(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
2014 年 11 月 20 日(20.11.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/185498 A1

(51) 国際特許分類:
H01M 4/88 (2006.01) *H01M 4/96* (2006.01)
H01M 4/86 (2006.01) *H01M 8/10* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2014/062984

(22) 国際出願日: 2014 年 5 月 15 日(15.05.2014)

(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 2013-104354 2013 年 5 月 16 日(16.05.2013) JP

(71) 出願人: トヨタ自動車株式会社 (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町１番地 Aichi (JP). 新日鉄住金化学株式会社 (NIPPON STEEL & SUMIKIN CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1010021 東京都千代田区外神田四丁目１４番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 堀 幹裕 (HORI Mikihiro); 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町１番地 トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP). 加藤 久雄 (KATO Hisao); 〒4718571 愛知県豊田市トヨタ町１番地 トヨタ自動車株式会社内 Aichi (JP).

(74) 代理人: 平木 祐輔, 外 (HIRAKI Yusuke et al.); 〒1056232 東京都港区愛宕２丁目５番１号 愛宕グリーンヒルズＭＯＲＩタワー３２階 Tokyo (JP).

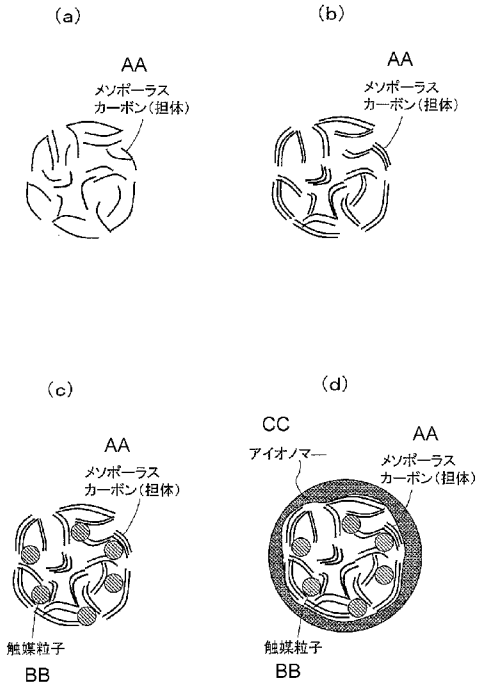
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,

[続葉有]

WO 2014/185498 A1

(54) **Title**: ELECTRODE FOR FUEL CELL AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称 : 燃料電池用電極およびその製造方法



AA Mesoporous carbon (support)
BB Catalyst particle
CC Ionomer

(57) **Abstract**: Provided is an electrode for a fuel cell and a method for manufacturing said electrode by which it is possible to increase the durability of a support and mitigate poisoning of catalyst particles by ionomers. The present invention includes at least: a step of heat treating, at a temperature of 1700°C or greater and less than 2300°C, a catalyst support, which is made of a mesoporous carbon in which the crystallite size (Lc) of the 002 surface is 1.5 nm or less; a step of supporting catalyst particles at least in the heat-treated catalyst support; and a step of covering ionomers in the catalyst support in which catalyst particles are supported.

(57) 要約: 担体の耐久性を高めるとともに、触媒粒子に対するアイオノマーの被毒を抑制することができる燃料電池用電極およびその製造方法を提供する。００２面の結晶子径Ｌｃが１．５ｎｍ以下であるメソポーラスカーボンからなる担体を、１７００℃以上かつ２３００℃未満で熱処理する工程と、前記熱処理された担体の少なくとも内部に触媒粒子を担持する工程と、前記触媒粒子が担持された担体にアイオノマーを被覆する工程と、を少なくとも含む。

SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, 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, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明　細　書

発明の名称 ： 燃料電池用電極およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、触媒粒子が担持されたカーボンからなる担体に、アイオノマーを被覆した燃料電池用電極およびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 固体高分子電解質型燃料電池（ＰＥＦＣ）は、出力密度が高く、低温で作動し、有害物質を含む排気ガスをほとんど出さないので、従来の内燃機関に代わる輸送手段のエネルギー源として注目されている。

[0003] ＰＥＦＣは、固体高分子電解質膜の一方の面にアノードが、もう一方の面にカソードが電極として接合されており、アノードには燃料としての水素、カソードには酸化剤としての酸素を供給して、アノードで燃料をプロトンに酸化し、カソードで酸素を水に還元して発電する。アノードおよびカソードには、カーボン等の担体にＰｔ等の貴金属からなる触媒粒子を担持した微粉末からなる燃料電池用電極触媒が用いられており、アノードおよびカソードとなる燃料電池用電極は、燃料電池用電極触媒が固体高分子電解質からなるアイオノマーで被覆された構造となっている。

[0004] たとえば、担体としてメソポーラカーボンとカーボンブラックとを混合した担体と、該担体に担持された触媒粒子とを有した燃料電池用電極触媒に、アイオノマーが被覆された燃料電池用電極が提案されている（たとえば特許文献１参照）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開２００２－２２６６４８号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] これまで触媒粒子がアイオノマーに接触していた方が、利用率が上がり性

能が向上すると考えられていたが、近年、アイオノマーの接触により触媒粒子の触媒金属が被毒することがわかってきた。そこで、アイオノマーと触媒金属との接触を避けるべく、担体に触媒粒子を内包させることが考えられるが、たとえば、特許文献１に示すごとき担体（メソポーラカーボンとカーボンブラック）は通常耐久性が低い。耐久性を向上させようと熱処理を施した場合には、とくにカーボンブラックの担体形成された細孔がつぶれてしまうため、触媒粒子を内包させることが難しいことがあった。

[0007] 本発明は、このような点を鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、担体の耐久性を高めるとともに、触媒粒子に対するアイオノマーの被毒を抑制することができる燃料電池用電極およびその製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 前記目的を達成すべく、本発明に係る燃料電池用電極の製造方法は、００２面の結晶子径Ｌｃが１．５ｎｍ以下であるメソポーラスカーボンからなる担体を、１７００℃以上かつ２３００℃未満で熱処理する工程と、前記熱処理された担体の少なくとも内部に触媒粒子を担持する工程と、前記触媒粒子が担持された担体にアイオノマーを被覆する工程と、を少なくとも含むことを特徴とする。

[0009] 本発明によれば、００２面の結晶子径Ｌｃが１．５ｎｍ以下の範囲となるメソポーラスカーボンからなる担体を用いることにより、１７００℃以上かつ２３００℃未満で熱処理したとしても、メソポーラスカーボンの細孔（メソ孔）は潰れることなく、メソポーラスカーボンの耐久性を高めることができる。すなわち、このような熱処理により、担体を構成するメソポーラスカーボンのＧバンド半値幅が７０ｃｍ$^{-1}$以下となり、担体の結晶化を充分に高めることができる。さらに、熱処理された担体の少なくとも内部（メソ孔内）に触媒粒子を担持し、触媒粒子が担持された担体にアイオノマーを被覆したとしても、メソポーラスカーボンの細孔（メソ孔内）にはアイオノマーの分子がほとんど入りこまないので、担体内部のアイオノマーが触媒粒子に接

触することを抑制することができる。

[0010] ここで、００２面の結晶子径Ｌｃが１．５ｎｍを超える場合には、上述した熱処理時に、メソポーラスカーボンの細孔が潰れてしまい、熱処理された担体の少なくとも内部（メソ孔内）に触媒粒子を担持できないことがある。これにより、触媒粒子が担持された担体にアイオノマーを被覆した場合、触媒粒子に対するアイオノマーの被覆率が増加し、触媒粒子がアイオノマーにより被毒し易くなる。また、熱処理温度が１７００℃未満の場合には、担体を構成するメソポーラスカーボンのＧバンド半値幅が７０ｃｍ$^{-1}$を超える場合があり、担体の結晶化が充分でなく、耐久性が低下することがある。さらに、熱処理温度が２３００℃以上の場合には、熱処理時に、メソポーラスカーボンの細孔が充分に確保できない場合がある。

[0011] より好ましい態様としては、前記担体の２～１０ｎｍの孔径を持つメソ孔のメソ孔比表面積が４００ｍ^2／ｇ以上となるように、前記熱処理を行う。このような熱処理を行うことにより、担体を構成するメソポーラスカーボンのＧバンド半値幅を７０ｃｍ$^{-1}$以下とするとともに、担体の少なくとも内部（メソ孔内）に触媒粒子を容易に担持することができる。

[0012] ここで、担体の２～１０ｎｍの孔径を持つメソ孔のメソ孔比表面積が４００ｍ^2／ｇ未満の場合には、熱処理された担体の少なくとも内部（メソ孔内）に触媒粒子を担持できない場合がある。さらに、担体に担持された全触媒粒子の総表面積に対する前記アイオノマーの被覆率が７２％以下となるように、前記アイオノマーを被覆することができる。これにより、得られた燃料電池用電極の比活性を高めつつ、触媒粒子がアイオノマーにより被毒することを抑えることができる。

[0013] より好ましい態様としては、燃料電池用電極の製造方法は、前記触媒粒子を担持する工程後、前記アイオノマーを被覆する工程の前に、前記担体のメソポーラスカーボンの少なくともメソ孔の表面を酸化処理する工程をさらに含む。

[0014] この態様によれば、触媒粒子が担持された担体のメソポーラスカーボンの

少なくともメソ孔の表面を酸化処理することにより、この表面に酸素が付与されて親水化する。これにより、メソ孔の表面に水が吸着しやすくなり、アイオノマーから流れるプロトン（H^+）が、担体の内部の触媒粒子に到達しやすくなる。このような結果、燃料電池の発電性能の低下を抑えることができる。

[0015] さらに好ましい態様としては、前記触媒粒子を前記担体に担持した担持触媒の表面に含有する単位面積あたりの酸素含有量が、０．０８ｍｇ／ｍ^{2}以上となるように、前記酸化処理を行う。後述する発明者らの実験によれば、酸素含有量が上述した範囲を満たすことにより、低加湿環境下において、燃料電池の発電性能の低下を抑えることができる。ここで、酸素含有量が０．０８ｍｇ／ｍ^{2}未満の場合、メソ孔の表面の親水化が十分であるとは言えず、低加湿環境下において、触媒粒子にアイオノマーからのプロトンが到達し難いことがある。

[0016] さらに好ましい態様としては、前記酸化処理を行った前記担持触媒を真空環境下に配置し、水蒸気分圧を飽和水蒸気圧近傍まで増加させることにより前記担持触媒に水蒸気を吸着させ、前記担持触媒に水蒸気が吸着した状態で、飽和水蒸気圧近傍から水蒸気分圧を減少させることにより、前記担持触媒に吸着した水蒸気を脱離させたときに、前記水蒸気分圧を増加させて前記飽和水蒸気圧の６０％の水蒸気分圧になったときの前記担持触媒に吸着している水蒸気の質量をＴ１とし、前記水蒸気分圧を減少させて前記飽和水蒸気圧の６０％の水蒸気分圧になったときの前記担持触媒に吸着している水蒸気の質量をＴ２としたときに、Ｔ１／Ｔ２≧０．１５の関係を満たすように、前記担持触媒に対して前記酸化処理を行う。

[0017] この態様によれば、水蒸気分圧を飽和水蒸気圧近傍まで増加させることにより担持触媒に吸着する水蒸気の吸着量が増加し、この状態において飽和水蒸気圧近傍から水蒸気分圧を減少させることにより担持触媒に吸着した水蒸気が脱離する。このとき、水蒸気分圧を増加させて飽和水蒸気圧の６０％の水蒸気分圧になったときの担持触媒に吸着している水蒸気の質量Ｔ１と、水

蒸気分圧を減少させて飽和水蒸気圧の６０％の水蒸気分圧になったときの担持触媒に吸着している水蒸気の質量Ｔ２とは、同じ水蒸気分圧であっても、異なる値となる。すなわち、一旦メソ孔に入り込んでメソ孔の表面に吸着した水蒸気（水）は、メソ孔から抜けにくいため、上述したＴ１＜Ｔ２となる。ここで、Ｔ１／Ｔ２の値が大きいほど（具体的には１に近づくほど）メソ孔の排水性が高いことになる。

[0018] この態様では、Ｔ１／Ｔ２≧０．１５となるように、メソ孔の表面を酸化させることにより、メソ孔の孔径を拡大させ、メソ孔に吸着した水の排水性を高める。これにより、過加湿雰囲気下であっても、メソ孔の内部の水は排出され易いので、酸素ガスが触媒粒子に向かってメソ孔内部を拡散しやすくなる。このような結果、過加湿環境下においても、燃料電池の発電性能が低下することを抑えることができる。

[0019] また好ましい態様としては、前記酸化処理において、０．１ｍｏｌ／Ｌ以上、６０℃以上に加熱した硝酸水溶液を、前記メソポーラスカーボンのメソ孔の少なくとも表面に１時間以上接触させてもよい。これにより、後述する発明者らの実験からも明らかなように、低加湿環境下および過加湿環境下において、上述した理由と同じ理由により、燃料電池の発電性能が低下することを抑えることができる。

[0020] 本願では、発明として燃料電池用電極も開示する。本発明に係る燃料電池用電極は、メソポーラスカーボンからなる担体と、該担体の少なくとも内部に担持された触媒粒子と、該担体を被覆するアイオノマーと、を備え、前記担体を構成するメソポーラスカーボンのＧバンド半値幅が７０ｃｍ$^{-1}$以下であることを特徴とする。

[0021] 本発明によれば、メソポーラスカーボンのＧバンド半値幅が７０ｃｍ$^{-1}$以下であるので、メソポーラスカーボンの耐久性を高めることができる。一方、担体を構成するメソポーラスカーボンのＧバンド半値幅が７０ｃｍ$^{-1}$を超えた場合には、担体の結晶化が充分でなく、耐久性が低下することがある。

[0022] さらに好ましい態様としては、前記担体に担持された全触媒粒子の総表面

積に対する前記アイオノマーの被覆率は、０％より大きく７２％以下である。この態様によれば、燃料電池用電極の比活性を高めつつ、触媒粒子がアイオノマーにより被毒することを抑えることができる。

[0023] さらに好ましい態様としては、前記アイオノマーを担体に被覆する前の、前記触媒粒子を前記担体に担持した担持触媒の表面に含有する単位面積あたりの酸素含有量が、０．０８ｍｇ／ｍ^{2}以上である。

[0024] この態様によれば、酸素含有量が上述した範囲を満たすことにより、低加湿環境下において、燃料電池の発電性能の低下を抑えることができる。ここで、酸素含有量が０．０８ｍｇ／ｍ^{2}未満の場合、メソ孔の表面の親水化が十分であるとは言えず、低加湿環境下において、触媒粒子にアイオノマーからのプロトンが到達し難いことがある。

[0025] さらに好ましい態様としては、前記アイオノマーを担体に被覆する前の、前記担持触媒を真空環境下に配置し、水蒸気分圧を飽和水蒸気圧近傍まで増加させることにより担持触媒に水蒸気を吸着させ、前記担持触媒に水蒸気が吸着した状態で、飽和水蒸気圧近傍から水蒸気分圧を減少させることにより、前記担持触媒に吸着した水蒸気を脱離させたときに、前記水蒸気分圧を増加させて前記飽和水蒸気圧の６０％の水蒸気分圧になったときの前記担持触媒に吸着している水蒸気の質量をＴ１とし、前記水蒸気分圧を減少させて前記飽和水蒸気圧の６０％の水蒸気分圧になったときの前記担持触媒に吸着している水蒸気の質量をＴ２としたときに、前記担持触媒はＴ１／Ｔ２≧０．１５の関係を満たす。

[0026] この態様によれば、Ｔ１／Ｔ２≧０．１５の関係を満たすことにより、メソ孔に吸着した水（水蒸気）の排水性を高める。これにより、過加湿雰囲気下であっても、メソ孔の内部の水は排出され易いので、酸素ガスが触媒粒子に向かってメソ孔内部を拡散しやすくなる。このような結果、過加湿環境下においても、燃料電池の発電性能が低下することを抑えることができる。

発明の効果

[0027] 本発明によれば、担体の耐久性を高めるとともに、触媒粒子に対するアイ

オノマーの被毒を抑制することができる。

図面の簡単な説明

[0028] [図1]本発明に係る燃料電池用電極の製造方法を説明するための模式図であり、（ａ）は、メソポーラスカーボンからなる担体、（ｂ）は、熱処理工程後の担体、（ｃ）は、触媒粒子を担持した担体、（ｄ）は、触媒粒子を担持した後の担体にアイオノマーを被覆した燃料電池用電極、を示した図。

[図2]（ａ）は、本発明に係る燃料電池用電極の触媒粒子に対するアイオノマーの被覆率を説明するための図であり、（ｂ）は、触媒粒子に対するアイオノマーの被覆率の測定結果を示した図。

[図3]（ａ）は、従来の燃料電池用電極の触媒粒子に対するアイオノマーの被覆率を説明するための図であり、（ｂ）は、触媒粒子に対するアイオノマーの被覆率の測定結果を示した図。

[図4]本発明に係る燃料電池用電極の担体を構成するメソポーラスカーボンのＧバンド半値幅を説明するための図。

[図5]（ａ）は、従来の燃料電池用電極を低加湿状態で用いた状態を示した模式図、（ｂ）は、従来の燃料電池用電極を過加湿状態で用いた状態を示した模式図、（ｃ）は、図１（ｄ）に示す燃料電池用電極を低加湿状態で用いた状態を示した模式図、（ｄ）は、図１（ｄ）に示す燃料電池用電極を過加湿状態で用いた状態を示した模式図。

[図6]（ａ）は、図１（ｄ）に示す燃料電池用電極を示した模式図、（ｂ）は、（ａ）に示す燃料電池用電極の担持触媒に酸化処理を施した状態を示した模式図、（ｃ）は、（ｂ）に示す燃料電池用電極を低加湿状態で用いた状態を示した模式図、（ｄ）は、（ｂ）に示す燃料電池用電極を過加湿状態で用いた状態を示した模式図。

[図7]（ａ）は、水蒸気分圧と担持触媒の水蒸気の吸着の変化を説明するための図、（ｂ）は、水蒸気分圧と水蒸気吸着量比のとの関係を示した図。

[図8]実施例および比較例に係る担体のＧバンド半値幅と、白金表面積低下速度との関係を示した図。

[図9]実施例および比較例に係る担体のメソ孔比表面積と、Ｇバンド半値幅との関係を示した図。

[図10]実施例および比較例に係る担体のメソ孔比表面積と、００２面の結晶子径Ｌｃとの関係を示した図。

[図11]実施例および比較例に係る燃料電池用電極の比活性と、白金表面にアイオノマーの被覆率との関係を示した図。

[図12]実施例および比較例に係る燃料電池用電極の白金表面にアイオノマーの被覆率と、担体のＧバンド半値幅との関係を示した図。

[図13]実施例および比較例に係る製造過程における担体および燃料電池用電極の状態を示した模式図。

[図14]実施例３および比較例６に係る燃料電池の発電特性を示した図。

[図15]実施例および比較例に係る燃料電池用電極を用いた際の低加湿環境下における発電電圧と、担持触媒の表面に含有する単位面積あたりの酸素含有量との関係を示した図。

[図16]実施例および比較例に係る燃料電池用電極を用いた際の低加湿環境下における発電電圧と、Ｔ１／Ｔ２との関係を示した図。

[図17]実施例および比較例に係る燃料電池用電極の製造方法における酸化処理における処理温度と、Ｔ１／Ｔ２との関係を示した図。

[図18]（ａ）は、処理時間と酸素含有量との関係を示した図であり、（ｂ）は、処理時間と排水性との関係を示した図であり、（ｃ）は、硝酸水溶液の濃度と酸素含有量との関係を示した図であり、（ｄ）は、硝酸水溶液の濃度と排水性との関係を示した図。

発明を実施するための形態

[0029] 以下に本発明の実施形態に係る燃料電池用電極の製造方法を説明する。

[0030] 図１は、本発明に係る燃料電池用電極の製造方法を説明するための模式図であり、（ａ）は、メソポーラスカーボンからなる担体、（ｂ）は、熱処理工程後の担体、（ｃ）は、触媒粒子を担持した担体、（ｄ）は、触媒粒子を担持した後の担体にアイオノマーを被覆した燃料電池用電極を示した図であ

る。

[0031] まず、本実施形態に係る担体として、００２面の結晶子径Ｌｃが１．５ｎｍ以下であるメソポーラスカーボンからなる担体を準備する（図１（ａ）参照）。具体的には、１．５ｎｍ以下であるメソポーラスカーボンでは、メソポーラスカーボンのメソ孔（細孔）を形成する細孔壁が、壁厚方向にグラフェンシートが数層積層された構造となっている。“グラフェン”とは、炭素原子が六角形の網状に配列したものであって、単層の黒鉛に相当するものである。ここで、グラフェンシートを２層積層した場合に、００２面の結晶子径Ｌｃは０．３４ｎｍとなることから、本実施形態の担体を構成するメソポーラスカーボンの００２面の結晶子径Ｌｃは、０．３４ｎｍ以上であることが好ましい。

[0032] たとえば、このような担体としては、メソ孔比表面積が、８００ｍ^2／ｇ以上であり、メソ孔の孔径が２ｎｍ～１０ｎｍであることが好ましい。さらに、ガス透過性を考慮すると、炭素を含む棒状体または環状体が３次元的な構造であることが好ましく、棒状体または環状体が３次元的に延在するとともに相互に結合してネットワークを構成し、いわゆるデンドライト状（樹状）となるもの構造が好ましい。

[0033] このような担体の製造方法としては、例えば、硝酸銀のアンモニア水溶液に超音波を液中照射しながらアセチレンガスを吹き込み、溶液中に銀アセチリドの沈殿物を生成する。次に、沈殿物を、真空電気炉又は真空高温槽中に入れ、６０℃～８０℃の温度で例えば１２時間以上加熱処理を行い、銀アセチリドを偏析させ、金属銀粒子を内包した金属内包樹状ナノ構造物が形成する。

[0034] 次に、金属内包樹状ナノ構造物に対して１６０℃～２００℃、１０分～３０分間の加熱処理を行い、残存した銀アセチリドをナノスケールで爆発させ、金属内包樹状ナノ構造物に内包した銀をその外部に噴出させる。その後、炭素ナノ構造体に対して溶解洗浄処理を施し、表面に残存した銀やその他不安定な炭素化合物を除去し、上述したメソポーラスカーボンからなる担体を

得る。担体は、担体を構成する構成する炭素粒、例えばグラフェン小包が、同じくグラフェンからなる表皮で囲まれたような構造を採る。

[0035] ここで、「００２面の結晶子径Ｌｃが１．５ｎｍ以下」とは、ＣｕＫα線を用いた粉末Ｘ線回折法による分析により得た値であり、粉末状の電極触媒体を粉末Ｘ線回折法により分析し、得られた回折パターンから、各結晶面の回折ピークの半値幅β（ラジアン）を求める。そして、シェラーの式：Ｌ＝Ｋλ／βcosθにより、担体の結晶子径の平均値Ｌ（ｎｍ）を算出する。なお、定数Ｋ（形状因子）は０．８９、λはＸ線の波長（Å）、θは回折角（°）である。ここで、θ回折角２６°付近に現れる００２面のピークは、炭素６角網目構造の積層方向に由来しており、これが、メソ孔を構成する壁面の肉厚に依存する。

[0036] 次に、メソポーラスカーボンからなる担体を、１７００℃以上かつ２３００℃未満で熱処理する。具体的には、これにより、メソポーラスカーボンのＧバンド半値幅が７０ｃｍ$^{-1}$以下の結晶性の高い担体を得ることができる（図１（ｂ）参照）。ここで、担体を加熱する時間は、３０分～２時間の範囲であることが好ましく、熱処理雰囲気は、非酸化雰囲気であることが好ましく、たとえば、アルゴンガス、ヘリウムガスなどの不活性ガスを炉内に充填して熱処理を行う。さらに、担体の２～１０ｎｍの孔径を持つメソ孔のメソ孔比表面積が４００ｍ^{2}／ｇ以上となるように、加熱時間、加熱温度を設定して熱処理を行うことが好ましい。ここで、メソ孔の孔径が１０ｎｍを超えた場合には、アイオノマーの最小ミセル径が約１０ｎｍであるため、アイオノマーがメソ孔に侵入するおそれがある。一方、メソ孔の孔径が２ｍｎ未満のときは、白金粒子などの触媒粒子が、メソ孔に入り込まないおそれがあり、さらに、仮に触媒粒子が一部入り込んだとしても、反応物質（H^{+}，O_2）の拡散が遅くなる（拡散抵抗が大きくなる）おそれがあり、性能が低下することがある。

[0037] このように、上述した如く、００２面の結晶子径Ｌｃが１．５ｎｍ以下の範囲となるメソポーラスカーボンからなる担体を用いることにより、１７０

０℃以上かつ２３００℃未満で熱処理したとしても、メソポーラスカーボンの細孔（メソ孔）は潰れることなく、メソポーラスカーボンの耐久性を高めることができる。

[0038] ここで、００２面の結晶子径Ｌｃが１．５ｎｍを超える場合には、上述した熱処理時に、メソポーラスカーボンの細孔が潰れてしまい、熱処理された担体の少なくとも内部（メソ孔内）に触媒粒子を担持できないことがある。また、熱処理温度が１７００℃未満の場合には、担体を構成するメソポーラスカーボンのＧバンド半値幅が７０ｃｍ$^{-1}$を超える場合があり、担体の結晶化が充分でなく、耐久性が低下することがある。さらに、熱処理温度が２３００℃以上の場合には、熱処理時に、メソポーラスカーボンの細孔が潰れてしまい、細孔を充分に確保できない場合がある。

[0039] ここで、担体（メソポーラスカーボン）のメソ孔比表面積とは、メソポーラスカーボンのメソ孔も含む担体の単位質量あたりの表面積をいい、担体に吸着ガスとして窒素ガスを導入して、担体に窒素ガスを吸着させときの吸着曲線から、ＤＨ法（Ｄｏｌｌｉｍｏｒｅ－Ｈｅａｌ）により解析し、本発明においては、２～１０ｎｍの孔径に特定して、この細孔（メソ孔）が形成する表面積をメソ孔比表面積とした。

[0040] 次に、熱処理された担体の少なくとも内部に触媒粒子を担持する（図１（ｃ）参照）。触媒粒子としては、白金、パラジウム、などを含む触媒金属を挙げることができる。たとえば、白金粒子を担持させる場合には、上述した担体を純粋中に分散させ、これに硝酸を添加し、ジニトロジアミン白金塩水溶液を所定量添加し、その後エタノールをさらに添加して、加熱することにより還流（還元）する。これにより、担体からなるメソポーラスカーボンの内部に、白金粒子を担持することができる。なお、ジニトロジアミン白金塩水溶液の添加から還流までの時間を調整することにより、メソポーラスカーボンの内部に担持される白金粒子の割合を調整することができる。これにより、後述するように、触媒粒子（白金粒子）に対するアイオノマーの被覆率を調整することができる。

[0041] 次に、触媒粒子が担持された担体にアイオノマーを被覆する（図１（ｄ）参照）。アイオノマーとしては、プロトン伝導性を有した高分子電解質であり、フルオロアルキルエーテル側鎖とパーフルオロアルキル主鎖を有するフルオロアルキル共重合体のパーフルオロ系プロトン交換樹脂が好ましく用いられる。例えば、デュポン社製ナフィオン（商標名）、旭化成製アシプレックス（商標名）、旭硝子製フレミオン（商標名）、ジャパンゴアテックス社製ゴアーセレクト（商標名）等が例示され、部分フッ素樹脂では、トリフルオロスチレンスルホン酸の重合体やポリフッ化ビニリデンにスルホン酸基を導入したものなどがある。また、炭化水素系プロトン交換樹脂である、スチレン－ジビニルベンゼン共重合体、ポリイミド系樹脂などにスルホン酸基を導入したものなどがある。

[0042] このような結果、担体に担持された全触媒粒子の総表面積に対するアイオノマーの被覆率が０％より大きく７２％以下となるように、前記アイオノマーを被覆することができる。これにより、得られた燃料電池用電極の比活性を高めつつ、触媒粒子がアイオノマーにより被毒することを抑えることができる。

[0043] ここで、アイオノマー被覆率は、（１）全触媒粒子の表面積と、（２）アイオノマーが被覆された触媒粒子の表面積を求めることにより、算出することができる。たとえば、図２（ａ）に示すように、触媒粒子（白金粒子）とした場合、触媒粒子の表面にアイオノマーもしくは水が存在すると、それらがプロトン（H^+）のパスとなって触媒粒子上のプロトン（H^+）が吸着する。

[0044] したがって、１００％ＲＨの環境下においては、本発明に係る燃料電池用電極の場合には、担体（メソポーラスカーボン）の内部のメソ孔に水が含有されるので、アイオノマーの接触に拘らず、アイオノマーと水がプロトン（H^+）のパスとなって、すべての触媒粒子にプロトン（H^+）が吸着するので、（１）全触媒粒子の表面積を算出することができる。

[0045] 一方、２０％ＲＨの環境下においては、本発明に係る燃料電池用電極の場

合には、担体（メソポーラスカーボン）の内部のメソ孔に水が含有されず、アイオノマーの接触した触媒粒子の表面にプロトン（H^+）が吸着するので、（２）アイオノマーが被覆された触媒粒子の表面積を算出することができる。なお、発明者は、白金粒子を用いた場合、３０％ＲＨでは、水素吸着電気量が下限値を示すことを確認しており、２０％ＲＨでは、水によるプロトン（H^+）のパスが形成されていないことを確認している。

[0046] そこで、図２（ｂ）に示すように、サイクリックボルタンメトリー法を用いて、１００％ＲＨと、２０％ＲＨとの条件において、参照極（ＲＨＥ）に対して、電圧を所定の範囲および速度で掃引することにより、図２（ｂ）に示す斜線部の面積が触媒粒子に吸着した水素吸着電気量になるので、

（担体に担持された全触媒粒子の総表面積に対する前記アイオノマーの被覆率）＝

（２０％ＲＨ時の水素吸着電気量）／（１００％ＲＨ時の水素吸着電気量）×１００

と表すことができる。

[0047] ここで、本実施形態に係る燃料電池用電極の場合、熱処理された担体の少なくとも内部（メソ孔内）に触媒粒子を担持し、触媒粒子が担持された担体（担持触媒）にアイオノマーを被覆したとしても、メソポーラスカーボンの細孔（メソ孔内）にはアイオノマーの分子がほとんど入り込まないので、担体内部のアイオノマーが触媒粒子に接触することを抑制することができる。すなわち、本実施形態の場合には、アイオノマーの添加量を調整することなく、担体に担持された全触媒粒子の総表面積に対するアイオノマーの被覆率が７２％以下となるように、アイオノマーを被覆することができる。

[0048] 一方、図３（ａ）に示すように、従来の細孔が形成されていない担体を用いた場合には、触媒粒子が担体に内包されて担持されることはなく、担体の表面に触媒粒子が担持されることになる。したがって、プロトン（H^+）のパスはアイオノマーにより形成されることになるので、２０％ＲＨ、１００％ＲＨのいずれの場合であっても、水によるプロトン（H^+）のパスが形成され

ることはない。

[0049] このような結果、図３（ｂ）に示すように、２０％ＲＨ時の水素吸着電気量および１００％ＲＨ時の水素吸着電気量はほとんど同じとなり、後述する実施例からも明らかなように、本実施形態のものに比べて、触媒粒子に対するアイオノマーの被覆率は高くなり、アイオノマーによる触媒金属は酷毒しやすくなるといえる。

[0050] さらに、００２面の結晶子径Ｌｃが１．５ｎｍ以下となる担体（上述した構造の担体）を用いたので、たとえ上述した加熱条件で担体を加熱したとしても、炭素粒子が発達することによるメソ孔の潰れは起こり難く、熱処理後の担体を構成するメソポーラスカーボンの００２面の結晶子径Ｌｃが、１．５ｎｍ以下を維持することができる。これにより、担体の結晶性を高めつつ（すなわちメソポーラスカーボンのＧバンド半値幅が７０ｃｍ$^{-1}$以下となり）、担体の２～１０ｎｍの孔径を持つメソ孔のメソ孔比表面積を４００ｍ^{2}／ｇ以上に確保することができる。なお、メソポーラスカーボンのＧバンド半値幅は、４０ｃｍ$^{-1}$以上が好ましく、この値未満となるメソポーラスカーボンは製造し難い。また、２～１０ｎｍの孔径を持つメソ孔のメソ孔比表面積は１１００ｍ^{2}／ｇ以下であり、この値を超えるメソポーラスカーボンは製造し難い。

[0051] ここで、Ｇバンド半値幅の測定方法について以下に説明する。一般的なラマン分光装置を用いて、レーザー光などの単色光を担体に照射したとき、入射光とは異なる波長であるラマン散乱光のスペクトルが得られ、担体の構造は、このラマン散乱光の入射光との振動数の差（ラマンシフト）と、散乱光スペクトル（強度）とから特定することができる。

[0052] ここで、炭素材（メソポーラスカーボン）からなる担体の構造解析をラマン分光スペクトルにより分析した場合、ラマンシフトが１３５０ｃｍ$^{-1}$付近及び１５８０ｃｍ$^{-1}$付近に、ラマン分光スペクトルのピークが現れることが一般的である。そして、本発明に係る「Ｇバンド」は、このラマンシフトが１５８０ｃｍ$^{-1}$付近のピークであり、グラファイト構造に起因したバンドで

ある。ここで、図４に示すように、Ｇバンドの半値幅は、Ｇバンドにおける強度の半分の値における幅であり、Ｇバンド半値幅が小さい方が、担体の炭素の結晶性がより高いことになる。

[0053] ところで、図５（ａ），（ｂ）に示すように、これまで、担体の表面に触媒粒子が担持された場合、低加湿環境および高加湿環境のいずれの環境下であっても、外部の酸素ガスとアイオノマーから流れるプロトン（H^+）と、が触媒粒子の表面で反応して水が生成さる。しかしながら、アイオノマーが触媒粒子の表面の大半を、アイオノマーが覆うことにより、触媒粒子が被毒するため、触媒の活性は良いものではなかった。

[0054] そこで、図５（ｃ），（ｄ）に示すように、上述した実施形態の如く、メソポーラスカーボンの内部に触媒粒子を担持した場合には、アイオノマーによる触媒粒子の被毒は抑制され、触媒粒子の活性を高めることができる。しかしながら、メソ孔の表面はグラファイトからなるので強い疎水性（撥水性）を有する。これにより、低加湿環境下に場合には、メソ孔の表面の水の吸着は少ない。したがって、図５（ｃ）に示すように、アイオノマーから流れるプロトン（H^+）が触媒粒子に到達し難くなる（プロトンの拡散抵抗が増大する）。これにより、低加湿環境下では、燃料電池の発電性能が低下することがあった。

[0055] 一方、過加湿雰囲気下では、メソ孔の内部に水が充填されると、図５（ｄ）に示すように、酸素ガスが触媒粒子に向かってメソ孔内部を拡散し難くなる（酸素ガスの拡散抵抗が増大する）。これにより、過加湿環境下においても、燃料電池の発電性能が低下することがあった。

[0056] そこで、本実施形態では、図１（ｂ）で説明した触媒粒子を担持する工程後、図１（ｃ）で説明したアイオノマーを被覆する工程の前に、触媒粒子が担持された担体（すなわち、担持触媒）のメソポーラスカーボンの少なくともメソ孔の表面を酸化処理する。

[0057] 具体的には、図１（ｂ）に示す触媒粒子が担持された担体（担持触媒）に、硝酸、硫酸、過酸化水素、オゾンなどを接触させて、メソ孔の表面を含む

担持触媒の表面を酸化処理する。この酸化処理により、メソ孔の表面には、カルボニル基、水酸基、カルボキシル基などの官能基が付与され、親水性を有することになる。

[0058] これにより、メソ孔の表面に水が吸着しやすくなり、アイオノマーから流れるプロトンが、担体の内部の触媒粒子に到達しやすくなり、燃料電池の発電性能の低下を抑えることができる。

[0059] 特に、酸化処理において、触媒粒子を担体に担持した担持触媒の表面に含有する単位面積あたりの酸素含有量が、０．０８ｍｇ／ｍ^{2}以上となるように、酸化処理を行うことが好ましい。このような結果、低加湿環境下であっても、図６（ｃ）に示すように、アイオノマーから流れるプロトンを、メソ孔の表面に吸着した水を介して、触媒粒子により確実に到達させることができる。このような結果、低加湿環境下において、燃料電池の発電性能の低下を抑えることができる。後述する実験からこの酸素含有量が０．０８ｍｇ／ｍ^{2}未満の場合、メソ孔の表面の親水化が十分であるとは言えず、低加湿環境下において、触媒粒子にアイオノマーからのプロトンが到達し難いことがある。また、この酸素含有量は、０．２ｍｇ／ｍ^{2}以下であることが好ましい。この値を超えるような酸素を担持触媒の表面に含有させることは難しいことがある。

[0060] ここで、過加湿環境下では、酸化処理によりメソ孔の径を拡張することにより、メソ孔内の水を排水することができるが、この排水性は、メソ孔の親水性の度合いおよびメソ孔の形状にも依存するため、単純にメソ孔の孔径で特定することはできない。

[0061] そこで発明者らは、図７（ａ）に示すように、水蒸気分圧を飽和水蒸気圧近傍まで増加させることにより担持触媒に吸着する水蒸気が増加し、飽和水蒸気圧近傍から水蒸気分圧を減少させることにより担持触媒に吸着した水蒸気が脱離しこれが減少する。この際に、水蒸気分圧と吸着している水（水蒸気）の質量との関係においてヒステリシスループを描くことに着眼した。

[0062] すなわち、水蒸気分圧を増加させたときの担持触媒に吸着している水蒸気

の質量Ｔ１と、水蒸気分圧を減少させたときの担持触媒に吸着している水蒸気の質量Ｔ２とは、同じ水蒸気分圧であっても、異なる値となる。これは、一旦メソ孔に入り込んでメソ孔の表面に吸着した水蒸気（水）は、メソ孔から抜けにくいからであり、同じ水蒸気分圧であっても、水蒸気分圧を減少させたときの担持触媒に吸着している水蒸気の質量の方が、水蒸気分圧を増加させたときの担持触媒に吸着している水蒸気の質量よりも大きくなる。

[0063] 特に、図７（ｂ）に示すように、水蒸気分圧を増加させて飽和水蒸気圧の６０％の水蒸気分圧になったときの担持触媒に吸着している水蒸気の質量Ｔ１と、水蒸気分圧を減少させて飽和水蒸気圧の６０％の水蒸気分圧になったときの担持触媒に吸着している水蒸気の質量Ｔ２とは、同じ水蒸気分圧であっても、その質量差が他の水蒸気分圧よりも小さい値となる。したがって、飽和水蒸気圧の６０％の水蒸気分圧において担持触媒に吸着した水（水蒸気）の質量を測定することにより、過加湿時における担持触媒の排水性を評価することができる。なお、図７（ｂ）は、飽和水蒸気圧の６０％の水蒸気分圧における水蒸気の付着量の違いを説明するために、便宜上Ｔ２／Ｔ１の値を示しているが、以降この排水性の評価値をＴ１／Ｔ２の値で示す。

[0064] このような観点から、本実施形態では、酸化処理を行う際には、水蒸気分圧を増加させて飽和水蒸気圧の６０％の水蒸気分圧になったときの担持触媒に吸着している水蒸気の質量をＴ１とし、飽和水蒸気圧近傍から水蒸気分圧を減少させて飽和水蒸気圧の６０％の水蒸気分圧になったときの担持触媒に吸着している水蒸気の質量をＴ２としたときに、Ｔ１／Ｔ２≧０．１５となるように、担持触媒に対して酸化処理を行う。

[0065] この態様では、Ｔ１／Ｔ２≧０．１５となるように、メソ孔の表面を酸化させることにより、図６（ｂ）に示すようにメソ孔の孔径を拡大させ（孔の拡張）、メソ孔に吸着した水の排水性を高めることができる。これにより、図６（ｄ）に示すように、過加湿雰囲気下であっても、メソ孔の内部の水は排出され易いので、酸素ガスが触媒粒子に向かってメソ孔内部を拡散しやすくなる。このような結果、過加湿環境下においても、燃料電池の発電性能が

低下することを抑えることができる。Ｔ１／Ｔ２は、０．３以下であることが好ましく、この値を超えるように酸化処理を行うことは難しいことがある。

[0066] このような処理を、たとえば硝酸水溶液を用いて行う場合には、０．１ｍｏｌ／Ｌ以上の濃度の硝酸水溶液を、６０℃以上（好ましくは９５℃以上）に加熱し、この硝酸水溶液に、担持触媒を１時間以上浸漬することが好ましい。これにより、メソ孔の表面を酸化処理し、親水化するだけでなく、担持触媒（担体）の排水性を高めることができる。

実施例

[0067] 以下に本発明に係る実施例を説明する。

[0068]（実施例１－１）

表１に示すように、メソポーラスカーボンの担体を準備した。この担体は、メソ孔の孔径が２ｎｍ以上であり、上述した実施形態において例示した方法で製造された担体である。次に、担体をアルゴンガスの環境下１７００℃、２時間の熱処理条件で加熱した。

[0069] 次に、熱処理された担体の少なくとも内部に触媒粒子を担持した。具体的には、担体を純粋中に分散させ、これに硝酸を添加し、ジニトロジアミン白金塩水溶液を所定量添加し、その後エタノールをさらに添加して、加熱することにより還元する。これにより、担体からなるメソポーラスカーボンの内部に、触媒粒子である白金粒子を担持した。白金粒子の担持した量は、白金粒子を担持した担持触媒に対して３０質量％である。

[0070] 次に、アイオノマー（ナフィオン：デュポン社製）と溶媒（水＋アルコール）に、触媒粒子が担持された担体を添加し、アイオノマー（ナフィオン：デュポン社製）と白金を担持した担体（担持触媒）とを、質量比（以下混合比）で、１：１（表１に示すＩ／Ｃ（すなわち、アイオノマーの質量／担持触媒の質量）＝１．０）となるように混合し、触媒インクを作製した。次に、得られた触媒インクをアプリケータを用いて基板上に塗布し、真空乾燥させることにより、電極シートを作製し、電極シートを電解質膜に熱転写して

、燃料電池用電極を作製した。

[0071] （実施例１－２，１－３）

実施例１－１と同じように、燃料電池用電極を作製した。実施例１－１と相違する点は、それぞれ、熱処理の工程において、担体をアルゴンガスの環境下１９００℃、２１００℃の条件で加熱した点である。

[0072] （実施例２－１～２－３）

実施例２－１～２－３では、それぞれ実施例１－１～１－３に対応した条件で、燃料電池用電極を作製した。これらが実施例１－１～１－３と相違する点は、ジニトロジアミン白金塩水溶液の添加から還流までの時間を短くした点である。

[0073] （比較例１―１～１－３）

実施例１－１と同じように、燃料電池用電極を作製した。比較例１－１～１－３が実施例１－１と相違する点は、担体に、市販のキャボット社製：ＶｕｌｃａｎＸＣ－７２Ｒ（登録商標）を用い、表１に示す熱処理条件で担体に熱処理を施し（ただし比較例１－１は熱処理なし）、表１に示す混合比（Ｉ／Ｃ）で、アイオノマー（ナフィオン：デュポン社製）と、白金粒子が担持された担体とを混合した点である。

[0074] （比較例２－１～２－７）

実施例１－１と同じように、燃料電池用電極を作製した。比較例２－１～２－７が実施例１－１と相違する点は、担体に、市販のライオン株式会社製：ＫｅｔｃｈｅｎＥＣ３００Ｊ（登録商標）を用い、表１に示す熱処理条件で担体に熱処理を施し（ただし比較例２－１、２－２は熱処理なし）、表１に示す混合比（Ｉ／Ｃ）で、アイオノマーと、白金粒子が担持された担体とを混合した（ただし比較例２－２、２－７は混合比同じ）点である。

[0075] （比較例３－１～３－４）

実施例１－１と同じように、燃料電池用電極を作製した。比較例３－１～３－４が実施例１－１と相違する点は、担体に、市販のライオン株式会社製：ＫｅｔｃｈｅｎＥＣ６００ＪＤ（登録商標）を用い、表１に示す熱処理条

件で担体に熱処理を施し（ただし比較例３－１は熱処理なし）、表１に示す混合比（Ｉ／Ｃ）で、アイオノマーと、白金粒子が担持された担体とを混合した点である。ここで用いた担体は、比較例２－１～２－７で用いた担体よりもメソ孔比表面積が大きい。

[0076] （比較例４－１～４－３）

実施例１－１と同じように、燃料電池用電極を作製した。実施例１－１と相違する点は、それぞれ、熱処理なし（未処理）、アルゴンガスの環境下１３００℃、１５００℃の熱処理条件で加熱した点である。

[0077] （比較例５－１～５－３）

実施例２－１と同じように、燃料電池用電極を作製した。実施例２－１と相違する点は、それぞれ、熱処理なし（未処理）、アルゴンガスの環境下１３００℃、１５００℃の熱処理条件で加熱した点である。

[0078] ＜結晶子径Ｌｃの測定＞

比較例２－２、２－５、２－７を除く白金粒子担持前（熱処理後）の担体の００２面の結晶子径Ｌｃの測定をした。具体的には、ＣｕＫα線を用いた粉末Ｘ線回折装置を用いて、粉末状の電極触媒体を粉末Ｘ線回折法により分析し、得られた回折パターンから、各結晶面（００２）の回折ピークの半値幅β（ラジアン）を求めた。そして、シェラーの式：Ｌ＝Ｋλ／βcosθにより、担体の結晶子径の平均値Ｌ（ｎｍ）を算出した。なお、定数Ｋは、形状因子）、λはＸ線の波長（Å）、θは回折角（°）である。ここで、θ回折角２６°付近に現れる００２面のピークは、炭素６角網目構造の積層方向に由来しており、メソ孔を構成する壁面の肉厚に依存する。なお、実施例１－１～１－３、実施例２－１～２－３は、熱処理前後の担体の００２面の結晶子径Ｌｃの測定をしており、これらは同じ値となった。

[0079] ＜Ｇバンド半値幅の測定＞

比較例２－２、２－５、２－７を除く白金粒子担持前（熱処理後）の担体のＧバンド半値幅を測定した。具体的には、測定装置として日本分光社製のＮＲＳ－１０００を用いて励起光：グリーンレーザー（波長５３２ｎｍ）、

レーザーパワー：１００ｍＶとし、検出装置ＣＣＤ（－６０℃）を用いて積算回数２回、露光時間：３０秒、減光器ＯＤ２（減光率１／１００）とした。この結果を表１に示す。

[0080] ＜メソ孔比表面積の測定＞

比較例２－２、２－５、２－７を除く白金粒子担持前（熱処理後）の担体のメソ孔比表面積を測定した。具体的には、担体の２～１０ｎｍの孔径を持つメソ孔を含む比表面積を測定した。具体的には、担体を、吸着測定用前処理装置（ＢＥＬＰＲＥＰ－ｖａｃＩＩ（日本ベル（株）製）を用いて、１５０℃で８時間真空脱気した。次に、自動比表面積／細孔分布測定装置（ＢＥＬＰＲＥＰ－ｍｉｎｉ（日本ベル（株）製）を用いて、定容法で図７（ａ）に示したように、窒素による吸着脱離等温線を測定した。

[0081] 測定条件は、吸着温度：７７Ｋ、吸着質：窒素、吸着質断面積：０．１６ｎｍ^2、平衡待ち時間：５００秒、平衡待ち時間とは吸着平衡状態（吸脱着の際に圧力変化が所定の値以下になる状態）に達してからの待ち時間である。担体に窒素ガスを吸着させときの吸着曲線から、ＤＨ法（Ｄｏｌｌｉｍｏｒｅ－Ｈｅａｌ）により解析し、本実施例においては、メソ孔の孔径（平均孔径）が、２～１０ｎｍの孔径の範囲にあることを確認し、ＤＨ法により、この細孔（メソ孔）が形成する表面積をメソ孔比表面積とした。この結果を表１に示す。

[0082] ＜Ｐｔ表面積低下速度の測定＞

実施例１－１～１－３、比較例１－１～１－３、比較例２－１、比較例３－１、比較例４－１、比較例４－３の燃料電池電極を用いたＭＥＡ（電解質膜－電極接合体）に対して、Ｈ吸着量から求めた電気化学表面積（ＥＣＳＡ）をそれぞれ求め、その低下率（％／ｈ）を測定した。この結果を表１に示す。具体的には、０．１Ｎ過塩素酸（$HClO_4$）水溶液中で、耐久条件、１．５Ｖｖｓ．ＲＨＥで１時間ホールドを１０回行って、ＥＣＳＡ低下率（％／ｈ）すなわち、Ｐｔ表面積低下速度（％／ｈ）を測定した。ＥＣＳＡ低下率（％／ｈ）が小さいほど、耐久性に優れている。

[0083] ＜比活性の測定＞

実施例１－１～１－３、実施例２－１～２－３、比較例１－１、比較例２－１～２－３、２－５～２－７、比較例４－１～４－３、比較例５－１～５－３の燃料電池電極を用いたＭＥＡ（電解質膜－電極接合体）に対して質量活性を測定した。この結果を表１に示す。具体的には、温度８０℃、湿度１００％における電流測定値のターフェルプロットにより算出した。なお、表１に示す規格化比活性は、比較例１に係るＭＥＡの質量活性で正規化した値である。

[0084] ＜アイオノマー被覆率の測定＞

上述した方法で作成したすべての燃料電池電極における担体に担持された全触媒粒子の総表面積に対する前記アイオノマーの被覆率を測定した。サイクリックボルタンメトリー法を用いて、１００％ＲＨ（８０℃）と、２０％ＲＨ（４４℃）との条件において、アノードに水素ガス、カソードに窒素ガスを流通させ、参照極（ＲＨＥ）に対して、電圧を０．１－１．０Ｖの掃引範囲および掃引速度５０ｍ／ｓｅｃすることにより、図２（ｂ）に示したごとく、水素吸着電気量を測定した。水素吸着電気量を算出する際の解析下限の電圧値を０．２Ｖ、解析上限の電圧を０．４～０．６Ｖの電流最大値とした。そして、（２０％ＲＨ時の水素吸着電気量）／（１００％ＲＨ時の水素吸着電気量）×１００を算出することにより、担体に担持された全触媒粒子の総表面積に対するアイオノマーの被覆率を測定した。この結果を表１に示す。

[表1]

	結晶子径Lc nm	Gバンド半値幅 cm^{-1}	メソ孔比表面積 m^2/g	EOSA低下	I／C	熱処理温度	アイオノマー被覆率 %	規格化比活性
比較例1-1	1.9	94	90	3.6	0.8	未処理	96.2	1.0
比較例1-2	4.7	53	67	1.3	0.8	2000℃	97.0	-
比較例1-3	5.5	40	60	0.7	0.8	2500℃	99.4	-
比較例2-1	1.8	81	431	3.7	0.8	未処理	56.5	2.2
比較例2-2	—	—	—	—	1.0	未処理	67.7	2.2
比較例2-3	1.9	80	286	—	0.8	1300℃	88.8	1.5
比較例2-4	2.5	52	230	—	0.8	2000℃	94.0	-
比較例2-5	—	—	—	—	0.5	2800℃	96.3	0.8
比較例2-6	4.0	35	74	—	0.8	2800℃	100.0	0.7
比較例2-7	—	—	—	—	1.0	2800℃	100.0	0.6
比較例3-1	1.6	75	1060	3.9	0.8	未処理	43.2	—
比較例3-2	2.0	56	220	—	0.8	2000℃	85.0	—
比較例3-3	2.2	40	167	—	0.8	2200℃	95.6	—
比較例3-4	3.8	33	118	—	0.8	2800℃	96.9	-
比較例4-1	1.1	79	1061	3.6	1.0	未処理	27.8	2.8
比較例4-2	1.2	78	1055	—	1.0	1300℃	30.5	2.7
比較例4-3	1.1	74	1089	3.7	1.0	1500℃	37.3	2.8
比較例5-1	1.1	79	1061	—	1.0	未処理	64.6	2.8
比較例5-2	1.2	78	1055	—	1.0	1300℃	64.0	2.9
比較例5-3	1.1	74	1089	—	1.0	1500℃	65.1	2.7
実施例1-1	1.1	60	1024	3.6	1.0	1700℃	39.9	2.9
実施例1-2	1.0	56	1002	3.0	1.0	1900℃	42.3	3.0
実施例1-3	1.1	49	780	2.3	1.0	2100℃	44.2	2.9
実施例2-1	1.1	60	1024	—	1.0	1700℃	68.7	2.8
実施例2-2	1.0	56	1002	—	1.0	1900℃	68.4	2.6
実施例2-3	1.1	49	780	—	1.0	2100℃	71.2	2.5

[0085] なお、これらの得られた値から、図８に、担体のＧバンド半値幅と、白金表面積低下速度との関係を示し、図９に、担体のメソ孔比表面積と、Ｇバンド半値幅との関係を示す。なお、図９には、実施例１に係る担体を２３００℃に熱処理したときのメソ孔比表面積とＧバンド半値幅の結果（図中の○印

参照）も合わせてプロットした。

[0086] 図１０に担体のメソ孔比表面積と、００２面の結晶子径Ｌｃとの関係を示した。さらに、図１１に、燃料電池用電極の比活性と、白金表面にアイオノマーの被覆率との関係を示した。図１２に、実施例および比較例に係る燃料電池用電極の白金表面にアイオノマーの被覆率と、担体のＧバンド半値幅との関係を示した。

[0087] 図８に示すように、Ｇバンド半値幅が小さくなるにしたがって、白金表面積低下速度も減少する。すなわち、これは、Ｇバンド半値幅が小さくなると、担体の結晶性が高まったことに起因すると考えられる。特に、メソポーラスカーボンのＧバンド半値幅が７０ｃｍ$^{-1}$からＧバンド半値幅が減少するに従って、白金表面積低下速度も減少している。

[0088] 図９に示すように、熱処理温度を高めることにより、メソ孔比表面積は、低下するが、実施例１－１～１～３のように、１７００℃～２１００℃の範囲で担体に熱処理を行えば、担体の結晶性も高まり（Ｇバンド半値幅も小さくなり）、その内部に白金粒子（触媒粒子）を担持することができると考えられる。しかしながら、比較例２－１、２－３、２－４、２－６および比較例３－１～３－４の場合には、加熱により担体の細孔がつぶれてしまったと考えられる。また、実施例１－１～１－３の場合には、メソポーラスカーボンのメソ孔を形成する細孔壁が、壁厚方向にグラフェンシートが数層積層された構造となっているため、熱処理を行っても、メソ孔比表面積は低下しなかったと考えられる。これは、図１０に示すように、実施例１－１～１－３のごとく、００２面の結晶子径Ｌｃが１．５ｎｍ以下の範囲となるメソポーラスカーボンからなる担体を用いることにより、１７００℃以上かつ２３００℃未満で熱処理したとしても、メソポーラスカーボンの細孔（メソ孔）は潰れることなく、メソポーラスカーボンの耐久性を高めることができるからであると考えられる。

[0089] 図１１に示すように、実施例１－１～１－３、実施例２－１～２－３のものは他のものに比べて比活性が高く、白金粒子の表面に対するアイオノマー

被覆率は、７２％以下であった。そして、図１２に示すように、実施例１－１～１－３および実施例２－１～２－３の場合には、上述した温度条件で熱処理を行うことにより、Ｇバンド半値幅を７０ｃｍ$^{-1}$以下とし、さらに、アイオノマー被覆率を低下することができる。

[0090] 以上の結果を、図１３を参照してまとめる。図１３に示す実施例は、実施例１－１～１－３に相当し、比較例１は、比較例１－２、１－３に相当し、比較例２は、比較例２－２～２－７に相当する。

[0091] ここで、比較例１のごとく、細孔が少ない担体の場合には、熱処理に拘らずアイオノマーの被覆率が高く、熱処理後も高いアイオノマーの被覆率を維持したまま結晶が発達するといえる。

[0092] 一方、比較例２のごとく、細孔を持つ場合であっても、内部の細孔の発達が少ないと、熱処理で細孔が潰れてしまい、その後結晶性が発達していくため、耐久性は向上するものの比較例１と同じように、アイオノマーの被覆率が高くなってしまう。

[0093] さらに、実施例のごとく、内部まで細孔が発達し、わずか数層の積層構造によって細孔が形成された担体（すなわち、００２面の結晶子径Ｌｃが１．５ｎｍ以下であるメソポーラスカーボン）である場合には、この積層構造が熱処理により発達して細孔が潰れることを抑制することができる。すなわち、担体の細孔の構造を維持しつつ、結晶性を高めることができると考えられる。

[0094]（実施例３）

実施例１－３と同じように、燃料電池用電極を作製した。実施例１－３と相違する点は、メソポーラスカーボンの内部に触媒粒子を３０質量％担持して、担持触媒を作製した後、アイオノマーを被覆する前に、これを７００℃の不活性ガス雰囲気下で熱処理し、９０℃に加熱した０．５ｍｏｌ／Ｌの硝酸水溶液中に２０時間浸漬し、酸化処理を行った点である。

[0095]（比較例６）

実施例３と同じように、燃料電池用電極を作製した。実施例３と相違する

点は、酸化処理を行わなかった点である。なお、比較例６は、実施例３と比較するための例であり、本発明の範囲に含まれる実施例である。

[0096] ＜発電性能の測定＞

過加湿環境下として１７０％ＲＨの環境下、低加湿環境下として３０％ＲＨの環境下において、実施例３および比較例６に係る燃料電池用電極を用いた燃料電池の発電特性（電流電圧特性）を測定した。この結果を、図１４に示す。図１４は、酸化処理による発電特性の影響を示した図である。なお、図１４は、横軸の電流値は、電流の最大値を１に正規化した無次元量である。

[0097] 図１４に示すように、実施例３に係る燃料電池用電極を用いた場合には、比較例６のものと比べて、過加湿環境下および低加湿環境下のいずれの場合も、発電特性が向上した。これは、実施例３の場合には、酸化処理を行うことにより、上述した図６（ｃ），（ｄ）に示すように、いずれの環境下においても、比較例６の場合に比べて、プロトンまたは酸素ガスの拡散抵抗が抑えられたからであると考えられる。

[0098] ＜２．酸化処理による親水性の確認＞

（実施例４－１～４－１２）

実施例１－３と同じように、燃料電池用電極を作製した。実施例４－１～４－１２が実施例１－３と共通して相違する点は、担持触媒を作製した後に、アイオノマーを被覆する前に、これを７００℃の不活性ガス雰囲気下で熱処理し、表２に示す条件で硝酸水溶液中に浸漬し、酸化処理を行った点である。また、実施例４－１～４－１０は、メソポーラスカーボンに触媒粒子を３０質量％担持し、実施例４－１１，４－１２は、メソポーラスカーボンに触媒粒子を５０質量％担持した。なお、実施例４－１～４－１２では、触媒粒子を担持する前の担体の熱処理温度等は実施例１－３と同じである。

[0099] （比較例７－１～７－５）

実施例４－１と同じように、燃料電池用電極を作製した。比較例７－１が実施例４－１と相違する点は、表２に示す条件で硝酸水溶液中に浸漬し、酸

化処理を行った点である。比較例７－２～７－５が実施例４－１と相違する点は、酸化処理を行っていない点であり、さらに、比較例７－２～７－４は、触媒粒子を担持する前の担体の熱処理温度が相違する（表２参照）。

[表2]

	熱処理	酸化処理条件		
	温度（℃）	濃度（mol/L）	処理温度（℃）	処理時間（時間）
実施例4-1	2100	0.5	80	5
実施例4-2	2100	0.5	90	1
実施例4-3	2100	0.1	90	5
実施例4-4	2100	0.5	90	5
実施例4-5	2100	1	90	5
実施例4-6	2100	0.5	90	20
実施例4-7	2100	0.5	90	40
実施例4-8	2100	0.5	95	5
実施例4-9	2100	0.5	95	20
実施例4-10	2100	0.5	95	40
実施例4-11	2100	0.5	60	20
実施例4-12	2100	0.5	80	20
比較例7-1	2100	0.5	40	5
比較例7-2	1500	なし		
比較例7-3	1700	なし		
比較例7-4	1900	なし		
比較例7-5	2100	なし		

[0100] ＜酸素含有量の測定＞

実施例４－１～４－１２、比較例７－１～７－５において、アイオノマーを担体に被覆する前の、触媒粒子が担持された状態の担体（担持触媒）の表面に含有する単位面積あたりの酸素含有量を測定した。具体的には、各担持触媒を１５０℃で真空乾燥を８時間行い、不活性ガス中で、酸素窒素分析装置（ＥＭＣＡ－９２０：（株）堀場製作所製）を用いてインパル加熱・溶融法により担持触媒を溶融し、ＮＤＩＲ検出方式で酸素量を測定した。なお、担持触媒に含有する酸素は、その大半が酸化処理により表面に含まれる酸素であることから、測定した酸素量を上述したＢＥＴ比表面積で除算し、担持触媒の表面に含有する単位面積あたりの酸素含有量を算出した。

[0101] ＜低加湿環境下における発電性能の測定＞

低加湿環境下として３０％ＲＨの環境下において、実施例４－１～４－１２、比較例７－１～７－５に係る燃料電池用電極を用いた燃料電池の発電特性（電流電圧特性）を測定した。これらの結果を図１５に示す。図１５は、

低加湿環境下における発電電圧（電流値１．２Ａ／ｃｍ^{2}時）と、担持触媒の表面に含有する単位面積あたりの酸素含有量との関係を示した図である。

[0102] [結果および考察]

図１５に示すように、実施例４－１～４－１２に係る燃料電池は、比較例７－１～７－５のものに比べて、発電電圧が高かった。これは、実施例４－１～４－１２に係る担持触媒のメソ孔の表面が、比較例７－１～７－５に比べてより多くの酸素を含有することにより、親水化されたからであると考えられる。実施例４－１～４－１２に示すように、担持触媒の表面に含有する単位面積あたりの酸素含有量が０．０８ｍｇ／ｍ^{2}以上であれば、低加湿環境下において、燃料電池の発電特性の低下を抑えることができる。

[0103] 比較例７－１に係る燃料電池は、比較例７－２～７－５のものよりも僅かに発電電圧が高いのは、酸化処理により、比較例７－２～７－５に比べて担持触媒のメソ孔の表面が、親水化されているからであると考えられる。なお、実施例４－１２に係る担持触媒の表面に含有する単位面積あたりの酸素含有量は、０．１８ｍｇ／ｍ^{2}であった。

[0104] （実施例５－１，５－２，６－１，６－２）

実施例４－１と同じように、燃料電池用電極を作製した。実施例５－１，５－２，６－１，６－２が実施例４－１と相違する点は、表３に示す条件で硝酸水溶液中に浸漬し、酸化処理を行った点である。さらに、実施例５－１，５－２は、メソポーラスカーボンに触媒粒子を４０質量％担持し、実施例６－１，６－２は、メソポーラスカーボンに触媒粒子を５０質量％担持した点も、実施例４－１のものと相違する。なお、実施例５－１，５－２，６－１，６－２は、触媒粒子を担持する前の担体の熱処理温度等は実施例１－３と同じである。

[0105] （実施例７－１～７－３）

実施例５－１と同じように、燃料電池用電極を作製した。実施例７－１～７－３が実施例５－１と相違する点は、メソポーラスカーボンに触媒粒子を３０質量％担持し、表３に示す条件で硝酸水溶液中に浸漬し、酸化処理を行

った点である。

[0106] （比較例８－１，８－２，９－１，９－２）

実施例５－１と同じように、燃料電池用電極を作製した。比較例８－１、９－１が、実施例５－１と主に相違する点は、表３に示すように酸化処理を行っていない点であり、比較例８－２、９－２が、実施例５－１と主に相違する点は、表３に示す条件で硝酸水溶液中に浸漬し、酸化処理を行った点である。比較例９－１，９－２は、メソポーラスカーボンに触媒粒子を５０質量％担持した点が、比較例５－１のものとさらに相違する。なお、比較例８－１，８－２は、メソポーラスカーボンに触媒粒子を４０質量％担持している点は、実施例５－１と同じである。

[0107] （比較例１０－１～１０－３）

実施例５－１と同じように、燃料電池用電極を作製した。比較例１０－１，１０－２が実施例５－１と相違する点は、酸化処理を行っていない点であり、さらに、比較例１０－１は、触媒粒子を担持する前の担体の熱処理温度が相違する（表３参照）。比較例１０－３が実施例５－１と相違する点は、表３に示す条件で、硝酸水溶液中に浸漬することで酸化処理を行った点である。

[表3]

	熱処理	酸化処理条件		
	温度（℃）	濃度（mol/L）	処理温度（℃）	処理時間（時間）
実施例5-1，6-1	2100	0.5	60	20
実施例5-2，6-2	2100	0.5	80	20
実施例7-1	2100	0.5	90	1
実施例7-2	2100	0.5	90	20
実施例7-3	2100	0.5	95	20
比較例8-1，9-1	2100	なし		
比較例8-2，9-2	2100	0.5	40	20
比較例10-1	1900	なし		
比較例10-2	2100	なし		
比較例10-3	2100	0.5	40	5

[0108] ＜水蒸気の吸着量の測定＞

実施例５－１，５－２，６－１，６－２，７－１～７－３、比較例８－１，８－２，９－１，９－２，１０－１～１０－３にアイオノマーを担持触媒

に被覆する前の、担体に触媒粒子が担持された担持触媒を、吸着測定用前処理装置（ＢＥＬＰＲＥＰ－ｖａｃＩＩ（日本ベル（株）製）を用いて、１５０℃で８時間、真空脱気した。次に、高精度蒸気吸着測定装置（ＢＥＬＰＲＥＰ－ａｑｕａ３（日本ベル（株）製）を用いて、定容法で図７（ａ）に示したように、水蒸気による吸着脱離等温線を測定した。

[0109] 測定条件は、吸着温度：３２３．１５Ｋ、吸着質：純水、飽和水蒸気圧：１２．３４４ｋＰａ、吸着質断面積：０．１２ｎｍ^2、平衡待ち時間：５００秒、吸着質分子量：１８．０２０、平衡待ち時間とは吸着平衡状態（吸脱着の際に圧力変化が所定の値以下になる状態）に達してからの待ち時間である。

[0110] 得られた水蒸気による吸着脱離等温線から、水蒸気分圧を増加させて飽和水蒸気圧の６０％の水蒸気分圧になったときの担持触媒に吸着している水蒸気の質量Ｔ１と、飽和水蒸気圧近傍から水蒸気分圧を減少させて飽和水蒸気圧の６０％の水蒸気分圧になったときの担持触媒に吸着している水蒸気の質量Ｔ２とを求め、吸着量比Ｔ１／Ｔ２を算出した。

[0111] ＜過加湿環境下における発電性能の測定＞

過加湿環境下として１７０％ＲＨの環境下において、実施例５－１，５－２，６－１，６－２，７－１～７－３、比較例８－１，８－２，９－１，９－２，１０－１～１０－３に係る燃料電池用電極を用いた燃料電池の発電特性（電流電圧特性）を測定した。これらの結果を図１６に示す。図１６は、低加湿環境下における発電電圧（電流値２．０Ａ／ｃｍ^{2}時）と、Ｔ１／Ｔ２との関係を示した図である。さらに、図１７は、酸化処理における処理温度と、Ｔ１／Ｔ２との関係を示した図である。

[0112] [結果および考察]

図１６に示すように、実施例５－１，５－２，６－１，６－２，７－１～７－３に係る燃料電池は、比較例８－１，８－２，９－１，９－２，１０－１～１０－３のものに比べて、発電電圧が高かった。これは、過加湿環境下において、実施例のものが比較例のものに比べて、メソ孔の排水性が高いか

らであると考えられる。そして、水蒸気分圧を増加させて飽和水蒸気圧の６０％の水蒸気分圧になったときの担持触媒に吸着している水蒸気の質量をＴ１とし、飽和水蒸気圧近傍から水蒸気分圧を減少させて飽和水蒸気圧の６０％の水蒸気分圧になったときの担持触媒に吸着している水蒸気の質量をＴ２としたときに、Ｔ１／Ｔ２≧０．１５の関係を満たせば、過加湿環境下であっても、発電特性の低下を抑制することができると考えられる。なお、実施例６－２のＴ１／Ｔ２は、０．２７であった。

[0113] また、図１７に示すように、６０℃以上に加熱した硝酸水溶液をメソポーラスカーボンの少なくともメソ孔の表面に１時間以上接触させることにより、酸化処理を行えば、Ｔ１／Ｔ２≧０．１５の関係を満たし、過加湿環境下においても、発電特性の低下を抑制することができると考えられる。

[0114] （実施例８－１～８－４，実施例９－１～９－３）

実施例１－３と同じように、燃料電池用電極を作製した。実施例８－１～８－４，実施例９－１～９－３が、実施例１－３と相違する点は、メソポーラスカーボンの内部に触媒粒子を３０質量％担持して、担持触媒を作製した後、アイオノマーを被覆する前に、これを７００℃の不活性ガス雰囲気下で熱処理し、表４に示す酸化処理を行った点である。

[0115] 実施例８－１～８－４では、酸化処理条件のうち、硝酸水溶液の濃度および処理温度を同じ条件（０．５ｍｏｌ，９０℃）とし、処理時間を変更している。実施例９－１～９－３では、酸化処理条件のうち、処理温度および処理時間を同じ条件（９０℃，５時間）とし、硝酸水溶液の濃度を変更している。なお、実施例８－２、実施例９－２とは同じ条件である。

[0116] 実施例８－１～８－４，実施例９－１～９－３に対して、アイオノマーを被覆する前の、触媒粒子が担持された状態の担体（担持触媒）の表面に含有する単位面積あたりの酸素含有量と、吸着量比Ｔ１／Ｔ２を算出した。この結果を図１８に示す。図１８（ａ）は、処理時間と酸素含有量との関係を示した図であり、（ｂ）は、処理時間と排水性との関係を示した図であり、（ｃ）は、硝酸水溶液の濃度と酸素含有量との関係を示した図であり、（ｄ）

は、硝酸水溶液の濃度と排水性との関係を示した図である。

[表4]

	熱処理	酸化処理条件		
	温度（℃）	濃度（mol/L）	処理温度（℃）	処理時間（時間）
実施例8-1	2100	0.5	90	1
実施例8-2	2100	0.5	90	5
実施例8-3	2100	0.5	90	20
実施例8-4	2100	0.5	90	40
実施例9-1	2100	0.1	90	5
実施例9-2	2100	0.5	90	5
実施例9-3	2100	1.0	90	5

[0117] [結果および考察]

図１８（ａ），（ｂ）に示すように、酸化処理における処理時間を変化しても、図１８（ｃ），（ｄ）に示すように、硝酸水溶液の濃度を変化させても、酸素含有量およびＴ１／Ｔ２の変化は、あまり変わらず、酸化処理条件のうち、処理温度が、酸素含有量およびＴ１／Ｔ２の変化に大きく寄与するものと考えられる。したがって、０．１ｍｏｌ／Ｌ以上の濃度で、６０℃以上に加熱した硝酸水溶液をメソポーラスカーボンの少なくともメソ孔の表面に１時間以上接触（浸漬）させれば、触媒粒子を担体に担持した担持触媒の表面に含有する単位面積あたりの酸素含有量が、０．０８ｍｇ／ｍ^{2}以上かつＴ１／Ｔ２≧０．１５を満たすと考えられる。

請求の範囲

[請求項1] ００２面の結晶子径Ｌｃが１．５ｎｍ以下であるメソポーラスカーボンからなる担体を、１７００℃以上かつ２３００℃未満で熱処理する工程と、

前記熱処理された担体の少なくとも内部に触媒粒子を担持する工程と、

前記触媒粒子が担持された担体にアイオノマーを被覆する工程と、を少なくとも含むことを特徴とする燃料電池用電極の製造方法。

[請求項2] 前記担体の２～１０ｎｍの孔径を持つメソ孔のメソ孔比表面積が４００ｍ^2／ｇ以上となるように、前記熱処理を行うことを特徴とする請求項１に記載の燃料電池用電極の製造方法。

[請求項3] 前記触媒粒子を担持する工程後、前記アイオノマーを被覆する工程の前に、

前記担体のメソポーラスカーボンの少なくともメソ孔の表面を酸化処理する工程をさらに含むことを特徴とする請求項１または２に記載の燃料電池用電極の製造方法。

[請求項4] 前記触媒粒子を前記担体に担持した担持触媒の表面に含有する単位面積あたりの酸素含有量が、０．０８ｍｇ／ｍ^{2}以上となるように、前記酸化処理を行うことを特徴とする請求項３に記載の燃料電池用電極の製造方法。

[請求項5] 前記酸化処理を行った前記担持触媒を真空環境下に配置し、水蒸気分圧を飽和水蒸気圧近傍まで増加させることにより前記担持触媒に水蒸気を吸着させ、前記担持触媒に水蒸気が吸着した状態で、飽和水蒸気圧近傍から水蒸気分圧を減少させることにより、前記担持触媒に吸着した水蒸気を脱離させたときに、

前記水蒸気分圧を増加させて前記飽和水蒸気圧の６０％の水蒸気分圧になったときの前記担持触媒に吸着している水蒸気の質量をＴ１とし、前記水蒸気分圧を減少させて前記飽和水蒸気圧の６０％の水蒸気

分圧になったときの前記担持触媒に吸着している水蒸気の質量をＴ２としたときに、Ｔ１／Ｔ２≧０．１５の関係を満たすように、前記担持触媒に対して前記酸化処理を行うことを特徴とする請求項４に記載の燃料電池用電極の製造方法。

[請求項6] 前記酸化処理において、０．１ｍｏｌ／Ｌ以上、６０℃以上に加熱した硝酸水溶液を、前記メソポーラスカーボンのメソ孔の少なくとも表面に１時間以上接触させることを特徴とする請求項３に記載の燃料電池用電極の製造方法。

[請求項7] メソポーラスカーボンからなる担体と、該担体の少なくとも内部に担持された触媒粒子と、該担体を被覆するアイオノマーと、を備え、

前記担体を構成するメソポーラスカーボンのＧバンド半値幅が７０ｃｍ$^{-1}$以下であることを特徴とする燃料電池用電極。

[請求項8] 前記担体に担持された全触媒粒子の総表面積に対する前記アイオノマーの被覆率は、０％よりも大きく７２％以下であることを特徴とする請求項７に記載の燃料電池用電極。

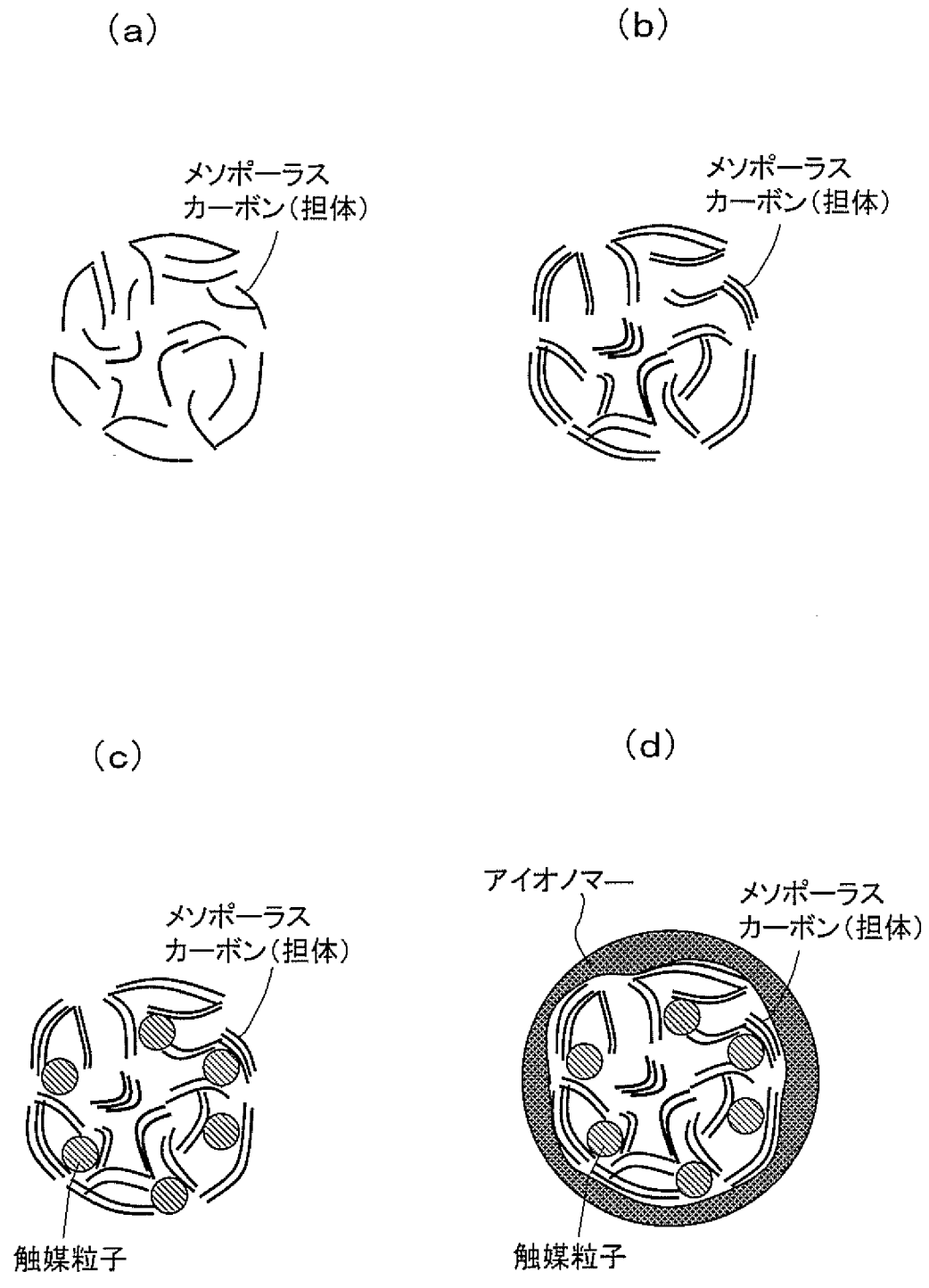
[請求項9] 前記アイオノマーを担体に被覆する前の、前記触媒粒子を前記担体に担持した担持触媒の表面に含有する単位面積あたりの酸素含有量が、０．０８ｍｇ／ｍ^{2}以上であることを特徴とする請求項７または８に記載の燃料電池用電極。

[請求項10] 前記アイオノマーを担体に被覆する前の、前記担持触媒を真空環境下に配置し、水蒸気分圧を飽和水蒸気圧近傍まで増加させることにより担持触媒に水蒸気を吸着させ、前記担持触媒に水蒸気が吸着した状態で、飽和水蒸気圧近傍から水蒸気分圧を減少させることにより、前記担持触媒に吸着した水蒸気を脱離させたときに、

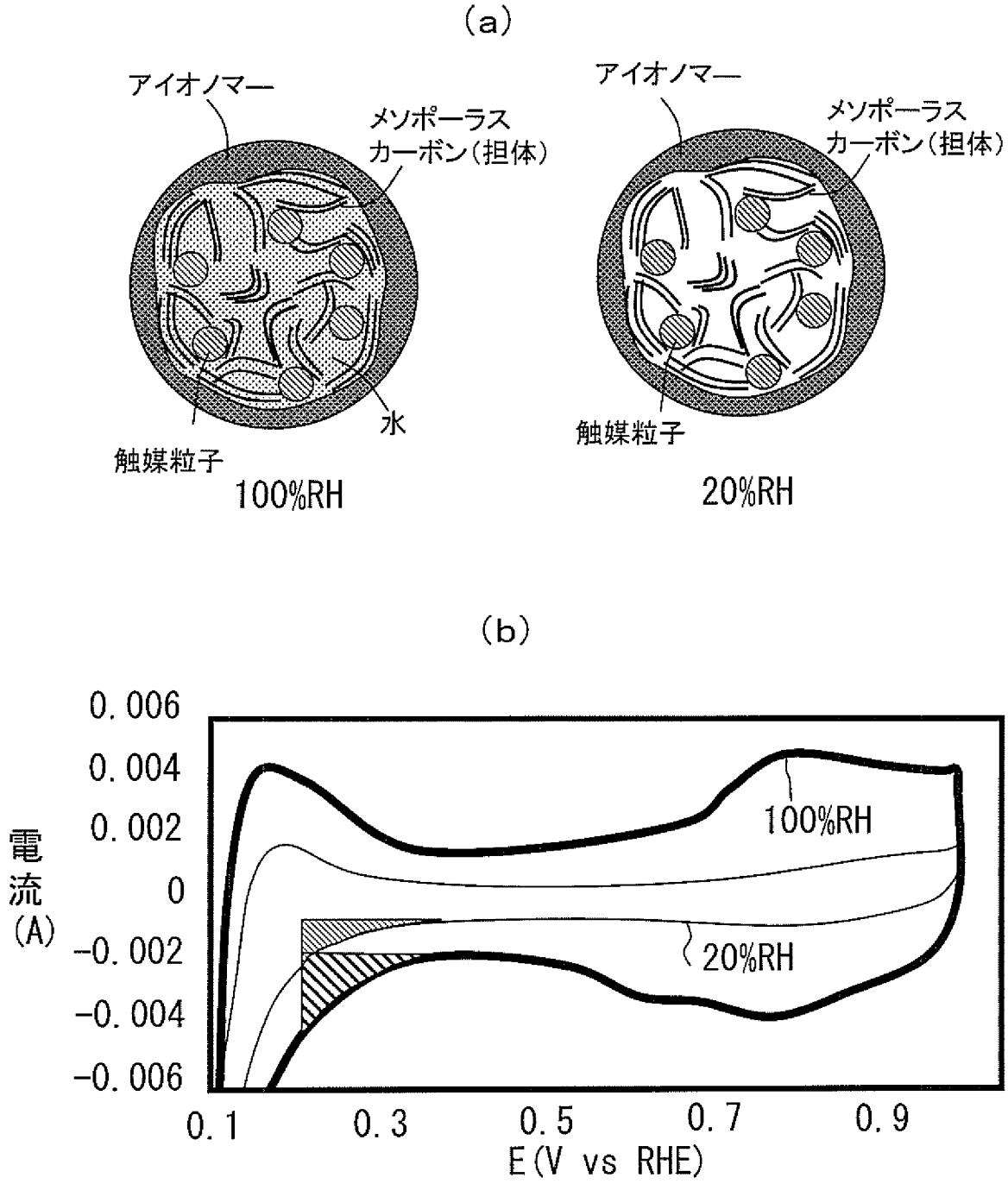
前記水蒸気分圧を増加させて前記飽和水蒸気圧の６０％の水蒸気分圧になったときの前記担持触媒に吸着している水蒸気の質量をＴ１とし、前記水蒸気分圧を減少させて前記飽和水蒸気圧の６０％の水蒸気分圧になったときの前記担持触媒に吸着している水蒸気の質量をＴ２

としたときに、前記担持触媒はＴ１／Ｔ２≧０．１５の関係を満たすことを特徴とする請求項９に記載の燃料電池用電極。

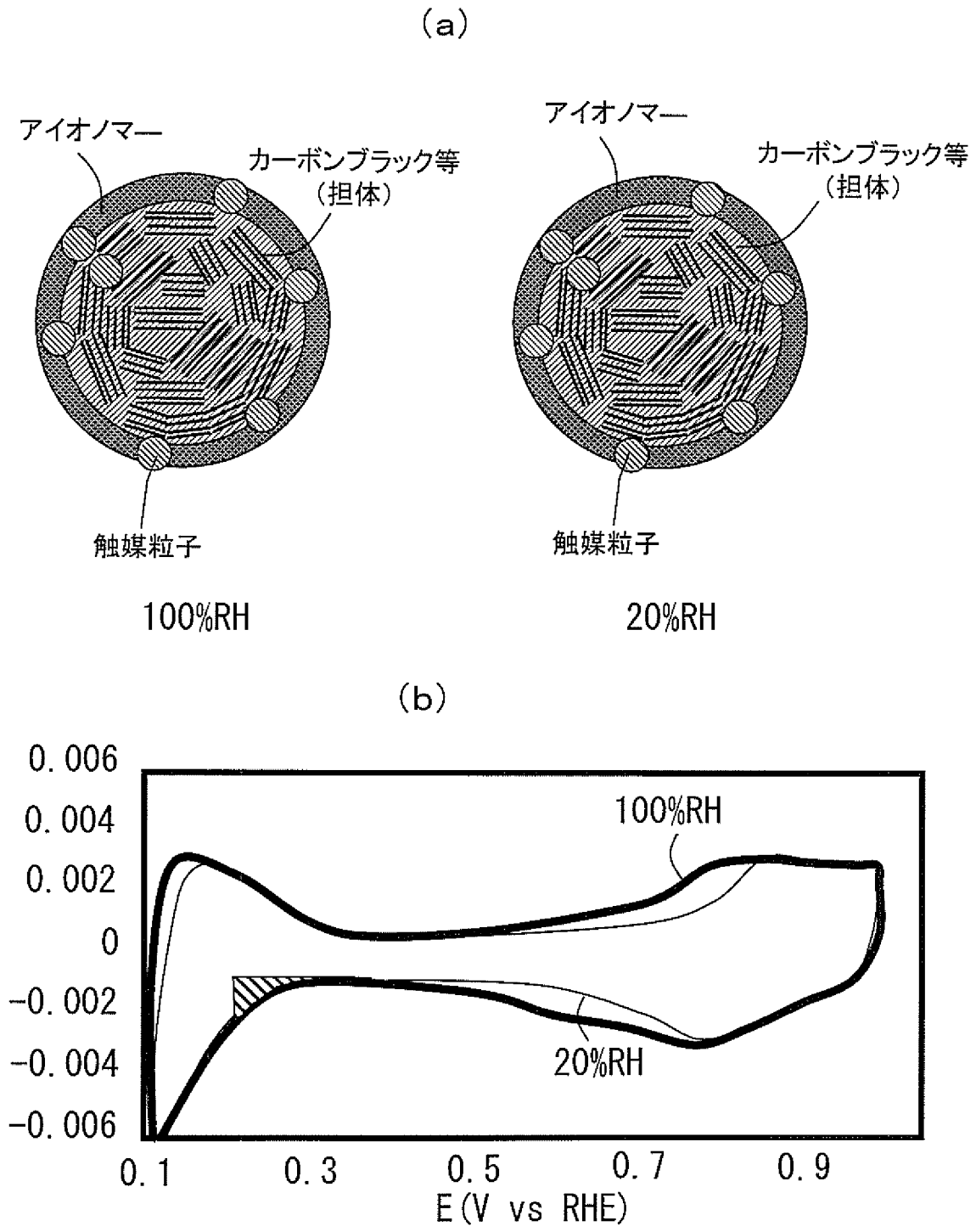
[図1]


(a)
メソポーラス
カーボン(担体)
(b)
メソポーラス
カーボン(担体)
(c)
メソポーラス
カーボン(担体)
触媒粒子
(d)
アイオノマー
メソポーラス
カーボン(担体)
触媒粒子

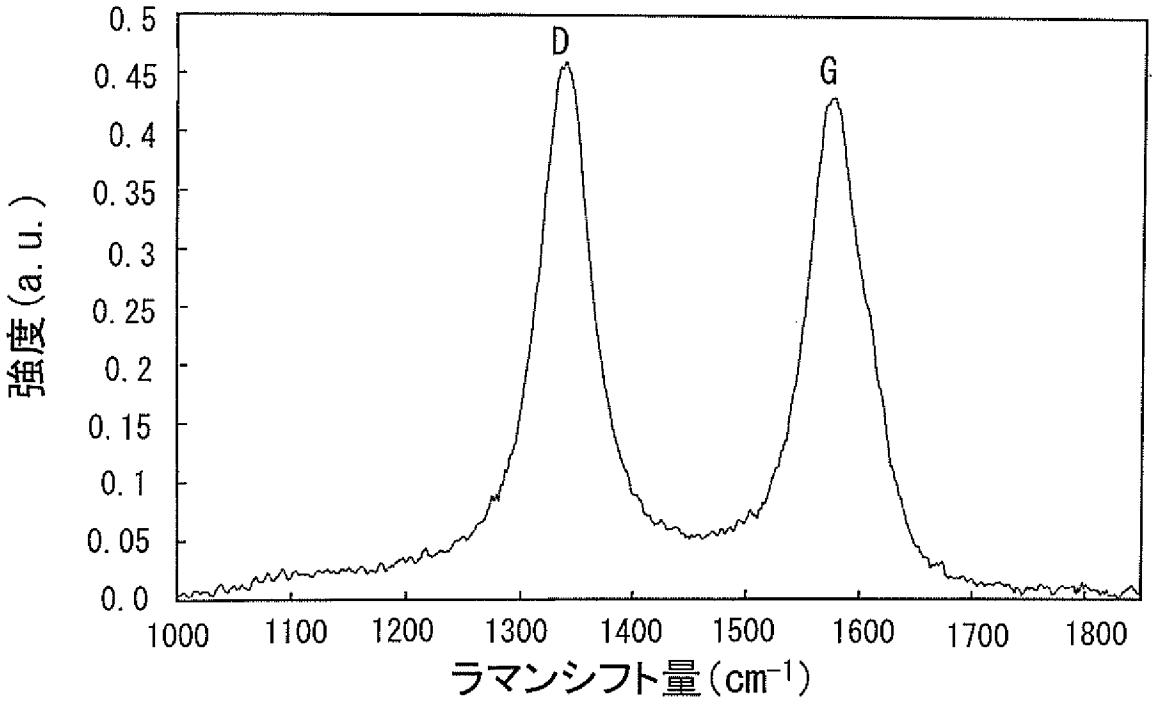
[図2]


(a)
アイオノマー
メソポーラス
カーボン(担体)
水
触媒粒子
100%RH
アイオノマー
メソポーラス
カーボン(担体)
触媒粒子
20%RH
(b)
0.006
0.004
0.002
0
-0.002
-0.004
-0.006
電流
(A)
100%RH
20%RH
0.1
0.3
0.5
0.7
0.9
E(V vs RHE)

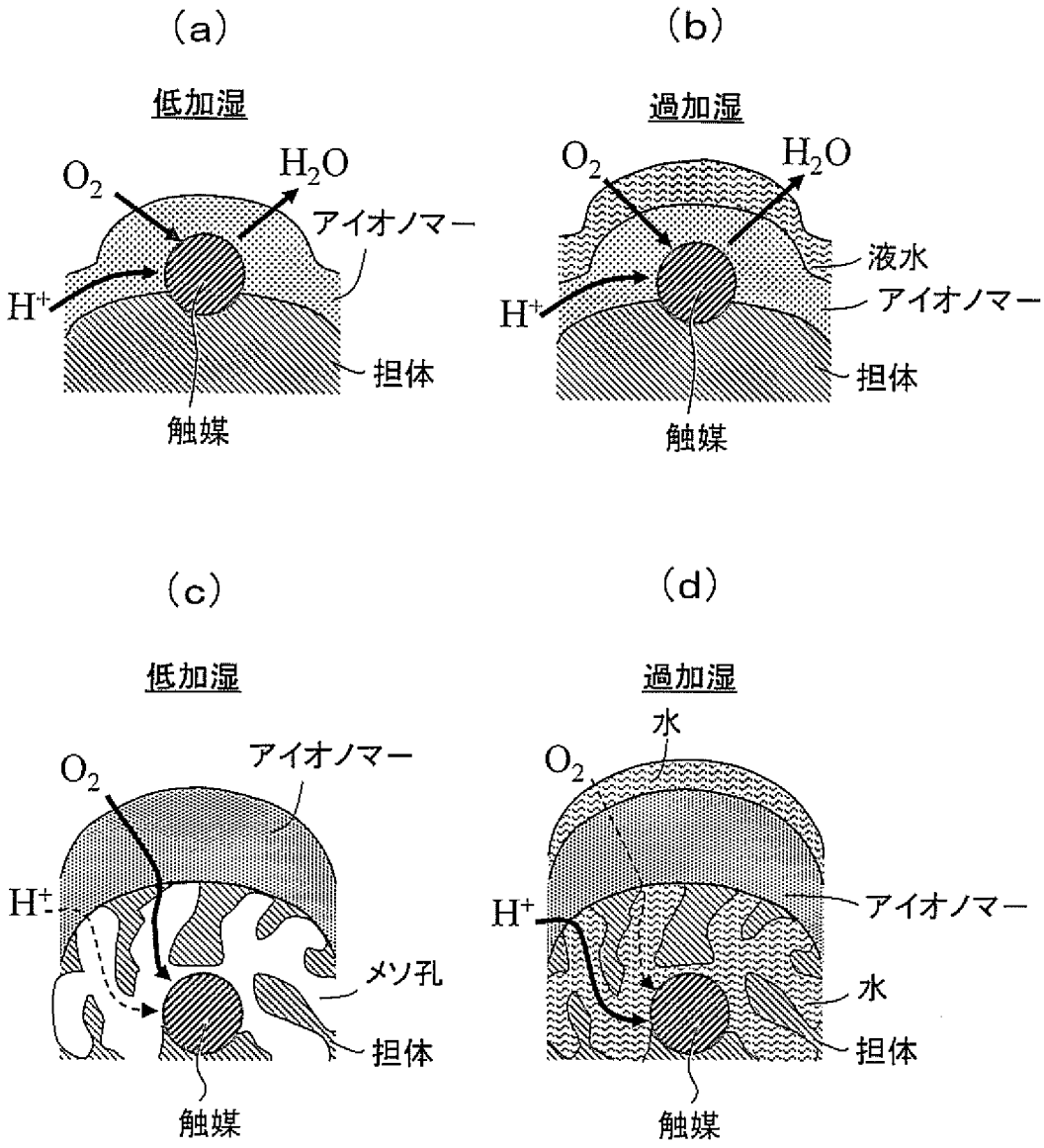
[図3]


(a)
アイオノマー
カーボンブラック等
(担体)
触媒粒子
100%RH
アイオノマー
カーボンブラック等
(担体)
触媒粒子
20%RH
(b)
0.006
0.004
0.002
0
-0.002
-0.004
-0.006
100%RH
20%RH
0.1
0.3
0.5
0.7
0.9
E(V vs RHE)

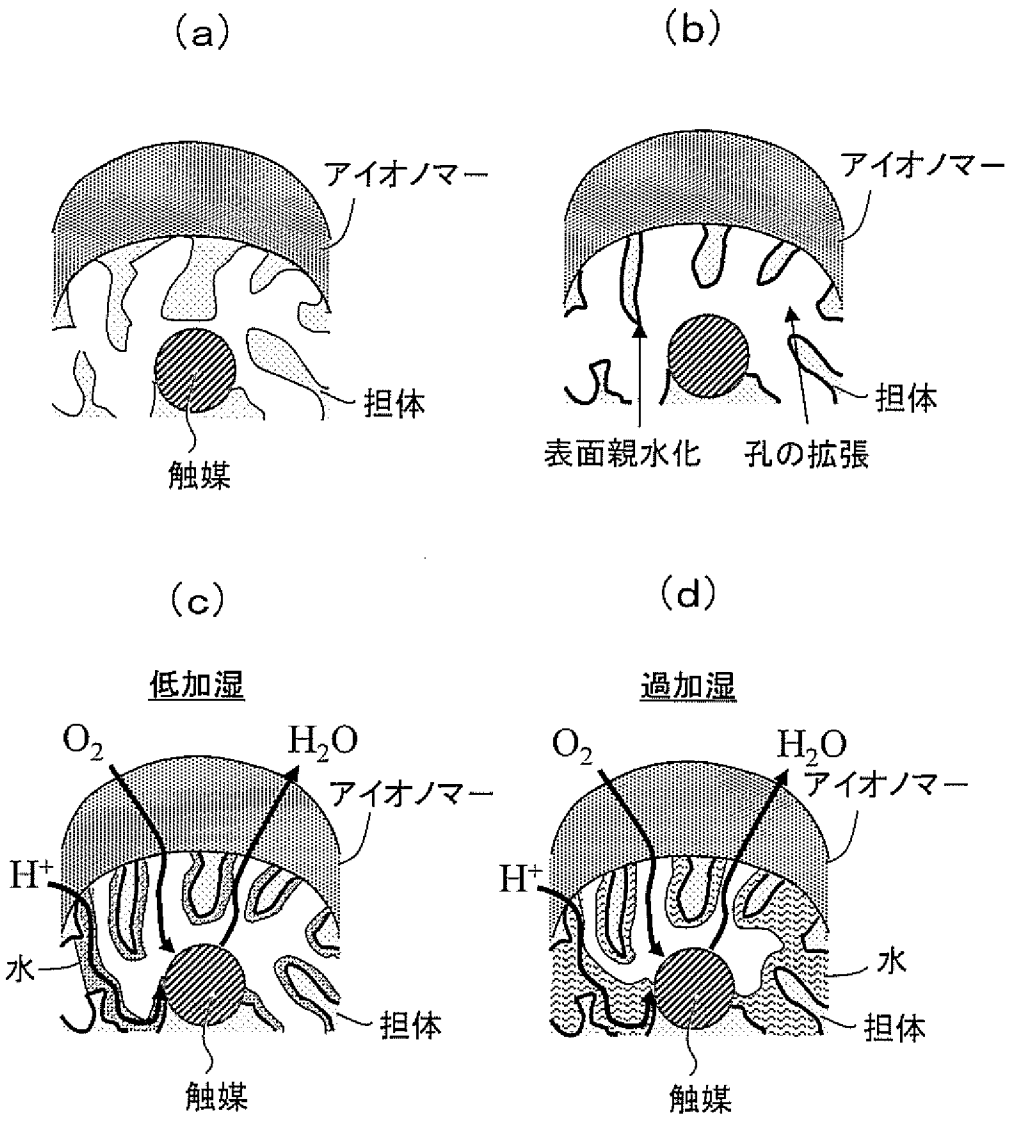
[図4]


0.5
0.45
0.4
0.35
0.3
0.25
0.2
0.15
0.1
0.05
0.0
強度(a.u.)
D
G
1000
1100
1200
1300
1400
1500
1600
1700
1800
ラマンシフト量(cm-1)

[図5]

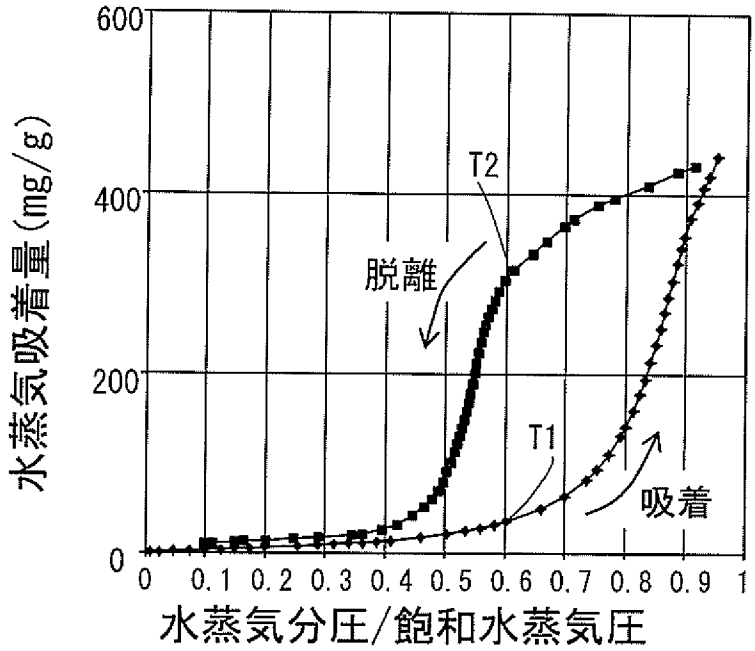

(a)
低加湿
O_2
H_2O
アイオノマー
H^+
担体
触媒
(b)
過加湿
O_2
H_2O
液水
アイオノマー
H^+
担体
触媒
(c)
低加湿
O_2
アイオノマー
H^+
メソ孔
担体
触媒
(d)
過加湿
水
O_2
アイオノマー
H^+
水
担体
触媒

[図6]

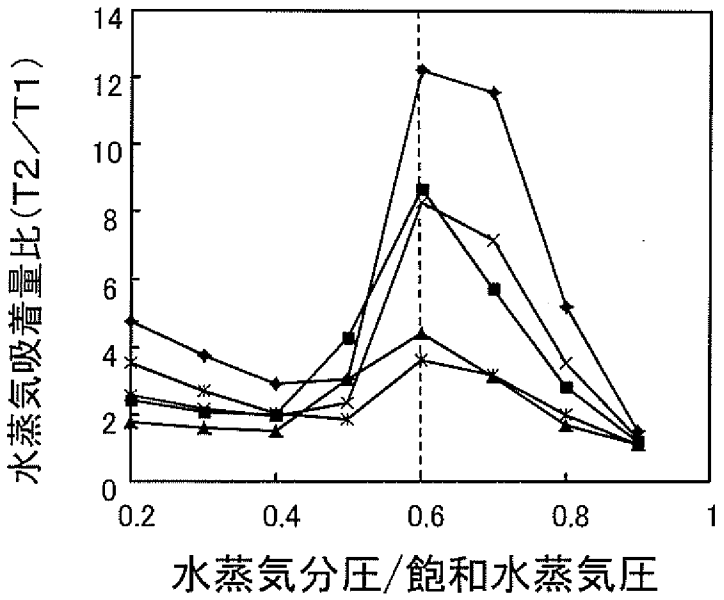

(a)
アイオノマー
担体
触媒
(b)
アイオノマー
担体
表面親水化
孔の拡張
(c)
低加湿
O_2
H_2O
アイオノマー
H^+
水
担体
触媒
(d)
過加湿
O_2
H_2O
アイオノマー
H^+
水
担体
触媒

[図7]

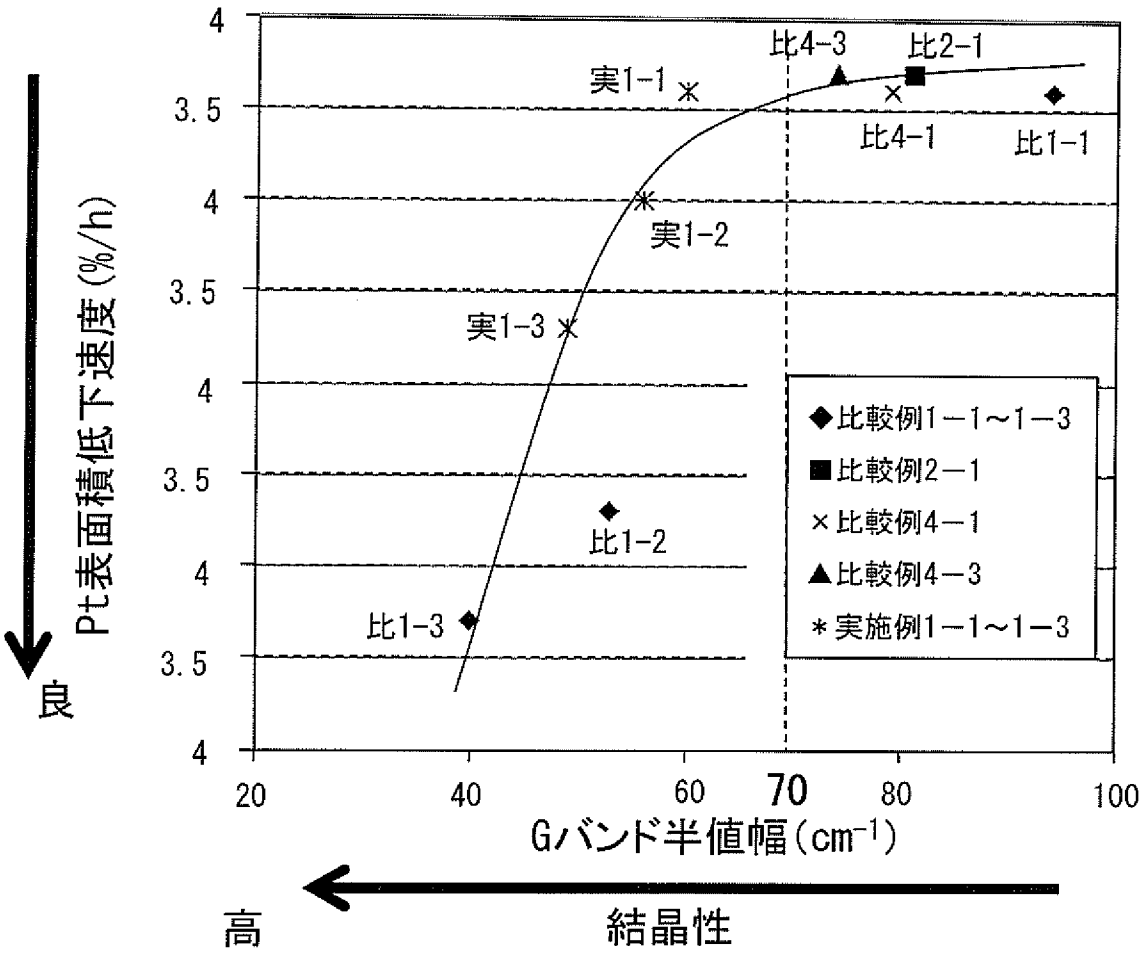
(a)


600
400
200
0
水蒸気吸着量(mg/g)
T2
脱離
T1
吸着
0 0.1 0.2 0.3 0.4 0.5 0.6 0.7 0.8 0.9 1
水蒸気分圧/飽和水蒸気圧

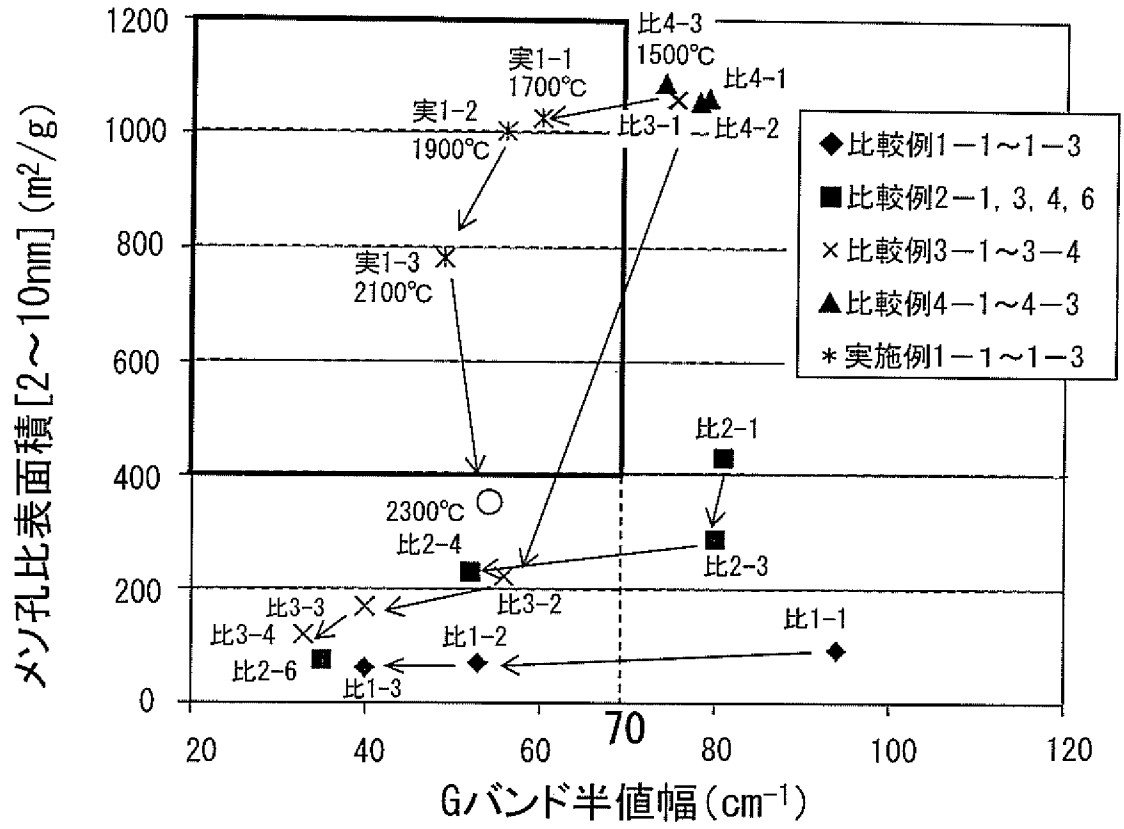
(b)


14
12
10
8
6
4
2
0
水蒸気吸着量比(T2/T1)
0.2 0.4 0.6 0.8 1
水蒸気分圧/飽和水蒸気圧

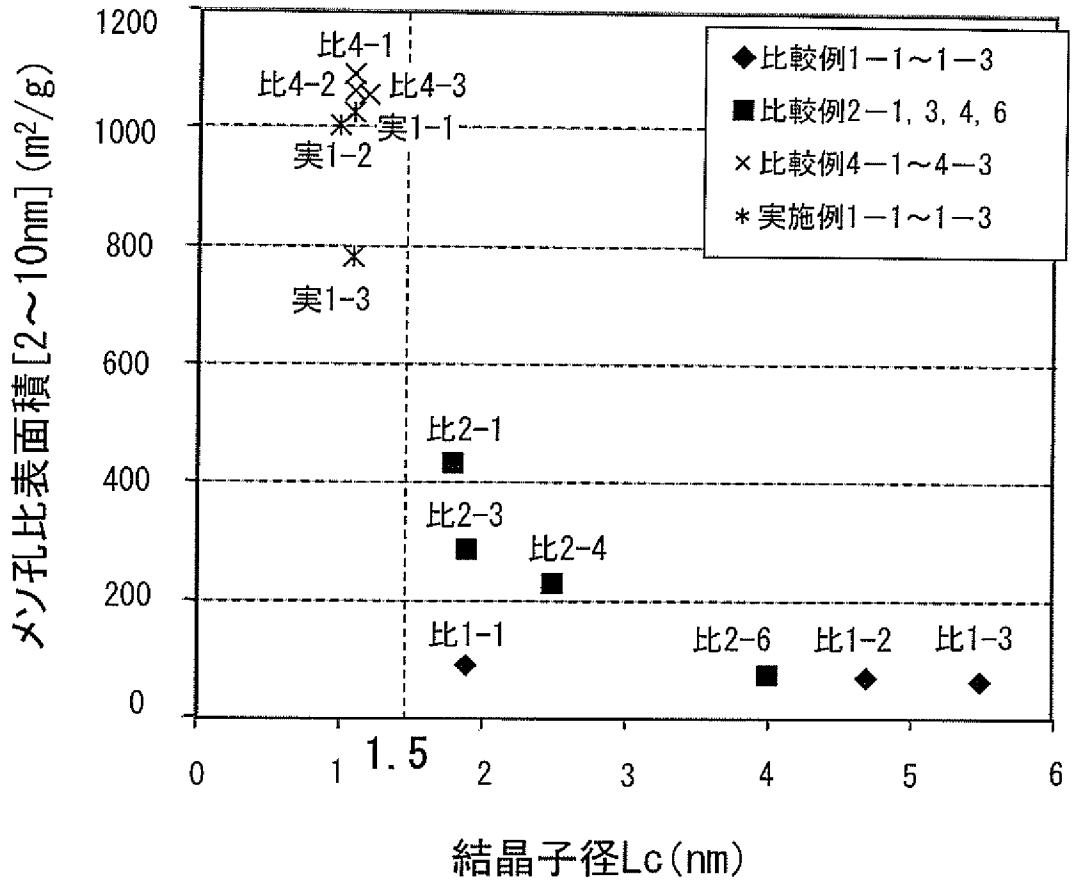
[図8]


Pt表面積低下速度(%/h)
良
4
3.5
4
3.5
4
3.5
4
3.5
4
20
40
60
70
80
100
Gバンド半値幅(cm-1)
高
結晶性
実1-1
実1-2
実1-3
比1-1
比1-2
比1-3
比2-1
比4-1
比4-3
◆比較例1－1～1－3
■比較例2－1
×比較例4－1
▲比較例4－3
＊実施例1－1～1－3

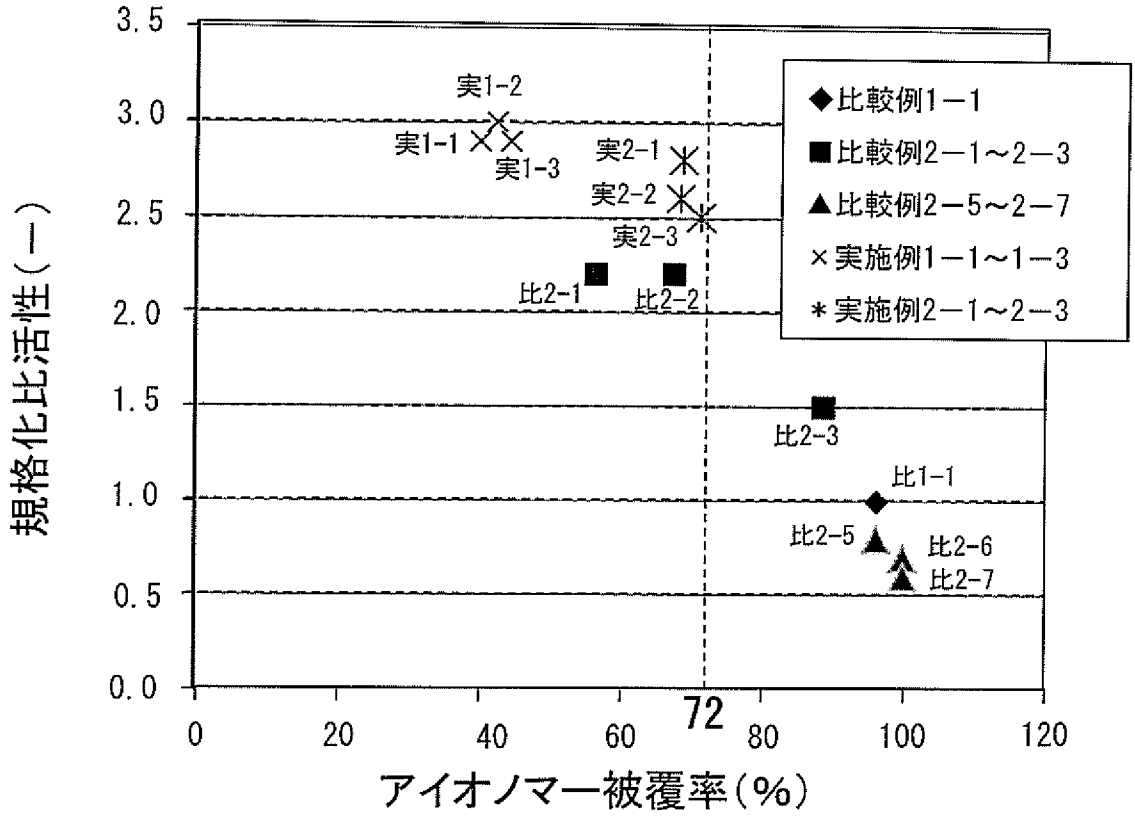
[図9]


メソ孔比表面積[2～10nm] (m²/g)
Gバンド半値幅(cm⁻¹)
1200
1000
800
600
400
200
0
20
40
60
70
80
100
120
比4-3
1500℃
比4-1
実1-1
1700℃
実1-2
1900℃
比3-1
比4-2
実1-3
2100℃
◆比較例1－1～1－3
■比較例2－1, 3, 4, 6
×比較例3－1～3－4
▲比較例4－1～4－3
＊実施例1－1～1－3
比2-1
2300℃
比2-4
比2-3
比3-3
比3-2
比3-4
比1-2
比1-1
比2-6
比1-3

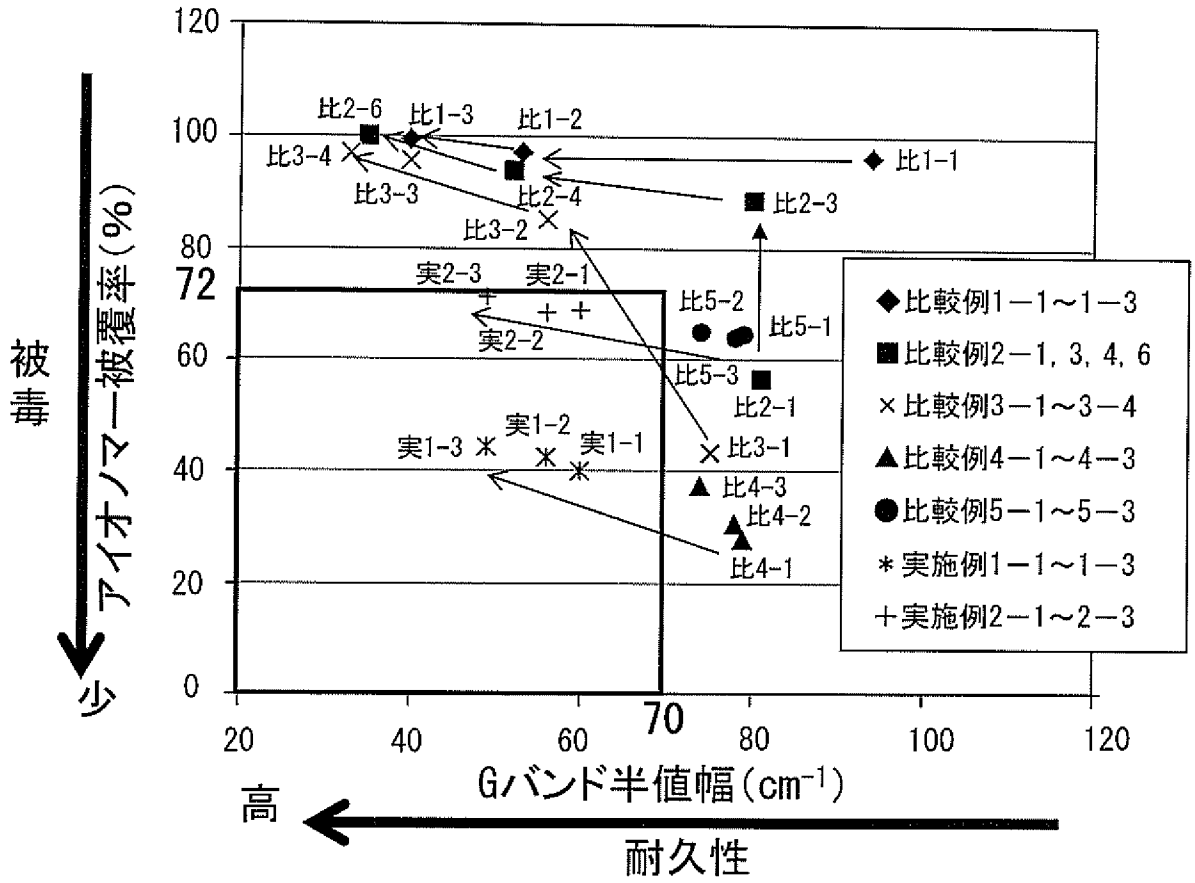
[図10]


メソ孔比表面積[2～10nm](m²/g)
結晶子径Lc(nm)
1200
1000
800
600
400
200
0
0
1
1.5
2
3
4
5
6
比4-1
比4-2
比4-3
実1-1
実1-2
実1-3
比2-1
比2-3
比2-4
比1-1
比2-6
比1-2
比1-3
◆比較例1－1～1－3
■比較例2－1, 3, 4, 6
×比較例4－1～4－3
＊実施例1－1～1－3

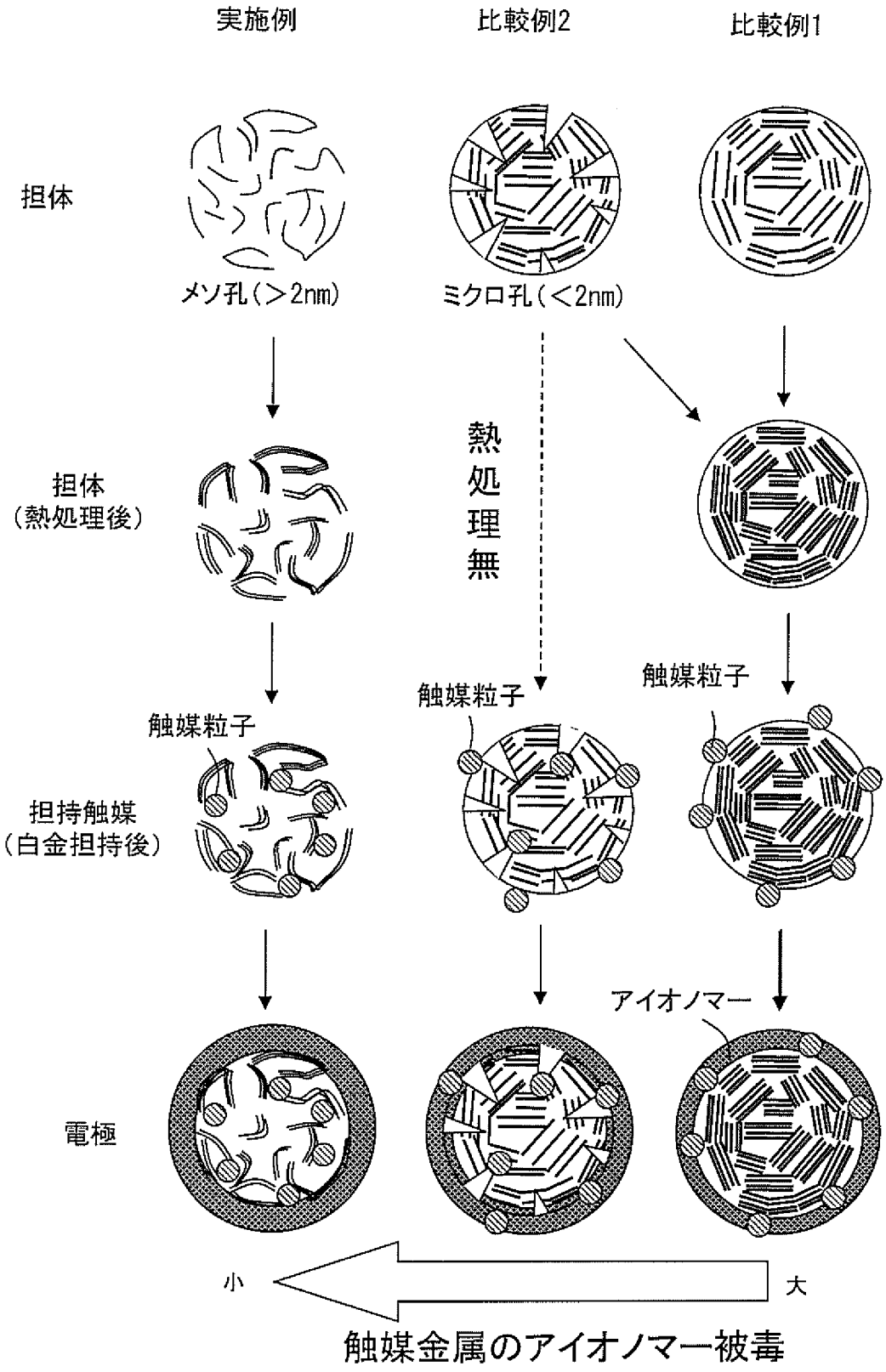
[図11]


規格化比活性(一)
アイオノマー被覆率(%)
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
0
20
40
60
72
80
100
120
実1-2
実1-1
実1-3
実2-1
実2-2
実2-3
比2-1
比2-2
比2-3
比1-1
比2-5
比2-6
比2-7
◆比較例1－1
■比較例2－1～2－3
▲比較例2－5～2－7
×実施例1－1～1－3
＊実施例2－1～2－3

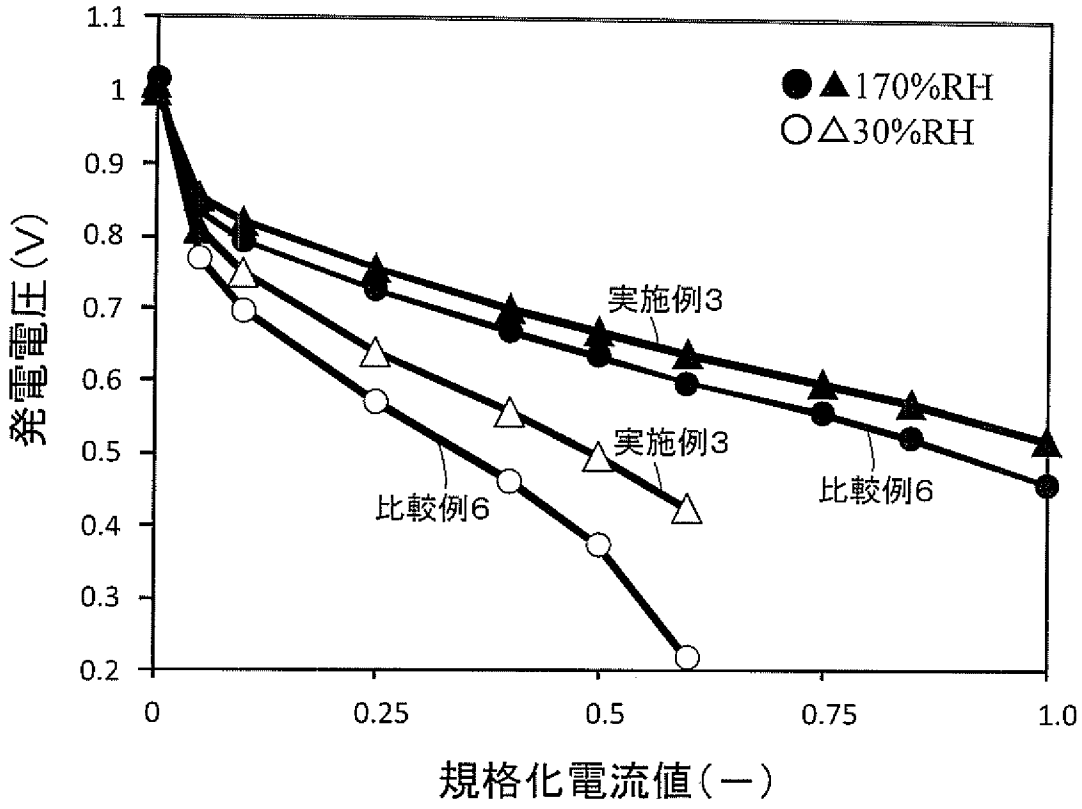
[図12]


120
100
80
72
60
40
20
0
20
40
60
70
80
100
120
被毒
少
アイオノマー被覆率(%)
Gバンド半値幅(cm-1)
高
耐久性
比2-6
比1-3
比1-2
比3-4
比3-3
比2-4
比3-2
比1-1
比2-3
実2-3
実2-1
実2-2
比5-2
比5-1
比5-3
比2-1
実1-3
実1-2
実1-1
比3-1
比4-3
比4-2
比4-1
◆比較例1－1～1－3
■比較例2－1, 3, 4, 6
×比較例3－1～3－4
▲比較例4－1～4－3
●比較例5－1～5－3
＊実施例1－1～1－3
＋実施例2－1～2－3

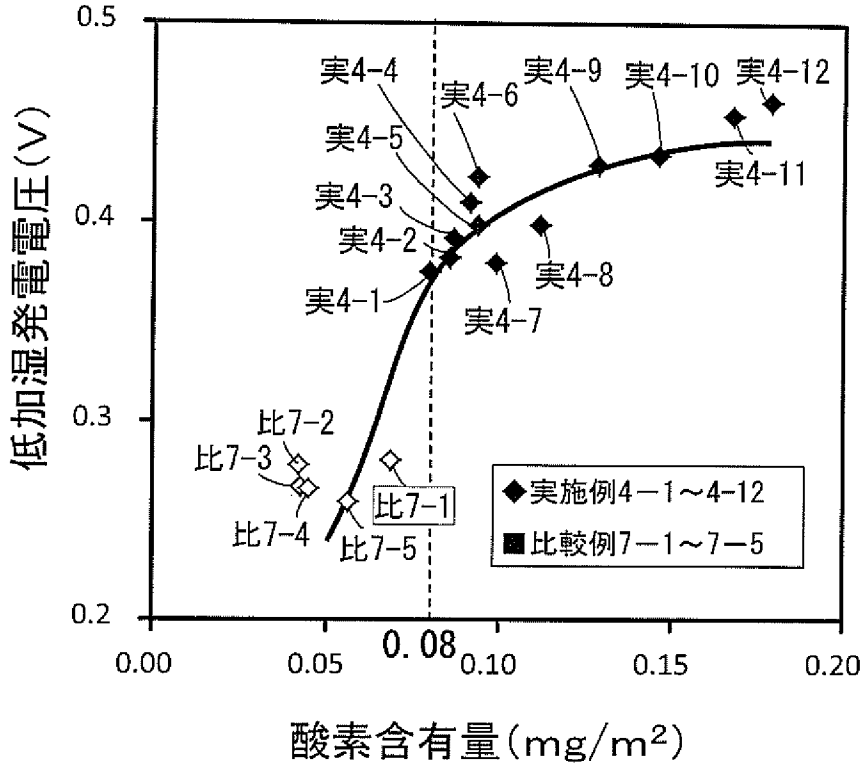
[図13]


実施例
比較例2
比較例1
担体
メソ孔(＞2nm)
ミクロ孔(＜2nm)
熱処理無
担体
(熱処理後)
触媒粒子
触媒粒子
触媒粒子
担持触媒
(白金担持後)
アイオノマー
電極
小
大
触媒金属のアイオノマー被毒

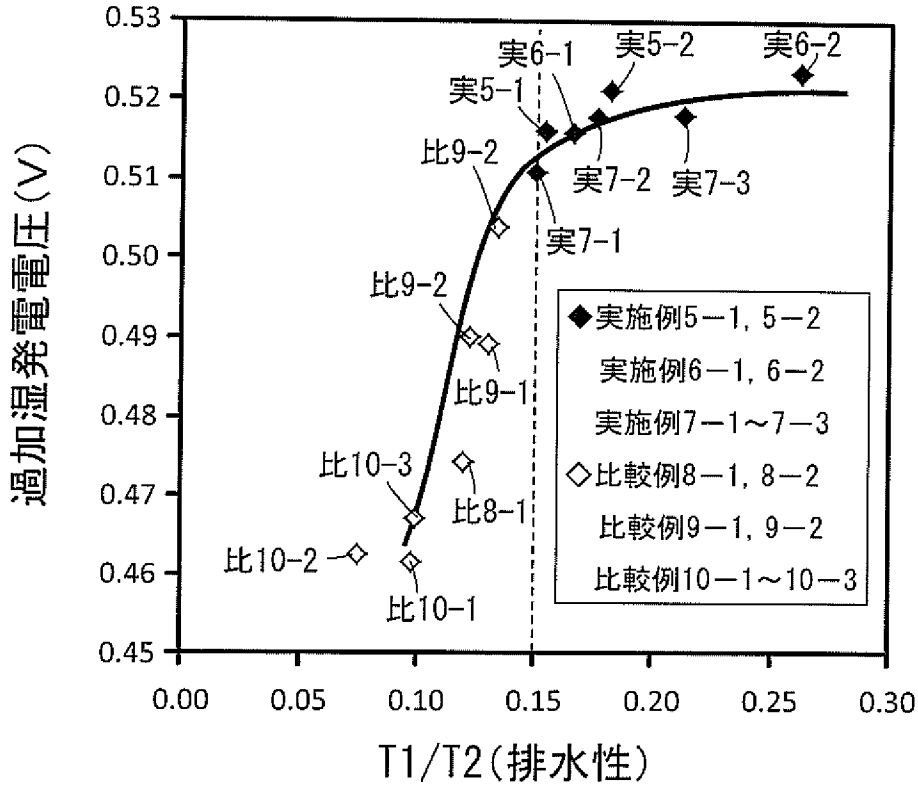
[図14]


1.1
1
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
発電電圧(V)
0
0.25
0.5
0.75
1.0
規格化電流値(一)
●▲170%RH
○△30%RH
実施例3
実施例3
比較例6
比較例6

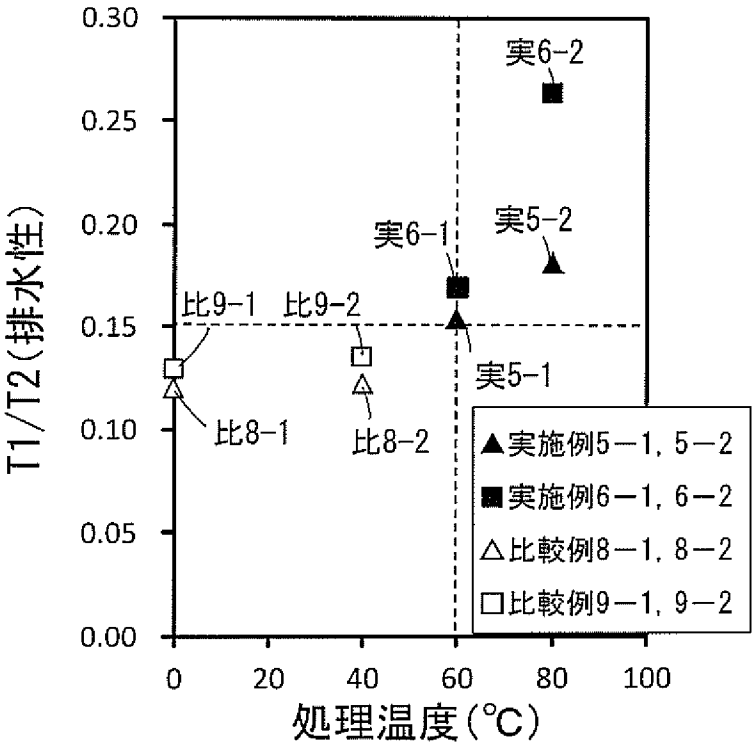
[図15]


低加湿発電電圧(V)
0.5
0.4
0.3
0.2
0.00
0.05
0.08
0.10
0.15
0.20
酸素含有量(mg/m²)
実4-4
実4-6
実4-9
実4-10
実4-12
実4-5
実4-11
実4-3
実4-2
実4-8
実4-1
実4-7
比7-2
比7-3
比7-1
比7-4
比7-5
◆実施例4－1～4-12
■比較例7－1～7－5

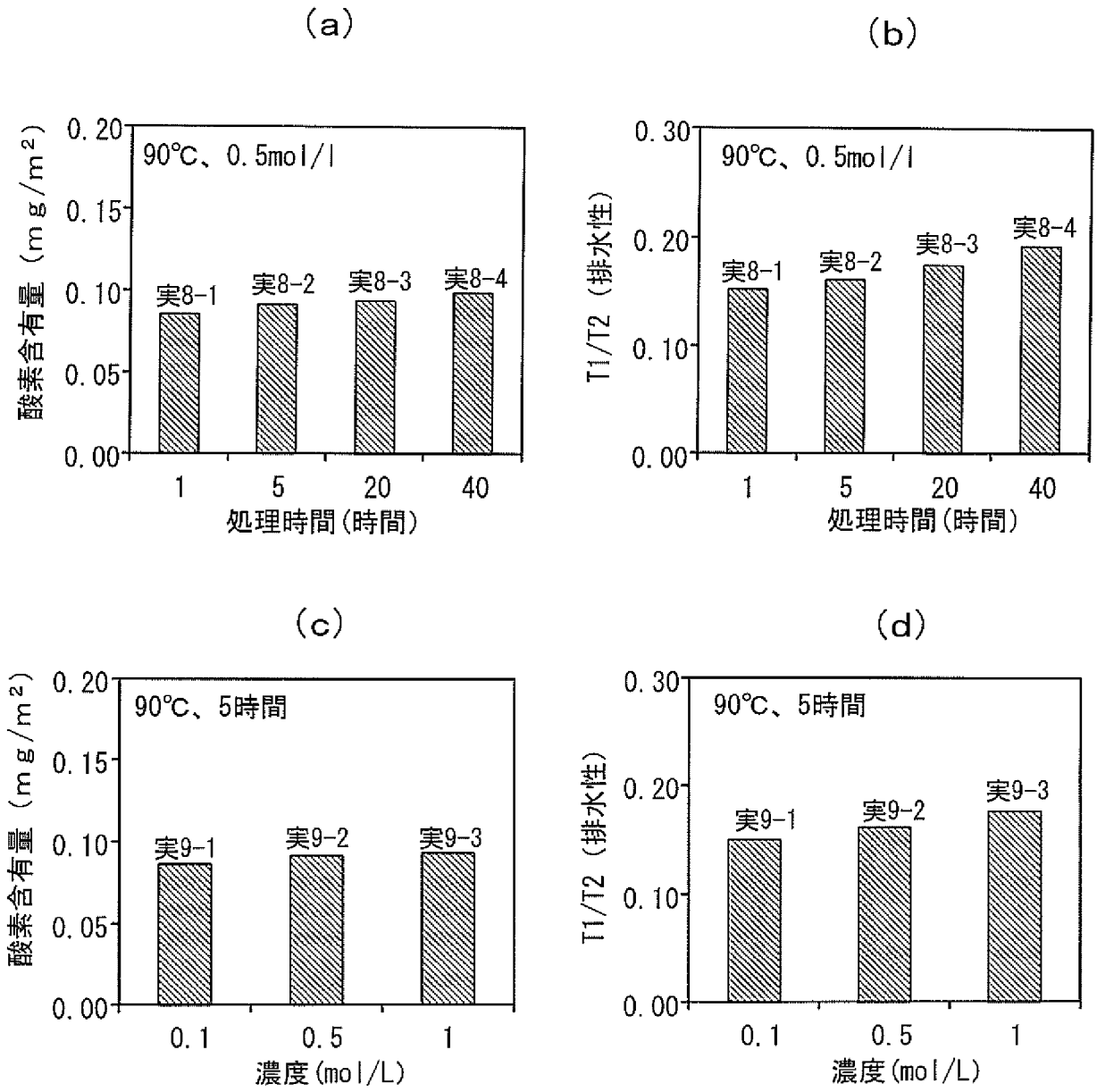
[図16]


過加湿発電電圧(V)
0.53
0.52
0.51
0.50
0.49
0.48
0.47
0.46
0.45
0.00
0.05
0.10
0.15
0.20
0.25
0.30
T1/T2(排水性)
実6-1
実5-2
実6-2
実5-1
比9-2
実7-2
実7-3
実7-1
比9-2
比9-1
比10-3
比8-1
比10-2
比10-1
◆実施例5－1, 5－2
実施例6－1, 6－2
実施例7－1～7－3
◇比較例8－1, 8－2
比較例9－1, 9－2
比較例10－1～10－3

[図17]


0.30
0.25
0.20
0.15
0.10
0.05
0.00
T1/T2(排水性)
0
20
40
60
80
100
処理温度(℃)
実6-2
実6-1
実5-2
比9-1
比9-2
実5-1
比8-1
比8-2
▲実施例5－1，5－2
■実施例6－1，6－2
△比較例8－1，8－2
□比較例9－1，9－2

[図18]


(a)
90℃、0.5mol/l
酸素含有量（mg/m²）
0.20
0.15
0.10
0.05
0.00
実8-1
実8-2
実8-3
実8-4
1
5
20
40
処理時間(時間)
(b)
90℃、0.5mol/l
T1/T2（排水性）
0.30
0.20
0.10
0.00
実8-1
実8-2
実8-3
実8-4
1
5
20
40
処理時間(時間)
(c)
90℃、5時間
酸素含有量（mg/m²）
0.20
0.15
0.10
0.05
0.00
実9-1
実9-2
実9-3
0.1
0.5
1
濃度(mol/L)
(d)
90℃、5時間
T1/T2（排水性）
0.30
0.20
0.10
0.00
実9-1
実9-2
実9-3
0.1
0.5
1
濃度(mol/L)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/062984

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M4/88(2006.01)i, *H01M4/86*(2006.01)i, *H01M4/96*(2006.01)i, *H01M8/10*(2006.01)n

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)
H01M4/88, H01M4/86, H01M4/96, H01M8/10

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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.
P,A	WO 2013/129417 A1 (Nissan Motor Co., Ltd.), 06 September 2013 (06.09.2013), claim 2; paragraphs [0027] to [0043], [0059], [0067]; table 1; fig. 2B, 3, 4 (Family: none)	1-10
A	JP 2004-71253 A (Toyota Motor Corp.), 04 March 2004 (04.03.2004), claim 1; paragraphs [0014], [0019], [0033], [0037] to [0045], [0048], [0051]; fig. 3, 4 (Family: none)	1-10
A	JP 2008-16208 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 24 January 2008 (24.01.2008), claim 1; paragraphs [0010], [0013] to [0015]; fig. 4 (Family: none)	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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
11 August, 2014 (11.08.14)	19 August, 2014 (19.08.14)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/062984

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-209615 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 04 August 2005 (04.08.2005), claim 7; paragraphs [0019], [0047], [0061] (Family: none)	7-10
P,A	WO 2013/073383 A1 (Nissan Motor Co., Ltd.), 23 May 2013 (23.05.2013), paragraphs [0015], [0016], [0035] to [0039], [0042], [0047], [0048]; table 1; fig. 2, 4 (Family: none)	1-10
A	WO 2012/053303 A1 (Nissan Motor Co., Ltd.), 26 April 2012 (26.04.2012), paragraphs [0008], [0020] to [0026], [0045], [0057]; fig. 1, 2 & EP 2631975 A1 paragraphs [0008], [0020] to [0026], [0050], [0062]; fig. 2, 3	1-10
A	JP 2002-25560 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 25 January 2002 (25.01.2002), paragraphs [0034], [0035]; fig. 3 & EP 1304753 A1 paragraphs [0051], [0052]; fig. 4, 5	1-10

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１４／０６２９８４

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M4/88(2006.01)i, H01M4/86(2006.01)i, H01M4/96(2006.01)i, H01M8/10(2006.01)n

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　H01M4/88, H01M4/86, H01M4/96, H01M8/10

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	１９７１－２０１４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１４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
P,A	WO 2013/129417 A1（日産自動車株式会社）2013.09.06, 請求項2, [0027]～[0043], [0059], [0067], 表1, 図2B, 図3, 図4（ファミリーなし）	1-10
A	JP 2004-71253 A（トヨタ自動車株式会社）2004.03.04, 請求項1, [0014], [0019], [0033], [0037]～[0045], [0048], [0051], 図3, 図4（ファミリーなし）	1-10

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
１１．０８．２０１４	１９．０８．２０１４

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｘ　９３４７
守安　太郎
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７７

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2008-16208 A (日産自動車株式会社) 2008.01.24, 請求項1, [0010], [0013]～[0015], 図4 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2005-209615 A (日産自動車株式会社) 2005.08.04, 請求項7, [0019], [0047], [0061] (ファミリーなし)	7-10
P,A	WO 2013/073383 A1 (日産自動車株式会社) 2013.05.23, [0015], [0016], [0035]～[0039], [0042], [0047], [0048], 表1, 図2, 図4 (ファミリーなし)	1-10
A	WO 2012/053303 A1 (日産自動車株式会社) 2012.04.26, [0008], [0020]～[0026], [0045], [0057], 図1, 図2 & EP 2631975 A1, [0008], [0020]～[0026], [0050], [0062], FIG. 2, FIG. 3	1-10
A	JP 2002-25560 A (松下電器産業株式会社) 2002.01.25, [0034], [0035], 図3 & EP 1304753 A1, [0051], [0052], FIG. 4, FIG. 5	1-10