこで、本発明者は、ミクロ孔表面積の割合が高い親水性炭素材料の場合、平均粒径（平均粒子径）を小さくすることで、ミクロ孔が極端に深くならないようにした。

【0033】

一方、親水性炭素材料の全表面積に占めるミクロ孔の表面積の割合が支配的ではない場合、親水性炭素材料に担持された触媒成分に、電解質水溶液を接触させつつ、空気を効率よく拡散させることができる。これにより、三相界面に存在する触媒をさらに高密度に存在させることが可能となる。

10

【0034】

さらに、本発明者は、親水性炭素材料の粒径分布（粒子径分布）にも着目した。すなわち、粒径分布が広すぎると、粒径の小さい親水性炭素材料が触媒層の目詰りを起こす可能性がある。この場合、触媒層内に空気が拡散しにくくなってしまう。そこで、本発明者は、触媒層炭素材料の粒径分布をなるべくシャープにすることとした。これらにより、三相界面に存在する触媒をさらに高密度に存在させることが可能となる。

【0035】

つぎに、本発明者は、金属空気電池の空気極の触媒層材料に求められる親水性や疎水性に関する特性が、電解質水溶液に対する濡れ性であることを考慮し、触媒層材料に求められる親水性と疎水性について定量的に判断できる適切な定量指標を検討した。この結果、本発明者は、このような指標が相対圧0.1のときの水蒸気吸着量であることを見出した。相対圧0.1のときの水蒸気吸着量を指標とすることで、安定して高い性能が得られる触媒層の設計が可能となった。

20

【0036】

なお、特許文献5の実施例9には、図10や図13に示される触媒層に類似する触媒層が開示されている。すなわち、特許文献5の実施例9に開示された触媒層においても、親水凝集相は、触媒成分を担持した親水性炭素材料と、水蒸気吸着量が比較的低い炭素材料、すなわち疎水性炭素材料とが含まれる。そして、触媒成分を担持した親水性炭素材料は、立体構造が発達しておらず、全表面積に占める直径2nm以下のミクロ孔表面積が極端に支配的な極めて水を保持しやすい特殊な炭素材料となっている。触媒を担持した親水性炭素材料にミクロ孔が支配的ではない炭素材料を使用した場合、触媒層内で共存する電解質材料の乾燥を招く。すなわち、実用的な燃料電池の発電条件である乾燥条件下では、発電性能が著しく劣る結果を招く。このため、特許文献5の実施例9では、親水性炭素材料として、ミクロ孔が極端に支配的な炭素材料を使用する。

30

【0037】

ただし、特許文献5の実施例9では、親水性炭素材料の平均粒径及び粒径分布を何ら考慮していない。したがって、特許文献5の実施例9では、ミクロ孔が深すぎる可能性がある。また、粒径が小さい親水性炭素材料粒子によって触媒層が目詰りを起こす可能性がある。さらに、特許文献5では、相対圧0.1のときの水蒸気吸着量とは全く異なる指標である相対湿度90%における水蒸気吸着量に基づいて、炭素材料を評価している。このように、本発明は、特許文献5の実施例9に開示された構成と全く異なる。

40

【0038】

すなわち、本発明は、以下の構成よりなるものである。

(1) 金属空気電池の空気極の触媒層が、触媒成分及び炭素材料を含み、

前記炭素材料が、前記触媒成分を担持した炭素材料Aと、前記触媒成分を担持していない炭素材料Bの2種からなり、

前記触媒層が、前記触媒成分、前記炭素材料A及び前記炭素材料Bを合計で50質量%超含む凝集相Xと、前記炭素材料Bを50質量%含有する凝集相Yからなり、

50

前記凝集相 X が連続体であり、前記凝集相 Y が前記凝集相 X 中に分散した構造であり、
前記炭素材料 A は、以下の特徴(i)又は(ii)を満たし、

前記炭素材料 B は、25℃且つ相対圧 0.1 の環境下において水蒸気吸着量が $0.1 \text{ cm}^3/\text{g}$ 未満であり、DBP 吸油量 (X) ($\text{cm}^3/100 \text{ g}$) と BET 評価による比表面積 (S_{BET}) との比 (X/S_{BET}) が 0.5 以上であることを特徴とする金属空気電池用電極。

(i) 前記炭素材料 A は、25℃且つ相対圧 0.1 の環境下において、水蒸気吸着量が $0.1 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上であり、窒素吸着等温線の t プロット解析で求められるミクロ孔表面積 S_{micro} と全表面積 S_{total} の比 $S_{\text{micro}}/S_{\text{total}}$ が 0.90 以上であり、平均粒径 d_{50} が $1.5 \mu\text{m}$ 未満であり、 d_{90} と d_{10} の差 ($d_{90} - d_{10}$) と d_{50} の比 ($d_{90} - d_{10}$)/ d_{50} が 1.0 未満である。

10

(ii) 前記炭素材料 A は、25℃且つ相対圧 0.1 の環境下において、水蒸気吸着量が $0.1 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上であり、窒素吸着等温線の t プロット解析で求められるミクロ孔表面積 S_{micro} と全表面積 S_{total} の比 $S_{\text{micro}}/S_{\text{total}}$ が 0.90 以下である。

【0039】

(2) 前記炭素材料 A は、25℃且つ相対圧 0.1 の環境下において、水蒸気吸着量が $0.1 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上であり、窒素吸着等温線の t プロット解析で求められるミクロ孔表面積 S_{micro} と全表面積 S_{total} の比 $S_{\text{micro}}/S_{\text{total}}$ が 0.90 以上であり、平均粒径 d_{50} が $1.5 \mu\text{m}$ 未満であり、 d_{90} と d_{10} の差 ($d_{90} - d_{10}$) と d_{50} の比 ($d_{90} - d_{10}$)/ d_{50} が 1.0 未満であり、

20

前記炭素材料 B の触媒層中の含有量が 10 質量%超 50 質量%未満であることを特徴とする (1) に記載の金属空気電池用電極。

【0040】

(3) 前記炭素材料 A は、25℃且つ相対圧 0.1 の環境下において、水蒸気吸着量が $0.1 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上であり、窒素吸着等温線の t プロット解析で求められるミクロ孔表面積 S_{micro} と全表面積 S_{total} の比 $S_{\text{micro}}/S_{\text{total}}$ が 0.90 以下であり、

前記炭素材料 B の触媒層中の含有量が 5 質量%以上 50 質量%未満であることを特徴とする (1) に記載の金属空気電池用電極。

30

【0041】

(4) 前記触媒層の断面における $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ の視野中に、円相当直径 300 nm 以上の大きさの触媒成分を担持していない炭素材料凝集相が 1 個以上存在することを特徴とする (1) ~ (3) のうちいずれかに記載の金属空気電池用電極。

【0042】

(5) 前記触媒層中の金属極対向側の前記炭素材料 B の含有率 α が、0 質量%以上 20 質量%未満、

前記触媒層中の空気解放側の前記炭素材料 B の含有率 β が、10 質量%超 50 質量%未満であり、

かつ $\alpha < \beta$ を満足することを特徴とする (1) ~ (4) のいずれかに記載の金属空気電池用電極。

40

【発明の効果】

【0043】

以上説明したように本発明によれば、三相界面に多くの触媒を配置することができ、ひいては、電池特性を改善することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【0044】

【図 1】従来の金属空気電池の概略構成を示す説明図である。

【図 2】従来の金属空気電池の概略構成を示す説明図である。

【図 3】従来の金属空気電池正極の概略構成を示す説明図である。

50

【図４】従来の金属空気電池正極の概略構成を示す説明図である。

【図５】従来の金属空気電池正極の概略構成を示す説明図である。

【図６】従来の金属空気電池正極の概略構成を示す説明図である。

【図７】従来の金属空気電池正極の概略構成を示す説明図である。

【図８】従来の金属空気電池正極の概略構成を示す説明図である。

【図９】従来の燃料電池の触媒層を金属空気電池に使用した場合（電解質水溶液が染み込んだ時）の正極の概略構成を示す説明図である。

【図１０】本発明に係る触媒層の概略構成を示す説明図である。

【図１１】従来の燃料電池の触媒層の概略構成を示す説明図（拡大図）である。

【図１２】従来の燃料電池の触媒層を金属空気電池に使用した場合（電解質水溶液が染み込んだ時）の触媒層の概略構成を示す説明図（拡大図）である。

【図１３】本発明に係る触媒層の概略構成を示す説明図（拡大図）である。

【図１４】本発明に係る触媒層の概略構成を示す説明図（拡大図）である。

【図１５】本発明に係る触媒成分を担持した親水性炭素材料（炭素材料Ａ）の概略構成を示す説明図（拡大図）である。

【発明を実施するための形態】

【００４５】

以下に添付図面を参照しながら、本発明の好適な実施の形態について詳細に説明する。なお、本明細書及び図面において、実質的に同一の機能構成を有する構成要素については、同一の符号を付することにより重複説明を省略する。

【００４６】

[本発明の金属空気電池の空気極の触媒層の構造]

図１０および図１３に、本発明を構成する触媒層構造に関し、模式図を示す。全ての図において、各材料や凝集相を模式的に表現しているために、各材料の形状や相対サイズは、実際とは異なる。本発明の金属空気電池用電極に含まれる触媒層は、触媒成分と炭素材料を含む混合物で構成される。前記炭素材料は、前記触媒成分を担持した炭素材料Ａ（符号１８）と、前記触媒成分を担持していない炭素材料Ｂ（符号１９）の２種からなる。前記触媒層は、前記炭素材料Ａと炭素材料Ｂを主成分とした凝集相Ｘ（符号２０）と、炭素材料Ｂを主成分とした凝集相Ｙ（符号２１）と、の２つの凝集相からなり、連続体である凝集相Ｘ中に凝集相Ｙが分散した構造を有している。

【００４７】

図１３に示した触媒層に電解質水溶液６が染み込むと図１４に示すように、三相界面の形成が期待できる電解質水溶液と空気の界面９が形成される。本実施形態では、凝集相Ｘ内に炭素材料Ｂ（疎水性炭素材料）が分散しているので、電解質水溶液と空気の界面９の面積が大きくなる。この結果、三相界面に多くの触媒成分を配置することができる。なお、触媒成分を担持した炭素材料Ａ（図１３及び図１４における符号１８）は、図１５に示すように、触媒成分２３が炭素材料Ａ（図１５の符号２２）の表面及びマイクロ孔内に固定（以下、「担持」ともいう。）された複合材料となっている。

【００４８】

なお、詳細は後述するが、本発明の一実施形態において、炭素材料Ａの全表面積に占めるマイクロ孔の表面積の割合が支配的となっている。このような実施形態では、多くの触媒成分２３は、炭素材料Ａのマイクロ孔内に担持される。

【００４９】

ここで、凝集相Ｘは、触媒成分と炭素材料Ａと炭素材料Ｂを主成分としたものである。具体的には、触媒成分と炭素材料Ａと炭素材料Ｂの総質量は、凝集相Ｘの総質量に対して５０質量％超となる。また、凝集相Ｙは、炭素材料Ｂを主成分としたものである。具体的には、凝集相Ｙは、炭素材料Ｂを、凝集相Ｙの総質量に対して５０質量％超含む。

【００５０】

本発明における凝集とは、触媒成分の一次粒子や炭素材料の単一粒子が、ファンデルワールス力やクーロン力等の粒子間力によって集まった状態であり、触媒層中に形成するこ

10

20

30

40

50

のような状態の触媒成分の一次粒子や炭素材料の単一粒子のひとまとまりの塊状体（凝集体）を凝集相と呼ぶ。本発明の各成分は、それぞれが触媒層の成分として必要な機能を有している。触媒成分であれば触媒としての機能、炭素材料であれば電子伝導体としての機能である。特に、炭素材料は、本発明では炭素材料Aと炭素材料Bの2種類の炭素材料を使い分けており、電子伝導体としての機能に加えて、炭素材料Aであれば触媒成分を担持する機能と電解質水溶液を触媒層に浸み込ませる機能、炭素材料Bであれば空気を効率よく拡散させる機能、をそれぞれ有している。本発明の触媒層が有する二つの凝集相構造にすることで、触媒成分、および炭素材料A、ならびに炭素材料Bが有する機能を効果的に発現させ、金属空気電池の正極触媒層に必要な三相界面を高いレベルで形成させることが可能となった。

10

【0051】

第一に、炭素材料Bは凝集相Yとしてひとまとまりの塊状体として触媒層中に分散させることによって、炭素材料Bがもつ表面特性や立体構造が最大限に活かされ、空気の移動経路を触媒層中に連続的に形成しやすくなる。即ち、炭素材料Bは、単一粒子自体が発達した立体構造を有し、その立体構造中に空間を有しており、炭素材料B同士を凝集させることによって立体構造中の空間を三次元的に連結させることが可能となり、単一粒子を触媒層中に分散させる場合よりも少ない量で、触媒層内に空気が拡散しやすい太い経路を発達させることができる。

【0052】

第二に、本発明の触媒層において、電解質水溶液と親和性を有する炭素材料Aに触媒成分を担持し、一つの凝集相Xに含有させ、触媒層中で連続体を形成させることによって、触媒層中に含まれるほぼすべての触媒成分に電解質水溶液を接触させることができる。即ち、電解質水溶液と親和性のある炭素材料Aが触媒層内で連続体を形成しているため、触媒層のセパレーター側から接触した電解質水溶液は、炭素材料Aの表面を伝って触媒層に浸み込み、触媒層の全域に浸み込むことができる。

20

【0053】

本発明の一実施形態において、炭素材料Aの全表面積に占めるミクロ孔の表面積の割合が支配的となっている。このような実施形態では、触媒成分は電解質溶液が伝わる炭素材料Aのミクロ孔内に主に担持されるが、ミクロ孔自体が浅い構造となっているので、電解質水溶液は、ミクロ孔内の触媒成分にも容易に接触することができる。

30

【0054】

また、本発明の他の実施形態において、炭素材料Aとして、ミクロ孔の表面積が支配的ではない炭素材料を選択しても良い。当該他の実施形態において、触媒成分は電解質溶液が伝わる炭素材料Aの表面に担持されているので、電解質水溶液と触媒成分が効果的に接触することができる。

【0055】

第三に、触媒成分を担持した炭素材料Aが存在する凝集相Xに炭素材料Bを微細分散させることによって、触媒層中に含まれる触媒成分に効果的に空気中の酸素を供給できる。凝集相Xに電解質水溶液と親和力を有さない炭素材料Bを含有させない場合、触媒層中に染み込んだ電解質水溶液と大気から拡散した空気の界面は、凝集相Xと凝集相Yの界面部分に限定され、その結果、放電反応が進行する触媒成分も界面部分に限定された。しかし、炭素材料Bを凝集相Xに微細分散させることによって、凝集相X中に微細ではあるが空気が拡散できる孔を形成させることが可能となり、凝集相Yで形成された太い経路を拡散してきた空気を、さらに凝集相X中の内部に存在する触媒成分まで効率よく拡散させることが可能となる。

40

【0056】

本発明の触媒層は、触媒層の負極対向側の炭素材料Bの含有率 α が、0質量%以上20質量%未満で、触媒層の空気解放側に含まれる炭素材料Bの含有率 β は、10質量%超50質量%未満であることが好ましい。 $\alpha < \beta$ を満足すると、触媒層中で触媒層に染み込んだ電解質水溶液と拡散した空気の界面面積が増大する傾向にあり、好ましい。

50

【0057】

触媒層は二層以上の多数層の構造であっても良く、負極対向側の第一層の炭素材料Bの含有率 α が0質量%以上20質量%未満で、空気解放側の第二層の炭素材料Bの含有率 β が10質量%超50質量%未満である構造であっても良い。また、触媒層は、第一層と第二層の間に炭素材料Bの含有率が第一層と第二層の中間に設定された層が単層、あるいは複数層挟まれている構造であっても良い。

【0058】

あるいは、触媒層は明確な層構造を有さず、負極対向側から大気解放側へ触媒層中に含まれる炭素材料Bの含有率が連続的に変化する構造であっても良い。但し、炭素材料Bの含有率が連続的に変化するような構造の場合、炭素材料Bの含有率 α が20質量%以上であると、触媒層中に染み込んだ電解質水溶液のネットワークが貧弱になることがあり、電解質水溶液と空気の界面増大効果が得られにくいことがある。また、含有率 β が10質量%以下であると触媒層中の炭素材料Bのネットワークが触媒層の大気解放側に限定される傾向にあり、50質量%以上になると触媒層の大気解放側で炭素材料Bが分散構造にならない場合があるので好ましくない。また、 α が β 以上であると、電解質水溶液や空気のネットワークが触媒層中で貧弱になる箇所が発生することがあるので好ましくない。

【0059】

本発明の触媒層の主成分は、触媒成分と炭素材料Aと炭素材料Bであるが、凝集相Xや凝集相Yのそれぞれの凝集構造を補完し、かつ触媒層の機械的強度を高める目的で、バインダー材料を含ませることができる。バインダー材料は、凝集相Xと凝集相Yのどちらか一方に用いても、両方に用いてもかまわない。好ましいバインダー材料は、高分子材料である。凝集相Xまたは凝集相Yのそれぞれに含まれる成分を連結固定し、凝集構造を補完する材料であれば特に限定しない。特に好ましい例を挙げるならば、ポリテトラフルオロエチレンやポリテトラフルオロエチレンの主骨格に官能基を有する側鎖が接続された構造のパーフルオロカーボン類の高分子が、化学反応による変質が起こりづらく、電極反応への影響を最小限に抑制できるので好ましい。

【0060】

触媒層中のバインダー材料の含有率は、0質量%以上30%未満が好ましい。この範囲であれば、本発明が意図する凝集構造の形成を補完し、触媒層の機械的強度を高めることができる。このような高分子は絶縁体のものが多く、導電性を有していても炭素材料の電導性と比較すると電導しにくい材料となる場合が多いので、30質量%以上であると炭素材料同士の接触界面に入り込み、電子伝導経路を分断し、触媒層全体の導電性を下げ、IR損となって電池性能を低下させることがある。

【0061】

[凝集相Xの構造]

本発明における触媒層に含まれる凝集相Xの構造は、触媒成分が担持された炭素材料Aが連続構造となり、その連続構造の中に炭素材料Bが微細に分散している構造が好ましい。触媒層中で連続体を形成する凝集相Xのさらに内部がこのような構造をとることで、炭素材料Aは触媒層全域にわたって連続した構造をとることができる。その結果、触媒層外部から接触した電解質水溶液が、炭素材料Aの表面を伝播して、触媒層中の全ての炭素材料Aの表面を濡らすことが可能となり、炭素材料Aに担持された触媒成分と効率よく接触することが可能となる。一方、凝集相X中に含まれる炭素材料Bは、炭素材料Bが有する立体構造中の空間が、凝集相X中に微細な空気拡散経路を形成する。電極外部の空気は、触媒層において、凝集相Yによって形成された太い空気拡散経路を介して触媒層内部に拡散し、さらに凝集相X中に炭素材料Bによって形成された微細な拡散経路を通して凝集相X中に含まれる触媒成分まで供給させることができる。これにより凝集相X中に含まれる触媒成分へ効果的に空気を拡散させ、結果として触媒層に含まれる触媒成分を有効利用することができる。

【0062】

従って、本発明の凝集相X中に含まれる炭素材料Bの好ましい含有率は、少なくとも凝

10

20

30

40

50

集相 X において炭素材料 A の連続構造を分断しない程度であれば限定するものではない。より好ましい炭素材料 B の凝集相 X 中の含有率は、触媒成分を抜いた質量比（炭素材料 B の質量）／（炭素材料 A の質量＋炭素材料 B の質量）において、0.1 以上 0.5 以下である。0.1 未満であると凝集相 X に炭素材料 B を微細分散した効果が見えづらい傾向にある。0.5 超になると凝集相 X 内部で炭素材料 A を炭素材料 B が取り囲む場合があり、炭素材料 A に担持された触媒成分に電解質水溶液が接触できず十分な電池性能が得られない可能性がある。

【0063】

〔凝集相 Y の構造〕

本発明の触媒層の構造は、その断面を観察することによって確認することができる。触媒層の任意の場所に任意の角度で切断面を作製し、その断面を観察することによって触媒成分が担持されていない炭素材料が凝集体（凝集相）を形成していることを確認する方法である。前記凝集体が、本発明の凝集相 Y に対応するものである。

【0064】

触媒層の断面における $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ の面積の視野中に、円相当直径が 300nm 以上の大きさの触媒成分を有さない炭素材料凝集相（凝集相 Y）が少なくとも 1 個分散していると好ましい。1 個未満では、触媒層形成時に炭素材料 A と炭素材料 B を平均的に混合してしまったか、触媒成分を担持していない炭素材料 B の含有率が低すぎるため、少なくとも炭素材料 B が本発明の意図する凝集相 Y を形成していないので、その触媒層は空気の伝達経路が未発達で空気の拡散性が悪く、特に安定した放電性能を発現することはできない。より好ましくは、同視野中に円相当直径が 500nm 以上の大きさの触媒成分を有さない炭素材料凝集相（凝集相 Y）が少なくとも 1 個存在することである。前記構造であれば、すくなくとも放電性能が不安定になることが抑制されて、安定した放電性能が得られる。

【0065】

触媒層の断面の形成方法は、特に限定しないが、例えば触媒層をカッターナイフやはさみで切断する方法などをあげることができる。触媒層にバインダー成分が含まれなかったり、バインダー成分量が少なく触媒層がもろい場合は、エポキシなどの樹脂を用いて触媒層の構造が壊れないように補強し、切断することもできる。特に好ましい方法は、クライオミクロトームなどを用いて、液体窒素で冷やされた環境下で触媒層の切断面を形成する方法である。クライオミクロトームに試料として触媒層をセットし、ダイヤモンドやガラスでできたトリミングナイフを用いて触媒層表面を切削し、生成した切削面を観察する方法である。

【0066】

触媒層の断面を観察する方法は、同一視野を二次電子像と反射電子像の両方で観察でき、少なくとも 1 万倍以上の倍率で観察できる走査型電子顕微鏡が好ましい。二次電子像は触媒層断面の凹凸情報が反映され、炭素材料や気孔の存在が確認できる。高精度の電子顕微鏡を用いれば触媒成分の存在が確認でき、同視野の反射電子像を観察すると成分の分布情報が反映され、例えば触媒成分に金属が使用されている場合、触媒成分は明るく、触媒成分がないところは暗いコントラストになって像が得られる。本発明の触媒層の二次電子像と反射電子像を比較すると、同視野中で二次電子像中では炭素材料が存在するにもかかわらず、反射電子像中では暗いコントラストになった部分、つまり触媒成分が存在しない炭素材料が認められる。前記部分、即ち、触媒成分を有さない炭素材料部分の外周の円相当直径が 300nm 以上であると本発明の好ましい形態となる。

【0067】

円相当直径が 300nm 以上の大きさの触媒成分を有さない炭素材料凝集相（凝集相 Y）の存在を、より定量的に識別できる例を述べる。反射電子像を 1 万倍の倍率で $272\text{DPI} \times 272\text{DPI}$ 以上の解像度で、かつ 256 段階の階層で明るさを取り込む。取り込んだ画像の明るさを、画像解析ソフトを用いて、暗い方から 110 階層目の範囲を黒色で表示し、111 階層目から明るいほうへ 256 階層目までの範囲を白色になるように二値

化する。このままでは、黒色点が島状に孤立した点が多数発生するので、目的とする範囲を明確化するために、各黒色点の膨張処理を1度行い、隣り合った点同士を認識させる。更に、穴埋め処理を実行して、範囲内の空白部分を穴埋めして同一範囲であるように認識させる。最後に、膨張した分を元に戻す縮退処理を行い目的とする範囲を明確化させる。その上で、各黒色部分の円相当直径を各黒色部分の面積より算出し、300nm未満の部分を全てカットする。残った黒色部分のうち二次電子像で炭素材料が存在する場合、本発明の好ましい形態となる。

【0068】

本発明では、前記全ての分析手法で触媒成分を有さない炭素材料凝集相（凝集相Y）を観察して本発明の規定範囲を満足する必要はなく、1つの分析手法で得られる値が本発明の規定範囲を満足すればその効果が得られるものである。

10

【0069】

[本発明に用いられる触媒成分]

本発明に用いられる触媒成分は、少なくとも酸素還元反応が触媒成分上で進行する成分であれば限定するものではない。少なくとも酸素還元反応が進行すれば、一次電池としての機能を発現させることができる。二次電池として機能させる場合、酸素発生反応が触媒成分上で進行する機能を併せ持つ成分か、酸素還元反応が進行する成分と、酸素発生反応が進行する成分を複合して用いることができる。好ましい触媒成分の例としては、白金、パラジウム、ルテニウム、金、銀、ロジウム、オスミウム、イリジウム、ニッケル、鉄、コバルト、モリブデン、マンガン等の金属、これらの金属を2種類以上複合化した金属の複合体や合金、これらの金属と有機化合物や無機化合物との錯体、金属酸化物を挙げることができる。また、これらの2種類以上を複合したもの等も用いることもできる。

20

【0070】

[本発明に用いられる炭素材料]

前記炭素材料A、Bは、いずれも電子伝導性を有する必要があるが、空気や電解質水溶液や、その他、電池構成材料と化学反応を起したり、電解質水溶液との接触によって炭素材料に含まれる物質が溶出するような炭素材料で形成されることは好ましくない。本発明においては、化学的に安定な炭素材料を用いることが好ましい。このような炭素材料としては、カーボンブラック、黒鉛、炭素繊維、活性炭等やこれらの粉碎物、カーボンナノファイバー、カーボンナノチューブ、グラフェン等の炭素化合物等を例示することができる。前述した好ましい炭素材料の1種或いは2種類以上を混合して、前記炭素材料A、Bの素材に用いることができる。また、前記炭素材料は、各種鋳型を用いて構造を作りこんだ形状であっても良い。

30

【0071】

[炭素材料A]

本発明に用いられる炭素材料のうち炭素材料Aは、触媒成分を担持する機能のほかに、電解質水溶液を触媒層に浸み込ませる機能を有する。炭素材料Aの表面を伝って電解質水溶液を触媒層に浸み込ませやすくするためには、炭素材料Aと電解質水溶液との濡れ性を向上させることが好ましい。この濡れ性は、一定条件での水蒸気吸着量で判断できる。この機能をより効果的に発現させるためには、炭素材料Aは、25℃、相対湿度10%における（すなわち、相対圧0.1における）水蒸気吸着量が $0.1 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 以上である炭素材料を選ぶと、電解質水溶液との親和性が高くなり、炭素材料Aの表面を伝って電解質水溶液を触媒層に浸み込みやすくなる。その結果、炭素材料Aの表面に担持された触媒成分と電解質水溶液を効率よく接触させることができ、触媒成分が機能するために必要なOH⁻イオンを効率的に授受が可能となる。したがって、本発明の炭素材料Aは、電解質水溶液に対して濡れ易いほど良く、25℃、相対湿度10%における水蒸気吸着量の上限値は特に制限されない。仮に25℃、相対湿度10%における水蒸気吸着量の実質的な上限値を例示するならば、非常に高比表面積の活性炭で得られると考えられる $10 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 程度を挙げることができる。

40

【0072】

50

尚、炭素材料Aの25℃、相対湿度10%における水蒸気吸着量が $0.1 \text{ cm}^3/\text{g}$ より低いと、電解質水溶液が触媒層に浸み込まないことがあり、触媒層中に電解質水溶液と接触できない触媒成分が生じやすくなるため、十分な電極反応が進行しない場合がある。25℃、相対湿度10%における水蒸気吸着量が $0.2 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上の炭素材料を選択すると、炭素材料の表面積や立体構造によらず、より確実に電解質水溶液を触媒層に浸み込ませ、ほとんどの触媒成分が電解質水溶液と接触することができるので、効果的に触媒成分の機能を引き出すことができる。

【0073】

25℃、相対湿度10%における水蒸気吸着量は、25℃の環境に置かれた炭素材料1g当りに吸着した水蒸気量を標準状態の水蒸気体積に換算して示した。25℃、相対湿度10%における水蒸気吸着量の測定は、市販の水蒸気吸着量測定装置を用いて測定することができる。

10

【0074】

前記炭素材料Aとして、全表面積に占めるミクロ孔の表面積の割合が支配的である炭素材料或いは全表面積に占めるミクロ孔の表面積が支配的ではない炭素材料の少なくともいずれか1種を用いることができる。前記炭素材料Aは、全表面積に占めるミクロ孔の表面積が支配的な炭素材料と、全表面積に占めるミクロ孔の表面積が支配的ではない炭素材料を混合して用いても良い。

【0075】

但し、炭素材料Aに担持された触媒成分に、電解質水溶液が接触しつつ、空気が効率よく拡散させるために、炭素材料Aを構成する炭素材料のミクロ孔の表面積が当該炭素材料の全表面積に占める割合が支配的か否かによって、炭素材料Aが満たすべき条件を変える必要がある。

20

【0076】

(全表面積に占めるミクロ孔の表面積の割合が支配的である炭素材料Aの場合)

全表面積に占めるミクロ孔の表面積の割合が支配的である炭素材料Aを用いる場合、当該ミクロ孔を浅くすることによって、炭素材料Aに担持された触媒成分に、電解質水溶液を接触させつつ、空気を効率よく拡散させることができる。そのため、以下の条件、すなわち、炭素材料Aの立体構造が発達していないこと、炭素材料Aの全表面積に占めるミクロ孔の表面積が支配的であること、炭素材料Aの平均粒径が小さいこと、及び炭素材料Aの粒径分布がシャープであること、という条件を全て満たすことが好ましい。尚、「全表面積に占めるミクロ孔の表面積が支配的である」炭素材料Aは、BET比表面積評価法(Brunauer-Emmett-Teller比表面積評価法)で得られる窒素吸着等温線のtプロット解析によって得られるミクロ孔表面積 S_{micro} と全表面積 S_{total} の比 $S_{\text{micro}}/S_{\text{total}}$ が0.9以上である炭素材料である。

30

【0077】

ここでBET比表面積評価法とは、窒素ガスの液体窒素温度での窒素吸着測定評価法を示しており、直径2nm以下の孔として定義されるミクロ孔の比表面積 S_{micro} 、および全表面積 S_{total} は、BET表面積評価法で得られる窒素等温吸着線のtプロット解析(日本化学会編 コロイド化学I(株)東京化学同人1995年発行)により算出される値を用いた。

40

【0078】

炭素材料Aの $S_{\text{micro}}/S_{\text{total}}$ が0.9以上であることは、炭素材料Aの立体構造が発達しておらず(すなわち、多くの親水性炭素材料粒子が一次粒子として存在する)、炭素材料Aの全表面積に占めるミクロ孔の表面積が支配的であることを意味する。炭素材料Aの立体構造が発達していない場合、炭素材料Aの粒子同士は密に配置される。したがって、炭素材料Aの嵩密度は高くなる。一方、炭素材料Aの $S_{\text{micro}}/S_{\text{total}}$ が0.9未満となる場合、炭素材料Aは、発達した立体構造を有する。すなわち、この場合、炭素材料Aは、多数の一次粒子が結合した複雑な立体構造を有しており、この立体構造の表面に多数の触媒成分が担持される。したがって、炭素材料Aは、非常に嵩高

50

い構造となる。すなわち、嵩密度が低くなる。したがって、立体構造が発達していない炭素材料Aからなる触媒層と、立体構造が発達している炭素材料Aからなる触媒層とを、同じ比表面積の下で比較した場合、立体構造が発達していない炭素材料Aからなる触媒層は、層厚が薄くなる。このため、空気の拡散経路が短くなるので、空気の拡散を効率的に行うことができる。この結果、例えば大電流密度放電時の空気拡散抵抗が減少するので、大電流密度放電時の電池特性が改善される。

【0079】

ここで、三相界面に存在する触媒を極力増大させるという観点からは、ミクロ孔内の触媒になるべく多くの空気や電解液を接触させる必要がある。しかし、ミクロ孔が深すぎると、ミクロ孔の深部に配置された触媒に空気や電解液が届きにくくなる。このため、ミクロ孔が深すぎると、非効率な金属空気電池となってしまう。そこで、炭素材料Aの平均粒径は小さいことが好ましい。具体的には、炭素材料Aの平均粒径は、 $1.5\mu\text{m}$ 未満であることが好ましい。ここで、炭素材料Aの粒径は、炭素材料Aを球とみなしたときの直径であり、平均粒径は、 d_{50} 、すなわち粒径分布の累積値（いわゆる積算分布）が50%となる際の粒径である。炭素材料Aの平均粒径が小さいと、ミクロ孔が極端に深くならない。したがって、ミクロ孔内に空気や電解液が侵入しやすくなる。

【0080】

さらに、全表面積に占めるミクロ孔の表面積の割合が支配的である炭素材料Aを用いる場合、当該炭素材料Aの粒径分布はシャープである。粒径分布が広すぎると、粒径の小さい親水性炭素材料が触媒層（特に、凝集相X）の目詰りを起こす可能性がある。この場合、触媒層内に空気が拡散しにくくなってしまう。この結果、大電流密度放電時に空気拡散抵抗が大きくなる。したがって、電池特性、特に大電流密度放電時の電池特性が低下する。そこで、炭素材料Aでは、 d_{90} と d_{10} の差（ $d_{90}-d_{10}$ ）と d_{50} の比（ $d_{90}-d_{10}$ ）/ d_{50} が1.0未満であることが好ましい。ここで、 d_{10} は、後述する方法で測定された粒径分布の累積値が小さい方から10%となる際の粒径であり、 d_{90} は、当該累積値が小さい方から90%となる際の粒径である。この場合、炭素材料Aは、極端に粒径が小さい粒子をほとんど含まないので、触媒層の目詰りを抑制することができる。なお、炭素材料Aの粒径分布を測定する方法は特に制限されない。粒径分布を測定する方法としては、例えば、SEM（走査型電子顕微鏡）やTEM（透過型電子顕微鏡）で取得した画像から観察、測定する方法、重力沈降法、レーザー回折法、動的光散乱法等があり、測定対象の炭素材料Aの特性に合わせて選択すればよい。

【0081】

尚、全表面積に占めるミクロ孔の表面積の割合が支配的である炭素材料Aの場合、本発明に用いられる好ましい炭素材料として前述した物質のうち、活性炭が特に好ましい。活性炭は立体構造が発達しておらず、かつ、ミクロ孔が発達している場合が多いので、 $S_{\text{micro}}/S_{\text{total}}$ が0.90以上となりやすい。

【0082】

（全表面積に占めるミクロ孔の表面積が支配的ではない炭素材料Aの場合）

一方、全表面積に占めるミクロ孔の表面積が支配的ではない炭素材料Aを用いる場合、触媒成分を炭素材料Aの表面に担持させることによって、炭素材料Aに担持された触媒成分に、電解質水溶液を接触させつつ、空気を効率よく拡散させることができる。尚、「全表面積に占めるミクロ孔の表面積が支配的ではない」炭素材料Aは、BET比表面積評価法（Brunauer-Emmett-Teller比表面積評価法）で得られる窒素吸着等温線のtプロット解析によって得られるミクロ孔表面積 S_{micro} と全表面積 S_{total} の比 $S_{\text{micro}}/S_{\text{total}}$ は、0.9以下である。

【0083】

電解質水溶液が触媒層に浸み込むと、炭素材料Aのミクロ孔にも電解質水溶液が侵入し、ミクロ孔内に存在する触媒成分には空気が拡散しづらくなる場合がある。実際には、電解質水溶液中を拡散して反応する酸素が相当量存在すると想定されるので、比較的ミクロ孔の入り口近くに存在する触媒成分は、機能すると推定できる。しかし、ミクロ孔の占め

る割合が極端に高くなると、炭素材料Aの立体構造及び粒径分布等が前述した条件を満たさない場合、実質的に機能することができない。このような場合、例えばマイクロ孔の奥深くに存在し、実質的に酸素が拡散できず電極反応に寄与できない触媒成分の割合が増加し、担持した触媒量に比べ満足できる電池性能が得られないおそれがある。

【0084】

これに対して、マイクロ孔表面積 S_{micro} と全表面積 S_{total} の比 S_{micro}/S_{total} が0.9以下である炭素材料Aを選択すると、電極反応に実質的に寄与できない触媒成分の割合を抑制できる。比 S_{micro}/S_{total} が0.9超になると、実質的に電極反応が進行しない触媒成分の割合が高くなり、電極に使用した触媒量に対して経済的に満足できる電池性能が得られづらくなる。比 S_{micro}/S_{total} が0に近い炭素材料Aを選択し、実質的に機能しない触媒成分を完全になくす方法が理屈上想定されるが、このような実質的に比 S_{micro}/S_{total} が0に近い炭素材料、すなわち上述のトープロット解析でマイクロ孔の解析が困難な炭素材料は、表面積が小さくなりすぎる傾向にあり、触媒成分を高密度に担持しようとする、触媒成分の粒子径が大きくなり過ぎたり、炭素材料A上で凝集して不均一な担持状態になり、満足な電池性能が得られなくなる傾向にある。より好ましくは、比 S_{micro}/S_{total} が0.8未満0.05以上の炭素材料Aを選択すると、電極反応に寄与できない触媒成分の影響がほとんど電池性能に現れず、かつ触媒成分が微細に分散した状態で担持されやすくなり、使用した触媒成分量で期待される電池性能が得られる効率のよい電池を得ることができる。

【0085】

全表面積に占めるマイクロ孔の表面積が支配的ではない炭素材料Aの場合、当該炭素材料Aが、ある程度、発達した立体構造を持つと、炭素材料の細孔部分以外の表面積、すなわち外表面積が増加する傾向になる。そのため、空気中の酸素や電解質水溶液中の OH^- イオンが炭素材料の表面上の触媒成分に拡散しやすく、少ない触媒量でも高い電池性能の発現が期待できるため好ましい。このような立体構造の発達の程度は、電子顕微鏡で観察して決定する方法もあるが、DBP吸油量と比表面積の関係で判断できる。

【0086】

尚、DBP吸油量とは、単位質量の炭素材料にフタル酸ジブチルを接触させたときに、炭素材料に吸収されるフタル酸ジブチルの量のことである。フタル酸ジブチル（以下、「DBP」と省略される。）は、主に一次粒子の空隙に吸収されるので、立体構造が発達しているとDBP吸油量は大きくなり、立体構造があまり発達していないとDBP吸油量は小さくなる傾向にある。ただし、DBPは、一次粒子の空隙以外に一次粒子内部に形成された微細孔にも吸収されるので、DBP吸油量がそのまま立体構造の発達の程度をあらわすとは限らない。窒素吸着量で測定されるような比表面積が大きくなると、微細孔に吸収されるDBPが多くなり全体のDBP吸油量も大きくなる傾向にあるためである。従って、高い立体構造を持つ炭素材料では、窒素吸着量の割にはDBP吸油量が大きくなる。すなわち、窒素吸着量が小さくてもDBP吸油量が大きくなる。逆に立体構造が発達していない炭素材料では、窒素吸着量の割にDBP吸油量が小さくなる。すなわち、窒素吸着量が大きくてもDBP吸油量が小さくなる。

【0087】

炭素材料Aに、DBP吸油量 $X\text{ ml}/100\text{ g}$ とBET比表面積評価による比表面積 $S_{BET}\text{ m}^2/\text{g}$ の比 X/S_{BET} が0.05以上である炭素材料を用いると、空気中の酸素や電解質水溶液中の OH^- イオンが拡散しやすく、少ない触媒量でも高い電池性能を発現する高性能な触媒層を得ることができる。比 X/S_{BET} の比が0.05未満であると、外表面積の割合が低下し、空気中の酸素や電解質水溶液中の OH^- イオンが拡散しにくくなるため、少ない触媒量では安定して触媒層の性能を引き出すことが難しい場合がある。3.0超であると機械的強度が低下する場合があり、電池に組み込んで使用した場合に立体構造が壊れ期待した電池性能が得られない場合がある。

【0088】

[炭素材料B]

本発明に用いられる炭素材料のうち炭素材料Bは、電解質水溶液が浸み込み機能する触媒層に含有させることによって、電解質水溶液が浸み込まない領域を確保させ、放電反応に必要な酸素を含む空気を触媒層に拡散させる経路を形成させる。従って、炭素材料Bは電解質水溶液に濡れにくい材料が好ましい。

【0089】

炭素材料Bとして25℃、相対湿度10%における水蒸気吸着量が $0.1 \text{ cm}^3/\text{g}$ 未満である炭素材料を選ぶと、電解質水溶液との親和性が低くなり、炭素材料Bの表面が電解質水溶液で濡れにくくなり、炭素材料Bの近傍に空気を存在させやすくなる。 $0.1 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上である炭素材料を炭素材料Bとして選択すると、放電反応が効率よく進まないことが多くなる。これは、電解質水溶液との親和性が高まり、部分的に炭素材料Bが電解質水溶液に濡れてしまい、触媒層中の空気拡散経路が貧弱になったためと推定している。

10

【0090】

これに対して、25℃、相対湿度10%における水蒸気吸着量が $0.05 \text{ cm}^3/\text{g}$ 未満の炭素材料Bを選択すると、より確実に炭素材料Bの周囲に空気を存在させる可能であり高い電池性能を得ることができる。炭素材料Bは、電解質水溶液と実質的にほとんど親和性を持たない炭素材料、すなわち25℃、相対湿度10%における水蒸気吸着量がほとんど0の材料が理想とも考えられる。

【0091】

相対湿度10%における水蒸気吸着量がほとんど0の材料としては、立体構造がほとんど発達していない炭素材料や、電解質水溶液との親和性に寄与する表面官能基や微細な表面凹凸構造をほとんど持たない炭素材料、例えば非常に高いコストをかけた黒鉛化工程を経て作成される炭素材料等が想定される。しかし、立体構造がほとんど発達していない炭素材料を使用した金属空気電池では、電池性能が期待するほど高くない。また、非常に高いコストをかけた黒鉛化工程を経て作成される炭素材料を使用した金属空気電池は、経済的に見合わないことが多いと想定される。このような観点で、25℃、相対湿度10%における水蒸気吸着量の下限は $0.01 \text{ cm}^3/\text{g}$ 程度と想定している。

20

【0092】

さらに、炭素材料Bは発達した立体構造を持つと、その構造内に空気を抱え込むことができるので、好ましい。特に凝集相Yでは炭素材料B同士を凝集させることによって立体構造中の空間を三次元的に連結させることが可能となり、触媒層中に単一粒子を分散させる場合よりも少ない量で、触媒層内に空気が拡散しやすい太い経路を発達させることができる。また、凝集相Xの内部でも単一粒子として微細分散された炭素材料Bの立体構造中の空間が、微細な空気拡散経路として機能することができる。

30

【0093】

炭素材料Bの好ましい材料の例は、カーボンブラック、黒鉛、炭素繊維、活性炭等やこれらの粉砕物、カーボンナノファイバー、カーボンナノチューブ、グラフェン等の炭素化合物等が使用できる。また、各種鋳型を用いて構造を作りこんだ炭素材料も使用できる。これら2種類以上を混合して用いることもできる。また、凝集相Xに分散する炭素材料Bと凝集相Yの主成分とする炭素材料Bの種類や組成を変えて使用することもできる。炭素材料Bの特に好ましい材料の例は、カーボンブラックである。カーボンブラックは、一次粒子が複数個融着し、ストラクチャーと呼ばれる立体構造を形成している。種類によっては、このストラクチャーが発達しており、一次粒子のつながりが空間を抱え込んだ構造になっている。このような構造を有している炭素材料Bを用いると、抱え込んだ空間がガスの拡散経路となるため好ましい。立体構造の発達の程度は、電子顕微鏡で観察して決定する方法もあるが、DBP吸油量と比表面積の関係で判断できる。

40

【0094】

炭素材料Bに、DBP吸油量 $X \text{ ml}/100 \text{ g}$ とBET比表面積評価による比表面積 $S_{\text{BET}} \text{ m}^2/\text{g}$ の比 X/S_{BET} が0.5以上である炭素材料を用いると、ガス拡散経路が確保しやすくなり、高性能な触媒層を得ることができる。比 X/S_{BET} の比が0.5

50

未満であると、ガス拡散経路としての空間が貧弱になり、安定して触媒層の性能を引き出すことが難しい場合がある。3. 0 超であると機械的強度が低下する場合があります、電池に組み込んで使用した場合に立体構造が壊れ期待した電池性能が得られない場合がある。特に X/S_{BET} が 1. 0 以上であると、炭素材料が抱え込む空間が十分に大きくなり、確実に太いガスの拡散経路を形成させることができるので、安定した電池性能を得ることができる。

【0095】

本発明の触媒層中における、炭素材料 B の好ましい含有率は、炭素材料 A の種類や凝集相 X と凝集相 Y との分配率、触媒成分の種類や炭素材料 A に対する担持率ならびに粒径、などによって影響を受ける。そのため、前述したように、炭素材料 A を構成する炭素材料

10

【0096】

(1) 全表面積に占めるミクロ孔の表面積の割合が支配的である炭素材料 A を用いる場合、炭素材料 B の触媒層中における含有率は、10 質量% 超 50 質量% 未満の範囲であることが好ましい。この範囲外であると、本発明が提案する触媒層構造が形成されなくなり、効率の良い金属空気電池にならない場合がある。例えば 10 質量% 以下であると、炭素材料 B が空気拡散に有効な凝集相 Y を形成することが困難になる場合がある。また、例えば、50 質量% 以上であると、触媒成分を含有する凝集相 X の一部が連続構造を取らず、凝集相 Y 中に分散した構造になる場合がある。尚、より好ましい例示的な範囲は、10 質量%

20

【0097】

(2) これに対して、全表面積に占めるミクロ孔の表面積が支配的ではない炭素材料 A を用いる場合、5 質量% 以上 50 質量% 未満の範囲であることが好ましい。この範囲外であると、本発明が提案する触媒層構造が形成されなくなり、効率の良い金属空気電池にならない場合がある。例えば 5 質量% 未満であると、炭素材料 B が空気拡散に有効な凝集相 Y を形成することが困難になる場合がある。また、例えば、50 質量% 以上であると、触媒成分を含有する凝集相 X の一部が連続構造を取らず、凝集相 Y 中に分散した構造になる場合がある。尚、より好ましい範囲を例示するならば、10 質量% 以上 40 質量% 以下である。

30

【0098】

本発明に含まれる炭素材料 A や炭素材料 B の電解質水溶液に対する濡れ性の制御、すなわち 25℃、相対湿度 10% における水蒸気吸着量の制御は、一般に存在する炭素材料から水蒸気吸着量を指標に選択することによって達成できる。あるいは、好適な範囲より少ない水蒸気吸着量を持つ炭素材料である場合においても、炭素材料を酸や塩基等で炭素材料表面を処理したり、酸化雰囲気環境に曝したりすることによって、水蒸気吸着量を好適な範囲にまで増加させることができる。限定するものではないが、例えば、加温した濃硝酸中で処理したり、過酸化水素水溶液中に浸漬したり、アンモニア気流中で熱処理したり、加温した水酸化ナトリウム水溶液中に浸漬したり、KOH や NaOH の中で加熱したり、希薄酸素や希薄 NO、あるいは NO₂ 中で加熱処理したりすることによって、水蒸気吸着量を増加させることができる。逆に、水蒸気吸着量が多すぎる場合、不活性雰囲気下で焼成することによって、水蒸気吸着量を好適な範囲にまで低下させることもできる。限定するものではないが、例えば、アルゴン、窒素、ヘリウム、真空等の雰囲気下で加熱処理することによって、水蒸気吸着量を低下させることができる。

40

【0099】

[空気極の触媒層の作製方法]

本発明の金属空気電池の空気極の触媒層の作製方法は、凝集相 X の連続体に凝集相 Y が分散するように作製できれば、特に限定はしない。触媒成分を担持した炭素材料 A と炭素材料 B を主成分となる材料に、必要に応じて水や有機溶媒を加えて、インクを作製し、こ

50

のインクを膜状に乾燥し、触媒層を形成することができる。

特に好ましい触媒層作製方法を以下に述べる。

【0100】

(1) 全表面積に占めるミクロ孔の表面積の割合が支配的である炭素材料Aを用いる場合
[好ましい触媒層作製方法1-1]

(i) まず、炭素材料Aを粉砕することで、炭素材料Aの平均粒径を $1.5\mu\text{m}$ 未満とする。ここで、炭素材料Aを粉砕する方法は特に制限されない。炭素材料Aの粉砕方法としては、例えば、超音波を利用する方法、ボールミルやガラスビーズ等を用いて機械的に粉砕する方法等を挙げることができる。

(ii) ついで、炭素材料Aの粒径分布がシャープになるように炭素材料Aの粒径分布を調整する。具体的には、 $(d_{90}-d_{10})/d_{50}<1.0$ の条件が満たされるように、炭素材料Aの粒径分布を調整する。ここで、炭素材料Aの粒径分布を調整する方法は特に制限されない。炭素材料Aの粒径分布を調整する方法としては、例えば、篩を用いたふるい分け、風力分級機を用いる方法等が挙げられる。好ましい方法は風力分級機を用いる方法である。

(iii) ついで、炭素材料Aに触媒成分を担持させる。

(iv) ついで、触媒成分を担持した炭素材料Aと炭素材料Bを溶媒中で粉砕混合してインクを作製し、そのインクを乾燥し、得られる固形物を乾式粉砕して凝集相X前駆体を作成する。

(v) 次に、炭素材料Bを溶媒中で粉砕混合して作製したインクを乾燥し、得られる固形物を乾式粉砕して凝集相Y前駆体を作成する。得られた凝集相X前駆体と凝集相Y前駆体を溶媒中で攪拌混合し、作製したインクを膜状に乾燥して触媒層とする。

【0101】

この方法では、凝集相X前駆体や凝集相Y前駆体にはバインダーとなる成分が含有されず、固形分粒子は実質的にファンデルワールス力のみによって固着している。そのため、乾式粉砕や攪拌混合の際には、凝集構造が細くなり過ぎないように強度や時間を調整しなければならない。具体的な乾式粉砕や攪拌混合の程度は、使用する材料や量、器具によって異なるので限定することはできないが、得られる触媒層の断面における $10\mu\text{m}\times 10\mu\text{m}$ の面積の視野中に、円相当直径が 300nm 以上の大きさの触媒成分を有さない炭素材料凝集相（凝集相Y）が1個以上分散するように乾式粉砕や攪拌混合の強度や時間を調整することができる。なお、 $10\mu\text{m}\times 10\mu\text{m}$ の面積の視野中における凝集相Yの個数の上限値は特に制限はなく、凝集相Xの連続構造が壊れていなければよい。

【0102】

[好ましい触媒層作製方法1-2]

(i) まず、前記好ましい触媒層作製方法1と同様に炭素材料Aの平均粒径及び粒径分布を調整する。

(ii) ついで、炭素材料Aに触媒成分を担持させる。

(iii) ついで、触媒成分を担持した炭素材料Aと炭素材料Bとバインダーとなるポリテトラフルオロエチレン（PTFE）を溶媒中で粉砕混合してインクを作製し、そのインクを膜状に乾燥し、さらに必要に応じて熱処理、またはホットプレスを行い、炭素材料Aと炭素材料Bをバインダーで熱融着させ、得られる固形物を乾式粉砕して凝集相X前駆体を作成する。

(iv) 次に、炭素材料BとバインダーとなるPTFEを溶媒中で粉砕混合してインクを作製し、そのインクを膜状に乾燥し、さらに必要に応じて熱処理、またはホットプレスを行い、炭素材料Bをバインダーで熱融着させ、得られる固形物を乾式粉砕して凝集相Y前駆体を作成する。

(v) 得られた凝集相X前駆体と凝集相Y前駆体を溶媒中で攪拌混合し、作製したインクを膜状に乾燥して触媒層とする。

【0103】

この方法であれば、凝集構造の機械的強度が高まり、触媒層の形成途中で凝集相が壊れ

ることを防ぎ、狙い通りの構造が得られやすいので好ましい。バインダーを含有させる凝集相は、凝集相 X だけであっても、凝集相 Y だけであってもかまわない。具体的な乾式粉碎や攪拌混合の程度は、使用する材料や量、器具によって異なるので限定することはできないが、得られる触媒層の断面における $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ の面積の視野中に、円相当直径が $300\ \text{nm}$ 以上の大きさの触媒成分を有さない炭素材料凝集相（凝集相 Y）が 1 個以上分散するように乾式粉碎や攪拌混合の強度や時間を調整することができる。

【0104】

(2) 全表面積に占めるミクロ孔の表面積が支配的ではない炭素材料 A を用いる場合

[好ましい触媒層作製方法 2-1]

(i) 触媒成分を担持した炭素材料 A と炭素材料 B を、溶媒中で粉碎混合して作製したインクを乾燥し、得られる固形物を乾式粉碎して凝集相 X 前駆体を作成する。

(ii) 次に、炭素材料 B を溶媒中で粉碎混合して作製したインクを乾燥し、得られる固形物を乾式粉碎して凝集相 Y 前駆体を作成する。得られた凝集相 X 前駆体と凝集相 Y 前駆体を溶媒中で攪拌混合し、作製したインクを膜状に乾燥して触媒層とする。

【0105】

この方法では、凝集相 X 前駆体や凝集相 Y 前駆体にはバインダーとなる成分が含有されず、固形分粒子は実質的にファンデルワールス力のみによって固着している。そのため、乾式粉碎や攪拌混合の際には、凝集構造が細かくなり過ぎないように強度や時間を調整しなければならない。具体的な乾式粉碎や攪拌混合の程度は、使用する材料や量、器具によって異なるので限定することはできないが、得られる触媒層の断面における $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ の面積の視野中に、円相当直径が $300\ \text{nm}$ 以上の大きさの触媒成分を有さない炭素材料凝集相（凝集相 Y）が 1 個以上分散するように乾式粉碎や攪拌混合の強度や時間を調整することができる。なお、 $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ の面積の視野中における凝集相 Y の個数の上限値は特に制限はなく、凝集相 X の連続構造が壊れていなければよい。

【0106】

[好ましい触媒層作製方法 2-2]

(i) まず、触媒成分を担持した炭素材料 A と炭素材料 B とバインダーとなる PTFE を溶媒中で粉碎混合してインクを作製し、そのインクを膜状に乾燥し、さらに必要に応じて熱処理、またはホットプレスを行い、炭素材料 A と炭素材料 B をバインダーで熱融着させ、得られる固形物を乾式粉碎して凝集相 X 前駆体を作成する。

(ii) 次に、炭素材料 B とバインダーとなる PTFE を溶媒中で粉碎混合してインクを作製し、そのインクを膜状に乾燥し、さらに必要に応じて熱処理、またはホットプレスを行い、炭素材料 B をバインダーで熱融着させ、得られる固形物を乾式粉碎して凝集相 Y 前駆体を作成する。得られた凝集相 X 前駆体と凝集相 Y 前駆体を溶媒中で攪拌混合し、作製したインクを膜状に乾燥して触媒層とする。

【0107】

この方法であれば、凝集構造の機械的強度が高まり、触媒層の形成途中で凝集相が壊れることを防ぎ、狙い通りの構造が得られやすいので好ましい。バインダーを含有させる凝集相は、凝集相 X だけであっても、凝集相 Y だけであってもかまわない。具体的な乾式粉碎や攪拌混合の程度は、使用する材料や量、器具によって異なるので限定することはできないが、得られる触媒層の断面における $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ の面積の視野中に、円相当直径が $300\ \text{nm}$ 以上の大きさの触媒成分を有さない炭素材料凝集相（凝集相 Y）が 1 個以上分散するように乾式粉碎や攪拌混合の強度や時間を調整することができる。

【0108】

[正極の電極構造]

本発明の金属空気電池の正極の電極構造は、負極対向側に触媒層が配置され、反対側から大気から空気が拡散でき、負極対向側から触媒層に染み込んだ電解質水溶液が、大気解放側へ漏れ出ないような構造であって、適当な集電構造が付与されていれば、特に限定しない。このような電極構造は、使用する炭素材料 A のミクロ孔の表面積が当該炭素材料の全表面積に占める割合が支配的か否かに関わらず、本発明の金属空気電池の正極の電極構

造に適用することができる。

【0109】

一般的には、負極対向側に本発明の触媒層、次に疎水性の多孔質材料で形成されたガス拡散層の二層構造が好ましい。このとき集電体は、二層構造の少なくとも一部分に接触していれば良く、好ましくは、触媒層とガス拡散層の間か、ガス拡散層の大気解放側に配置することができる。集電体は、アルカリ水溶液と接触した環境で溶解したり、電子伝導性が変化する材料は好ましくなく、化学的に安定で、炭素材料との接触抵抗が小さい材料が好ましい。一般的には、ニッケルメッシュや、ニッケルめっきを施したステンレスメッシュ、である。

【0110】

集電体をガス拡散層よりも大気解放側で使用する場合、ガス拡散層は触媒層と集電体の間で電子伝導が可能な電子伝導性を有する材料で構成されなければならない。ガス拡散層は、放電時に大気解放側から空気を取り込み、ガス拡散層中を拡散させ、触媒層まで空気ガスを均一に拡散させる機能と、触媒層と集電体の間に電子を伝導する機能が求められ、最低限、これらの機能を有していれば特に限定するものではない。一般的な例では、カーボクロスやカーボンペーパーなどの炭素材料が主な構成材料として好ましい。ガスの拡散性、電子伝導性のほか、耐食性も付与できるのであれば金属メッシュや金属ウールなどの金属材料を用いることもできる。さらに好ましいガス拡散層の構造の例としては、ガス拡散層の大気解放側が繊維状炭素材料を主成分とするガス拡散繊維層、触媒層側の層には水に濡れにくいカーボンブラックを主成分とするマイクロポア層で構成される2層構造をあげることができる。

【0111】

触媒層を形成するに当たって、触媒成分と炭素材料Aと炭素材料Bを主成分として含むインクを、膜状に乾燥する方法としては、一般に提案されている方法が適用でき、特に限定しない。例えば、ガス拡散層上にインクを塗布するならば、刷毛塗り、スプレー、ロールコーター、インクジェット、スクリーンプリントなどの方法があげることができる。あるいは、インクをバーコーター、刷毛塗り、スプレー、ロールコーター、インクジェット、スクリーンプリントなどの方法で塗布、乾燥して、PTFEシートやPTFE板など、高分子材料の表面に一旦別の材料上に触媒層を形成した後、ガス拡散層やセパレーターへホットプレスなどの方法で接合する方法も選択することもできる。

【実施例】

【0112】

[実施例1A～31A及び比較例1A～21A]

<炭素材料Aの準備及び物性の測定>

本発明の金属空気電池用電極の実施例1A～31Aを示すにあたり、炭素材料Aとして10種の炭素材料a1～j1を準備した。表1（炭素材料の種類とその物性）に、各種炭素材料の各種物性を示した。

【0113】

なお、炭素材料a1は、平均粒径及び粒径分布の調整を行っていない炭素材料であり、比較例として使用されるものである。炭素材料b1は、平均粒径及び粒径分布の調整を行った炭素材料である。炭素材料c1は、平均粒径及び粒径分布の調整を行った炭素材料である。炭素材料c1の平均粒径は小さく、粒径分布もシャープである。本実施例での評価対象では最優良品である。炭素材料d1は、平均粒径及び粒径分布の調整を行った炭素材料である。炭素材料d1の水蒸気吸着量はやや低めである。炭素材料e1は、平均粒径及び粒径分布の調整を行った炭素材料である。炭素材料e1の窒素吸着比表面積はやや大きい。炭素材料f1は、平均粒径の調整を行わず、粒径分布の調整を行った炭素材料である。炭素材料f1は、粒径分布がシャープであるが、平均粒径が1.5 μm以上となっている。したがって、炭素材料f1は比較例として使用されるものである。炭素材料h1は、平均粒径の調整を行ったが、粒径分布の調整を行っていない炭素材料である。炭素材料h1は、平均粒径が1.5 μm未満であるが、粒径分布がブロードになっている。したがっ

て、炭素材料 h 1 は比較例として使用されるものである。以上の炭素材料 a 1 ～ h 1 は活性炭である。炭素材料 i 1、j 1 は、カーボンブラックであり、全表面積に対するマイクロ孔の表面積が支配的となっていない。したがって、炭素材料 i 1、j 1 は比較例として使用されるものである。

【0114】

ここで、炭素材料の平均粒径の調整は、炭素材料を粉砕することで行った。炭素材料の粉砕には、フリッチェ社製遊星ボールミル P-7 を用いた。また、炭素材料の粒径分布の調整は、炭素材料を分級することで行った。炭素材料の分級は、日鉄鉱業株式会社製エルボージェット分級機に分級エッジ位置を調整することで行った。粒径分布の測定は、レーザー回折法によって行った。

10

【0115】

また、窒素吸着比表面積 S_{BET} は、120℃で真空乾燥したサンプルを自動比表面積測定装置（日本ベル製、BELSORP36）を用いて窒素ガスにて測定し、BET法に基づく1点法にて比表面積 S_{BET} を決定した。また、tプロット解析は装置に付属の解析プログラムを使用して全表面積 S_{total} およびマイクロ孔表面積 S_{micro} を算出した。水蒸気吸着量は、定容量式水蒸気吸着装置（日本ベル製、BELSORP18）を用いて測定し、120℃、1Pa以下で2時間脱気前処理を行った試料を25℃の恒温中に保持し、真空状態から、25℃における水蒸気の飽和蒸気圧までの間、徐々に水蒸気を供給して段階的に相対湿度を変化させ、水蒸気吸着量を測定した。得られた測定結果から吸着等温線を描き、図から相対湿度10%のときの水蒸気吸着量を読み取った。表1では、読み取った水蒸気量を試料1gあたりに吸着した標準状態の水蒸気体積に換算して示した。

20

【0116】

【表 1】

炭素材料 の種類	比表面積 S_{BET} (m^2/g)	全表面積 S_{total} (m^2/g)	ミクロ孔表面積 S_{micro} (m^2/g)	平均粒子径 d 50 (μm)	d10 (μm)	d90 (μm)	d 90-d 10	(d 90-d 10) / d 50	水蒸気吸着量 (mL/g)	S_{micro}/S_{total}
a 1	2021	2172	2079	2.30	1.50	4.20	2.7	1.2	2.9	0.96
b 1	1930	2020	1961	1.10	0.80	1.60	0.8	0.7	3.0	0.97
c 1	1881	2022	1966	0.77	0.60	0.96	0.4	0.5	3.2	0.97
d 1	1584	1651	1593	0.91	0.68	1.40	0.7	0.8	1.2	0.96
e 1	2373	2514	2487	0.78	0.57	1.10	0.5	0.7	3.6	0.99
f 1	1509	1842	1706	1.60	1.20	2.30	1.1	0.7	1.9	0.93
g 1	1212	1340	1266	1.40	1.00	1.70	0.7	0.5	2.3	0.94
h 1	1514	1708	1668	1.10	0.59	2.10	1.5	1.4	2.1	0.98
i 1	1080	1076	859	0.46	0.21	0.52	0.3	0.7	0.21	0.80
j 1	674	664	229	0.30	0.16	0.43	0.3	0.9	0.088	0.34

【0 1 1 7】

＜炭素材料 B の準備及び物性の測定＞

本発明の金属空気電池用電極の実施例 1 A ～ 3 1 A を示すにあたり、炭素材料 B として 6 種の炭素材料 k 1 ～ p 1 を準備した。表 2（炭素材料の種類とその物性）に、各種炭素材料の各種物性を示した。ここで、炭素材料 k 1 は、立体構造が発達しておらず、水蒸気吸着量も大きい炭素材料である。炭素材料 k 1 は比較例として使用されるものである。炭

10

20

30

40

50

素材料 11 は、立体構造は発達しているものの、水蒸気吸着量が大きい炭素材料である。炭素材料 11 も比較例として使用されるものである。炭素材料 m1 は、立体構造がある程度（本実施形態の条件を満たす程度に）発達した炭素材料であり、水蒸気吸着量も小さい炭素材料である。炭素材料 n1 は、立体構造が炭素材料 m1 よりも発達した炭素材料であり、水蒸気吸着量も小さい。炭素材料 o1 は、立体構造が炭素材料 n1 よりも発達した炭素材料であり、水蒸気吸着量も小さい。炭素材料 p1 は、立体構造が炭素材料 k1～o1 の中で最も発達しており、水蒸気吸着量も最も低い。炭素材料 p1 は、本実施例での評価対象では最優良品である。

【0118】

なお、炭素材料 k1～p1 の窒素吸着比表面積 S_{BET} 、全表面積 S_{total} 、ミクロ孔表面積 S_{micro} 、水蒸気吸着量は炭素材料 a1～j1 と同様の方法により測定された値である。DBP 吸油量 X ($cm^3 / 100g$) は、アブソプトメーター (Brabender 社製) を用いて、最大トルクの 70% の時の DBP 添加量を試料 100g あたりの DBP 吸油量に換算して決定した。

【0119】

【表 2】

炭素材料の 種類	比表面積 S_{BET} (m^2/g)	全表面積 S_{total} (m^2/g)	ミクロ孔表面積 S_{micro} (m^2/g)	水蒸気吸着量 (mL/g)	DBP 吸油量 X ($\text{mL}/100 \text{ g}$)	$S_{\text{micro}}/S_{\text{total}}$	X/S_{BET}
k1	1675	1704	1463	0.70	567	0.86	0.34
l1	243	227	138	0.98	248	0.61	1.02
m1	496	491	186	0.071	410	0.38	0.83
n1	141	140	0	0.068	191	0.00	1.35
o1	72	79	0	0.042	170	0.00	2.36
p1	48	40	0	0.027	138	0.00	2.88

【0120】

＜触媒の調製＞

触媒が担持される炭素材料を炭素材料Aとして、表1の炭素材料の中から1種類を炭素材料Aとして選択し、触媒成分としてPtを担持した触媒を以下の方法で調製した。塩化白金酸水溶液中に、炭素材料Aとして表1の炭素材料の中から選択した1種を分散し、50℃に保温し、攪拌しながら過酸化水素水を加え、次いで $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 水溶液を添加して、触媒前駆体を得た。この触媒前駆体を濾過、水洗、乾燥した後、100% H_2 気流中、300℃で3時間、還元処理を行い、触媒担体炭素材料にPtが40質量%担持されたPt触媒を調製した。

【0121】

本発明の金属空気電池用電極を作製するに当たり、以下の塗布スラリーを作製した。

<触媒層インク作製法1>

出発原料として上記で作製した40質量%の触媒、必要に応じて、表1から選択した触媒成分を担持していない炭素材料、バインダーとしてPTFE（ダイキン工業製、PTFEディスパージョン、D-210C）を、エタノール中に加え、直径1mmのガラスビーズで粉砕した後に、ガラスビーズを除去し、スラリー中の白金濃度が0.25質量%となるようにエタノールで濃度調整し、凝集構造を持たない触媒層インクを作製した。

【0122】

<触媒層インク作製法2>

出発原料として上記で作製した40質量%の触媒、必要に応じて、炭素材料Bとして表1から選択した触媒成分を担持していない炭素材料、バインダーとしてPTFE（ダイキン工業製、PTFEディスパージョン、D-210C）を、エタノール中に加え、直径1mmのガラスビーズで粉砕した後に、ガラスビーズを除去し、得られたスラリーを真空乾燥し、炭素材料A凝集物を得た。次に、出発原料として表1から選択した触媒成分を担持していない炭素材料B、必要に応じてバインダーとしてPTFE（ダイキン工業製、PTFEディスパージョン、D-210C）をエタノール中に加え、直径1mmのガラスビーズで粉砕した後に、ガラスビーズを除去し、得られたスラリーを真空乾燥し、炭素材料B凝集物を得た。ここで、炭素材料A凝集物、あるいは炭素材料B凝集物の中にバインダーが含まれる場合、得られた凝集物をアルゴン気流中320℃で熱処理を行い融着処理を行った。

【0123】

次に、得られた炭素材料A凝集物と炭素材料B凝集物をエタノール中に加え、直径1mmのガラスビーズで粉砕・攪拌処理を行い、スラリー中のPt濃度が0.25質量%となるようにエタノールで濃度調整し、凝集構造を有する触媒層インクとした。なお、粉砕・攪拌処理の強度は、あらかじめ実施例1Aの組成で作製した触媒層インクを用いて形成させた触媒層の断面における10μm×10μmの面積の視野中に、円相当直径が300nm以上の大きさの触媒成分を有さない炭素材料凝集相（凝集相Y）が1個以上分散するように、調整して決定し、その条件をすべての場合に適用した。

【0124】

<電極形成>

疎水性多孔質層として、マイクロポラス層（MPL）が積層されたカーボンペーパー（SGLカーボン製GDL24BC）を使用した。疎水性多孔質層を10cm角（100cm²）に切断し、上記で作製したPt濃度0.25質量%の触媒層インクをスプレーで重ね塗りし、90℃で真空乾燥し、空気電池用正極を作製した。なおここで、触媒層インク作製法1の方法でバインダーが含まれる場合は、得られた電極をアルゴン気流中320℃で熱処理を行い融着処理を行った。

【0125】

また、塗布前後の疎水性多孔質層の質量変化を計測し、Pt目付量を算出し、白金目付量が0.20mg/cm²になるように、塗布量を調整した。

【0126】

<金属空気電池性能評価用コイン電池の作製>

得られた電極を評価するために、コイン電池を作製した。負極の端子を兼ねる内径20mmのコイン電池用ケースにZn粉末（高純度化学社製、粒子径75μm）0.30gを凹凸が無いように均一に敷き、負極とした。次に、敷いたZn粉末に8mol/lのKOH水溶液を140μl滴下して染み込ませ、その上から直径20mmのメンブレンフィルター（アドバンテック製親水性PTFE H100）をセパレーターとして置き、セパレーターにも8mol/lのKOH水溶液を染み込ませた。さらに、上記で作製した空気電池用電極を直径14mmのポンチで打ち抜き、触媒層塗布側を下側にして、セパレーターの上に重ねた。さらにその上に、正極の集電体として直径19mmのニッケルメッシュを敷

10

20

30

40

50

き、正極の端子であるコイン電池用キャップに内径 2 mm の空気孔を 4 つ空け、さらに短絡防止用ガスケットを装着したものをかぶせ、評価用コイン電池とした。

【0127】

<性能評価>

評価用コイン電池は、作製後、速やかに性能評価を行った。評価では、作製した評価用コイン電池の下側ケースを負極、上側キャップを正極として、圧力制御可能なシリンダー状端子でコイン電池を挟んで、キャップに形成した空気孔が塞がらないようにシリンダー端子の圧力を 75 kg/cm^2 に制御し、室温で 100 mA の定電流を放電させ、放電開始から 10 分後のセル電圧を電池性能として記録した。このように、本実施例では、比較的高い電流を放電させた。この時のセル電圧は、触媒層の空気拡散抵抗に依存して変動する。すなわち、空気拡散抵抗が低いほど、セル電圧は大きくなる傾向にある。

10

【0128】

<性能評価結果 1>

表 3 に比較例として触媒層インク作製法 1 で、表 4 には、触媒層インク作製法 2 で調製した触媒層インクを用いて形成した電極の組成と、それぞれの電極を組み込んだ空気電池の性能評価結果を示した。

【0129】

なお、表 3 および表 4 に示した全ての場合において、触媒を担持した炭素材料 A には、本発明の要件を全て満たす炭素材料 b 1 を使用し、触媒成分である Pt の目付量は 0.20 mg/cm^2 に統一した。また、触媒を担持していない炭素材料 B を用いる場合は、種類を本発明の要件である、水蒸気吸着量と比 X/S_{BET} を満足する炭素材料 o 1 に統一し、触媒層中の含有量も合計 30 質量% になるように統一した。また、バインダーを含む場合においても種類は PTFE で触媒層中の含有率は合計 10 wt % になるように統一した。

20

【0130】

表 4 に示した実施例 1 A ~ 4 A は何れの場合においても、表 3 及び表 4 に示した比較例 1 A ~ 8 A よりも、高いセル電圧を示し、優れた電池特性を示した。特に、凝集構造を有さない方法で作製した比較例 1 A ~ 4 A は、何れの場合においてもセル電圧は安定せず、放電開始から電圧は下がり続け、10 分後には 0.6 V を下回った。また、凝集構造を有するように作製した比較例 5 A ~ 8 A、および実施例 1 A ~ 4 A を比較すると、凝集相 X に水との濡れ性を有さない炭素材料 o 1 が含まれる実施例 1 A ~ 4 A は、凝集相 X に水との濡れ性を有さない炭素材料 o 1 が含まれない比較例 5 A ~ 8 A に対して、高いセル電圧を示し、優れた電池性能となった。実施例 1 A ~ 4 A の中で比較すると、バインダーを全く含まない実施例 1 A がこの中では最も性能が悪く、凝集相 Y にのみバインダーを含む実施例 3 A が最も優れる性能となった。

30

【0131】

次に、表 3 に示した比較例 1 A ~ 4 A の触媒層、および表 4 に示した実施例 1 A ~ 4 A の触媒層について断面構造観察を行った。観察試料には、作製した電極をカッターナイフで 10 mm 角程度の大きさに切り出し、エポキシで樹脂埋めした後に、触媒層の断面が切削できるようにクライオマイクロトームのホルダーに固定した。作製したホルダーをマイクロトームにセットし、ナイフにはダイヤモンドトリミングナイフをセットした。このときダイヤモンドトリミングナイフをナイフの進行方向に対して 10 度程度角度をつけ、触媒層が斜めに切削されるようにした。

40

【0132】

トリミングの後、引き続きダイヤモンドトリミングナイフを用いて、触媒層の深さ方向に 1 回あたり 50 nm の速度で、少なくとも 100 回切削し、触媒層の切断面を作製した。これら切断面を作製した触媒層を電子顕微鏡にセットし、1 万倍の倍率で 2 次電子像と反射電子像を観察した。表 3 に示した比較例 1 A ~ 4 A の触媒層は、反射電子像が一様に明るいコントラストとなって観察され、触媒成分が担持されていない炭素材料の凝集相（ガス拡散炭素材料凝集相）は認められなかった。それに対して、表 4 に示した実施例 1 A

50

～4 Aの触媒層では、2次電子像で明らかに炭素材料が存在すると判別できる箇所のうち反射電子像では暗いコントラストとなっている箇所、つまり触媒成分が担持されていない炭素材料の凝集相（ガス拡散炭素材料凝集相）が観察できた。

【0133】

より定量的に識別するために、1万倍の倍率で272DPI×272DPI以上の解像度で、かつ256色の階層の明るさで反射電子像を電子情報として取り込み、取り込んだ画像の明るさを画像解析ソフトを用いて、暗いほうから110階層目までの範囲を黒色で表示し、111階層目から明るいほうへ256階層目までの範囲を白色になるように二値化した。次に、各黒色点の膨張処理を1度行い、隣り合った点同士を認識させた。更に穴埋め処理を実行して、範囲内の空白部分を穴埋めして同一範囲であるように認識させた。最後に、膨張した分を元に戻す縮退処理を行い目的とする範囲を明確化させた。その上で、各黒色部分の円相当直径を各黒色部分の面積より算出し、300nm未満の部分全てをカットした。残った黒部分のうち、同視野の二次電子像で炭素材料が存在する黒部分の個数を計測すると、実施例1A～4Aの全ての場合において1個以上であった。

【0134】

【表 3】

実施例No. ／ 比較例No.	触媒インク 作製法	触媒						炭素材料B		バインダ		発電性能 (V)
		触媒成分			炭素材料A			種類	触媒層中 の含有率 (質量%)	種類	触媒層中 の含有率 (質量%)	
		種類	Pt目付量 (mg/cm ²)	触媒層中 の含有率 (質量%)	種類	触媒層中 の含有率 (質量%)						
比較例1A	1	Pt	0.20	40	b1	60	-	0	-	0	<0.6	
比較例2A	1	Pt	0.20	36	b1	54	-	0	PTFE	10	<0.6	
比較例3A	1	Pt	0.20	28	b1	42	o1	30	-	0	<0.6	
比較例4A	1	Pt	0.20	24	b1	36	o1	30	PTFE	10	<0.6	

【0135】

10

20

30

40

【表 4】

実施例No. ／ 比較例No.	触媒インク 作製法	凝集相X										凝集相Y			性能評価 結果 (V)
		触媒				炭素材料A			炭素材料B			バインダ			
		触媒成分		触媒層中 の含有率 (質量%)		種類	触媒層中 の含有率 (質量%)		種類	触媒層中 の含有率 (質量%)		種類	触媒層中 の含有率 (質量%)		
		種類	Pt目付量 (mg/cm ²)	触媒層中 の含有率 (質量%)	種類		触媒層中 の含有率 (質量%)	種類		触媒層中 の含有率 (質量%)	種類		触媒層中 の含有率 (質量%)		
比較例5A	2	Pt	0.20	28	b1	42	-	0	-	0	0.1	30	-	0	<0.6
比較例6A	2	Pt	0.20	24	b1	36	-	0	PTFE	10	0.1	30	-	0	<0.6
比較例7A	2	Pt	0.20	24	b1	36	-	0	-	0	0.1	30	PTFE	10	<0.6
比較例8A	2	Pt	0.20	24	b1	36	-	0	PTFE	5	0.1	30	PTFE	5	<0.6
実施例1A	2	Pt	0.20	28	b1	42	0.1	10	-	0	0.1	20	-	0	0.816
実施例2A	2	Pt	0.20	24	b1	36	0.1	10	PTFE	10	0.1	20	-	0	0.932
実施例3A	2	Pt	0.20	24	b1	36	0.1	10	-	0	0.1	20	PTFE	10	1.001
実施例4A	2	Pt	0.20	24	b1	36	0.1	10	PTFE	5	0.1	20	PTFE	5	0.913

【0136】

<性能評価結果2>

次に、凝集相Xに含まれる炭素材料Aの種類を変えたときの性能評価を行った。表5に触媒層インク作製法2で調製した触媒層インクを用いて形成した電極の組成と、それぞれの電極を組み込んだ空気電池の性能評価結果を示した。

なお、表5に示した触媒層は、触媒成分であるPtの目付量は0.20mg/cm²に

10

20

30

40

50

統一し、構成する成分の触媒層中の含有率を、触媒成分は 22 質量%、炭素材料 A は 33 質量%、炭素材料 B は、凝集相 X に含まれる分が 10 質量%、凝集相 Y に含まれる分が 15 質量%、バインダーが凝集相 X には含まれず、凝集相 Y にのみ含まれ含有率を 20 質量%に統一した。炭素材料 B は、凝集相 X に含まれる物も凝集相 Y に含まれるものも本発明の要件を満たす炭素材料 n1 を用い、バインダーは PTFE とした。

【0137】

本発明の炭素材料 A に関する要件を全て満たす炭素材料 b1、c1、d1、e1、g1 を炭素材料 A として用いた実施例 5A～9A は、本発明の炭素材料 A に関する要件の少なくとも 1 つ以上を満たさない炭素材料 a1、f1、h1、i1、j1 を用いた比較例 9A～13A よりも高いセル電圧を発揮し優れた電池性能を示した。特に、平均粒径が小さく、粒径分布もシャープな炭素材料 c1 を炭素材料 A として使用した実施例 6A は、最も特性が良好であった。

10

【0138】

【表 5】

実施例No. ／ 比較例No.	触媒インク 作製法	凝集相X										凝集相Y				性能評価 結果 (V)		
		触媒				炭素材料A			炭素材料B			バインダ		炭素材料B			バインダ	
		触媒成分		触媒層中 の含有率 (質量%)		種類	Pt目付量 (mg/cm ²)	触媒層中 の含有率 (質量%)	種類	触媒層中 の含有率 (質量%)	種類	触媒層中 の含有率 (質量%)	種類	触媒層中 の含有率 (質量%)	種類		触媒層中 の含有率 (質量%)	
		種類																
比較例9A	2	Pt	0.20	22	a1	33	n1	10	-	-	0	n1	15	PTFE	20	<0.6		
実施例5A	2	Pt	0.20	22	b1	33	n1	10	-	-	0	n1	15	PTFE	20	0.919		
実施例6A	2	Pt	0.20	22	c1	33	n1	10	-	-	0	n1	15	PTFE	20	1.085		
実施例7A	2	Pt	0.20	22	d1	33	n1	10	-	-	0	n1	15	PTFE	20	1.046		
実施例8A	2	Pt	0.20	22	e1	33	n1	10	-	-	0	n1	15	PTFE	20	1.002		
比較例10A	2	Pt	0.20	22	f1	33	n1	10	-	-	0	n1	15	PTFE	20	<0.6		
実施例9A	2	Pt	0.20	22	g1	33	n1	10	-	-	0	n1	15	PTFE	20	0.860		
比較例11A	2	Pt	0.20	22	h1	33	n1	10	-	-	0	n1	15	PTFE	20	0.682		
比較例12A	2	Pt	0.20	22	i1	33	n1	10	-	-	0	n1	15	PTFE	20	<0.6		
比較例13A	2	Pt	0.20	22	j1	33	n1	10	-	-	0	n1	15	PTFE	20	<0.6		

【0139】

<性能評価結果3>

次に、凝集相Xに含まれる炭素材料Bの種類と触媒層中の含有率を変えたときの性能評価を行った。表6に触媒層インク作製法2で調製した触媒層インクを用いて形成した電極の組成と、それぞれの電極を組み込んだ空気電池の性能評価結果を示した。

なお、表6に示した触媒層は、触媒成分であるPtの目付量は0.20mg/cm²に

10

20

30

40

50

統一し、炭素材料Bの触媒層中の含有率は、凝集相Yに含まれる分が10質量%、バインダーは凝集相Xには含まれず、凝集相Yにのみ10質量%含まれるに統一した。炭素材料Aは、本発明の要件を満たす炭素材料d1を用い、凝集相Yに含まれる炭素材料Bは、本発明の要件を満たす炭素材料o1を用い、バインダーはPTFEを用いた。

【0140】

本発明の炭素材料Bに関する要件である25℃、相対圧0.1の環境下における水蒸気吸着量が $0.1 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 未満で、DBP吸油量X ($\text{cm}^3 / 100 \text{ g}$)とBET評価による比表面積 S_{BET} との比 X / S_{BET} が0.5以上、の両方を満たす炭素材料m1、n1、o1、p1を凝集相X中に含まれる炭素材料Bとして用いた実施例10A～18Aは、本発明の炭素材料Bに関する要件を満たさない炭素材料k1、l1を凝集相X中含む炭素材料Bとして用いた比較例14A～15Aよりも高いセル電圧を発揮し優れた電池性能を示した。

10

【0141】

特に、水蒸気吸着量が $0.05 \text{ cm}^3 / \text{L}$ 未満である炭素材料o1、p1を炭素材料Bとして使用した実施例15A、18A（炭素材料o1に関しては、触媒層中の含有量が他の実施例と同じとなる実施例15Aに着目）では、特に電池特性が良好となった。また、表6の中で、凝集相Xに含まれる炭素材料Bの触媒層中の含有率を0～40質量%で変化させた比較例16A、17Aおよび実施例12A～17Aを比較すると、凝集相X中に炭素材料Bを含まない比較例16Aや、凝集相X中に炭素材料Bを40質量%含み、凝集相Yにも炭素材料Bを10質量%含み、触媒層中の炭素材料Bの合計含有率が50質量%となる比較例17Aは、凝集相Xにも凝集相Yにも炭素材料Bを含み、触媒層中の合計含有率が10質量%超50質量%未満の実施例12A～17Aよりも劣る性能となった。また、触媒層中の合計含有率が10質量%超40質量%以下となる場合、特に特性が良好となった。また、触媒層中の炭素材料Bの合計含有率が30質量%の実施例16Aは、実施例12A～17Aの中でもっとも特性が良好となった。また、凝集相X中の炭素材料Bの含有率が0.1以上0.5以下となる実施例13A～17Aでは、特性が特に良好となった。

20

【0142】

【表 6】

実施例No. ／ 比較例No.	触媒インク 作製法	凝集相X										凝集相Y				性能評価 結果 (V)
		触媒			炭素材料A		炭素材料B		バインダ		炭素材料B		バインダ			
		触媒成分			触媒層中 の含有率 (質量%)		触媒層中 の含有率 (質量%)		触媒層中 の含有率 (質量%)		触媒層中 の含有率 (質量%)		触媒層中 の含有率 (質量%)			
		種類	Pt目付量 (mg/cm ²)	触媒層中 の含有率 (質量%)	種類	触媒層中 の含有率 (質量%)	種類	触媒層中 の含有率 (質量%)	種類	触媒層中 の含有率 (質量%)	種類	触媒層中 の含有率 (質量%)	種類	触媒層中 の含有率 (質量%)		
比較例14A	2	Pt	0.20	26	d1	39	k1	15	-	0	o1	10	PTFE	10	<0.6	
比較例15A	2	Pt	0.20	26	d1	39	l1	15	-	0	o1	10	PTFE	10	<0.6	
実施例10A	2	Pt	0.20	26	d1	39	m1	15	-	0	o1	10	PTFE	10	0.961	
実施例11A	2	Pt	0.20	26	d1	39	n1	15	-	0	o1	10	PTFE	10	0.974	
比較例16A	2	Pt	0.20	32	d1	48	o1	0	-	0	o1	10	PTFE	10	<0.6	
実施例12A	2	Pt	0.20	30.8	d1	46.2	o1	3	-	0	o1	10	PTFE	10	0.708	
実施例13A	2	Pt	0.20	30	d1	45	o1	5	-	0	o1	10	PTFE	10	0.786	
実施例14A	2	Pt	0.20	28	d1	42	o1	10	-	0	o1	10	PTFE	10	0.917	
実施例15A	2	Pt	0.20	26	d1	39	o1	15	-	0	o1	10	PTFE	10	0.982	
実施例16A	2	Pt	0.20	24	d1	36	o1	20	-	0	o1	10	PTFE	10	1.002	
実施例17A	2	Pt	0.20	20	d1	30	o1	30	-	0	o1	10	PTFE	10	0.918	
比較例17A	2	Pt	0.20	16	d1	24	o1	40	-	0	o1	10	PTFE	10	<0.6	
実施例18A	2	Pt	0.20	26	d1	39	p1	15	-	0	o1	10	PTFE	10	1.022	

【0143】

<性能評価結果4>

次に、凝集相Yに含まれる炭素材料Bの種類と触媒層中の含有率を変えたときの性能評価を行った。表7に触媒層インク作製法2で調製した触媒層インクを用いて形成した電極の組成と、それぞれの電極を組み込んだ空気電池の性能評価結果を示した。

【0144】

なお、表7に示した触媒層は、触媒成分であるPtの目付量は 0.20 mg/cm^2 に統一し、炭素材料Bの触媒層中の含有率は、凝集相Xに含まれる分を10質量%、バインダーは、凝集相Xには含まれず、凝集相Yにのみ触媒層中の含有率が10質量%となるように統一した。炭素材料Aには、本発明の要件を満たす炭素材料c1を用い、凝集相Xに含まれる炭素材料Bは、本発明の要件を満たす炭素材料p1を用い、バインダーはPTFEを用いた。

【0145】

本発明の炭素材料Bに関する要件である 25°C 、相対圧0.1の環境下における水蒸気吸着量が $0.1\text{ cm}^3/\text{g}$ 未満であり、DBP吸油量X($\text{cm}^3/100\text{ g}$)とBET評価による比表面積 S_{BET} との比 X/S_{BET} が0.5以上、の両方の条件を満たす炭素材料m1、n1、o1、p1を凝集相Y中に含まれる炭素材料Bとして用いた実施例21A～29Aは、本発明の炭素材料Bに関する要件を満たさない炭素材料k1、l1を凝集相Y中に含まれる炭素材料Bとして用いた比較例18A、19Aよりも高いセル電圧を発揮し優れた電池性能を示した。

10

【0146】

また、表7の中で、凝集相Yに含まれる炭素材料Bの触媒層中の含有率を0～45質量%で変化させた比較例20A、21Aおよび実施例24A～29Aを比較すると、凝集相Y中に炭素材料Bを含まない比較例20Aや、凝集相X中に炭素材料Bを10質量%含み、凝集相Yにも炭素材料Bを45質量%含み、触媒層中の炭素材料Bの合計含有率が50質量%以上となる比較例21Aは、凝集相Xにも凝集相Yにも炭素材料Bを含み、触媒層中の合計含有率が10質量%超50質量%未満の実施例24A～29Aよりも劣る性能となった。また、触媒層中の炭素材料Bの合計含有率が35質量%の実施例28Aは、実施例24A～29Aの中でもっとも特性が良好となった。

20

【0147】

また、表7に示した触媒層のうち、実施例25Aと27Aの触媒層について、＜性能評価結果1＞と同様の方法で、断面構造観察を行ったところ、 300 nm 以上の黒部分のうち、同視野の二次電子像で炭素材料が存在する黒部分の個数を計測すると、1個以上あることを確認した。さらに、黒部分の円相当直径が 500 nm 未満のものを削除すると、実施例25Aでは、残った黒部分のうち、同視野の二次電子像で炭素材料が存在する黒部分が残らなかったのに対し、特に発電性能が優れた実施例27Aでは、残った黒部分のうち、同視野の二次電子像で炭素材料が存在する黒部分の個数を計測すると1個以上であった。したがって、実施例27Aの触媒層では本発明の特に好ましい構造を有していることが確認できた。なお、実施例27Aが上記の構造を有する理由としては、実施例27Aでは、実施例25Aよりも凝集相Y中の炭素材料Bの含有率が高いことが挙げられる。

30

【0148】

【表 7】

実施例No. ／ 比較例No.	触媒インク 作製法	凝集相X										凝集相Y				性能評価 結果 (V)
		触媒					炭素材料B					バインダ				
		触媒成分					炭素材料A					炭素材料B				
		種類	Pt目付量 (mg/cm ²)	触媒層中 の含有率 (質量%)	種類	触媒層中 の含有率 (質量%)	種類	触媒層中 の含有率 (質量%)	種類	触媒層中 の含有率 (質量%)	種類	触媒層中 の含有率 (質量%)	種類	触媒層中 の含有率 (質量%)		
比較例18A	2	Pt	0.20	22	c1	33	p1	10	-	0	-	PTFE	10	k1	25	<0.6
比較例19A	2	Pt	0.20	22	c1	33	p1	10	-	0	-	PTFE	10	l1	25	<0.6
実施例21A	2	Pt	0.20	22	c1	33	p1	10	-	0	-	PTFE	10	m1	25	1.068
実施例22A	2	Pt	0.20	22	c1	33	p1	10	-	0	-	PTFE	10	n1	25	1.097
実施例23A	2	Pt	0.20	26	c1	39	p1	10	-	0	-	PTFE	10	o1	25	1.140
比較例20A	2	Pt	0.20	32	c1	48	p1	10	-	0	-	PTFE	10	p1	0	<0.6
実施例24A	2	Pt	0.20	30.8	c1	46.2	p1	10	-	0	-	PTFE	10	p1	3	0.716
実施例25A	2	Pt	0.20	30	c1	45	p1	10	-	0	-	PTFE	10	p1	5	0.836
実施例26A	2	Pt	0.20	28	c1	42	p1	10	-	0	-	PTFE	10	p1	10	1.019
実施例27A	2	Pt	0.20	26	c1	39	p1	10	-	0	-	PTFE	10	p1	15	1.133
実施例28A	2	Pt	0.20	22	c1	33	p1	10	-	0	-	PTFE	10	p1	25	1.149
実施例29A	2	Pt	0.20	18	c1	27	p1	10	-	0	-	PTFE	10	p1	35	0.969
比較例21A	2	Pt	0.20	14	c1	21	p1	10	-	0	-	PTFE	10	p1	45	<0.6

【0149】

<性能評価結果5>

表8-1に示した実施例30Aおよび31Aの触媒層は、負極（亜鉛極）対向側の炭素材料Bの含有率 α が、0質量%以上20質量%未満で、多孔質拡散層側の炭素材料Bの含有率 β が、10質量%超50質量%未満であり、かつ $\alpha < \beta$ を満足する触媒層構造とした。実施例30Aの触媒層は2層構造、実施例31Aは、5層構造とした。

【0150】

実施例30Aの触媒層の作製方法を以下に説明する。疎水性多孔質層を10cm角（100cm²）に切断し、まず、表8-1の実施例30Aの下段に記載される組成になるようにPt濃度0.25質量%の触媒層インクを作製し、この触媒層インクをスプレーで塗布し、90℃で真空乾燥し、塗布前後の疎水性多孔質層の質量変化から算出されるPt目付量が0.10mg/cm²になるように、塗布量を調整した。続いて、表8-1の実施例30Aの上段に記載される組成になるようにPt濃度0.25質量%の触媒層インクを作製し、この触媒層インクをスプレーで塗布し、90℃で真空乾燥し、塗布前後の疎水性多孔質層の質量変化から算出されるPt目付量が0.10mg/cm²になるように、塗布量を調整した。この結果、疎水性多孔質層のMPLの上に炭素材料Bの含有率が30質量%の触媒層と、炭素材料Bの含有率が10質量%の触媒層が2層積層された白金目付量0.20mg/cm²の実施例30Aの触媒層を得た。

10

【0151】

表8-1に示した実施例31Aの触媒層を作製するに当たり、先に作製した40質量%のPt触媒の他に、＜触媒の調製＞に記載した方法にのっとり、炭素材料c1を触媒担体の炭素材料Aとして、新たに担持率25質量%、30質量%、40質量%、50質量%のPt触媒を調製した。これら担持率25質量%、30質量%、40質量%、50質量%の4種類のPt触媒を用いて、表8-1の実施例31Aに示した5種類（30質量%の触媒は2種類に使用）の組成になるように5種類の触媒層インクを作製した。これらの触媒層インクを表8-1の実施例31Aに記載される最下段の組成の触媒層インクから順番に5種類の触媒層インクについて、スプレー塗布、90℃真空乾燥、塗布前後重量変化を繰り返し、それぞれのインクについてPt目付量が0.04mg/cm²になるように、塗布量を調整しながら重ね塗りした。この結果、疎水性多孔質層のMPLの上に炭素材料Bの含有率が、疎水性多孔質層側から40質量%から0質量%まで段階的に変化する白金目付量0.20mg/cm²の実施例31Aの触媒層を得た。

20

【0152】

これら実施例30Aおよび31Aの触媒層の性能試験結果は、表3～表7で示した全ての比較例、および実施例よりも優れる結果が得られた。その結果を表8-2に示す。

【0153】

【表 8 - 1】

実施例 No. ／ 比較例 No.	触媒 イソク 作製法	凝集相X										凝集相Y			
		触媒										炭素材料B			
		触媒成分					炭素材料A					バインダ			
		種類	触媒 担持率 (質量%)	Pt目付量		触媒層中 の含有率 (質量%)	種類	触媒層中 の含有率 (質量%)	種類	触媒層中 の含有率 (質量%)	種類	種類	触媒層中 の含有率 (質量%)	種類	触媒層中 の含有率 (質量%)
				各層 (mg/cm ²)	合計 (mg/cm ²)										
実施例 30A	2	Pt	40.0	0.10	0.20	32	G1	5	P1	5	-	-	0	P1	5
	2	Pt	40.0	0.10		24	G1	10	P1	10	-	-	0	P1	20
	2	Pt	25.0	0.04		25	G1	0	P1	0	-	-	0	-	0.0
実施例 31A	2	Pt	30.0	0.04	0.20	25	G1	5	P1	5	-	-	0	P1	9.7
	2	Pt	30.0	0.04		25	G1	5	P1	5	-	-	0	P1	7.7
	2	Pt	40.0	0.04		25	G1	8	P1	8	-	-	0	P1	23.5
	2	Pt	50.0	0.04		25	G1	10	P1	10	-	-	0	P1	30.0

10

20

30

40

【表 8 - 2】

実施例No. ／ 比較例No.	性能評価 結果 (V)
実施例30A	1.154
実施例31A	1.158

10

【0154】

[実施例1B～36B及び比較例1B～30B]

<炭素材料の物性測定>

本発明の金属空気電池用電極の実施例1B～36Bを示すにあたり、炭素材料として12種の炭素材料a2～l2を準備した。表9（炭素材料の種類とその物性）に、各種炭素材料の各種物性を示した。

【0155】

なお、表9に示された前記炭素材料a2～l2のそれぞれの窒素吸着比表面積 S_{BET} 、全表面積 S_{total} 、ミクロ孔表面積 S_{micro} 及び水蒸気吸着量は、前述した炭素材料a1～j1に対して用いられた測定方法と同じ方法を用いて測定された。尚、表9のDBP吸油量は、アブソプトメーター（Brabender社製）を用いて、最大トルクの70%の時のDBP添加量を試料100gあたりのDBP吸油量に換算して決定した。

20

【0156】

【表 9】

炭素材料 の種類	比表面積 S_{BET} (m^2/g)	全表面積 S_{total} (m^2/g)	ミクロ孔表面積 S_{micro} (m^2/g)	水蒸気吸着量 (mL/g)	DBP吸油量 X ($\text{mL}/100\text{g}$)	$S_{\text{micro}}/S_{\text{total}}$	X/S_{BET}
a 2	1930	2020	1961	3.0	<50	0.97	<0.03
b 2	1754	1723	1160	0.43	678	0.67	0.39
c 2	1364	1348	850	0.27	588	0.63	0.43
d 2	1042	1043	542	0.16	527	0.52	0.51
e 2	674	664	229	0.088	449	0.34	0.67
f 2	241	227	138	0.98	248	0.61	1.03
g 2	1335	1331	1132	0.61	512	0.85	0.38
h 2	1080	1076	859	0.23	491	0.80	0.45
i 2	634	711	489	0.093	334	0.69	0.53
j 2	141	140	0	0.068	191	0.00	1.35
k 2	72	79	0	0.042	170	0.00	2.36
l 2	48	40	0	0.027	138	0.00	2.88

【0157】

<触媒の調製>

触媒が担持される炭素材料を炭素材料Aとして、表9の炭素材料の中から1種類を炭素材料Aとして選択したことを除き、前述した実施例1A～31A及び比較例1A～21Aの触媒の調製方法と同じ方法によって、触媒成分としてPtを担持した触媒を調製した。

【0158】

<触媒層インク作製法1、2>

本発明の金属空気電池用電極を作製するに当たり、前述した実施例1A～31A及び比較例1A～21Aの塗布スラリーの作製方法と同じ方法によって、塗布スラリーを作製し

10

20

30

40

50

た。すなわち、出発原料として上記で作製した40質量%の触媒及び表9から選択した触媒成分を担持していない炭素材料を用いることを除き、前述した実施例1A～31A及び比較例1A～21Aの触媒層インクの作製方法である「触媒層インク作成法1（或いは2）」と同じ方法によって、触媒層インクを作製した。

【0159】

なお、触媒層インク作製法2において、粉碎・攪拌処理の強度は、あらかじめ実施例1Bの組成で作製した触媒層インクを用いて形成させた触媒層の断面における $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ の面積の視野中に、円相当直径が 300nm 以上の大きさの触媒成分を有さない炭素材料凝集相（凝集相Y）が1個以上分散するように、調整して決定し、その条件をすべての場合に適用した。

10

【0160】

<電極形成>

上記で作製したPt濃度0.25質量%の触媒層インクを用いることを除き、前述した実施例1A～31A及び比較例1A～21Aの空気電池用正極の作製方法と同じ方法によって、空気電池用正極を作製した。また、塗布前後の疎水性多孔質層の質量変化を計測し、Pt目付量を算出し、白金目付量が $0.20\text{mg}/\text{cm}^2$ になるように、塗布量を調整した。

【0161】

<金属空気電池性能評価用コイン電池の作製>

得られた電極を評価するために、上記で作製した空気電池用電極を用いることを除き、前述した実施例1A～31A及び比較例1A～21Aの金属空気電池性能評価用コイン電池の作製方法と同じ方法によって、実施例1B～36B及び比較例1B～30Bの金属空気電池性能評価用コイン電池を作製した。

20

【0162】

<性能評価>

評価用コイン電池は、作製後、速やかに性能評価を行った。評価では、作製した評価用コイン電池の下側ケースを負極、上側キャップを正極として、圧力制御可能なシリンダー状端子でコイン電池を挟んで、キャップに形成した空気孔が塞がらないようにシリンダー端子の圧力を $75\text{kg}/\text{cm}^2$ に制御し、室温で5mAの定電流を放電させ、放電開始から10分後のセル電圧を電池性能として記録した。

30

【0163】

<性能評価結果1>

表10に比較例として触媒層インク作製法1で、表11には、触媒層インク作製法2で調製した触媒層インクを用いて形成した電極の組成と、それぞれの電極を組み込んだ空気電池の性能評価結果を示した。

【0164】

なお、表10および表11に示した全ての場合において、触媒を担持した炭素材料Aには、本発明の要件である、水蒸気吸着量と比 $S_{\text{micro}}/S_{\text{total}}$ を満足する炭素材料b2を使用し、触媒成分であるPtの目付量は $0.20\text{mg}/\text{cm}^2$ に統一した。また、触媒を担持していない炭素材料Bを用いる場合は、種類を本発明の要件である、水蒸気吸着量と比 X/S_{BET} を満足する炭素材料k2に統一し、触媒層中の含有量も合計30質量%になるように統一した。また、バインダーを含む場合においても種類はPTFEで触媒層中の含有率は合計10wt%になるように統一した。

40

【0165】

表11に示した実施例1B～4Bは何れの場合においても、表10及び表11に示した比較例1B～8Bよりも、高いセル電圧を示し、優れた電池特性を示した。特に、凝集構造を有さない方法で作製した比較例1B～4Bは、何れの場合においてもセル電圧は安定せず、放電開始から電圧は下がり続け、10分後には0.8Vを下回った。また、凝集構造を有するように作製した比較例5B～8B、および実施例1B～4Bを比較すると、凝集相Xに水との濡れ性を有さない炭素材料k2が含まれる実施例1B～4Bは、凝集相X

50

に水との濡れ性を有さない炭素材料k 2が含まれない比較例 5 B～8 Bと比較すると、高いセル電圧を示し、優れた電池性能となった。実施例 1 B～4 Bの中で比較すると、バインダーを全く含まない実施例 1 Bがこの中では最も性能が悪く、凝集相 Y にのみバインダーを含む実施例 3 Bが最も優れる性能となった。

【0166】

次に、表 10 に示した比較例 1 B～4 Bの触媒層、および表 11 に示した実施例 1 B～4 Bの触媒層について断面構造観察を行った。観察試料には、作製した電極をカッターナイフで 10 mm 角程度の大きさに切り出し、エポキシで樹脂埋めした後に、触媒層の断面が切削できるようにクライオミクロトームのホルダーに固定した。作製したホルダーをミクロトームにセットし、ナイフにはダイヤモンドトリミングナイフをセットした。このときダイヤモンドトリミングナイフをナイフの進行方向に対して 10 度程度角度をつけ、触媒層が斜めに切削されるようにした。

10

【0167】

トリミングの後、引き続きダイヤモンドトリミングナイフを用いて、触媒層の深さ方向に 1 回あたり 50 nm の速度で、少なくとも 100 回切削し、触媒層の切断面を作製した。これら切断面を作製した触媒層を電子顕微鏡にセットし、1 万倍の倍率で 2 次電子像と反射電子像を観察した。表 10 に示した比較例 1 B～4 Bの触媒層は、反射電子像が一様に明るいコントラストとなって観察され、触媒成分が担持されていない炭素材料の凝集相（ガス拡散炭素材料凝集相）は認められなかった。それに対して、表 11 に示した実施例 1 B～4 Bの触媒層では、2 次電子像で明らかに炭素材料が存在すると判別できる箇所のうち反射電子像では暗いコントラストとなっている箇所、つまり触媒成分が担持されていない炭素材料の凝集相（ガス拡散炭素材料凝集相）が観察できた。

20

【0168】

より定量的に識別するために、1 万倍の倍率で 272 DPI × 272 DPI 以上の解像度で、かつ 256 色の階層の明るさで反射電子像を電子情報として取り込み、取り込んだ画像の明るさを画像解析ソフトを用いて、暗いほうから 110 階層目までの範囲を黒色で表示し、111 階層目から明るいほうへ 256 階層目までの範囲を白色になるように二値化した。次に、各黒色点の膨張処理を 1 度行い、隣り合った点同士を認識させた。更に穴埋め処理を実行して、範囲内の空白部分を穴埋めして同一範囲であるように認識させた。最後に、膨張した分を元に戻す縮退処理を行い目的とする範囲を明確化させた。その上で、各黒色部分の円相当直径を各黒色部分の面積より算出し、300 nm 未満の部分全てをカットした。残った黒部分のうち、同視野の二次電子像で炭素材料が存在する黒部分の個数を計測すると、実施例 1 B～4 Bの全ての場合において 1 個以上であった。

30

【0169】

【表 10】

実施例No. ／ 比較例No.	触媒インク 作製法	触媒						炭素材料B		バインダ		性能評価 結果 (V)
		触媒成分			炭素材料A			種類	触媒層中 の含有率 (質量%)	種類	触媒層中 の含有率 (質量%)	
		種類	Pt目付量 (mg/cm ²)	触媒層中 の含有率 (質量%)	種類	触媒層中 の含有率 (質量%)						
比較例1B	1	Pt	0.20	40	b 2	60	-	0	-	0	<0.8	
比較例2B	1	Pt	0.20	32	b 2	48	-	0	PTFE	20	<0.8	
比較例3B	1	Pt	0.20	32	b 2	48	k 2	20	-	0	<0.8	
比較例4B	1	Pt	0.20	24	b 2	36	k 2	20	PTFE	20	<0.8	

【0170】

10

20

30

40

【表 1 1】

実施例No. ／ 比較例No.	触媒インク 作製法	凝集相X										凝集相Y			性能評価 結果 (V)					
		触媒				炭素材料A			炭素材料B			バインダ		炭素材料B		バインダ				
		触媒成分		触媒層中 の含有率 (質量%)		触媒層中 の含有率 (質量%)		種類		触媒層中 の含有率 (質量%)		種類		触媒層中 の含有率 (質量%)		種類		触媒層中 の含有率 (質量%)		
		種類	Pt目付量 (mg/cm ²)	触媒層中 の含有率 (質量%)	種類	触媒層中 の含有率 (質量%)	種類	触媒層中 の含有率 (質量%)	種類	触媒層中 の含有率 (質量%)	種類	触媒層中 の含有率 (質量%)	種類	触媒層中 の含有率 (質量%)		種類	触媒層中 の含有率 (質量%)	種類	触媒層中 の含有率 (質量%)	
比較例5B	2	Pt	0.20	28	b2	42	-	0	-	0	k2	30	-	0	0.829					
比較例6B	2	Pt	0.20	24	b2	36	-	0	PTFE	10	k2	30	-	0	0.932					
比較例7B	2	Pt	0.20	24	b2	36	-	0	-	0	k2	30	PTFE	10	0.87					
比較例8B	2	Pt	0.20	24	b2	36	-	0	PTFE	5	k2	30	PTFE	5	0.944					
実施例1B	2	Pt	0.20	28	b2	42	k2	10	-	0	k2	20	-	0	1.265					
実施例2B	2	Pt	0.20	24	b2	36	k2	10	PTFE	10	k2	20	-	0	1.306					
実施例3B	2	Pt	0.20	24	b2	36	k2	10	-	0	k2	20	PTFE	10	1.342					
実施例4B	2	Pt	0.20	24	b2	36	k2	10	PTFE	5	k2	20	PTFE	5	1.285					

【0171】

＜性能評価結果2＞

次に、凝集相Xに含まれる炭素材料Aの種類を変えたときの性能評価を行った。表12に触媒層インク作製法2で調製した触媒層インクを用いて形成した電極の組成と、それぞれの電極を組み込んだ空気電池の性能評価結果を示した。

なお、表12に示した触媒層は、触媒成分であるPtの目付量は0.20mg/cm²

10

20

30

40

50

に統一し、構成する成分の触媒層中の含有率を、触媒成分は22質量%、炭素材料Aは33質量%、炭素材料Bは、凝集相Xに含まれる分が10質量%、凝集相Yに含まれる分が15質量%、バインダーが凝集相Xには含まれず、凝集相Yにのみ含まれ含有率を20質量%に統一した。炭素材料Bは、凝集相Xに含まれる物も凝集相Yに含まれるものも本発明の要件を満たす炭素材料j2を用い、バインダーはPTFEとした。

【0172】

本発明の炭素材料Aに関する要件である25℃、相対圧0.1の水蒸気吸着量 $0.1 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上と、窒素吸着等温線のtプロット解析で求められるミクロ孔表面積 S_{micro} と全表面積 S_{total} の比 $S_{\text{micro}}/S_{\text{total}}$ が0.90以下の両方を満たす炭素材料b2、c2、d2、f2、g2、h2を炭素材料Aとして用いた実施例5B～10Bは、本発明の炭素材料Aに関する要件を満たさない炭素材料a2、e2、i2、j2、k2、l2を用いた比較例9B～14Bよりも高いセル電圧を発揮し優れた電池性能を示した。特に、ミクロ孔表面積が支配的で極めて高い水蒸気吸着量を有する炭素材料a2を炭素材料Aとして用い、凝集相X中に水との濡れ性が低い炭素材料j2を含ませた特許文献5の実施例9Bと類似構造の比較例9Bは、比較例の中では比較的高い性能を有するものの、実施例と比較すると低い性能となった。また、実施例の中でも25℃、相対圧0.1の水蒸気吸着量が $0.2 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上の炭素材料b2、c2、f2、g2、h2を炭素材料Aとして用いた実施例5B、6B、8B～10Bは、25℃、相対圧0.1の水蒸気吸着量が0.1以上 $0.2 \text{ cm}^3/\text{g}$ 未満の炭素材料d2を炭素材料Aとして使用した実施例7Bよりも優れた性能となった。

【0173】

10

20

【表 1 2】

実施例No. ／ 比較例No.	触媒インク 作製法	凝集相X										凝集相Y				性能評価 結果 (V)		
		触媒					炭素材料A		炭素材料B			バインダ		炭素材料B			バインダ	
		触媒成分		触媒層中 の含有率 (質量%)		種類	触媒層中 の含有率 (質量%)	種類	触媒層中 の含有率 (質量%)	種類	触媒層中 の含有率 (質量%)	種類	触媒層中 の含有率 (質量%)	種類	触媒層中 の含有率 (質量%)		種類	触媒層中 の含有率 (質量%)
		Pt目付量 (mg/cm ²)	触媒層中 の含有率 (質量%)	種類	触媒層中 の含有率 (質量%)													
		種類	触媒層中 の含有率 (質量%)	種類	触媒層中 の含有率 (質量%)	種類	触媒層中 の含有率 (質量%)	種類	触媒層中 の含有率 (質量%)	種類	触媒層中 の含有率 (質量%)	種類	触媒層中 の含有率 (質量%)	種類	触媒層中 の含有率 (質量%)		種類	触媒層中 の含有率 (質量%)
比較例9B	2	0.20	22	a2	33	j2	10	-	0	-	PTFE	20	1.103					
実施例5B	2	0.20	22	b2	33	j2	10	-	0	-	PTFE	20	1.322					
実施例6B	2	0.20	22	c2	33	j2	10	-	0	-	PTFE	20	1.341					
実施例7B	2	0.20	22	d2	33	j2	10	-	0	-	PTFE	20	1.216					
比較例10B	2	0.20	22	e2	33	j2	10	-	0	-	PTFE	20	<0.8					
実施例8B	2	0.20	22	f2	33	j2	10	-	0	-	PTFE	20	1.285					
実施例9B	2	0.20	22	g2	33	j2	10	-	0	-	PTFE	20	1.332					
実施例10B	2	0.20	22	h2	33	j2	10	-	0	-	PTFE	20	1.306					
比較例11B	2	0.20	22	i2	33	j2	10	-	0	-	PTFE	20	<0.8					
比較例12B	2	0.20	22	j2	33	j2	10	-	0	-	PTFE	20	<0.8					
比較例13B	2	0.20	22	k2	33	j2	10	-	0	-	PTFE	20	<0.8					
比較例14B	2	0.20	22	l2	33	j2	10	-	0	-	PTFE	20	<0.8					

【0174】

<性能評価結果3>

次に、凝集相Xに含まれる炭素材料Bの種類と触媒層中の含有率を変えたときの性能評価を行った。表13に触媒層インク作製法2で調製した触媒層インクを用いて形成した電極の組成と、それぞれの電極を組み込んだ空気電池の性能評価結果を示した。

なお、表13に示した触媒層は、触媒成分であるPtの目付量は0.20mg/cm²

10

20

30

40

50

に統一し、炭素材料Bの触媒層中の含有率は、凝集相Yに含まれる分が10質量%、バインダーは凝集相Xには含まれず、凝集相Yにのみ10質量%含まれるに統一した。炭素材料Aは、本発明の要件を満たす炭素材料g2を用い、凝集相Yに含まれる炭素材料Bは、本発明の要件を満たす炭素材料i2を用い、バインダーはPTFEを用いた。

【0175】

本発明の炭素材料Bに関する要件である25℃、相対圧0.1における水蒸気吸着量が $0.1\text{ cm}^3/\text{g}$ 未満で、DBP吸油量 $X(\text{cm}^3/100\text{ g})$ とBET評価による比表面積 S_{BET} との比 X/S_{BET} が0.5以上、の両方の条件を満たす炭素材料e2、i2、j2、k2、l2を凝集相X中に含まれる炭素材料Bとして用いた実施例11B~21Bは、本発明の炭素材料Bに関する要件を満たさない炭素材料a2、b2、c2、d2、f2、g2、h2を凝集相X中に含む炭素材料Bとして用いた比較例15B~22Bよりも高いセル電圧を発揮し優れた電池性能を示した。特に、水蒸気吸着量が $0.05\text{ cm}^3/\text{L}$ 未満である炭素材料k2、l2を炭素材料Bとして使用した実施例20B、21Bでは、特に電池特性が良好となった。また、表13の中で、凝集相Xに含まれる炭素材料Bの触媒層中の含有率を0~40質量%で変化させた比較例22B、および実施例12B~18Bを比較した。その結果、凝集相X中に炭素材料Bを含まない比較例22Bや、凝集相X中に炭素材料Bを40質量%含み、凝集相Yにも炭素材料Bを10質量%含み、触媒層中の炭素材料Bの合計含有率が50質量%となる実施例18Bは、凝集相Xにも凝集相Yにも炭素材料Bを含み、触媒層中の合計含有率が5質量%以上50質量%未満の実施例12B~17Bよりも性能が劣っていた。また、触媒層中の合計含有率が10質量%以上40質量%以下となる場合、特に特性が良好となった。また、凝集相X中の炭素材料Bの含有率が0.1以上0.5以下となる実施例13B~17Bでは、特性が特に良好となった。

【0176】

10

20

【表 1 3】

実施例No. ／ 比較例No.	触媒インク 作製法	凝集相X										凝集相Y			性能評価 結果 (V)	
		触媒					炭素材料B					バインダ				
		触媒成分			炭素材料A		炭素材料B		バインダ			炭素材料B		バインダ		
		種類	Pt目付量 (mg/cm ²)	触媒層中 の含有率 (質量%)	種類	触媒層中 の含有率 (質量%)	種類	触媒層中 の含有率 (質量%)	種類	触媒層中 の含有率 (質量%)	種類	触媒層中 の含有率 (質量%)	種類	触媒層中 の含有率 (質量%)		
比較例15B	2	Pt	0.20	26	g2	39	a2	15	-	0	-	i2	10	PTFE	10	0.961
比較例16B	2	Pt	0.20	26	g2	39	b2	15	-	0	-	i2	10	PTFE	10	0.983
比較例17B	2	Pt	0.20	26	g2	39	c2	15	-	0	-	i2	10	PTFE	10	1.002
比較例18B	2	Pt	0.20	26	g2	39	d2	15	-	0	-	i2	10	PTFE	10	1.024
実施例11B	2	Pt	0.20	26	g2	39	e2	15	-	0	-	i2	10	PTFE	10	1.259
比較例19B	2	Pt	0.20	26	g2	39	f2	15	-	0	-	i2	10	PTFE	10	0.916
比較例20B	2	Pt	0.20	26	g2	39	g2	15	-	0	-	i2	10	PTFE	10	1.050
比較例21B	2	Pt	0.20	26	g2	39	h2	15	-	0	-	i2	10	PTFE	10	1.081
比較例22B	2	Pt	0.20	32	g2	48	i2	0	-	0	-	i2	10	PTFE	10	0.901
実施例12B	2	Pt	0.20	30.8	g2	46.2	i2	3	-	0	-	i2	10	PTFE	10	1.151
実施例13B	2	Pt	0.20	30	g2	45	i2	5	-	0	-	i2	10	PTFE	10	1.183
実施例14B	2	Pt	0.20	28	g2	42	i2	10	-	0	-	i2	10	PTFE	10	1.201
実施例15B	2	Pt	0.20	26	g2	39	i2	15	-	0	-	i2	10	PTFE	10	1.297
実施例16B	2	Pt	0.20	24	g2	36	i2	20	-	0	-	i2	10	PTFE	10	1.301
実施例17B	2	Pt	0.20	20	g2	30	i2	30	-	0	-	i2	10	PTFE	10	1.186
実施例18B	2	Pt	0.20	16	g2	24	i2	40	-	0	-	i2	10	PTFE	10	1.121
実施例19B	2	Pt	0.20	26	g2	39	j2	15	-	0	-	i2	10	PTFE	10	1.329
実施例20B	2	Pt	0.20	26	g2	39	k2	15	-	0	-	i2	10	PTFE	10	1.334
実施例21B	2	Pt	0.20	26	g2	39	l2	15	-	0	-	i2	10	PTFE	10	1.340

【0177】

＜性能評価結果4＞

次に、凝集相Yに含まれる炭素材料Bの種類と触媒層中の含有率を変えたときの性能評価を行った。表14に触媒層インク作製法2で調製した触媒層インクを用いて形成した電極の組成と、それぞれの電極を組み込んだ空気電池の性能評価結果を示した。

【0178】

なお、表 1 4 に示した触媒層は、触媒成分である Pt の目付量は 0.20 mg/cm^2 に統一し、炭素材料 B の触媒層中の含有率は、凝集相 X に含まれる分を 5 質量%、バインダーは、凝集相 X には含まれず、凝集相 Y にのみ触媒層中の含有率が 10 質量%となるように統一した。特に、実施例 2 5 B ~ 2 7 B においては、凝集相 Y 中の炭素材料 B の触媒層中の含有率を 3 質量%に固定し、凝集相 X 中の炭素材料 B の触媒層中の含有率を変化させた。炭素材料 A には、本発明の要件を満たす炭素材料 c 2 を用い、凝集相 X に含まれる炭素材料 B は、本発明の要件を満たす炭素材料 k 2 を用い、バインダーは P T F E を用いた。

【0179】

本発明の炭素材料 B に関する要件である 25°C 、相対圧 0.1 における水蒸気吸着量が $0.1 \text{ cm}^3/\text{g}$ 未満で、DBP 吸油量 $X (\text{cm}^3/100 \text{ g})$ と BET 評価による比表面積 S_{BET} との比 X/S_{BET} が 0.5 以上、の両方の条件を満たす炭素材料 e 2、i 2、j 2、k 2、l 2 を凝集相 Y 中に含まれる炭素材料 B として用いた実施例 2 2 B ~ 3 4 B は、本発明の炭素材料 B に関する要件を満たさない炭素材料 a 2、b 2、c 2、d 2、f 2、g 2、h 2 を凝集相 Y 中に含まれる炭素材料 B として用いた比較例 2 3 B ~ 2 9 B よりも高いセル電圧を発揮し優れた電池性能を示した。また、表 1 4 の中で、凝集相 Y に含まれる炭素材料 B の触媒層中の含有率を $0 \sim 45$ 質量%で変化させた比較例 3 0 B、および実施例 2 5 B ~ 3 3 B を比較すると、凝集相 Y 中に炭素材料 B を含まない比較例 3 0 B や、凝集相 X 中に炭素材料 B を 1 質量%含み、凝集相 Y 中に炭素材料 B を 3 質量%含み、触媒層中の炭素材料 B の合計含有率が 5 質量%未満となる実施例 2 5 B や、凝集相 X 中に炭素材料 B を 5 質量%含み、凝集相 Y にも炭素材料 B を 4 5 質量%含み、触媒層中の炭素材料 B の合計含有率が 5 0 質量%以上となる実施例 3 3 B は、凝集相 X にも凝集相 Y にも炭素材料 B を含み、触媒層中の合計含有率が 5 質量%以上 5 0 質量%未満の実施例 2 6 B ~ 3 2 B よりも劣る性能となった。

【0180】

また、表 1 4 に示した触媒層のうち、実施例 2 8 B と 3 0 B の触媒層について、<性能評価結果 1>と同様の方法で、断面構造観察を行ったところ、 300 nm 以上の黒部分のうち、同視野の二次電子像で炭素材料が存在する黒部分の個数を計測すると、1 個以上あることを確認した。さらに、黒部分の円相当直径が 500 nm 未満のものを削除すると、実施例 2 8 B では、残った黒部分のうち、同視野の二次電子像で炭素材料が存在する黒部分が残らなかったのに対し、特に発電性能が優れた実施例 3 0 B では、残った黒部分のうち、同視野の二次電子像で炭素材料が存在する黒部分の個数を計測すると 1 個以上であった。したがって、実施例 3 0 B の触媒層では本発明の特に好ましい構造を有していることが確認できた。なお、実施例 3 0 B が上記の構造を有する理由としては、実施例 3 0 B では、実施例 2 8 B よりも凝集相 Y 中の炭素材料 B の含有率が高いことが挙げられる。

【0181】

【表 1 4】

実施例No. ／ 比較例No.	触媒インク 作製法	凝集相X										凝集相Y				性能評価 結果 (V)
		触媒					炭素材料A					炭素材料B		バインダ		
		触媒成分			炭素材料A		炭素材料B		バインダ		炭素材料B		バインダ			
		種類	Pt目付量 (mg/cm ²)	触媒層中 の含有率 (質量%)	種類	触媒層中 の含有率 (質量%)	種類	触媒層中 の含有率 (質量%)	種類	触媒層中 の含有率 (質量%)	種類	触媒層中 の含有率 (質量%)	種類	触媒層中 の含有率 (質量%)		
比較例23B	2	Pt	0.20	24	c2	36	k2	5	-	0	a2	25	PTFE	10	<0.8	
比較例24B	2	Pt	0.20	24	c2	36	k2	5	-	0	b2	25	PTFE	10	<0.8	
比較例25B	2	Pt	0.20	24	c2	36	k2	5	-	0	c2	25	PTFE	10	1.025	
比較例26B	2	Pt	0.20	24	c2	36	k2	5	-	0	d2	25	PTFE	10	1.112	
実施例22B	2	Pt	0.20	24	c2	36	k2	5	-	0	e2	25	PTFE	10	1.307	
比較例27B	2	Pt	0.20	24	c2	36	k2	5	-	0	f2	25	PTFE	10	<0.8	
比較例28B	2	Pt	0.20	24	c2	36	k2	5	-	0	g2	25	PTFE	10	1.017	
比較例29B	2	Pt	0.20	24	c2	36	k2	5	-	0	h2	25	PTFE	10	1.025	
実施例23B	2	Pt	0.20	24	c2	36	k2	5	-	0	i2	25	PTFE	10	1.219	
実施例24B	2	Pt	0.20	24	c2	36	k2	5	-	0	j2	25	PTFE	10	1.313	
比較例30B	2	Pt	0.20	34	c2	51	k2	5	-	0	k2	0	PTFE	10	<0.8	
実施例25B	2	Pt	0.20	34.4	c2	51.6	k2	1	-	0	k2	3	PTFE	10	1.123	
実施例26B	2	Pt	0.20	33.6	c2	50.4	k2	3	-	0	k2	3	PTFE	10	1.131	
実施例27B	2	Pt	0.20	32.8	c2	49.2	k2	5	-	0	k2	3	PTFE	10	1.142	
実施例28B	2	Pt	0.20	32	c2	48	k2	5	-	0	k2	5	PTFE	10	1.188	
実施例29B	2	Pt	0.20	30	c2	45	k2	5	-	0	k2	10	PTFE	10	1.282	
実施例30B	2	Pt	0.20	28	c2	42	k2	5	-	0	k2	15	PTFE	10	1.321	
実施例31B	2	Pt	0.20	24	c2	36	k2	5	-	0	k2	25	PTFE	10	1.319	
実施例32B	2	Pt	0.20	20	c2	30	k2	5	-	0	k2	35	PTFE	10	1.216	
実施例33B	2	Pt	0.20	16	c2	24	k2	5	-	0	k2	45	PTFE	10	1.133	
実施例34B	2	Pt	0.20	24	c2	36	k2	5	-	0	l2	25	PTFE	10	1.317	

【0182】

<性能評価結果5>

表15-1に示した実施例35B及び36Bの触媒層は、負極（亜鉛極）対向側の炭素材料Bの含有率 α が、0質量%以上20質量%未満で、多孔質拡散層側の炭素材料Bの含有率 β が、10質量%超50質量%未満であり、かつ $\alpha < \beta$ を満足する触媒層構造とした。実施例35Bの触媒層は2層構造、実施例36Bは、5層構造とした。尚、実施例35

10

20

30

40

50

B及び36Bの凝集相Xには、炭素材料Aとして本発明の要件を満たす炭素材料c2を用い、炭素材料Bとして本発明の要件を満たす炭素材料k2を用いた。また、実施例35B及び36Bの凝集相Yには、炭素材料Bとして前記炭素材料k2を用いた。

【0183】

実施例35Bの触媒層の作製方法を以下に説明する。疎水性多孔質層を10cm角(100cm²)に切断し、まず、表15-1の実施例35Bの下段に記載される組成になるようにPt濃度0.25質量%の触媒層インクを作製し、この触媒層インクをスプレーで塗布し、90℃で真空乾燥し、塗布前後の疎水性多孔質層の質量変化から算出されるPt目付量が0.10mg/cm²になるように、塗布量を調整した。続いて、表15-1の実施例35Bの上段に記載される組成になるようにPt濃度0.25質量%の触媒層インクを作製し、この触媒層インクをスプレーで塗布し、90℃で真空乾燥し、塗布前後の疎水性多孔質層の質量変化から算出されるPt目付量が0.10mg/cm²になるように、塗布量を調整した。この結果、疎水性多孔質層のMPLの上に炭素材料Bの含有率が30質量%の触媒層と、炭素材料Bの含有率が10質量%の触媒層が2層積層された白金目付量0.20mg/cm²の実施例35Bの触媒層を得た。

10

【0184】

表15-1に示した実施例36Bの触媒層を作製するに当たり、先に作製した40質量%のPt触媒の他に、＜触媒の調製＞に記載した方法の通りに、炭素材料c2を触媒担体の炭素材料Aとして、新たに担持率25質量%、30質量%、40質量%、50質量%のPt触媒を調製した。これら担持率25質量%、30質量%、40質量%、50質量%の4種類のPt触媒を用いて、表15-1の実施例36Bに示した5種類(30質量%の触媒は2種類に使用)の組成になるように5種類の触媒層インクを作製した。これらの触媒層インクを表15-1の実施例36Bに記載される最下段の組成の触媒層インクから順番に5種類の触媒層インクについて、スプレー塗布、90℃真空乾燥、塗布前後重量変化を繰り返し、それぞれのインクについてPt目付量が0.04mg/cm²になるように、塗布量を調整しながら重ね塗りした。この結果、疎水性多孔質層のMPLの上に炭素材料Bの含有率が、疎水性多孔質層側から40質量%から0質量%まで段階的に変化する白金目付量0.20mg/cm²の実施例36Bの触媒層を得た。

20

【0185】

これら実施例35Bおよび36Bの触媒層の性能試験結果は、表10～表14で示した全ての比較例、および実施例よりも優れる結果が得られた。この結果を表15-2に示す。

30

【0186】

40

実施例 No. ／ 比較例 No.	触媒 イソク 作製法	凝集相 X										凝集相 Y							
		触媒						炭素材料 A				炭素材料 B		バインダ		炭素材料 B		バインダ	
		触媒成分			Pt 目付量			触媒層中 の含有率 (質量%)	種類	触媒層中 の含有率 (質量%)	種類	触媒層中 の含有率 (質量%)	種類	触媒層中 の含有率 (質量%)	種類	触媒層中 の含有率 (質量%)	種類	触媒層中 の含有率 (質量%)	
		種類	触媒 担持率 (質量%)	各層 (mg/cm ²)	合計 (mg/cm ²)														
実施例 35B	2	Pt	40.0	0.10		32	c2	48	k2	5	-	0	-	0	k2	5	PTFE	10	
	2	Pt	40.0	0.10	0.20	24	c2	36	k2	10	-	0	-	0	k2	20	PTFE	10	
	2	Pt	25.0	0.04		25	c2	75	k2	0	-	0	-	0	-	0.0	-	0	
	2	Pt	30.0	0.04		25	c2	58	k2	5	-	0	-	0	k2	9.7	PTFE	2	
実施例 36B	2	Pt	30.0	0.04	0.20	25	c2	58	k2	5	-	0	-	0	k2	7.7	PTFE	4	
	2	Pt	40.0	0.04		25	c2	38	k2	8	-	0	-	0	k2	23.5	PTFE	6	
	2	Pt	50.0	0.04		25	c2	25	k2	10	-	0	-	0	k2	30.0	PTFE	10	

【表 1 5 - 2】

実施例No. ／ 比較例No.	性能評価 結果 (V)
実施例35B	1.331
実施例36B	1.329

10

【0187】

以上、添付図面を参照しながら本発明の好適な実施形態について詳細に説明したが、本発明はかかる例に限定されない。本発明の属する技術の分野における通常の知識を有する者であれば、特許請求の範囲に記載された技術的思想の範疇内において、各種の変更例または修正例に想到し得ることは明らかであり、これらについても、当然に本発明の技術的範囲に属するものと了解される。

【符号の説明】

【0188】

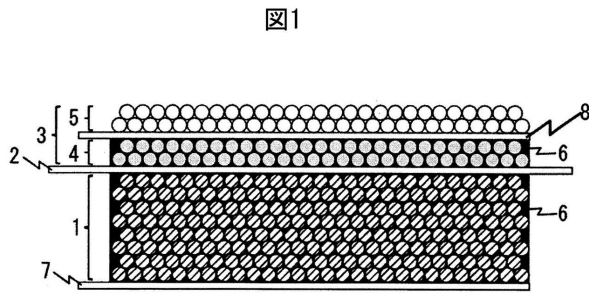
- 1 負極
- 2 セパレーター、または電解質膜
- 3 正極
- 4 触媒層
- 5 多孔質層
- 6 電解質水溶液
- 7 集電体（負極）
- 8 集電体（正極）
- 9 電解質水溶液と空気の界面（三相界面が期待できる箇所）
- 10 PTFEまたはワックス
- 11 疎水性炭素材料（本発明では炭素材料B）
- 12 触媒成分が担持された炭素材料
- 13 電解質材料
- 14 導電助剤炭素材料
- 15 ガス拡散炭素材料
- 16 触媒凝集相
- 17 ガス拡散凝集相
- 18 触媒成分が担持された炭素材料A
- 19 炭素材料B
- 20 凝集相X
- 21 凝集相Y
- 22 炭素材料A
- 23 触媒成分

20

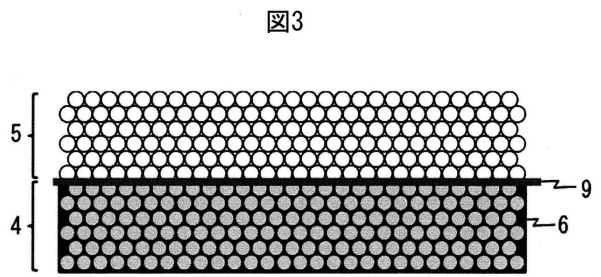
30

40

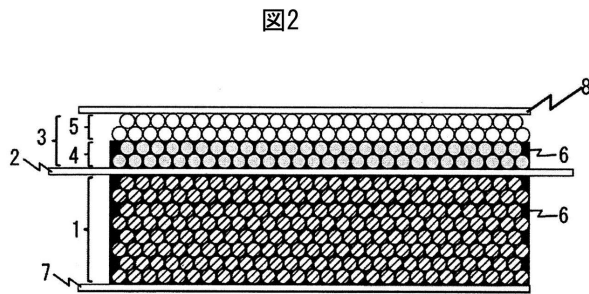
【図 1】



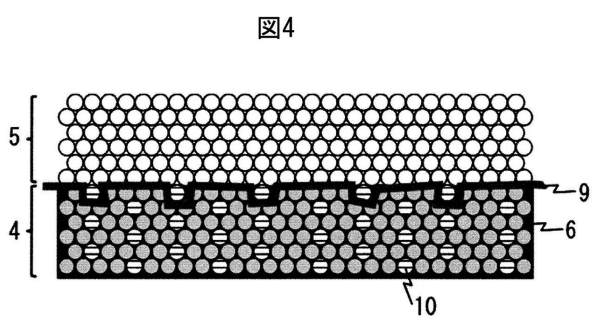
【図 3】



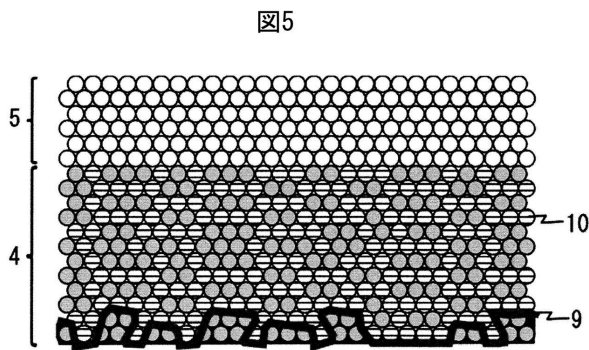
【図 2】



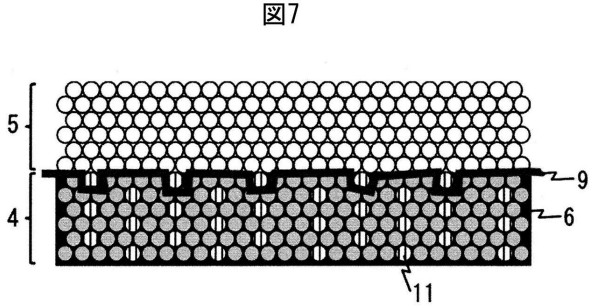
【図 4】



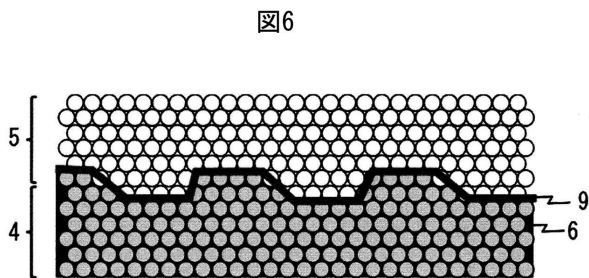
【図 5】



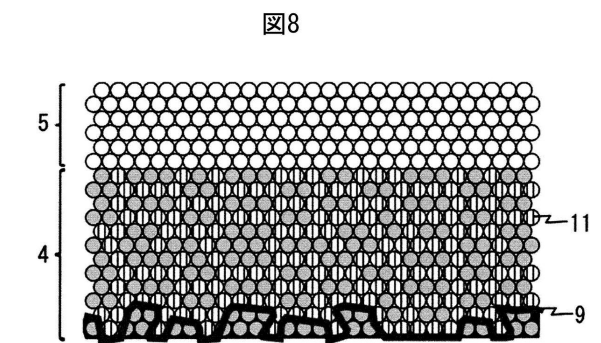
【図 7】



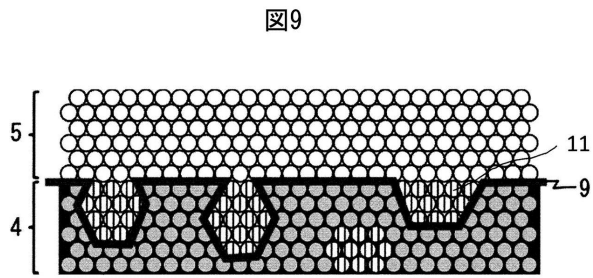
【図 6】



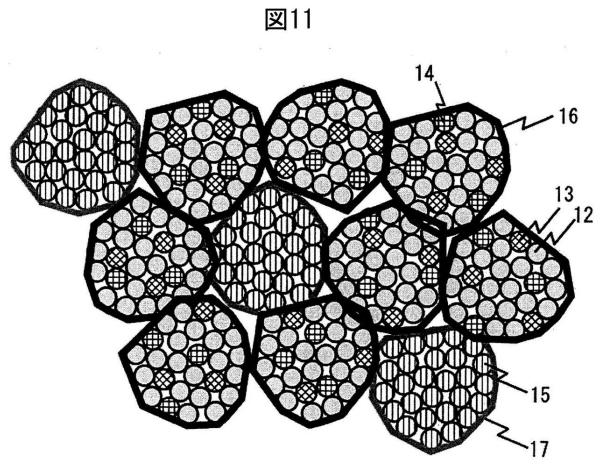
【図 8】



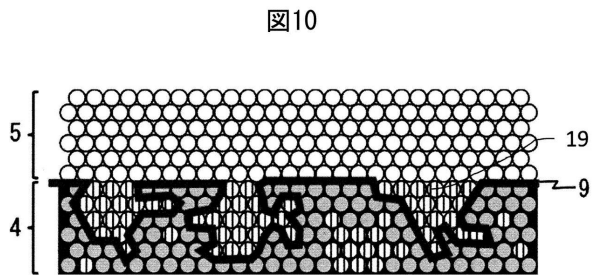
【図 9】



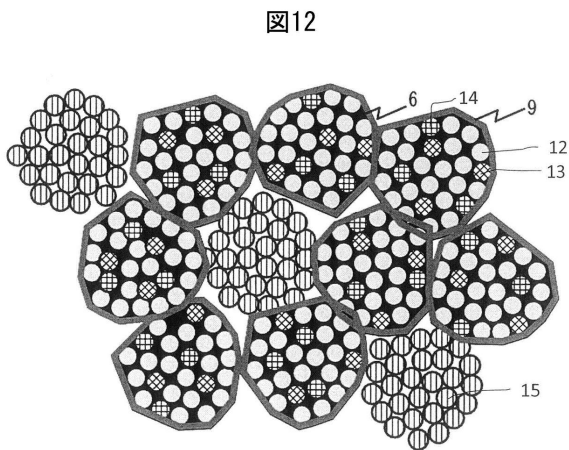
【図 11】



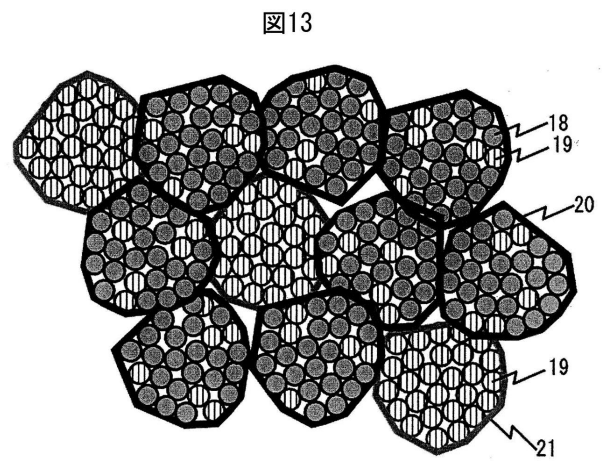
【図 10】



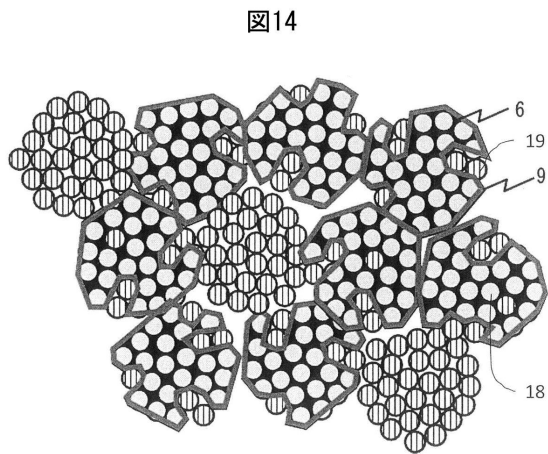
【図 12】



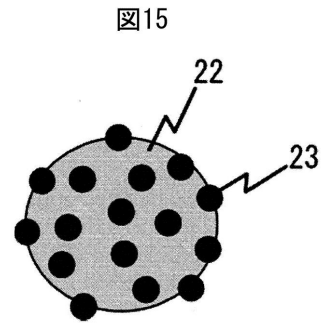
【図 13】



【図 1 4】



【図 1 5】



フロントページの続き

(74)代理人 100140121

弁理士 中村 朝幸

(72)発明者 田所 健一郎

東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 新日鐵住金株式会社内

(72)発明者 ▲禰▼宜 教之

東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 新日鐵住金株式会社内

審査官 高木 康晴

(56)参考文献 特開2009-252359 (JP, A)

特開2010-198798 (JP, A)

特開2000-311694 (JP, A)

特開2014-17230 (JP, A)

特開2013-247103 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/96

H01M 12/06

H01M 12/08