

(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
2019年5月23日(23.05.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/097631 A1

(51) 国際特許分類:

H01M 4/90 (2006.01) *H01M 4/92* (2006.01)
H01M 4/86 (2006.01) *H01M 8/10* (2016.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/041282

(22) 国際出願日: 2017年11月16日(16.11.2017)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人: 日 清 紡 ホ ール デ ィ ン グ ス 株
式 会 社 (NISSHINBO HOLDINGS INC.) [JP/JP];
〒1038650 東京都中央区日本橋人形町二丁
目31番11号 Tokyo (JP).

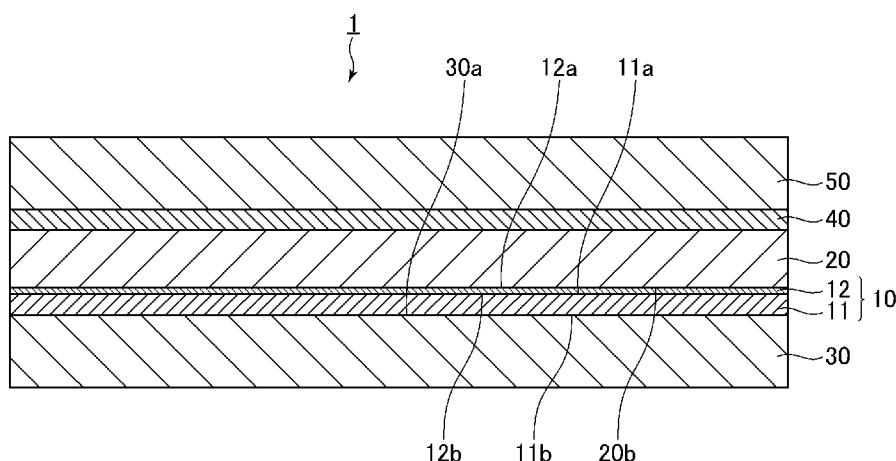
(72) 発明者: 岸 本 武 亮 (KISHIMOTO, Takeaki);
〒2670056 千葉県千葉市緑区大野台1-2-3
日清紡ホールディングス株式会社内 Chiba
(JP). 小 林 義 和 (KOBAYASHI, Yoshikazu);

〒2670056 千葉県千葉市緑区大野台1-2-3
日清紡ホールディングス株式会社内 Chiba
(JP). 藤井 千弘 (FUJII, Chihiro); 〒2670056 千
葉県千葉市緑区大野台1-2-3 日清紡ホ
ールディングス株式会社内 Chiba (JP). シュ
イエ (Siyu Ye); V5H1S2 ブリティッシュコロ
ンビア州、バーナービー、オークランドスト
リート5683 British Columbia (CA). ダステ
ィン ウィリアム エイチ バンハム (Dustin William
H Banham); V7S2H8 ブリティッシュコロ
ンビア州、ウエストバンクーバー、ワイルド
ウッドレーン990 British Columbia (CA).

(74) 代理人: 特許業務法人はるか国際特許
事務所 (HARUKA PATENT & TRADEMARK
ATTORNEYS); 〒1020085 東京都千代田区六番
町3六番町SKビル5階 Tokyo (JP).

(54) Title: CATHODE, MEMBRANE ELECTRODE ASSEMBLY, AND BATTERY

(54) 発明の名称: カソード、膜電極接合体及び電池



(57) Abstract: Provided are a cathode having excellent durability, a membrane electrode assembly, and a battery. A cathode (10) of a battery including an electrolyte membrane (20) includes: a first layer (11) containing a carbon catalyst at 0.3-9.0 mg/cm²; and a second layer (12), which is disposed between the electrolyte membrane (20) and the first layer (11) in the battery, and which contains platinum at 0.002-0.190 mg/cm².

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(57) 要約: 優れた耐久性を有するカソード、膜電極接合体及び電池を提供する。カソードは、電解質膜(20)を含む電池のカソード(10)であって、 0.3 mg/cm^2 以上、 9.0 mg/cm^2 以下の炭素触媒を含む第一の層(11)と、前記電池において前記電解質膜(20)と前記第一の層(11)との間に配置される、 0.002 mg/cm^2 以上、 0.190 mg/cm^2 以下の白金を含む第二の層(12)と、を含む。

明 細 書

発明の名称：カソード、膜電極接合体及び電池

技術分野

[0001] 本発明は、カソード、膜電極接合体及び電池に関する。

背景技術

[0002] 現在、燃料電池の電極用触媒としては、白金触媒が使用されている。しかしながら、白金の埋蔵量は限られていること、固体高分子形燃料電池（PEFC）においては白金の使用によってコストが高くなること等、解決すべき問題が多い。特に、PEFCのカソードにおいては、十分な発電性能及び耐久性を得るために多量の白金触媒が必要とされるという問題がある。また、白金触媒は一酸化炭素、二酸化硫黄、一酸化窒素、二酸化窒素等のガスが吸着することで被毒されやすいという問題がある。このため、白金触媒を使用しない又は白金触媒の使用量を低減する代替技術の開発が進められている。

[0003] 例えば、特許文献1には、触媒とアイオノマーとを含む層Aと、触媒とアイオノマーとを含む層Bとが積層された電極構造体であり、層Aに含まれる触媒は70重量%以上が炭素触媒であり、層Bに含まれる触媒は70重量%以上が白金担持カーボン触媒である、燃料電池用カソード電極構造体が記載されている。

[0004] また、特許文献2には、電解質層と、当該電解質層の厚み方向一方側に配置され、燃料が供給される燃料側電極と、当該電解質層の厚み方向他方側に配置され、酸素が供給される酸素側電極と、当該電解質層および当該酸素側電極の間に配置され、当該電解質層を通過した燃料を分解する燃料分解層とを備える燃料電池が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2016-015283号公報

特許文献2：特開2016-207575号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、従来、燃料電池のカソードの耐久性は十分なものではなかった。

[0007] 本発明は、上記課題に鑑みて為されたものであり、優れた耐久性を有するカソード、膜電極接合体及び電池を提供することをその目的の一つとする。

課題を解決するための手段

[0008] 上記課題を解決するための本発明の一実施形態に係るカソードは、電解質膜を含む電池のカソードであって、 0.3 mg/cm^2 以上、 9.0 mg/cm^2 以下の炭素触媒を含む第一の層と、前記電池において前記電解質膜と前記第一の層との間に配置される、 0.002 mg/cm^2 以上、 0.190 mg/cm^2 以下の白金を含む第二の層と、を含む。本発明によれば、優れた耐久性を有するカソードが提供される。

[0009] 前記炭素触媒は、鉄を含み、窒素雰囲気下での熱重量分析において測定される 200°C から 1200°C までの重量減少率 12.0 重量%以下を示し、前記鉄のK吸収端のX線吸収微細構造分析において下記（a）及び／又は（b）：（a） 7110 eV の規格化吸光度に対する 7130 eV の規格化吸光度の比が 7.0 以上である；、（b） 7110 eV の規格化吸光度に対する 7135 eV の規格化吸光度の比が 7.0 以上である；を示す炭素構造を含むこととしてもよい。

[0010] 前記炭素触媒は、全細孔容積に対するメソ孔容積の割合が 20% 以上であることとしてもよい。前記炭素触媒は、誘導結合プラズマ質量分析により測定される鉄の含有量が 0.01 重量%以上であることとしてもよい。前記炭素触媒は、燃焼法による元素分析で測定される窒素原子含有量 1.0 重量%以上を示すこととしてもよい。前記炭素触媒は、燃焼法による元素分析で測定される、炭素原子含有量に対する窒素原子含有量の割合 1.1% 以上を示すこととしてもよい。前記炭素触媒は、鉄と、鉄以外の金属とを含むこととしてもよい。前記炭素触媒は、BET法で測定される比表面積が $800\text{ m}^2/$

g 以上であることとしてもよい。

[0011] 前記第一の層は、電解質材料を含み、前記第一の層の重量から前記電解質材料の重量を減じて得られる残重量に対する前記電解質材料の重量の比が0.30以上であることとしてもよい。前記第二の層は、電解質材料を含み、前記第二の層の重量から前記電解質材料の重量を減じて得られる残重量に対する前記電解質材料の重量の比が0.05以上であることとしてもよい。前記第一の層における前記炭素触媒の含有量に対する、前記第二の層における前記白金の含有量の割合が20.00重量%以下であることとしてもよい。前記第一の層及び／又は前記第二の層は、EW値が300以上、1100以下の電解質材料を含むこととしてもよい。

[0012] 上記課題を解決するための本発明の一実施形態に係る膜電極接合体は、前記いずれかのカソードと、アノードと、前記カソードと前記アノードとの間に配置される電解質膜とを含む。本発明によれば、優れた耐久性を有する膜電極接合体が提供される。

[0013] 上記課題を解決するための本発明の一実施形態に係る電池は、前記いずれかのカソード又は前記膜電極接合体を含む。本発明によれば、優れた耐久性を有する電池が提供される。前記電池は、燃料電池であることとしてもよい。

発明の効果

[0014] 本発明によれば、優れた耐久性を有するカソード、膜電極接合体及び電池が提供される。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]本発明の一実施形態の一例に係る膜電極接合体について、その断面を示す説明図である。

[図2]本発明の一実施形態に係る実施例において、熱重量分析で炭素触媒の重量減少率を測定した結果の一例を示す説明図である。

[図3]本発明の一実施形態に係る実施例において、鉄のK吸収端のX線吸収微細構造分析を行った結果の一例を示す説明図である。

[図4A]本発明の一実施形態に係る実施例において、炭素触媒を評価した結果の一例を示す説明図である。

[図4B]本発明の一実施形態に係る実施例において、炭素触媒を評価した結果の他の例を示す説明図である。

[図5]本発明の一実施形態に係る実施例において、耐久性を評価した結果の一例を示す説明図である。

発明を実施するための形態

[0016] 以下に、本発明の一実施形態に係るカソード、膜電極接合体及び電池について説明する。なお、本発明は本実施形態で示す例に限られない。

[0017] 本実施形態に係るカソードは、電解質膜を含む電池のカソードであって、 0.3 mg/cm^2 以上、 9.0 mg/cm^2 以下の炭素触媒を含む第一の層と、当該電池において当該電解質膜と当該第一の層との間に配置される、 0.002 mg/cm^2 以上、 0.190 mg/cm^2 以下の白金を含む第二の層と、を含む。

[0018] 本実施形態に係る膜電極接合体（以下、「MEA」という。）は、本実施形態に係るカソードと、アノードと、当該カソードと当該アノードとの間に配置される電解質膜とを含む。本実施形態に係る電池は、本実施形態に係るカソード又は本実施形態に係るMEAを含む。

[0019] 本発明の発明者らは、優れた耐久性を有するカソード、MEA及び電池を実現するための技術的手段について鋭意検討を重ねた結果、カソードが、特定の範囲内の量で炭素触媒を含む第一の層と、当該第一の層と、当該MEA又は電池の電解質膜との間に配置される、特定の範囲内の量で白金を含む第二の層とを含むことによって、優れた耐久性が達成されることを独自に見出した。

[0020] 図1には、本実施形態の一例に係るMEA1について、その断面を示す。なお、本明細書においては、主に図1に示す例を参照しながら本実施形態を説明するが、図1は、あくまでもMEA1の構造を概念的に示すものであって、本発明は、図1に示される当該MEA1、及び当該MEA1を構成する

要素の大きさ、形状、位置関係等の具体的な態様に限定されない。

[0021] 図1に示すように、MEA1は、一对のガス拡散層30、50と、当該一对のガス拡散層30、50の間に配置される電解質膜20と、一方の当該ガス拡散層30と、当該電解質膜20との間に配置されるカソード10と、他方の当該ガス拡散層50と、当該電解質膜20との間に配置されるアノード40と、を含む。

[0022] すなわち、カソード10は、MEA1又は電池において、電解質膜20とガス拡散層30との間に配置される。カソード10は、炭素触媒を含む第一の層（以下、「CC層」という。）11と、白金を含む第二の層（以下、「Pt層」という。）12とを含む。すなわち、カソード10は、触媒を含む触媒層を含み、当該触媒層は、CC層11とPt層12とを含む。

[0023] カソード10において、CC層11とPt層12とは積層されているが、後述のとおり、当該CC層11とPt層12との間に他の層が含まれていてもよい。CC層11は、MEA1又は電池において、ガス拡散層30とPt層12との間に配置される。すなわち、カソード10は、MEA1又は電池においてガス拡散層30とPt層12との間に配置される位置にCC層11を含む。Pt層12は、MEA1又は電池において、電解質膜20とCC層11との間に配置される。すなわち、カソード10は、MEA1又は電池において電解質膜20とCC層11との間に配置される位置にPt層12を含む。

[0024] CC層11は、特定の範囲内の量で、酸素還元反応を触媒する活性（以下、「酸素還元活性」という。）を有する炭素触媒を含む。すなわち、CC層11は、 0.3 mg/cm^2 以上、 9.0 mg/cm^2 以下の炭素触媒を含む。CC層11の炭素触媒含有量（ mg/cm^2 ）は、当該CC層11の単位面積（ 1 cm^2 ）あたり、当該CC層11に含まれる炭素触媒の重量（ mg ）である。したがって、CC層11の炭素触媒含有量（ mg/cm^2 ）は、当該CC層11に含まれる炭素触媒の重量（ mg ）を、当該CC層11の面積（図1に示す例では、ガス拡散層30の表面30aに対向する、CC層11の表

面 1 1 b の面積) (cm^2) で除することにより得られる。

[0025] CC層 1 1 の炭素触媒含有量は、 0.3 mg/cm^2 以上、 9.0 mg/cm^2 以下の範囲内であれば特に限られないが、例えば、 0.4 mg/cm^2 以上、 9.0 mg/cm^2 以下であってもよく、 0.5 mg/cm^2 以上、 9.0 mg/cm^2 以下であってもよく、 0.5 mg/cm^2 以上、 8.0 mg/cm^2 以下であってもよく、 0.7 mg/cm^2 以上、 8.0 mg/cm^2 以下であってもよい。

[0026] CC層 1 1 の炭素触媒含有量が上述の範囲内であることにより、例えば、当該 CC層 1 1 内のガス拡散効率を維持しつつ、優れた触媒活性及び耐久性を達成することができる。

[0027] CC層 1 1 は、他の触媒を含んでもよいが、当該 CC層 1 1 に含まれる触媒は、主に炭素触媒で構成されることが好ましい。CC層 1 1 における触媒含有量 (CC層 1 1 が炭素触媒に加えて他の触媒を含む場合には、当該炭素触媒の含有量と当該他の触媒の含有量との合計) に対する、炭素触媒含有量の割合は、本発明の効果が得られれば特に限られないが、例えば、50重量%以上であることとしてもよく、70重量%以上であることが好ましく、90重量%以上であることがより好ましく、95重量%以上であることが特に好ましい。

[0028] なお、カソード 1 0 における特定の触媒の含有量は、例えば、当該特定の触媒が、担体 (例えば、カーボン担体) と、当該担体に担持された触媒成分 (例えば、白金等の金属触媒) とから構成される場合、当該触媒成分の含有量である。

[0029] CC層 1 1 に含まれる他の触媒は、本発明の効果が得られれば特に限られないが、例えば、白金含有触媒、金含有触媒、ルテニウム含有触媒、ロジウム含有触媒、パラジウム含有触媒、イリジウム含有触媒、マンガン含有触媒及びセリウム含有触媒からなる群より選択される 1 以上であることとしてもよい。なお、CC層 1 1 が白金含有触媒を含む場合、当該白金含有触媒は、Pt層 1 2 に含まれる白金含有触媒と同一のものであってもよいし、異なる

ものであってもよい。

[0030] CC層11は、白金を含まないこととしてもよい。CC層11は、金を含まないこととしてもよい。CC層11は、ルテニウムを含まないこととしてもよい。CC層11は、ロジウムを含まないこととしてもよい。CC層11は、パラジウムを含まないこととしてもよい。CC層11は、イリジウムを含まないこととしてもよい。CC層11は、マンガンを含まないこととしてもよい。CC層11は、セリウムを含まないこととしてもよい。CC層11は、炭素触媒以外の触媒を含まないこととしてもよい。

[0031] CC層11は、触媒以外の成分を含むこととしてもよい。すなわち、CC層11は、例えば、電解質材料を含む。電解質材料は、プロトン伝導性を有する材料であれば特に限られないが、例えば、アイオノマー及びイオン液体からなる群より選択される1以上であることが好ましい。アイオノマーは、例えば、パーフルオロカーボン材料及びハイドロカーボン材料からなる群より選択される1以上であることが好ましい。パーフルオロカーボン材料は、例えば、パーフルオロカーボンスルホン酸系ポリマーであることが好ましい。パーフルオロカーボンスルホン酸系ポリマーは、ポリテトラフルオロエチレン骨格とスルホン酸基とを有するパーフルオロカーボン材料である。ハイドロカーボン材料は、例えば、ハイドロカーボンスルホン酸系ポリマーであることが好ましい。ハイドロカーボンスルホン酸系ポリマーは、ハイドロカーボン骨格とスルホン酸基とを有するハイドロカーボン材料である。

[0032] 具体的に、電解質材料としては、例えば、N A F I O N（登録商標）、A Q U I V I O N（登録商標）、A C I P L E X（登録商標）及びF L E M I O N（登録商標）からなる群より選択される1以上が好ましく使用される。

[0033] CC層11に含まれる電解質材料のEW値は、本発明の効果が得られれば特に限られないが、例えば、300以上、1100以下であることとしてもよい。この場合、電解質材料のEW値は、400以上、1100以下であることが好ましく、500以上、1100以下であることが特に好ましい。なお、電解質材料のEW値は、等価質量（Equivalent Weight）

t) であり、スルホン酸基 1 モルあたりの乾燥状態の当該電解質材料のグラム数である。

[0034] CC層 11 の重量から電解質材料の重量を減じて得られる残重量に対する、当該 CC層 11 に含まれる電解質材料の重量の比（＝CC層 11 に含まれる電解質材料の重量／（CC層 11 の重量－CC層 11 に含まれる電解質材料の重量））（以下、CC層 11 について「電解質材料比」という。）は、本発明の効果が得られれば特に限られないが、例えば、0.30 以上であることとしてもよい。この場合、CC層 11 の電解質材料比は、0.40 以上であることが好ましく、0.50 以上であることがより好ましく、0.60 以上であることが特に好ましい。

[0035] なお、例えば、CC層 11 が炭素触媒と電解質材料とから構成される場合には、当該 CC層 11 の上記残重量は当該炭素触媒の重量であるため、当該 CC層 11 の電解質材料比は、当該炭素触媒の重量に対する当該電解質材料の重量の比である。また、例えば、CC層 11 が炭素触媒と電解質材料と他の成分とから構成される場合には、当該 CC層 11 の上記残重量は当該炭素触媒の重量と当該他の成分の重量との合計（すなわち、電解質材料以外の成分の重量の合計）であるため、当該 CC層 11 の電解質材料比は、当該炭素触媒の重量と当該他の成分の重量との合計に対する、当該電解質材料の重量の比である。

[0036] CC層 11 の電解質材料比の上限値は、本発明の効果が得られれば特に限られないが、当該電解質材料比は、例えば、1.70 以下であることとしてもよく、1.60 以下であることが好ましく、1.50 以下であることがより好ましい。

[0037] CC層 11 の電解質材料比は、上述した下限値の各々と、上述した上限値の各々とを任意に組み合わせて特定してもよい。具体的に、CC層 11 の電解質材料比は、例えば、0.30 以上、1.70 以下であることとしてもよく、0.40 以上、1.60 以下であることが好ましく、0.50 以上、1.50 以下であることがより好ましく、0.60 以上、1.50 以下である

ことが特に好ましい。

[0038] CC層11の電解質材料比が上述の範囲内であることにより、例えば、当該CC層11内のガス拡散効率を維持しつつ、優れた触媒活性及び耐久性を達成することができる。

[0039] CC層11の重量（例えば、CC層11が炭素触媒と、電解質材料と、さらに他の成分とから構成される場合には、当該炭素触媒の重量と当該電解質材料の重量と当該他の成分の重量との合計）に対する、当該CC層11に含まれる炭素触媒の重量と電解質材料の重量との合計の割合は、本発明の効果が得られる範囲内であれば特に限られないが、例えば、50重量%以上であることとしてもよく、70重量%以上であることが好ましく、80重量%以上であることがより好ましく、90重量%以上であることが特に好ましい。

[0040] CC層11は、炭素触媒以外に他の導電性材料を含んでもよい。他の導電性材料は、本発明の効果が得られれば特に限られないが、例えば、導電性炭素材料、導電性セラミックス、酸化チタン、酸化スズ、ニオブをドーピングした酸化スズ、及びアンチモンをドーピングした酸化スズからなる群より選択される1以上であることが好ましく、導電性炭素材料であることが特に好ましい。導電性炭素材料は、導電性を有する炭素材料であれば特に限られないが、例えば、カーボンブラック、黒鉛、カーボンナノチューブ、カーボンナノホーン、カーボンファイバー、カーボンフィブリル、フラーレン及びグラフェンからなる群より選択される1種以上であることとしてもよい。導電性セラミックスは、導電性を有するセラミックスであれば特に限られないが、例えば、アルミナ、シリカ及びコージライトからなる群より選択される1以上であることが好ましい。

[0041] CC層11は、保水性材料を含んでもよい。保水性材料は、本発明の効果が得られれば特に限られないが、例えばシリカであることが好ましい。CC層11は、炭素触媒以外の導電性材料を含まないこととしてもよい。また、CC層11は、炭素触媒以外の炭素材料を含まないこととしてもよい。また、CC層11は、保水性材料を含まないこととしてもよい。

- [0042] CC層11の重量から電解質材料の重量を減じて得られる残重量（例えば、CC層11が、炭素触媒と、電解質材料と、他の導電性材料と、保水性材料とから構成される場合には、当該炭素触媒の重量と、当該他の導電性材料の重量と、当該保水性材料の重量との合計）に対する、当該CC層11に含まれる炭素触媒の重量の割合は、本発明の効果が得られる範囲内であれば特に限られないが、例えば、50重量%以上であることとしてもよく、60重量%以上であることが好ましく、70重量%以上であることがより好ましく、80重量%以上であることが特に好ましい。
- [0043] CC層11の厚みは、本発明の効果が得られれば特に限られないが、例えば、1 μ m以上、100 μ m以下であることとしてもよく、3 μ m以上、80 μ m以下であることが好ましく、5 μ m以上、60 μ m以下であることが特に好ましい。
- [0044] Pt層12は、白金含有触媒を含む。白金含有触媒は、白金及び／又は白金合金を含む触媒であれば特に限られない。すなわち、白金含有触媒は、例えば、白金粒子及び／又は白金合金粒子を含む。白金含有触媒は、担体と、当該担体に担持された白金粒子及び／又は白金合金粒子とを含むこととしてもよい。
- [0045] この場合、担体は、本発明の効果が得られれば特に限られないが、例えば、炭素材料、セラミックス（例えば、アルミナ、シリカ及びコージライトからなる群より選択される1以上）、酸化チタン、酸化スズ、ニオブをドーブした酸化スズ及びアンチモンをドーブした酸化スズからなる群より選択される1以上であることとしてもよく、炭素材料であることが好ましい。
- [0046] 炭素材料は、本発明の効果が得られれば特に限られないが、導電性炭素材料であることが好ましく、具体的には、例えば、カーボンブラック（例えば、ケッチェンブラック及び／又はバルカン）、カーボンナノチューブ、炭素繊維、黒鉛、酸化黒鉛、グラフェン及び活性炭からなる群より選択される1以上であることが好ましい。白金含有触媒は、担体を含有しない、白金粒子及び／又は白金合金粒子であることとしてもよい。

- [0047] 白金合金は、白金と他の金属との合金であれば特に限られないが、例えば、白金と、ニッケル、コバルト、ルテニウム、パラジウム、ニオブ及び鉄からなる群より選択される1以上との合金であることが好ましい。
- [0048] 白金含有触媒は、白金及び白金合金以外の金属から構成されるコアと、当該コアを被覆する白金及び／又は白金合金から構成されるシェルとを含むコアシェル型触媒であってもよい。白金含有触媒は、白金及び白金合金以外の金属から構成される基材（例えば、ウイスカ）と、当該基材に積層された白金及び／又は白金合金とを含むナノ構造薄膜（NSTF）型触媒であってもよい。白金含有触媒は、白金及び又は白金合金から構成されるナノフレーム構造を含む触媒であってもよい。
- [0049] そして、Pt層12は、特定の範囲内の量で白金を含む。すなわち、Pt層12は、 0.002 mg/cm^2 以上、 0.190 mg/cm^2 以下の白金を含む。Pt層12の白金含有量（ mg/cm^2 ）は、当該Pt層12の単位面積（ 1 cm^2 ）あたり、当該Pt層12に含まれる白金の重量（ mg ）である。したがって、Pt層12の白金含有量（ mg/cm^2 ）は、当該Pt層12に含まれる白金の重量（ mg ）を、当該Pt層12の面積（図1に示す例では、ガス拡散層30に向けた電解質膜20の表面20bに対向する、Pt層12の表面12aの面積）（ cm^2 ）で除することにより得られる。なお、Pt層12に含まれる白金の重量は、例えば、当該Pt層12の白金含有触媒が、担体と、当該担体に担持された白金とを含む場合は、当該白金の重量であり、当該白金含有触媒が白金合金を含む場合には、当該白金合金に含まれる白金の重量である。
- [0050] Pt層12の白金含有量は、 0.002 mg/cm^2 以上、 0.190 mg/cm^2 以下の範囲内であれば特に限られないが、例えば、 0.003 mg/cm^2 以上、 0.190 mg/cm^2 以下であってもよく、 0.003 mg/cm^2 以上、 0.170 mg/cm^2 以下であってもよく、 0.003 mg/cm^2 以上、 0.150 mg/cm^2 以下であってもよい。
- [0051] Pt層12の白金含有量が上述の範囲内であることにより、例えば、カソ

ード10の触媒活性を、当該Pt層12の白金含有触媒に大きく依存させることなく、優れた触媒活性及び耐久性を達成することができる。

[0052] Pt層12は、他の触媒を含んでもよいが、当該Pt層12に含まれる触媒は、主に白金で構成されることが好ましい。Pt層12の触媒含有量（Pt層12が、担体と、当該担体に担持された白金とから構成される白金含有触媒に加えて、他の触媒を含む場合には、当該白金含有触媒の白金の含有量と当該他の触媒の含有量との合計）に対する、当該Pt層12の白金含有量の割合は、本発明の効果が得られれば特に限られないが、例えば、25重量%以上であることとしてもよく、50重量%以上であることが好ましく、75重量%以上であることがより好ましく、90重量%以上であることが特に好ましい。

[0053] Pt層12に含まれる他の触媒は、本発明の効果が得られれば特に限られないが、例えば、炭素触媒、金含有触媒、ルテニウム含有触媒、ロジウム含有触媒、パラジウム含有触媒、イリジウム含有触媒、マンガン含有触媒及びセリウム含有触媒からなる群より選択される1以上であることとしてもよい。なお、Pt層12が炭素触媒を含む場合、当該炭素触媒は、酸素還元活性を有するものであれば特に限られず、CC層11に含まれる炭素触媒と同一のものであってもよいし、異なるものであってもよい。

[0054] Pt層12は、炭素触媒を含まないこととしてもよい。Pt層12は、金を含まないこととしてもよい。Pt層12は、ルテニウムを含まないこととしてもよい。Pt層12は、ロジウムを含まないこととしてもよい。Pt層12は、パラジウムを含まないこととしてもよい。Pt層12は、イリジウムを含まないこととしてもよい。Pt層12は、マンガンを含まないこととしてもよい。Pt層12は、セリウムを含まないこととしてもよい。Pt層12は、白金含有触媒以外の触媒を含まないこととしてもよい。

[0055] Pt層12は、触媒以外の成分を含むこととしてもよい。すなわち、Pt層12は、例えば、電解質材料を含む。電解質材料は、プロトン伝導性を有する材料であれば特に限られないが、例えば、アイオノマー及びイオン液体

からなる群より選択される１以上であることが好ましい。アイオノマーは、例えば、パーフルオロカーボン材料及びハイドロカーボン材料からなる群より選択される１以上であることが好ましい。パーフルオロカーボン材料は、例えば、パーフルオロカーボンスルホン酸系ポリマーであることが好ましい。ハイドロカーボン材料は、例えば、ハイドロカーボンスルホン酸系ポリマーであることが好ましい。

[0056] 具体的に、電解質材料としては、例えば、N A F I O N（登録商標）、A Q U I V I O N（登録商標）、A C I P L E X（登録商標）及びF L E M I O N（登録商標）からなる群より選択される１以上が好ましく使用される。

[0057] P t 層 1 2 に含まれる電解質材料のEW値は、本発明の効果が得られれば特に限られず、例えば、300以上、1100以下であることとしてもよい。この場合、電解質材料のEW値は、400以上、1100以下であることが好ましく、500以上、1100以下であることが特に好ましい。

[0058] P t 層 1 2 の重量から電解質材料の重量を減じて得られる残重量に対する、当該P t 層 1 2 に含まれる電解質材料の重量の比（＝P t 層 1 2 に含まれる電解質材料の重量／（P t 層 1 2 の重量－P t 層 1 2 に含まれる電解質材料の重量））（以下、P t 層 1 2 について「電解質材料比」という。）は、本発明の効果が得られれば特に限られず、例えば、0.05以上であることとしてもよい。この場合、P t 層 1 2 の電解質材料比は、0.10以上であることが好ましく、0.15以上であることが特に好ましい。

[0059] なお、例えば、P t 層 1 2 が白金含有触媒と電解質材料とから構成される場合には、当該P t 層 1 2 の上記残重量は当該白金含有触媒の重量（白金含有触媒が、担体と、当該担体に担持された白金とから構成される場合には、当該担体の重量と、当該白金の重量との合計）であるため、当該P t 層 1 2 の電解質材料比は、当該白金含有触媒の重量に対する当該電解質材料の重量の比である。また、例えば、P t 層 1 2 が白金含有触媒と電解質材料と他の成分とから構成される場合には、当該P t 層 1 2 の上記残重量は当該白金含有触媒の重量と当該他の成分の重量との合計（すなわち、電解質材料以外の

成分の重量の合計)であるため、当該Pt層12の電解質材料比は、当該白金含有触媒の重量と当該他の触媒の重量との合計に対する、当該白金含有触媒の重量の比である。

[0060] Pt層12の電解質材料比の上限値は、本発明の効果が得られれば特に限られないが、当該電解質材料比は、例えば、1.40以下であることとしてもよく、1.30以下であることが好ましく、1.20以下であることがより好ましく、1.10以下であることが特に好ましい。

[0061] Pt層12の電解質材料比は、上述した下限値の各々と、上述した上限値の各々とを任意に組み合わせて特定してもよい。具体的に、Pt層12の電解質材料比は、例えば、0.05以上、1.40以下であることとしてもよく、0.05以上、1.30以下であることが好ましく、0.10以上、1.20以下であることがより好ましく、0.15以上、1.10以下であることが特に好ましい。

[0062] Pt層12の電解質材料比が上述の範囲内であることにより、例えば、当該Pt層12内のガス拡散効率を維持しつつ、優れた触媒活性及び耐久性を達成することができる。

[0063] Pt層12の重量(例えば、Pt層が白金含有触媒と、電解質材料と、さらに他の成分とから構成される場合には、当該白金含有触媒の重量と当該電解質材料の重量と当該他の成分の重量との合計)に対する、当該Pt層12に含まれる白金含有触媒の重量と電解質材料の重量との合計の割合は、本発明の効果が得られれば特に限られないが、例えば、20重量%以上であることとしてもよく、40重量%以上であることが好ましく、60重量%以上であることがより好ましく、80重量%以上であることが特に好ましい。

[0064] Pt層12は、白金含有触媒以外に他の導電性材料を含んでもよい。他の導電性材料は、本発明の効果が得られれば特に限られないが、例えば、導電性炭素材料、導電性セラミックス、酸化チタン、酸化スズ、ニオブをドーブした酸化スズ、及びアンチモンをドーブした酸化スズからなる群より選択される1以上であることが好ましく、導電性炭素材料であることが特に好まし

い。導電性炭素材料は、導電性を有する炭素材料であれば特に限られないが、例えば、カーボンブラック、黒鉛、カーボンナノチューブ、カーボンナノホーン、カーボンファイバー、カーボンフィブリル、フラーレン及びグラフェンからなる群より選択される１種以上であることとしてもよい。導電性セラミックスは、導電性を有するセラミックスであれば特に限られないが、例えば、アルミナ、シリカ及びコージライトからなる群より選択される１以上であることが好ましい。

[0065] P t 層 1 2 は、保水性材料を含んでもよい。保水性材料は、本発明の効果が得られれば特に限られないが、例えばシリカであることが好ましい。P t 層 1 2 は、炭素触媒以外の炭素材料を含まないこととしてもよい。P t 層 1 2 は、白金含有触媒以外の導電性材料を含まないこととしてもよい。また、P t 層 1 2 は、保水性材料を含まないこととしてもよい。

[0066] P t 層 1 2 の重量から電解質材料の重量を減じて得られる残重量（例えば、P t 層 1 2 が、白金含有触媒と、電解質材料と、他の導電性材料と、保水性材料とから構成される場合には、当該白金含有触媒の重量と、当該他の導電性材料の重量と、当該保水性材料の重量との合計）に対する、当該P t 層 1 2 に含まれる白金含有触媒の重量の割合は、本発明の効果が得られる範囲内であれば特に限られないが、例えば、20重量%以上であることとしてもよく、40重量%以上であることが好ましく、60重量%以上であることがより好ましく、80重量%以上であることが特に好ましい。

[0067] P t 層 1 2 の厚みは、本発明の効果が得られれば特に限られないが、例えば、0.1 μm 以上、50 μm 以下であることとしてもよく、0.5 μm 以上、20 μm 以下であることが好ましく、1 μm 以上、10 μm 以下であることが特に好ましい。

[0068] カソード10において、C C 層 1 1 とP t 層 1 2 とは触媒の組成が異なる。すなわち、C C 層 1 1 が上述したいずれかの下限値 (mg/cm^2) 以上の量で炭素触媒を含む場合、P t 層 1 2 の炭素触媒含有量は、当該下限値未満であることとしてもよい。P t 層 1 2 が上述したいずれかの下限値 ($\text{mg}/$

c m²) 以上の量で白金を含む場合、C C 層 1 1 の白金含有量は、当該下限値未満であることとしてもよい。

[0069] C C 層 1 1 の触媒含有量に対する、当該C C 層 1 1 の炭素触媒含有量の割合が上述したいずれかの下限値（重量％）以上である場合、P t 層 1 2 の触媒含有量に対する、当該P t 層 1 2 の炭素触媒含有量の割合は当該下限値未満であることとしてもよい。P t 層 1 2 の触媒含有量に対する、当該P t 層 1 2 の白金含有量の割合が上述したいずれかの下限値（重量％）以上である場合、C C 層 1 1 の触媒含有量に対する、当該C C 層 1 1 の白金含有量の割合は当該下限値未満であることとしてもよい。

[0070] カソード 1 0 の触媒は主に、炭素触媒及び白金で構成されることが好ましい。すなわち、カソード 1 0 の触媒含有量（例えば、カソード 1 0 がC C 層 1 1 とP t 層 1 2 とから構成される場合には、当該C C 層 1 1 の触媒含有量と当該P t 層 1 2 の触媒含有量との合計）に対する、当該カソード 1 0 の炭素触媒含有量と白金含有量との合計の割合は、例えば、5 0 重量％以上であることとしてもよく、8 0 重量％以上であることが好ましく、9 0 重量％以上であることが特に好ましい。

[0071] カソード 1 0 の炭素触媒は主に、C C 層 1 1 の炭素触媒で構成されることが好ましい。すなわち、カソード 1 0 の炭素触媒含有量（例えば、C C 層 1 1 及びP t 層 1 2 がいずれも炭素触媒を含む場合には、当該C C 層 1 1 の炭素触媒含有量と当該P t 層 1 2 の炭素触媒含有量との合計）に対する、C C 層 1 1 の炭素触媒含有量の割合は、例えば、5 0 重量％以上であることとしてもよく、8 0 重量％以上であることが好ましく、9 0 重量％以上であることが特に好ましい。

[0072] カソード 1 0 の白金は主に、P t 層 1 2 の白金で構成されることが好ましい。すなわち、カソード 1 0 の白金含有量（例えば、C C 層 1 1 及びP t 層 1 2 がいずれも白金を含む場合には、当該C C 層 1 1 の白金含有量と当該P t 層 1 2 の白金含有量との合計）に対する、P t 層 1 2 の白金含有量の割合は、例えば、1 0 重量％以上であることとしてもよく、3 0 重量％以上であ

ることが好ましく、50重量%以上であることが特に好ましい。

[0073] カソード10の酸素還元活性は主に、CC層11に含まれる炭素触媒により発揮されることが好ましい。すなわち、カソード10の白金含有量は、当該カソード10の酸素還元活性が、当該カソード10の白金含有触媒に大きく依存しない程度に抑えられることが好ましい。白金は炭素触媒に比べて被毒されやすいため、カソード10の酸素還元活性が白金含有触媒に大きく依存する場合、当該白金含有触媒が被毒されることによって電池の性能が急激に低下してしまう。これに対し、カソード10の酸素還元活性が主に炭素触媒により発揮され、白金含有触媒に大きく依存しない場合には、当該白金含有触媒が被毒されても、電池の性能の急激な低下は回避される。

[0074] この点、CC層11における炭素触媒の含有量 (mg/cm^2) に対する、Pt層12における白金の含有量 (mg/cm^2) の割合 (以下、「Pt/CC割合」という。) は、例えば、20.00重量%以下であることとしてもよい。

[0075] この場合、カソード10のPt/CC割合は、7.00重量%以下であることが好ましく、4.80重量%以下であることがより好ましく、3.80重量%以下であることがより一層好ましく、2.80重量%以下であることが特に好ましい。

[0076] カソード10のPt/CC割合の下限値は、本発明の効果が得られれば特に限られないが、当該Pt/CC割合は、例えば、0.10重量%以上であることとしてもよく、0.15重量%以上であることが好ましい。

[0077] Pt/CC割合は、上述した下限値の各々と、上述した上限値の各々とを任意に組み合わせて、規定することができる。具体的に、カソード10のPt/CC割合は、例えば、0.10重量%以上、20.00重量%以下であることとしてもよく、0.15重量%以上、7.00重量%以下であることが好ましく、0.15重量%以上、4.80重量%以下であることがより好ましく、0.15重量%以上、3.80重量%以下であることがより一層好ましく、0.15重量%以上、2.80重量%以下であることが特に好まし

い。

[0078] カソード10において、Pt層12の厚みは、CC層11の厚みより小さいこととしてもよい。すなわち、CC層11の厚み(μm)に対する、Pt層12の厚み(μm)の割合は、例えば、1%以上、99%以下であることとしてもよく、2%以上、75%以下であることが好ましく、2%以上、50%以下であることが特に好ましい。

[0079] なお、図1の例において、CC層11の厚みは、当該CC層11の電解質膜20方向（すなわち、Pt層12方向）を向いた表面11aと、当該CC層11のガス拡散層30方向を向いた表面11bとの距離であり、Pt層12の厚みは、当該Pt層12の電解質膜20方向を向いた表面12aと、当該Pt層12のガス拡散層30方向（すなわち、CC層11方向）を向いた表面12bとの距離である。

[0080] Pt層12は、CC層11の電解質膜20方向を向いた表面11aの一部又は全部を覆っている。この点、Pt層12は、CC層11の電解質膜20方向を向いた表面11aの面積の30%以上を覆っていることとしてもよく、70%以上を覆っていることが好ましく、90%以上を覆っていることが特に好ましい。

[0081] カソード10は、CC層11と、当該CC層11に積層されたPt層12とを含むが、当該CC層11とPt層12との間、当該CC層11とガス拡散層30との間、及び当該Pt層12と電解質膜12との間、からなる群より選択される1以上の位置に配置される、他の層をさらに含んでもよい。ただし、カソード10の触媒層は、主にCC層11及びPt層12から構成されることが好ましい。

[0082] カソード10の触媒層の厚み（例えば、カソード10の触媒層が、CC層11と、Pt層12と、他の層とから構成される場合には、当該CC層11の厚みと、当該Pt層12の厚みと、当該他の層の厚みとの合計）に対する、CC層11の厚みとPt層12の厚みとの合計の割合は、例えば、50%以上であることとしてもよく、70%以上であることが好ましく、90%以

上であることが特に好ましい。

[0083] CC層11が上述した特定の範囲内の量 (mg/cm^2) で炭素触媒を含む場合、カソード10は、当該CC層11とPt層12との間、当該CC層11とガス拡散層30との間、及び当該Pt層12と電解質膜12との間、からなる群より選択される1以上の位置に配置される、炭素触媒含有量が当該特定の範囲外である他の層を含まないこととしてもよい。

[0084] Pt層12が上述した特定の範囲内の量 (mg/cm^2) で白金を含む場合、カソード10は、当該CC層11とPt層12との間、当該CC層11とガス拡散層30との間、及び当該Pt層12と電解質膜12との間、からなる群より選択される1以上の位置に配置される、白金含有量が当該特定の範囲外である他の層を含まないこととしてもよい。

[0085] カソード10は、CC層11とPt層12との間、CC層11とガス拡散層30との間、及びPt層12と電解質膜12との間、からなる群より選択される1以上の位置に配置される、触媒を含む他の層（例えば、触媒と電解質材料とを含む他の層）を含まないこととしてもよい。

[0086] カソード10は、CC層11とPt層12との間、CC層11とガス拡散層30との間、及びPt層12と電解質膜12との間、からなる群より選択される1以上の位置に配置される、触媒を含まない他の層（例えば、電解質材料を含み、触媒を含まない他の層）を含まないこととしてもよい。

[0087] カソード10は、CC層11とPt層12との間、CC層11とガス拡散層30との間、及びPt層12と電解質膜12との間、からなる群より選択される1以上の位置に配置される、他の層（例えば、電解質材料を含む他の層）を含まないこととしてもよい。すなわち、この場合、カソード10の触媒層は、CC層11とPt層12とから構成される。

[0088] カソード10において、CC層11とPt層12との距離は小さいことが好ましい。すなわち、CC層11とPt層12との距離（例えば、図1に示す例において、CC層11の電解質膜20方向を向いた表面11aと、Pt層12のガス拡散層30方向を向いた表面12bとの距離）は、例えば、2

0 μm 以下であることとしてもよく、10 μm 以下であることが好ましく、5 μm 以下であることが特に好ましい。

[0089] CC層11とPt層12とは接していることが好ましい。すなわち、CC層11の電解質膜20方向を向いた表面11aと、Pt層12のガス拡散層30方向を向いた表面12bとは接していることが好ましい。

[0090] カソード10は、基材上に配置されていてもよい。この場合、基材上に配置されたカソード10は、上記いずれかの特定の範囲内の量で炭素触媒を含むCC層11と、当該CC層11と当該基材との間に配置され又は当該CC層11に対して当該基材の反対側に配置された、上記いずれかの特定の範囲内の量で白金を含むPt層12とを含む。すなわち、この場合、基材と、当該基材上に配置されたカソード10とを含むカソード構造体が形成される。

[0091] 基材は、カソード10を含むMEA1又は電池の製造を可能とするものであれば特に限られないが、例えば、電解質膜20、ガス拡散層30、又は転写用基材であることが好ましい。

[0092] 具体的に、ガス拡散層30上に配置されたカソード10は、CC層11と、当該CC層11に対して当該ガス拡散層30の反対側に配置されたPt層12とを含むこととしてもよい。また、電解質膜20上に配置されたカソード10は、CC層11と、当該CC層11と当該電解質膜20との間に配置されたPt層12とを含むこととしてもよい。また、転写用基材上に配置されたカソード10は、CC層11と、当該CC層11と当該転写用基材との間、又は当該CC層11に対して当該転写用基材の反対側に配置されたPt層12とを含むこととしてもよい。

[0093] なお、カソード10が転写用基材上に配置される場合、例えば、まず当該転写用基材上に当該カソード10が形成され、その後、当該カソード10を含むMEA1又は電池の製造において、当該カソード10は、当該転写用基材から、当該MEA1又は電池に含まれる電解質膜20又はガス拡散層30に転写される。転写用基材は、上述したカソード10の転写を可能とするものであれば特に限られないが、例えば、樹脂フィルム又は金属フィルムであ

ることが好ましい。

[0094] カソード１０は、ＣＣ層１１及びＰｔ層１２を形成することを含む方法により製造される。ＣＣ層１１は、炭素触媒を含み流動性を有する組成物（以下、「ＣＣ層組成物」という。）の塗布及び乾燥により形成される。Ｐｔ層１２は、白金含有触媒を含み流動性を有する組成物（以下、「Ｐｔ層組成物」という。）の塗布及び乾燥により形成される。

[0095] すなわち、例えば、まず基材（例えば、ガス拡散層３０又は転写用基材）上にＣＣ層組成物を塗布及び乾燥してＣＣ層１１を形成し、次いで、当該ＣＣ層１１上にＰｔ層組成物を塗布及び乾燥してＰｔ層１２を形成する。また、例えば、まず基材（例えば、電解質膜２０又は転写用基材）上にＰｔ層組成物を塗布及び乾燥してＰｔ層１２を形成し、次いで、当該Ｐｔ層１２上にＣＣ層組成物を塗布及び乾燥してＣＣ層１１を形成する。また、例えば、まず第一の基材（例えば、ガス拡散層３０又は転写用基材）上にＣＣ層組成物を塗布及び乾燥してＣＣ層１１を形成する一方で、第二の基材（例えば、電解質膜２０又は転写用基材）上にＰｔ層組成物を塗布及び乾燥してＰｔ層１２を形成し、次いで、当該ＣＣ層１１と当該Ｐｔ層１２とが積層されるように、当該第一の基材と当該第二の基材とを圧着してもよい。

[0096] なお、ＣＣ層１１は、ＣＣ層組成物の塗布を１回のみ行うことにより形成してもよいし、ＣＣ層組成物の塗布を複数回行うことにより（すなわち、重ね塗りすることにより）形成してもよい。ＣＣ層組成物の炭素触媒含有量、及び／又は、当該ＣＣ層組成物を塗布する量及び／又は回数は、最終的に形成されるＣＣ層１１が、上述した特定の範囲内の量で炭素触媒を含むこととなるように調整される。

[0097] 同様に、Ｐｔ層１２は、Ｐｔ層組成物の塗布を１回のみ行うことにより形成してもよいし、Ｐｔ層組成物の塗布を複数回行うことにより形成してもよい。Ｐｔ層組成物の白金含有量、及び／又は、当該Ｐｔ層組成物を塗布する量及び／又は回数は、最終的に形成されるＰｔ層１２が、上述した特定の範囲内の量で白金を含むこととなるように調整される。

- [0098] カソード１０がＣＣ層１１及びＰｔ層１２に加えて他の層を含む場合には、当該カソード１０の製造方法は、当該他の層を形成することをさらに含む。他の層は、例えば、ＣＣ層１１及びＰｔ層１２と同様に、当該他の層の組成に対応する成分を含み流動性を有する組成物の塗布及び乾燥により形成される。
- [0099] ＣＣ層１１の表面１１ａ、１１ｂ及びＰｔ層１２の表面１２ａ、１２ｂは、これらの形成工程により特定されてもよい。すなわち、例えば、ガス拡散層３０の表面３０ａにＣＣ層組成物を１回又は複数回塗布してＣＣ層１１を形成する場合、当該ＣＣ層組成物を最後に塗布して形成される表面が、当該ＣＣ層１１の電解質膜２０方向を向いた表面１１ａである。
- [0100] また、例えば、まずＰｔ層１２を形成し、次いで当該Ｐｔ層１２のガス拡散層３０方向の位置にＣＣ層組成物を１回又は複数回塗布してＣＣ層１１を形成する場合、当該Ｐｔ層１２の形成後に最初に当該ＣＣ層組成物を塗布して形成された層の当該Ｐｔ層１２方向を向いた表面が、当該ＣＣ層１１の電解質膜２０方向を向いた表面１１ａである。
- [0101] ＭＥＡ１は、カソード１０と、アノード４０と、当該カソード１０と当該アノード４０との間に配置される電解質膜２０とを含む。より具体的に、ＭＥＡ１は、例えば、一对のガス拡散層３０、５０と、当該一对のガス拡散層３０、５０の間に配置される電解質膜２０と、一方の当該ガス拡散層３０と、当該電解質膜２０との間に配置されるカソード１０と、他方の当該ガス拡散層５０と、当該電解質膜２０との間に配置されるアノード４０と、を含み、当該カソード１０は、ＣＣ層１１と、当該ＣＣ層１１と当該電解質膜２０との間に配置されるＰｔ層２０とを含む。
- [0102] ガス拡散層３０、５０は、カソード１０への空気等のガスの供給や、アノード４０への水素等の燃料の供給を可能にする多孔質体であれば特に限られず、燃料電池等の電池に使用される公知のガス拡散層であってもよい。ガス拡散層３０、５０は、例えば、カーボンペーパー及び／又はカーボクロスを含むこととしてもよい。

- [0103] ガス拡散層 30, 50 は、水管理等を目的として、カソード 10 及び／又はアノード 40 との間に配置されるマイクロポーラス層を含んでもよい。マイクロポーラス層は本発明の効果が得られれば特に限られず、燃料電池等の電池に含まれるガス拡散層に使用される公知のマイクロポーラス層であってもよい。
- [0104] 電解質膜 20 は、プロトン伝導性を有するポリマーの膜であれば特に限られず、燃料電池等の電池に使用される公知の電解質膜であってもよいが、アイオノマーの膜であることが好ましい。アイオノマーは、例えば、パーフルオロカーボン材料及びハイドロカーボン材料からなる群より選択される 1 以上であることが好ましい。パーフルオロカーボン材料は、例えば、パーフルオロカーボンスルホン酸系ポリマーであることが好ましい。ハイドロカーボン材料は、例えば、ハイドロカーボンスルホン酸系ポリマーであることが好ましい。
- [0105] 具体的に、電解質膜 20 としては、例えば、N A F I O N（登録商標）、A Q U I V I O N（登録商標）、A C I P L E X（登録商標）及び F L E M I O N（登録商標）からなる群より選択される 1 以上の膜が好ましく使用される。電解質膜 20 は、固体高分子電解質膜であることが好ましい。
- [0106] 電解質膜 20 の厚みは、本発明の効果が得られれば特に限られないが、例えば、1 μ m 以上、100 μ m 以下であることとしてもよく、5 μ m 以上、50 μ m 以下であることが好ましく、8 μ m 以上、30 μ m 以下であることが特に好ましい。
- [0107] アノード 40 は、燃料の酸化反応活性を有する触媒及び／又は燃料の酸化分解能を有する微生物を含むものであれば特に限られない。アノード 40 に供給される燃料は、例えば、水素、炭化水素化合物（例えば、メタン及び／又はエタン）、アルコール類（例えば、メタノール及び／又はエタノール）、カルボン酸化合物（例えば、ギ酸及び／又は酢酸）、糖類（例えば、グルコース）、窒素含有化合物（例えば、アンモニア及び／又はヒドラジン）、及びその他の有機物（例えば、汚泥又は産業排水に含まれる有機物）からな

る群より選択される１以上であることとしてもよい。

[0108] アノード４０の触媒は、例えば、白金含有触媒、ルテニウム含有触媒、ロジウム含有触媒、パラジウム含有触媒、イリジウム含有触媒、ニッケル含有触媒、コバルト含有触媒及び鉄含有触媒からなる群より選択される１以上であることが好ましい。アノード４０の微生物は、燃料の酸化分解能を有するものであれば特に限られない。

[0109] アノード４０の触媒含有量は、例えば、 0.001 mg/cm^2 以上、 0.5 mg/cm^2 以下であることとしてもよく、 0.005 mg/cm^2 以上、 0.3 mg/cm^2 以下であることが好ましい。

[0110] なお、アノード４０における触媒の含有量は、例えば、当該アノード４０に含まれる触媒が、担体（例えば、カーボン担体）と、当該担体に担持された触媒成分（例えば、白金等の金属触媒）とから構成される場合、当該触媒成分の含有量である。

[0111] アノード４０は、電解質材料を含むこととしてもよい。電解質材料としては、上述したカソード１０に含まれるものと同様の電解質材料が好ましく使用される。アノード４０の触媒層に含まれる電解質の種類は、カソード１０の触媒層（例えば、ＣＣ層１１及び／又はPt層１２）に含まれる電解質と同一であってもよいし、異なってもよい。

[0112] 電池は、カソード１０又はMEA１を含む。すなわち、電池は、例えば、カソード１０と、アノード４０とを含む。具体的に、電池は、カソード１０と、アノード４０と、当該カソード１０と当該アノード４０との間に配置される電解質膜２０とを含むこととしてもよい。

[0113] また、電池は、例えば、一对のセパレータと、当該一对のセパレータの間に配置されるMEA１とを含む。この場合、電池は、単セルを含み、当該単セルは、一对のセパレータと、当該一对のセパレータの間に配置されるMEA１とを含むこととしてもよい。電池は、１以上の単セルを含むこととしてもよい。すなわち、電池は、１つの単セルを含むこととしてもよいし、複数の単セルを含むこととしてもよい。電池は、積層された複数の単セルを含む

こととしてもよい。

[0114] セパレータは、耐食性や導電性を有し、本発明の効果が得られるものであれば特に限られず、燃料電池等の電池に使用される公知のセパレータであってもよい。具体的に、セパレータとしては、例えば、耐食性及び導電性を有するカーボンセパレータが好ましく使用される。

[0115] 電池は、本発明の効果が得られれば特に限られないが、例えば、燃料電池（例えば、固体高分子形燃料電池）、空気電池、レドックスフロー電池、又はハロゲン電池であることとしてもよく、燃料電池であることが好ましく、固体高分子形燃料電池（PEFC）であることが特に好ましい。

[0116] MEA 1 又は電池において、カソード 10 の CC 層 11 と、ガス拡散層 30 との距離は小さいことが好ましい。すなわち、CC 層 11 とガス拡散層 30 との距離（例えば、図 1 に示す例において、CC 層 11 のガス拡散層 30 方向を向いた表面 11b と、当該ガス拡散層 30 の当該電解質膜 20 方向を向いた表面 30a との距離）は、例えば、 $20\mu\text{m}$ 以下であることとしてもよく、 $10\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $5\mu\text{m}$ 以下であることが特に好ましい。

[0117] MEA 1 又は電池において、カソード 10 の CC 層 11 とガス拡散層 30 とは接していることが好ましい。すなわち、CC 層 11 のガス拡散層 30 方向を向いた表面 11b と、当該ガス拡散層 30 の電解質膜 20 方向を向いた表面 30a とは接していることが好ましい。

[0118] MEA 1 又は電池において、カソード 10 の Pt 層 12 と、電解質膜 20 との距離は小さいことが好ましい。すなわち、Pt 層 12 と電解質膜 20 との距離（例えば、図 1 に示す例において、Pt 層 12 の電解質膜 20 方向を向いた表面 12a と、当該電解質膜 20 の当該 Pt 層 12 方向を向いた表面 20b との距離）は、例えば、 $20\mu\text{m}$ 以下であることとしてもよく、 $10\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $5\mu\text{m}$ 以下であることが特に好ましい。

[0119] MEA 1 又は電池において、カソード 10 の Pt 層 12 は、電解質膜 20 と接していることが好ましい。すなわち、Pt 層 12 の電解質膜 20 方向を

向いた表面 12a と、当該電解質膜 20 のガス拡散層 30 方向を向いた表面 20b とは接していてもよい。

[0120] CC 層 11 に含まれる炭素触媒は、本発明の効果が得られれば特に限られないが、鉄を含み、窒素雰囲気下での熱重量分析において測定される 200℃ から 1200℃ までの重量減少率 12.0 重量%以下を示し、当該鉄の K 吸収端の X 線吸収微細構造分析において下記 (a) 及び／又は (b) : (a) 7110 eV の規格化吸光度に対する 7130 eV の規格化吸光度の比が 7.0 以上である ;、(b) 7110 eV の規格化吸光度に対する 7135 eV の規格化吸光度の比が 7.0 以上である ; を示す炭素構造を含む、特定の炭素触媒であることが特に好ましい。なお、XAFS 分析における規格化吸光度とは、吸収端前の吸光度が 0 に収束し、吸収端後の吸光度が 1 に収束するように規格化を行った吸光度である。

[0121] 本発明の発明者らは、優れた耐久性を有するカソード、MEA、及び電池を実現するための炭素触媒を得る技術的手段について鋭意検討を重ねた結果、鉄を含み、熱重量分析による重量減少率が特定の閾値以下を示す炭素触媒であって、且つ当該鉄の K 吸収端の X 線吸収微細構造分析において、特定の状態の鉄を多く含む炭素構造を有する炭素触媒が上記優れた耐久性に寄与することを独自に見出した。

[0122] この炭素触媒は、後述するように、その製造時における炭素化の原料に由来する鉄を含む。すなわち、炭素触媒は、炭素化の原料に鉄が含まれていたことに起因して、その内部に当該鉄を含む。このため、炭素触媒が、後述の金属除去処理を経て製造された場合であっても、当該炭素触媒の内部には、原料由来の微量の鉄が残存する。

[0123] 具体的に、例えば、炭素触媒が粒子状である場合、当該炭素触媒を構成する粒子を切断すると、切断により露出した当該粒子の断面に鉄が検出される。この炭素触媒に含まれる鉄は、例えば、誘導結合プラズマ (ICP) 発光分光光度法によって検出することができる。

[0124] 炭素触媒は、窒素雰囲気下での熱重量分析 (以下、「TG」という。) に

において測定される200℃から1200℃までの重量減少率12.0重量%以下を示す。炭素触媒は、TGによる上記重量減少率が11.0重量%以下を示すことが好ましく、10.0重量%以下を示すことがより好ましく、9.0重量%以下を示すことがより一層好ましく、8.0重量%以下を示すことが特に好ましい。

[0125] 炭素触媒が上記特定の閾値以下の上記重量減少率を示すことは、炭素触媒の優れた耐久性に寄与する。すなわち、窒素雰囲気下のTGにおける炭素触媒の重量減少率が小さいことは、当該炭素触媒が熱的に安定であることを示す。炭素触媒が熱的に安定であることは、例えば、当該炭素触媒の炭素構造を構成する原子間の結合エネルギーが大きいことに起因すると考えられる。このため、熱的に安定な炭素触媒は、電気化学的にも安定となる。そして、電気化学的に安定な炭素触媒は、燃料電池等の用途において、耐久性が高くなる。したがって、窒素雰囲気下のTGにおける重量減少率が小さい炭素触媒は、優れた耐久性を示す。炭素触媒の上記重量減少率の下限値は特に限られないが、当該重量減少率は、1.0重量%以上であることとしてもよい。

[0126] さらに炭素触媒の炭素構造は、鉄のK吸収端のXAFS分析において、(a) 7130/7110比7.0以上を示し、(b) 7135/7110比7.0以上を示し、又は(a) 7130/7110比7.0以上及び(b) 7135/7110比7.0以上を示す。炭素触媒の炭素構造の上記7130/7110比及び/又は上記7135/7110比は、8.0以上であることが好ましく、9.0以上であることがより好ましく、10.0以上であることがより一層好ましく、11.0以上であることが特に好ましい。炭素触媒の上記7130/7110比及び7135/7110比の上限値は特に限られないが、当該7130/7110比及び上記7135/7110比は、30.0以下であることとしてもよい。

[0127] 炭素触媒の炭素構造が、XAFS分析において、上記特定の閾値以上の7130/7110比及び/又は7135/7110比を示すことは、炭素触媒の優れた触媒活性に寄与する。すなわち、鉄のK吸収端のXAFS分析に

において、当該K吸収端後のピークのエネルギーは、鉄原子の1s軌道の電子が σ 結合の反結合性軌道に遷移するエネルギーを示しており、 σ 結合の結合エネルギーを反映している。一方、K吸収端前のピークは、鉄原子の1s軌道の電子がd軌道に遷移していることを示しており、このことは、鉄原子が非対称な構造を有していることを示している。

[0128] したがって、7130 eV及び7135 eVの規格化吸光度が高いということは、鉄原子が、当該7130 eV及び7135 eVに対応するエネルギーを示す特定の2種の結合を有することを示し、7110 eVの規格化吸光度が高いということは、鉄原子が非対称な構造を有することを示す。そして、炭素触媒においては、上記特定の2種の非金属結合を有する鉄原子が、活性点の一つとして機能していると考えられる。したがって、鉄のK吸収端のXAFS分析において上記特定の閾値以上の7130/7110比及び/又は7135/7110比を示す炭素構造を有する炭素触媒は、上記特定の2種の非金属結合を有する鉄原子を比較的多く含むことによって、優れた触媒活性を有する。

[0129] また、炭素触媒の炭素構造が、鉄のXAFS分析において、上記特定の閾値以上、且つ30.0以下の範囲内の7130/7110比及び/又は7135/7110比を示す場合、炭素触媒においては、鉄原子の上記特定の2種の非金属結合と、上記非対称な構造とが当該範囲に対応する特定のバランスで存在する。この場合、炭素触媒は、上記特定の2種の非金属結合と、上記非対称な構造とを有する鉄原子を含むことによって、優れた触媒活性を有する。

[0130] 炭素触媒は、鉄を含み、上記特定の閾値以下の重量減少率を示し、且つ上記特定の閾値以上の7130/7110比及び/又は7135/7110比を示す炭素構造を含むことにより、優れた触媒活性と優れた耐久性とを有する。

[0131] 炭素触媒は、上述した重量減少率の閾値の各々と、上述した7130/7110比及び/又は上記7135/7110比の閾値の各々とを任意に組み

合わせて、規定することができる。

[0132] 具体的に、炭素触媒は、例えば、8.0以上の上記7130/7110比及び/又は上記7135/7110比を示す炭素構造を含み、且つ11.0重量%以下の上記重量減少率を示すことが好ましく、9.0以上の上記7130/7110比及び/又は上記7135/7110比を示す炭素構造を含み、且つ10.0重量%以下の上記重量減少率を示すことがより好ましく、10.0以上の上記7130/7110比及び/又は上記7135/7110比を示す炭素構造を含み、且つ9.0重量%以下の上記重量減少率を示すことがより一層好ましく、11.0以上の上記7130/7110比及び/又は上記7135/7110比を示す炭素構造を含み、且つ8.0重量%以下の上記重量減少率を示すことが特に好ましい。

[0133] 炭素触媒は、全細孔容積に対するメソ孔容積の割合（以下、「メソ孔割合」という。）が20%以上であることとしてもよい。この場合、炭素触媒のメソ孔割合は、25%以上であることが好ましく、30%以上であることが特に好ましい。炭素触媒のメソ孔割合の上限値は特に限られないが、当該メソ孔割合は、例えば、70%以下であることとしてもよく、65%以下であることが好ましい。

[0134] 炭素触媒のメソ孔割合は、上記各下限値と各上限値とを任意に組み合わせて規定することができる。すなわち、炭素触媒のメソ孔割合は、例えば、20%以上、70%以下であることが好ましく、25%以上、65%以下であることがより好ましく、30%以上、65%以下であること特に好ましい。

[0135] なお、本実施形態において、メソ孔は、直径が2 nm以上、50 nm以下の細孔であり、メソ孔容積（ cm^3/g ）は、当該メソ孔の容積の総和である。また、ミクロ孔は、直径が2 nm未満の細孔であり、ミクロ孔容積（ cm^3/g ）は、当該ミクロ孔の容積の総和である。また、マクロ孔は、直径が50 nm超の細孔であり、マクロ孔容積（ cm^3/g ）は、当該マクロ孔の容積の総和である。そして、全細孔容積（ cm^3/g ）は、ミクロ孔容積と、メソ孔容積と、マクロ孔容積との合計である。

- [0136] 炭素触媒は、誘導結合プラズマ質量分析（以下、「ICP-MS」という。）により測定される、鉄の含有量が0.01重量%以上であることとしてもよい。この場合、炭素触媒の上記鉄含有量は、0.05重量%以上であることが特に好ましい。
- [0137] なお、炭素触媒のICP-MSによる鉄含有量は、炭素触媒の全重量に対する鉄原子の重量の割合（重量%）として算出される。炭素触媒の上記鉄含有量の上限値は特に限られないが、当該鉄含有量は、10.00重量%以下であることとしてもよい。
- [0138] 炭素触媒は、燃焼法による元素分析で測定される窒素原子含有量1.0重量%以上を示すこととしてもよい。この場合、炭素触媒は、元素分析による窒素原子含有量1.1重量%以上を示すことが好ましく、1.2重量%以上を示すことが特に好ましい。
- [0139] 炭素触媒が、上記元素分析による窒素原子含有量として上記特定の閾値以上を示すことは、炭素触媒が、比較的多い量の窒素原子を含むことを示している。炭素触媒の元素分析による窒素原子含有量の上限値は特に限られないが、当該元素分析による窒素原子含有量は、10.0重量%以下であることとしてもよい。
- [0140] 炭素触媒は、X線光電子分光法（以下、「XPS」という。）で測定される窒素原子濃度1.0atm%以上を示し、且つ燃焼法による元素分析で測定される窒素原子含有量1.0重量%以上を示すこととしてもよい。
- [0141] この場合、炭素触媒は、XPSによる窒素原子濃度1.1atm%以上を示し、且つ元素分析による窒素原子含有量1.1重量%以上を示すことが好ましく、XPSによる窒素原子濃度1.2atm%以上を示し、且つ元素分析による窒素原子含有量1.2重量%以上を示すことが特に好ましい。
- [0142] 炭素触媒が、XPSによる窒素原子濃度として上記特定の閾値以上を示し、且つ上記元素分析による窒素原子含有量として上記特定の閾値以上を示すことは、炭素触媒が、その表層部分（表面から数nmの深さまでの部分）のみならず、その内部（当該表層部分より深い内部）にも当該表層部分と同等

の量の窒素原子を含むこと、すなわち、その表層部分から内部にまで比較的均質な炭素構造を有していることを反映している。

[0143] そして、炭素触媒が、このように表層部分から内部にまで比較的均質な炭素構造を有することにより、例えば、当該表層部分の活性点が失われた場合であっても、当該表層部分より深い内部の活性点が機能することによって、炭素触媒の触媒活性の低下が効果的に抑制される。

[0144] 炭素触媒のXPSによる窒素原子濃度、及び元素分析による窒素原子含有量の上限値は特に限られないが、当該XPSによる窒素原子濃度は、10.0atm%以下であり、且つ当該元素分析による窒素原子含有量は、10.0重量%以下であることとしてもよい。

[0145] 炭素触媒は、燃焼法による元素分析で測定される、炭素原子含有量に対する窒素原子含有量の割合（以下、「元素分析によるN/C割合」という。）1.1%以上を示すこととしてもよい。この場合、炭素触媒は、元素分析によるN/C割合1.2%以上を示すことが好ましく、1.3%以上を示すことがより好ましく、1.4%以上を示すことがより好ましく、1.5%以上を示すことが特に好ましい。

[0146] 炭素触媒が、上記元素分析によるN/C割合として上記特定の閾値以上を示すことは、炭素触媒が、比較的多い量の窒素原子を含むことを示している。炭素触媒の元素分析によるN/C割合の上限値は特に限られないが、15.0%以下であることとしてもよい。

[0147] また、炭素触媒は、XPSで測定される、炭素原子濃度に対する窒素原子濃度の割合（以下、「XPSによるN/C割合」という。）1.1%以上を示し、且つ燃焼法による元素分析で測定されるN/C割合1.1%以上を示すこととしてもよい。

[0148] この場合、炭素触媒は、XPSによるN/C割合1.2%以上を示し、且つ元素分析によるN/C割合1.2%以上を示すことが好ましく、XPSによるN/C割合1.3%以上を示し、且つ元素分析によるN/C割合1.3%以上を示すことがより好ましく、XPSによるN/C割合1.4%以上を

示し、且つ元素分析によるN／C割合1．4％以上を示すことがより一層好ましく、XPSによるN／C割合1．5％以上を示し、且つ元素分析によるN／C割合1．5％以上を示すことが特に好ましい。

[0149] 炭素触媒が、XPSによるN／C割合として上記特定の閾値以上を示し、且つ元素分析によるN／C割合として上記特定の閾値以上を示すことは、炭素触媒が、その表層部分（表面から数nmの深さまでの部分）のみならず、その内部（当該表層部分より深い内部）にも当該表層部分と同等の量の窒素原子を含むことを反映している。

[0150] そして、炭素触媒が、このように表層部分から内部にまで比較的均質な炭素構造を有することにより、例えば、当該表層部分の活性点が失われた場合であっても、当該表層部分より深い内部の活性点が機能することによって、炭素触媒の触媒活性の低下が効果的に抑制される。

[0151] 炭素触媒のXPSによるN／C割合、及び元素分析によるN／C割合の上限値は特に限られないが、当該XPSによるN／C割合は、15．0％以下であり、且つ当該元素分析によるN／C割合は、15．0％以下であることとしてもよい。

[0152] 炭素触媒は、鉄と、鉄以外の金属（以下、「非鉄金属」という。）を含むこととしてもよい。この場合、炭素触媒に含まれる非鉄金属は、上述した炭素触媒の特性が得られるものであれば特に限られないが、遷移金属であることが好ましい。

[0153] 本実施形態において、非鉄金属は、周期表の3族から12族に属する金属であり、周期表の3族から12族の第4周期に属する遷移金属であることが好ましい。具体的に、炭素触媒に含まれる非鉄金属は、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）、コバルト（Co）、ニッケル（Ni）、銅（Cu）、亜鉛（Zn）、イットリウム（Y）、ジルコニウム（Zr）、ニオブ（Nb）、モリブデン（Mo）、ルテニウム（Ru）、ロジウム（Rh）、パラジウム（Pd）、銀（Ag）、ランタノイド（例えば、ネオジム（Nd）、サマリウム

(S m) 及びガドリニウム (G d) からなる群より選択される 1 種以上) 及びアクチノイドからなる群、又は S c、T i、V、C r、M n、C o、N i、C u、Z n、Y、Z r、N b、M o、A g、ランタノイド (例えば、N d、S m 及び G d からなる群より選択される 1 種以上) 及びアクチノイドからなる群より選択される 1 種以上であることとしてもよい。

[0154] また、炭素触媒は、F e と、T i、C r、Z n、N d、S m 及び G d からなる群より選択される 1 種以上の非鉄金属とを含むことが好ましく、F e と、C r、Z n 及び G d からなる群より選択される 1 種以上の非鉄金属とを含むことがより好ましい。この場合、炭素触媒は、例えば、F e 及び Z n を含むこととしてもよい。

[0155] 炭素触媒が非鉄金属として上記特定の遷移金属を含む場合、炭素触媒は、さらに他の遷移金属を含むこととしてもよい。すなわち、例えば、炭素触媒が F e と、T i、C r、Z n、N d、S m 及び G d からなる群より選択される 1 種以上の第一の非鉄遷移金属を含む場合、S c、T i、V、C r、M n、C o、N i、C u、Y、Z r、N b、M o、R u、R h、P d、A g、ランタノイド (例えば、N d、S m 及び G d からなる群より選択される 1 種以上) 及びアクチノイドからなる群、又は S c、T i、V、C r、M n、C o、N i、C u、Z n、Y、Z r、N b、M o、A g、ランタノイド (例えば、N d、S m 及び G d からなる群より選択される 1 種以上) 及びアクチノイドからなる群より選択される 1 種以上であって当該第一の非鉄遷移金属とは異なる第二の非鉄遷移金属をさらに含むこととしてもよい。

[0156] また炭素触媒は、白金 (P t) を含まないこととしてもよい。この場合、炭素触媒は、白金 (P t)、ルテニウム (R u)、ロジウム (R h)、パラジウム (P d)、イリジウム (I r)、金 (A u) 及びオスミウム (O s) からなる群より選択される 1 種以上を含まないこととしてもよい。

[0157] 炭素触媒が、鉄に加えて、後述する炭素化の原料に由来する非鉄金属を含む場合、炭素触媒は、炭素化の原料に当該鉄及び非鉄金属が含まれていたことに起因して、その内部に当該鉄と当該非鉄金属とを含む。すなわち、炭素

触媒が、後述の金属除去処理を経て製造された場合においても、炭素触媒の内部には、微量の当該鉄及び非鉄金属が残存する。

[0158] 具体的に、例えば、鉄及び非鉄金属を含む炭素触媒が粒子状である場合、炭素触媒を構成する粒子を切断すると、切断により露出した当該粒子の断面に当該鉄及び非鉄金属が検出される。この炭素触媒に含まれる鉄及び非鉄金属は、例えば、誘導結合プラズマ（ICP）発光分光光度法によって検出することができる。

[0159] 炭素触媒は、BET法で測定される比表面積が $800\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることとしてもよい。この場合、窒素ガスを用いたBET法による炭素触媒の比表面積は、 $1000\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましく、 $1200\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが特に好ましい。

[0160] 炭素触媒の比表面積が上記特定の閾値以上であることは、炭素触媒による化学反応の効率化に寄与し、優れた触媒活性に寄与する。炭素触媒の比表面積の上限値は特に限られないが、当該比表面積は、 $3000\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることとしてもよい。

[0161] 炭素触媒は、それ自身が単独で触媒活性（例えば、酸素還元活性）を有する炭素材料である。この炭素材料は、有機物と鉄とを含む原料の炭素化により得られる炭素化材料である。すなわち、炭素触媒は、有機物及び鉄を含む原料の炭素化材料である。また、炭素触媒が、有機物と鉄と非鉄金属とを含む原料の炭素化により得られる炭素化材料である場合、炭素触媒の炭素構造には当該非鉄金属が含まれるが、炭素触媒の触媒活性は、当該非鉄金属よりも、主に鉄と当該炭素構造自身に含まれる活性点とによるものと考えられる。

[0162] 炭素触媒は、有機化合物を実質的に含まないこととしてもよい。すなわち、炭素触媒における有機化合物の含有量は、例えば、5重量%以下であってもよく、1重量%以下であってもよい。

[0163] CC層11が上述した特定の炭素触媒を含む場合、Pt層12は当該特定の炭素触媒を含まないこととしてもよい。この場合、Pt層12は、上述し

た特定の炭素触媒以外の炭素触媒を含んでもよい。

[0164] CC層11が上述した特定の炭素触媒を含む場合、カソード10は当該特定の炭素触媒を含む層を含まないこととしてもよい。この場合、カソード10は、上述した特定の炭素触媒以外の炭素触媒を含む層を含んでもよい。

[0165] 炭素触媒の製造方法は、上述した特性を有する炭素触媒が得られる方法であれば特に限られないが、本実施形態においては、有機物及び鉄を含む原料を加圧下で炭素化することを含む方法について説明する。

[0166] 原料に含まれる有機物は、炭素化できるものであれば特に限られない。すなわち、有機物としては、例えば、高分子量の有機化合物（例えば、熱硬化性樹脂及び／又は熱可塑性樹脂等の樹脂）及び／又は低分子量の有機化合物が使用される。また、有機物としてバイオマスを使用してもよい。

[0167] 有機物としては、窒素含有有機物が好ましく使用される。窒素含有有機物は、その分子内に窒素原子を含む有機化合物を含む有機物であれば特に限られない。炭素触媒が、窒素含有有機物を含む原料の炭素化物である場合、炭素触媒の炭素構造は、窒素原子を含む。

[0168] 具体的に、有機物としては、例えば、ポリアクリロニトリル、ポリアクリロニトリル-ポリアクリル酸共重合体、ポリアクリロニトリル-ポリアクリル酸メチル共重合体、ポリアクリロニトリル-ポリメタクリル酸共重合体、ポリアクリロニトリル-ポリメタクリル酸-ポリメタリルスルホン酸共重合体、ポリアクリロニトリル-ポリメタクリル酸メチル共重合体、フェノール樹脂、ポリフルフリルアルコール、フラン、フラン樹脂、フェノールホルムアルデヒド樹脂、メラミン、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、窒素含有キレート樹脂（例えば、ポリアミン型、イミノジ酢酸型、アミノリン酸型及びアミノメチルホスホン酸型からなる群より選択される1種以上）、ポリアミドイミド樹脂、ピロール、ポリピロール、ポリビニルピロール、3-メチルポリピロール、アクリロニトリル、ポリ塩化ビニリデン、チオフェン、オキサゾール、チアゾール、ピラゾール、ビニルピリジン、ポリビニルピリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピペラジン、ピラン、モルホリン、イミダゾール、

1-メチルイミダゾール、2-メチルイミダゾール、キノキサリン、アニリン、ポリアニリン、コハク酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、ポリスルホン、ポリアミノビスマレイミド、ポリイミド、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ベンゾイミダゾール、ポリベンゾイミダゾール、ポリアミド、ポリエステル、ポリ乳酸、ポリエーテル、ポリエーテルエーテルケトン、セルロース、カルボキシメチルセルロース、リグニン、キチン、キトサン、ピッチ、褐炭、絹、毛、ポリアミノ酸、核酸、DNA、RNA、ヒドラジン、ヒドラジド、尿素、サレン、ポリカルバゾール、ポリビスマレイミド、トリアジン、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、ポリメタクリル酸、ポリウレタン、ポリアミドアミン及びポリカルボジイミドからなる群より選択される1種以上が使用される。

[0169] 原料における有機物の含有量は、炭素触媒が得られる範囲であれば特に限られないが、例えば、5質量%以上、90質量%以下であることとしてもよく、好ましくは10質量%以上、80質量%以下である。

[0170] 炭素化の原料に含まれる鉄としては、当該鉄の単体及び／又は当該鉄の化合物が使用される。鉄化合物としては、例えば、鉄の塩、鉄の酸化物、鉄の水酸化物、鉄の窒化物、鉄の硫化物、鉄の炭化物及び鉄の錯体からなる群より選択される1種以上を使用することとしてもよい。

[0171] 原料における鉄の含有量は、炭素触媒が得られる範囲であれば特に限られないが、例えば、0.001質量%以上、90質量%以下であることとしてもよく、0.002質量%以上、80質量%以下であることが好ましい。

[0172] 炭素化の原料は、非鉄金属をさらに含むこととしてもよい。この場合、有機物と鉄と非鉄金属とを含む原料が加圧下で炭素化される。炭素触媒が、有機物と鉄と非鉄金属とを含む原料の炭素化により得られる炭素化材料である場合、炭素触媒は、当該鉄及び非鉄金属を含む。原料に含まれる非鉄金属は、上述した炭素触媒の特性が得られるものであれば特に限られないが、遷移金属であることが好ましい。

[0173] 本実施形態において、非鉄金属は、周期表の3族から12族に属する金属

であり、周期表の3族から12族の第4周期に属する遷移金属であることが好ましい。具体的に、原料に含まれる非鉄金属は、例えば、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、ランタノイド（例えば、Nd、Sm及びGdからなる群より選択される1種以上）及びアクチノイドからなる群、又はSc、Ti、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Ag、ランタノイド（例えば、Nd、Sm及びGdからなる群より選択される1種以上）及びアクチノイドからなる群より選択される1種以上であることとしてもよい。

[0174] また、原料は、Feと、Ti、Cr、Zn、Nd、Sm及びGdからなる群より選択される1種以上の非鉄金属を含むことが好ましく、Feと、Cr、Zn及びGdからなる群より選択される1種以上の非鉄金属とを含むことがより好ましい。この場合、原料は、Fe及びZnを含むこととしてもよい。

[0175] 原料が鉄に加えて、非鉄金属として上記特定の遷移金属を含む場合、当該原料は、さらに他の遷移金属を含むこととしてもよい。すなわち、例えば、原料がFeと、Ti、Cr、Zn、Nd、Sm及びGdからなる群より選択される1種以上の第一の非鉄遷移金属を含む場合、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、ランタノイド（例えば、Nd、Sm及びGdからなる群より選択される1種以上）及びアクチノイドからなる群、又はSc、Ti、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Ag、ランタノイド（例えば、Nd、Sm及びGdからなる群より選択される1種以上）及びアクチノイドからなる群より選択される1種以上であって当該第一の非鉄遷移金属とは異なる第二の非鉄遷移金属をさらに含むこととしてもよい。

[0176] また原料は、白金（Pt）を含まないこととしてもよい。この場合、原料は、白金（Pt）、ルテニウム（Ru）、ロジウム（Rh）、パラジウム（Pd）、イリジウム（Ir）、金（Au）及びオスミウム（Os）からなる

群より選択される１種以上を含まないこととしてもよい。

[0177] 原料に含まれる非鉄金属としては、当該非鉄金属の単体及び／又は当該非鉄金属の化合物が使用される。非鉄金属の化合物としては、例えば、非鉄金属の塩、非鉄金属の酸化物、非鉄金属の水酸化物、非鉄金属の窒化物、非鉄金属の硫化物、非鉄金属の炭化物及び非鉄金属の錯体からなる群より選択される１種以上を使用することとしてもよい。

[0178] 原料における非鉄金属の含有量（２種以上の非鉄金属を使用する場合には、当該２種以上の非鉄金属の含有量の合計）は、炭素触媒が得られる範囲であれば特に限られないが、例えば、１質量％以上、９０質量％以下であることとしてもよく、２質量％以上、８０質量％以下であることが好ましい。

[0179] 炭素化は、加圧下で、原料を加熱して、当該原料が炭素化される温度（以下、「炭素化温度」という。）で保持することにより行う。炭素化温度は、原料が炭素化される温度であれば特に限られず、例えば、３００℃以上である。すなわち、この場合、有機物を含む原料は、加圧下、３００℃以上の温度で炭素化される。

[0180] また、炭素化温度は、例えば、７００℃以上であることとしてもよく、９００℃以上であることが好ましく、１０００℃以上であることがより好ましく、１１００℃以上であることが特に好ましい。炭素化温度の上限値は、特に限られないが、当該炭素化温度は、例えば、３０００℃以下である。

[0181] 炭素化温度までの昇温速度は、例えば、０．５℃／分以上、３００℃／分以下である。炭素化温度で原料を保持する時間は、例えば、１秒以上、２４時間以下であり、好ましくは、５分以上、２４時間以下である。炭素化は、窒素雰囲気等の不活性ガス雰囲気中で行うことが好ましい。すなわち、炭素化は、例えば、窒素ガス等の不活性ガスの流通下で行うことが好ましい。

[0182] 炭素化を行う雰囲気圧力は、大気圧より大きい圧力であれば特に限られないが、例えば、ゲージ圧で０．０５ＭＰa以上の圧力である。すなわち、この場合、有機物を含む原料は、ゲージ圧０．０５ＭＰa以上の圧力下で炭素化される。

[0183] さらに、炭素化を行う雰囲気圧力は、ゲージ圧で、0.10 MPa以上であることとしてもよく、0.15 MPa以上であることとしてもよく、0.20 MPa以上であることとしてもよい。

[0184] 炭素触媒の製造方法は、上記炭素化により得られる炭素化材料にさらなる処理を施すことをさらに含むこととしてもよい。すなわち、例えば、炭素化材料に金属除去処理を施すこととしてもよい。この場合、炭素触媒の製造方法は、有機物を含む原料は加圧下で炭素化することと、次いで、当該炭素化により得られた炭素化材料に金属除去処理を施すことと、を含む。金属除去処理は、炭素化材料に含まれる原料由来の金属の量を低減する処理である。金属除去処理は、例えば、酸による洗浄処理及び／又は電解処理である。

[0185] 次に、本実施形態に係る具体的な実施例について説明する。

実施例

[0186] [触媒調製例 1]

1.0 g のポリアクリロニトリル (PAN) と、1.0 g の 2-メチルイミダゾールと、6.0 g の塩化亜鉛 ($ZnCl_2$) と、0.18 g の塩化鉄 (III) 六水和物 ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) と、30 g のジメチルホルムアミドとを混合した。得られた混合物から乾燥により溶媒を除去した。乾燥した混合物を大気中で加熱して、250℃で不融化を行った。不融化後の混合物を、窒素雰囲気中、0.90 MPa のゲージ圧力下、1300℃で加熱保持することにより、炭素化を行った。

[0187] 炭素化により得られた炭素化材料に希塩酸を加え、攪拌した。その後、炭素化材料を含有する懸濁液を、ろ過膜を使用してろ過し、ろ液が中性になるまで蒸留水で炭素化材料を洗浄した。こうして酸洗浄による金属除去処理を行った。

[0188] 微粉砕機によって、金属除去処理後の炭素化材料を、その粒子径の中央値が1 μm以下になるまで粉砕した。こうして、粉砕後の炭素化材料を、触媒調製例 1 の炭素触媒として得た。

[0189] [触媒調製例 2]

0.90 MPaに代えて0.20 MPaのゲージ圧力下で炭素化を行ったこと以外は上述の触媒調製例1と同様にして、触媒調製例2の炭素触媒を得た。

[0190] [触媒調製例3]

不融化前に、0.018 gの塩化クロム六水和物 ($\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) をさらに含む混合物を調製し、当該混合物を不融化したこと以外は上述の触媒調製例1と同様にして、触媒調製例3の炭素触媒を得た。

[0191] [触媒調製例4]

不融化前に、0.06 gのホウ酸 ($\text{B}(\text{HO})_3$) をさらに含む混合物を調製し、当該混合物を不融化したこと以外は上述の触媒調製例1と同様にして、触媒調製例4の炭素触媒を得た。

[0192] [触媒調製例5]

1.0 gに代えて2.0 gの2-メチルイミダゾールを用いたこと以外は上述の触媒調製例1と同様にして、触媒調製例5の炭素触媒を得た。

[0193] [触媒調製例6]

不融化前に、0.075 gの硝酸ガドリニウム六水和物 ($\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) をさらに含む混合物を調製し、当該混合物を不融化したこと以外は上述の触媒調製例1と同様にして、触媒調製例6の炭素触媒を得た。

[0194] [比較調製例1]

1.0 gのポリアクリロニトリル (PAN) と、1.0 gの2-メチルイミダゾールと、6.0 gの塩化亜鉛 (ZnCl_2) と、0.18 gの塩化鉄 (FeCl_3) 六水和物 ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) と、30 gのジメチルホルムアミドとを混合した。得られた混合物から乾燥により溶媒を除去した。乾燥した混合物を大気中で加熱して、250℃で不融化を行った。不融化後の混合物を、窒素雰囲気中、常圧下、1300℃で加熱保持することにより、炭素化を行った。

[0195] 炭素化により得られた炭素化材料に希塩酸を加え、攪拌した。その後、炭素化材料を含有する懸濁液を、ろ過膜を使用してろ過し、ろ液が中性になる

まで蒸留水で炭素化材料を洗浄した。こうして酸洗浄による金属除去処理を行った。

[0196] 微粉碎機によって、金属除去処理後の炭素化材料を、その粒子径の中央値が $1\ \mu\text{m}$ 以下になるまで粉碎した。こうして粉碎後の炭素化材料を、比較調製例 1 の炭素触媒として得た。

[0197] [比較調製例 2]

1300℃に代えて1000℃で炭素化を行ったこと以外は上述の比較調製例 1 と同様に、比較調製例 2 の炭素触媒を得た。

[0198] [比較調製例 3]

1300℃に代えて800℃で炭素化を行ったこと以外は上述の比較調製例 1 と同様に、比較調製例 3 の炭素触媒を得た。

[0199] [比較調製例 4]

窒素気流下、トルエン280mLが入ったフラスコにアクリロニトリル56.35質量部を加え溶解させた後、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル0.75質量部を加えた。60℃に昇温攪拌し、3.5時間反応させ、白色沈殿が発生したのを確認した後、反応を終了した。反応物にテトラヒドロフランを加え、ろ過し、ろ物をテトラヒドロフランにて洗浄、ろ過乾燥を行うことで、ポリアクリロニトリル粒子を得た。

[0200] 得られたポリアクリロニトリル粒子を190℃から徐々に昇温し、230℃で、1時間空気中で熱処理することにより、ポリアクリロニトリル粒子の不融化体を得た。得られた不融化体に対し、鉄原子が0.3質量%の組成になるよう塩化鉄(II)四水和物を担持し、得られたポリアクリロニトリルの不融化体-塩化鉄(II)四水和物組成物を窒素気流下600℃で5時間熱処理を行った後、ボールミルによる分散処理を施した。次に、アンモニア気流下800℃で1時間、1000℃で1時間アンモニア気流下、熱処理(賦活処理)を行うことで粒子状の炭素触媒(比較調製例4の炭素触媒)を得た。

[0201] [熱重量分析]

示差熱天秤（TG-DTA2020SA、ブルカー・エイックスエス株式会社製）を用い、窒素雰囲気下でのTGにより、炭素触媒の重量減少率を測定した。すなわち、炭素触媒10mgを入れたアルミナ製容器を装置に設置し、次いで、常温にて窒素（200mL／分）を流した状態で当該装置を1時間保持した。その後、昇温速度10℃／分で、常温から1200℃まで炭素触媒を加熱し、200℃から1200℃までの重量減少率を測定した。炭素触媒に吸着した水等の影響を除去するため、200℃における炭素触媒の重量から、1200℃における当該炭素触媒の重量を減じて得られる差分を、当該200℃における炭素触媒の重量で除した値に100を乗じることにより、炭素触媒の重量減少率（重量％）を得た。

[0202] ここで、図2には、触媒調製例1、及び比較調製例2，4で得られた炭素触媒のTGによる重量減少率の測定結果を示す。図2において、横軸は温度（℃）を示し、縦軸はTG重量減少率（％）を示す。

[0203] [X線吸収微細構造分析]

炭素触媒に含まれる鉄のK吸収端のXAFS分析を行った。すなわち、あいちシンクロトロン光センター（愛知県、日本）のビームラインBL5S1を用いて、硬X線によるXAFS分析を行った（Ring：1.2GeV／300.0mA～300.3mA、モノクロメータ：Si（111）、ビームサイズ：0.50mm×0.30mm、光子数：10¹⁰個@7000eV、分解能（E／ΔE）：7000@12keV）。

[0204] 具体的に、エッジジャンプ（吸収端前後での吸光度の差）が1になるように量を調節した炭素触媒を円筒に詰め、圧縮して作製した試料を透過法により測定した。ただし、エッジジャンプが1となるときに吸収端（原子の軌道に束縛されている電子を最低の非占有状態に励起させるためのエネルギー（吸収端エネルギー））後の吸光度が4を超える場合は、吸収端後の吸光度が4を超えない範囲でエッジジャンプが最大となるように炭素触媒の量を調節した。また、エッジジャンプが1となる量では嵩が少なく測定に適さない場合は、炭素触媒に窒化ほう素（BN）を加えて得られた混合物を円筒に詰め

た。なお、測定範囲は6813 eV～8213 eVであり、ステップ幅は0.32 eVであり、測定時間は0.06秒/pointであった。

[0205] 分析においては、一般的なXAFS解析ソフトの一つである「Athena」を用いた。(Athena Demeter 0.9.24、copyright 2006–2015 Bruce Ravel using lfeffit 1.2.12 copyright 2008 Matt Newville、Univ of Chicago)。

[0206] 規格化は、解析ソフト「Athena」の「Main window」における「Normalization and background removal parameters」欄に次の数値を入力することにより行った。E₀: 吸光度の1階微分が最大となった時のエネルギー。Normalization order: 3。Pre-edge range: -150 to -30。Normalization range: 150 to 1000。Flatten normalized data: On。ただし、条件はデフォルトから変更しなかった。なお、規格化は、吸収端前と吸収端後のバックグラウンドをそれぞれの領域において測定データの中央を通るように引けていれば、特に限定されるものではない。

[0207] ここで、図3には、触媒調製例1、比較調製例1, 2, 4で得られた炭素触媒、及び比較のために平均粒子径が150 μmである粉末状のα鉄（鉄粉、和光純薬工業株式会社製）のXAFSスペクトルを示す。図3において、横軸はエネルギー（eV）を示し、縦軸は規格化吸光度を示す。

[0208] [BET比表面積、ミクロ孔容積、メソ孔容積、マクロ孔容積]

炭素触媒の比表面積、ミクロ孔容積、メソ孔容積及びマクロ孔容積を、比表面積・細孔分布測定装置（Tristar 3000、株式会社島津製作所製）を用いて測定した。

[0209] すなわち、まず、0.1 gの炭素触媒を、100℃、 6.7×10^{-2} Paで、3時間保持することにより、当該炭素触媒に吸着している水分を取り除いた。次いで、BET法により、77 Kにおける窒素吸着等温線から、炭素

触媒の比表面積 (m^2/g) を得た。なお、77 Kにおける窒素吸着等温線は、77 Kの温度で、窒素ガスの圧力の変化に伴う、炭素材料への窒素吸着量の変化を測定して得た。

[0210] 一方、温度77 Kにおける窒素吸着等温線から、B J H法によりマクロ孔容積及びメソ孔容積 (cm^3/g) を得た。また、温度77 Kにおける窒素吸着等温線の $P/P_0 = 0.98$ の点 (P は、平衡時の圧力を示し、 P_0 は、飽和蒸気圧 (77 Kの窒素では $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$) を示す。) での吸着量により全細孔容積 (cm^3/g) を得た。さらに、全細孔容積から、マクロ孔容積とメソ孔容積との合計を減じることにより、ミクロ孔容積 (cm^3/g) を算出した。そして、メソ孔容積 (cm^3/g) を全細孔容積 (cm^3/g) で除して得られた値に100を乗じてメソ孔割合 (%) を算出した。

[0211] なお、B J H法は、Barrett, Joyner, Halendaによって提唱されたメソ孔の分布を得る代表的な方法である (E P Barrett, L G Joyner and P P Halenda, J Am Chem Soc, 73, 373, (1951))。

[0212] [誘導結合プラズマ質量分析]

I C P - M Sにより、炭素触媒の鉄含有量を測定した。すなわち、25 mgの炭素触媒を、大気雰囲気下、800℃で、3時間加熱保持することにより、当該炭素触媒中の非金属成分を取り除いた。その後、炭素触媒を濃塩酸5 mL中に浸漬することにより、当該炭素触媒に含まれている金属を溶解させた。その後、全重量が25 gとなるように蒸留水を加えて希釈し、金属溶液を得た。そして、得られた金属溶液の鉄原子濃度を、シーケンシャル形プラズマ発光分析装置 (I C P - 8100、株式会社島津製作所製) を用いて測定した。

[0213] そして、金属溶液の鉄原子濃度 (mg/g) に当該金属溶液の重量 (25 g) を乗じて得られた値を、炭素触媒の重量 (25 mg) で除して得られた値に100を乗じて、当該炭素触媒の鉄含有量 (重量%) を算出した。

[0214] [X線光電子分光法]

炭素触媒をX P Sにより解析した。すなわち、X線光電子分光装置 (A X

IS NOVA、KRATOS社製）を用いて、炭素触媒の表面における炭素原子、窒素原子及び酸素原子の内殻準位からの光電子スペクトルを測定した。X線源には $Al K \alpha$ 線（10 mA、15 kV、Pass energy 40 eV）を用いた。得られた光電子スペクトルにおいては、炭素原子の1s軌道に由来するC 1sピークのピークトップが284.5 eVに位置するように結合エネルギーの補正を行った。

[0215] 得られた光電子スペクトルから、窒素原子濃度（atm%）、炭素原子濃度（atm%）、及び酸素原子濃度（atm%）を得た。また、窒素原子濃度（atm%）を炭素原子濃度（atm%）で除して得られた値に100を乗じて、XPSによるN/C割合（%）を算出した。

[0216] [元素分析]

炭素触媒の燃焼法による元素分析を行った。すなわち、有機微量元素分析装置（2400 II、パーキンエルマー株式会社）を用いて、炭素触媒の窒素含有量を燃焼法により測定した。ヘリウムをキャリアガスとして用い、2 mgの炭素触媒を、燃焼管温度980℃、還元管温度640℃の条件で分析した。そして、炭素触媒に含まれていた窒素原子の重量を、当該炭素触媒の全重量で除した値に100を乗じて、当該炭素触媒の窒素原子含有量（重量%）を算出した。

[0217] 同様に、炭素触媒に含まれていた炭素原子の重量及び水素の重量をそれぞれ当該炭素触媒の全重量で除した値に100を乗じて、炭素原子含有量（重量%）及び水素原子含有量（重量%）を算出した。さらに、窒素原子含有量（重量%）を炭素原子含有量（重量%）で除した値に100を乗じて、元素分析によるN/C割合（%）を算出した。

[0218] [触媒活性]

炭素触媒の触媒活性を、回転リングディスク電極装置（RRDE-3A回転リングディスク電極装置ver.1.2、ビー・エー・エス株式会社製）と、デュアル電気化学アナライザー（CHI700C、株式会社ALS社製）とを用いて評価した。すなわち、まず炭素触媒を含む作用電極を有する、三極式

の回転リングディスク電極装置を作製した。具体的に、炭素触媒 5 mg と、5 % ナフィオン（登録商標）（シグマアルドリッチ社製、ナフィオン 過フッ素化イオン交換樹脂、5 % 溶液（整理番号：510211））50 μ L と、水 400 μ L と、イソプロピルアルコール 100 μ L とを混合してスラリーを調製した。次いで、このスラリーに超音波処理を 10 分行い、その後、ホモジナイザー処理を 2 分行った。そして、得られたスラリーを、炭素触媒の塗布量が 0.1 mg / cm² となるように、作用電極（RRDE-3A 用リングディスク電極 白金リングー金ディスク電極 ディスク直径 4 mm、ビー・エー・エス株式会社製）に塗布し、乾燥することにより、当該炭素触媒を含む作用電極を作製した。

[0219] また対極としては白金電極（Pt カウンター電極 23 cm、ビー・エー・エス株式会社製）を使用し、参照極としては可逆式水素電極（RHE）（溜め込み式可逆水素電極、株式会社イーシーフロンティア製）を用いた。こうして、炭素触媒を含む作用電極、対極としての白金電極、及び参照極としての可逆式水素電極（RHE）を有する回転リングディスク電極装置を得た。また、電解液としては、0.1 M 過塩素酸水溶液を用いた。

[0220] そして、上記回転リングディスク電極装置を用いた触媒活性を測定した。すなわち、炭素触媒を含む作用電極を有する、三極式の回転リングディスク電極装置を用いた窒素雰囲気下におけるリニアスイープボルタンメトリ（N₂-LSV）及び酸素雰囲気下におけるリニアスイープボルタンメトリ（O₂-LSV）を実施した。

[0221] N₂-LSV においては、まず窒素バブリングを 10 分行い、電解液内の酸素を除去した。その後、電極を回転速度 1600 rpm で回転させ、掃引速度 20 mV / sec で電位掃引した時の電流密度を電位の関数として記録した。

[0222] O₂-LSV においては、さらにその後、酸素バブリングを 10 分行い、電解液内を飽和酸素で満たした。その後、電極を回転速度 1600 rpm で回転させ、掃引速度 20 mV / sec で電位掃引した時の電流密度を電位の関

数として記録した (O_2-LSV)。そして、 O_2-LSV から N_2-LSV を差し引いて、酸素還元ボルタモグラムを得た。なお、得られた酸素還元ボルタモグラムにおいて、還元電流が負の値、酸化電流が正の値となるように数値に符号を付した。

[0223] こうして得られた酸素還元ボルタモグラムから、炭素触媒の耐久性試験開始時の触媒活性を示す指標の一つとして、 0.7 V (vs. NHE) の電圧を印加した時の電流密度 $i_{0.7} (\text{mA}/\text{cm}^2)$ を記録した。

[0224] [実施例 1]

炭素触媒を含む CC 層を作製した。すなわち、まず、触媒調製例 1 において調製された炭素触媒 0.25 g と、 EW 値が 700 であるアイオノマーの 5 重量%溶液 3.5 g と、ボール 25 g とをポットに投入し、 200 rpm 、 50 分間ボールミルで混合することにより、均一に分散された当該炭素触媒を含むスラリー状の CC 層組成物を得た。

[0225] 得られたスラリー状の CC 層組成物を、ガス拡散層 (" $29BC$ "、 SG L カーボン社製) ($2.3\text{ cm} \times 2.3\text{ cm}$) の面積 5 cm^2 の領域上に、炭素触媒の含有量が $2.5\text{ mg}/\text{cm}^2$ になるように塗布して乾燥させることにより、当該ガス拡散層上に、炭素触媒を含み、電解質材料比が 0.7 である CC 層を形成した。

[0226] また、白金を含む Pt 層を作製した。すなわち、白金含有触媒としての、カーボン担体と当該カーボン担体に担持された白金粒子とを含む白金担持カーボン (以下、「 Pt/C 」という。)($UNPC40-11$ 、石福金属興業社製) 0.25 g と、 EW 値が 700 であるアイオノマーの 5 重量%溶液 3.5 g と、蒸留水 2.5 g と、ボール 25 g とをポットに投入し、 200 rpm 、 50 分間ボールミルで混合することにより、均一に分散された当該 Pt/C を含み、電解質材料比が 0.7 であるスラリー状の Pt 層組成物を得た。

[0227] 得られたスラリー状の Pt 層組成物を、固体高分子電解質膜 ($NAFION$ (登録商標) 211 、 $Dupont$ 社製) ($2.3\text{ cm} \times 2.3\text{ cm}$) の

面積 5 cm^2 の領域上に、白金の含有量が 0.050 mg/cm^2 になるように塗布して乾燥させることにより、当該固体高分子電解質膜上に、白金を含み、電解質材料比が 0.7 である Pt 層を形成した。

[0228] なお、Pt/C としては、当該 Pt/C の重量に対する、当該 Pt/C に含まれる白金の重量の割合が 40 重量% のものを用いた。Pt 層における白金の含有量は、当該 Pt 層中の Pt/C に含まれる白金の重量を、当該 Pt 層の面積で除して算出された。CC 層の面積及び Pt 層の面積はいずれも 5 cm^2 であり、したがって、当該 CC 層と Pt 層とから構成されるカソードの触媒層の面積もまた 5 cm^2 であった。

[0229] 一方、アノードを作製した。すなわち、 0.5 g の Pt/C と、 5 重量% NAFION (登録商標) 溶液 (Aldrich 社製) 10 g と、蒸留水 2 g と、ボール 25 g とをポットに投入し、 200 rpm 、 50 分間ボールミルで混合することにより、スラリー状のアノード組成物を調製した。このスラリー状のアノード組成物を、ガス拡散層の面積 5 cm^2 の領域上に、Pt/C の含有量が 0.3 mg/cm^2 となるように塗布して乾燥させることにより、当該ガス拡散層上に、Pt/C を含む触媒層から構成されるアノードを形成した。

[0230] そして、一对のガス拡散層と、当該一对のガス拡散層の間に配置される固体高分子電解質膜と、一方の当該ガス拡散層と、当該固体高分子電解質膜との間に配置されるカソードと、他方の当該ガス拡散層と、当該固体高分子電解質膜との間に配置されるアノードと、を含む MEA、及び当該 MEA を含む単セルを作製した。

[0231] すなわち、一方のガス拡散層上に形成された CC 層と、固体高分子電解質膜上に形成された Pt 層とが接するように、且つ当該固体高分子電解質膜の Pt 層が形成されていない表面と、他方のガス拡散層上に形成されたアノードとが接するように、 150°C 、 1 MPa の条件で、当該固体高分子膜を一对のガス拡散層で挟んで 3 分間圧着することにより、MEA を作製した。次いで、MEA に、当該 MEA を挟むよう一对のガasket を貼り付け、さら

に当該一对のガスケットに、当該一对のガスケットを挟むよう一对のセパレータで挟むことにより、燃料電池の単セルを作製した。

[0232] その後、上述のようにして作製した単セルを燃料電池自動評価システム（株式会社東陽テクニカ製）に設置し、発電試験を行った。発電試験においては、まず単セルに対して、背圧 20 kPa でカソードに相対湿度 50% 空気（酸素）を $2.0\text{ L}/\text{分}$ で供給し、アノードに相対湿度 50% 水素を $0.2\text{ L}/\text{分}$ で供給し、セル温度を 55°C に設定して、開回路電圧を5分間測定した。その後、セル電流密度を $1.5\text{ A}/\text{cm}^2$ から $0\text{ A}/\text{cm}^2$ まで変化させる間、各電流密度を3分間保持して、当該各電流密度におけるセル電圧を測定した。この発電試験において、耐久性試験開始時の触媒活性を示す指標の一つとして、電流密度 $0.2\text{ A}/\text{cm}^2$ で観測される電位 (mV) を、初期電位 BOL (Beginning Of Life) として記録した。

[0233] 次に、被毒試験を行った。すなわち、まず単セルに対して、背圧 20 kPa でカソードに相対湿度 50% 空気（酸素）を $2.0\text{ L}/\text{分}$ で供給し、アノードに相対湿度 50% 水素を $0.2\text{ L}/\text{分}$ で供給し、セル温度を 55°C に設定して、電流密度 $0.3\text{ A}/\text{cm}^2$ を30分保持した。その後、背圧 20 kPa でカソードに 10 ppm の二酸化硫黄を含む乾燥空気（酸素）を $0.2\text{ L}/\text{分}$ で供給し、アノードに相対湿度 50% 水素を $0.2\text{ L}/\text{分}$ で供給し、セル温度を 55°C に設定して、電流密度 $0.3\text{ A}/\text{cm}^2$ を90分保持した。さらに、背圧 20 kPa でカソードに相対湿度 50% 空気（酸素）を $2.0\text{ L}/\text{分}$ で供給し、アノードに相対湿度 50% 水素を $0.2\text{ L}/\text{分}$ で供給し、セル温度を 55°C に設定して、電流密度 $0.3\text{ A}/\text{cm}^2$ を30分保持した。

[0234] その後、電流保持試験（耐久性試験）を行った。すなわち、単セルに対して、背圧 70 kPa でカソードに飽和加湿空気（酸素）を $2.0\text{ L}/\text{分}$ で供給し、アノードに飽和加湿水素を $0.5\text{ L}/\text{分}$ で供給し、セル温度を 75°C に設定して、電流密度を $0.5\text{ A}/\text{cm}^2$ で一定に保ち、この状態を100時間保持した。

[0235] さらに、上記100時間の耐久性試験を終了した直後に、再び発電試験を

行い、当該発電試験において電流密度 0.2 A/cm^2 で観測される電位 (mV) を、耐久性試験終了後の触媒活性を示す指標の一つである電位 E_{OL} ($E_{nd\ of\ Life}$) として記録した。

[0236] そして、耐久性試験開始時の発電試験において電流密度 0.2 A/cm^2 で観測された電位 B_{OL} (mV) から、当該耐久性試験後の発電試験において電流密度 0.2 A/cm^2 で観測された E_{OL} 電位 (mV) を減じて得られた値を、100時間の当該耐久性試験による電位低下量 ($B_{OL} - E_{OL}$) (mV) として得た。

[0237] [実施例 2]

Pt 層における白金の含有量を 0.020 mg/cm^2 とした以外は実施例 1 と同様に、カソード、MEA 及び単セルを作製し、発電試験、被毒試験、及び耐久性試験を行った。

[0238] [実施例 3]

Pt 層における白金の含有量を 0.005 mg/cm^2 とした以外は実施例 1 と同様に、カソード、MEA 及び単セルを作製し、発電試験、被毒試験、及び耐久性試験を行った。

[0239] [実施例 4]

Pt 層における白金の含有量を 0.100 mg/cm^2 とした以外は実施例 1 と同様に、カソード、MEA 及び単セルを作製し、発電試験、被毒試験、及び耐久性試験を行った。

[0240] [実施例 5]

CC 層における炭素触媒の含有量を 1.0 mg/cm^2 とした以外は実施例 1 と同様に、カソード、MEA 及び単セルを作製し、発電試験、被毒試験、及び耐久性試験を行った。

[0241] [実施例 6]

CC 層における炭素触媒の含有量を 1.0 mg/cm^2 とし、Pt 層における白金の含有量を 0.020 mg/cm^2 とした以外は実施例 1 と同様に、カソード、MEA 及び単セルを作製し、発電試験、被毒試験、及び耐久性試験

を行った。

[0242] [実施例 7]

CC層における炭素触媒の含有量を 1.0 mg/cm^2 とし、Pt層における白金の含有量を 0.005 mg/cm^2 とした以外は実施例1と同様に、カソード、MEA及び単セルを作製し、発電試験、被毒試験、及び耐久性試験を行った。

[0243] [実施例 8]

CC層における炭素触媒の含有量を 6.0 mg/cm^2 とした以外は実施例1と同様に、カソード、MEA及び単セルを作製し、発電試験、被毒試験、及び耐久性試験を行った。

[0244] [実施例 9]

CC層の電解質材料比を0.9とした以外は実施例1と同様に、カソード、MEA及び単セルを作製し、発電試験、被毒試験、及び耐久性試験を行った。

[0245] [実施例 10]

CC層の電解質材料比を0.9とし、Pt層における白金の含有量を 0.020 mg/cm^2 とした以外は実施例1と同様に、カソード、MEA及び単セルを作製し、発電試験、被毒試験、及び耐久性試験を行った。

[0246] [実施例 11]

Pt層の電解質材料比を0.5とした以外は実施例1と同様に、カソード、MEA及び単セルを作製し、発電試験、被毒試験、及び耐久性試験を行った。

[0247] [実施例 12]

Pt層の電解質材料比を0.5とし、Pt層における白金の含有量を 0.020 mg/cm^2 とした以外は実施例1と同様に、カソード、MEA及び単セルを作製し、発電試験、被毒試験、及び耐久性試験を行った。

[0248] [実施例 13]

Pt層の電解質材料比を0.2とした以外は実施例1と同様に、カソード

、MEA及び単セルを作製し、発電試験、被毒試験、及び耐久性試験を行った。

[0249] [実施例14]

Pt層の電解質材料比を0.2とし、Pt層における白金の含有量を0.020mg/cm²とした以外は実施例1と同様に、カソード、MEA及び単セルを作製し、発電試験、被毒試験、及び耐久性試験を行った。

[0250] [実施例15]

炭素触媒として、触媒調製例2で作製された炭素触媒を用いた以外は実施例1と同様に、カソード、MEA及び単セルを作製し、発電試験、被毒試験、及び耐久性試験を行った。

[0251] [実施例16]

炭素触媒として、触媒調製例3で作製された炭素触媒を用いた以外は実施例1と同様に、カソード、MEA及び単セルを作製し、発電試験、被毒試験、及び耐久性試験を行った。

[0252] [実施例17]

炭素触媒として、触媒調製例4で作製された炭素触媒を用いた以外は実施例1と同様に、カソード、MEA及び単セルを作製し、発電試験、被毒試験、及び耐久性試験を行った。

[0253] [実施例18]

炭素触媒として、触媒調製例5で作製された炭素触媒を用いた以外は実施例1と同様に、カソード、MEA及び単セルを作製し、発電試験、被毒試験、及び耐久性試験を行った。

[0254] [実施例19]

炭素触媒として、触媒調製例6で作製された炭素触媒を用いた以外は実施例1と同様に、カソード、MEA及び単セルを作製し、発電試験、被毒試験、及び耐久性試験を行った。

[0255] [実施例20]

Pt/Cとして、当該Pt/Cの重量に対する、当該Pt/Cに含まれる

白金の重量の割合が20重量%のもの（UNPC20-11、石福金属興業社製）を用いた以外は実施例1と同様に、カソード、MEA及び単セルを作製し、発電試験、被毒試験、及び耐久性試験を行った。

[0256] [実施例21]

Pt層の電解質材料比を1.2とした以外は実施例1と同様に、カソード、MEA及び単セルを作製し、発電試験、被毒試験、及び耐久性試験を行った。

[0257] [実施例22]

Pt層の電解質材料比を0.1とした以外は実施例1と同様に、カソード、MEA及び単セルを作製し、発電試験、被毒試験、及び耐久性試験を行った。

[0258] [実施例23]

CC層の電解質材料比を0.5とした以外は実施例1と同様に、カソード、MEA及び単セルを作製し、発電試験、被毒試験、及び耐久性試験を行った。

[0259] [比較例1]

Pt層における白金の含有量を0.200mg/cm²とした以外は実施例1と同様に、カソード、MEA及び単セルを作製し、発電試験、被毒試験、及び耐久性試験を行った。

[0260] [比較例2]

Pt層における白金の含有量を0.001mg/cm²とした以外は実施例1と同様に、カソード、MEA及び単セルを作製し、発電試験、被毒試験、及び耐久性試験を行った。

[0261] [比較例3]

Pt層における白金の含有量を0.001mg/cm²とし、CC層における炭素触媒の含有量を1.0mg/cm²とした以外は実施例1と同様に、カソード、MEA及び単セルを作製し、発電試験、被毒試験、及び耐久性試験を行った。

[0262] [比較例 4]

P t 層を作製しなかった（カソードが P t 層を含まなかった）以外は実施例 1 と同様に、カソード、M E A 及び単セルを作製し、発電試験、被毒試験、及び耐久性試験を行った。

[0263] [比較例 5]

P t 層を作製せず（カソードが P t 層を含まず）、C C 層における炭素触媒の含有量を 1.0 mg/cm^2 とした以外は実施例 1 と同様に、カソード、M E A 及び単セルを作製し、発電試験、被毒試験、及び耐久性試験を行った。

[0264] [比較例 6]

C C 層を作製せず（カソードが C C 層を含まず）、P t 層における白金の含有量を 0.100 mg/cm^2 とした以外は実施例 1 と同様に、カソード、M E A 及び単セルを作製し、発電試験、被毒試験、及び耐久性試験を行った。

[0265] [比較例 7]

C C 層を作製しなかった（カソードが C C 層を含まなかった）以外は実施例 1 と同様に、カソード、M E A 及び単セルを作製し、発電試験、被毒試験、及び耐久性試験を行った。

[0266] [比較例 8]

C C 層を作製せず（カソードが C C 層を含まず）、P t 層における白金の含有量を 0.020 mg/cm^2 とした以外は実施例 1 と同様に、カソード、M E A 及び単セルを作製し、発電試験、被毒試験、及び耐久性試験を行った。

[0267] [比較例 9]

C C 層における炭素触媒の含有量を 10.0 mg/cm^2 とした以外は実施例 1 と同様に、カソード、M E A 及び単セルを作製し、発電試験、被毒試験、及び耐久性試験を行った。

[0268] [比較例 10]

CC層における炭素触媒の含有量を 10.0 mg/cm^2 とし、Pt層における白金の含有量を 0.020 mg/cm^2 とした以外は実施例1と同様に、カソード、MEA及び単セルを作製し、発電試験、被毒試験、及び耐久性試験を行った。

[0269] [比較例11]

CC層における炭素触媒の含有量を 0.2 mg/cm^2 とした以外は実施例1と同様に、カソード、MEA及び単セルを作製し、発電試験、被毒試験、及び耐久性試験を行った。

[0270] [比較例12]

CC層における炭素触媒の含有量を 0.2 mg/cm^2 とし、Pt層における白金の含有量を 0.020 mg/cm^2 とした以外は実施例1と同様に、カソード、MEA及び単セルを作製し、発電試験、被毒試験、及び耐久性試験を行った。

[0271] [比較例13]

炭素触媒として、比較調製例1で作製された炭素触媒を用いた以外は実施例1と同様に、カソード、MEA及び単セルを作製し、発電試験、被毒試験、及び耐久性試験を行った。

[0272] [比較例14]

炭素触媒として、比較調製例2で作製された炭素触媒を用いた以外は実施例1と同様に、カソード、MEA及び単セルを作製し、発電試験、被毒試験、及び耐久性試験を行った。

[0273] [比較例15]

炭素触媒として、比較調製例3で作製された炭素触媒を用いた以外は実施例1と同様に、カソード、MEA及び単セルを作製し、発電試験、被毒試験、及び耐久性試験を行った。

[0274] [比較例16]

炭素触媒として、比較調製例4で作製された炭素触媒を用いた以外は実施例1と同様に、カソード、MEA及び単セルを作製し、発電試験、被毒試験

、及び耐久性試験を行った。

[0275] [結果]

図4 Aには、触媒調製例1～6（図中、「例1」～「例6」）及び比較調製例1～4（図中、「比較1」～「比較4」）で得られた炭素触媒について、TGによる重量減少率（重量％）と、XAFSによる7110 eV、7130 eV及び7135 eVの規格化吸光度、7130/7110比及び7135/7110比と、酸素還元活性の指標である電流密度 $i_{0.7}$ (mA/cm²) と、を評価した結果を示す。

[0276] 図4 Bには、触媒調製例1～6及び比較調製例1～4で得られた炭素触媒について、BET比表面積 (m²/g) と、ミクロ孔容積 (cm³/g) と、メソ孔容積 (cm³/g) と、マクロ孔容積 (cm³/g) と、メソ孔割合 (%) と、ICP-MSによる鉄含有量（重量％）と、XPSによる炭素原子濃度 (atm%)、酸素原子濃度 (atm%)、窒素原子濃度 (atm%) 及びN/C割合 (%) と、元素分析（燃焼法）による炭素原子含有量（重量％）、水素原子含有量（重量％）、窒素原子含有量（重量％）及びN/C割合 (%) と、を評価した結果を示す。

[0277] 図4 Aに示すように、比較調製例2，3，4の炭素触媒のTGによる重量減少率は、12.5重量％以上であった。また、比較調製例1の炭素触媒のXAFSによる7130/7110比及び7135/7110比は、6.4以下であった。そして、比較調製例2の炭素触媒の酸素還元活性を示す電流密度 $i_{0.7}$ は、-2.0 mA/cm²であったが、比較調製例1，3，4の炭素触媒のそれは、-0.1 mA/cm²～-0.9 mA/cm²に過ぎなかった。

[0278] これに対し、触媒調製例1～6の炭素触媒は、TGによる重量減少率が7.3重量％以下であり、且つXAFSによる7130/7110比及び7135/7110比は、いずれも13.8以上であった。そして、触媒調製例1～6の炭素触媒の酸素還元活性を示す電流密度 $i_{0.7}$ は、-1.2 mA/cm²～-1.4 mA/cm²に達した。

- [0279] 図4Bに示すように、触媒調製例1～6の炭素触媒のBET比表面積は、 $1440\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であり、ミクロ孔容積は $0.40\text{ cm}^3/\text{g} \sim 0.52\text{ cm}^3/\text{g}$ であり、メソ孔容積は $0.26\text{ cm}^3/\text{g} \sim 0.50\text{ cm}^3/\text{g}$ であり、マクロ孔容積は $0.01\text{ cm}^3/\text{g} \sim 0.02\text{ cm}^3/\text{g}$ であり、メソ孔割合は、36%以上であった。
- [0280] 触媒調製例1～6の炭素触媒のICP-MSによる鉄含有量は0.21重量%～0.30重量%であった。触媒調製例1～6の炭素触媒のXPSによる炭素原子濃度は84.75atm%～90.74atm%であり、酸素原子濃度は7.24atm%～13.65atm%であり、窒素原子濃度は1.42atm%～1.91atm%であり、N/C割合は1.60%～2.14%であった。特に、触媒調製例1～6の炭素触媒のXPSによる酸素原子濃度は、比較調製例1～4の炭素触媒のそれ（3.01atm%～5.85atm%）に比べて大きかった。
- [0281] 触媒調製例1～6の炭素触媒の元素分析による窒素原子含有量は87.30重量%～98.62重量%であり、水素原子含有量は0.43重量%～1.74重量%であり、窒素原子含有量は1.47重量%～1.98重量%であり、N/C割合は1.58%～2.18%であった。
- [0282] 図5には、実施例1～23、及び比較例1～16で製造されたカソードについて、CC層に含まれる炭素触媒に関する条件、Pt層に含まれる白金に関する条件、及び当該カソードを含む電池の発電試験及び耐久性試験の結果を示す。
- [0283] 具体的に、炭素触媒については、触媒調製例1～6及び比較調製例1～4のいずれで作製されたものか（図中、「例1」～「例6」は触媒調製例1～6を示し、「比較例1」～「比較4」は比較調製例1～4を示す。）、CC層における含有量（図中の「触媒含有量（ mg/cm^2 ）」）、及びCC層における電解質材料比を示し、白金については、Pt/C（図中、「Pt/担体」）の重量に対する当該Pt/Cに含まれる当該白金の重量の割合（図中、「Pt/（Pt/担体）」（重量%）、Pt層における含有量（図中、「

触媒含有量 ($\text{mg} - \text{Pt} / \text{cm}^2$)」)、及びPt層における電解質材料比を示し、発電試験及び耐久性試験については、BOL (mV)、EOL (mV) 及び電位低下量 (図中、「BOL-EOL」) (mV) を示す。

[0284] 図5に示すように、炭素触媒の含有量が $1.0 \text{ mg} / \text{cm}^2 \sim 6.0 \text{ mg} / \text{cm}^2$ であるCC層と、白金の含有量が $0.005 \text{ mg} / \text{cm}^2 \sim 0.100 \text{ mg} / \text{cm}^2$ であるPt層とから構成されるカソードを用いた実施例1～23については、発電試験において $700.2 \text{ mV} \sim 760.6 \text{ mV}$ の初期電位 (BOL) が達成され、その後の被毒試験を含む耐久性試験における電位低下量 (BOL-EOL) は $27.4 \text{ mV} \sim 58.0 \text{ mV}$ に抑えられた。すなわち、実施例1～23においては、高い初期電位が達成されたことに加えて、顕著に優れた耐久性が達成された。

[0285] これに対し、Pt層の白金含有量が $0.200 \text{ mg} / \text{cm}^2$ であった比較例1、Pt層の白金含有量が $0.001 \text{ mg} / \text{cm}^2$ であった比較例2、3、Pt層を含まないカソードを用いた比較例4、5、CC層を含まないカソードを用いた比較例6～8、CC層の炭素触媒含有量が $10.0 \text{ mg} / \text{cm}^2$ であった比較例9、10、CC層の炭素触媒含有量が $0.2 \text{ mg} / \text{cm}^2$ であった比較例11、12、比較調製例1～4の炭素触媒を用いた比較例13～16については、発電試験の初期電位 (BOL) は $446.8 \text{ mV} \sim 716.4 \text{ mV}$ であり、耐久性試験における電位低下量 (BOL-EOL) は $66.9 \text{ mV} \sim 251.5 \text{ mV}$ であった。すなわち、比較例1～16で示された耐久性は、実施例1～23のそれより低く、必ずしも高い初期電位が達成されなかった。

[0286] 本発明に係るカソード、MEA、及び電池は、優れた耐久性を有することが確認された。また、上述のとおり、耐久性試験は被毒試験に続いて行われたことから、本発明に係るカソード、MEA及び電池は、優れた耐被毒性をも有することが確認された。さらに、発電試験の結果より、本発明に係るカソード、MEA及び電池は、優れた発電性能も有することが確認された。

請求の範囲

- [請求項1] 電解質膜を含む電池のカソードであって、
0.3 mg/cm²以上、9.0 mg/cm²以下の炭素触媒を含む第一の層と、
前記電池において前記電解質膜と前記第一の層との間に配置される、0.002 mg/cm²以上、0.190 mg/cm²以下の白金を含む第二の層と、
を含むカソード。
- [請求項2] 前記炭素触媒は、鉄を含み、
窒素雰囲気下での熱重量分析において測定される200℃から1200℃までの重量減少率12.0重量%以下を示し、
前記鉄のK吸収端のX線吸収微細構造分析において下記（a）及び／又は（b）：
（a）7110 eVの規格化吸光度に対する7130 eVの規格化吸光度の比が7.0以上である；、
（b）7110 eVの規格化吸光度に対する7135 eVの規格化吸光度の比が7.0以上である；
を示す炭素構造を含む、請求項1に記載のカソード。
- [請求項3] 前記炭素触媒は、全細孔容積に対するメソ孔容積の割合が20%以上である、請求項1又は2に記載のカソード。
- [請求項4] 前記炭素触媒は、誘導結合プラズマ質量分析により測定される鉄の含有量が0.01重量%以上である、請求項1乃至3のいずれかに記載のカソード。
- [請求項5] 前記炭素触媒は、燃焼法による元素分析で測定される窒素原子含有量1.0重量%以上を示す、請求項1乃至4のいずれかに記載のカソード。
- [請求項6] 前記炭素触媒は、燃焼法による元素分析で測定される、炭素原子含有量に対する窒素原子含有量の割合1.1%以上を示す、請求項1乃至

至5のいずれかに記載のカソード。

[請求項7] 前記炭素触媒は、鉄と、鉄以外の金属とを含む、請求項1乃至6のいずれかに記載のカソード。

[請求項8] 前記炭素触媒は、BET法で測定される比表面積が $800\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である、請求項1乃至7のいずれかに記載のカソード。

[請求項9] 前記第一の層は、電解質材料を含み、
前記第一の層の重量から前記電解質材料の重量を減じて得られる残重量に対する前記電解質材料の重量の比が0.30以上である、請求項1乃至8のいずれかに記載のカソード。

[請求項10] 前記第二の層は、電解質材料を含み、
前記第二の層の重量から前記電解質材料の重量を減じて得られる残重量に対する前記電解質材料の重量の比が0.05以上である、請求項1乃至9のいずれかに記載のカソード。

[請求項11] 前記第一の層における前記炭素触媒の含有量に対する、前記第二の層における前記白金の含有量の割合が20.00重量%以下である、請求項1乃至10のいずれかに記載のカソード。

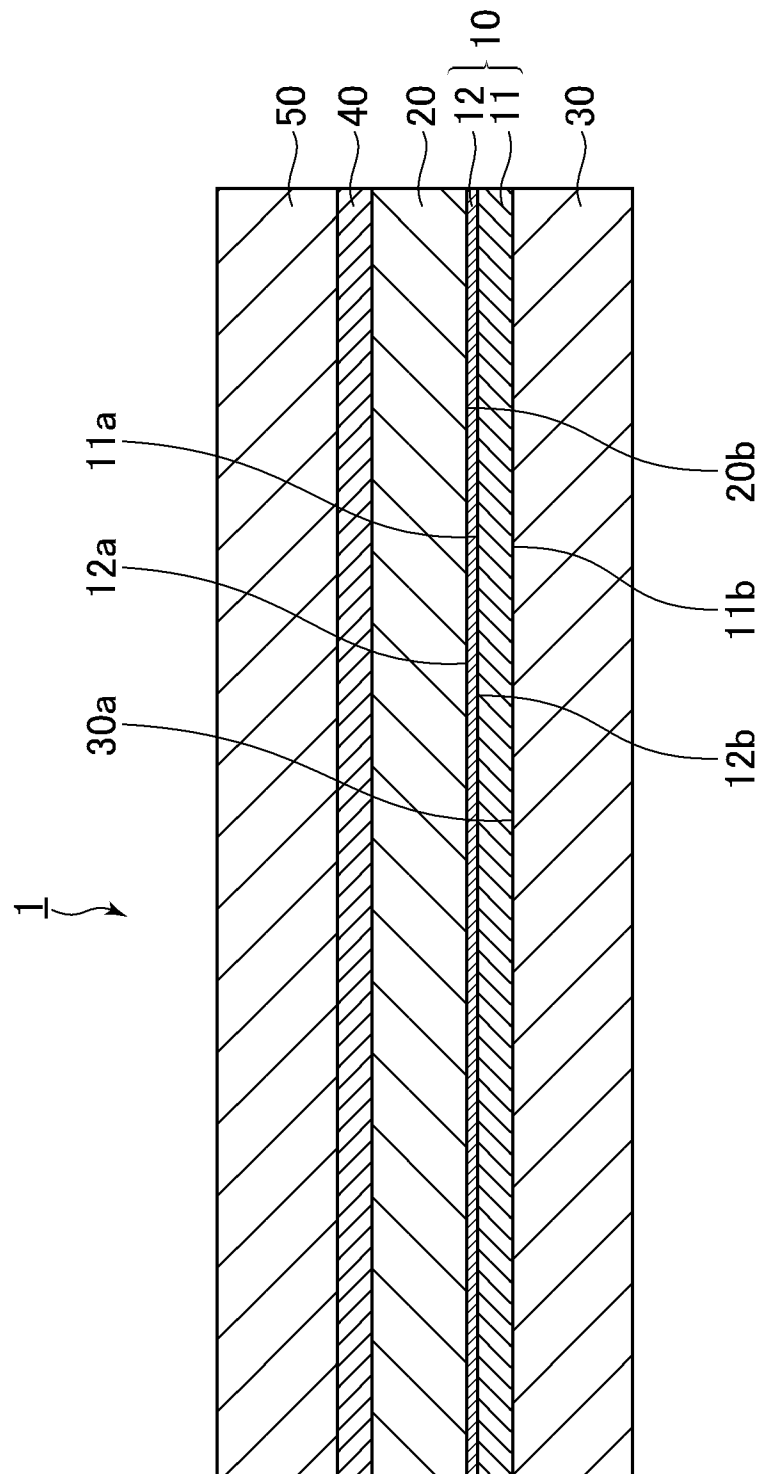
[請求項12] 前記第一の層及び／又は前記第二の層は、EW値が300以上、1100以下の電解質材料を含む、請求項1乃至11のいずれかに記載のカソード。

[請求項13] 請求項1乃至12のいずれかに記載のカソードと、アノードと、前記カソードと前記アノードとの間に配置される電解質膜とを含む、膜電極接合体。

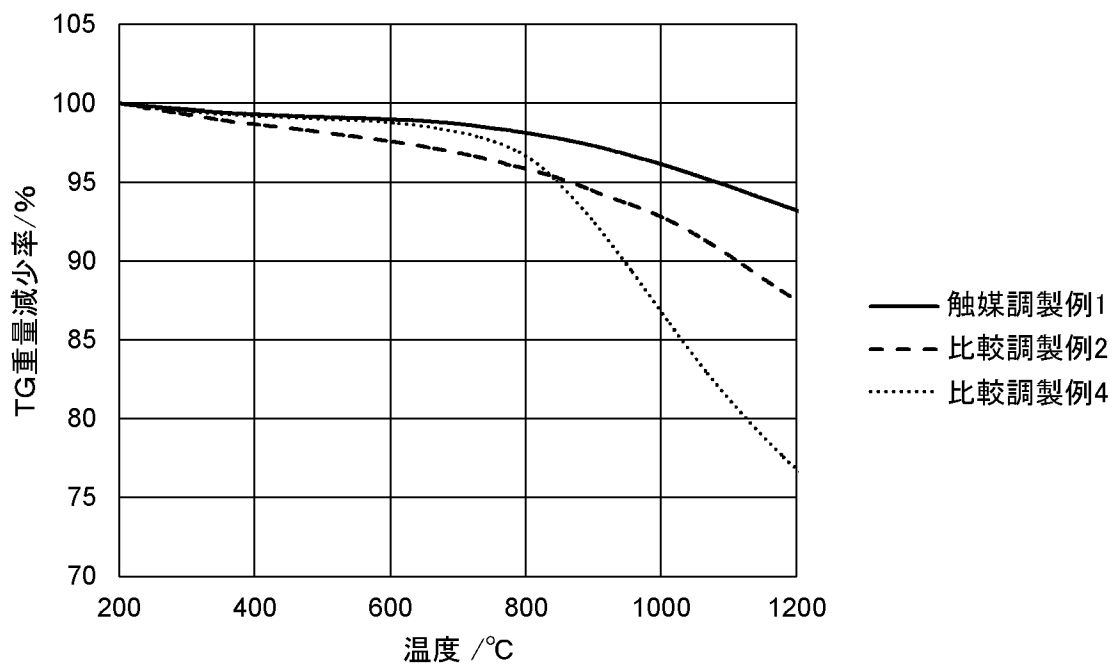
[請求項14] 請求項1乃至12のいずれかに記載のカソード又は請求項13に記載の膜電極接合体を含む、電池。

[請求項15] 燃料電池である、請求項14に記載の電池。

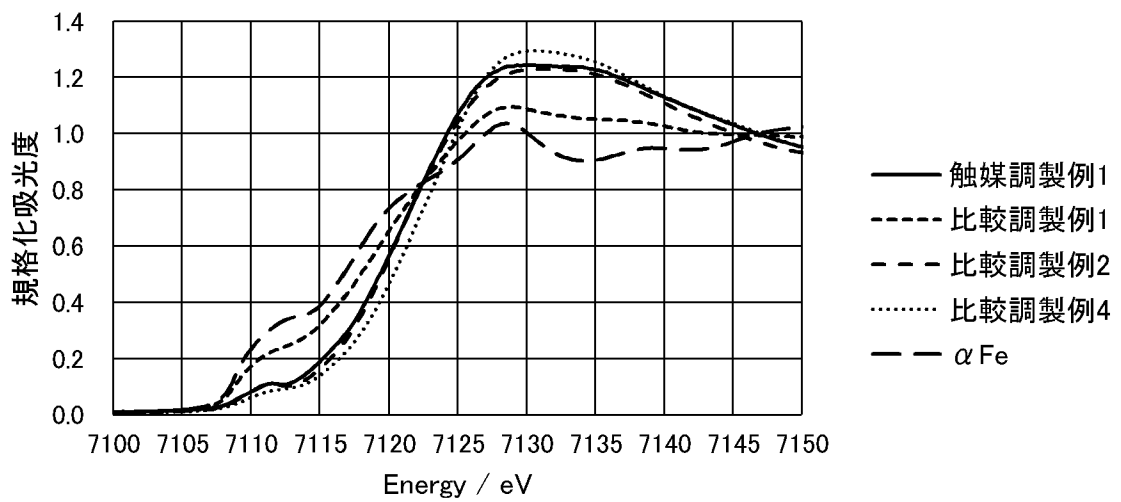
[図1]



[図2]



[図3]



[図4A]

調製例	TG 重量減少率 (wt%)	XAFS					酸素還元活性 $i_{0.7}$ (mA/cm ²)
		規格化吸光度			7130/7110比	7135/7110比	
		7110 eV	7130 eV	7135 eV			
例1	6.8	0.08	1.24	1.23	15.5	15.4	-1.2
例2	6.9	0.09	1.24	1.24	13.8	13.8	-1.4
例3	6.5	0.08	1.26	1.25	15.8	15.6	-1.4
例4	6.7	0.08	1.24	1.24	15.5	15.5	-1.4
例5	6.7	0.08	1.25	1.23	15.6	15.4	-1.4
例6	7.3	0.08	1.26	1.24	15.8	15.5	-1.2
比較1	6.9	0.17	1.08	1.02	6.4	6.0	-0.6
比較2	12.5	0.08	1.22	1.21	15.3	15.1	-2.0
比較3	30.6	0.06	1.26	1.24	21.0	20.7	-0.9
比較4	23.2	0.09	1.3	1.24	14.4	13.8	-0.1

[図4B]

調製例	BET 比表面積 (m^2/g)	ミクロ孔 容積 (cm^3/g)	メソ孔 容積 (cm^3/g)	マクロ孔 容積 (cm^3/g)	メソ孔 割合 (%)	ICP-MS Fe含有量 (wt%)	XPS				元素分析(燃焼法)			
							C (atm%)	O (atm%)	N (atm%)	N/C (%)	C (wt%)	H (wt%)	N (wt%)	N/C (%)
例1	1520	0.40	0.30	0.02	42	0.22	84.8	13.7	1.4	1.7	91.1	1.0	1.7	1.8
例2	1510	0.45	0.26	0.02	36	0.30	89.4	8.7	1.7	1.9	98.6	0.4	1.8	1.9
例3	1440	0.44	0.35	0.01	44	0.22	90.7	7.2	1.9	2.1	89.5	0.7	1.9	2.1
例4	1540	0.42	0.34	0.02	44	0.21	89.3	8.6	1.9	2.1	90.9	0.7	2.0	2.2
例5	1650	0.52	0.48	0.02	47	0.24	88.7	9.5	1.6	1.8	87.3	0.7	1.6	1.8
例6	1610	0.47	0.50	0.01	51	0.25	88.6	9.8	1.4	1.6	92.8	1.7	1.5	1.6
比較1	1420	0.44	0.28	0.02	38	0.43	93.4	4.9	1.5	1.6	90.4	1.0	1.6	1.7
比較2	1400	0.38	0.28	0.03	41	0.54	91.4	5.8	2.7	2.9	83.7	1.3	4.8	5.8
比較3	1180	0.44	0.09	0.01	17	0.28	86.7	3.0	10.2	11.7	72.6	1.5	15.8	21.7
比較4	1050	0.25	0.07	0.02	21	0.24	90.6	5.9	2.9	3.1	90.8	0.5	2.9	3.2

[図5]

	炭素触媒(CC)			Pt/担体			Pt/CC (wt%)	発電試験及び耐久性試験		
	試料	触媒含有量 (mg/cm ²)	電解質 材料比	Pt/(Pt/担体) (wt%)	Pt含有量 (mg-Pt/cm ²)	電解質 材料比		BOL (mV)	EOL (mV)	BOL-EOL (mV)
実施例1	例1	2.5	0.70	40	0.050	0.70	2.00	756.4	715.2	41.2
実施例2	例1	2.5	0.70	40	0.020	0.70	0.80	720.8	693.4	27.4
実施例3	例1	2.5	0.70	40	0.005	0.70	0.20	718.3	685.6	32.7
実施例4	例1	2.5	0.70	40	0.100	0.70	4.00	760.6	717.3	43.3
実施例5	例1	1.0	0.70	40	0.050	0.70	5.00	736.2	697.8	38.4
実施例6	例1	1.0	0.70	40	0.020	0.70	2.00	713.8	685.5	28.3
実施例7	例1	1.0	0.70	40	0.005	0.70	0.50	700.2	667.8	32.4
実施例8	例1	6.0	0.70	40	0.050	0.70	0.83	755.8	715.0	40.8
実施例9	例1	2.5	0.90	40	0.050	0.70	2.00	755.6	713.7	41.9
実施例10	例1	2.5	0.90	40	0.020	0.70	0.80	720.0	692.3	27.7
実施例11	例1	2.5	0.70	40	0.050	0.50	2.00	755.5	715.9	39.6
実施例12	例1	2.5	0.70	40	0.020	0.50	0.80	720.9	692.3	28.6
実施例13	例1	2.5	0.70	40	0.050	0.20	2.00	755.0	716.4	38.6
実施例14	例1	2.5	0.70	40	0.020	0.20	0.80	719.4	690.4	29.0
実施例15	例2	2.5	0.70	40	0.050	0.70	2.00	757.5	715.8	41.7
実施例16	例3	2.5	0.70	40	0.050	0.70	2.00	755.4	715.3	40.1
実施例17	例4	2.5	0.70	40	0.050	0.70	2.00	755.8	714.2	41.6
実施例18	例5	2.5	0.70	40	0.050	0.70	2.00	755.3	713.8	41.5
実施例19	例6	2.5	0.70	40	0.050	0.70	2.00	755.0	713.2	41.8
実施例20	例1	2.5	0.70	20	0.050	0.70	2.00	755.8	714.3	41.5
実施例21	例1	2.5	0.70	40	0.050	1.20	2.00	738.2	685.4	52.8
実施例22	例1	2.5	0.70	40	0.050	0.10	2.00	715.4	662.1	53.3
実施例23	例1	2.5	0.50	40	0.050	0.70	2.00	718.3	660.3	58.0
比較例1	例1	2.5	0.70	40	0.200	0.70	8.00	799.0	716.4	82.6
比較例2	例1	2.5	0.70	40	0.001	0.70	0.04	722.8	641.5	81.3
比較例3	例1	1.0	0.70	40	0.001	0.70	0.10	687.2	596.5	90.7
比較例4	例1	2.5	0.70	0	0.000	—	0.00	713.8	635.2	78.6
比較例5	例1	1.0	0.70	0	0.000	—	0.00	685.7	575.4	110.3
比較例6	—	0.0	—	40	0.100	0.70	—	776.0	524.5	251.5
比較例7	—	0.0	—	40	0.050	0.70	—	732.1	545.7	186.4
比較例8	—	0.0	—	40	0.020	0.70	—	617.0	446.8	170.2
比較例9	例1	10.0	0.70	40	0.050	0.70	0.50	718.8	650.5	68.3
比較例10	例1	10.0	0.70	40	0.020	0.70	0.20	668.4	601.5	66.9
比較例11	例1	0.2	0.70	40	0.050	0.70	25.00	732.8	577.8	155.0
比較例12	例1	0.2	0.70	40	0.020	0.70	10.00	647.5	498.6	148.9
比較例13	比較1	2.5	0.70	40	0.050	0.70	2.00	740.6	660.8	79.8
比較例14	比較2	2.5	0.70	40	0.050	0.70	2.00	758.3	650.2	108.1
比較例15	比較3	2.5	0.70	40	0.050	0.70	2.00	728.5	600.3	128.2
比較例16	比較4	2.5	0.70	40	0.050	0.70	2.00	734.5	550.6	183.9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/041282

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. H01M4/90 (2006.01) i, H01M4/86 (2006.01) i, H01M4/92 (2006.01) i, H01M8/10 (2016.01) i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl. H01M4/90, H01M4/86, H01M4/92, H01M8/10

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2018

Registered utility model specifications of Japan 1996-2018

Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2016-15283 A (TEIJIN LTD.) 28 January 2016,	1, 4-7, 9-15
Y	claims, paragraphs [0025]-[0032], [0054]-[0058],	3, 8
A	[0068], table 1 (Family: none)	2
Y	JP 2016-32802 A (ASAHI KASEI CHEMICALS CORP.) 10	3, 8
	March 2016, claims, paragraphs [0019]-[0022],	
	[0122], table 1 (Family: none)	
A	JP 2012-101155 A (UNIV GUNMA) 31 May 2012, claims	1-15
	& US 2013/0217567 A1, claims & WO 2012/063681 A1 &	
	EP 2638963 A1 & CN 103221129 A & KR 10-2013-	
	0058078 A	
E, A	WO 2017/199653 A1 (NISSHINBO HOLDINGS INC.) 23	1-15
	November 2017, claims (Family: none)	

☐ 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
25.01.2018

Date of mailing of the international search report
06.02.2018

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01M4/90(2006.01)i, H01M4/86(2006.01)i, H01M4/92(2006.01)i, H01M8/10(2016.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01M4/90, H01M4/86, H01M4/92, H01M8/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2016-15283 A（帝人株式会社）2016.01.28, 特許請求の範囲、段落0025～0032、0054～0058、0068の表1（ファミリーなし）	1, 4-7, 9-15
Y		3, 8
A		2
Y	JP 2016-32802 A（旭化成ケミカルズ株式会社）2016.03.10, 特許請求の範囲、段落0019～0022、0122の表1（ファミリーなし）	3, 8

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

25.01.2018

国際調査報告の発送日

06.02.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

前田 寛之

4 X

2930

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

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 2012-101155 A (国立大学法人群馬大学) 2012. 05. 31, 特許請求の範囲 & US 2013/0217567 A1 特許請求の範囲 & WO 2012/063681 A1 & EP 2638963 A1 & CN 103221129 A & KR 10-2013-0058078 A	1-15
E, A	WO 2017/199653 A1 (日清紡ホールディングス株式会社) 2017. 11. 23, 請求の 範囲 (ファミリーなし)	1-15