

(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
2011 年 10 月 6 日(06.10.2011)

(10) 国際公開番号
WO 2011/122399 A1

PCT

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/90 (2006.01) H01M 8/10 (2006.01)
H01M 8/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/056874
- (22) 国際出願日: 2011 年 3 月 23 日(23.03.2011)
- (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 2010-083718 2010 年 3 月 31 日(31.03.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ダイハツ工業株式会社 (DAIHATSU MOTOR CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5638651 大阪府池田市ダイハツ町1番1号 Osaka (JP). エステーシー・ユーエヌエム(STC UNM) [US/US]; 871310001 ニューメキシコ州アルバカーキ 1 ユニバーシティオブニューメキシコ エムエスシー011120 New Mexico (US).

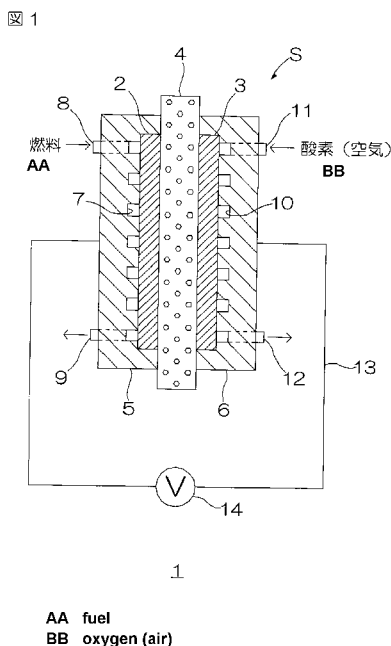
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 朝澤 浩一郎 (ASAZAWA, Koichiro) [JP/JP]; 〒5202593 滋賀県蒲生郡竜王町大字山之上3000番地 ダイハツ工業株式会社 滋賀テクニカルセンター内 Shiga (JP). 山田 浩次 (YAMADA, Koji) [JP/JP]; 〒5202593 滋賀県蒲生郡竜王町大字山之上3000番地 ダイハツ工業株式会社 滋賀テクニカルセンター内 Shiga (JP). 田中 裕久 (TANAKA, Hirohisa) [JP/JP]; 〒5202593 滋賀県蒲生郡竜王町大字山之上3000番地 ダイハツ工業株式会社 滋賀テクニカルセンター内 Shiga (JP). 山本 和矢 (YAMAMOTO, Kazuya) [JP/JP]; 〒5202593 滋賀県蒲生郡竜王町大字山之上3000番地 ダイハツ工業株式会社 滋賀テクニカルセンター内 Shiga (JP). オルソン ティム (OLSON, Tim) [US/US]; 871310001 ニューメキシコ州アルバカーキ 1 ユニバーシティオブニューメキシコ エムエスシー011120 ニューメキシコ大学内 New Mexico (US). ピリペンコ スヴィトラナ (PYLYPENKO, Svitlana) [UA/US]; 871310001 ニューメキシコ州アル

[続葉有]

(54) Title: FUEL CELL

(54) 発明の名称: 燃料電池

[図1]



(57) Abstract: Disclosed is a fuel cell including: an electrolyte layer which can move an anionic component; and a fuel-side electrode and an oxygen-side electrode which are arranged opposite one another on either side of the electrolyte layer, wherein a first catalyst including a first transition metal and polypyrrole and a second catalyst including a second transition metal and a porphyrin ring-containing compound are included in the oxygen-side electrode in such a way that the mixing ratio of the first catalyst exceeds 10 parts by mass but is less than 90 parts by mass with respect to 100 parts by mass of the total amount of the first catalyst and the second catalyst.

(57) 要約: アニオン成分を移動させることができる電解質層と、電解質層を挟んで対向配置された燃料側電極および酸素側電極とを含む燃料電池において、第1遷移金属およびポリピロールを含む第1触媒と、第2遷移金属およびポルフィリン環含有化合物を含む第2触媒とを、第1触媒の配合割合が、第1触媒および第2触媒の総量100質量部に対して、10質量部を超過し、90質量部未満となるように、酸素側電極に含ませる。

WO 2011/122399 A1



バカーキ 1 ユニバーシティ オブ
ニュー メキシコ エムエスシー 0 1 1 1
2 0 ニューメキシコ大学内 New Mexico (US).
アタナソフ ブラメン (ATANASSOV, Plamen)
[US/US]; 871310001 ニューメキシコ州アルバ
カーキ 1 ユニバーシティ オブ ニュー
メキシコ エムエスシー 0 1 1 1 2 0
ニューメキシコ大学内 New Mexico (US).

(74) 代理人: 岡本 寛之 (OKAMOTO, Hiroyuki); 〒
5320003 大阪府大阪市淀川区宮原 4 丁目 5 番 3
6 号 セントラル新大阪ビル 3 F いくみ特
許事務所内 Osaka (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,
JP, 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, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,
MZ, NA, 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
(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, 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

技術分野

[0001] 本発明は、燃料電池に関する。

背景技術

[0002] 現在まで、燃料電池として、アルカリ型（AFC）、固体高分子型（PEFC）、リン酸型（PAFC）、熔融炭酸塩型（MCFC）、固体電解質型（SOFC）など、各種燃料電池が知られている。これらの燃料電池は、例えば、自動車用途など、各種用途での使用が検討されている。

[0003] 例えば、固体高分子型燃料電池は、燃料が供給される燃料側電極（アノード）と、酸素が供給される酸素側電極（カソード）とを備えており、これらの電極は、固体高分子膜からなる電解質層を挟んで対向配置されている。そして、この燃料電池では、アノードに水素ガスが供給されるとともに、カソードに空気が供給されることによって、アノードーカソード間に起電力が発生して、発電が行なわれる。

[0004] このような固体高分子型燃料電池として、例えば、燃料側電極（アノード）と、コバルトが担持されたポリピロールとカーボンとからなる複合体（カーボンコンポジット）を含む酸素側電極（カソード）と、アニオン成分を移動させることができる電解質とを備える燃料電池が、提案されている（例えば、下記特許文献1参照）。

[0005] このような燃料電池によれば、酸素側電極（カソード）にコバルトが担持されたポリピロールカーボンコンポジットを含有させることにより、酸素側電極（カソード）における酸素還元反応を活性化させ、発電性能を向上させることができる。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：国際公開パンフレットWO2008/117485

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかるに、近年では、上記特許文献 1 に記載される燃料電池よりもさらに発電性能に優れる燃料電池が、要求されている。

[0008] 本発明の目的は、カソード（酸素側電極）における酸素還元反応を活性化させ、より一層発電性能を向上させることができる燃料電池を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 上記目的を達成するために、本発明の燃料電池は、アニオン成分を移動させることができる電解質と、前記電解質を挟んで対向配置された燃料側電極および酸素側電極とを含み、前記酸素側電極は、第 1 遷移金属およびポリピロールを含む第 1 触媒と、第 2 遷移金属およびポルフィリン環含有化合物を含む第 2 触媒とを含み、前記第 1 触媒の配合割合が、前記第 1 触媒および前記第 2 触媒の総量 100 質量部に対して、10 質量部を超過し、90 質量部未満であることを特徴としている。

[0010] また、本発明の燃料電池では、前記第 1 触媒の配合割合が、前記第 1 触媒および前記第 2 触媒の総量 100 質量部に対して、20～80 質量部であることが好適である。

[0011] また、本発明の燃料電池では、前記第 1 遷移金属および前記第 2 遷移金属が、コバルトであることが好適である。

発明の効果

[0012] 本発明の燃料電池では、第 1 遷移金属およびポリピロールを含む第 1 触媒と、第 2 遷移金属およびポルフィリン環含有化合物を含む第 2 触媒とが、酸素側電極に、前記第 1 触媒および前記第 2 触媒の総量 100 質量部に対する前記第 1 触媒の配合割合が 10 質量部を超過し 90 質量部未満となるように、配合されている。そのため、本発明の燃料電池によれば、酸素側電極における酸素還元反応を活性化させることができ、その結果、燃料電池の発電性

能を向上させることができる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1] 本発明の燃料電池の一実施形態を示す概略構成図である。

[図2] 参考実施例 1 ～ 3 における酸素側電極の活性を示すグラフである。

[図3] 参考実施例 4 および 5 における酸素側電極の活性を示すグラフである。

[図4] 電流密度と発生電圧との関係を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0014] 図 1 は、本発明の燃料電池の一実施形態を示す概略構成図である。

[0015] 燃料電池 1 は、固体高分子型燃料電池であって、複数の燃料電池セル S を備えており、これらの燃料電池セル S が積層されたスタック構造として形成されている。なお、図 1 においては、図解しやすいように 1 つの燃料電池セル S のみを示している。

[0016] 燃料電池セル S は、燃料側電極 2（アノード）と、酸素側電極 3（カソード）と、電解質層 4 とを備えている。

[0017] 燃料側電極 2 は、特に制限されないが、触媒（燃料側触媒）を含んでいる。

[0018] より具体的には、燃料側電極 2 は、例えば、触媒を担持した触媒担体により形成されている。

[0019] 触媒としては、特に制限されず、例えば、白金族元素（ルテニウム（Ru）、ロジウム（Rh）、パラジウム（Pd）、オスミウム（Os）、イリジウム（Ir）、白金（Pt））、鉄族元素（鉄（Fe）、コバルト（Co）、ニッケル（Ni））などの周期表（IUPAC Periodic Table of the Elements（version date 22 June 2007）に従う。以下同じ。）第 8 ～ 10（VIII）族元素や、例えば、銅（Cu）、銀（Ag）、金（Au）などの周期表第 11（IB）族元素などが挙げられる。

[0020] これら触媒は、単独使用または 2 種類以上併用することができる。

[0021] 触媒として、好ましくは、周期表第 8 ～ 10（VIII）族元素、より好

ましくは、鉄族元素、さらに好ましくは、ニッケルが挙げられる。

[0022] 触媒の担持濃度（触媒と触媒担体との総量に対する触媒の含有割合）は、例えば、1～99質量%、好ましくは、2～95質量%である。

[0023] 触媒担体としては、特に制限されず、例えば、アニオン交換基を有するアニオン交換樹脂などの樹脂、カーボンなどの多孔質物質などが挙げられる。

[0024] これら触媒担体は、単独使用または2種類以上併用することができる。

[0025] 触媒担体として、好ましくは、樹脂、より好ましくは、アニオン交換基を有するアニオン交換樹脂が挙げられる。

[0026] そして、触媒を担持した触媒担体を用いて燃料側電極2を形成するには、例えば、公知の方法により、電解質層4とともに膜－電極接合体を形成する。

[0027] より具体的には、まず、燃料側電極2の形成に用いられる電極インクを調製する。電極インクの調製には、まず、上記した触媒担体100質量部に対して、触媒1～60質量部を加え混合する。混合方法としては、例えば、乾式混合など、公知の混合方法が挙げられる。

[0028] 次いで、得られた混合物100質量部を、100～10000質量部の溶媒に加え、攪拌することによって、触媒を担持した触媒担体の電極インクを調製する。

[0029] 溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、1-プロパノールなどの低級アルコール類、例えば、テトラヒドロフランなどのエーテル類、水など、公知の溶媒が挙げられる。これら溶媒は、単独使用または2種類以上併用することができる。

また、このときの攪拌温度は、例えば、10～30℃、攪拌時間は、例えば、1～60分間である。

[0030] そして、得られた電極インクを、電解質層4の一方の表面を覆うように、塗布する。

[0031] 電極インクの塗布方法としては、例えば、スプレー法、ダイコーター法、インクジェット法など公知の塗布方法が挙げられ、好ましくは、スプレー法

が挙げられる。

[0032] その後、塗布した電極インクを、例えば、 $10 \sim 40^{\circ}\text{C}$ で乾燥する。

[0033] これによって、電解質層4の一方の表面に定着した燃料側電極2を得ることができる。

[0034] なお、触媒の使用量は、例えば、 $0.01 \sim 10 \text{ mg/cm}^2$ である。また、触媒を担持した触媒担体の使用量は、例えば、 $0.01 \sim 10 \text{ mg/cm}^2$ である。また、電解質層4の一方の表面に定着した燃料側電極2の厚みは、例えば、 $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ 、好ましくは、 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ である。

[0035] 酸素側電極3は、第1触媒と第2触媒とを含んでいる。

[0036] 本発明において、第1触媒は、第1遷移金属およびポリピロールを含んでいる。

[0037] このような第1触媒として、より具体的には、例えば、第1遷移金属が、ポリピロールとカーボンとからなる複合体（以下、この複合体を「カーボンコンポジット」という。）に担持されているものが挙げられる。

[0038] 第1遷移金属としては、例えば、スカンジウム（Sc）、チタン（Ti）、バナジウム（V）、クロム（Cr）、マンガン（Mn）、鉄（Fe）、コバルト（Co）、ニッケル（Ni）、銅（Cu）、イットリウム（Y）、ジルコニウム（Zr）、ニオブ（Nb）、モリブデン（Mo）、テクネチウム（Tc）、ルテニウム（Ru）、ロジウム（Rh）、パラジウム（Pd）、銀（Ag）、ランタン（La）、ハフニウム（Hf）、タンタル（Ta）、タングステン（W）、レニウム（Re）、オスミウム（Os）、イリジウム（Ir）、白金（Pt）、金（Au）などの遷移金属が挙げられる。

[0039] これら第1遷移金属は、単独使用または2種類以上併用することができる。

[0040] 第1遷移金属として、好ましくは、コバルトが挙げられる。

[0041] ポリピロールは、ピロール（単量体）の重合体であって、例えば、後述するように、ピロール（単量体）の重合により、得ることができる。

[0042] このような場合において、ピロールの重合度は、特に制限されず、目的お

よび用途に応じて、適宜設定される。また、このようなポリピロールは、ピロール（未反応のピロール）を含有することもでき、その含有割合は、特に制限されず、目的および用途に応じて、適宜設定される。

[0043] また、ポリピロールの配合割合は、例えば、カーボン100質量部に対して、例えば、1～100質量部であり、好ましくは、10～50質量部である。

[0044] カーボンとしては、例えば、カーボンブラックなど、公知のカーボンが挙げられる。

[0045] そして、第1触媒を製造するには、例えば、カーボンコンポジットを形成した後、このカーボンコンポジットに第1遷移金属を担持させる。

[0046] より具体的には、まず、カーボン100質量部に対して100～1000質量部の溶媒を加え、溶媒を攪拌することによって、溶媒中にカーボンが分散したカーボン分散液を調製する。この際、必要により酢酸、シュウ酸などの有機酸を適宜添加してもよく、その添加量は、カーボン100質量部に対して、例えば、1～50質量部である。

[0047] 溶媒としては、例えば、水、例えば、メタノール、エタノール、プロパノールなどの低級アルコール類など、公知の溶媒が挙げられる。

[0048] また、攪拌温度は、例えば、10～30℃、攪拌時間は、例えば、10～60分間である。

[0049] 次いで、カーボン100質量部に対して、例えば1～50質量部、好ましくは、10～20質量部のピロール（単量体）をカーボン分散液に加え、攪拌する。このときの攪拌温度は、例えば、10～30℃、攪拌時間は、例えば、1～10分間である。

[0050] 続いて、カーボン分散液中のピロールを重合させる。ピロールを重合させるには、例えば、化学酸化重合、電解酸化重合などの酸化重合が用いられる。好ましくは、化学酸化重合が用いられる。

[0051] 化学酸化重合では、ピロールを含有したカーボン分散液に、酸化重合用触媒を加え、攪拌することによってピロールを重合させる。酸化重合用触媒と

しては、例えば、過酸化水素、過酸化ベンゾイルなどの過酸化物、例えば、過マンガン酸カリウム、過マンガン酸マグネシウムなどの過マンガン酸など、公知の酸化重合用触媒が挙げられ、好ましくは、過酸化水素が挙げられる。また、ピロールを重合させるときの攪拌温度（重合温度）は、例えば、10～30℃、攪拌時間は、例えば、10～90分間である。

[0052] その後、カーボンとポリピロールとのカーボンコンポジットが分散した分散液を濾過して洗浄し、例えば、50～100℃で真空乾燥する。これにより、カーボンコンポジットの乾燥粉末が得られる。

[0053] カーボンコンポジットが得られた後には、このカーボンコンポジットに第1遷移金属を担持させる。

[0054] より具体的には、カーボンコンポジット100質量部に対して100～3000質量部の溶媒を加え、攪拌する。これによって、溶媒中にカーボンコンポジットが分散したカーボンコンポジット分散液を調製する。なお、溶媒としては、例えば、上述した溶媒が挙げられる。

[0055] 一方、カーボンコンポジット100質量部に対して、1～150質量部の第1遷移金属を、100～1000質量部の溶媒に溶解させ、第1遷移金属含有溶液を調製する。そして、この第1遷移金属含有溶液を、カーボンコンポジット分散液に加え、攪拌することによって、第1遷移金属含有溶液とカーボンコンポジット分散液との混合液を調製する。このときの攪拌温度は、例えば、50～100℃、攪拌時間は、例えば、10～60分間である。

[0056] 続いて、第1遷移金属含有溶液とカーボンコンポジット分散液との混合液のpHが10～12の範囲になるまで、還元剤を含有する還元剤含有溶液を混合液に加え、その後、混合液を、例えば、60～100℃で、10～60分間放置する。これによって、第1遷移金属をカーボンコンポジットに担持させる。

[0057] なお、還元剤含有溶液に含まれる還元剤としては、例えば、水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素カリウム、水素化ホウ素リチウム、ヒドラジンなど、公知の還元剤が挙げられ、好ましくは、水素化ホウ素ナトリウムが挙げ

られる。例えば、水素化ホウ素ナトリウムを還元剤として用いる場合には、水素化ホウ素ナトリウムを水酸化ナトリウムとともに水に溶解させた水溶液として用い、かつ、窒素雰囲気下で混合液に加える。これによって、水素化ホウ素ナトリウムと酸素との接触を防止することができるので、水素化ホウ素ナトリウムが酸素と接触することによって分解されることを防止することができる。

[0058] その後、放置した混合液を濾過して洗浄し、例えば、50～100℃で真空乾燥する。これにより、第1遷移金属が担持されたカーボンコンポジットの乾燥粉末が得られる。

[0059] 第1触媒において、第1遷移金属の担持濃度（第1触媒の総量に対する、第1遷移金属の担持割合）は、例えば、0.1～60質量%、好ましくは、1～40質量%である。

[0060] 本発明において、第2触媒は、第2遷移金属およびポルフィリン環含有化合物を含んでいる。

[0061] このような第2触媒として、より具体的には、例えば、第2遷移金属がポルフィリン環含有化合物に配位されたポルフィリン錯体などが挙げられる。

[0062] 第2遷移金属としては、例えば、上記第1遷移金属と同様の遷移金属が挙げられる。

[0063] これら第2遷移金属は、単独使用または2種類以上併用することができる。

[0064] 第2遷移金属として、好ましくは、コバルトが挙げられる。

[0065] また、第2遷移金属として、好ましくは、上記第1遷移金属と同種の遷移金属が挙げられる。

[0066] 本発明において、ポルフィリン環含有化合物は、分子骨格中にポルフィリン環（4つのピロール環が α 位置で4つのメチン基（ $-\text{CH}=\text{}$ ）により結合した環）を含有する化合物として定義される。

[0067] このようなポルフィリン環含有化合物は、ポルフィリン錯体において、例えば、ポルフィリン環に含有される窒素原子が第2遷移金属に配位する配位

子となる。

- [0068] ポルフィリン環含有化合物としては、特に制限されないが、例えば、ポルフィリン（無置換体、別名：ポルフィン）、テトラメチルポルフィリン、テトラエチルポルフィリン、テトラフェニルポルフィリン、テトラフェノキシポルフィリン、テトラメトキシフェニルポルフィリン（例えば、テトラキス（*p*-メトキシフェニル）ポルフィリンなど）などが挙げられる。
- [0069] これらポルフィリン環含有化合物は、単独使用または２種類以上併用することができる。
- [0070] ポルフィリン環含有化合物として、好ましくは、テトラメトキシフェニルポルフィリンが挙げられる。
- [0071] ポルフィリン錯体を製造するには、特に制限されず、公知の方法を採用することができる。
- [0072] 例えば、第２遷移金属の塩（例えば、硫酸塩、硝酸塩、塩化物、りん酸塩などの無機塩、例えば、酢酸塩、しゅう酸塩などの有機酸塩など）と、ポルフィリン環含有化合物とを、例えば、水、アルコール、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、ハロゲン化炭化水素、ニトリル類などの公知の溶媒中で混合することにより、ポルフィリン錯体を製造することができる。
- [0073] このような反応において、第２遷移金属の塩とポルフィリン環含有化合物との配合割合は、例えば、ポルフィリン環含有化合物に対して、第２遷移金属が等モル以上となる割合、より具体的には、ポルフィリン環含有化合物におけるポルフィリン環１モルに対して、第２遷移金属の塩における第２遷移金属が、例えば、１．１～３０モル、好ましくは、５～２０モルである。
- [0074] また、ポルフィリン錯体は、市販品としても入手可能であり、例えば、コバルト-テトラキス（*p*-メトキシフェニル）ポルフィリン錯体（CAS No. 28903-71-1、アルドリッチ社製）などが挙げられる。
- [0075] これらポルフィリン錯体は、単独使用または２種類以上併用することができる。
- [0076] 第２触媒において、第２遷移金属の含有割合（第２触媒の総量に対する第

2遷移金属の含有割合)は、例えば、1～50質量%、好ましくは、2～10質量%である。

[0077] このような第2触媒は、そのまま用いてもよいが、好ましくは、使用前に熱処理する。

[0078] 熱処理では、例えば、不活性ガス(例えば、窒素ガス、アルゴンガスなど)雰囲気下において、第2触媒を加熱する。

[0079] 熱処理条件としては、熱処理温度が、例えば、400～900℃、好ましくは、600～800℃であり、熱処理時間が、1～10時間、好ましくは、2～5時間である。

[0080] 第2触媒を熱処理することにより、第2触媒の酸素還元活性を向上することができる。

[0081] 一方、第2触媒を熱処理すると、第2触媒が凝集および粒成長し、その有効表面積が減少して、その結果、触媒活性が低下する場合がある。このような場合には、有効表面積を十分に確保するため、好ましくは、第2触媒の表面に細孔を形成する。

[0082] 第2触媒の表面に細孔を形成する方法としては、特に制限されず、公知の方法、例えば、可溶性粒子を第2触媒に埋め込み、その後、第2触媒の表面の可溶性粒子を除去する方法などが採用される。

[0083] この方法では、例えば、まず、上記熱処理前の第2触媒と、可溶性粒子とを混合する。

[0084] 可溶性粒子としては、特に制限されないが、例えば、第2触媒と可溶性粒子との混合時に、第2触媒と均一に分散でき、また、上記の熱処理によって融解することなく第2触媒を表面に均一に分布させ、また、熱処理の後に、酸またはアルカリ処理などにより溶解および除去される粒子などが挙げられる。

[0085] このような可溶性粒子としては、例えば、アモルファスシリカ、ヒュームドシリカ、コロイダルシリカ、および、それらの焼成体などが挙げられる。

[0086] これら可溶性粒子は、単独使用または2種類以上併用することができる。

- [0087] 可溶性粒子として、好ましくは、アモルファスシリカが挙げられる。
- [0088] 混合では、例えば、まず、第2触媒を、溶剤に、溶解および／または分散させる。
- [0089] 溶剤としては、特に制限されないが、例えば、水、例えば、プロトン性極性溶媒（例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、グリコールなどのアルコールなど）、非プロトン性極性溶媒（例えば、N, N-ジメチルホルムアミド（DMF）、N, N-ジメチルアセトアミド（DMAC）、ジメチルスルホキシド（DMSO）、N-メチルピロリドン（NMP）、アセトニトリル、ピペリジンなど）、アミン類（例えば、アンモニア、例えば、トリエチルアミン、ピリジンなど）、エーテル類（例えば、ジオキサン、テトラヒドロフラン（THF）など）、芳香族炭化水素類（例えば、ベンゼン、トルエン、キシレンなど）などが挙げられる。
- [0090] これら溶剤としては、単独使用または2種類以上併用することができる。
- [0091] 溶剤として、好ましくは、エーテル類、より好ましくは、テトラヒドロフランなどが挙げられる。
- [0092] 第2触媒と溶剤との配合割合は、第2触媒100質量部に対して、溶剤が、例えば、1000～100000質量部、好ましくは、5000～50000質量部である。
- [0093] これにより、第2触媒の溶液および／または分散液を得る。
- [0094] 次いで、この方法では、得られた第2触媒の溶液および／または分散液と、可溶性粒子とを、湿式混合などの公知の方法により混合する。
- [0095] 第2触媒の溶液および／または分散液と、可溶性粒子との配合割合は、例えば、第2触媒の溶液および／または分散液における第2触媒（固形分）100質量部に対して、可溶性粒子が、例えば、10～500質量部、好ましくは、50～200質量部である。
- [0096] これにより、第2触媒および可溶性粒子の溶液および／または分散液を得る。
- [0097] 次いで、この方法では、得られた第2触媒および可溶性粒子の溶液および

／または分散液を、乾燥させる。

[0098] 乾燥条件としては、乾燥温度が、例えば、 $-25 \sim 80^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは、 $15 \sim 50^{\circ}\text{C}$ であり、乾燥時間が、例えば、 $5 \sim 48$ 時間である。

[0099] 次に、上記の熱処理条件において、第2触媒および可溶性粒子を熱処理し、表面に可溶性粒子が埋め込まれた第2触媒を得る。

[0100] その後、この方法では、第2触媒の表面の可溶性粒子を、除去する。

[0101] 例えば、可溶性粒子としてアモルファスシリカが用いられる場合には、熱処理により、アモルファスシリカが結晶化し、シリカ（焼成体）となる場合がある。このような場合において、そのシリカを除去するためには、例えば、第2触媒を、アルカリ処理する。

[0102] アルカリ処理としては、第2触媒に、例えば、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムなどのアルカリ溶液を含浸させる。これにより、可溶性粒子が溶解され、その結果、第2触媒の表面に細孔が形成される。

[0103] このような第2触媒によれば、熱処理により第2触媒が凝集および粒成長する場合にも、表面に形成される細孔により、第2触媒の有効表面積が十分に確保されるため、優れた触媒活性を維持することができる。

[0104] なお、可溶性粒子を除去する方法としては、上記に限定されず、可溶性粒子の種類に応じて、例えば、水に浸漬する方法、酸処理する方法など、適宜選択することができる。

[0105] そして、これら第1触媒および第2触媒を含む酸素側電極3を形成するには、例えば、上述した燃料側電極2と同様の方法により電極インクを調製し、その電極インクを、電解質層4の他方（燃料側電極2が定着された一方に対する他方）の表面に塗布および乾燥させることにより、電解質層4とともに膜-電極接合体を形成する。

[0106] これによって、電解質層4における、燃料側電極2が定着された一方の表面とは異なる他方の表面に定着した酸素側電極3を得ることができる。すなわち、酸素側電極3が、電解質層4の他方の表面に定着されることによって、燃料側電極2および酸素側電極3は、電解質層4を挟んで対向配置され、

これにより、膜－電極接合体が形成される。

- [0107] 酸素側電極 3 において、第 1 触媒の配合割合は、第 1 触媒および第 2 触媒の総量 100 質量部に対して、10 質量部を超過し、90 質量部未満である。
- [0108] 第 1 触媒の配合割合が上記範囲であれば、酸素側電極における酸素還元反応を活性化させることができ、その結果、燃料電池の発電性能を向上させることができる。
- [0109] 一方、第 1 触媒の配合割合が上記上限以上である場合には、第 1 触媒と第 2 触媒とが拮抗的に作用し、酸素還元反応の活性が低下するため、第 1 触媒または第 2 触媒を単独で用いるよりも、燃料電池の発電性能が低下する。
- [0110] また、第 1 触媒の配合割合が上記下限以下である場合にも、第 1 触媒と第 2 触媒とが拮抗的に作用し、酸素還元反応の活性が低下するため、やはり、第 1 触媒または第 2 触媒を単独で用いるよりも、燃料電池の発電性能が低下する。
- [0111] 第 1 触媒の配合割合として、好ましくは、第 1 触媒および第 2 触媒の総量 100 質量部に対して、第 1 触媒が、20～80 質量部、より好ましくは、30～70 質量部である。
- [0112] 第 1 触媒の配合割合が上記範囲であれば、より一層、酸素側電極における酸素還元反応を活性化させることができ、その結果、燃料電池の発電性能を、さらに向上させることができる。
- [0113] また、酸素側電極 3 において、第 1 触媒中の遷移金属の使用量は、例えば、 $0.05 \sim 10 \text{ mg/cm}^2$ 、好ましくは、 $0.1 \sim 5 \text{ mg/cm}^2$ であり、また、第 2 触媒中の遷移金属の使用量が、例えば、 $0.04 \sim 8 \text{ mg/cm}^2$ 、好ましくは、 $0.08 \sim 4 \text{ mg/cm}^2$ である。またそれら第 1 触媒および第 2 触媒中の遷移金属の使用量の総量が、例えば、 $0.09 \sim 18 \text{ mg/cm}^2$ 、好ましくは、 $0.18 \sim 9 \text{ mg/cm}^2$ である。
- [0114] また、電解質層 4 の他方の表面に定着した酸素側電極 3 の厚みは、例えば、 $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ であり、好ましくは、 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ である。

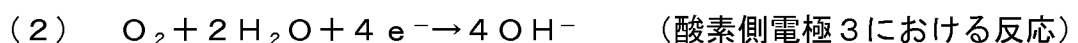
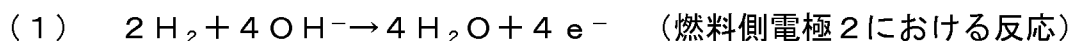
- [0115] 電解質層 4 は、アニオン成分を移動させることができる層であり、例えば、アニオン交換膜を用いて形成されている。アニオン交換膜としては、酸素側電極 3 で生成されるアニオン成分である水酸化物イオン (OH^-) を、酸素側電極 3 から燃料側電極 2 へ移動させることができる媒体であれば、特に限定されず、例えば、4 級アンモニウム基、ピリジニウム基などのアニオン交換基を有する固体高分子膜（アニオン交換樹脂）が挙げられる。
- [0116] 燃料電池セル S は、さらに、燃料供給部材 5 と酸素供給部材 6 とを備えている。燃料供給部材 5 は、ガス不透過性の導電性部材からなり、その一方の面が、燃料側電極 2 における電解質層 4 と接触している表面とは反対側の表面に、対向接触されている。そして、この燃料供給部材 5 には、燃料側電極 2 の全体に燃料を接触させるための燃料側流路 7 が、一方の面から凹む葛折状の溝として形成されている。なお、この燃料側流路 7 は、その上流側端部および下流側端部に、燃料供給部材 5 を貫通する供給口 8 および排出口 9 がそれぞれ連続して形成されている。
- [0117] また、酸素供給部材 6 も、燃料供給部材 5 と同様に、ガス不透過性の導電性部材からなり、その一方の面が、酸素側電極 3 における電解質層 4 と接触している表面とは反対側の表面に、対向接触されている。そして、この酸素供給部材 6 にも、酸素側電極 3 の全体に酸素（空気）を接触させるための酸素側流路 10 が、一方の面から凹む葛折状の溝として形成されている。なお、この酸素側流路 10 にも、その上流側端部および下流側端部に、酸素供給部材 6 を貫通する供給口 11 および排出口 12 がそれぞれ連続して形成されている。
- [0118] そして、この燃料電池 1 は、上述したように、燃料電池セル S が、複数積層されるスタック構造として形成されている。そのため、燃料供給部材 5 および酸素供給部材 6 は、図示されていないが、両面に燃料側流路 7 および酸素側流路 10 が形成されるセパレータとして構成される。
- [0119] なお、図 1 には表われていないが、燃料電池 1 には、導電性材料によって形成される集電板が備えられており、燃料電池 1 で発生した起電力は、集電

板に備えられた端子から外部に取り出される。

- [0120] また、試験的（モデル的）には、燃料供給部材 5 と酸素供給部材 6 とを、外部回路 13 によって接続し、その外部回路 13 に電圧計 14 を介在させることにより、燃料電池 1 で発生する電圧を計測することもできる。
- [0121] 次に、燃料電池 1 の発電について説明する。
- [0122] 燃料電池 1 では、酸素側流路 10 に空気が供給されるとともに、燃料側流路 7 に燃料が供給されることによって、発電が行なわれる。
- [0123] 燃料側流路 7 に供給される燃料としては、少なくとも水素を含む化合物、例えば、水素（ H_2 ）、例えば、メタン（ CH_4 ）、エタン（ C_2H_6 ）、プロパン（ C_3H_8 ）などの炭化水素類、メタノール（ CH_3OH ）、エタノール（ C_2H_5OH ）などのアルコール類、ヒドラジン（ NH_2NH_2 ）、水加ヒドラジン（ $NH_2NH_2 \cdot H_2O$ ）、炭酸ヒドラジン（ $(NH_2NH_2)_2CO_2$ ）、硫酸ヒドラジン（ $NH_2NH_2 \cdot H_2SO_4$ ）、モノメチルヒドラジン（ CH_3NHNH_2 ）、ジメチルヒドラジン（ $(CH_3)_2NNH_2$ 、 $CH_3NHNHCH_3$ ）、カルボンヒドラジド（ $(NHNH_2)_2CO$ ）などのヒドラジン類、例えば、尿素（ NH_2CONH_2 ）、例えば、アンモニア（ NH_3 ）、例えば、イミダゾール、1, 3, 5-トリアジン、3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾールなどの複素環類、例えば、ヒドロキシルアミン（ NH_2OH ）、硫酸ヒドロキシルアミン（ $NH_2OH \cdot H_2SO_4$ ）などのヒドロキシルアミン類などが挙げられる。これらは、単独または2種類以上併用してもよい。
- [0124] 上述した燃料化合物のうち、好ましくは、炭素を含まない化合物、すなわち、ヒドラジン（ NH_2NH_2 ）、水加ヒドラジン（ $NH_2NH_2 \cdot H_2O$ ）、硫酸ヒドラジン（ $NH_2NH_2 \cdot H_2SO_4$ ）、アンモニア（ NH_3 ）、ヒドロキシルアミン（ NH_2OH ）、硫酸ヒドロキシルアミン（ $NH_2OH \cdot H_2SO_4$ ）が挙げられる。燃料が、炭素を含まない化合物であれば、COによる触媒の被毒がないので耐久性の向上を図ることができ、実質的なゼロエミッションを実現することができる。
- [0125] また、燃料は、上述した燃料化合物をそのまま供給してもよいし、例えば

、水および／またはアルコール（例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノールなどの低級アルコール）などの溶液として供給してもよい。この場合、溶液中の燃料化合物の濃度は、燃料化合物の種類によっても異なるが、例えば、1～90質量%、好ましくは、1～30質量%である。さらに、燃料は、上述した燃料化合物をガス（例えば、蒸気）として供給してもよい。

[0126] そして、燃料電池1における発電を、より具体的に説明すると、燃料が供給された燃料側電極2では、燃料から水素（ H_2 ）が生成し、この水素（ H_2 ）の酸化反応によって、水素（ H_2 ）から電子（ e^- ）が解放され、プロトン（ H^+ ）が生成する。水素（ H_2 ）から解放された電子（ e^- ）は、外部回路13を経由して酸素側電極3に到達する。つまり、この外部回路13を通過する電子（ e^- ）が、電流となる。一方、酸素側電極3では、電子（ e^- ）と、外部からの供給もしくは燃料電池1における反応で生成した水（ H_2O ）と、酸素側流路10を流れる空気中の酸素（ O_2 ）とが反応して、水酸化物イオン（ OH^- ）が生成する（下記反応式（2）参照）。そして、生成した水酸化物イオン（ OH^- ）は、電解質層4を通過して燃料側電極2に到達する。水酸化物イオン（ OH^- ）が燃料側電極2に到達すると、燃料側電極2では、水酸化物イオン（ OH^- ）と、燃料中の水素（ H_2 ）とが反応して、電子（ e^- ）と水（ H_2O ）が生成する（下記反応式（1）参照）。生成した電子（ e^- ）は、燃料供給部材5から外部回路13を介して酸素供給部材6に移動して、酸素側電極3へ供給される。このような燃料側電極2および酸素側電極3における電気化学的反応が連続的に行なわれることによって、燃料電池1内に閉回路が形成されて起電力が生じ、発電が行なわれる。



なお、この燃料電池1の運転条件は、特に限定されないが、例えば、燃料側電極2側の加圧が100kPa以下、好ましくは、50kPa以下であり

、酸素側電極 3 側の加圧が 1 0 0 k P a 以下、好ましくは、5 0 k P a 以下であり、燃料電池セル S の温度が 3 0 ~ 1 0 0 °C、好ましくは、6 0 ~ 9 0 °C として設定される。

[0127] 以上、本発明の一実施形態を説明したが、本発明は、他の形態で実施することが可能である。

[0128] 例えば、上述の実施形態では、固体高分子型燃料電池を例示して本発明を説明したが、本発明は、例えば、電解質層 4 として K O H 水溶液や N a O H 水溶液などを用いるアルカリ型、例えば、熔融炭酸塩型、固体電解質型など、各種燃料電池にも適用することができる。

[0129] そして、本発明の燃料電池の用途としては、例えば、自動車、船舶、航空機などにおける駆動用モータの電源や、携帯電話機などの通信端末における電源などが挙げられる。

実施例

[0130] 次に、本発明を実施例および比較例に基づいて説明するが、本発明は下記の実施例によって限定されるものではない。

[0131] 製造例 1（第 1 触媒の製造）

1) ポリピロールカーボンコンポジット（P P y - C）の作製

純水 7 5 m L に、カーボン（E - T E K 社製 V u l c a n X C - 7 2、比表面積 2 5 0 m²/g）1 0 g と酢酸（酢酸濃度 1 0 0 %）2 . 5 m L とを加え、室温（約 2 5 °C）で 2 0 分間攪拌して、カーボンが分散したカーボン分散液を調製した。次いで、このカーボン分散液にピロール（A l d r i c h 社製）2 g を加え、室温で 5 分間攪拌した。さらに、このカーボン分散液に濃度 1 0 % の過酸化水素 1 0 m L を加え、室温で 1 時間攪拌することにより、ピロールを酸化重合させた。その後、このカーボン分散液を濾過して温水洗浄し、9 0 °C で真空乾燥した。これにより、カーボン上にピロールが重合した P P y - C 乾燥粉末を得た。

[0132] 2) コバルト担持 P P y - C の作製

1) で得られた P P y - C 乾燥粉末 2 g を、純水 4 4 m L に加え、8 0 °C

まで加熱しながら30分間攪拌して、PPy-Cが分散したPPy-C分散液を得た。次いで、硝酸コバルト（II）六水和物1.1gを、11mLの純水に溶解させ、コバルト含有水溶液を調製した。そして、このコバルト含有水溶液を、PPy-C分散液に加え、80℃で30分間攪拌することによって、コバルト-PPy-C混合液を得た。続いて、水素化ホウ素ナトリウム5.23gと水酸化ナトリウム0.37gとを、500mLの純水に溶解させ、アルカリ水溶液を調製した。次いで、コバルト-PPy-C混合液のpHが11.1になるまで、アルカリ水溶液を徐々に加えた後、このコバルト-PPy-C混合液80℃で30分間放置した。なお、2）におけるこの操作（アルカリ水溶液を加える操作）に至るまでの操作は全て、窒素雰囲気で行なった。その後、コバルト-PPy-C混合液を濾過して温水洗浄し、90℃で真空乾燥した。これにより、PPy-Cにコバルトが担持されたコバルト担持PPy-C（コバルトの担持濃度：10質量%）の乾燥粉末を得た。

[0133] 製造例2（第2触媒の製造）

コバルト-テトラキス（p-メトキシフェニル）ポルフィリン錯体（CAS No. 28903-71-1、アルドリッチ社製）（以下、ポルフィリン錯体と称する。）1gを、テトラヒドロフラン（THF）200mLに溶解させた。

[0134] 次いで、得られた溶液に、アモルファスシリカ（商品名：ヒュームドシリカHS-5、キャボットコーポレーション社製）1gを加え、攪拌した後、一晩（10時間、室温）乾燥させた。次いで、得られた乾燥物を、窒素雰囲気下において、700℃で4時間焼成（熱処理）した。

[0135] 続いて、得られた焼成体に、7mol/Lの水酸化カリウム水溶液を含浸させ、焼成体に含まれるシリカを溶解させ、その後、ろ過し、洗浄して、乾燥させた。

[0136] その後、得られた乾燥体を粉砕し、ポルフィリン錯体の焼成粉末（コバルトの含有割合：8質量%）を得た。

[0137] 参考実施例 1

製造例 1 で得られたコバルト担持 PPy-C の乾燥粉末 7 mg と、製造例 2 で得られたポルフィリン錯体の焼成粉末 3 mg とを混合し（質量比 コバルト担持 PPy-C : ポルフィリン錯体 = 7 : 3）、混合粉末 10 mg を得た。

[0138] 次いで、得られた混合粉末 10 mg、純水 800 μ L、および、2-プロパノール 200 μ L を混合し、第 1 インクを調製した。

[0139] 次いで、得られた第 1 インク 100 μ L、純水 700 μ L、2-プロパノール 150 μ L、および、ナフィオン（商標登録 デュポン社）溶液（イオン交換樹脂 商品名：Nafion 5wt. % dispersion 70160（製品番号）、Aldrich 社製）を水で 10 倍希釈した溶液 50 μ L を混合し、第 2 インクを調製した。

[0140] その後、第 2 インク 10 μ L をマイクロピペットで秤取して、グラッシーカーボン電極上に滴下した。その後、このグラッシーカーボンを乾燥することにより、テストピース 1 を得た。

[0141] テストピース 1 において、電極におけるコバルトの担持量は、30 μ g / cm^2 とした。

[0142] また、テストピース 1 において、コバルト担持 PPy-C 由来のコバルトと、ポルフィリン錯体由来のコバルトとの質量比（コバルト担持 PPy-C 由来のコバルト : ポルフィリン錯体由来のコバルト）は、74 : 26 であった。

[0143] 参考実施例 2

製造例 1 で得られたコバルト担持 PPy-C の乾燥粉末 5 mg と、製造例 2 で得られたポルフィリン錯体の焼成粉末 5 mg とを混合した（質量比 コバルト担持 PPy-C : ポルフィリン錯体 = 5 : 5）以外は、参考実施例 1 と同様にして、テストピース 2 を得た。

[0144] テストピース 2 において、電極におけるコバルトの担持量は、30 μ g / cm^2 とした。

[0145] また、テストピース 2 において、コバルト担持 PPy-C 由来のコバルトと、ポルフィリン錯体由来のコバルトとの質量比（コバルト担持 PPy-C 由来のコバルト：ポルフィリン錯体由来のコバルト）は、56：44であった。

[0146] 参考実施例 3

製造例 1 で得られたコバルト担持 PPy-C の乾燥粉末 3 mg と、製造例 2 で得られたポルフィリン錯体の焼成粉末 7 mg とを混合した（質量比 コバルト担持 PPy-C：ポルフィリン錯体＝3：7）以外は、参考実施例 1 と同様にして、テストピース 3 を得た。

[0147] テストピース 3 において、電極におけるコバルトの担持量は、 $30 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ とした。

[0148] また、テストピース 3 において、コバルト担持 PPy-C 由来のコバルトと、ポルフィリン錯体由来のコバルトとの質量比（コバルト担持 PPy-C 由来のコバルト：ポルフィリン錯体由来のコバルト）は、35：65であった。

[0149] 参考実施例 4

製造例 1 で得られたコバルト担持 PPy-C の乾燥粉末 3 mg と、製造例 2 で得られたポルフィリン錯体の焼成粉末 7 mg とを混合した（質量比 コバルト担持 PPy-C：ポルフィリン錯体＝8：2）以外は、参考実施例 1 と同様にして、テストピース 3 を得た。

[0150] テストピース 3 において、電極におけるコバルトの担持量は、 $30 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ とした。

[0151] また、テストピース 3 において、コバルト担持 PPy-C 由来のコバルトと、ポルフィリン錯体由来のコバルトとの質量比（コバルト担持 PPy-C 由来のコバルト：ポルフィリン錯体由来のコバルト）は、84：16であった。

[0152] 参考実施例 5

製造例 1 で得られたコバルト担持 PPy-C の乾燥粉末 3 mg と、製造例

2で得られたポルフィリン錯体の焼成粉末7mgとを混合した（質量比 コバルト担持PPy-C：ポルフィリン錯体＝2：8）以外は、参考実施例1と同様にして、テストピース3を得た。

[0153] テストピース3において、電極におけるコバルトの担持量は、 $30\mu\text{g}/\text{cm}^2$ とした。

[0154] また、テストピース3において、コバルト担持PPy-C由来のコバルトと、ポルフィリン錯体由来のコバルトとの質量比（コバルト担持PPy-C由来のコバルト：ポルフィリン錯体由来のコバルト）は、24：76であった。

[0155] 参考試験例1（酸素側電極の活性測定）

酸素側電極の活性は、回転ディスク電極による電気化学測定法（サイクリックボルタンメトリー）で測定した。

[0156] より具体的には、窒素バブリングによって酸素を脱気した $1\text{mol}/\text{L}$ の水酸化カリウム水溶液中で電位を走査し、参考実施例1～5で得られたテストピースの安定化およびバックグラウンド測定を行なった。

[0157] 次いで、この水溶液中に、酸素をバブリングすることによって酸素を飽和させ、ポテンシオスタット（対極：Pt線）（商品名：Pt wire、ニラコ社製）で電位を走査し、酸素還元反応（反応式： $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$ ）を惹起させ、テストピース1～3の電極（酸素側電極）の酸素還元活性を測定した。なお、電位の走査範囲は、実施例1および比較例1については、 -0.32V （vs. RHE）～ 1.02V （vs. RHE）とした。また、電極回転数は 1600rpm とした。

[0158] 得られた電位－電流曲線を、図2および図3に示す。

[0159] テストピース1～5、すなわち、コバルト担持PPy-Cとポルフィリン錯体との混合比（質量比 コバルト担持PPy-C：ポルフィリン錯体）が、8：2、7：3、5：5、3：7、および、2：8のテストピースの全てにおいて、同程度の酸素還元活性が得られることが確認された。

[0160] これにより、参考実施例1～5の酸素側電極を備えた燃料電池では、酸素

側電極における酸素還元反応を活性化させることができ、発電性能を向上させることができることが確認された。

[0161] 実施例 1

(1) 膜－電極接合体の作製

(1-1) 燃料側電極の形成

ニッケル 0.2 g と、2 質量%アニオン交換樹脂溶液（溶媒：THF + 1-プロパノール（1 : 4 質量比））1.1 g とを混合し、得られた混合物を、溶媒（THF + 1-プロパノール（1 : 4 質量比））5.1 mL に加えた。そして、25℃で15分間攪拌することにより、ニッケルを担持したアニオン交換樹脂の燃料側電極インクを調製した。

[0162] 得られた燃料側電極インクを、アニオン交換膜の一方の表面を被覆するように、スプレー法により塗布した。

[0163] その後、25℃で乾燥することにより、厚み20 μm の燃料側電極を形成した。得られた燃料側電極のニッケル担持量は、2.5 mg / cm^2 であった。

[0164] (1-2) 酸素側電極の形成

製造例1で得られたコバルト担持PPy-Cの乾燥粉末0.1 g と、製造例2で得られたポルフィリン錯体の焼成粉末0.1 g と（質量比 コバルト担持PPy-C : ポルフィリン錯体 = 5 : 5）、2 質量%アニオン交換樹脂溶液1.9 g（溶媒：THF + 1-プロパノール（1 : 4 質量比））とを混合した。

[0165] そして、得られた混合物を、同溶媒（THF + 1-プロパノール（1 : 4 質量比））3 mL に加え、室温で15分攪拌することにより、酸素側電極インクを調製した。

[0166] 得られた酸素側電極インクを、アニオン交換膜の他方（燃料側電極が形成される一方に対する他方）の表面を被覆するように、スプレー法により塗布した。

[0167] その後、室温で乾燥することにより、酸素側電極を形成した。得られた酸

素側電極のコバルト担持量は、 0.2 mg/cm^2 であった。

[0168] 以上の工程を経ることにより、燃料側電極、空気側電極および電解質層を備える膜－電極接合体を作製した。

(2) 単位セルの組立

(1) で得られた膜－電極接合体の燃料側電極層および空気側電極層それぞれに導電性多孔質体のカーボンシート（ガス拡散層）を接合し、カーボンシートが接合された膜－電極接合体にＯリング（シール材）を取り付け、燃料側セパレータと空気側セパレータとで挟み込むことにより、単位セルを組み立てた。

[0169] 比較例 1

上記（１－２）酸素側電極の形成において、製造例 1 で得られたコバルト担持 PPy-C の乾燥粉末 0.2 g を用い、製造例 2 で得られたポルフィリン錯体の焼成粉末を混合しなかった（質量比 コバルト担持 PPy-C : ポルフィリン錯体 = $10 : 0$ ）以外は、実施例 1（１）と同様にして、膜－電極接合体を作製した。酸素側電極のコバルト担持量は、 0.2 mg/cm^2 であった。

[0170] また、実施例 1（２）と同様にして、単位セルを組み立てた。

[0171] 比較例 2

上記（１－２）酸素側電極の形成において、製造例 1 で得られたコバルト担持 PPy-C の乾燥粉末 0.18 g と、製造例 2 で得られたポルフィリン錯体の焼成粉末 0.02 g とを混合した（質量比 コバルト担持 PPy-C : ポルフィリン錯体 = $9 : 1$ ）以外は、実施例 1（１）と同様にして、膜－電極接合体を作製した。酸素側電極のコバルト担持量は、 0.2 mg/cm^2 であった。

[0172] また、実施例 1（２）と同様にして、単位セルを組み立てた。

[0173] 比較例 3

上記（１－２）酸素側電極の形成において、製造例 1 で得られたコバルト担持 PPy-C の乾燥粉末 0.02 g と、製造例 2 で得られたポルフィリン

錯体の焼成粉末 0.18 g とを混合した（質量比 コバルト担持 PPy-C : ポルフィリン錯体 = 1 : 9）以外は、実施例 1（1）と同様にして、膜－電極接合体を作製した。酸素側電極のコバルト担持量は、0.2 mg/cm² であった。

[0174] また、実施例 1（2）と同様にして、単位セルを組み立てた。

[0175] 比較例 4

上記（1－2）酸素側電極の形成において、製造例 2 で得られたポルフィリン錯体の焼成粉末 0.2 g を用い、製造例 1 で得られたコバルト担持 PPy-C の乾燥粉末を混合しなかった（質量比 コバルト担持 PPy-C : ポルフィリン錯体 = 0 : 10）以外は、実施例 1（1）と同様にして、膜－電極接合体を作製した。酸素側電極のコバルト担持量は、0.2 mg/cm² であった。

[0176] また、実施例 1（2）と同様にして、単位セルを組み立てた。

[0177] 試験例 1（発生電圧の測定）

実施例 1 および比較例 1～4 で組み立てた単位セルに対して、燃料側電極には水加ヒドラジン 1 mol/dm³・1 N-KOH 水溶液を、2 mL/min の速度で供給し、空気側電極には、50℃の飽和加湿空気を 0.5 L/min の速度で供給した。なお、単位セルの運転条件は、供給圧を 20 kPa・abs とし、セル運転温度は 80℃とした。

[0178] このときの電流密度および電圧を、電子負荷（Scribner 社製）により測定した。その結果を図 4 に示す。

[0179] 本発明は、以上の記載に限定されるものではなく、特許請求の範囲に記載した事項の範囲において、種々の設計変更を施すことが可能である。

[0180] なお、上記説明は、本発明の例示の実施形態として提供したが、これは単なる例示にすぎず、限定的に解釈してはならない。当該技術分野の当業者によって明らかな本発明の変形例は、後記の特許請求の範囲に含まれるものである。

産業上の利用可能性

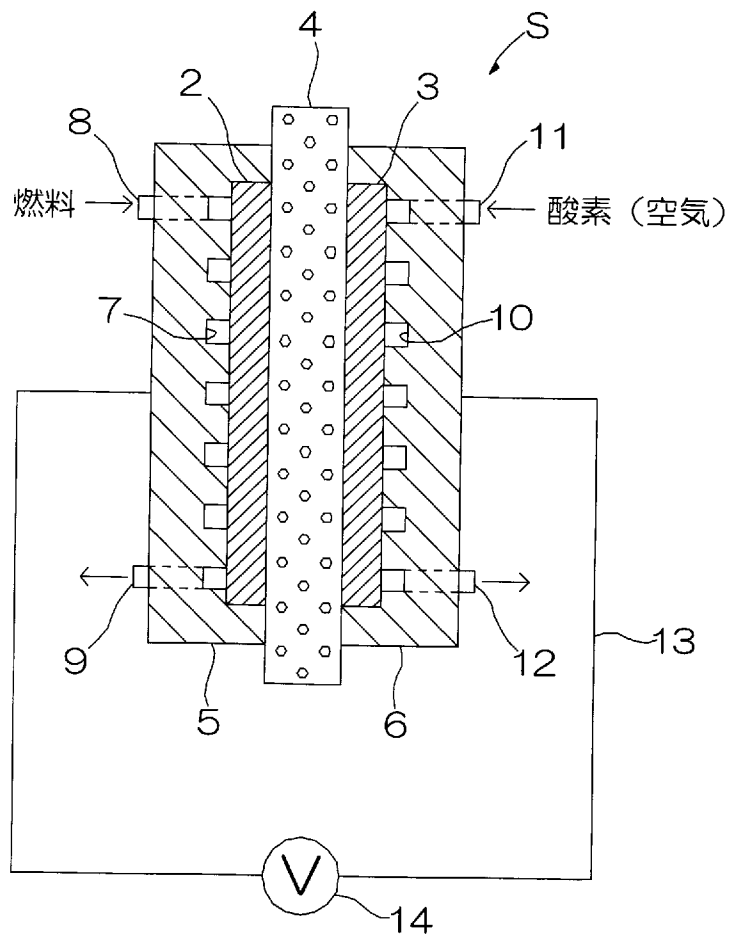
[0181] 本発明の燃料電池は、自動車、船舶、航空機などにおける駆動用モータの電源や、携帯電話機などの通信端末における電源などとして、好適に用いられる。

請求の範囲

- [請求項1] アニオン成分を移動させることができる電解質と、前記電解質を挟んで対向配置された燃料側電極および酸素側電極とを含み、
- 前記酸素側電極は、第1遷移金属およびポリピロールを含む第1触媒と、第2遷移金属およびポルフィリン環含有化合物を含む第2触媒とを含み、
- 前記第1触媒の配合割合が、前記第1触媒および前記第2触媒の総量100質量部に対して、10質量部を超過し、90質量部未満であることを特徴とする、燃料電池。
- [請求項2] 前記第1触媒の配合割合が、前記第1触媒および前記第2触媒の総量100質量部に対して、20～80質量部であることを特徴とする、請求項1に記載の燃料電池。
- [請求項3] 前記第1遷移金属および前記第2遷移金属が、コバルトであることを特徴とする、請求項1に記載の燃料電池。

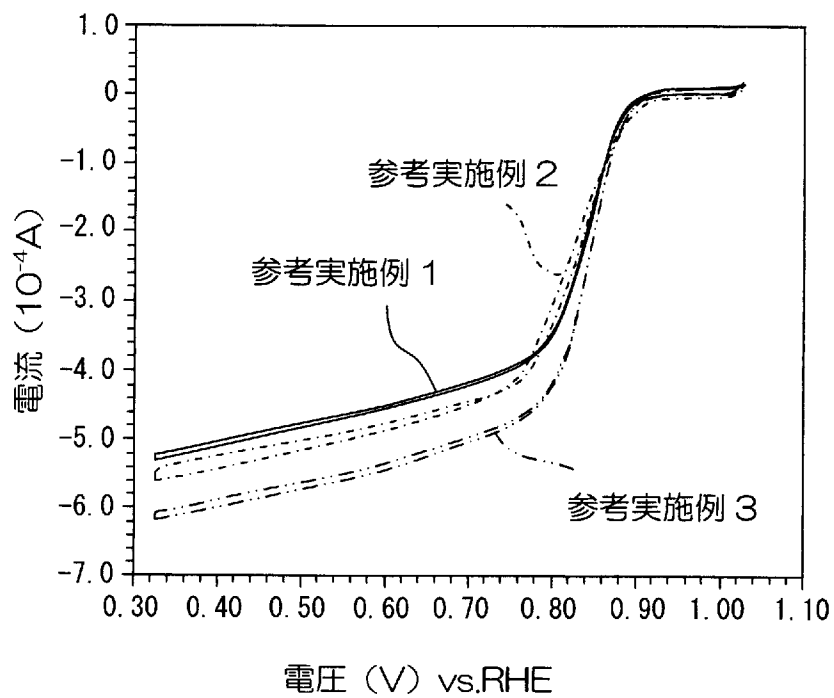
[図1]

図 1



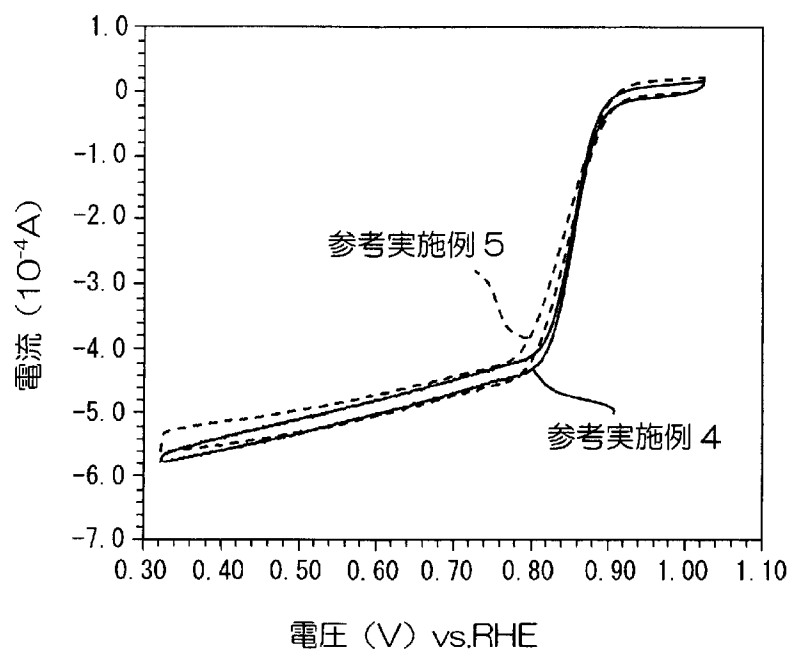
[図2]

図 2



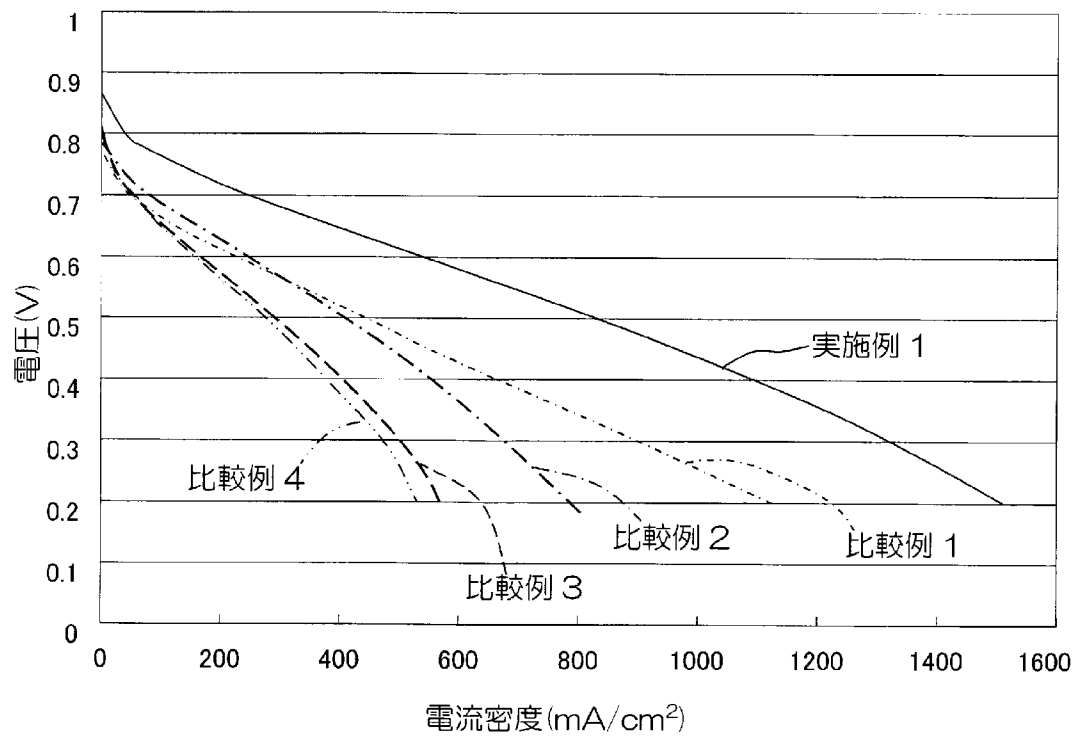
[図3]

図 3



[図4]

図4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/056874

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/90(2006.01) i, H01M8/02(2006.01) i, H01M8/10(2006.01) n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M4/86-H01M4/98, H01M8/00-H01M8/24, B01J21/00-B01J38/74

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	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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	WO 2006/083029 A1 (Toyota Motor Corp.), 10 August 2006 (10.08.2006), entire text & US 2008/0233466 A1 & EP 1854539 A1	1-3
A	WO 2008/117485 A1 (Daihatsu Motor Co., Ltd.), 02 October 2008 (02.10.2008), entire text & US 2010/0035111 A & EP 2133946 A1	1-3
A	JP 2005-044664 A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), 17 February 2005 (17.02.2005), entire text (Family: none)	1-3

☒ 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
21 April, 2011 (21.04.11)

Date of mailing of the international search report
10 May, 2011 (10.05.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/056874

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-066592 A (Toyota Motor Corp.), 17 March 2005 (17.03.2005), entire text (Family: none)	1-3
A	JP 2007-237092 A (Toyota Motor Corp.), 20 September 2007 (20.09.2007), entire text & US 2009/0246601 A & EP 1996749 A & WO 2007/105810 A1	1-3
A	JP 2000-157871 A (Japan Science and Technology Corp.), 13 June 2000 (13.06.2000), entire text (Family: none)	1-3

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M4/90(2006.01)i, H01M8/02(2006.01)i, H01M8/10(2006.01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M4/86 - H01M4/98, H01M8/00 - H01M8/24, B01J21/00 - B01J38/74

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 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 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
A	WO 2006/083029 A1（トヨタ自動車株式会社）2006.08.10, 全文 & US 2008/0233466 A1 & EP 1854539 A1	1-3
A	WO 2008/117485 A1（ダイハツ工業株式会社）2008.10.02, 全文 & US 2010/0035111 A & EP 2133946 A1	1-3
A	JP 2005-044664 A（株式会社豊田中央研究所）2005.02.17, 全文（ファミリーなし）	1-3

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 1 . 0 4 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

1 0 . 0 5 . 2 0 1 1

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）

長谷川 真一

4 X

4 0 3 8

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

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2005-066592 A (トヨタ自動車株式会社) 2005.03.17, 全文 (ファミリーなし)	1-3
A	JP 2007-237092 A (トヨタ自動車株式会社) 2007.09.20, 全文 & US 2009/0246601 A & EP 1996749 A & WO 2007/105810 A1	1-3
A	JP 2000-157871 A (科学技術振興事業団) 2000.06.13, 全文 (ファミリーなし)	1-3