

(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
2016年5月6日(06.05.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/067878 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/86 (2006.01) *H01M 4/92* (2006.01)
H01M 4/88 (2006.01) *H01M 8/10* (2016.01)
H01M 4/90 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/078614
- (22) 国際出願日: 2015年10月8日(08.10.2015)
- (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 2014-220573 2014年10月29日(29.10.2014) JP
- (71) 出願人: 日産自動車株式会社(NISSAN MOTOR CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2210023 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者: 井殿 大(IDEN, Hiroshi); 〒2430123 神奈川県厚木市森の里青山1-1 日産自動車株式会社 知的財産部内 Kanagawa (JP). 大間 敦史(OHMA, Atsushi); 〒2430123 神奈川県厚木市森の里青山1-1 日産自動車株式会社 知的財産部内 Kanagawa (JP). 高橋 真一(TAKAHASHI,

Shinichi); 〒2430123 神奈川県厚木市森の里青山1-1 日産自動車株式会社 知的財産部内 Kanagawa (JP). 眞塩 徹也(MASHIO, Tetsuya); 〒2430123 神奈川県厚木市森の里青山1-1 日産自動車株式会社 知的財産部内 Kanagawa (JP). 堀部 哲史(HORIBE, Norifumi); 〒2430123 神奈川県厚木市森の里青山1-1 日産自動車株式会社 知的財産部内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 八田国際特許業務法人(HATTA & ASSOCIATES); 〒1020084 東京都千代田区二番町1-1 番地9 ダイアパレス二番町 Tokyo (JP).

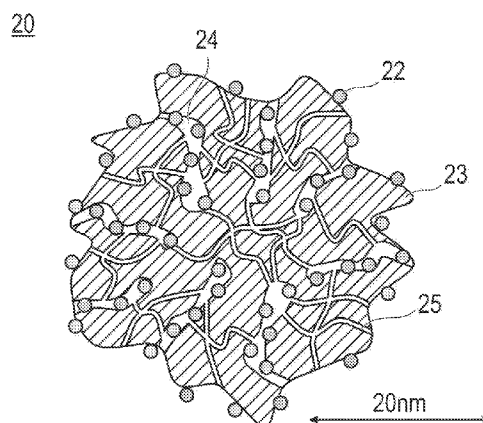
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, 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, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: ELECTRODE CATALYST LAYER FOR FUEL CELL, MANUFACTURING METHOD FOR SAME, AND MEMBRANE ELECTRODE ASSEMBLY AND FUEL CELL USING SAME

(54) 発明の名称: 燃料電池用電極触媒層、その製造方法ならびに当該触媒層を用いる膜電極接合体および燃料電池

[図3]



(57) Abstract: This electrode catalyst layer for a fuel cell contains an electrolyte and a catalyst that comprises a catalyst carrier and a catalyst metal supported on the catalyst carrier. The catalyst is partially coated with the electrolyte. The specific surface area of the catalyst metal where gas can reach the electrolyte, regardless of whether the gas passes through the electrolyte, is at least 50% of the total specific surface area of the catalyst metal. As a result, an electrolyte catalyst layer having excellent gas transportability is provided.

(57) 要約: 触媒担体および前記触媒担体に担持される触媒金属からなる触媒ならびに電解質を含む、燃料電池用電極触媒層であって、前記触媒は部分的に前記電解質で被覆され、電解質を通過しなくともガスが到達できる前記触媒金属の比表面積が、前記触媒金属の全比表面積に対して、50%以上である、燃料電池用電極触媒層により、ガス輸送性に優れた電極触媒層が提供される。



WO 2016/067878 A1



(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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, 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：

燃料電池用電極触媒層、その製造方法ならびに当該触媒層を用いる膜電極接合体および燃料電池

技術分野

[0001] 本発明は、燃料電池用電極触媒層、その製造方法ならびに当該触媒層を用いる膜電極接合体および燃料電池に関する。

背景技術

[0002] プロトン伝導性固体高分子膜を用いた固体高分子形燃料電池は、例えば、固体酸化物形燃料電池や熔融炭酸塩形燃料電池など、他のタイプの燃料電池と比較して低温で作動する。このため、固体高分子形燃料電池は、定置用電源や、自動車などの移動体用動力源として期待されており、その実用も開始されている。

[0003] このような固体高分子形燃料電池には、一般的に、Pt（白金）やPt合金に代表される高価な金属触媒が用いられており、このような燃料電池の高価格要因となっている。このため、貴金属触媒の使用量を低減して、燃料電池の低コスト化が可能な技術の開発が求められている。

[0004] 例えば、特許文献1には、導電性担体に触媒金属粒子が担持される電極触媒において、触媒金属粒子の平均粒径が導電性担体の微細孔の平均孔径より大きい電極触媒が開示される。特許文献1には、当該構成により、触媒金属粒子が担体の微細孔内に入り込まないようにし、三相界面に使用される触媒金属粒子の割合を向上させて、高価な貴金属の利用効率を向上できることが記載される。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2007-250274号公報（米国特許出願公開第2009/0047559号明細書に相当）

発明の概要

- [0006] しかしながら、特許文献1の触媒を用いた電極触媒層では、電解質と触媒金属粒子が接触して、触媒活性が低下するという問題があった。一方で、電解質と触媒金属粒子が接触しないように、触媒金属を担体内部の電解質が進入できない微細な空孔内に担持すると、酸素等のガスの輸送距離が増大してガス輸送性が低下する。このため、十分な触媒活性を引き出せずに、高負荷条件では触媒性能が低下してしまうという問題があった。
- [0007] したがって、本発明は、上記事情を鑑みてなされたものであり、ガス輸送性に優れる電極触媒層を提供することを目的とする。
- [0008] 本発明の他の目的は、触媒活性に優れる電極触媒層を提供することである。
- [0009] 本発明のさらなる他の目的は、発電性能に優れる膜電極接合体及び燃料電池を提供することである。
- [0010] 本発明者らは、上記の問題を解決すべく、鋭意研究を行った結果、部分的に電解質を介さずに直接触媒金属に反応ガス（特に O_2 ）を供給させることによって、上記課題を解決することを見出し、本発明を完成するに至った。

図面の簡単な説明

- [0011] [図1]本発明の一実施形態に係る固体高分子形燃料電池の基本構成を示す概略断面図である。
- [図2]ガス吸着量測定時の、ガス吸着量（A）およびガス吸着量（B）の時間変化を、模式的に示す。
- [図3]本発明の一実施形態に係る触媒（a）及び（b）の形状・構造を示す概略断面説明図である。
- [図4]本発明の一実施形態に係る触媒（c）の形状・構造を示す概略断面説明図である。

発明を実施するための形態

- [0012] 本発明の燃料電池用電極触媒層（本明細書中では、「電極触媒層」または「触媒層」とも称する）は、触媒担体および前記触媒担体に担持される触媒

金属からなる触媒ならびに電解質を含む。ここで、電解質を通過しなくともガスが到達できる前記触媒金属の比表面積が前記触媒金属の全比表面積に対して50%以上となる割合で、触媒金属を電解質を介さずに直接反応ガスと接触できるよう配置する。上記構成を有する触媒層では、電解質を通過しなくとも反応ガスが到達しうる触媒金属の比表面積を適切な範囲に調節して、反応ガス（特に O_2 ）を電解質を介さずに直接供給する輸送パスを確保し、ガス輸送性が向上できる。その結果、触媒活性に優れる触媒層を提供することができる。なお、本明細書中、「/g担体」は、「担体1g当たり」を意味する。同様に、「/g触媒金属」は、「触媒金属1g当たり」を意味する。

[0013] 上記特許文献1に記載の電極触媒層では、反応ガス、触媒金属及び電解質（電解質ポリマー）が同時に存在する三相界面を十分確保するために、電解質と触媒粒子とを導電性担体上でかなり接触させていた（例えば、段落「0058」、図2）。しかし、本発明者らは、上記構成では、大部分の反応ガス（特に O_2 ）は電解質を介して触媒金属に輸送されるため、ガス輸送抵抗が高く、十分な反応ガスが触媒金属に到達できず、触媒は十分な活性を発揮できないことを見出した。本発明者らは、上記課題の解決について鋭意検討を行った結果、反応ガス、触媒金属及び水により三相界面（反応サイト）を形成することによって、触媒を有効に利用できることを見出した。このため、一定割合以上で電解質を介さずに反応ガスを直接触媒金属に供給することによって、触媒金属まで反応ガス（特に O_2 ）をより速やかにかつより効率よく輸送できる（ガス輸送抵抗を低減する）。このようなガス輸送性の向上により、触媒金属は反応ガスをより有効に利用できるようになり、触媒活性を向上できる、すなわち、触媒反応を促進できる。また、上記効果は高負荷条件下でも有効に発揮できる。したがって、本発明の触媒層を有する膜電極接合体および燃料電池は、高い電流電圧（iV）特性を示し（高い電流密度での電圧低下を抑制し）、発電性能に優れる。なお、上記メカニズムは推定であり、本発明は上記推定によって限定されない。

[0014] したがって、本発明の触媒層は、ガス輸送性に優れ、反応ガスを触媒金属

に速やかに効率よく輸送できる。ゆえに、本発明の触媒層は、高い触媒活性を発揮できる、すなわち、触媒反応を促進できる。このため、本発明の触媒層を有する膜電極接合体および燃料電池は、発電性能に優れる。したがって、本発明は、本発明の触媒層を有する膜電極接合体および燃料電池をも提供する。

[0015] 以下、適宜図面を参照しながら、本発明の触媒の一実施形態、並びにこれを使用した触媒層、膜電極接合体（MEA）および燃料電池の一実施形態を詳細に説明する。しかし、本発明は、以下の実施形態のみに制限されない。なお、各図面は説明の便宜上誇張されて表現されており、各図面における各構成要素の寸法比率が実際とは異なる場合がある。また、本発明の実施の形態について図面を参照しながら説明した場合では、図面の説明において同一の要素には同一の符号を付し、重複する説明を省略する。

[0016] また、本明細書において、範囲を示す「X～Y」は「X以上Y以下」を意味する。また、特記しない限り、操作および物性等の測定は室温（20～25℃）／相対湿度40～50％の条件で測定する。

[0017] [燃料電池]

燃料電池は、膜電極接合体（MEA）と、燃料ガスが流れる燃料ガス流路を有するアノード側セパレータと酸化剤ガスが流れる酸化剤ガス流路を有するカソード側セパレータとからなる一対のセパレータとを有する。本形態の燃料電池は、耐久性に優れ、かつ高い発電性能を発揮できる。

[0018] 図1は、本発明の一実施形態に係る固体高分子形燃料電池（PEFC）1の基本構成を示す概略図である。PEFC 1は、まず、固体高分子電解質膜2と、これを挟持する一対の触媒層（アノード触媒層3aおよびカソード触媒層3c）とを有する。そして、固体高分子電解質膜2と触媒層（3a、3c）との積層体（CCM）はさらに、一対のガス拡散層（GDL）（アノードガス拡散層4aおよびカソードガス拡散層4c）により挟持されている。このように、固体高分子電解質膜2、一対の触媒層（3a、3c）および一対のガス拡散層（4a、4c）は、積層された状態で膜電極接合体（ME

A) 10を構成する。

[0019] P E F C 1において、M E A 10はさらに、一対のセパレータ（アノードセパレータ5 aおよびカソードセパレータ5 c）により挟持されている。図1において、セパレータ（5 a、5 c）は、図示したM E A 10の両端に位置するように図示されている。ただし、複数のM E Aが積層されてなる燃料電池スタックでは、セパレータは、隣接するP E F C（図示せず）のためのセパレータとしても用いられるのが一般的である。換言すれば、燃料電池スタックにおいてM E Aは、セパレータを介して順次積層されることにより、スタックを構成することとなる。なお、実際の燃料電池スタックにおいては、セパレータ（5 a、5 c）と固体高分子電解質膜2との間や、P E F C 1とこれと隣接する他のP E F Cとの間にガスシール部が配置されるが、図1ではこれらの記載を省略する。

[0020] セパレータ（5 a、5 c）は、例えば、厚さ0.5 mm以下の薄板にプレス処理を施すことで図1に示すような凹凸状の形状に成形することにより得られる。セパレータ（5 a、5 c）のM E A側から見た凸部はM E A 10と接触している。これにより、M E A 10との電氣的な接続が確保される。また、セパレータ（5 a、5 c）のM E A側から見た凹部（セパレータの有する凹凸状の形状に起因して生じるセパレータとM E Aとの間の空間）は、P E F C 1の運転時にガスを流通させるためのガス流路として機能する。具体的には、アノードセパレータ5 aのガス流路6 aには燃料ガス（例えば、水素など）を流通させ、カソードセパレータ5 cのガス流路6 cには酸化剤ガス（例えば、空気など）を流通させる。

[0021] 一方、セパレータ（5 a、5 c）のM E A側とは反対の側から見た凹部は、P E F C 1の運転時にP E F Cを冷却するための冷媒（例えば、水）を流通させるための冷媒流路7とされる。さらに、セパレータには通常、マニホールド（図示せず）が設けられる。このマニホールドは、スタックを構成した際に各セルを連結するための連結手段として機能する。かような構成とすることで、燃料電池スタックの機械的強度が確保されうる。

[0022] なお、図1に示す実施形態においては、セパレータ（5a、5c）は凹凸状の形状に成形されている。ただし、セパレータは、かような凹凸状の形態のみに限定されるわけではなく、ガス流路および冷媒流路の機能を発揮できる限り、平板状、一部凹凸状などの任意の形態であってもよい。

[0023] 上記のような、本発明のMEAを有する燃料電池は、優れた発電性能を発揮する。ここで、燃料電池の種類としては、特に限定されず、上記した説明中では高分子電解質形燃料電池を例に挙げて説明したが、この他にも、アルカリ型燃料電池、ダイレクトメタノール型燃料電池、マイクロ燃料電池などが挙げられる。なかでも小型かつ高密度・高出力化が可能であるから、高分子電解質形燃料電池（PEFC）が好ましく挙げられる。また、前記燃料電池は、搭載スペースが限定される車両などの移動体用電源の他、定置用電源などとして有用である。なかでも、比較的長時間の運転停止後に高い出力電圧が要求される自動車などの移動体用電源として用いられることが特に好ましい。

[0024] 燃料電池を運転する際に用いられる燃料は特に限定されない。例えば、水素、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、第2級ブタノール、第3級ブタノール、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、エチレングリコール、ジエチレングリコールなどが用いられうる。なかでも、高出力化が可能である点で、水素やメタノールが好ましく用いられる。

[0025] また、燃料電池の適用用途は特に限定されるものではないが、車両に適用することが好ましい。本発明の電解質膜-電極接合体は、発電性能および耐久性に優れ、小型化が実現可能である。このため、本発明の燃料電池は、車載性の点から、車両に該燃料電池を適用した場合、特に有利である。したがって、本発明は、本発明の燃料電池を有する車両を提供する。

[0026] 以下、本形態の燃料電池を構成する部材について簡単に説明するが、本発明の技術的範囲は下記の形態のみに制限されない。

[0027] [電極触媒層（触媒層）]

本発明の電極触媒層（触媒層）は、触媒担体および前記触媒担体に担持される触媒金属からなる触媒ならびに電解質を含む。また、本発明では、電解質を通過しなくともガスが到達できる前記触媒金属の比表面積が、触媒金属の全比表面積に対して、50%以上であるように、触媒金属を電解質を介さずに直接反応ガスと接触できるよう配置する。このような割合で触媒金属を電解質で被覆せずに暴露させることによって、ガス輸送抵抗を低減し、反応ガス（特に O_2 ）を電解質を介さずに触媒金属に直接供給できる。また、上記したように電解質を介さずに反応ガスを触媒金属に供給すると、反応ガス（特に O_2 ）の触媒金属への輸送時間が短くなる。このため、触媒金属は反応ガスをより速やかに利用できる。ゆえに、本発明の触媒層は、触媒をより有効に利用して、触媒活性を向上できる、すなわち、触媒反応を促進できる。なお、本明細書では、触媒金属の全比表面積に対する、電解質を通過しなくともガスが到達できる触媒金属の比表面積の割合を、単に「触媒金属暴露率」とも称する。

[0028] 本発明の電極触媒層は、特定の触媒金属暴露率で触媒金属を電解質を介さずに直接反応ガスと接触させる（触媒を電解質で特定の触媒金属暴露率で部分的に被覆する）。ここで、電解質による触媒の被覆形態（触媒金属の暴露形態）は、特に制限されない。具体的には、触媒が電解質で被覆された部分は、1か所（電解質が50%未満の触媒表面にわたって全面を被覆し、残りの部分には電解質が存在しない形態）であっても、または複数個所に分割されても（電解質が50%未満の触媒表面を複数の部分に分けて被覆し、残りの部分には電解質が存在しない形態であっても）、いずれの形態であってもよい。または、触媒の凝集体を電解質で被覆してもよい。

[0029] また、電解質と触媒金属との関係に関しても、触媒金属暴露率が50%以上であれば特に制限されない。このため、触媒金属が、触媒が電解質で被覆された部分に存在してもまたは存在しなくてもよい。

[0030] さらに、以下に詳述するが、触媒が半径1nm以上の空孔（メソ孔）を有することが好ましい。この場合には、電解質は、上記メソ孔開口部（入口）

を被覆するように触媒を被覆しても、または上記メソ孔開口部（入口）を暴露する（空孔開口部を電解質で被覆しない）ように触媒を被覆してもいずれでもよい。ここで、触媒がメソ孔を有する場合には、触媒金属の少なくとも一部は上記メソ孔の空孔内部に担持（格納）された形態であることが好ましい。触媒の上記空孔開口部を電解質で被覆しない場合には、反応ガスが、電解質を介することなく空孔内部に担持された触媒金属まで直接供給される。ゆえに、空孔内部の触媒金属への反応ガスの輸送抵抗をより低減し、反応ガス（特に O_2 ）が触媒までより速やかにかつより効率よく輸送されるようになり、触媒反応をより有効に促進できる。このため、触媒のメソ孔開口部（入口）を電解質で被覆しない形態が好ましい。

[0031] 上述したように、触媒金属の全比表面積に対する、電解質を通過しなくともガスが到達できる触媒金属の比表面積の割合（触媒金属暴露率）は、50%以上であるが、55%以上、60%以上、65%以上、80%以上、90%以上、93%以上、95%以上の順で、値が大きい方が好ましい。上記触媒金属暴露率であれば、電解質による触媒金属の被覆を低減して、より電解質を介さずに反応ガス（特に O_2 ）が直接触媒金属により速やかにかつより効率よく供給され、ガス輸送性をより向上できる。触媒金属暴露率が80%以上であると、ガス輸送性の向上が特に顕著となる。本発明の一実施形態では、電解質を通過しなくともガスが到達できる前記触媒金属の比表面積が、前記触媒金属の全比表面積に対して、80%以上である、燃料電池用電極触媒層が提供される。なお、電解質を通過しなくともガスが到達できる触媒金属の比表面積の割合（触媒金属暴露率）の上限は、高いほど好ましいため特に制限されず、100%である。

[0032] 触媒金属暴露率の測定原理と方法について以下により詳しく説明する。なお、本明細書においては、「電解質を通過しなくともガスが到達できる触媒金属」を「触媒担体上に暴露された触媒金属」とも称する。また、「触媒金属の全比表面積に対する、電解質を通過しなくともガスが到達できる触媒金属の比表面積」を「触媒金属全体の比表面積（A）に対する触媒担体上に暴

露された触媒金属の比表面積（B）の割合」または、「触媒金属暴露率」とも称する。

[0033] 触媒金属として従来用いられる白金等の貴金属が、ある種のガスを吸着することは知られている。貴金属に吸着するガスとしては、一酸化炭素（CO）；揮発性含硫化合物（例えば、二酸化硫黄（SO₂）等の硫黄酸化物（SO_x）、メタンチオール等のメルカプタン、硫化水素（H₂S））；一酸化窒素（NO）等の窒素酸化物（NO_x）等が例示できる。

[0034] ここで、触媒金属全体によるガス吸着量（A）に対する触媒担体上に暴露された触媒金属によるガス吸着量（B）の比は、触媒金属全体の比表面積（A）に対する触媒担体上に暴露された触媒金属の比表面積（B）として算出できる。触媒金属によるガス吸着量は、触媒金属の比表面積と比例関係にあるため、触媒金属によるガス吸着量を触媒金属の比表面積として下記式（1）により触媒金属暴露率を算出できる。

[0035] [数1]

$$\begin{aligned} & \text{式 (1): 触媒金属暴露率 (\%)} \\ & = \{ \text{ガス吸着量 (B)} (\text{cm}^3 / \text{g 触媒金属}) / \text{ガス吸着量 (A)} (\text{cm}^3 / \text{g 触媒金属}) \} \\ & \times 100 \\ & = \{ \text{比表面積 (B)} (\text{m}^2 / \text{g 触媒金属}) / \text{比表面積 (A)} (\text{m}^2 / \text{g 触媒金属}) \} \times 100 \end{aligned}$$

[0036] 上記式（1）において、「触媒金属全体によるガス吸着量（A）」（「ガス吸着量（A）」）は、触媒担体上に担持された触媒金属全体によるガス吸着量である。すなわち、ガス吸着量（A）（cm³/g 触媒金属）は、触媒担体上に暴露された（電解質で被覆されていない）触媒金属によるガス吸着量と、電解質で被覆された触媒金属によるガス吸着量との総計である。また、上記式（1）において、「触媒担体上に暴露された触媒金属によるガス吸着量（B）」（「ガス吸着量（B）」）は、触媒担体上に暴露された（電解質で被覆されていない）触媒金属によるガス吸着量（cm³/g 触媒金属）である。

[0037] 本発明の一側面では、触媒担体および触媒担体に担持される触媒金属からなる触媒ならびに電解質を含む燃料電池用電極触媒層、または当該燃料電池

用電極触媒層を含む膜触媒層接合体もしくは膜電極接合体を用いて、触媒金属全体によるガス吸着量（A）、および触媒担体上に暴露された前記触媒金属によるガス吸着量（B）を測定し、上記式（1）または下記式（2）により触媒金属暴露率を評価する方法が提供される。当該方法は、触媒担体および触媒担体に担持される触媒金属からなる触媒ならびに電解質を含む燃料電池用電極触媒層、または当該燃料電池用電極触媒層を含む膜触媒層接合体もしくは膜電極接合体を用いて、前記触媒金属全体によるガス吸着量（A）および前記触媒担体上に暴露された前記触媒金属によるガス吸着量（B）を測定し、上記式（1）または下記式（2）により触媒金属暴露率を評価することを含む、燃料電池用電極触媒層の検査方法でもある。本発明の一実施形態では、当該方法により触媒金属暴露率を評価する工程を含む、燃料電池の製造方法が提供される。例えば、J. Electroanal. Chem., 693 (2013) 34-41では、電気化学的な手法により触媒金属のアイオノマー（電解質）被覆率を求めている。このため、電解質と触媒金属、または電解質と触媒担体とが、直接接触していなければ、電気二重層容量（ C_{dl} ）を検出することができない。例えば、電解質によって被覆された触媒において、電解質の被膜中に気泡が形成されたような場合、当該気泡中に配置されている触媒金属は電解質と接触しない。この他、触媒金属が収容可能な空孔（例えば、メソ孔）を有する触媒の場合、開口部が電解質で被覆された空孔の内部に担持（格納）された触媒金属も、電解質と接触しない。このような場合、気泡や空孔中に存在する金属触媒は電解質に被覆されているためガスアクセスが妨げられることとなる。それにもかかわらず、これらの電解質との接触が無い触媒金属に相当する比表面積は、電気化学的手法では検出することができないこととなる。一方、本発明の一側面にかかる評価方法においては、ガス吸着量を測定することにより、触媒金属全体の比表面積に対する、電解質を通過しなくともガスが到達できる触媒金属の比表面積の割合（触媒金属暴露率）を評価する。これにより、金属触媒のガスに対するアクセスを考慮した、微細構造の評価を行うことができる。このため、

気泡や空孔中に触媒金属が存在する場合のように、電解質と触媒金属とが直接接触していない微細構造を含む触媒層においても、当該微細構造を電解質により被覆された触媒金属面積として検出し、触媒性能（例えば、発電性能）を高精度で予測することができる。本発明の一側面にかかる測定方法によれば、金属触媒のガスに対するアクセスを考慮した、電極触媒層の性能評価方法を提供できる。

[0038] 本発明の一側面にかかる評価方法では、一酸化炭素、揮発性含硫化合物、窒素酸化物等の吸着性ガスは、測定ガス全体に対し、例えば1～100%（ v/v ）の割合で含まれる。ある実施形態では、1～100%（ v/v ）の上記吸着性ガスから選択される1種以上と、残部のヘリウム、窒素およびアルゴンからなる群から選択される1種以上、とからなる測定ガスを用いる。混合ガスの場合、吸着ガスのシグナル強度の観点から、上記吸着性ガスは、混合ガス全体に対し、より好ましくは2～40%（ v/v ）の割合で含まれる。すなわち、2～40%（ v/v ）の上記吸着性ガスから選択される1種以上と、残部のヘリウム、窒素およびアルゴンからなる群から選択される1種以上、とからなる測定ガスを用いてもよい。測定に用いるガスは、白金であるまたは白金と白金以外の金属成分を含む触媒金属を用いる場合は、一酸化炭素（CO）を含むことが好ましい。ガス吸着量（A）の測定に用いられる測定ガスと、ガス吸着量（B）の測定に用いられる測定ガスとは、通常同一の組成である。

[0039] 上記式（1）において、ガス吸着量（A）は、ガスが電解質を通過できる程度に電解質の分子運動が活発な温度条件にて測定される。電解質の分子運動は、電解質の温度を高めることにより活発となり、温度を低くすることにより抑制される。従って、高温（例えば、50℃）の条件で触媒金属のガス吸着量を測定することにより、ガス吸着量（A）の値を得ることができる。ガス吸着量（A）が測定される温度（燃料電池用電極触媒層の温度）は、含まれる電解質によっても異なるため一概には定義できないが、例えば0℃を超えて120℃以下である。ガス吸着量（A）の測定は、例えば大気圧下で

行われる。

[0040] 上記式(1)において、ガス吸着量(B)は、電解質がガスを通過させない程度に電解質の分子運動が抑制された温度条件にて測定される。従って、低温(例えば、 -74°C)の条件で触媒金属のガス吸着量を測定することにより、ガス吸着量(B)の値を得ることができる。ガス吸着量(B)が測定される温度(用いる燃料電池用電極触媒層の温度)は、含まれる電解質によっても異なるため一概には定義できないが、例えば、ガス吸着量(A)が測定される温度よりも低い温度である。より具体的には、ガス吸着量(B)が測定される温度は、例えば、 $-150\sim 0^{\circ}\text{C}$ である。ガス吸着量(B)の測定は、例えば大気圧下で行われる。

[0041] また、一実施形態では、ガス吸着量(A)が測定される温度 $T_{(A)}$ ($^{\circ}\text{C}$)と、ガス吸着量(B)が測定される温度 $T_{(B)}$ ($^{\circ}\text{C}$)とは、 $80 \leq (T_{(A)} (^{\circ}\text{C}) - T_{(B)} (^{\circ}\text{C})) \leq 270$ である。

[0042] 本明細書において、燃料電池用電極触媒層について説明される電解質を通過しなくともガスが到達できる触媒金属の比表面積の割合(触媒金属暴露率)は、以下のCO吸着法によって測定される値である。なお、下記方法は、本発明の一側面にかかる評価方法をより具体化したもので、一酸化炭素(CO)が触媒金属(例えば、白金)に選択的に吸着することを利用するものであり、以下のメカニズムを利用するものである。すなわち、一酸化炭素(CO)は、 50°C では、電解質を通過する。このため、 50°C では、COは、触媒担体上に暴露した(電解質で被覆されていない)触媒金属および電解質で被覆された触媒金属双方に化学吸着する。一方、低温(例えば、 -74°C)では、一酸化炭素(CO)は電解質を通過しない。このため、低温(例えば、 -74°C)では、COは、触媒担体上に暴露した(電解質で被覆されていない)触媒金属には化学吸着するが、電解質で被覆された触媒金属や開口部が電解質で被覆された空孔(例えば、メソ孔)の内部に担持(格納)された触媒金属に化学吸着しない。すなわち、 50°C でCO吸着法により測定された触媒層の触媒金属の比表面積($\text{COMSA}_{50^{\circ}\text{C}}$) (m^2/g 触媒金属)は

触媒金属の全比表面積に相当する。また、 -74°C でCO吸着法により測定された触媒層の触媒金属の比表面積 ($\text{COMSA}_{-74^{\circ}\text{C}}$) (m^2/g 触媒金属) は電解質を通過しなくともガスが到達できる触媒金属の比表面積に相当する。ゆえに、 $\text{COMSA}_{50^{\circ}\text{C}}$ (m^2/g 触媒金属) 及び $\text{COMSA}_{-74^{\circ}\text{C}}$ (m^2/g 触媒金属) を下記CO吸着法によって測定し、得られた値から下記式 (2) によって触媒金属暴露率 (%) を求める。触媒金属暴露率 (%) が小さいほど、電解質で被覆された触媒金属の割合が大きいことを意味する。また、「CO吸着法」は、ガス吸着量 (A) およびガス吸着量 (B) を利用した触媒金属暴露率の評価方法のうち、吸着ガスとして一酸化炭素を用い、ガス吸着量 (A) の測定温度が 50°C 、ガス吸着量 (B) が -74°C の方法をいう。

[0043] [数2]

$$\text{式(2): 触媒金属暴露率(\%)} = \frac{\text{COMSA}_{-74^{\circ}\text{C}}(\text{m}^2/\text{g})}{\text{COMSA}_{50^{\circ}\text{C}}(\text{m}^2/\text{g})} \times 100$$

[0044] (CO吸着法による触媒金属の比表面積の測定方法)

試料 (例えば、触媒層) を減圧オーブン中 100°C で5時間以上乾燥する。所定時間乾燥後、試料を室温 (25°C) に冷却する。その後、約 100mg を秤量し、I字型チューブに入れた後、室温 (25°C) の水素ガスで10分間パージする。水素ガス流通下、 100°C まで20分で試料を昇温する。その後、水素雰囲気下で、 100°C にて15分保持する。次に、流通ガスをヘリウムガスに切り換えて、試料を温度 100°C で15分間保持する。さらに、試料の温度を 50°C または -74°C まで降温し、この温度で15分間維持し、測定装置 (製品名: BELCAT (登録商標)、温度制御ユニット: CATCryo、いずれも日本ベル社製) の指示に従って、CO吸着量 (m^2/g 触媒金属) を測定する。なお、 $\text{He}:\text{CO}=90:10$ (v/v) である混合ガスを測定に用いる。測定されたCO吸着量に基づき、式 (2) により、触媒金属暴露率 (%) を求める。

[0045] 50°C および -74°C での測定を例にとり、ガス吸着量測定時のガス吸着

量（A）およびガス吸着量（B）の模式的な時間変化を、図2に示す。

[0046] 図2に示すように、ガス吸着量は、上記の測定ガスを流通した温度維持プロセス（上記では50℃または−74℃）において徐々に上昇し、飽和吸着量に達した時点で一定値となる。CO吸着法では、ガス吸着量としては、かような飽和吸着量を採用する。この他、試料温度が測定温度（上記では50℃または−74℃）まで降温し測定ガスの流通を開始した時点から、ガス吸着量を時間に対してプロットし、図2に示すような積算ガス吸着量プロットを得る。当該プロットに基づき、飽和吸着量に達する前の任意の所定時間におけるガス吸着量を、ガス吸着量（A）およびガス吸着量（B）として採用しても良い。

[0047] ガス吸着量による触媒金属暴露率の測定に用いる試料は、上記のような燃料電池用電極触媒層のほか、膜触媒層接合体（CCM）や膜電極接合体（MEA）であってもよい。燃料電池用電極触媒層は、基材に塗布したものをそのまま、または掻き落として用いても良い。

[0048] 測定試料として用いる膜触媒層接合体（CCM）や膜電極接合体（MEA）には、ガス吸着量の測定対象とする触媒層（例えば、カソード触媒層）の対極に、測定対象と異なる触媒層（例えば、アノード触媒層）が存在していてもよい。この場合は、測定対象と異なる触媒層（上記の例ではアノード触媒層）への測定ガスの吸着を防止して測定すればよい。測定対象と異なる触媒層への測定ガスの吸着防止方法は特に制限されず、例えば、上記のような高分子電解質膜により測定対象と異なる触媒層の全体を被覆し、ホットプレス等により膜を転写する等により、測定ガスの触媒層への侵入を防止すればよい。膜電極接合体（MEA）を用いて上記の高分子電解質膜による測定ガスの吸着防止を行うときは、触媒層からGDLを機械的に剥離してから高分子電解質膜による被覆を行えばよい。これにより、測定対象と異なる触媒層による測定ガスの吸着を抑止することができる。

[0049] 本発明の触媒層は、カソード触媒層またはアノード触媒層のいずれであってもよいが、カソード触媒層であることが好ましい。上述したように、本発

明の触媒層では、触媒と電解質とが接触しなくても、水との三相界面を形成することによって、触媒を有効に利用できるが、カソード触媒層で水が形成するからである。

[0050] ここで、触媒層は、触媒金属が触媒担体に担持されてなる触媒および電解質を必須に含む。このうち、触媒は、特に制限されない。

[0051] 例えば、触媒は、下記（a）および（b）：

（a）前記触媒は半径が1 nm未満の空孔および半径1 nm以上の空孔を有し、前記半径が1 nm未満の空孔の空孔容積は0.3 cc/g担体以上であり、かつ前記触媒金属は前記半径1 nm以上の空孔の内部に担持されている；

（b）前記触媒は半径が1 nm未満の空孔および半径1 nm以上の空孔を有し、前記半径が1 nm未満の空孔の空孔分布のモード半径が0.3 nm以上1 nm未満であり、かつ前記触媒金属は前記半径1 nm以上の空孔の内部に担持されている、

の少なくとも一を満たすことが好ましい。なお、本明細書では、上記（a）を満たす触媒を「触媒（a）」と、および上記（b）を満たす触媒を「触媒（b）」と、も称する。

[0052] 上記に代えてまたは上記に加えて、触媒は、下記（c）：

（c）前記触媒は半径が1 nm以上5 nm未満の空孔を有し、該空孔の空孔容積は0.8 cc/g担体以上であり、かつ電気化学的に測定される前記触媒金属の比表面積は60 m²/g担体以下である；

を満たすことが好ましい。なお、本明細書では、上記（c）を満たす触媒を「触媒（c）」とも称する。

[0053] 以下、上記好ましい形態である触媒（a）～（c）について詳述する。

[0054] （触媒（a）および（b））

触媒（a）は、触媒担体および前記触媒担体に担持される触媒金属からなり、下記構成（a-1）～（a-3）を満たす：

（a-1）前記触媒は半径が1 nm未満の空孔（一次空孔）および半径1 n

m以上の空孔（一次空孔）を有する；

（a-2）前記半径が1 nm未満の空孔の空孔容積は0.3 cc/g担体以上である；および

（a-3）前記触媒金属は前記半径1 nm以上の空孔の内部に担持されている。

[0055] また、触媒（b）は、触媒担体および前記触媒担体に担持される触媒金属からなり、下記構成（a-1）、（b-1）および（a-3）を満たす：

（a-1）前記触媒は半径が1 nm未満の空孔および半径1 nm以上の空孔を有する；

（b-1）前記半径が1 nm未満の空孔の空孔分布のモード半径が0.3 nm以上1 nm未満である；および

（a-3）前記触媒金属は前記半径1 nm以上の空孔の内部に担持されている。

[0056] なお、本明細書中では、半径が1 nm未満の空孔を「ミクロ孔」とも称する。また、本明細書中では、半径1 nm以上の空孔を「メソ孔」とも称する。

[0057] 上述したように、本発明者らは、触媒金属が電解質と接触しない場合であっても、水により三相界面を形成することによって、触媒金属を有効に利用できることを見出した。このため、上記触媒（a）及び（b）について、上記（a-3）触媒金属を電解質が進入できないメソ孔内部に担持する構成をとることによって、触媒活性を向上できる。一方、触媒金属を電解質が進入できないメソ孔内部に担持する場合には、酸素等のガスの輸送距離が増大してガス輸送性が低下するため、十分な触媒活性を引き出せずに、高負荷条件では触媒性能が低下してしまう。これに対して、上記（a-2）電解質や触媒金属がほとんどまたは全く進入できないミクロ孔の空孔容積を十分確保するまたは上記（b-1）ミクロ孔のモード径を大きく設定することによって、ガスの輸送パスを十分確保できる。ゆえに、メソ孔内の触媒金属に酸素等のガスを効率よく輸送できる、すなわち、ガス輸送抵抗を低減できる。当該

構成により、ガス（例えば、酸素）がミクロ孔内を通過して（ガス輸送性が向上して）、ガスを効率よく、触媒金属と接触させることができる。したがって、触媒（a）及び（b）を触媒層に使用する場合には、ミクロ孔が大容積で存在するため、メソ孔に存在する触媒金属の表面に当該ミクロ孔（パス）を介して反応ガスを輸送できるため、ガス輸送抵抗をより低減できる。ゆえに、触媒（a）及び（b）を含む触媒層は、より高い触媒活性を発揮できる、すなわち、触媒反応をより促進できる。このため、触媒（a）及び（b）を用いた触媒層を有する膜電極接合体および燃料電池は、発電性能をさらに向上できる。

[0058] 図3は、触媒（a）及び（b）の形状・構造を示す概略断面説明図である。図3に示されるように、触媒（a）及び（b）20は、触媒金属22および触媒担体23からなる。また、触媒20は、半径が1nm未満の空孔（ミクロ孔）25および半径1nm以上の空孔（メソ孔）24を有する。ここで、触媒金属22は、メソ孔24の内部に担持される。また、触媒金属22は、少なくとも一部がメソ孔24の内部に担持されていればよく、一部が触媒担体23表面にされていてもよい。しかし、触媒層での電解質と触媒金属の接触を防ぐという観点からは、実質的にすべての触媒金属22がメソ孔24の内部に担持されることが好ましい。ここで、「実質的にすべての触媒金属」とは、十分な触媒活性を向上できる量であれば特に制限されない。「実質的にすべての触媒金属」は、全触媒金属において、好ましくは50重量%以上（上限：100重量%）、より好ましくは80重量%以上（上限：100重量%）の量で存在する。

[0059] 本明細書において、「触媒金属がメソ孔の内部に担持される」ことは、触媒担体への触媒金属の担持前後のメソ孔の容積の減少によって確認できる。詳細には、触媒担体（以下、単に「担体」とも称する）は、ミクロ孔およびメソ孔を有し、各空孔はそれぞれ一定の容積を有しているが、触媒金属がこれらの空孔に担持されると、各空孔の容積は減少する。したがって、触媒金属担持前の触媒（担体）のメソ孔の容積と触媒金属担持後の触媒（担体）の

メソ孔の容積の差 $[(\text{担持前の容積}) - (\text{担持後の容積})]$ が0を超える場合には、「触媒金属がメソ孔の内部に担持される」こととなる。同様にして、触媒金属担持前の触媒（担体）のミクロ孔の容積と触媒金属担持後の触媒（担体）のミクロ孔の容積の差 $[(\text{担持前の容積}) - (\text{担持後の容積})]$ が0を超える場合には、「触媒金属がミクロ孔の内部に担持される」こととなる。好ましくは、触媒金属が、ミクロ孔よりメソ孔に多く担持される（即ち、担持前後のメソ孔の容積の減少値 $>$ 担持前後のミクロ孔の容積の減少値）。これにより、ガス輸送抵抗を低減し、ガス輸送のためのパスを十分確保できるからである。ガス輸送抵抗の低減、ガス輸送のためのパスの確保などを考慮すると、上記触媒金属担持前後のメソ孔の空孔容積の減少値が0.02 cc/g担体以上であることが好ましく、0.02~0.4 cc/g担体であることがより好ましい。

[0060] また、（触媒金属担持後の触媒の）半径1 nm未満の空孔（ミクロ孔）の空孔容積は0.3 cc/g担体以上であるおよび／または（触媒金属担持後の触媒の）ミクロ孔の空孔分布のモード半径（最頻度径）が0.3 nm以上1 nm未満である。好ましくは、ミクロ孔の空孔容積は0.3 cc/g担体以上でありかつミクロ孔の空孔分布のモード半径が0.3 nm以上1 nm未満である。ミクロ孔の空孔容積および／またはモード径が上記したような範囲にあれば、ガス輸送を行うのに十分なミクロ孔が確保でき、ガス輸送抵抗が小さい。このため、当該ミクロ孔（パス）を介して十分量のガスをメソ孔に存在する触媒金属の表面に輸送できるため、本発明の触媒は、高い触媒活性を発揮できる、即ち、触媒反応を促進できる。また、ミクロ孔内には電解質（アイオノマー）や液体（例えば、水）が侵入できず、ガスのみを選択的に通す（ガス輸送抵抗を低減できる）。ガス輸送性の向上効果を考慮すると、より好ましくは、ミクロ孔の空孔容積は、0.3~2 cc/g担体であり、0.4~1.5 cc/g担体であることが特に好ましい。また、より好ましくは、ミクロ孔の空孔分布のモード半径は、0.4~1 nmであり、0.4~0.8 nmであることが特に好ましい。なお、本明細書では、半径1 n

m未満の空孔の空孔容積を単に「ミクロ孔の空孔容積」とも称する。同様に、本明細書では、ミクロ孔の空孔分布のモード半径を単に「ミクロ孔のモード径」とも称する。

[0061] (触媒金属担持後の触媒の) 半径 1 nm 以上の空孔 (メソ孔) の空孔容積は、特に制限されないが、0.4 cc/g 担体以上、より好ましくは 0.4 ~ 3 cc/g 担体であり、特に好ましくは 0.4 ~ 1.5 cc/g 担体であることが好ましい。空孔容積が上記したような範囲にあれば、メソ孔により多くの触媒金属を格納 (担持) でき、触媒層での電解質と触媒金属とを物理的に離す (触媒金属と電解質との接触をより有効に抑制・防止できる)。ゆえに、触媒金属の活性をより有効に利用できる。また、多くのメソ孔の存在により、本発明による作用・効果をさらに顕著に発揮して、触媒反応をより効果的に促進できる。加えて、ミクロ孔がガスの輸送パスとして作用して、水により三相界面をより顕著に形成して、触媒活性をより向上できる。なお、本明細書では、半径 1 nm 以上の空孔の空孔容積を単に「メソ孔の空孔容積」とも称する。

[0062] (触媒金属担持後の触媒の) 半径 1 nm 以上の空孔 (メソ孔) の空孔分布のモード半径 (最頻度径) は、特に制限されないが、1 ~ 5 nm、より好ましくは 1 ~ 4 nm であり、特に好ましくは 1 ~ 3 nm であることが好ましい。上記したようなメソ孔の空孔分布のモード径であれば、メソ孔により十分量の触媒金属を格納 (担持) でき、触媒層での電解質と触媒金属とを物理的に離す (触媒金属と電解質との接触をより有効に抑制・防止できる)。ゆえに、触媒金属の活性をより有効に利用できる。また、大容積のメソ孔の存在により、本発明による作用・効果をさらに顕著に発揮して、触媒反応をより効果的に促進できる。加えて、ミクロ孔がガスの輸送パスとして作用して、水により三相界面をより顕著に形成して、触媒活性をより向上できる。なお、本明細書では、メソ孔の空孔分布のモード半径を単に「メソ孔のモード径」とも称する。

[0063] (触媒金属担持後の触媒の) B E T 比表面積 [担体 1 g あたりの触媒の B

E T比表面積 (m^2/g 担体)] は、特に制限されないが、好ましくは $900 \text{ m}^2/\text{g}$ 担体以上、より好ましくは $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 担体以上である。(触媒金属担持後の触媒の) B E T比表面積 [担体 1 g あたりの触媒の B E T比表面積 (m^2/g 担体)] は、より好ましくは $1000 \sim 3000 \text{ m}^2/\text{g}$ 担体であり、特に好ましくは $1100 \sim 1800 \text{ m}^2/\text{g}$ 担体である。上記したような比表面積であれば、十分なメソ孔及びミクロ孔を確保できるため、ガス輸送を行うのに十分なミクロ孔(より低いガス輸送抵抗)を確保しつつ、メソ孔により多くの触媒金属を格納(担持)できる。また、触媒層での電解質と触媒金属とを物理的に離す(触媒金属と電解質との接触をより有効に抑制・防止できる)。ゆえに、触媒金属の活性をより有効に利用できる。また、多くのミクロ孔及びメソ孔の存在により、本発明による作用・効果をさらに顕著に発揮して、触媒反応をより効果的に促進できる。加えて、ミクロ孔がガスの輸送パスとして作用して、水により三相界面をより顕著に形成して、触媒活性をより向上できる。

[0064] なお、本明細書において、触媒の「B E T比表面積 (m^2/g 担体)」は、窒素吸着法により測定される。詳細には、触媒粉末 約 $0.04 \sim 0.07 \text{ g}$ を精秤し、試料管に封入する。この試料管を真空乾燥器で $90^\circ\text{C} \times$ 数時間予備乾燥し、測定用サンプルとする。秤量には、島津製作所株式会社製電子天秤 (AW220) を用いる。なお、塗布シートの場合には、これの全重量から、同面積のテフロン(登録商標)(基材)重量を差し引いた塗布層の正味の重量約 $0.03 \sim 0.04 \text{ g}$ を試料重量として用いる。次に、下記測定条件にて、B E T比表面積を測定する。吸着・脱着等温線の吸着側において、相対圧 (P/P_0) 約 $0.00 \sim 0.45$ の範囲から、B E Tプロットを作成することで、その傾きと切片から B E T比表面積を算出する。

[0065]

[化1]

<測定条件>

測定装置: 日本ベル株式会社製高精度全自動ガス吸着装置 BELSORP36

吸着ガス: N_2

死容積測定ガス: He

吸着温度: 77K (液体窒素温度)

測定前処理: 90°C真空乾燥数時間 (Heパージ後測定ステージにセット)

測定モード: 等温での吸着過程および脱着過程

測定相対圧 P/P_0 : 約0~0.99

平衡設定時間: 1相対圧につき180sec

[0066] 本明細書において、「ミクロ孔の空孔の半径 (nm)」は、窒素吸着法 (MP法) により測定される空孔の半径を意味する。また、「ミクロ孔の空孔分布のモード半径 (nm)」は、窒素吸着法 (MP法) により得られる微分細孔分布曲線においてピーク値 (最大頻度) をとる点の空孔半径を意味する。ここで、ミクロ孔の空孔半径の下限は、窒素吸着法により測定可能な下限値、すなわち、0.42 nm以上である。同様にして、「メソ孔の空孔の半径 (nm)」は、窒素吸着法 (DH法) により測定される空孔の半径を意味する。また、「メソ孔の空孔分布のモード半径 (nm)」は、窒素吸着法 (DH法) により得られる微分細孔分布曲線においてピーク値 (最大頻度) をとる点の空孔半径を意味する。ここで、メソ孔の空孔半径の上限は、特に制限されないが、5 nm未満である。

[0067] 本明細書において、「ミクロ孔の空孔容積」は、触媒に存在する半径 1 nm未満のミクロ孔の総容積を意味し、担体 1 gあたりの容積 (cc/g 担体) で表される。「ミクロ孔の空孔容積 (cc/g 担体)」は、窒素吸着法 (MP法) によって求めた微分細孔分布曲線の下部の面積 (積分値) として算出される。同様にして、「メソ孔の空孔容積」は、触媒に存在する半径 1 nm以上のメソ孔の総容積を意味し、担体 1 gあたりの容積 (cc/g 担体) で表される。「メソ孔の空孔容積 (cc/g 担体)」は、窒素吸着法 (DH法) によって求めた微分細孔分布曲線の下部の面積 (積分値) として算出される。

[0068] 本明細書において、「微分細孔分布」とは、細孔径を横軸に、触媒中のそ

の細孔径に相当する細孔容積を縦軸にプロットした分布曲線である。すなわち、窒素吸着法（ミクロ孔の場合にはMP法；メソ孔の場合にはDH法）により得られる触媒の空孔容積をVとし、空孔直径をDとした際の、差分空孔容積 dV を空孔直径の対数差分 $d(\log D)$ で割った値（ $dV/d(\log D)$ ）を求める。そして、この $dV/d(\log D)$ を各区分の平均空孔直径に対してプロットすることにより微分細孔分布曲線が得られる。差分空孔容積 dV とは、測定ポイント間の空孔容積の増加分をいう。

[0069] ここで、窒素吸着法（MP法）によるミクロ孔の半径及び空孔容積の測定方法は、特に制限されず、例えば、「吸着の科学」（第2版 近藤精一、石川達雄、安部郁夫 共著、丸善株式会社）、「燃料電池の解析手法」（高須芳雄、吉武優、石原達己 編、化学同人）、R. Sh. Mikhail, S. Brunauer, E. E. Bodor J. Colloid Interface Sci., 26, 45 (1968)等の公知の文献に記載される方法が採用できる。本明細書では、窒素吸着法（MP法）によるミクロ孔の半径及び空孔容積は、R. Sh. Mikhail, S. Brunauer, E. E. Bodor J. Colloid Interface Sci., 26, 45 (1968)に記載される方法によって、測定された値である。

[0070] また、窒素吸着法（DH法）によるメソ孔の半径及び空孔容積の測定方法もまた、特に制限されず、例えば、「吸着の科学」（第2版 近藤精一、石川達雄、安部郁夫 共著、丸善株式会社）や「燃料電池の解析手法」（高須芳雄、吉武優、石原達己 編、化学同人）、D. Dollion, G. R. Heal : J. Appl. Chem., 14, 109 (1964)等の公知の文献に記載される方法が採用できる。本明細書では、窒素吸着法（DH法）によるメソ孔の半径及び空孔容積は、D. Dollion, G. R. Heal : J. Appl. Chem., 14, 109 (1964) に記載される方法によって、測定された値である。

[0071] 上記したような特定の空孔分布を有する触媒の製造方法は、特に制限されないが、通常、担体の空孔分布（ミクロ孔及びメソ孔）を上記したような空孔分布とすることが重要である。具体的には、ミクロ孔及びメソ孔を有し、かつミクロ孔の空孔容積が 0.3 cc/g 担体以上である担体の製造方法としては、特開2010-208887号公報（米国特許出願公開第2011/318254号明細書、以下同様）や国際公開第2009/75264号（米国特許出願公開第2011/058308号明細書、以下同様）などの公報に記載される方法が好ましく使用される。また、ミクロ孔及びメソ孔を有し、かつミクロ孔の空孔分布のモード半径が 0.3 nm 以上 1 nm 未満である担体の製造方法としては、特開2010-208887号公報や国際公開第2009/75264号などの公報に記載される方法が好ましく使用される。

[0072] （触媒（c））

触媒（c）は、触媒担体および前記触媒担体に担持される触媒金属からなり、下記構成（c-1）～（c-3）を満たす：

（c-1）半径が 1 nm 以上 5 nm 未満の空孔を有する；

（c-2）半径が 1 nm 以上 5 nm 未満の空孔の空孔容積は 0.8 cc/g 担体以上である；および

（c-3）電気化学的に測定される触媒金属の比表面積は $60 \text{ m}^2/\text{g}$ 担体以下である。

[0073] 上記（c-1）～（c-3）の構成を有する触媒によれば、触媒の空孔内が水で満たされることが抑制された上で、反応ガスの輸送に寄与する空孔が十分に確保される。その結果、ガス輸送性に優れた触媒を提供することができる。詳細には、ガス輸送に有効なメソ孔の容積が十分確保され、さらに、触媒金属の比表面積を小さくすることで、触媒金属が担持されたメソ孔内に保持される水の量を十分減らすことができる。ゆえに、メソ孔内が水で満たされることが抑制されるため、メソ孔内の触媒金属に酸素等のガスをより効率よく輸送することができる。すなわち、触媒におけるガス輸送抵抗をより

低減することができる。その結果、本実施形態の触媒（c）は、触媒反応が促進され、より高い触媒活性を発揮することができる。このため、本実施形態の触媒（c）を用いた触媒層を有する膜電極接合体および燃料電池は、発電性能をさらに向上できる。

[0074] 図4は、本発明の一実施形態に係る触媒（c）の形状・構造を示す概略断面説明図である。図4に示されるように、本発明の触媒20'は、触媒金属22'および触媒担体23'からなる。また、触媒20'は、半径1nm以上5nm未満の空孔（メソ孔）24'を有する。ここで、触媒金属22'は、主としてメソ孔24'の内部に担持される。また、触媒金属22'は、少なくとも一部がメソ孔24'の内部に担持されていればよく、一部が触媒担体23'表面に担持されていてもよい。しかし、触媒層での電解質（電解質ポリマー、アイオノマー）と触媒金属の接触を防ぎ、触媒活性を向上させるという観点からは、実質的にすべての触媒金属22'がメソ孔24'の内部に担持されることが好ましい。触媒金属が電解質と接触すると、触媒金属表面の面積比活性が減少する。これに対し、上記構成により、電解質が触媒担体23'のメソ孔24'内に入り込まないようにすることができ、触媒金属22'と電解質とが物理的に分離される。そして、水により三相界面を形成することができる結果、触媒活性が向上する。ここで、「実質的にすべての触媒金属」とは、十分な触媒活性を向上できる量であれば特に制限されない。「実質的にすべての触媒金属」は、全触媒金属において、好ましくは50重量%以上（上限：100重量%）、より好ましくは80重量%以上（上限：100重量%）の量で存在する。

[0075] （触媒金属担持後の触媒の）半径1nm以上5nm未満の空孔（メソ孔）の空孔容積は0.8cc/g担体以上である。メソ孔の空孔容積は、好ましくは0.8~3cc/g担体であり、特に好ましくは0.8~2cc/g担体であることが好ましい。空孔容積が上記したような範囲にあれば、反応ガスの輸送に寄与する空孔が多く確保されるため、反応ガスの輸送抵抗を低減することができる。したがって、メソ孔内に格納される触媒金属の表面に反

応ガスが速やかに輸送されるため、触媒金属が有効に利用される。さらに、メソ孔の容積が上記範囲にあれば、メソ孔内に触媒金属を格納（担持）でき、触媒層での電解質と触媒金属とを物理的に分離することができる（触媒金属と電解質との接触をより有効に抑制・防止できる）。このように、メソ孔内の触媒金属と、電解質との接触が抑制される上記態様であれば、担体表面に担持される触媒金属の量が多い時と比較して、触媒の活性をより有効に利用できる。なお、本明細書では、半径 1 nm 以上 5 nm 未満の空孔の空孔容積を単に「メソ孔の空孔容積」とも称する。

[0076] （触媒金属担持後の触媒の）BET比表面積〔担体 1 g あたりの触媒の BET比表面積（ m^2/g 担体）〕は、特に制限されないが、 $900\text{ m}^2/\text{g}$ 担体以上であると好ましく、 $1000\text{ m}^2/\text{g}$ 担体以上であるとより好ましく、 $1200\text{ m}^2/\text{g}$ 担体以上であるとさらにより好ましい。また、触媒の BET比表面積の上限は、特に制限されないが、 $3000\text{ m}^2/\text{g}$ 担体以下であると好ましく、 $1800\text{ m}^2/\text{g}$ 担体以下であるとより好ましい。上記したような比表面積であれば、十分なメソ孔を確保できると共に、触媒金属の粒子を分散性良く担持させることができる。ここでいう「触媒金属の粒子の分散性が良い」とは、触媒金属の粒子同士が互いに凝集することなく、それぞれの粒子が互いに離間した状態で担持された状態を示す。触媒金属の粒子が凝集し、塊状となっていると、塊状の触媒金属の近傍において、ガスの局所的な流束が大きくなり、ガスの輸送抵抗が大きくなる。一方、個々の触媒金属の粒子が分散した状態で担持されると、個々の粒子の近傍における局所的な流束は、上記態様と比較して小さくなる。したがって、反応ガスの輸送抵抗が低減され、触媒金属が有効に利用される。

[0077] また、触媒（c）において、触媒金属（触媒成分）は、電気化学的に測定される比表面積が $60\text{ m}^2/\text{g}$ 担体以下である。電気化学的に測定される触媒金属の比表面積は、好ましくは $5\sim60\text{ m}^2/\text{g}$ 担体であり、より好ましくは $5\sim30\text{ m}^2/\text{g}$ 担体であり、特に好ましくは $10\sim25\text{ m}^2/\text{g}$ 担体である。触媒金属の表面は親水性であり、触媒反応により生成する水が吸着しやすい。

いため、触媒金属が格納されたメソ孔には、水が保持されやすくなる。メソ孔内に水が保持されると、ガスの輸送経路が狭くなり、かつ、水中の反応ガスの拡散速度は遅いため、ガスの輸送性が低下する。これに対し、電気化学的に測定される触媒金属の比表面積を上記範囲のように比較的小さくすることにより、触媒金属の表面に吸着する水の量を減らすことができる。その結果、メソ孔内に水が保持されにくくなり、触媒中、さらには触媒層中の含水率を低くすることができる。なお、本明細書における「電気化学的に測定される触媒金属の比表面積」は、例えば、Journal of Electroanalytical Chemistry 693 (2013) 34-41等に記載される方法によって測定できる。具体的には、本明細書では、「電気化学的に測定される触媒金属の比表面積」は、以下の方法によって測定された値を採用する。

[0078] (触媒金属の比表面積の電気化学的測定方法)

カソード触媒層について、サイクリックボルタンメトリーによる電気化学的有効表面積 (ECA: Electrochemical surface area) を求める。ここで、対向するアノードには、測定温度において飽和するよう加湿した水素ガスを流通させ、これを参照極および対極として用いる。カソードには同様に加湿した窒素ガスを流通させておき、測定を開始する直前に、カソード入口および出口のバルブを閉じ、窒素ガスを封入する。この状態で、電気化学測定装置 (北斗電工株式会社製、型番: HZ-5000) を用いて下記条件にて測定する。

[0079] [化2]

スキャン速度: 50mV/s
サイクル数: 3サイクル
下限電圧値: 0.02V
上限電圧値: 0.9V

[0080] 上記したような特定の空孔容積を有する触媒の製造方法は、特に制限されないが、担体のメソ孔容積を上記したような空孔分布とすることが重要である。具体的には、メソ孔を有し、かつメソ孔の空孔容積が 0.8 cc/g 担

体以上である担体の製造方法としては、特開 2010-208887 号公報（米国特許出願公開第 2011/318254 号明細書、以下同様）、国際公開第 2009/075264 号（米国特許出願公開第 2011/058308 号明細書、以下同様）などの公報に記載される方法が好ましく使用される。

[0081] 上記触媒（a）及び（b）では、触媒金属の少なくとも一部がメソ孔の内部に担持されており、上記触媒（c）では、触媒金属の少なくとも一部がメソ孔の内部に担持されていることが好ましい。

[0082] 触媒を構成する担体の材質は、特に制限されず、公知の担体の材質が使用できる。上記触媒（a）～（c）で規定される空孔容積またはモード径を有する空孔（一次空孔）を担体の内部に形成することができ、かつ、触媒成分を空孔（メソ孔）内部に分散状態で担持させるのに十分な比表面積及び電子伝導性を有するものであることが好ましい。具体的には、主成分がカーボンである。具体的には、カーボンブラック（ケッチェンブラック、オイルファーネスブラック、チャンネルブラック、ランプブラック、サーマルブラック、アセチレンブラックなど）、活性炭などからなるカーボン粒子が挙げられる。「主成分がカーボンである」とは、主成分として炭素原子を含むことをいい、炭素原子のみからなる、実質的に炭素原子からなる、の双方を含む概念であり、炭素原子以外の元素が含まれていてもよい。「実質的に炭素原子からなる」とは、2～3 重量%程度以下の不純物の混入が許容されうることを意味する。

[0083] より好ましくは、担体内部に所望の空孔領域を形成し易いことから、カーボンブラックを使用することが望ましく、特に好ましくは特開 2010-208887 号公報や国際公開第 2009/75264 号等の公報に記載される方法によって製造される担体を使用する。

[0084] 上記カーボン材料の他、Sn（錫）やTi（チタン）などの多孔質金属、さらには導電性金属酸化物なども担体として使用可能である。

[0085] 担体の BET 比表面積は、触媒成分を高分散担持させるのに十分な比表面

積であればよい。担体のBET比表面積は、実質的に触媒のBET比表面積と同等である。担体のBET比表面積は、例えば $700\text{ m}^2/\text{g}$ 担体以上、好ましくは $900\text{ m}^2/\text{g}$ 担体以上、より好ましくは $1000\text{ m}^2/\text{g}$ 担体以上、特に好ましくは $1100\text{ m}^2/\text{g}$ 担体以上である。また、担体のBET比表面積の上限は、特に制限されないが、 $3000\text{ m}^2/\text{g}$ 担体以下であると好ましく、 $1800\text{ m}^2/\text{g}$ 担体以下であるとより好ましい。上記したような比表面積であれば、十分なメソ孔及び場合によっては十分なミクロ孔を確保できるため、メソ孔により多くの触媒金属をより分散性良く格納（担持）できる。また、ガス輸送を行うのに十分なメソ孔及び場合によってはミクロ孔を確保できるため、ガス輸送抵抗をより低減できる。また、触媒層での電解質と触媒金属とを物理的に離す（触媒金属と電解質との接触をより有効に抑制・防止できる）。ゆえに、触媒金属の活性をより有効に利用できる。また、触媒金属粒子の近傍における局所的な流束が小さくなるため、反応ガスが速やかに輸送され、触媒金属が有効に利用される。また、多くの空孔（メソ孔）及び場合によってはミクロ孔の存在により、本発明による作用・効果をさらに顕著に発揮して、触媒反応をより効果的に促進できる。また、触媒担体上での触媒成分の分散性と触媒成分の有効利用率とのバランスが適切に制御できる。加えて、ミクロ孔がガスの輸送パスとして作用して、水により三相界面をより顕著に形成して、触媒活性をより向上できる。

[0086] なお、本発明においては、触媒内に上記したようなミクロ孔及びメソ孔の空孔分布を有するものである限り、必ずしも上記したような粒状の多孔質担体を用いる必要はない。

[0087] すなわち、担体として、非多孔質の導電性担体やガス拡散層を構成する炭素繊維から成る不織布やカーボンペーパー、カーボクロスなども挙げられる。このとき、触媒をこれら非多孔質の導電性担体に担持したり、膜電極接合体のガス拡散層を構成する炭素繊維から成る不織布やカーボンペーパー、カーボクロスなどに直接付着させたりすることも可能である。

[0088] また、触媒を構成する触媒金属は、電気的化学反应の触媒作用をする機能

を有する。アノード触媒層に用いられる触媒金属は、水素の酸化反応に触媒作用を有するものであれば特に制限はなく公知の触媒が同様にして使用できる。また、カソード触媒層に用いられる触媒金属もまた、酸素の還元反応に触媒作用を有するものであれば特に制限はなく公知の触媒が同様にして使用できる。具体的には、白金、ルテニウム、イリジウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、タングステン、鉛、鉄、銅、銀、クロム、コバルト、ニッケル、マンガン、バナジウム、モリブデン、ガリウム、アルミニウム等の金属およびこれらの合金などから選択されうる。

[0089] これらのうち、触媒活性、一酸化炭素等に対する耐被毒性、耐熱性などを向上させるために、少なくとも白金を含むものが好ましく用いられる。すなわち、触媒金属は、白金であるまたは白金と白金以外の金属成分を含むことが好ましく、白金または白金含有合金であることがより好ましい。このような触媒金属は、高い活性を発揮できる。前記合金の組成は、合金化する金属の種類にもよるが、白金の含有量を30～90原子%とし、白金と合金化する金属の含有量を10～70原子%とするのがよい。なお、合金とは、一般に金属元素に1種以上の金属元素または非金属元素を加えたものであって、金属的性質をもっているものの総称である。合金の組織には、成分元素が別個の結晶となるいわば混合物である共晶合金、成分元素が完全に溶け合い固溶体となっているもの、成分元素が金属間化合物または金属と非金属との化合物を形成しているものなどがあり、本願ではいずれであってもよい。この際、アノード触媒層に用いられる触媒金属およびカソード触媒層に用いられる触媒金属は、上記の中から適宜選択されうる。本明細書では、特記しない限り、アノード触媒層用およびカソード触媒層用の触媒金属についての説明は、両者について同様の定義である。しかしながら、アノード触媒層およびカソード触媒層の触媒金属は同一である必要はなく、上記したような所望の作用を奏するように、適宜選択されうる。

[0090] 触媒金属（触媒成分）の形状や大きさは、特に制限されず公知の触媒成分と同様の形状および大きさが採用されうる。形状としては、例えば、粒状、

鱗片状、層状などのものが使用できるが、好ましくは粒状である。

[0091] 触媒金属（触媒金属粒子）の平均粒径は、特に制限されない。触媒金属（触媒金属粒子）の平均粒径は、例えば、2 nm以上である。また、例えば、触媒（a）および／または（b）を触媒として使用する場合には、触媒金属（触媒金属粒子）の平均粒径は、3 nm以上、より好ましくは3 nm超30 nm以下、特に好ましくは3 nm超10 nm以下であることが好ましい。触媒金属の平均粒径が3 nm以上であれば、触媒金属がメソ孔内に比較的強固に担持され、触媒層内で電解質と接触するのをより有効に抑制・防止される。また、ミクロ孔が触媒金属で塞がれずに残存し、ガスの輸送パスがより良好に確保されて、ガス輸送抵抗をより低減できる。また、電位変化による溶出を防止し、経時的な性能低下をも抑制できる。このため、触媒活性をより向上できる、すなわち、触媒反応をより効率的に促進できる。一方、触媒金属粒子の平均粒径が30 nm以下であれば、担体のメソ孔内部に触媒金属を簡便な方法で担持することができる。また、触媒（c）を触媒として使用する場合には、触媒金属（触媒金属粒子）の平均粒径は、3 nmを超える大きさであると好ましい。より好ましくは3 nm超～30 nm、特に好ましくは3 nm超～10 nmである。触媒金属の平均粒径が3 nmを超える大きさであれば、電気化学的に測定される触媒金属の比表面積を小さくすることができる。その結果、上記のように、触媒金属表面に吸着する水の量を低減することができる、反応ガスの輸送に寄与するメソ孔を多く確保することができる。したがって、反応ガスの輸送抵抗をより低減できる。また、電位変化による溶出を防止し、経時的な性能低下をも抑制できる。このため、触媒活性をより向上させることができる。すなわち、触媒反応をより効率的に促進することができる。一方、触媒金属粒子の平均粒径が30 nm以下であれば、担体のメソ孔内部に触媒金属を簡便な方法で担持することができる。

[0092] なお、本発明における「触媒金属粒子の平均粒径」（直径）および「触媒金属粒子の平均粒半径」は、X線回折における触媒金属成分の回折ピークの半値幅より求められる結晶子半径や、透過型電子顕微鏡（TEM）より調べ

られる触媒金属粒子の粒子半径の平均値から求められる。本明細書では、「触媒金属粒子の平均粒径」および「触媒金属の平均粒半径」はそれぞれ、X線回折における触媒金属成分の回折ピークの半値幅より求められる結晶子直径および結晶子半径である。

[0093] 本形態において、単位触媒塗布面積当たりの触媒金属の含有量（目付量、 mg/cm^2 ）は、十分な触媒の担体上での分散度、発電性能が得られる限り特に制限されず、例えば、 $1\text{ mg}/\text{cm}^2$ 以下である。ただし、触媒が白金または白金含有合金を含む場合、単位触媒塗布面積当たりの白金含有量が $0.5\text{ mg}/\text{cm}^2$ 以下であることが好ましい。白金（Pt）や白金合金に代表される高価な貴金属触媒の使用は燃料電池の高価格要因となっている。したがって、高価な白金の使用量（白金含有量）を上記範囲まで低減し、コストを削減することが好ましい。下限値は発電性能が得られる限り特に制限されない。本形態では、担体の空孔構造を制御することにより、触媒重量あたりの活性を向上させることができるため、高価な触媒の使用量を低減することが可能となる。

[0094] なお、本明細書において、「単位触媒塗布面積当たりの触媒金属（白金）の含有量（ mg/cm^2 ）」の測定（確認）には、誘導結合プラズマ発光分光法（ICP）を用いる。所望の「単位触媒塗布面積当たりの触媒金属（白金）の含有量（ mg/cm^2 ）」にせしめる方法も当業者であれば容易に行うことができ、スラリーの組成（触媒濃度）と塗布量を制御することで量を調整することができる。

[0095] また、担体における触媒金属の担持量（担持率とも称する場合がある）は、特に制限されない。例えば、触媒（a）および（b）の少なくとも一種を触媒として使用する場合には、担持率は、触媒（つまり、担体および触媒金属）の全量に対して、好ましくは $10\sim 80$ 重量%、より好ましくは $20\sim 70$ 重量%とするのがよい。担持量が前記範囲であれば、十分な触媒成分の担体上での分散度、発電性能の向上、経済上での利点、単位重量あたりの触媒活性が達成できるため好ましい。また、触媒（c）を触媒として使用する

場合には、触媒に対する触媒金属の割合（「触媒担持率」とも称する場合がある）が、触媒の全重量（担体と触媒金属の合計重量）に対し、60重量%以下であると好ましく、40重量%以下であるとより好ましい。さらに触媒担持率は、30重量%以下であるとさらに好ましい。一方、触媒担持率の下限は、5重量%以上であると好ましく、20重量%以上であるとより好ましい。触媒担持率が上記範囲であれば、触媒金属の比表面積が小さい触媒を得ることができる。その結果、触媒金属表面に吸着する水の量を低減させることができ、反応ガスの輸送に寄与するメソ孔をより多く確保することができる。したがって、反応ガスの輸送抵抗をより低減できるため、反応ガスが速やかに輸送される。そして、触媒金属が有効に利用される結果、触媒活性をより向上させることができる。すなわち、触媒反応をより効率的に促進することができる。また、本形態によれば、使用する触媒金属が比較的少量で良く、経済上の観点からも好ましい。なお、本発明における「触媒担持率」は、触媒金属を担持する前の担体と、触媒金属を担持させた後の触媒の重量を測定することにより求められる値である。

[0096] 本発明の触媒層は、上記触媒に加えて、電解質を含む。ここで、電解質は、特に制限されないが、イオン伝導性の高分子電解質であることが好ましい。上記高分子電解質は、燃料極側の触媒活物質周辺で発生したプロトンを送達する役割を果たすことから、プロトン伝導性高分子とも呼ばれる。

[0097] 当該高分子電解質は、特に限定されず従来公知の知見が適宜参照されうる。高分子電解質は、構成材料であるイオン交換樹脂の種類によって、フッ素系高分子電解質と炭化水素系高分子電解質とに大別される。これらのうち、フッ素系高分子電解質が好ましい。すなわち、電解質は、フッ素系高分子電解質であることが好ましい。

[0098] フッ素系高分子電解質を構成するイオン交換樹脂としては、例えば、ナフィオン（登録商標、デュポン社製）、アシプレックス（登録商標、旭化成株式会社製）、フレミオン（登録商標、旭硝子株式会社製）等のパーフルオロカーボンスルホン酸系ポリマー、パーフルオロカーボンホスホン酸系ポリマ

一、トリフルオロスチレンスルホン酸系ポリマー、エチレンテトラフルオロエチレン-*g*-スチレンスルホン酸系ポリマー、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体、ポリビニリデンフルオリド-パーフルオロカーボンスルホン酸系ポリマーなどが挙げられる。耐熱性、化学的安定性、耐久性、機械強度に優れるという観点からは、これらのフッ素系高分子電解質が好ましく用いられ、特に好ましくはパーフルオロカーボンスルホン酸系ポリマーから構成されるフッ素系高分子電解質が用いられる。

[0099] 炭化水素系電解質として、具体的には、スルホン化ポリエーテルスルホン（S-PES）、スルホン化ポリアリーールエーテルケトン、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アルキル、スルホン化ポリスチレン、スルホン化ポリエーテルエーテルケトン（S-PEEK）、スルホン化ポリフェニレン（S-PPP）などが挙げられる。原料が安価で製造工程が簡便であり、かつ材料の選択性が高いといった製造上の観点からは、これらの炭化水素系高分子電解質が好ましく用いられる。なお、上述したイオン交換樹脂は、1種のみが単独で用いられてもよいし、2種以上が併用されてもよい。また、上述した材料のみに制限されず、その他の材料が用いられてもよい。

[0100] プロトンの伝達を担う高分子電解質においては、プロトンの伝導度が重要となる。ここで、高分子電解質のEWが大きすぎる場合には触媒層全体でのイオン伝導性が低下する。したがって、本形態の触媒層は、EWの小さい高分子電解質を含むことが好ましい。具体的には、本形態の触媒層は、好ましくはEWが 1500 g/mol 以下の高分子電解質を含み、より好ましくは 1200 g/mol 以下の高分子電解質を含み、特に好ましくは 1100 g/mol 以下の高分子電解質を含む。

[0101] 一方、EWが小さすぎる場合には、親水性が高すぎて、水の円滑な移動が困難となる。かような観点から、高分子電解質のEWは 600 g/mol 以上であることが好ましい。なお、EW（Equivalent Weight）は、プロトン伝導性を有する交換基の当量重量を表している。当量重量

は、イオン交換基 1 当量あたりのイオン交換膜の乾燥重量であり、「 g/mol 」の単位で表される。

[0102] また、触媒層は、EWが異なる 2 種類以上の高分子電解質を発電面内に含み、この際、高分子電解質のうち最もEWが低い高分子電解質が流路内ガスの相対湿度が 90%以下の領域に用いることが好ましい。このような材料配置を採用することにより、電流密度領域によらず、抵抗値が小さくなって、電池性能の向上を図ることができる。流路内ガスの相対湿度が 90%以下の領域に用いる高分子電解質、すなわちEWが最も低い高分子電解質のEWとしては、 $900 \text{ g}/\text{mol}$ 以下であることが望ましい。これにより、上述の効果がより確実、顕著なものとなる。

[0103] さらに、EWが最も低い高分子電解質を冷却水の入口と出口の平均温度よりも高い領域に用いることが望ましい。これによって、電流密度領域によらず、抵抗値が小さくなって、電池性能のさらなる向上を図ることができる。

[0104] さらには、燃料電池システムの抵抗値を小さくするとする観点から、EWが最も低い高分子電解質は、流路長に対して燃料ガス及び酸化剤ガスの少なくとも一方のガス供給口から 3/5 以内の範囲の領域に用いることが望ましい。

[0105] 触媒層には、必要に応じて、ポリテトラフルオロエチレン、ポリヘキサフルオロプロピレン、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体などの撥水剤、界面活性剤などの分散剤、グリセリン、エチレングリコール（EG）、ポリビニルアルコール（PVA）、プロピレングリコール（PG）などの増粘剤、造孔剤等の添加剤が含まれていても構わない。

[0106] 触媒層の厚み（乾燥膜厚）は、好ましくは $0.05 \sim 30 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $1 \sim 20 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $2 \sim 15 \mu\text{m}$ である。なお、上記厚みは、カソード触媒層およびアノード触媒層双方に適用される。しかし、カソード触媒層及びアノード触媒層の厚みは、同じであってもあるいは異なってもよい。

[0107] （触媒層の製造方法）

本発明の触媒層を製造する方法は、特に限定されず、例えば、特開 2010-21060 号公報に記載される方法などの公知の方法が同様にしてあるいは適宜修飾して適用される。

[0108] 触媒金属暴露率が 50%以上の燃料電池用電極触媒層を製造する方法としては、水およびアルコールの混合重量比が 60/40 以上 91/9 未満である混合液（水-アルコール混合溶媒）を用いる方法が挙げられる。かような水-アルコール混合溶媒（水-アルコール混合液）、触媒および電解質を含む塗布液を調製し、得られた塗布液を基材に塗布して電極触媒層を形成する方法が使用される。好ましくは、BET 比表面積が $900 \text{ m}^2/\text{g}$ 担体以上である触媒担体に担持されてなる白金含有触媒金属からなる触媒と、電解質と、水およびアルコールの混合重量比が 60/40 以上 91/9 未満である水-アルコール混合溶媒と、を含む塗布液を調製し、得られた塗布液を基材に塗布して電極触媒層を形成する方法が使用される。すなわち、本発明は、BET 比表面積が $900 \text{ m}^2/\text{g}$ 担体以上である触媒担体および前記触媒担体に担持される白金含有触媒金属からなる触媒と、電解質と、水およびアルコールの混合重量比が 60/40 以上 91/9 未満である水-アルコール混合溶媒と、を含む塗布液を調製し、前記塗布液を塗布して電極触媒層を形成することを有する、燃料電池用電極触媒層の製造方法を提供する。

[0109] 以下、上記方法について説明するが、本発明の技術的範囲は下記の形態のみに限定されない。また、触媒層の各構成要素の材質などの諸条件については、上述した通りであるため、ここでは説明を省略する。

[0110] まず、BET 比表面積が $700 \text{ m}^2/\text{g}$ 担体以上、好ましくは $900 \text{ m}^2/\text{g}$ 担体以上である担体（本明細書では、「多孔質担体」または「導電性多孔質担体」とも称する）を準備する。具体的には、上記担体の製造方法で説明したように、作製すればよい。これにより、上記触媒（a）～（c）で規定される特定の空孔分布を有する空孔が担体内に形成できる。特に BET 比表面積の大きい担体を使用することによって、触媒金属を担体内部（特にメソ孔）により効率よく担持（格納）できる。また、熱処理により、担体の黒鉛

化も同時に促進され、耐腐食性を向上させることができる。

[0111] 当該熱処理の条件は材料に応じて異なり、所望の空孔構造が得られるように適宜決定される。一般に、加熱温度を高温とすると空孔分布のモード径は空孔直径大の方向にシフトする傾向がある。このような熱処理条件は、空孔構造を確認しつつ、材料に応じて決定すればよく、当業者であれば容易に決定することができるであろう。

[0112] 次いで、多孔質担体に触媒金属を担持させて、触媒粉末とする。多孔質担体への触媒金属の担持は公知の方法で行うことができる。例えば、含浸法、クエン酸等の酸を用いた液相還元担持法、蒸発乾固法、コロイド吸着法、噴霧熱分解法、逆ミセル（マイクロエマルジョン法）などの公知の方法が使用できる。なお、触媒金属の平均粒径を所望の範囲とするために、触媒金属を担体に担持させた後、還元雰囲気下で加熱処理を行ってもよい。このとき、加熱処理温度は、300～1200℃の範囲であると好ましく、500～1150℃の範囲であるとより好ましく、700～1000℃の範囲であると特に好ましい。また、還元雰囲気とは、触媒金属の粒成長に寄与するものであれば特に制限されないが、還元性ガスと不活性ガスとの混合雰囲気下で行うことが好ましい。還元性ガスは、特に制限されないが、水素（H₂）ガスが好ましい。また、不活性ガスは、特に制限されないが、ヘリウム（He）、ネオン（Ne）、アルゴン（Ar）、クリプトン（Kr）、キセノン（Xe）、及び窒素（N₂）などが使用できる。上記不活性ガスは、単独で使用されてもあるいは2種以上の混合ガスの形態で使用されてもよい。また、加熱処理時間は、0.1～2時間であると好ましく、0.5～1.5時間であるとより好ましい。触媒担体がメソ孔を有する場合には、上記工程を行うことにより、触媒金属を触媒担体のメソ孔内に粒成長させて担持（格納）することができる。

[0113] 続いて、水およびアルコールの混合重量比が60／40以上91／9未満である水－アルコール混合溶媒を調製し、得られた水－アルコール混合溶媒、触媒粉末、および高分子電解質を混合して、塗布液（触媒インク）を作製

する。このように水の含有比率の高い混合溶媒を分散媒として使用することによって、電解質がメソ孔の入口を被覆することを防ぐことができる。ここで、水およびアルコールの混合重量比が60/40未満（40重量部のアルコールに対して水が60重量部未満）であると、電解質が過度に触媒を被覆し、本願発明で規定される触媒金属暴露率を達成できない。特に、触媒（a）～（c）を使用した場合には、電解質がメソ孔開口部を被覆してしまい、やはり本願発明で規定される触媒金属暴露率を達成できない。逆に、水およびアルコールの混合重量比が91/9以上（9重量部のアルコールに対して水が91重量部以上）であると、触媒が過度に凝集してサイズが大きくなり、また、電解質と過度に相分離した形態で触媒層が形成される。このため、反応ガスの輸送距離が増大してガス輸送性が低下するため、十分な触媒活性を引き出せず、特に高負荷条件では触媒性能が低下してしまう。ガス輸送性、触媒活性のさらなる向上を考慮すると、水およびアルコールの混合重量比は、好ましくは65/35～90/10、より好ましくは70/30～90/10である。

[0114] 水は、特に制限されず、水道水、純水、イオン交換水、蒸留水等が使用できる。また、アルコールも、特に制限されない。具体的には、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-メチル-1-プロパノール、2-ブタノール、2-メチル-2-プロパノール、シクロヘキサノールなどが挙げられる。これらのうち、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-メチル-1-プロパノール、2-ブタノールおよび2-メチル-2-プロパノールが好ましい。上記アルコールは、単独で使用されてもあるいは2種以上の混合液の状態で使用されてもよい。すなわち、アルコールが、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-メチル-1-プロパノール、2-ブタノールおよび2-メチル-2-プロパノールからなる群より選択される少なくとも1種であることが好ましい。このような親和性が高い低級アルコールを用いることで、電解質の極端な偏

在を防ぐことができる。また、上記のアルコールのうち、沸点が100℃未満のアルコールを用いることがより好ましい。沸点が100℃未満のアルコールを用いることにより、乾燥工程が簡素化できるという利点がある。沸点が100℃未満のアルコールとしては、メタノール（沸点：65℃）、エタノール（沸点：78℃）、1-プロパノール（沸点：97℃）、2-プロパノール（沸点：82℃）、および2-メチル-2-プロパノール（沸点：83℃）からなる群より選択されるものが例示できる。上記アルコールを1種単独で、または2種以上を混合して用いることができる。

[0115] 上述したように、高分子電解質は、構成材料であるイオン交換樹脂の種類によって、フッ素系高分子電解質と炭化水素系高分子電解質とに大別される。これらのうち、フッ素系高分子電解質が好ましい。すなわち、電解質は、フッ素系高分子電解質であることが好ましい。このように疎水性のフッ素系高分子電解質を用いることによって、溶媒中の水比率を高くすることで電解質がさらに凝集しやすくなる。

[0116] 触媒インクを構成する溶剤の量は、電解質を完全に溶解できる量であれば特に制限されない。具体的には、触媒粉末および高分子電解質などを合わせた固形分の濃度が、電極触媒インク中、1～50重量%、より好ましくは5～30重量%程度とするのが好ましい。

[0117] なお、撥水剤、分散剤、増粘剤、造孔剤等の添加剤を使用する場合には、触媒インクにこれらの添加剤を添加すればよい。この際、添加剤の添加量は、本発明の上記効果を妨げない程度の量であれば特に制限されない。例えば、添加剤の添加量は、それぞれ、電極触媒インクの全重量に対して、好ましくは5～20重量%である。

[0118] 次に、基材の表面に触媒インクを塗布する。基材への塗布方法は、特に制限されず、公知の方法を使用できる。具体的には、スプレー（スプレー塗布）法、ガリバー印刷法、ダイコーター法、スクリーン印刷法、ドクターブレード法など、公知の方法を用いて行うことができる。

[0119] この際、触媒インクを塗布する基材としては、固体高分子電解質膜（電解

質層)やガス拡散基材(ガス拡散層)を使用することができる。かような場合には、固体高分子電解質膜(電解質層)またはガス拡散基材(ガス拡散層)の表面に触媒層を形成した後、得られた積層体をそのまま膜電極接合体の製造に利用することができる。あるいは、基材としてポリテトラフルオロエチレン(P T F E)〔テフロン(登録商標)〕シート等の剥離可能な基材を使用し、基材上に触媒層を形成した後に基材から触媒層部分を剥離することにより、触媒層を得てもよい。

[0120] 最後に、触媒インクの塗布層(膜)を、空気雰囲気下あるいは不活性ガス雰囲気下、室温〜180℃で、1〜60分間、乾燥する。これにより、触媒層が形成される。

[0121] (膜電極接合体)

本発明のさらなる実施形態によれば、上記燃料電池用電極触媒層を含む、燃料電池用膜電極接合体が提供される。すなわち、固体高分子電解質膜2、前記電解質膜の一方の側に配置されたカソード触媒層と、前記電解質膜の他方の側に配置されたアノード触媒層と、前記電解質膜2並びに前記アノード触媒層3a及び前記カソード触媒層3cを挟持する一対のガス拡散層(4a, 4c)とを有する燃料電池用膜電極接合体が提供される。そしてこの膜電極接合体において、前記カソード触媒層およびアノード触媒層の少なくとも一方が上記に記載した実施形態の触媒層である。

[0122] ただし、プロトン伝導性の向上および反応ガス(特にO₂)の輸送特性(ガス拡散性)の向上の必要性を考慮すると、少なくともカソード触媒層が上記に記載した実施形態の触媒層であることが好ましい。ただし、上記形態に係る触媒層は、アノード触媒層として用いてもよいし、カソード触媒層およびアノード触媒層双方として用いてもよいなど、特に制限されるものではない。

[0123] 本発明のさらなる実施形態によれば、上記形態の膜電極接合体を有する燃料電池が提供される。すなわち、本発明の一実施形態は、上記形態の膜電極接合体を挟持する一対のアノードセパレータおよびカソードセパレータを有

する燃料電池である。

[0124] 以下、図1を参照しつつ、上記実施形態の触媒層を用いたPEFC1の構成要素について説明する。ただし、本発明は触媒層に特徴を有するものである。よって、燃料電池を構成する触媒層以外の部材の具体的な形態については、従来公知の知見を参照しつつ、適宜、改変が施されうる。

[0125] (電解質膜)

電解質膜は、例えば、図1に示す形態のように固体高分子電解質膜2から構成される。この固体高分子電解質膜2は、PEFC1の運転時にアノード触媒層3aで生成したプロトンが膜厚方向に沿ってカソード触媒層3cへと選択的に透過させる機能を有する。また、固体高分子電解質膜2は、アノード側に供給される燃料ガスとカソード側に供給される酸化剤ガスを混合させないための隔壁としての機能をも有する。

[0126] 固体高分子電解質膜2を構成する電解質材料としては特に限定されず従来公知の知見が適宜参照されうる。例えば、先に高分子電解質として説明したフッ素系高分子電解質や炭化水素系高分子電解質を用いることができる。この際、触媒層に用いた高分子電解質と必ずしも同じものを用いる必要はない。

[0127] 電解質層の厚さは、得られる燃料電池の特性を考慮して適宜決定すればよく、特に制限されない。電解質層の厚さは、通常は5～300 μ m程度である。電解質層の厚さがかような範囲内の値であると、製膜時の強度や使用時の耐久性及び使用時の出力特性のバランスが適切に制御されうる。

[0128] (ガス拡散層)

ガス拡散層(アノードガス拡散層4a、カソードガス拡散層4c)は、セパレータのガス流路(6a、6c)を介して供給されたガス(燃料ガスまたは酸化剤ガス)の触媒層(3a、3c)への拡散を促進する機能、および電子伝導パスとしての機能を有する。

[0129] ガス拡散層(4a、4c)の基材を構成する材料は特に限定されず、従来公知の知見が適宜参照されうる。例えば、炭素製の織物、紙状抄紙体、フェ

ルト、不織布といった導電性および多孔質性を有するシート状材料が挙げられる。基材の厚さは、得られるガス拡散層の特性を考慮して適宜決定すればよいが、 $30 \sim 500 \mu\text{m}$ 程度とすればよい。基材の厚さがかような範囲内の値であれば、機械的強度とガスおよび水などの拡散性とのバランスが適切に制御されうる。

[0130] ガス拡散層は、撥水性をより高めてフラッディング現象などを防止することを目的として、撥水剤を含むことが好ましい。撥水剤としては、特に限定されないが、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）、ポリヘキサフルオロプロピレン、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）などのフッ素系の高分子材料、ポリプロピレン、ポリエチレンなどが挙げられる。

[0131] また、撥水性をより向上させるために、ガス拡散層は、撥水剤を含むカーボン粒子の集合体からなるカーボン粒子層（マイクロポーラス層または微多孔質層；MPL、図示せず）を基材の触媒層側に有するものであってもよい。

[0132] カーボン粒子層に含まれるカーボン粒子は特に限定されず、カーボンブラック、グラファイト、膨張黒鉛などの従来公知の材料が適宜採用されうる。なかでも、電子伝導性に優れ、比表面積が大きいことから、オイルファーネスブラック、チャンネルブラック、ランプブラック、サーマルブラック、アセチレンブラックなどのカーボンブラックが好ましく用いられうる。カーボン粒子の平均粒径は、 $10 \sim 100 \text{ nm}$ 程度とするのがよい。これにより、毛細管力による高い排水性が得られるとともに、触媒層との接触性も向上させることが可能となる。

[0133] カーボン粒子層に用いられる撥水剤としては、上述した撥水剤と同様のものが挙げられる。なかでも、撥水性、電極反応時の耐食性などに優れることから、フッ素系の高分子材料が好ましく用いられうる。

[0134] カーボン粒子層におけるカーボン粒子と撥水剤との混合比は、撥水性および電子伝導性のバランスを考慮して、重量比で $90 : 10 \sim 40 : 60$ （カ

ーボン粒子：撥水剤）程度とするのがよい。なお、カーボン粒子層の厚さについても特に制限はなく、得られるガス拡散層の撥水性を考慮して適宜決定すればよい。

[0135] （膜電極接合体の製造方法）

膜電極接合体の作製方法としては、特に制限されず、従来公知の方法を使用できる。例えば、固体高分子電解質膜に触媒層をホットプレスで転写または塗布し、これを乾燥したものに、ガス拡散層を接合する方法や、ガス拡散層のマイクロポラス層側（マイクロポラス層を含まない場合には、基材層）の片面に触媒層を予め塗布して乾燥することによりガス拡散電極（GDE）を2枚作製し、固体高分子電解質膜の両面にこのガス拡散電極をホットプレスで接合する方法を使用することができる。ホットプレス等の塗布、接合条件は、固体高分子電解質膜や触媒層内の高分子電解質の種類（パーフルオロスルホン酸系や炭化水素系）によって適宜調整すればよい。

[0136] （セパレータ）

セパレータは、固体高分子形燃料電池などの燃料電池の単セルを複数個直列に接続して燃料電池スタックを構成する際に、各セルを電氣的に直列に接続する機能を有する。また、セパレータは、燃料ガス、酸化剤ガス、および冷却剤を互に分離する隔壁としての機能も有する。これらの流路を確保するため、上述したように、セパレータのそれぞれにはガス流路および冷却流路が設けられていることが好ましい。セパレータを構成する材料としては、緻密カーボングラファイト、炭素板などのカーボンや、ステンレスなどの金属など、従来公知の材料が適宜制限なく採用できる。セパレータの厚さやサイズ、設けられる各流路の形状やサイズなどは特に限定されず、得られる燃料電池の所望の出力特性などを考慮して適宜決定できる。

[0137] 燃料電池の製造方法は、特に制限されることなく、燃料電池の分野において従来公知の知見が適宜参照されうる。

[0138] さらに、燃料電池が所望する電圧を発揮できるように、セパレータを介して膜電極接合体を複数積層して直列に繋いだ構造の燃料電池スタックを形成

してもよい。燃料電池の形状などは、特に限定されず、所望する電圧などの電池特性が得られるように適宜決定すればよい。

[0139] 上述したPEFCや膜電極接合体は、発電性能および耐久性に優れる触媒層を用いている。したがって、当該PEFCや膜電極接合体は発電性能および耐久性に優れる。

[0140] 本実施形態のPEFCやこれを用いた燃料電池スタックは、例えば、車両に駆動用電源として搭載されうる。

実施例

[0141] 本発明の効果を、以下の実施例および比較例を用いて説明する。ただし、本発明の技術的範囲が以下の実施例のみに制限されるわけではない。なお、下記実施例において、特記しない限り、操作は室温（25℃）で行われた。また、特記しない限り、「%」および「部」は、それぞれ、「重量%」および「重量部」を意味する。

[0142] 合成例 1

国際公開第2009/75264号に記載の方法により、炭素材料Aを作製した。得られた炭素材料Aを、アルゴンガスの雰囲気下で、1800℃で5分間、加熱して、担体Aを作製した。

[0143] このようにして得られた担体Aについて、ミクロ孔及びメソ孔の空孔容積、ミクロ孔及びメソ孔のモード径ならびにBET比表面積を測定した。その結果、ミクロ孔の空孔容積が0.75cc/g担体；メソ孔の空孔容積が0.90cc/g担体；ミクロ孔のモード径が0.75nm；メソ孔のモード径が1.66nm；およびBET比表面積が1166m²/g担体であった。

[0144] 合成例 2

上記合成例1で作製した担体Aを用い、これに触媒金属として白金（Pt）を担持率が30重量%、平均粒径（直径）が3.3nmとなるように担持させて、触媒粉末Aを得た。すなわち、白金濃度4.6重量%のジニトロジアンミン白金硝酸溶液を429g（白金含有量：19.7g）に担体Aを46g浸漬させ攪拌後、還元剤として100%エタノールを100ml添加し

た。この溶液を沸点で7時間、攪拌、混合し、白金を担体Aに担持させた。そして、濾過、乾燥することにより、担持率が30重量%の触媒粉末を得た。その後、水素雰囲気において、900℃で1時間保持し、触媒粉末Aを得た。

[0145] このようにして得られた触媒粉末Aについて、ミクロ孔及びメソ孔の空孔容積、ミクロ孔及びメソ孔のモード径ならびにBET比表面積を測定した。その結果、ミクロ孔の空孔容積が0.69 cc/g担体；メソ孔の空孔容積が0.80 cc/g担体；ミクロ孔のモード径が0.75 nm；メソ孔のモード径が1.66 nm；およびBET比表面積が1226 m²/g担体であった。

[0146] (実施例1-1)

合成例2で作製した触媒粉末Aと、高分子電解質としてのフッ素系高分子電解質(EW=700 g/mol)とをカーボン担体とアイオノマーの重量比が0.9となるよう混合した(混合物1)。別途、水とn-プロピルアルコールとの混合重量比が80/20である混合溶媒1を調製した。この混合溶媒1を、上記混合物1に、固形分率(Pt+カーボン担体+アイオノマー)が15重量%となるよう添加して、カソード触媒インクを調製した。

[0147] 別途、ケッチェンブラックEC300J(ケッチェンブラックインターナショナル株式会社製)を、アルゴン雰囲気下、2000~3000℃で5~20時間、熱処理することによって、グラファイトケッチェンブラック(粒径:30~60 nm)を担体として作製した。この担体を用い、これに触媒金属として平均粒径2.3 nmの白金(Pt)を担持率が30重量%となるように担持させて、触媒粉末を得た。この触媒粉末と、高分子電解質としてのアイオノマー分散液(Nafion(登録商標)D2020, EW=1000 g/mol、DuPont社製)とをカーボン担体とアイオノマーの重量比が1.2となるよう混合した(混合物2)。別途、水とn-プロピルアルコールとの混合重量比が60/40である混合溶媒2を調製した。この混合溶媒2を、上記混合物2に、固形分率(Pt+カーボン担体+アイオノマー

一) が 15 重量%となるよう添加して、アノード触媒インクを調製した。

[0148] 次に、上記で調製したカソード触媒インク及びアノード触媒インクを、それぞれ、転写基材（テフロン（登録商標）シート）にスクリーン印刷法によって 0.15 mg/cm^2 の Pt 目付量になるように塗布し、 80°C で 15 分乾燥した。これにより、膜厚（乾燥膜厚）が $14.7 \mu\text{m}$ のカソード触媒層及び膜厚（乾燥膜厚）が $2 \mu\text{m}$ のアノード触媒層を転写基材上にそれぞれ形成した。また、このカソード触媒層及びアノード触媒層を、 $5 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$ のサイズになるように切断した。上記で得られたカソード触媒層について、CO 吸着法により触媒金属暴露率を測定した結果、97%であった。また、このようにして得られたカソード触媒層について、触媒金属（触媒成分）の比表面積を電気化学的に測定したところ、 $18.6 \text{ m}^2/\text{g}$ 担体であった。

[0149] 高分子電解質膜（DuPont 社製、NAFION NR211、厚み： $25 \mu\text{m}$ ）の両面の周囲にガスケット（帝人DuPont 社製、テオネックス、厚み： $25 \mu\text{m}$ （接着層： $10 \mu\text{m}$ ））を配置した。次いで、高分子電解質膜の各露出部に、それぞれ、上記で作製したカソード触媒層及びアノード触媒層（サイズ： $5 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$ ）を合わせて、 150°C 、 0.8 MPa で 10 分間ホットプレスを行うことにより、膜触媒層接合体（CCM）を得た。得られた膜触媒層接合体（CCM）の両面をガス拡散層（24BC, SGLカーボン社製）で挟持し、膜電極接合体（1）（MEA（1））を得た。

[0150] また、上記で得られた膜電極接合体（1）について、以下のようにして、触媒活性（実験1）およびガス輸送抵抗（実験2）を評価した。その結果、膜電極接合体（1）の、 0.9 V 時の白金表面積当たり発電電流は $846 (\mu\text{A}/\text{cm}^2 (\text{Pt}))$ であり、ガス輸送抵抗は $8.6 (\text{s}/\text{m})$ であった。

[0151] （実験1：酸素還元（ORR）活性の評価）

実施例および比較例で作製された膜電極接合体について、下記評価条件下、 0.9 V 時の白金表面積当たり発電電流（ $\mu\text{A}/\text{cm}^2 (\text{Pt})$ ）を測定し、酸素還元活性評価を行った。

[0152] [化3]

＜評価条件＞

- ・温度 : 80℃
- ・ガス成分 : 水素(アノード側)／酸素(カソード側)
- ・相対湿度 : 100%RH／100%RH
- ・圧力 : 150kPa(abs)／150kPa(abs)
- ・電圧走査方向: アノード

[0153] (実験2: ガス輸送抵抗の評価)

実施例および比較例で作製された膜電極接合体について、T. Mashio et al., ECS Trans., 11, 529, (2007)に記載の方法に従って、ガス輸送抵抗評価を行った。

[0154] すなわち、希釈酸素を用いて限界電流密度 (A/cm^2) を計測した。この際、酸素分圧 (kPa) に対する限界電流密度 (A/cm^2) の傾きから、ガス輸送抵抗 (s/m) を算出した。ガス輸送抵抗はガスの全圧に比例し、ガスの全圧に依存する成分 (分子拡散によるガス輸送抵抗) と、依存しない成分とに分離できる。このうち、前者は例えばガス拡散層などに存在する 100 nm 以上の比較的大きな空孔における輸送抵抗成分であり、後者は触媒層などに存在する 100 nm 未満の比較的小さな空孔における輸送抵抗成分である。このように、ガス輸送抵抗の全圧依存性を計測し、全圧に依存しない成分を抽出することで、触媒層内のガス輸送抵抗を得た。

[0155] (実施例1-2)

水と *n*-プロピルアルコールとの混合重量比が 90/10 である混合溶媒 3 を調製した。

[0156] 実施例1-1において、混合溶媒1の代わりに、上記で調製した混合溶媒3を使用する以外は、上記実施例1-1と同様の操作を行い、カソード触媒層を転写基材上に測定した。上記で得られたカソード触媒層について、触媒金属暴露率を測定した結果、93%であった。また、このようにして得られたカソード触媒層について、触媒金属 (触媒成分) の比表面積を電気化学的に測定したところ、 $21.1 m^2/g$ 担体であった。

[0157] 次に、実施例1-1において、上記にて形成したカソード触媒層を代わり

に使用する以外は、上記実施例 1-1 と同様の操作を行い、膜電極接合体 (2) (MEA (2)) を得た。

[0158] また、上記で得られた膜電極接合体 (2) について、実施例 1-1 と同様にして、触媒活性 (実験 1) およびガス輸送抵抗 (実験 2) を評価した。その結果、膜電極接合体 (2) の、0.9 V 時の白金表面積当たり発電電流は $998 (\mu\text{A}/\text{cm}^2 (\text{Pt}))$ であり、ガス輸送抵抗は $7.2 (\text{s}/\text{m})$ であった。

[0159] (実施例 1-3)

水と n-プロピルアルコールとの混合重量比が 60/40 である混合溶媒 4 を調製した。

[0160] 実施例 1-1 において、混合溶媒 1 の代わりに、上記で調製した混合溶媒 4 を使用する以外は、上記実施例 1-1 と同様の操作を行い、カソード触媒層を転写基材上に測定した。上記で得られたカソード触媒層について、触媒金属暴露率を測定した結果、95%であった。また、このようにして得られたカソード触媒層について、触媒金属 (触媒成分) の比表面積を電気化学的に測定したところ、 $19.6 \text{ m}^2/\text{g}$ 担体であった。

[0161] 次に、実施例 1-1 において、上記にて形成したカソード触媒層を代わりに使用する以外は、上記実施例 1-1 と同様の操作を行い、膜電極接合体 (3) (MEA (3)) を得た。

[0162] また、上記で得られた膜電極接合体 (3) について、実施例 1-1 と同様にして、触媒活性 (実験 1) およびガス輸送抵抗 (実験 2) を評価した。その結果、膜電極接合体 (3) の、0.9 V 時の白金表面積当たり発電電流は $908 (\mu\text{A}/\text{cm}^2 (\text{Pt}))$ であり、ガス輸送抵抗は $12.8 (\text{s}/\text{m})$ であった。

[0163] 上記結果から、本発明の触媒層を使用した MEA (1) ~ (3) は、ガス輸送抵抗が極めて低く、触媒活性 (酸素還元活性) に特に優れることが分かった。上記結果から、本発明の触媒層は、ガス輸送性が向上し、高い触媒活性を発揮できると考察される。

[0164] (比較例1)

触媒担体(担体B)として、ケッチェンブラックEC300J(ケッチェンブラックインターナショナル株式会社製、BET比表面積が $718\text{ m}^2/\text{g}$ 担体)を用いた。

[0165] 5重量部の担体Bを、2500重量部の塩化白金酸水溶液(0.2重量%白金含有)中にホモジナイザを用いて十分に分散させた。次に、50重量部のクエン酸ナトリウムを加え、十分に混合させて反応液を調製した。更に、還流反応装置を用い、反応液を攪拌しながら 85°C で4時間還流して白金をケッチェンブラック表面へ還元担持させた。

[0166] 反応終了後、室温まで試料溶液を放冷し、白金担持されたケッチェンブラック粉末を吸引ろ過装置でろ別し、十分に水洗した。

[0167] その後、ろ別した粉末を 80°C で6時間減圧乾燥して、担持率が50重量%、触媒金属の平均粒径(直径)が 2.5 nm の触媒粉末Bを得た。触媒粉末Bは、ミクロ孔の空孔容積が 0.23 cc/g 担体;メソ孔の空孔容積が 0.30 cc/g 担体;およびBET比表面積が $720\text{ m}^2/\text{g}$ 担体であった。触媒粉末Bでは、メソ孔またはミクロ孔のモード半径は明確に検出されなかった。

[0168] 次に、10重量部の触媒粉末B、50重量部のイオン交換水、50重量部のn-プロピルアルコール(水とn-プロピルアルコールとの混合重量比が $50/50$)、および4.5重量部の高分子電解質を混合した。なお、高分子電解質としては、NAFION(登録商標)溶液(Aldrich社製、20重量%NAFION(登録商標)含有)、 $\text{EW}=1000$)を用いた。更に、上記混合物を超音波ホモジナイザで十分に分散させ、減圧脱泡し、触媒インクを得た。触媒インクを、カソード触媒層、およびアノード触媒層の形成に用いた。

[0169] 次に、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)からなる転写基材上に、白金目付量が 0.12 mg/cm^2 となるよう、スクリーン印刷法により、 $5\text{ cm}\times 5\text{ cm}$ のサイズに触媒インクを塗布した。その後、 130°C で30分

間処理して、膜厚（乾燥膜厚）が $6.5\ \mu\text{m}$ のカソード触媒層およびアノード触媒層を得た。

[0170] 上記で得られたカソード触媒層について、CO吸着法にて触媒金属暴露率を測定した結果、45%であった。また、このようにして得られたカソード触媒層について、触媒金属の比表面積を電気化学的に測定したところ、 $27.4\ \text{m}^2/\text{g}$ 担体であった。

[0171] カソード触媒層及びアノード触媒層のサイズを $5\ \text{cm} \times 5\ \text{cm}$ とした以外は上記実施例1と同様の操作を行い、膜電極接合体（4）（MEA（4））を得た。MEA（4）について、実施例1と同様にして、触媒活性（実験1）およびガス輸送抵抗（実験2）を評価した。結果を表1に示す。

[0172] （実施例2-1）

比較例1における触媒インクの製造時において、イオン交換水とn-プロピルアルコールとの重量比をそれぞれ60重量部と40重量部（水とn-プロピルアルコールとの混合重量比が60/40）に変更した。上記以外は比較例1と同様にして、カソード触媒層およびアノード触媒層を得た。

[0173] 当該方法で得られたカソード触媒層について、CO吸着法にて触媒金属暴露率を測定した結果、52%であった。また、このようにして得られたカソード触媒層について、触媒金属の比表面積を電気化学的に測定したところ、 $33.3\ \text{m}^2/\text{g}$ 担体であった。

[0174] 上記のカソード触媒層およびアノード触媒層を用いて、比較例1と同様の手法により、膜電極接合体（5）（MEA（5））を得た。MEA（5）について、実施例1と同様にして、触媒活性（実験1）およびガス輸送抵抗（実験2）を評価した。結果を表1に示す。

[0175] （実施例2-2）

比較例1における触媒インクの製造時において、イオン交換水とn-プロピルアルコールとの重量比をそれぞれ80重量部と20重量部（水とn-プロピルアルコールとの混合重量比が80/20）に変更した。上記以外は比較例1と同様にして、カソード触媒層およびアノード触媒層を得た。

[0176] 当該方法で得られたカソード触媒層について、CO吸着法にて触媒金属暴露率を測定した結果、65%であった。また、このようにして得られたカソード触媒層について、触媒金属の比表面積を電気化学的に測定したところ、 $30.7 \text{ m}^2/\text{g}$ 担体であった。

[0177] 上記のカソード触媒層およびアノード触媒層を用いて、比較例1と同様の手法により、膜電極接合体(6)(MEA(6))を得た。MEA(6)について、実施例1と同様にして、触媒活性(実験1)およびガス輸送抵抗(実験2)を評価した。結果を表1に示す。

[0178] (実施例2-3)

比較例1における触媒インクの製造時において、イオン交換水とn-プロピルアルコールとの重量比をそれぞれ90重量部と10重量部(水とn-プロピルアルコールとの混合重量比が90/10)に変更した。上記以外は比較例1と同様にして、カソード触媒層およびアノード触媒層を得た。

[0179] 当該方法で得られたカソード触媒層について、CO吸着法にて触媒金属暴露率を測定した結果、62%であった。また、このようにして得られたカソード触媒層について、触媒金属の比表面積を電気化学的に測定したところ、 $26.9 \text{ m}^2/\text{g}$ 担体であった。

[0180] 上記のカソード触媒層およびアノード触媒層を用いて、比較例1と同様の手法により、膜電極接合体(7)(MEA(7))を得た。MEA(7)について、実施例1と同様にして、触媒活性(実験1)およびガス輸送抵抗(実験2)を評価した。結果を表1に示す。

[0181] (比較例2)

比較例1における触媒インクの製造時において、イオン交換水とn-プロピルアルコールとの重量比をそれぞれ100重量部と10重量部(水とn-プロピルアルコールとの混合重量比が100/10)に変更した。上記以外は比較例1と同様にして、カソード触媒層およびアノード触媒層を得た。

[0182] 当該方法で得られたカソード触媒層について、CO吸着法にて触媒金属暴露率を測定した結果、38%であった。また、このようにして得られたカソ

ード触媒層について、触媒金属の比表面積を電気化学的に測定したところ、
 $29.6 \text{ m}^2/\text{g}$ 担体であった。

[0183] 上記のカソード触媒層およびアノード触媒層を用いて、比較例 1 と同様の
 手法により、膜電極接合体 (8) (MEA (8)) を得た。MEA (8) に
 ついて、実施例 1 と同様にして、触媒活性 (実験 1) およびガス輸送抵抗 (実
 験 2) を評価した。結果を表 1 に示す。

[0184] [表1]

(表 1)	水/NPA (w/w)	触媒活性 ($\mu\text{A}/\text{cm}^2_{\text{Pt}}$)	ガス輸送 抵抗 (s/m)	触媒金属 暴露率 (%)
MEA (4)	50/50	689	19.9	45
MEA (5)	60/40	790	14.5	52
MEA (6)	80/20	802	13.2	65
MEA (7)	90/10	801	13.1	62
MEA (8)	100/10	352	25.1	38

NPA: ノルマルプロピルアルコール

[0185] 表 1 に示す通り、水およびアルコールの混合重量比が 60/40 以上 91/9 未満の混合溶液をスラリーの調製に用いることにより、触媒金属暴露率を 50% 以上にできることが分かる。

[0186] 本出願は、2014 年 10 月 29 日に出願された日本特許出願第 2014-220573 号に基づいており、その開示内容は、参照により全体として本開示に引用される。

符号の説明

[0187] 1 …固体高分子形燃料電池 (PEFC)、
 2 …固体高分子電解質膜、
 3 …触媒層、
 3 a …アノード触媒層、
 3 c …カソード触媒層、
 4 a …アノードガス拡散層、
 4 c …カソードガス拡散層、
 5、…セパレータ、

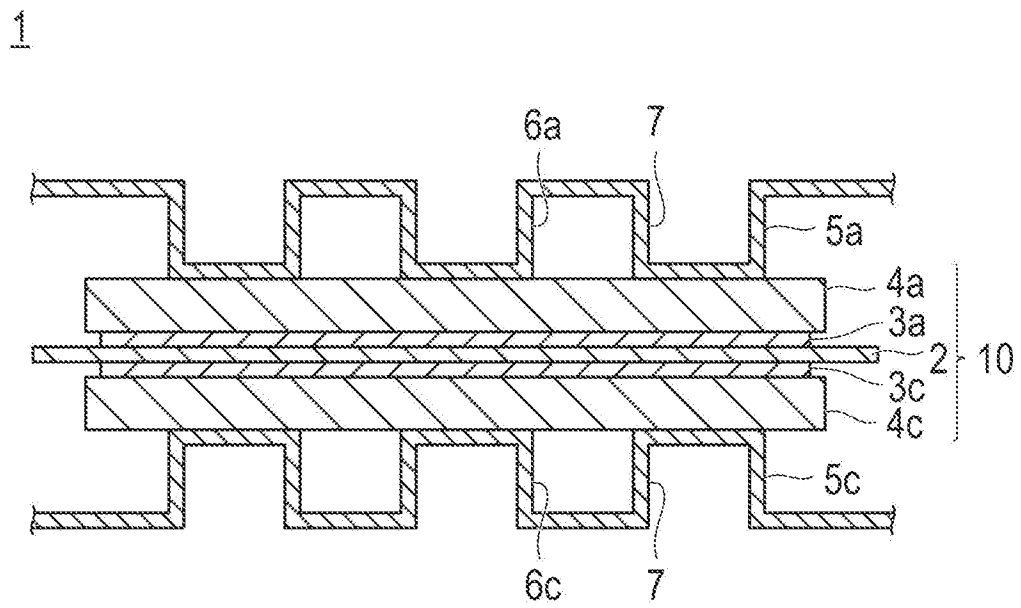
5 a …アノードセパレータ、
5 c …カソードセパレータ、
6 a …アノードガス流路、
6 c …カソードガス流路、
7 …冷媒流路、
1 0 …膜電極接合体（MEA）、
2 0, 2 0' …触媒、
2 2, 2 2' …触媒金属（触媒成分）、
2 3, 2 3' …担体（触媒担体）、
2 4, 2 4' …メソ孔、
2 5 …ミクロ孔。

請求の範囲

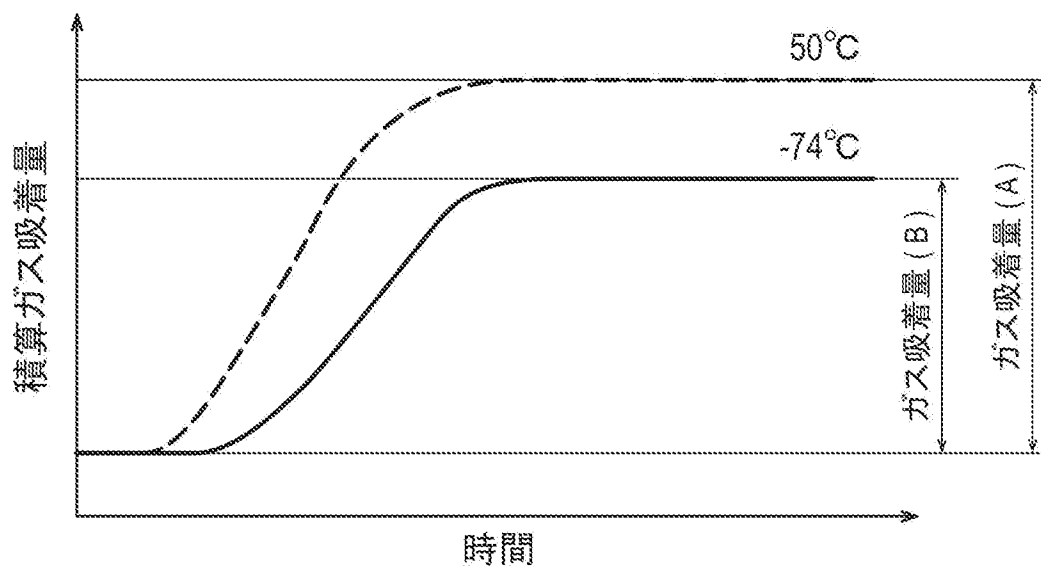
- [請求項1] 触媒担体および前記触媒担体に担持される触媒金属からなる触媒ならびに電解質を含む、燃料電池用電極触媒層であって、
前記触媒は部分的に前記電解質で被覆され、
電解質を通過しなくともガスが到達できる前記触媒金属の比表面積が、前記触媒金属の全比表面積に対して、50%以上である、燃料電池用電極触媒層。
- [請求項2] 前記触媒は、下記（a）および（b）の少なくとも一を満たす、請求項1に記載の燃料電池用電極触媒層：
（a）前記触媒は半径が1 nm未満の空孔および半径1 nm以上の空孔を有し、前記半径が1 nm未満の空孔の空孔容積は0.3 cc/g担体以上であり、かつ前記触媒金属は前記半径1 nm以上の空孔の内部に担持されている；
（b）前記触媒は半径が1 nm未満の空孔および半径1 nm以上の空孔を有し、前記半径が1 nm未満の空孔の空孔分布のモード半径が0.3 nm以上1 nm未満であり、かつ前記触媒金属は前記半径1 nm以上の空孔の内部に担持されている。
- [請求項3] 前記触媒は、下記（c）を満たす、請求項1または2に記載の燃料電池用電極触媒層：
（c）前記触媒は半径が1 nm以上5 nm未満の空孔を有し、該空孔の空孔容積は0.8 cc/g担体以上であり、かつ電気化学的に測定される前記触媒金属の比表面積は60 m²/g担体以下である。
- [請求項4] 前記触媒のBET比表面積が900 m²/g担体以上である、請求項1～3のいずれか1項に記載の燃料電池用電極触媒層。
- [請求項5] 前記触媒金属は、白金であるまたは白金と白金以外の金属成分を含む、請求項1～4のいずれか1項に記載の燃料電池用電極触媒層。
- [請求項6] 前記電解質がフッ素系高分子電解質である、請求項1～5のいずれか1項に記載の燃料電池用電極触媒層。

- [請求項7] 電解質を通過しなくともガスが到達できる前記触媒金属の比表面積が、前記触媒金属の全比表面積に対して、80%以上である、請求項1～6のいずれか1項に記載の燃料電池用電極触媒層。
- [請求項8] BET比表面積が $900\text{ m}^2/\text{g}$ 担体以上である触媒担体および前記触媒担体に担持される白金含有触媒金属からなる触媒と、電解質と、水およびアルコールの混合重量比が60/40以上91/9未満である水-アルコール混合溶媒と、を含む塗布液を調製し、前記塗布液を塗布して電極触媒層を形成することを有する、請求項1～6のいずれか1項に記載の燃料電池用電極触媒層の製造方法。
- [請求項9] 前記アルコールが、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-メチル-1-プロパノール、2-ブタノールおよび2-メチル-2-プロパノールからなる群より選択される少なくとも1種である、請求項8に記載の方法。
- [請求項10] 請求項1～7のいずれか1項に記載の燃料電池用電極触媒層を含む、燃料電池用膜電極接合体。
- [請求項11] 請求項10に記載の燃料電池用膜電極接合体を含む燃料電池。

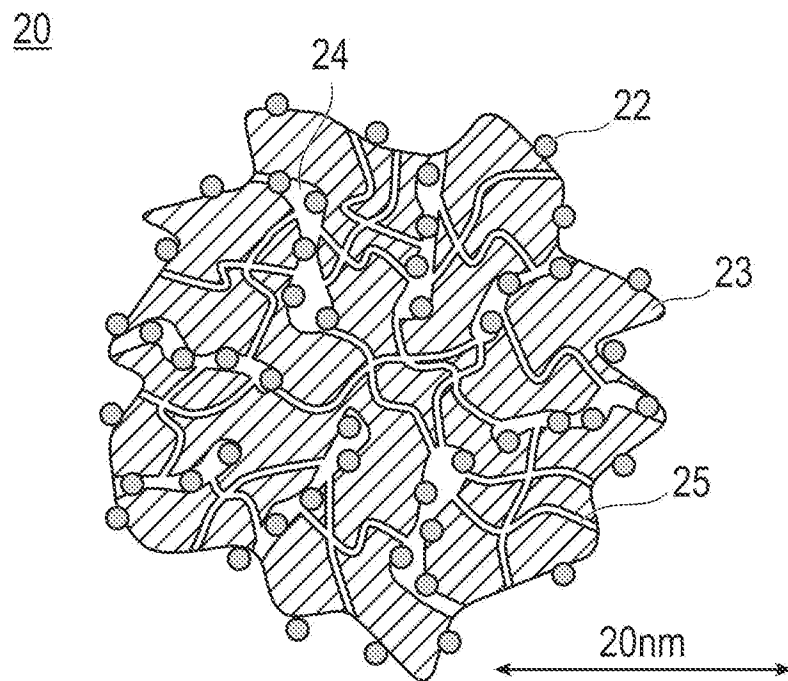
[図1]



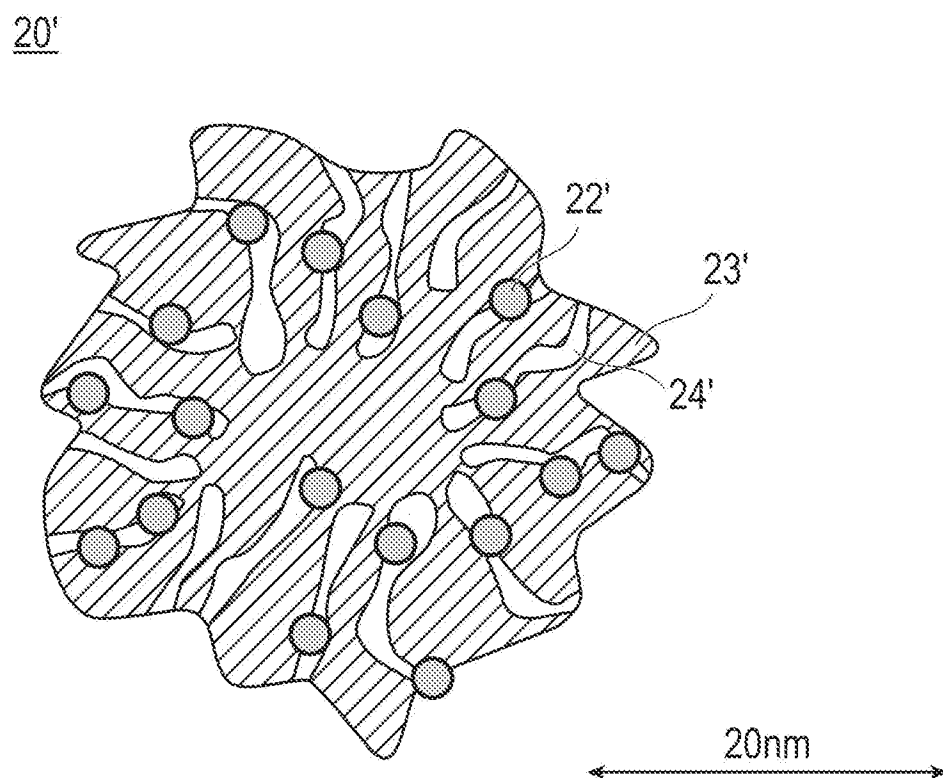
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/078614

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/86(2006.01)i, H01M4/88(2006.01)i, H01M4/90(2006.01)i, H01M4/92(2006.01)i, H01M8/10(2016.01)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)

H01M4/86, H01M4/88, H01M4/90, H01M4/92, 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 1996-2016

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2016 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2016

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 A	JP 2001-300324 A (Japan Storage Battery Co., Ltd.), 30 October 2001 (30.10.2001), claims 1, 5; paragraphs [0018], [0019], [0024] & US 2002/0019308 A1 claim 1; paragraph [0054]; fig. 5 & DE 10112585 A	1, 4-7, 10-11 2-3, 8-9
A	WO 2012/053638 A1 (Nissan Motor Co., Ltd.), 26 April 2012 (26.04.2012), paragraphs [0008], [0013]; fig. 2 to 3 & US 2014/0199609 A1 paragraphs [0007] to [0008], [0016]; fig. 2 to 3 & EP 2631975 A1 & CN 103181010 A & KR 10-2013-0059443 A	1



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

05 February 2016 (05.02.16)

Date of mailing of the international search report

16 February 2016 (16.02.16)

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office

3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,

Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/078614

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 2012-174623 A (Toyota Motor Corp.), 10 September 2012 (10.09.2012), paragraph [0017]; fig. 3 (Family: none)	1
A	JP 2011-119209 A (Equos Research Co., Ltd.), 16 June 2011 (16.06.2011), claim 1; paragraph [0006] (Family: none)	1
A	JP 2013-109856 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 06 June 2013 (06.06.2013), paragraphs [0030], [0036]; fig. 4 & US 2014/0287344 A1 paragraphs [0040], [0046]; fig. 4 & WO 2013/073383 A1 & EP 2782174 A1 & CN 104094460 A	1
P,A	WO 2014/175098 A1 (Nissan Motor Co., Ltd.), 30 October 2014 (30.10.2014), claims 1, 2 & CN 105142784 A	2
P,A	WO 2014/175107 A1 (Nissan Motor Co., Ltd.), 30 October 2014 (30.10.2014), claim 1 & CN 105142778 A	3

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M4/86(2006.01)i, H01M4/88(2006.01)i, H01M4/90(2006.01)i, H01M4/92(2006.01)i, H01M8/10(2016.01)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. H01M4/86, H01M4/88, H01M4/90, H01M4/92, 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 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 6 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 A	JP 2001-300324 A（日本電池株式会社）2001.10.30, 請求項1、5、段落0018、0019、0024 & US 2002/0019308 A1 請求項1、段落0054、図5 & DE 10112585 A	1, 4-7, 10-11 2-3, 8-9
A	WO 2012/053638 A1（日産自動車株式会社）2012.04.26, 段落0008、0013、図2-3 & US 2014/0199609 A1 段落0007-0008、0016、図2-3 & EP 2631975 A1 & CN 103181010 A & KR 10-2013-0059443 A	1

☒ 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

0 5 . 0 2 . 2 0 1 6

国際調査報告の発送日

1 6 . 0 2 . 2 0 1 6

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）

▲辻▼ 弘輔

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

4 X

3 2 3 9

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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 2012-174623 A (トヨタ自動車株式会社) 2012.09.10, 段落0017、図3 (ファミリーなし)	1
A	JP 2011-119209 A (株式会社エクス・リサーチ) 2011.06.16, 請求項1, 段落0006 (ファミリーなし)	1
A	JP 2013-109856 A (日産自動車株式会社) 2013.06.06, 段落0030、0036、図4 & US 2014/0287344 A1 段落0040、0046、図4 & WO 2013/073383 A1 & EP 2782174 A1 & CN 104094460 A	1
P, A	WO 2014/175098 A1 (日産自動車株式会社) 2014.10.30, 請求項1、2 & CN 105142784 A	2
P, A	WO 2014/175107 A1 (日産自動車株式会社) 2014.10.30, 請求項1 & CN 105142778 A	3