

(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2017-228366

(P2017-228366A)

(43) 公開日 平成29年12月28日(2017.12.28)

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

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2016-121869 (P2016-121869)	(71) 出願人	000005382 古河電池株式会社 神奈川県横浜市保土ヶ谷区星川2丁目4番1号
(22) 出願日	平成28年6月20日 (2016.6.20)	(71) 出願人	504203572 国立大学法人茨城大学 茨城県水戸市文京二丁目1番1号
		(74) 代理人	110001081 特許業務法人クシブチ国際特許事務所
		(72) 発明者	阿部 英俊 福島県いわき市常磐下船尾町杭出作23-6 古河電池株式会社いわき事業所内
		(72) 発明者	小出 彩乃 福島県いわき市常磐下船尾町杭出作23-6 古河電池株式会社いわき事業所内 最終頁に続く

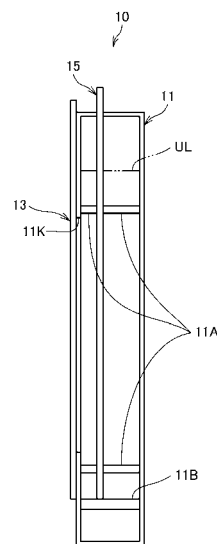
(54) 【発明の名称】 触媒シートの製造方法、及び空気極の製造方法

(57) 【要約】

【課題】マンガン触媒を用いた構成で電子移動を円滑化可能とし、分極特性を改善し、且つ安価な触媒シート及び空気極を製造し、提供する。

【解決手段】空気極13に使用される触媒シートは、導電材であるカーボンパウダーと有機物バインダと水を混練した後、成形乾燥したシート部材に作製し、このシート部材に、マンガン触媒前駆体の溶液を含浸、乾燥、及び熱処理する一連の工程を、一回又は複数回行うことによって得られる。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

電池の電極に用いられる触媒シートの製造方法において、
導電材と有機物バインダと水を混練した後、成形乾燥してシート部材を作製し、前記シート部材に、マンガン触媒前駆体の溶液を含浸、乾燥、及び熱処理する一連の工程を、一回又は複数回行って目的の触媒量を担持した触媒シートを得ることを特徴とする触媒シートの製造方法。

【請求項 2】

前記シート部材は、前記導電材と二酸化マンガン粉末と前記有機物バインダとを水で混練した後、成形乾燥して作製されることを特徴とする請求項 1 に記載の触媒シートの製造方法。

10

【請求項 3】

前記マンガン触媒前駆体の水溶液として、硝酸マンガン水溶液を用いることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の触媒シートの製造方法。

【請求項 4】

前記二酸化マンガン粉末として、電解二酸化マンガンを用いることを特徴とする請求項 2 に記載の触媒シートの製造方法。

【請求項 5】

前記有機物バインダとして、前記熱処理する際の温度よりも融点が高い高分子ディスパーションを用いたことを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか一項に記載の触媒シートの製造方法。

20

【請求項 6】

空気電池に使用される空気極の製造方法において、
導電材と有機物バインダと水を混練した後、成形乾燥してシート部材を作製し、前記シート部材に、マンガン触媒前駆体の溶液を含浸、乾燥、及び熱処理する一連の工程を、一回又は複数回行って目的の触媒量を担持した触媒シートを得、前記触媒シートを集電体に圧着することで得られることを特徴とする空気極の製造方法。

【請求項 7】

前記シート部材は、前記導電材と二酸化マンガン粉末と前記有機物バインダとを水で混練した後、成形乾燥して作製されることを特徴とする請求項 6 に記載の空気極の製造方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電池の電極に用いられる触媒シートの製造方法、及び空気極の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、空気極の酸素還元触媒として種々のものが検討されている。例えば、白金族元素や銀などの貴金属を活性炭やカーボンパウダーに析出担持させたもの、活性炭と金属転化物とを混合させたもの、さらには金属ポルフィリン等の有機金属錯体とカーボン粉末との混合物、あるいは、それらの熱処理品などが検討されている。一般に白金族元素や銀などの貴金属の触媒効果は大きい、特に一次電池では、空気極の再生使用は困難なことから、高価な材料を使用することはコスト面も考慮すると現実的ではない。そこで、安価な触媒の一つとしてマンガン酸化物が試みられている（例えば特許文献 1 参照）。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特許第 5 3 7 3 9 6 6 号公報

【発明の概要】

50

【発明が解決しようとする課題】**【0004】**

しかし、電極への触媒付与方法として、カーボンパウダーへ触媒粉末を添加した混合粉、またはカーボンパウダーに担持させた粉末を更にバインダと共に混練して電極を製造する方法の場合、粒子間の電氣的な接続が破壊され、電極において重要な電氣的接続が乏しくなる欠点がある。このため、電極中において、触媒表面の反応場からの電子移動が円滑でなく、電荷移動抵抗が大きくなることから、空気極の十分な性能が得にくい。

そこで、本発明の目的は、マンガ触媒を用いた構成で電子移動を円滑化可能とし、分極特性を改善し、且つ安価な触媒シート及び空気極を製造し、提供することにある。

【課題を解決するための手段】**【0005】**

上記目的を達成するために、本発明は、電池の電極に用いられる触媒シートの製造方法において、導電材と有機物バインダと水を混練した後、成形乾燥してシート部材を作製し、前記シート部材に、マンガ触媒前駆体の溶液を含浸、乾燥、及び熱処理する一連の工程を、一回又は複数回行って目的の触媒量を担持した触媒シートを得ることを特徴とする。

【0006】

上記構成において、前記シート部材は、前記導電材と二酸化マンガ粉末と前記有機物バインダとを水で混練した後、成形乾燥して作製されることを特徴とする。また、上記構成において、前記マンガ触媒前駆体の溶液として、硝酸マンガ水溶液を用いても良い。

【0007】

また、上記構成において、前記二酸化マンガ粉末として、電解二酸化マンガを用いても良い。また、上記構成において、前記有機物バインダとして、前記熱処理する際の温度よりも融点が高い高分子ディスパージョンを用いても良い。

【0008】

また、本発明は、空気電池に使用される空気極の製造方法において、導電材と有機物バインダと水を混練した後、成形乾燥してシート部材を作製し、前記シート部材に、マンガ触媒前駆体の溶液を含浸、乾燥、及び熱処理する一連の工程を、一回又は複数回行って目的の触媒量を担持した触媒シートを得、前記触媒シートを集電体に圧着することで得られることを特徴とする。

【0009】

また、上記構成において、前記シート部材は、前記導電材と二酸化マンガ粉末と前記有機物バインダとを水で混練した後、成形乾燥して作製されることを特徴とする。

【発明の効果】**【0010】**

本発明では、導電材と有機物バインダと水を混練した後、成形乾燥してシート部材を作製し、前記シート部材に、マンガ触媒前駆体の溶液を含浸、乾燥、及び熱処理する一連の工程を、一回又は複数回行って目的の触媒量を担持した触媒シートを得るので、マンガ触媒を用いた構成で電子移動を円滑化可能とし、分極特性を改善し、且つ安価な触媒シート及び空気極を製造し易くすることができる。

【図面の簡単な説明】**【0011】**

【図1】空気電池の断面構造を模式的に示した図である。

【図2】試験結果を示した図である。

【図3】試験結果を示した図である。

【発明を実施するための形態】**【0012】**

以下、本発明の一実施の形態について説明する。

本発明の実施形態に係る触媒シートは、空気電池の空気極に用いられる。

10

20

30

40

50

図 1 は空気電池の断面構造を模式的に示した図である。

空気電池 10 は、樹脂製のプラスチックケースで形成された外装体 11 を備え、この外装体 11 に、一对の電極を構成する空気極 13 と金属極 15 とが間隔を空けて対向配置される。この空気電池 10 は、外装体 11 内に電解液が注液されることによって、空気極 13 が正極として作用し、金属極 15 が負極として作用する一次電池である。図 1 中、符号 U L は電解液の液面を示している。

【0013】

外装体 11 は、中空の箱形状に形成され、この外装体 11 の最も大きい面を構成する前面には、矩形の開口部 11 K が設けられる。空気極 13 は、この開口部 11 K を覆うように外装体 11 に装着される。また、金属極 15 は、外装体 11 の上面に形成された金属極挿入口より挿入され、外装体 11 の内部に形成された挟持部材 11 A と支持部材 11 B とによって固定される。

10

【0014】

なお、外装体 11 を、紙を含有するシート材とし、前記シート材には、基材を構成する紙の表面にフィルムを設けたシート材を用いることも可能である。前記シート材には、熱融着性樹脂（例えば、ポリエチレン（PE））で少なくとも内面がラミネート加工された紙、つまり、ラミネート紙を用いることが可能である。

【0015】

空気極 13 は、集電体と、酸素還元触媒層を構成する触媒シートとを備え、接着などで外装体 11 に固定される。空気極 13 は、外部の空気を外装体 11 内に通気可能にする通気性、及び電解液を漏らさない非透液性を有している。

20

金属極 15 は、空気極 13 と対向するように外装体 11 内に支持される。この金属極 15 を支持する構造は、前記するように外装体 11 内に配置した挟持部材 11 A と支持部材 11 B とで固定しても良いし、また、別途形成される外装体 11 の蓋部で金属極 15 を支持するなど、様々な支持構造を適用可能である。

【0016】

金属極 15 は、マグネシウム合金製の板材で形成され、空気極 13 と平行に配置される。電解液には、塩化ナトリウム水溶液が使用される。つまり、本実施形態の空気電池 10 はマグネシウム空気電池（金属空気電池）である。

マグネシウム空気電池は、電解液に海水を用いたり、水道水に塩を混合した液体を用いたりすることができるので、電解液の調達が容易である。なお、外装体 11 の内部に、電解質である塩化ナトリウムを収容した袋体を予め配置し、水道水などの水を注入するだけで発電するように構成しても良い。

30

【0017】

この金属極 15 は、マグネシウム合金に限定されず、亜鉛、鉄、アルミニウムなどの金属、又はその合金を用いても良い。金属極 15 に亜鉛を用いた場合、電解液に水酸化カリウム水溶液を用いれば良く、金属極 15 に鉄を用いた場合、電解液にアルカリ系水溶液を用いれば良い。また、金属極 15 にアルミニウムを用いた場合、水酸化ナトリウム又は水酸化カリウムを含む電解液を用いれば良い。

【0018】

40

空気極 13 について説明する。

空気極 13 の集電体は、矩形の銅メッシュ（銅の網状体）である。なお、銅メッシュに限定されず、銅以外の金属を用いた金属メッシュなどの銅メッシュ以外の多孔構造を有する多孔質集電体を広く適用可能である。

触媒シートは、少なくとも導電材（導電性材料）とマンガ触媒とを含有するシートである。この触媒シートは、導電材と有機物バインダとを、マンガ触媒前駆体が分散する分散媒中で混練した後、成形乾燥してシート部材を作製し、シート部材に、マンガ触媒前駆体の溶液を含浸、乾燥、及び熱処理する一連の工程を、一回又は複数回行って目的の触媒量を担持したシートに作製される。この触媒シートは、所定サイズのシートに裁断された後、銅メッシュの両面に圧着して銅メッシュと一体化される。

50

【 0 0 1 9 】

触媒シートをシート状にする工程は、例えば、ペーストをPETフィルムに挟み、ローラープレス機を用いたプレスにより行われる。また、触媒シートを銅メッシュ（集電体）に圧着する工程は、プレス機によるプレスにより行われる。これらの工程は、公知の様々な装置を適用しても良く、例えば、圧着は、この触媒シートと銅メッシュの圧着に適した専用の圧着装置（治工具を含む）を用いて圧着しても良い。

なお、触媒シートは、後述するように、粒状の酸化還元触媒やバインダなどを練って焼成したものであるため、表面に凹凸を有しており、ローラープレス機でプレスした後もある程度の凹凸を有した状態となる。

【 0 0 2 0 】

導電材は、カーボンパウダーである。より具体的には、ケッチェンブラック（KB）などのカーボンブラック、カーボンウィスカー、グラファイト、グラファイトウィスカー、活性炭、カーボンナノチューブ、カーボンナノワイヤー、カーボンナノホーンの粉末である。なお、この導電材に、銅やアルミニウムなどの金属材料、又はポリフェニレン誘導体などの有機導電性材料などのカーボン以外の導電材を用いても良い。

有機物バインダは、高分子ディスパーションであり、具体的には、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE、テフロン（登録商標）とも言う）などのフッ素系樹脂、又は、ポリプロピレン（PP）などのポリオレフィン系樹脂などの熱可塑性樹脂である。

【 0 0 2 1 】

分散媒は、マンガン触媒前駆体の溶液を含む。この溶液は、目的のマンガン触媒（マンガン酸化物）が得られるものであれば特に限定されない。本実施形態では、目的のマンガン触媒が二酸化マンガンであり、マンガン触媒前駆体は、硝酸マンガン（II）六水和物、又は酢酸マンガン（II）四水和物である。なお、硝酸マンガン（II）六水和物、又は酢酸マンガン（II）四水和物に代えて、他の2価のマンガン塩の水溶液を用いても良い。

【 0 0 2 2 】

1.（実施例）

次に、実施例及び比較例を説明する。各実施例及び比較例は、触媒シートが異なる点を除いて同じ構成であり、以下、触媒シートについて説明する。各触媒シートに関する情報は表1に示している。

【 0 0 2 3 】

10

20

30

【表 1】

例	MnO ₂ 付与法	Mn触媒量 (対カーボン%)	バインダ	焼成温度	焼結温度
実施例1	2M 硝酸 Mn 液で1回	1.2	PTFE	130	270
実施例2	2M 硝酸 Mn 液で3回	3.5	PTFE	130	270
実施例3	2M 硝酸 Mn 液で5回	6.8	PTFE	130	270
実施例4	2M 硝酸 Mn 液で7回	9.9	PTFE	120	270
実施例5	2M 硝酸 Mn 液で5回	6.7	PP	130	140
実施例6	2M 酢酸 Mn 液で5回	6.8	PTFE	200	270
比較例1	触媒なし	0	PTFE	-	270
比較例2	MnO ₂ 粉の後添	10	PTFE	-	270
比較例3	MnO ₂ 担持カーボン	10	PTFE	-	270
比較例4	2M 硝酸Mn 液で1回	-	PE	130	-
比較例5	2M 酢酸Mn 液で1回	-	PP	200	-

10

20

【0024】

導電材としてKBと有機物バインダとしてPTFEと水を混練し、PTFEのフィブリル化が起こり、粘度変化が安定するまで混練を継続し、所定粘度のペーストを作製した。このペーストをPETフィルムに挟み、1mmのロールギャップに設定したローラープレス機により所定厚さのシート部材を作製した。このシート部材を80で2時間乾燥し、マンガン触媒を含まない触媒シートを作製した。以下、説明の便宜上、この触媒シートを、第1触媒シートと表記する。

30

1.1(実施例1)

第1触媒シートにエタノールを適量噴霧した後、第1触媒シートを、硝酸マンガンの(I I)六水和物を溶解した2M硝酸マンガ水溶液に入れ、シート中に硝酸マンガ水溶液を真空含浸した。余分な液を除去した後に、乾燥機により80で2時間の乾燥を行い、その後、焼成処理として、120の温度で2時間の熱処理を実施した。その後に、PTFEの焼結処理として、200で30分の熱処理を行った。

この熱処理は、大気存在下、且つ、大気圧の環境で実施した。この熱処理により、硝酸マンガンの(I I)の熱分解により二酸化マンガが析出するとともに、二酸化マンガの固定と担持とが完了する。なお、硝酸マンガを用いる場合、焼成処理として、約120以上であれば二酸化マンガを得られることを確認している。

40

【0025】

1.2(実施例2)

第1触媒シートにエタノールを適量噴霧した後、第1触媒シートを、硝酸マンガンの(I I)六水和物を溶解した2M硝酸マンガ水溶液に入れ、シート中に硝酸マンガ水溶液を真空含浸した。余分な液を除去した後に、乾燥機により80で2時間の乾燥を行い、その後、焼成処理として、120の温度で2時間の熱処理を実施した。さらに、焼成後の触媒シートに対し、上記の含浸、乾燥及び熱処理からなる一連の処理を、計3回実施した。その後に、PTFEの焼結処理として、200で30分の熱処理を行った。

なお、本実施例2、及び以下に説明する実施例3~6及び比較例の熱処理は、実施例1と同様に、大気存在下、且つ、大気圧の環境で実施している。

50

【0026】

1.3 (実施例3)

第1触媒シートにエタノールを適量噴霧した後、第1触媒シートを、硝酸マンガンの(I I)六水和物を溶解した2M硝酸マンガンの水溶液に入れ、シート中に硝酸マンガンの水溶液を真空含浸した。余分な液を除去した後に、乾燥機により80で2時間の乾燥を行い、その後、焼成処理として、120の温度で2時間の熱処理を実施した。さらに、焼成後の触媒シートに対し、上記の含浸、乾燥及び熱処理からなる一連の処理を、計5回実施した。その後に、PTFEの焼結処理として、200で30分の熱処理を行った。

つまり、実施例3は、含浸、乾燥及び熱処理からなる一連の処理を計5回実施する点が実施例2と異なる。

10

【0027】

1.4 (実施例4)

第1触媒シートにエタノールを適量噴霧した後、第1触媒シートを、硝酸マンガンの(I I)六水和物を溶解した2M硝酸マンガンの水溶液に入れ、シート中に硝酸マンガンの水溶液を真空含浸した。余分な液を除去した後に、乾燥機により80で2時間の乾燥を行い、その後、焼成処理として、120の温度で2時間の熱処理を実施した。さらに、焼成後の触媒シートに対し、上記の含浸、乾燥及び熱処理からなる一連の処理を、計7回実施した。その後に、PTFEの焼結処理として、200で30分の熱処理を行った。

つまり、実施例4は、含浸、乾燥及び熱処理からなる一連の処理を計7回実施する点が実施例2と異なる。

20

【0028】

1.5 (実施例5)

有機物バインダとしてPTFEをPPに代えて第1触媒シートを作製し、この第1触媒シートを、硝酸マンガンの(I I)六水和物を溶解した2M硝酸マンガンの水溶液に入れ、シート中に硝酸マンガンの水溶液を真空含浸した。余分な液を除去した後に、乾燥機により80で2時間の乾燥を行い、その後、焼成処理として、120の温度で2時間の熱処理を実施した。さらに、焼成後の触媒シートに対し、上記の含浸、乾燥及び熱処理からなる一連の処理を、計5回実施した。その後に、PPの焼結処理として、140で30分の熱処理を行った。

つまり、実施例5は、有機物バインダとしてPPを用いる点、及び含浸、乾燥及び熱処理からなる一連の処理を計5回実施する点が実施例2と異なる。

30

なお、PPの融点が約165であるため、焼結処理の温度を140とした。

【0029】

1.6 (実施例6)

第1触媒シートにエタノールを適量噴霧した後、第1触媒シートを、酢酸マンガンの(I I)四水和物を溶解した2M酢酸マンガンの水溶液に入れ、シート中に酢酸マンガンの水溶液を真空含浸した。余分な液を除去した後に、乾燥機により80で2時間の乾燥を行い、その後、焼成処理として、200の温度で2時間の熱処理を実施した。さらに、焼成後の触媒シートに対し、上記の含浸、乾燥及び熱処理からなる一連の処理を、計5回実施した。その後に、PTFEの焼結処理として、200で30分の熱処理を行った。

40

つまり、実施例6は酢酸マンガンを使用する点が実施例3と異なる。

【0030】

2. (比較例)

2.1 (比較例1)

第1触媒シートに対し、200で30分の熱処理を実施した。つまり、比較例1の触媒シートはマンガンの触媒を含んでいない。

【0031】

2.2 (比較例2)

導電材としてKBと二酸化マンガンの粉末とを9:1の割合とし、これに有機物バインダとしてPTFEと水を混練し、成形乾燥することにより、触媒シートを作製した。

50

つまり、比較例 2 は二酸化マンガン粉末を単純追加する方法によって、二酸化マンガン
を 10% 含有する触媒シートとした。なお、二酸化マンガン粉末には、乾電池グレードの
電解二酸化マンガン (EMD) の粉末を用いた。最終的に 200 で 30 分の熱処理 (焼
成処理) を実施した。

【0032】

2.3 (比較例 3)

導電材として KB と二酸化マンガン粉末とが 9 : 1 の割合になるように、KB と、硝酸
マンガン (II) 六水和物を溶解した 1 M 硝酸マンガン水溶液とを混練し、混練物を 80
で 24 時間乾燥した。その後、120 で 24 時間の熱処理を実施し、二酸化マンガン
が表面に担持された触媒粉を調製した。この触媒粉と有機物バインダとして PTFE と水
を混練して触媒シートを作製した。最終的に 200 で 30 分の熱処理 (焼成処理) を実
施した。

10

つまり、比較例 3 は、二酸化マンガンカーボン表面に析出担持した粉末を混合し、二
酸化マンガン含有率 10% の触媒シートを得る点が比較例 2 と異なる。

【0033】

2.4 (比較例 4)

有機物バインダとして PTFE を、バインダとして PE に変更して触媒シート (第 1 触
媒シートに対応するシート) を作製した。この触媒シートを、硝酸マンガン (II) 六水
和物を溶解した 2 M 硝酸マンガン水溶液に入れ、シート中に硝酸マンガン水溶液を真空含
浸した。余分な液を除去した後に、乾燥機により 80 で 2 時間の乾燥を行い、その後、
焼成処理として、120 の温度で 2 時間の熱処理を行った。

20

しかし、ポリエチレンが低融点であるため、ポリエチレンが融解して凝集し、強度が得
られず、触媒シートの作製は不可能であった。なお、ポリエチレンの融点は、低密度ポリ
エチレンで 95 ~ 130 である。これに対し、PTFE の融点は 327 であり、PP
の融点は約 165 である。

【0034】

2.5 (比較例 5)

有機物バインダとして PTFE を、バインダとして PP に変更して触媒シート (第 1 触
媒シートに対応するシート) を作製した。この触媒シートを、酢酸マンガン (II) 四水
和物を溶解した 2 M 酢酸マンガン水溶液に入れ、シート中に硝酸マンガン水溶液を真空含
浸した。余分な液を除去した後に、乾燥機により 80 で 2 時間の乾燥を行い、その後、
焼成処理として、200 で 2 時間の熱処理を行った。

30

しかし、ポリプロピレンが融解して凝集したので、強度が得られず、触媒シートの作製
は不可能であった。

【0035】

3. (評価試験)

比較例 4, 5 を除いた各触媒シートを所定サイズに切断 (サイジング) し、銅メッシュ
の両面に圧着して空気極 13 を作製した。次に、各空気極 13 と、マグネシウム合金から
なる金属極 15 とを用いて空気電池 10 をそれぞれ作製し、放電による分極試験を行った
。試験結果は図 2 に示している。図 2 中、横軸は、電流密度 (mA / 平方センチメートル)
を示し、縦軸は電池電圧 (V) を示している。

40

【0036】

図 2 に示すように、実施例 1 ~ 6 は、いずれも比較例 1 ~ 3 と比べて良好な特性を示し
た。このことは実施例 1 ~ 6 が、比較例 1 ~ 3 と比較して少ない触媒量で十分な効果を得
ることが可能であることを示している。

また、含浸から焼成の回数が多いほど性能が更に向上する傾向が見られるが、5 回と 7
回の差は小さく、回数は 5 回までが効率良く性能向上できる範囲と考えられる。

比較例については、マンガン触媒を含有しない比較例 1 と比べて、触媒をカーボン表面
に析出担持させた比較例 3 と、二酸化マンガン粉末を単純追加した比較例 2 とが多少の分
極改善は見られたが、十分な効果は得られていない。

50

【0037】

本実施形態によれば、シート部材である第1触媒シート内には、導電材であるカーボンパウダーが、高分子バインダ（PTFE、PP）により固定される。そして、この第1触媒シートに、マンガン触媒前駆体の溶液を含浸、乾燥、及び熱処理する一連の工程を行うことにより、導電材及びバインダ表面にマンガン酸化物系触媒が析出形成される。この一連の工程を、一回又は複数回繰り返すことにより、十分な量の触媒がシート内部に担持される。これにより、シート内で反応場である触媒が担持されたカーボンによる導電マトリクスが形成される。従って、シート内の電子移動が容易になり、このシートと集電体とで構成された空気極13の性能が飛躍的に向上する。

【0038】

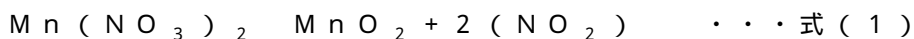
また、発明者等は、実施例1, 2のように硝酸マンガンを用いる場合、熱処理温度として、約120 以上であれば二酸化マンガンを得られることを確認している。実施例1, 2では、触媒の析出と担持とが可能な範囲で比較的低い温度（120 ）で熱処理することにより、PTFEの分解を避けることができる。

酢酸マンガンを用いる実施例6では、120 及び200 で熱処理を行っている。200 であっても、PTFEの融点（327 ）よりも十分に低いので、PTFEの分解を避けることが可能である。

上記熱処理の温度は、PTFEの分解を避ける温度であればよく、反応熱による温度上昇を考慮する観点から、320 以下が好ましい。より好ましくは、120 以上280 以下が良い。なお、熱処理の時間は、バインダの種類や熱処理温度に応じて適宜に調整すれば良い。

【0039】

しかも、大気存在下において、大気圧で、触媒が得られる温度で熱処理するので、熱分解反応を促進させることができる。従って、安価なマンガン系触媒を効率よく作動させることができ、安価で高性能な空気電池10が得られる。特に、マンガン触媒前駆体の溶液として、硝酸マンガン水溶液を用いた場合は、化学式（式（1））のような熱分解が120 付近で起きるので、熱処理温度を120 以上とし、融点がこれ以上の高分子バインダである有機物バインダを用いると、シートの破壊が起こらずにマンガン酸化物系触媒を析出できる。



【0040】

マンガン触媒前駆体としては、処理温度と有機物バインダの融点との組み合わせを考慮する必要があり、例えば、硝酸マンガン（II）、酢酸マンガン（II）、又はビス酢酸マンガン（II）などを使用できる。有機物バインダは、PTFEなどのフッ素系樹脂、及びポリプロピレンなどのポリオレフィン系樹脂に限定されず、ポリイミド樹脂、又はアラミド樹脂などを使用できる。

また、有機物バインダが熱可塑性を有するので、熱処理温度がこれらの焼結温度付近のときにバインダ同士の焼結が起こり、触媒シートの機械的強度を増大させる効果も得ることができる。

【0041】

このように、本実施形態の触媒シートは、導電材であるカーボンパウダーと有機物バインダと水を混練した後、成形乾燥して第1触媒シート（シート部材）を作製し、この第1触媒シートに、マンガン触媒前駆体の溶液を含浸、乾燥、及び熱処理する一連の工程を、一回又は複数回行うことによって得られる。これにより、マンガン触媒を用いた構成で電子移動を円滑化可能な触媒シートを製造し易くなる。

また、マンガン触媒前駆体の溶液を含浸、乾燥、及び熱処理する一連の工程の回数によって、触媒シートに担持される触媒量を容易に調整可能である。

【0042】

また、触媒シートを、大気存在下において、大気圧で、触媒が得られる温度で熱処理するので、シート製造時の熱分解反応を促進させ易くなる。

10

20

30

40

50

また、実施例 1 ~ 5 に示すように、マンガン触媒前駆体の溶液として、硝酸マンガン水溶液を用いるので、比較的低い温度でマンガン酸化物系触媒を析出形成できる。従って、融点が上記温度以上の高分子バインダである有機物バインダを選び易くなる。

さらに、有機物バインダとして、前記熱処理する際の温度よりも融点が高い高分子ディスプレイを用いるので、有機物バインダの分解を避け、シートの破壊を回避することができる。また、この有機物バインダに熱可塑性樹脂を用いることによって、触媒シートの機械的強度を増大させることができる。

【 0 0 4 3 】

また、上記の製造方法で製造した触媒シートを集電体に圧着することで空気極 1 3 が得られるので、マンガン触媒を用いた構成で電子移動を円滑化可能な空気極 1 3 を製造し易くなる。また、本実施形態の製造方法は、触媒シート及び空気極 1 3 に局所的な応力（例えばせん断力）を作用させずに製造可能であり、触媒シート及び空気極 1 3 の品質の安定化を図り易くなる。

10

【 0 0 4 4 】

続いて他の実施形態を説明する。

上述の実施形態では、第 1 触媒シートを、導電材であるカーボンパウダーと有機物バインダと水を混練した後、成形乾燥して作製した。これに限らず、シート部材を、導電材と二酸化マンガン粉末と有機物バインダとを分散媒中で混練した後、成形乾燥して作製しても良い。

なお、作製したシート部材に、マンガン触媒前駆体の溶液を含浸、乾燥、及び熱処理する一連の工程を、一回又は複数回行う点は、上記実施形態と同じである。

20

【 0 0 4 5 】

4 . (実施例)

実施例及び比較例を説明する。各実施例及び比較例は、触媒シートが異なる点を除いて同じであり、以下、触媒シートについて説明する。各触媒シートに関する情報は表 2 に示している。

【 0 0 4 6 】

【 表 2 】

例	MnO ₂ 付与法	MnO ₂ 触媒量(%)
実施例1A	8%EMD 添加に0.5M 硝酸 Mn 液で1回	10
実施例2A	8%EMD 添加に0.5M 硝酸 Mn 液で3回	14
実施例3A	8%EMD 添加に0.5M 硝酸 Mn 液で5回	17
実施例4A	8%EMD 添加に0.5M 硝酸 Mn 液で7回	20
比較例1A	Mn 触媒なし	0
比較例2A	10%EMD 単純添加	10
比較例3A	30%EMD 単純添加	30
比較例4A	MnO ₂ 担持カーボン使用	10

30

40

【 0 0 4 7 】

導電材として K B と電解二酸化マンガン粉末と有機物バインダとして P T F E と水（分散媒）とを混練し、P T F E のフィブリル化が起こり、粘度変化が安定するまで継続し、所定粘度のペーストを作製した。このペーストを P E T フィルムに挟み、1 m m のロールギャップに設定したローラープレス機により所定厚さのシート部材を作製した。このシー

50

ト部材を 270 で 30 分間の乾燥及び焼成を行い、マンガン触媒を含まない触媒シート（以下、第 2 触媒シート）を作製した。この第 2 触媒シート中の組成は、電解二酸化マンガ
ン：KB：PTFE = 8：52：40 とした。

ここで、電解二酸化マンガ粉末には、乾電池グレードの電解二酸化マンガ（EMD）の粉末を用いた。EMD は 型の二酸化マンガを主体とし、粒状である。

【0048】

4.1（実施例 1A）

第 1 触媒シートにエタノールを適量噴霧した後、第 1 触媒シートを、硝酸マンガ（II）六水和物を溶解した 0.5 M 硝酸マンガ水溶液に入れ、シート中に硝酸マンガ水溶液を真空含浸した。余分な液を除去した後に、乾燥機により 80 で 2 時間の乾燥を行
い、その後、焼成処理として、200 の温度で 1 時間の熱処理を実施した。

上記の熱処理は、大気存在下、且つ、大気圧の環境で実施した。200 は、触媒が得られる温度である。この熱処理により、硝酸マンガ（II）の熱分解により二酸化マンガが析出するとともに、二酸化マンガの固定と担持とが完了する。触媒シート全体重量に対し、二酸化マンガの総添加量は 10 mass % である。

なお、析出する二酸化マンガは 型と 型とを含み、第 1 触媒シートは 型の二酸化マンガを含むので、触媒シートには 型、 型、及び 型の二酸化マンガが混在する。

【0049】

4.2（実施例 2A）

第 2 触媒シートにエタノールを適量噴霧した後、第 2 触媒シートを、硝酸マンガ（II）六水和物を溶解した 0.5 M 硝酸マンガ水溶液に入れ、シート中に硝酸マンガ水溶液を真空含浸した。余分な液を除去した後に、乾燥機により 80 で 2 時間の乾燥を行
い、その後、焼成処理として、200 の温度で 1 時間の熱処理を実施した。さらに、焼成後の触媒シートに対し、上記の含浸、乾燥及び熱処理からなる一連の処理を、計 3 回実施した。触媒シート全体重量に対し、二酸化マンガの総添加量は 14 mass % である。

なお、本実施例 2A、及び以下に説明する実施例 3A、4A 及び比較例の熱処理は、実施例 1A と同様に、大気存在下、且つ、大気圧の環境で実施している。

【0050】

4.3（実施例 3A）

第 2 触媒シートにエタノールを適量噴霧した後、第 2 触媒シートを、硝酸マンガ（II）六水和物を溶解した 0.5 M 硝酸マンガ水溶液に入れ、シート中に硝酸マンガ水溶液を真空含浸した。余分な液を除去した後に、乾燥機により 80 で 2 時間の乾燥を行
い、その後、焼成処理として、200 の温度で 1 時間の熱処理を実施した。さらに、焼成後の触媒シートに対し、上記の含浸、乾燥及び熱処理からなる一連の処理を、計 5 回実施した。触媒シート全体重量に対し、二酸化マンガの総添加量は 17 mass % である。

【0051】

4.4（実施例 4A）

第 2 触媒シートにエタノールを適量噴霧した後、第 2 触媒シートを、硝酸マンガ（II）六水和物を溶解した 0.5 M 硝酸マンガ水溶液に入れ、シート中に硝酸マンガ水溶液を真空含浸した。余分な液を除去した後に、乾燥機により 80 で 2 時間の乾燥を行
い、その後、焼成処理として、200 の温度で 1 時間の熱処理を実施した。さらに、焼成後の触媒シートに対し、上記の含浸、乾燥及び熱処理からなる一連の処理を、計 7 回実施した。触媒シート全体重量に対し、二酸化マンガの総添加量は 20 mass % である。

【0052】

5.（比較例）

5.1（比較例 1A）

導電材としてKBと有機物バインダとしてPTFEと水を混練し、PTFEのフィブリル化が起こり、粘度変化が安定するまで継続し、所定粘度のペースト（電材料スラリー）を作製した。このペーストをPETフィルムに挟み、1mmのロールギャップに設定したローラプレス機により所定厚さのシート部材を作製した。このシート部材を200で1時間の乾燥及び焼成を行い、マンガン触媒を含まない触媒シートを作製した。この触媒シート中の組成は、KB：PTFE＝60：40とした。

【0053】

5.2（比較例2A）

導電材としてKB、電解二酸化マンガン粉末、有機物バインダとしてPTFE及び水を混練し、PTFEのフィブリル化が起こり、粘度変化が安定するまで継続し、所定粘度のペースト（電材料スラリー）を作製した。このペーストをPETフィルムに挟み、1mmのロールギャップに設定したローラプレス機により所定厚さのシート部材を作製した。このシート部材を270度で30分間の乾燥及び焼成を行い、マンガン触媒を含まない触媒シートを作製した。この触媒シート中の組成は、電解二酸化マンガン：KB：PTFE＝10：50：40とした。

10

【0054】

5.3（比較例3A）

導電材としてKB、電解二酸化マンガン粉末、有機物バインダとしてPTFE及び水を混練し、PTFEのフィブリル化が起こり、粘度変化が安定するまで継続し、所定粘度のペースト（電材料スラリー）を作製した。このペーストをPETフィルムに挟み、1mmのロールギャップに設定したローラプレス機により所定厚さのシート部材を作製した。このシート部材を270度で30分間の乾燥及び焼成を行い、マンガン触媒を含まない触媒シートを作製した。この触媒シート中の組成は、電解二酸化マンガン：KB：PTFE＝30：30：40とした。

20

【0055】

5.4（比較例4A）

導電材としてKBと二酸化マンガン粉末とが5：1の割合になるように、KBと、硝酸マンガン（II）六水和物を溶解した1M硝酸マンガン水溶液とを混練し、混練物を80で24時間乾燥した。その後、200で1時間の熱処理した後、粉碎し、KBの表面に二酸化マンガン担持された触媒粉を調製した。この触媒粉と有機物バインダとしてPTFEが6：4になる比率で、触媒粉と有機物バインダとしてPTFEと水を混練して触媒シートを作製した。最終的に200で1時間の熱処理（焼成処理）を実施した。

30

このように、比較例4Aは、二酸化マンガンカーボン表面に析出担持した粉末を混合することで、二酸化マンガン10%含有した触媒シートを作製した。

【0056】

6.（評価試験）

各触媒シートを所定サイズに切断（サイジング）し、集電体となる銅メッシュの両面に圧着して空気極13を作製した。また、銅メッシュの一方側に実施例1Aの触媒シート、他方側に比較例1Aの金属触媒を含まない触媒シートを圧着して空気極13を作製した。

次に、各空気極13と、マグネシウム合金からなる金属極15とを用いて空気電池10をそれぞれ作製し、放電による分極試験を行った。各空気電池10の空気極13の仕様は表3に示し、試験結果は図3に示している。

40

【0057】

【表 3】

電池	空気極(空気側)	空気極(電解液側)
電池1	実施例1A	実施例1A
電池2	実施例2A	実施例2A
電池3	実施例3A	実施例3A
電池4	実施例4A	実施例4A
電池5	比較例1A	比較例1A
電池6	比較例2A	比較例2A
電池7	比較例3A	比較例3A
電池8	比較例4A	比較例4A
電池9	比較例1A	実施例1A

10

20

【0058】

図3に示すように、実施例1A～4Aに係る触媒シートを使用した電池1～4は、比較例1A～4Aに係る触媒シートを使用した電池5～8と比べて、良好な結果を示した。このことは実施例1A～4Aが、比較例1A～4Aと比較して少ない触媒量で十分な効果を得ていることを示している。

一般に、EMDは、十分な触媒活性を得るためには数十%の程度の添加が必要である。その理由は、EMDを単純追加しただけでは、各EMD粒子は独立してカーボンと接触しているだけであり、触媒表面の反応場からの電子移動が円滑ではないと考えられるからである。

これに対し、本実施例1A～4Aでは、表2に示すように、二酸化マンガンをトータルで10%～20%の範囲にも関わらず、十分な効果を得ている。つまり、本実施例では、EMDを使用し、且つ、二酸化マンガンの全添加量を抑えつつ、シート内の電子移動を円滑化可能であり、これにより、高性能な空気極13を得やすくなる。

30

【0059】

また、含浸から焼成の回数が多いほど性能が更に向上する傾向が見られるが、3回と7回の差は小さく、回数は3回までが効率良く性能向上できる範囲と考えられる。

図3に示す電池9は、電解液側に実施例1Aの触媒シート、空気側に比較例1Aの金属触媒を含まない触媒シートを圧着した空気極13を用いている。この電池9は、実施例1Aに近い特性を得ており、比較例1A～4Aと比べて良好な特性である。このように、空気側に触媒量が少ない触媒シートを採用することによって、より少ない触媒量で良好な特性を確保し易くなる。

40

【0060】

比較例については、マンガン触媒を含有しない比較例1と比べて、触媒をカーボン表面に析出担持させた電池8(比較例4A)と、二酸化マンガンを粉末を単純追加した電池6(比較例2A)及び電池7(比較例3A)とが多少の分極低下は見られたが、十分な効果は得られていない。

【0061】

以上説明したように、本実施形態の触媒シートは、導電材と、有機物バインダと、分散媒である水で混練した後、成形乾燥して触媒シート(シート部材)を作製し、この触媒シートに、マンガン触媒前駆体の溶液を含浸、乾燥、及び熱処理する一連の工程を、一回又

50

は複数回行うことによって得られる。これにより、二酸化マンガン粉末を利用しつつ、マンガン触媒を用いた構成で電子移動を円滑化可能とし、分極特性を改善し、且つ安価な触媒シートを製造し易くなる。

また、マンガン触媒前駆体の溶液を含浸、乾燥、及び熱処理する一連の工程の回数によって、触媒シートに担持される触媒量を容易に調整可能である、といった上述の各種の効果を得ることができる。

また、触媒シートは、導電材であるカーボンパウダーと有機物バインダとを水で混練した後、成形乾燥して作製されるので、有機物バインダに用いた高分子ディスパージョンにより水分の透過を抑制したシートを得ることができる。

【0062】

しかも、二酸化マンガン粉末に電解二酸化マンガンを用いるので、乾電池の正極活物質として使用される電解二酸化マンガン（EMD）を利用しつつ、EMDを単純添加したものと比べて、触媒シートとしての性能向上が可能である。

また、二酸化マンガン粉末の量の調整によっても、触媒シートに担持される触媒量を調整することが可能である。

【0063】

なお、二酸化マンガン粉末に電解二酸化マンガンを用いる場合を説明したが、これに限らず、電解二酸化マンガン以外の二酸化マンガン粉末を使用しても良い。また、分散媒に水を用いる場合を例示したが、水との混合物、或いは、水以外の分散媒を用いても良い。

【0064】

また、本発明は上述の各実施形態に限定されるものではなく、本発明の技術思想に基づいて各種の変形、及び変更が可能である。例えば、上述の各触媒シートは、様々な空気電池の空気極に用いることができる。また、各触媒シートを、空気電池以外の電池の極板に用いても良い。

【符号の説明】

【0065】

- 10 空気電池
- 11 外装体
- 11A 狭持部材
- 11B 支持部材
- 11K 開口部
- 13 空気極
- 15 金属極

10

20

30

フロントページの続き

- (72)発明者 松山 龍次
福島県いわき市常磐下船尾町杭出作 2 3 - 6 古河電池株式会社いわき事業所内
- (72)発明者 柳下 浩平
福島県いわき市常磐下船尾町杭出作 2 3 - 6 古河電池株式会社いわき事業所内
- (72)発明者 鷓野 美佳
茨城県日立市中成沢町四丁目 1 2 番 1 号 国立大学法人茨城大学 工学部内
- Fターム(参考) 5H018 AA10 AS03 BB01 BB03 BB05 BB06 BB12 DD08 EE16
5H032 AA02 AS01 AS11 BB02 BB04 BB10 CC11 EE12 EE15 EE18
HH06