

(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



(10) 国際公開番号

WO 2010/050196 A1

PCT

(43) 国際公開日

2010年5月6日(06.05.2010)

(51) 国際特許分類:

H01M 4/96 (2006.01) H01M 4/86 (2006.01)
B01J 35/02 (2006.01) H01M 8/10 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2009/005692

(22) 国際出願日: 2009年10月28日(28.10.2009)

(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 2008-280400 2008年10月30日(30.10.2008) JP
特願 2009-238256 2009年10月15日(15.10.2009) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社 東芝(KABUSHIKI KAISHA TOSHIBA)
[JP/JP]; 〒1058001 東京都港区芝浦一丁目1番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 小野寺真一(ONODERA, Shinichi) [JP/JP]; 〒1058001 東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社 東芝 知的財産部内 Tokyo (JP). 甲田仁(KODA, Hitoshi) [JP/JP]; 〒1058001 東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社 東芝 知的財産部内 Tokyo (JP). 市川勝美(ICHIKAWA, Katsumi) [JP/JP]; 〒1058001 東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社 東芝 知的財産部内 Tokyo (JP). 高澤直之(TAKAZAWA, Naoyuki) [JP/JP]; 〒1058001 東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社 東芝

知的財産部内 Tokyo (JP). 上林信一(KAN-BAYASHI, Shinichi) [JP/JP]; 〒1058001 東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社 東芝 知的財産部内 Tokyo (JP). 千草尚(CHIGUSA, Hisashi) [JP/JP]; 〒1058001 東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社 東芝 知的財産部内 Tokyo (JP). 藤澤晶子(FUJISAWA, Akiko) [JP/JP]; 〒1058001 東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社 東芝 知的財産部内 Tokyo (JP). 橋本稔(HASHIMOTO, Minoru) [JP/JP]; 〒1058001 東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社 東芝 知的財産部内 Tokyo (JP). 北澤祐介(KITAZAWA, Yuusuke) [JP/JP]; 〒1058001 東京都港区芝浦一丁目1番1号 株式会社 東芝 知的財産部内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人サクラ国際特許事務所(SAKURA PATENT OFFICE, p.c.); 〒1010046 東京都千代田区神田多町二丁目1番地 神田東山ビル Tokyo (JP).

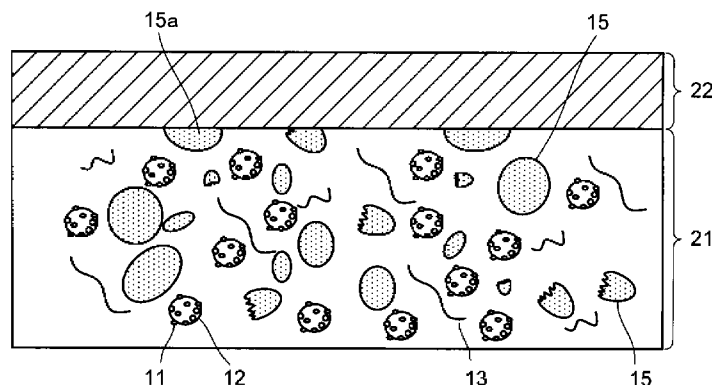
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK,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

[続葉有]

(54) Title: FUEL CELL ELECTRODES AND FUEL CELLS

(54) 発明の名称: 燃料電池用電極および燃料電池

[図1]



(57) Abstract: The fuel cell electrodes are provided with a catalyst layer (21) that comprises conductive microparticles (12) loaded with a catalyst (11) and a fibrous substance (13) that is not carrying catalyst and at least a portion of which is aggregated into a cocoon shape. On the main surface of the catalyst layer (21), there is at least one fibrous substance aggregate (15) that is exposed in a circular or elliptical shape, and the individual exposed area is 9-2000 μm^2 . The fuel cells are provided with such fuel cell electrodes.

(57) 要約: 燃料電池用電極は、触媒 11 を担持した導電性微粒子 12 と、触媒を担持しない少なくとも一部が繭玉状に集合している繊維状物質 13 とを含む触媒層 21 を備え、触媒層 21 の主面には、円形ないし楕円形状に露出する少なくとも 1 つの繊維状物質集合体 15 が存在しており、その個々の露出面積が 9 ~ 2000 μm^2 である。また、燃料電池は、そのような燃料電池用電極を具備する。

WO 2010/050196 A1



SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, 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燃料電池

技術分野

[0001] 本発明は、燃料電池用電極、およびそれを用いた燃料電池に関する。

背景技術

[0002] 近年、ノートパソコンや携帯電話等の各種携帯用電子機器を長時間充電なしで使用可能とするために、これら携帯用電子機器の電源に燃料電池を用いる試みがなされている。燃料電池は燃料と空気を供給するだけで発電することができ、燃料を補給すれば連続して長時間発電することが可能であるという特徴を有している。このため、燃料電池を小型化できれば、携帯用電子機器の電源として極めて有利なシステムといえる。なかでも、直接メタノール型燃料電池（DMFC：Direct Methanol Fuel Cell）は小型化が可能であり、さらに燃料の取り扱いも容易であるため、携帯用電子機器の電源として有望視されている。

[0003] DMFCは、燃料極と空気極との間に電解質膜を挟持させた構造の膜電極接合体（燃料電池セル）を備えており、燃料極と空気極はそれぞれガス拡散層と触媒層とを有し、その触媒層で電解質膜に接している。また、燃料極および空気極の各触媒層は、例えばPt等の貴金属粒子をカーボン粒子、カーボン繊維等の多孔質の担体に担持させた触媒をプロトン伝導性を有する高分子バインダーにより一体化することにより形成されている。

[0004] このようなDMFCでは、燃料極に燃料のメタノールを導入すると、メタノールはガス拡散層を介して触媒層に達し、その触媒作用によりプロトン、電子および二酸化炭素を生成する。プロトンはプロトン伝導性を有する高分子バインダーの作用により触媒層から電解質膜に移動し、さらに、空気極側の触媒層へと移動する。一方、空気極に空気を導入すると、空気はガス拡散層を介して触媒層に達する。そして、この触媒層で、空気中の酸素と燃料極側から移動してきたプロトンと燃料極から外部回路を通じて供給される電子

とが反応して水を生成するとともに、外部回路を通る電子によって電力が供給される。

[0005] 空気極の触媒層では上記のように水が生成されるが、触媒層の過度の乾燥を防ぎ、良好な電池性能を保つためには、生成した水を外部に適度に排出させ、触媒層内に常に適度な量の水が包含されているようにする必要がある。すなわち、水が外部に排出され過ぎると、プロトン伝導性が低下し、電池の出力性能が低下する。また、空気極の触媒層内の水は、燃料極におけるメタノールの内部改質反応に使用されることがある（水は、電解質膜を通して燃料極に達し、メタノールとの反応に供される）が、この場合、水の量が不足すると反応が生起されなくなるおそれがある。逆に、触媒層内に残留する水が多くなると、ガスの拡散性が低下し、電池性能が低下する。

[0006] しかし、従来の触媒層では、生成した水を適度に排出させることができず、良好な電池性能を維持することが困難であった。例えば、担体としてカーボン粒子とカーボン繊維を併用したり、予め撥水処理を施した担体を用いることにより、触媒層のガス拡散性や触媒機能等を高める技術が提案されているが、良好な電池性能を維持するうえで、これ等の技術はさらに改善する余地があった（例えば、特許文献 1、2 参照。）。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開 2003-208905 公報

特許文献2：特開 2007-012325 公報

発明の概要

[0008] 本発明は、触媒層内に常に適度な量の水を包含することができ、水分量の過不足による電池性能の低下を防止することができる燃料電池用電極、および、このような燃料電池用電極を具備した出力特性、寿命特性に優れる燃料電池を提供することを目的とする。

[0009] 本発明の一態様に係る燃料電池用電極は、触媒を担持した導電性微粒子と、触媒を担持しない少なくとも一部が繭玉状に集合している繊維状物質とを

含む触媒層を備えた燃料電池用電極であって、この電極の主面には、円形ないし楕円形状に露出する少なくとも１つの前記繊維状物質集合体が存在しており、その個々の露出面積が $9 \sim 2000 \mu\text{m}^2$ であることを特徴としている。

[0010] 本発明の一態様に係る燃料電池は、上記燃料電池用電極を具備することを特徴としている。

[0011] 本発明の一態様に係る燃料電池用電極によれば、触媒層内に常に適度な量の水を包含することができ、水分量の過不足による電池性能の低下を防止することができる。本発明の一態様に係る燃料電池によれば、そのような燃料電池用電極を具備するため、優れた出力性能、寿命特性を有することができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]本発明の一実施形態による燃料電池用電極の断面の一部を模式的に示す図である。

[図2]図1に示す燃料電池用電極の触媒層中の繊維状物質集合体の走査型電子顕微鏡（SEM）による撮像写真（倍率：1000）である。

[図3]図1に示す燃料電池用電極における触媒層のガス拡散層側の表面の一部を模式的に示した図である。

[図4]図1に示す燃料電池用電極を用いた燃料電池における膜電極接合体の構成を示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、本発明を実施するための形態について、図面を参照して説明する。なお、説明は図面に基づいて行うが、それらの図面は単に図解のために提供されるものであって、本発明はそれらの図面により何ら限定されるものではない。

[0014] 図1は本発明の一実施形態による燃料電池用電極の断面の一部を模式的に示した図である。図1に示すように、本実施形態の燃料電池用電極は、触媒11を担持した導電性微粒子12と、触媒を担持しない少なくとも一部が蘭

玉状に集合している繊維状物質 13 とを含む触媒層 21 であり、さらにその表面にガス拡散層 22 を有している。触媒層 21 には、さらに、後述する電解質膜と触媒の間のプロトン伝導性パスとして機能するプロトン伝導体（図示なし）が含まれている。

[0015] 図 1 において、符号 15 は、触媒層 21 中の、繭玉状に集合した繊維状物質集合体を示している。このような繭玉状に集合した繊維状物質集合体 15 は、例えば、走査型電子顕微鏡（SEM）により確認することができる。図 2 は、その一例を示したものである。

[0016] 触媒層 21 のガス拡散層 22 側の表面には、円形ないし楕円形状に露出する繊維状物質集合体 15a が少なくとも 1 つ存在しており、その個々の露出面積は $9 \sim 2000 \mu\text{m}^2$ である。このような繊維状物質集合体 15a が存在する触媒層 21 においては、触媒層 21 内で生成される水の量と触媒層 21 から外部に排出される水の量をバランスさせることができ、触媒層 21 内に常に適度な量の水が包含されるようにすることができる。本発明において、円形ないし楕円形状に露出する繊維状物質集合体 15a は、触媒層 21 内で生成される水の量と触媒層 21 から外部に排出される水の量をバランスさせるうえで、最大長が $3 \sim 55 \mu\text{m}$ であることが好ましい。ここで、繊維状物質集合体 15 の露出面積および最大長は、いずれも、例えば、走査型電子顕微鏡（SEM）による撮像図から求めることができる。

[0017] なお、図 3 は、触媒層 21 のガス拡散層 22 側の表面の一部を模式的に示した図である。図 3 から明らかなように、触媒層 21 のガス拡散層 22 側の表面には、円形ないし楕円形状に露出する繊維状物質集合体 15a 以外に、露出形状が異形の繊維状物質集合体 15b が存在している。これらの異形の繊維状物質集合体 15b は、ガス拡散層 22 を積層した際に繊維状物質集合体 15 が破壊された結果生じたものである。図 3 において、符号 17 は、ガス拡散層 22 の積層によって触媒層 21 に形成された溝である。

[0018] 導電性微粒子 12 に担持される触媒 11 としては、例えば Pt、Ru、Rh、Ir、Os、Pd 等の白金族元素の単体、これらの白金族元素を含有す

る合金等が挙げられる。この電極を燃料極として使用する場合、メタノールや一酸化炭素等に対して強い耐性を有するPt-RuやPt-Mo等の合金を用いることが好ましい。また、空気極（酸化剤極）として使用する場合は、PtやPt-Ni等の合金を用いることが好ましく、Ptを用いることが特に好ましい。但し、触媒11はこれらに限定されるものではなく、触媒活性を有する各種の物質を使用することができる。導電性微粒子12は、粒径が10～80nmであることが好ましい。

[0019] 繊維状物質13は、嵩密度が0.04～0.27g/cm³であることが好ましく、0.04～0.16g/cm³であることがより好ましい。嵩密度が0.04g/cm³未満では、触媒層21が緻密になり過ぎて、触媒層内部で生成される水分の排出が困難になり、触媒層21内の水分量が増大して、ガスの拡散性が低下し、電池性能が低下する。また、嵩密度が0.27g/cm³を超えると、触媒層21内部で生成される水分が外部へ排出されやすくなり、触媒層21内の水分量が減少して、プロトン伝導性が低下し、電池の出力性能が低下する。また、燃料極におけるメタノールの内部改質反応が生起されなくなるおそれがある。ここで、繊維状物質の嵩密度は、JIS K 6720に準拠して測定することができる。

[0020] また、繊維状物質13は、嵩高さが34～113mmであることが好ましく、30～50mmであることがより好ましい。嵩高さが34mm未満では、触媒層21が緻密になり過ぎて、触媒層内部で生成される水分の排出が困難になり、触媒層21内の水分量が増大して、ガスの拡散性が低下し、電池性能が低下する。また、嵩高さが113mmを超えると、触媒層21内部で生成される水分が外部へ排出されやすくなり、触媒層21内の水分量が減少して、プロトン伝導性が低下し、電池の出力性能が低下する。また、燃料極におけるメタノールの内部改質反応が生起されなくなるおそれがある。ここで、繊維状物質の嵩高さは、円筒形状容器による定量観察により求めることができる。

[0021] 繊維状物質13は、導電性であっても非導電性であってもよい。導電性の

繊維状物質としては、カーボンファイバ、カーボンナノファイバ、カーボンチューブ、カーボンナノチューブ、これらを粉砕処理したもの等が挙げられる。また、非導電性の繊維状物質としては、綿花、グラスファイバー等が挙げられる。

[0022] 本発明の目的のためには、繊維状物質 13 として、カップ積層型カーボンナノチューブに上記条件を満足するように粉砕処理を施したものを使用することが好ましい。カップ積層型カーボンナノチューブとしては、例えば、直径（ピーク値）80～100 nm、長さ数～十数 μm 、密度約 2.0 g/cm^3 の（株）G S I クレオス製の Carbere（商品名）等が例示される。

[0023] このような繊維状物質は、触媒層 21 内部で生成される水分をより速やかに排出させるために、予め表面に撥水処理を施しておくことが好ましい。撥水処理の方法は特に限定されるものではなく、従来より知られる公知の方法を用いることができる。具体的には、繊維状物質をエタノールの存在下に各種シランカップリング剤と混合する方法、繊維状物質を高温でフッ素と反応させる方法、繊維状物質の水分散液にフッ素樹脂、シリコーン樹脂、シランカップリング剤等の撥水性物質を有機溶剤に溶解した溶液を適下乃至スプレー含浸させる方法等が使用される。これらのなかでも、繊維状物質を高温でフッ素と反応させる方法が均一な撥水処理を行う観点から好ましい。

[0024] また、撥水性物質としては、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、フッ化エチレンポリプロピレンコポリマー（FEP）、テトラフルオロエチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテルコポリマー（PFA）、エチレン・テトラフルオロエチレンコポリマー（ETFE）、ポリクロロトリフルオロエチレン（PCTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、三フッ化塩化エチレン・エチレンコポリマー（E-CFTE）等のフッ素樹脂が好ましく、特に撥水性に優れる PTFE が好ましい。

[0025] 繊維状物質に対する撥水性物質の割合は、5～60 質量%の範囲が好ましい。繊維状物質に対する撥水性物質の割合が、5 質量%未満では撥水性が十分に付与されず、逆に、60 質量%を超えると、繊維状物質同士が集合して

繊維状物質としての性質が低下し、本発明の効果が十分に得られなくなる。

繊維状物質に対する撥水性物質の割合のより好ましい範囲は、5～35質量%の範囲であり、5～20質量%の範囲がより一層好ましく、10～18質量%の範囲が特に好ましい。

[0026] 繊維状物質13と触媒11を担持した導電性微粒子12との触媒層21における質量比は、10：90～30：70の範囲が好ましい。繊維状物質13の割合が前記範囲より少ないと、触媒層21内部で生成される水分の排出が困難になり、触媒層21内の水分量が増大して電池性能が低下する。逆に、繊維状物質13の割合が前記範囲より多いと、触媒層21内部で生成される水分が外部へ排出されやすくなり、触媒層21内の水分量が減少し乾燥する影響で電池性能が低下する。繊維状物質13と触媒11を担持した導電性微粒子12との触媒層21における質量比は、25：75～30：70の範囲がより好ましい。

[0027] プロトン伝導体としては、(イ)炭化水素系プロトン伝導体、すなわち、主鎖が炭化水素からなる高分子にプロトン伝導性を付与するためにスルホン酸基、ホスホン酸基、カルボン酸基等のイオン交換基を導入したもの、(ロ)フッ素系プロトン伝導体、主鎖が、フッ素で置換された炭化水素からなる高分子にプロトン伝導性を付与するためにスルホン酸基、ホスホン酸基、カルボン酸基等のイオン交換基を導入したもの、(ハ)主鎖に実質的に炭素原子を含まないポリシロキサン、ポリフォスファゼン等の高分子にプロトン伝導性を付与するためにスルホン酸基、ホスホン酸基、カルボン酸基等のイオン交換基を導入したもの、(ニ) (イ)～(ハ)のイオン交換基導入前の高分子を構成する繰り返し単位から選ばれる2種以上を繰り返し単位とする共重合体にプロトン伝導性を付与するためにスルホン酸基、ホスホン酸基、カルボン酸基等のイオン交換基を導入したもの等が挙げられる。ここで、「高分子もしくは共重合体にイオン交換基を導入した」とは、「高分子もしくは共重合体骨格にイオン交換基を化学結合を介して導入した」ことを意味する。また、(イ)および(ロ)における主鎖は酸素原子等のヘテロ原子で中断

されていてもよい。化学的安定性の観点からは、なかでも、(ロ)のフッ素系プロトン伝導体が好ましく、耐熱性の観点からは、主鎖に芳香環を有する高分子からなるものが好ましい。

[0028] (イ) 炭化水素系プロトン伝導体の具体例としては、主鎖が脂肪族炭化水素からなるものとして、例えば、ポリビニルスルホン酸、ポリスチレンスルホン酸、ポリ(α -メチルスチレン)スルホン酸等が挙げられる。また、主鎖に芳香環を有するものとして、例えば、ポリエーテルエーテルケトン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリ(アリーレン・エーテル)、ポリイミド、ポリ(4-フェノキシベンゾイル-1,4-フェニレン)、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニルキノキサレン等の単独重合体のそれぞれにスルホン酸基が導入されたもの、アリールスルホン化ポリベンズイミダゾール、アルキルスルホン化ポリベンズイミダゾール、アルキルホスホン化ポリベンズイミダゾール、ホスホン化ポリ(フェニレンエーテル)等が挙げられる。

[0029] (ロ) フッ素系プロトン伝導体の具体例としては、例えば、パーフルオロカーボンスルホン酸塩、ホスホン酸基を有するパーフルオロアルキルポリマー、ポリトリフルオロスチレンスルホン酸、ポリトリフルオロスチレンホスホン酸等が挙げられる。

[0030] (二) のプロトン伝導体における共重合体は、ランダム共重合体、交互共重合体およびブロック共重合体のいずれであってもよい。ランダム共重合体にイオン交換基が導入されたものとしては、例えば、スルホン化ポリエーテルスルホン-ジヒドロキシビフェニル共重合体等が挙げられる。ブロック共重合体にイオン交換基が導入されたものとしては、例えば、スチレン-(エチレン-ブチレン)-スチレントリブロック共重合体にイオン交換基を導入したもの等が挙げられる。

[0031] プロトン伝導体としては、プロトン伝導性やそれ自身の物質安定性の観点から、なかでも、ペルフルオロスルホン酸塩が好ましい。ペルフルオロスルホン酸塩の市販品を例示すると、例えばナフィオン(デュポン社製 商品名

）、フレミオン（旭硝子社製 商品名）等が挙げられる。

[0032] なお、触媒層 2 1 には、本発明の効果を阻害しない範囲で、上記の触媒 1 1 を担持した導電性微粒子 1 2、繊維状物質 1 3 およびプロトン伝導体以外の成分、例えばケイ素酸化物（例えばガラス、石英粉、珪石粉、珪藻土、シリカフェーム、天然シリカ、コロイダルシリカ等）、アルミニウム酸化物（酸化アルミニウム、アルミナ）、酸化チタン、雲母、絹雲母、ゼオライト、セリサイト、カオリンクレー、カオリン、焼成カオリン（メタカオリン）、石綿、マイカ、タルク、炭化ケイ素、窒化ケイ素、窒化アルミ、ジルコニア、カーボン等の粒子が含まれていてもよい。

[0033] 触媒層 2 1 に積層されるガス拡散層 2 2 は、この電極を燃料極として使用する場合、触媒層 2 1 に燃料を均一に供給する機能とともに、触媒層 2 1 で生成された電子を効率よく外部へ伝達する集電体としての機能を併せ有する。また、この電極を空気極（酸化剤極）として使用する場合、触媒層 2 1 に酸化剤を均一に供給する機能とともに、外部から供給される電子を効率よく触媒層 2 1 へ伝達する集電体としての機能を併せ有する。いずれの場合も、ガス拡散層 2 2 は導電性材料で形成された多孔質基材で構成される。

[0034] 多孔質基材としては、例えばカーボンファイバ等で形成されるカーボンクロスやカーボンペーパー等のように、導電性繊維をシート状に加工したものを使用することが好ましく、具体的には、例えば繊維径 1 μm 程度以上のカーボンファイバで作られた気孔率 50% 以上のカーボンペーパーあるいはカーボンクロスを使用することができる。多孔質基材は、焼結体であってもよく、金属あるいは金属酸化物（スズ酸化物、チタン酸化物等）を焼結したものを使用することができる。

[0035] ガス拡散層 2 2 上に触媒層 2 1 を形成する際には、ガス拡散層 2 2 を形成する多孔質基材に、触媒 1 1 を担持した導電性微粒子 1 2、繊維状物質 1 3 およびプロトン伝導体、あるいは、これらの成分と任意成分である上記粒子等とを溶媒に分散させて調製した触媒スラリーを、コーターやスプレー等により 1 回ないし複数回に分けて塗付し乾燥させることにより形成することが

できる。溶媒としては、水、イソプロピルアルコールなどのアルコール、これらの混合物等を用いることができる。

[0036] 本実施形態の燃料電池用電極は、燃料極としても空気極（酸化剤極）としても使用することができるが、得られる効果の点から、少なくとも空気極（酸化剤極）として使用することが好ましい。

[0037] 図4は、その一例を示したもので、上記燃料電池用電極を空気極（酸化剤極）として用いた燃料電池の膜電極接合体（MEA：Membrane Electrode Assembly）34を示す断面図である。図4に示すように、この燃料電池は、空気極（酸化剤極）31と、燃料極32と、これらの空気極（酸化剤極）31と燃料極32とで挟持されたプロトン伝導性の電解質膜33とから構成される。

[0038] 空気極（酸化剤極）31は、前述した触媒層21とガス拡散層22とを有する電極で構成され、燃料極32は、公知の触媒層23とガス拡散層24とを有する電極で構成されている。

[0039] また、電解質膜33は、例えば、炭化水素系電解質膜、すなわち、炭化水素系のプロトン伝導体からなる電解質膜、フッ素系電解質膜、すなわち、フッ素系のプロトン伝導体からなる電解質膜等で構成される。電解質膜33は、タングステン酸やリンタングステン酸等の無機材料からなる電解質膜であってもよい。一般的には、ペルフルオロスルホン酸塩からなる膜のナフィオン112（デュポン社製 商品名）等が使用されるが、特にこれに限定されるものではない。

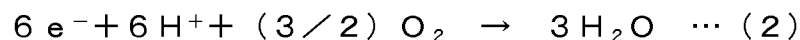
[0040] 膜電極接合体34は、ガス拡散層22上に触媒層21が形成された空気極（酸化剤極）31と、ガス拡散層24上に触媒層23が形成された燃料極32と、電解質膜33とを、電解質膜33の両面に触媒層21と触媒層23が接するように重ね合わせ、加熱プレスすることにより、形成される。空気極（酸化剤極）31のガス拡散層22の触媒層21と反対側の面、および燃料極32のガス拡散層24の触媒層23と反対側の面には、それぞれ必要に応じて導電層を形成してもよい。これらの導電層としては、例えばAu等の導

電性金属材料からなるメッシュ、多孔質膜、薄膜等が用いられる。

- [0041] このように構成される膜電極接合体 3 4 を備えた燃料電池においては、燃料が燃料極 3 2 に供給される一方、空気極（酸化剤極） 3 1 に空気、酸素等の酸化性ガスが導入される。燃料はガス拡散層 2 4 を拡散して触媒層 2 3 に供給される。燃料としてメタノール燃料を用いた場合、触媒層 2 3 で下記（1）式に示すメタノールの内部改質反応が生じる。なお、メタノール燃料として純メタノールを使用した場合には、空気極（酸化剤極） 3 1 の触媒層 2 1 で生成した水や電解質膜 3 3 中の水をメタノールと反応させて（1）式の内部改質反応を生起させる。あるいは、水を必要としない他の反応機構により内部改質反応を生じさせる。



- [0042] この反応で生成した電子（ e^- ）は外部に導かれ、いわゆる電気として携帯用電子機器等を動作させた後、空気極（酸化剤極） 3 1 に導かれる。また、（1）式の内部改質反応で生成したプロトン（ H^+ ）は電解質膜 3 3 を経て空気極（酸化剤極） 3 1 に導かれる。空気極（酸化剤極） 3 1 に到達した電子（ e^- ）とプロトン（ H^+ ）は、触媒層 2 1 で酸素と下記（2）式にしたがって反応し、この反応に伴って水が生成する。



- [0043] 上述した燃料電池において、良好な電池性能が長期間に亘って維持されるためには、空気極（酸化剤極） 3 1 で生成された水が外部に適度にかつ速やかに排出され、触媒層 2 1 内に常に適度な量の水が包含されているようにすることが重要である。水が外部に排出され過ぎると、空気極（酸化剤極） 3 1 におけるプロトン伝導性が低下し、電池の出力性能が低下する。また、空気極（酸化剤極） 3 1 の触媒層 2 1 内の水が、燃料極 3 2 におけるメタノールの内部改質反応との反応に使用される場合、反応が十分に生起されず、その結果、電池の出力性能が低下する。一方、触媒層 2 1 内に残留する水が多くなると、ガスの拡散性が低下し、やはり電池性能が低下する。

- [0044] 上記燃料電池においては、空気極（酸化剤極） 3 1 の触媒層 2 1 内に、触

媒 1 1 を担持した導電性微粒子 1 2 とともに、少なくとも一部が繭玉状に集合している繊維状物質 1 3 を、触媒層のガス拡散層 2 2 側の表面に、円形ないし楕円形状に露出する少なくとも 1 つの前記繊維状物質集合体が存在し、その個々の露出面積が $9 \sim 2000 \mu\text{m}^2$ となうように含有させているので、触媒層 2 1 内に生成される水を、適度な速度で外部に排出させることができる。この結果、触媒層 2 1 内に常に適度な量の水が包含されることになり、上記したような触媒層 2 1 内の水の過不足による電池性能の低下を抑制することができる。

[0045] 本発明は、高分子電解質膜を備えた各種の固体高分子型燃料電池に広く適用することができるが、一般には、メタノール燃料等の液体燃料を用いる燃料電池に適用される。液体燃料を用いる燃料電池は、燃料の供給方式から、アクティブ型燃料電池とパッシブ型燃料電池に大きく分けられるが、そのいずれにも適用可能である。ちなみに、アクティブ型燃料電池は、液体燃料および空気等を膜電極接合体の燃料極および空気極（酸化剤極）にそれぞれポンプ等により強制的に供給するものであり、また、パッシブ型燃料電池は気化した液体燃料を膜電極接合体の燃料極に自然供給する一方、空気極（酸化剤極）に外部の空気を自然供給するものである。さらには燃料供給等、一部にポンプ等を用いたセミパッシブと称される型の燃料電池に対しても本発明を適用することができる。セミパッシブ型の燃料電池は、燃料収容部から膜電極接合体に供給された燃料は発電反応に使用され、その後に循環して燃料収容部に戻されることはない。セミパッシブ型の燃料電池は、燃料を循環しないことから、従来のアクティブ方式とは異なるものであり、装置の小型化等を損なうものではない。また、燃料の供給にポンプを使用しており、従来の内部気化型のような純パッシブ方式とも異なる。このため、この燃料電池は、上述したようにセミパッシブ方式と呼称される。なお、このセミパッシブ型の燃料電池では、燃料収容部から膜電極接合体への燃料供給が行われる構成であればポンプに代えて燃料遮断バルブを配置する構成とすることも可能である。この場合には、燃料遮断バルブは、流路による液体燃料の供給を

制御するために設けられるものである

[0046] 上記液体燃料としては、メタノール水溶液、純メタノール等のメタノール燃料の他、エタノール水溶液、純エタノール等のエタノール燃料、プロパノール水溶液や純プロパノール等のプロパノール燃料、グリコール水溶液や純グリコール等のグリコール燃料、蟻酸、ジメチルエーテル等が挙げられる。いずれにしても、燃料電池に応じた液体燃料が使用される。なお、MEAへ供給される液体燃料の蒸気においても、全て液体燃料の蒸気を供給してもよいが、一部が液体状態で供給される場合であっても本発明を適用することができる。

[0047] 以上、添付図面を参照しながら本発明の実施形態について説明したが、本発明はかかる例に限定されるものでないことは言うまでもない。当業者であれば、特許請求の範囲に記載された範囲内で各種の変更例または修正例に想到し得ることは明らかであり、それらについても当然に本発明の技術的範囲に属するものと了解される。

[0048] 次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に何ら限定されるものではない。なお、実施例および比較例中の各種物性値等は下記に示す方法で測定した。

[0049] [触媒金属およびカーボン粒子の平均粒径]

触媒金属の平均粒径は、X線回折装置（XRD）を用いて測定した。具体的には、触媒金属が担持されたカーボン粒子（触媒）を乳鉢で触媒金属が崩れない程度に粉碎した後、アルミ試料板に充填し、（株）リガク製のRigaku-1200Vを用いて測定後、解析ソフトでシャラーの式解析を行い、平均粒径を確認した。また、カーボン粒子の平均粒径は、粒度分布計を用いて測定した。具体的には、触媒が担持されたカーボン粒子を（株）島津製作所製のSHIMAZU SLD-2200粒度分布計を用いて測定した。

[0050] [触媒の担持量]

ICP発光分光法により測定した。

[0051] [カーボン繊維集合体の露出面積]

空気極から多孔質基材を剥離して露出させた触媒層の中央部から 8 mm × 8 mm の試料を切り出し、その表面（多孔質基材側表面）を（株）ニコン製の走査型電子顕微鏡（SEM）NIKON ESEM-2700L で観察し、円形ないし楕円形状に露出している繊維状物質集合体の面積および最大長を測定した（ $n = 4$ ）。測定は試料 1 枚につき少なくとも 50 個の繊維状物質集合体について行った。

走査型電子顕微鏡（SEM）の計測条件は次の通りである。

加速電圧：20 kV

フィラメント：Wフィラメント 2.3 ~ 2.4 A

真空モード：高真空モード

試料位置：WD = 1.5、TILT = 0

視野範囲：180 mm × 230 mm

探索時の倍率：1.0 kV

計測時の倍率：2.0 ~ 2.5 kV

[0052] [カーボン繊維の嵩密度]

カーボン繊維 120 cm³ を嵩密度測定装置のダンパーを差し込んだ漏斗に入れた後、速やかにダンパーを引き抜き、カーボン繊維を受器に落とした。受器から盛り上がったカーボン繊維をガラス棒ですり落とした後、カーボン繊維の入った受器の質量を測定し、次式により算出した。

$$S = (C - A) / B$$

S：嵩密度（g / cm³）

A：受器の質量（g）

B：受器の内容積（cm³）

C：カーボン繊維の入った受器の質量（g）

[0053] [カーボン繊維の嵩高さ]

カーボン繊維 3 g を秤量し、円筒形状容器（メスシリンダー：容量 200 ml、内径 28 mm）に上部より負荷を加えない状態で静かに投入した。投入後 1 時間を経過した後、その高さを測定し、嵩高さとした。

[0054] [触媒スラリーの調製]

(調製例 1)

直径（ピーク値）100 nm、繊維長（ピーク値）3.5 μm 、密度約2.0 g/cm^3 のカップ積層型カーボンナノチューブに粉碎処理を施して得られた嵩高さ45 mm、嵩密度0.09 g/cm^3 のカーボン繊維に、常法により撥水処理を施し、カーボン繊維に対する撥水性物質の割合が15質量%の撥水処理済みカーボン繊維を得た。撥水性物質にはPTFEを用いた。得られた撥水処理済みカーボン繊維0.5 g、Pt微粒子（平均粒径0.5 nm）を担持した粒径10～80 nm（平均粒径2 nm）のカーボン粒子（Pt含有量：70質量%）1.5 g、ペルフルオロスルホン酸塩溶液（ナフィオン（商品名）20重量%含有）6 g、イオン交換水5.2 g、およびイソプロピルアルコール2.4 gを攪拌混合機により混合して、空気極用触媒スラリー（A1）を調製した。

[0055] (調製例 2)

カーボン繊維に対する撥水性物質の割合が27質量%となるようにした以外は、調製例1の場合と同様にして空気極用触媒スラリー（A2）を調製した。

[0056] (調製例 3)

カーボン繊維に対する撥水性物質の割合が41質量%となるようにした以外は、調製例1の場合と同様にして空気極用触媒スラリー（A3）を調製した。

[0057] (調製例 4)

カーボン繊維として、調製例1で用いたものと同様のカップ積層型カーボンナノチューブに粉碎処理を施して得られた嵩高さ34 mm、嵩密度0.16 g/cm^3 のカーボン繊維を用いた以外は、調製例1の場合と同様にして空気極用触媒スラリー（A4）を調製した。

[0058] (調製例 5)

カーボン繊維として、調製例1で用いたものと同様のカップ積層型カーボン

ナノチューブに粉碎処理を施して得られた嵩高さ 3.4 mm、嵩密度 0.16 g/cm³ のカーボン繊維を用いた以外は、調製例 2 の場合と同様にして空気極用触媒スラリー (A 5) を調製した。

[0059] (調製例 6)

カーボン繊維として、調製例 1 で用いたものと同様のカップ積層型カーボンナノチューブに粉碎処理を施して得られた嵩高さ 3.4 mm、嵩密度 0.16 g/cm³ のカーボン繊維を用いた以外は、調製例 3 の場合と同様にして空気極用触媒スラリー (A 6) を調製した。

[0060] (調製例 7)

撥水処理済みカーボン繊維および Pt 担持カーボン粒子の使用量をそれぞれ 0.6 g および 1.4 g に変更した以外は、調製例 2 の場合と同様にして空気極用触媒スラリー (A 7) を調製した。

[0061] (調製例 8)

撥水処理済みカーボン繊維および Pt 担持カーボン粒子の使用量をそれぞれ 0.6 g および 1.4 g に変更した以外は、調製例 5 の場合と同様にして空気極用触媒スラリー (A 8) を調製した。

[0062] (調製例 9)

撥水処理済みカーボン繊維および Pt 担持カーボン粒子の使用量をそれぞれ 0.1 g および 1.9 g に変更した以外は、調製例 1 の場合と同様にして空気極用触媒スラリー (A 9) を調製した。

[0063] (調製例 10)

撥水処理済みカーボン繊維および Pt 担持カーボン粒子の使用量をそれぞれ 0.2 g および 1.8 g に変更した以外は、調製例 1 の場合と同様にして空気極用触媒スラリー (A 10) を調製した。

[0064] (調製例 11)

撥水処理済みカーボン繊維および Pt 担持カーボン粒子の使用量をそれぞれ 0.8 g および 1.2 g に変更した以外は、調製例 1 の場合と同様にして空気極用触媒スラリー (A 11) を調製した。

[0065] (調製例 1 2)

カーボン繊維として、調製例 1 で用いたものと同様のカップ積層型カーボンナノチューブに粉碎処理を施して得られた嵩高さ 1 1 3 mm、嵩密度 0. 0 4 8 g / c m³のカーボン繊維を用いた以外は、調製例 1 の場合と同様にして空気極用触媒スラリー (A 1 2) を調製した。

[0066] (調製例 1 3)

カーボン繊維として、調製例 1 で用いたものと同様のカップ積層型カーボンナノチューブに粉碎処理を施して得られた嵩高さ 1 1 3 mm、嵩密度 0. 0 4 8 g / c m³のカーボン繊維を用いた以外は、調製例 2 の場合と同様にして触媒スラリー (A 1 3) を調製した。

[0067] (調整例 1 4)

カーボン繊維として、調製例 1 で用いたものと同様のカップ積層型カーボンナノチューブに粉碎処理を施して得られた嵩高さ 2 0 mm、嵩密度 0. 0 4 8 g / c m³のカーボン繊維を用いた以外は、調製例 1 の場合と同様にして触媒スラリー (A 1 4) を調製した。

[0068] (調整例 1 5)

カーボン繊維として、調製例 1 で用いたものと同様のカップ積層型カーボンナノチューブに粉碎処理を施して得られた嵩高さ 1 2 5 mm、嵩密度 0. 0 5 5 g / c m³のカーボン繊維を用いた以外は、調製例 1 の場合と同様にして触媒スラリー (A 1 5) を調製した。

[0069] (調製例 1 6)

P t 微粒子 (平均粒径 0. 5 nm) を担持した粒径 1 ~ 4 nm (平均粒径 2 nm) のカーボン粒子 (P t - R u 含有量 : 7 0 質量%) 1 g、ペルフルオロスルホン酸塩溶液 (ナフィオン (商品名) 2 0 重量%含有) 1. 4 4 g、イオン交換水 2. 4 2 g、およびイソプロピルアルコール 3. 8 6 g を攪拌混合機により混合して、空気極用触媒スラリー (A 1 6) を調製した。

[0070] (調製例 1 7)

実施例 1 と同様にしてカーボン繊維に対する撥水性物質の割合が 1 5 質量%

の撥水処理済みカーボン繊維を得、このカーボン繊維にPt微粒子（平均粒径0.5 nm）を担持させて、Pt微粒子担持カーボン繊維（Pt含有量：70質量%）を得た。得られたPt微粒子担持カーボン繊維1.5 g、粒径10～80 nm（平均粒径2 nm）のカーボン粒子0.5 g、ペルフルオロスルホン酸塩溶液（ナフィオン（商品名）20重量%含有）6 g、イオン交換水5.2 g、およびイソプロピルアルコール2.4 gを攪拌混合機により混合して、空気極用触媒スラリー（A17）を調製した。

[0071] （調製例18）

Pt-Ru微粒子（平均粒径2～3 nm）を担持した粒径4～6 nm（平均粒径5 nm）のカーボン粒子（Pt-Ru含有量：54質量%）1 g、ペルフルオロスルホン酸塩溶液（ナフィオン（商品名）20重量%含有）8.65 g、イオン交換水2.42 g、およびイソプロピルアルコール2.28 gを攪拌混合機により混合して、燃料極用触媒スラリー（B）を調製した。

[0072] [燃料電池用膜電極接合体および燃料電池の製造]

（実施例1）

撥水処理したカーボンペーパーからなる多孔質基材（厚み200 μm、面積12 cm²、気孔率70体積%）の片面に、上記空気極用触媒スラリー（A1）を塗布し乾燥させて厚さ100 μmの空気極用触媒層を形成した。また、同様の多孔質基材の片面に、上記燃料極用触媒スラリー（B）を塗布し乾燥させて厚さ100 μmの燃料極用触媒層を形成した。

[0073] 次いで、上記空気極用触媒層を形成した多孔質基材および上記燃料極用触媒層を形成した多孔質基材をそれぞれ空気極および燃料極として、ペルフルオロスルホン酸塩からなる電解質膜（商品名 ナフィオン112）の両面に、各触媒層を電解質膜側に向けて重ね合わせ、150℃、4 MPaで10分間、加熱プレスして膜電極接合体を作製し、さらに、これを用いてパッシブ型のDMFCを製造した。

[0074] （実施例2）

空気極用触媒層の形成に、空気極用触媒スラリー（A2）を用いた以外は実

施例 1 と同様にして、膜電極接合体を作製し、さらに、これを用いてパッシブ型の DMFC を製造した。

[0075] (実施例 3)

空気極用触媒層の形成に、空気極用触媒スラリー (A 3) を用いた以外は実施例 1 と同様にして、膜電極接合体を作製し、さらに、これを用いてパッシブ型の DMFC を製造した。

[0076] (実施例 4)

空気極用触媒層の形成に、空気極用触媒スラリー (A 4) を用いた以外は実施例 1 と同様にして、膜電極接合体を作製し、さらに、これを用いてパッシブ型の DMFC を製造した。

[0077] (実施例 5)

空気極用触媒層の形成に、空気極用触媒スラリー (A 5) を用いた以外は実施例 1 と同様にして、膜電極接合体を作製し、さらに、これを用いてパッシブ型の DMFC を製造した。

[0078] (実施例 6)

空気極用触媒層の形成に、空気極用触媒スラリー (A 6) を用いた以外は実施例 1 と同様にして、膜電極接合体を作製し、さらに、これを用いてパッシブ型の DMFC を製造した。

[0079] (実施例 7)

空気極用触媒層の形成に、空気極用触媒スラリー (A 7) を用いた以外は実施例 1 と同様にして、膜電極接合体を作製し、さらに、これを用いてパッシブ型の DMFC を製造した。

[0080] (実施例 8)

空気極用触媒層の形成に、空気極用触媒スラリー (A 8) を用いた以外は実施例 1 と同様にして、膜電極接合体を作製し、さらに、これを用いてパッシブ型の DMFC を製造した。

[0081] (実施例 9)

空気極用触媒層の形成に、空気極用触媒スラリー (A 9) を用いた以外は実

実施例 1 と同様にして、膜電極接合体を作製し、さらに、これを用いてパッシブ型の DMFC を製造した。

[0082] (実施例 10)

空気極用触媒層の形成に、空気極用触媒スラリー (A 10) を用いた以外は実施例 1 と同様にして、膜電極接合体を作製し、さらに、これを用いてパッシブ型の DMFC を製造した。

[0083] (実施例 11)

空気極用触媒層の形成に、空気極用触媒スラリー (A 11) を用いた以外は実施例 1 と同様にして、膜電極接合体を作製し、さらに、これを用いてパッシブ型の DMFC を製造した。

[0084] (実施例 12)

空気極用触媒層の形成に、空気極用触媒スラリー (A 12) を用いた以外は実施例 1 と同様にして、膜電極接合体を作製し、さらに、これを用いてパッシブ型の DMFC を製造した。

[0085] (実施例 13)

空気極用触媒層の形成に、空気極用触媒スラリー (A 13) を用いた以外は実施例 1 と同様にして、膜電極接合体を作製し、さらに、これを用いてパッシブ型の DMFC を製造した。

[0086] (比較例 1)

空気極用触媒層の形成に、空気極用触媒スラリー (A 14) を用いた以外は実施例 1 と同様にして、膜電極接合体を作製し、さらに、これを用いてパッシブ型の DMFC を製造した。

[0087] (比較例 2)

空気極用触媒層の形成に、空気極用触媒スラリー (A 15) を用いた以外は実施例 1 と同様にして、膜電極接合体を作製し、さらに、これを用いてパッシブ型の DMFC を製造した。

[0088] (比較例 3)

空気極用触媒層の形成に、空気極用触媒スラリー (A 16) を用いた以外は

実施例 1 と同様にして、膜電極接合体を作製し、さらに、これを用いてパッシブ型の DMFC を製造した。

[0089] (比較例 4)

空気極用触媒層の形成に、空気極用触媒スラリー (A 17) を用いた以外は実施例 1 と同様にして、膜電極接合体を作製し、さらに、これを用いてパッシブ型の DMFC を製造した。

[0090] 上記各実施例および各比較例で作製されたパッシブ型の DMFC の液体燃料タンクに純メタノールを注入し、温度 25℃、相対湿度 50% の環境下、電流値を変化させて電流・電圧曲線を測定し、単位面積当たりの最大出力を求めた (初期最大出力)。その後、0.4V の定電圧を 500 時間運転させ、再度、電流・電圧曲線を測定し、次式より、出力の維持率を算出した。

$$\text{維持率 (\%)} = (\text{500 時間運転後の最大出力} / \text{初期最大出力}) \times 100$$

これらの結果を、表 1 に、空気極の触媒層に用いたカーボン繊維の嵩高さ、嵩密度等とともに併せ示す。

[0091]

[表1]

	カーボン繊維 高高さ (mm)	カーボン繊維 高密度 (g/cm ³)	撥水性 物質 量 (質量%)	撥水処理済み カーボン繊維量 P (g) (注1)	触媒担持 カーボン粒子量 Q (g) (注2)	P : Q	繊維状物質 集合体の 露出面積 (μm^2)	初期出力 (注3)	維持率 (%)
実施例 1	34	0.09	15	0.5	1.5	25:75	9~2000	1.26	140.2
実施例 2	34	0.09	27	0.5	1.5	25:75	9~2000	1.18	122.8
実施例 3	34	0.09	41	0.5	1.5	25:75	9~2000	1.21	117.3
実施例 4	45	0.16	15	0.5	1.5	25:75	9~2000	1.16	124.2
実施例 5	45	0.16	27	0.5	1.5	25:75	9~2000	1.23	117.1
実施例 6	45	0.16	41	0.5	1.5	25:75	9~2000	1.23	100.6
実施例 7	34	0.09	27	0.6	1.4	30:70	9~2000	1.20	101.7
実施例 8	45	0.16	27	0.6	1.4	30:70	9~2000	1.17	120.7
実施例 9	34	0.09	15	0.1	1.9	5 : 95	9~2000	1.12	109.8
実施例 10	34	0.09	15	0.2	1.8	10 : 90	9~2000	1.16	114.7
実施例 11	34	0.09	15	0.8	1.2	40 : 60	9~2000	1.07	104.6
実施例 12	113	0.048	15	0.5	1.5	25:75	9~2000	1.12	109.2
実施例 13	113	0.048	27	0.5	1.5	25:75	9~2000	1.10	107.5
比較例 1	20	0.048	15	0.5	1.5	25:75	0	0.71	68.5
比較例 2	125	0.055	15	0.5	1.5	25:75	0	0.85	81.6
比較例 3	-	-	-	-	1	-	-	1.00	100.7
比較例 4	34	0.09	15	1.5	0.5	75:25	9~2000	0.83	102.1

(注1) 比較例 4 は、触媒担持カーボン繊維量である。

(注2) 比較例 4 は、触媒非担持カーボン粒子量である。

(注3) 比較例 3 の初期出力を 1.0 としたときの相対値である。

[0092] 表 1 から明らかなように、実施例では、初期出力および出力維持率ともに特に良好な結果が得られた。

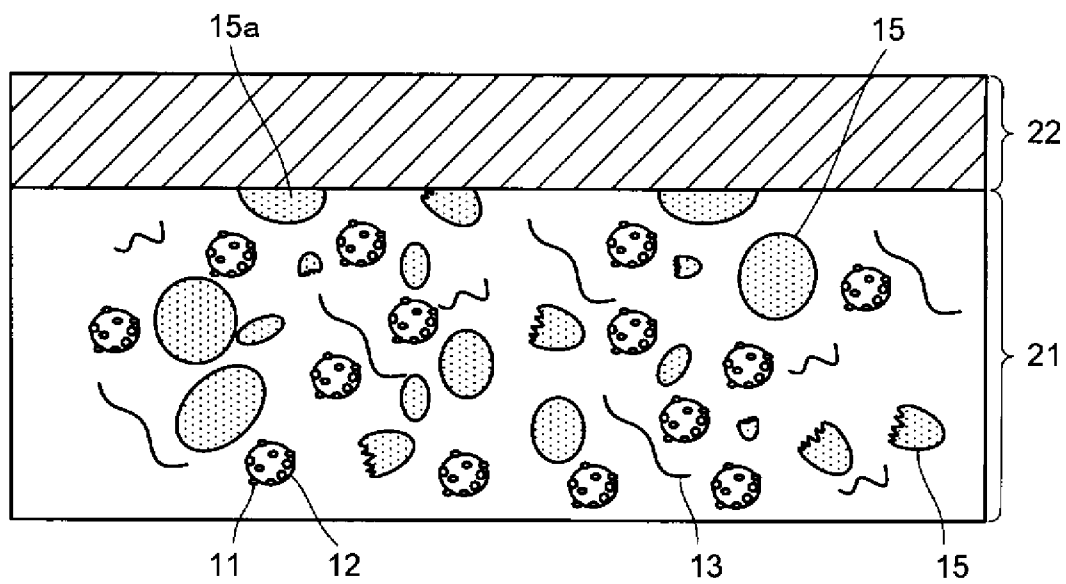
符号の説明

[0093] 1 1…触媒、1 2…導電性微粒子、1 3…繊維状物質、1 5…繊維状物質集合体、1 5 a…円形ないし楕円形状に露出する繊維状物質集合体、2 1…触媒層、2 2…ガス拡散層、3 1…空気極（酸化剤極）、3 2…燃料極、3 3…電解質膜、3 4…膜電極接合体。

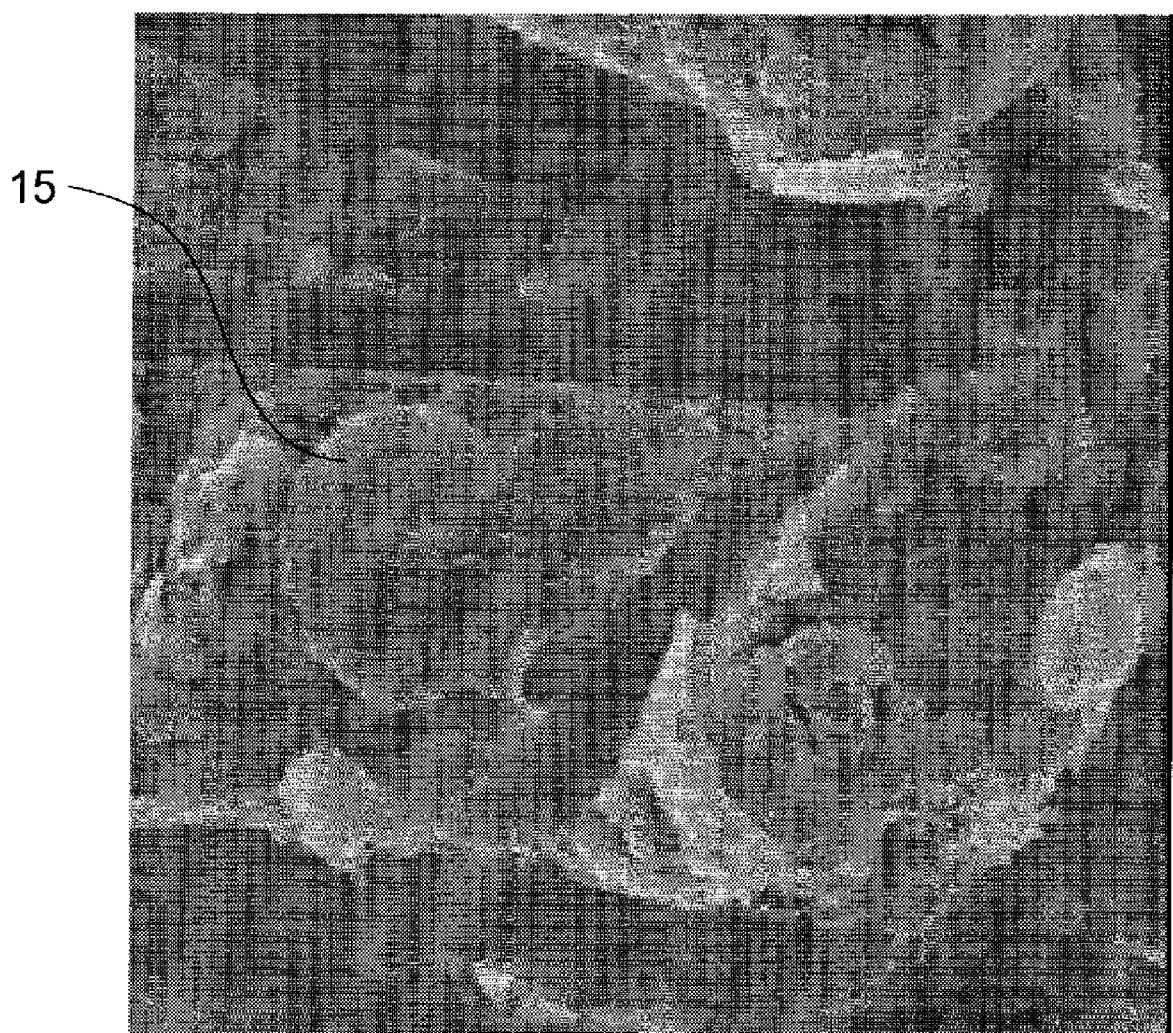
請求の範囲

- [請求項1] 触媒を担持した導電性微粒子と、触媒を担持しない少なくとも一部が繭玉状に集合している繊維状物質とを含む触媒層を備えた燃料電池用電極であって、
- 前記触媒層の主面には、円形ないし楕円形状に露出する少なくとも1つの前記繊維状物質集合体が存在しており、その個々の露出面積が $9 \sim 2000 \mu\text{m}^2$ であることを特徴とする燃料電池用電極。
- [請求項2] 前記各繊維状物質集合体は、最大長が $3 \sim 55 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項1記載の燃料電池用電極。
- [請求項3] 前記繊維状物質は、嵩密度が $0.04 \sim 0.27 \text{ g/cm}^3$ であることを特徴とする請求項1または2記載の燃料電池用電極。
- [請求項4] 前記繊維状物質は、嵩高さが $34 \sim 113 \text{ mm}$ であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項記載の燃料電池用電極。
- [請求項5] 前記導電性微粒子は、粒径が $10 \sim 80 \text{ nm}$ であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれか1項記載の燃料電池用電極。
- [請求項6] 前記繊維状物質と前記触媒を担持した導電性微粒子の質量比が、 $10:90 \sim 30:70$ であることを特徴とする請求項1乃至5のいずれか1項記載の燃料電池用電極。
- [請求項7] 繊維状物質は、撥水処理が施されていることを特徴とする請求項1乃至6のいずれか1項記載の燃料電池用電極。
- [請求項8] 繊維状物質は、スプレー含浸による撥水処理が施されていることを特徴とする請求項7記載の燃料電池用電極。
- [請求項9] 請求項1乃至8のいずれか1項記載の燃料電池用電極を具備することを特徴とする燃料電池。

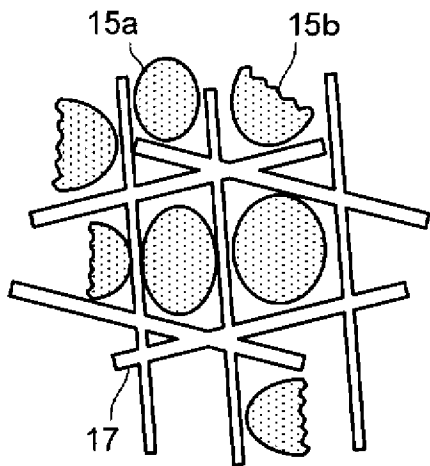
[図1]



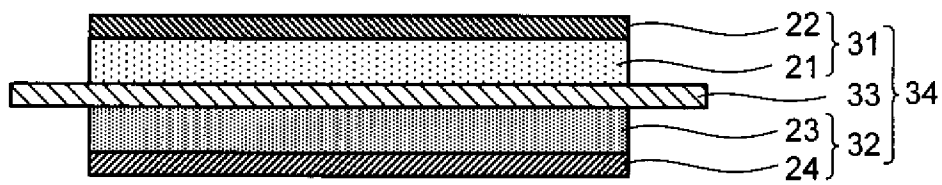
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/005692

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/96(2006.01) i, B01J35/02(2006.01) i, H01M4/86(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)

H01M4/96, H01M4/86, 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 1996-2010

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2010 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2010

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 Y	JP 2003-115302 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 18 April 2003 (18.04.2003), paragraphs [0019] to [0048] & JP 2004-119398 A & JP 2007-157736 A & US 2003/0091891 A1 & WO 2002/056404 A1 & CA 2434086 A	1-4, 6, 9 5, 7, 8
Y	JP 2008-77974 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 03 April 2008 (03.04.2008), paragraphs [0012], [0029] to [0030] (Family: none)	5
Y	JP 2007-12325 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 18 January 2007 (18.01.2007), paragraph [0019] (Family: none)	7, 8

☒ 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
14 January, 2010 (14.01.10)Date of mailing of the international search report
26 January, 2010 (26.01.10)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/005692

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 2006-134630 A (Honda Motor Co., Ltd.), 25 May 2006 (25.05.2006), claims 1 to 3; paragraphs [0045] to [0048] & US 2006/0093893 A1	1-9
A	JP 2008-251179 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 16 October 2008 (16.10.2008), claim 1 (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01M4/96(2006.01)i, B01J35/02(2006.01)i, H01M4/86(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 (I P C))

Int.Cl. H01M4/96, H01M4/86, 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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 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 Y	JP 2003-115302 A (昭和電工株式会社) 2003.04.18, 段落【0019】 - 【0048】 & JP 2004-119398 A & JP 2007-157736 A & US 2003/0091891 A1 & WO 2002/056404 A1 & CA 2434086 A	1-4, 6, 9 5, 7, 8
Y	JP 2008-77974 A (日産自動車株式会社) 2008.04.03, 段落【0012】、【0029】 - 【0030】 (ファミリーなし)	5

☒ 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

1 4 . 0 1 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

2 6 . 0 1 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

原 賢一

4 X

4 4 9 2

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

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
Y	JP 2007-12325 A (日産自動車株式会社) 2007.01.18, 段落【0019】 (ファミリーなし)	7,8
A	JP 2006-134630 A (本田技研工業株式会社) 2006.05.25, 【請求項1】－【請求項3】、段落【0045】－【0048】 & US 2006/0093893 A1	1-9
A	JP 2008-251179 A (大日本印刷株式会社) 2008.10.16, 【請求項1】 (ファミリーなし)	1-9