

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2025年5月30日(30.05.2025)



(10) 国際公開番号

WO 2025/109869 A1

(51) 国際特許分類:

H01M 4/96 (2006.01) H01M 12/08 (2006.01)
C01B 32/05 (2017.01)

株式会社 (TOYO TANSO CO., LTD.) [JP/JP];
〒5550011 大阪府大阪市西淀川区竹島5
丁目7番12号 (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/034872

(22) 国際出願日: 2024年9月30日(30.09.2024)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

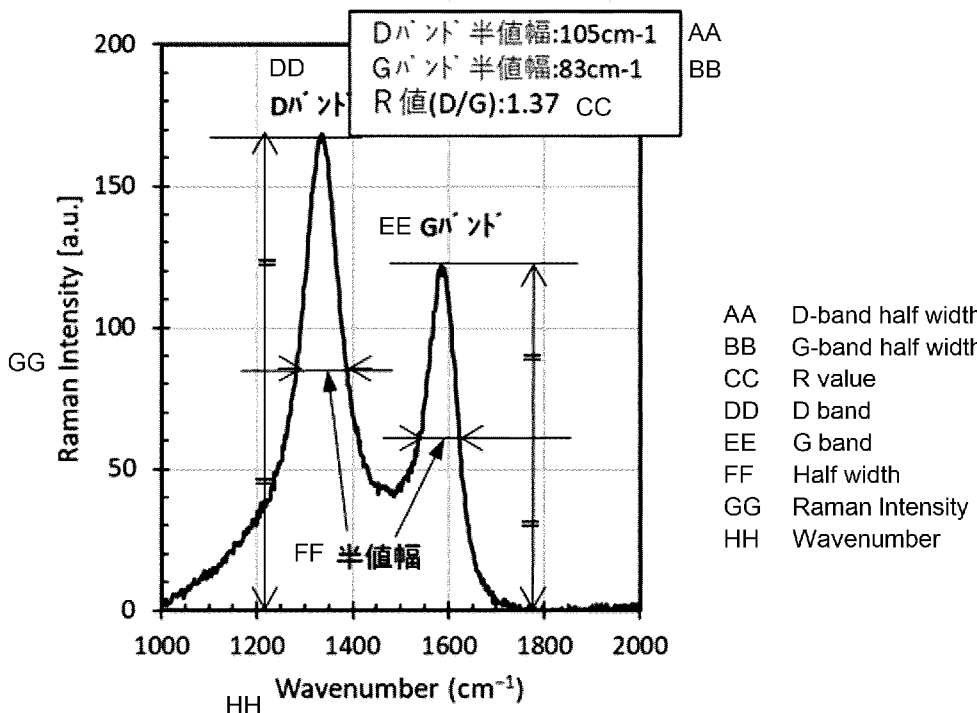
特願 2023-198522 2023年11月22日(22.11.2023) JP

(71) 出願人: 国立研究開発法人物質・材料研究機構 (NATIONAL INSTITUTE FOR MATERIALS SCIENCE) [JP/JP]; 〒3050047 茨城県つくば市千現一丁目2番地1 (JP). 東洋炭素

(72) 発明者: 亀田 隆 (KAMEDA Takashi); 〒3050047 茨城県つくば市千現一丁目2番地1 国立研究開発法人物質・材料研究機構内 (JP). 松田 翔一 (MATSUDA Shoichi); 〒3050047 茨城県つくば市千現一丁目2番地1 国立研究開発法人物質・材料研究機構内 (JP). 山口 祥司 (YAMAGUCHI Shoji); 〒3050047 茨城県つくば市千現一丁目2番地1 国立研究開発法人物質・材料研究機構内 (JP). 森下 隆広 (MORISHITA Takahiro); 〒5550011 大阪府大阪市西淀川区竹島5丁目7番12号 東洋炭素株式会社内 (JP). 高田 順司 (TAKADA Junji); 〒5550011 大阪府大阪市

(54) Title: POROUS CARBON PARTICLE FOR FORMING POROUS CARBON FILM USED FOR POSITIVE ELECTRODE OF AIR BATTERY, POROUS CARBON FILM FOR POSITIVE ELECTRODE OF AIR BATTERY, AND AIR BATTERY

(54) 発明の名称: 空気電池の正極に用いる多孔炭素膜形成用の多孔質炭素粒子、空気電池の正極用の多孔炭素膜、及び空気電池



(57) Abstract: Porous carbon particles for forming a porous carbon film used for a positive electrode of an air battery according to one embodiment of the present invention satisfy all of a) to g). a) The half width of a D-band peak in a Raman spectrum is 30-60 cm⁻¹. b) The half width of a G-band peak in the Raman spectrum is 32-80 cm⁻¹. c)

西淀川区竹島5丁目7番12号 東洋炭素株式会社内 (JP). 中嶋 優花(NAKAJIMA Yuka);
〒5550011 大阪府大阪市西淀川区竹島5丁目
7番12号 東洋炭素株式会社内 (JP).

(74) 代理人: 相 田 悟, 外 (AIDA Satoru et al.);
〒1040031 東京都中央区京橋1-19-4 T
A F 京橋ビル2階 京橋知財事務所 (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

An R value, which is the ratio of the intensity of the D-band peak to the intensity of the G-band peak in the Raman spectrum, is 0.8 or more. d) A plane spacing d_{002} of the (002) plane of carbon determined by X-ray diffraction (XRD) has a portion of 0.336-0.355 nm. e) The volume of pores having a diameter of 1-1000 nm determined by a BJH method from an adsorption isotherm obtained by a nitrogen adsorption method is 1.5-10.0 cm^3/g . f) The volume of pores having a diameter of 1-100 nm determined by the BJH method from the adsorption isotherm obtained by the nitrogen adsorption method is 1.0-8.0 cm^3/g . g) The specific surface area determined by the BET method from the adsorption isotherm obtained by the nitrogen adsorption method is 500-2000 cm^2/g .

(57) 要約: 本発明の一形態に係る空気電池の正極に用いる多孔炭素膜形成用の多孔質炭素粒子は、下記 a) から g) を全て満たすものである。 a) ラマンスペクトルにおけるDバンドピークの半値幅が、 30 cm^{-1} 以上 60 cm^{-1} 以下である。 b) ラマンスペクトルにおけるGバンドピークの半値幅が、 32 cm^{-1} 以上 80 cm^{-1} 以下である。 c) ラマンスペクトルにおけるGバンドピークの強度に対するDバンドピークの強度の比であるR値が、0.8以上である。 d) エックス線回折法(XRD)による、炭素の(002)面の面間隔 d_{002} が 0.336 nm 以上 0.355 nm 以下の部分を有する。 e) 窒素吸着法で得られた吸着等温線からBJH法により求めた、直径 1 nm 以上 1000 nm 以下の細孔の容積が、 $1.5\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上 $10.0\text{ cm}^3/\text{g}$ 以下である。 f) 窒素吸着法で得られた吸着等温線からBJH法により求めた、直径 1 nm 以上 100 nm 以下の細孔の容積が、 $1.0\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上 $8.0\text{ cm}^3/\text{g}$ 以下である。 g) 窒素吸着法で得られた吸着等温線からBET法により求めた比表面積が、 $500\text{ cm}^2/\text{g}$ 以上 $2000\text{ cm}^2/\text{g}$ 以下である。

明 細 書

発明の名称：空気電池の正極に用いる多孔炭素膜形成用の多孔質炭素粒子、空気電池の正極用の多孔炭素膜、及び空気電池

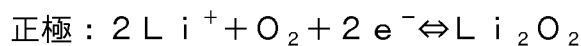
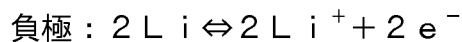
技術分野

[0001] 本発明は、空気電池の正極に用いる多孔炭素膜形成用の多孔質炭素粒子、空気電池の正極用の多孔炭素膜、及び空気電池に関する。

背景技術

[0002] スマート社会を支える原動力として電池が着目され、その需要が急激に高まっている。電池にはいろいろな種類のものがあるが、その中でも空気電池は、小型・軽量で、かつ大容量が得られる電池として、特に注目を集めている。

[0003] 空気電池は、正極活物質として空気中の酸素を用い、負極活物質として金属を用いた電池で、金属空気電池とも呼ばれ、燃料電池の一種と位置づけられている電池である。その代表としては、リチウムイオンを吸蔵放出可能な金属又は化合物を負極活物質として用いる、リチウム空気電池がある。リチウム空気電池における各電極での反応は、次式で表される。



[0004] 空気電池は、正極活物質が空気中の酸素で、正極活物質を電池外部から供給することが可能であるため、電池の小型・軽量化が可能で、大容量化に適する構造を有するものといえる。

[0005] 空気電池の高性能化に向けて、種々の取組みがなされており、正極の構成材料については、以下の報告がある。

[0006] 特許文献1には、直径1 nm以上の細孔の占める細孔容積が1.0 ml/g以上の炭素質物を主体とする正極を具備する空気電池が開示されている。その実施例1においては、炭素質物として、直径1 nm以上の細孔の占める細孔容積が2.15 ml/gで、BET法比表面積が1350 m²/gである

規則 91,
12.11.2024

ケッチェンブラックEC600JDの使用が挙げられている。そして、この炭素質物をバインダーと混合してシート状に成型し、正極に用いたことで、空気電池が 2450mAh/g の放電容量を示したことが記載されている。

[0007] 特許文献2には、金属空気電池の正極に用いられる多孔質炭素に関し、全細孔容積に対して、 20nm 以上の孔径を有する細孔割合が 70% 以上であることが好ましい旨、及び 1nm 以上の細孔の占める細孔容積が 1ml/g 以上であることが好ましい旨の記載がある。その実施例1では、5サイクルの充放電後も高い容量を維持していた（容量維持率 60% ）ことが記載されている。

[0008] 特許文献3には、空気電池の正極に用いられる多孔炭素構造体に関し、原料の多孔質炭素粒子にケッチェンブラック（登録商標）を用いた新規な方法により、直径 1nm 以上、 200nm 以下の細孔の占める細孔容積が、 $1.2\text{cm}^3/\text{g}$ 以上、 $7.0\text{cm}^3/\text{g}$ 以下で、かつ直径 1nm 以上、 1000nm 以下の細孔の占める細孔容積が、 $2.3\text{cm}^3/\text{g}$ 以上、 $10.0\text{cm}^3/\text{g}$ 以下である多孔炭素構造体を作製し、これを正極に用いることで、放電容量の大きな空気電池が得られたことが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開2002-15737号公報

特許文献2：特開2015-76125号公報

特許文献3：国際公開第2020/235638号

特許文献4：特開2012-188309号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 特許文献1から3に示されているように、空気電池の放電容量の向上については、種々の技術検討により進展が見られている。しかしながら、二次電池として使用するためには、充放電の繰り返しによる放電容量の低下が小

さい、すなわちサイクル特性に優れることも求められている。特許文献1には、放電容量の改善として3サイクル目の放電容量の記載はあるものの、それ以上のサイクル数に関する記載、すなわち充放電の繰り返し可能数であるサイクル数を改善する方策については言及されていない。特許文献2では、5サイクル充放電後の容量維持率が60%に留まっている。特許文献3には、サイクル特性に関して具体的な記載がなされていない。このように、従来の空気電池は、サイクル特性に関しては、実用化に十分なものとはいえなかった。

[0011] 本発明の課題は、上記問題に鑑み、大きな放電容量を有し、かつサイクル特性に優れる空気電池を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明者は、上記課題を解決するために鋭意検討を重ね、空気電池の正極として用いる多孔炭素膜の構成材料に、特定の構造・物性を有する多孔質炭素粒子を採用すると共に、膜の構造・物性を特定のものとすることで、サイクル特性に優れる空気電池が得られることを見出し、本発明を完成させた。

[0013] すなわち、本発明は、以下の態様を含む。

[1]

下記a)からg)を全て満たす、空気電池の正極に用いる多孔炭素膜形成用の多孔質炭素粒子。

a) ラマンスペクトルにおけるDバンドピークの半値幅が、 30 cm^{-1} 以上 60 cm^{-1} 以下である。

b) ラマンスペクトルにおけるGバンドピークの半値幅が、 32 cm^{-1} 以上 80 cm^{-1} 以下である。

c) ラマンスペクトルにおけるGバンドピークの強度に対するDバンドピークの強度の比であるR値が、0.8以上である。

d) エックス線回折法(XRD)による、炭素の(002)面の面間隔 d_{002} が 0.336 nm 以上 0.355 nm 以下の部分を有する。

e) 窒素吸着法で得られた吸着等温線からB J H法により求めた、直径1 nm以上1 0 0 0 nm以下の細孔の容積が、 $1.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上 $10.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下である。

f) 窒素吸着法で得られた吸着等温線からB J H法により求めた、直径1 nm以上1 0 0 nm以下の細孔の容積が、 $1.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上 $8.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下である。

g) 窒素吸着法で得られた吸着等温線からB E T法により求めた比表面積が、 $500 \text{ cm}^2/\text{g}$ 以上 $2000 \text{ cm}^2/\text{g}$ 以下である。

[2]

態様[1]に記載の多孔質炭素粒子を含むと共に、下記A)からD)を全て満たす、空気電池の正極用の多孔炭素膜。

A) ラマンスペクトルにおけるDバンドピークの半値幅が 64 cm^{-1} 未満である。

B) 窒素吸着法で得られた吸着等温線からB J H法により求めた、直径1 nm以上1 0 0 0 nm以下の細孔の容積が、 $1.2 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上 $8.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下である。

C) 窒素吸着法で得られた吸着等温線からB J H法により求めた、直径1 nm以上1 0 0 nm以下の細孔の容積が、 $0.8 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上 $7.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下である。

D) 窒素吸着法で得られた吸着等温線からB E T法により求めた比表面積が、 $400 \text{ cm}^2/\text{g}$ 以上 $2000 \text{ cm}^2/\text{g}$ 以下である。

[3]

前記A) ラマンスペクトルにおけるDバンドピークの半値幅が 37 cm^{-1} 以上である、態様[2]に記載の多孔炭素膜。

[4]

見かけ密度が $0.10 \text{ g}/\text{cm}^3$ 以上 $0.20 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下である、態様[2]又は[3]に記載の多孔炭素膜。

[5]

空隙率が85%以上99%以下である、態様[2]から[4]のいずれかの多孔炭素膜。

[6]

態様[2]から[5]のいずれかに記載の多孔炭素膜を正極に備える空気電池。

発明の効果

[0014] 本発明によれば、大きな放電容量を有し、かつサイクル特性に優れた空気電池を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]本発明の一側面（第2の側面）に係る空気電池の正極用の多孔炭素膜の製造工程を示すフローチャートである。

[図2]本発明の一側面（第3の側面）に係る空気電池の構造例を示す断面模式図である。

[図3]本発明の一側面（第3の側面）に係る積層型空気電池の構造例を示す断面模式図である。

[図4]多孔質炭素粒子のラマンスペクトルにおけるピークの半値幅の決定法を説明する図である。なお、図示されるスペクトルは、比較例8に係る多孔質炭素粒子（KB）について測定されたものである。

[図5]実施例1に係る多孔質炭素粒子（PC-1）のエックス線回折チャートである。

[図6]実施例1に係る多孔質炭素粒子（PC-1）のラマンスペクトルである。

[図7]実施例及び比較例で作製した、容量測定用のコインセル（CR2032）の構造を示す断面模式図である。

[図8]実施例及び比較例で作製した、サイクル特性評価用セルの構造を示す断面模式図である。

[図9]比較例1に係る多孔炭素粒子（CPC-1）のエックス線回折チャートである。

[図10]比較例1に係る多孔質炭素粒子（CPC-1）のラマンスペクトルである。

[図11]実施例2に係る多孔炭素粒子（PC-2）のエックス線回折チャートである。

[図12]比較例2に係る多孔炭素粒子（CPC-2）のエックス線回折チャートである。

[図13]実施例3に係る多孔炭素粒子（PC-3）のエックス線回折チャートである。

[図14]比較例3に係る多孔炭素粒子（CPC-3）のエックス線回折チャートである。

[図15]実施例4に係る多孔質炭素粒子（PC-4）のエックス線回折チャートである。

[図16]実施例4に係る多孔質炭素粒子（PC-4）のラマンスペクトルである。

[図17]実施例5に係る多孔質炭素粒子（PC-5）のエックス線回折チャートである。

[図18]実施例5に係る多孔質炭素粒子（PC-5）のラマンスペクトルである。

[図19]比較例4に係る多孔質炭素粒子（CPC-4）のエックス線回折チャートである。

[図20]比較例4に係る多孔質炭素粒子（CPC-4）のラマンスペクトルである。

[図21]比較例5に係る多孔質炭素粒子（CPC-5）のエックス線回折チャートである。

[図22]比較例5に係る多孔質炭素粒子（CPC-5）のラマンスペクトルである。

[図23]比較例6に係る多孔質炭素粒子（CPC-6）のエクス線回折チャートである。

[図24]比較例6に係る多孔質炭素粒子（CPC-6）のラマンスペクトルである。

[図25]実施例8に係る多孔炭素粒子（PC-8）のエクス線回折チャートである。

[図26]比較例7に係る多孔炭素粒子（CPC-7）のエクス線回折チャートである。

[図27]比較例8に係る多孔炭素粒子（KB）のエクス線回折チャートである。

発明を実施するための形態

[0016] 以下、本発明を実施するための形態について、図面を参照しながら説明する。説明中では、同様の要素には同様の番号を付し、説明の繰り返しを省略する。なお、本発明はこれらの実施形態に限定されるものではない。

[0017] 《多孔質炭素粒子》

a) ラマンスペクトルにおけるDバンドピークの半値幅

本発明の一側面に係る、空気電池の正極に用いる多孔炭素膜形成用の多孔質炭素粒子（以下、「第1の側面に係る多孔質炭素粒子」と記載することがある）は、ラマンスペクトルにおけるDバンドピークの半値幅が、 30 cm^{-1} 以上 60 cm^{-1} 以下である。ラマンスペクトルにおけるDバンドピークの半値幅が上記範囲内にあることで、良好なサイクル特性を有する空気電池が得られる。これは、以下の作用機序によるものと推定される。

[0018] 炭素のラマンスペクトルでは、通常、炭素の結晶性に由来する、Gバンドピークと呼ばれるピークが、 1600 cm^{-1} 付近に現れ、結晶の乱れに由来する、Dバンドピークと呼ばれるピークが、 1350 cm^{-1} 付近に現れる。Gバンドピーク及びDバンドピークはいずれも、炭素の結晶性が高くなるにつれて鋭くなり、その半値幅、すなわち強度が最大値の半分となる位置におけるピーク幅、は小さくなる。結晶の乱れに由来するDバンドピークの半値

幅が 60 cm^{-1} を超える炭素は、結晶性がかなり低く、結晶の乱れが多量に存在するものといえる。他方、Dバンドピークの半値幅が 30 cm^{-1} 未満である炭素は、結晶性がかなり高く、結晶の乱れの量が少ないものといえる。そうすると、ラマンスペクトルにおけるDバンドピークの半値幅が 30 cm^{-1} 以上 60 cm^{-1} 以下である第1の側面に係る多孔質炭素粒子は、結晶の乱れが適当量存在するものといえる。

[0019] 正極に多孔炭素膜を備えるリチウム空気電池において、放電時に正極で起こる反応は、負極から移動してくるリチウムイオンと外部雰囲気から移動拡散してくる酸素とが、炭素細孔内表面から電子を受け取り、該細孔内に過酸化リチウムを生成するものである。この場合、細孔量の多い正極の方が、より多くの過酸化リチウムを蓄えることができ、放電容量の大きな電池が得られる点で好ましい。しかし、細孔量が多いということは、反応に与る炭素の面積が大きいということであるから、細孔量の多い正極は、電解液と酸素との反応により電解液の分解が生じやすくなる点では好ましくない。このとき、細孔の内表面を形成する炭素の結晶の乱れが多すぎると、電解液と酸素との反応がさらに促進されて電解液の分解が進み易くなり、電解液の減少が早まることで、少ない充放電サイクル数で放電容量が低下してしまう。これに対し、ラマンスペクトルにおけるDバンドピークの半値幅が 60 cm^{-1} 以下である、結晶の乱れの量が多すぎない多孔質炭素粒子を用いて多孔炭素膜を形成し、これをリチウム空気電池の正極に用いると、電解液と酸素との反応に起因する電解液の分解が抑制されることで、充放電の繰り返しに伴う放電容量の低下が抑制される。

[0020] 他方、結晶性の高すぎる多孔質炭素粒子を含む正極では、当該多孔質炭素粒子の細孔内表面と電解液との親和性が低いことに起因して、電解液が細孔内表面に止まり難くなり、少ない充放電サイクル数で放電容量が低下してしまう。これに対し、ラマンスペクトルにおけるDバンドの半値幅が 30 cm^{-1} 以上である、結晶の乱れがある程度存在する多孔質炭素粒子を用いた多孔炭素膜の場合は、これをリチウム空気電池の正極に用いると、細孔内表面と電

解液との親和性が高まることで、充放電の繰り返しに伴う放電容量の低下が抑制される。

[0021] 以上から、第1の側面に係る多孔質炭素粒子では、ラマンスペクトルにおけるDバンドピークの半値幅を、 30 cm^{-1} 以上 60 cm^{-1} 以下とする。空気電池のサイクル特性をより向上させる点からは、Dバンドピークの半値幅は、 35 cm^{-1} 以上 55 cm^{-1} 以下であることが好ましい。

[0022] b) ラマンスペクトルにおけるGバンドピークの半値幅

第1の側面に係る多孔質炭素粒子は、ラマンスペクトルにおけるGバンドピークの半値幅が、 32 cm^{-1} 以上 80 cm^{-1} 以下である。ラマンスペクトルにおけるGバンドピークの半値幅が上記範囲内にあることで、良好なサイクル特性を有する空気電池が得られる。これは、以下の作用機序によるものと推定される。

[0023] 上述したラマンスペクトルにおけるピークの半値幅と炭素の結晶性との関係から、ラマンスペクトルにおけるGバンドピークの半値幅が 32 cm^{-1} 以上 80 cm^{-1} 以下である炭素は、その結晶性が、上記半値幅が 80 cm^{-1} を超えるものよりは高く、上記半値幅が 32 cm^{-1} 未満のものよりは低くなっている。

[0024] 結晶性が低すぎる、すなわち非晶質性が高すぎる多孔質炭素粒子は、これを含む多孔炭素膜を形成してリチウム空気電池の正極に用いると、上記多孔質炭素粒子の表面で電解液と酸素との反応が起こりやすいことに起因して、電解液の分解が進み易くなる。このため、電解液の減少が早まることで、少ない充放電サイクル数で放電容量が低下してしまう。これに対し、ラマンスペクトルにおけるGバンドピークの半値幅が 80 cm^{-1} 以下である、結晶性が低すぎない多孔質炭素粒子を用いて多孔炭素膜を形成し、これをリチウム空気電池の正極に用いると、電解液と酸素との反応に起因する電解液の分解が抑制されることで、充放電の繰り返しに伴う放電容量の低下が抑制される。

[0025] 反対に、結晶性が高まりすぎ、非晶質性が低下しすぎた多孔質炭素粒子は、これを含む多孔炭素膜を形成してリチウム空気電池の正極に用いると、多孔質炭素の細孔内表面と電解液の親和性が低いことに起因して、電解液が細孔内表面に止まり難くなり、少ない充放電サイクル数で放電容量が低下してしまう。これに対し、ラマンスペクトルにおけるGバンドピークの半値幅が 32 cm^{-1} 以上である、結晶の乱れがある程度存在する多孔質炭素粒子を用いた多孔炭素膜の場合は、これをリチウム空気電池の正極に用いると、細孔内表面と電解液との親和性が高まることで、充放電の繰り返しに伴う放電容量の低下が抑制される。

[0026] 以上から、第1の側面に係る多孔質炭素粒子では、ラマンスペクトルにおけるGバンドピークの半値幅を、 32 cm^{-1} 以上 80 cm^{-1} 以下とする。空気電池のサイクル特性をより向上させる点からは、Gバンドピークの半値幅は、 35 cm^{-1} 以上 75 cm^{-1} 以下が好ましい。

[0027] c) ラマンスペクトルにおけるGバンドピークの強度に対するDバンドピークの強度の比 (R値)

第1の側面に係る多孔質炭素粒子は、ラマンスペクトルにおけるGバンドピークの強度 I_G に対するDバンドピークの強度 I_D の比であるR値 ($= I_D / I_G$) が、0.8以上である。R値は、炭素の結晶性が高くなるほど小さい値となり、グラファイトに至るとR値は0.02以下となる。多孔質炭素粒子のラマンスペクトルにおけるR値が0.8以上であるということは、炭素が適度の非晶質性を有することを示しており、この非晶質性により、多孔炭素膜を形成してリチウム空気電池の正極に用いた場合に、細孔内表面と電解液との親和性が高まることで、充放電の繰り返しに伴う放電容量の低下が抑制される。これに対し、R値が0.8未満であると、炭素の結晶性が高くなり過ぎて、すなわち非晶質性が低くなり過ぎて、細孔内表面と電解液の親和性が低下し、電解液が細孔表面に止まり難くなることで、少ない充放電サイクル数で放電容量が低下してしまう。特許文献2の実施例1では、メソポーラスカーボンとPTFEバイндаとを含む正極 (多孔炭素膜) のラマンスペク

トルにおいて、R値が0.4程度となっている。この正極のラマンスペクトルにおけるGバンドピーク及びDバンドピークは、正極の製法から見て、メソポーラスカーボンについて得られる各ピークにほぼ一致することから、当該メソポーラスカーボンのR値は本発明の範囲外であり、このためサイクル数も容量維持率60%で5サイクルと、低いレベルにとどまっている。空気二次電池のサイクル特性をより向上させる点からは、R値は、1.0以上が好ましい。

[0028] d) エックス線回折法(XRD)による、炭素の(002)面の面間隔 d_{002}

規則 91,
12.11.2024

第1の側面に係る多孔質炭素粒子は、エックス線回折法(XRD)で得られる、炭素の(002)面の面間隔 d_{002} が0.355nm以下の部分を有する。これにより良好なサイクル特性を有する空気電池が得られる。これは、以下の作用機序によるものと推定される。

エックス線回折において炭素は、 2θ が 20° から 30° の範囲に、炭素結晶の厚み方向、すなわち炭素網面の積層方向に起因するピークが現れる。このときのピークトップの位置の 2θ の値から、Braggの式により、炭素網の面間隔である d_{002} を算出する。この炭素網面の面間隔は、炭素の結晶性が高い程小さくなる、すなわち炭素網面間の距離が小さくなる。炭素網面の面間隔が小さくなると、エックス線回折では、ピークトップの位置の 2θ ($^\circ$)の値が大きい側にシフトし、反対に、結晶性が悪く炭素網面の距離が大きい場合は、 2θ ($^\circ$)は小さい側にシフトし、ピークもブロードになってしまう。この(002)面の面間隔 d_{002} が0.355nm以下の場合、炭素粒子に結晶性炭素がある程度存在し、0.355nmを超える場合は、結晶性炭素が少ない炭素粒子であることを示す。因みに、最も結晶性の高い黒鉛の(002)面の面間隔 d_{002} は0.3354nmで、最も小さい値となっている。

正極に多孔炭素膜を備えるリチウム空気電池において、放電時に正極で起こる反応は、負極から移動してくるリチウムイオンと外部雰囲気から移動拡散してくる酸素とが、炭素細孔内表面から電子を受け取り、該細孔内に過

酸化リチウムを生成するものである。この場合、細孔量の多い正極の方が、より多くの過酸化リチウムを蓄えることができ、放電容量の大きな電池が得られる点で好ましい。しかし、細孔量が多いということは、反応に与る炭素の面積が大きいということであるから、細孔量の多い正極は、電解液と酸素との反応により電解液の分解が生じやすくなる点では好ましくない。このとき、細孔の内表面を形成する炭素の結晶性が低すぎる、すなわち非晶質性が強すぎると、電解液と酸素との反応が促進されて電解液の分解が進み易くなり、電解液の減少が早まることで、少ない充放電サイクル数で放電容量が低下してしまう。これに対し、結晶性炭素がある程度存在すると、電解液と酸素との反応に起因する電解液の分解が抑制され、充放電の繰り返しに伴う放電容量の低下が抑制される。空気電池のサイクル特性をより向上させる点からは、炭素の(002)面の面間隔 d_{002} が 0.350 nm 以下であることが、より好ましい。下限は、 0.336 nm 以上であることが好ましい。この値を下回ると結晶性が高くなり過ぎて、電解液との親和性が小さくなり、電解液が細孔内表面に止まり難くなり、少ない充放電サイクル数で放電容量が低下してしまう。

[0029] e) 直径 1 nm 以上 1000 nm 以下の細孔の容積

第1の側面に係る多孔質炭素粒子は、窒素吸着法で得られた吸着等温線からBJH (Barrett-Joyner-Hallenda) 法により求めた、直径 1 nm 以上 1000 nm 以下の細孔の容積が、 $1.5\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上 $10.0\text{ cm}^3/\text{g}$ 以下である。直径 1 nm 以上 1000 nm 以下の細孔の容積が $1.5\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上であることで、多孔質炭素粒子を用いて形成した多孔炭素膜をリチウム空気電池の正極とした際に、放電時にリチウムイオンと酸素とが反応して生成する過酸化リチウムを、より多く蓄えることができ、放電容量の大きなリチウム空気電池が得られる。放電容量のより大きなリチウム空気電池を得る点からは、直径 1 nm 以上 1000 nm 以下の細孔の容積は、 $1.6\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上であることが好ましい。他方、直径 1 nm 以上 1000 nm 以下の細孔の占める細孔容積が $10.0\text{ cm}^3/\text{g}$ 以下である

ことで、多孔質炭素粒子を用いて形成した多孔炭素膜の強度の低下を抑制できる。多孔炭素膜の強度保持の点からは、直径 1 nm 以上 1000 nm 以下の細孔の容積は、 $8.0\text{ cm}^3/\text{g}$ 以下であることが好ましい。

[0030] f) 直径 1 nm 以上 100 nm 以下の細孔の容積

第1の側面に係る多孔質炭素粒子は、窒素吸着法で得られた吸着等温線からB J H法により求めた、直径 1 nm 以上 100 nm 以下の細孔の容積が $1.0\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上 $8.0\text{ cm}^3/\text{g}$ 以下である。直径 1 nm 以上 100 nm 以下の細孔の容積が大きいことは、細孔の中でも比較的径の小さいものが多く存在することを意味する。径の小さい細孔では、リチウム空気電池の放電時にリチウムイオンと酸素とが反応して生成する過酸化リチウムのサイズも、比較的小さく抑えられる。そして、このような小さなサイズの過酸化リチウムは、その表面積が大きいことに起因して、充電時にリチウムイオンと酸素とに分かれる反応が進みやすいため、充放電の繰り返しによる放電容量の低下が抑制される。この作用は、多孔炭素膜を構成する多孔質炭素粒子における直径 1 nm 以上 100 nm 以下の細孔の容積が $1.0\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上の場合に顕著となることから、第1側面に係る多孔質炭素粒子では、直径 1 nm 以上 100 nm 以下の細孔の容積を $1.0\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上とする。充放電の繰り返しによる放電容量の低下をより抑制する点からは、直径 1 nm 以上 100 nm 以下の細孔の容積は $1.5\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上であることが好ましい。他方、直径 1 nm 以上 100 nm 以下の細孔の容積が $8.0\text{ cm}^3/\text{g}$ 以下であることで、多孔質炭素粒子を用いて形成した多孔炭素膜の強度の低下を抑制できる。多孔炭素膜の強度保持の点からは、直径 1 nm 以上 100 nm 以下の細孔の容積は、 $7.0\text{ cm}^3/\text{g}$ 以下であることが好ましい。

[0031] g) 比表面積

第1の側面に係る多孔質炭素粒子は、窒素吸着法で得られた吸着等温線からB E T法により求めた比表面積が、 $500\text{ cm}^2/\text{g}$ 以上 $2000\text{ cm}^2/\text{g}$ 以下である。B E T法により求めた比表面積が $500\text{ cm}^2/\text{g}$ 以上である

ことで、多孔質炭素粒子を用いて形成した多孔炭素膜をリチウム空気電池の正極とした際に、放電時に酸素とリチウムイオンとが電子を受け取り、過酸化リチウムとなるための反応の場合、及び充電時に過酸化リチウムが電子を手放し、酸素とリチウムイオンになるための反応の場合が共に多くなり、放電反応及び充電反応が進み易くなる。充放電反応を促進する点からは、BET法により求めた比表面積は $700\text{ cm}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましい。他方、BET法による比表面積が $2000\text{ cm}^2/\text{g}$ 以下であることで、多孔質炭素粒子を用いて形成した多孔炭素膜の強度の低下を抑制できる。多孔炭素膜の強度保持の点からは、BET法により求めた比表面積は $1700\text{ cm}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましい。

[0032] 《多孔質炭素粒子の製造方法》

第1の側面に係る多孔質炭素粒子は、例えば、上記特許文献4に開示された、有機質樹脂を、酸化物粒子（鋳型粒子）と溶液または粉末状態において湿式もしくは乾式混合し、混合物を非酸化性雰囲気又は減圧雰囲気で一次熱処理して有機質樹脂を炭化した後、洗浄処理することで酸化物を取り除いて非晶質の多孔質炭素（炭素質焼成体）を作製し、しかる後、この非晶質の多孔質炭素を、非酸化雰囲気或いは減圧雰囲気で、非晶質の多孔質炭素が結晶化する温度以上で二次熱処理する操作において、各種条件を最適化することで製造することができる。以下、この製造方法について詳述する。

[0033] 〈有機質樹脂と酸化物粒子との混合〉

まず、有機質樹脂と酸化物粒子とを混合する。有機質樹脂は、多孔質炭素粒子の炭素質壁の構成材料となる。このような樹脂としては、ポリビニルアルコール、脂肪族系又は芳香族系のポリエステル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、アクリル系樹脂、スチレン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリアクリロニトリル系樹脂、ポリブタジエン及びポリイソプレン等を主体とするエラストマー等の合成樹脂、天然ゴム、及び石油樹脂等の熱可塑性樹脂、並びに、フェノール系樹脂、フラン系樹脂、エポキシ系樹脂、アルキド系樹脂等の熱硬化性樹脂が例示される。

[0034] 酸化物粒子は、有機質樹脂と混合され、後述する一次熱処理後に除去されることで、多孔質炭素粒子中の細孔の形成に寄与する。酸化物粒子を形成する酸化物としては、後述する除去工程における除去のしやすさから、周期律表における第2族元素の酸化物を好適に用いることができる。第2族元素としては、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等が挙げられるが、これらの中でも好ましいのはマグネシウム及びカルシウムであり、とりわけマグネシウムが最適である。

[0035] 酸化物粒子の結晶子径は、得られる多孔質炭素粒子の細孔の径に影響する要因である。第1の側面に係る多孔質炭素粒子を得るための、酸化物粒子の好ましい平均結晶子径は、5 nm以上50 nm以下であり、10 nm以上30 nm以下がより好ましい。

[0036] 有機質樹脂と酸化物粒子との混合方法は、両成分及び任意に添加される他の成分が均一に分布した混合物が得られるものであれば特に限定されず、インペラー、ブレード又はスクリーを備える混合機、容器自身が自公転する混合機、及びボールミル混合機等の汎用の混合装置を使用するものが例示される。

[0037] 〈一次熱処理〉

一次熱処理は、有機質樹脂と酸化物粒子とを含む混合物を、非酸化性雰囲気又は減圧雰囲気で加熱することで行う。一次熱処理により、有機質樹脂が酸化物粒子を被覆した状態で炭化し、炭素質壁となる。非酸化性雰囲気としては、アルゴン雰囲気及び窒素雰囲気が例示される。また、減圧雰囲気としては、絶対圧133 Pa(1 Torr)以下の雰囲気が例示される。加熱温度は、500℃以上1500℃以下が好ましい。加熱時間については、使用する材料、混合比、及びその他の熱処理条件等に応じて、適宜に決定することができるが、例えば、0.5時間以上3時間以内であり、より好ましくは1時間以上3時間以内である。

[0038] 〈酸化物粒子の除去〉

酸化物粒子の除去は、一次熱処理により得られた炭素質壁と酸化物粒子との複合体を、酸化物粒子を溶解する除去用溶液に浸漬することで行う。除去用溶液としては、塩酸、硫酸、硝酸、酢酸等の一般的な無機酸、及び、熱水を用いることができる。炭素質壁の変質を抑制するため、無機酸を用いる場合には、 4 mol/L 以下の希酸として用いることが好ましく、熱水を用いる場合には、温度を 80°C 以上とすることが好ましい。除去用溶液に無機酸を用いると、酸化物粒子が速やかに除去されるという利点がある。

[0039] 〈二次熱処理〉

酸化物粒子を除去して得た、非晶質の多孔質炭素の二次熱処理は、非酸化性雰囲気又は減圧雰囲気で、非晶質の炭素が結晶化する温度以上に加熱することで行う。非酸化性雰囲気としては、アルゴン雰囲気又は窒素雰囲気が例示される。また、減圧雰囲気としては、絶対圧 133 Pa (1 Torr)以下の雰囲気が例示される。加熱温度は、所望の結晶構造を短時間で円滑に形成する点からは、 1650°C 以上であることが好ましく、 1700°C 以上であることがより好ましく、 1750°C 以上であることがさらに好ましい。他方、極端な結晶性の向上を抑制する点からは、加熱温度は 2300°C 以下であることが好ましく、 2200°C 以下であることが好ましい。また、熱処理時間は、使用する材料、混合比、及びその他の熱処理条件等に応じて、適宜に決定することができるが、例えば、1時間以上3時間以内であり、より好ましくは1時間以上2時間以内である。

[0040] ≪多孔炭素膜≫

本発明の別の側面に係る、空気電池の正極用の多孔炭素膜（以下、「第2の側面に係る多孔炭素膜」と記載することがある）は、上述した第1の側面に係る多孔質炭素粒子を含むと共に、下記の特徴を有する。これにより、空気電池の正極とした際に、第1の側面に係る炭素粒子の特徴を活かした、サイクル特性に優れる空気電池が得られる。

[0041] A) ラマンスペクトルにおけるDバンドピークの半値幅

第2の側面に係る多孔炭素膜は、ラマンスペクトルにおけるDバンドピークの半値幅が 64 cm^{-1} 未満である。ラマンスペクトルにおけるDバンドピークの半値幅が 64 cm^{-1} 未満と大きすぎず、炭素の結晶性が低すぎないことで、細孔量が多い多孔炭素膜において生じやすくなる電解液と酸素との反応、及びこれに起因する電解液の分解を抑制し、充放電の繰り返しに伴う放電容量の低下を抑制することができる。充放電の繰り返しに伴う放電容量の低下の抑制効果を高める点からは、ラマンスペクトルにおけるDバンドピークの半値幅は、 63 cm^{-1} 以下であることが好ましい。

[0042] 第2の側面に係る多孔炭素膜における、ラマンスペクトルにおけるDバンドピークの半値幅の下限值は、第1の側面に係る多孔質炭素粒子を含む多孔炭素膜において得られるものであれば特に限定されないが、細孔内表面と電解液との親和性を保持して充放電の繰り返しに伴う放電容量の低下を抑制する点からは、 37 cm^{-1} 以上であることが好ましく、 40 cm^{-1} 以上であることがより好ましい。

[0043] B) 直径 1 nm 以上 1000 nm 以下の細孔の容積

第2の側面に係る多孔炭素膜は、窒素吸着法で得られた吸着等温線からB J H法により求めた、直径 1 nm 以上 1000 nm 以下の細孔の容積が、 $1.2\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上 $8.0\text{ cm}^3/\text{g}$ 以下である。多孔炭素膜における直径 1 nm 以上 1000 nm 以下の細孔の容積が $1.2\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上であることで、放電でリチウムイオンと酸素が反応して生成する過酸化リチウムをより多く蓄えることができ、放電容量の大きなリチウム空気電池が得られる。放電容量のより大きなリチウム空気電池を得る点からは、直径 1 nm 以上 1000 nm 以下の細孔の容積は、 $1.3\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上であることが好ましく、 $1.4\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上であることがより好ましい。他方、直径 1 nm 以上 1000 nm 以下の細孔の容積が $8.0\text{ cm}^3/\text{g}$ 以下であることで、多孔炭素膜が十分な強度を有するものとなる。多孔炭素膜の強度保持の点からは、直径

1 nm以上1000 nm以下の細孔の容積は、 $6.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下であることが好ましい。

[0044] C) 直径1 nm以上100 nm以下の細孔の容積

第2の側面に係る多孔炭素膜は、窒素吸着法で得られた吸着等温線からBET法により求めた、直径1 nm以上100 nm以下の細孔の容積が、 $0.8 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上 $7.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下である。上記f)にて説明したように、直径1 nm以上100 nm以下の細孔の容積が大きいことで、リチウム空気電池の放電時に生成する過酸化リチウムのサイズが小さく抑えられて、充電時の反応が進みやすくなり、充放電の繰り返しによる放電容量の低下が抑制される。この作用は、多孔炭素膜における直径1 nm以上100 nm以下の細孔の容積が $0.8 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上の場合に顕著となることから、第2の側面に係る多孔炭素膜では、直径1 nm以上100 nm以下の細孔の容積を $0.8 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上とする。充放電の繰り返しによる放電容量の低下をより抑制する点からは、直径1 nm以上100 nm以下の細孔の容積は $0.9 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上であることが好ましく、 $1.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上であることがより好ましい。他方、直径1 nm以上100 nm以下の細孔の容積が $7.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下であることで、多孔炭素膜が十分な強度を有するものとなる。多孔炭素膜の強度保持の点からは、直径1 nm以上100 nm以下の細孔の容積は、 $5.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下であることが好ましい。

[0045] D) 比表面積

第2の側面に係る多孔炭素膜は、窒素吸着法で得られた吸着等温線からBET法により求めた比表面積が、 $400 \text{ cm}^2/\text{g}$ 以上 $2000 \text{ cm}^2/\text{g}$ 以下である。多孔炭素膜のBET法により求めた比表面積が $400 \text{ cm}^2/\text{g}$ 以上であることで、リチウム空気電池の正極とした際に、放電時に酸素とリチウムイオンとが電子を受け取り、過酸化リチウムとなるための反応の場、及び充電時に過酸化リチウムが電子を手放し、酸素とリチウムイオンになるための反応の場が共に多くなり、放電反応及び充電反応が進み易くなる。充放

電反応を促進する点からは、BET法により求めた比表面積は $500\text{ cm}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましい。他方、BET法による比表面積が $2000\text{ cm}^2/\text{g}$ 以下であることで、多孔炭素膜が十分な強度を有するものとなる。多孔炭素膜の強度保持の点からは、BET法により求めた比表面積は $1800\text{ cm}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましい。

[0046] 第2の側面に係る多孔炭素膜は、上記各特徴を有することに加えて、見かけ密度が 0.10 g/cm^3 以上 0.20 g/cm^3 以下であることが好ましい。見かけ密度が 0.10 g/cm^3 以上であることで、多孔炭素膜の強度が十分なものとなり、空気電池に組み上げる際の破損が抑制される。多孔炭素膜の強度を保持する点からは、多孔炭素膜の見かけ密度は 0.11 g/cm^3 以上であることが、より好ましい。他方、見かけ密度が 0.20 g/cm^3 以下であることで、多孔炭素膜中の空隙量が、空気電池の放電反応で使われる酸素の移動経路の確保に十分なものとなり、放電容量の大きな空気電池が得られる。空気電池の放電容量を大きくする点からは、多孔炭素膜の見かけ密度は、 0.19 g/cm^3 以下であることが、より好ましい。

[0047] 第2の側面に係る多孔炭素膜は、上記各特徴を有することに加えて、空隙率が85%以上99%以下であることが好ましい。空隙率が85%以上であることで、多孔炭素膜を構成する多孔質炭素粒子間の空隙量が確保され、空気電池の正極に用いた際に、放電反応に必要な酸素の、多孔炭素膜中での移動拡散がスムーズに行われ、高負荷時でも大きな放電容量が得られる。高負荷時の放電容量を保持する点からは、多孔炭素膜の空隙率は88%以上であることがより好ましく、90%以上であることがさらに好ましい。他方、空隙率が99%以下であることで、多孔炭素膜の強度が十分なものとなり、空気電池に組み上げる際の破損が抑制される。多孔炭素膜の強度を保持する点からは、多孔炭素膜の空隙率は、97%以下であることがより好ましく、95%以下であることがさらに好ましい。空隙率は、多孔炭素膜の見かけ密度と真密度とから、

1 - (多孔炭素膜の見かけ密度) / (多孔炭素膜の構成材料の真密度)
により算出される。この式からも明らかなように、空隙率で表される粒子間の空隙は、窒素吸着法により容積が求められる、多孔質炭素粒子自身が持つ細孔とは別のものである。

[0048] 《多孔炭素膜の製造方法》

第2の側面に係る多孔炭素膜の製造方法の例を、図1を参照しながら説明する。

[0049] 〈合剤スラリーの調製（工程S1）〉

最初に、合剤スラリーを調製する。合剤は、例えば、40質量%以上90質量%以下の多孔質炭素粒子、1質量%以上15質量%以下のカーボンファイバー、5質量%以上49質量%以下のバインダー用高分子材料、及び任意成分としての10質量%以下のカーボンナノチューブ、並びにそれらを均一に分散する溶媒からなる。カーボンナノチューブは必須成分ではないものの、多孔炭素膜の補強効果を得る点からは、含有することが好ましい。

[0050] カーボンファイバーとしては、例えば、直径が0.1 μm以上20 μm以下、長さが1 mm以上20 mm以下のカーボンファイバーを用いることができる。

[0051] バインダー用高分子材料としては、ポリアクリロニトリル（PAN）、ポリフッ化ビニリデン、ポリスルホン、ポリエチレンオキサイド（PEO）、溶媒可溶型ポリイミド等を用いることができる。

[0052] 溶媒としては、例えば、ジメチルスルホキシド（DMSO）、N-メチルピロリドン（NMP）、ジメチルホルムアミド（DMF）、ジメチルアセトアミド（DMA）等を用いることができる。

[0053] カーボンナノチューブとしては、例えば、直径が0.5 nm以上20 nm以下、長さが1 μm以上20 μm以下のものを用いることができる。

[0054] 上記合材は、混合して用いる。混合は、攪拌棒、スパチュラ等を使っての手混ぜ、混合機を使っての機械式混合等、適当な方法で実施できる。混合

機としては、スリーワンモーター式攪拌機、ホモジナイザー、自公転型混練機、遊星回転混合機などを用いることができる。

[0055] 〈成型（工程 S 2）〉

次に、得られた合剤スラリーを成型し、成型体を得る。成型方法は特に限定されないが、例えば、よく知られているドクターブレードなどを用いた湿式製膜法を挙げることができる。このほか、ロールコーター法、ダイコーター法、スピンコート法、スプレーコーティング法などを挙げることができる。

[0056] 成型体の形状は、目的に応じて様々なものとすることができる。例えば、均一な厚みのシート状とすることができる。

[0057] 〈溶媒浸漬（工程 S 3）〉

その後、成型体に対して溶媒浸漬を行う。具体的には、工程 S 2 で得られた成型体をこれに含まれるバインダー用高分子材料の溶解度が低い溶媒中に浸漬して、多孔成型体とする。この溶媒浸漬工程は、非溶媒誘起相分離法により、バインダー用高分子材料を多孔質炭素粒子間に析出させて、多孔質炭素粒子同士を結着させるものである。

[0058] 使用する溶媒としては、例えば、エチルアルコール、メチルアルコール、イソプロピルアルコール及びブチルアルコール等のアルコール、水、並びにこれらの混合溶媒などを挙げることができる。

[0059] 〈乾燥（工程 S 4）〉

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

[0060] 〈不融化（工程 S 5）〉

次に、乾燥後の多孔成型体に対して不融化処理を行う。この処理は、多孔成型体に含まれるバインダー用高分子材料が、次工程の炭素化処理中に熔融

分離して成型体の形状が崩れるのを防止する目的で行う。不融化は、バインダー用高分子材料が酸化架橋して固体化することで達成できる。

[0061] 不融化は、酸素の存在下で、オープン炉や赤外線照射炉等を用いて多孔成型体を加熱することで行う。加熱温度は 250°C 以上 350°C 以下が好ましい。加熱温度を 250°C 以上とすることで、空気によるバインダー用高分子材料の酸化架橋が十分になされ、次工程である炭素化工程での溶融を抑制できる。バインダー用高分子材料の溶融をより抑制する点からは、加熱温度は 260°C 以上とすることがより好ましく、 270°C 以上とすることがさらに好ましい。他方、加熱温度を 350°C 以下とすることで、バインダー用高分子材料の分解を抑制できる。バインダー用高分子材料の分解をより抑制する点からは、加熱温度は 340°C 以下とすることがより好ましく、 330°C 以下とすることがさらに好ましい。

[0062] 加熱温度までの昇温速度は、 $100^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以下とすることが好ましく、 $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以下とすることがより好ましく、 $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以下とすることがさらに好ましい。上記昇温速度とすることで、バインダー用高分子材料の酸化架橋が十分になされ、次工程である炭素化工程での溶融を抑制できる。昇温速度の下限は特に限定されないが、加熱時間を短縮して製造コストを低減する点からは、 $0.01^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 以上が好ましい。

[0063] 不融化は、空気循環下、又は空気流通下で行うことが好ましい。酸素と、窒素やアルゴン等の不活性ガスを混合した雰囲気中での不融化も可能ではあるが、コスト的に空気の使用が好ましい。空気を流通する場合、酸素を十分に供給して不融化を促進する点からは、空気の流量は $0.1\text{ mL}/\text{min}$ 以上とすることが好ましく、 $1\text{ mL}/\text{min}$ 以上とすることがより好ましい。他方、製造コストを低減する点からは、空気の流量は $100\text{ m}^3/\text{min}$ 以下とすることが好ましく、 $50\text{ m}^3/\text{min}$ 以下とすることがより好ましく、 $10\text{ m}^3/\text{min}$ 以下とすることがさらに好ましい。

[0064] 不融化時の加熱温度での保持時間は、1分以上100時間以下が好ましい。保持時間を1分以上とすることで、バインダー用高分子材料を十分に架

橋して、炭素化時の溶融を抑制できる。バンダー用高分子材料の溶融をより抑制する点からは、保持時間は10分以上とすることが好ましく、20分以上とすることがより好ましい。他方、保持時間を100時間以下とすることで、処理時間を短縮して製造コストを低減できる。製造コストをより低減する点からは、保持時間は10時間以下とすることが好ましく、5時間以下とすることがより好ましい。

[0065] 不融化は、使用するバンダー用高分子材料の種類等により、必要なければ省略することも可能である。不融化が必要なバンダー用高分子材料は、そのまま加熱した場合に溶融液状化してしまう構造の高分子であり、溶融液状化防止のため、酸素により分子間架橋を促進し、加熱で溶融液状化しない構造に変化させる必要がある。不融化が必要なバンダー用高分子材料の例としては、ポリ塩化ビニル（PVC）、ポリビニルアセテート等が挙げられる。他方、不融化が不要なバンダー用高分子材料は、そのまま加熱しても、自身の持つ官能基により分子間架橋が進行し、軟化はするが、液状にはならず炭素化が進行するものである。不融化が不要なバンダー用高分子材料の例としては、フェノールホルムアルデヒド樹脂（PF）、ポリ塩化ビニリデン（PVDC）、ポリフェニレン（PP）、セルロース等が挙げられる。ポリアクリロニトリル（PAN）は、そのまま加熱した場合に、軟化する程度で炭素化が進む高分子材料ではあるが、ポリアクアクリロニトリルから炭素繊維を工業的に製造する場合、より架橋反応を進行させるため、空气中で200℃以上400℃以下に加熱して不融化を行い、高温でも溶融しない繊維に変えた上で炭素化を実施している。後述する本発明の実施例では、合剤スラリーの作製のしやすさ、及び非溶媒誘起相分離のしやすさから、バンダー用高分子材料としてポリアクリロニトリル（PAN）を用いており、炭素繊維工業的製法に倣い、不融化を実施している。

[0066] 〈炭素化（工程S6）〉

次に、多孔成型体に対して炭素化処理を行う。炭素化の目的は、バンダー用高分子材料を炭素に変化させることにあり、炭素化によって電気伝導性

を有するようになると共に、多孔質炭素粒子、カーボンファイバー、及びカーボンナノチューブとの結着性が増加して、多孔炭素膜の強度が増加する。

[0067] 炭素化に使用する装置は、特に限定されないが、例えば、オープン炉、管状炉、ボックス炉、赤外線照射炉、リードハンマー炉などを用いることができる。

[0068] 炭素化を行う際の雰囲気は、アルゴン（Ar）ガス、窒素（N₂）ガスなどによる不活性雰囲気が好ましい。不活性雰囲気は、処理装置に上記ガスを封入して形成してもよく、処理装置に上記ガスを流通しながら形成してもよい。上記ガス（不活性ガス）を流通する場合、流量は特に限定されないが、外気等の他のガスの影響を低減する点からは、0.1 mL/min以上とすることが好ましく、1 mL/min以上とすることがより好ましく、10 mL/min以上とすることがさらに好ましい。他方、製造コストを低減する点からは、不活性ガスの流量は、100 m³/min以下とすることが好ましく、50 m³/min以下とすることがより好ましく、10 m³/min以下とすることがさらに好ましい。

[0069] 炭素化を行う際の温度は、バインダー用高分子材料を十分に炭素化する点からは、600℃以上とすることが好ましく、700℃以上とすることがより好ましく、800℃以上とすることがさらに好ましい。他方、多孔質炭素粒子、及び炭素化により生成する炭素の極端な結晶性の向上を抑制する点からは、炭素化の温度は、1700℃以下とすることが好ましく、1600℃以下とすることがより好ましく、1500℃以下とすることがさらに好ましい。

[0070] 炭素化を行う際の昇温速度は、バインダー用高分子を十分に炭素化する点からは、100℃/min以下とすることが好ましく、50℃/min以下とすることがより好ましく、30℃/min以下とすることがさらに好ましい。昇温速度の下限は特に限定されないが、加熱時間を短縮して製造コストを低減する点からは、0.01℃/min以上が好ましい。

[0071] 《空気電池》

本発明のさらに別の側面に係る空気電池（以下、「第３の側面に係る空気電池」と記載することがある）は、上述した第２の側面に係る多孔炭素膜を正極に備える。このことで、大きな放電容量と、優れたサイクル特性とを兼ね備えた、リチウム空気電池となる。以下、第３の側面に係る空気電池の構造例を、図面を参照しながら説明する。

[0072] 〈コインセル〉

図２は、第３の側面に係る空気電池の一実施形態であるコインセルの構造を示す断面模式図である。コインセル６００は、負極構造体６１０と正極構造体６２０とが、セパレータ６６０を介して積層された積層体を含む。そして、この積層体は、コインセル型拘束具６３０により拘束され、積層構造を保持している。なお、コインセル型拘束具６３０と正極構造体６２０との間には、絶縁性のガスケット６８５が配置され、コインセル型拘束具６３０と正極構造体６２０との絶縁性が確保されている。

[0073] 負極構造体６１０は、集電体６３５と、集電体６３５上に配置された金属層６４０と、金属層６４０の両端に配置された柱状のスペーサー６５０とにより構成され、金属層６４０とセパレータ６６０との間には、空間６７０が設けられ、後述する電解液が充填されている。

[0074] 集電体６３５としては、例えば、銅（Cu）、タングステン（W）、アルミニウム（Al）、ニッケル（Ni）、チタン（Ti）、金（Au）、銀（Ag）、白金（Pt）、及びパラジウム（Pd）、等の金属、並びに該各金属のいずれかを含む合金、及び該各金属のいずれかを含む化合物（例えば、炭素及び／又は窒素との化合物）が使用できる。合金の場合、鉄（Fe）、クロム（Cr）を含むこともできる。

[0075] 金属層６４０は、アルカリ金属、及び／又は、アルカリ土類金属を含有する。なかでも、リチウム金属からなる層であることが好ましい。

[0076] スペーサー６５０は、絶縁体である。素材としては、金属酸化物、金属窒化物、及び、金属酸窒化物等であってよい。例えば、 Al_2O_3 、 Ta_2O_5 、 TiO_2 、 ZnO 、 ZrO_2 、 SiO_2 、 B_2O_3 、 P_2O_5 、 GeO_2 、 Li

ZrO_2 、 Na_2O 、 K_2O 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 、 Si_3N_4 、 AlN 、及び $\text{AlO}_x\text{N}_{1-x}$ ($0 < x < 1$) 等であってもよい。なかでも、 Al_2O_3 及び SiO_2 は、入手が容易であり、加工性に優れる点で好ましい。

[0077] スペーサー 650 は、樹脂であってもよい。樹脂としては、例えば、ポリオレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリイミド系樹脂、及びポリエーテルエーテルケトン (PEEK) 系樹脂等が挙げられる。ポリオレフィン系樹脂としては、ポリエチレン、及びポリプロピレン等が挙げられる。ポリエステル系樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリブチレンテレフタレート (PBT)、ポリエチレンナフタレート (PEN)、及びポリトリブチレンテレフタレート (PTT) 等が挙げられる。これらの樹脂は、入手が容易であり、加工性に優れる点で好ましい。

[0078] 正極構造体 620 は、集電体である金属含有のメッシュ (金属メッシュ) 680 に機械的にも電氣的にも接触した多孔炭素膜電極 690 を備える。この場合、金属メッシュ 680 は、正極基材となり、空気又は酸素が通る流路の機能も兼ね備える。

[0079] 金属メッシュ 680 には、負極構造体 610 を構成する集電体 635 に使用可能な材料として例示した、上記各材料が使用できる。メッシュは、例えば、厚さ 0.2 mm、目開き 1 mm とすることができる。

[0080] 多孔炭素膜電極 690 には、第 2 の側面に係る多孔炭素膜を用いる。

[0081] なお、図 2 に示すコインセル 600 では、正極構造体 620 が、多孔炭素膜電極 690 と金属メッシュ 680 とを有しているが、第 3 の側面に係る空気電池は、該構造のものに制限されず、正極構造体 620 として、多孔炭素膜電極 690 のみを有するものであってもよい。

[0082] 負極構造体 610 と正極構造体 620 との間には、両者を隔てるセパレータ 660 が配置される。セパレータ 660 は、アルカリ金属イオン、及び／又はアルカリ土類金属イオンを通過させることが可能な多孔質の絶縁体である。

- [0083] セパレータ 660 は、金属層 640、及び電解液との反応性を有さない任意の無機材料（金属材料を含む）、及び有機材料で構成される。セパレータ 660 を構成する材料としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、及びポリオレフィン等の樹脂、並びにガラス等が挙げられる。セパレータ 660 は、上記各材料の繊維で形成された織布又は不織布であってもよい。
- [0084] 金属層 640 とセパレータ 660 との間の空間 670、及びセパレータ 660 の空隙には、電解液が充填されている。
- [0085] 電解液としては、アルカリ金属塩、及び／又はアルカリ土類金属塩を含有する、水系又は非水系の任意の溶液が使用できる。水系電解液に使用するリチウム塩としては、例えば、 LiOH 、 LiCl 、 LiNO_3 、及び Li_2SO_4 等が挙げられる。この場合、溶媒としては、水又は水溶性の溶媒を用いることができる。
- [0086] 非水系電解液（非水電解液）に使用するリチウム塩としては、例えば、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiSiF_6 、 LiAsF_6 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{Li}(\text{FSO}_2)_2\text{N}$ 、 LiCF_3SO_3 (LiTfO)、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ (LiTFSI)、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 LiClO_4 、 LiAlO_2 、 LiAlCl_4 、及び $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 等が挙げられる。
- [0087] 非水電解液に使用する、非水溶媒としては、例えば、グライム類（モノグライム、ジグライム、トリグライム、テトラグライム）、メチルブチルエーテル、ジエチルエーテル、エチルブチルエーテル、ジブチルエーテル、ポリエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、シクロヘキサノン、ジオキサン、ジメトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフラン、2, 2-ジメチルテトラヒドロフラン、2, 5-ジメチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロフラン、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸n-プロピル、酢酸ジメチル、メチルプロピオネート、エチルプロピオネート、ギ酸メチル、ギ酸エチル、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、エチレンカーボネート、

プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ポリエチレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、デカノリド、バレロラクトン、メバロノラクトン、カプロラクトン、アセトニトリル、ベンゾニトリル、ニトロメタン、ニトロベンゼン、トリエチルアミン、トリフェニルアミン、テトラエチレングリコールジアミン、ジメチルホルムアミド、ジエチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホン、テトラメチレンスルホン、トリエチルホスフィンオキシド、1,3-ジオキソラン、及びスルホラン等が挙げられる。

[0088] 上記コインセル600は、例えば、以下の手順で製造される。まず、負極構造体610を準備する。負極構造体610は、円盤状の集電体635の上に、集電体635と同心状で集電体635より径の小さな円盤状のリチウム等による金属層640を積層し、集電体635の上に柱状のスペーサー650を押し付けることで得られる。

[0089] 次に、セパレータ660を準備し、これをスペーサー650上に押し付ける。このとき、金属層640（リチウム金属）とスペーサー650とセパレータ660との間には、空間670が形成される。

[0090] その後、セパレータ660内に電解液を充填する。このとき、併せて空間670にも電解液を充填する。

[0091] しかる後、多孔炭素膜電極690上に金属メッシュ680を配置して、正極構造体620を準備する。

[0092] その後、電解液が充填されたセパレータ660に、正極構造体620を貼り合わせ、コインセル型拘束具630で拘束してコインセル600とする。上記各手順は、乾燥空気下、例えば露点温度-50℃以下の乾燥空気下で行うことが好ましい。

[0093] 〈積層型空気電池〉

図3は、第3の側面に係る空気電池の一実施形態である積層型空気電池の構造を示す断面模式図である。積層型空気電池500は、正極構造体510と負極構造体100とがセパレータ540を介して積層された積層構造を備

える。積層数は、正極構造体 510 と負極構造体 100 とが各々 1 からなる 1 対を単位として、1 対以上複数対でよく、対数に特段の上限はない。

[0094] 負極構造体 100 は、一対の負極活物質層（金属層）と、それらにより挟まれる負極用集電体 520 とから構成されている。負極活物質層には上述したコインセル 600 における金属層 640 と同様の材料が使用できる。また、負極用集電体 520 には、上述したコインセル 600 における集電体 635 と同様の材料が使用できる。

規則 91,
12. 11. 2024

[0095] 正極構造体 510 は、多孔炭素膜電極 550 と、ガス拡散層 560 とからなる一対の積層体と、上記積層体により挟まれる正極用集電体 525 から構成されている。なお、正極用集電体 525 側から、順に、ガス拡散層 560、多孔炭素膜電極 550 が配置されている。

規則 91,
12. 11. 2024

[0096] 多孔炭素膜電極 550 には、第 2 の側面に係る多孔炭素膜を用いる。

[0097] ガス拡散層 560 は、多孔炭素膜電極 550 と電池外部との間で、空気、酸素及びその他のガスが行き来できるように構成される。また、ガス拡散層 560 は、多孔炭素膜電極 550 と正極用集電体 525 間での電子の移動路としても働く。このため、ガス拡散層 560 は、通気性を有すると共に、電子伝導性を有することが必要となる。ガス拡散層 560 としては、例えば、東レのカーボンペーパー TGP-H や、クレハのクレカ E704 等が使用できる。

規則 91,
12. 11. 2024

[0098] 正極用集電体 525 は、空気又は酸素の流路の機能も有しているため、積層型空気電池 500 は、より単純な構造でより大きな容量が得られるようになっている。

規則 91,
12. 11. 2024

[0099] 負極用集電体 520、及び正極用集電体 525 としては、例えば、銅（Cu）、タングステン（W）、アルミニウム（Al）、ニッケル（Ni）、チタン（Ti）、金（Au）、銀（Ag）、白金（Pt）、及びパラジウム（Pd）等の金属、並びに該各金属のいずれかを含む合金、及び該各金属の

規則 91,
12. 11. 2024

いずれかを含む化合物（例えば、炭素及び／又は窒素との化合物）が使用できる。合金を使用する場合、鉄（F e）、クロム（C r）を含んでも良い。

[0100] 上記積層型空気電池 5 0 0 は、例えば、以下の手順で製造される。まず、負極構造体 1 0 0 を、一対の負極活物質層（金属層）と、それらにより挟まれる負極用集電体 5 2 0 から構成し、負極用集電体 5 2 0 を外部に引き出すようにセパレータ 5 4 0 で囲み、セパレータ内の空間に電解液を充填する。

[0101] 次に、正極構造体 5 1 0 を、多孔炭素膜電極 5 5 0 とガス拡散層 5 6 0 とからなる一対の積層体、及びそれらにより挟まれる正極用集電体 5 2 5 から構成する。なお、正極用集電体 5 2 5 側から、順に、ガス拡散層 5 6 0、多孔炭素膜 5 5 0 を配置する。

[0102] 次に、負極構造体 1 0 0 と、正極構造体 5 1 0 とをセパレータ 5 4 0 を介して積層し、積層型空気電池 5 0 0 とする。なお、この積層型空気電池 5 0 0 は、収納容器（図示せず）に収容されてもよい。

[0103] 第 3 の側面に係る空気電池は、空気中の酸素が正極活物質になるという意味で「空気電池」と名付けられたことからわかるように、空気中の酸素濃度である 2 1 % 以上の酸素が供給されれば十分に動作する。しかし、拡散律速の影響を減らすためには、より高濃度の酸素を供給することが好ましく、純酸素を供給できれば最高の特性を発揮させることができる。

実施例

[0104] 以下、実施例により本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。

[0105] 以下の実施例及び比較例で作製した多孔質炭素粒子、並びに多孔炭素膜の物性は、以下の方法により測定した。

[0106] （１）ラマンスペクトルにおける D バンドピークの半値幅

ラマン分光器 T o u c h - V I S - N I R（ナノフoton株式会社製）を用い、対物レンズ 1 0 倍、励起波長 5 3 2 n m、照射レーザーパワー 1 m W でラマンスペクトルを測定した。得られたラマンスペクトルにおける乱層構造炭素由来の D バンドのピークについて、強度が最大値の半分となる位置に

規則 91,
12. 11. 2024

規則 91,
12. 11. 2024

おけるピーク幅を測定した。これを3回繰り返し、各測定で得られたピーク幅の平均値を、Dバンドピークの半値幅とした。なお、この半値幅の測定法のイメージを図4に示す。

[0107] (2) ラマンスペクトルにおけるGバンドピークの半値幅

ラマン分光器Touch-VIS-NIR（ナノフォトン株式会社製）を用い、対物レンズ10倍、励起波長532nm、照射レーザーパワー1mWでラマンスペクトルを測定した。得られたラマンスペクトルにおける結晶性炭素由来のGバンドのピークについて、強度が最大値の半分となる位置におけるピーク幅を測定した。これを3回繰り返し、各測定で得られたピーク幅の平均値を、Gバンドピークの半値幅とした。

規則 91,
12.11.2024

[0108] (3) ラマンスペクトルにおけるR値

ラマン分光器Touch-VIS-NIR（ナノフォトン株式会社製）を用い、対物レンズ10倍、励起波長532nm、照射レーザーパワー1mWでラマンスペクトルを測定した。得られたラマンスペクトル、結晶構造炭素由来のGバンドのピーク強度（高さ）を I_G 、乱層構造炭素由来のDバンドのピーク強度（高さ）を I_D として、両者の比である I_D/I_G を算出した。これを3回繰り返し、各測定で得られた I_D/I_G の平均値をR値とした。

規則 91,
12.11.2024

[0109] (4) エックス線回折における002反射のピーク位置

エックス線回折装置RINT-TTR3型（株式会社リガク製）を用い、線源をCuK α 、加速電圧を50kV、電流を300mA、発散スリット幅を1/2deg、受光スリット幅は開放、散乱スリット幅は1/2degとした。測定範囲は、 $5\text{deg} \leq 2\theta \leq 90\text{deg}$ とし、測定ステップ間隔を0.02degとして測定を行い、エックス線回折（XRD）パターンを得た。得られたXDRパターンを、Pearson Vll関数を用いてピーク分離し、002に指数付けされた各ピークの最大回折強度を示した 2θ の値を、002反射のピーク位置とした。

[0110] (5) (002)面の面間隔 d_{002}

上記（４）で得られた００２反射の各ピーク位置から、ブラッグの式を用いて、（００２）面の面間隔 d_{002} を算出した。

[0111] （６）直径１ｎｍ以上１０００ｎｍ以下の細孔の容積

３Ｆｌｅｘ（Ｍｉｃｒｏｍｅｒｉｔｉｃｓ Ｉｎｓｔｒｕｍｅｎｔ Ｃｏｒｐ．製）を用いて、窒素吸着法により吸着等温線を得た。得られた吸着等温線から、ＢＪＨ（Ｂａｒｒｅｔｔ－Ｊｏｙｎｅｒ－Ｈａｌｌｅｎｄａ）法を用いて、直径１ｎｍ以上１０００ｎｍ以下の細孔の容積を算出した。

[0112] （７）直径１ｎｍ以上１００ｎｍ以下の細孔の容積

３Ｆｌｅｘ（Ｍｉｃｒｏｍｅｒｉｔｉｃｓ Ｉｎｓｔｒｕｍｅｎｔ Ｃｏｒｐ．製）を用いて、窒素吸着法により吸着等温線を得た。得られた吸着等温線からＢＪＨ法を用いて、直径１ｎｍ以上１００ｎｍ以下の細孔の容積を算出した。

[0113] （８）直径１ｎｍ以上１０００ｎｍ以下の細孔の平均細孔径

３Ｆｌｅｘ（Ｍｉｃｒｏｍｅｒｉｔｉｃｓ Ｉｎｓｔｒｕｍｅｎｔ Ｃｏｒｐ．製）を用いて、窒素吸着法により吸着等温線を得た。得られた吸着等温線からＢＪＨ法を用いて、直径１ｎｍ以上１０００ｎｍ以下の細孔の平均細孔径を算出した。

[0114] （９）直径２０ｎｍ以上１０００ｎｍ以下の細孔の容積

３Ｆｌｅｘ（Ｍｉｃｒｏｍｅｒｉｔｉｃｓ Ｉｎｓｔｒｕｍｅｎｔ Ｃｏｒｐ．製）を用いて、窒素吸着法により吸着等温線を得た。得られた吸着等温線からＢＪＨ（Ｂａｒｒｅｔｔ－Ｊｏｙｎｅｒ－Ｈａｌｌｅｎｄａ）法を用いて、直径２０ｎｍ以上１０００ｎｍ以下の細孔の容積を算出した。

[0115] （１０）直径１ｎｍ以上１０００ｎｍ以下の細孔の容積中の、直径１ｎｍ以上１００ｎｍ以下の細孔の容積の百分率

上記（６）で得られた直径１ｎｍ以上１０００ｎｍ以下の細孔の容積と、上記（７）で得られた直径１ｎｍ以上１００ｎｍ以下の細孔の容積とから、次式を用いて算出した。

$$\{ (\text{直径 } 1 \text{ nm 以上 } 1000 \text{ nm 以下の細孔の容積}) / (\text{直径 } 1 \text{ nm 以上 } 10000 \text{ nm 以下の細孔の容積}) \} \times 100$$

[0116] (11) 直径 1 nm 以上 1000 nm 以下の細孔の容積中の、直径 20 nm 以上 1000 nm 以下の細孔の容積の百分率

上記(6)で得られた直径 1 nm 以上 1000 nm 以下の細孔の容積と、
上記(9)で得られた直径 20 nm 以上 1000 nm 以下の細孔の容積とから、次式を用いて算出した。

$$\{ (\text{直径 } 20 \text{ nm 以上 } 1000 \text{ nm 以下の細孔の容積}) / (\text{直径 } 1 \text{ nm 以上 } 10000 \text{ nm 以下の細孔の容積}) \} \times 100$$

[0117] (12) BET 法比表面積

3Flex (Micromeritics Instrument Corp. 製) を用いて、窒素吸着法により吸着等温線を得た。得られた吸着等温線から BET (Brunauer-Emmett-Teller) 法を用いて、比表面積を算出した。

[0118] (13) メディアン径 d50

レーザー回折型粒度分布装置 LA-950 (株式会社堀場製作所製) を用いて測定した。溶媒には純水を、分散剤には PEO (polyethylene oxide) 又は PEO 相当品を用いた。

[0119] (14) 見かけ密度

多孔炭素膜の質量をその体積で割って算出した。

[0120] (15) 空隙率 (%)

上記(14)で得られた見かけ密度と、多孔炭素膜の構成材料の真密度とから、次式を用いて算出した。

$$\{ 1 - (\text{多孔炭素膜の見かけ密度}) / (\text{多孔炭素膜の構成材料の真密度}) \}$$

) } \times 100

[0121] [実施例1]

《多孔質炭素粒子の作製》

有機質樹脂であるフェノール樹脂と酸化物粒子であるMgO（平均結晶子径10nm）とを、25：75の質量比で混合した混合物を用意し、これを窒素ガス雰囲気中900℃で1時間熱処理（一次熱処理）してフェノール樹脂を炭化させ、炭素質壁とMgO粒子との複合体を得た。次いで、得られた複合体を1mol/Lの濃度の硫酸溶液で洗浄して、MgOを完全に溶出させることにより、多数のメソ孔とミクロ孔とを有する非晶質の多孔質炭素を得た。この非晶質の多孔質炭素を、窒素ガス雰囲気中1800℃で1時間熱処理（二次熱処理）し、炭素を結晶化することで、実施例1に係る多孔質炭素粒子PC-1を得た。

[0122] 実施例1に係る多孔質炭素粒子PC-1について、上記各方法により物性を測定したところ、ラマンスペクトルにおけるDバンドピークの半値幅が 44 cm^{-1} となり、本発明の範囲内である、結晶の乱れが適量存在する多孔質炭素粒子であることが確認された。PC-1についてエックス線回折測定を行った結果、図5に示すチャートが得られ、002に指数付けされる3つのピークが、 $2\theta = 23.83\text{ deg}$ 、 $2\theta = 25.83\text{ deg}$ 、及び $2\theta = 26.50\text{ deg}$ にそれぞれ確認された。各ピークから算出される（002）面の面間隔 d_{002} はそれぞれ、 0.3731 nm 、 0.3447 nm 、及び 0.3361 nm であった。同じ指数が付けられるピークが複数現れる現象は、フェノール樹脂の炭素化温度（熱処理温度）が高くなると見られるもので、結晶性の異なる炭素が共存していることを示すものである。PC-1における直径1nm以上1000nm以下の細孔の容積は $2.01\text{ cm}^3/\text{g}$ 、直径1nm以上1000nm以下の細孔の平均細孔径は6nm、BET法比表面積は $1423\text{ m}^2/\text{g}$ であった。実施例1に係る多孔質炭素粒子PC

ー 1 の物性を、表 1 及び表 2 にまとめて示す。また、この多孔質炭素粒子のラマンスペクトル測定結果を図 6 に示す。

[0123] 《多孔炭素膜の作製》

〈合剤スラリー作製工程〉

多孔質炭素粒子として実施例 1 に係る多孔質炭素粒子 PC-1 を 75 質量部、カーボンファイバー（平均繊維径 $6\ \mu\text{m}$ 、平均長さ $3\ \text{mm}$ ）を 5 質量部、カーボンナノチューブ（直径 $2\ \text{nm}$ 、長さ $5\ \mu\text{m}$ 以下）を 5 質量部、及びバインダー用高分子材料としてポリアクリロニトリル（PAN）を 15 質量部準備し、これらに溶媒として N-メチルピロリドンを加えた後、自公転混練機 ARE 310（シンキー製）で混合し、合剤スラリーを作製した。

[0124] 〈成型工程〉

得られた合剤スラリーを、ドクターブレードを用いた湿式製膜法にて、厚み $400\ \mu\text{m}$ に成型してシート化した。

[0125] 〈溶媒浸漬工程〉

得られたシートを、ポリアクリロニトリル（PAN）の貧溶媒であるメタノール中に浸漬して、非溶媒誘起相分離法により多孔質膜化した。非溶媒誘起相分離法とは、高分子溶液を非溶媒に浸漬して高分子を相分離析出させる方法で、本実施例では、バインダー用高分子材料であるポリアクリロニトリル（PAN）が N-メチルピロリドンに溶解した溶液中に、多孔質炭素粒子、炭素繊維、及びカーボンナノチューブが分散した状態の上記シートを、非溶媒（貧溶媒）であるメタノールに浸漬することで、ポリアクリロニトリル（PAN）が、多孔質炭素粒子、炭素繊維、及びカーボンナノチューブを結合した状態で相分離析出し、多孔質炭素粒子を骨格とした炭素質膜が形成される。このとき、N-メチルピロリドンは、ほとんどがメタノール中に溶け出す。具体的な操作としては、得られたシートをトレーに入れ、そこにメタノール $220\ \text{g}$ を投入して 2 時間静置した後、トレー中のメタノールを排出し、新たにメタノール $220\ \text{g}$ を投入して 17 時間静置した後、トレー中のメタノールを排出した。

[0126] 〈乾燥工程〉

メタノールへの浸漬後、トレーから多孔質膜を取り出し、多孔質膜に含まれている揮発性の溶媒を取り除くため、50℃で2時間、次いで80℃で10時間の乾燥を行なった。

[0127] 〈不融化工程〉

乾燥した多孔質膜を、イナートオープンDN411（ヤマト科学株式会社製）を用い、大気循環雰囲気下、320℃で3時間の不融化熱処理を行ない、乾燥多孔質膜中のポリアクリロニトリル（PAN）を酸化架橋環化し、不融樹脂に変化させた。

[0128] 〈炭素化工程〉

不融化処理で得られた長さ90mm、幅80mmの不融化多孔質膜を、ボックス型炉（デンケン・ハイデンタル株式会社製）を用い、窒素ガスを600mL/minで流しながら、昇温速度10℃/minで1050℃まで昇温し、1050℃で3時間保持後、室温まで放冷することで、不融化されたPANを炭素化せしめ、全炭素からなる実施例1に係る多孔炭素膜を得た。上記各工程における条件を、表3にまとめて示す。

[0129] 得られた多孔炭素膜は、ラマンスペクトルにおけるDバンドピークの半値幅が 43 cm^{-1} となり、結晶性が適度に低い多孔質炭素粒子を含みつつ、全体として結晶性が低すぎない多孔炭素膜となっていることが確認された。また、BJH法による直径1nm以上1000nm以下の細孔の容積は $1.59\text{ cm}^3/\text{g}$ 、BET法比表面積は $1169\text{ m}^2/\text{g}$ であった。実施例1に係る多孔炭素膜の物性を、表4にまとめて示す。

[0130] 《空気電池の作製及び放電容量測定》

実施例1に係る多孔炭素膜を正極に用いた、図7に示す構造のCR2032型コインセル800を作製し、放電容量を測定した。正極840として、実施例1に係る多孔炭素膜を $\phi 16\text{ mm}$ に切り出したものを準備した。正極のガス拡散層830として、GDL-TGP-H030（東レ株式会社製、 $\phi 16\text{ mm}$ 、厚さ0.1mm）を準備した。負極860として、金属リチウ

ム（ $\phi 16\text{ mm}$ 、厚さ 0.2 mm ）を準備した。セパレータ 850 として、ガラス繊維ペーパー（Whatman（登録商標）、GF/A）に、電解液であるLiTFS（トリフルオロメタンスルホン酸リチウム）の 1 M —テトラエチレングリコールジメチルエーテル溶液を $100\text{ }\mu\text{ L}$ 含ませたものを準備した。さらに、ステンレス製の金属メッシュ 820 、ステンレス製のスペーサー 870 、皿ばね 875 、正極缶 810 、負極缶 815 、及びガスケット 880 を準備した。上記各材料を、露点温度 -50°C 以下の乾燥空気雰囲気としたドライルーム内で組み立て、実施例 1 に係るコインセルを作製した。コインセルにおいて、ガスケット 880 は、正極缶 810 と負極缶 815 との間に挟みこまれ、両者の位置ずれ防止、及び両者の間での絶縁性確保の役割を果たしている。外気（本評価の場合酸素）は、金属メッシュ 820 及びガス拡散層 830 を通じて、正極 840 に取り込まれる。

[0131] コインセルの放電容量は、以下の方法で測定・算出した。実施例 1 に係るコインセルを、純酸素雰囲気下で、電流密度 $0.4\text{ mA}/\text{cm}^2$ で放電させ、電圧が 2.3 V まで下がった時点を放電終点として、放電容量を測定した。得られた放電容量を、正極として用いた多孔炭素膜の面積で割ることで、正極面積当たりの放電容量を算出した。また、得られた放電容量を、正極として用いた多孔炭素膜の質量で割ることで、正極質量当たりの放電容量（比容量）を算出した。その結果、正極面積当たりの放電容量は $8.0\text{ mAh}/\text{cm}^2$ 、正極質量当たりの放電容量は、 $1245\text{ mAh}/\text{g}$ であった。これらの結果を、正極の目付けと共に、表 5 にまとめて示す。

規則 91,
12.11.2024

[0132] 《空気電池のサイクル特性》

実施例 1 に係る多孔炭素膜を正極に用いた、図 8 に示す構造のサイクル特性評価用セル 200 を作製し、サイクル特性を評価した。正極 101 として、実施例 1 に係る多孔炭素膜を 20 mm 角に切り出したものを準備した。負極 105 として、金属リチウム（ 20 mm 角、厚さ 0.1 mm ）を準備した。セパレータ 109 として、TR-7（東レ株式会社製、 22 mm 角）を 2 枚準備した。正極のガス拡散層 102 として、GDL-TGP-H030

(東レ株式会社製、厚み0.1 mm、20 mm角、)を準備した。固体電解質膜108としてLICG-AG01(株式会社オハラ製、23 mm角)を準備した。正極集電体103として、ステンレス箔(厚み20 μ m、20 mm×60 mm角)を、負極集電体106として、銅箔(厚み5 μ m、20 mm×60 mm角)を、それぞれ準備した。非水電解液として、電解質である0.5 MのLiTFSI(リチウムビス(トリフルオロメタンスルホン)イミド、0.5 MのLiNO₃、及び0.2 MのLiBrを溶解したテトラエチレングリコールジメチルエーテルを準備した。上記非水電解液をセパレータ109に染み込ませた後、負極集電体106、負極105、セパレータ109、固体電解質膜108、セパレータ109、正極101、ガス拡散層102及び正極集電体103をこの順で積層し、上下面をガラスプレート110を介してステンレス板111で挟み、さらに固定ネジ112で固定して、実施例1に係るサイクル特性評価用セル200とした。セルの組立ては、露点温度-50℃以下の乾燥空気雰囲気としたドライルーム内で行った。サイクル特性評価用セル200では、外気(本評価の場合酸素)は、ガス拡散層102を通して正極101に取り込まれ、発生したガスは、ガス拡散層102を通して排出される。

[0133] サイクル特性は、まず、サイクル特性評価用セル200を純酸素雰囲気中に配置し、「電流密度0.4 mA/cm²で1時間放電を行い、0.5時間休止後、電流密度0.4 mA/cm²で1時間充電を行い、0.5時間休止する」ことを3回繰り返し、コンディショニング運転とした。なお、このコンディショニング運転は、サイクル数には含めない。その後、サイクル特性評価として「電流密度0.4 mA/cm²で10時間放電を行い、0.5時間休止後、電流密度0.4 mA/cm²で10時間充電を行い、0.5時間休止する」ことを1サイクルとして、これを繰り返し行った。このときの放電制限電圧は2.0 V、充電制限電圧は4.8 Vとした。0.4 mA/cm²で10時間の放電を行うことから、放電容量は4 mAh/cm²となる。放電容量が、

4 mA h / cm²に対して80%以下まで低下したとき、すなわち3.2 mA h / cm²以下となったときに評価を終了し、放電容量が3.2 mA h / cm²以下となる直前までのサイクル数を、サイクル数とした。その結果、サイクル数は38回と、大きな値を示した。表5に、電極の目付量、評価用セル作製時に使用した電解液量、及びサイクル数をまとめて示す。

[0134] [比較例1]

《多孔質炭素粒子の作製》

二次熱処理を実施しなかったこと以外は、実施例1と同様の手順で、比較例1に係る多孔質炭素粒子CPC-1を作製した。

[0135] 比較例1に係る多孔質炭素粒子CPC-1は、ラマンスペクトルにおけるDバンドピークの半値幅が189 cm⁻¹と大きく、結晶の乱れが大きすぎる事が判明した。CPC-1についてエックス線回折測定を行った結果、図9に示すチャートが得られ、002に指数付けされる1つのピークが、2θ = 23.15 degに確認された。当該ピークから算出される(002)面の面間隔d₀₀₂は、0.3840 nmであった。また、CPC-1における直径1 nm以上1000 nm以下の細孔の容積は2.48 cm³ / g、直径1 nm以上1000 nm以下の細孔の平均細孔径は5 nm、BET法比表面積は1898 m² / gであった。比較例1に係る多孔質炭素粒子CPC-1の物性を、表1及び表2にまとめて示す。また、この多孔質炭素粒子CPC-1のラマンスペクトルを図10に示す。

[0136] 《多孔炭素膜の作製》

多孔質炭素粒子として比較例1に係る多孔質炭素粒子CPC-1を用いたこと、及び成型工程でのシート厚みを300 μmとしたこと以外は、実施例1と同様の手順で、比較例1に係る多孔炭素膜を作製した。比較例1に係る多孔炭素膜の作製条件を、表3にまとめて示す。

[0137] 得られた多孔炭素膜は、ラマンスペクトルにおけるDバンドピークの半値幅が86 cm⁻¹となり、結晶の乱れが多すぎる多孔炭素膜であることが判明

した。また、直径1 nm以上1000 nm以下の細孔の容積は1.77 cm³/g、BET法比表面積は1449 m²/gであった。比較例1に係る多孔炭素膜の物性を、表4にまとめて示す。

[0138] 《空気電池の放電容量及びサイクル特性》

正極に比較例1に係る多孔炭素膜を用いた以外は実施例1と同様の手順で、比較例1に係るコインセル800及びサイクル特性評価用セル200をそれぞれ作製し、放電容量及びサイクル特性を評価した。

[0139] その結果、正極面積当たりの放電容量は8.0 mAh/cm²、正極質量当たりの放電容量は1544 mAh/gと大きな値が得られたが、サイクル数は16回と少なかった。表5に、電極の目付量、放電容量、評価用セル作製時に使用した電解液量、及びサイクル数をまとめて示す。

規則 91,
12.11.2024

[0140] [実施例2]

《多孔質炭素粒子の作製》

フェノール樹脂とMgOとの混合比を、質量比で35:65としたこと以外は、実施例1と同様の手順で、実施例2に係る多孔質炭素粒子PC-2を作製した。

[0141] 実施例2に係る多孔質炭素粒子PC-2は、ラマンスペクトルにおけるDバンドピークの半値幅が50 cm⁻¹となり、本発明の範囲内である、結晶の乱れが適当量存在する多孔質炭素粒子であることが確認された。PC-2についてエックス線回折測定を行った結果、図11に示すチャートが得られ、002に指数付けされる3つのピークが、 $2\theta = 24.41^\circ$ 、 $2\theta = 26.12^\circ$ 、及び $2\theta = 26.45^\circ$ にそれぞれ確認された。各ピークから算出される(002)面の面間隔 d_{002} はそれぞれ、0.3644 nm、0.3409 nm、及び0.3367 nmであった。また、PC-2における直径1 nm以上1000 nm以下の細孔の容積は2.54 cm³/g、直径1 nm以上1000 nm以下の細孔の平均細孔径は8 nm、BET

法比表面積は $1280 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。実施例 2 に係る多孔質炭素粒子 PC-2 の物性を、表 1 及び表 2 にまとめて示す。

[0142] 《多孔炭素膜の作製》

多孔質炭素粒子として実施例 2 に係る多孔質炭素粒子 PC-2 を用いたこと以外は、実施例 1 と同様の手順で、実施例 2 に係る多孔炭素膜を作製した。実施例 2 に係る多孔炭素膜の作製条件を、表 3 にまとめて示す。

[0143] 得られた多孔炭素膜は、ラマンスペクトルにおける D バンドピークの半値幅が 46 cm^{-1} となり、結晶性が適度に低い多孔質炭素粒子を含みつつ、全体として結晶性が低すぎない多孔炭素膜となっていることが確認された。また、直径 1 nm 以上 1000 nm 以下の細孔の容積は $2.38 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、BET 法比表面積は $1051 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。実施例 2 に係る多孔炭素膜の物性を、表 4 にまとめて示す。

[0144] 《空気電池の放電容量及びサイクル特性》

正極に実施例 2 に係る多孔炭素膜を用いた以外は実施例 1 と同様の手順で、実施例 2 に係るコインセル 800 及びサイクル特性評価用セル 200 をそれぞれ作製し、放電容量及びサイクル特性を評価した。

[0145] その結果、正極面積当たりの放電容量は $15.1 \text{ mAh}/\text{cm}^2$ 、正極質量当たりの放電容量は $2187 \text{ mAh}/\text{g}$ と大きな値が得られ、サイクル数も 39 回と多いものであった。表 5 に、電極の目付量、放電容量、評価用セル作製時に使用した電解液量、及びサイクル数をまとめて示す。

規則 91,
12.11.2024

[0146] [比較例 2]

《多孔質炭素粒子の作製》

二次熱処理を実施しなかったこと以外は、実施例 2 と同様の手順で、比較例 2 に係る多孔質炭素粒子 CPC-2 を作製した。

[0147] 比較例 2 に係る多孔質炭素粒子 CPC-2 は、ラマンスペクトルにおける D バンドピークの半値幅が 181 cm^{-1} と大きく、結晶の乱れが大きすぎることを判明した。CPC-2 についてエックス線回折測定を行った結果、図

12に示すチャートが得られ、002に指数付けされる1つのピークが、 $2\theta = 23.59^\circ$ に確認された。当該ピークから算出される(002)面の面間隔 d_{002} は、 0.3769 nm であった。また、CPC-2における直径 1 nm 以上 1000 nm 以下の細孔の容積は $3.46\text{ cm}^3/\text{g}$ 、直径 1 nm 以上 1000 nm 以下の細孔の平均細孔径は 9 nm 、BET法比表面積は $1615\text{ m}^2/\text{g}$ であった。比較例2に係る多孔質炭素粒子CPC-2の物性を、表1及び表2にまとめて示す。

[0148] 《多孔炭素膜の作製》

多孔質炭素粒子として比較例2に係る多孔質炭素粒子CPC-2を用いたこと以外は、実施例1と同様の手順で、比較例2に係る多孔炭素膜を作製した。比較例2に係る多孔炭素膜の作製条件を、表3にまとめて示す。

[0149] 得られた多孔炭素膜は、ラマンスペクトルにおけるDバンドピークの半値幅が 71 cm^{-1} となり、結晶の乱れが多すぎる多孔炭素膜であることが判明した。また、直径 1 nm 以上 1000 nm 以下の細孔の容積は $2.76\text{ cm}^3/\text{g}$ 、BET法比表面積は $1299\text{ m}^2/\text{g}$ であった。比較例2に係る多孔炭素膜の物性を、表4にまとめて示す。

[0150] 《空気電池の放電容量及びサイクル特性》

正極に比較例2に係る多孔炭素膜を用いた以外は実施例1と同様の手順で、比較例2に係るコインセル800及びサイクル特性評価用セル200をそれぞれ作製し、放電容量及びサイクル特性を評価した。

[0151] その結果、正極面積当たりの放電容量は $9.8\text{ mAh}/\text{cm}^2$ 、正極質量当たりの放電容量は $2086\text{ mAh}/\text{g}$ と大きな値が得られたが、サイクル数は19回と少なかった。表5に、電極の目付量、放電容量、評価用セル作製時に使用した電解液量、及びサイクル数をまとめて示す。

規則 91,
12.11.2024

[0152] [実施例3]

《多孔質炭素粒子の作製》

MgOとして、平均結晶子径20nmのものを用いたこと、及びフェノール樹脂とMgOとの混合比を、質量比で30:70としたこと以外は、実施例1と同様の手順で、実施例3に係る多孔質炭素粒子PC-3を作製した。

[0153] 実施例3に係る多孔質炭素粒子PC-3は、ラマンスペクトルにおけるDバンドピークの半値幅が 46 cm^{-1} となり、本発明の範囲内である、結晶の乱れが適量存在する多孔質炭素粒子であることが確認された。PC-3についてエックス線回折測定を行った結果、図13に示すチャートが得られ、002に指数付けされる3つのピークが、 $2\theta = 24.32\text{ deg}$ 、 $2\theta = 25.88\text{ deg}$ 、及び $2\theta = 26.42\text{ deg}$ にそれぞれ確認された。各ピークから算出される(002)面の面間隔 d_{002} はそれぞれ、0.3657nm、0.3440nm、及び0.3371nmであった。また、PC-3における直径1nm以上1000nm以下の細孔の容積は $3.76\text{ cm}^3/\text{g}$ 、直径1nm以上1000nm以下の細孔の平均細孔径は17nm、BET法比表面積は $877\text{ m}^2/\text{g}$ であった。実施例3に係る多孔質炭素粒子PC-3の物性を、表1及び表2にまとめて示す。

[0154] 《多孔炭素膜の作製》

多孔質炭素粒子として実施例3に係る多孔質炭素粒子PC-3を用いたこと以外は、実施例1と同様の手順で、実施例3に係る多孔炭素膜を作製した。実施例3に係る多孔炭素膜の作製条件を、表3にまとめて示す。

[0155] 得られた多孔炭素膜は、ラマンスペクトルにおけるDバンドピークの半値幅が 43 cm^{-1} となり、結晶性が適度に低い多孔質炭素粒子を含みつつ、全体として結晶性が低すぎない多孔炭素膜となっていることが確認された。また、直径1nm以上1000nm以下の細孔の容積は $3.21\text{ cm}^3/\text{g}$ 、BET法比表面積は $728\text{ m}^2/\text{g}$ であった。実施例3に係る多孔炭素膜の物性を、表4にまとめて示す。

[0156] 《空気電池の放電容量及びサイクル特性》

正極に実施例 3 に係る多孔炭素膜を用いた以外は実施例 1 と同様の手順で、実施例 3 に係るコインセル 800 及びサイクル特性評価用セル 200 をそれぞれ作製し、放電容量及びサイクル特性を評価した。

[0157] その結果、正極面積当たりの放電容量は 10.5 mAh/cm^2 、正極質量当たりの放電容量は 2674 mAh/g と大きな値が得られ、サイクル数も 38 回と多いものであった。表 5 に、電極の目付量、放電容量、評価用セル作製時に使用した電解液量、及びサイクル数をまとめて示す。

規則 91,
12.11.2024

[0158] [比較例 3]

《多孔質炭素粒子の作製》

二次熱処理を実施しなかったこと以外は、実施例 3 と同様の手順で、比較例 3 に係る多孔質炭素粒子 CPC-3 を作製した。

[0159] 比較例 3 に係る多孔質炭素粒子 CPC-3 は、ラマンスペクトルにおける D バンドピークの半値幅が 183 cm^{-1} と大きく、結晶の乱れが大きすぎる事が判明した。CPC-3 についてエックス線回折測定を行った結果、図 14 に示すチャートが得られ、002 に指数付けされる 1 つのピークが、 $2\theta = 23.61 \text{ deg}$ に確認された。当該ピークから算出される (002) 面の面間隔 d_{002} は、 0.3766 nm であった。また、CPC-3 における直径 1 nm 以上 1000 nm 以下の細孔の容積は $3.80 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、直径 1 nm 以上 1000 nm 以下の細孔の平均細孔径は 16 nm 、BET 法比表面積は $1150 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。比較例 3 に係る多孔質炭素粒子 CPC-3 の物性を、表 1 及び表 2 にまとめて示す。

[0160] 《多孔炭素膜の作製》

多孔質炭素粒子として比較例 3 に係る多孔質炭素粒子 CPC-3 を用いたこと以外は、実施例 1 と同様の手順で、比較例 3 に係る多孔炭素膜を作製した。比較例 3 に係る多孔炭素膜の作製条件を、表 3 にまとめて示す。

[0161] 得られた多孔炭素膜は、ラマンスペクトルにおける D バンドピークの半値幅が 145 cm^{-1} となり、結晶の乱れが多すぎる多孔炭素膜であることが判明した。また、直径 1 nm 以上 1000 nm 以下の細孔の容積は 3.37 c

m^3/g 、BET法比表面積は $967\text{ m}^2/\text{g}$ であった。比較例3に係る多孔炭素膜の物性を、表4にまとめて示す。

[0162] 《空気電池の放電容量及びサイクル特性》

正極に比較例3に係る多孔炭素膜を用いたこと以外は実施例1と同様の手順で、比較例3に係るコインセル800及びサイクル特性評価用セル200をそれぞれ作製し、放電容量及びサイクル特性を評価した。

[0163] その結果、正極面積当たりの放電容量は $11.7\text{ mAh}/\text{cm}^2$ 、正極質量当たりの放電容量は $2310\text{ mAh}/\text{g}$ と大きな値が得られたが、サイクル数は20回と少なかった。表5に、電極の目付量、放電容量、評価用セル作製時に使用した電解液量、及びサイクル数をまとめて示す。

規則 91,
12.11.2024

[0164] [実施例4]

《多孔質炭素粒子の作製》

フェノール樹脂と MgO との混合比を、質量比で30:70としたこと以外は、実施例1と同様の手順で、実施例4に係る多孔質炭素粒子PC-4を作製した。

[0165] 実施例4に係る多孔質炭素粒子PC-4は、ラマンスペクトルにおけるDバンドピークの半値幅が 46 cm^{-1} となり、本発明の範囲内である、結晶の乱れが適量存在する多孔質炭素粒子であることが確認された。PC-4についてエックス線回折測定を行った結果、図15に示すチャートが得られ、002に指数付けされる2つのピークが、 $2\theta = 23.62\text{ deg}$ 及び $2\theta = 26.04\text{ deg}$ にそれぞれ確認された。各ピークから算出される(002)面の面間隔 d_{002} はそれぞれ、 0.3764 nm 、及び 0.3420 nm であった。また、PC-4における直径 1 nm 以上 1000 nm 以下の細孔の容積は $2.98\text{ cm}^3/\text{g}$ 、直径 1 nm 以上 1000 nm 以下の細孔の平均細孔径は 9 nm 、BET法比表面積は $1233\text{ m}^2/\text{g}$ であった。実施例4に係る多孔質炭素粒子PC-4の物性を、表1及び表2にまとめて示す。また、この多孔質炭素粒子PC-4のラマンスペクトルを図16に示す。

[0166] 《多孔炭素膜の作製》

多孔質炭素粒子として実施例4に係る多孔質炭素粒子PC-4を用いたこと、及び成型工程でのシート厚みを $300\mu\text{m}$ としたこと以外は、実施例1と同様の手順で、実施例4に係る多孔炭素膜を作製した。実施例4に係る多孔炭素膜の作製条件を、表3にまとめて示す。

[0167] 得られた多孔炭素膜は、ラマンスペクトルにおけるDバンドピークの半値幅が 44cm^{-1} となり、結晶性が適度に低い多孔質炭素粒子を含みつつ、全体として結晶性が低すぎない多孔炭素膜となっていることが確認された。また、直径 1nm 以上 1000nm 以下の細孔の容積は $2.63\text{cm}^3/\text{g}$ 、BET法比表面積は $1004\text{m}^2/\text{g}$ であった。実施例4に係る多孔炭素膜の物性を、表4にまとめて示す。

[0168] 《空気電池の放電容量及びサイクル特性》

正極に実施例4に係る多孔炭素膜を用いたこと以外は実施例1と同様の手順で、実施例4に係るコインセル800及びサイクル特性評価用セル200をそれぞれ作製し、放電容量及びサイクル特性を評価した。

[0169] その結果、正極面積当たりの放電容量は $12.5\text{mAh}/\text{cm}^2$ 、正極質量当たりの放電容量は $1981\text{mAh}/\text{g}$ と大きな値が得られ、サイクル数も35回と多いものであった。表5に、電極の目付量、放電容量、評価用セル作製時に使用した電解液量、及びサイクル数をまとめて示す。

規則 91,
12.11.2024

[0170] [実施例5]

《多孔質炭素粒子の作製》

二次熱処理の温度を 2100°C としたこと以外は、実施例4と同様の手順で、実施例5に係る多孔質炭素粒子PC-5を作製した。

[0171] 実施例5に係る多孔質炭素粒子PC-5は、ラマンスペクトルにおけるDバンドピークの半値幅が 40cm^{-1} となり、本発明の範囲内である、結晶の乱れが適量存在する多孔質炭素粒子であることが確認された。PC-5についてエックス線回折測定を行った結果、図17に示すチャートが得られ、 002 に指数付けされる3つのピークが、 $2\theta = 24.29^\circ$ 及び $2\theta = 25.92^\circ$ 、及び $2\theta = 26.49^\circ$ にそれぞれ確認された。

各ピークから算出される(002)面の面間隔 d_{002} はそれぞれ、0.3661 nm、0.3435 nm、及び0.3362 nmであった。また、PC-5における直径1 nm以上1000 nm以下の細孔の容積は2.58 cm³/g、直径1 nm以上1000 nm以下の細孔の平均細孔径は9 nm、BET法比表面積は1071 m²/gであった。実施例5に係る多孔質炭素粒子PC-5の物性を、表1及び表2にまとめて示す。また、この多孔質炭素粒子PC-5のラマンスペクトルを図18に示す。

[0172] 《多孔炭素膜の作製》

多孔質炭素粒子として実施例5に係る多孔質炭素粒子PC-5を用いたこと以外は、実施例4と同様の手順で、実施例5に係る多孔炭素膜を作製した。実施例5に係る多孔炭素膜の作製条件を、表3にまとめて示す。

[0173] 得られた多孔炭素膜は、ラマンスペクトルにおけるDバンドピークの半値幅が53 cm⁻¹となり、結晶性が適度に低い多孔質炭素粒子を含みつつ、全体として結晶性が低すぎない多孔炭素膜となっていることが確認された。また、直径1 nm以上1000 nm以下の細孔の容積は2.15 cm³/g、BET法比表面積は827 m²/gであった。実施例5に係る多孔炭素膜の物性を、表4にまとめて示す。

[0174] 《空気電池の放電容量及びサイクル特性》

正極に実施例5に係る多孔炭素膜を用いたこと以外は実施例1と同様の手順で、実施例5に係るコインセル800及びサイクル特性評価用セル200をそれぞれ作製し、放電容量及びサイクル特性を評価した。

[0175] その結果、正極面積当たりの放電容量は7.6 mAh/cm²、正極質量当たりの放電容量は1381 mAh/gと大きな値が得られ、サイクル数も31回と多いものであった。表5に、電極の目付量、放電容量、評価用セル作製時に使用した電解液量、及びサイクル数をまとめて示す。

[0176] [比較例4]

《多孔質炭素粒子の作製》

二次熱処理を実施しなかったこと以外は、実施例4と同様の手順で、比較例4に係る多孔質炭素粒子CPC-4を作製した。

[0177] 比較例4に係る多孔質炭素粒子CPC-4は、ラマンスペクトルにおけるDバンドピークの半値幅が 189 cm^{-1} と大きく、結晶の乱れが大きすぎることを判明した。CPC-4についてエックス線回折測定を行った結果、図19に示すチャートが得られ、002に指数付けされる1つのピークが、 $2\theta = 21.85\text{ deg}$ に確認された。当該ピークから算出される(002)面の面間隔 d_{002} は、 0.4065 nm であった。図19では、 $16\text{ deg} \leq 2\theta \leq 30\text{ deg}$ の範囲に、002に指数付けされるブロードなピークが現れるのみで、シャープなピークは現れてない。この結果は、エックス線回折で確認される結晶性炭素はほとんど存在していないことを示している。また、CPC-4における直径 1 nm 以上 1000 nm 以下の細孔の容積は $3.80\text{ cm}^3/\text{g}$ 、直径 1 nm 以上 1000 nm 以下の細孔の平均細孔径は 8 nm 、BET法比表面積は $1481\text{ m}^2/\text{g}$ であった。比較例4に係る多孔質炭素粒子CPC-4の物性を、表1及び表2にまとめて示す。また、この多孔質炭素粒子のラマンスペクトル測定結果を図20に示す。

[0178] 《多孔炭素膜の作製》

多孔質炭素粒子として比較例4に係る多孔質炭素粒子CPC-4を用いたこと以外は、実施例4と同様の手順で、比較例4に係る多孔炭素膜を作製した。比較例4に係る多孔炭素膜の作製条件を、表3にまとめて示す。

[0179] 得られた多孔炭素膜は、ラマンスペクトルにおけるDバンドピークの半値幅が 156 cm^{-1} となり、結晶の乱れが多すぎる多孔炭素膜であることが判明した。また、直径 1 nm 以上 1000 nm 以下の細孔の容積は $3.02\text{ cm}^3/\text{g}$ 、BET法比表面積は $1339\text{ m}^2/\text{g}$ であった。比較例4に係る多孔炭素膜の物性を、表4にまとめて示す。

[0180] 《空気電池の放電容量及びサイクル特性》

正極に比較例 4 に係る多孔炭素膜を用いたこと以外は実施例 1 と同様の手順で、比較例 4 に係るコインセル 800 及びサイクル特性評価用セル 200 をそれぞれ作製し、放電容量及びサイクル特性を評価した。

[0181] その結果、正極面積当たりの放電容量は 6.9 mAh/cm^2 、正極質量当たりの放電容量は 2946 mAh/g と大きな値が得られたが、サイクル数は 14 回と少なかった。表 5 に、電極の目付量、放電容量、評価用セル作製時に使用した電解液量、及びサイクル数をまとめて示す。

規則 91,
12.11.2024

[0182] [比較例 5]

《多孔質炭素粒子の作製》

二次熱処理の温度を 1600°C としたこと以外は、実施例 4 と同様の手順で、比較例 5 に係る多孔質炭素粒子 CPC-5 を作製した。

[0183] 比較例 5 に係る多孔質炭素粒子 CPC-5 は、ラマンスペクトルにおける D バンドピークの半値幅が 64 cm^{-1} と大きく、結晶の乱れが大きすぎることを判明した。CPC-5 についてエックス線回折測定を行った結果、図 21 に示すチャートが得られ、002 に指数付けされる 1 つのピークが、 $2\theta = 24.04^\circ$ に確認された。当該ピークから算出される (002) 面の面間隔 d_{002} は、 0.3699 nm であった。図 21 では、 $16^\circ \leq 2\theta \leq 30^\circ$ の範囲に、002 に指数付けされるブロードなピークが現れるのみで、シャープなピークは現れてない。この結果は、エックス線回折で確認される結晶性炭素はほとんど存在していないことを示している。また、CPC-5 における直径 1 nm 以上 1000 nm 以下の細孔の容積は $3.45 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、直径 1 nm 以上 1000 nm 以下の細孔の平均細孔径は 8 nm 、BET 法比表面積は $1652 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。比較例 5 に係る多孔質炭素粒子 CPC-5 の物性を、表 1 及び表 2 にまとめて示す。また、この多孔質炭素粒子のラマンスペクトル測定結果を図 22 に示す。

[0184] 《多孔炭素膜の作製》

多孔質炭素粒子として比較例 5 に係る多孔質炭素粒子 C P C - 5 を用いたこと以外は、実施例 4 と同様の手順で、比較例 5 に係る多孔炭素膜を作製した。比較例 5 に係る多孔炭素膜の作製条件を、表 3 にまとめて示す。

[0185] 得られた多孔炭素膜は、ラマンスペクトルにおける D バンドピークの半値幅が 64 cm^{-1} となり、結晶の乱れが多すぎる多孔炭素膜であることが判明した。また、直径 1 nm 以上 1000 nm 以下の細孔の容積は $2.93\text{ cm}^3/\text{g}$ 、B E T 法比表面積は $1361\text{ m}^2/\text{g}$ であった。比較例 5 に係る多孔炭素膜の物性を、表 4 にまとめて示す。

[0186] 《空気電池の放電容量及びサイクル特性》

正極に比較例 5 に係る多孔炭素膜を用いた以外は実施例 1 と同様の手順で、比較例 5 に係るコインセル 800 及びサイクル特性評価用セル 200 をそれぞれ作製し、放電容量及びサイクル特性を評価した。

[0187] その結果、正極面積当たりの放電容量は $8.4\text{ mA h}/\text{cm}^2$ 、正極質量当たりの放電容量は $1950\text{ mA h}/\text{g}$ と大きな値が得られたが、サイクル数は 22 回と少なかった。表 5 に、電極の目付量、放電容量、評価用セル作製時に使用した電解液量、及びサイクル数をまとめて示す。

規則 91,
12.11.2024

[0188] [比較例 6]

《多孔質炭素粒子の作製》

二次熱処理の温度を 2400°C としたこと以外は、実施例 4 と同様の手順で、比較例 6 に係る多孔質炭素粒子 C P C - 6 を作製した。

[0189] 比較例 6 に係る多孔質炭素粒子 C P C - 6 は、ラマンスペクトルにおける D バンドピークの半値幅は 38 cm^{-1} と所定の範囲内であったものの、ラマンスペクトルにおける G バンドピークの半値幅が 30 cm^{-1} 、R 値が 0.56 と共に所定の範囲よりも小さくなったことから、結晶の乱れが少なすぎることが判明した。C P C - 6 についてエックス線回折測定を行った結果、図 23 に示すチャートが得られ、002 に指数付けされる 3 つのピークが、 $2\theta = 25.34\text{ deg}$ 、 $2\theta = 25.97\text{ deg}$ 、及び $2\theta = 26.48\text{ deg}$

e g にそれぞれ確認された。各ピークから算出される (002) 面の面間隔 d_{002} はそれぞれ、0.3513 nm、0.3428 nm、及び 0.3364 nm であった。図 23 では、002 に指数付けされるピーク強度が、図 17 に示す実施例 5 に係る多孔質炭素粒子 PC-5 に比べてかなり大きくなっている。この結果は、本比較例に係る炭素粒子 CPC-6 は結晶性炭素の存在量が多すぎることを表している。また、CPC-6 における直径 1 nm 以上 1000 nm 以下の細孔の容積は $1.42 \text{ cm}^3/\text{g}$ と少なく、BET 法比表面積も $335 \text{ m}^2/\text{g}$ と小さいものであることも判明した。比較例 6 に係る多孔質炭素粒子 CPC-6 における直径 1 nm 以上 1000 nm 以下の細孔の平均細孔径は 15 nm であった。比較例 6 に係る多孔質炭素粒子 CPC-6 の物性を、表 1 及び表 2 にまとめて示す。また、この多孔質炭素粒子のラマンスペクトルを図 24 に示す。

[0190] 《多孔炭素膜の作製》

多孔質炭素粒子として比較例 6 に係る多孔質炭素粒子 CPC-6 を用いたこと以外は、実施例 4 と同様の手順で、比較例 6 に係る多孔炭素膜を作製した。比較例 6 に係る多孔炭素膜の作製条件を、表 3 にまとめて示す。

[0191] 得られた多孔炭素膜は、ラマンスペクトルにおける D バンドピークの半値幅が 36 cm^{-1} となり、比較的結晶性の高い多孔炭素膜となっていることが確認された。また、直径 1 nm 以上 1000 nm 以下の細孔の容積は $1.19 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、BET 法比表面積は $269 \text{ m}^2/\text{g}$ と、かなり小さいものであった。さらに、見かけ密度は $0.22 \text{ g}/\text{cm}^3$ と大きく、空隙率は 89% と小さいものであった。比較例 6 に係る多孔炭素膜の物性を、表 4 にまとめて示す。

[0192] 《空気電池の放電容量及びサイクル特性》

正極に比較例 6 に係る多孔炭素膜を用いた以外は実施例 1 と同様の手順で、比較例 6 に係るコインセル 800 及びサイクル特性評価用セル 200 をそれぞれ作製し、放電容量及びサイクル特性を評価した。

[0193] その結果、正極面積当たりの放電容量は 6.1 mAh/cm^2 、正極質量当たりの放電容量は 1160 mAh/g と小さくなった。これは、正極の空隙量が少なく、比表面積も小さいために、放電時の正極での反応が起こりにくかったためと考えられる。また、サイクル数は8回と少なかった。これは、正極中に含まれる多孔質炭素粒子の結晶性が高いことに起因して、正極における細孔内表面と電解液との親和性が乏しかったためと考えられる。表5に、電極の目付量、放電容量、評価用セル作製時に使用した電解液量、及びサイクル数をまとめて示す。

[0194] [実施例6]

《多孔炭素膜の作製》

合剤スラリー作製時の、多孔質炭素粒子PC-1の配合割合を65質量部とし、PANの配合割合を25質量部としたこと以外は、実施例1と同様の手順で、実施例6に係る多孔炭素膜を作製した。実施例6に係る多孔炭素膜の作製条件を、表3にまとめて示す。

[0195] 得られた多孔炭素膜は、ラマンスペクトルにおけるDバンドピークの半値幅が 61 cm^{-1} となり、結晶性が適度に低い多孔質炭素粒子を含みつつ、全体として結晶性が低すぎない多孔炭素膜となっていることが確認された。また、直径 1 nm 以上 1000 nm 以下の細孔の容積は $1.44 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、BET法比表面積は $1038 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。実施例6に係る多孔炭素膜の物性を、表4にまとめて示す。

[0196] 《空気電池の放電容量及びサイクル特性》

正極に実施例6に係る多孔炭素膜を用いた以外は実施例1と同様の手順で、実施例6に係るコインセル800及びサイクル特性評価用セル200をそれぞれ作製し、放電容量及びサイクル特性を評価した。

[0197] その結果、正極面積当たりの放電容量は 9.1 mAh/cm^2 、正極質量当たりの放電容量は 1330 mAh/g と大きな値が得られ、サイクル数も3

9回と多いものであった。表5に、電極の目付量、放電容量、評価用セル作製時に使用した電解液量、及びサイクル数をまとめて示す。

[0198] [実施例7]

《多孔炭素膜の作製》

合剤スラリー作製時の、多孔質炭素粒子PC-2の配合割合を55質量部とし、PANの配合割合を35質量部としたこと以外は、実施例2と同様の手順で、実施例7に係る多孔炭素膜を作製した。実施例7に係る多孔炭素膜の作製条件を、表3にまとめて示す。

[0199] 得られた多孔炭素膜は、ラマンスペクトルにおけるDバンドピークの半値幅が 62 cm^{-1} となり、結晶性が適度に低い多孔質炭素粒子を含みつつ、全体として結晶性が低すぎない多孔炭素膜となっていることが確認された。また、直径 1 nm 以上 1000 nm 以下の細孔の容積は $1.96\text{ cm}^3/\text{g}$ 、BET法比表面積は $826\text{ m}^2/\text{g}$ であった。実施例7に係る多孔炭素膜の物性を、表4にまとめて示す。

[0200] 《空気電池の放電容量及びサイクル特性》

正極に実施例7に係る多孔炭素膜を用いた以外は実施例1と同様の手順で、実施例7に係るコインセル800及びサイクル特性評価用セル200をそれぞれ作製し、放電容量及びサイクル特性を評価した。

[0201] その結果、正極面積当たりの放電容量は $5.9\text{ mAh}/\text{cm}^2$ 、正極質量当たりの放電容量は $1380\text{ mAh}/\text{g}$ と大きな値が得られ、サイクル数も37回と多いものであった。表5に、電極の目付量、放電容量、評価用セル作製時に使用した電解液量、及びサイクル数をまとめて示す。

[0202] [実施例8]

《多孔質炭素粒子の作製》

有機質樹脂としてポリビニルアルコール(PVA)を用いたこと、及びPVAとMgOとの混合比を、質量比で40:60としたこと以外は、実施例3と同様の手順で、実施例8に係る多孔質炭素粒子PC-8を作製した。

[0203] 実施例 8 に係る多孔質炭素粒子 P C - 8 は、ラマンスペクトルにおける D バンドピークの半値幅が 40 cm^{-1} となり、本発明の範囲内である、結晶の乱れが適当量存在する多孔質炭素粒子であることが確認された。エックス線回折測定の結果、図 25 に示すチャートが得られ、002 に指数付けされる 2 つのピークが、 $2\theta = 24.76\text{ deg}$ 、及び $2\theta = 25.80\text{ deg}$ にそれぞれ確認された。各ピークから算出される (002) 面の面間隔 d_{002} はそれぞれ、 0.3593 nm 、及び 0.3450 nm であった。また、P C - 8 における直径 1 nm 以上 1000 nm 以下の細孔の容積は $5.41\text{ cm}^3/\text{g}$ 、直径 1 nm 以上 1000 nm 以下の細孔の平均細孔径は 27 nm 、B E T 法比表面積は $779\text{ m}^2/\text{g}$ であった。実施例 8 に係る多孔質炭素粒子 P C - 8 の物性を、表 1 及び表 2 にまとめて示す。

[0204] 《多孔炭素膜の作製》

多孔質炭素粒子として実施例 8 に係る多孔質炭素粒子 P C - 8 を用いたこと以外は、実施例 1 と同様の手順で、実施例 8 に係る多孔炭素膜を作製した。実施例 8 に係る多孔炭素膜の作製条件を、表 3 にまとめて示す。

[0205] 得られた多孔炭素膜は、ラマンスペクトルにおける D バンドピークの半値幅が 42 cm^{-1} となり、結晶性が適度に低い多孔質炭素粒子を含みつつ、全体として結晶性が低すぎない多孔炭素膜となっていることが確認された。また、直径 1 nm 以上 1000 nm 以下の細孔の容積は $3.01\text{ cm}^3/\text{g}$ 、B E T 法比表面積は $536\text{ m}^2/\text{g}$ であった。実施例 8 に係る多孔炭素膜の物性を、表 4 にまとめて示す。

[0206] 《空気電池の放電容量及びサイクル特性》

正極に実施例 8 に係る多孔炭素膜を用いた以外は実施例 1 と同様の手順で、実施例 8 に係るコインセル 800 及びサイクル特性評価用セル 200 をそれぞれ作製し、放電容量及びサイクル特性を評価した。

[0207] その結果、正極面積当たりの放電容量は $9.9\text{ mAh}/\text{cm}^2$ 、正極質量当たりの放電容量は $1877\text{ mAh}/\text{g}$ と大きな値が得られ、サイクル数も 3

8回と多いものであった。表5に、電極の目付量、放電容量、評価用セル作製時に使用した電解液量、及びサイクル数をまとめて示す。

[0208] [比較例7]

《多孔質炭素粒子の作製》

二次熱処理を実施しなかった以外は、実施例8と同様の手順で、比較例7に係る多孔質炭素粒子CPC-7を作製した。

[0209] 比較例7に係る多孔質炭素粒子CPC-7は、ラマンスペクトルにおけるDバンドピークの半値幅が 230 cm^{-1} と大きく、結晶の乱れが大きすぎる事が判明した。CPC-7についてエックス線回折測定を行った結果、図26に示すチャートが得られ、002に指数付けされる1つのピークが、 $2\theta = 24.39\text{ deg}$ に確認され、当該ピークから算出される(002)面の面間隔 d_{002} は、 0.3648 nm であった。また、CPC-7における直径 1 nm 以上 1000 nm 以下の細孔の容積は $3.87\text{ cm}^3/\text{g}$ 、直径 1 nm 以上 1000 nm 以下の細孔の平均細孔径は 21 nm 、BET法比表面積は $796\text{ m}^2/\text{g}$ であった。比較例7に係る多孔質炭素粒子CPC-7の物性を、表1及び表2にまとめて示す。

[0210] 《多孔炭素膜の作製》

多孔質炭素粒子として比較例7に係る多孔質炭素粒子CPC-7を用いたこと、及び成型工程でのシート厚みを $550\text{ }\mu\text{m}$ としたこと以外は、実施例1と同様の手順で、比較例7に係る多孔炭素膜を作製した。比較例7に係る多孔炭素膜の作製条件を、表3にまとめて示す。

[0211] 得られた多孔炭素膜は、ラマンスペクトルにおけるDバンドピークの半値幅が 172 cm^{-1} となり、結晶の乱れが多すぎる多孔炭素膜であることが判明した。また、直径 1 nm 以上 1000 nm 以下の細孔の容積は $3.44\text{ cm}^3/\text{g}$ 、BET法比表面積は $642\text{ m}^2/\text{g}$ であった。比較例7に係る多孔炭素膜の物性を、表4にまとめて示す。

[0212] 《空気電池の放電容量及びサイクル特性》

正極に比較例 7 に係る多孔炭素膜を用いた以外は実施例 1 と同様の手順で、比較例 7 に係るコインセル 800 及びサイクル特性評価用セル 200 をそれぞれ作製し、放電容量及びサイクル特性を評価した。

[0213] その結果、正極面積当たりの放電容量は 9.5 mAh/cm^2 、正極質量当たりの放電容量は 2678 mAh/g と大きな値が得られたが、サイクル数は 24 回と少なかった。表 5 に、電極の目付量、放電容量、評価用セル作製時に使用した電解液量、及びサイクル数をまとめて示す。

規則 91,
12.11.2024

[0214] [比較例 8]

多孔質炭素粒子 KB として、ケッチェンブラック（登録商標）EC600JD（ライオン・スペシャリティ・ケミカルズ製）を用いた。この多孔質炭素粒子は、ラマンスペクトルにおける D バンドピークの半値幅が 105 cm^{-1} であり、結晶の乱れが大きすぎるものである。KB についてエックス線回折測定を行った結果、図 27 に示すチャートが得られ、002 に指数付けされる 1 つのピークが、 $2\theta = 24.64 \text{ deg}$ に確認された。当該ピークから算出される (002) 面の面間隔 d_{002} は、 0.3611 nm であった。また、KB における直径 1 nm 以上 1000 nm 以下の細孔の容積は $3.55 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、直径 1 nm 以上 1000 nm 以下の細孔の平均細孔径は 12 nm 、BET 法比表面積は $1328 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。比較例 8 に係る多孔質炭素粒子 KB の物性を、表 1 及び表 2 にまとめて示す。また、この多孔質炭素粒子 KB のラマンスペクトル測定結果を図 4 に示す。

[0215] <<多孔炭素膜の作製>>

多孔質炭素粒子として比較例 8 に係る多孔質炭素粒子 KB を用いたこと以外は、比較例 7 と同様の手順で、比較例 8 に係る多孔炭素膜を作製した。比較例 8 に係る多孔炭素膜の作製条件を、表 3 にまとめて示す。

[0216] 得られた多孔炭素膜は、ラマンスペクトルにおける D バンドピークの半値幅が 90 cm^{-1} となり、結晶の乱れが多すぎる多孔炭素膜であることが判明した。また、直径 1 nm 以上 1000 nm 以下の細孔の容積は 3.36 cm^3

／g、BET法比表面積は1022m²／gであった。比較例8に係る多孔炭素膜の物性を、表4にまとめて示す。

[0217] 《空気電池の放電容量及びサイクル特性》

正極に比較例8に係る多孔炭素膜を用いた以外は実施例1と同様の手順で、比較例8に係るコインセル800及びサイクル特性評価用セル200をそれぞれ作製し、放電容量及びサイクル特性を評価した。

[0218] その結果、正極面積当たりの放電容量は17.3mAh／cm²、正極質量当たりの放電容量は2671mAh／gと大きな値が得られたが、サイクル数は26回と少なかった。表5に、電極の目付量、放電容量、評価用セル作製時に使用した電解液量、及びサイクル数をまとめて示す。

規則 91,
12.11.2024

[0219] [表1]

	多孔質炭素粒子の種類	多孔質炭素粒子の製造条件					多孔質炭素粒子の性状				
		有機質樹脂	炭化物 粒子 (MgO)の 平均 結晶子径	混合質量比 有機質樹脂 :MgO	一次 熱処理 温度 °C	二次 熱処理 温度 °C	ラマン Dバンドピーク の半価幅	ラマン Gバンドピーク の半価幅	ラマンR値 (Dバンドピーク /Gバンドピーク 強度比)	XRD 002反射の ピーク位置 (2θ)	XRD (002面の 面間隔 d ₀₀₂)
実施例1	PC-1	フェノール樹脂	10	25:75	900	1800	44	63	1.86	23.83 25.83 26.50	0.3731 0.3447 0.3361
実施例2	PC-2	フェノール樹脂	10	35:65	900	1800	50	63	1.49	24.41 26.12 26.45	0.3644 0.3409 0.3387
実施例3	PC-3	フェノール樹脂	20	30:70	900	1800	46	60	1.39	24.32 25.88 26.42	0.3657 0.3440 0.3371
実施例4	PC-4	フェノール樹脂	10	30:70	900	1800	46	62	1.54	23.62 26.04	0.3764 0.3420
実施例5	PC-5	フェノール樹脂	10	30:70	900	2100	40	41	1.18	24.29 25.92 26.49	0.3861 0.3435 0.3382
実施例8	PC-8	ポリビニルアルコール	20	40:60	900	1800	40	62	1.27	24.76 25.80	0.3583 0.3450
比較例1	GPC-1	フェノール樹脂	10	25:75	900	—	189	120	1.09	23.15	0.3840
比較例2	GPC-2	フェノール樹脂	10	35:65	900	—	181	112	1.09	23.59	0.3769
比較例3	GPC-3	フェノール樹脂	20	30:70	900	—	183	123	1.12	23.61	0.3766
比較例4	GPC-4	フェノール樹脂	10	30:70	900	—	189	100	1.00	21.85	0.4065
比較例5	GPC-5	フェノール樹脂	10	30:70	900	1800	64	69	1.54	24.04	0.3899
比較例6	GPC-6	フェノール樹脂	10	30:70	900	2400	38	30	0.56	25.34 25.97	0.3513 0.3428
比較例7	GPC-7	ポリビニルアルコール	20	40:60	900	—	230	154	1.07	24.39	0.3648
比較例8	KB	—	—	—	—	—	105	83	1.37	24.64	0.3611

— :使用せず、又は実施せず
比較例8は、ケッチェンフランク(登録商標)使用

	多孔質炭素粒子の種類	多孔質炭素粒子の製造条件					多孔質炭素粒子の性状								BET法 比表面積	粒径d50
		有機質樹脂	酸化物 粒子 (MgO)の 平均 結晶子径	混合質量比	一次 熱処理 温度 ℃	二次 熱処理 温度 ℃	直径1nm以上 1000nm以下の 細孔の 平均細孔径 (BUH法)	直径1nm以上 1000nm以下の 細孔の容積 (BUH法)	直径1nm以上 100nm以下の 細孔の容積 (BUH法)	直径1nm以下の 細孔の容積中の 直径1nm以上の 100nm以下の 細孔の容積の 割合 (BUH法)	直径20nm以上 1000nm以下の 細孔の容積 (BUH法)	直径1nm以上の 1000nm以下の 細孔の容積中の 直径20nm以下の 細孔の容積の割 合 (BUH法)				
実施例1	PC-1	フェノール樹脂	10	25:75	900	1800	nm	cm ³ /g	cm ³ /g	容積%	容積%	cm ³ /g	容積%	m ² /g	μm	
実施例2	PC-2	フェノール樹脂	10	35:65	900	1800	8	2.54	2.30	90.6	0.58	28.9	1423	5		
実施例3	PC-3	フェノール樹脂	20	30:70	900	1800	17	3.76	3.15	83.8	0.75	29.5	1280	5		
実施例4	PC-4	フェノール樹脂	10	30:70	900	1800	9	2.98	2.62	87.9	2.58	68.6	877	5		
実施例5	PC-5	フェノール樹脂	10	30:70	900	2100	9	2.58	2.21	85.7	1.07	35.9	1233	4		
実施例8	PC-8	ポリビニルアルコール	20	40:60	900	1800	27	5.41	3.24	59.9	0.95	36.8	1071	4		
比較例1	CPC-1	フェノール樹脂	10	25:75	900	—	5	2.48	1.99	80.2	0.51	20.6	1898	5		
比較例2	CPC-2	フェノール樹脂	10	35:65	900	—	9	3.46	2.94	85.0	1.09	31.5	1615	7		
比較例3	CPC-3	フェノール樹脂	20	30:70	900	—	16	3.80	3.28	86.3	2.53	66.6	1150	5		
比較例4	CPC-4	フェノール樹脂	10	30:70	900	—	8	3.80	3.38	88.9	1.16	30.5	1481	4		
比較例5	CPC-5	フェノール樹脂	10	30:70	900	1600	8	3.45	3.00	87.0	1.05	30.4	1652	4		
比較例6	CPC-6	フェノール樹脂	10	30:70	900	2400	15	1.42	1.05	73.9	0.86	60.6	335	4		
比較例7	CPC-7	ポリビニルアルコール	20	40:60	900	—	21	3.87	2.90	74.9	3.01	77.8	796	20		
比較例8	KB	—	—	—	—	—	12	3.55	1.93	54.4	2.43	68.5	1328	4		

— : 使用せず、又は実施せず
比較例8は、ケッチェンブラック(登録商標)使用

[0221] [表3]

	使用した 多孔質 炭素粒子	多孔質炭素粒子 製造時の配合		合材組成 (合材スラリー作製工程)				塗布 シート 厚み	窒素中炭素化		
		酸化物 粒子 (MgO)の 平均 結晶子径	混合質量比	多孔質 炭素粒子	ポリアクリロ ニトリル	カーボン ファイバー	カーボン ナノ チューブ		温度	保持 時間 (hr)	多孔炭 素膜厚 み
		nm	有機質樹脂 :MgO	質量部	質量部	質量部	質量部	μm	℃	hr	μm
実施例1	PC-1	10	25:75	75	15	5	5	400	1050	3	360
実施例2	PC-2	10	35:65	75	15	5	5	400	1050	3	400
実施例3	PC-3	20	30:70	75	15	5	5	400	1050	3	370
実施例4	PC-4	10	30:70	75	15	5	5	300	1050	3	370
実施例5	PC-5	10	30:70	75	15	5	5	300	1050	3	290
実施例6	PC-1	10	25:75	65	25	5	5	400	1050	3	370
実施例7	PC-2	10	35:65	55	35	5	5	400	1050	3	370
実施例8	PC-8	20	40:60	75	15	5	5	400	1050	3	370
比較例1	CPC-1	10	25:75	75	15	5	5	300	1050	3	230
比較例2	CPC-2	10	35:65	75	15	5	5	400	1050	3	380
比較例3	CPC-3	20	30:70	75	15	5	5	400	1050	3	380
比較例4	CPC-4	10	30:70	75	15	5	5	300	1050	3	260
比較例5	CPC-5	10	30:70	75	15	5	5	300	1050	3	290
比較例6	CPC-6	10	30:70	75	15	5	5	300	1050	3	240
比較例7	CPC-7	20	40:60	75	15	5	5	550	1050	3	430
比較例8	KB	—	—	75	15	5	5	550	1050	3	310

— :使用せず

[0222] [表4]

	使用した 多孔質 炭素粒子	多孔質炭素粒子 製造時の配合		多孔炭素膜性状										見かけ 密度	BET法 比表面積	空隙率
		酸化物 粒子 (MgO)の 平均 結晶子径	混合質量比 有機質樹脂 :MgO	ラマン Dバンドピーク の 半値幅	直径1nm以上 1000nm以下の 細孔の容積 (BJH法)	直径1nm以上 100nm以下の 細孔の容積 (BJH法)	直径1nm以上 1000nm以下の 細孔の容積中の 直径1nm以上の 100nm以下の 細孔の容積の 割合 (BJH法)	直径1nm以上 1000nm以下の 細孔の容積中の 直径20nm以上 1000nm以下の 細孔の容積 (BJH法)	直径1nm以上 1000nm以下の 細孔の容積の 割合 (BJH法)	容積%	cm ³ /g	容積%	cm ³ /g			
実施例1	PC-1	10	25:75	43	1.59	1.40	88.1	25.8	0.41	25.8	1169	0.17	91			
実施例2	PC-2	10	35:65	46	2.38	2.01	84.5	15.5	0.37	1051	0.16	91				
実施例3	PC-3	20	30:70	43	3.21	2.77	86.3	68.8	2.21	728	0.14	93				
実施例4	PC-4	10	30:70	44	2.63	2.26	85.9	39.9	1.05	1004	0.16	93				
実施例5	PC-5	10	30:70	53	2.15	1.79	83.3	40.5	0.87	827	0.19	92				
実施例6	PC-1	10	25:75	61	1.44	1.02	70.8	27.1	0.39	1038	0.18	91				
実施例7	PC-2	10	35:65	62	1.96	1.63	83.2	37.8	0.74	826	0.15	92				
実施例8	PC-8	20	40:60	42	3.01	2.34	77.7	76.4	2.30	536	0.16	92				
比較例1	CPC-1	10	25:75	86	1.77	1.44	81.4	23.2	0.41	1449	0.17	92				
比較例2	CPC-2	10	35:65	71	2.76	2.39	86.6	31.9	0.88	1299	0.14	93				
比較例3	CPC-3	20	30:70	145	3.37	2.92	86.6	67.4	2.27	967	0.13	93				
比較例4	CPC-4	10	30:70	156	3.02	2.59	85.8	32.8	0.99	1339	0.15	93				
比較例5	CPC-5	10	30:70	64	2.93	2.56	87.4	32.1	0.94	1361	0.16	92				
比較例6	CPC-6	10	30:70	36	1.19	0.86	72.3	64.7	0.77	269	0.22	89				
比較例7	CPC-7	20	40:60	172	3.44	2.46	71.5	79.9	2.75	642	0.12	94				
比較例8	KB	----	----	90	3.36	1.77	52.7	70.8	2.38	1022	0.16	91				

— :使用せず

[0223] [表5]

	使用した 多孔質 成素粒子	多孔質成素粒子 製造時の配合		放電容量			サイクル特性		
		酸化物 粒子 (MgO)の 平均 結晶子径 nm	混合質量比 有機質樹脂 :MgO	目付け mg/cm ²	放電容量 mAh/cm ²	放電容量 mAh/g	目付け mg/cm ²	電解液量 μL/cm ²	サイクル数 回
実施例1	PC-1	10	25:75	6.4	8.0	1245	6.3	20.1	38
実施例2	PC-2	10	35:65	6.9	15.1	2187	6.1	26.6	39
実施例3	PC-3	20	30:70	3.9	10.5	2674	5.2	28	38
実施例4	PC-4	10	30:70	6.3	12.5	1981	5.9	24.7	35
実施例5	PC-5	10	30:70	5.5	7.6	1381	5.2	20.1	31
実施例6	PC-1	10	25:75	6.8	9.1	1330	6.8	25.2	39
実施例7	PC-2	10	35:65	4.3	5.9	1380	5.8	26.5	37
実施例8	PC-8	20	40:60	5.3	9.9	1877	5.7	30.8	38
比較例1	CPC-1	10	25:75	5.2	8.0	1544	4.1	19.7	16
比較例2	CPC-2	10	35:65	4.7	9.8	2086	5.0	22.2	19
比較例3	CPC-3	20	30:70	5.1	11.7	2310	5	26.4	20
比較例4	CPC-4	10	30:70	2.3	6.9	2946	3.9	23.8	14
比較例5	CPC-5	10	30:70	4.3	8.4	1950	4.6	19.1	22
比較例6	CPC-6	10	30:70	5.2	6.1	1160	5.3	20	8
比較例7	CPC-7	20	40:60	3.5	9.5	2678	5.5	31.4	24
比較例8	KB	—	—	6.5	17.3	2671	5.6	23	26

— :使用せず

産業上の利用可能性

[0224] 本発明によれば、大きな放電容量を有し、かつサイクル特性に優れた空気電池が得られる。このため、従来よりも充放電の繰り返しの強い空気電池の提供が可能となる点で、本発明は有用である。

符号の説明

- [0225] 6 0 0 コインセル
- 6 1 0 負極構造体
- 6 2 0 正極構造体
- 6 3 0 コインセル型拘束具
- 6 3 5 集電体
- 6 4 0 金属層
- 6 5 0 スペーサー
- 6 6 0 セパレータ
- 6 7 0 空間（電解質充填用空間）
- 6 8 0 金属メッシュ
- 6 8 5 ガスケット
- 6 9 0 多孔炭素膜電極
- 1 0 0 負極構造体
- 5 0 0 積層型空気電池
- 5 1 0 正極構造体
- 5 2 0 負極用集電体
- 5 2 5 正極用集電体
- 5 4 0 セパレータ
- 5 5 0 多孔炭素膜電極
- 5 6 0 ガス拡散層
- 8 0 0 (C R 2 0 3 2 型) コインセル
- 8 1 0 正極缶
- 8 1 5 負極缶
- 8 2 0 金属メッシュ

- 830 ガス拡散層
- 840 正極（多孔炭素膜）
- 850 セパレータ
- 860 負極（金属層）
- 870 スペーサー
- 875 皿ばね
- 880 ガスケット
- 200 サイクル特性評価用セル
- 101 正極（多孔炭素膜）
- 102 ガス拡散層
- 103 正極集電体
- 104 負極構造体
- 105 負極（金属リチウム）
- 106 負極集電体
- 107 非水電解質層
- 108 固体電解質膜
- 109 セパレータ
- 110 ガラスプレート
- 111 ステンレス板
- 112 固定ネジ
- 113 固定用座金
- 114 支柱
- 115 スプリング
- 116 スペーサー
- 118 正極構造体

請求の範囲

[請求項1]

下記 a) から g) を全て満たす、空気電池の正極に用いる多孔炭素膜形成用の多孔質炭素粒子。

a) ラマンスペクトルにおける D バンドピークの半値幅が、 30 cm^{-1} 以上 60 cm^{-1} 以下である。

b) ラマンスペクトルにおける G バンドピークの半値幅が、 32 cm^{-1} 以上 80 cm^{-1} 以下である。

c) ラマンスペクトルにおける G バンドピークの強度に対する D バンドピークの強度の比である R 値が、0.8 以上である。

d) エックス線回折法 (XRD) による、炭素の (002) 面の間の面間隔 d_{002} が 0.336 nm 以上 0.355 nm 以下の部分を有する。

e) 窒素吸着法で得られた吸着等温線から B J H 法により求めた、直径 1 nm 以上 1000 nm 以下の細孔の容積が、 $1.5\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上 $10.0\text{ cm}^3/\text{g}$ 以下である。

f) 窒素吸着法で得られた吸着等温線から B J H 法により求めた、直径 1 nm 以上 100 nm 以下の細孔の容積が、 $1.0\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上 $8.0\text{ cm}^3/\text{g}$ 以下である。

g) 窒素吸着法で得られた吸着等温線から B E T 法により求めた比表面積が、 $500\text{ cm}^2/\text{g}$ 以上 $2000\text{ cm}^2/\text{g}$ 以下である。

規則 91,
12.11.2024

[請求項2]

請求項 1 に記載の多孔質炭素粒子を含むと共に、下記 A) から D) を全て満たす、空気電池の正極用の多孔炭素膜。

A) ラマンスペクトルにおける D バンドピークの半値幅が 64 cm^{-1} 未満である。

B) 窒素吸着法で得られた吸着等温線からB J H法により求めた、直径1 nm以上1 0 0 0 nm以下の細孔の容積が、 $1.2 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上 $8.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下である。

C) 窒素吸着法で得られた吸着等温線からB J H法により求めた、直径1 nm以上1 0 0 nm以下の細孔の容積が、 $0.8 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上 $7.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下である。

D) 窒素吸着法で得られた吸着等温線からB E T法により求めた比表面積が、 $400 \text{ cm}^2/\text{g}$ 以上 $2000 \text{ cm}^2/\text{g}$ 以下である。

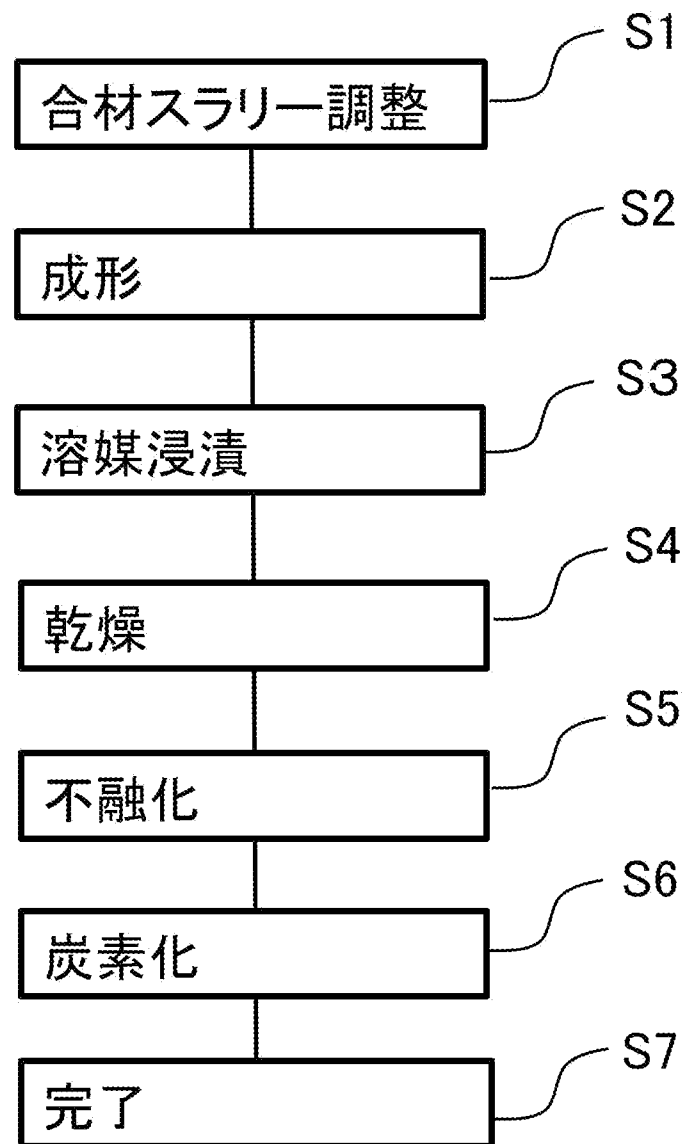
[請求項3] 前記A) ラマンスペクトルにおけるDバンドピークの半値幅が 37 cm^{-1} 以上である、請求項2に記載の多孔炭素膜。

[請求項4] 見かけ密度が $0.10 \text{ g}/\text{cm}^3$ 以上 $0.20 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以下である、請求項2又は3に記載の多孔炭素膜。

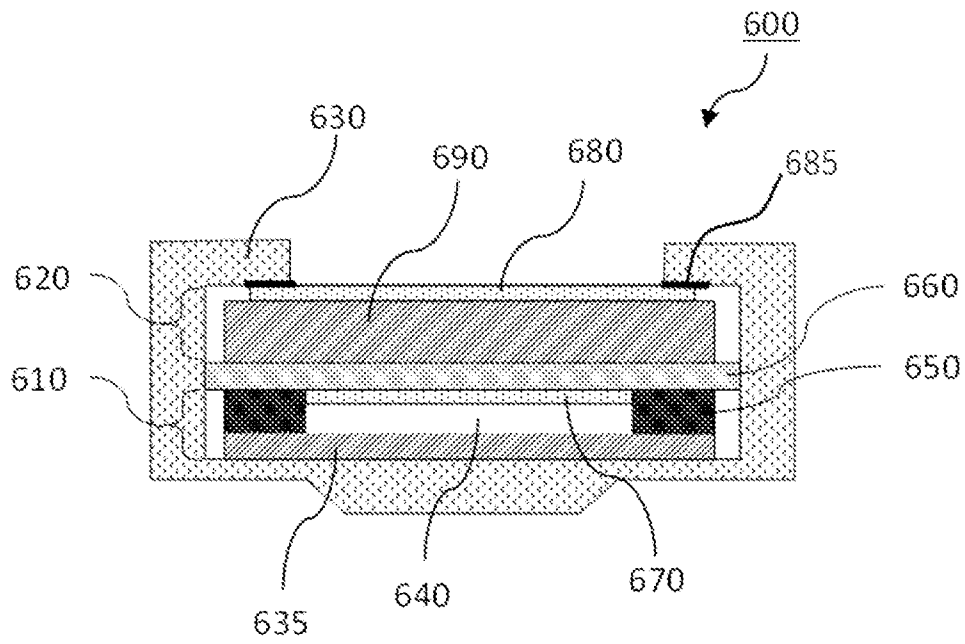
[請求項5] 空隙率が85%以上99%以下である、請求項2から4のいずれか1項に記載の多孔炭素膜。

[請求項6] 請求項2から5のいずれか1項に記載の多孔炭素膜を正極に備える空気電池。

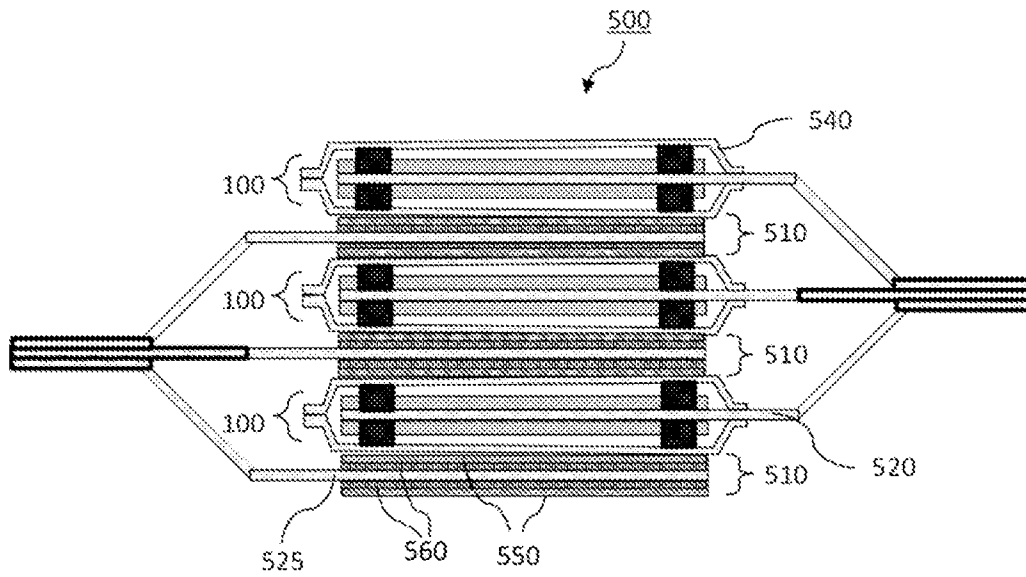
[図 1]



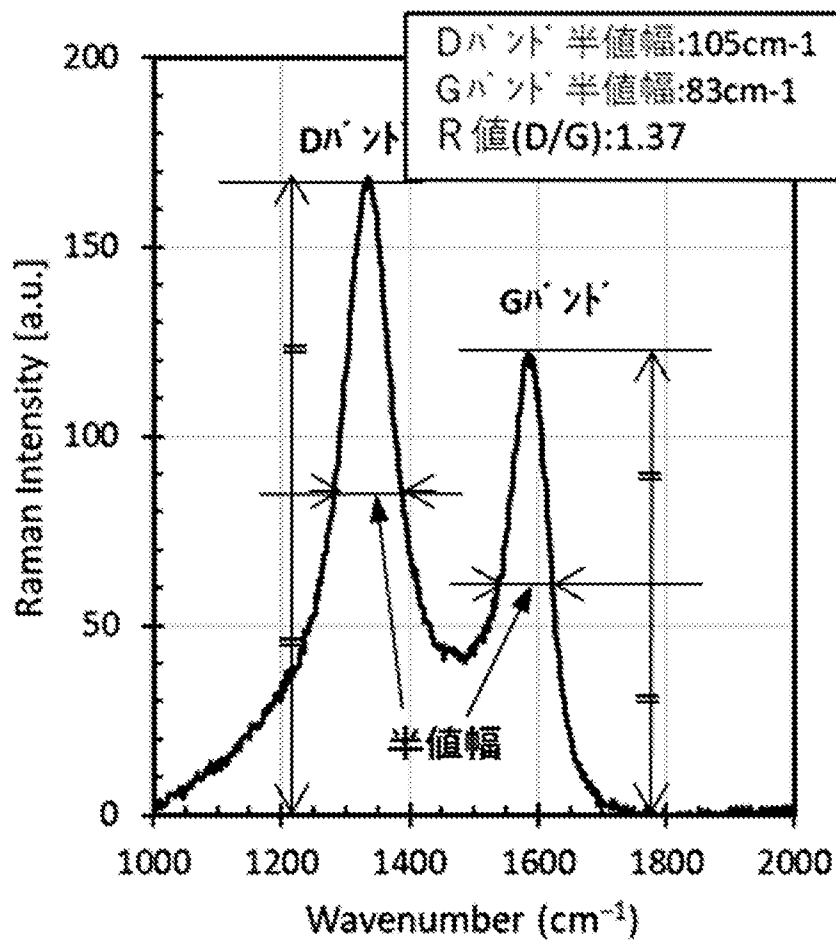
[図 2]



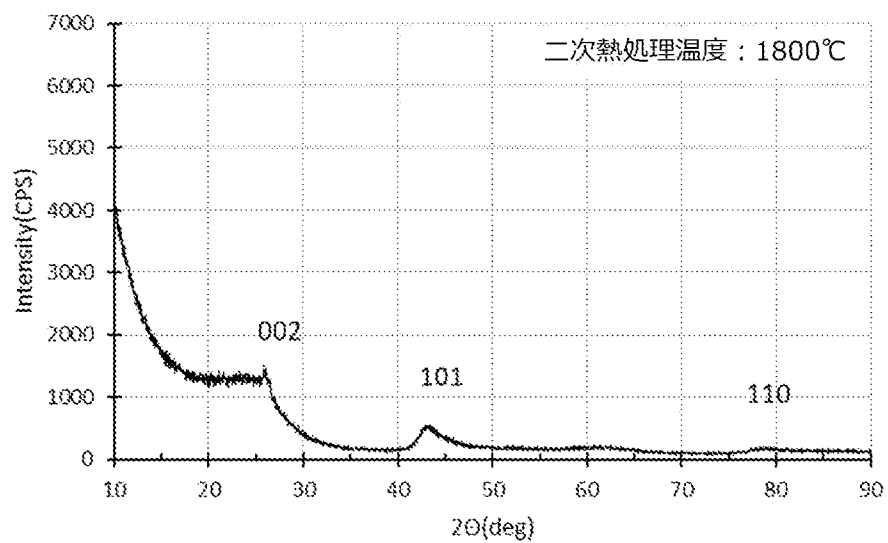
[図 3]



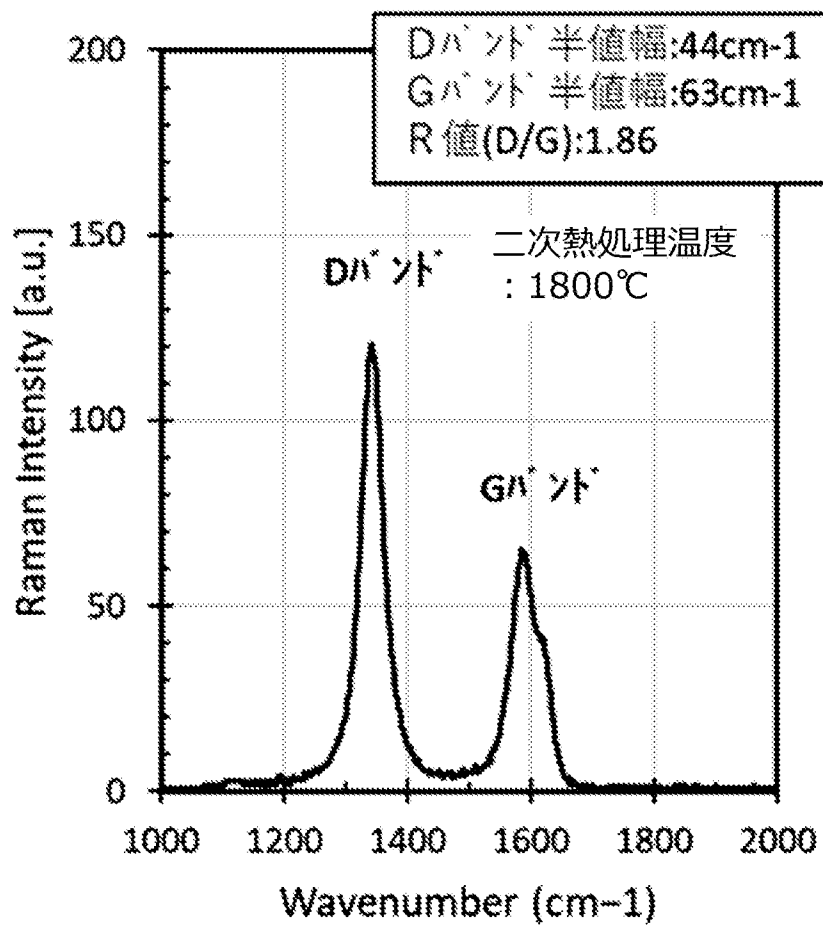
[図 4]



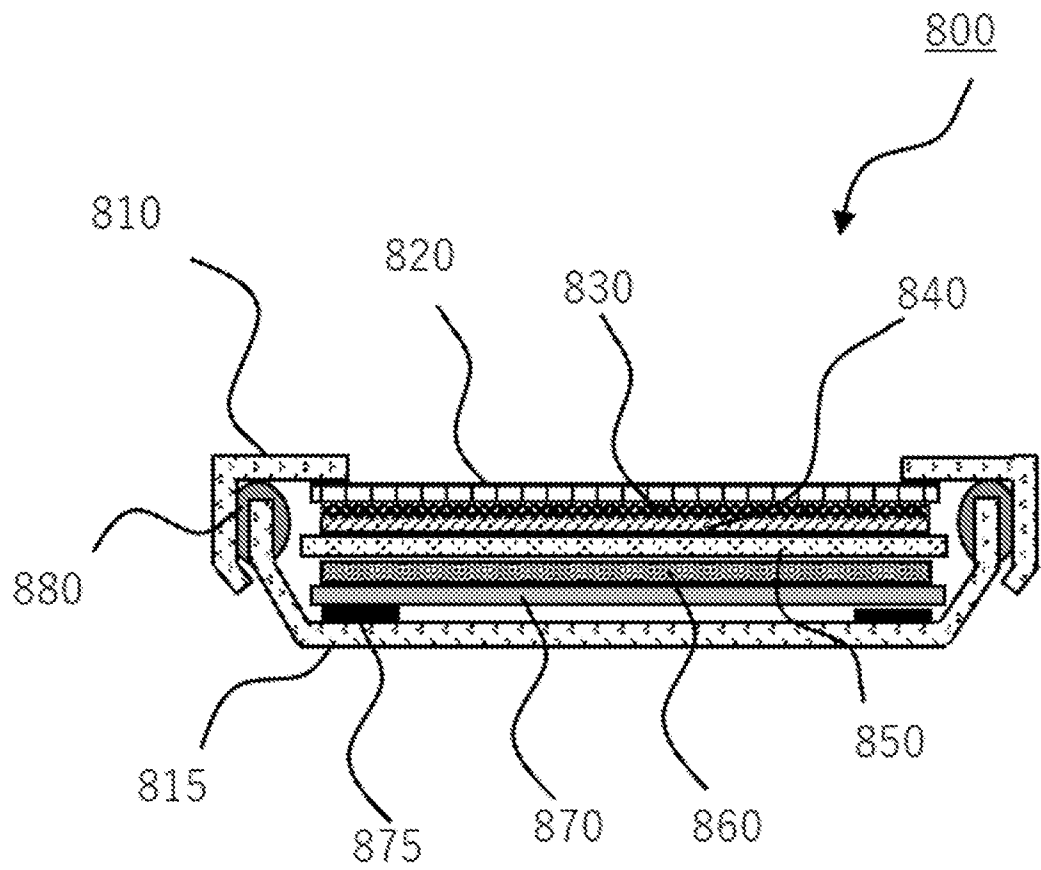
[図 5]



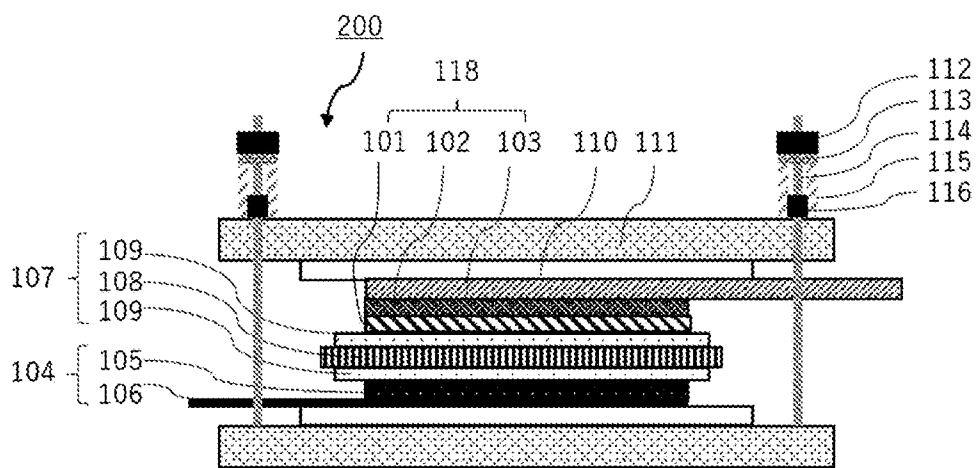
[図 6]



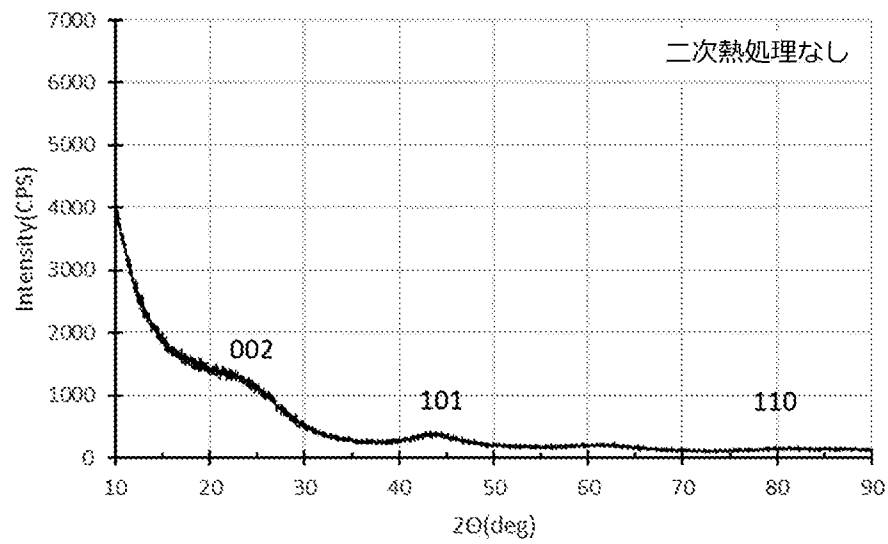
[図 7]



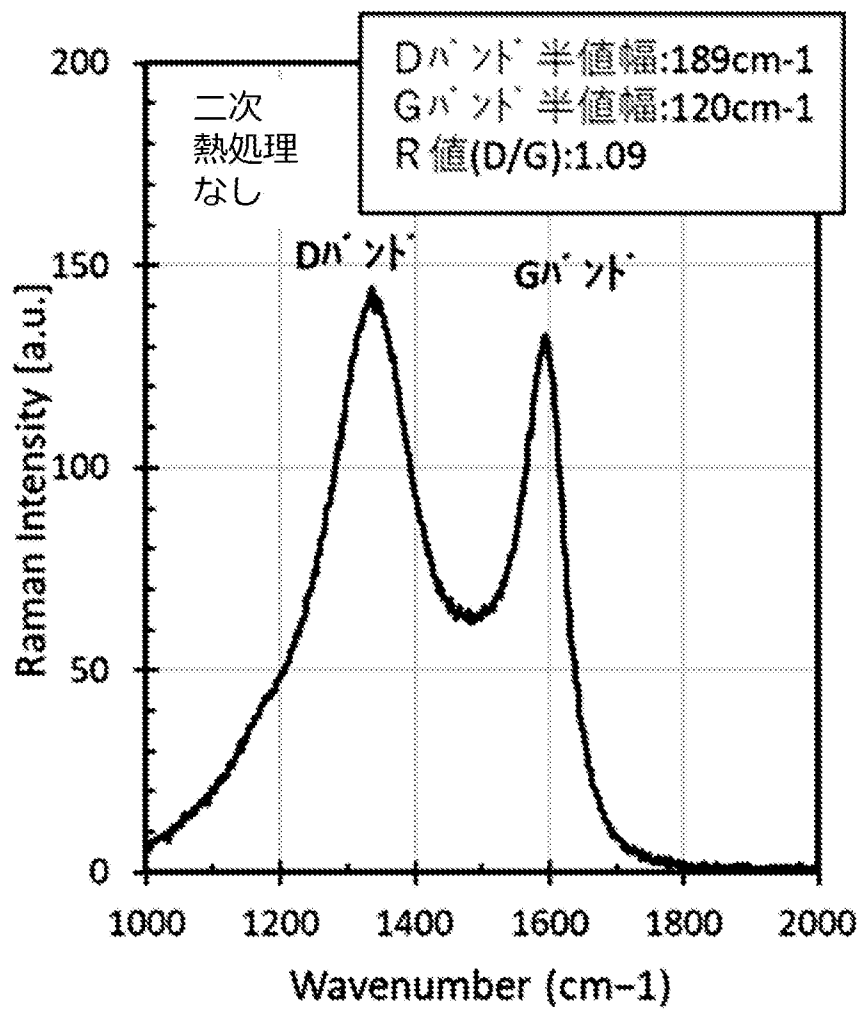
[図 8]



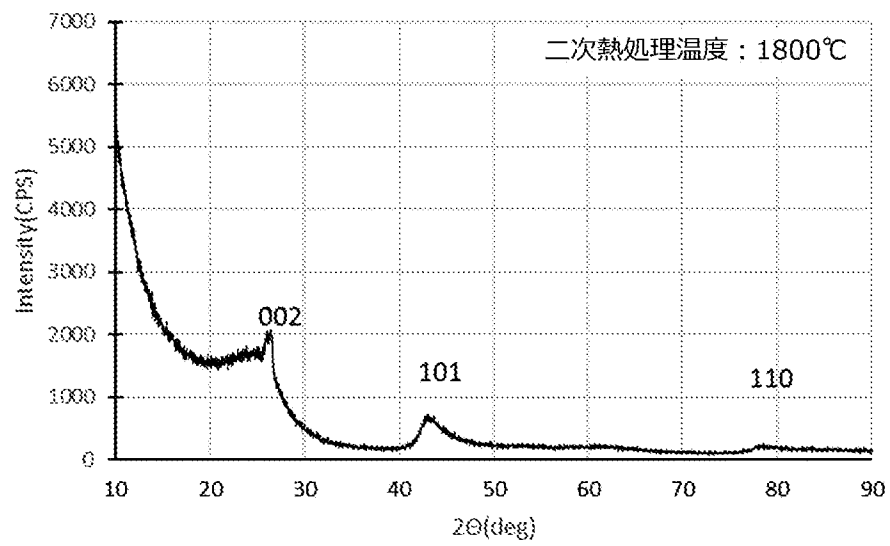
[図 9]



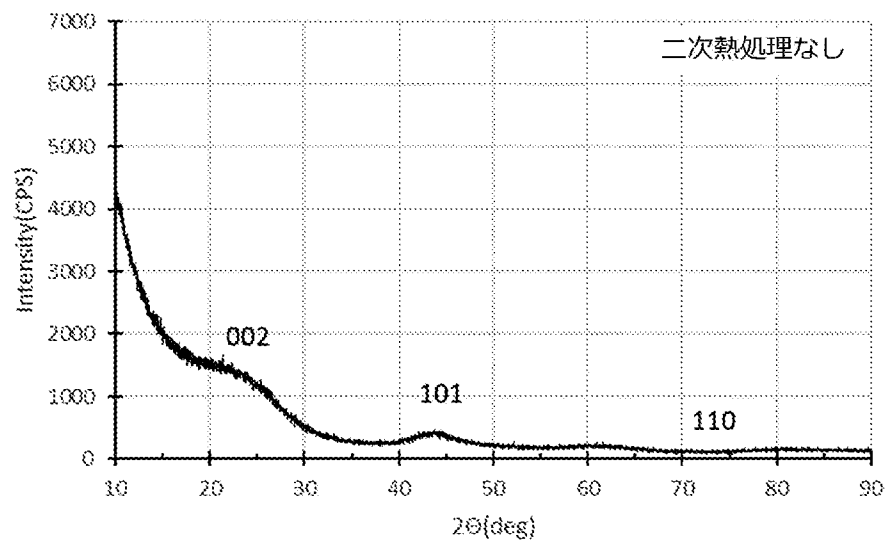
[図 10]



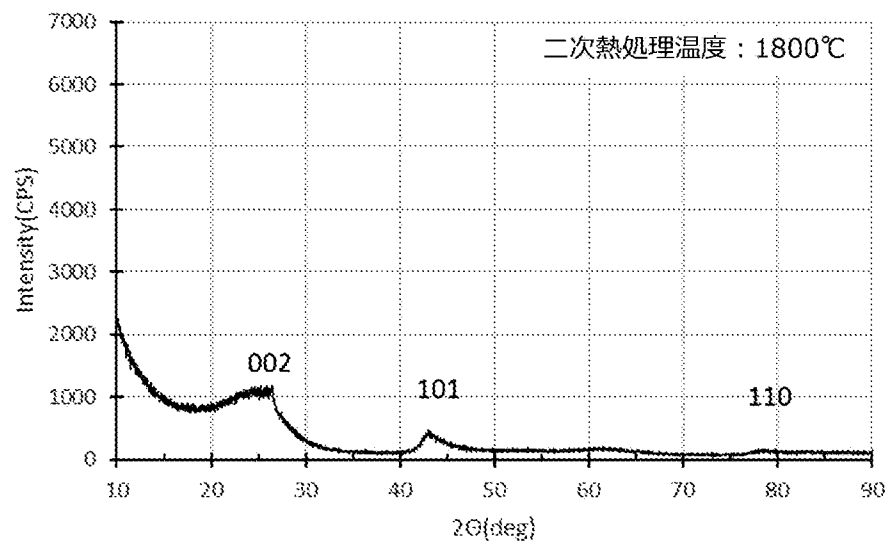
[図 11]



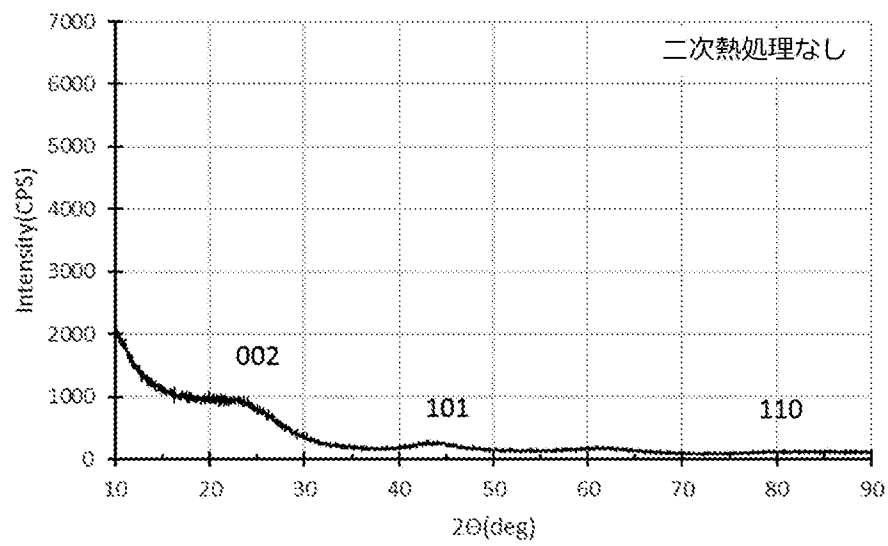
[図 12]



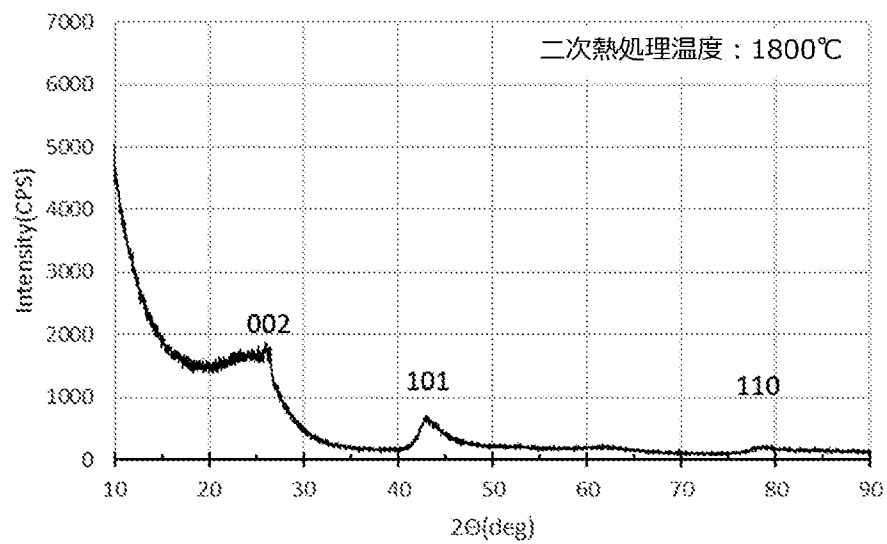
[図 13]



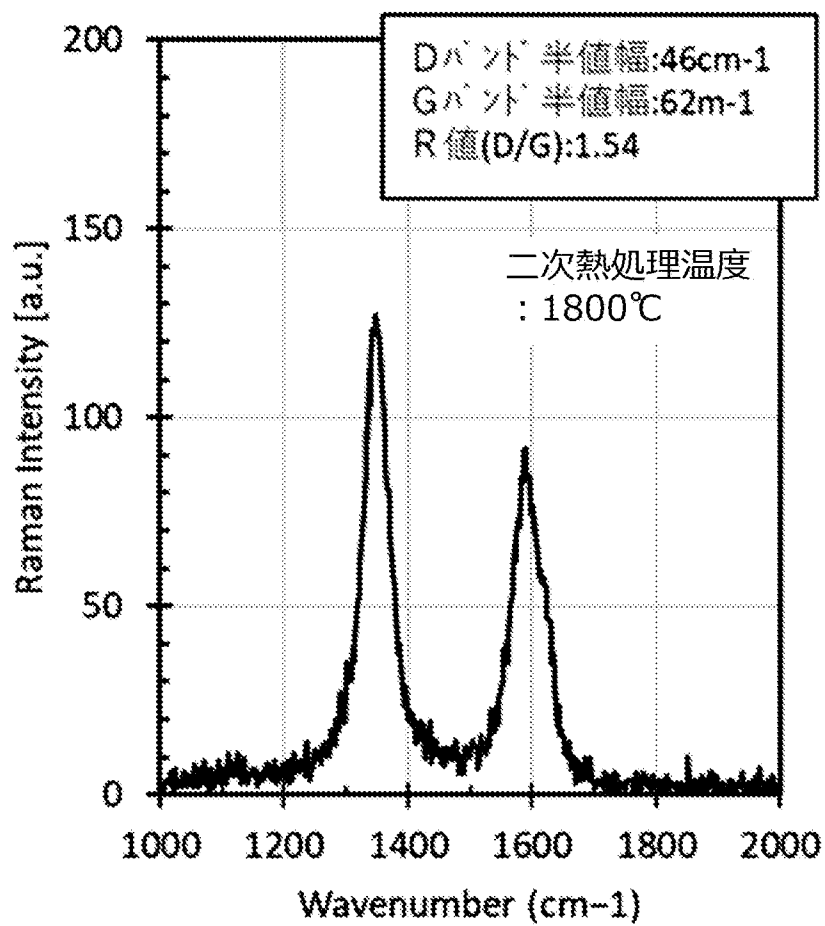
[図 14]



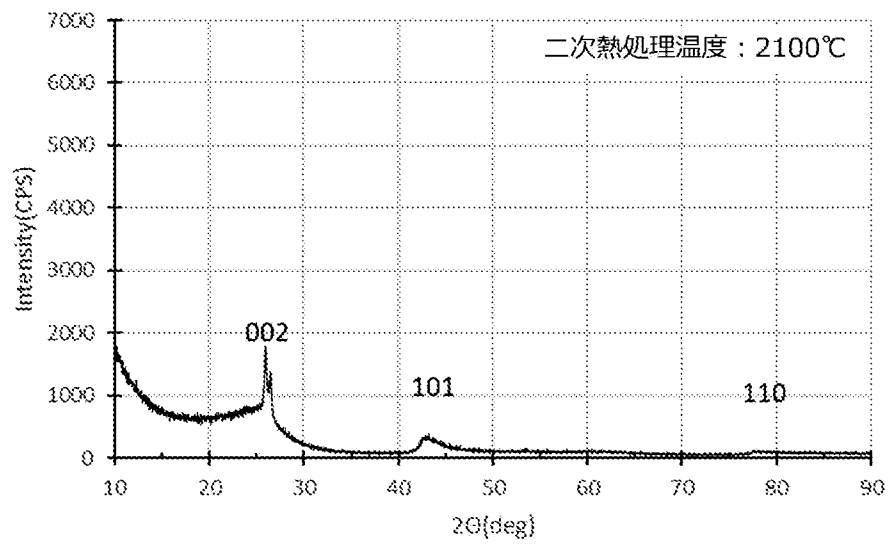
[図 15]



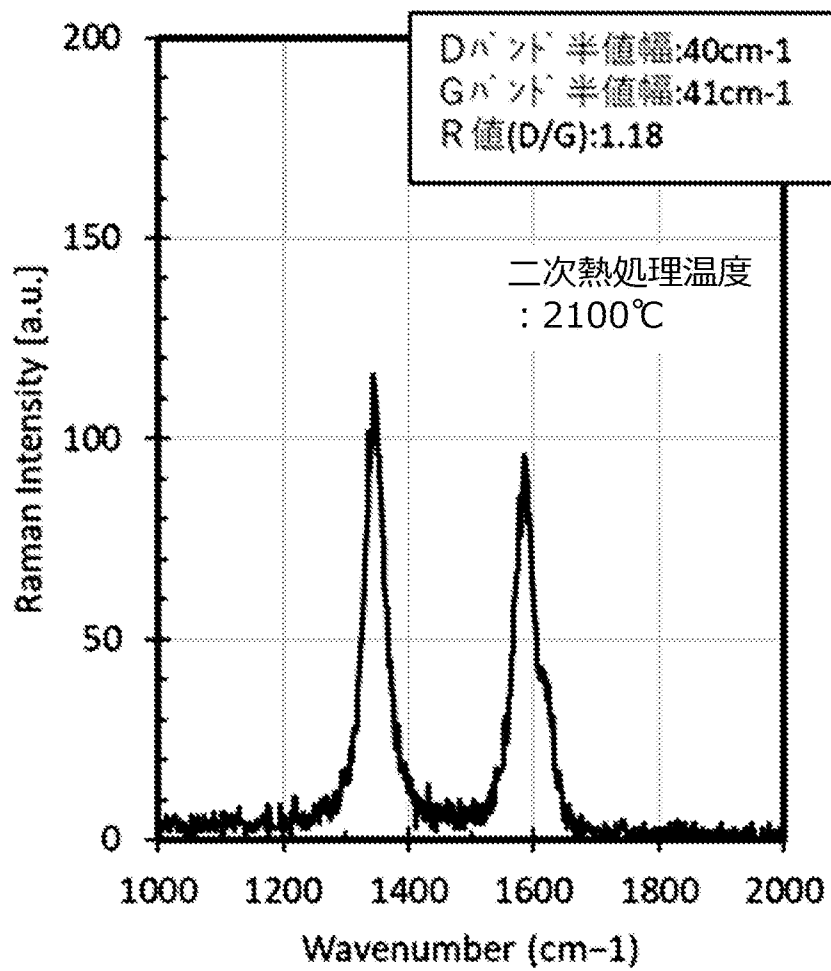
[図 16]



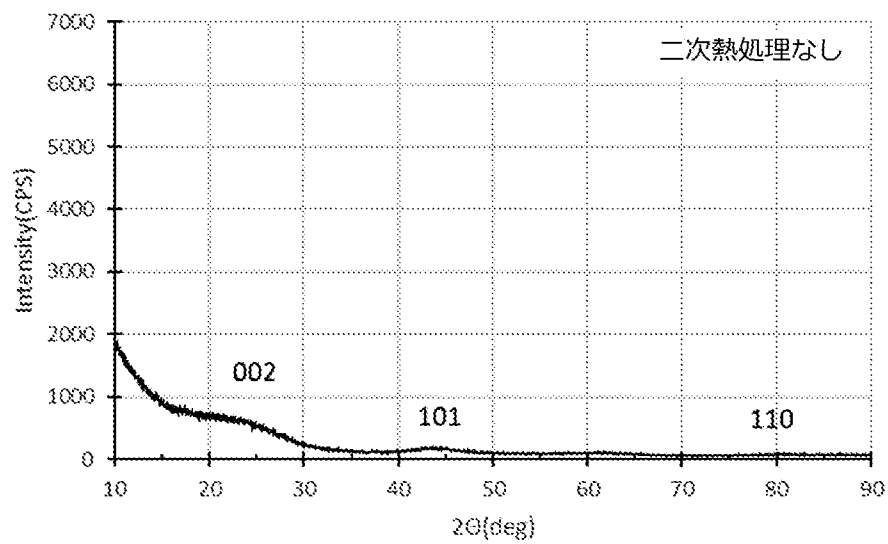
[図 17]



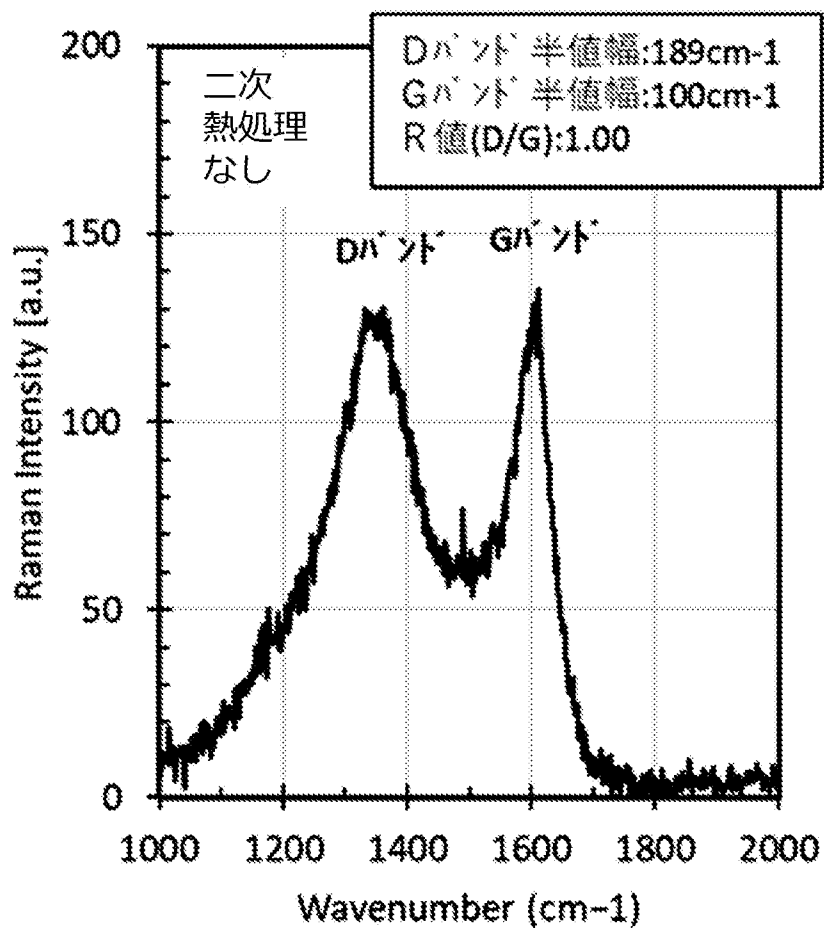
[図 18]



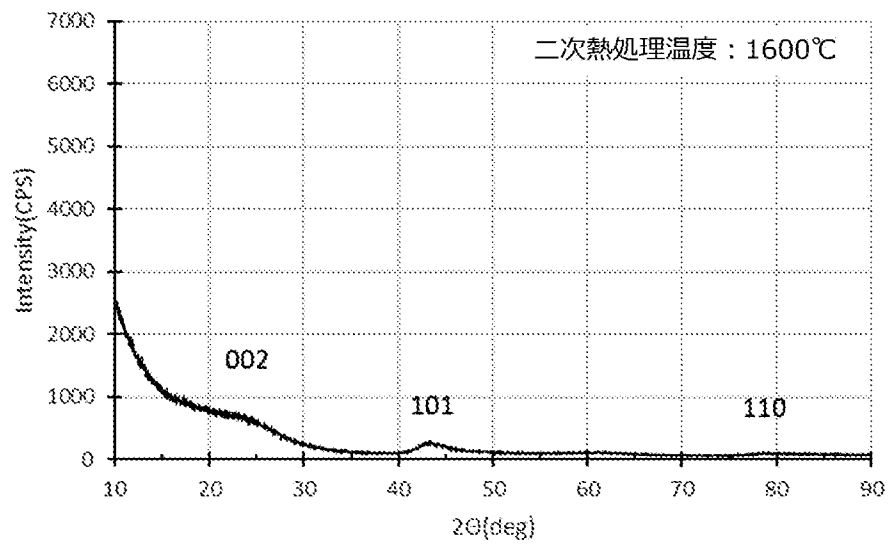
[図 19]



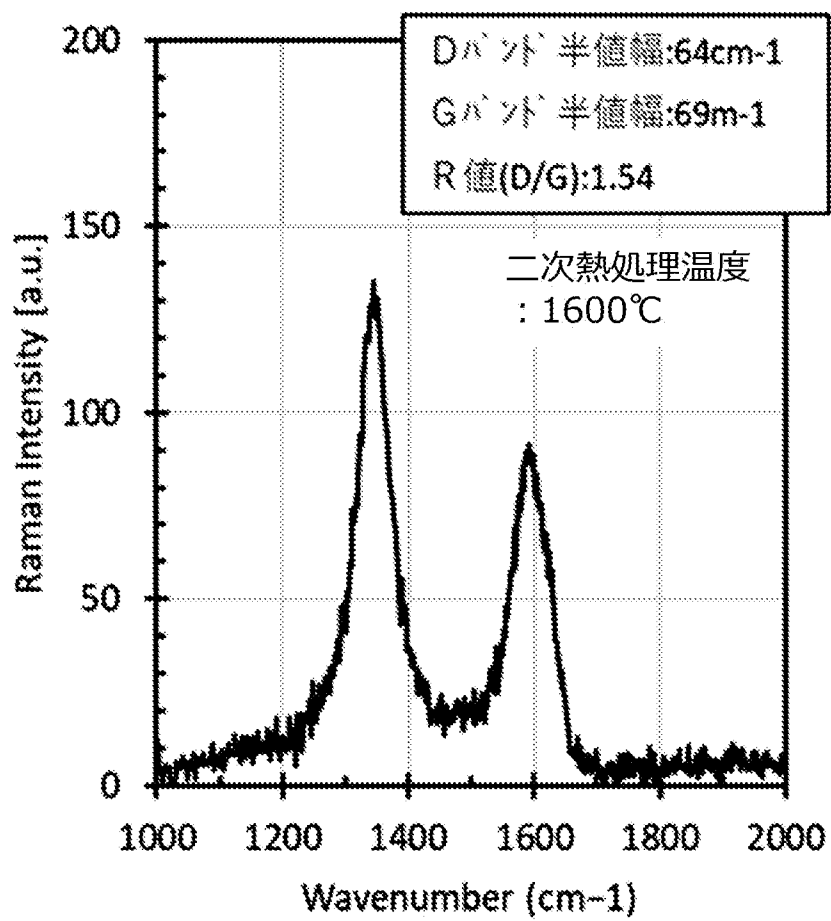
[図 20]



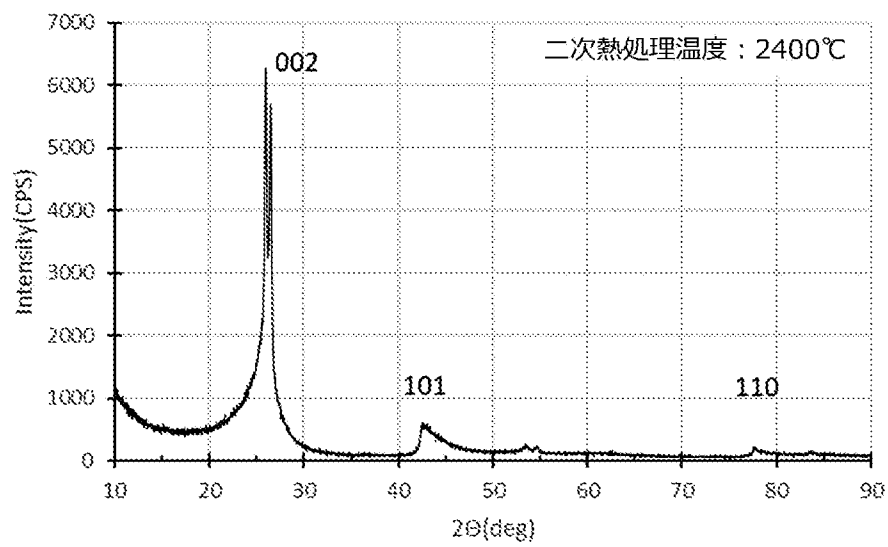
[図 21]



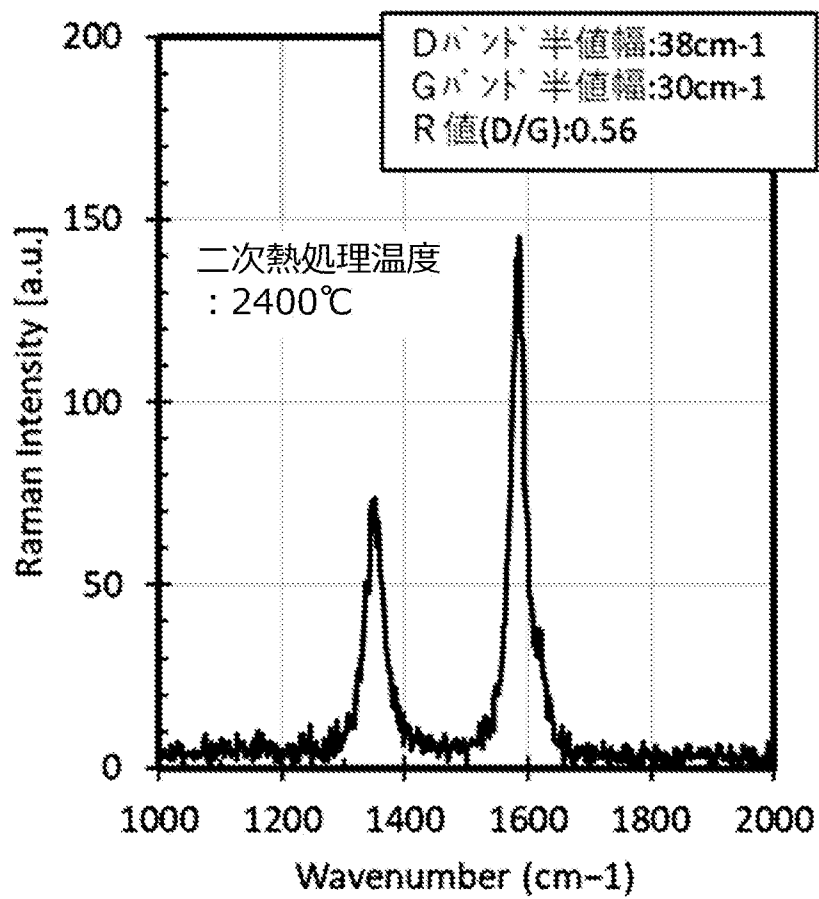
[図 22]



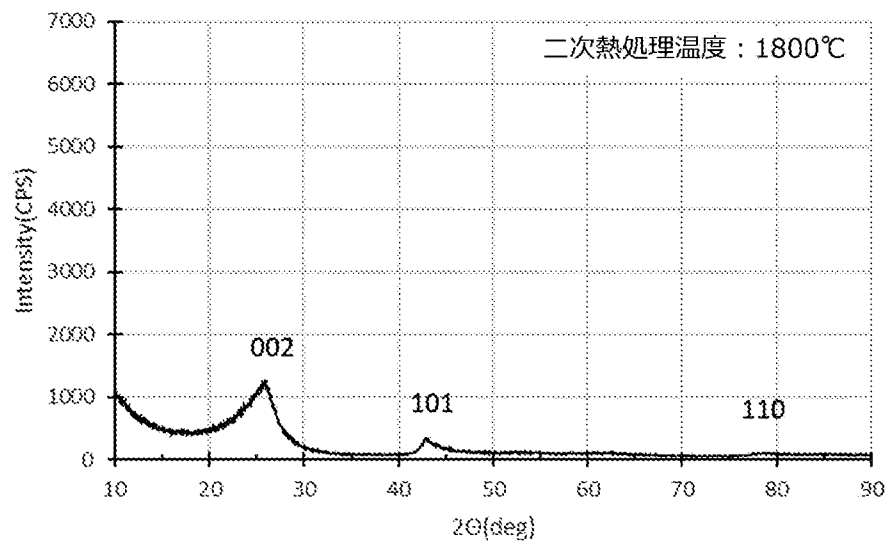
[図 23]



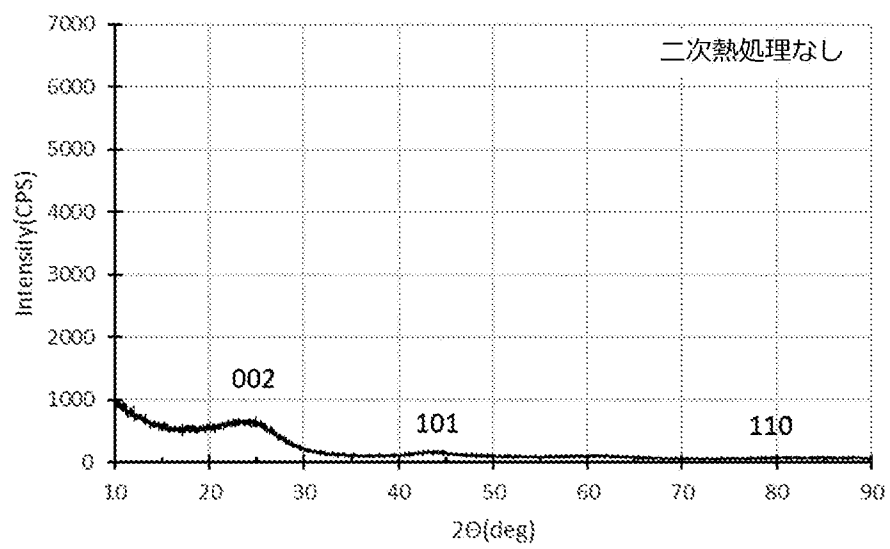
[図 24]



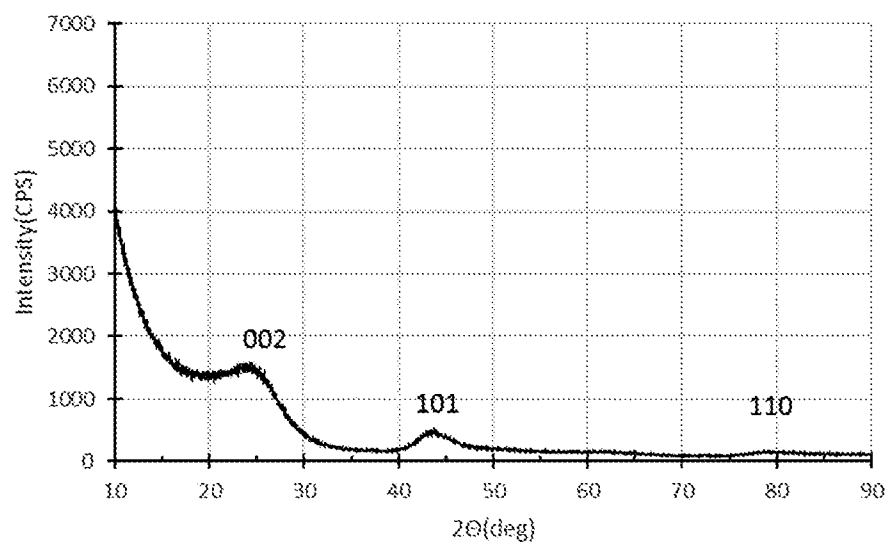
[図 25]



[図 26]



[27]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/034872

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**H01M 4/96**(2006.01)i; **C01B 32/05**(2017.01)i; **H01M 12/08**(2006.01)i

FI: H01M4/96 B; C01B32/05; H01M12/08 K

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M4/96; C01B32/05; H01M12/08

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024

Registered utility model specifications of Japan 1996-2024

Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2020-126816 A (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) 20 August 2020 (2020-08-20) paragraphs [0017]-[0079], fig. 1-3	1
A	paragraphs [0017]-[0079], fig. 1-3	2-6
A	JP 2021-034128 A (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) 01 March 2021 (2021-03-01) paragraphs [0017]-[0116], fig. 1-3	1-6
A	JP 2015-204216 A (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) 16 November 2015 (2015-11-16) paragraphs [0025]-[0153], fig. 1-23	1-6
A	JP 2017-073310 A (NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL CORPORATION) 13 April 2017 (2017-04-13) paragraphs [0045]-[0142], fig. 1-3	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“D” document cited by the applicant in the international application

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 November 2024

Date of mailing of the international search report

10 December 2024

Name and mailing address of the ISA/JP

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/034872

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
JP	2020-126816	A	20 August 2020	US	2020/0251748	A1	
				paragraphs [0022]-[0100], fig. 1-3			
				CN	111540917	A	

JP	2021-034128	A	01 March 2021	(Family: none)			

JP	2015-204216	A	16 November 2015	US	2015/0295250	A1	
				paragraphs [0062]-[0217], fig. 1A-25			
				DE	102015105503	A1	
				CN	109994749	A	

JP	2017-073310	A	13 April 2017	(Family: none)			

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

H01M 4/96(2006.01)i; C01B 32/05(2017.01)i; H01M 12/08(2006.01)i
FI: H01M4/96 B; C01B32/05; H01M12/08 K

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

H01M4/96; C01B32/05; H01M12/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922 - 1996年
日本国公開実用新案公報 1971 - 2024年
日本国実用新案登録公報 1996 - 2024年
日本国登録実用新案公報 1994 - 2024年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2020-126816 A（トヨタ自動車株式会社）20.08.2020（2020 - 08 - 20） 段落[0017]-[0079]，図1-3	1
A	段落[0017]-[0079]，図1-3	2-6
A	JP 2021-034128 A（トヨタ自動車株式会社）01.03.2021（2021 - 03 - 01） 段落[0017]-[0116]，図1-3	1-6
A	JP 2015-204216 A（トヨタ自動車株式会社）16.11.2015（2015 - 11 - 16） 段落[0025]-[0153]，図1-23	1-6
A	JP 2017-073310 A（新日鐵住金株式会社）13.04.2017（2017 - 04 - 13） 段落[0045]-[0142]，図1-3	1-6

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
29. 11. 2024

国際調査報告の発送日
10. 12. 2024

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

権限のある職員（特許庁審査官）

山本 雄一 4M 3123

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2024/034872

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2020-126816	A	20.08.2020	US 2020/0251748 A1 段落[0022]-[0100], 図1-3 CN 111540917 A	
JP	2021-034128	A	01.03.2021	(ファミリーなし)	
JP	2015-204216	A	16.11.2015	US 2015/0295250 A1 段落[0062]-[0217], 図1A-25 DE 102015105503 A1 CN 109994749 A	
JP	2017-073310	A	13.04.2017	(ファミリーなし)	