

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2020-9545

(P2020-9545A)

(43) 公開日 令和2年1月16日(2020.1.16)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/86 (2006.01)	HO 1 M 4/86 M	5H018
HO 1 M 4/88 (2006.01)	HO 1 M 4/86 H	5H032
HO 1 M 12/06 (2006.01)	HO 1 M 4/88 K	
	HO 1 M 4/88 H	
	HO 1 M 12/06 F	

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2018-126836 (P2018-126836)  
 (22) 出願日 平成30年7月3日 (2018.7.3)

(71) 出願人 000005049  
 シャープ株式会社  
 大阪府堺市堺区匠町 1 番地  
 (74) 代理人 100168583  
 弁理士 前井 宏之  
 (72) 発明者 三田村 啓吾  
 大阪府堺市堺区匠町 1 番地 シャープ株式  
 会社内  
 F ターム (参考) 5H018 AA10 AS03 BB03 EE18 EE19  
 HH02 HH03 HH04  
 5H032 AA01 AA02 AS01 AS02 AS03  
 AS11 BB04 EE05 EE08 EE13  
 EE15 HH00 HH01 HH04

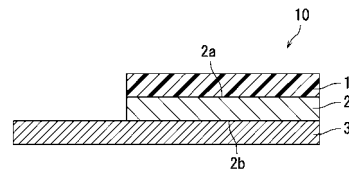
(54) 【発明の名称】 空気極、金属空気電池、及び空気極の製造方法

(57) 【要約】

【課題】金属空気電池に備えられた場合に、金属空気電池の出力を所望値以上に維持できる空気極及び空気極の製造方法を提供する。

【解決手段】空気極は、多孔質な撥水層と、撥水層と接触する触媒層とを備える。撥水層の表面における開孔率は、30面積%以上45面積%未満である。前記撥水層の水との接触角は、100度以上120度以下である。空気極の製造方法は、撥水層形成材料を延伸して、前記撥水層を形成する撥水層形成工程と、撥水層と前記触媒層とを圧着する圧着工程とを含む。

【選択図】 図 1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

多孔質な撥水層と、前記撥水層と接触する触媒層とを備え、  
前記撥水層の表面における開孔率は、30面積%以上45面積%未満であり、  
前記撥水層の水との接触角は、100度以上120度以下である、空気極。

## 【請求項 2】

前記撥水層の前記表面における数平均孔径は、250nm以下である、請求項1に記載の空気極。

## 【請求項 3】

前記撥水層の前記表面における最大孔径は、500nm以下である、請求項1又は2に記載の空気極。

10

## 【請求項 4】

前記撥水層は、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン - ヘキサフルオロプロピレン共重合体、パーフルオロアルコキシフッ素樹脂、及びポリフッ化ビニリデンのうち少なくとも1種を含有する、請求項1～3の何れか一項に記載の空気極。

## 【請求項 5】

集電体を更に備え、

前記集電体は、前記撥水層と接触している前記触媒層の面とは反対側の前記触媒層の面と接触している、請求項1～4の何れか一項に記載の空気極。

## 【請求項 6】

請求項1～5の何れか一項に記載の空気極と、金属極と、電解質とを備える、金属空気電池。

20

## 【請求項 7】

撥水層形成材料を延伸して、前記撥水層を形成する撥水層形成工程と、

前記撥水層と前記触媒層とを圧着する圧着工程とを含む、請求項1～5の何れか一項に記載の空気極の製造方法。

## 【請求項 8】

前記撥水層形成工程において、前記撥水層形成材料を延伸することにより、前記撥水層の前記表面における開孔率が40面積%以上となるように、前記撥水層に多数個の孔を形成する、請求項7に記載の空気極の製造方法。

30

## 【請求項 9】

前記圧着工程において、前記撥水層に圧力を付与することにより、前記撥水層の前記表面における開孔率を低下させて、前記撥水層の前記表面における開孔率を30面積%以上45面積%未満に調整し、

下記式(1)から算出される前記撥水層の前記表面における開孔率の低下率Aは、20.0%以上である、請求項7又は8に記載の空気極の製造方法。

$$A = 100 \times (A_1 - A_2) / A_1 \cdots (1)$$

(前記式(1)中、 $A_1$ は前記圧着工程の前の前記撥水層の前記表面における開孔率を表し、 $A_2$ は前記圧着工程の後の前記撥水層の前記表面における開孔率を表す。)

## 【発明の詳細な説明】

40

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、空気極、金属空気電池、及び空気極の製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

金属空気電池は、電池の正極作用物質として、空気中の酸素を使用する。特許文献1に記載の空気極は、ガス拡散膜と撥水膜との積層体と、集電体とを有している。ガス拡散膜と撥水膜との接着力を強めるために、撥水膜は、撥水性樹脂を電界紡糸に供することで得られる。

## 【先行技術文献】

50

## 【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開2017-33650号公報

## 【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかし、特許文献1に記載の空気極を製造するためには、電界紡糸の実施が必要である。このため、製造工程の複雑化、及び製造コストの増加を招く。

【0005】

本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであり、その目的は、製造工程の複雑化及び製造コストの増加を極力招くことなく、金属空気電池の出力を所望値以上に維持できる空気極、金属空気電池、及び空気極の製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明の空気極は、多孔質な撥水層と、前記撥水層と接触する触媒層とを備える。前記撥水層の表面における開孔率は、30面積%以上45面積%未満である。前記撥水層の水との接触角は、100度以上120度以下である。

【0007】

本発明の金属空気電池は、上記空気極と、金属極と、電解質とを備える。

【0008】

本発明の空気極の製造方法は、上記空気極の製造方法である。本発明の空気極の製造方法は、撥水層形成工程と、圧着工程とを含む。前記撥水層形成工程において、撥水層形成材料を延伸して、前記撥水層を形成する。前記圧着工程において、前記撥水層と前記触媒層とを圧着する。

【発明の効果】

【0009】

本発明の空気極、及び金属空気電池によれば、製造工程の複雑化及び製造コストの増加を極力招くことなく、金属空気電池の出力を所望値以上に維持できる。また、本発明の空気極の製造方法によれば、製造工程の複雑化及び製造コストの増加を極力招くことなく、金属空気電池の出力を所望値以上に維持できる空気極を製造できる。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】本発明の第1実施形態に係る空気極の断面図である。

【図2】本発明の第3実施形態に係る金属空気電池の断面図である。

【図3】本発明の第2実施形態に係る空気極の製造方法に用いられる延伸機の延伸ユニットの上面図である。

【図4】触媒層と撥水層との密着性の評価方法を説明する図である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下、本発明の実施形態について説明するが、本発明は以下の実施形態に何ら限定されない。また、図面を参照しながら本発明の実施形態を説明するが、図面は例示であって、本発明は図面で示す範囲に何ら限定されない。冗長を避けるために、図中の同じ構成には同じ符号を付し、その説明を省略する。以下、粉体（例えば、触媒粒子、及び導電剤）の体積中位径 $D_{50}$ は、レーザー回折散乱式粒度分布測定装置を用いて、レーザー回折散乱法に基づき測定された体積基準の50%積算径である。また、「wt%」は、重量%を意味する。

【0012】

&lt;第1実施形態：空気極&gt;

以下、図1を参照して、本発明の第1実施形態の空気極10について説明する。図1は、空気極10の断面図を示す。空気極10は、撥水層1と、触媒層2とを備える。撥水層

10

20

30

40

50

1は、多孔質である。触媒層2は、撥水層1と接触している。空気極10は、集電体3を更に備えていてもよい。集電体3は、触媒層2の面2bと接触している。触媒層2の面2bは、撥水層1と接触している触媒層2の面2aとは反対側の面である。集電体3上に触媒層2が設けられる。触媒層2上に撥水層1が設けられる。

#### 【0013】

理解を容易にするために、空気極10の詳細な説明に先立ち、第3実施形態の金属空気電池20の概要について説明する。図2は、金属空気電池20の断面図を示す。金属空気電池20は、第1実施形態の空気極10と、金属極5と、電解質4（例えば、電解液）と、ケーシング6とを備える。空気極10は、正極端子T<sup>+</sup>に接続される。金属極5は、負極端子T<sup>-</sup>に接続される。ケーシング6は、空気極10と、金属極5と、電解質4とを収容する。ケーシング6は、電解質収容部61を備える。電解質収容部61は、電解質4によって満たされている。ケーシング6の一側面62には、複数個の空気孔63が設けられる。空気孔63を、空気Gが通過する。空気極10の撥水層1は、ケーシング6の一側面62に対向して配置される。空気極10の撥水層1は、空気孔63を介して、空気Gと接触している。空気極10の集電体3は、ケーシング6の電解質収容部61と接触している。空気極10の集電体3は、電解質収容部61を満たす電解質4と接触している。金属極5は電解質収容部61内に配置される。金属極5は、電解質収容部61を満たす電解質4内に配置されている。集電体3を介して金属極5側から触媒層2へ、水を含む電解質4が浸み込む。撥水層1側から触媒層2へ、酸素ガスを含む空気Gが供給される。この結果、空気極10の触媒層2において、電極反応（酸素還元反応）、詳しくは「 $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$ 」で表される反応が進行する。これにより、金属空気電池20が出力する。このように、空気極10は、酸素ガスを電極活物質とする。以上、図2を参照して、第3実施形態の金属空気電池20の概要について説明した。以下、空気極10について詳細に説明する。

10

20

#### 【0014】

（撥水層）

撥水層1は、金属空気電池20の外側への電解質4が漏れることを防ぐ目的、及び触媒層2への空気Gを送り込む目的で、空気極10に設けられる。撥水層1は、多孔質である。つまり、撥水層1は、多数個の孔を有する。撥水層1及び撥水層1が有する孔の内壁は、撥水性を有する。このため、撥水層1が有する孔内には、水が浸入し難い。しかし、撥水層1が有する孔内を、空気Gは通過することができる。撥水層1は、空気Gを取り込むための多数個の孔を有し、且つ水を含む電解質4を通し難いといった、相反する特性を備えている。

30

#### 【0015】

第1実施形態の空気極10において、撥水層1の表面における開孔率は、30面積%以上45面積%未満である。撥水層1の表面における開孔率が30面積%未満であると、撥水層1の孔が小さ過ぎる又は少な過ぎる。このため、撥水層1の孔を通じて触媒層2へ空気Gを送り込む能力（以下「空気供給能力」と記載する）が低く、初期から金属空気電池20の出力が低くなる。なお、本明細書において「初期」とは、金属空気電池20の作製直後を意味する。一方、撥水層1の表面における開孔率が45面積%以上であると、撥水層1の孔が大き過ぎる又は多過ぎる。このため、経時的に電解質4が撥水層1の孔内に入り込み、孔内の電解質4によって空気Gの流れが徐々に遮断される。このため、徐々に空気供給能力が低下して、経時的に金属空気電池20の出力が低下する。以上のことから、撥水層1の表面における開孔率を30面積%以上45面積%未満とすることで、金属空気電池20の出力を所望値以上に維持できる。

40

#### 【0016】

金属空気電池20の出力を所望値以上に維持するためには、撥水層1の表面における開孔率は、35面積%以上45面積%未満であることが好ましい。また、撥水層1の表面における開孔率は、30面積%、31面積%、32面積%、33面積%、34面積%、35面積%、36面積%、37面積%、38面積%、39面積%、40面積%、41面積%、

50

4 2 面積%、4 3 面積%、及び4 4 面積%から選ばれる2つの値の範囲内であってもよい。

【0017】

撥水層1の表面における数平均孔径は、250nm以下であることが好ましい。撥水層1の表面における開孔率が高い(例えば、30面積%以上45面積%未満である)場合であっても、数平均孔径が250nm以下と撥水層1の孔が微小であることによって、電解質4が撥水層1の孔内に入り込むことを好適に抑制できる。これにより、金属空気電池20の出力を所望値以上に維持できる。

【0018】

撥水層1の表面における最大孔径は、500nm以下であることが好ましい。撥水層1の表面における開孔率が高い(例えば、30面積%以上45面積%未満である)場合であっても、最大孔径が500nm以下と撥水層1の孔が微小であることによって、電解質4が撥水層1の孔内に入り込むことを好適に抑制できる。これにより、金属空気電池20の出力を所望値以上に維持できる。

【0019】

撥水層1の表面における最小孔径は、50nm以上であることが好ましい。最小孔径が50nm以上であると、空気供給能力が高まり、初期から金属空気電池20の出力が高くなる。

【0020】

開孔率、数平均孔径、最大孔径、及び最小孔径は、撥水層1の表面(触媒層2と接触している面とは反対側の撥水層1の面)を観察することにより測定される。開孔率、数平均孔径、最大孔径、及び最小孔径の測定方法は、実施例に記載の方法又はその代替法である。

【0021】

撥水層1の水との接触角は、100度以上120度以下である。撥水層1の水との接触角が100度未満であると、撥水層1の撥水性が低く過ぎて、経時的に電解質4が撥水層1の孔内に入り込む。このため、孔内の電解質4によって空気Gの流れが徐々に遮断され、徐々に空気供給能力が低下して、経時的に金属空気電池20の出力が低下する。一方、撥水層1の水との接触角が120度より大きいと、撥水層1の撥水性が高過ぎて、撥水層1と触媒層2との密着性が低下する。密着性が低下すると、撥水層1と触媒層2との界面に電解質4が濡れ広がる現象(以下、漏液と記載することがある)が発生する。漏液により、徐々に空気供給能力が低下して、経時的に金属空気電池20の出力が低下する。以上のことから、撥水層1の水との接触角を100度以上120度以下とすることで、金属空気電池20の出力を所望値以上に維持できる。

【0022】

撥水層1の水との接触角の上限は、120度未満であることが好ましい。撥水層1の水との接触角の下限は、110度以上であることが好ましく、112度以上であることがより好ましく、114度以上であることが更に好ましく、115度以上であることが一層好ましい。また、撥水層1の水との接触角は、100度、102度、110度、112度、114度、115度、118度、及び120度から選ばれる2つの値の範囲内であってもよい。

【0023】

撥水層1の水との接触角は、所望の接触角を有する撥水層形成材料31(図3参照)を適宜選択することにより調整できる。例えば、所望の接触角を有する撥水層形成材料31の市販品を使用することができる。なお、撥水層1の水との接触角は、例えば、後述する撥水層形成材料31の延伸、及び撥水層1と触媒層2との圧着によって、実質的に変化しない。撥水層1の水との接触角の測定方法は、実施例に記載の方法又はその代替法である。

【0024】

撥水層1の水との接触角を所望の範囲内の値に調整しやすいことから、撥水層1は、フ

10

20

30

40

50

フッ素樹脂を含有することが好ましく、フッ素樹脂のみを含有することがより好ましい。撥水層1は、1種のフッ素樹脂のみを含有してもよく、2種以上のフッ素樹脂を含有してもよい。撥水層1が含有するフッ素樹脂としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン（以下「PTFE」と記載することがある）、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体（以下「FEP」と記載することがある）、パーフルオロアルコキシフッ素樹脂（以下「PFA」と記載することがある）、及びポリフッ化ビニリデン（以下「PVDF」と記載することがある）が挙げられる。撥水層1は、PTFE、FEP、PFA、及びPVDFのうちの少なくとも1種（例えば、1種）を含有することが好ましい。

#### 【0025】

撥水層1は、焼成層であってもよく、未焼成層であってもよい。未焼成層は、撥水層形成材料31の混練物を焼成することなく、自然乾燥させることにより得られる。撥水層1の水との接触角を所望の範囲内の値に維持するためには、撥水層1は、未焼成層であることが好ましい。撥水層1は、1層構造を有していてもよく、2層又は3層以上の多層構造を有していてもよい。

#### 【0026】

撥水層1の厚さは、100 $\mu$ m以上250 $\mu$ m以下であることが好ましい。撥水層1の厚さが100 $\mu$ m以上であると、撥水層1に適度な強度を付与できる。撥水層1の厚さが250 $\mu$ m以下であると、触媒層2への空気Gの供給が容易となる。

#### 【0027】

（触媒層）

触媒層2は、多孔質であることが好ましい。触媒層2の厚さは、例えば、100 $\mu$ m以上2mm以下であることが好ましく、500 $\mu$ m以上1mm以下であることがより好ましい。触媒層2は、例えば、結着剤と、触媒粒子と、導電剤とを含有する。

#### 【0028】

結着剤は、触媒層2の形状を保つ目的で、触媒層2に含有される。結着剤としては、例えば、フッ素樹脂が挙げられる。フッ素樹脂は耐アルカリ性を有するため、フッ素樹脂がアルカリ性の電解質4により腐食することを抑制できる。フッ素樹脂としては、PTFEが好ましい。PTFEは、繊維状に発達しながら触媒粒子を結着することができる。また、PTFEは、撥水性及び耐熱性に優れる。

#### 【0029】

触媒粒子は、酸素還元反応に対する触媒活性を有する。触媒粒子の表面において、酸素還元反応が進行する。触媒粒子の材料としては、例えば、金属酸化物及び銀が挙げられる。金属酸化物としては、例えば、酸化マンガン（具体的には、 $MnO_2$ 、及び $Mn_3O_4$ 等）及びペロブスカイト型金属酸化物が挙げられる。触媒粒子の表面は、導電剤により覆われていてもよい。また、触媒粒子の表面が、導電剤により構成される多孔質層で覆われていてもよい。触媒粒子の表面が導電剤により覆われていることで、酸素還元反応が進行する触媒粒子の表面に、速やかに電子を供給することができる。触媒粒子の体積中位径 $D_{50}$ は、5 $\mu$ m以上100 $\mu$ m以下であることが好ましく、5 $\mu$ m以上50 $\mu$ m以下であることがより好ましい。触媒粒子の体積中位径 $D_{50}$ がこのような範囲内であると、触媒粒子の表面を導電剤で容易に覆うことができる。

#### 【0030】

導電剤は、集電体3と触媒粒子の表面とを電氣的に接続し、酸素還元反応に必要な電子を触媒粒子の表面に供給する。導電剤は、例えば、導電性を有する炭素粒子である。導電剤の材料としては、例えば、カーボンブラック、カーボンファイバー、カーボンナノチューブ、活性炭、及びグラファイトが挙げられる。導電剤の体積中位径 $D_{50}$ は、10nm以上100nm以下であることが好ましく、10nm以上50nm以下であることがより好ましい。導電剤の体積中位径 $D_{50}$ がこのような範囲内であると、触媒層2内で、導電剤が効率的に導電経路を形成することができる。

#### 【0031】

（集電体）

10

20

30

40

50

集電体 3 は、気体である酸素ガスと、液体である水と、固体である触媒粒子との三相界面（例えば、触媒粒子の表面）に、電子を供給する。集電体 3 は、水を通させる孔を有している。集電体 3 は、多孔質である。集電体 3 の厚さは、100 μm 以上 600 μm 以下であることが好ましい。

【0032】

集電体 3 の材質としては、例えば、ニッケル、銀、金、白金、及びステンレス鋼が挙げられる。また、集電体 3 の材質は、ニッケルめっき処理された金属であってもよい。ニッケルめっき処理された金属としては、例えば、ニッケルメッキされた鉄、及びニッケルメッキされたステンレス鋼が挙げられる。集電体 3 の材質は、ニッケル又はニッケルめっき処理された金属であることが好ましい。このような材質の集電体 3 は耐アルカリ性を有するため、集電体 3 がアルカリ性の電解質 4 により腐食することを抑制できる。

10

【0033】

集電体 3 の形状は特に限定されず、集電体 3 は、例えば、平板状構造、又は網状構造を有していてもよい。集電体 3 を介して触媒層 2 と撥水層 1 とを強く密着させるためには、集電体 3 が網状構造を有していることが好ましい。

【0034】

網状構造を有する集電体 3 としては、例えば、金属メッシュ、エキスバンドメタル、及びパンチングメタルが挙げられる。金属メッシュとしては、例えば、平織、綾織、平畳織、及び綾畳織の金属メッシュが挙げられる。集電体 3 は、平織の金属メッシュを含むことが好ましく、10メッシュ以上30メッシュ以下の平織の金属メッシュを含むことがより好ましい。

20

【0035】

以上、第1実施形態の空気極 10 について説明した。第1実施形態の空気極 10 によれば、金属空気電池 20 の出力を所望値以上に維持できる。また、電界紡糸のような工程が不要となるため、第1実施形態の空気極 10 によれば、製造工程の簡略化及び製造コストの低減を図りつつ、金属空気電池 20 の出力を所望値以上に維持できる。

【0036】

< 第2実施形態：空気極の製造方法 >

第2実施形態の空気極 10 の製造方法は、第1実施形態の空気極 10 を製造するための方法である。以下、空気極 10 の製造方法の一例を説明する。空気極 10 の製造方法は、撥水層形成工程と、圧着工程とを少なくとも含む。空気極 10 の製造方法は、必要に応じて、触媒層形成工程を更に含んでいてもよい。

30

【0037】

（触媒層形成工程）

触媒層形成工程において、触媒粒子の粉末と、導電剤と、結着剤と、分散媒とを混練して混練物を形成する。次いで、混練物を圧延して、触媒層 2 を形成する。触媒層 2 は、例えば、シート状である。なお、触媒層 2 として市販品を使用する場合には、触媒層形成工程を省略してもよい。

【0038】

（撥水層形成工程）

40

撥水層形成工程において、撥水層形成材料 31 を延伸して、撥水層 1 を形成する。無孔層である撥水層形成材料 31 が引き伸ばされることによって、撥水層 1 が形成されるとともに、撥水層 1 に多数個の孔が形成される。このようにして、延伸により、撥水層 1 の表面における開孔率が 40 面積% 以上となるように、撥水層 1 に多数個の孔が形成される。撥水層形成材料 31 としては、既に述べた撥水層 1 に含有されるフッ素樹脂が挙げられる。延伸は、1軸延伸であってもよく、2軸延伸であってもよい。1軸延伸は、撥水層 1 の幅方向又は長さ方向における延伸である。2軸延伸は、撥水層 1 の幅方向及び長さ方向の両方向における延伸である。延伸は、例えば、延伸機を用いて行われる。

【0039】

図 3 を参照しながら、撥水層形成材料 31 が 1 軸延伸される場合を例に挙げて、延伸方

50

法について説明する。図3は、延伸機の延伸ユニット30の上面を示し、この延伸機は空気極10の製造方法の撥水層形成工程に用いられる。延伸機は、延伸ユニット30を備える。延伸ユニット30には、撥水層形成材料31がセットされる。撥水層形成材料31は、例えば、シート状である。延伸ユニット30は、第1クリップ32と、第2クリップ33と、第1クリップ搬送路34と、第2クリップ搬送路35とを備える。撥水層形成材料31は、搬送方向 $D_s$ に沿って搬送される。第1クリップ32は、撥水層形成材料31の一端を挟む。第2クリップ33は、撥水層形成材料31の他端を挟む。第1クリップ32、及び第2クリップ33は、各々、第1クリップ32及び第2クリップ33を移動させるための駆動装置（不図示）に接続している。第1クリップ32は、第1クリップ搬送路34に沿って移動する。第2クリップ33は、第2クリップ搬送路35に沿って移動する。

10

#### 【0040】

延伸ユニット30には、撥水層形成材料31の搬送方向 $D_s$ の上流側から、第1領域301と、第2領域302（延伸領域）と、第3領域303（熱処理領域）とが、記載された順に配置されている。また、延伸ユニット30には、第1位置 $P_1$ ～第10位置 $P_{10}$ が設定される。第1位置 $P_1$ は、第1クリップ搬送路34上で、且つ撥水層形成材料31の搬送方向 $D_s$ における第1領域301の上流端に位置する。第2位置 $P_2$ は、第2クリップ搬送路35上で、且つ撥水層形成材料31の搬送方向 $D_s$ における第1領域301の上流端に位置する。第3位置 $P_3$ は、第1クリップ搬送路34上で、且つ撥水層形成材料31の搬送方向 $D_s$ における第1領域301の下流端に位置する。第4位置 $P_4$ は、第2クリップ搬送路35上で、且つ撥水層形成材料31の搬送方向 $D_s$ における第1領域301の下流端に位置する。第5位置 $P_5$ は、第1クリップ搬送路34上で、且つ撥水層形成材料31の搬送方向 $D_s$ における第2領域302の下流端に位置する。第6位置 $P_6$ は、第2クリップ搬送路35上で、且つ撥水層形成材料31の搬送方向 $D_s$ における第2領域302の下流端に位置する。第7位置 $P_7$ は、第1クリップ搬送路34上で、且つ撥水層形成材料31の搬送方向 $D_s$ における第3領域303の下流端に位置する。第8位置 $P_8$ は、第2クリップ搬送路35上で、且つ撥水層形成材料31の搬送方向 $D_s$ における第3領域303の下流端に位置する。第9位置 $P_9$ は、第1クリップ搬送路34上で、且つ撥水層形成材料31の搬送方向 $D_s$ における第3領域303よりも下流に位置する。第10位置 $P_{10}$ は、第2クリップ搬送路35上で、且つ撥水層形成材料31の搬送方向 $D_s$ における第3領域303よりも下流に位置する。

20

30

#### 【0041】

第1領域301において、第1クリップ搬送路34と第2クリップ搬送路35とは、互いに平行になるように対向して配置される。また、第1領域301において、第1クリップ搬送路34と第2クリップ搬送路35とは、各々、搬送方向 $D_s$ に対して平行に配置される。第1位置 $P_1$ と第2位置 $P_2$ との間の距離 $L_1$ は、第3位置 $P_3$ と第4位置 $P_4$ との間の距離 $L_2$ と同じである。延伸ユニット30の第2領域302（延伸領域）において、第1クリップ搬送路34と第2クリップ搬送路35とのレール間距離が徐々に大きくなるように、第1クリップ搬送路34と第2クリップ搬送路35とが対向して配置される。第5位置 $P_5$ と第6位置 $P_6$ との間の距離 $L_3$ は、第3位置 $P_3$ と第4位置 $P_4$ との間の距離 $L_2$ よりも長い。延伸ユニット30の第3領域303（熱処理領域）において、第1クリップ搬送路34と第2クリップ搬送路35とは、互いに平行になるように対向して配置される。また、第3領域303において、第1クリップ搬送路34と第2クリップ搬送路35とは、各々、搬送方向 $D_s$ に対して平行に配置される。第5位置 $P_5$ と第6位置 $P_6$ との間の距離 $L_3$ は、第7位置 $P_7$ と第8位置 $P_8$ との間の距離 $L_4$ と同じである。

40

#### 【0042】

延伸は、例えば、次の手順で行われる。第1位置 $P_1$ において、搬送方向 $D_s$ に沿って搬送されてきた撥水層形成材料31の一端を、第1クリップ32が挟む。第2位置 $P_2$ において、搬送方向 $D_s$ に沿って搬送された撥水層形成材料31の他端を、第2クリップ33が挟む。撥水層形成材料31が第1クリップ32及び第2クリップ33に挟まれた状態で、第1位置 $P_1$ から第3位置 $P_3$ まで第1クリップ搬送路34に沿って第1クリップ32が

50

移動し、第2位置 $P_2$ から第4位置 $P_4$ まで第2クリップ搬送路35に沿って第2クリップ33が移動する。次いで、撥水層形成材料31が第1クリップ32及び第2クリップ33に挟まれた状態で、第3位置 $P_3$ から第5位置 $P_5$ まで第1クリップ搬送路34に沿って第1クリップ32が移動し、第4位置 $P_4$ から第6位置 $P_6$ まで第2クリップ搬送路35に沿って第2クリップ33が移動する。第2領域302(延伸領域)において、第1クリップ搬送路34と第2クリップ搬送路35とのレール間距離が徐々に大きくなるにつれて、搬送方向 $D_s$ に対して垂直な方向(幅方向)に、撥水層形成材料31が徐々に延伸される。延伸により、撥水層1が得られる。

【0043】

次いで、撥水層1は、必要に応じて、第3領域303(熱処理領域)において、熱処理されてもよい。撥水層1が熱処理される場合、撥水層1が第1クリップ32及び第2クリップ33に挟まれた状態で熱処理されながら、第5位置 $P_5$ から第7位置 $P_7$ まで第1クリップ搬送路34に沿って第1クリップ32が移動し、第6位置 $P_6$ から第8位置 $P_8$ まで第2クリップ搬送路35に沿って第2クリップ33が移動する。

10

【0044】

但し、撥水層1に、熱処理を行わなくてもよい。撥水層1が熱処理されない場合、撥水層1が第1クリップ32及び第2クリップ33に挟まれた状態で、第5位置 $P_5$ から第7位置 $P_7$ まで第1クリップ搬送路34に沿って第1クリップ32が移動し、第6位置 $P_6$ から第8位置 $P_8$ まで第2クリップ搬送路35に沿って第2クリップ33が移動する。

【0045】

次いで、撥水層1が第1クリップ32及び第2クリップ33に挟まれた状態で、第7位置 $P_7$ から第9位置 $P_9$ まで第1クリップ搬送路34に沿って第1クリップ32が移動し、第8位置 $P_8$ から第10位置 $P_{10}$ まで第2クリップ搬送路35に沿って第2クリップ33が移動する。次いで、第9位置 $P_9$ で第1クリップ32が撥水層1を放し、第10位置 $P_{10}$ で第2クリップ33が撥水層1を放す。

20

【0046】

撥水層1の表面における開孔率は、第3位置 $P_3$ と第4位置 $P_4$ との間の距離 $L_2$ 、第5位置 $P_5$ と第6位置 $P_6$ との間の距離 $L_3$ 、搬送方向 $D_s$ における第2領域302の長さ $L_5$ 、及び撥水層形成材料31の搬送速度のうち少なくとも1つを変更することにより調整できる。第3位置 $P_3$ と第4位置 $P_4$ との間の距離 $L_2$ が小さくなる程、撥水層1の表面における開孔率は高くなる。第5位置 $P_5$ と第6位置 $P_6$ との間の距離 $L_3$ が大きくなる程、撥水層1の表面における開孔率は高くなる。搬送方向 $D_s$ における第2領域302の長さ $L_5$ が短くなる程、撥水層1の表面における開孔率は高くなる。撥水層形成材料31の搬送速度が速くなる程、撥水層1の表面における開孔率は高くなる。

30

【0047】

第3位置 $P_3$ と第4位置 $P_4$ との間の距離 $L_2$ は、50mm以上500mm以下であることが好ましい。第5位置 $P_5$ と第6位置 $P_6$ との間の距離 $L_3$ は、100mm以上1000mm以下であることが好ましい。搬送方向 $D_s$ における第2領域302の長さ $L_5$ は、0.5m以上3.0m以下であることが好ましく、0.5m以上1.8m以下であることが好ましい。撥水層形成材料31の搬送速度は、1m/分以上5m/分以下であることが好ましい。

40

【0048】

なお、延伸前に撥水層形成材料31を延伸させ易い形状に加工してもよい。例えば、撥水層形成材料31を混練して混練物を得、混練物を圧延してシート状の圧延物を得、シート状の圧延物を延伸に用いてもよい。

【0049】

(圧着工程)

圧着工程において、撥水層1と、触媒層2と、任意の集電体3とを圧着する。撥水層1と触媒層2と任意の集電体3とを圧着することにより、空気極10が得られる。まず、集電体3と、集電体3上に配置される触媒層2と、触媒層2上に配置される撥水層1とを備

50

える積層体を準備する。積層体の表面に対して垂直な方向に、圧着のための圧力（以下「プレス圧」と記載することがある）を付与する。このようにして、積層体の表面に位置する撥水層 1 に圧力を付与することにより、撥水層 1 の表面における開孔率を低下させる。つまり、撥水層 1 に圧力を付与することにより、多孔質層である撥水層 1 の孔を適度につぶして、撥水層 1 の表面における開孔率を低下させる。開孔率の低下によって、撥水層 1 の表面における開孔率が 30 面積%以上 45 面積%未満に調整される。

#### 【0050】

撥水層 1 の表面における開孔率の低下率 A は、20.0%以上であることが好ましい。撥水層 1 の表面における開孔率の低下率 A は、下記式（1）から算出される。式（1）中、 $A_1$  は圧着工程の前の撥水層 1 の表面における開孔率を表す。 $A_2$  は圧着工程の後の撥水層 1 の表面における開孔率を表す。

$$A = 100 \times (A_1 - A_2) / A_1 \cdots (1)$$

#### 【0051】

プレス圧が高い程、開孔率の低下率 A は高くなる。開孔率の低下率 A は、プレス圧がどの程度であるかを示す指標となる。開孔率の低下率 A が 20.0%以上であると、プレス圧が高くなり、撥水層 1 と触媒層 2 との接着力が高まり、密着性が向上する。これにより、漏液の発生による空気供給能力の低下を好適に抑制でき、金属空気電池 20 の出力を所望値以上に好適に維持できる。

#### 【0052】

撥水層 1 と触媒層 2 との接着力を高めて、金属空気電池 20 の出力の低下を抑制するためには、開孔率の低下率 A は、22.0%以上であることが好ましく、24.0%以上であることがより好ましく、25.0%以上であることが更に好ましく、30.0%以上であることが一層好ましく、40.0%以上であることが特に好ましい。開孔率の低下率 A の上限は特に限定されないが、例えば、50.0%未満である。開孔率の低下率 A が 50.0%未満であると、撥水層 1 の孔が適度に残るため、空気供給能力を好適に維持できる。

#### 【0053】

撥水層 1 と触媒層 2 との接着力を高めつつ、圧着工程後の撥水層 1 の表面における開孔率を所望の範囲内に調整するためには、圧着工程前の撥水層 1 の表面における開孔率は、40 面積%以上であることが好ましく、40 面積%以上 80 面積%以下であることがより好ましく、40 面積%以上 60 面積%以下であることが更に好ましい。圧着工程後の撥水層 1 の表面における開孔率は、第 1 実施形態で述べた撥水層 1 の表面における開孔率に相当する。

#### 【0054】

開孔率の低下率 A を所望の範囲に調整し易いことから、プレス圧は、1.80 kN/cm<sup>2</sup>以上 3.00 kN/cm<sup>2</sup>以下であることが好ましく、1.85 kN/cm<sup>2</sup>以上 2.80 kN/cm<sup>2</sup>以下であることがより好ましい。プレス時間は、0.5 分以上 10 分以下であることが好ましい。以上、第 2 実施形態の空気極 10 の製造方法について説明した。

#### 【0055】

< 第 3 実施形態：金属空気電池 >

次に、第 3 実施形態の金属空気電池 20 を説明する。金属空気電池 20 の概要は、図 2 を参照して、既に述べたとおりである。金属空気電池 20 は、第 1 実施形態の空気極 10 と、金属極 5 と、電解質 4 とを少なくとも備える。金属空気電池 20 は、金属極 5 を負極（アノード）とし、空気極 10 を正極（カソード）とする。金属空気電池 20 は、例えば、亜鉛空気電池、リチウム空気電池、ナトリウム空気電池、カルシウム空気電池、マグネシウム空気電池、アルミニウム空気電池、又は鉄空気電池である。金属極 5 の材料としては、例えば、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、及び鉄が挙げられる。電解質 4 としては、電解液が好ましく、水酸化カリウム水溶液がより好ましい。金属空気電池 20 は、公知の方法により組み立てることができる。以上、第

10

20

30

40

50

3 実施形態の金属空気電池 20 について説明した。

【実施例】

【0056】

以下、実施例を用いて本発明を更に具体的に説明するが、本発明は実施例の範囲に何ら限定されない。

【0057】

空気極 (A - 1) ~ (A - 9) 及び (B - 1) ~ (B - 14) の作製方法、測定方法、評価方法、及び評価結果について、説明する。

【0058】

[ 作製方法 ]

< 空気極 (A - 1) の作製 >

( 触媒層形成工程 )

触媒としての二酸化マンガンを (中央電気工業株式会社製「CMD - K200」) 1.0 重量部と、導電剤としてのカーボンブラック 1.5 重量部とを、ボールミルを用いて、一晚混合した。ボールミルには、直径 4 mm のジルコニアボールを使用した。加圧ニーダーの容器に、得られた混合物 (詳しくは、二酸化マンガ及びカーボンブラックの混合物) と、結着剤としての PTFE (ダイキン工業株式会社製「ポリフロン PTFE D - 210C」、PTFE 分散液、分散媒：水、固形分濃度：60 wt %) と、水とを加えた。PTFE 分散液の添加量は、容器内の全固形分の重量に対する PTFE の含有率が 25 wt % となるような量であった。水の添加量は、容器内の全固形分の濃度が 50 wt % となるような量であった。加圧ニーダーを用いて、容器の内容物を混練して、混練物を得た。ロール圧延機を用いて、混練物をシート状に成形して、乾燥させた。これにより、触媒層を得た。

【0059】

( 撥水層形成工程 )

図 3 を再び参照して、撥水層 1 の作製について説明する。PTFE 粉末 (ダイキン工業株式会社製「ポリフロン PTFE F - 104」) 100 重量部とエタノール 100 重量部とを混練して、混練物を得た。ロール圧延機 (株式会社サンクメタル製「メカ式加圧 1 トン精密ロールプレス」) を用いて、混練物を圧延して、シート状の圧延物を得た。このシート状の圧延物を撥水層形成材料 31 とした。シート状の圧延物は、無孔膜であった。続いて、延伸機 (ブルックナー社製) を用いて、シート状の圧延物を延伸 (より具体的には、1 軸延伸) した。延伸機の延伸ユニット 30 の第 2 領域 302 (延伸領域) において、撥水層形成材料 31 の搬送方向  $D_s$  に対して垂直な方向に、シート状の圧延物が延伸された。延伸条件は、入口幅 (距離  $L_2$ ) が 300 mm であり、出口幅 (距離  $L_3$ ) が 800 mm であり、延伸領域の長さ (第 2 領域 302 の長さ  $L_5$ ) が 1.0 m であり、シート搬送速度が 3 m / 分であった。延伸により、シート状の延伸物を得られた。このようにして、多孔膜である撥水層 1 を得た。なお、撥水層形成工程は常温にて行い、第 3 領域 303 (熱処理領域) における熱処理は行わなかった。以上、図 3 を参照して、撥水層 1 の作製について説明した。

【0060】

( 圧着工程 )

集電体として、ニッケルメッシュ (20 メッシュ) を使用した。集電体の上に、作製した触媒層を配置した。触媒層の上に、作製した撥水層を配置した。次いで、圧着工程を行った。詳しくは、撥水層の表面に対して垂直方向に、圧力を付与 (プレス) しながら、撥水層と触媒層と集電体とを一体化して、空気極 (A - 1) を得た。圧力を付与した際に、撥水層と触媒層とが圧着された。プレスの条件は、プレス圧が表 1 に示す通りであり、プレス時間が 2 分間であり、プレス温度が 25 であった。

【0061】

< 空気極 (A - 2) ~ (A - 9) 及び (B - 10) ~ (B - 14) の作製 >

表 1 に示す撥水層形成材料を使用したこと、撥水層形成工程の延伸における延伸領域の

10

20

30

40

50

長さを表 1 に示す長さに設定したこと、及び圧着工程におけるプレス圧を表 1 に示すプレス圧に設定したこと以外は、空気極 ( A - 1 ) の作製と同じ方法で、空気極 ( A - 2 ) ~ ( A - 9 ) 及び ( B - 10 ) ~ ( B - 14 ) の各々を作製した。

【 0 0 6 2 】

< 空気極 ( B - 1 ) ~ ( B - 9 ) の作製 >

表 1 に示す撥水層形成材料を使用したこと、撥水層形成工程を行うことなく表 1 に示す撥水層形成材料をそのまま撥水層として使用したこと、及び圧着工程におけるプレス圧を表 1 に示すプレス圧に設定したこと以外は、空気極 ( A - 1 ) の作製と同じ方法で、空気極 ( B - 1 ) ~ ( B - 9 ) の各々を作製した。

【 0 0 6 3 】

10

【 表 1 】

空気極	撥水層形成材料		撥水層形成工程		圧着工程
	材質	商品名	シート 搬送速度 [m/分]	延伸領域 長さ L <sub>5</sub> [m]	プレス圧 [kN/cm <sup>2</sup> ]
A-1	PTFE	A	3	1.0	2.15
A-2	PTFE	A	3	1.0	2.15
A-3	PFA	B	3	1.0	2.15
A-4	FEP	C	3	1.0	2.15
A-5	PVDF	D	3	1.0	2.15
A-6	PTFE	A	3	1.0	1.85
A-7	PTFE	A	3	1.0	2.80
A-8	PTFE	A	3	1.5	2.15
A-9	PTFE	A	3	1.8	2.15
B-1	PTFE	E	—	—	3.15
B-2	PTFE	F	—	—	2.85
B-3	PTFE	F	—	—	3.15
B-4	PTFE	G	—	—	2.15
B-5	PTFE	G	—	—	2.85
B-6	PTFE	G	—	—	3.15
B-7	PP	H	—	—	2.15
B-8	PE	I	—	—	2.15
B-9	PET	J	—	—	2.15
B-10	PTFE	A	3	1.0	1.65
B-11	PTFE	A	3	1.0	1.35
B-12	PTFE	A	3	1.0	3.15
B-13	PTFE	A	3	2.0	2.15
B-14	PTFE	A	3	2.2	2.45

20

30

40

【 0 0 6 4 】

表 1 中の「 A 」は、上記 < 空気極 ( A - 1 ) の作製 > の撥水層形成工程で作製した撥水層形成材料 3 1 ( 無孔膜 ) を示す。なお、PTFE 粉末のロットにより、4 種類の接触角 ( 具体的には、114 度、115 度、116 度、及び 118 度 ) を有する撥水層形成材料 3 1 の各々が得られた。「 B 」は、ダイキン工業株式会社製「ネオフロン PFA フィルム AF - 0 1 0 0 」を示す。「 C 」は、ダイキン工業株式会社製「ネオフロン FEP フィルム NF - 0 1 0 0 」を示す。「 D 」は、PROFESSIONAL PLASTIC

50

S社製「P V D Fフィルム」を示す。「E」は、住友電工ファインポリマー株式会社製「ポアフロン（登録商標）F P - 0 2 2 - 6 0」を示す。「F」は、住友電工ファインポリマー株式会社製「ポアフロン H P - 0 2 0 - 3 0」を示す。「G」は、住友電工ファインポリマー株式会社製「ポアフロン W P - 0 2 0 - 8 0」を示す。「H」は、東レ株式会社製「トレファン（登録商標）B O」を示す。「I」は、日東電工株式会社製「サンマップ（登録商標）L C」を示す。「J」は、東レ株式会社製「ルミラー（登録商標）」を示す。表1中の「B」～「D」で示す撥水層形成材料に対しては、撥水層形成工程において、混練及びロール圧延機による圧延を行わず、延伸機による延伸のみを行った。表1中の「-」は、撥水層形成工程を行わず、「撥水層形成材料」欄に記載の市販品を、そのまま撥水層として使用したことを示す。

10

## 【0065】

## [測定方法]

## &lt;撥水層の水との接触角の測定&gt;

動的接触角計（F T A社製「F T A 1 2 5」）を用いて、上記撥水層の作製で得られた撥水層の表面の水との接触角を測定した。水との接触角を、表2及び表3に示す。

## 【0066】

## &lt;圧着工程前の撥水層の開孔率の測定&gt;

走査型電子顕微鏡（S E M、株式会社日立ハイテクノロジーズ製「電界放出形走査電子顕微鏡 S - 4 8 0 0」）を用いて、1万倍の倍率で、圧着工程前の撥水層の表面を観察し、S E M画像を得た。S E M画像に画像処理を行うことにより、1視野中に観察される多数個の孔の各々の面積を算出した。式「開孔率 = 1 0 0 × 多数個の孔の面積の合計 / 1視野の面積」から、圧着工程前の撥水層の表面における開孔率  $A_1$ （単位：面積%）を算出した。開孔率  $A_1$  を、表3に示す。

20

## 【0067】

## &lt;圧着工程後の撥水層の開孔率の測定&gt;

走査型電子顕微鏡（S E M、株式会社日立ハイテクノロジーズ製「電界放出形走査電子顕微鏡 S - 4 8 0 0」）を用いて、1万倍の倍率で、圧着工程後の撥水層の表面（触媒層と接触している面と反対側の面）を観察し、S E M画像を得た。S E M画像に画像処理を行うことにより、1視野中に観察される多数個の孔の各々の面積を算出した。式「開孔率 = 1 0 0 × 多数個の孔の面積の合計 / 1視野の面積」から、圧着工程後の撥水層の表面における開孔率  $A_2$ （単位：面積%）を算出した。圧着工程後の撥水層の表面における開孔率  $A_2$  を、表2及び表3に示す。

30

## 【0068】

また、測定した圧着工程前の撥水層の表面における開孔率  $A_1$  と、圧着工程後の撥水層の表面における開孔率  $A_2$  とから、式（1）に従って、開孔率の低下率  $A$  を算出した。算出した開孔率の低下率  $A$  を、表3に示す。

## 【0069】

## &lt;圧着工程後の撥水層の孔径の測定方法及び測定結果&gt;

上記<圧着工程後の撥水層の開孔率の測定>において、1視野中に観察された多数個の孔の各々の面積から、各孔の円相当径を算出した。1視野あたり50個の孔の円相当径を測定した。この円相当径の測定を、10視野について行った。そして、式「数平均孔径 = 測定した円相当径の合計 / 測定した孔の個数（即ち500個）」から、数平均孔径（単位：nm）を算出した。また、測定した500個の孔の円相当径のうちの最大値を、最大孔径（単位：nm）とした。また、測定した500個の孔の円相当径のうちの最小値を、最小孔径（単位：nm）とした。空気極（A - 1）～（A - 9）のうち、代表例として空気極（A - 1）の測定結果を示す。空気極（A - 1）の数平均孔径は220 nmであり、最大孔径は500 nmであり、最小孔径は50 nmであった。

40

## 【0070】

## [評価方法及び評価結果]

## &lt;触媒層と撥水層との密着性の評価&gt;

50

空気極 (A - 1) ~ (A - 9) 及び (B - 1) ~ (B - 14) に対し、触媒層と撥水層との密着性を評価した。図 4 を参照して、触媒層と撥水層との密着性の評価方法を説明する。図 4 に示すように、空気極 10 は、撥水層 1 と、触媒層 2 と、集電体 3 とを備えていた。空気極 10 の一端において、触媒層 2 から、撥水層 1 を剥がした。剥がした側の触媒層 2 の一端  $P_A$  を固定したまま、撥水層 1 の一端を引っ張り方向  $D_A$  に引っ張り、撥水層 1 を剥がし切るまでの最大張力 (180° 剥離強度、単位: N) を測定した。測定に使用した空気極 10 のサンプルの幅は 55 mm であり、長さは 55 mm であった。また、引っ張り速度は 2 mm / 秒であった。剥離強度の測定結果を、表 2 及び表 3 に示す。

#### 【0071】

##### < 電気特性の評価 >

以下、図 2 を再び参照して、金属空気電池 20 について説明する。まず、図 2 に示すような金属空気電池 20 を作製した。金属空気電池 20 は、空気極 10 と、金属極 5 と、電解質 4 とを備えていた。正極として、空気極 10 (詳しくは、空気極 (A - 1) ~ (A - 9) 及び (B - 1) ~ (B - 14) の各々) を使用した。負極である金属極 5 として、亜鉛板を使用した。電解質 4 として、7 M の水酸化カリウム水溶液を使用した。

#### 【0072】

バッテリーテストシステム (菊水電子工業株式会社製「PFX2011」) を用いて、作製した金属空気電池の I - V 曲線特性を評価した。詳しくは、30 mA / cm<sup>2</sup> の条件下で、金属空気電池の放電電圧 (単位: V) を測定した。金属空気電池の作製直後 (初期) の金属空気電池の放電電圧  $V_0$ 、及び作製から 6 ヶ月後の金属空気電池の放電電圧  $V_6$  を、各々、測定した。放電電圧  $V_0$ 、及び放電電圧  $V_6$  の測定結果を、表 2 及び表 3 に示す。次いで、式「低下率 = 100 × ( $V_0 - V_6$ ) /  $V_0$ 」から、放電電圧の低下率 (単位: %) を算出した。算出した放電電圧の低下率を、表 2 及び表 3 に示す。放電電圧の低下率が大きな値である程、経時的に放電電圧が低下し、金属空気電池の出力が低下したことを示す。作製から 6 ヶ月後の金属空気電池の放電電圧  $V_6$  が 1.00 V 以上であり且つ放電電圧の低下率が 10.0 % 未満である金属空気電池を、電気特性が良好であると評価した。

#### 【0073】

表 2 及び表 3 中の「接触角」は撥水層の水との接触角を示す。表 2 及び表 3 中の「圧着後」欄の「開孔率  $A_2$ 」は、各々、圧着工程後の撥水層の表面における開孔率を示す。表 3 中の「圧着前」欄の「開孔率  $A_1$ 」は、圧着工程前の撥水層の表面における開孔率を示す。表 3 中の「圧着後」欄の「低下率 A」は、式 (1) から算出される撥水層の表面における開孔率の低下率を示す。表 1 及び表 2 中の「PP」、「PE」、及び「PET」は、各々、ポリプロピレン、ポリエチレン、及びポリエステルを示す。

#### 【0074】

10

20

30

【表 2】

	空氣極	撥水層			密着性	放電電圧		
		材質	接觸角 [度]	压着後 開孔率 A <sub>2</sub> [面積%]		初期 V <sub>0</sub> [V]	6ヶ月後 V <sub>6</sub> [V]	低下率 [%]
実施例 1	A-1	PTFE	118	39	0.72	1.17	1.09	6.8
実施例 2	A-2	PTFE	114	41	0.86	1.14	1.07	6.1
実施例 3	A-3	PFA	112	43	0.92	1.16	1.11	4.3
実施例 4	A-4	FEP	110	38	0.89	1.18	1.12	5.1
実施例 5	A-5	PVDF	102	41	0.92	1.15	1.08	6.1
比較例 1	B-1	PTFE	125	22	0.47	0.97	0.79	18.6
比較例 2	B-2	PTFE	123	27	0.42	1.05	0.84	20.0
比較例 3	B-3	PTFE	123	21	0.58	0.98	0.88	10.2
比較例 4	B-4	PTFE	121	36	0.41	1.16	0.92	20.7
比較例 5	B-5	PTFE	121	28	0.66	1.07	0.95	11.2
比較例 6	B-6	PTFE	121	22	0.77	0.98	0.91	7.1
比較例 7	B-7	PP	94	38	0.95	1.19	1.01	15.1
比較例 8	B-8	PE	88	40	0.96	1.18	0.97	17.8
比較例 9	B-9	PET	65	38	0.98	1.15	0.76	33.9

【 0 0 7 5 】

10

20

30

40

【表 3】

	空気極	撥水層				密着性	放電電圧		
		材質	接触角 [度]	圧着後			初期 $V_0$ [V]	6ヶ月後 $V_6$ [V]	低下率 [%]
				圧着前 開孔率 $A_1$ [面積%]	開孔率 $A_2$ [面積%]				
実施例 2	A-2	PTFE	114	56	41	26.8	1.14	1.07	6.1
実施例 6	A-6	PTFE	115	56	44	21.4	1.16	1.05	9.5
実施例 7	A-7	PTFE	114	56	32	42.9	1.07	1.01	5.6
実施例 8	A-8	PTFE	114	46	35	23.9	1.12	1.05	6.3
実施例 9	A-9	PTFE	115	41	31	24.4	1.10	1.01	8.2
比較例 10	B-10	PTFE	114	56	45	19.6	1.15	1.02	11.3
比較例 11	B-11	PTFE	116	56	47	16.1	1.16	0.91	21.6
比較例 12	B-12	PTFE	114	56	28	50.0	1.05	0.98	6.7
比較例 13	B-13	PTFE	114	37	28	24.3	1.07	0.91	15.0
比較例 14	B-14	PTFE	115	33	25	24.2	1.01	0.93	7.9

10

20

30

## 【0076】

表 2 及び表 3 に示すように、空気極 (A - 1) ~ (A - 9) の各々において、撥水層の表面における開孔率は、30 面積%以上 45 面積%未満であった。撥水層の水との接触角は、100 度以上 120 度以下であった。このため、表 2 及び表 3 に示すように、空気極 (A - 1) ~ (A - 9) の各々を備える空気金属電池では、放電電圧  $V_6$  が 1.00 V 以上であり且つ放電電圧の低下率が 10.0% 未満であった。空気極 (A - 1) ~ (A - 9) の各々を備える金属空気電池は、出力を所望値以上に維持でき、空気金属電池の電気特性が良好であった。また、空気極 (A - 1) ~ (A - 9) では、実使用可能な程度以上に、触媒層と撥水層との密着性を有していた。

40

## 【0077】

一方、表 2 に示すように、空気極 (B - 1) ~ (B - 3) 及び (B - 5) ~ (B - 6) の各々において、撥水層の表面における開孔率が 30 面積%以上ではなく、撥水層の水との接触角が 120 度以下ではなかった。表 2 に示すように、空気極 (B - 4) において、

50

撥水層の水との接触角が120度以下ではなかった。表2に示すように、空気極(B-7)~(B-9)の各々において、撥水層の水との接触角が100度以上ではなかった。表3に示すように、空気極(B-10)~(B-11)の各々において、撥水層の表面における開孔率(圧着工程後の開孔率)が、45面積%未満ではなかった。表3に示すように、空気極(B-12)~(B-14)の各々において、撥水層の表面における開孔率(圧着工程後の開孔率)が、30面積%以上ではなかった。このため、表2及び表3に示すように、空気極(B-1)~(B-14)の各々を備える空気金属電池では、放電電圧 $V_0$ が1.00V以上であること、及び放電電圧の低下率が10.0%未満であることのうちの一方又は両方を満たさなかった。

【0078】

以上のことから、空気極(A-1)~(A-9)を包含する本発明の空気極は、金属空気電池に備えられた場合に、金属空気電池の出力を所望値以上に維持できることが示された。また、本発明の金属空気電池は、出力を所望値以上に維持できることが示された。更に、本発明の空気極の製造方法によれば、金属空気電池の出力を所望値以上に維持できる空気極を製造できることが示された。

【産業上の利用可能性】

【0079】

本発明の空気極、及び本発明の製造方法により製造された空気極は、金属空気電池の空気極に利用できる。本発明の金属空気電池は、例えば、補聴器、携帯電話、及びデジタルカメラのような電子機器の主電源、補助電源、及び充電器に利用できる。

【符号の説明】

【0080】

- 1 : 撥水層
- 2 : 触媒層
- 2 a : 触媒層の面
- 2 b : 触媒層の面
- 3 : 集電体
- 4 : 電解質
- 5 : 金属極
- 10 : 空気極
- 20 : 金属空気電池
- 31 : 撥水層形成材料

10

20

30

