

(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
2009年12月10日(10.12.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/148111 A1

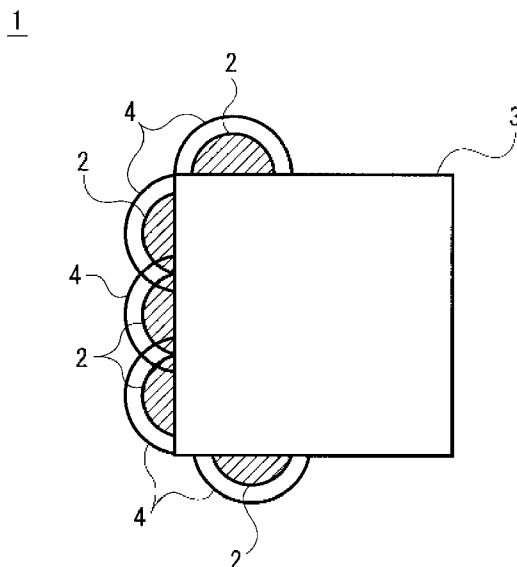
- (51) 国際特許分類:
B01J 21/18 (2006.01) H01M 4/88 (2006.01)
B01J 23/75 (2006.01) H01M 4/90 (2006.01)
B01J 37/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/060233
- (22) 国際出願日: 2009年6月4日(04.06.2009)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2008-148387 2008年6月5日(05.06.2008) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 国立大学法人群馬大学(National University Corporation Gunma University) [JP/JP]; 〒3718510 群馬県前橋市荒牧町四丁目2番地 Gunma (JP). 日清紡ホールディングス株式会社(Nisshinbo Holdings, Inc.) [JP/JP]; 〒1038650 東京都中央区日本橋人形町2丁目31番11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): 尾崎 純一 (OZAKI Jun-ichi) [JP/JP]; 〒3760052 群馬県桐生市天神町1丁目5番1号 国立大学法人群馬大学内 Gunma (JP). 斉藤 一夫 (SAITO Kazuo) [JP/JP]; 〒2670056 千葉県千葉市緑区大野台1-2-3 日清紡ホールディングス株式会社内 Chiba (JP). 守屋 彰悟 (MORIYA Shogo) [JP/JP]; 〒2670056 千葉県千葉市緑区大野台1-2-3 日清紡ホールディングス株式会社内 Chiba (JP). 飯田 恭介 (IIDA Kyosuke) [JP/JP]; 〒2670056 千葉県千葉市緑区大野台1-2-3 日清紡ホールディングス株式会社内 Chiba (JP). 岸本 武亮 (KISHIMOTO Takeaki) [JP/JP]; 〒2670056 千葉県千葉市緑区大野台1-2-3 日清紡ホールディングス株式会社内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人信友国際特許事務所 (Shin-yu International Patent Firm); 〒1510073 東京都渋谷区笹塚1-64-8 笹塚サウスビル 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,

[続葉有]

(54) Title: CATALYST AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME, MEMBRANE ELECTRODE ASSEMBLY AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME, FUEL CELL MEMBER AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME, FUEL CELL, AND ELECTRICITY STORAGE DEVICE

(54) 発明の名称: 触媒及びその製造方法、膜電極接合体及びその製造方法、燃料電池部材及びその製造方法、燃料電池及び蓄電装置

[図1]



(57) Abstract: The present invention aims to reduce the number of components by integrating a catalyst with another component which is to be used in combination with the catalyst, and to decrease the contact resistance of the integrated member. For achieving the aims, a conductive region is formed in at least a part of a base (3) and a carbon catalyst (2) is formed in the conductive region. The above-mentioned configuration can be obtained by having a carbon precursor polymer adhere to the base and then carbonizing the carbon precursor polymer.

(57) 要約: 本発明は、触媒と、この触媒と組み合わせる他の部材とを一体化して部品点数の削減を図るとともに、その接触抵抗を低減化することを目的、課題とする。上記課題は、基体3の少なくとも一部に導電性領域を設け、この導電性領域に炭素触媒2が形成されてなる構成とすることにより、解決される。そして、上記構成は、炭素前駆体高分子を基体に付着させ、炭素化することにより形成される。



LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

- (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,

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
- 補正された請求の範囲及び説明書 (条約第 19 条(1))

明 細 書

発明の名称：

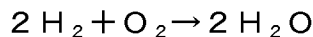
触媒及びその製造方法、膜電極接合体及びその製造方法、燃料電池部材及びその製造方法、燃料電池及び蓄電装置

技術分野

[0001] 本発明は、白金や白金合金等の貴金属を担持しない炭素触媒を用いた触媒及びその製造方法、膜電極接合体及びその製造方法、燃料電池部材及びその製造方法、燃料電池及び蓄電装置に関する。

背景技術

[0002] 高効率、無公害の燃料電池の実用化は、地球温暖化、環境汚染問題に対する重要な解決策の一つとして注目されている。燃料電池は、水素などの燃料と酸素などの酸化剤を供給して電力を取り出す化学電池の一種で、例えば水の電気分解の逆反応、すなわち



を利用して電力を取り出すものが主流となっている。

燃料電池は、このような電気化学反応や電解質等の種類によって幾つかのタイプに分けられる。燃料電池の種類としては、固体高分子型燃料電池、アルカリ電解質型燃料電池、リン酸型燃料電池、固体酸化物型燃料電池、及びバイオ燃料電池等が挙げられる。これらのうち、特に固体高分子型燃料電池は室温動作が可能であり、また小型軽量化が容易であることから、携帯機器や燃料電池自動車等への応用が期待されている。

[0003] 固体高分子型燃料電池の基本構造は、燃料極（負極）、固体高分子膜（電解質）、空気極（正極）を貼り合わせて一体化した膜電極接合体（Membrane Electrode Assembly：MEA）と呼ばれる基本部品を、反応ガスの供給流路が形成された導電板で挟みこんで1つの基本単位を構成し、これを単セルとする。この単セルを積層して直列接続し高電圧を得られるようにしている。積層する場合は、導電板がセパレータの機能を有する。

- [0004] 水のイオン化等の反応性を高めるため、現在では負極及び正極としてガス拡散電極が設けられ、また固体電解質側に白金や白金化合物等の触媒を担持したカーボンが用いられている。したがって、固体高分子型燃料電池の構成は、固体電解質を挟んで触媒層、ガス拡散電極、セパレータが接合される構造となる（例えば特許文献１～３参照）。
- [0005] 特許文献１～３に記載されている従来の一般的な燃料電池は、図１５に示すように、固体電解質１１１と、白金等の触媒金属を担持する炭素粒子等の触媒層１０２、ガス拡散電極１０３、更にセパレータ１０６とが配置されて構成される。図示しないが固体電解質１１１の他の面にも同様に触媒金属を担持する触媒、ガス拡散電極、セパレータがこの順に配置される。
- [0006] このような燃料電池の製造方法としては以下の工程がとられる。まず、固体電解質膜上に、白金などの電極触媒を担持させた炭素粒子より成る触媒と、固体電解質溶液（触媒を接着するバインダーとしても働く）とを混合して形成されたスラリーを作製する。その後、このスラリーを固体電解質１１１に塗布し、乾燥させる。一方、組み合わせるガス拡散電極１０３と前述した触媒層１０２を塗布した固体電解質１１１を貼り合わせ、ホットプレスにより、図１５中白抜き矢印Ｐ１及びＰ２で示すように、両側から圧着して、各部材を接合する。ガス拡散電極１０３としては、カーボクロス、カーボンペーパー、金属発泡体、金属繊維ペーパーなどが用いられる。このとき、ガス拡散電極１０３には、発電時に発生する水を効率よく排出するために、フッ素樹脂などで撥水加工したものが用いられる。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献１：特開平８－７８９７号公報
特許文献２：特開２００４－１８５９００号公報
特許文献３：特開２００７－１３４２５４号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 上述したように、従来の燃料電池においては、触媒層とガス拡散電極、またガス拡散電極とセパレータとの界面は、接触、圧着などで形成されており、接触抵抗が高い。この様子を図 16 に示す。図 16 においては、カーボンファイバー、カーボンペーパー等より成るガス拡散電極 103 の一方の面に、白金等の触媒（図示せず）を担持した炭素粒子より成る触媒層 102 が付着される。触媒層 102 の各炭素粒子の表面や炭素粒子間の空間には、固体高分子電解質等のバインダー 104 が形成されていてもよい。この場合、図示しないが炭素粒子表面に担持される白金等の触媒により反応が促進されて水素がイオン化されて電子が分離するが、この電子は触媒層 102 の各炭素粒子を通じてガス拡散電極 103 に流れる。この場合、触媒とガス拡散電極とは、圧着しているとはいえ、バインダー 104 成分を含んで触媒層 102 がガス拡散電極 103 で点接触しているに過ぎない。したがってこの部分の接触抵抗が無視できず、すなわち燃料電池で発電した電子は、点接触による抵抗によってロスが生じている。このようなロスは、燃料電池の発電特性に影響を及ぼす。また、部品点数も多く、コスト高を招来し、生産性が悪いなどの問題点を有している。

[0009] 例えば上記特許文献 3 に開示の燃料電池では、固体電解質と触媒及びガス拡散電極をバインダーにより一体化しているが、電気的には物質同士の接触による導電経路が形成されているのみであって、根本的な問題解決に至っていない。

つまり、従来の燃料電池においては、発電に必要な電子の伝導は、触媒層／ガス拡散電極／セパレータの物質間の伝導性が十分でなく、接触抵抗により大きく損失している。

[0010] 以上の問題に鑑みて、本発明は、触媒と、この触媒を保持し、他の部材と組み合わせる基体とを一体化して部品点数の削減を図ると共に、その接触抵抗を低減化することを目的とする。

また、本発明は、この触媒を用いて燃料電池の部品、又は燃料電池を構成

することによって、触媒と電極との電気伝導性を改善することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0011] 上記課題を解決するため、本発明の触媒は、基体の少なくとも一部に導電性領域が設けられ、この導電性領域に炭素触媒が形成されて成る構成とする。

炭素触媒は、広く化学反应用の触媒として使用することができ、特に、従来の白金触媒の代替として使用することができる。このように、基体の少なくとも一部に導電性領域を設け、ここに炭素触媒を形成することによって、炭素触媒と基体との接触抵抗が低減される。

そして、基体を導電性材料より構成する場合は、触媒機能を有する電極として用いることが可能となる。

また、炭素触媒を形成する基体として、気体を通過させる構造を少なくとも一部に有する材料を用いる場合は、燃料電池用の触媒機能付ガス拡散電極として好適に用いることが可能であり、その場合は燃料電池における電気伝導性の改善を図ることができる。

[0012] また、本発明の触媒の製造方法は、炭素前駆体高分子を調製する工程と、炭素前駆体高分子を、基体の導電性領域に付着させる工程と、炭素前駆体高分子を炭素化する工程と、を含む。

このように、炭素前駆体高分子を調製して基体の少なくとも導電性領域に付着させ、この炭素前駆体高分子を炭素化することによって、基体に容易に炭素触媒を形成することができる。このとき、基体の形状によっては、基体の表面だけでなく、基体の内部の空孔等に炭素触媒を形成してもよい。そして、このように形成された炭素触媒は、基体に対して単に接触しているだけではなく、基体の材料及び炭素化の条件によって、物理的な結合、或いは化学的な結合によって、基体と比較的強固に結びつく。したがって、従来に比べて接触抵抗を低減化することができる。

[0013] 本発明の膜電極接合体（MEA）は、固体電解質と、固体電解質を挟んで

対向配置されたガス拡散電極と、を備える。そしてガス拡散電極は、その少なくとも一部に、炭素触媒が形成されて成る。

[0014] また、本発明の膜電極接合体の製造方法は、炭素前駆体高分子を調製する工程と、炭素前駆体高分子を、ガス拡散電極の少なくとも一部に付着させる工程と、炭素前駆体高分子を炭素化する工程と、固体電解質と、炭素触媒が形成されたガス拡散電極とを一体化する工程と、を含む。

[0015] 本発明の燃料電池部材は、基体の少なくとも一部に炭素触媒が形成されて成るガス拡散電極と、セパレータとが、一体に形成されて成る。

[0016] また、本発明の燃料電池部材の製造方法は、炭素前駆体高分子を調製する工程と、炭素前駆体高分子を、ガス拡散電極を構成する基体の少なくとも一部に付着させる工程と、炭素前駆体高分子を炭素化して炭素触媒を形成する工程と、炭素触媒が形成されている部分の少なくとも一部を残して、基体をセパレータと一体化する工程と、を含む。

[0017] 本発明の燃料電池は、固体電解質と、固体電解質を挟んで対向配置されたガス拡散電極と、を備え、ガス拡散電極は、固体電解質を挟む側に、炭素触媒が形成されて成る。

[0018] 本発明の蓄電装置は、電極材と電解質とを備えた蓄電装置において、電極材が、炭素触媒を備える。

[0019] 上述したように、本発明の膜電極接合体、燃料電池部材、燃料電池及び蓄電装置は、基体の少なくとも一部に炭素触媒が形成され、或いは電極材に炭素触媒が形成されるので、部品点数の削減を図ることができる。燃料電池に用いる場合は、ガス拡散電極を構成する基体と触媒との接触抵抗が改善される。したがって、ガス拡散電極と触媒との接触部分における電気伝導性を改善することができ、発電特性が改善された燃料電池を提供することができる。

また、構成部品点数を少なくすることができ、良好な生産性、低コスト化をもたらす。更に、ガス拡散電極自体が触媒機能をもつこととなり、触媒で発生した電子を接触抵抗のロスを生じることなく伝導することができる。こ

れにより、燃料電池の発電効率の向上を図ることが可能となる。

さらに、触媒機能を有するガス拡散電極をセパレータと一体化することによって、触媒で発生した電子を、接触抵抗のロスが発生することなく、セパレータまで伝えることが可能となる。よって、非常に効率の高い、燃料電池を作製することができる。

[0020] また、上述の膜電極接合体の製造方法、燃料電池部材の製造方法によれば、炭素触媒をガス拡散電極に容易に形成することができ、触媒とガス拡散電極との接触抵抗の低減化による電気伝導性の改善、発電特性の向上に加え、生産性の向上を図ることが可能となる。

発明の効果

[0021] 本発明によれば、触媒と、この触媒と組み合わせる他の部材との接触抵抗を低減化することが可能となる。

また、本発明の触媒を用いて燃料電池の部品や燃料電池、又は蓄電装置を構成することによって、触媒と電極との電気伝導性を改善することができる。

図面の簡単な説明

[0022] [図1] 図1は本発明の第1の実施の形態に係る触媒の第1の例の概略構成図である。

[図2] 図2は本発明の第1の実施の形態に係る触媒の第2の例の概略構成図である。

[図3] 図3は本発明の第1の実施の形態に係る触媒の第3の例の概略構成図である。

[図4] 図4は本発明の第1の実施の形態に係る触媒の第4の例の概略構成図である。

[図5] 図5は本発明の第1の実施の形態に係る触媒の第5の例の概略構成図である。

[図6] 図6は本発明の第1の実施の形態に係る触媒の第6の例の概略構成図である。

[図7] 図7は本発明の第2の実施の形態に係る膜電極接合体の一例の概略構成図である。

[図8] 図8は本発明の第3の実施の形態に係る燃料電池部材の一例の概略構成図である。

[図9] 図9は本発明の第3の実施の形態に係る燃料電池部材の他の例の概略構成図である。

[図10] 図10は本発明の第4の実施の形態に係る燃料電池の一例の概略構成図である。

[図11] 図11は本発明の第4の実施の形態に係る燃料電池の他の例の発電様を説明する概略構成図である。

[図12] 図12は本発明の第5の実施の形態に係る蓄電装置の一例の概略構成図である。

[図13] 図13は本発明の実施例1及び比較例1における膜電極接合体の発電特性を示す図である。

[図14] 図14は本発明の実施例4におけるガス拡散電極（触媒）の顕微鏡写真図である。

[図15] 図15は従来の燃料電池の要部の概略構成図である。

[図16] 図16は従来の燃料電池の要部の概略構成図である。

発明を実施するための形態

[0023] 以下、本発明の具体的な実施の形態について詳細に説明する。本発明の実施の形態の説明を以下の順序で行う。

- 〔1〕 第1の実施の形態（触媒とその製造方法）
- 〔2〕 第2の実施の形態（膜電極接合体とその製造方法）
- 〔3〕 第3の実施の形態（燃料電池部材とその製造方法）
- 〔4〕 第4の実施の形態（燃料電池）
- 〔5〕 第5の実施の形態（蓄電装置）

[0024] 〔1〕 第1の実施の形態（触媒とその製造方法）

本実施の形態の触媒は、基体の少なくとも一部に導電性領域を設け、この

導電性領域に炭素触媒が形成されて構成される。この触媒は、基体に炭素触媒を形成して触媒機能を付与するものであり、基体との間の抵抗を、単に基体に付着させて接触している場合と比べ、格段に低減化することが可能である。このような炭素触媒は、基体に炭素前駆体高分子を付着した後、炭素化することによって、容易に形成される。

[0025] 基体に形成される炭素触媒の形状は、基体の材料や構造、炭素前駆体高分子の基体への付着態様等によって、様々に変形することができる。例えば点状の先端を有し、触媒機能を点で発現する形状、また、ある程度基体の表面をコートし、その表面で触媒機能を発現する形状、更に、基体上の2以上の位置を結合する形状等、種々の形状とすることができる。従来と比べてより効率的に基体に電子を伝える形状であればよい。

[0026] 基体の材料としては、炭素前駆体高分子を付着した後炭素化処理を行うことから、炭素化工程での熱処理に耐えられる程度の耐熱性を有することが望ましい。

基体の形状は特に限定されるものではなく、気体（ガス）を通過する構造、すなわちガス拡散機能を有する形状とする場合は、例えば不織布、織布、多孔質体などでもよく、また、成型物も用いることができる。

[0027] なお、基体として導電性材料の他、無機材料、有機材料を問わず種々の形状の材料を用いることも可能である。導電性の材料としては、カーボン、金属等が挙げられる。また、セラミック、鉱物（石）、等の他、シリコンのような半導体や炭化物、窒化物、ホウ化物などの無機化合物の成形体、粉末、膜など無機又は有機の固体材料を用いることも可能であり、その一部に導電性領域が設けられればよい。

[0028] 触媒としてガス拡散機能を付与し、燃料電池のガス拡散電極として用いる場合は、ガス拡散電極となる基体として、一般的に用いられているカーボンクロス、カーボンペーパー、カーボン多孔質体、金属多孔質体、金属繊維を用いたクロス、ペーパーなどさまざまなものを用いることができる。また、電界紡糸法などにより繊維化したいわゆるナノファイバー構成としてもよく

、炭素化したカーボンナノファイバーやその不織布でもよい。

[0029] また、基体に形成する炭素触媒は、窒素原子（N）及び／又はホウ素原子（B）を含有することが望ましい。そして炭素触媒に含まれる窒素原子（N）及び／又はホウ素原子（B）の含有量の合計が、炭素触媒の全重量に対し0.5質量%以上20質量%以下であることが好ましい。

また本発明の触媒に用いて好適な炭素触媒は、窒素原子（N）及び／又はホウ素原子（B）を含むとともに、更に遷移金属又は遷移金属化合物が添加されることが望ましい。このような炭素触媒は、窒素原子（N）及び／又はホウ素原子（B）を含み、更に遷移金属又は遷移金属化合物が添加された炭素前駆体高分子を、基体に塗布、スプレー、紡糸方法等により付着させ、その後加熱等により炭化して作製することができる。

[0030] なお、窒素原子（N）及び／又はホウ素原子（B）を含み、更に遷移金属又は遷移金属化合物が添加された炭素前駆体高分子を、乾式紡糸、湿式紡糸、又は、電界紡糸等の紡糸方法により繊維化し、繊維化された炭素前駆体高分子を炭素化することにより、ナノシェル構造の炭素触媒を基体に形成することができる。この場合、炭素前駆体高分子に添加されている遷移金属又は遷移金属化合物の触媒作用等により、窒素原子（N）を高濃度に含有したナノシェル構造の炭素粒子（ナノシェル炭素）が形成される。

[0031] ナノシェル構造の炭素粒子を用いる場合は、より高い触媒活性を示す。この要因として以下のことが考えられる。ナノシェル炭素の基本構造は、炭素が sp^2 混成軌道により化学結合し、二次元に広がった六角網面構造を持つ炭素原子の集合体であるグラフェンが積層した構造である。炭素化過程で窒素原子（N）が六角網面構造に導入されると、ピリジン型、ピロール型、酸化型、又はグラフェン置換型の窒素原子（N）が配位し、異元素の化学結合により誘起されたグラフェン構造の欠陥が触媒活性を示す、とされている。この触媒における優れた触媒活性は、ナノシェル炭素の粒径を50nm以下、より好ましくは20nm以下、更に好ましくは10nm以下とし、形状を繊維状とすることで表面積を広げ、更にナノシェル炭素の表面に窒素原子（N

）を高濃度に存在させることによって得られると考えられる。

[0032] また、このようなナノシェル構造の微細化は、ナノシェル炭素におけるグラフェン層の厚みが10 nm以下、より好ましくは5 nm以下で形成していることが要因と考えられる。このグラフェン層の厚さがグラフェンの屈曲を良くし、より小さな粒径のナノシェル炭素の形成を促していると考えられる。加えて、このような屈曲性ゆえに、本実施の形態の触媒の炭素触媒として用いるナノシェル炭素は、球状以外の多くの楕円、扁平、角型など、大きく歪んだ構造を示すことがある。

[0033] なお、本発明の触媒に用いる炭素触媒は、ナノシェル構造の炭素粒子以外のものでもよい。

[0034] 次に、本実施の形態の触媒の製造方法の一例について説明する。

まず、炭素前駆体高分子を調製する。炭素前駆体高分子としては、熱硬化によって炭素化可能な高分子材料であれば限定するものではないが、ポリアクリロニトリル（PAN）、キレート樹脂、セルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリフルフリルアルコール、フラン樹脂、フェノール樹脂、フェノールホルムアルデヒド樹脂、メラミン樹脂、ピッチ、褐炭、ポリ塩化ビニリデン、リグニン、石炭、バイオマス、タンパク質、フミン酸、ポリイミド、ポリアニリン、ポリピロール、ポリベンゾイミダゾール、ポリアミド、ポリアミドイミドなどを用いることができる。

[0035] また、炭素化に不適な高分子材料であっても、架橋を促す高分子材料を混合又は共重合させることにより、本実施の形態に適した炭素前駆体高分子を調製することができる。例えば、アクリロニトリル（AN）とメタクリレート（MA）とを公知のソープフリー重合法を用いてポリアクリロニトリル-ポリメタクリル酸共重合体（PAN-co-PMA）を調製して用いてもよい。

[0036] 炭素前駆体高分子としては、構成元素に窒素原子（N）を有していることが好ましい。特に、ポリアクリロニトリル（PAN）のように構成元素に窒

素原子（N）を高濃度に有することが好ましい。炭素前駆体高分子に含まれる窒素原子（N）の含有量は、炭素触媒の全重量に対し0.01質量%以上30質量%以下であることが好ましい。さらに好ましくは炭素触媒の全重量に対し、0.5質量%以上20質量%以下である。

[0037] また、例えば、上述したポリアクリロニトリル-ポリメタクリル酸共重合体（PAN-co-PMA）では、PMA含有量が15mol%を超えると、不融化する際に融着が起き炭素化した際に形体が保持できない。また、PAN含有量が多くPMA含有量が少ない方が、炭素触媒に含まれる窒素原子（N）の量が多くなり、炭素触媒の酸素還元活性能力を向上させることができると考えられる。しかし、PMA含有量が5mol%未満の炭素前駆体高分子から製造した炭素触媒は、酸素還元活性を表す酸素還元ボルタモグラムの還元電流が低下する。従って、PAN-co-PMAを用いる場合、PMA含有量は、5mol%以上15mol%以下であることが好ましい。

[0038] 次に、上記調製した炭素前駆体高分子と、遷移金属又は遷移金属化合物とを、溶媒に溶解して、溶液を作製する。溶媒は、炭素前駆体高分子を溶解でき、炭素前駆体高分子の成型工程、例えば繊維化工程に適用できるものを適宜選択して用いる。遷移金属又は遷移金属化合物が溶媒に不溶である場合は、分散性の良い溶媒を用いることが好ましい。

[0039] この溶媒に、遷移金属又は遷移金属化合物を溶解又は分散させた後、上述の炭素前駆体高分子を溶解させる。そして、溶媒に溶解した炭素前駆体高分子と、遷移金属又は遷移金属化合物とを混練することにより、紡糸溶液を作製する。

例えば、炭素前駆体高分子として上述のPAN-co-PMAを用い、遷移金属化合物として酸化コバルトを用いる場合には、溶媒としてN,N-ジメチルホルムアミド（DMF）、2-ピロリドン（NMP）、又は、ジメチルスルホキシド（DMSO）から選ばれる少なくとも一種を用いることにより、均一な紡糸溶液を作製することができる。

[0040] 遷移金属としては、周期表の3族から12族の第4周期に属する元素を用

いることができ、例えば、コバルト（C o）、鉄（F e）、マンガン（M n）、ニッケル（N i）、銅（C u）、チタン（T i）、クロム（C r）、亜鉛（Z n）が好ましい。

また、遷移金属化合物としては、上記遷移金属の塩、水酸化物、酸化物、窒化物、硫化物、炭素化物、錯体を用いることができ、このうち特に、塩化コバルト、酸化コバルト、フタロシアニンコバルト、塩化鉄、酸化鉄、フタロシアニン鉄が好ましい。

[0041] C o, F e, M n, N i, C u, T i, C r, Z n 及びその化合物は、炭素触媒の触媒活性を向上させる構造を形成することに優れ、その中でも特に、C o 及び F e は、触媒活性に好適な構造を形成することに優れる。

[0042] なお、上記遷移金属又は遷移金属化合物は、公知の方法により製造できるが、例えば、国際公開第 2 0 0 7 / 0 4 9 5 4 9 号パンフレット、特開 2 0 0 7 - 3 3 2 4 3 6 号公報に記載の方法で製造することがあげられる。

[0043] 次に、上記溶液を用いて、基体の少なくとも一部にコート、塗布する。基体を導電性材料とし、ガス拡散機能を有するガス拡散電極とする場合は、ガス拡散電極の一部にコートする。コート方法は一般的なものでよく、ガス拡散電極の片面にディッピング、スプレー塗布、グラビアなどのコーター、はけ塗り、樹脂押出しによるコート方法、電界紡糸によるコート方法などが挙げられるが、これらに限るものではない。塗布厚みは、0. 0 1 μ m 以上 2 0 0 0 μ m 以下が望ましい。これは、塗布厚みをこの範囲とすることによって、触媒活性を良好にすることができることによる。

[0044] 次に、炭素前駆体として熱硬化性に乏しい高分子材料を用いる場合、樹脂塗布膜の不融化を行うことができる。不融化することにより、炭素前駆体高分子の融点又は軟化点以上の温度であっても、塗布樹脂の形態を維持することができる。

不融化は、空気中において炭素前駆体高分子の融点又は軟化点以下の温度に加熱し、炭素前駆体高分子を酸化して架橋させることによって行なう。また、上述の方法以外にも、公知の不融化方法により処理することができる。

これにより、後の炭素化工程において、炭素前駆体高分子を熱処理する際に、高分子の溶融による形状の崩壊や、樹脂同士の融着を防止することができる。

[0045] 例えば、上述のPAN-co-PMAの不融化処理は、コートしたPAN-co-PMAを、空気中において室温から150℃まで30分かけて昇温した後、150℃～220℃まで2時間かけて昇温し、220℃でそのまま3時間保持することにより行う。

[0046] 次に、不融化したガス拡散電極を、窒素等の不活性ガス流通下で加熱し、一定時間保持して炭素化する。この加熱温度としては、300℃以上1500℃以下、好ましくは400℃以上1000℃以下とする。これは、炭素化温度が300℃未満であると、炭素前駆体高分子の炭素化が不十分であり、また、1500℃を超えると、触媒効果が減少するからである。また、上記加熱温度の保持時間は、5分以上180分以下、好ましくは、20分以上120分以下とする。これは、保持時間が5分未満では、ガス拡散電極を均一に熱処理することができず、保持時間が180分を超えると、触媒性能の低下が起きるためである。

[0047] また、上述の炭素触媒において、二酸化炭素(CO₂)を賦活することにより、触媒活性を向上させることが可能である。

更に、炭素触媒中に窒素原子(N)、ホウ素原子(B)、窒化ホウ素(BN)が導入されることにより、炭素触媒の酸素還元活性を向上させることができる。

[0048] 炭素触媒への窒素原子(N)の導入は、液相ドーピング法、気相ドーピング法、または、気相-液相ドーピング法を用いて行うことができる。例えば、炭素触媒に、窒素源であるアンモニア、メラミン、アセトニトリル等を混合し、窒素(N₂)、アルゴン(Ar)、ヘリウム(He)等の不活性ガス雰囲気下で550℃以上1200℃以下、5分以上180分以下保持することにより熱処理して炭素触媒の表面に窒素原子(N)を導入することができる。

[0049] また、炭素触媒へのホウ素原子(B)の導入は、上述の窒素原子(N)を

導入する際にホウ素源である BF_3 メタノール錯体等を窒素源と共に混合することにより行うことができる。また、炭素触媒に上述の方法で窒素原子(N)を導入した後、ホウ素源として BCl_3 ガスを炭素触媒に接触させる方法や、炭素触媒をホウ素源である BF_3 -メタノールに混合した後、窒素(N_2)、アルゴン(Ar)、ヘリウム(He)等の不活性ガス雰囲気下で 550°C 以上 1200°C 以下、5分以上180分以下保持する条件で熱処理する方法により、炭素触媒へホウ素原子(B)を導入することができる。

[0050] 次に、炭素触媒中に含まれている遷移金属又は遷移金属化合物を、必要に応じて酸または電解処理して除去する。

[0051] 以上の処理によって、図1に示すように、基体3に炭素触媒2が形成された触媒1を作製することができる。なお、図1に示す例においては、炭素触媒2が固体高分子電解質やアイオノマー等より成るバインダー4に被覆されている例を示す。このようなバインダー4を基体3に形成した炭素触媒2に被覆して設ける場合は、燃料電池のガス拡散電極として用いる場合に、固体電解質への密着性を高めることができる。

[0052] なお、図1に示す第1の例においては、基体3の一方の側面に、炭素触媒2が塊状となって近接して被着される例を示すが、基体3や炭素触媒2の形状はこれに限定されるものではない。

例えば、図2に第2の例を示すように、基体3の一方の側面を覆って一体的に炭素触媒2が形成されていてもよい。

[0053] また、図3に第3の例を示すように、基体3の表面から内部にかけて、気体を通わせる間隙3Sがある構成でもよく、この間隙3Sに跨るように炭素触媒2が形成されている形状でもよい。

更に、図4に第4の例を示すように、間隙3Sを有する構成の基体3に対して、炭素触媒2が複数の位置で基体3に跨る形状で形成されていてもよい。この場合、炭素触媒2が形成される位置は基体3の表面に限定されず、内部であってもよく、その両方であってもよい。

また例えば、図5に第5の例を示すように、基体3が多孔質体や繊維状と

され、紡糸法により炭素触媒 2 が繊維状に形成されて成る構成でもよい。

[0054] 更に、図 6 に第 6 の例を示すように、触媒機能をより高めるために、基体 3 に形成した炭素触媒 2 に、導電性フィラー 5 を混合してもよい。導電性フィラー 5 としては、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、カーボンブラック、ケッチェンブラック、アセチレンブラック、黒鉛、活性炭、ガラス状カーボン、炭素繊維、金属粉末、金属ファイバーなどの導電性物質を用いることができる。或いは、これら導電性物質のうち、二種類以上を組み合わせてもよい。

[0055] 炭素触媒 2 への導電性フィラー 5 の混合方法としては、前述の炭素前駆体溶液中に、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、カーボンブラック、ケッチェンブラック、アセチレンブラック、黒鉛、活性炭、ガラス状カーボン、炭素繊維、金属粉末、金属ファイバーなどの導電性物質を混合し、基体 3 にコートすればよい。混合割合は、炭素前駆体溶液に対し、85 重量%以下とすることが望ましい。85 重量%以上になると、炭素前駆体溶液の流動性が極端に悪くなり、コートしにくくなるためである。また、コートする前に、あらかじめ基体 3 の炭素触媒 2 を形成しようとする位置を含む領域に、上記した導電性物質をまぶし、その上から前述の炭素前駆体溶液をコートしてもよい。

[0056] 〔2〕第 2 の実施の形態（膜電極構造体とその製造方法）

第 1 の実施の形態において説明した炭素触媒が形成された基体にガス拡散機能を付与してガス拡散電極とし、固体電解質の少なくとも一方の面に接合することによって、膜電極構造体（MEA）が得られる。この一例の概略構成図を図 7 に示す。炭素触媒 2 が形成された基体 3 が、固体電解質 11 の両面に接合されて膜電極構造体 20 が構成される。

[0057] 固体電解質の材料としては、既知の材料を用いることができ、パーフルオロスルホン酸樹脂膜を代表とするフッ素系陽イオン交換樹脂膜等の、イオン交換機能を有する材料であればよい。

接合方法としては、加熱圧着方法を用いることができ、基体を溶融しない

温度及び保持時間の範囲であればよい。

またこのとき、前述の図 1 において説明したように、炭素触媒 2 に固体高分子電解質やアイオノマー等より成るバインダー 4 を被覆しておくことによって、比較的容易に、固体電解質に対し強固に接合することが可能となる。接合は、ホットプレス機等を用いた圧着により容易に行われる。

[0058] 〔3〕第 3 の実施の形態（燃料電池部材とその製造方法）

第 1 の実施の形態において説明した炭素触媒が形成された基体にガス拡散機能を付与してガス拡散電極とし、固体電解質に接合する前の段階として、セパレータに接合する、或いはセパレータ機能を付与することによって、燃料電池部材を構成することが可能である。この燃料電池部材を予め製造しておき、固体電解質を挟んで接合することによって、簡単な工程で燃料電池を製造することが可能となる。

[0059] 例えば、図 8 に燃料電池部材 10 の一例の概略構成図を示すように、炭素触媒 2 が形成され、触媒機能を一端に有する基体 3 を用意する。そしてその炭素触媒 2 が形成される側とは反対側の部分を、例えばカーボンと樹脂とより構成される複合材料を用いて固化することによって、基体に触媒機能に加えてセパレータ機能を付加し、すなわちセパレータ 12 と一体化することができる。このように、炭素触媒 2 を形成した基体 3 をセパレータ 12 と一体化することによって、燃料電池に用いる場合において、触媒で発生した電子が直接セパレータまで運ばれるため、抵抗の少ない燃料電池を構成することが可能となるという利点を有する。

図 8 においては、セパレータ 12 にガス流路となる凹凸を設け、凹凸面に基体 3 の炭素触媒 2 が形成されている側とは反対側の面が接合されている例を示す。また、炭素触媒 2 が形成される側に固体電解質 11 を接合することで、燃料電池の一部が構成される。

図 9 においては、セパレータ 12 を平板状とする他の例を示す。図 9 において、図 8 と対応する部分には同一符号を付して重複説明を省略する。

[0060] このような本実施の形態に係る燃料電池部材の製造方法の例を以下説明す

る。

[1] 第1の作製方法

あらかじめセパレータ12を成型する。セパレータ12の材料としては、例えば樹脂と導電性フィラー等を混合した材料を用いることができ、成型等により作製できる。樹脂を用いる場合は熱可塑性樹脂が好ましく、ポリプロピレン、ポリスチレン、シンジオタクチックポリスチレン、ABS樹脂（アクリロニトリル、ブタジエン、スチレン共重合合成樹脂）、ポリブタジエン、PPS（ポリフェニレンサルファイド）樹脂、PEEK（ポリエーテルエーテルケトン）樹脂、フッ素樹脂、フッ素ゴム、シリコンゴム、EPDM（エチレンプロピレン）ゴム、ポリカルボジイミド、ポリアミドなど、燃料電池の発電状態に耐えられる、熱可塑性樹脂であれば好ましく用いることができる。

[0061] この樹脂と、導電性フィラーと、或いはこれらの二種以上の材料を混合する。導電性フィラーとしては、カーボンブラック、ケッチェンブラック、アセチレンブラック、カーボンファイバー、カーボンナノファイバー、カーボンナノチューブ、黒鉛、ガラス状カーボン、金属粉末、金属繊維などを用いることができる。これらの材料を、樹脂と導電性フィラーとの重量割合比（樹脂／導電性フィラー）が5／95から75／25の範囲となるように混合する。その後、この混合物をセパレータ12として成型する。セパレータ12の形状はどのような形でもよく、図8に示すようなガス流路を確保した形状、図9に示す平板形状などに限定されず、その他の形状とすることができる。この成型物より成るセパレータと、前述の第1の実施の形態において説明した炭素触媒2が形成された基体3、すなわち触媒機能を有するガス拡散電極とを密着させて、樹脂の熔融温度付近まで加熱することにより、両者を成型し、一体化することができる。これにより、目的とする触媒機能とガス拡散機能に加えて、セパレータ機能を有する燃料電池部材10を得ることができる。

[0062] [2] 第2の作製方法

あらかじめ、セパレータ 12 を構成する溶液を作製する。溶液としては、導電性フィラーを分散した樹脂溶液を用いることができる。樹脂の組成は、熱硬化性樹脂あるいは熱可塑性樹脂が使用できる。たとえばポリプロピレン、ポリスチレン、シンジオタクチックポリスチレン、ABS 樹脂、ポリブタジエン、PPS 樹脂、PEEK 樹脂、フッ素樹脂、フッ素ゴム、シリコンゴム、EPDM ゴム、ポリカルボジイミド、ポリアミド、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、ポリエステル樹脂など、燃料電池の発電状態に耐えられる、樹脂であればよい。

[0063] 導電性フィラーは、カーボンブラック、ケッチェンブラック、アセチレンブラック、カーボンファイバー、カーボンナノファイバー、カーボンナノチューブ、黒鉛、ガラス状カーボン、金属粉末、金属繊維など、あるいはこれらの二種類以上の混合物を使用できる。これら樹脂と導電性フィラーとを、樹脂／導電性フィラーの重量割合比が 5／95 から 75／25 の範囲となるように混合する。そしてこの樹脂溶液を、前述した炭素触媒 2 が形成された触媒機能を有する基体 3、例えばガス拡散電極の片面に塗布し、必要に応じて乾燥、熱処理することでセパレータ機能を付与し、燃料電池部材 10 を形成する。塗布方法は、既存のいずれの方法でもよく、ディッピング、刷毛塗り、グラビアなどコーターを用いる方法、スプレー法など様々な方法が可能である。

この第 2 の作製方法による場合は、連続的生産が可能であり、極端な低コスト化が可能になる。

[0064] [4] 第 4 の実施の形態（燃料電池）

次に、上述のガス拡散機能を有する基体より成る触媒を、アノード電極及び／又はカソード電極に適用した燃料電池について説明する。

第 2 の実施の形態において説明した図 7 に示す膜電極接合体をセパレータで挟むことによって、図 10 に示す燃料電池 50 を得ることができる。この例においては、固体電解質 11 の両側に炭素触媒（図示せず）が形成される側を固体電解質 11 と接する側としてガス拡散電極 1A 及び 1B が接合され

、更にその外側からガス流路を有する形状のセパレータ 12 A 及び 12 B で挟み込み、一体化して燃料電池 50 を構成する例を示す。この場合、ガス拡散電極 1 A 又は 1 B とセパレータ 12 A 又は 12 B が一体化されて、それぞれ燃料電池部材 10 A 及び 10 B を含む構成としてもよい。

また、上述のガス拡散機能を有する基体より成る触媒は、連続したシート状でも作製可能であるため、膜電極接合体および燃料電池を連続で作製することもできる。

また、上述のガス拡散層機能を有する基体より成る触媒と、対極側に一般的に用いられている白金などの触媒を使用した電極との組み合わせでもよい。

[0065] 図 11 に、本実施の形態の一例の燃料電池 50 における発電態様を模式的に示す。燃料電池 50 は、固体電解質 11 を挟むように、アノード電極触媒（燃料極）として機能するガス拡散電極 1 A、カソード電極触媒（酸化剤極）として機能するガス拡散電極 1 B が接合され、その外側にセパレータ 12 A 及び 12 B が一体化されて構成される。

固体電解質 11 としては、上述したようにパーフルオロスルホン酸樹脂膜を代表とするフッ素系陽イオン交換樹脂膜が用いられる。

この燃料電池は、前述の膜電極接合体の両面をセパレータ 12 A 及び 12 B で挟み、ホットプレス等により密着させることにより、一体化することができる。

[0066] 従来の燃料電池では、集電体としての機能も有する多孔質のシート（例えば、カーボンペーパー）からなるガス拡散電極を、セパレータとアノード及びカソード電極触媒との間に介在させていた。

これに対して、本発明の実施の形態による燃料電池では、基体との接触抵抗を低減した炭素触媒をアノード電極触媒及びカソード電極触媒として用いるものである。特に、炭素触媒をナノシェル構造とするときは比表面積が大きく、高い触媒活性が得られる。このような構成とすることにより、部品点数の削減、製造コストの低減化を図ることができると共に、炭素触媒と基体

すなわちガス拡散電極との接触抵抗を低減化できるので、電気伝導性を改善し、良好な発電特性を得ることが可能となる。

[0067] 上記セパレータ 1 2 A 及び 1 2 B は、アノード及びカソード電極触媒であるガス拡散電極 1 A 及び 1 B を支持すると共に、燃料ガス H_2 や酸化剤ガス O_2 等の反応ガスの供給・排出を行う。そして、ガス拡散電極 1 A 及び 1 B にそれぞれ反応ガスが供給されると、両電極に備えられた炭素触媒と固体電解質 1 1 との境界において、気相（反応ガス）、液相（固体高分子電解質膜）、固相（両電極が持つ触媒）の三相界面が形成される。そして、電気化学反応を生じさせることで直流電力が発生する。

上記電気化学反応において、

カソード側（ガス拡散電極 1 B）： $O_2 + 4 H^+ + 4 e^- \rightarrow 2 H_2O$

アノード側（ガス拡散電極 1 A）： $H_2 \rightarrow 2 H^+ + 2 e^-$

の反応が起こり、アノード側で生成された H^+ イオンは固体電解質 1 1 中をカソード側に向かって移動し、 e^- （電子）は外部の負荷を通過してカソード側に移動する。

一方、カソード側では酸化剤ガス中に含まれる酸素と、アノード側から移動してきた H^+ イオン及び e^- とが反応して水が生成される。この結果、上述の燃料電池は、水素と酸素とから直流電力を発生し、水を生成することになる。

[0068] [5] 第 5 の実施の形態（蓄電装置）

次に、上述の触媒を電極材に適用した蓄電装置について説明する。

図 1 2 に本実施の形態の蓄電装置の一例として、蓄電容量に優れた電気二重層キャパシタ 6 0 の概略構成図を示す。

図 1 2 に示す電気二重層キャパシタ 6 0 は、セパレータ 6 3 を介して、分極性電極である第 1 の電極 6 1 及び第 2 の電極 6 2 が対向し、外装蓋 6 4 a と外装ケース 6 4 b の中に收容されている。また、第 1 の電極 6 1 及び第 2 の電極 6 2 は、それぞれ集電体 6 5 を介して、外装蓋 6 4 a と外装ケース 6 4 b に接続されている。また、セパレータ 6 3 には、電解液が含浸されてい

る。そして、ガasket 66 を介して電氣的に絶縁させた状態で、外装蓋 64a と外装ケース 64b とをかしめて密封させて電気二重層キャパシタ 60 が構成される。

[0069] 上記の本実施の形態の電気二重層キャパシタ 60 において、上述の炭素触媒が形成された基体を第 1 の電極 61 及び第 2 の電極 62 に適用することができる。そして、電極材に炭素触媒が適用された電気二重層キャパシタを構成することができる。

上述の炭素触媒は、基体との間の接触抵抗が低減化されているので、キャパシタにおいて電荷が蓄積する電極界面を確実に保持することができる。さらに、上述の炭素触媒は、電解液に対して電気化学的に不活性であり、適度な電気導電性を有する。このため、キャパシタの電極として適用することにより、電極の単位体積あたりの静電容量を向上させることができる。

[0070] また、上述のキャパシタと同様に、例えば、リチウムイオン二次電池の負極材等のように、炭素材料から構成される電極材として上述の炭素触媒が形成された基体を適用することができる。そして、炭素触媒を前述したようにナノシェル構造とするときは、その比表面積が大きいことにより、蓄電容量の大きな二次電池を構成することができる。

[0071] 本発明の触媒は、上述の例に限定されることなく、例えば白金等の貴金属を含む環境触媒の代替品として使用することも可能である。以下この例について説明する。

汚染空気に含まれる汚染物質を（主にガス状物質）等を分解処理により除去するための排ガス浄化用触媒として、白金等の貴金属系の材料が単独又は複合物として構成された触媒材料による環境触媒が用いられている。

これらの白金等の貴金属を含む排ガス浄化用触媒の代替品として、上述の炭素触媒が形成された基体を使用することができる。上述の炭素触媒をナノシェル構造とする場合は、触媒作用がより向上しているため、汚染物質等の被処理物質の分解機能を有する。

このため、上述の触媒を用いて環境触媒を構成することにより、白金等の

高価な貴金属類を使用する必要がないため、低コストの環境触媒を提供することができる。また、炭素触媒をナノシェル構造とすることは、比表面積が大きいことにより、単位体積あたりの被処理物質を分解する処理面積を大きくすることができ、単位体積あたりの分解機能が優れた環境触媒を構成できる。

なお、上述の炭素触媒を担体として、従来の環境触媒に使用されている白金等の貴金属系の材料を単独に、又は複合化物として担持させることにより、より分解機能等の触媒作用に優れた環境触媒を構成することができる。

なお、上述の炭素触媒を備える環境触媒は、上述の排ガス浄化用触媒だけでなく、水処理用の浄化触媒として用いることもできる。

[0072] また、本発明の触媒は、その他の種々の白金触媒の代替品として使用することができる。つまり、白金等の貴金属を含む化学工業用の一般的なプロセス触媒の代替品として、上述の環境触媒以外の各種触媒として使用可能である。この触媒によれば、白金等の高価な貴金属類を使用することなく、低コストの化学反応プロセス触媒を提供することができる。さらに、炭素触媒をナノシェル構造とすることは、比表面積が大きいことにより、単位体積あたりの化学反応効率に優れた化学反応プロセス触媒を構成することができる。

このような化学反应用の炭素触媒は、例えば、水素化反应用触媒、脱水素反应用触媒、酸化反应用触媒、重合反应用触媒、改質反应用触媒、水蒸気改質用触媒等に適用することができる。更に具体的には、「触媒調製（講談社）白崎高保、藤堂尚之共著、1975年」等の触媒に関する文献を参照し、各々の化学反応に上述の触媒を適用することが可能である。

[0073] 次に、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明は、下記の実施例に限定されるものではない。

（実施例1）

〔触媒機能を有するガス拡散電極の調製〕

四つ口フラスコにアクリロニトリル（和光純薬工業（株）製）30.93g、メタクリル酸（和光純薬工業（株）製）4.07g、純水300mlを

入れ、窒素ガスにより15分間バブリングを行った。次に、オイルバスにフラスコをセットし、70℃に調整した。そして、ペルオキシ二硫酸カリウム（和光純薬工業（株）製）100mgを純水50mlに溶解した溶液を70℃に調整したフラスコ内に投入し、窒素ガス雰囲気中で攪拌しながら4時間重合させた。この後放冷し、乳白色液の溶液を得た。

次に、乳白色液の溶液を濃縮後、濃縮液を60℃で真空乾燥し、約20gのポリアクリロニトリル-ポリメタクリル酸共重合体（PAN-co-PMA）を得た。

[0074] 酸化コバルト（シーアイ化成（株）製、NanoTek（登録商標）、平均粒径2nm）0.18gをジメチルホルムアミド（和光純薬工業（株）製）94gに十分に分散させた後、上述のPAN-co-PMA5.82gを溶解し溶液を得た。このとき全固形分に対する酸化コバルトは3質量%であり、溶液全量に対する全固形分は6質量%であった。

ガス拡散電極として、カーボンペーパー（東レ（株）製、商品名TGPH-060）2.3×2.3cm²を用い、この片面に上記樹脂溶液をスプレー法によりコートした。

[0075] 〔不融化処理〕

その後、コートしたガス拡散電極を、強制循環式乾燥機内にセットした。そして、空気雰囲気下で、30分間で室温から150℃まで昇温し、続いて2時間かけて150℃から220℃まで昇温した。その後、220℃でそのまま3時間保持し、不融化を行った。

[0076] 〔炭素化処理〕

まず、不融化処理したガス拡散電極を焼成炉に入れ、20分間窒素パージし、1.5時間かけて室温から900℃まで昇温した。この後、900℃で1時間保持し、炭素化処理を行い、炭素触媒が形成されたガス拡散電極を製作した。

[0077] 〔発電性能特性〕

得られた、炭素触媒が形成されたガス拡散電極の触媒面に、5%NaFi

on（登録商標）分散液（アルドリッチ社製）700 μ Lを、印刷機を用いて塗布した。その後、強制循環乾燥機中110°Cで3時間乾燥しカソード電極とした。次に、アノード側に白金を担持したアノード電極（東レ（株）製、商品名TGPH-060）2.3 $\times$ 2.3 cm²を、また固体電解質膜として、Nafion（登録商標）112（デュポン社製、商品名）を準備した。そして、固体高分子膜を各ガス拡散電極で挟み、ホットプレス機を使い150°C、10分間圧着させ、MEA（膜電極接合体）を作製した。

上記の方法で作製したMEAを用いて、加温80°Cでアノード側には水素を200 ml/min、カソード側には酸素を200 ml/minで流し発電試験を行った。その結果、開回路電圧0.79 V、電流密度0.5 A/cm²時の電圧0.35 Vの結果が得られた。

[0078]（比較例1）

〔ポリアクリロニトリルーポリメタクリル酸共重合体（PAN-co-PMA）の調製〕

四つ口フラスコにアクリロニトリル（和光純薬工業（株）製）30.93 g、メタクリル酸（和光純薬工業（株）製）4.07 g、純水300 mlを入れ、窒素ガスにより15分間バブリングを行なった。次に、オイルバスにフラスコをセットし、70°Cに調整した。そして、ペルオキシ二硫酸カリウム（和光純薬工業（株）製）100 mgを純水50 mlに溶解した溶液を70°Cに調整したフラスコ内に投入し、窒素ガス雰囲気中で攪拌しながら4時間重合させた。この後、放冷し、乳白色液の溶液を得た。

次に、乳白色の溶液を濃縮後、濃縮液を60°Cで真空乾燥し、約20 gのポリアクリロニトリルーポリメタクリル酸共重合体（PAN-co-PMA）を得た。

[0079]〔コバルト化合物添加PAN-co-PMAナノファイバーの調製〕

酸化コバルト（シーアイ化成（株）製、商品名NanoTek（登録商標）、平均粒径2 nm）0.18 gをジメチルホルムアミド（和光純薬工業（株）製）94 gに十分に分散させた後、上述のPAN-co-PMA 5.8

2 g を溶解し紡糸溶液を得た。このとき全固形分に対する酸化コバルトは3質量%であり、溶液全量に対する全固形分は6質量%であった。

この紡糸溶液を、印加電圧25～28 kV、吐出圧力3～7 kPa、吐出先端内口径0.31 mmφ、ノズルとコレクター間距離0.15～0.20 mの条件で電界紡糸し、ナノファイバー不織布を得た。

[0080] 〔不融化処理〕

上述の方法で得られたナノファイバー不織布の4辺をクリップで挟み、強制循環式乾燥機内にセットした。そして、空気雰囲気下で、30分間で室温から150℃まで昇温し、続いて2時間かけて150℃から220℃まで昇温した。その後、220℃でそのまま3時間保持し、ナノファイバー不織布の不融化を行なった。

[0081] 〔炭素化処理〕

上述の方法で不融化処理したナノファイバー不織布を石英管に入れ、楕円面反射型赤外線ゴールドイメージ炉にて、20分間窒素ガスをパージし、1.5時間かけて室温から900℃まで昇温した。この後、900℃で1時間保持し、ナノファイバー不織布の炭素化処理を行なった。

[0082] 〔粉碎処理〕

遊星ボールミル（フリッチュ社製、商品名P-7）内に1.5 mmφのジルコニアボールをセットし、上述の方法で得られた試料を回転速度800 rpmで5分間粉碎した。粉碎した試料を取り出し、目開き105 μmの篩いを通したものを炭素触媒とした。

[0083] 〔電極層：触媒分散液の調製〕

上記グラフト化した炭素触媒100 mgに5% Nafion（登録商標）分散液（アルドリッチ社製、商品名）を723 μL添加し30分以上超音波処理を行ない、次に乳鉢を用いて混合し粘度を調製することで触媒分散液を得た。

[0084] 〔発電性能特性〕

上記触媒分散液100 mgをガス拡散電極（東レ（株）製、商品名TGPR

H-060) 2.3 × 2.3 cm²に印刷機を用いて塗布し、強制循環乾燥機中110℃で3時間乾燥しカソード電極とした。次に、アノード側に白金を担持したアノード電極（東レ（株）製、商品名TGP-H-060) 2.3 × 2.3 cm²を、また固体電解質膜として、Nafion（登録商標）112（デュポン社製、商品名）を準備した。そして固体高分子膜を各ガス拡散電極で挟み、ホットプレス機を使い150℃、10分間圧着させ、MEA（膜電極接合体）を作製した。

上記の方法で作製したMEAを用いて、加温80℃でアノード側には水を200ml/min、カソード側には酸素を200ml/minで流し発電試験を行った。その結果、開回路電圧0.74V、電流密度0.5A/cm²時の電圧0.17Vの結果が得られた。

[0085] 上記実施例1及び比較例1における発電性能特性の結果を図13に示す。図13から明らかなように、実施例1においては、比較例1と比べて低い電流密度で相対的に高い電圧が得られており、発電性能が改善されていることが明らかである。

[0086] （実施例2）

次に、実施例2として、ガス拡散機能を有する基体に炭素触媒を形成し、更にセパレータ機能を付与した燃料電池部材の例について説明する。

〔セパレータ溶液の調製〕

フェノール樹脂（群栄化学工業（株）製）10gに、メタノール（和光純薬工業（株）製）100mlを混合して混合溶液を調製した。この溶液に、ケッチェンブラックEC600JD（ライオン（株）製、商品名）を5g投入し、カーボン／樹脂混合溶液を得た。

[0087] 〔触媒機能とセパレータ機能を持つガス拡散電極の調製〕

実施例1で作製した触媒機能を有するガス拡散電極の触媒面と反対側に、印刷機を用いて、上記カーボン／樹脂混合溶液を塗布した。その後、乾燥機に入れ、60℃100分、100℃100分乾燥、熱処理した。その後、セパレータ層をより緻密にするために、ホットプレスにより、180℃で5分

間加圧した。

[0088] 〔発電性能特性〕

得られた触媒機能とセパレータ機能を持つガス拡散電極の触媒面に、5% Nafion (登録商標) 分散液 (アルドリッチ社製) 700 μ L を、印刷機を用いて塗布した。その後、強制循環乾燥機中 110°C で3時間乾燥しカソード電極とした。次に、アノード側に白金を担持したアノード電極 (東レ (株) 製、商品名 TGP-H-060) 2.3 $\times$ 2.3 cm² を、また固体電解質膜として、Nafion (登録商標) 112 (デュポン社製、商品名) を準備した。そして固体高分子膜を各ガス拡散電極で挟み、ホットプレス機を使い 150°C、10分間圧着させた。

上記の方法で作製した電極を用いて、加温 80°C でアノード側には水素を 200 ml/min、カソード側には酸素を 200 ml/min で流し発電試験を行った。その結果、開回路電圧 0.78 V、電流密度 0.5 A/cm² 時の電圧 0.36 V の結果が得られた。

[0089] (実施例 3)

〔ポリアクリロニトリル-ポリメタクリル酸共重合体 (PAN-co-PMA) の調製〕

四つ口フラスコにアクリロニトリル (和光純薬工業 (株) 製) 30.93 g、メタクリル酸 (和光純薬工業 (株) 製) 4.07 g、純水 300 ml を入れ、窒素ガスにより 15 分間バブリングを行なった。次に、オイルバスにフラスコをセットし、70°C に調整した。そして、ペルオキシ二硫酸カリウム (和光純薬工業 (株) 製) 100 mg を純水 50 ml に溶解した溶液を 70°C に調整したフラスコ内に投入し、窒素ガス雰囲気中で攪拌しながら 4 時間重合させた。この後、放冷し、乳白色の溶液を得た。

次に、この乳白色の溶液を濃縮後、濃縮液を 60°C で真空乾燥し、約 20 g のポリアクリロニトリル-ポリメタクリル酸共重合体 (PAN-co-PMA) を得た。

[0090] 〔コバルト化合物添加 PAN-co-PMA ナノファイバーの調製〕

酸化コバルト（シーアイ化成（株）製、商品名NanoTek（登録商標）、平均粒径2 nm）0.18 gをジメチルホルムアミド（和光純薬工業（株）製）94 gに十分に分散させた後、上述のPAN-co-PMA 5.82 gを溶解し紡糸溶液を得た。このとき、全固形分に対する酸化コバルトは3質量%であり、溶液全量に対する全固形分は6質量%であった。

この紡糸溶液を、印加電圧25～28 kV、吐出圧力3～7 kPa、吐出先端内口径0.31 mmφ、ノズルとコレクター間距離0.15～0.20 mの条件で、ガス拡散電極として、カーボンペーパー（東レ（株）製、商品名TGPH-060）2.3×2.3 cm²の片面に電解紡糸を行い、コートした。

[0091] 〔不融化処理〕

上述の方法で得られたナノファイバーコートガス拡散電極の4辺をクリップで挟み、強制循環式乾燥機内にセットした。そして、空気雰囲気下で、30分間で室温から150℃まで昇温し、続いて2時間かけて150℃から220℃まで昇温した。その後、220℃でそのまま3時間保持し、不融化を行なった。

[0092] 〔炭素化処理〕

上述の方法で不融化処理したガス拡散電極を焼成炉に入れ、20分間窒素パージし、1.5時間かけて室温から900℃まで昇温した。この後、900℃で1時間保持し、炭素化処理を行って、触媒機能を有するガス拡散電極を作製した。

得られた触媒機能を有するガス拡散電極の顕微鏡写真を図14に示す。図14より、この例においては、基体がやや太い繊維状とされてガス拡散機能を有し、且つ、炭素触媒がより細い繊維状とされて、基体に絡みつ়構造となっており、強固に結合されている様子がわかる。

[0093] 〔発電性能特性〕

この触媒機能を持つガス拡散電極の触媒面に、5%Nafion（登録商標）分散液（アルドリッチ社製）700 μLを、印刷機を用いて塗布した。そ

の後、強制循環乾燥機中 110°C で3時間乾燥しカソード電極とした。次に、アノード側に白金を担持したアノード電極（東レ（株）製、商品名 TGP-H-060） $2.3 \times 2.3 \text{ cm}^2$ を、また固体電解質膜として、Nafion（登録商標）112（デュポン社製、商品名）を準備した。そして固体高分子膜を各ガス拡散電極で挟み、ホットプレス機を使い 150°C 、10分間圧着させ、MEA（膜電極接合体）を作製した。

上記の方法で作製したMEAを用いて、加温 80°C でアノード側には水を 200 ml/min 、カソード側には酸素を 200 ml/min で流し発電試験を行った。その結果、開回路電圧 0.80 V 、電流密度 0.5 A/cm^2 時の電圧 0.36 V の結果が得られた。

[0094]（実施例4）

〔触媒機能を持つガス拡散電極の調製〕

四つ口フラスコにアクリロニトリル（和光純薬工業（株）製） 30.93 g 、メタクリル酸（和光純薬工業（株）製） 4.07 g 、純水 300 ml を入れ、窒素ガスにより15分間バブリングを行った。次に、オイルバスにフラスコをセットし、 70°C に調整した。そして、ペルオキシ二硫酸カリウム（和光純薬工業（株）製） 100 mg を純水 50 ml に溶解した溶液を 70°C に調整したフラスコ内に投入し、窒素ガス雰囲気中で攪拌しながら4時間重合させた。この後放冷し、乳白色の溶液を得た。

次に、この乳白色の溶液を濃縮後、濃縮液を 60°C で真空乾燥し、約 20 g のポリアクリロニトリル-ポリメタクリル酸共重合体（PAN-co-PMA）を得た。

酸化コバルト（シーアイ化成（株）製、商品名 NanoTek（登録商標）、平均粒径 2 nm ） 0.18 g をジメチルホルムアミド（和光純薬工業（株）製） 94 g に十分に分散させた後、上述の PAN-co-PMA 5.82 g を溶解し溶液を得た。このとき全固形分に対する酸化コバルトは3質量%であり、溶液全量に対する全固形分は6質量%であった。

[0095] 〔導電性フィラーの添加〕

上記樹脂溶液に、ケッチェンブラックEC600JD（ライオン（株）製、商品名）を10質量%添加し、カーボン混合溶液を得た。

ガス拡散電極として、カーボンペーパー（東レ（株）製、商品名TGPH-060） $2.3 \times 2.3 \text{ cm}^2$ を用い、この片面に上記樹脂溶液を印刷機によりコートした。

[0096] 〔不融化处理〕

その後、コートしたガス拡散電極を、強制循環式乾燥機内にセットした。そして、空気雰囲気下で、30分間で室温から150℃まで昇温し、続いて2時間かけて150℃から220℃まで昇温した。その後、220℃でそのまま3時間保持し、不融化を行った。

[0097] 〔炭素化处理〕

まず、不融化处理したガス拡散電極を焼成炉に入れ、20分間窒素パージし、1.5時間かけて室温から900℃まで昇温した。この後、900℃で1時間保持し、炭素化处理を行って、炭素触媒が形成されたガス拡散電極を作製した。

[0098] 〔発電性能特性〕

得られた、触媒機能を持つガス拡散電極の触媒面に、5%Nafion（登録商標）分散液（アルドリッチ社製）700 μL を、印刷機を用いて塗布した。その後、強制循環乾燥機中110℃で3時間乾燥しカソード電極とした。次に、アノード側に白金を担持したアノード電極（東レ（株）製、商品名TGPH-060） $2.3 \times 2.3 \text{ cm}^2$ を、また固体電解質膜として、Nafion（登録商標）112（デュポン社製、商品名）を準備した。そして固体高分子膜を各ガス拡散電極で挟み、ホットプレス機を使い150℃、10分間圧着させ、MEA（膜電極接合体）を作製した。

上記の方法で作製したMEAを用いて、加温80℃でアノード側には水を200ml/min、カソード側には酸素を200ml/minで流し発電試験を行った。その結果、開回路電圧0.78V、電流密度0.5A/cm²時の電圧0.35Vの結果が得られた。

[0099] (実施例 5)

〔ガス拡散電極の調製〕

〔ポリアクリロニトリル-ポリメタクリル酸共重合体 (PAN-co-PMA) の調製〕

四つ口フラスコにアクリロニトリル (和光純薬工業 (株) 製) 30.93 g、メタクリル酸 (和光純薬工業 (株) 製) 4.07 g、純水 300 ml を入れ、窒素ガスにより 15 分間バブリングを行なった。次に、オイルバスにフラスコをセットし、70℃に調整した。そして、ペルオキシ二硫酸カリウム (和光純薬工業 (株) 製) 100 mg を純水 50 ml に溶解した溶液を 70℃に調整したフラスコ内に投入し、窒素ガス雰囲気中で攪拌しながら 4 時間重合させた。この後、放冷し、乳白色の溶液を得た。

次に、この乳白色の溶液を濃縮後、濃縮液を 60℃で真空乾燥し、約 20 g のポリアクリロニトリル-ポリメタクリル酸共重合体 (PAN-co-PMA) を得た。

この樹脂を、ジメチルホルムアミド (和光純薬工業 (株) 製) 94 g に十分に分散させた後、上述の PAN-co-PMA 5.82 g を溶解し紡糸溶液を得た。この紡糸溶液を、印加電圧 25~28 kV、吐出圧力 3~7 kPa、吐出先端内口径 0.31 mmφ、ノズルとコレクター間距離 0.15~0.20 m の条件で電界紡糸し、ナノファイバー不織布を得た。

[0100] 上述の方法で得られたナノファイバー不織布の 4 辺をクリップで挟み、強制循環式乾燥機内にセットした。そして、大気中にて、30 分間で室温から 150℃まで昇温し、続いて 2 時間かけて 150℃から 220℃まで昇温した。その後、220℃でそのまま 3 時間保持し、ナノファイバー不織布の不融化を行なった。

上述の方法で不融化処理したナノファイバー不織布を焼成炉に入れ、20 分間アルゴンガスをパージし、12 時間かけて室温から 2950℃まで昇温した。この後、2950℃で 1 時間保持し、ナノファイバー不織布のガス拡散電極を作製した。

[0101] 〔触媒機能を持つガス拡散電極の調製〕

四つ口フラスコにアクリロニトリル（和光純薬工業（株）製）30.93 g、メタクリル酸（和光純薬工業（株）製）4.07 g、純水300 mlを入れ、窒素ガスにより15分間バブリングを行った。次に、オイルバスにフラスコをセットし、70℃に調整した。そして、ペルオキシ二硫酸カリウム（和光純薬工業（株）製）100 mgを純水50 mlに溶解した溶液を70℃に調整したフラスコ内に投入し、窒素ガス雰囲気中で攪拌しながら4時間重合させた。この後放冷し、乳白色液の溶液を得た。

次に、乳白色液の溶液を濃縮後、濃縮液を60℃で真空乾燥し、約20 gのポリアクリロニトリル-ポリメタクリル酸共重合体（PAN-co-PMA）を得た。

[0102] 酸化コバルト（シーアイ化成（株）製、NanoTek（登録商標）、平均粒径2 nm）0.18 gをジメチルホルムアミド（和光純薬工業（株）製）94 gに十分に分散させた後、上述のPAN-co-PMA 5.82 gを溶解し溶液を得た。このとき全固形分に対する酸化コバルトは3質量%であり、溶液全量に対する全固形分は6質量%であった。

ガス拡散電極として、上記で作製したカーボンナノファイバー不織布を用い、この片面に上記樹脂溶液をスプレー法によりコートした。

[0103] 〔不融化処理〕

その後、コートしたガス拡散電極を、強制循環式乾燥機内にセットした。そして、大気中にて、30分間で室温から150℃まで昇温し、続いて2時間かけて150℃から220℃まで昇温した。その後、220℃でそのまま3時間保持し、不融化を行った。

〔炭素化処理〕

まず、不融化処理したガス拡散電極を焼成炉に入れ、20分間窒素パージし、1.5時間かけて室温から900℃まで昇温した。この後、900℃で1時間保持し、炭素化処理を行い、触媒機能を有するガス拡散電極を作製した。

[0104] 〔発電性能特性〕

得られた、触媒機能を持つガス拡散電極の触媒面に、5% N a f i o n（登録商標）分散液（アルドリッチ社製）700 μ Lを、印刷機を用いて塗布した。その後、強制循環乾燥機中110℃で3時間乾燥しカソード電極とした。次に、アノード側に白金を担持したアノード電極（東レ（株）製、商品名 T G P - H - 0 6 0）2.3 $\times$ 2.3 cm²を、また固体電解質膜として、N a f i o n（登録商標）112（デュポン社製、商品名）を準備した。そして固体高分子膜を各ガス拡散電極で挟み、ホットプレス機を使い150℃、10分間圧着させ、M E A（膜電極接合体）を作製した。

上記の方法で作製したM E Aを用いて、加温80℃でアノード側には水素を200 ml/min、カソード側には酸素を200 ml/minで流し発電試験を行った。その結果、開回路電圧0.80 V、電流密度0.5 A/cm²時の電圧0.36 Vの結果が得られた。

[0105] 本発明は、上述の構成に限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲でその他様々な構成が取り得る。

符号の説明

[0106] 1 触媒、1 A, 1 B ガス拡散電極、2 炭素触媒、3 基体、4 バインダー、5 導電性フィラー、10, 10 A, 10 B 燃料電池部材、11 固体電解質、12, 12 A, 12 B セパレータ、50 燃料電池、12, 12 A, 12 B セパレータ、60 電気二重層キャパシタ、61 第1の電極、62 第2の電極、63 セパレータ、64 a 外装蓋、64 b 外装ケース、65 集電体、66 ガスケット

請求の範囲

- [請求項1] 基体の少なくとも一部に導電性領域が設けられ、
前記導電性領域に炭素触媒が形成されて成る
触媒。
- [請求項2] 前記基体が、導電性材料より成る請求項1に記載の触媒。
- [請求項3] 前記基体が、気体を通過させる構造を少なくとも一部に有する請求
項1又は2に記載の触媒。
- [請求項4] 前記基体が、成型物である請求項1乃至3に記載の触媒。
- [請求項5] 前記基体が、カーボン、金属、無機材料、樹脂の少なくともいずれ
か又はこれらの組み合わせより成る請求項1乃至4に記載の触媒。
- [請求項6] 前記炭素触媒は、窒素原子及び／又はホウ素原子を含有する請求項
1乃至5に記載の触媒。
- [請求項7] 前記炭素触媒に含まれる前記窒素原子及び／又はホウ素原子の含有
量の合計が、炭素触媒の全重量に対し0.5質量%以上20質量%以
下である請求項6に記載の触媒。
- [請求項8] 前記炭素触媒に、遷移金属又は前記遷移金属の化合物が含まれてい
る請求項1乃至7に記載の触媒。
- [請求項9] 前記遷移金属が、コバルト（C o）、鉄（F e）、マンガン（M n
）、ニッケル（N i）、銅（C u）、チタン（T i）、クロム（C r
）、亜鉛（Z n）から選ばれる少なくとも一種である請求項8に記載
の触媒。
- [請求項10] 前記遷移金属の化合物が、塩化コバルト、酸化コバルト、フタロシ
アニンコバルト、塩化鉄、酸化鉄、フタロシアニン鉄から選ばれる少
なくとも一種である請求項8に記載の触媒。
- [請求項11] 炭素前駆体高分子を調製する工程と、
前記炭素前駆体高分子を、基体の導電性領域に付着させる工程と、
前記炭素前駆体高分子を炭素化する工程と、を含む
触媒の製造方法。

- [請求項12] 前記基体を成型する工程と、を更に含む請求項 1 1 に記載の触媒の製造方法。
- [請求項13] 前記炭素前駆体高分子が、窒素原子及び／又はホウ素原子を含有する高分子化合物である請求項 1 1 又は 1 2 に記載の触媒の製造方法。
- [請求項14] 前記炭素前駆体高分子が、一部又は全部にポリアクリロニトリル又はその共重合体が含まれる請求項 1 1 乃至 1 3 に記載の触媒の製造方法。
- [請求項15] 前記炭素前駆体高分子に、遷移金属又は前記遷移金属の化合物を混合する工程を、更に含む請求項 1 1 乃至 1 4 に記載の触媒の製造方法。
- [請求項16] 前記遷移金属が、コバルト (C o)、鉄 (F e)、マンガン (M n)、ニッケル (N i)、銅 (C u)、チタン (T i)、クロム (C r)、亜鉛 (Z n) から選ばれる少なくとも一種である請求項 1 5 に記載の触媒の製造方法。
- [請求項17] 前記遷移金属の化合物が、塩化物、酸化物、有機物、有機錯体から選ばれる少なくとも一種である請求項 1 5 に記載の触媒の製造方法。
- [請求項18] 前記遷移金属の化合物が、塩化コバルト、酸化コバルト、フタロシアニンコバルト、塩化鉄、酸化鉄、フタロシアニン鉄から選ばれる少なくとも一種である請求項 1 5 に記載の触媒の製造方法。
- [請求項19] 前記炭素前駆体高分子を炭素化する工程において、300℃以上1500℃以下で熱処理する請求項 1 1 乃至 1 8 に記載の触媒の製造方法。
- [請求項20] 前記炭素前駆体高分子を炭素化する工程の後に、窒素又はホウ素の少なくともいずれかを導入する工程を含む請求項 1 1 乃至 1 9 に記載の触媒の製造方法。
- [請求項21] 固体電解質と、
前記固体電解質を挟んで対向配置されたガス拡散電極と、を備え、
前記ガス拡散電極は、少なくとも一部に、炭素触媒が形成されて成

る

膜電極接合体。

[請求項22]

炭素前駆体高分子を調製する工程と、

前記炭素前駆体高分子を、ガス拡散電極の少なくとも一部に付着させる工程と、

前記炭素前駆体高分子を炭素化する工程と、

固体電解質と、前記炭素触媒が形成されたガス拡散電極とを一体化する工程と、を含む

膜電極接合体の製造方法。

[請求項23]

基体の少なくとも一部に炭素触媒が形成されて成るガス拡散電極と、セパレータとが、一体に形成されて成る燃料電池部材。

[請求項24]

炭素前駆体高分子を調製する工程と、

前記炭素前駆体高分子を、ガス拡散電極を構成する基体の少なくとも一部に付着させる工程と、

前記炭素前駆体高分子を炭素化して炭素触媒を形成する工程と、

前記炭素触媒が形成されている部分の少なくとも一部を残して、前記基体をセパレータと一体化する工程と、を含む

燃料電池部材の製造方法。

[請求項25]

固体電解質と、

前記固体電解質を挟んで対向配置されたガス拡散電極と、を備え、

前記ガス拡散電極は、前記固体電解質を挟む側に、炭素触媒が形成されて成る

燃料電池。

[請求項26]

前記ガス拡散電極の、前記炭素触媒が形成される側とは反対側に、セパレータが一体に形成されて成る請求項25に記載の燃料電池。

[請求項27]

電極材と電解質とを備えた蓄電装置において、

前記電極材が、炭素触媒を備える

蓄電装置。

補正された請求の範囲
[2009年10月22日(22.10.2009)国際事務局受理]

【請求項 1】(補正後)

基体の少なくとも一部に、気体を通過させるガス拡散機能を有する導電性領域が設けられ、

前記導電性領域に、炭素前駆体高分子を付着させて炭素化させた炭素触媒が形成されて成る

ガス拡散電極。

【請求項 2】(補正後)

前記基体が、導電性材料より成る請求項 1 に記載のガス拡散電極。

【請求項 3】(削除)

【請求項 4】(補正後)

前記基体が、成型物である請求項 1 又は 2 に記載のガス拡散電極。

【請求項 5】(補正後)

前記基体が、カーボン、金属、無機材料、樹脂の少なくともいずれか又はこれらの組み合わせより成る請求項 1、2 又は 4 のいずれかに記載のガス拡散電極。

【請求項 6】(補正後)

前記炭素触媒は、窒素原子及び／又はホウ素原子を含有する請求項 1、2、4 又は 5 のいずれかに記載のガス拡散電極。

【請求項 7】(補正後)

前記炭素触媒に含まれる前記窒素原子及び／又はホウ素原子の含有量の合計が、炭素触媒の全重量に対し 0.5 質量%以上 20 質量%以下である請求項 6 に記載のガス拡散電極。

【請求項 8】(補正後)

前記炭素触媒に、遷移金属又は前記遷移金属の化合物が含まれている請求項 1、2、4 乃至 7 のいずれかに記載のガス拡散電極。

【請求項 9】(補正後)

前記遷移金属が、コバルト(Co)、鉄(Fe)、マンガン(Mn)、ニッケル(Ni)、銅(Cu)、チタン(Ti)、クロム(Cr)、亜鉛(Zn)から選ばれる少なくとも一種である請求項 8 に記載のガス拡散電極。

【請求項 10】(補正後)

前記遷移金属の化合物が、塩化コバルト、酸化コバルト、フタロシアニンコバルト、塩化鉄、酸化鉄、フタロシアニン鉄から選ばれる少なくとも一種である請求項 8 に記

載のガス拡散電極。

【請求項 1 1】(補正後)

炭素前駆体高分子を調製する工程と、

前記炭素前駆体高分子を、基体の少なくともガス拡散機能を有する導電性領域に付着させる工程と、

前記炭素前駆体高分子を炭素化し、炭素触媒を形成する工程と、を含む
ガス拡散電極の製造方法。

【請求項 1 2】(補正後)

前記基体を成型する工程と、を更に含む請求項 1 1 に記載のガス拡散電極の製造方法。

【請求項 1 3】(補正後)

前記炭素前駆体高分子が、窒素原子及び／又はホウ素原子を含有する高分子化合物である請求項 1 1 又は 1 2 に記載のガス拡散電極の製造方法。

【請求項 1 4】(補正後)

前記炭素前駆体高分子が、一部又は全部にポリアクリロニトリル又はその共重合体が含まれる請求項 1 1 乃至 1 3 のいずれかに記載のガス拡散電極の製造方法。

【請求項 1 5】(補正後)

前記炭素前駆体高分子に、遷移金属又は前記遷移金属の化合物を混合する工程を、更に含む請求項 1 1 乃至 1 4 のいずれかに記載のガス拡散電極の製造方法。

【請求項 1 6】(補正後)

前記遷移金属が、コバルト (C o)、鉄 (F e)、マンガン (M n)、ニッケル (N i)、銅 (C u)、チタン (T i)、クロム (C r)、亜鉛 (Z n) から選ばれる少なくとも一種である請求項 1 5 に記載のガス拡散電極の製造方法。

【請求項 1 7】(補正後)

前記遷移金属の化合物が、塩化物、酸化物、有機物、有機錯体から選ばれる少なくとも一種である請求項 1 5 に記載のガス拡散電極の製造方法。

【請求項 1 8】(補正後)

前記遷移金属の化合物が、塩化コバルト、酸化コバルト、フタロシアニンコバルト、塩化鉄、酸化鉄、フタロシアニン鉄から選ばれる少なくとも一種である請求項 1 5 に記載のガス拡散電極の製造方法。

【請求項 1 9】(補正後)

前記炭素前駆体高分子を炭素化する工程において、300℃以上1500℃以下で熱処理する請求項 1 1 乃至 1 8 のいずれかに記載のガス拡散電極の製造方法。

【請求項 2 0】(補正後)

前記炭素前駆体高分子を炭素化する工程の後に、窒素又はホウ素の少なくともいずれかを導入する工程を含む請求項 1 1 乃至 1 9 のいずれかに記載のガス拡散電極の製造方法。

【請求項 2 1】(補正後)

固体電解質と、

前記固体電解質を挟んで対向配置されたガス拡散電極と、を備え、

前記ガス拡散電極は、少なくとも一部に、炭素前駆体高分子を付着させて炭素化させることにより炭素触媒が形成されて成

る

膜電極接合体。

【請求項 2 2】

炭素前駆体高分子を調製する工程と、

前記炭素前駆体高分子を、ガス拡散電極の少なくとも一部に付着させる工程と、

前記炭素前駆体高分子を炭素化する工程と、

固体電解質と、前記炭素触媒が形成されたガス拡散電極とを一体化する工程と、を含む

膜電極接合体の製造方法。

【請求項 2 3】(補正後)

基体の少なくとも一部に、炭素前駆体高分子を付着させて炭素化させることにより炭素触媒が形成されて成るガス拡散電極と、セパレータとが、一体に形成されて成る燃料電池部材。

【請求項 2 4】

炭素前駆体高分子を調製する工程と、

前記炭素前駆体高分子を、ガス拡散電極を構成する基体の少なくとも一部に付着させる工程と、

前記炭素前駆体高分子を炭素化して炭素触媒を形成する工程と、

前記炭素触媒が形成されている部分の少なくとも一部を残して、前記基体をセパレータと一体化する工程と、を含む

燃料電池部材の製造方法。

【請求項 2 5】(補正後)

固体電解質と、

前記固体電解質を挟んで対向配置されたガス拡散電極と、を備え、

前記ガス拡散電極は、前記固体電解質を挟む側に、炭素前駆体高分子を付着させて炭素化させることにより炭素触媒が形成されて成る

燃料電池。

【請求項 2 6】

前記ガス拡散電極の、前記炭素触媒が形成される側とは反対側に、セパレータが一体に形成されて成る請求項 2 5 に記載の燃料電池。

【請求項 2 7】(補正後)

電極材と電解質とを備えた蓄電装置において、

前記電極材が、炭素前駆体高分子を付着させて炭素化することにより一体化された炭素触媒を備える

蓄電装置。

【請求項 28】(追加)

炭素前駆体高分子を付着させて炭素化することにより一体化された炭素触媒を備える
電極材。

第 19 条(1)の規定に基づく説明書

1. 補正の内容

- (1) 請求の範囲 1、11 及び 25 に、請求の範囲 3 の構成及び請求の範囲 22 に対応する構成を組み入れた。
- (2) 請求の範囲 3 を削除した。
- (3) 請求の範囲 21 に請求の範囲 22 に対応する構成を組み入れた。
- (4) 請求の範囲 23 に請求の範囲 24 に対応する構成を組み入れた。
- (5) 請求の範囲 27 に請求の範囲 22 の一部の構成を組み入れた。
- (6) 請求の範囲 28 を追加した。

2. 補正の説明

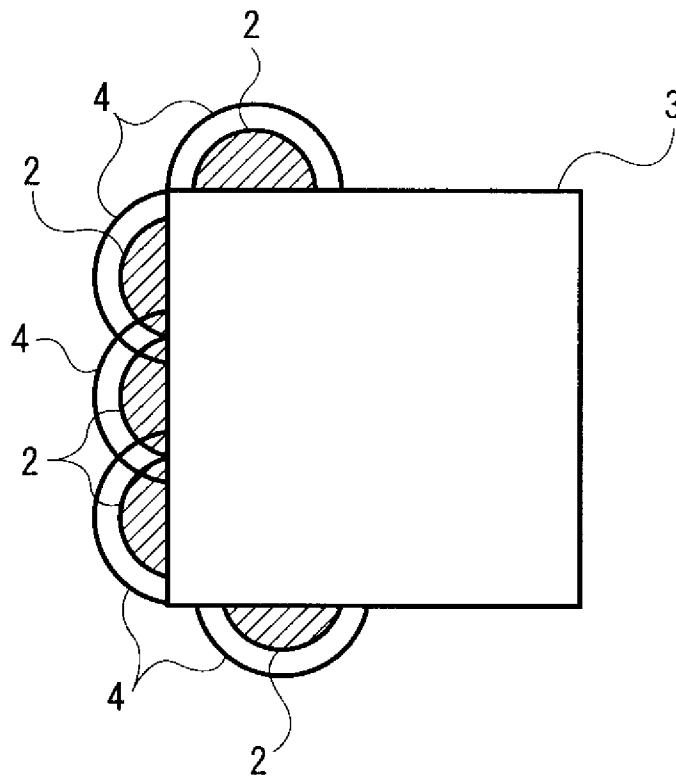
(1) 請求の範囲 1、21、23、25 において、「炭素前駆体高分子を付着させて炭素化させることにより形成した炭素触媒を備える」ガス拡散電極、又はこのガス拡散電極を備える膜電極接合体、燃料電池部材、燃料電池とする補正を行った。上記構成を備えるガス拡散電極、膜電極接合体、燃料電池部材、燃料電池はいずれの引用文献にも記載されていない。

(2) 請求の範囲 11 において、「炭素前駆体高分子を、基体の少なくともガス拡散機能を有する導電性領域に付着させ」、「炭素前駆体高分子を炭素化し、炭素触媒を形成する」工程を含むガス拡散電極の製造方法に補正した。このガス拡散電極の製造方法はいずれの引用文献にも記載されていない。

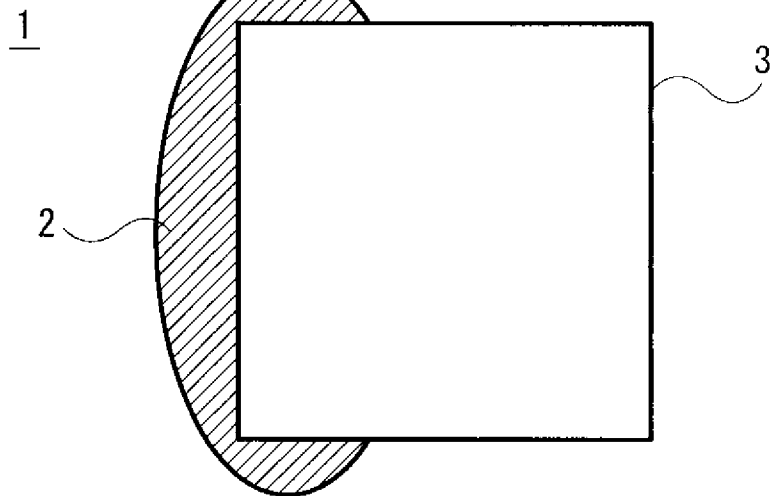
(3) 請求の範囲 27 において、「炭素前駆体高分子を付着させて炭素化することにより一体化された炭素触媒を備える」蓄電装置に補正した。この構成を含む蓄電装置はいずれの引用文献にも記載されていない。

(4) 請求の範囲 28 として、「炭素前駆体高分子を付着させて炭素化することにより一体化された炭素触媒を備える」電極材を追加した。この構成を含む電極材はいずれの引用文献にも記載されていない。

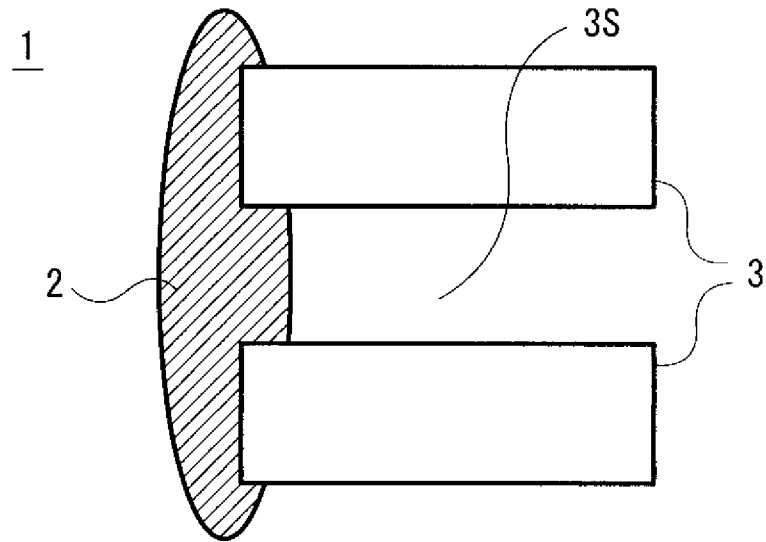
[図1]

FIG. 11

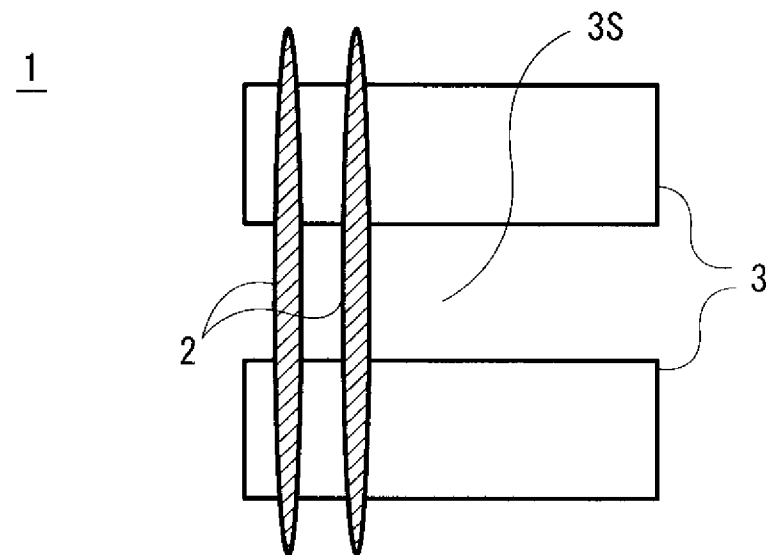
[図2]

FIG. 2

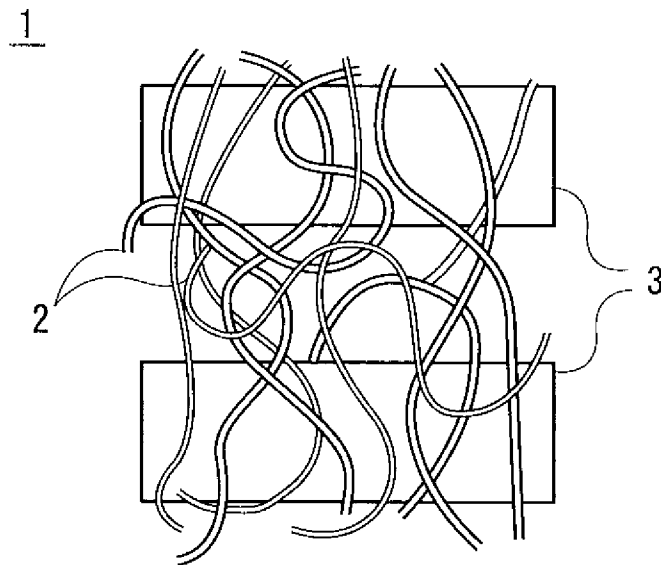
[図3]

FIG. 3

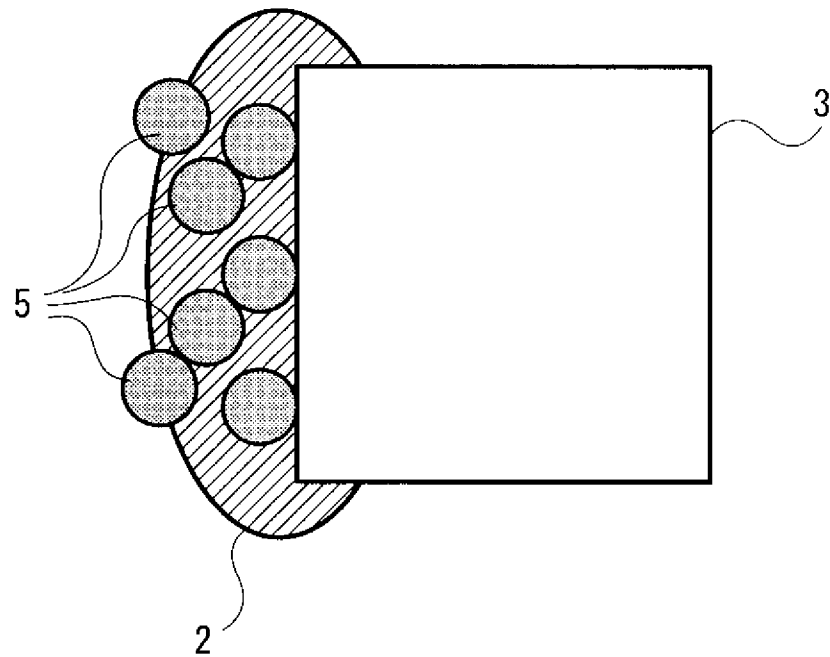
[図4]

FIG. 4

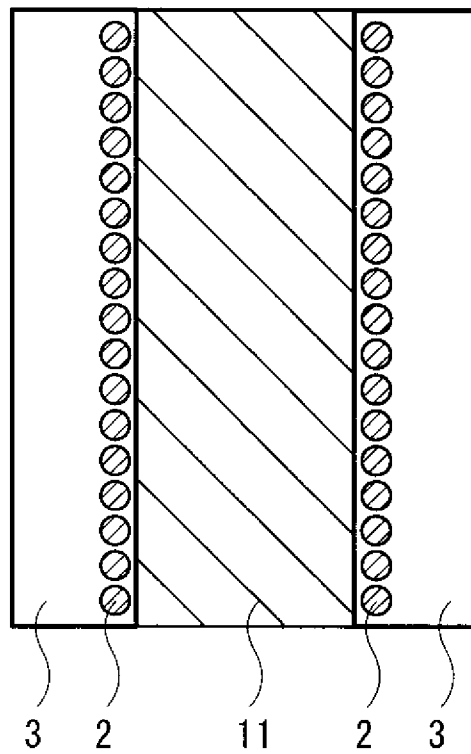
[図5]

FIG. 5

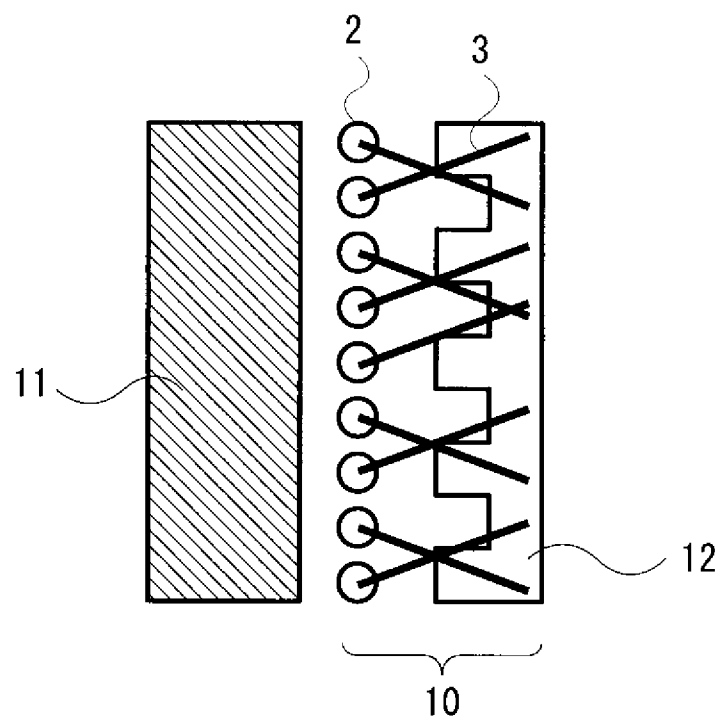
[図6]

FIG. 6

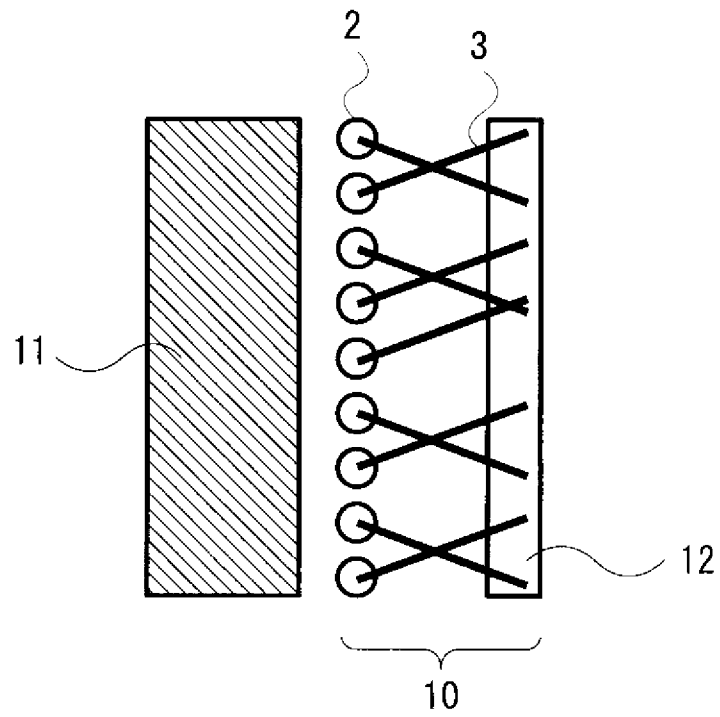
[図7]

FIG. 720

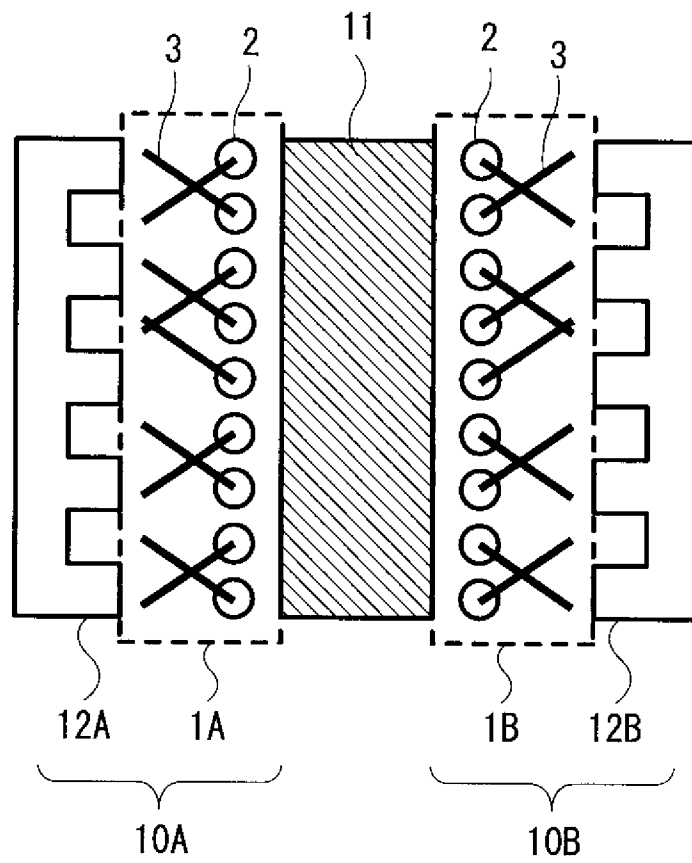
[図8]

FIG. 820

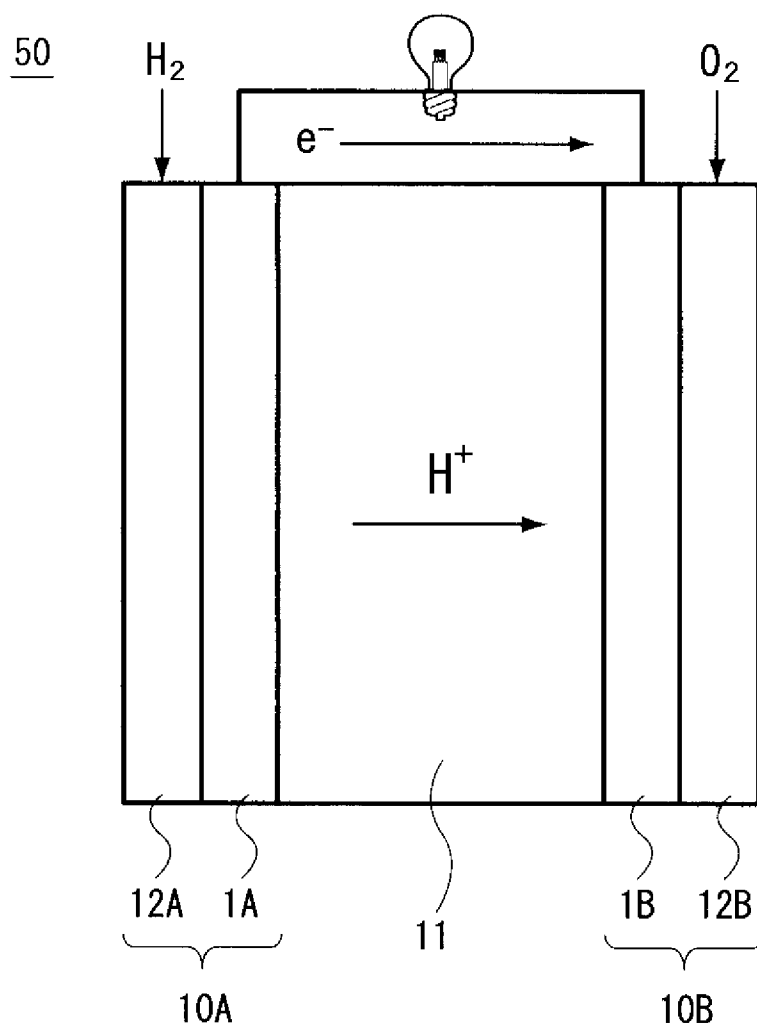
[図9]

FIG. 920

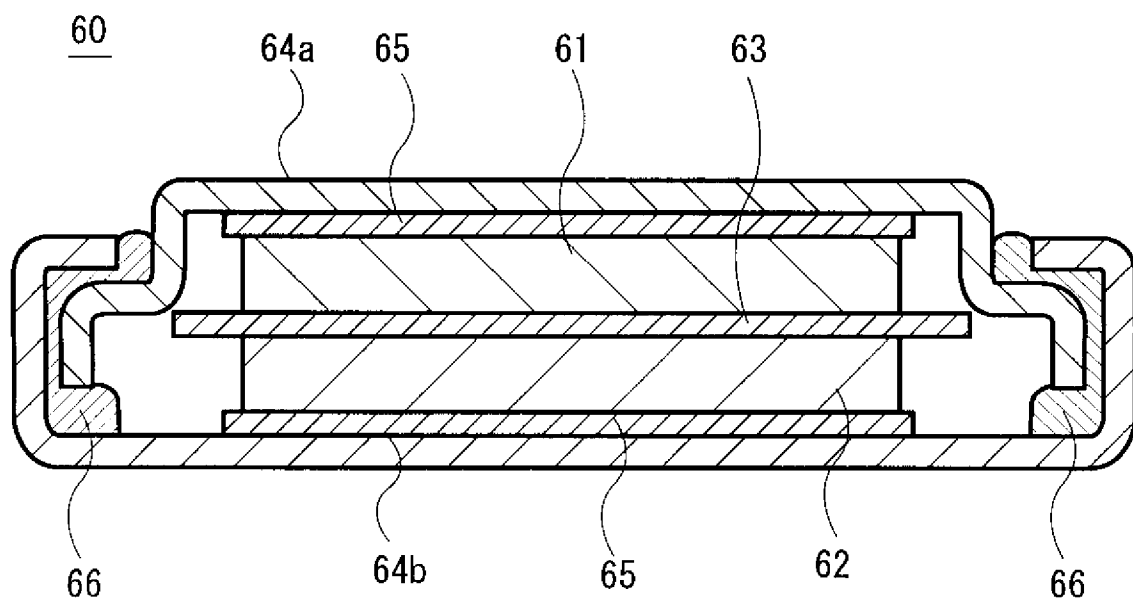
[図10]

FIG. 1050

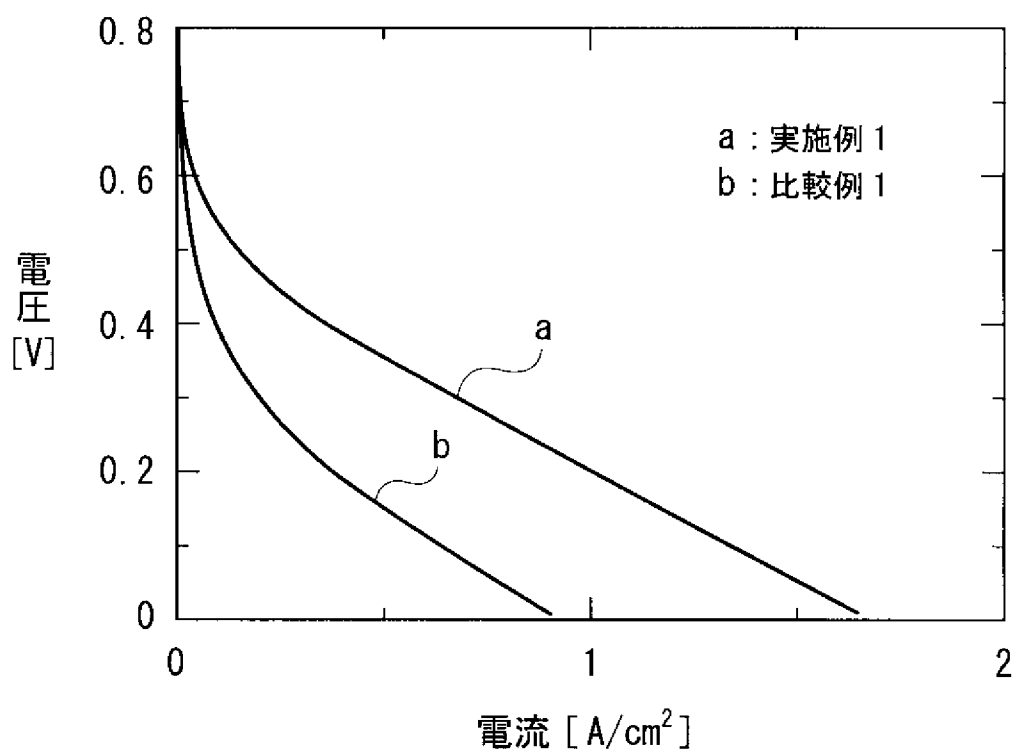
[図11]

FIG. 11

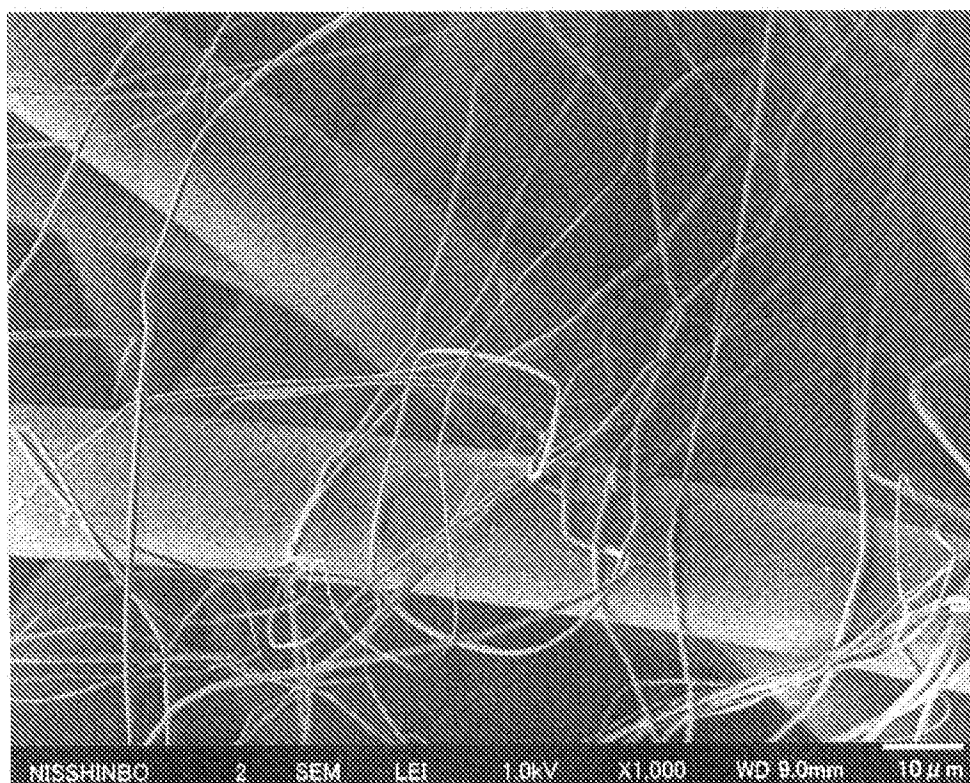
[図12]

FIG. 12

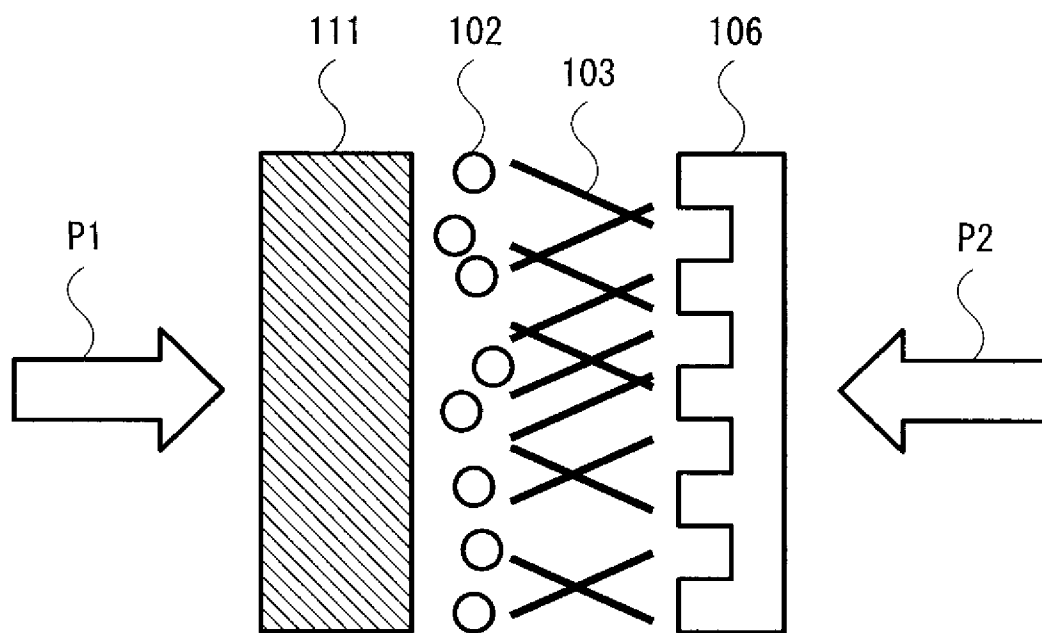
[図13]

FIG. 13

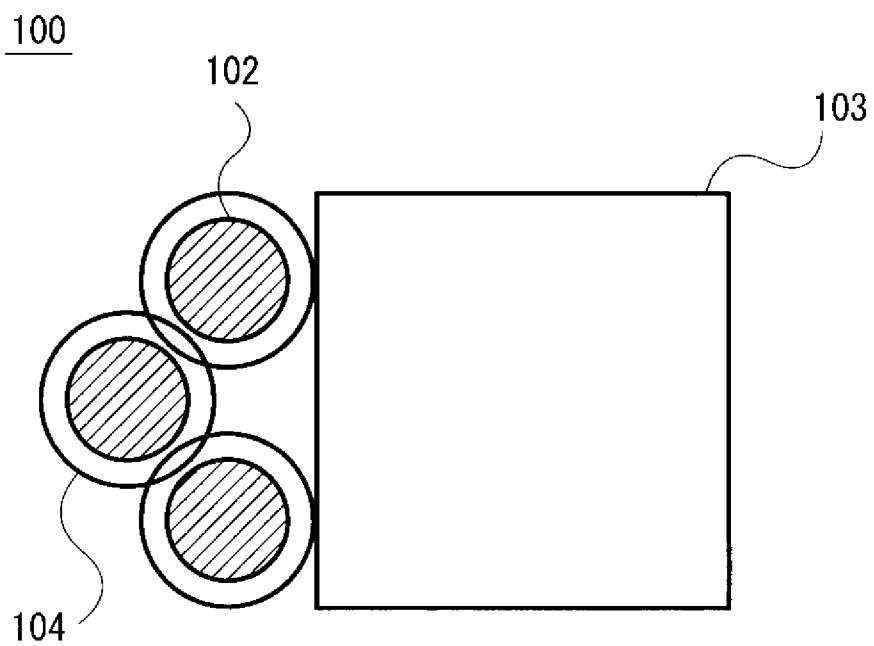
[図14]

FIG. 14

[図15]

FIG. 15

[図16]

FIG. 16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/060233

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J21/18(2006.01)i, B01J23/75(2006.01)i, B01J37/08(2006.01)i, H01M4/88(2006.01)i, H01M4/90(2006.01)i

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)

B01J21/00-38/74, H01M4/00-4/98

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	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JSTPlus (JDreamII), JST7580 (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	WU Gang et al., "Well-Dispersed High-Loading Pt Nanoparticles Supported by Shell-Core Nanostructured Carbon for Methanol Electrooxidation", Langmuir, 2008.04.01, Vol.24, No.7, p.3566-3575	1-8, 11-13, 19 7
X Y	Rieko KOBAYASHI et al., "Kobunshi Kinzoku Sakutai o Mochiita Nenryo Denchi Cathode Shokubai no Chosei", The Electrochemical Society of Japan Dai 75 Kai Taikai Koen Yoshishu, 29 March, 2008 (29.03.08), page 455, upper part	1-6, 8-13, 15-19 7, 14, 20

☒ 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
17 August, 2009 (17.08.09)

Date of mailing of the international search report
25 August, 2009 (25.08.09)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/060233

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2007-311026 A (National University Corporation Gunma University), 29 November, 2007 (29.11.07), Claims; Par. Nos. [0001], [0022] to [0038]; examples; table 1 & WO 2006/003831 A1	1-9, 21 14
X Y	JP 2007-207662 A (National University Corporation Gunma University), 16 August, 2007 (16.08.07), Claims; Par. Nos. [0001], [0014] to [0017]; examples (Family: none)	1-9, 21 20
X	JP 2007-134254 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 31 May, 2007 (31.05.07), Claims 1, 2, 5, 6; Par. Nos. [0009] to [0025], [0038] to [0046]; Figs. 1, 6 (Family: none)	1-5, 8, 9, 21, 23, 25, 26
X	JP 2006-253450 A (Nisshinbo Industries, Inc.), 21 September, 2006 (21.09.06), Claims; Par. Nos. [0001], [0023], [0026] to [0028], [0031] to [0033]; examples (Family: none)	27
X	JP 2002-305034 A (Nisshinbo Industries, Inc.), 18 October, 2002 (18.10.02), Claim 1; Par. Nos. [0001] to [0003], [0021], [0022], [0025], [0026], [0148], [0149]; examples (Family: none)	27

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/060233

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The invention of claim 1 is not novel over the inventions disclosed in the documents 1-5 listed below, and thus does not have a special technical feature.

(continued to extra sheet)

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest
the

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/060233

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet (2)

Since there is no technical relationship involving one or more of the same or corresponding special technical features among the eight groups of inventions, namely (1) the inventions of claim 1 and claims 2-10 dependent thereon, (2) the invention of claim 11 and claims 12-20 dependent thereon, (3) the invention of claim 21, (4) the invention of claim 22, (5) the invention of claim 23, (6) the invention of claim 24, (7) the invention of claim 25 and claim 26 dependent thereon and (8) the invention of claim 27, these groups of inventions are not considered so linked as to form a single general inventive concept.

Document 1: WUGanget al., "Well-Dispersed High-Loading Pt Nanoparticles Supported by Shell-Core Nanostructured Carbon for Methanol Electrooxidation", *Langmuir*, 1 April, 2008 (01.04.08), Vol. 24, No. 7, pp. 3566-3575

Document 2: Rieko KOBAYASHI et al., "Kobunshi Kinzoku Sakutai o Mochiita Nenryo Denchi CathodeShokubai no Chosei", *The Electrochemical Society of Japan Dai 75 Kai Taikai Koen Yoshishu*, 29 March, 2008 (29.03.08), page 455, upper part

Document 3: JP 2007-311026 A (National University Corporation Gunma University), 29 November, 2007 (29.11.07)

Document 4: JP 2007-207662 A (National University Corporation Gunma University), 16 August, 2007 (16.08.07)

Document 5: JP 2007-134254 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 31 May, 2007 (31.05.07)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. B01J21/18(2006.01)i, B01J23/75(2006.01)i, B01J37/08(2006.01)i, H01M4/88(2006.01)i,
H01M4/90(2006.01)i

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. B01J21/00-38/74, H01M4/00-4/98

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 0 9 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 9 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 9 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)

JSTPlus(JDreamII), JST7580(JDreamII)

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	WU Gang et al., "Well-Dispersed High-Loading Pt Nanoparticles Supported by Shell-Core Nanostructured Carbon for Methanol Electrooxidation", Langmuir, 2008.04.01, Vol.24, No.7, p.3566-3575	1-8, 11-13, 19 7
X Y	小林里江子 他, "高分子金属錯体を用いた燃料電池カソード触媒の調製", 電気化学会第 75 回大会講演要旨集, 2008.03.29, p.455 上段	1-6, 8-13, 15-19 7, 14, 20

☒ 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 7 . 0 8 . 2 0 0 9

国際調査報告の発送日

2 5 . 0 8 . 2 0 0 9

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)

廣野 知子

4 G

3 8 3 6

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6

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
X Y	JP 2007-311026 A (国立大学法人群馬大学) 2007. 11. 29, 特許請求の範囲, 段落【0001】, 【0022】 - 【0038】, 実施例, 表 1 & WO 2006/003831 A1	1-9, 21 14
X Y	JP 2007-207662 A (国立大学法人群馬大学) 2007. 08. 16, 特許請求の範囲, 段落【0001】, 【0014】 - 【0017】, 実施例 (ファミリーなし)	1-9, 21 20
X	JP 2007-134254 A (日産自動車株式会社) 2007. 05. 31, 請求項 1, 2, 5, 6, 段落【0009】 - 【0025】, 【0038】 - 【0046】, 図 1, 6 (ファミリーなし)	1-5, 8, 9, 21, 23, 25, 26
X	JP 2006-253450 A (日清紡績株式会社) 2006. 09. 21, 特許請求の範囲, 段落【0001】, 【0023】, 【0026】 - 【0028】, 【0031】 - 【0033】, 実施例 (ファミリーなし)	27
X	JP 2002-305034 A (日清紡績株式会社) 2002. 10. 18, 請求項 1, 段落【0001】 - 【0003】, 【0021】, 【0022】, 【0025】, 【0026】, 【0148】, 【0149】, 実施例 (ファミリーなし)	27

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求項1に係る発明は、以下の文献1-5に記載された発明に対して新規性が認められず、特別な技術的特徴を有しない。そして、(1)請求項1及び従属する請求項2-10に係る発明、(2)請求項11及び従属する請求項12-20に係る発明、(3)請求項21に係る発明、(4)請求項22に係る発明、(5)請求項23に係る発明、(6)請求項24に係る発明、(7)請求項25及び従属する請求項26に係る発明、(8)請求項27に係る発明の8つの発明群は、一又は二以上の同一又は対応する特別な技術的特徴を含む技術的な関係にないから、単一の一般的発明概念を形成するように連関しているものとは認められない。

文献1: WU Gang et al., "Well-Dispersed High-Loading Pt Nanoparticles Supported by Shell-Core Nanostructured Carbon for Methanol Electrooxidation, Langmuir, 2008.04.01, Vol.24, No.7, p.3566-3575

文献2: 小林里江子 他, "高分子金属錯体を用いた燃料電池カソード触媒の調製", 電気化学会第75回大会講演要旨集, 2008.03.29, p.455 上段

文献3: JP 2007-311026 A (国立大学法人群馬大学) 2007.11.29

文献4: JP 2007-207662 A (国立大学法人群馬大学) 2007.08.16

文献5: JP 2007-134254 A (日産自動車株式会社) 2007.05.31

1. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☒ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。