

(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
2010 年 4 月 29 日(29.04.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/047415 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/96 (2006.01) H01M 8/10 (2006.01)
H01M 4/86 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/068542
- (22) 国際出願日: 2009 年 10 月 22 日(22.10.2009)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2008-272230 2008 年 10 月 22 日(22.10.2008) JP
特願 2008-272153 2008 年 10 月 22 日(22.10.2008) JP
特願 2009-014744 2009 年 1 月 26 日(26.01.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 新日本製鐵株式会社 (NIPPON STEEL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目 6 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 飯島孝 (IIJIMA, Takashi) [JP/JP]; 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目 6 番 1 号新日本製鐵株式会社内

Tokyo (JP). 田所健一郎 (TADOKORO, Kenichiroh) [JP/JP]; 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目 6 番 1 号新日本製鐵株式会社内 Tokyo (JP). 澤田英明 (SAWADA, Hideaki) [JP/JP]; 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目 6 番 1 号新日本製鐵株式会社内 Tokyo (JP).

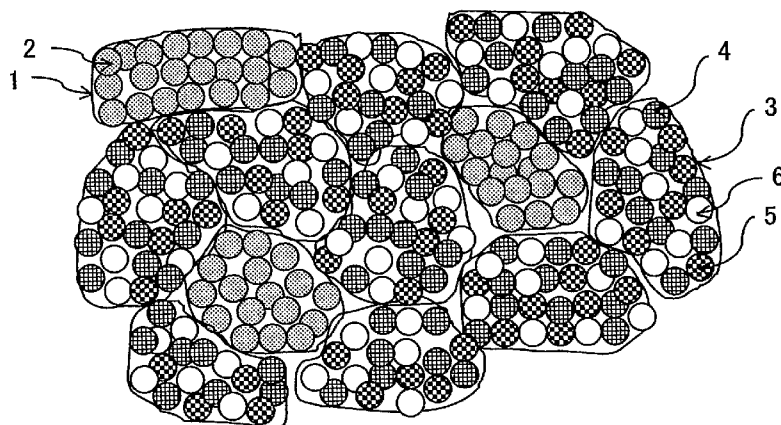
- (74) 代理人: 青木篤, 外 (AOKI, Atsushi et al.); 〒1058423 東京都港区虎ノ門三丁目 5 番 1 号 虎ノ門 3 7 森ビル青和特許法律事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: CATALYST FOR SOLID POLYMER FUEL CELL, ELECTRODE FOR SOLID POLYMER FUEL CELL, AND FUEL CELL

(54) 発明の名称: 固体高分子型燃料電池触媒、固体高分子型燃料電池用電極、及び燃料電池

Fig.1



(57) Abstract: A catalyst for solid polymer fuel cells, which exhibits high durability and high power generation performance regardless of humidification conditions or loading conditions. Specifically disclosed is a catalyst for solid polymer fuel cells, wherein a catalyst component is supported by a carbon material. The carbon material has a water vapor adsorption at a relative humidity of 10% at 25°C (V_{10}) of not more than 2 ml/g, and a water vapor adsorption at a relative humidity of 90% at 25°C (V_{90}) of not less than 400 ml/g.

(57) 要約: 本発明は、加湿条件又は負荷条件によらず高い耐久性、高い発電性能を発現する固体高分子燃料電池用触媒を提供することを目的とする。本発明は、炭素材料に触媒成分を担持した触媒であって、前記炭素材料の 25°C、相対湿度 10% における水蒸気吸着量 (V_{10}) が 2 ml/g 以下であり、且つ、前記炭素材料の 25°C、相対湿度 90% における水蒸気吸着量 (V_{90}) が 400 ml/g 以上である固体高分子形燃料電池用触媒に関する。



WO 2010/047415 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ,

CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称 固体高分子型燃料電池用触媒、固体高分子型燃料電池用電極、及び燃料電池

技術分野

0001

本発明は、固体高分子型燃料電池用触媒、これを用いた固体高分子型燃料電池用電極、及びこれを有する燃料電池に関するものである。特に、使用環境の制約から触媒層を十分に加湿できない場合や、運転条件の変動により一時的に低加湿運転を強いられる場合においても高い性能を発揮する固体高分子型燃料電池用触媒、これを用いた電極、及びそれを有する燃料電池に関するものである。

背景技術

0002

固体高分子型燃料電池は、水素を燃料とするクリーンな電源として、電気自動車の駆動電源、また、発電と熱供給を併用する定置電源として開発が進められている。また、固体高分子型燃料電池は、リチウムイオン電池等の二次電池と比較して高いエネルギー密度であることが特長であり、高エネルギー密度が要求される携帯用コンピュータあるいは移動用通信機器の電源としても開発が進められている。

0003

固体高分子型燃料電池の典型的な単セルは、アノード(燃料極)とカソード(空気極)、及び両極間に配したプロトン伝導性の固体高分子電解質膜が基本構成となる。アノード及びカソードは、通常、白

金等の貴金属を担体炭素材料の上に担持した触媒、フッ素樹脂紛等の造孔剤、及び固体高分子電解質等からなる薄膜電極として使用される。

0004

固体高分子型燃料電池は、前述のように高エネルギー密度の電源ではあるが、単位電極面積当たりの出力の更なる向上が求められている。そのための最も効果的な解決策の一つは、アノードとカソードを構成する電極触媒で起こる電気化学反応の触媒活性を向上させることである。水素を燃料とするアノードでは、水素分子が水素カチオン(プロトン)に酸化する電気化学的反応であって、その触媒活性の向上である。一方、カソードでは、固体高分子電解質から来るプロトンと酸素が反応して酸素が水に還元される電気化学反応であって、その触媒活性の向上である。このような固体高分子型燃料電池のアノードとカソードの電極触媒には、白金等の貴金属が用いられる。しかしながら、貴金属は高価であるので、固体高分子型燃料電池の実用化や普及を加速するために電極単位面積当たりの使用量の低減が求められ、そのためには触媒活性の更なる向上が必須である。

0005

更に、燃料電池として使用した場合には、起動停止や高負荷運転によって、触媒成分の白金等の金属が溶出したり、担体等に用いている炭素材料が腐食したりすることが知られている。そのため、白金等の金属の溶出やカーボン腐食を妨げる耐久技術も非常に重要になっている。

0006

上記触媒担体として用いている炭素材料の腐食を妨げる方策としては、これまで、以下の技術が開示されている。例えば、特許文献

1には、熱処理する等して、ラマン分光スペクトルから得られるD-バンドと呼ばれる $1300\sim 1400\text{cm}^{-1}$ の範囲のピーク強度(I_D)と、G-バンドと呼ばれる $1500\sim 1600\text{cm}^{-1}$ の範囲のピーク強度(I_G)との相対的強度比(I_D/I_G)を $0.9\sim 1.2$ に調整した炭素材料を、触媒担体として用いることが開示されている。

0007

特許文献2には、触媒担体として用いる炭素材料の比表面積を $800\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $900\text{m}^2/\text{g}$ 以下にすることにより、発電性能が高く、高電位耐久性及び燃料不足耐久性に優れた固体高分子型燃料電池の電極構造体が開示されている。

0008

本発明に係る固体高分子形燃料電池の基本構造は、プロトン伝導性電解質膜を挟んでアノードとカソードとなる触媒層が配置され、これらを挟んで外側にガス拡散層が配置され、さらにその外側にセパレーターが配置されており、これらを単位セルとする燃料電池を構成する。通常、この単位セルの燃料電池を必要な出力に合わせてスタックして用いる。

0009

このような基本構造の燃料電池から電流を取り出すためには、アノードとカソードの両極に配されたセパレーターのガス流路から、カソード側に酸素あるいは空気等の酸化性ガスを、アノード側には水素等の還元性ガスを、ガス拡散層を介して触媒層までそれぞれ供給する。例えば、水素ガスと酸素ガスを利用する場合、アノードの触媒上で起こる $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ ($E_0 = 0\text{V}$)の化学反応と、カソードの触媒上で起こる $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ ($E_0 = 1.23\text{V}$)の化学反応のエネルギー差(電位差)を利用して、電流を取り出すこととなる。

0010

したがって、セパレーターのガス流路から触媒層内部の触媒まで酸素ガスあるいは水素ガスが移動できるガス拡散経路や、アノード触媒上で発生したプロトン (H^+) をプロトン伝導性電解質膜を經由してカソードの触媒まで伝達できるプロトン伝導経路、及びアノード触媒上で発生した電子 (e^-) がガス拡散層、セパレーター、外部回路を通じてカソード触媒まで伝達できる電子伝達経路が、それぞれ分断されることなく連続して連なっていないと、効率よく電流を取り出すことができない。

0011

触媒層内部では、一般に、材料の間隙に形成されガス拡散経路となる気孔と、プロトン伝導経路となる電解質材料と、電子伝導経路となる炭素材料や金属材料等の導電性材料とが、それぞれの連続したネットワークを形成していることが重要である。

0012

また、プロトン伝導性電解質膜や触媒層中のプロトン伝導経路には、高分子電解質材料としてパーフルオロスルホン酸ポリマーに代表されるイオン交換樹脂が用いられている。これら一般に用いられる高分子電解質材料は、湿潤環境下で初めて高いプロトン伝導性を発現するが、乾燥環境下ではプロトン導電性が低下してしまう。したがって、効率良く燃料電池を作動させるためには、高分子電解質材料が常に十分な湿潤状態であることが必要となる。

0013

高分子電解質材料が十分な湿潤状態であるための水の供給源の一つとして、発電によってカソードにて生成する水がある。しかし、その水の生成量は負荷条件(電流密度)に依存する。つまり、発電停止時や低負荷運転時には、生成する水の量が少なく、高分子電解質材料が乾燥し、プロトン伝導性が低下し易くなる。一方、高負荷運

転時には生成する水の量が多く、高分子電解質材料が吸収しきれない過剰の水がガス拡散経路となる気孔を閉塞し易くなる。

0014

負荷条件に依存しない安定した水の供給源として、加湿器が一般に用いられている。供給するガスを予め一定温度に保温された水中に通し加湿する方法や、一定温度に保温された水を直接セルに供給する方法が用いられている。しかし、システム全体のエネルギー効率を高くするためには、保温のために一定のエネルギーを消耗する加湿器は無い方が好ましい。たとえ、あったとしても必要最低限のエネルギー消費である方が好ましい。また、システム全体を軽く、小さくするためにも、加湿器は無い方が好ましい。あったとしても必要最低限の大きさであることが望ましい。

0015

したがって、燃料電池の使用目的によっては、十分な能力の加湿器をシステムに搭載できず、電解質材料を十分に加湿できない場合がある。また、定常運転では十分な加湿能力が備わった加湿器が搭載されている場合においても、起動時や負荷変動時においては一時的に低加湿状態に陥ることは避けられない。

0016

このように、常に好適な湿潤環境で電解質材料を使用できるとは限らないため、あらゆる負荷条件又は加湿条件においても高い性能を発揮できる燃料電池用触媒層への要求は強く、前記触媒層を具備して制御や運転が容易となる高性能の燃料電池が望まれている。

0017

主に高分子電解質材料の乾燥を回避する目的で、従来から、ガス拡散層や触媒層、又はガス拡散層と触媒層の間に配置した中間層に親水性を有する成分を使用し、電解質膜や触媒層内部の電解質材料

を保湿する方法が提案されてきた。

0018

特許文献3では、触媒層に親水性を賦与する提案として加湿量を低減した場合であっても高い電池性能を維持するために、アノードにゼオライトやチタニア等の親水性粒子や親水性担体に含有させることが開示されている。

0019

特許文献4では、低温雰囲気下でも優れた始動性を示す燃料電池として、アノードの触媒層に水分保湿剤が含有され、該水分保湿剤が親水化処理された導電性材料(親水化処理されたカーボンブラック等)とすることが開示されている。

0020

特許文献5では、広範囲な加湿条件に対応可能な燃料電池を提供する目的で、触媒層中にテフロン(登録商標)粒子を担持したシリカ粒子のような疎水性粒子を担持した親水性粒子を含有させることが開示されている。

0021

特許文献6では、活性炭を触媒担体とし、該活性炭のBET法(Brunauer-Emmett-Teller比表面積法)による表面積 S_{BET} が、 $S_{BET} \geq 1500 \text{ m}^2/\text{g}$ を満たし、且つ、直径2nm以下のミクロ孔表面積 S_{micro} (m^2/g)の全細孔面積 S_{total} (m^2/g)に対する比率が、 $S_{\text{micro}}/S_{\text{total}} \geq 0.5$ を満たすことを特徴とする燃料電池が提案されている。

0022

特許文献7では、メソポーラスカーボン粒子を一部に含む炭素材料からなる担体を触媒担体として使用した燃料電池が提案されている。

先行技術文献

特許文献

0023

特許文献1：特開2008-41253号公報

特許文献2：特開2006-318707号公報

特許文献3：特開2004-342505号公報

特許文献4：特開2006-59634号公報

特許文献5：特開2005-174835号公報

特許文献6：特開2006-155921号公報

特許文献7：特開2004-71253号公報

特許文献8：特開2006-134629号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

0024

上述のように、触媒担体として用いている炭素材料の腐食を妨げる方策としては、特許文献1、2にあるように、炭素材料の黒鉛化度や表面積を制御すること等が挙げられる。しかしながら、黒鉛化度を上げたり、比表面積を減少したりすれば、大まかには酸化消耗耐性が向上することは間違いないが、黒鉛化度や比表面積が同程度でも酸化消耗耐性が高いものと低いものがあり、真に酸化消耗耐性の高い炭素材料を得るためには、それが何に起因するかを明確にする必要があった。また、黒鉛化度を上げたり、比表面積を減少したりすると、触媒粒子の分散性が低下するだけでなく、保湿性も低下し、結果的に燃料電池性能が低下する。

0025

特許文献3及び特許文献5に開示された方法は、親水性であるが

、導電性あるいはプロトン伝導性を持たない材料を触媒層中に含有するため、電子あるいはプロトンの移動経路を分断してしまい、内部抵抗が増大するという問題がある。

0026

特許文献4では、親水化処理された導電性材料の例として硝酸処理されたカーボンプラックを触媒担体として使用しているが、親水性の程度(親水化処理の程度)については記載も示唆もされていない。発明者らの検討によれば、単に親水化処理されたカーボンプラックを含ませるだけでは、低湿条件で優れた保水能力を示しても、高負荷運転時や十分加湿されたときにはガス拡散経路が凝縮した水で閉塞されるという問題が生じることが明らかになった。即ち、親水性の程度によっては、保水能力が足りなかったり、あるいは、保水能力が強過ぎて十分加湿されるとガス拡散経路が水によって閉塞されることが明らかとなった。

0027

また、これまで、本発明者らは、触媒層の主成分である炭素材料を、触媒成分を担持した炭素材料(以下、触媒担体炭素材料)と触媒成分を担持していない炭素材料(以下、ガス拡散炭素材料)とに分けて触媒層に含有させると共に、ガス拡散炭素材料を水和性(水和力)の異なる少なくとも2種類の炭素材料を使用し、低加湿条件では触媒層中の電解質材料を常に好適な湿潤状態に維持し、高加湿条件ではガス拡散経路が凝縮した水によって閉塞することを防ぐことができる燃料電池用触媒層を有する燃料電池を開発した。これにより、加湿条件によらず高い性能を発現することが可能となった。

0028

しかし、この燃料電池では、高加湿条件や低加湿条件、それぞれの条件下での高負荷運転や低負荷運転に非常に効果的で、あらゆる

条件下で高い性能を発現することができるが、触媒を担持していないガス拡散炭素材料で保水することから、触媒近傍の電解質材料の保水効果が必ずしも十分ではなく、より高い特性を発現させるためには新たな改良が必要であった。

0029

その点で、触媒担体の保水性が期待できる特許文献6の活性炭を担体とした提案は、触媒粒子近傍の保水性という点では十分ではあり、ガス拡散炭素材料によってガスの移動も確保する工夫はされていると言える。しかし、より高性能な燃料電池を目指すことを前提とすると、活性炭自身の電子伝導性が低いことや、触媒粒子周辺の親水性が高過ぎて触媒のごく近傍のガスの移動が妨げられる等の課題があった。

0030

特許文献7のメソポーラスカーボンを触媒担体の一部とした提案は、触媒担体としてメソポーラスカーボン以外の炭素材料と混合することにより、ガスの拡散性や電子伝達性をメソポーラスカーボン単独で用いたときよりも改善したものの、例えば、高加湿条件下の高負荷運転時には、発生する水によってガスが閉塞する傾向が強く、これを回避するためメソポーラスカーボンの比率を下げると、特に低加湿条件下での低負荷運転時に、メソポーラスカーボン以外の炭素材料上の触媒近傍の電解質が乾燥し易くなり、ある特定の混合比率では限定された条件でしか優れた特性を発現できなかった。特に、メソポーラスカーボン以外の炭素材料に反応ガスの拡散性を増強させる機能を期待しているが、メソポーラスカーボン以外の炭素材料にも触媒粒子が存在するため、特に高負荷運転時のカソードでの使用では、触媒粒子で発生する水がガスの拡散を妨げる傾向にあり、あらゆる条件下で万能な触媒層にはなり得なかった。

0031

特許文献 8 には、アノード電極において、触媒層には水吸着度の低い第一の触媒担体粒子を、水分解層には水吸着量の高い第二の触媒担体粒子を含む電極構造体が提案されている。しかし、第一の触媒担体粒子である低水吸着炭素を含む層は、低加湿条件下で、触媒担体炭素からの水分補給ができないため電池の性能がでない。また、水分解層の第二の触媒担体粒子である高水吸着炭素は、ただ単に水分吸着量が多いことだけを主張しているので、低加湿での性能は高いかもしれないが、一般的に耐久性は低くなる。

0032

そこで、本発明は、上記問題点を鑑み、耐酸化消耗性が高く、且つ高い電池性能を発揮し得る触媒、及びこれを用いた触媒層において、ガス、電子、プロトンの移動経路をそれぞれ分断することなく形成させ、低加湿条件又は低負荷運転時では触媒層中の電解質材料を常に好適な湿潤状態に維持しつつ、高加湿条件又は高負荷運転時でもガス拡散経路が凝縮した水によって閉塞することを防ぐことができる燃料電池用触媒層を有する燃料電池、即ち、加湿条件によらず高い性能を発現する燃料電池を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

0033

本発明者らは、耐酸化消耗性が高く、且つ高い電池性能を発揮し得る触媒の開発という課題を解決するために、触媒を担持する触媒担体炭素材料の黒鉛化度、酸素濃度、比表面積、水蒸気吸着量等を鋭意調べたところ、水蒸気吸着量と耐酸化消耗性、及び、電池性能の傾向が合致していることを見出し、水蒸気吸着量を指標として規定した触媒担体炭素材料からなる触媒を見出し、本発明に至った。

即ち、本発明の触媒およびそれを含む固体高分子型燃料電池電極と燃料電池は、以下を要旨とするものである。

0034

(1) 炭素材料に酸素還元活性を持つ触媒成分を担持した触媒であって、前記炭素材料の25℃、相対湿度10%における水蒸気吸着量(V_{10})が2ml/g以下であり、且つ、前記炭素材料の25℃、相対湿度90%における水蒸気吸着量(V_{90})が400ml/g以上であることを特徴とする固体高分子型燃料電池用触媒。

0035

(2) 前記炭素材料の25℃、相対湿度10%における水蒸気吸着量 V_{10} と、25℃、相対湿度90%における水蒸気吸着量 V_{90} の比 V_{10}/V_{90} が0.002以下であることを特徴とする(1)に記載の固体高分子型燃料電池用触媒。

0036

(3) 前記(1)または前記(2)に記載の触媒を含むことを特徴とする固体高分子型燃料電池電極。

0037

(4) 前記(1)または前記(2)に記載の触媒を、プロトン伝導性電解質膜を挟んだ一对の触媒層の片方もしくは両方の触媒層に含むことを特徴とする燃料電池。

0038

更に本発明者らは、燃料電池の特性向上、つまり本触媒を用いた触媒層により、加湿条件によらず高い電池性能を発現させるという課題を解決するため鋭意検討した。即ち、燃料電池に用いられる触媒層中の保水能力に着目し、触媒成分、電解質材料、及び炭素材料の材料特性および高次構造を検討して、触媒担体上に担持された触媒があらゆる条件下で十分に機能するように触媒層構造を設計した

。その結果、触媒層の含有成分を、触媒成分を担持した触媒担体炭素材料と、触媒成分を担持していないガス拡散炭素材料と、触媒成分を担持していない導電助剤炭素材料とに分け、さらに前記触媒担体炭素材料を、上記（１）及び（２）に係る触媒（以下、本触媒）である触媒担体炭素材料Aと、触媒担体炭素材料A以外の触媒である触媒担体炭素材料Bの少なくとも2種類に分け、これらを複合的に配合することにより、高機能化を達成することに成功した。

0039

即ち、保水性が高く発電によって生成した水や加湿によって供給された水を蓄え易い触媒担体炭素材料Aと、電子伝導性が優れガスが拡散し易い特性を持つ触媒担体炭素材料Bの少なくとも2種類の触媒担体炭素材料を複合して用いると、加湿条件や負荷条件によらず高い性能を発揮するという優れた機能が発現できることを見出したものである。

0040

触媒担体炭素材料Bとして最適な構造を鋭意検討した結果、ストラクチャーが発達した炭素材料を選択し、触媒担体炭素材料Aと触媒層中に共存させることによって、特に高加湿条件下や高負荷運転時にガス拡散経路の水による閉塞を効果的に抑制することができることも見出した。また、保水し易い細孔構造を有する触媒担体炭素材料Aの電子伝導性を補う目的で、触媒担体炭素材料Bには電子伝導性の優れた特性を併せ持つと電子伝導性に起因する内部抵抗上昇を防ぐことも見出した。

0041

更に、触媒層中の触媒成分と前記2種類の触媒担持炭素材料と電解質材料とを凝集させて形成した触媒凝集相と、前記ガス拡散炭素材料を凝集して形成したガス拡散炭素材料凝集相と、の2つの凝集

相を有する構造にし、前記触媒凝集相を連続相としてガス拡散炭素材料凝集層相がその中に分散した構造にすると、加湿条件や負荷条件によらず高い性能を発揮するという優れた機能が発現できることを見出した。

0042

前記触媒層の構造にすることで、電解質材料は、触媒炭素材料近傍に存在することになり、乾燥条件下での含水率低下を防ぐと共に、電解質材料を連続相とすることでプロトン伝導経路即ち電解質材料のネットワークを発達させて、プロトン伝導性に起因する内部抵抗上昇を防ぐことが可能となる。また、電子伝導性やストラクチャーが発達した特性を持つ触媒担体炭素材料Bを触媒担体炭素材料A近傍に配置することにより、高加湿条件又は高負荷運転時には触媒担体炭素材料B上の触媒を働かせつつ、触媒担体炭素材料A近傍のガス拡散経路を確保し、発電性能の低下を防ぐことができる。そして、低加湿条件又は低負荷運転時には、保水性の高い触媒担体炭素材料Aが蓄えた水で近傍の電解質材料を加湿し、触媒担体炭素材料A及びB上の触媒を有効に働かせつつ、触媒担体炭素材料Bによって触媒で必要な電子授受を助け、電子授受に起因する内部抵抗上昇を防ぐことができる。

0043

更に、上記のように、前記触媒凝集相の連続相中にガス拡散炭素材料凝集相を分散させることで、ガスの拡散経路を確保することが可能となる。前記ガス拡散炭素材料凝集相中には触媒成分が存在しないので、発電時に前記ガス拡散材料凝集相中で水が生成することがなく、よって、より効果的にガス拡散経路を確保することができる。また、前記ガス拡散炭素材料凝集相には、電子伝導性を持たないフッ素化合物等を用いないため、電子伝導経路を分断することな

くガス拡散経路を確保できる。また、前記ガス拡散炭素材料凝集相は、電解質物質や触媒成分を含まない独立した凝集相なので、前記凝集相を形成するガス拡散炭素材料に水蒸気吸着特性の低い炭素材料を用いることで、炭素材料表面が元来有する撥水特性を生かすことができるため、効果的にガス拡散経路を確保することができる。

0044

一方、保水性の高い触媒担体炭素材料Aを主体する触媒層を内層として電解質膜側に、この内層を挟んで電解質膜とは反対側にストラクチャーの発達した触媒担体炭素材料Bを主体とする外層を配置した少なくとも二層構造を有する触媒層でも、加湿条件や負荷条件によらず高い性能を発揮するという優れた機能が発現できることを見出した。

0045

前記触媒層の構造にすることで、高加湿条件又は高負荷運転時には、ガス拡散経路が水によって閉塞し辛い外層が主に働きつつ、供給された水や生成した水を内層に蓄え、低加湿条件又は低負荷条件では、内層が蓄えた水によって電解質材料の乾燥を防ぎ、発電性能の低下を抑制することができる。

0046

以上のように、触媒層が求められる機能によって触媒層中に使用される炭素材料を複数選択し、さらに選択した炭素材料と共に触媒成分、電解質材料がそれぞれ効率的に作用できるように凝集相構造や層構造を制御することで、これまでに無い広範囲の条件下でも安定して効率的に発電できる燃料電池が得られることを見出し、本発明に至った。

したがって、前記の本発明の触媒を含む最適な触媒層構造の要旨とするところは、以下の通りである。

0047

(5) プロトン伝導性電解質膜を挟んだ一対の触媒層に含む燃料電池であって、

少なくともカソードの触媒層が、触媒成分、電解質材料、及び炭素材料を含み、

前記炭素材料が、前記触媒成分を担持した触媒担体炭素材料と、前記触媒成分を担持していないガス拡散炭素材料との少なくとも2種を含み、かつ

前記触媒担体炭素材料が、触媒担体炭素材料Aと触媒担体炭素材料Bの少なくとも2種を含み、

前記触媒担体炭素材料Aが、前記(1)または前記(2)に記載の固体高分子型燃料電池用触媒であり、

前記触媒担体炭素材料Bが、そのDBP吸油量 X mL/100gとBET評価による比表面積 S_{BET} との比 X/S_{BET} で0.2以上3.0以下

であることを特徴とする燃料電池。

0048

(6) プロトン伝導性電解質膜を挟んだ一対の触媒層に含む燃料電池であって、

少なくともカソードの触媒層が、触媒成分、電解質材料、及び炭素材料を含み、

前記炭素材料が、前記触媒成分を担持した触媒担体炭素材料と、前記触媒成分を担持していないガス拡散炭素材料との少なくとも2種を含み、

前記触媒担体炭素材料が、触媒担体炭素材料Aと触媒担体炭素材料Bの少なくとも2種を含み、

前記触媒担体炭素材料Aが、前記(1)または前記(2)に記載の固体高分子型燃料電池用触媒であり、

前記触媒担体炭素材料Bが、そのDBP吸油量 X mL/100gとBET評価による比表面積 S_{BET} との比 X/S_{BET} で0.2以上3.0以下であり、
さらに前記カソードの触媒層が、
前記触媒担体炭素材料と、前記電解質材料とからなる成分を凝集してなる触媒凝集相と、
前記ガス拡散炭素材料を凝集してなるガス拡散炭素材料凝集相との2相混合構造からなる
ことを特徴とする燃料電池。

0049

(7) プロトン伝導性電解質膜を挟んだ一対の触媒層に含む燃料電池であって、
少なくともカソードの触媒層が、触媒成分、電解質材料、及び炭素材料を含み、
前記炭素材料が、前記触媒成分を担持した触媒担体炭素材料と、前記触媒成分を担持していない導電助剤炭素材料と、前記触媒成分を担持していないガス拡散炭素材料との少なくとも3種を含み、
前記触媒担体炭素材料が、少なくとも触媒担体炭素材料Aと触媒担体炭素材料Bの2種を含み、
前記触媒担体炭素材料Aが、前記(1)または前記(2)に記載の固体高分子型燃料電池用触媒であり、
前記触媒担体炭素材料Bが、そのDBP吸油量 X mL/100gとBET評価による比表面積 S_{BET} との比 X/S_{BET} で0.2以上3.0以下であり、
さらに、前記カソードの触媒層が、前記プロトン伝導性電解質膜に接する側の内層と前記プロトン伝導性電解質膜に接しない側の外層の少なくとも2層を含む構造であり、
前記内層が、
少なくとも前記触媒担体炭素材料Aと、前記導電助剤炭素材料と、

前記電解質材料からなる成分を凝集してなる触媒凝集相Aと、少なくとも前記ガス拡散炭素材料からなる成分を凝集してなるガス拡散炭素材料凝集相との少なくとも2相の混合構造からなり、かつ

前記外層が、

少なくとも前記触媒担体炭素材料Bと、前記電解質材料からなる成分を凝集してなる触媒凝集相Bと、少なくとも前記ガス拡散炭素材料からなる成分を凝集してなるガス拡散炭素材料凝集相との少なくとも2相の混合構造からなり、

前記内層及び前記外層がそれぞれの層中において、前記触媒凝集相Aおよび前記触媒凝集相Bが連続体であり、前記ガス拡散炭素材料凝集相が前記触媒凝集相A またはBの中に分散した構造である

ことを特徴とする燃料電池。

なお、前記内層が、少なくとも前記触媒担体炭素材料Aと、前記導電助剤炭素材料と、前記電解質材料と、前記ガス拡散炭素材料からなる層を含み、

前記外層は、少なくとも前記触媒担体炭素材料Bと、前記電解質材料と、前記ガス拡散炭素材料からなる層を含んでいてもよい。

0050

(8) 前記触媒担体炭素材料Aが、さらに、そのBET評価による比表面積 S_{BET} が $1000\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $4000\text{m}^2/\text{g}$ 以下で、 t プロット解析による直径 2nm 以下のミクロ孔表面積 S_{micro} と全表面積 S_{total} の比 S_{micro}/S_{total} が 0.5 以上であることを特徴とする(6)または(7)に記載の燃料電池。

0051

(9) 前記触媒層中の前記触媒担体炭素材料Aと前記触媒担体炭素材料Bの質量比 $A/(A+B)$ が 0.2 以上 0.95 以下であることを特徴とする(5)～(8)のいずれか1項に記載の燃料電池。

0052

(10) 前記内層中における前記導電助剤炭素材料Yと前記触媒担体炭素材料Aの質量比 $Y/(A+Y)$ が0.05以上0.4以下であることを特徴とする(7)に記載の燃料電池。

0053

(11) 前記内層中における前記導電助剤炭素材料が、そのDBP吸油量 $X\text{mL}/100\text{g}$ とBET評価による比表面積 S_{BET} との比 X/S_{BET} で0.2以上3.0以下であることを特徴とする(7)に記載の燃料電池。

0054

(12) 前記内層中における前記ガス拡散炭素材料の含有率が3質量%以上30質量%以下であることを特徴とする(7)に記載の燃料電池。

0055

(13) 前記外層中における前記ガス拡散炭素材料の含有率が3質量%以上30質量%以下であることを特徴とする(7)に記載の燃料電池。

0056

(14) 前記内層中の前記導電助剤炭素材料の電子導電率が、前記内層中の前記触媒担持炭素材料Aの電子導電率以上であることを特徴とする(7)に記載の燃料電池。

発明の効果

0057

本触媒と本触媒を含有してなる触媒層を電極とする燃料電池は、触媒担体の耐酸化消耗など耐久性が高く、触媒金属成分の担体からの脱離抑制の効果も相まって、触媒自体の種々の環境下での耐久性を向上させることが可能となる。同時に、本発明の担体自体の保湿

能力が高いため、低加湿運転時など触媒層の水分量が低下するような運転状況において、触媒から放出される水分によりプロトン伝導度の低下を抑制することが可能となり低加湿条件での出力特性を改善可能となる。

0058

更に、当該触媒を含有する触媒層において、本発明の触媒層構造を用いることにより、ガス、電子、プロトンの移動経路をそれぞれ分断することなく形成させ、低加湿条件や低負荷条件では触媒層中の電解質材料を常に好適な湿潤状態に維持しつつ、高加湿条件や高負荷条件でもガス拡散経路が凝縮した水によって閉塞することを防ぎ、加湿条件や負荷条件によらず高い出力性能を発現する燃料電池を供給できる。したがって、本発明による触媒と触媒層構造を有する燃料電池システムは、種々の運転環境下において、耐久性が高く、且つ高い出力性能を発揮することが可能となる。

図面の簡単な説明

0059

図1は、本発明の請求項4が規定する触媒層の凝集相構造の模式図を示す。(各階層構造の相対サイズは、実際とは異なる。)

図2は、本発明の内層触媒層の凝集相構造の模式図を示す。(各階層構造の相対サイズは、実際とは異なる。)

図3は、本発明の外層触媒層の凝集相構造の模式図を示す。(各階層構造の相対サイズは、実際とは異なる。)

発明を実施するための最良の形態

0060

本発明に係る固体高分子型燃料電池用触媒（本触媒）は、触媒担

体として用いられる炭素材料の水蒸気吸着量を、25℃における相対湿度10%での水蒸気吸着量 (V_{10}) と同じく25℃における相対湿度90%での水蒸気量 (V_{90}) 規定したものである。

0061

燃料電池の起動停止時等に、アノード(燃料極)が空気等の存在によって部分的に水素が欠乏した箇所が存在すると、カソード(空気極)の電位が上昇し、触媒担体である炭素材料が酸化消耗することが知られている。しかし、触媒担体として用いられる炭素材料の、25℃、相対湿度10%における水蒸気吸着量が2ml/g以下であると、上記酸化消耗が抑制され、酸化消耗耐性に優れた触媒とすることができる。触媒担体として用いられる炭素材料の、25℃、相対湿度10%における水蒸気吸着量が2ml/g超であると、上記酸化消耗が著しく起こり、触媒担体の親水性が高まり過ぎて排水能が低下し、燃料電池性能が低下したり、上記酸化消耗に伴って担持されていた触媒が脱落したり、溶出したりして、触媒量が減少し、燃料電池性能が低下する。従って、より好ましくは10%程度の余裕があるとよく、1.8 ml/g以下とすることが好ましい。

0062

相対湿度10%程度の低い相対湿度での水蒸気吸着量は、炭素材料のアグリゲートなどの凝集構造や細孔構造ではなく、炭素材料表面を構成する官能基種とその密度に依存していると考えられる。本発明の相対湿度10%での水蒸気吸着量が2ml/g以下であると、炭素材料表面の官能基の絶対量が少なく、したがって、官能基量の酸化分解などに由来する酸化消耗が抑制されると推察される。

0063

触媒担体として用いられる炭素材料の、25℃、相対湿度10%における水蒸気吸着量は、耐酸化消耗性のみを考えるのであれば小さい

ほど良いが、触媒を担持する際の分散性は官能基の存在によって逆に向上することも考えられるため、下限値としては0.05ml/g以上とすることが好ましい。

0064

触媒担体として用いられる炭素材料の、25℃、相対湿度90%での水蒸気吸着量が400ml/g以上であると、触媒成分近傍にある電解質が適当な湿潤状態を保ち、プロトン伝導性の低下を防ぐことができるため、自動車用燃料電池のように低加湿での運転をする必要が生じた場合においても、燃料電池性能の低下を最小限に抑えることが可能となる。より好ましくは、10%程度の余裕があるとよく、440ml/g以上とすることが好ましい。

0065

触媒担体として用いられる炭素材料の、25℃、相対湿度90%における水蒸気吸着量が高過ぎると、高負荷運転をした時に生成水の排出が滞り、燃料電池性能が低下することになるため、上限値としては2000ml/g以下とすることが好ましい。より好ましくは1200ml/g以下である。相対湿度90%での水蒸気吸着量の支配要因は炭素材料表面の細孔構造にあると推察される。即ち、本発明の相対湿度90%での水蒸気吸着量が400ml/g以上であるためには、炭素材料表面に相応の細孔が存在すると推察される。

0066

本発明においては、触媒の保湿能力に対応する指標である25℃、相対湿度90%での水蒸気吸着量(V_{90})が高い値を有すると同時に、触媒担体炭素材料の高い耐酸化消耗性に対応する指標である25℃、相対湿度10%での水蒸気吸着量(V_{10})が小さい値を有することが、耐久性と触媒の高活性の両立には必須となる。さらに検討を進めた結果、25℃、相対湿度10%での水蒸気吸着量(V_{10})と25℃、相対

湿度90%での水蒸気吸着量 (V_{90}) の比である V_{10}/V_{90} が0.002以下であると、高い耐久性（耐酸化消耗性）と高い保湿能力の両立に好適であることが見出された。 V_{10}/V_{90} が0.002を超えると、耐久性の低下、あるいは、保湿性能の低下を生じることになる。従って、さらに好ましくは、 V_{10}/V_{90} が0.0018以下であることが好ましい。

0067

本発明で指標となる25℃、相対湿度10%と90%における水蒸気吸着量は、25℃の環境に置かれた炭素材料1gあたりに吸着した水蒸気量を標準状態の水蒸気体積に換算して示した指標である。炭素材料の25℃、相対湿度10%と90%における水蒸気吸着量の測定は、市販の水蒸気吸着量測定装置を用いて測定することができる。本発明における水蒸気吸着量は、水蒸気の蒸気圧0の真空状態から吸着を開始し、水蒸気の相対圧を高めて徐々に炭素材料に水蒸気を吸着させたときの吸着量、いわゆる、等温吸着曲線における相対湿度10%と90%の値を用いたものである。

0068

触媒担体として用いられる炭素材料の種類の例としては、コークス、樹脂を原料とした種々の人造黒鉛、天然黒鉛、カーボンブラック、チャー、いわゆる炭素繊維、カーボンナノチューブ、カーボンナノホーン、フラーレン等が挙げられる。また、例えばシリカなどの多孔体を鋳型として炭素源を多孔体の細孔部分に充填したのち炭素源を炭素化した後に、鋳型を溶解して製造する、いわゆる鋳型炭素なども好適に用いることが可能である。また、これらの2種類以上の複合体であってもよい。

0069

本発明で規定している水蒸気吸着量を持つような上記種類の炭素材料を選び出すこともできるし、例えば、アルカリ賦活、水蒸気賦

活、炭酸ガス賦活、塩化亜鉛賦活等の賦活処理を行ったり、不活性雰囲気や還元性ガス雰囲気、酸化性ガスを含む雰囲気で熱処理を行ったりして、水蒸気吸着量を制御することもできる。

0070

触媒として用いられる炭素材料の粒子径は10nm以上5 μ m以下がより好ましい。この範囲より大きな炭素材料は粉碎して用いることができ、粉碎する方が好ましい。粒子径が5 μ m超であると、ガス拡散経路やプロトン伝導経路を分断する恐れが高くなる他、特に経済的な理由により触媒成分の使用量が限定され、例えば、厚さ10 μ m程度の触媒層で性能を発現することが求められた時に、触媒層の触媒担持炭素材料の分布が不均一になり易く、好ましくない場合がある。また、粒子径が10nm未満であると、電子伝導性が低くなり、好ましくない。さらに安定した性能を得るためには、炭素材料の粒子径は、15nm以上、4.5 μ m以下とすることが好ましい。

0071

酸素還元活性を有する触媒成分の例としては、白金、パラジウム、ルテニウム、金、ロジウム、オスミウム、イリジウム等の貴金属、これらの貴金属を2種類以上複合化した貴金属の複合体や合金、貴金属と有機化合物や無機化合物との錯体、遷移金属、遷移金属と有機化合物や無機化合物との錯体、金属酸化物等を挙げることができる。また、これらの2種類以上を複合したもの等も用いることもできる。

0072

本発明の固体高分子型燃料電池用触媒の製造方法は特に限定されないが、塩化白金酸等の金属塩化物、金属硝酸塩、金属錯体を水や有機溶媒等の溶媒に溶解した上で、還元剤で還元して、白金を含む触媒活性成分を炭素担体に担持する(液相吸着する)製造方法が好ま

しい。前記還元剤としては、例えば、アルコール類、フェノール類、クエン酸類、ケトン類、アルデヒド類、カルボン酸類、エーテル類等が挙げられる。その際に、水酸化ナトリウムや塩酸等を加えてpHを調節し、更に、粒子の凝集を妨げるためにポリビニルピロリドン等の界面活性剤を添加してもよい。前記炭素担体に担持した触媒を、更に、再還元処理してもよい。前記再還元処理方法としては、還元雰囲気、若しくは、不活性雰囲気の中で、500℃以下の温度で熱処理を行う。また、蒸留水中に分散し、アルコール類、フェノール類、クエン酸類、ケトン類、アルデヒド類、カルボン酸類及びエーテル類から選ばれる還元剤で還元することもできる。

0073

本発明の固体高分子型燃料電池用電極は、少なくとも前記炭素材料に前記酸素還元活性を有する触媒成分を担持した触媒を含む触媒層を含むことを特徴とする。触媒層は、前記触媒の他に、プロトン伝導性を有する電解質材料を含むが、電解質材料の種類や形態、電極構成に必要なバインダー材料の種類・構造によらず触媒の効果を発揮するものであって、これら電極構成材料を特に限定するものではない。尚、プロトン伝導性を有する電解質材料としては、リン酸基、スルホン酸基等を導入した高分子、例えば、パーフルオロスルホン酸ポリマーやベンゼンスルホン酸が導入されたポリマー等を挙げることができる。

0074

本発明の固体高分子型燃料電池用電極は、本発明の固体高分子型燃料電池用触媒を含んでいれば、その製造方法は特に限定されないが、本発明の固体高分子型燃料電池用触媒と前記プロトン伝導性を有する電解質材料の入った溶媒からなる触媒層スラリーを作製し、テフロン（登録商標）シート等の高分子材料、ガス拡散層、又は、

電解質膜に塗布、乾燥する方法が例として挙げられる。テフロン（登録商標）シート等の高分子材料に塗布した場合には、触媒層と電解質膜が接触するように2枚のテフロン（登録商標）シート等の高分子材料で電解質膜を挟み、ホットプレスで触媒層を電解質膜に定着させた後、更に2枚のガス拡散層で挟んでホットプレスを行い、膜/電極接合体 (Membrane Electrode Assembly, MEA) を作製する方法を例として挙げるができる。また、ガス拡散層に塗布した場合には、触媒層と電解質膜が接触するように2枚のガス拡散層で電解質膜挟み、ホットプレス等、触媒層を電解質膜に圧着する方法等でMEAを作製することができる。電解質膜に触媒層を塗布した場合には、触媒層とガス拡散層が接触するように2枚のガス拡散層で挟み、触媒層をガス拡散層に圧着する方法等でMEAを作製することができる。

0075

触媒層スラリーに用いる溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ヘキサン、トルエン、ベンゼン、酢酸エチル、酢酸ブチル等を挙げるができる。

0076

ガス拡散層の機能としては、セパレーターに形成されたガス流路から触媒層までガスを均一に拡散させる機能と、触媒層とセパレーター間に電子を伝導する機能が求められ、最低限、これらの機能を有していれば特に限定されるものではない。一般的な例としては、カーボンクロスやカーボンペーパー等の炭素材料が主な構成材料として用いられる

0077

<触媒層構造の全体像の説明>

本触媒の特徴である耐久性と保湿性を種々の運転環境下で如何なく発揮させるためには、本触媒に適した触媒層構造の構築をするとよい。そのため、本触媒である触媒担体炭素材料Aに加え、触媒担体炭素材料A以外の第二の触媒である触媒担体炭素材料Bを複合させると同時に、反応に供するガスの触媒層中での拡散を高める目的で、触媒を担持しないガス拡散に適した構造の炭素材料（以下、ガス拡散炭素材料と称する）を触媒層中に含有させることにより、種々の運転環境下での出力特性発揮が可能となる。

0078

即ち、本触媒を含んで構成される触媒層は、触媒成分と、炭素材料と、電解質材料を含む混合物で構成され、かつ前記炭素材料が、触媒成分を担持した触媒担体炭素材料と、触媒成分を担持していないガス拡散炭素材料とからなる。そして、その触媒担体炭素材料が特性の異なる2種類の炭素材料、触媒担体炭素材料Aと触媒担体炭素材料Bからなり、前記の触媒担体炭素材料Aとして本発明の触媒担体炭素材料を用いることである。

0079

本発明の各成分には、それぞれに求められる機能があり、その機能を発現させるため、それぞれが最低限の物質特性を有している必要がある。触媒成分であれば触媒としての機能、電解質材料であればプロトンを伝導する機能、特に、炭素材料は3つ以上の炭素材料に機能分担させているのが本発明の触媒層構造の特徴で、触媒担持炭素材料Aには触媒成分を担持する機能に加えて水を蓄える機能、触媒担持炭素材料Bには触媒成分を担持する機能に加えてガスを効率よく拡散させる機能、ガス拡散炭素材料であればガスを効率よく拡散させ、同時に触媒成分上で生成した水を効率よく排出させる機能、導電助剤炭素材料であれば触媒担体炭素材料の電子伝導性を補

完する機能である。

0080

＜触媒担体炭素材料Bの説明＞

触媒担体炭素材料Bには、触媒成分を担持する機能の他に、ガスを効率よく拡散させる機能を有する炭素材料を選択する。特に、ガスを効率よく拡散させる機能をより効果的に発現させるために、ストラクチャーが発達した炭素材料が用いられることが好ましい。このためには、触媒担体炭素材料BのDBP吸油量 $X_{\text{mL}}/100\text{g}$ とBET評価による比表面積 S_{BET} との比 X/S_{BET} が、0.2以上3.0以下であることが必要である。ここで、BET評価による比表面積 S_{BET} とは、窒素ガスの液体窒素温度での等温吸着線の測定からBET法により求めた比表面積値である。好ましい材料の例は、カーボンブラックである。カーボンブラックは、一次粒子が複数個融着し、ストラクチャーと呼ばれる二次構造を形成している。種類によっては、このストラクチャーが発達しており、一次粒子のつながりが空間を抱え込んだ構造になっている。触媒担体炭素材料Bにこのような構造を有している炭素材料を用いると、抱え込んだ空間がガスの拡散経路となったり、水の移動経路となったりするため、好ましい。

つまり、触媒担体炭素材料Aは水を蓄え易い特性を持った炭素材料を選択するが、このような特性を持った炭素材料は、必ずしもストラクチャーが発達していない場合があるため、積極的にストラクチャーの発達した触媒担体炭素材料Bを複合することによって、触媒担体炭素材料Aの近傍にガス拡散経路を発達させることができ、特に高負荷運転時や高加湿条件下でガスの拡散経路が水によって閉塞されることを防ぐことができるため、好ましい。

0081

ストラクチャーの程度は、電子顕微鏡で観察して決定する方法もあるが、DBP吸油量と比表面積の関係で判断できる。

DBP吸油量とは、単位質量のカーボンブラックにフタル酸ジブチルを接触させたときに、カーボンブラックに吸収されるフタル酸ジブチルの量のことであり、主に一次粒子の間隙に吸収されるので、ストラクチャーが発達しているとDBP吸油量は大きくなり、ストラクチャーがあまり発達していないとDBP吸油量は小さくなる傾向にある。但し、DBPは、一次粒子の間隙以外に一次粒子内部に形成された微細孔にも吸収されるので、DBP吸油量がそのままストラクチャーの程度を表すとは限らない。窒素吸着量で測定されるような比表面積が大きくなると、微細孔に吸収されるDBPが多くなり、全体のDBP吸油量も大きくなる傾向にあるためである。したがって、高ストラクチャーカーボンブラックでは、窒素吸着量の割にはDBP吸油量が大きくなり、逆に低ストラクチャーカーボンブラックでは、窒素吸着量の割にDBP吸油量が小さくなる。

0082

触媒担体炭素材料Bに、DBP吸油量 $X_{\text{mL}}/100\text{g}$ とBET評価による比表面積 $S_{\text{BET}} \text{ m}^2/\text{g}$ の比 X/S_{BET} が0.2以上3.0以下である炭素材料を用いると、導電経路を確保しつつ、ガス拡散経路や水の移動経路を確保でき、高性能な触媒層を得ることができる。 X/S_{BET} の比が0.2未満であると、ガス拡散経路としては空間が貧弱になり、安定して触媒層の性能を引き出すことが難しい。3.0超であると、導電性が損なわれる。より安定した性能を引き出すには、 X/S_{BET} の比を0.22以上、2.7以下とすることが好ましい。

0083

触媒担体炭素材料Bは、一般の炭素材料であれば特に限定するものではなく、上述のようにDBP吸油量 $X_{\text{mL}}/100\text{g}$ とBET評価による比表

面積 S_{BET} m^2/g の比 X/S_{BET} が0.2以上3.0である炭素材料であれば、好ましい炭素材料として用いることができる。特に、本来求められる反応以外の化学反応を起こしたり、凝縮水との接触によって炭素材料を構成する物質が溶出したりするような材料は好ましくなく、化学的に安定な炭素材料が好ましい。触媒担体炭素材料Bとしては、カーボンブラック、黒鉛、炭素繊維、活性炭等やこれらの粉碎物、カーボンナノファイバー、カーボンナノチューブ等の炭素化合物等が使用でき、さらにこれらの2種類以上を混合して用いることもできる。また、例えばシリカなどの多孔体を鋳型として炭素源を多孔体の細孔部分に充填したのち炭素源を炭素化した後に、鋳型を溶解して製造する、いわゆる鋳型炭素なども好適に用いることが可能である。最も好ましい炭素材料の例としてカーボンブラックを挙げることができる。

0084

また、触媒担持炭素材料Bの一次粒子径は $5\mu m$ 以下 $5nm$ 以上がより好ましい。この範囲より大きな炭素材料は粉碎して用いることができ、粉碎する方が好ましい。一次粒子径が $5\mu m$ 超であると、ガス拡散経路やプロトン伝導経路を分断する恐れが高くなる他、特に経済的な理由により触媒成分の使用量が限定され、例えば、厚さ $10\mu m$ 程度の触媒層で性能を発現することが求められた時に、触媒層の触媒担持炭素材料の分布が不均一になり易く、好ましくない場合がある。また、一次粒子径が $5nm$ 未満であると、電子伝導性が低くなり好ましくない場合がある。

0085

触媒層中における、触媒担体炭素材料A及びBの触媒層中の好ましい含有率は、触媒担体炭素材料A及びBの種類、ガス拡散炭素材料の種類や含有率、触媒成分の種類や担持率によって影響を受けるので

、特定することはできない。しかし、触媒担体炭素材料AとBを合わせた触媒層中の含有率が5質量%以上80質量%以下の範囲であれば、少なくとも燃料電池が機能し、本発明の効果をを得ることができる。より好ましい範囲を例示するならば、10質量%以上60質量%以下である。この範囲外であると、他の成分とのバランスが悪くなり、効率の良い燃料電池にならない場合がある。例えば、5質量%未満であると、触媒担体炭素材料AやBの上に担持される触媒成分の量が少なく制限され、十分な性能を発揮しない場合がある。また、例えば、80質量%超であると、電解質材料の量が少なくなり過ぎて、プロトンの伝達経路が貧弱になるため、やはり効率の良い電池にはならない場合がある。

0086

本発明の触媒層中に含有する前記触媒担体炭素材料Aと前記触媒担体炭素材料Bの質量比 $A/(A+B)$ は、0.2以上0.95以下の範囲であることが好ましい。前記触媒担体炭素材料Aと前記触媒担体炭素材料Bの質量比 $A/(A+B)$ が0.2未満であると、触媒担体炭素材料Aの複合効果が得られ難くなり、低負荷運転時や低加湿条件下で触媒層中の電解質物質の含水率が低下し易くなり、プロトン伝導性に起因する内部抵抗が上昇し易くなり、好ましくない。前記触媒担体炭素材料Aと前記触媒担体炭素材料Bの質量比 $A/(A+B)$ が0.95超であると、高負荷運転時や高加湿条件下でガス拡散経路が水によって閉塞され易くなるので好ましくない。

0087

<ガス拡散炭素材料>

ガス拡散炭素材料に用いられる炭素材料は、ガス拡散経路が形成できるものであり、本来求められる反応以外の化学反応を起したり

、凝縮水との接触によって炭素材料を構成する物質が溶出するような材料は好ましくなく、化学的に安定な炭素材料であることが必要である。また、ガス拡散炭素材料の粒子径は $1\mu\text{m}$ 以下 5nm 以上が好ましい。この範囲より大きな炭素材料は粉碎して用いることができる。粒子径が $1\mu\text{m}$ 超であると、ガス拡散経路を確保する機能が期待できなくなる他、触媒層中のガス拡散炭素材料の分布が不均一になり易く、好ましくない場合がある。また、粒子径が 5nm 未満であると、好ましいガス拡散経路が得られない場合がある。さらに安定した性能を得るためには、ガス拡散炭素材料の粒子径は、 6nm 以上、 $0.9\mu\text{m}$ 以下とすることが好ましい。

0088

また、好ましいガス拡散炭素材料としては、カーボンブラックが最も一般的であるが、その他にも、ガス拡散経路が形成できれば、黒鉛、炭素繊維、活性炭等やこれらの粉碎物、カーボンナノファイバー、カーボンナノチューブ等の炭素化合物等が使用できる。また、例えばシリカなどの多孔体を鋳型として炭素源を多孔体の細孔部分に充填したのち炭素源を炭素化した後に、鋳型を溶解して製造する、いわゆる鋳型炭素なども用いることが可能である。また、これらの2種類以上を混合して使用することもできる。更に、本発明では、前記ガス拡散炭素材料同士を凝集させた凝集相として触媒層に存在させると、電解質材料にガス拡散経路を閉塞され辛くなり、触媒層中にガスが拡散し易くなるため好ましい。前記の凝集相によって形成させるガス拡散経路は、セルを強く締結したときにでも壊れ難く、触媒層形成時に制御した最適な孔径を長期間にわたって保持し易い。

0089

ガス拡散炭素材料は、より高ストラクチャーであるカーボンブラ

ックを用いるのが好ましい。前記カーボンブラックは、一次粒子が複数個融着し、ストラクチャーと呼ばれる二次構造を形成している。種類によっては、このストラクチャーが発達しており、一次粒子のつながりが空間を抱え込んだ構造になっている。本発明に含まれる触媒層では、ガス拡散炭素材料がこのような空間をつなぎ合わせることによって一次粒子のネットワークに囲まれた空間をガスの拡散経路として連続的に触媒層中に形成させることも狙いの一つとしている。したがって、前記カーボンブラックを使用したガス拡散炭素材料の場合は、ガス拡散炭素材料同士を凝集させるような構造を触媒層に形成し易くなる。前記のガス拡散炭素材料が凝集して形成させたガス拡散経路は、セルを強く締結したときにでも更に壊れ難くなり、触媒層形成時に制御した最適な孔径をより長期間にわたって保持し易い。

0090

本発明のガス拡散炭素材料に、DBP吸油量 $X\text{mL}/100\text{g}$ とBET評価による比表面積 $S_{\text{BET}}\text{m}^2/\text{g}$ の比 X/S_{BET} が1以上である炭素材料を用いると、より好ましいガス拡散経路を具備した触媒層が形成できる。 X/S_{BET} の比が1以上であると、高ストラクチャーでカーボンブラックの一次粒子の間隙に形成される空間が大きく、電池反応に好ましいガス拡散経路の形成が期待できるためである。 X/S_{BET} の比が1未満であると、ストラクチャーによるガス拡散経路は貧弱になり、カーボンブラックの二次粒子間の間隙が主にガス拡散経路を形成することになるので、十分な孔径を確保できなかつたり、セル締結時に孔が壊れ易いため、制御し辛く、安定して触媒層の性能を引き出すことが難しい場合がある。より好ましくは、 X/S_{BET} の比が1.5以上である。1.5以上であると、ストラクチャーによって形成されるガス拡散経路の孔径が十分に大きく、高電流を取り出したときもフラッド

ィングし難くなる。このようなストラクチャーであれば、ガスが拡散し易く、水によるガス拡散経路の閉塞が更に起こり辛くなるので、触媒層中の触媒を有効に利用でき、少ない触媒量でも高出力な燃料電池を得ることができる。

0091

また、ガス拡散炭素材料は、水和力の小さい炭素材料の中から選ばれるとより好ましい。触媒成分が担持されていなくて水和力の小さい炭素材料、即ち、ガス拡散炭素材料を触媒層中に含ませることによって、触媒層中にガスが拡散できる経路を発達させることができ、アノードであれば水素あるいは水素を主体とした混合ガス、カソードであれば酸素あるいは空気等が、触媒層中に拡散し易くなり、多くの触媒表面と接触できる。そのため、効率的に触媒層での反応を進行させ、高い電池性能が得られるものである。ガス拡散炭素材料が水和力の小さい炭素材料を選ぶと、運転条件の変動により触媒層が高加湿条件に曝された時や、高電流密度域での運転により触媒層内に大量の水が発生した時に、水によるガス拡散経路の閉塞を防ぎ、電池性能の低下を防ぐことができる。

0092

したがって、本発明の燃料電池に含まれるガス拡散炭素材料の25℃、相対湿度90%における水蒸気吸着量が50mL/g以下の小さい水和力であれば、大電流放電時に生成する水によるガス拡散経路の閉塞を効果的に抑制でき、安定した電圧で電流を取り出すことができる。50mL/g超であると、電流放電時に触媒層中に凝縮水が滞り、ガス拡散経路が遮断され易くなり、電圧挙動が不安定になる場合がある。

0093

さらに高い効果を得るためには、水和力がさらに適切な範囲にあ

る炭素材料をガス拡散炭素材料として用いるとよい。具体的には、25℃、相対湿度90%における水蒸気吸着量が1mL/g以上20mL/g以下である炭素材料を、ガス拡散炭素材料として選択することである。この範囲内であると、触媒層中の電解質材料の過度の乾燥を抑制し、かつ、大電流放電時にも、触媒層内部で生成する水を効率良く触媒層外へ排出し、ガスの拡散経路を確保できるため、低負荷から高負荷まで負荷条件によらず、全域にわたって効率の良い電池を得ることができる。25℃、相対湿度90%における水蒸気吸着量が1mL/g未満であると、水和力が小さ過ぎて(撥水性が強くなり過ぎて)、過度の乾燥を招く場合がある。25℃、相対湿度90%における水蒸気吸着量が20mL/g超になると、大電流を継続的に取り出した時等に触媒層内部で生成する水の排出が追いつかず、ガス拡散経路を遮断してしまう場合がある。この場合には、ガス拡散炭素材料を添加する効果が低くなる。2mL/g以上18mL/g以下とすると、より好ましい。

0094

触媒層中における、ガス拡散炭素材料の含有率は、3質量%以上30質量%以下の範囲内にあると、より好ましい。3質量%未満では、ガス拡散経路を十分に発達させることができず、ガス拡散炭素材料を含ませる効果が期待できないことがある。30質量%超では、プロトン伝導経路がガス拡散炭素材料によって分断され貧弱になり、IRドロップが大きくなるため、電池性能が低下することがある。3質量%以上30質量%以下の範囲内であれば、ガス拡散炭素材料の間隙が触媒層中にネットワークを形成し、これがガス拡散経路となるため、触媒層中の触媒成分を有効に利用することができる。使用する炭素材料の種類や形態にもよるが、5質量%以上25質量%以下が最も好ましい。この範囲にあると、プロトン伝導経路と電子伝導経路を損なうことなく、最適なガス拡散経路を発達させることができるため、

極めて効率的な発電特性を持った燃料電池の電極を得ることができる。

0095

＜炭素材料の水和力制御の方法＞

燃料電池に含まれる各種炭素材料の水和力の制御は、一般に存在する炭素材料中から水蒸気吸着量を指標に選択することによって達成できる。あるいは、好適な範囲より少ない水蒸気吸着量を持つ炭素材料である場合においても、炭素材料を酸や塩基等で炭素材料表面を処理したり、酸化雰囲気環境に曝したりすることによって、水蒸気吸着量を好適な範囲にまで増加させることができる。限定するものではないが、例えば、加温した濃硝酸中で処理したり、過酸化水素水溶液中に浸漬したり、アンモニア気流中で熱処理したり、加温した水酸化ナトリウム水溶液中に浸漬したり、KOHやNaOHの中で加熱したり、希薄酸素や希薄NO、あるいはNO₂中で加熱処理したりすることによって、水蒸気吸着量を増加させることができる。逆に、水蒸気吸着量が多過ぎる場合、不活性雰囲気下で焼成することによって、水蒸気吸着量を好適な範囲にまで低下させることもできる。限定するものではないが、例えば、アルゴン、窒素、ヘリウム、真空等の雰囲気下で加熱処理することによって、水蒸気吸着量を低下させることができる。

0096

＜電解質材料の説明＞

本発明に係る燃料電池は、使用される電解質材料の種類によらず効果を発揮するものであって、使用される電解質材料はプロトンを伝導する機能を有していれば、特に限定されるものではない。電解

質膜や触媒層中に使用される電解質材料として、リン酸基、スルホン酸基等を導入した高分子、例えば、パーフルオロスルホン酸ポリマーやベンゼンスルホン酸が導入されたポリマー等を挙げることができる。しかし、電解質材料は、高分子に限定するものではなく、無機系、無機-有機ハイブリッド系等の電解質膜を使用した燃料電池に使用しても差し支えない。特に好適な作動温度範囲を例示するならば、常温～150℃の範囲内で作動する燃料電池が好ましい。また、触媒層中に含まれる触媒担体炭素材料と電解質材料との質量比は、1/10～5/1が好ましい。1/10より触媒担体炭素材料が少ないと、触媒表面が電解質材料で過度に覆われてしまい、反応ガスが触媒成分と接触できる面積が小さくなる場合がある。5/1より過剰に触媒担体炭素材料が含有すると、電解質材料のネットワークが貧弱になり、プロトン伝導性が低くなる場合がある。

0097

< 2 相凝集構造 >

触媒層は、触媒成分と触媒担体炭素材料Aと触媒担体炭素材料Bと電解質材料とを主成分として凝集して形成した触媒凝集相と、ガス拡散炭素材料を主成分として凝集して形成したガス拡散炭素材料凝集相と、の2つの凝集相構造とするとよい。そして触媒凝集相が連続体であり、ガス拡散炭素材料凝集相が前記触媒凝集相中に分散した構造にすると、単に各成分を平均的に混合した触媒層に比べて飛躍的に電池特性を向上させることができる。図1に、本発明に係る前記触媒層の構造に関し、模式図を示す。図1では、各材料や凝集相を模式的に表現しているために、各階層構造の相対サイズは、実際とは異なる。

0098

触媒層を、2つの凝集相構造を持った触媒層にすることで三つの特段の効果が得られる。第一に、ガス拡散炭素材料を効果的に機能させることができる。即ち、ガス拡散炭素材料の表面にできるだけ触媒成分や電解質材料を接触させないことによって、ガス拡散炭素材料の表面特性やストラクチャーに代表される構造特性を最大限活かすと共に、ガス拡散炭素材料同士を凝集させることによって、ガス拡散炭素材料の間隙にできる気孔をガス拡散経路として連続的に発達させることができる。

0099

第二に、触媒層において触媒成分を担持した触媒担体炭素材料A及び触媒成分を担持した触媒担体炭素材料Bと電解質材料を一つの凝集体(触媒凝集相)に含有させることで、乾燥条件下においても、前記触媒担体炭素材料Aが蓄えた水が効果的に前記電解質材料を湿潤させ、前記電解質材料のプロトン伝導抵抗の上昇を防ぐことができる。また、触媒担体炭素材料Bも共存させているので、ガスの拡散経路を触媒凝集相の内部にも発達させることができる上、高負荷運転時や高加湿条件下で触媒担体炭素材料Aが水で覆われるような環境下でも、触媒担体炭素材料B上に担持された触媒成分上で反応を進行させることができる。

0100

第三に、本発明の触媒層において電解質材料を媒体として強固に融着した触媒凝集相を連続相とすることで、触媒層自体の機械的強度を増強し、電解質材料のネットワークを連続化することによって、触媒層における内部抵抗増大の最大の原因となるプロトン伝導抵抗を低減できる。

0101

＜凝集構造の観察＞

触媒層構造は、その断面を観察することによっても確認することができる。触媒層の任意の場所に任意の角度で切断面を作製し、その断面を観察することによって、触媒成分が担持されていない炭素材料が凝集体（凝集相）を形成していることを確認する方法である。前記凝集体が、本発明においてはガス拡散炭素材料凝集相に対応するものである。

0102

触媒層の断面における $10\mu\text{m}\times 10\mu\text{m}$ の面積の視野中に、円相当直径が 300nm 以上の大きさの触媒成分を有さないガス拡散炭素材料凝集相が少なくとも1個分散していると好ましい。1個未満では、触媒層形成時に各種炭素材料を平均的に混合してしまったか、触媒成分を担持していない炭素材料であるガス拡散炭素材料の含有率が低過ぎるため、少なくともガス拡散炭素材料が凝集相を形成して分散していないので、その触媒層はガスの伝達経路が未発達でガスの拡散性が悪く、特に高加湿条件下や高負荷運転時で安定した性能を発現することはできない。より好ましくは、同視野中に円相当直径が 500nm 以上の大きさの触媒成分を有さないガス拡散炭素材料凝集相が少なくとも1個存在することである。前記構造であれば、少なくとも湿潤条件下で発電性能が不安定になることが抑制されて、安定した発電性能が得られる。

0103

触媒層の切断面の形成方法は、特に限定しないが、例えば、触媒層をカッターナイフや鋏で切断したり、電解質物質のガラス転移温度以下に冷却した触媒層を破断したりして、その断面を観察する方法等を挙げることができる。特に好ましい方法は、クライオミクロトーム等を用いて、液体窒素で冷やされた環境下で触媒層の切断面

を形成する方法である。クライオミクロトームを用いて超薄切片を作製し観察する方法も考えられるが、より簡易的にはクライオミクロトームに試料として触媒層をセットし、ダイヤモンドやガラスでできたトリミングナイフを用いて触媒層表面を切削し、生成した切削面を観察する方法である。

0104

観察する方法は、同一視野を二次電子像と反射電子像の両方で観察でき、少なくとも1万倍以上の倍率で観察できる走査型電子顕微鏡が好ましい。二次電子像は、触媒層断面の凹凸情報が反映され、炭素材料や電解質材料、気孔の存在が確認できる。高精度の電子顕微鏡を用いれば触媒成分の存在が確認できるが、同視野の反射電子像を観察すると成分の分布情報が反映され、例えば、触媒成分に金属が使用されている場合、触媒成分は明るく、触媒成分が無いところは暗いコントラストになって、像が得られる。本発明に係る触媒層の二次電子像と反射電子像を比較すると、同視野中で二次電子像中では炭素材料が存在するにも係わらず、反射電子像中では暗いコントラストになった部分、つまり触媒成分が存在しない炭素材料が認められる。前記部分、即ち、触媒成分を有さない炭素材料部分がガス拡散炭素材料凝集相に相当し、この外周の円相当直径が300nm以上であると、本発明の好ましい形態となる。

0105

円相当直径が300nm以上の大きさの触媒成分を有さないガス拡散炭素材料凝集相の存在を、より定量的に識別できる例を述べる。反射電子像を1万倍の倍率で272DPI×272DPI以上の解像度で、かつ256段階の階層で明るさを取り込む。取り込んだ画像の明るさを、画像解析ソフトを用いて、暗い方から110階層目の範囲を黒色で表示し、111階層目から明るい方へ256階層目までの範囲を白色になるよう

に二値化する。このままでは、黒色点が島状に孤立した点が多く発生することから、目的とする範囲を明確化するために、各黒色点の膨張処理を1度行い、隣り合った点同士を認識させる。更に、穴埋め処理を実行して、範囲内の空白部分を穴埋めして同一範囲であるように認識させる。最後に、膨張した分を元に戻す縮退処理を行い、目的とする範囲を明確化させる。その上で、各黒色部分の円相当直径を各黒色部分の面積より算出し、300nm未満の部分全てをカットする。残った黒色部分の内、二次電子像で炭素材料が存在する場合、本発明の好ましい形態となる。この様な定量的な解析を行う場合、触媒層のより平均的な断面を解析することが好ましい。例えば、無作為に選択した断面の無作為に選択した視野を5視野程度解析し、その平均値で判断する方法がより好ましい。

0106

< 2層積層構造の説明 >

また一方、触媒層では、少なくとも2層以上の積層構造（多層触媒層）を採用することができる。電解質膜側に接する側を内層とし、その内層に保水性の高い触媒担体炭素材料Aを、この内層を挟んで電解質膜とは反対側を外層とし、その外層にストラクチャーの発達した触媒担体炭素材料Bを含有する触媒層とするとよい。

0107

上述の少なくとも2層以上の積層構造の触媒層では、内層がプロトン伝導性電解質膜に接する側に接しており、外層がプロトン伝導性電解質膜に接しない側の最外層であれば、3層構造以上であってもよい。即ち、内層と外層の間に1層以上の中間触媒層があってもよい。そのとき、中間触媒層は内層と外層の中間的な性質を持った触媒層であることが好ましい。例えば、中間層に含有する触媒担体

炭素材料が触媒担体炭素材料Aと触媒担体炭素材料Bの混合物であることや、中間層が複数層の場合、内層方向から外層方向に向かって、触媒担体炭素材料Aと触媒担体炭素材料Bの質量比率 $A/(A+B)$ が順次減少する構成などが好ましい。また、中間層が1層の場合、中間層中で触媒担体炭素材料Aと触媒担体炭素材料Bの質量比率 $A/(A+B)$ が、内層方向から外層方向に向かって連続的に減少するような構成であっても構わない。

0108

更に、上記の多層構造の各層に対して、前述の触媒凝集相とガス拡散炭素材料凝集相との2つの凝集相構造とし、前記触媒凝集相が連続体であり、前記ガス拡散炭素材料凝集相が前記触媒凝集相中に分散した構造を適用することで、飛躍的に発電特性を改善することができる。

0109

<導電助剤の説明>

前記多層触媒層の触媒担体炭素材料Aを含む内層において、必要に応じて導電助剤炭素材料を複合させることが有効である。触媒担体炭素材料Aは水蒸気吸着量を確保するために炭素材料表面に細孔を有する構造であり、一般に多孔性の炭素材料を凝集させた場合に導電性の高い特定の導電助剤炭素材料を添加することにより、凝集体の導電性を改善することができる。

0110

導電助剤炭素材料の種類は、一般的に存在する電子伝導性を有する炭素材料であれば特に限定するものではないが、本来求められる反応以外の化学反応を起したり、凝縮水との接触によって炭素材料を構成する物質が溶出するような材料は好ましくなく、化学的に安

定な炭素材料が好ましい。また、前記炭素材料の一次粒子径は $1\mu\text{m}$ 以下 5nm 以上がより好ましい。この範囲より大きな炭素材料は粉碎して用いることができる。一次粒子径が $1\mu\text{m}$ 超であると、触媒層中の導電助剤炭素材料の分布が不均一になり易く、好ましくない場合がある。また、一次粒子径が 5nm 未満であると、電子伝導性が低くなり、好ましくない場合がある。好ましい導電助剤炭素材料としては、カーボンブラックが最も一般的であるが、その他にも、電子伝導性を有するものであれば、黒鉛、炭素繊維、活性炭等やこれらの粉碎物、カーボンナノファイバー、カーボンナノチューブ等の炭素化合物等が使用できる。また、これらの2種類以上を混合して使用することもできる。中でも、導電助剤炭素材料の電子導電率が、触媒担持炭素材料Aの電子導電率以上であるのがより好ましい。

0111

本発明の導電助剤炭素材料には、ある程度ストラクチャーが発達した炭素材料を用いることが好ましい。好ましい材料の例は、カーボンブラックである。カーボンブラックは、一次粒子が複数個融着し、ストラクチャーと呼ばれる二次構造を形成している。種類によっては、このストラクチャーが発達しており、一次粒子のつながりが空間を抱え込んだ構造になっている。導電助剤炭素材料にこのような構造を有している炭素材料を用いると、抱え込んだ空間がガスの拡散経路となったり、水の移動経路となったりするため、好ましい。

0112

導電助剤炭素材料に、DBP吸油量 $X\text{mL}/100\text{g}$ とBET評価による比表面積 $S_{\text{BET}}\text{m}^2/\text{g}$ の比 X/S_{BET} が0.2以上3.0以下である炭素材料を用いると、導電経路を確保しつつ、ガス拡散経路や水の移動経路を確保できるので、より高性能な触媒層を得ることができるので、好ましい。

X/S_{BET} の比が0.2未満であると、ガス拡散経路としては空間が貧弱になり、安定して触媒層の性能を引き出すことが難しい場合がある。3.0超であると、導電性が損なわれることがあり、好ましくない場合がある。

0113

触媒層内層中における導電助剤炭素材料の含有率は、3質量%以上30質量%以下の範囲内にあると、好ましい。この範囲内であれば、触媒担体炭素材料A自身の電子伝導性が劣る場合においても、導電助剤炭素材料が触媒成分から効果的に集電することができる。3質量%未満であると、添加効果が小さく、集電効果が低くなることがある。30質量%以上であると、触媒層内層中の触媒成分密度が下がり過ぎてしまい、特に、カソードガスに空気を用いた場合等に濃度分極が大きくなることがあり、好ましくない場合がある。特に、導電助剤炭素材料の質量が、触媒担体炭素材料Aの質量1に対して0.05以上0.4以下の範囲内にあると、より好ましい。この範囲にあると、湿潤条件下の発電特性と乾燥条件下の発電特性との差が小さくなり、条件に左右され難い安定した特性を発揮することができる。0.05未満であると、内層の電子伝導性が低下するため、内部抵抗が上昇し性能低下する場合がある。0.4超であると、触媒層内層中の触媒成分密度が下がり過ぎてしまい、特にカソードガスに空気を用いた場合等に濃度分極が大きくなることがあり、好ましくない場合がある。

0114

本発明の導電助剤炭素材料の最適な酸素含有量の範囲は、5質量%以下であり、より好ましくは3質量%以下である。導電助剤炭素材料の酸素含有量が5質量%を超えると、導電助剤炭素材料の集電効果が低下するため、導電助剤炭素材料を使用する効果が得られなくなる

ことがある。酸素含有量の下限值は特になく、殆ど含有する酸素が無くても良好な特性を示す。

0115

＜触媒層の製造方法＞

本発明に係る燃料電池に含まれる触媒層の作製方法は、触媒凝集相の連続相にガス拡散炭素材料凝集相が分散し、かつ、ガス拡散炭素材料表面にできるだけ電解質材料が吸着しないように作製できれば、特に限定はしない。前記触媒層となる材料を含む液に、必要に応じて水や有機溶媒を加えて、インクを作製する。このインクを膜状に乾燥し、触媒層を形成することができる。

0116

特に好ましい触媒層作製方法を以下に述べる。

触媒成分を担持した触媒担体炭素材料A及び触媒成分を担持した触媒担体炭素材料Bと電解質材料とを、電解質材料に対する良溶媒中で粉碎混合した後に、電解質材料に対する貧溶媒を加え、電解質材料と触媒を担持した触媒担体炭素材料とを凝集させて得られるA液と、触媒成分を担持していないガス拡散炭素材料を、電解質材料に対する貧溶媒中で粉碎して得られるB液を作成し、A液とB液を混合して得られるC液をインクとして、膜状に乾燥して触媒層とする。

0117

この方法では、触媒成分を担持した触媒担体炭素材料Aと触媒成分を担持した触媒担体炭素材料Bを電解質材料と共に、電解質材料に対する良溶媒中で粉碎混合すると、触媒担体炭素材料A及びBが微細な凝集体に混合粉碎され、その表面近傍に電解質材料が溶解して存在している状態になる。これに電解質材料に対する貧溶媒を加え

電解質材料を析出させると、触媒を担持した触媒担体炭素材料A及びBと電解質材料粒子が凝集を起こし、電解質材料が触媒を担持した触媒担体炭素材料A及びBに固定される。さらに、この溶液に微細なガス拡散炭素材料が添加されると、電解質材料は触媒担体炭素材料に固定されているため、ガス拡散炭素材料表面が電解質材料によって覆われ難く、ガス拡散炭素材料の表面が本来持ち合わせている表面性状を活かすことができる。即ち、本発明の触媒凝集相とガス拡散炭素材料凝集相との2つの凝集相の構造となり、前記触媒凝集相が連続体で、前記ガス拡散炭素材料凝集相が前記触媒凝集相中に分散した構造となる。特に、表面の水和性を制御したガス拡散炭素材料を使用する場合、この方法は有効である。また、A液とB液を混合する方法を変化させることで、ガス拡散炭素材料凝集相の分散状態(形状やサイズ)を制御することができる。

0118

触媒成分を担持した触媒担体炭素材料A及びBと微量の電解質材料を、電解質材料に対する良溶媒中で粉碎混合した後に乾燥によって固化し、前記固化物に、電解質材料に対する貧溶媒と共に前記固化物を粉碎した後、さらに電解質材料が溶解した液を滴下して得られるA液と、触媒成分を担持していないガス拡散炭素材料を、電解質材料に対する貧溶媒中で粉碎して得られるB液を作成し、A液とB液を混合して得られるC液をインクとして、膜状に乾燥して触媒層とする。

0119

この方法では、触媒成分を担持した触媒担体炭素材料A及びBを微量の電解質材料と共に電解質材料の良溶媒中で粉碎混合した後に乾燥すると、微量の電解質材料が触媒成分を担持した触媒担体炭素材料表面に膜状に固定される。前記乾燥によって得られる固形物(微

量の電解質材料が固定された触媒担体炭素材料A及び触媒担体炭素材料B)を、電解質材料に対する貧溶媒中で粉砕すると、電解質材料は、触媒成分を担持した触媒担体炭素材料に固定されたまま微粒化する。さらに、前記懸濁液に、必要十分な電解質溶液を滴下して、電解質材料を析出させ、電解質材料が僅かに固定された触媒担体炭素材料A及びBと析出した電解質材料とが凝集した分散液が生成する。前記分散液に、ガス拡散炭素材料が添加されると、(i)の方法と同様に、電解質材料は触媒を担持した触媒担体炭素材料の表面に固定又は凝集しているため、ガス拡散炭素材料表面が電解質材料によって覆われ難く、ガス拡散炭素材料の表面が本来持ち合わせている表面性状を活かすことができる。即ち、本発明の触媒凝集相とガス拡散炭素材料凝集相との2つの凝集相の構造となり、前記触媒凝集相が連続体で、前記ガス拡散炭素材料凝集相が前記触媒凝集相中に分散した構造となる。この方法も、特に表面の水和性を制御したガス拡散炭素材料を使用する場合に有効である。また、A液とB液を混合する方法を変化させることで、ガス拡散炭素材料凝集相の分散状態(形状やサイズ)を制御することができる。

0120

これらの触媒層作製方法で使用する、電解質材料に対する良溶媒とは、実質的に使用する電解質材料を溶解する溶媒のことであり、電解質材料の種類や分子量によるため限定はできないが、具体例を例示すれば、市販されているアルドリッチ製5%ナフィオン（登録商標）溶液に含まれるパーフルオロスルホン酸ポリマーに対する良溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等を挙げるることができる。

0121

また、これらの好ましい触媒層作製方法で使用する、電解質材料

に対する貧溶媒とは、実質的に使用する電解質材料を溶解しない溶媒のことであり、電解質材料の種類や分子量により、溶媒が異なるため、特定することはできない。例えば、市販されているアルドリッチ製5%ナフィオン溶液に含まれるパーフルオロスルホン酸ポリマーに対する貧溶媒を例示するならば、ヘキサン、トルエン、ベンゼン、酢酸エチル、酢酸ブチル等を挙げることができる。

0122

上述した (i) あるいは (ii) の好ましい触媒層作製方法の中で、粉碎あるいは粉碎混合する方法としては、大きな凝集体となっている触媒担体炭素材料やガス拡散炭素材料を粉碎し、少なくとも $1\mu\text{m}$ 以下の凝集体に粉碎する目的を果たすことができれば、手段は限定しない。一般的な手法としては、例を挙げるならば、超音波を利用する方法、ボールミルやガラスビーズ等を用いて機械的に粉碎する方法等を挙げることができる。

0123

本発明の燃料電池にガス拡散層を使用する場合は、セパレーターに形成されたガス流路から触媒層までガスを均一に拡散させる機能と、触媒層とセパレーター間に電子を伝導する機能が求められ、最低限、これらの機能を有していれば特に限定するものではない。一般的な例では、カーボンクロスやカーボンペーパー等の炭素材料が主な構成材料として用いられる。ガスの拡散性、電子伝導性の他、耐食性も付与できるのであれば、金属メッシュや金属ウール等の金属材料を用いることもできる。

0124

好ましいガス拡散層の構造の例としては、ガス拡散層のセパレーター側の層が繊維状炭素材料を主成分とするガス拡散繊維層、触媒層側の層にはカーボンブラックを主成分とするマイクロポア層で構

成される2層構造を挙げることができる。

0125

前記インクを膜状に乾燥する方法としては、一般に提案されている方法が適用でき、特に限定しない。

例えば、ガス拡散層上にインクを塗布するならば、刷毛塗り、スプレー、ロールコーター、インクジェット、スクリーンプリント等の方法が挙げることができる。あるいは、インクをバーコーター、刷毛塗り、スプレー、ロールコーター、インクジェット、スクリーンプリント等の方法で塗布、乾燥して、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) シートやPTFE板等、高分子材料の表面に一旦別の材料上に触媒層を形成した後、ガス拡散層へホットプレス等の方法で接合し、ガス拡散電極を形成する方法を選択することもできる。

0126

このように作製したガス拡散電極は、パーフルオロスルホン酸ポリマーのような電解質膜にホットプレス等で圧着し、電解質膜と電極の複合体 (Membrane Electrode Assembly, MEA) を形成することができる。

0127

または、インクをPTFEシートやPTFE板等の高分子材料に刷毛塗り、スプレー、ロールコーター、インクジェット、スクリーンプリント等の方法で塗布、乾燥して、一旦別の材料上に触媒層を形成した後、パーフルオロスルホン酸ポリマーのような電解質膜へホットプレス等の方法で接合する方法や、パーフルオロスルホン酸ポリマーのような電解質膜にインクを直接塗布、乾燥する方法等で、触媒層と電解質膜の接合体を作製した後、ガス拡散層をホットプレス等の方法で触媒層に圧着する方法等でも、MEAを形成することができる。

。

以上のように作製したMEAは、一般的には、その外側にセパレーターを配置して単位セルを構成し、これを必要な出力に合わせてスタックし、燃料電池として用いることができる。

実施例 1

0128

<本触媒に関する試験品>

コークス、樹脂を原料とした種々の人造黒鉛、天然黒鉛、カーボンブラック、チャー、いわゆる炭素繊維、カーボンナノチューブ、カーボンナノホーン、フラーレン等の炭素材料を、アルカリ賦活、水蒸気賦活、炭酸ガス賦活、塩化亜鉛賦活等の賦活処理を行ったり、不活性雰囲気や還元性ガス雰囲気、酸化性ガスを含む雰囲気中で熱処理を行ったりして、水蒸気吸着量 V_{10} 、 V_{90} 、 V_{10}/V_{90} の値を表1に示すAからMまでの13種の炭素材料を触媒担体として用意した。蒸留水中に塩化白金酸水溶液とポリビニルピロリドンを入れ、90℃で攪拌しながら、水素化ホウ素ナトリウムを蒸留水に溶かした上で注ぎ、塩化白金酸を還元する。その水溶液に上記触媒担体となる炭素材料をそれぞれ添加し、60分間攪拌した後に、濾過、洗浄を行った。得られた固形物を90℃で真空乾燥した後、粉碎して、水素雰囲気中250℃で1時間熱処理することによって、触媒No. 1～13を作製した。尚、触媒の白金担持量は50質量%になるように調製した。

0129

炭素材料の水蒸気吸着量は、定容量式水蒸気吸着装置(日本ベル製、BELSORP18)を用いて測定し、120℃、1Pa以下で2時間脱気前処理を行った試料を25℃の恒温中に保持し、真空状態から、25℃における水蒸気の飽和蒸気圧までの間、徐々に水蒸気を供給して段階的に相対湿度を増加させ、水蒸気吸着量を測定した。得られた測定結

果から吸着等温線を描き、図から相対湿度10%と90%のときの水蒸気吸着量を読み取った。表1では、読み取った水蒸気量を試料1g当たりに吸着した標準状態の水蒸気体積に換算して示した。

0130

白金粒子の粒子径は、X線回折装置(理学電機製)を用いて得られた触媒の粉末X線回折スペクトルの白金(111)ピークの半値幅からScherrerの式によって見積った。

0131

表 1

触媒 No.	炭素材料 の種類	V_{10} (ml/g)	V_{90} (ml/g)	V_{10}/V_{90}	白金粒子径 (nm)
1	A	1.2	710	0.0017	3.6
2	B	2.8	725	0.0039	3.5
3	C	0.4	342	0.0012	3.8
4	D	1.9	653	0.0029	3.6
5	E	0.04	3.86	0.0104	5.2
6	F	0.8	420	0.0019	3.7
7	G	1.3	587	0.0022	3.7
8	H	3.2	1103	0.0029	3.4
9	I	1.8	1800	0.001	3.3
10	J	1.9	2200	0.0009	3.2
11	K	2.4	320	0.0075	4
12	L	1.8	715	0.0025	3.6
13	M	1.9	435	0.0044	3.7

0132

前記触媒No. 1~13を、それぞれ、アルゴン気流中で5%ナフィオン溶液(アルドリッチ製)を触媒の質量に対してナフィオン固形分の質量が3倍になるように加え、軽く攪拌後、超音波で触媒を粉砕し、白金触媒とナフィオンを合わせた固形分濃度が、2質量%となるよう

に攪拌しながら酢酸ブチルを加え、各触媒層スラリーを作製した。

0133

前記触媒層スラリーをテフロン（登録商標）シートの片面にそれぞれスプレー法で塗布し、80℃のアルゴン気流中10分間、続いて120℃のアルゴン気流中1時間乾燥し、触媒No. 1～13を触媒層に含有した固体高分子型燃料電池用電極を得た。尚、それぞれの電極は白金使用量が0.10mg/cm²となるようにスプレー等の条件を設定した。白金使用量は、スプレー塗布前後のテフロン（登録商標）シートの乾燥質量を測定し、その差から計算して求めた。

0134

さらに、得られた固体高分子型燃料電池用電極から2.5cm角の大きさに2枚ずつ切り取り、触媒層が電解質膜と接触するように同じ種類の電極2枚で電解質膜（ナフィオン112）を挟み、130℃、90kg/cm²で10分間ホットプレスを行った。室温まで冷却後、テフロン（登録商標）シートのみを注意深く剥がし、アノード及びカソードの触媒層をナフィオン膜に定着させた。更に、市販のカーボクロス（ElectroChem社製EC-CC1-060）を2.5cm角の大きさに2枚切り取って、ナフィオン膜に定着させたアノードとカソードを挟むようにして130℃、50kg/cm²で10分間ホットプレスを行い、膜/電極接合体（Membrane Electrode Assembly, MEA）13種を作製した。

0135

作製した各MEAは、それぞれ燃料電池測定装置に組み込み、電池性能測定を行った。電池性能測定は、セル端子間電圧を開放電圧（通常0.9～1.0V程度）から0.2Vまで段階的に変化させ、セル端子間電圧が0.8Vのときに流れる電流密度を測定した。また、耐久試験としては、開放電圧に15秒間保持、セル端子間電圧を0.5Vに15秒間保持のサイクルを4000回実施し、その後、耐久試験前と同様に電池性能

を測定した。ガスは、カソードに空気、アノードに純水素を、利用率がそれぞれ50%と80%となるように供給し、それぞれのガス圧は、セル下流に設けられた背圧弁で0.1MPaに圧力調整した。セル温度は70℃に設定し、供給する空気と純水素は、それぞれ50℃に保温された蒸留水中でバブリングを行い、加湿した。

0136

表 2

触媒 触媒 No.	MEA				
	MEA No.	初期 電池性能 (mA/cm ²)	耐久試験後 電池性能 (mA/cm ²)	劣化率 (%) 100×(初期電池 性能－耐久試験 後電池性能)／ 初期電池性能	備 考
1	1	160	145	9	試験品1
2	2	162	132	19	比較品1
3	3	135	124	8	比較品2
4	4	155	138	11	試験品2
5	5	127	122	4	比較品3
6	6	149	137	8	試験品3
7	7	151	138	9	試験品4
8	8	163	128	21	比較品4
9	9	158	140	11	試験品5
10	10	154	136	12	試験品6
11	11	138	115	17	比較品5
12	12	161	145	10	試験品7
13	13	150	132	12	試験品8

0137

表2に各MEAの電池性能結果と耐久試験後電池性能を示した。本発明の触媒No. 1, 4, 6, 7, 9, 10, 12, 13を用いたMEAは、優れた初期電池性能（初期電池性能 ≥ 145 mA/cm²）を発揮すると同時に、

耐久試験後にも高い電池性能を維持（劣化率 $\leq 12\%$ ）している。比較品の触媒No. 2, 8を用いたMEAは、初期電池性能は優れているが、耐久試験後の電池性能が低く、耐久性に劣ることが分かる。また、比較品の触媒No. 3, 5を用いたMEAは、初期電池性能と耐久試験後電池性能の差を示した劣化率は低く、耐久性に優れているが、初期電池性能が本発明の触媒No. 1, 4, 6, 7, 9, 10, 12, 13を用いたMEAに比べて劣位である。尚、比較品の触媒No. 11を用いたMEAは、初期電池性能、耐久性能共に、本発明の触媒No. 1, 4, 6, 7, 9, 10, 12, 13を用いたMEAに比べて劣っている。このような優れた初期電池性能と耐久性能を両立して発揮できるのは、相対湿度90%での水蒸気吸着量が高いため、保湿性に優れ、上記のような低加湿の条件においても高い電池性能を発揮し、更に、相対湿度10%での水蒸気吸着量が低く、炭素材料の酸化消耗を促進するような官能基の吸着量が少ないため、高い耐久性能を発揮するからである。

実施例 2

0138

<本発明に係る燃料電池形態に関する試験品>

本触媒の持つ高耐久（耐酸化消耗性）と保湿能力を活かして、種々の加湿条件においても、優れた耐久性と発電特性を発揮する本発明の請求項4～8に関する態様についての試験品を以下に示す。先ず、請求項4と請求項5に対応する試験品を以下に示すが、本発明は本試験品の態様に限定されるものではない。

0139

<評価に用いた種々の炭素材料の物性測定>

本発明の試験品を示すにあたり、触媒担体炭素材料、ガス拡散炭

素材料、導電助剤に用いる炭素材料として11種の炭素材料a～kを準備した。表3（炭素材料の種類とその物性）に、各種炭素材料の各種物性を示した。

0140

なお、窒素吸着比表面積は、120℃で真空乾燥したサンプルを自動比表面積測定装置（日本ベル製、BELSORP36）を用いて窒素ガスにて測定し、BET法に基づく1点法にて比表面積 S_{BET} を決定した。また、tプロット解析は装置に付属の解析プログラムを使用して S_{total} 及び S_{micro} の物性値を算出した。酸素含有量は、元素分析値である。水蒸気吸着量は、定容量式水蒸気吸着装置（日本ベル製、BELSORP18）を用いて測定し、120℃、1Pa以下で2時間脱気前処理を行った試料を25℃の恒温中に保持し、真空状態から、25℃における水蒸気の飽和蒸気圧までの間、徐々に水蒸気を供給して段階的に相対湿度を変化させ、水蒸気吸着量を測定した。得られた測定結果から吸着等温線を描き、図から相対湿度90%のときの水蒸気吸着量を読み取った。表1では、読み取った水蒸気量を試料1gあたりに吸着した標準状態の水蒸気体積に換算して示した。DBP吸油量は、アブソープトメーター（Brabender社製）を用いて、最大トルクの70%の時のDBP添加量を試料100g当たりのDBP吸油量に換算して決定した。

0141

表 3

種類	比表面積 SBET m ² /g	全表面積 Stotal m ² /g	ミクロ孔 表面積 m ² /g	S _{micro} /Stotal	水蒸気吸着量 mL/g	DBP吸油量X mL/100 g	X/SBET
a	70	70	11	0.16	4	170	2.43
b	230	220	130	0.59	61	235	1.07
c	400	450	125	0.28	48	95	0.21
d	1130	1260	770	0.61	34	50	0.04
e	1260	1250	210	0.17	340	540	0.43
f	1330	1340	465	0.35	42	25	0.02
g	1360	1320	260	0.20	57	30	0.02
h	1360	1350	850	0.63	290	430	0.32
i	1670	1600	1560	0.98	730	55	0.03
j	2100	2270	2200	0.97	620	60	0.03
k	2010	2130	2100	0.99	650	40	0.02

0142

なお、触媒担体炭素材料Aとして検討する炭素材料h、i、j、k、
 に関しては、水蒸気吸着量の測定結果を調査し、表4にまとめた。
 測定方法は前記試験品と同一装置・方法で測定評価したものである。
 。

0143

表 4

触媒No.	炭素材料 の種類	V10 (ml/g)	V90 (ml/g)	V10/V90	白金粒子径 (nm)
H	h	0.27	290	0.0009	3.3
I	i	2.8	730	0.0038	3.4
J	j	0.96	620	0.0015	3.2
K	k	1.9	650	0.0029	3.3

0144

〈白金担持した触媒担持炭素材料の調製方法〉

塩化白金酸水溶液中に、触媒担体炭素材料として表1の炭素材料
 の中から選択した1種を分散し、50℃に保温し、攪拌しながら過酸
 化水素水を加え、次いで $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 水溶液を添加して、触媒前駆体を
 得た。この触媒前駆体を濾過、水洗、乾燥した後に100% H_2 気流中、
 300℃で3時間、還元処理を行い、触媒担体炭素材料に白金金属が50
 質量%担持された白金触媒を調製した。

0145

〈標準の塗布インク作製方法〉

触媒担体炭素材料Aおよび触媒担体炭素材料Bとして2種の炭素材
 料を選択し、上記〈白金金属を担持した触媒担体炭素材料の調製〉の
 手順で白金金属を担持した調製した2種の白金触媒をそれぞれ容器
 に取り、これに5%ナフィオン溶液(デュポン製DE521)を加え、軽く

攪拌後、超音波で触媒を粉碎した。さらに、攪拌しながら酢酸ブチルを加え、白金金属と触媒担体炭素材料AおよびBとナフィオンを合わせた固形分濃度が2質量%となるようにし、2種の白金触媒とナフィオン(電解質)とが凝集した触媒凝集インクを調製した。各種材料は、特に記述がない限り、触媒担体炭素材料AおよびBの合計1質量部に対して、ナフィオンを1.5質量部で混合した。

0146

また、別の容器にガス拡散炭素材料として表1の炭素材料の中から選択した1種を取り、炭素材料の濃度が2質量%になるように酢酸ブチルを加え、超音波で炭素材料を粉碎し、ガス拡散炭素材料が凝集したガス拡散炭素材料凝集インクを調製した。

次に、触媒凝集インクとガス拡散炭素材料凝集インクを混合し、固形分濃度が2質量%の塗布インクを作成した。

0147

<触媒層作製方法>

作成した塗布インクは、テフロン（登録商標）シートにそれぞれスプレーした後、アルゴン中80℃で10分間、続いてアルゴン中120℃で60分間乾燥し、触媒層を作製した。触媒層の白金目付け量は、作製したテフロン（登録商標）シート上の触媒層を3cm角の正方形に切り取って質量を測定し、その後、触媒層をスクレーパーで剥ぎ取った後のテフロン（登録商標）シート質量を測定し、先の質量との差分から触媒層質量を算出し、触媒インク中の固形分中の白金が占める割合から計算により求め、白金目付け量が0.10mg/cm²になるように、スプレー量を調整した。

0148

触媒層が内層と外層の2層構造である場合は、まず最初に外層用

塗布インクをテフロン（登録商標）シートにスプレーした後、アルゴン中80℃で10分間乾燥し、室温まで冷却して外層触媒層を形成した。次に、内層用塗布インクを外層触媒層上にスプレーし、アルゴン中80℃で10分間乾燥し、続いてアルゴン中120℃で60分間乾燥し、内層と外層の2層構造を持った触媒層を作製した。触媒層の白金目付け量及び内層と外層の比率は、外層触媒層作製後、及び内層触媒層作製後それぞれで、上記の方法と同様に白金目付け量を算出し、白金目付け量が $0.10\text{mg}/\text{cm}^2$ で、かつ狙いの内層と外層の比率になるようにスプレー量を調整した。

0149

〈MEAの作製〉

作製した触媒層を用いてMEA（膜電極複合体）を作製した。

ナフィオン膜（デュポン社製N112）は6cm角の正方形に切り取り、テフロン（登録商標）シート上に塗布された触媒層は、カッターナイフで2.5cm角の正方形に切り取った。これらの触媒層をアノード及びカソードとして、ナフィオン膜の中心部にずれが無いように挟み、120℃、 $100\text{kg}/\text{cm}^2$ で10分間プレスした。室温まで冷却後、アノード、カソード共にテフロン（登録商標）シートのみを注意深く剥がし、アノード及びカソードの触媒層をナフィオン膜に定着させた。次に、ガス拡散層として市販のカーボンクロス（E-TEK社製LT1200 W）を2.5cm角の正方形に切り取り、アノードとカソードにずれが無いように挟み、120℃、 $50\text{kg}/\text{cm}^2$ で10分間プレスし、MEAを作成した。なお、プレス前の触媒層付テフロン（登録商標）シートの質量とプレス後に剥がしたテフロン（登録商標）シートの質量との差から定着した触媒層の質量を求め、触媒層の組成の質量比より白金目付け量を算出し、 $0.1\text{mg}/\text{cm}^2$ であることを確認した。

<燃料電池性能評価条件>

0150

作製したMEAは、それぞれセルに組み込み燃料電池測定装置にて、燃料電池性能評価を次の手順で行った。

最初に、以下の条件を「高加湿高負荷」の代表的な条件として、性能評価を行った。ガスは、カソードに空気、アノードに純水素を、利用率がそれぞれ35%と70%となるように供給し、それぞれのガス圧は、セル下流に設けられた背圧弁で圧力調整し、0.1MPaに設定した。セル温度は80℃に設定し、供給する空気と純水素は、それぞれ80℃に保温された蒸留水中でバブリングを行い、加湿した。このような条件でセルにガスを供給した後、1000mA/cm²まで負荷を徐々に増加して、1000mA/cm²で負荷を固定し、60分経過後のセル端子間電圧を「高加湿高負荷」性能として記録した。

0151

次に、以下の条件を「低加湿低負荷」の代表的な条件として、性能評価を行った。ガスは、カソードに空気、アノードに純水素を、利用率がそれぞれ35%と70%となるように供給し、それぞれのガス圧は、セル下流に設けられた背圧弁で圧力調整し、0.1MPaに設定した。セル温度は80℃に設定し、供給する空気と純水素は、それぞれ40℃に保温された蒸留水中でバブリングを行い、加湿した。このような条件でセルにガスを供給した後、1000mA/cm²まで負荷を徐々に増加して、1000mA/cm²で負荷を固定し、30分経過後に100mA/cm²に負荷を下げ、10分経過後のセル端子間電圧を「低加湿低負荷」性能として記録した。

0152

更に、「耐久性評価」の条件として、以下を採用した。ガスは、カソードに空気、アノードに純水素を、利用率がそれぞれ35%と70%

となるように供給し、それぞれのガス圧は、セル下流に設けられた背圧弁で圧力調整し、0.1MPaに設定した。セル温度は80℃に設定し、供給する空気と純水素は、それぞれ50℃に保温された蒸留水中でバブリングを行い、加湿した。このような条件でセルにガスを供給した後、1000mA/cm²まで負荷を徐々に増加して、1000mA/cm²で負荷を固定し、30分経過後に100mA/cm²に負荷を下げ、10分経過後のセル端子間電圧を劣化前の低加湿低負荷性能とした。その後、セル端子間電圧を解放電圧に15秒間保持した後、セル端子間電圧を0.5Vで15秒間保持のサイクルを4000回実施し、その後、耐久試験前と同一の条件で低加湿低負荷性能を測定し、これを劣化後の低加湿低負荷性能とし、劣化後低加湿低負荷性能／劣化前低加湿低負荷性能×100を、「劣化率（％）」として耐久性の評価指標とした。

0153

＜2種混合触媒の効果、凝集構造の有無、炭素材料欠落の効果＞

表3、4に諸物性を示した炭素材料a、e、jを用いて下記の通り触媒層を形成してその性能を比較した。触媒担体炭素材料Aには表4のjに示すように本発明で規定する触媒担体炭素材料を用い、触媒担体炭素材料Bに表3のe、ガス拡散炭素材料に表3のaをそれぞれ選択した触媒層を用い、比較を行った。

0154

なお、試験品9は、触媒成分を担持した触媒担体炭素材料A、及び触媒成分を担持した触媒担体炭素材料B、及びガス拡散炭素材料、電解質材料として5%ナフイオン溶液(デュポン製DE521)を混合し、エタノールで希釈して固形分濃度が2質量%の塗布インクを作成し、超音波で炭素材料を粉碎した後、各成分が均一混合された塗布インクを作成し、これを用いて上記の＜触媒層作製方法＞に記載した方

法で触媒層を作製した。

0155

また、試験品10、11、12、及び、比較品6、7には、上記の〈標準の塗布インク作製方法〉に倣って、作成した塗布インクを用いて触媒層を作製し、試験品10は、触媒担体炭素材料Aと触媒担体炭素材料Bと電解質材料とからなる触媒凝集相と、ガス拡散炭素材料凝集相とからなって、前記触媒凝集相中に前記ガス拡散炭素材料凝集相を分散させた構造となった触媒層を作製した。なお、試験品11、12、及び、比較品6、7は、試験品10に比べて3種の炭素材料のいずれか、又は複数種が欠落した触媒層を作製した。

これらの触媒層をカソードしたときの発電性能を比較した。なお、アノードには全て試験品10の触媒層を用いた。

0156

表 5

カソード 触媒層	触媒担体 炭素材料 A	触媒担体 炭素材料 B	A/(A+B)	ガス拡散 炭素材料	ガス拡散 炭素材料 の含有率	高加湿 高負荷	低加湿 低負荷	劣化率 (%)	凝集相 2相構造
試験品9	j	e	0.5	a	10%	0.401V	0.703V	9	なし
試験品10	j	e	0.5	a	10%	0.613V	0.769V	9	あり
試験品11	j	e	0.5	なし	0.1	<0.3	0.661	10	あり
試験品12	j	なし	0.5	a	0.1	<0.3	0.659	10	あり
比較品6	なし	e	0.5	a	0.1	0.34	0.624	12	あり
比較品7	なし	e	0.5	なし	0.1	<0.3	0.584	12	あり

0157

上記性能比較で作製した触媒層の内、前記凝集相の2相構造を有する試験品10と、前記のような2相構造を有さない試験品9の触媒層の断面構造観察を以下の方法で行った。

観察試料には、性能比較で用いたMEAを性能評価を実施した後にセルから取り出し、ピンセットを用いてガス拡散層を注意深く剥がした。次に、ガス拡散層を剥がしたMEAをカッターナイフで5mm角程度の大きさに切り出し、カソードの触媒層が切削できるように、クライオミクロトームのホルダーにカーボンテープで固定した。作製したホルダーをクライオミクロトームにセットし、ナイフにはダイヤモンドトリミングナイフをセットした。このとき、ダイヤモンドトリミングナイフをナイフの進行方向に対して10度程度角度をつけ、触媒層が斜めに切削されるようにした。切削温度を -90°C 、触媒層の深さ方向に1回当たり50nmの厚みで、少なくとも100回切削し、触媒層の切断面を作製した。これら切断面を作製した触媒層は、ホルダーごと電子顕微鏡ホルダーにセットし、1万倍の倍率で2次電子像と反射電子像を観察した。試験品9の触媒層は、2次電子像から電解質材料が固まりを作っていると推定される場所以外は、反射電子像が一様に明るいコントラストとなって観察され、触媒成分が担持されていない炭素材料の凝集相(ガス拡散炭素材料凝集相)は見られなかった。それに対して、試験品10の触媒層では、2次電子像で明らかに炭素材料が存在すると判別できる箇所内、反射電子像では暗いコントラストとなっている箇所、つまり触媒成分が担持されていない炭素材料の凝集相(ガス拡散炭素材料凝集相)が、島状に分布している様子が観察できた。より定量的に識別するために、1万倍の倍率で272DPI $\times$ 272DPI以上の解像度で、かつ256色の階層で明るさで反射電子像を電子情報として取り込み、取り込んだ画像の明

るさを画像解析ソフトを用いて、暗い方から110階層目の範囲を黒色で表示し、111階層目から明るい方へ256階層目までの範囲を白色になるように二値化した。

0158

次に、各黒色点の膨張処理を1度行い、隣り合った点同士を認識させた。更に穴埋め処理を実行して、範囲内の空白部分を穴埋めして同一範囲であるように認識させた。最後に、膨張した分を元に戻す縮退処理を行い、目的とする範囲を明確化させた。その上で、各黒色部分の円相当直径を各黒色部分の面積より算出し、300nm未満の部分全てをカットした。残った黒部分の内、同視野の二次電子像で炭素材料が存在する黒部分の個数を計測すると11個であった。さらに黒部分の円相当直径が500nm以下のものを削除しても、残った黒部分の内、同視野の二次電子像で炭素材料が存在する黒部分の個数を計測すると3個であった。したがって、試験品10の触媒層は、本発明の好ましい構造を有していることが確認でき、表4に示した通り試験品9と比較して高加湿高負荷条件、低加湿低負荷条件共に優れた特性となった。

0159

また、表5に示したとおり、触媒担体炭素材料A、触媒担体炭素材料B、ガス拡散炭素材料を使用した本発明の試験品10は、3種の炭素材料のいずれか、又は複数が欠落した試験品11、12、及び比較品6、7よりも高加湿高負荷条件、低加湿低負荷条件共に優れた特性となった。また、試験品11、12は、比較品6、7と比較して、明らかに劣化率が高いことが認められた。

実施例 3

0160

＜２種混合触媒（請求項５）における触媒担体炭素材料Ａの効果＞

表６に示したとおり、触媒担体炭素材料Ａに表１のa～d、f～kの炭素材料を用い、触媒担体炭素材料Ｂに表１のe、ガス拡散炭素材料に表１のaとして、触媒担体炭素材料Ａの種類が異なる各種触媒層を、触媒凝集相とガス拡散炭素材料凝集相との２相構造となるように、＜標準の塗布インク作製方法＞に倣って作製した塗布インクを用いて作製し、これらの触媒層をカソードしたときの発電性能を比較した。なお、アノードには、試験品１０の触媒層を用いた。

0161

表 6

カソード 触媒層	触媒担体 炭素材料 A	触媒担体 炭素材料 B	A/(A+B)	ガス拡散 炭素材料 の含有率	高加温 高負荷	低加温 低負荷	劣化率 (%)	凝集相 2相構造
比較品8	a	e	0.5	a	0.623V	0.612V	11	あり
比較品9	b	e	0.5	a	0.597V	0.633V	12	あり
比較品10	c	e	0.5	a	0.465V	0.532V	13	あり
比較品11	d	e	0.5	a	0.583V	0.748V	15	あり
比較品12	f	e	0.5	a	0.570V	0.646V	15	あり
比較品13	g	e	0.5	a	0.549V	0.623V	14	あり
比較品14	h	e	0.5	a	0.599V	0.765V	13	あり
比較品15	i	e	0.5	a	0.608V	0.782V	13	あり
試験品10	j	e	0.5	a	0.613V	0.769V	9	あり
試験品13	k	e	0.5	a	0.583V	0.757V	10	あり

0162

表 6 に示したとおり、本触媒に相当する j、k を触媒担体炭素材料 A に用いた試験品 10 と 13 は、高加湿高負荷特性、低加湿低負荷特性、耐久性（劣化率）共に優れた性能を示した。特に請求項 1 と 2 を満たす試験品 10 は極めて優れた特性を示した。

それに対し、BET 評価による比表面積 S_{BET} が $1000\text{m}^2/\text{g}$ 未満であるか、ミクロ孔表面積 S_{micro} と全表面積 S_{total} の比 $S_{\text{micro}}/S_{\text{total}}$ が 0.5 未満である炭素材料を触媒担体炭素材料 A とした比較品 8～15 は、高加湿高負荷特性、低加湿低負荷特性の両立ができず、劣化率も試験品に比較して総じて悪い結果となった。特に、BET 評価による比表面積 S_{BET} が $1000\text{m}^2/\text{g}$ 未満である触媒担体炭素材料 A に使用した比較品 8～10 の Pt 触媒を TEM 観察すると、担持された Pt 粒子が凝集し巨大化しており、一部には 10nm を越す粒子径のものが存在した。試験品 10、13 の Pt 触媒の TEM 観察では、Pt 粒子が粒子径 5nm を超えるものは観察できなかった。

実施例 4

0163

< 2 種混合触媒（請求項 5）における触媒担体炭素材料 B の効果 >

表 7 に示したとおり、触媒担体炭素材料 A に本触媒である表 3、4 の j、触媒担体炭素材料 B に表 3 の a～i の各種炭素材料、ガス拡散炭素材料に表 3 の a を用いて、触媒担体炭素材料 B の種類が異なる各種触媒層を、触媒凝集相とガス拡散炭素材料凝集相との 2 相構造となるように、< 標準の塗布インク作製方法 > に倣って作製した塗布インクを用いて作製し、これらの触媒層をカソードしたときの発電性能を比較した。なお、アノードには、試験品 10 の触媒層を用いた。

0164

表 7

カソード 触媒層	触媒担体 炭素材料 A	触媒担体 炭素材料 B	A/ (A+B)	ガス拡散 炭素材料 の含有率	高加湿 高負荷	低加湿 低負荷	劣化率 (%)	凝集相 2相構造
試験品14	j	a	0.5	10%	0.642V	0.756V	8	あり
試験品15	j	b	0.5	10%	0.630V	0.769V	9	あり
試験品16	j	c	0.5	10%	0.574V	0.731V	11	あり
試験品17	j	d	0.5	10%	0.342V	0.606V	11	あり
試験品10	j	e	0.5	10%	0.613V	0.769V	9	あり
試験品18	j	f	0.5	10%	0.337V	0.623V	11	あり
試験品19	j	g	0.5	10%	0.364V	0.675V	11	あり
試験品20	j	h	0.5	10%	0.641V	0.765V	8	あり
試験品21	j	i	0.5	10%	0.411V	0.587V	11	あり

0165

表7に示したとおり、DBP吸油量 $X\text{mL}/100\text{g}$ とBET評価による比表面積 S_{BET} との比 X/S_{BET} が、0.2以上3.0以下である本発明の触媒担体炭素材料Bを使用した試験品10と試験品14～16、試験品20は、高加湿高負荷特性、低加湿低負荷特性、耐久性（劣化率）共に優れた性能を示した。それに対し、DBP吸油量 $X\text{mL}/100\text{g}$ とBET評価による比表面積 S_{BET} との比 X/S_{BET} が、0.2以上3.0以下の範囲外にある炭素材料を触媒担体炭素材料Bとした17、18、19、21は、劣化率は概ね良好なものの、高加湿高負荷特性、低加湿低負荷特性の両立が困難な結果であった。

実施例5

0166

<2種混合触媒（請求項5）における $A/(A+B)$ の効果>

表8に示したとおり、触媒担体炭素材料Aに本触媒である表3、4のj、触媒担体炭素材料Bに表3のe、ガス拡散炭素材料に表3のaを用いて、触媒担体炭素材料Aと触媒担体炭素材料Bの質量比 $A/(A+B)$ を変化させたときの各種触媒層を、触媒凝集相とガス拡散炭素材料凝集相との2相構造となるように、〈標準の塗布インク作製方法〉に倣って作製した塗布インクを用いて作製し、これらの触媒層をカソードしたときの発電性能を比較した。

0167

また、特に触媒担体炭素材料Aと触媒担体炭素材料Bの質量比 $A/(A+B)$ が0.70のときの触媒層について、ガス拡散炭素材料の触媒層中の含有率を変化させ発電性能を比較した。なお、アノードには、試験品10の触媒層を用いた。

0168

表 8

カソード 触媒層	触媒担体 炭素材料 A	触媒担体 炭素材料 B	A/(A+B)	ガス拡散 炭素材料 の含有率	高加湿 高負荷	低加湿 低負荷	劣化率 (%)	凝集相 2相構造
試験品22	j	e	0.1	10%	0.628V	0.659V	10	あり
試験品23	j	e	0.2	10%	0.638V	0.729V	9	あり
試験品24	j	e	0.35	10%	0.617V	0.748V	9	あり
試験品10	j	e	0.5	10%	0.613V	0.769V	9	あり
試験品25	j	e	0.7	2%	0.516V	0.742V	9	あり
試験品26	j	e	0.7	5%	0.589V	0.800V	9	あり
試験品27	j	e	0.7	10%	0.611V	0.810V	9	あり
試験品28	j	e	0.7	20%	0.650V	0.787V	9	あり
試験品29	j	e	0.7	30%	0.653V	0.749V	9	あり
試験品30	j	e	0.7	40%	0.556V	0.640V	9	あり
試験品31	j	e	0.85	10%	0.593V	0.802V	9	あり
試験品32	j	e	0.95	10%	0.552V	0.796V	10	あり
試験品33	j	e	0.98	10%	0.469V	0.806V	10	あり

0169

触媒担体炭素材料Aと触媒担体炭素材料Bの質量比 $A/(A+B)$ を変化させても、劣化率はほとんど変化しなかった。しかしながら $A/(A+B)$ が0.2以上0.95以下である試験品10、試験品23～32は、質量比 $A/(A+B)$ が0.2未満の試験品22、又は、質量比 $A/(A+B)$ が0.95超の試験品33と比較して、全て高加湿高負荷条件、低加湿低負荷条件共に優れた性能を示した。また、触媒担体炭素材料Aと触媒担体炭素材料Bの質量比 $A/(A+B)$ が0.70の試験品25～30の中で比較すると、ガス拡散炭素材料の触媒層中の含有率が3質量%以上30質量%以下の範囲内にある試験品26～29は高加湿高負荷条件、低加湿低負荷条件共に優れた性能を示した。特に、ガス拡散炭素材料の触媒層中の含有率が5質量%以上25質量%以下の範囲内にある試験品26～28は、高加湿高負荷条件、低加湿低負荷条件の両面においてバランスの取れた特性を示した。

実施例 6

0170

< 2 相触媒（請求項 6）の効果 >

以下に、触媒層を多層触媒層にした試験品を紹介するが、本発明は以下の試験品に限定されるものではない。

本試験品に用いる炭素材料は、上記の試験品と同様の表 3、表 4 の各種炭素材料を用いて、以下の通り行った。白金触媒は上述の性能評価 3～5 と同じものを用いた。

0171

< 標準の塗布インク作製方法 >

触媒担体炭素材料AまたはBとして各々1種類の炭素材料を選択し

、〈白金金属を担持した触媒担体炭素材料の調製〉の手順で白金金属を担持した調製した白金触媒を容器に取り、内層触媒層の塗布インクの場合はさらに導電助剤炭素材料を表1から1種類選択し容器に加えた。これに5%ナフィオン溶液(デュポン製DE521)を加え、軽く攪拌後、超音波で触媒を粉碎した。さらに、攪拌しながら酢酸ブチルを加え、白金金属と触媒担体炭素材料A又はB、内層の場合は導電助剤炭素材料、ナフィオンを合わせた固形分濃度が2質量%となるようにし、2種の白金触媒とナフィオン(電解質)とが凝集した触媒凝集インクを調製した。特に記述がない限り、内層の場合は触媒担体炭素材料A及び導電助剤炭素材料の合計を1質量部、外層の場合は触媒担体炭素材料Bを1質量部として、ナフィオンを1.5質量部の割合で混合した。

0172

また、別の容器にガス拡散炭素材料として表1の炭素材料の中から選択した1種類を取り、炭素材料の濃度が2質量%になるように酢酸ブチルを加え、超音波で炭素材料を粉碎し、ガス拡散炭素材料が凝集したガス拡散炭素材料凝集インクを調製した。

次に、触媒凝集インクとガス拡散炭素材料凝集インクを混合し、固形分濃度が2質量%の塗布インクを作成した。

0173

〈触媒層作製方法〉

最初に、外層用塗布インクをテフロン(登録商標)シートにスプレーした後、アルゴン中80℃で10分間乾燥し、室温まで冷却して外層触媒層を形成した。次に、内層用塗布インクを外層触媒層上にスプレーし、アルゴン中80℃で10分間乾燥し、続いてアルゴン中120℃で60分間乾燥し、内層と外層の2層構造を持った触媒層を作製し

た。

0174

触媒層の白金目付け量及び内層と外層の比率は、外層触媒層作製後、及び内層触媒層作製後それぞれで、作製したテフロン（登録商標）シート上の触媒層を3cm角の正方形に切り取って質量を測定し、その後、触媒層をスクレーパーで剥ぎ取った後のテフロン（登録商標）シート質量を測定し、先の質量との差分から剥ぎ取った触媒層質量を算出し、触媒インク中の固形分中の白金が占める割合から白金目付け量を計算により求め、白金目付け量が $0.10\text{mg}/\text{cm}^2$ で、かつ狙いの内層と外層の比率になるようにスプレー量を調整した。

0175

〈MEAの作製〉

作製した触媒層を用いてMEA(膜電極複合体)を作製した。

ナフィオン膜(デュポン社製N112)は6cm角の正方形に切り取り、テフロン（登録商標）シート上に塗布された触媒層は、カッターナイフで2.5cm角の正方形に切り取った。これらの触媒層をアノード及びカソードとして、ナフィオン膜の中心部にずれが無いように挟み、 120°C 、 $100\text{kg}/\text{cm}^2$ で10分間プレスした。室温まで冷却後、アノード、カソード共にテフロン（登録商標）シートのみを注意深く剥がし、アノード及びカソードの触媒層をナフィオン膜に定着させた。次に、ガス拡散層として市販のカーボンクロス(E-TEK社製LT1200 W)を2.5cm角の正方形に切り取り、アノードとカソードにずれが無いように挟み、 120°C 、 $50\text{kg}/\text{cm}^2$ で10分間プレスし、MEAを作成した。なお、プレス前の触媒層付テフロン（登録商標）シートの質量とプレス後に剥がしたテフロン（登録商標）シートの質量との差から定着した触媒層の質量を求め、触媒層の組成の質量比より白金目付

け量を算出し、 $0.1\text{mg}/\text{cm}^2$ であることを確認した。

0176

<燃料電池性能評価条件>

作製したMEAの評価は、上述と同一の条件で、「高加湿高負荷」、「低加湿低負荷」、「劣化率」を測定した。

0177

<2相触媒（請求項6）の効果>

先ず、表9に示したとおり、触媒担体炭素材料Aに表3、表4のj、導電助剤炭素材料Yに表3のe、ガス拡散炭素材料に表3のa、を内層の触媒層にそれぞれ選択し、触媒担体炭素材料Bに表1、表4のh、ガス拡散炭素材料に表3のa、を外層の触媒層にそれぞれ選択した2層構造触媒層を用い、比較を行った。

0178

なお、試験品34は、触媒担体炭素材料Aとして表3、表4のj、触媒担体炭素材料Bとして表3、表4のh、導電助剤炭素材料Yとして表3のe、ガス拡散炭素材料として表3のa、電解質材料として5%ナフイオン溶液（デュポン製DE521）を混合し、エタノールで希釈して固形分濃度が2質量%の塗布インクを作成し、超音波で炭素材料を粉碎した後、各成分が均一混合された塗布インクを作成し、これを用いて内層、外層が無い一層で、かつ凝集相構造を持たない触媒層を作製し、評価に用いた。

0179

また、試験品35は、触媒担体炭素材料Aとして表3、表4のj、導電助剤炭素材料Yとして表3のe、ガス拡散炭素材料として表3のa、電解質材料として5%ナフイオン溶液（デュポン製DE521）を混合し

、固形分濃度が2質量%になるようにエタノールで希釈し、超音波で炭素材料を粉砕した後、各成分が均一混合された内層用塗布インクを作成し、触媒担体炭素材料Bとして表3、表4のh、ガス拡散炭素材料として表3のa、電解質材料として5%ナフィオン溶液(デュポン製DE521)を混合し、固形分濃度が2質量%になるようにエタノールで希釈し、超音波で炭素材料を粉砕した後、各成分が均一混合された外層用塗布インクを作製した。触媒層は、これら2種類の塗布インクを用いて、〈触媒層作製方法〉に記述した方法で凝集相構造を持たない2層構造触媒層を作製し、評価に用いた。

0180

さらに、試験品36~42には、上記の〈標準の塗布インク作製方法〉に倣って、内層用塗布インクと外層用塗布インクを作製し、触媒層は、これら2種類の塗布インクを用いて、〈触媒層作製方法〉に記述した方法で作製し、触媒成分を担持した触媒担体炭素材料Aと導電助剤炭素材料と電解質材料とからなる触媒凝集相と、ガス拡散炭素材料凝集相とからなって、前記触媒凝集相中に前記ガス拡散炭素材料凝集相が分散させた構造となった内層触媒層と、触媒成分を担持した触媒担体炭素材料Bと電解質材料とからなる触媒凝集相と、ガス拡散炭素材料凝集相とからなって、前記触媒凝集相中に前記ガス拡散炭素材料凝集相が分散させた構造となった外層触媒層の2層構造触媒層を作製し、評価に用いた。なお、試験品37~42は、炭素材料のいずれか、又は複数種が欠落した触媒層を作製した。

これらの触媒層をカソードしたときの発電性能を比較した。なお、アノードには全て試験品10の触媒層を用いた。

0181

表 9

カソード 触媒層	内層					外層			A/(A+B)	高加湿 高負荷	低加湿 低負荷	劣化率 (%)	内層 外層 2層構造	凝集相 2相構造
	触媒担体 炭素材料 A	導電助剤 炭素材料 Y	Y/(A+Y)	ガス拡散 炭素材料	ガス拡散 炭素材料 の含有率	触媒担体 炭素材料 B	ガス拡散 炭素材料	ガス拡散 炭素材料 の含有率						
試験品34	j	e	0.2	a	10%	h	a	10%	0.7	<0.3V	0.707V	11	なし(1層)	なし
試験品35	j	e	0.2	a	10%	h	a	10%	0.7	<0.3V	0.734V	11	あり	なし
試験品36	j	e	0.2	a	10%	h	a	10%	0.7	0.589V	0.793V	11	あり	あり
試験品37	j	なし	0	a	10%	h	a	10%	0.7	0.508V	0.677V	11	あり	あり
試験品38	j	e	0.2	なし	0%	h	a	10%	0.7	0.481V	0.652V	11	あり	あり
試験品39	j	なし	0	なし	10%	h	a	10%	0.7	0.461V	0.627V	11	あり	あり
試験品40	j	e	0.2	a	10%	h	なし	0%	0.7	0.404V	0.753V	11	あり	あり
試験品41	j	e	0.2	なし	0%	h	なし	0%	0.7	0.318V	0.722V	11	あり	あり
試験品42	j	なし	0	なし	0%	h	なし	0%	0.7	<0.3V	0.723V	11	あり	あり

0182

まず、上記性能比較で作製した触媒層の内、2層構造を有しかつ2相凝集構造を有する試験品36、前記のような2層構造及び2相凝集構造のいずれも有さない試験品34、及び、2層構造は有するが2相凝集構造を有さない試験品35の触媒層の断面構造観察を行った。

観察試料には、性能比較で用いたMEAを性能評価を実施した後にセルから取り出し、ピンセットを用いてガス拡散層を注意深く剥がした。次に、ガス拡散層を剥がしたMEAをカッターナイフで5mm角程度の大きさを切り出し、カソードの触媒層が切削できるように、クライオミクロトームのホルダーにカーボンテープで固定した。作製したホルダーをクライオミクロトームにセットし、ナイフにはダイヤモンドトリミングナイフをセットした。このとき、ダイヤモンドトリミングナイフをナイフの進行方向に対して10度程度角度をつけ、触媒層が斜めに切削されるようにした。切削温度を -90°C 、触媒層の深さ方向に1回当たり50nmの厚みで、少なくとも100回切削し、触媒層の切断面を作製した。これら切断面を作製した触媒層は、ホルダーごと電子顕微鏡ホルダーにセットし、1万倍の倍率で2次電子像と反射電子像を観察した。

0183

まず、2次電子像から、試験品36及び試験品35の触媒層は、構成する炭素材料の形状の違いにより、明確に2層構造を形成していることが判別できた。これに対し、試験品34は、複数の炭素材料形状で構成されていることは確認できるものの均一に分散しており、1層構造であることが確認できた。

0184

また、試験品34及び試験品35の触媒層は、2次電子像から電解質材料が固まりを作っていると推定される場所以外は、反射電子像が

一様に明るいコントラストとなって観察され、触媒成分が担持されていない炭素材料の凝集相(ガス拡散炭素材料凝集相)は見られなかった。それに対して、試験品36の触媒層では、内層及び外層共に、2次電子像で明らかに炭素材料が存在すると判別できる箇所の内、反射電子像では暗いコントラストとなっている箇所、つまり触媒成分が担持されていない炭素材料の凝集相(ガス拡散炭素材料凝集相)が、島状に分布している様子が観察できた。より定量的に識別するために、内層の1部分を1万倍の倍率で272DPI×272DPI以上の解像度で、かつ256色の階層で明るさで反射電子像を電子情報として取り込み、取り込んだ画像の明るさを画像解析ソフトを用いて、暗い方から110階層目の範囲を黒色で表示し、111階層目から明るい方へ256階層目までの範囲を白色になるように二値化した。次に、各黒色点の膨張処理を1度行い、隣り合った点同士を認識させた。更に穴埋め処理を実行して、範囲内の空白部分を穴埋めして同一範囲であるように認識させた。最後に、膨張した分を元に戻す縮退処理を行い、目的とする範囲を明確化させた。その上で、各黒色部分の円相当直径を各黒色部分の面積より算出し、300nm未満の部分を全てカットした。残った黒部分の内、同視野の二次電子像で炭素材料が存在する黒部分の個数を計測すると8個であった。さらに黒部分の円相当直径が500nm以下のものを削除しても、残った黒部分の内、同視野の二次電子像で炭素材料が存在する黒部分の個数を計測すると3個であった。外層も同様に解析したところ、円相当直径が300nm以上のものが3個であった。

0185

表9に示したとおり試験品34～36を比較すると、内層及び外層共に凝集相構造を持つ2層構造触媒層を用いた試験品36が最も優れた特性を示し、内層、外層が無く、かつ凝集相構造を持たない触媒層

を用いた試験品34、及び、内層、外層はあるが、それぞれが凝集相構造を持たない触媒層を用いた試験品35は、試験品36と比較して高加湿高負荷条件、低加湿低負荷条件共に特性が低かった。

0186

また、内層及び外層共に凝集相構造を持つ2層構造触媒層を用いた試験品36、及び試験品37～42を比較すると、内層に触媒担体炭素材料A、導電助剤炭素材料、及びガス拡散炭素材料を含有し、外層に触媒担体炭素材料B、及びガス拡散炭素材料を含有する試験品36が最も優れた特性を示し、試験品36と比較して内層又は外層の炭素材料のうち少なくとも1種類が欠落した試験品37～42は、試験品36よりも低い特性となった。

実施例 7

0187

< 2 相触媒（請求項 6）の内層における触媒担体炭素材料Aの効果 >

表10に示したとおり、触媒担体炭素材料Aに表3のa～k、導電助剤炭素材料Yに表3のe、ガス拡散炭素材料に表3のaを内層の触媒層にそれぞれ選択し、触媒担体炭素材料Bに表3のh、ガス拡散炭素材料に表3のaを外層の触媒層にそれぞれ選択した2層構造触媒層を用いて、内層の触媒担体炭素材料Aの種類が異なったときの比較を行った。

触媒層は、上記の<標準の塗布インク作製方法>に倣って、内層用塗布インクと外層用塗布インクを作製し、これら2種類の塗布インクを用いて<触媒層作製方法>に記述した方法で作製した。作製した触媒層は、内層及び外層がそれぞれ凝集相構造を持っており、これらの触媒層をカソードしたときの発電性能を比較した。なお、アノ

ードには全て試験品10の触媒層を用いた。

0188

表 1 0

カソード 触媒層	内層				外層				高加湿 高負荷	低加湿 低負荷	劣化率 (%)	内層 外層 2層構造	凝集相 2相構造
	触媒担体 炭素材料 A	導電助剤 炭素材料 Y	Y/(A+Y)	ガス拡散 炭素材料 の含有率	触媒担体 炭素材料 B	ガス拡散 炭素材料 の含有率	ガス拡散 炭素材料 の含有率	ガス拡散 炭素材料 の含有率					
比較品16	a	e	0.2	a	h	10%	a	10%	0.620V	0.619V	11	あり	あり
比較品17	b	e	0.2	a	h	10%	a	10%	0.599V	0.633V	12	あり	あり
比較品18	c	e	0.2	a	h	10%	a	10%	0.570V	0.611V	13	あり	あり
比較品19	d	e	0.2	a	h	10%	a	10%	0.574V	0.755V	15	あり	あり
比較品20	e	e	0.2	a	h	10%	a	10%	0.605V	0.638V	15	あり	あり
比較品21	f	e	0.2	a	h	10%	a	10%	0.587V	0.653V	14	あり	あり
比較品22	g	e	0.2	a	h	10%	a	10%	0.579V	0.625V	12	あり	あり
比較品23	h	e	0.2	a	h	10%	a	10%	0.626V	0.759V	13	あり	あり
比較品24	i	e	0.2	a	h	10%	a	10%	0.601V	0.806V	15	あり	あり
試験品36	j	e	0.2	a	h	10%	a	10%	0.589V	0.793V	10	あり	あり
試験品43	k	e	0.2	a	h	10%	a	10%	0.571V	0.790V	11	あり	あり

0189

表10に示したとおり、本発明の触媒担体炭素材料である j、k を触媒担体炭素材料Aに使用した試験品36と43は、高加湿高負荷特性、低加湿低負荷特性、劣化率、共に極めて優れた性能を示した。

それに対し、本発明の触媒担体炭素材料の規定を満たさない炭素材料 a ~ i を触媒担体炭素材料Aに用いた比較品16~比較品24は、低加湿低負荷特性、劣化率が悪い結果となった。

実施例 8

0190

< 2 相触媒（請求項 6、7）の外層における触媒担体炭素材料Bの効果>

表 1 1 に示したとおり、触媒担体炭素材料Aに表 3、表 4 の j、導電助剤炭素材料Yに表 3 の e、ガス拡散炭素材料に表 3 の a、を内層の触媒層にそれぞれ選択し、触媒担体炭素材料Bに表 3 の a~j、ガス拡散炭素材料に表 3 の a、を外層の触媒層にそれぞれ選択した2層構造触媒層を用いて、外層の触媒担体炭素材料Bの種類が異なったときの比較を行った。

0191

触媒層は、上記の<標準の塗布インク作製方法>に倣って、内層用塗布インクと外層用塗布インクを作製し、これら2種類の塗布インクを用いて、<触媒層作製方法>に記述した方法で作製した。作製した触媒層は、内層及び外層がそれぞれ凝集相構造を持っており、これらの触媒層をカソードしたときの発電性能を比較した。なお、アノードには全て試験品10の触媒層を用いた。

0192

表 1 1

カソード 触媒層	内層				外層			A/ (A+B)	高加湿 高負荷	低加湿 低負荷	劣化率 (%)	内層 外層 2層構造	凝集相 2相構造	
	触媒担体 炭素材料 A	導電助剤 炭素材料 Y	Y/ (A+Y)	ガス拡散 炭素材料	ガス拡散 炭素材料 の含有率	触媒担体 炭素材料 B	ガス拡散 炭素材料							ガス拡散 炭素材料 の含有率
試験品44	j	e	0.2	a	10%	a	a	10%	0.7	0.628V	0.796V	8	あり	あり
試験品45	j	e	0.2	a	10%	b	a	10%	0.7	0.596V	0.782V	9	あり	あり
試験品46	j	e	0.2	a	10%	c	a	10%	0.7	0.563V	0.778V	11	あり	あり
試験品47	j	e	0.2	a	10%	d	a	10%	0.7	0.331V	0.751V	11	あり	あり
試験品48	j	e	0.2	a	10%	e	a	10%	0.7	0.583V	0.798V	9	あり	あり
試験品49	j	e	0.2	a	10%	f	a	10%	0.7	0.340V	0.643V	11	あり	あり
試験品50	j	e	0.2	a	10%	g	a	10%	0.7	0.327V	0.687V	11	あり	あり
試験品36	j	e	0.2	a	10%	h	a	10%	0.7	0.589V	0.793V	8	あり	あり
試験品51	j	e	0.2	a	10%	i	a	10%	0.7	0.338V	0.789V	11	あり	あり
試験品52	j	e	0.2	a	10%	j	a	10%	0.7	0.429V	0.773V	10	あり	あり

0193

表 1 1 に示したとおり、請求項 1、2 を満たす触媒担体炭素材料 j を触媒担体炭素材料 A に用い、本発明の請求項 3 を満たす触媒担体炭素材料 a、b、c、e、h を触媒担体炭素材料 B に使用した試験品 36 及び試験品 44～46、試験品 48 は、高加湿高負荷特性、低加湿低負荷特性、劣化率、共に極めて優れた性能を示した。

それに対し、触媒担体炭素材料 B に対する本発明の規定を満たさない炭素材料 d、f、g、i、j を触媒担体炭素材料 B に用いた試験品 47、49、50～52 では、特に高加湿高負荷の特性が悪い結果となった。

実施例 9

0194

< 2 相触媒（請求項 6、7）の内層における導電助剤炭素材料の効果 >

表 1 2 に示したとおり、触媒担体炭素材料 A に表 3、表 4 の j、導電助剤炭素材料 Y に表 3 の a～j、ガス拡散炭素材料に表 3 の a、を内層の触媒層にそれぞれ選択し、触媒担体炭素材料 B に表 3 の h、ガス拡散炭素材料に表 3 の a、を外層の触媒層にそれぞれ選択した 2 層構造触媒層を用いて、内層の導電助剤炭素材料 Y の種類が異なったときの比較を行った。また、導電助剤炭素材料 Y が表 3 の e のときに、導電助剤炭素材料 Y の触媒担体炭素材料 A に対する質量比 $Y/(A+Y)$ を変化させたときの比較も行った。

0195

触媒層は、上記の〈標準の塗布インク作製方法〉に倣って、内層用塗布インクと外層用塗布インクを作製し、これら 2 種類の塗布インクを用いて、〈触媒層作製方法〉に記述した方法で作製した。作製し

た触媒層は、内層及び外層がそれぞれ凝集相構造を持っており、これらの触媒層をカソードしたときの発電性能を比較した。なお、アノードには、全て試験品10の触媒層を用いた。

0196

表 1 2

カソード 触媒層	内層				外層			高加湿 高負荷	低加湿 低負荷	劣化率 (%)	内層 外層 2層構造	凝集相 2相構造
	触媒担体 炭素材料 A	導電助剤 炭素材料 Y	Y/(A+Y)	ガス拡散 炭素材料	ガス拡散 炭素材料 の含有率	触媒担体 炭素材料 B	ガス拡散 炭素材料 の含有率					
試験品53	j	a	0.2	a	10%	h	10%	0.623V	0.784V	9	あり	あり
試験品54	j	b	0.2	a	10%	h	10%	0.613V	0.801V	9	あり	あり
試験品55	j	c	0.2	a	10%	h	10%	0.608V	0.773V	10	あり	あり
試験品56	j	d	0.2	a	10%	h	10%	0.543V	0.751V	10	あり	あり
試験品57	j	e	0.02	a	10%	h	10%	0.560V	0.758V	9	あり	あり
試験品58	j	e	0.05	a	10%	h	10%	0.586V	0.785V	9	あり	あり
試験品59	j	e	0.1	a	10%	h	10%	0.593V	0.794V	9	あり	あり
試験品36	j	e	0.2	a	10%	h	10%	0.589V	0.793V	9	あり	あり
試験品60	j	e	0.3	a	10%	h	10%	0.599V	0.763V	9	あり	あり
試験品61	j	e	0.4	a	10%	h	10%	0.591V	0.762V	9	あり	あり
試験品62	j	e	0.5	a	10%	h	10%	0.581V	0.683V	9	あり	あり
試験品63	j	f	0.2	a	10%	h	10%	0.538V	0.744V	10	あり	あり
試験品64	j	g	0.2	a	10%	h	10%	0.534V	0.736V	10	あり	あり
試験品65	j	h	0.2	a	10%	h	10%	0.581V	0.792V	9	あり	あり
試験品66	j	i	0.2	a	10%	h	10%	0.533V	0.758V	10	あり	あり
試験品67	j	j	0.2	a	10%	h	10%	0.552V	0.752V	9	あり	あり

0197

導電助剤炭素材料Yの触媒担体炭素材料Aに対する質量比 $Y/(A+Y)$ を0.2に固定して、導電助剤炭素材料Yの種類を変化させた試験品53～56、36、63～67を比較すると、DBP吸油量 $X\text{mL}/100\text{g}$ とBET評価による比表面積 S_{BET} との比 X/S_{BET} が、0.2以上3.0以下である炭素材料a、b、c、e、hを導電助剤炭素材料Yとして使用した試験品53～55、試験品36、試験品65は、高加湿高負荷特性、低加湿低負荷特性、劣化率共に極めて優れた性能を示した。

0198

それに対し、DBP吸油量 $X\text{mL}/100\text{g}$ とBET評価による比表面積 S_{BET} との比 X/S_{BET} が、0.2以上3.0以下の範囲外にある炭素材料d、f、g、i、jを導電助剤炭素材料Yとした試験品56、63、64、66、67は、高加湿高負荷条件、低加湿低負荷条件共に、 X/S_{BET} が0.2以上3.0以下の範囲内にあるものより特性が低い結果となった。

0199

また、導電助剤炭素材料Yの種類を表3のeとして、導電助剤炭素材料Yの触媒担体炭素材料Aに対する質量比 $Y/(A+Y)$ を変化させた試験品36、57～62を比較すると、質量比 $Y/(A+Y)$ が0.05以上0.4以下である試験品36、58～61は、質量比 $Y/(A+Y)$ が0.05未満、または0.4超である試験品57および62よりも優れた特性を示した。

実施例 10

0200

< 2相触媒（請求項6、7）の内層外層に含まれるガス拡散炭素材料の効果 >

表13に示したとおり、触媒担体炭素材料Aに表3、表4のj、導電助剤炭素材料Yに表3のe、ガス拡散炭素材料に表3のa、を内層の

触媒層にそれぞれ選択し、触媒担体炭素材料Bに表3のh、ガス拡散炭素材料に表3のa、を外層の触媒層にそれぞれ選択した2層構造触媒層を用いて、内層と外層それぞれに含まれる触媒担体炭素材料Aと触媒担体炭素材料Bの質量比 $A/(A+B)$ を変化させたときの比較を行った。また、質量比 $A/(A+B)$ が0.7のときに内層及び外層に含まれるガス拡散炭素材料のそれぞれの層中での含有質量率を変化させたときの比較も行った。

0201

触媒層は、上記の〈標準の塗布インク作製方法〉に倣って、内層用塗布インクと外層用塗布インクを作製し、これら2種類の塗布インクを用いて、〈触媒層作製方法〉に記述した方法で作製した。作製した触媒層は内層及び外層がそれぞれ凝集相構造を持っており、これらの触媒層をカソードしたときの発電性能を比較した。なお、アノードには全て試験品10の触媒層を用いた。

0202

表 1 3

カソード 触媒層	内層				外層				A/ (A+B)	高加湿 高負荷	低加湿 低負荷	劣化率 (%)	内層 外層 2層構造	凝集相 2相構造
	触媒担体 炭素材料 A	導電助剤 炭素材料 Y	Y/(A+Y)	ガス拡散 炭素材料 の含有率	触媒担体 炭素材料 B	ガス拡散 炭素材料 の含有率	ガス拡散 炭素材料 の含有率	ガス拡散 炭素材料 の含有率						
試験品68	j	e	0.2	a	h	10%	a	10%	0.1	0.632V	0.691V	9	あり	あり
試験品69	j	e	0.2	a	h	10%	a	10%	0.2	0.623V	0.753V	9	あり	あり
試験品70	j	e	0.2	a	h	10%	a	10%	0.35	0.617V	0.767V	9	あり	あり
試験品71	j	e	0.2	a	h	10%	a	10%	0.5	0.602V	0.788V	9	あり	あり
試験品72	j	e	0.2	a	h	2%	a	10%	0.7	0.523V	0.743V	9	あり	あり
試験品73	j	e	0.2	a	h	5%	a	10%	0.7	0.590V	0.808V	9	あり	あり
試験品36	j	e	0.2	a	h	10%	a	10%	0.7	0.589V	0.793V	9	あり	あり
試験品74	j	e	0.2	a	h	20%	a	10%	0.7	0.613V	0.789V	9	あり	あり
試験品75	j	e	0.2	a	h	30%	a	10%	0.7	0.564V	0.751V	9	あり	あり
試験品76	j	e	0.2	a	h	40%	a	10%	0.7	0.512V	0.720V	9	あり	あり
試験品77	j	e	0.2	a	h	10%	a	2%	0.7	0.513V	0.778V	9	あり	あり
試験品78	j	e	0.2	a	h	10%	a	5%	0.7	0.578V	0.791V	9	あり	あり
試験品36	j	e	0.2	a	h	10%	a	10%	0.7	0.589V	0.793V	9	あり	あり
試験品79	j	e	0.2	a	h	10%	a	20%	0.7	0.608V	0.798V	9	あり	あり
試験品80	j	e	0.2	a	h	10%	a	30%	0.7	0.605V	0.748V	9	あり	あり
試験品81	j	e	0.2	a	h	10%	a	40%	0.7	0.551V	0.691V	9	あり	あり
試験品82	j	e	0.2	a	h	10%	a	10%	0.85	0.585V	0.801V	9	あり	あり
試験品83	j	e	0.2	a	h	10%	a	10%	0.95	0.570V	0.808V	9	あり	あり
試験品84	j	e	0.2	a	h	10%	a	10%	0.98	0.521V	0.804V	9	あり	あり

0203

内層及び外層のガス拡散炭素材料の含有率が10質量%のときの試験品68～71、36、82～84を比較すると、触媒担体炭素材料Aと触媒担体炭素材料Bの質量比 $A/(A+B)$ が0.2以上0.95以下である試験品69～71、36、82、83は、質量比 $A/(A+B)$ が0.2未満の試験品68、又は質量比 $A/(A+B)$ が0.95超の試験品84と比較して、全て高加湿高負荷特性、低加湿低負荷特性、劣化率共に優れた性能を示した。また、触媒担体炭素材料Aと触媒担体炭素材料Bの質量比 $A/(A+B)$ が0.70で、内層のガス拡散炭素材料の含有率を変化させた試験品36、72～76を比較すると、ガス拡散炭素材料の内層触媒層中の含有率が3質量%以上30質量%以下の範囲内にある試験品36、73～75は、高加湿高負荷特性、低加湿低負荷特性、劣化率、共に優れた性能を示した。

0204

特に、ガス拡散炭素材料の内層触媒層中の含有率が5質量%以上25質量%以下の範囲内にある試験品36、73、74は、高加湿高負荷特性、低加湿低負荷特性、劣化率において、バランスの取れた優れた特性を示した。また、触媒担体炭素材料Aと触媒担体炭素材料Bの質量比 $A/(A+B)$ が0.70で、外層のガス拡散炭素材料の含有率を変化させた試験品36、77～81を比較すると、ガス拡散炭素材料の外層触媒層中の含有率が3質量%以上30質量%以下の範囲内にある試験品36、78～80は、高加湿高負荷特性、低加湿低負荷特性、劣化率、共に優れた性能を示した。特に、ガス拡散炭素材料の内層触媒層中の含有率が5質量%以上25質量%以下の範囲内にある試験品36、76、79は、高加湿高負荷特性、低加湿低負荷特性、劣化率において、バランスの取れた優れた特性を示した。

産業上の利用可能性

0205

本発明は、自動車を始め、産業用や民生用の燃料電池に利用することができる。本発明に係る本触媒と本触媒を含有してなる触媒層を電極とする燃料電池は、触媒担体の耐酸化消耗など耐久性が高く、触媒金属成分の担体からの脱離抑制の効果も相まって、触媒自体の種々の環境下での耐久性を向上させることが可能となる。

符号の説明

0206

- 1 ガス拡散炭素材料凝集相
- 2 ガス拡散炭素材料
- 3 触媒凝集相
- 4 触媒成分を担持した触媒担体炭素材料A
- 5 触媒成分を担持した触媒担体炭素材料B
- 6 電解質材料
- 7 導電助剤炭素材料

請 求 の 範 囲

請求項 1

炭素材料に酸素還元活性を持つ触媒成分を担持した触媒であって、前記炭素材料の25℃、相対湿度10%における水蒸気吸着量(V_{10})が2ml/g以下であり、且つ、前記炭素材料の25℃、相対湿度90%における水蒸気吸着量(V_{90})が400ml/g以上であることを特徴とする固体高分子型燃料電池用触媒。

請求項 2

前記炭素材料の25℃、相対湿度10%における水蒸気吸着量 V_{10} と、25℃、相対湿度90%における水蒸気吸着量 V_{90} の比 V_{10}/V_{90} が0.002以下であることを特徴とする請求項1に記載の固体高分子型燃料電池用触媒。

請求項 3

請求項 1 又は 2 に記載の触媒を含むことを特徴とする固体高分子型燃料電池電極。

請求項 4

プロトン伝導性電解質膜を挟んだ一対の触媒層に含む燃料電池であって、

少なくともカソードの触媒層が、触媒成分、電解質材料、及び炭素材料を含み、

前記炭素材料が、前記触媒成分を担持した触媒担体炭素材料と、前記触媒成分を担持していないガス拡散炭素材料との少なくとも2種を含み、かつ

前記触媒担体炭素材料が、触媒担体炭素材料Aと触媒担体炭素材料Bの少なくとも2種を含み、
前記触媒担体炭素材料Aが、請求項1または2に記載の固体高分子型燃料電池用触媒であり、
前記触媒担体炭素材料Bが、そのDBP吸油量X mL/100gとBET評価による比表面積 S_{BET} との比 X/S_{BET} で0.2以上3.0以下であることを特徴とする燃料電池。

請求項5

プロトン伝導性電解質膜を挟んだ一対の触媒層に含む燃料電池であって、
少なくともカソードの触媒層が、触媒成分、電解質材料、及び炭素材料を含み、
前記炭素材料が、前記触媒成分を担持した触媒担体炭素材料と、前記触媒成分を担持していないガス拡散炭素材料との少なくとも2種を含み、
前記触媒担体炭素材料が、触媒担体炭素材料Aと触媒担体炭素材料Bの少なくとも2種を含み、
前記触媒担体炭素材料Aが、請求項1または2に記載の固体高分子型燃料電池用触媒であり、
前記触媒担体炭素材料Bが、そのDBP吸油量X mL/100gとBET評価による比表面積 S_{BET} との比 X/S_{BET} で0.2以上3.0以下であり、
さらに前記カソードの触媒層が、
前記触媒担体炭素材料と、前記電解質材料とからなる成分を凝集してなる触媒凝集相と、
前記ガス拡散炭素材料を凝集してなるガス拡散炭素材料凝集相との2相混合構造からなる

ことを特徴とする燃料電池。

請求項 6

プロトン伝導性電解質膜を挟んだ一対の触媒層を含む燃料電池であって、

少なくともカソードの触媒層が、触媒成分、電解質材料、及び炭素材料を含み、

前記炭素材料が、前記触媒成分を担持した触媒担体炭素材料と、前記触媒成分を担持していない導電助剤炭素材料と、前記触媒成分を担持していないガス拡散炭素材料との少なくとも3種を含み、

前記触媒担体炭素材料が、少なくとも触媒担体炭素材料Aと触媒担体炭素材料Bの2種を含み、

前記触媒担体炭素材料Aが、請求項 1 または 2 に記載の固体高分子型燃料電池用触媒であり、

前記触媒担体炭素材料Bが、そのDBP吸油量 X mL/100gとBET評価による比表面積 S_{BET} との比 X/S_{BET} で0.2以上3.0以下であり、

さらに、前記カソードの触媒層が、前記プロトン伝導性電解質膜に接する側の内層と前記プロトン伝導性電解質膜に接しない側の外層の少なくとも2層を含む構造であり、

前記内層が、

少なくとも前記触媒担体炭素材料Aと、前記導電助剤炭素材料と、前記電解質材料からなる成分を凝集してなる触媒凝集相Aと、少なくとも前記ガス拡散炭素材料からなる成分を凝集してなるガス拡散炭素材料凝集相との少なくとも2相の混合構造からなり、かつ

前記外層が、

少なくとも前記触媒担体炭素材料Bと、前記電解質材料からなる成分を凝集してなる触媒凝集相Bと、少なくとも前記ガス拡散炭素材

料からなる成分を凝集してなるガス拡散炭素材料凝集相との少なくとも2相の混合構造からなり、
前記内層及び前記外層がそれぞれの層中において、前記触媒凝集相Aおよび前記触媒凝集相Bが連続体であり、前記ガス拡散炭素材料凝集相が前記触媒凝集相A またはBの中に分散した構造であることを特徴とする燃料電池。

請求項 7

前記触媒担体炭素材料Aが、さらに、そのBET評価による比表面積 S_{BET} が $1000\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $4000\text{m}^2/\text{g}$ 以下で、tプロット解析による直径 2nm 以下のミクロ孔表面積 S_{micro} と全表面積 S_{total} の比 $S_{\text{micro}}/S_{\text{total}}$ が 0.5 以上であることを特徴とする請求項 5 または 6 に記載の燃料電池。

請求項 8

前記触媒層中の前記触媒担体炭素材料Aと前記触媒担体炭素材料Bの質量比 $A/(A+B)$ が 0.2 以上 0.95 以下であることを特徴とする請求項 4 ～ 7 のいずれか1項に記載の燃料電池。

請求項 9

前記内層中における前記導電助剤炭素材料Yと前記触媒担体炭素材料Aの質量比 $Y/(A+Y)$ が 0.05 以上 0.4 以下であることを特徴とする請求項 6 に記載の燃料電池。

請求項 10

前記内層中における前記導電助剤炭素材料が、そのDBP吸油量 $X\text{mL}/100\text{g}$ とBET評価による比表面積 S_{BET} との比 X/S_{BET} で 0.2 以上 3.0 以下で

あることを特徴とする請求項 6 に記載の燃料電池。

請求項 1 1

前記内層中における前記ガス拡散炭素材料の含有率が3質量%以上
30質量%以下であることを特徴とする請求項 6 に記載の燃料電池
。

請求項 1 2

前記外層中における前記ガス拡散炭素材料の含有率が3質量%以上
30質量%以下であることを特徴とする請求項 6 に記載の燃料電池
。

Fig.1

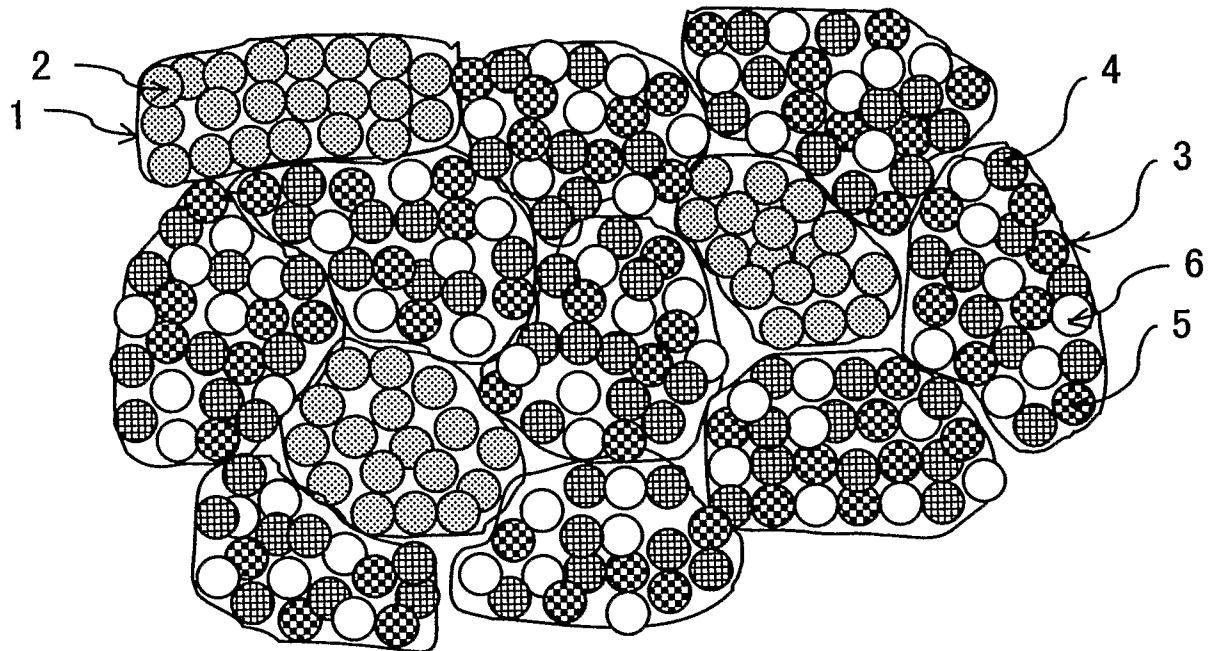


Fig.2

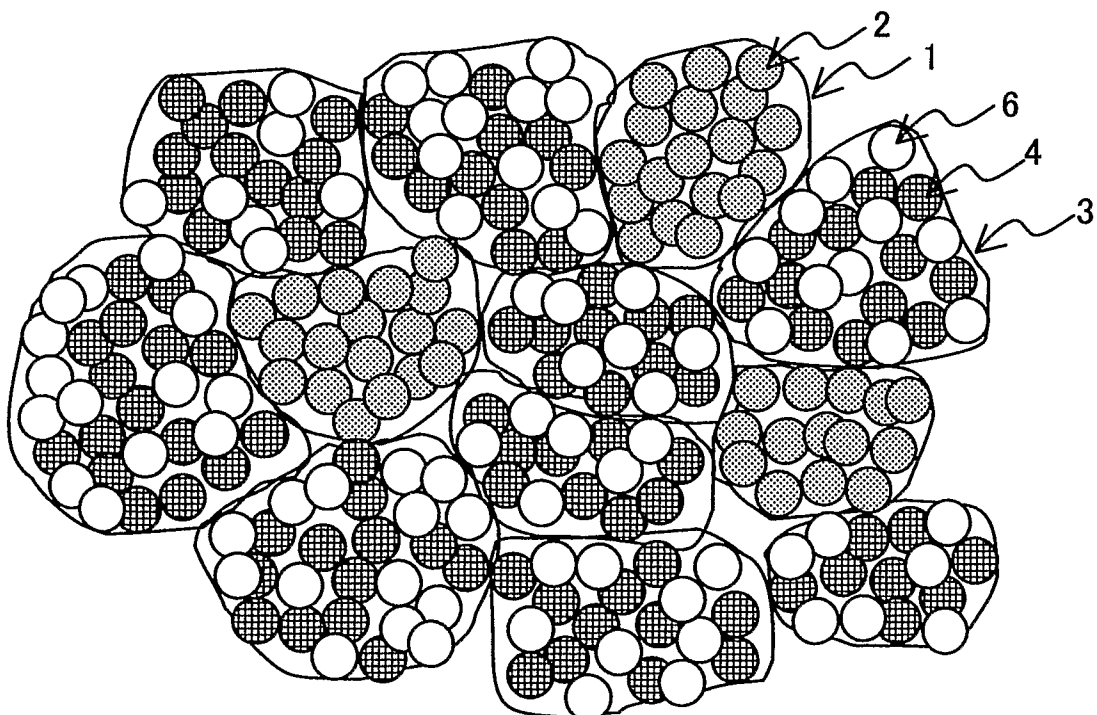
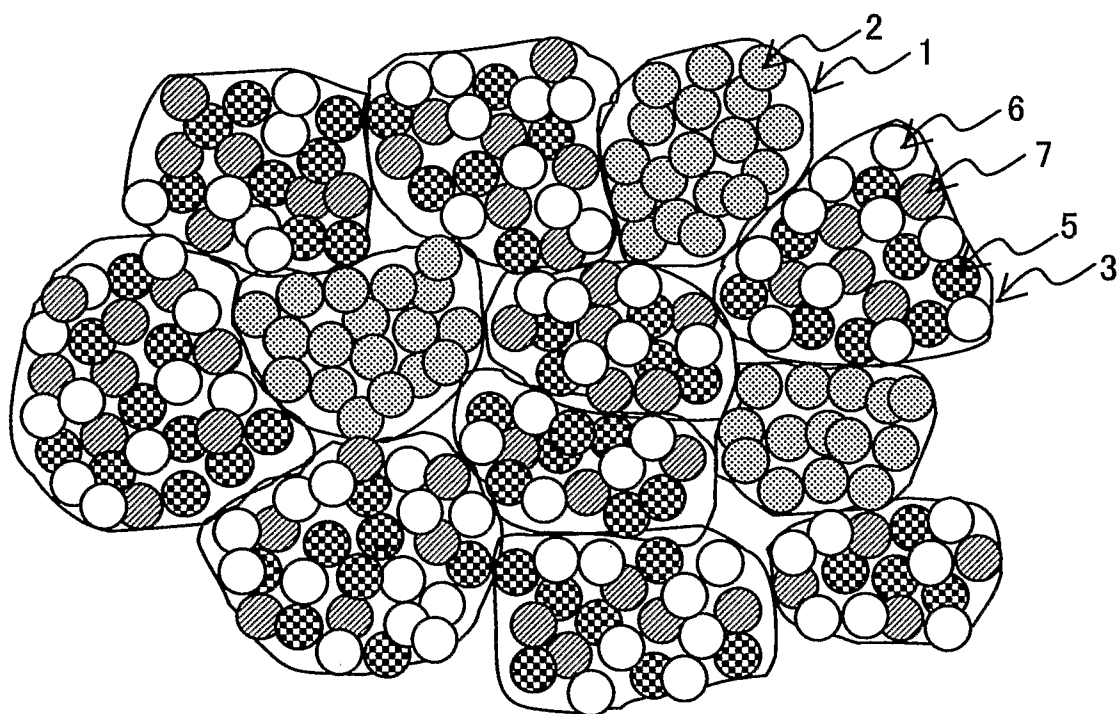


Fig.3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/068542

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/96(2006.01) i, H01M4/86(2006.01) i, H01M8/10(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)

H01M4/96, H01M4/86, H01M8/10

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2009
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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2007-220414 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 30 August 2007 (30.08.2007), entire text (Family: none)	1-12
A	JP 2006-310201 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 09 November 2006 (09.11.2006), entire text (Family: none)	1-12
A	JP 2008-210580 A (Toshiba Corp.), 11 September 2008 (11.09.2008), entire text (Family: none)	1-12



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
03 December, 2009 (03.12.09)

Date of mailing of the international search report
15 December, 2009 (15.12.09)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/068542

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 2007-273145 A (Nippon Steel Corp.), 18 October 2007 (18.10.2007), entire text (Family: none)	1-12
A	JP 2006-156154 A (Nippon Steel Corp.), 15 June 2006 (15.06.2006), entire text & WO 2005/104275 A1 & EP 1748509 A1 & US 2007/0224479 A1	1-12

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

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

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 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）

C. 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 2007-220414 A(株式会社豊田中央研究所)2007.08.30, 全文 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2006-310201 A(日産自動車株式会社)2006.11.09, 全文 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2008-210580 A(株式会社東芝)2008.09.11, 全文 (ファミリーなし)	1-12

☒ 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

「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

0 3 . 1 2 . 2 0 0 9

国際調査報告の発送日

1 5 . 1 2 . 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）

渡部 朋也

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

4 X

3 6 4 1

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2007-273145 A(新日本製鐵株式会社)2007. 10. 18, 全文 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2006-156154 A(新日本製鐵株式会社)2006. 06. 15, 全文 & WO 2005/104275 A1 & EP 1748509 A1 & US 2007/0224479 A1	1-12