

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005年11月3日 (03.11.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/104275 A1

- (51) 国際特許分類: H01M 4/86, 4/90, 8/10
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/008255
- (22) 国際出願日: 2005年4月22日 (22.04.2005)
- (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2004-126538 2004年4月22日 (22.04.2004) JP
特願2004-304083 2004年10月19日 (19.10.2004) JP
特願2004-340481 2004年11月25日 (25.11.2004) JP
特願2004-342296 2004年11月26日 (26.11.2004) JP
特願2004-345627 2004年11月30日 (30.11.2004) JP
特願2005-118370 2005年4月15日 (15.04.2005) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 新日本製鐵株式会社 (NIPPON STEEL CORPORATION) [JP/JP]; 〒1008071 東京都千代田区大手町二丁目6番3号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 田所 健一郎 (TADOKORO, Kenichiro) [JP/JP]; 〒2938511 千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式会社 技術開発本部内 Chiba (JP). 飯島 孝 (IIJIMA, Takashi) [JP/JP]; 〒2938511 千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式会社 技術開発本部内 Chiba (JP). 上代 洋 (KAJIRO, Hiroshi) [JP/JP]; 〒2938511 千葉県富津市新富20-
- 1 新日本製鐵株式会社 技術開発本部内 Chiba (JP). 澤田 英明 (SAWADA, Hideaki) [JP/JP]; 〒2938511 千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式会社 技術開発本部内 Chiba (JP). 松崎 洋市 (MATSUZAKI, Yoichi) [JP/JP]; 〒2938511 千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式会社 技術開発本部内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 青木 篤, 外(AOKI, Atsushi et al.); 〒1058423 東京都港区虎ノ門三丁目5番1号 虎ノ門37 森ビル 青和特許法律事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。



WO 2005/104275 A1

(54) Title: FUEL CELL AND GAS DIFFUSION ELECTRODE FOR FUEL CELL

(54) 発明の名称: 燃料電池及び燃料電池用ガス拡散電極

(57) Abstract: Disclosed is a fuel cell comprising a pair of catalyst layers so arranged as to sandwich a proton conductive electrolyte membrane therebetween. The fuel cell is characterized in that at least a catalyst layer of the cathode is composed of a mixture including a catalyst component, an electrolyte material and a carbon material which is composed of a catalyst supporting carbon material carrying the catalyst component and a gas diffusion carbon material not carrying the catalyst component, and the water vapor adsorption of the catalyst supporting carbon material at a relative humidity of 90% at 25°C is not less than 50 ml/g.

(57) 要約: プロトン伝導性電解質膜を挟んだ一対の触媒層を含む燃料電池であって、少なくともカソードの触媒層が、触媒成分と、電解質材料と、炭素材料を含む混合物からなり、かつ、前記炭素材料が、前記触媒成分を担持した触媒担体炭素材料と前記触媒成分を担持していないガス拡散炭素材料からなり、前記触媒担体炭素材料の25°C、相対湿度90%における水蒸気吸着量が、50ml/g以上であることを特徴とする燃料電池。

明 細 書

燃料電池及び燃料電池用ガス拡散電極

技術分野

本発明は、燃料電池に関するものであり、特に、触媒層中の物質移動を改善し、且つ、触媒成分の有効利用率を高めることにより低コスト化した出力特性に優れる電極、並びにそれらの電極を用いた燃料電池に関するものである。

背景技術

一般的な固体高分子形燃料電池の構造を例にとると、その電極構造は、高分子電解質膜を挟んで一方にカソード、もう一方にアノードとなる触媒層が接合されており、さらに、これらを挟んで両側に撥水処理されたカーボンペーパー等がガス拡散層として接しているような基本構造を取っている。

このような基本構造の燃料電池から電流を取り出すためには、カソード側に酸素あるいは空気等の酸化性ガス、アノード側には水素等の還元性ガスを外部からガス拡散層を介してそれぞれ供給する。

例えば、水素ガスと酸素ガスを利用する場合、アノードの触媒上で起こる $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ ($E_0 = 0\text{V}$)の化学反応と、カソードの触媒上で起こる $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ ($E_0 = 1.23\text{V}$)の化学反応のエネルギー差を利用して、電流を取り出すこととなる。

このためには、触媒層内部の触媒まで酸素ガスあるいは水素ガスを供給できるガス拡散経路や、アノード触媒上で発生したプロトンと電子をそれぞれカソードの触媒まで伝達できるプロトン伝導経路と電子伝達経路が、少なくとも触媒層内で分断されることなく連な

っていないと、電流を取り出すことができない。

この目的に適した触媒として、化学的に安定性が高く、且つ良電子伝導体である炭素材料を担体とし、その上に触媒成分を担持した構造の触媒が一般的に用いられている。

この触媒とプロトン伝導材料とを用いて触媒層を形成し、ガス拡散経路として材料の間隙に形成される気孔、プロトン伝導経路として電解質材料、及び、電子伝導経路として炭素材料が、それぞれのネットワークを形成することにより、所謂ガス電極としての機能を発現させることが可能となる。

特に、プロトン伝導経路には、高分子電解質材料としてパーフルオロスルホン酸ポリマーやスチレンジビニルベンゼンスルホン酸等のイオン交換樹脂が用いられている。これら一般に用いられるイオン交換樹脂は、湿潤環境下で初めて高いプロトン伝導性を発現し、乾燥環境下ではプロトン導電性が低下してしまう。

これは、プロトンの移動に水分子の介在や随伴が必須であるためと考えられている。したがって、効率良く燃料電池を作動させるためには、常に電解質材料が湿潤状態であることが必須であり、両極に供給するガスと共に、常に水蒸気を供給する必要がある。

一般には、電解質材料へ水を供給する目的で、セルに供給するガスを加湿し、露点以下でセルを作動する方法が採用されている。この方法によると、セル内に供給された水蒸気は一部凝集し、凝集水の液滴を形成する。

また、上述したカソード反応により、カソード触媒上では水が生成する。セルの運転条件にもよるが、生成した水は、触媒層内の水蒸気が過飽和になった時点で凝集し、凝集水の液滴となる。

これら反応によって生成した水が凝集したり、加湿するために供給された水蒸気が触媒層内で凝集してできた液滴は、ガス拡散経路

を遮断する。この現象は、フラッディングと呼ばれ、大電流放電時に水が大量に生成するカソードで顕著であり、極度の電圧低下を招く。

このように、安定して燃料電池を作動させるためには、触媒層内を十分に加湿しつつ、凝集水は速やかに系外に排出すると言った、相反する要求を満たす必要がある。このために従来から、PTFEやシランカップリング剤等を用いて触媒層内部を撥水処理する工夫が提案されてきた。

特開平5-36418号公報ではPTFE粉末を、特開平4-264367号公報ではPTFEコロイドを、特開平7-183035号公報ではPTFEにより撥水処理した炭素粉末を、特開2000-243404号公報ではシランカップリング剤で撥水処理した炭素材を触媒層内に含有させることによって、触媒層内部の撥水性を高め、凝集水を速やかに系外に排出する工夫が提案されてきた。

また、燃料電池の実用化の観点からは、コストの削減が重要な課題となる。一般に固体高分子形燃料電池の電極触媒には、アノード、カソード共に白金が用いられている。

スルホン酸系プロトン伝導樹脂等の酸性電解質中で酸素還元反応と水素酸化反応に対して最も活性の高い金属が白金であり、また、金属としての安定性の観点からも、白金が最も適した触媒材料である。

したがって、コスト低減のためには白金の使用量を如何にして削減できるかが重要な課題である。

電極触媒の利用効率を向上させ、白金の使用量を低減する方法として、以下のような具体的改善技術が提案されている。

特開平9-167622号公報には、直径8nm以下の細孔が占める容積が0.5cm³/g以下であるカーボンブラックを担体とし、貴金属を担持す

ることにより、プロトンの移動経路である高分子電解質が分布できない担体細孔への触媒金属粒子の吸着を制御する方法が記載されている。

また、特開2000-100448号公報には、直径6nm以下の細孔が全細孔の20%以下であるカーボンブラックを担体とすることが記載されている。

電極触媒表面への反応ガスの拡散性を向上させる方法として、例えば、特開2003-201417号公報には、BET法による比表面積が250~400m²/g、粒子径が10~17nm、表面に開口している半径が10~30nmである細孔の合計容積が0.40~2.3cm³/gであるカーボンブラックを触媒担体とすることが記載されている。

特開2004-82007号公報では、担体表面の凹凸を活かした触媒性能の改善を提案している。

即ち、グラフェンシートを形成する炭素網面のエッジを選択的に細孔内壁に露出させた炭素担体を用い、平均細孔径を0.5~5.0nmに制御し、細孔部分に触媒微粒子を担持することにより、担体と触媒金属との接触面積が大きくなり、その結果、触媒金属そのものの触媒活性が向上するばかりでなく、細孔に触媒微粒子が担持されるため、所謂シンタリング現象を抑制可能としている。

また、炭素網面のエッジ部分には-COOH、-OH等の含酸素官能基が付与されていることが好ましく、これら酸素官能基によりPt等の触媒金属微粒子と炭素担体との結合がより強固になり、触媒活性が改善されるとしている。

前述の白金の有効利用によるコスト低減の方策の一方で、根本的に高コスト要因である白金を代替し得る触媒の探索が精力的に研究されている。

その中でも、酸素還元能を有する触媒として、古くから、ポルフ

イリン、フタロシアニン、ジベンゾテトラアザアンヌレン等の金属を含有する大環状化合物の錯体が検討されている(H. Jahnke, M. Schonborn, G. Zimmermann, Topics in Current Chemistry, Vol.61, p.133~181 (1976))。

これらの金属錯体は、生体内の酸素のメディエーターとして知られており、即ち、酸素分子に対する吸着能を活かして、電気化学的な酸素分子の還元反応に適用すると言うのが基本的発想である(湯浅 真、日本油化学会誌、第49巻、第4号、315~323頁 (2000))。

研究当初は、リン酸型燃料電池の酸素極用触媒としての実用を目指した検討がなされていたが、リン酸による触媒の劣化、触媒活性が白金に比較して低い等の課題が残り、リン酸型燃料電池への適用は未達であった。

他方、高分子固体電解質型燃料電池の場合には、酸性環境下での触媒の劣化は回避可能と考えられるため、近年、新たな精力的研究が進展している状況である。

これらの金属錯体を触媒として実用の電極に適用するには、触媒の電子伝導体への固定化が必須である。そのために使用されるのが炭素担体である。

具体的には、電子伝導性が高く、且つ表面積の大きなカーボンブラックが用いられる。この炭素担体と金属錯体との組み合わせにより、電極触媒としての連続使用が可能となる。

これら炭素担体上に担持された金属錯体の酸素還元触媒としての課題は、過電圧が白金触媒よりも大きいこと、還元生成物が水(4電子反応生成物と呼ぶ)だけでなく、過酸化水素(2電子反応生成物と呼ぶ)の混合物であると言う2点である。

過電圧に対する対策として、非酸化性雰囲気中での熱処理が提案されている(J. A. R. van Veen, et al., J. Chem. Soc., Faraday

Trans. 1, Vol.77, p.2827 (1981)。

しかしながら、熱処理後の改善された過電圧は、白金に比較して0.1V以上であり、実用には依然として課題が残る。

また、4電子反応生成物の収率の向上として、複核錯体(特開平11-253811号公報、F. C. Anson, et al., J. Am. Chem. Soc., Vol. 113, p.9564 (1991))、ポルフィリン錯体の2量化(J. P. Collman, et al., J. Am. Chem. Soc., Vol.102, p.6027 (1980))等が提案されている。しかしながら、合成における収率等の工業的適用が困難なこと、コスト高であること、白金あるいは白金合金に比較して過電圧が大きい等の課題が残る。

一方、両極の触媒層の外側に配置するガス拡散層には、セパレーターに形成されたガス流路から触媒層までガスを均一に拡散させる機能と、触媒層とセパレーター間に電子を伝導する機能が求められ、効率的に燃料電池を作動させるために様々な技術が従来から提案されている。

その中でもガス拡散層を2層構造に分ける技術は、一定の性能を発現することに成功している。

通常、セパレーター側にはガスの拡散性を重視した比較的大きな孔径を持った1層目を有しており、触媒層側の2層目は、構造の荒い1層目とマイクロ構造をもった触媒層との電子伝導性や均一性を確保するための中間層として機能させる技術となっている。

例えば、米国特許第5620807号明細書では、炭素粒子又は繊維とフッ素樹脂を主成分とする撥水性ガス拡散層が提案されており、好ましい形態として気孔率や気孔径が異なる2層構造が提案されている。

また、特開平10-261421号公報では、ガス拡散層の構造として、カーボン繊維織布の表面にフッ素樹脂とカーボンブラックが主成分

の層が形成されている2層構造が提案されている。

さらに、特開2001-57215号公報では、電極基材と触媒層の間に少なくとも2つの気孔径分布中心を持つ中間層が提案されており、好ましい実施形態として異なる粒子径分布を持つ2種類以上の炭素粒子を主成分とすることが提案されている。

発明の開示

従来提案された触媒層では、撥水性の制御を目的としてPTFEやシランカップリング剤と言った触媒層の電子伝導経路を分断する化合物を用いるため、電池性能低下を招くと言った性能上の課題や、工程が複雑化したり、比較的高価な化合物を使用するため、製造コストが増加すると言った課題があった。

また、これらシランカップリング剤やPTFEのような撥水性物質の撥水性が極めて高いため、これらの化合物を使用した触媒層内部では電解質材料に好適な湿潤環境が保たれなくなり、従来の触媒層は必ずしも効率的な電池特性を発現できていなかった。

したがって、従来では、電解質材料に好適な湿潤環境を保つ材料の提案が無いばかりか、触媒層設計のために有用な好適な湿潤環境を保つ材料の水和性に関して、定量的な指標が明確に示されていなかった。

これまでの触媒の担体に用いる炭素材料の高性能化の技術は、電極、特に触媒層の多孔質構造の制御によるガス拡散性の改善に力点が置かれ、そのための具体的手段として、特開平9-167622号公報、特開2000-100448号公報、及び、特開2003-201417号公報記載では、電極自体の細孔構造の規定、あるいは、担体であるカーボンブラックのアグリゲート構造の規定を行っていた。

しかしながら、これら電極内のガス拡散性の改善では、物質移動

が律速(過電圧)の原因となる大電流密度域($0.5\text{A}/\text{cm}^2$ 以上)での出力電圧向上には繋がるが、低電流密度域での出力特性の向上には繋がらない。低電流密度域での出力電圧の改善には、触媒自体の反応活性の改善と触媒利用率の改善とが必須である。

また、特開2004-82007号公報では、表面に窪みを持った炭素担体で窪み部がグラフェンシートのエッジ面で構成され、この窪みに触媒金属微粒子を担持することにより触媒金属が長寿命化するとし、更に、細孔の直径が $0.5\sim 5.0\text{nm}$ が好ましい範囲としているが、本発明者が種々の活性炭(細孔部分の壁は一般にカーボンエッジで構成され、細孔の直径は $0.5\sim 5.0\text{nm}$ に属する)を検討したが、その効果は小さく、実用化のためには更なる触媒の長寿命化が必要であった。

白金代替の触媒開発に関する従来技術では、酸素分子の還元反応をモデル化し量子化学計算に基づく触媒の金属錯体の分子構造設計が必ずしも充分でなく、その結果、実用に供し得るような反応過電圧の小さな金属錯体系の触媒開発に成功していない。

そこで、本発明は、燃料電池の触媒層中の電子伝導経路を分断することなく好適な湿潤環境を保ち、プロトン伝導、電子伝導、ガス拡散に関して極めて良好な触媒層を提供し、同時に、触媒担体である炭素材料の最適化により高電流密度域と共に低電流密度域の出力電圧の改善と触媒の利用率を高め、新たに見出した白金代替触媒により、貴金属使用量を低減し、低コストで且つ出力特性に優れた燃料電池を提供することを目的とする。

他方、高性能な触媒層の特性を最大限に引き出す観点から、ガス拡散層に関する従来技術を検討すると、具体的に以下のような課題があった。即ち、米国特許第5620807号明細書では、気孔率や気孔径の好ましい範囲が規定されているものの、用いる炭素粒子また

は繊維の規定が無く、特に触媒層に接する微細孔層の細孔径制御方法が、主成分の一つである高分子材料の量や分子量に依存しており、細孔径制御が難しく一般的ではない。

また、特開平10-261421号公報では、2層構造のガス拡散層の積層構造に関して提案されているが、米国特許第5620807号明細書と同様に、好ましいカーボンブラックの種類あるいは構造に関する規定が無く、触媒層の性能をすべて引き出すには提案されている内容だけでは難しい。

特に、これら米国特許第5620807号明細書あるいは特開平10-261421号公報は、両者ともガス拡散経路を確保する手段が、撥水性の高分子材料に依存しており、ガスの拡散性を高めるためには絶縁性の高分子材料の含有率を高める必要があり、導電性を損ない易い。

さらに、特開2001-57215号公報では、触媒層に接するガス拡散層の主成分として大径炭素粒子と小径炭素粒子を混合して使用することが提案されており、用いる炭素材料そのものの構造に言及しているが、粒子径の組み合わせによっては、かえってガス拡散経路を遮断してしまうケースがあることと、大径炭素粒子と小径炭素粒子の異種粒子間隙に形成される孔をガス拡散経路として使用する場合、セルの締結圧力によって粒子が動いて孔が閉塞する場合や、長時間の使用によって粒子の配置が変わり、孔径が最適な状態から変化する場合があります、十分な提案とは言えなかった。

したがって、従来提案されている内容だけでは、高い性能を持った触媒層がガス拡散層に接続されている場合、ある程度の性能は発現するものの、触媒層が持つ最大の性能を引き出すためには困難を伴った。

そこで、本発明は、上記課題を解決し、触媒層内を十分に加湿しつつ、凝集水は速やかに系外に排出し、大電流放電時でもフラッド

イングを起こさず、安定した電池性能を発現するための触媒層とガス拡散層とを組合せた電極構造体であるガス拡散電極を提案することも目的とする。

以上の課題を解決するため、検討を重ねた結果、触媒層の主成分である炭素材料を、触媒成分を担持した炭素材料(以下、触媒担体炭素材料)と触媒成分を担持していない炭素材料(以下、ガス拡散炭素材料)とに分けて触媒層に含有させると、凝集水によるガス拡散経路の閉塞を防ぐことができ、特に、大電流放電時の電池特性を大幅に改善できること、ガス拡散炭素材料の含有比率に最適な範囲が存在すること、さらに、触媒担体炭素材料やガス拡散炭素材料の水和性にそれぞれ適正な範囲が存在すること、等を見出した。

また、触媒担体に用いる炭素材料に関して、触媒性能を向上させるべく鋭意検討した結果、炭素材料表面の細孔構造、とりわけ、直径2nm以下のマイクロ孔の構造が重要であり、且つ、炭素材料表面に存在する化学的な官能基の分布、そして、従来指標であるDBP等の立体的な炭素材料の構造を組合せることで、著しい性能改善が認められることを見出した。

さらに、白金触媒に代替する金属錯体系の触媒を鋭意検討した結果、N4キレート型の金属錯体の中で、量子化学計算に基づく金属錯体と酸素分子の吸着構造における錯体中心金属に結合する酸素分子のO-O結合距離が金属錯体の酸素還元反応の触媒活性を支配することを見出し、錯体の分子構造を最適化することにより、白金同等の活性を発現することに成功し、前述のガス拡散炭素材料の導入と触媒担体炭素材料の構造最適化と相俟って、本発明に至った。

他方、上述の高性能化した触媒層の性能を最大限に発揮させるために、反応ガスの触媒層への均一拡散、触媒層の湿潤環境の最適化、生成した水の排出の促進を目的に、ガス拡散層に関して検討を重

ねた結果、ガス拡散層は2層構造を有しており、触媒層に隣接するマイクロポア層に水に対する表面特性が適当なカーボンブラックを主成分に用いること、ガスの移動経路あるいは水の移動経路を確保するために、材料そのものが適当な大きさの孔を形成できる構造を有していること、が有効であることを見出した。

さらに、これらの特性をもった材料を的確に選定するために、定量的な指標を見出した。つまり、適当な水蒸気吸着量を持ったカーボンブラックを主成分とするマイクロポア層を触媒層に隣接して配置すること、DBP吸油量と窒素吸着で求めた比表面積を利用して適当なストラクチャーを持ったカーボンブラックを選定しマイクロポア層に使用すること、が有効であることを見出したものである。

また、このようなガス拡散層と上述の触媒層とを組合せることにより大幅な高性能化が可能であることを見出し、本発明に至った。

即ち、本発明の要旨とするところは、以下の通りである。

(1) プロトン伝導性電解質膜を挟んだ一対の触媒層を含む燃料電池であって、少なくともカソードの触媒層が、触媒成分と、電解質材料と、炭素材料を含む混合物からなり、かつ前記炭素材料が、前記触媒成分を担持した触媒担体炭素材料と前記触媒成分を担持していないガス拡散炭素材料からなり、前記触媒担体炭素材料の25℃、相対湿度90%における水蒸気吸着量が、50mL/g以上であることを特徴とする燃料電池。

(2) プロトン伝導性電解質膜を挟んだ一対の触媒層を含む燃料電池であって、少なくともカソードの触媒層が、触媒成分と、電解質材料と、炭素材料を含む混合物からなり、かつ前記炭素材料が、前記触媒成分を担持した触媒担体炭素材料と前記触媒成分を担持していないガス拡散炭素材料からなり、前記触媒担体炭素材料が活性炭であって、BET評価による表面積SBETが、 $SBET \geq 1500 \text{m}^2/\text{g}$ を満

たし、且つ、直径2nm以下のマイクロ孔の表面積 $S_{\text{micro}}(\text{m}^2/\text{g})$ の全細孔面積 $S_{\text{total}}(\text{m}^2/\text{g})$ に対する比率が、 $S_{\text{micro}}/S_{\text{total}} \geq 0.5$ を満たすことを特徴とする燃料電池。

(3) 前記活性炭の直径2nm以下のマイクロ孔の平均直径が0.7nm以上1.5nm以下であることを特徴とする(2)の燃料電池。

(4) 前記活性炭の酸素含有量が5質量%以下であることを特徴とする(2)又は(3)の燃料電池。

(5) プロトン伝導性電解質膜を挟んだ一対の触媒層を含む燃料電池であって、少なくともカソードの触媒層が、触媒成分と、電解質材料と、炭素材料を含む混合物からなり、かつ前記炭素材料が、前記触媒成分を担持した触媒担体炭素材料と前記触媒成分を担持していないガス拡散炭素材料からなり、前記触媒担体炭素材料の直径2nm以下のマイクロ孔容積が0.1mL/g以上であり、且つ、該触媒担体炭素材料のDBP吸油量が300mL/100g以上であることを特徴とする燃料電池。

(6) 前記触媒担体炭素材料のBET法による比表面積 S_{BET} が500 m^2/g 以上であることを特徴とする(5)の燃料電池。

(7) 前記ガス拡散炭素材料が触媒層中に5質量%以上50質量%以下含まれることを特徴とする(1)～(6)のいずれかの燃料電池。

(8) 前記ガス拡散炭素材料の25℃、相対湿度90%における水蒸気吸着量が、100mL/g以下であることを特徴とする(1)～(7)のいずれかの燃料電池。

(9) 前記ガス拡散炭素材料の25℃、相対湿度90%における水蒸気吸着量が、1mL/g以上50mL/g以下であることを特徴とする(1)～(8)のいずれかの燃料電池。

(10) 前記触媒成分がN4キレート型の金属錯体を含有すること

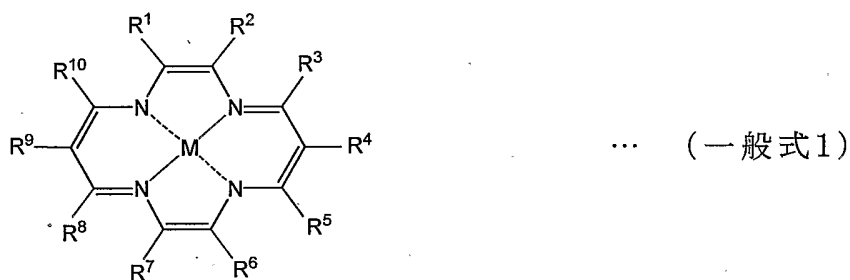
を特徴とする (1) ~ (9) のいずれかの燃料電池。

(11) 前記金属錯体が、N4キレート型の錯体構造であり、且つ、中心金属結合するN原子の内少なくとも2個以上がイミン型である

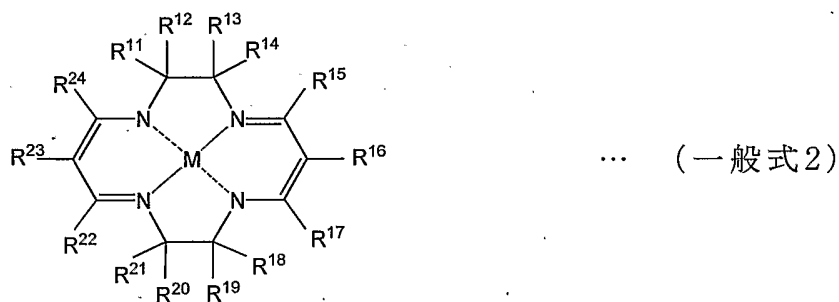
(10) の燃料電池。

(12) 前記金属錯体が、B3LYP密度汎関数法により計算される金属錯体と酸素分子の吸着構造における錯体中心金属に結合する酸素分子のO-O結合距離が0.131nm以上であることを特徴とする (10) 又は (11) の燃料電池。

(13) 前記N4キレート型金属錯体が、下記(一般式1)又は(一般式2)の一方又は双方である (12) の燃料電池。



(但し、Mは金属原子、 $R^1 \sim R^{10}$ は、水素又は置換基である。)



(但し、Mは金属原子、 $R^{11} \sim R^{24}$ は、水素又は置換基である。)

(14) 前記金属錯体の錯体中心金属が、周期律表第V族、第VI族、第VII族、又は第VIII族の遷移金属から選ばれる1種以上の金属である (10) ~ (13) のいずれかの燃料電池。

(15) 前記触媒成分として、さらに貴金属を含有することを特徴とする (10) ~ (14) のいずれかの燃料電池。

(16) 上述の(1)～(15)のいずれかの燃料電池の少なくともカソードの触媒層と、該触媒層のプロトン伝導性電解質膜と接する面の反対側に形成するカーボンブラックを主成分とするマイクロポア層と、該マイクロポア層の上に形成する繊維状炭素材料を主成分とするガス拡散繊維層とからなるガス拡散電極であって、該マイクロポア層のカーボンブラックの25℃、相対湿度90%における水蒸気吸着量が、100mL/g以下であることを特徴とする燃料電池用ガス拡散電極。

(17) 前記マイクロポア層の主成分であるカーボンブラックのDBP吸油量XmL/100gと窒素吸着比表面積Ym²/gの比X/Yが1以上であることを特徴とする(16)の燃料電池用ガス拡散電極。

本発明において規定する触媒層を少なくともカソード極に用いた燃料電池は、触媒層内でのガス拡散、電子伝導、プロトン伝導、湿潤管理に優れ、且つ、触媒成分の利用率が高められるために、触媒に用いる白金等の貴金属使用量の低減、即ち、低コスト化と出力特性の向上を両立した燃料電池の提供を可能とするものである。

更に、本発明によれば、ガス拡散層に使用するカーボンブラックの特性が適切であるため、触媒層内を十分に加湿しつつ、発生した水滴等によってガスの拡散経路が閉塞し難く、より高い出力特性を発現させることができる。

発明を実施するための最良の形態

本発明の燃料電池に含まれる電極構造体は触媒層とガス拡散層とで構成され、触媒層は触媒成分と、炭素材料と、電解質材料を含む混合物で構成され、かつ、炭素材料が、触媒成分を担持した触媒担体炭素材料と触媒成分を担持していないガス拡散炭素材料からなることを特徴とし、ガス拡散層は、触媒層に接する面にカーボンブラ

ックを主成分とするマイクロポア層、マイクロポア層の触媒層と反対の面に繊維状炭素材料を主成分とするガス拡散繊維層からなることを特徴とする。

以下、本発明における触媒層の構成、ガス拡散層と触媒層を組合せたガス拡散電極に着いて詳細に説明する。

本発明における燃料電池の触媒層は、以下の3つの構造の相乗効果として著しく改善した燃料電池性能を発揮することを特徴とする。

即ち、(1)触媒層の構成要素として、触媒を担持した炭素材料と電解質材料に加えて、新たに触媒を担持していない炭素材料を添加し、ガス拡散、水の経路等の物質移動を助けると同時に、炭素材料の撥水性により「湿潤環境を積極的に制御」したこと、(2)細孔等「触媒担体炭素材料の表面構造を最適化」することで触媒の利用率を高めたこと、(3)触媒成分としてN4キレート構造の遷移金属錯体を適用し、かつ、量子化学計算に基づく金属錯体と酸素分子の吸着構造における錯体中心金属に結合する酸素分子のO-O結合距離を最適化することにより金属錯体の酸素還元反応の触媒活性を白金並に高めることに成功し、白金使用量を大幅に削減したこと、である。

以下、上記3つの構成に関し、詳細に説明する。

<触媒層の湿潤環境制御>

本発明の燃料電池に含まれる触媒層に使用される炭素材料の種類は、一般的に存在する電子伝導性を有する炭素材料であれば、特に限定するものではないが、本来求められる反応以外の化学反応を起こしたり、凝集水との接触によって炭素材料を構成する物質が溶出するような材料は好ましくなく、化学的に安定な炭素材料が好ましい。

また、炭素材料の一次粒子径は $1\mu\text{m}$ 以下が好ましく、これより大

きな炭素材料は、粉碎して用いることができる。一次粒子径が $1\mu\text{m}$ 超であると、ガス拡散経路やプロトン伝導経路を分断する恐れが高くなる他、触媒層中の炭素材料の分布が不均一になり易く、好ましくない。

好ましい炭素材料としては、カーボンブラックが最も一般的であるが、その他にも種々の原料を炭化、あるいは、黒鉛化して得られる様々な結晶性の炭素材料、黒鉛材料、炭素繊維等やこれらの粉碎物、カーボンナノファイバー、カーボンナノチューブ等の炭素化合物等が使用できる。また、これらの2種類以上を使用することもできる。

本発明の燃料電池に含まれる触媒層の主成分の一つである炭素材料は、触媒担体炭素材料とガス拡散炭素材料に分けることができる。

触媒成分が担持されていない炭素材料、即ち、ガス拡散炭素材料を触媒層中に含ませることによって、触媒層中にガスが拡散できる経路を発達させることができ、アノードであれば水素あるいは水素を主体とした混合ガスが、カソードであれば酸素あるいは空気等が、触媒層中に拡散し易くなり、多くの触媒表面と接触できる。

そのため、効率的に触媒層での反応を進行させ、高い電池性能が得られるものである。

本発明の触媒層に使用される触媒担体炭素材料は、供給されるガスの種類に対して効果的な触媒成分が担持できて、電子伝導性が良好な炭素材料であれば、触媒成分や炭素材料の種類を限定するものではない。

触媒成分の例としては、白金、パラジウム、ルテニウム、金、ロジウム、オスミウム、イリジウム等の貴金属、これらの貴金属を2種類以上複合化した貴金属の複合体や合金、貴金属と有機化合物や

無機化合物との錯体、遷移金属、遷移金属と有機化合物や無機化合物との錯体、金属酸化物等を挙げることができる。また、これらの2種類以上を複合したもの等も用いることもできる。

触媒担体炭素材料の例としては、カーボンブラックが最も一般的であるが、その他にも種々の原料を炭化、あるいは、黒鉛化して得られる様々な結晶性の炭素材料、黒鉛材料、炭素繊維等やこれらの粉碎物、カーボンナノファイバー、カーボンナノチューブ等の炭素化合物等が使用できる。また、これらの2種類以上を使用することもできる。

触媒担体炭素材料の触媒層中における好ましい含有率は、触媒担体炭素材料やガス拡散炭素材料の種類や含有率、触媒成分の種類や担持率によって影響を受けるので、特定することはできない。5質量%以上80質量%以下の範囲であれば、少なくとも燃料電池が機能し、本発明の効果を得ることができる。

より好ましい範囲を例示するならば、10質量%以上60質量%以下である。この範囲外であると、他の主成分とのバランスが悪くなり、効率の良い燃料電池にならない。例えば、5質量%未満であると、触媒担体炭素材料に担持される触媒成分の量が少なくなり過ぎる。また、例えば、80質量%超であると、電解質材料の量が少なくなり過ぎて、プロトンの伝達経路が貧弱になるため、やはり効率の良い電池にはならない。

さらに、触媒担体炭素材料が、25℃、相対湿度90%における水蒸気吸着量が50mL/g以上であると、触媒成分近傍にある電解質が適当な湿潤状態を保ち、プロトン伝導性の低下を防ぐことができるため、カソードの触媒成分上で水があまり生成しない低電流密度放電時にもプロトン伝導抵抗が上昇せず、燃料電池として好ましい状態を維持できる。

また、このような触媒担持炭素材料上では、一般的に担持される触媒成分が微細化され易く、少ない触媒成分量であっても反応表面積が大きくできるため、好ましい。したがって、触媒担持炭素材料は、水に対して濡れ易いほど良く、25℃、相対湿度90%における水蒸気吸着量の好ましい範囲の上限値を限定することはできない。

ただし、炭素材料を触媒担体に使用する限り、水蒸気を吸着できる量には限界が存在するはずなので、仮に25℃、相対湿度90%における水蒸気吸着量の実質的な上限値を例示するならば、高比表面積の活性炭で得られる1500mL/g程度を挙げることができる。

相対湿度90%における水蒸気吸着量が50mL/gより低いと、触媒成分近傍にある電解質が乾き易くなり、プロトン伝導性が低下し易くなるため、好ましくない。また、担持される触媒成分の粒子径も一般的に大きくなりがちで、十分な電池性能を発揮させるためには大量の触媒成分量を必要とするため、好ましくない。

本発明で指標となる25℃、相対湿度90%における水蒸気吸着量は、25℃の環境に置かれた炭素材料1g当りに吸着した水蒸気量を標準状態の水蒸気体積に換算して示した。25℃、相対湿度90%における水蒸気吸着量の測定は、市販の水蒸気吸着量測定装置を用いて測定することができる。あるいは、25℃、相対湿度90%の恒温恒湿槽に乾燥したガス拡散炭素材料を十分な時間静置し、質量変化から測定することもできる。

本発明の触媒層に使用されるガス拡散炭素材料の触媒層中における含有率は、5質量%以上50質量%以下の範囲内にあると、より好ましい。5質量%未満では、ガス拡散経路を十分拡大することができず、ガス拡散炭素材料を含ませる効果が不明確になる。50質量%超では、プロトン伝導経路が貧弱になり、IRドロップが大きくなるため、電池性能が低下する。

使用する炭素材料の種類や形態にもよるが、10質量%以上35質量%以下が最も好ましい。この範囲にあると、プロトン伝導経路と電子伝導経路を損なうことなく、ガス拡散経路を発達させることができる。

特に、ガス拡散炭素材料の25℃、相対湿度90%における水蒸気吸着量が100mL/g以下であると、この効果は顕著である。

ガス拡散炭素材料の25℃、相対湿度90%における水蒸気吸着量が100mL/g以下であれば、大電流放電時に生成する水によるガス拡散経路の閉塞をさらに抑制でき、安定した電圧で電流を取り出すことができる。100mL/g超であると、電流放電時に触媒層中に凝集水が滞り、ガス拡散経路が遮断され易くなり、電圧挙動が不安定になり易くなる。

さらに高い効果を得るためには、表面の水和性が適切な範囲にあるガス拡散炭素材料を用いる。具体的には、25℃、相対湿度90%における水蒸気吸着量が1mL/g以上50mL/g以下である炭素材料を、ガス拡散炭素材料として選択することである。

この範囲内であると、カソードの内部で生成する水が少ない低電流密度放電時においても、カソード中の電解質材料の乾燥を防ぎ、好適な湿潤状態を維持でき、かつ、大電流放電時にも、触媒層内部で生成する水を効率良く触媒層外へ排出し、ガスの拡散経路を確保できるため、低負荷から高負荷まで負荷条件によらず、全域に渡って効率の良い電池を得ることができる。

また、25℃、相対湿度90%における水蒸気吸着量が1mL/g以上50mL/g以下である炭素材料であれば、2種類以上の炭素材料を混合してガス拡散炭素材料として使用することもできる。

25℃、相対湿度90%における水蒸気吸着量が1mL/g未満であると、撥水性が強くなり過ぎて、特に、低電流放電時に触媒層中に共存す

る電解質材料が好適な湿潤状態を維持し辛くなり、プロトン伝導性が低下する恐れがあるため、ガス拡散炭素材料を添加する効果が低くなることがある。

25℃、相対湿度90%における水蒸気吸着量が50mL/g超になると、大電流を継続的に取り出した時等に触媒層内部で生成する水の排出が追いつかず、ガス拡散経路を遮断してしまう恐れがあるため、ガス拡散炭素材料を添加する効果が低くなることがある。

本発明の燃料電池に含まれる炭素材料、即ち、ガス拡散炭素材料や触媒担体炭素材料水和性の制御は、一般に存在する炭素材料中から水蒸気吸着量を指標に選択することによって達成できる。あるいは、好適な範囲より少ない水蒸気吸着量を持つ炭素材料である場合においても、炭素材料を酸や塩基等で炭素材料表面を処理したり、酸化雰囲気環境に曝したりすることによって、水蒸気吸着量を好適な範囲にまで増加させることができる。

限定するものではないが、例えば、加温した濃硝酸中で処理したり、過酸化水素水溶液中に浸漬したり、アンモニア気流中で熱処理したり、加温した水酸化ナトリウム水溶液中に浸漬したり、希薄酸素や希薄NO、あるいはNO₂中で加熱処理したりすることによって、水蒸気吸着量を増加させることができる。

逆に、水蒸気吸着量が多過ぎる場合、不活性雰囲気下で焼成することによって、水蒸気吸着量を好適な範囲にまで低下させることもできる。限定するものではないが、アルゴン、窒素、ヘリウム、真空等の雰囲気下で加熱処理することによって、水蒸気吸着量を低下させることができる。

本発明の燃料電池に含まれる触媒層は、使用される電解質膜、電解質材料の種類や形態によらず、効果を発揮するものであって、これらに特に限定されるものではない。

本発明の燃料電池に含まれる触媒層が最も効果を発揮する燃料電池は、触媒層中で水が凝集し易い条件下で作動する燃料電池、例えば、固体高分子形燃料電池等に使用されることが好ましいが、電解質の種類や形態、作動温度等に本発明の触媒層の効果が依存されるものではない。

本発明の燃料電池に使用される電解質膜や触媒層中に使用される電解質材料は、リン酸基、スルホン酸基等を導入した高分子、例えば、パーフルオロスルホン酸ポリマーやベンゼンスルホン酸が導入されたポリマー等を挙げることができるが、これらの高分子に限定するものではなく、無機系、無機-有機ハイブリッド系等のプロトン伝導性の電解質膜を使用した燃料電池に使用することができる。

特に好適な作動温度範囲を例示するならば、常温～150℃の範囲内で作動する燃料電池が好ましい。

また、触媒担体炭素材料と電解質材料の触媒層中での質量比は1/5～5/1が好ましい。1/5より触媒担体炭素材料が少ないと、過度に触媒表面が電解質材料に覆われてしまい、反応ガスが触媒成分と接触できる面積が小さくなるため好ましくなく、また、5/1より過剰に触媒担体炭素材料が含有すると、電解質材料のネットワークが貧弱になり、プロトン伝導性が低くなるため好ましくない。

本発明の燃料電池に含まれる触媒層の作成方法は、特に限定はしない。例えば、触媒担体炭素材料とガス拡散炭素材料を混合し、これにパーフルオロスルホン酸ポリマーのような電解質を溶解あるいは分散した溶液を加え、必要に応じて水や有機溶媒を加えて、インクを作成する。このインクを膜状に乾燥し、触媒層として用いることができる。

ただし、本発明の燃料電池に含まれる触媒層を効果的に機能させるためには、ガス拡散炭素材料表面にできるだけ電解質材料が接触

しないように作成する方法を選択することが好ましい。特に好ましい触媒層作成方法を以下に述べる。

A) 触媒を担持した触媒担体炭素材料と電解質材料を電解質材料の良溶媒中で粉碎混合した後に、電解質材料の貧溶媒を加え、電解質材料と触媒を担持した触媒担体炭素材料とをヘテロ凝集させて得られるA液と、触媒成分を担持していないガス拡散炭素材料を電解質材料の貧溶媒中で粉碎して得られるB液を作成し、A液とB液を混合して得られるC液を膜状に乾燥して触媒層とする。

この方法では、触媒を担持した触媒担体炭素材料を電解質材料と共に電解質材料の良溶媒中で粉碎混合すると、大きな凝集体であった触媒を担持した触媒担体炭素材料が微細な凝集体に粉碎され、その表面近傍に電解質材料が溶解して存在している状態になる。

これに電解質材料の貧溶媒を加え、電解質材料を凝集させると、触媒を担持した触媒担体炭素材料と電解質材料粒子がヘテロ凝集を起こし、電解質材料が触媒を担持した触媒担体炭素材料に固定される。

さらに、この溶液に微細なガス拡散炭素材料が添加されると、電解質材料は触媒を担持した触媒担体炭素材料に固定されているため、ガス拡散炭素材料表面が電解質材料によって覆われ難く、ガス拡散炭素材料の表面が本来持ち合わせている表面性状を活かすことができる。

特に、表面の水和性を制御したガス拡散炭素材料を使用する場合、この方法は有効である。

B) 触媒を担持した触媒担体炭素材料と微量の電解質材料を電解質材料の良溶媒中で粉碎混合した後に、乾燥によって固化し、これに電解質材料の貧溶媒を加え、固形物を粉碎した後、さらに電解質材料が溶解した液を滴下して得られるA液と、触媒成分を担持して

いないガス拡散炭素材料を電解質材料の貧溶媒中で粉碎して得られるB液を作成し、A液とB液を混合して得られるC液を膜状に乾燥して触媒層とする。

この方法でも、触媒を担持した触媒担体炭素材料を微量の電解質材料と共に電解質材料の良溶媒中で粉碎混合した後に乾燥すると、微量の電解質材料が触媒を担持した触媒担体炭素材料表面に膜状に固定される。

これを電解質材料の貧溶媒中で粉碎すると、電解質材料が触媒を担持した触媒担体炭素材料に固定されたまま微粒化する。

さらに、この液に必要な電解質溶液を滴下して、電解質材料と電解質材料が僅かに固定された触媒担体炭素材料とが凝集した分散液が生成する。

これに微細なガス拡散炭素材料が添加されると、A)の方法と同様に、電解質材料は、触媒を担持した触媒担体炭素材料表面に固定又は凝集しているため、ガス拡散炭素材料表面が電解質材料によって覆われ難く、ガス拡散炭素材料の表面が本来持ち合わせている表面性状を活かすことができる。

この方法も、特に表面の水和性を制御したガス拡散炭素材料を使用する場合に有効である。

これらの触媒層作成方法で使用する電解質材料の良溶媒とは、実質的に使用する電解質材料を溶解する溶媒のことであり、電解質材料の種類や分子量によるため、限定はできない。

具体例を例示すれば、市販されているアルドリッチ製5%ナフィオン溶液に含まれるパーフルオロスルホン酸ポリマーの良溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等を挙げるることができる。

また、これらの好ましい触媒層作成方法で使用する電解質材料の

貧溶媒とは、実質的に使用する電解質材料を溶解しない溶媒のことであり、電解質材料の種類や分子量により、溶媒が異なるため特定することはできない。

例えば、市販されているアルドリッチ製5%ナフィオン溶液に含まれるパーフルオロスルホン酸ポリマーの貧溶媒を例示するならば、ヘキサン、トルエン、ベンゼン、酢酸エチル、酢酸ブチル等を挙げることができる。

上述したA)あるいはB)の好ましい触媒層作成方法の中で粉碎あるいは粉碎混合する方法としては、大きな凝集体となっている触媒担体炭素材料やガス拡散炭素材料を粉碎し、少なくとも $1\mu\text{m}$ 以下の凝集体に粉碎する目的を果たすことができれば、手段は限定しない。

一般的な手法としては、例を挙げるならば、超音波を利用する方法、ボールミルやガラスビーズ等を用いて機械的に粉碎する方法等を挙げることができる。

インクを膜状に乾燥する場合、一般に提案されている方法が適用でき、特に限定しないが、例えば、ガス拡散層であるカーボンペーパー上に塗布し乾燥した後、パーフルオロスルホン酸ポリマーのような電解質膜にホットプレス等で圧着する方法、パーフルオロスルホン酸ポリマーのような電解質膜に塗布後、乾燥する方法、一度テフロンシート等に塗布後、乾燥し、これをパーフルオロスルホン酸ポリマーのような電解質膜にホットプレス等で転写する方法、等が挙げることができる。

<触媒担体炭素材料への活性炭の適用>

本発明者らは、鋭意検討の結果、触媒担体炭素材料として、表面構造を制御した活性炭が優れた特性を発揮することを見出し、本発明に至った。

活性炭を触媒担体に用いることの本質的な効果は、以下の2点と

推察している。

1. 触媒金属の微粒子を担持させる吸着部位を担体表面に高密度に導入する効果。
2. 担体表面と高分子電解質との親和性を高めて高分子電解質の吸着量を増加させる効果。

上記の効果による具体的性能改善は、以下が期待される。即ち、1.の吸着部位の増加により、担持する触媒金属の微粒子化と触媒金属微粒子の高密度担持が期待される。吸着部位は、活性炭表面の細孔と推察される。

炭素担体を分散した水に触媒金属の前駆体化合物(例えば、塩化白金酸)水溶液と還元剤(例えば、水素化ホウ素カリウム等)水溶液とを投入して前駆体の還元と担体への担持を同時に進める場合には、担持金属微粒子の粒子サイズは、担体への吸着確率と粒子成長の競争反応で決定される。

この吸着確率を支配するのが担体の表面の吸着部位の表面密度であり、高い表面密度により還元された触媒金属微粒子はより小さい粒子サイズの状態で吸着される。

また、吸着部位の表面密度が高いと、高密度に触媒金属微粒子を担持させる際に、既に吸着した触媒微粒子の上に、さらに別の触媒微粒子が吸着・合体して、粒子が粗大化する確率を減らすことができ、結果として、高密度に微細な触媒金属微粒子を担持することが可能となる。

触媒金属を微粒子化することにより、触媒金属の単位質量当りの面積が増大し、その結果、同一触媒金属質量であれば、有効な触媒反応面積が拡大するために電極の出力電圧が高まり、あるいは、同一出力電圧を得るために必要な触媒金属質量を減らすことができる。

また、高密度に触媒金属微粒子を担持する、即ち、触媒金属の(質量)担持率を高めることが可能となると、同一の触媒金属質量であれば、それだけ触媒層の厚みを薄くすることができる。

触媒層の薄膜化は、ガス拡散径路の短距離化、即ち、物質移動抵抗の軽減に繋がり、その結果、電極反応における物質移動抵抗を小さくすることができる。

他方、2.の担体表面と高分子電解質との親和性を高めることができれば、担体上に担持された触媒金属微粒子と電解質高分子とが接触する割合が高まり、即ち、触媒反応の有効な表面積を拡大することが可能となる。

これにより、同一の触媒金属質量であれば、有効な触媒反応面積が拡大するために電極の出力電圧が高まり、あるいは、同一の出力電圧を得るために必要な触媒金属質量を減らすことができる。

これら上述の触媒担体効果を発現させるために最適な活性炭の表面構造を記述する指標として、本発明者らが鋭意検討した結果、以下の指標が最適であると判明した。即ち、比表面積(全比表面積)、直径2nm以下の孔として定義されるマイクロ孔の比表面積、マイクロ孔の平均直径、酸素含有量、DBP吸油量と言った指標が最適である。

基本的に、炭素担体に高密度に触媒金属微粒子を担持させるには、ある程度以上の大きな比表面積が要求される。それを具体的に表すと、SBET \geq 1500m²/gである。ここに、SBETは、窒素ガスの液体窒素温度での等温吸着線の測定からBET法により求めた比表面積値である。

SBETが1500m²/g未満では、一般に高性能触媒に要求される「直径3nm以下の触媒金属微粒子を50質量%以上に担持する」ことは困難である。より好ましくは、SBET \geq 1600m²/gである。比表面積の上限は、特に限定されないが、炭素材料の比表面積として実際は4000 m²/

g以下である。

一般的にバルク金属の示す触媒活性を維持し、かつ、質量当りの比活性が最大となる最も小さい粒子径は、直径1~3nmと言われているが、このような大きさの触媒金属の吸着部位となるのはマイクロ孔と推定されるので、比表面積の大半はマイクロ孔によるものでなければならぬ。

これを具体的に表現したのが、直径2nm以下のマイクロ孔表面積 S_{micro} (m^2/g)の全細孔面積 S_{total} (m^2/g)に対する比率が、 $S_{micro}/S_{total} \geq 0.5$ である。より好ましくは、 $S_{micro}/S_{total} \geq 0.6$ 、更に好ましくは、 $S_{micro}/S_{total} \geq 0.7$ である。

また、マイクロ孔の表面積が全表面積を上回ることにはあり得ないので、 $S_{micro}/S_{total} \leq 1$ である。 $S_{micro}/S_{total} < 0.5$ では、吸着部位の密度が低く、触媒の微粒子化と触媒金属微粒子の高密度担持には適さない。

担持する触媒金属微粒子が上記のように1~3nmで効率良く担持されるための吸着部位とするためには、活性炭の細孔の直径を規定する必要がある。鋭意検討の結果、マイクロ孔の平均直径が、0.7nm以上1.5nm以下であることが好ましく、より好ましくは、0.8nm以上1.4nm以下である。0.7nm未満では孔径が小さ過ぎるために、1~3nmの触媒金属微粒子に対する吸着部位としての機能が損なわれてしまい、触媒金属微粒子を担持することができない。

また、1.5nmを超える平均直径のマイクロ孔では、触媒金属微粒子が細孔内に埋没してしまい、反応に有効な表面積が減少してしまうため、本発明には適さない。

なお、比表面積(全比表面積)、直径2nm以下の孔として定義されるマイクロ孔の比表面積、マイクロ孔の平均直径は、何れも窒素ガスの液体窒素温度における等温吸着線から算出されるものである。ミク

孔隙の平均直径は、 $2 \times V_{\text{micro}} / S_{\text{micro}}$ により算出した値を用いた。

これは、スリット状の細孔を想定した際のスリット間隔距離を細孔の直径として算出するものである。S_{micro}、S_{total}、V_{micro}は、何れもt-プロット解析(日本化学会編、コロイド化学I、(株)東京化学同人、1995年発行)により算出される値を用いた。

一般に、活性炭は、その製造方法に応じて、酸素が活性炭の細孔表面に種々の化学的形態で導入される。例示するならば、カルボキシル基、水酸基、キノン型酸素、ラクトン環、環状エーテル等である。

本発明者らが鋭意検討した結果、酸素含有量が多過ぎると、触媒粒子間の接触抵抗が大きくなるために、触媒層を形成した際のオーミックな抵抗が増大しそのために出力電圧が低下することが判明した。

最適な酸素含有量の範囲は、5質量%以下であり、より好ましくは4質量%以下である。活性炭の酸素含有量が5質量%を超えると、触媒の寿命が低下するため、本発明には適用することができない。

酸素含有量の下限值は、特になく、殆ど含有する酸素が無くても、良好な触媒特性を示す。酸素含有官能基の種類は、特に限定されるものではない。

前述の酸素含有量の制御と活性炭表面のマイクロ孔の直径の制御の組み合わせにより、燃料電池運転に伴う所謂触媒の劣化を抑制することが可能であることも、本発明の活性炭を触媒担体炭素材料に用いることの大きな利点である。

劣化抑制の機構は明確でないが、活性炭の細孔内壁を形成するエッジ炭素と触媒金属微粒子との相互作用が、通常炭素担体と触媒微粒子の相互作用に比較して強いために、触媒金属微粒子の電子状態が改善され、その結果として微粒子表面からの金属成分の溶出が

抑制され、触媒寿命が長期化されるものと推察される。

本発明の規定する活性炭を担体に用い、前述の触媒金属微粒子の微細化・高密度化、並びに、高分子電解質との親和力の向上が得られたとしても、この触媒に期待される特性を固体高分子電解質形燃料電池の電極として発現させるためには、ガス電極の具備すべき特性であるガス拡散性、即ち、多孔質電極に仕立てられなければならない。

このための粉体の物性として、本発明において規定するのがDBP吸油量である。DBP吸油量は、所定量の乾燥したカーボンを混練しながら、ジブチルフタレート(DBP)を滴下し、滴下量と混練トルクとの関係を調べるもので、カーボンがDBPで濡れてきて、全ての粉体間がDBPで接触し、混練のトルクが上昇した際の滴下DBP量をDBP吸油量と定義するものである。

即ち、DBP吸油量は、粉末粒子が凝集した際に、粉末粒子1個が収容することができる液体量の平均的な値に相当する。活性炭の場合には、粒子表面から内部へ向かう細孔が液体の吸収に寄与するために、真の粒子間の収容容積に対して、細孔容積に応じて大きめのDBP吸油量が観測されるが、第一次近似としては、粒子間の空隙に対する大まかな尺度となる。

本発明の活性炭を担体として適用するに当たって鋭意検討の結果、DBP吸油量が30mL/100g以上、好ましくは50mL/100g以上の活性炭が優れた電極特性を発揮することを見出した。DBP吸油量が30mL/100g以下では、ガス拡散速度が電極反応に対して追いつかず、その結果、ガス拡散抵抗により出力電圧が低下し、本発明には適用することができない。

また、DBP吸油量が1000mL/100gを超える場合には、電極の嵩密度が小さくなり過ぎるために、所定の触媒金属量を得るための電極の

厚さが厚くなり過ぎ、その結果、電極内のガス拡散抵抗が増大し、出力電圧が低下してしまう。

二次集合体の場合には、一次粒子が上述の粒子形状の条件を満たすことが好ましい。

(活性炭の粒子形状)

本発明の活性炭の形状は、上記の指標を満たすものであれば、特に限定されるものではない。例示するならば、微細な粒子形状、微細な直径の繊維形状、あるいは、微細な粒子が結合した二次集合体であってもよい。

粒子形状の活性炭の場合、粒子サイズには最適な範囲が指定される。本発明者らが鋭意検討した結果、具体的には、10nm以上1 μ m以下の平均粒子直径が本発明には好適であることが判明した。より好ましくは、20nm以上800nm以下である。

10nmよりも小さい直径の粒子では、実質的に2nm以下の直径の細孔を導入するのが非常に困難である。また、1 μ mを超える直径の粒子では、担体の単位質量当りの表面積が小さ過ぎて、高密度に触媒金属微粒子を担持することができない。

活性炭が繊維状形態の場合には、繊維を砕いた粉末形状で使用するのが好ましい。繊維の直径は、粒子の場合の直径に等しく、10nm以上1 μ m以下の平均粒子直径が本発明には好適であることが判明した。より好ましくは、20nm以上500nm以下である。

さらに、繊維を粉砕した場合には、アスペクト比(繊維長/繊維直径)が100以下、より好ましくは50以下の粉体を本発明に好適に使用できる。アスペクト比が100を超える場合には、電極の嵩密度が小さくなり過ぎて、必要な白金量を得るための触媒層の厚みが厚くなり過ぎて、電極反応の不均一を招き、性能が低下してしまう。

(活性炭の製造方法・炭素原料)

本発明において規定する活性炭は、本発明にて規定する指標を満たすものであれば、その製造方法、炭素原料を制限するものではない。

活性炭の製造方法を例示するならば、賦活処理方法として、不活性ガスに、水蒸気、炭酸ガス等を含有した不活性雰囲気中で600℃～1200℃の温度で数時間処理することにより炭素材料に細孔を導入する方法、あるいは、アルカリ金属の水酸化物、炭酸塩を賦活処理剤として用い炭素原料粉末と混合し、不活性雰囲気中500℃～1100℃の温度で数時間処理することにより炭素材料に細孔を導入する方法を適用することが可能である。

本発明の活性炭の炭素原料は、特に限定されるものではない。炭素原料を具体的に例示するならば、石油系コークス、石炭系コークス、フェノール樹脂、フラン樹脂等を好適に用いることができる。

<触媒担体炭素材料の表面構造・立体構造の最適化>

本発明者らは鋭意検討の結果、触媒担体炭素材料として、表面構造を制御し、同時に、炭素材料の立体的な構造を制御することで優れた触媒性能を発現させ得ることを見出した。

具体的には、直径2nm以下のマイクロ孔容積が0.1mL/g以上であることが好ましく、さらには、0.3mL/g以上であることが好ましい。これは、極微細な2nm以下の細孔が貴金属微粒子の吸着サイトとして機能するためであり、触媒金属微粒子の高分散化に必要な条件である。

細孔容積が0.1mL/g未満であると、触媒担体炭素材料表面の触媒金属微粒子の吸着サイトの面密度が低下するために、高密度に触媒金属微粒子を担持することができないし、また、触媒金属微粒子の凝集を生じ易いために触媒金属の粒子径が大きくなってしまう。

2nm以下の細孔容積には特に上限は無いが、実際的には通常2mL/g

以下であり、これを超える炭素材料を得ることは困難である。2nm以下のマイクロ孔の第二の機能として、電解質材料との親和性を高める効果が挙げられる。

担体表面と高分子電解質との親和性を高めることができれば、担体上に担持された触媒金属微粒子と電解質高分子とが接触する割合が高まり、即ち、触媒反応の有効な表面積を拡大することが可能となる。

これにより、同一の触媒金属質量であれば、有効な触媒反応面積が拡大するために電極の出力電圧が高まり、あるいは、同一の出力電圧を得るために必要な触媒金属質量を減らすことができる。

鋭意検討の結果、電解質材料と触媒担体炭素材料の接触を出力電圧を高める程度に十分に高めるための具体的な数値として、2nm以下のマイクロ孔の容積の下限として0.1mL/gであることを見出した。マイクロ孔の容積が0.1mL/g未満の場合には、実質的に出力電圧の改善が認められない。

触媒金属微粒子を2nm程度の粒子径で均一に高分散させるためには、担体の表面積がそもそも大きいことが必須である。本発明者らが鋭意検討の結果、触媒層に含まれる触媒担体炭素材料のBET法による比表面積が500m²/g以上であることが好ましく、さらには、800m²/g以上であることが望ましいことを見出した。比表面積に特に上限は無いが、実際上は4000m²/g程度が上限であり、これを超える炭素材料を得ることは困難である。

ストラクチャーが発達することによって、ガス拡散や生成水除去のためのネットワークが生成され、高電流を取り出したときにもフラディングが起り難くなる。そのためには、触媒担体炭素材料のDBP吸油量が300mL/100g以上であることが好ましく、さらには、400mL/100g以上であることがより好ましい。

但し、DBP吸油量が1000mL/100gを超えると、電極の嵩密度が小さくなり過ぎるために、所定の触媒金属量を得るための電極の厚さが厚くなり過ぎ、その結果、電極内のガス拡散抵抗が増大し、出力電圧が低下してしまう。

(触媒金属の種類)

本発明に用いる触媒成分は、特にその種類を限定するものではない。

例示するならば、白金、パラジウム、ルテニウム、金、ロジウム、オスミウム、イリジウム等の貴金属、これらの貴金属を2種類以上複合化した貴金属の複合体や、合金、貴金属と有機化合物や無機化合物との錯体、遷移金属、遷移金属と有機化合物や無機化合物との錯体、金属酸化物等を挙げることができる。

また、これらの2種類以上を複合したもの等も用いることもできる。

(担持率)

触媒成分の担体上への担持率に特に制限はないが、好ましくは1質量%以上90質量%以下である。1質量%未満では、実用上必要な出力電圧を得るための触媒層の厚さが厚くなり過ぎるために、過電圧が大きくなってしまう。

また、90質量%を超える担持率では、実質的に触媒成分を微分散することが困難になる上、触媒層中の触媒成分の密度が高くなりすぎて、大電流密度の負荷運転時に生成する大量の水をガス拡散炭素材料によって除去することが困難になってしまい、安定した燃料電池の運転に支障をきたしてしまう。

ここで、担持率とは、触媒成分の質量を、触媒成分と担体成分の総質量で除した値を%表示したものである。

(触媒金属微粒子の担持方法)

本発明において規定する触媒担体炭素材料は、その高密度な吸着部位により触媒金属の微粒子化と高密度担持を達成するものであり、触媒金属微粒子の担持方法を特に制限するものではない。

触媒金属の担持方法を具体的に例示するならば、適当な媒体中で還元剤と塩化白金酸とを混合し、白金微粒子のコロイドを生成する。コロイドの安定化のために、例えば、ポリビニルアルコール等の高分子のコロイド保護剤等を系に添加することも可能である。

このようにして作製した白金微粒子コロイドに担体である炭素材料を入れて攪拌することにより、白金コロイドを担体上に吸着させることが可能である。

その他、白金前駆体として塩化白金酸を炭素材料に担持した後に水素雰囲気中で熱処理することにより、白金微粒子を活性炭上に担持することも可能である。

<金属錯体触媒>

本発明において、「触媒層の湿潤環境制御」、「担体炭素材料の構造制御」に加え、さらに、貴金属触媒成分の使用量の低減、即ち、コスト削減に寄与する技術が、触媒成分としてN4キレート型の金属錯体を含有させる技術である。

燃料電池、特に固体高分子形燃料電池においては、触媒は強酸性の電解質環境下で触媒作用の発現が求められるので、触媒には酸性環境下での化学的安定性が必須要件となる。

酸素還元反応活性が高い種々の金属錯体の中で、鋭意検討の結果、N4キレート構造を持つ金属錯体が最も化学的安定性が高く、本発明に好適に使用することができる。

N4キレート構造以外の環状化合物錯体の場合には、初期の触媒活性が高くとも、燃料電池の連続運転に伴い、錯体中心の金属成分の溶出を生じ、その結果、活性は経時的に低下してしまう。

さらに好ましくは、N4キレート構造であり、かつ中心金属に結合するN原子の内少なくとも2個以上がイミン型の金属錯体である。

イミン型結合を採ることで、中心金属成分の化学的安定性がより一層高められ、本発明には好適である。

本発明の白金を代替する金属錯体において、本質的に重要なことは、

- (a) 単独の触媒活性が高い金属錯体を用いること、
- (b) 金属錯体と貴金属とを共存させて触媒作用を発現させること、

(c) 前述の触媒機能を十分に発現させるため、触媒を担体として炭素材料に担持させること、
の3点である。

金属錯体による酸素還元反応は、酸素分子が金属錯体の中心に位置する金属原子に吸着することから始まる。特に、中心金属が遷移金属の場合に安定な吸着状態が得られ、本発明に好適である。

遷移金属が好ましい理由は、酸素分子の結合性軌道から吸着サイトの遷移金属原子の空のs軌道への電荷移動(donation)と、遷移金属原子のd軌道から酸素分子の反結合性軌道への電荷移動(backdonation)が同時に起こるためである(小林久芳、山口克、表面、Vol.23, p.311 (1985))。

本発明者らが鋭意検討の結果、遷移金属の中でも、特に、周期律表第V族、第VI族、第VII族、又は第VIII族の遷移金属元素が好ましいことが判明した。

その理由は、必ずしも明確でないが、遷移金属のN4キレート錯体としての安定性から、金属原子は2価を安定状態として採る必要があり、さらに、酸素還元反応過程において、金属元素は、高酸化状態、即ち、3価以上の高価数状態への遷移が必要であり、この2つの

条件から、周期律表第V族、第VI族、第VII族、又は第VIII族の遷移金属が優れた特性を発揮するものと推察される。

金属錯体が高い酸素還元活性を有するには、上記2種類の電荷移動の中でも、特にbackdonationの起こり易さが重要である。即ち、酸素分子の電子密度が増加すれば、プロトンに対する親和性が増大し、かつ、酸素分子の反結合性軌道に電子が流入することにより、酸素原子間の結合が弱まるので、O-O結合の切断を伴う4電子還元反応も起こり易くなるからである。

したがって、金属原子から酸素分子へのbackdonationの度合いを表す指標である酸素分子のO-O結合距離を計算することによって、酸素還元反応の活性を推定することが可能である。これらの計算は、非経験的分子軌道法や密度汎関数法等の計算方法を用いて行うことができるが、計算が比較的容易で、かつ、高い計算精度が得られる点で密度汎関数法が有効であり、この密度汎関数法としてはB3LYP法を始めとする各種の方法が採用されている。

そこで、本発明者らは、B3LYP法の計算結果が、実際の触媒活性と相関性があるか否かを検討した。全ての計算は、Gaussian98プログラムを用いて行った。用いた基底関数は、典型元素に対して6-31G基底関数であり、金属元素に対して“gaussian basis sets for molecular calculations”, S. Hujinaga(eds.), Elsevier (1984)に記載の(14s8p5d)/[5s3p2d]である。

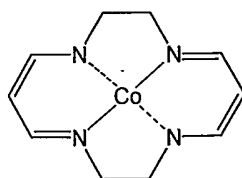
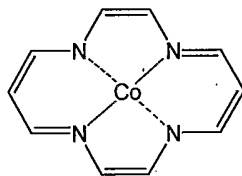
先ず、ジベンゾテトラアザアヌレンのコバルト(II)錯体(略号CoD TAA)、5,10,15,20-テトラキス-(4-メトキシフェニル)ポルフィリンのコバルト(II)錯体(略号CoTMPP)、5,10,15,20-テトラフェニルポルフィリンのコバルト(II)錯体(略号CoTPP)、フタロシアニンのコバルト(II)錯体(略号CoPc)と、酸素分子の吸着構造をB3LYP法で計算した。

その結果、それらのO-O結合距離は、それぞれ0.1305nm、0.1288nm、0.1287nm、0.1254nmであることが判明した。

また、CoTMPP、CoTPP、CoPcをカーボンブラック(ライオン(株)社製ケッチェンブラック EC600JD)上に担持し、未熱処理で回転ディスク電極を用いて、電流-電圧特性を測定した。飽和電流値の半分の電流値のときの電位(飽和甘汞電極(SCE)基準)を比較すると、それらは、それぞれ、0.119V、0.083V、0.075Vであった。

また、文献(H. Jahnke et al., Top. Corr. Chem., Vol.1, p.133 (1976))によれば、CoDTAAはCoTMPPより、さらに高活性であることが報告されている。したがって、以上の検討により、計算で求めたO-O結合距離と酸素還元触媒活性に相関性があることが判明した。

そこで、本発明者らは、さらに酸素還元触媒活性の優れた金属錯体の構造を、吸着酸素分子のO-O結合距離を計算することによって種々検討を行った。その結果、下記2つの化学式で示す金属錯体について、酸素吸着構造におけるO-O結合距離は、それぞれ、0.1320nm、0.1316nmと計算され、いずれも、CoDTAAの場合よりさらに長くなっており、下記2つの化学式の大環状化合物錯体は、CoDTAA以上の触媒活性を有することが判明した。



他方、金属錯体の中心金属原子は、酸素還元時に高酸化状態へ移行しており、次の反応サイクルにおける触媒能を回復するには、中心金属原子が低酸化状態へ還元される必要がある。この還元反応は、錯体配位子の電子吸引力が強いほど容易に進行する。

それに対して、前述の吸着酸素分子のO-O結合距離は、金属原子から酸素分子へのbackdonationが強いほど、即ち、配位子の電子供与性が強いほど長くなる傾向がある。

以上の点を考慮すると、吸着酸素分子のO-O結合距離が長過ぎる場合は、中心金属の還元反応が困難となる恐れがあるため、前述のO-O結合距離は、0.136nm以下であることが好ましい。

本発明で好適に使用される金属錯体の配位子としては、(一般式1)、(一般式2)で示した配位子が例示できる。ここで、R1~R24で示される置換基は、水素又は置換基であって、置換基としては、同じであっても異なっても良く、置換・非置換のアルキル基、アリール基等を例示できる。

アルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、メトキシ基、エトキシ基等が例示できる。アルキル基は、二つのアルキル基が環状になっていても良く、例えば、R1とR2のアルキル置換基が閉環して、シクロヘキシル環を形成した化合物を例示できる。

具体的な配位子としては、5,7,12,14-テトラメチル-1,4,8,11-テトラアザシクロテトラデカ-2,4,6,9,11,13-ヘキサエン、5,7,12,14-テトラメチル-1,4,8,11-テトラアザシクロテトラデカ-4,6,11,13-テトラエン等を例示できる。

アリール基としては、フェニル基、アルキル置換のフェニル基等を例示できる。具体的な配位子としては、6,13-ジフェニル-1,4,8,11-テトラアザシクロテトラデカ-2,4,6,9,11,13-ヘキサエン等を例

示できる。

これらの配位子の中では、アルキル基が置換した化合物が容易に合成できるため、好ましい。

また、遷移金属元素の種類によっても触媒活性は変化する。本発明者が鋭意検討した結果、配位子の種類に依存せず高い活性を示すのが、Co又はFeの一方又は双方であり、本発明に好適に使用することができる。

本発明における金属錯体の担持量は、金属元素の担持量として2質量%以下が好ましく、更に好ましくは1質量%以下である。2質量%を越えて担持すると、金属錯体の触媒作用が相対的に強くなり、貴金属との共存による触媒活性の増加幅が小さくなってしまう。

また、触媒としての機能を発現するため、金属錯体の担持量は、金属元素の担持量として0.01質量%以上が好ましく、更に好ましくは、0.05質量%以上である。

本発明における金属錯体と貴金属とが共存した複合触媒は、後述の実施例にその具体例を示すように、各々単独の触媒活性よりも共存した状態の方が、触媒活性が高いという実験事実に基づくものである。

その理論的な解釈は未確定であるが、例えば、貴金属上での4電子還元反応と共に、金属錯体上での2電子反応に引き続き、貴金属上でさらに2電子還元反応を生じる等、2つの還元反応パスにより酸素還元反応が行われるために、各々単独の場合よりも共存した場合の方が、触媒活性が促進されると推察される。

本発明に用いる貴金属は、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、白金、及び、これらを主成分とする合金を指す。

触媒活性の高さから、本発明では、ルテニウム、ロジウム、パラ

ジウム、オスミウム、イリジウム、白金、及び、これらを主成分とする合金の適用が好ましい。

白金を主成分とした合金の適用がさらに好ましい。他の貴金属は、白金に比較して触媒活性が低く、金属錯体との共存による触媒活性向上は認められるが、その改善幅は小さい。

本発明の金属錯体触媒と共存させる貴金属の担持量は、50質量%以下が好ましい。50質量%を越えて担持すると、貴金属単独の触媒作用が相対的に強くなり、金属錯体との共存による触媒活性の増加幅が小さくなってしまう。

さらに、触媒のコストと言う観点も考慮すると、貴金属の担持量は40質量%以下がより一層好ましい。また、触媒としての機能を発現するため、貴金属の担持量は、1質量%以上が好ましく、さらに好ましくは、2質量%以上である。

また、本発明における金属錯体触媒の機能を十分に発揮させるには、金属錯体触媒を炭素材料に担持させることが本質的に重要である。本発明において規定する触媒の触媒活性の本質は、炭素材料の表面と金属錯体との π 電子を通じた相互作用と推察される。

そこで、この π 電子相互作用をより強くすることを狙って、触媒の調整方法を鋭意検討した結果、炭素粉末の表面に金属錯体と貴金属とを担持させた後に、非酸化性雰囲気中で500°C~1100°Cの温度で熱処理することにより、高活性な触媒を調製し得ることを見出した。

ここで、酸化性雰囲気中で処理すると、炭素担体と金属錯体の酸化消耗が発生し、触媒活性を消失することになる。また、700°C未満の温度での熱処理では、炭素担体と金属錯体との π 電子相互作用が充分でなく、触媒活性が発現しない。他方、1100°Cを越える温度での熱処理は、金属錯体の熱的分解を生じるために、触媒活性を消失

することになる。

この触媒調製法は、金属錯体のみを炭素担体に担持した場合、また、金属錯体と貴金属触媒とを共存させた複合触媒系においても同様に有効である。

金属錯体、あるいは、金属錯体と貴金属の共存系による触媒活性の向上には、触媒の担体である炭素材料の表面積が大きいことが好ましい。触媒担体の効果は、単なる反応の場を広くするという物理的効果だけでなく、金属錯体に対する化学的な相互作用を通じた触媒作用の活性化が推察される。

前述の通り、金属錯体の触媒反応プロセスにおいて、中心金属原子の還元による触媒機能の回復は、金属原子に対してキレート結合している配位子からの電子移動によって達成される。そして、配位子から金属原子への電子移動をさらに容易にするのが、巨大な π 電子系を形成する炭素材料の担体である。

担体炭素材料の表面積は、鋭意検討の結果、窒素ガスの吸着等温線のBET式評価により求められる比表面積(BET比表面積:SBET)が適当な指標であることが分かった。

その具体的数値範囲は、 $500\text{m}^2/\text{g}$ 以上である。 $500\text{m}^2/\text{g}$ 未満では、金属錯体の触媒活性を増幅させると推察される炭素表面の凹凸、微細孔による炭素網面の欠陥、エッジ部分の量が不十分であり、触媒活性の向上は発現しない。

他方、 $3000\text{m}^2/\text{g}$ 以上にまで表面積を大きくすると、炭素内部に深く入り込んだ微細孔が形成され、その微細孔の内部表面が反応場全体に占める比率が高くなるため、酸素の拡散等の物質移動が律速となり、実際の触媒反応の場にはなり得ず、触媒活性はかえって劣化してしまい、本発明には好ましくないことがある。

本発明における金属錯体、あるいは、金属触媒と貴金属触媒の共

存系触媒の担体として用いられる炭素担体は、触媒である遷移金属錯体を高密度に担持するために、微粒子粉末の形状であることが望ましい。最適な粒子径は、平均直径が10nm以上1 μ m以下である。

カーボンブラックのように最小単位である粒子がそもそもアグリゲート構造のような二次構造を有する場合には、前記平均直径は1次粒子の直径とする。

平均直径が10nm未満では、実質的に2nm以下のミクロ孔を担体表面に導入することが困難であり、平均直径が1 μ mを超えると、触媒反応に有効な表面積を確保するための電極層の厚みが増すために、ガスの拡散抵抗が大きくなって、燃料電池としての性能が低下してしまう。

<ガス拡散層の構造>

本発明においては、重要な技術は高性能化した触媒層に適したガス拡散層を組合せたガス拡散電極を構成することにより、触媒層の本来持つ性能を最大限に引き出すことに成功した。

即ち、本発明のガス拡散層は、2層構造であり、セパレーター側の層は繊維状炭素材料を主成分とするガス拡散繊維層、触媒層側の層にはカーボンブラックを主成分とするマイクロポア層から構成される。

セパレーター側に繊維状炭素材料を主成分としたガス拡散繊維層を選択した理由は、ガス透過性と電子伝導性の両立を狙ったためである。ガスが拡散し易い大きな孔径を形成しつつ、良好な電子伝導性を具備できる材料として、繊維状炭素材料は適当な材料である。

特に限定するものではないが、好ましい例を示すならば、炭素繊維で構成されたカーボンクロスやカーボンペーパーを挙げることができる。

本発明では、繊維状炭素材料はガス拡散繊維層の主成分であって

、機械的強度を増す目的で高分子材料等のバインダーで補強したり、さらに、これを炭化して用いたりする等、第二、第三の成分を複合しても構わない。

さらには、繊維状炭素材料を、フッ素樹脂あるいは界面活性剤、シランカップリング剤等を用いて、繊維状炭素材料の表面をコーティングすることによって撥水性を上げて用いることもできる。あるいは、繊維状炭素材料を不活性雰囲気下で熱処理して撥水性を高めることもできる。

コーティングの手法としては、フッ素樹脂エマルジョンや粉砕したフッ素樹脂を分散した液、あるいは、シランカップリング剤を含む液等をガス拡散繊維層に塗布、浸漬、スプレー、等により接触させ、乾燥する方法等が挙げられる。

フッ素樹脂のような場合、乾燥後に融点以上まで昇温し、熔融あるいは軟化させることによってコーティングを均一化することもできる。

本発明のガス拡散繊維層は大きな孔径を持つため構造が荒いので、直接ミクロな構造をもつ触媒層と接触するような構造では、セルを組んだときにガス拡散繊維層と触媒層の間の接触部位が少なかったり、触媒層に加わる面圧に荒い分布ができてしまう。

これらは、例えば、触媒層内の電子伝導抵抗やガス拡散性、さらには反応性等の分布につながり、結果として十分に電池としての性能が発揮されなくなってしまう。

このような問題を防ぐために、マイクロポア層をガス拡散繊維層と触媒層の間に設ける。よりミクロな構造、好ましくは触媒層と同じ構造スケールを持ちつつ、ガス拡散性と電子伝導性を損なわない材料でガス拡散繊維層の構造の荒さを打ち消して触媒層と接続することができれば、触媒層中の反応分布を抑制することができ、十分

に電池性能を発揮させることができる。

本発明のマイクロポア層には、カーボンブラックが主成分として用いられる。カーボンブラックが用いられる第一の理由は、触媒層と同じ構造スケールを持ち、優れた電子伝導性を持ち、種類によっては適切な表面特性を具備しているため、水によるガス拡散経路の閉塞を効果的に防ぐことができるためである。

このようなカーボンブラックは、水蒸気吸着量を指標に選択することができる。具体的には、カーボンブラックの25℃、相対湿度90%における水蒸気吸着量が100mL/g以下であれば、例えば、カソード側で大電流放電時に生成する水によるガス拡散経路の閉塞を抑制でき、安定した電圧で電流を取り出すことができる。

100mL/g超であると、電流放電時にマイクロポア層中に凝集水が滞り、ガス拡散経路が遮断され、電圧挙動が不安定になる。

さらに高い効果を得るためには、25℃、相対湿度90%における水蒸気吸着量が1mL/g以上50mL/g以下であるカーボンブラックを選択することである。

この範囲内であると、カソードの内部で生成する水が少ない小電流放電時においても、カソード中の電解質材料の乾燥を防ぎ、好適な湿潤状態を維持でき、かつ、大電流放電時にも、触媒層内部で生成する水を効率良く電極外へ排出し、ガスの拡散経路を確保できるため、低負荷から高負荷まで負荷条件によらず、全域にわたって効率の良い電池を得ることができる。

また、25℃、相対湿度90%における水蒸気吸着量が1mL/g以上50mL/g以下である炭素材料であれば、2種類以上の炭素材料を混合して、ガス拡散炭素材料として使用することもできる。

25℃、相対湿度90%における水蒸気吸着量が1mL/g未満であると、セル外部から加湿する効果が得られ難くなり、特に起動時等で電解

質材料が好適な湿潤状態を維持し辛くなり、プロトン伝導性が低下する恐れがある。

25℃、相対湿度90%における水蒸気吸着量が50mL/g超になると、大電流を継続的に取り出した時等に触媒層内部で生成する水の排出が追いつかず、ガス拡散経路を遮断してしまう恐れがある。

本発明のマイクロポア層に用いるカーボンブラックは、一般に存在するカーボンブラック中から水蒸気吸着量を指標に選択することができる。

あるいは、好適な範囲を外れた水蒸気吸着量を有するカーボンブラックであっても、処理を施すことによって好適な範囲に調整することが可能である。

例えば、水蒸気吸着量が多過ぎる場合、一般にはフッ素樹脂等の配合量を増加させ撥水性を付与することがあるが、電子伝導性や、さらにはガス拡散性等を満足させるような制御が難しく、好ましくない。不活性雰囲気下でカーボンブラックを焼成し、水蒸気吸着量を好適な範囲にまで低下させる方法が好ましい。例えば、アルゴン、窒素、ヘリウム、真空等の雰囲気下で加熱処理することによって、水蒸気吸着量を低下させることができる。

また、水蒸気吸着量が少な過ぎる場合には、炭素材料を酸や塩基等で炭素材料表面を処理したり、酸化雰囲気環境に曝したりすることによって、水蒸気吸着量を好適な範囲にまで増加させることができる。

限定するものではないが、例えば、加温した濃硝酸中で処理したり、過酸化水素水溶液中に浸漬したり、アンモニア気流中で熱処理したり、加温した水酸化ナトリウム水溶液中に浸漬したり、希薄酸素や希薄NO、あるいはNO₂中で加熱処理したりすることによって、水蒸気吸着量を増加させることができる。

本発明のマイクロポア層にカーボンブラックが用いられる第二の理由は、カーボンブラックの立体構造にある。

カーボンブラックは、一次粒子が複数個融着し、ストラクチャーと呼ばれる二次構造を形成している。種類によっては、このストラクチャーが発達しており、一次粒子のネットワークが空間を抱え込んだ構造になっている。

マイクロポア層では、このような空間をつなぎ合わせることによって、一次粒子のネットワークに囲まれたガスの拡散経路を形成させることができる。

このように形成されたガス拡散経路は、セルを強く締結したときでも壊れ難く、マイクロポア層形成時の孔径を長期間に亘って保持し易い。また、ストラクチャーを指標にカーボンブラックの種類さえ決定すれば、マイクロポア層に形成されるガス拡散経路の孔径は決まってくるため、制御がし易いと言う利点もある。

本発明のマイクロポア層には、主成分として、より高ストラクチャーなカーボンブラックが用いられることが好ましい。低ストラクチャーであると、ストラクチャーによるガス拡散経路の形成が期待できなくなるためである。ストラクチャーの程度は、電子顕微鏡で観察して決定する方法もあるが、DBP吸油量と比表面積の関係で判断できる。

DBP吸油量とは、単位質量のカーボンブラックにフタル酸ジブチルを接触させたときに、カーボンブラックに吸収されるフタル酸ジブチルの量のことであり、主に、一次粒子の間隙に吸収されるので、ストラクチャーが発達しているとDBP吸油量は大きくなり、ストラクチャーがあまり発達していないとDBP吸油量は小さくなる傾向にある。

ただし、DBPは、一次粒子の間隙以外に一次粒子内部に形成され

た微細孔にも吸収されるので、DBP吸油量がそのままストラクチャーの程度を表すとは限らない。

窒素吸着量で測定されるような比表面積が大きくなると、微細孔に吸収されるDBPが多くなり、全体のDBP吸油量も大きくなるためである。

したがって、高ストラクチャーカーボンブラックでは、窒素吸着量の割にはDBP吸油量が大きくなり、逆に、低ストラクチャーカーボンブラックでは、窒素吸着量の割にDBP吸油量が小さくなる。

好ましくは、DBP吸油量 $X_{mL}/100g$ と窒素吸着比表面積 Y_{m^2}/g の比 X/Y が1以上であるカーボンブラックを用いると、好ましいガス拡散経路を具備したマイクロポア層が形成できる。

X/Y の比が1以上であると、ストラクチャーが大きく、ストラクチャーによるガス拡散経路の形成が期待できるためである。

X/Y の比が1未満であると、ストラクチャーによるガス拡散経路形成は期待できず、カーボンブラックの二次粒子間の間隙が主にガス拡散経路を形成することになるので、十分な孔径を確保できない場合や、セル締結時に孔が壊れ易いため、制御し辛く、安定して触媒層の性能を引き出すことが難しい。

より好ましくは、 X/Y の比が1.5以上である。1.5以上であると、ストラクチャーによるガス拡散経路のネットワークが十分に発達し、高電流を取り出したときもフラッディングし難くなる。

このようなストラクチャーであれば、ガスが拡散し易く、水によるガス拡散経路の閉塞が起こり辛いので、触媒層が有する本来の性能が引き出され易い。

本発明のマイクロポアに使用できるカーボンブラックは、例えば、市販のカーボンブラックを水蒸気吸着量及びDBP吸油量と窒素吸着比表面積の比を調べることによって選定できる。

あるいは、DBP吸油量と窒素吸着比表面積の比は好適範囲を満足しているが、水蒸気吸着量は好適範囲から外れている場合は、前述の方法で水蒸気吸着量を人為的に変化させ最適化して用いることができる。

カーボンブラックの種類は、一般的に存在する電子伝導性を有するものであれば特に限定するものではないが、本来求められる反応以外の化学反応を起したり、凝集水との接触によって炭素材料を構成する物質が溶出するような材料は好ましくなく、化学的に安定なものが好ましい。

マイクロポア層には、主成分として以上のようなカーボンブラックが使用できるが、機能を高める副成分として他の材料を複合することも可能である。

例えば、マイクロポア層のカーボンブラックの表面特性や構造を損なわず機械的強度を増す目的で、少量のフッ素樹脂等の高分子材料でカーボンブラックを固定しても構わない。このような高分子材料の配合量は、マイクロポア層の総質量に対して40質量%以下が好ましい。

40質量%超であると、ガス拡散経路となる孔が高分子材料で埋められたり、高分子材料とカーボンブラックの凝集によって形成される孔が大多数になり、カーボンブラックのストラクチャーだけに孔径を依存させることが難しくなる。

より好ましくは20質量%以下である。20%以下であれば、高分子材料による影響が小さく、ストラクチャーが形成する孔をマイクロポア層に活かすことができるため、制御し易く、長期間に亘って変化する難しいガス拡散経路をマイクロポア層に形成させることができる。

本発明のガス拡散電極の機能は、その作成方法によって限定されるものではない。

一般的に作成方法を例示するならば、以下の通りである。例えば、カーボンペーパーあるいはカーボクロスを必要に応じてテフロン分散液（なお、テフロンは商標）に浸漬し、乾燥・焼成を行い撥水化した後、カーボンブラックと必要に応じてテフロンエマルジョンを混合して分散液を作成し、これを、スプレーでコーティングし、乾燥・熱処理を行い、マイクロポア層を形成し、本発明のガス拡散層を得る。

その後、触媒層を形成させるためのインクをマイクロポア層側にスプレーで塗布・乾燥し、本発明のガス拡散電極を得る。

電池として使用する場合は、作成した本発明のガス拡散電極2枚で、電解質膜を挟み、ホットプレスにて圧着し、セパレーターに組み込み電池にする。

以上の工程の中で、例えば、ガス拡散層の機械的強度を増す目的で、ガス拡散層ができた段階でホットプレスを行い、その後、触媒層をコーティングしても構わない。

また、マイクロポア層や触媒層のコーティングにおいて、コーティングの方法は、ガス拡散繊維層の上にマイクロポア層、あるいはマイクロポア層の上に触媒層が形成できれば、粉体塗装や電気泳動等を利用して構わない。

あるいは、マイクロポア層や触媒層を各々独立にフィルム状に形成し、これを積層しホットプレスで圧着する等の手法も取ることができる。

[実施例]

<炭素材料の水蒸気吸着量測定>

触媒層に含有させる炭素材料として、水蒸気吸着量が異なるカーボンブラックA、B、C、D、E、Fの計6種類を用意した。B、D及びEは市販のカーボンブラックで、AとCはそれぞれBとDをアルゴン中で加

熱処理したものである。また、FはEを加温した濃硝酸中で処理した後、水洗し乾燥したものである。

これらカーボンブラックの水蒸気吸着量は、定容量式水蒸気吸着装置(日本ベル製、BELSORP18)を用いて測定し、120℃、1Pa以下で2時間脱気前処理を行った試料を25℃の恒温中に保持し、真空状態から、25℃における水蒸気の飽和蒸気圧までの間、徐々に水蒸気を供給して段階的に相対湿度を変化させ、試料に吸着した水蒸気量を測定した。

得られた測定結果から吸着等温線を描き、図から相対湿度90%の時の水蒸気吸着量を読み取った。その結果を表1に示した。なお、水蒸気吸着量は、試料1g当り吸着した水蒸気量を標準状態の水蒸気体積に換算して示した。

表 1

炭素材料の種類	水蒸気吸着量 mL/g	S_{BET} m^2/g	$S_{\text{micro}}/S_{\text{total}}$	マイクロ孔直径 nm	マイクロ孔容積 mL/g	酸素含有量 mass%	DBP吸油量 mL/100g	Pt粒子径 nm
A	0.28	32	0.65	0.51	0.01以下	0.12	58	3.9
B	3.82	45	0.16	0.58	0.01以下	0.19	85	4.2
C	35.6	62	0.39	0.62	0.01以下	0.56	96	4.0
D	59.8	215	0.35	0.82	0.030	0.85	195	3.6
E	82.1	168	0.42	0.61	0.022	1.23	119	3.4
F	127	285	0.33	0.64	0.030	1.35	92	3.5

また、表1には、本発明に用いる物性値も合わせて示した。以下にその測定法を記す。

窒素ガスの吸着等温測定から、BET法による比表面積 S_{BET} 、tプロット解析により求めたマイクロ孔(直径2nm以下の細孔)の面積 S_{micro} と全表面積 S_{total} 、マイクロ孔容積 V_{micro} 、酸素含有量の元素分析値である。

ガス吸着測定には、日本ベル株式会社製BELSORP36を用い、tプロット解析は、装置に付属の解析プログラムを使用して、上記の物性

値を算出した。

DBP吸油量は、アブソプトメーター(Brabender社製)を用いて、最大トルクの70%の時のDBP添加量を試料100g当りのDBP吸油量に換算して決定した。

Pt微粒子の粒子径(直径)は、X線回折装置(理学電機製、RAD-3C)により得られた白金の(111)ピークの半値幅からScherrerの方法を用いて見積った。

(実施例1)

塩化白金酸水溶液中に、触媒担体炭素材料としてカーボンブラックA、B、C、D、E、Fをそれぞれ分散し、50℃に保温し、攪拌しながら過酸化水素水を加え、次いで $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 水溶液を添加して、触媒前駆体を得た。

この触媒前駆体を濾過、水洗、乾燥した後に100% H_2 気流中、300℃で3時間、還元処理を行い、触媒担体炭素材料にPtが30質量%担持されたPt触媒1~6を調製した。Pt触媒1~6のPt粒子径を表1に併せて示した。触媒のPt粒子径は、3~4nmであった。

調製したPt触媒1~6を容器に取り、これに5%ナフィオン溶液(アルドリッチ製)をPt触媒とナフィオンの質量比が1/1.4となるように加え、軽く攪拌後、超音波で触媒を粉碎し、Pt触媒とナフィオンを合わせた固形分濃度が6質量%となるように、攪拌しながら酢酸ブチルを加えて、触媒インク1~6を調製した。

次に、別の容器にガス拡散炭素材料としてカーボンブラックBを取り、カーボンブラックの濃度が6質量%になるように酢酸ブチルを加え、超音波でカーボンブラックを粉碎し、ガス拡散炭素材料インク1を調製した。

次に、調製した触媒インク1~6をそれぞれ容器に10gずつ取り、ガス拡散炭素材料インク1をそれぞれ2.5g加えて攪拌し、触媒層イ

ンク1~6を調製した。

これらの触媒層インク1~6をそれぞれ薄いテフロンシートに塗布・乾燥して、触媒層をテフロンシート上に形成させ、これを2.5cm×2.5cmの正方形に切断し、カソード用触媒層-テフロンシート接合体1~6をそれぞれ作成した。

また、触媒インク4を薄いテフロンシートに塗布・乾燥を繰り返して、触媒層をテフロンシート上に形成させ、これを2.5cm×2.5cmの正方形に切断し、アノード用触媒層-テフロンシート接合体Aを作成した。

これら作成したカソード用触媒層-テフロンシート接合体1~6と、アノード用触媒層-テフロンシート接合体Aをそれぞれ1枚ずつ組みにして電解質膜(ナフィオン112)を挟み、140℃、100kg/cm²の条件でホットプレスを行った後に、テフロンシートのみを剥し、触媒層-電解質膜接合体1~6を作成した。

このとき、触媒層-テフロンシート接合体の質量と剥したテフロンシートの質量差により電解質膜に転写された触媒層の質量を決定し、これとインクの組成によりPt含有量を求めた。

このとき、カソードのPt含有量が0.07mg/cm²、アノードのPt含有量が0.04mg/cm²となるように、予め触媒層インクをテフロンシートに塗布する量を調整した。

さらに、予めPTFEで撥水処理されたカーボンペーパーを2.5cm×2.5cmの正方形に切断し、2枚を用いて触媒層-電解質膜接合体を挟み、140℃、100kg/cm²の条件でさらにホットプレスを3分間行い、カーボンペーパー-触媒層-電解質膜の接合体1~6(MEA1~MEA6)を得た。

以下、カーボンペーパー-触媒層-電解質膜の接合体をMEAと略記する。

得られたMEA1～6は、燃料電池測定装置に組み込み、電池性能測定を行った。電池性能測定は、セル端子間電圧を開放電圧(通常0.9V～1.0V程度)から0.2Vまで段階的に変化させ、セル端子間電圧が0.6Vの時に流れる電流密度を測定した。

ガスは、カソードに空気、アノードに純水素を、利用率がそれぞれ50%と80%となるように供給し、それぞれのガスはセル下流に設けられた背圧弁で圧力調整し、0.1MPaに設定した。セル温度は80℃に設定し、供給する空気と純水素は、それぞれ80℃と90℃に保温された蒸留水中でバブリングを行い、加湿した。

表 2

	MEA 番号	アノード			カソード				0.6Vの 時の 電流密度 (mA/cm ²)
		触媒担持 炭素材料 の種類	触媒のPt 担持率 mass%	ガス拡散 炭素材料 の含有率 mass%	触媒担持 炭素材料 の種類	触媒のPt 担持率 mass%	ガス拡散 炭素材料 の種類	含有率 mass%	
比較 例	MEA 1	D	30	0	A	30	B	20	508
	MEA 2	D	30	0	B	30	B	20	583
	MEA 3	D	30	0	C	30	B	20	612
実施 例	MEA 4	D	30	0	D	30	B	20	885
	MEA 5	D	30	0	E	30	B	20	1060
	MEA 6	D	30	0	F	30	B	20	1032

表 2 に、MEA1～6の電池性能測定結果を触媒層の組成と共に示した。表 1 に示したとおり、触媒担体炭素材料の25℃、相対湿度90%における水蒸気吸着量が50mL/g以上である本発明の実施例のMEA4～6は、比較例であるMEA1～3よりも優れた電池性能を発揮した。

(実施例 2)

塩化白金酸水溶液中に、触媒担体炭素材料としてカーボンブラックDを分散し、50℃に保温し、攪拌しながら過酸化水素水を加え、次いでNa₂S₂O₄水溶液を添加して、触媒前駆体を得た。

この触媒前駆体を濾過、水洗、乾燥した後に100%H₂気流中、300℃で3時間、還元処理を行い、触媒担体炭素材料にPtが20質量%担持

されたPt触媒7を調製した。Pt触媒7のPt粒子径は、3~4nmであった。

調製したPt触媒7を容器に取り、これに5%ナフィオン溶液(アルドリッチ製)をPt触媒1とナフィオンの質量比が1/1.6となるように加え、軽く攪拌後、超音波で触媒を粉碎し、Pt触媒1とナフィオンを合わせた固形分濃度が6質量%となるように、攪拌しながら酢酸ブチルを加えて、触媒インク7を調製した。

次に、別の容器にガス拡散炭素材料としてカーボンブラックCを取り、カーボンブラックの濃度が6質量%になるように酢酸ブチルを加え、超音波でカーボンブラックを粉碎し、ガス拡散炭素材料インク2を調製した。

次に、調製した触媒インク7を7個の容器に10gずつ取り、それぞれにガス拡散炭素材料インク2を0g、0.204g、0.870g、1.111g、2.500g、4.286g、12.222g加えて攪拌し、触媒層インク7~13を調製した。

これらの触媒層インク7~13をそれぞれ薄いテフロンシートに塗布・乾燥を繰り返して触媒層をテフロンシート上に形成させ、これを2.5cm×2.5cmの正方形に切断しカソード用触媒層-テフロンシート接合体7~13をそれぞれ作成した。

これら作成したカソード用触媒層-テフロンシート接合体7~13と、実施例1で作成したアノード用触媒層-テフロンシート接合体Aをそれぞれ1枚ずつ組みにして電解質膜(ナフィオン112)を挟み、140℃、100kg/cm²の条件でホットプレスを3分間行った後に、テフロンシートのみを剥し、触媒層-電解質膜接合体7~13を作成した。このとき、触媒層-テフロンシート接合体の質量と剥したテフロンシートの質量差により電解質膜に転写された触媒層の質量を決定し、これとインクの組成によりPt含有量を求めた。このとき、カソードの

Pt含有量が $0.07\text{mg}/\text{cm}^2$ 、アノードのPt含有量が $0.04\text{mg}/\text{cm}^2$ となるように、予め触媒層インクをテフロンシートに塗布する量を調整した。

さらに、予めPTFEで撥水処理されたカーボンペーパーを $2.5\text{cm}\times 2.5\text{cm}$ の正方形に切断し、2枚を用いて触媒層-電解質膜接合体を挟み、 140°C 、 $100\text{kg}/\text{cm}^2$ の条件でさらにホットプレスを3分間行い、MEA 7~13を得た。

得られたMEA 7~13は、実施例1と同様の条件で電池性能測定を行った。

表 3

	MEA 番号	アノード			カソード				0.6Vの 時の 電流密度 (mA/cm^2)
		触媒担持 炭素材料 の種類	触媒の Pt 担持率 mass%	ガス拡散 炭素材料 の含有率 mass%	触媒担持 炭素材料 の種類	触媒の Pt 担持率 mass%	ガス拡散 炭素材料 の種類	含有率 mass%	
比較例	MEA 7	D	30	0	D	20	C	0	306
実施例	MEA 8	D	30	0	D	20	C	2	354
	MEA 9	D	30	0	D	20	C	8	528
	MEA 10	D	30	0	D	20	C	10	624
	MEA 11	D	30	0	D	20	C	20	721
	MEA 12	D	30	0	D	20	C	30	571
	MEA 13	D	30	0	D	20	C	55	321

表 3 に、MEA 7~13の電池性能測定結果を触媒層の組成と共に示した。表 3 に示したとおり、ガス拡散炭素材料がカソードに含まれる本発明の実施例であるMEA 8~13は、ガス拡散炭素材料が含まれない比較例であるMEA 7より優れた電池性能を発揮した。

また、実施例であるMEA 7~13の中でも、ガス拡散炭素材料が5質量%以上50質量%以下含まれるMEA 9~12は、特に優れた性能を発揮した。

(実施例 3)

塩化白金酸水溶液中に、触媒担体炭素材料としてカーボンブラックFを分散し、 50°C に保温し、攪拌しながら過酸化水素水を加え、

次いで $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 水溶液を添加して、触媒前駆体を得た。この触媒前駆体を濾過、水洗、乾燥した後に、100% H_2 気流中、300°Cで3時間、還元処理を行い、触媒担体炭素材料にPtが50質量%担持されたPt触媒8を調製した。Pt触媒8のPt粒子径は、3~4nmであった。

調製したPt触媒8を容器に取り、これに5%ナフィオン溶液(アルドリッチ製)をPt触媒とナフィオンの質量比が1/2となるように加え、軽く攪拌後、超音波で触媒を粉碎し、Pt触媒とナフィオンを合わせた固形分濃度が6質量%となるように、攪拌しながら酢酸ブチルを加えて、触媒インク8を調製した。

次に、別の容器にガス拡散炭素材料としてカーボンブラックA、B、C、D、E、Fをそれぞれ取り、カーボンブラックの濃度が6質量%になるように酢酸ブチルを加え、超音波でカーボンブラックを粉碎し、ガス拡散炭素材料インク3~8を調製した。

次に、調製した触媒インク8を6個の容器に10gずつ取り、それぞれにガス拡散炭素材料インク3~8をそれぞれ3.333g加えて攪拌し、触媒層インク14~19を調製した。

これらの触媒層インク14~19をそれぞれ薄いテフロンシートに塗布・乾燥して、触媒層をテフロンシート上に形成させ、これを2.5cm×2.5cmの正方形に切断し、カソード用触媒層-テフロンシート接合体14~19をそれぞれ作成した。

これら作成したカソード用触媒層-テフロンシート接合体14~19と、実施例1で作成したアノード用触媒層-テフロンシート接合体Aをそれぞれ1枚ずつ組みにして電解質膜(ナフィオン112)を挟み、140°C、100kg/cm²の条件でホットプレスを3分間行った後に、テフロンシートのみを剥し、触媒層-電解質膜接合体14~19を作成し、実施例1と同様に、カソードのPt含有量が0.07mg/cm²、アノードのPt含有量が0.04mg/cm²となるように調整した。

さらに、実施例1と同様に、予めPTFEで撥水処理されたカーボンペーパーを接合し、MEA14~19を得た。

得られたMEA 14~19は、実施例1と同様の条件で電池性能測定を行った。

表 4

	MEA 番号	アノード			カソード			0.6Vの時の 電流密度 (mA/cm ²)	
		触媒担持 炭素材料 の種類	触媒の Pt 担持率 mass%	ガス拡散 炭素材料 の含有率 mass%	触媒担持 炭素材料 の種類	触媒の Pt 担持率 mass%	ガス拡散 炭素材料 の種類		含有率 mass%
実施例	MEA 14	D	30	0	F	50	A	25	659
	MEA 15	D	30	0	F	50	B	25	1087
	MEA 16	D	30	0	F	50	C	25	1028
	MEA 17	D	30	0	F	50	D	25	781
	MEA 18	D	30	0	F	50	E	25	639
	MEA 19	D	30	0	F	50	F	25	328

表 4 に、MEA 14~19の電池性能測定結果を触媒層の組成と共に示した。表 4 に示したとおり、ガス拡散炭素材料がカソードに含まれる本発明の実施例であるMEA 14~19は、ガス拡散炭素材料が含まれない比較例であるMEA 7より優れた電池性能を発揮した。

また、MEA 14~19の中でも、ガス拡散炭素材料の25℃、相対湿度90%における水蒸気吸着量が100mL/g以下であるMEA 14~18は、特に優れた電池性能を発揮し、さらに、ガス拡散炭素材料の25℃、相対湿度90%における水蒸気吸着量が1mL/g以上50mL/g以下であるMEA 15及び16は、極めて優れた電池性能を発揮した。

(実施例 4)

石炭系生コークスを原料とし、800℃~1100℃に保温した加熱炉中で、一定量の水蒸気を含む窒素ガスを流通させながら2時間~3時間処理し、所謂、水蒸気賦活処理を施し、活性炭を作製した。

さらに、酸素含有量を制御する目的で、水素を10体積%~30体積%

含有した窒素ガス雰囲気、500℃～900℃で1時間還元熱処理した

。

表5に、上述の方法で作製した一連の活性炭の各種の物性をまとめて示した。これらの物性値は前述の方法により測定したものである。

表5

炭素材料の種類	水蒸気吸着量 mL/g	S_{BET} m^2/g	$S_{\text{micro}}/S_{\text{total}}$	ミクロ孔直径 nm	ミクロ孔容積 mL/g	酸素含有量 mass%	DBP吸油量 mL/100g	Pt粒子径 nm
活性炭1	195.3	1550	0.55	0.73	0.311	4.93	35	1.9
活性炭2	183.3	1640	0.52	0.85	0.362	4.33	45	1.7
活性炭3	165.1	1890	0.68	1.18	0.758	4.62	75	1.7
活性炭4	205.3	2310	0.85	1.32	1.300	3.55	70	1.6
活性炭5	166.6	1750	0.95	1.05	0.873	3.81	60	1.8
活性炭6	45.6	1320	0.41	0.75	0.203	4.51	35	3.8
活性炭7	31.9	1650	0.31	0.55	0.141	10.5	25	4.5
G	46.6	225	0.12	0.55	0.01以下	1.56	220	5.3
H	29.6	80	0.09	0.45	0.01以下	0.96	170	6.7

これらの活性炭に白金微粒子を担持するために、以下のプロセスを実施した。150mLの蒸留水が入ったフラスコに、担体に用いる炭素材料0.5gとヘキサクロロ白金(IV)酸を白金が担体に対して質量比1:1になるように入れ、超音波で十分に分散させた後、オイルバス中で沸騰状態に維持し、そこへ還元剤であるホルムアルデヒドを一定速度で3～10時間かけて滴下した。

滴下終了後にメンブレンフィルターで濾過分離し、回収物を蒸留水に再度分散させ、濾過分離する作業を3回繰り返し、100℃で真空乾燥し、電極用の触媒とした。

触媒に担持した白金量は、熱王水に溶解してプラズマ発光分析で定量した結果、何れのサンプルも50質量%であった。得られた白金触媒の粒子径を、表5に示す。

本発明で規定する活性炭は、他の活性炭、あるいは、カーボンブラックと比較して、50質量%と言う高密度の担持にも拘らず、2.0nm

以下の粒子径が得られており、明らかにPt粒子径を小さく担体として優れていることが認められる。

これらの一連の白金触媒担持炭素材料と、ガス拡散炭素材料として実施例1のカーボンブラックBを用いて、実施例1と同一の方法で、カソード用触媒層-テフロンシート接合体を作成した。

これら作成したカソード用触媒層-テフロンシート接合体と、実施例1で作成したアノード用触媒層-テフロンシート接合体Aをそれぞれ1枚ずつ組みにして電解質膜(ナフィオン112)を挟み、140℃、100kg/cm²の条件でホットプレスを行った後に、テフロンシートのみを剥し、触媒層-電解質膜接合体を作成し、カソードのPt含有量が0.08mg/cm²、アノードのPt含有量が0.05mg/cm²となるように調整した。

さらに、実施例1と同様に、予めPTFEで撥水処理されたカーボンペーパーを接合し、MEAを得た。得られたMEAは、実施例1と同様の条件で、電池性能測定を行った。

表 6

	MEA 番号	アノード			カソード				0.6Vの時の 電流密度 (mA/cm ²)
		触媒担持 炭素材料 の種類	触媒の Pt 担持率 mass%	ガス拡散 炭素材料 の含有率 mass%	触媒担持 炭素材料 の種類	触媒の Pt 担持率 mass%	ガス拡散 炭素材料 の種類	含有率 mass%	
実 施 例	MEA 20	D	30	0	活性炭1	50	B	20	1028
	MEA 21	D	30	0	活性炭2	50	B	20	1051
	MEA 22	D	30	0	活性炭3	50	B	20	1025
	MEA 23	D	30	0	活性炭4	50	B	20	1013
	MEA 24	D	30	0	活性炭5	50	B	20	1030
比 較 例	MEA 25	D	30	0	活性炭6	50	B	20	941
	MEA 26	D	30	0	活性炭7	50	B	20	929
	MEA 27	D	30	0	G	50	B	20	961
	MEA 28	D	30	0	H	50	B	20	936

表6に、作製したMEAの電池性能結果を示した。本発明に規定する活性炭を担体にした白金触媒を用いたMEAは、比較として用いた活性炭とカーボンブラックのMEAに比較して、明らかに優れた出力

特性を発揮することが認められた。

(実施例 5)

本発明で規定する活性炭を担体に用いることにより、触媒の寿命が改善することを検討するために、実施例 4 で用いた炭素材料の中で、表 7 に示した 5 種を担体として用い、実施例 4 と同様の方法により、白金微粒子を担持した。

本検討では、触媒の粒子径の変化を劣化として評価するために、劣化前の白金微粒子の粒子径を正確に一致させることが必須であり、白金担持率を 30 質量%で白金微粒子の直径が 2.3nm になるように、触媒を作製した。表 7 に、一連の炭素材料の物性値と触媒粒子径を示した。触媒の粒子径は、X線回折法により測定した値を用いた。

表 7 の 5 種類の触媒を用い、実施例 4 と同様の方法により MEA を作製した。カソードの Pt 含有量が $0.08\text{mg}/\text{cm}^2$ 、アノードの Pt 含有量が $0.05\text{mg}/\text{cm}^2$ となるように、MEA を調製した。得られた MEA は、実施例 1 と同様の方法でセルに組み付け、評価に供した。

触媒の寿命評価は、カソードに使用されている白金の表面積の劣化前と劣化運転後の比で評価した。即ち、白金の表面積が劣化運転で全く変化しなければ劣化率は 0%、劣化運転後の白金表面積が劣化前の半分であれば劣化率 50% と評価した。

カソードの白金の表面積は、以下の方法で評価した。アノードに加湿した水素ガス、カソードに加湿したアルゴンガスを供給し、50 mV/sec の掃引速度でセル電圧 $0.05\text{V} \sim 0.9\text{V}$ の範囲を 10 サイクルさせ、サイクリックボルタモグラムの測定した。

加湿条件、セル温度は、実施例 1 と同一条件とした。10 サイクル目のグラフの所謂、水素脱離波の面積から脱離した水素原子数が換算され、水素 1 原子が白金表面で占有する平均の面積を既知として、水素原子数から白金の表面積を求めた(藤嶋、相澤、井上著、電

気化学測定法(上)、技報堂出版(株)、第4章の4.4電極の前処理と電極表面積を参照)。

本評価では、各々のMEAを組付けた後に、先ずサイクリックボルタモグラムを測定し、その後、カソードのガスを純酸素に変更し、セル電圧をOCV(無負荷の開放電圧)で15秒保持した後、セル電圧が0.5Vで一定になるように負荷をかけた状態で15秒保持することを3000サイクル繰り返した。

その後、再びカソードのガスをアルゴンに変更し、劣化前と同一の条件で白金の表面積を求めた。劣化率は、劣化後の白金表面積を劣化前の値で除した値を%表示したものである。

表 7

	炭素材料	Pt粒子径 nm	劣化率 %
実施例	活性炭1	2.26	41
	活性炭2	2.29	40
	活性炭4	2.26	37
比較例	活性炭6	2.28	55
	活性炭7	2.30	59
	G	2.29	63
	H	2.32	69

表7から明らかのように、本発明で規定する活性炭は、明らかに他の活性炭、あるいは、通常のカーボンブラックを担体に用いた白金触媒よりも、劣化の程度が少ないことが認められる。

(実施例6)

本実施例では、触媒担体として、比較例を含めて細孔容積、窒素吸着比表面積、DBP吸油量、水蒸気吸着量の異なる炭素材料を用いた。表8に用いた炭素材料の種々の物性値を示した。

表 8

炭素材料の種類	水蒸気吸着量 mL/g	S_{BET} m ² /g	S_{micro}/S_{total}	マイクロ孔直径 nm	マイクロ孔容積 mL/g	酸素含有量 mass%	DBP吸油量 mL/100g	Pt粒子径 nm
I	25.3	72	0.41	0.68	0.01	1.12	170	6.3
J	78.5	1370	0.39	0.63	0.17	0.78	521	2.0
K	82.9	796	0.73	0.69	0.2	1.23	360	2.5
L	113.5	1436	0.77	0.71	0.39	0.96	313	2.0
M	103.5	950	0.35	0.66	0.11	0.86	380	2.4
N	48.3	227	0.48	0.92	0.05	2.1	219	3.5
O	46.1	195	0.25	0.81	0.02	0.98	127	4.5
P	41.6	460	0.40	0.77	0.07	1.63	150	3.0
Q	43.9	265	0.37	0.82	0.04	1.22	119	3.5
R	39.8	583	0.11	0.99	0.03	1.41	95	2.8
S	37.7	40	0.52	0.97	0.01	0.82	159	7.2
T	68.8	1582	0.69	0.71	0.39	1.26	515	1.8

上記の物性値は、前述の方法により測定したものである。表 8 の炭素材料を触媒担体として用い、白金担持触媒を以下の方法にて作製した。

水中に、触媒担体炭素材料として表 8 の炭素材料をそれぞれ分散し、50℃に保温し、攪拌しながら、塩化白金酸水溶液とホルムアルデヒド水溶液を添加して、触媒前駆体を得た。

この触媒前駆体を濾過、水洗、乾燥した後に、100%H₂気流中、300℃で3時間還元処理を行い、触媒担体炭素材料に白金が20質量%担持された白金触媒を作製した。

得られた白金触媒のPt粒子径を表 8 に示す。表 8 に示すように、炭素材料 I、O、S は、結晶子径が非常に大きくなっており、燃料電池用触媒として、性能があまり高くないことが予想される。

これらの触媒担体炭素材料12種と、ガス拡散炭素材料としての実施例 1 のカーボンブラック B を用いて、実施例 1 と同一の方法で、カソード用触媒層-テフロンシート接合体を作成した。

これら作成したカソード用触媒層-テフロンシート接合体と、実施例 1 で作成したアノード用触媒層-テフロンシート接合体 A をそれ

それぞれ1枚ずつ組みにして電解質膜(ナフィオン112)を挟み、140℃、100kg/cm²の条件でホットプレスを行った後に、テフロンシートのみを剥し、触媒層-電解質膜接合体を作成し、カソードのPt含有量が0.08mg/cm²、アノードのPt含有量が0.05mg/cm²となるように調整した。

さらに、実施例1と同様に、予めPTFEで撥水処理されたカーボンペーパーを接合し、MEA29～MEA40を得た。

得られたMEA29～MEA40は、実施例1と同様の条件で、電池性能測定を行った。

表9

	MEA 番号	アノード			カソード			0.6Vの 時の 電流密度 (mA/cm ²)	
		触媒担持 炭素材料 の種類	触媒の Pt 担持率 mass%	ガス拡散 炭素材料 の含有率 mass%	触媒担持 炭素材料 の種類	触媒の Pt 担持率 mass%	ガス拡散 炭素材料 の種類		含有率 mass%
比較例	MEA 29	D	30	0	I	20	B	20	969
実施例	MEA 30	D	30	0	J	20	B	20	1067
	MEA 31	D	30	0	K	20	B	20	1034
	MEA 32	D	30	0	L	20	B	20	1028
	MEA 33	D	30	0	M	20	B	20	1038
比較例	MEA 34	D	30	0	N	20	B	20	987
	MEA 35	D	30	0	O	20	B	20	961
	MEA 36	D	30	0	P	20	B	20	981
	MEA 37	D	30	0	Q	20	B	20	982
	MEA 38	D	30	0	R	20	B	20	974
比較例	MEA 39	D	30	0	S	20	B	20	803
実施例	MEA 40	D	30	0	T	20	B	20	1104

表9に、作製したMEA12種の電池性能結果を示した。本発明のMEA30～33、40は、他の比較例に比べて優れた電池特性を示した。

その中でも、2nm以下の細孔容積が0.3mL/g以上であり、かつ、窒素吸着比表面積が800m²/g以上であり、更に、DBP吸油量が400mL/g以上である炭素材料Tを用いたMEA40は負荷特性が特に秀でている。

(実施例7)

<遷移金属錯体の合成方法>

本発明において規定するN4-キレート型遷移金属錯体の合成方法を以下に示す。

錯体1の合成:文献(R. H. Holm, J. Am. Chem. Soc., Vol.94, p. 4529 (1972))に記載の方法により、5,7,12,14-テトラメチル-1,4,8,11-テトラアザシクロテトラデカ-2,4,6,9,11,13-ヘキサエンのコバルト(II)錯体(錯体1と略す)を合成した。収率12%。

錯体2の合成:文献((a) T. Hayashi, Bull. Chem. Soc. Jpn., Vol. 54, p. 2348 (1981)、(b) R. H. Holm, Inorg. Syn., Vol.11, p. 72, (1968))に記載の方法により、5,7,12,14-テトラメチル-1,4,8,11-テトラアザシクロテトラデカ-4,6,11,13-テトラエンのコバルト(II)錯体(錯体2と略す)を合成した。収率8%。

<触媒調製>

触媒用の炭素材料担体には、実施例1で用いた炭素材料Fと、実施例4で用いた活性炭3と活性炭4の合計3種を用いた。所定の質量%になるように、塩化白金酸6水和物(和光純薬(株)製)を計量し、水で適当量に希釈した水溶液に、担体として用いる炭素材料を加えて十分攪拌した後、超音波発生器にて分散を進行させた。

その後、エバポレーターを用いて、分散液を乾燥固化させ、前駆体を担持した担体を作製した。

この前駆体担持担体を、水素/アルゴン混合ガスを流通させた電気炉(水素ガスの比率;10~50体積%)で300℃に加熱し、塩化白金酸の還元処理を行った。Ptの粒子径は2.0~2.3nmであった。

遷移金属元素換算で1質量%になるように、前記の遷移金属錯体を計量し、N,N'-ジメチルフォルムアミド(試薬特級グレード)、又は、ピリジン(試薬特級グレード)を適当量加えた溶液に、上述の白金を担持した炭素材料(Pt-C)を加えて十分に攪拌し、さらに、超音波発生器を用いて分散を進行させた。

分散液を70℃のオイルバスにて保温しながら、8時間以上還流(アルゴンにフロー下)した後、分散液の5倍量以上の蒸留水に攪拌しながら注ぎ込み、遷移金属錯体のPt-C上への定着を行った。

その後、減圧濾過により触媒を分離採取し、再度、60℃程度の温度の蒸留水で洗浄し減圧濾過により触媒を採取し、100℃で真空乾燥した。

さらに、アルゴンガス雰囲気中、700℃で1時間処理して、評価用の触媒とした。

実施例に用いた遷移金属錯体は、前記錯体1及び錯体2と、5,10,15,20-テトラフェニルポルフィリンのコバルト(II)錯体(CoTPPと略す)である。

なお、遷移金属錯体のみを担持した触媒の調製は、前述の白金担持プロセスを除いて、遷移金属錯体の担持プロセスのみを行い、他方、白金のみを担持した触媒の調製は、遷移金属錯体の担持プロセスを除いて、白金担持プロセスのみを行って、それぞれの触媒を調製した。

<触媒活性の評価法>

(1) 評価用サンプルの調製

触媒を予め乳鉢で粉碎した触媒粉末15mgと高分子固体電解質溶液(米国ElectroChem社のEC-NS-05;ナフィオン5質量%溶液)300mgとエタノール300mgとをサンプル瓶に入れ、攪拌子を用い15分間スターラーで攪拌し、十分に混練されたスラリーを調製した。

(2) 試験極の調製

回転リングディスク電極のディスク電極上に、上記のスラリーを塗布し乾燥して、試験極とした。ディスク電極は、グラッシカーボンで製造された直径6mmの円柱で、その底面にサンプルを塗布する。塗布量は0.03mgとなるように調整した。

また、リング電極は、内径7.3mm、外径9.3mmの白金製の円筒であり、回転リングディスク電極は、ディスク電極とリング電極とが同心に位置し、ディスク電極とリング電極の間、並びにリング電極の外側をテフロン樹脂で絶縁した構造になっている。

(3) 評価方法

(有)日厚計測の回転リングディスク評価装置(RRDE-1)を用いて、触媒の電気化学的な活性評価を行った。電気化学的な評価には、ソーラートロン社SI1287を2台用いて、リング電極とディスク電極を独立に制御して、バイポーラー測定を行った。

電解液には、0.1Nの硫酸水溶液を用い、基準極にSCE電極、対極にPt板を用いるセル構成とした。評価条件は以下の通りである。

酸素ガスをバブリングさせ、酸素が飽和した電解液状態で、2500 rpmで回転した電極のディスク電極の電位を1.0V(SCE基準)から-0.2 Vまで10mV/secの速度で掃引させ、その際、リング電極の電位を1.1 V(SCE基準)に保持して、ディスク電極、リング電極に流れる電流の経時変化を測定し、ディスク電極の電位に対するディスク電流、リング電流のプロットを得た。

(4) 過電圧評価法

上記ディスク電位 vs. ディスク電流のプロットから、飽和電流値の半分の電流値のときの電位($E_{1/2}$)を読み取った。米国ElectroChem社製触媒のEC10PTC(カーボンブラック上に10質量%の白金を担持させた触媒)の飽和電流値の半分の電流値のときの電位 $E_{1/20}$ を基準として、実施例、比較例の各触媒の $\Delta E_{1/2}=E_{1/2}-E_{1/20}$ を評価した。

即ち、 $\Delta E_{1/2}=0$ でEC10PTCと同等の過電圧で、 $\Delta E_{1/2}>0$ ならばEC10PTCよりも過電圧が小さく、触媒活性が高いことに対応する。

(5) 4電子反応率の評価法

リング電流とディスク電流のディスク電位に対するプロットから

、下式に基づいて4電子反応率 η を計算した。

$$\eta (\%) = [I_d - (I_r/n)] / [I_d + (I_r/n)]$$

ここで、 I_d はディスク電流、 I_r はリング電流を表し、 n はリング電極によるディスク反応生成物の捕捉率を表す。

捕捉率の実験的な測定法は、「藤嶋昭ら、電気化学測定法(下)、技報堂出版(1991)」に従って評価した結果、実施例に用いた電極においては、 $n=0.36$ であった。

また、ディスク電位に応じて η は変化する(電位が卑なほど η は小さくなる)が、触媒による η の差が明確になるように、本評価においてはディスク電位が0V(SCE基準)のときの η を採用した。

表11に、遷移金属種、白金担持量、触媒活性の指標として過電圧値 $\Delta E_{1/2}$ と4電子反応率 η とをまとめて示した。

表11

		金属 錯体種	金属錯体 担持量 Co質量%	Pt担持量 質量%	担体 炭素材料	η %	$\Delta E_{1/2}$ mV
実施例	触媒1	錯体1	0.5	0	F	93	2
	触媒2	錯体1	0.5	0	活性炭3	95	7
	触媒3	錯体1	0.5	6	F	99	28
	触媒4	錯体2	0.5	6	F	99	24
	触媒5	錯体1	0.5	6	活性炭3	99	33
	触媒6	錯体1	0.5	6	活性炭4	99	43
	触媒7	CoTPP	0.5	0	F	82	-12
	触媒8	なし	なし	12	F	99	13

表11の結果から、本発明にて規定している特定の構造の遷移金属錯体は、酸素還元反応における触媒活性、4電子反応率共に良好であることが認められる。

また、本発明で規定する遷移金属錯体と白金とを組合せた複合触媒は、白金単独、遷移金属錯体単独よりも明らかに優れた触媒特性を示し、遷移金属錯体と白金との協奏効果が認められる。

また、担体の効果も認められ、比表面積の大きな活性炭を担体に

適用することにより、通常の炭素担体では発揮し得ない、優れた触媒活性の発現が認められる。

次に、触媒3、触媒4、触媒5、触媒6、触媒8の5種類の触媒と、ガス拡散炭素材料としての実施例1のカーボンブラックBを用いて、実施例1と同一の方法で、カソード用触媒層-テフロンシート接合体を作成した。

これら作成したカソード用触媒層-テフロンシート接合体と、実施例1で作成したアノード用触媒層-テフロンシート接合体Aをそれぞれ1枚ずつ組みにして電解質膜(ナフィオン112)を挟み、140℃、100kg/cm²の条件でホットプレスを行った後に、テフロンシートのみを剥し、触媒層-電解質膜接合体を作成し、アノードのPt含有量が0.03mg/cm²となるように調整した。

カソードのPt含有量は、触媒3、触媒4、触媒5、触媒6に関しては0.03mg/cm²、触媒8に関しては0.06 mg/cm²になるように調製した。

さらに、実施例1と同様に、予めPTFEで撥水処理されたカーボンペーパーを接合し、MEA41～MEA45を得た。

得られたMEA41～MEA45は、実施例1と同様の条件で、電池性能測定を行った。

表12

	MEA 番号	アノード			カソード				0.6Vの時の 電流密度 (mA/cm ²)
		触媒担持 炭素材料 の種類	触媒のPt 担持率 mass%	ガス拡散 炭素材料 の含有率 mass%	触媒の 種類	触媒のPt 担持率 mass%	ガス拡散 炭素材料		
							種類	含有率 mass%	
実 施 例	MEA 41	D	30	0	触媒3	6	B	20	460
	MEA 42	D	30	0	触媒4	6	B	20	425
	MEA 43	D	30	0	触媒5	6	B	20	625
	MEA 44	D	30	0	触媒6	6	B	20	705
	MEA 45	D	30	0	触媒8	12	B	20	385

表12に、作製した5種類のMEAの電池性能結果を示した。MEA41～44は、MEA45に比べて、カソードの白金量が半分であるにもかかわらず

らず、優れた電池特性を示した。

(実施例 8)

本発明のガス拡散電極の実施例を示すに当たり、3種のカーボンブラックU、V、Wを準備した。表13に、各種カーボンブラックの水蒸気吸着量、DBP吸油量(XmL/100g)、窒素吸着比表面積(Ym²/g)、及びDBP吸油量と窒素吸着比表面積の比X/Yを示した。

表13

カーボンブラックの種類	水蒸気吸着量 mL/g	DBP吸油量(X) mL/100g	窒素吸着比表面積(Y) m ² /g	X/Y
U	8.96	232	128	1.81
V	59.8	230	225	1.02
W	127	536	1370	0.39

<ガス拡散層の作製>

市販のカーボンクロス(ElectroChem社製EC-CC1-060)を準備し、これらを5%に希釈したテフロン分散液中に浸漬した後、乾燥し、さらにアルゴン気流中で340℃に昇温してガス拡散繊維層を作成した。また、カーボンブラックU1gにエタノール99gを加え、ボールミルでカーボンブラックを粉碎し、一次分散液を作った。

その後、一次分散液を攪拌しながら、30%テフロン分散液0.833gを少しずつ滴下し、マイクロポア層スラリーを作製した。

このスラリーを先に作製したガス拡散繊維層にスプレーを用いて塗布し、アルゴン気流中で80℃で乾燥した後に340℃に昇温して、ガス拡散繊維層とマイクロポア層が積層したガス拡散層CC-Uを作成した。

比較としてマイクロポア層を塗布しないカーボンクロスのガス拡散層CCも用意した。

塩化白金酸水溶液中に、触媒担体炭素材料として、表13のカーボンブラックV、Wをそれぞれ分散し、50℃に保温し、攪拌しながら過

酸化水素水を加え、次いで、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 水溶液を添加して、触媒前駆体を得た。この触媒前駆体を濾過、水洗、乾燥した後に100% H_2 気流中、 300°C で3時間、還元処理を行い、触媒担体炭素材料にPtが20質量%担持されたPt触媒2種を調製した。

これら2種を容器に取り、アルゴン気流中で5%ナフィオン溶液(アルドリッチ製)をPt触媒の質量に対してナフィオン固形分の質量が2倍になるように加え、軽く攪拌後、超音波で触媒を粉碎し、Pt触媒とナフィオンを合わせた固形分濃度が、6質量%となるように攪拌しながら酢酸ブチルを加え、触媒スラリー2種を作成した。

別容器に表13で示したカーボンブラックUを取り、カーボンブラックが6質量%になるように酢酸ブチルを加えて、超音波でカーボンブラックを粉碎し、カーボンブラックスラリーを作製した。

先に作製したそれぞれの触媒スラリー2種と、カーボンブラックスラリーとを質量比8:2で混合して、十分攪拌し、触媒層スラリー2種を作製した。

この触媒層スラリー2種をそれぞれガス拡散層CC-Uにスプレーで塗布し、 80°C のアルゴン気流中で1時間乾燥し、触媒担持炭素材料としてカーボンブラックV、W、ガス拡散炭素材料としてカーボンブラックUを触媒層に含有した本発明のガス拡散電極2種を得た。

さらに比較として、マイクロポア層を塗布していないカーボンクロスCCに、触媒担持炭素材料としてカーボンブラックW、ガス拡散炭素材料としてカーボンブラックUを触媒層に含有したガス拡散電極も比較例として得た。

なお、それぞれの電極は白金使用量が $0.10\text{mg}/\text{cm}^2$ となるようにスプレー等の条件を設定した。白金使用量は、スプレー塗布前後の電極の乾燥質量を測定し、その差から計算して求めた。

さらに、得られたガス拡散電極から 2.5cm 角の大きさに2枚ずつ切

り取り、同じ種類の電極2枚で電解質膜(ナフイオン112)を挟み、130℃、総加重0.625tで3分間ホットプレスを行い、MEA46～48の3種を作成した。

得られたMEA3種は、それぞれ燃料電池測定装置に組み込み、電池性能測定を行った。電池性能測定は、セル端子間電圧を開放電圧(通常0.9～1.0V程度)から0.2Vまで段階的に変化させ、セル端子間電圧が0.8Vと0.5Vのときに流れる電流密度をそれぞれ測定した。

ガスは、カソードに空気、アノードに純水素を、利用率がそれぞれ50%と80%となるように供給し、それぞれのガス圧は、セル下流に設けられた背圧弁で0.1MPaに圧力調整した。セル温度は80℃に設定し、供給する空気と純水素は、それぞれ80℃と90℃に保温された蒸留水中でバブリングを行い、加湿した。

表14に得られたMEA3種と電池性能結果を示した。表14に示したとおり、本発明のMEAは、優れた特性を発揮した。

特に、25℃、相対湿度90%の水蒸気吸着量が100mL/g以下のカーボンブラックを主成分とするマイクロポア層をガス拡散層に有するMEA46及び47は、マイクロポア層が無いMEA48より優れた特性を示した。

その中でも、25℃、相対湿度90%の水蒸気吸着量が100mL/g以上の触媒担持炭素材料を触媒層に含有するMEA47は、極めて優れた性能を発揮した。

表14

MEAの種類	ガス拡散層の種類	触媒層に含まれる触媒担持炭素材料の種類	触媒層に含まれるガス拡散炭素材料の種類	電流密度(mA/cm ²)		備考
				セル電圧0.8V	セル電圧0.5V	
MEA46	CC-U	V	U	153	1260	実施例
MEA47	CC-U	W	U	178	1330	
MEA48	CC	W	U	68	1100	

(実施例9)

カーボンプラック(ElectroChem社製EC-CC1-060)を準備し、これを5%に希釈したテフロン分散液中に浸漬した後、乾燥し、さらに、アルゴン気流中で320~350℃に昇温してガス拡散繊維層を作製した。

また、表15のカーボンプラック2種をそれぞれ1gにエタノール99gを加え、ボールミルで炭素材料を粉碎し、一次分散液を作った。

その後、一次分散液を攪拌しながら30%テフロン分散液0.833gを少しずつし、マイクロポア層スラリーを作製した。

このスラリーを先に作成したガス拡散繊維層の片面にスプレーを用いて塗布し、アルゴン気流中で80℃で乾燥した後に320~350℃に昇温してガス拡散繊維層とマイクロポア層が積層したガス拡散層2種を作製した。

表15に、マイクロポア層に用いたカーボンプラックの諸物性をまとめて示した。

表15

マイクロポア層 に用いた カーボンプラック	窒素吸着 比表面積(Y) m ² /g	DBP吸油量(X) mL/100g	X/Y	水蒸気 吸着量 mL/g
AA	78	160	2.05	4.5
AB	219	221	1.01	62

触媒には、表16に示した物性を持つ活性炭を担体とした白金触媒を用いた。この活性炭に白金微粒子を担持するために、以下のプロセスを実施した。

150mLの蒸留水が入ったフラスコに担体に触媒担体として用いる活性炭0.5gとヘキサクロロ白金(IV)酸を白金が担体に対して質量比1:1になるように入れ、超音波で十分に分散させた後、オイルバス中で沸騰状態に維持し、そこへ還元剤であるホルムアルデヒドを一定速度で滴下した。

滴下終了後にメンブレンフィルターで濾過分離し、回収物を蒸留水に再度分散させ、濾過分離する作業を3回繰り返す、100℃で真

空乾燥し、電極用の触媒とした。触媒に担持した白金量は、熱王水に溶解してプラズマ発光分析で定量した結果、50質量%であった。

得られた白金触媒のPt粒子径を表16に示す。Pt微粒子の粒子径は、X線回折装置(理学電機製、RAD-3C)により得られた白金の(111)ピークの半値幅からScherrerの方法を用いて見積った。

本発明で規定する活性炭は、他の活性炭、あるいは、カーボンブラックに比較して50質量%と言う高密度の担持にも拘らず、2.0nm以下の粒子径が得られており、明らかにPt粒子径が小さく、担体として優れていることが認められる。

表16

炭素材料	S_{BET} m^2/g	$S_{\text{micro}}/S_{\text{total}}$	マイクロ孔直径 nm	酸素含有量 mass%	DBP吸油量 mL/100g	Pt粒子径 nm
活性炭	2310	0.85	1.32	3.5	70	1.6

この白金触媒をアルゴン気流中で5%ナフィオン溶液(アルドリッチ製)を白金触媒の質量に対してナフィオン固形分の質量が2倍になるように加え、軽く攪拌後、超音波で触媒を粉砕し、白金触媒とナフィオンを合わせた固形分濃度が、6質量%となるように攪拌しながら酢酸ブチルを加え、触媒スラリーを作製した。

別容器に表15で示す炭素材料AAを取り、炭素材料が6質量%になるように酢酸ブチルを加えて、超音波で炭素材料を解砕し、炭素材料スラリーを作製した。先に作製したそれぞれの触媒スラリーと炭素材料スラリーを質量比8:2で混合した後、十分攪拌し、触媒層スラリーを作製した。

この触媒層スラリーを上記のガス拡散層2種のマイクロポア層側にそれぞれスプレーで塗布し、80℃のアルゴン気流中で1時間乾燥し、本発明の固体高分子型燃料電池用電極2種を得た。

なお、電極は白金使用量が $0.10\text{mg}/\text{cm}^2$ となるようにスプレー等の条件を設定した。白金使用量は、スプレー塗布前後の電極の乾燥質

量を測定し、その差から計算して求めた。

さらに、得られた固体高分子型燃料電池用電極から2.5cm角の大きさの電極を2枚ずつ切り取り、触媒層が電解質膜と接触するように同じ種類の電極2枚で電解質膜(ナフィオン112)を挟み、130℃、総加圧0.625tで3分間ホットプレスを行い、MEA49、50を作製した。

得られたMEAは、それぞれ燃料電池測定装置に組み込み、電池性能測定を行った。

電池性能測定は、セル端子間電圧を開放電圧(通常0.9~1.0V程度)から0.2Vまで段階的に変化させ、セル端子間電圧が0.8Vと0.5Vのときに流れる電流密度をそれぞれ測定した。

ガスは、カソードに空気、アノードに純水素を、利用率がそれぞれ50%と80%となるように供給し、それぞれのガス圧は、セル下流に設けられた背圧弁で0.1MPaに圧力調整した。セル温度は80℃に設定し、供給する空気と純水素は、それぞれ80℃と90℃に保温された蒸留水中でバブリングを行い、加湿した。

表17に得られたMEA49、50の電池性能結果を示した。マイクロポア層を設けたMEA49、50は、0.8V、0.5Vのセル電圧の電流密度が優れている。

特に、水蒸気吸着量が100mL/g以下であり、且つ、DBP吸油量Xと窒素吸着比表面積Yの比X/Yが1.0以上であるカーボンブラックAを中間層に用いたMEA49は、極めて優れた電池性能を発揮した。

表17

MEAの種類	マイクロポア層に 使用した カーボンブラック	電流密度 (mA/cm ²)		備考
		セル電圧 0.8V	セル電圧 0.5V	
MEA49	AA	170	1310	実施例
MEA50	AB	160	1170	

(実施例10)

カーボンクロス(ElectroChem社製EC-CC1-060)を準備し、これを5

%に希釈したテフロン分散液中に浸漬した後、乾燥し、さらにアルゴン気流中で340℃に昇温してガス拡散繊維層を作製した。

また、表18に示した炭素材料AC、AD、AEをそれぞれ1gにエタノール99gを加え、ボールミルで炭素材料を粉碎し、一次分散液を作った。その後、一次分散液を攪拌しながら30%テフロン分散液0.833gを少しずつ滴下し、マイクロポア層スラリーを作製した。

このスラリーを先に作成したガス拡散繊維層の片面にスプレーを用いて塗布し、アルゴン気流中で80℃で乾燥した後に340℃に昇温して、ガス拡散繊維層とマイクロポア層が積層したガス拡散層3種を作製した。

表18

炭素材料の種類	2nm以下の細孔容積 mL/g	窒素吸着比表面積(Y) m ² /g	DBP吸油量(X) mL/100g	X/Y	水蒸気吸着量 mL/g
AC	0.01	72	170	2.36	3.86
AD	0.05	227	219	0.96	59.8
AE	0.01	40	159	3.98	3.56
AF	0.39	1582	515	0.33	158

水中に、触媒担体として表18に示した炭素材料AFを分散し、50℃に保温し、攪拌しながら塩化白金酸水溶液とホルムアルデヒド水溶液を添加して、触媒前駆体を得た。

この触媒前駆体を濾過、水洗、乾燥した後に100% H₂気流中、300℃で3時間還元処理を行い、触媒担体炭素材料に白金が20質量%担持された白金触媒を作製した。

得られた白金触媒の白金粒子径は、1.8nmであった。結晶子径は、X線回折装置(理学電機製、RAD-3C)により得られた白金の(111)ピークの半値幅からScherrerの方法を用いて見積った。

この触媒をアルゴン気流中で5%ナフィオン溶液(アルドリッチ製)を白金触媒の質量に対してナフィオン固形分の質量が2倍になるように加え、軽く攪拌後、超音波で触媒を粉碎し、白金触媒とナフィ

オンを合わせた固形分濃度が、6質量%となるように攪拌しながら酢酸ブチルを加え、触媒スラリーを作製した。

別容器に表18で示した炭素材料ACを取り、炭素材料が6質量%になるように酢酸ブチルを加えて、超音波で炭素材料を粉砕し、炭素材料スラリーを作製した。

先に作製したそれぞれの触媒スラリーと炭素材料スラリーを質量比8:2で混合した後、十分攪拌し、触媒層スラリーを作製した。

この触媒層スラリーをそれぞれ上記のガス拡散層3種のマイクロポア層側にスプレーで塗布し、80℃のアルゴン気流中で1時間乾燥し、触媒担持炭素材料として炭素材料ACが触媒層に含有した本発明の固体高分子型燃料電池用電極3種を得た。

なお、それぞれの電極は、白金使用量が0.10mg/cm²となるように、スプレー等の条件を設定した。

白金使用量は、スプレー塗布前後の電極の乾燥質量を測定し、その差から計算して求めた。

さらに、得られた固体高分子型燃料電池用電極から2.5cm角の大きさを2枚ずつ切り取り、触媒層が電解質膜と接触するように同じ種類の電極2枚で電解質膜(ナフィオン112)を挟み、130℃、総加圧0.625tで3分間ホットプレスを行い、MEA51~53の3種を作製した。

得られたMEA3種は、それぞれ燃料電池測定装置に組み込み、電池性能測定を行った。電池性能測定は、セル端子間電圧を開放電圧(通常0.9~1.0V程度)から0.2Vまで段階的に変化させ、セル端子間電圧が0.8Vと0.5Vのときに流れる電流密度をそれぞれ測定した。

ガスは、カソードに空気、アノードに純水素を、利用率がそれぞれ50%と80%となるように供給し、それぞれのガス圧は、セル下流に設けられた背圧弁で0.1MPaに圧力調整した。セル温度は80℃に設定し、供給する空気と純水素は、それぞれ80℃と90℃に保温された蒸

留水中でバブリングを行い、加湿した。

表19に得られたMEA3種の電池性能結果を示した。その結果は、本発明のMEAは、優れた電池特性を示した。

その中でも、水蒸気吸着量が50mL/g以下であり、且つ、DBP吸油量Xと窒素吸着比表面積Yの比X/Yが1.5以上である炭素材料AC、AEをマイクロポア層に用いたMEA51及び53は、極めて優れた電池性能を発揮した。

表19

MEAの種類	マイクロポア層に使用した炭素材料の種類	電流密度		備考
		セル電圧 0.8V	セル電圧 0.5V	
MEA51	AC	174	1310	実施例
MEA52	AD	165	1170	
MEA53	AE	172	1307	

産業上の利用可能性

前述したように、本発明において規定する触媒層を少なくともカソード極に用いた燃料電池は、触媒層内でのガス拡散、電子伝導、プロトン伝導、湿潤管理に優れ、且つ、触媒成分の利用率が高められるために、触媒に用いる白金等の貴金属使用量の低減、即ち、低コスト化と出力特性の向上を両立した燃料電池の提供を可能とするものである。

更に、本発明によれば、ガス拡散層に使用するカーボンブラックの特性が適切であるため、触媒層内を十分に加湿しつつ、発生した水滴等によってガスの拡散経路が閉塞し難く、より高い出力特性を発現させることができる。

したがって、本発明は産業上の利用可能性が大きいものである。

請 求 の 範 囲

1. プロトン伝導性電解質膜を挟んだ一対の触媒層を含む燃料電池であって、少なくともカソードの触媒層が、触媒成分と、電解質材料と、炭素材料を含む混合物からなり、かつ前記炭素材料が、前記触媒成分を担持した触媒担体炭素材料と前記触媒成分を担持していないガス拡散炭素材料からなり、前記触媒担体炭素材料の25℃、相対湿度90%における水蒸気吸着量が、50mL/g以上であることを特徴とする燃料電池。

2. プロトン伝導性電解質膜を挟んだ一対の触媒層を含む燃料電池であって、少なくともカソードの触媒層が、触媒成分と、電解質材料と、炭素材料を含む混合物からなり、かつ前記炭素材料が、前記触媒成分を担持した触媒担体炭素材料と前記触媒成分を担持していないガス拡散炭素材料からなり、前記触媒担体炭素材料が活性炭であって、BET評価による表面積SBETが、 $SBET \geq 1500 \text{m}^2/\text{g}$ を満たし、且つ、直径2nm以下のマイクロ孔の表面積 $S_{\text{micro}}(\text{m}^2/\text{g})$ の全細孔面積 $S_{\text{total}}(\text{m}^2/\text{g})$ に対する比率が、 $S_{\text{micro}}/S_{\text{total}} \geq 0.5$ を満たすことを特徴とする燃料電池。

3. 前記活性炭の直径2nm以下のマイクロ孔の平均直径が0.7nm以上1.5nm以下であることを特徴とする請求の範囲2に記載の燃料電池。

4. 前記活性炭の酸素含有量が5質量%以下であることを特徴とする請求の範囲2又は3に記載の燃料電池。

5. プロトン伝導性電解質膜を挟んだ一対の触媒層を含む燃料電池であって、少なくともカソードの触媒層が、触媒成分と、電解質材料と、炭素材料を含む混合物からなり、かつ前記炭素材料が、前記触媒成分を担持した触媒担体炭素材料と前記触媒成分を担持して

いないガス拡散炭素材料からなり、前記触媒担体炭素材料の直径 $2n$ m以下のマイクロ孔容積が 0.1mL/g 以上であり、且つ、該触媒担体炭素材料のDBP吸油量が $300\text{mL}/100\text{g}$ 以上であることを特徴とする燃料電池。

6. 前記触媒担体炭素材料のBET法による比表面積SBETが $500\text{m}^2/\text{g}$ 以上であることを特徴とする請求の範囲5に記載の燃料電池。

7. 前記ガス拡散炭素材料が触媒層中に5質量%以上50質量%以下含まれることを特徴とする請求の範囲1～6のいずれかに記載の燃料電池。

8. 前記ガス拡散炭素材料の 25°C 、相対湿度90%における水蒸気吸着量が、 100mL/g 以下であることを特徴とする請求の範囲1～7のいずれかに記載の燃料電池。

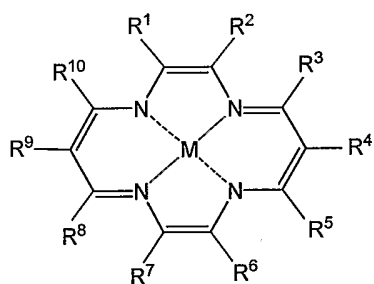
9. 前記ガス拡散炭素材料の 25°C 、相対湿度90%における水蒸気吸着量が、 1mL/g 以上 50mL/g 以下であることを特徴とする請求の範囲1～8のいずれかに記載の燃料電池。

10. 前記触媒成分がN4キレート型の金属錯体を含有することを特徴とする請求の範囲1～9のいずれかに記載の燃料電池。

11. 前記金属錯体が、N4キレート型の錯体構造であり、且つ、中心金属結合するN原子の内少なくとも2個以上がイミン型である請求の範囲10に記載の燃料電池。

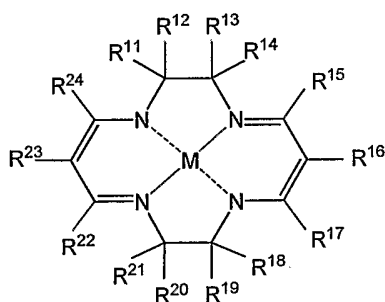
12. 前記金属錯体が、B3LYP密度汎関数法により計算される金属錯体と酸素分子の吸着構造における錯体中心金属に結合する酸素分子のO-O結合距離が 0.131nm 以上であることを特徴とする請求の範囲10又は11に記載の燃料電池。

13. 前記N4キレート型金属錯体が、下記(一般式1)又は(一般式2)の一方又は双方である請求の範囲12に記載の燃料電池。



… (一般式1)

(但し、Mは金属原子、 $R^1 \sim R^{10}$ は、水素又は置換基である。)



… (一般式2)

(但し、Mは金属原子、 $R^{11} \sim R^{24}$ は、水素又は置換基である。)

14. 前記金属錯体の錯体中心金属が、周期律表第V族、第VI族、第VII族、又は第VIII族の遷移金属から選ばれる1種以上の金属である請求の範囲10~13のいずれかに記載の燃料電池。

15. 前記触媒成分として、さらに貴金属を含有することを特徴とする請求の範囲10~14のいずれかに記載の燃料電池。

16. 請求の範囲1~15のいずれかに記載の燃料電池の少なくともカソードの触媒層と、該触媒層のプロトン伝導性電解質膜と接する面の反対側に形成するカーボンブラックを主成分とするマイクロポア層と、該マイクロポア層の上に形成する繊維状炭素材料を主成分とするガス拡散繊維層とからなるガス拡散電極であって、該マイクロポア層のカーボンブラックの25℃、相対湿度90%における水蒸気吸着量が、100mL/g以下であることを特徴とする燃料電池用ガス拡散電極。

17. 前記マイクロポア層の主成分であるカーボンブラックのDBP吸油量XmL/100gと窒素吸着比表面積Ym²/gの比X/Yが1以上であるこ

とを特徴とする請求の範囲16に記載の燃料電池用ガス拡散電極。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/008255

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ H01M4/86, 4/90, 8/10		
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 ⁷ H01M4/86, 4/90, 8/10		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) WPI/L		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2003-109643 A (Nippon Steel Corp.), 11 April, 2003 (11.04.03), Claims; Par. Nos. [0048] to [0052], [0061] to [0066] (Family: none)	1, 7-9 10-15 16-17
Y	JP 2003-109614 A (Nippon Steel Corp.), 11 April, 2003 (11.04.03), Claims; Par. Nos. [0021] to [0023] (Family: none)	10-11, 14-15
Y	JP 57-63137 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 16 April, 1982 (16.04.82), Claims (Family: none)	12-13
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 July, 2005 (21.07.05)		Date of mailing of the international search report 09 August, 2005 (09.08.05)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/008255

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 58-40150 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 09 March, 1983 (09.03.83), Claims (Family: none)	12-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/008255

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

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

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

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

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

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

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

As stated on (extra sheet), there must exist a special technical feature so linking a group of inventions of claims as to form a single general inventive concept in order that the group of inventions may satisfy the requirement of unity of invention. This international application is considered to contain three groups of inventions: the inventions of claims 1, 7-17; the inventions of claims 2-4; and the inventions of claims 5-6.

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

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.: 1, 7-17

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
 No protest accompanied the payment of additional search fees.

There must exist a special technical feature so linking a group of inventions of claims as to form a single general inventive concept in order that the group of inventions may satisfy the requirement of unity of invention.

The inventions of claims 1, 7-17 are linked as to form a single general inventive concept only by having the invention defined in claim 1 as a special technical feature.

The inventions of claims 2-4 are linked as to form a single general inventive concept only by having the invention defined in claim 2 as a special technical feature.

The inventions of claims 5-6 are linked as to form a single general inventive concept only by having the invention defined in claim 5 as a special technical feature.

Incidentally, the inventions of claims 1-17 are linked only by a technical feature of being "a fuel cell comprising a pair of catalyst layers so arranged as to sandwich a proton conductive electrolyte membrane therebetween which is characterized in that at least a catalyst layer of the cathode is composed of a mixture including a catalyst component, an electrolyte material and a carbon material which is composed of a catalyst supporting carbon material carrying the catalyst component and a gas diffusion carbon material not carrying the catalyst component". This feature, however, cannot be a special technical feature since it is disclosed in prior art documents such as JP 7-183035 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 21 July, 1995 (21.07.95) and JP 2000-243404 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 08 September, 2000 (08.09.00).

Consequently, the invention of claims 1, 7-17, the invention of claims 2-4 and the invention of claims 5-6 have different special technical features.

The invention of claims 1, 7-17, the invention of claims 2-4 and the invention of claims 5-6 are therefore not considered to be linked as to form a single general inventive concept, and thus it is obvious that claims 1-17 do not satisfy the requirement of unity of invention.

Consequently, this international application is considered to contain three inventions: the invention of claims 1, 7-17; the invention of claims 2-4; and the invention of claims 5-6.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ H01M4/86, 4/90, 8/10

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.⁷ H01M4/86, 4/90, 8/10

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	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005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)

WPI/L

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 請求の範囲の番号
X	JP 2003-109643 A (新日本製鐵株式会社) 2003. 04. 11 【特許請求の範囲】、【0048】 - 【0052】、【0061】 - 【0066】 (ファミリーなし)	1、7-9
Y		10-15
A		16-17
Y	JP 2003-109614 A (新日本製鐵株式会社) 2003. 04. 11 【特許請求の範囲】、【0021】 - 【0023】 (ファミリーなし)	10-11、 14-15

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

21. 07. 2005

国際調査報告の発送日

09. 8. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 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

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

4X

2930

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 請求の範囲の番号
Y	JP 57-63137 A (旭化成工業株式会社) 1982.04.16 特 許請求の範囲 (ファミリーなし)	12-13
Y	JP 58-40150 A (旭化成工業株式会社) 1983.03.09 特 許請求の範囲 (ファミリーなし)	12-13

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

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

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

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

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

(特別ページ) に記載したように、請求の範囲に記載されている一群の発明が単一性の要件を満たすには、その一群の発明を単一の一般的発明概念を形成するように連関させるための、特別な技術的特徴の存在が必要であるところ、

この国際出願の請求の範囲には、「請求の範囲1、7-17」、「請求の範囲2-4」、「請求の範囲5-6」に区分される3個の発明が記載されていると認める。

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

請求の範囲1、7-17

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

請求の範囲に記載されている一群の発明が単一性の要件を満たすには、その一群の発明を単一の一般的発明概念を形成するように連関させるための、特別な技術的特徴の存在が必要である。

「請求の範囲1、7-17」に記載されている発明は、請求の範囲1に記載されている発明を特別な技術的特徴とすることによって単一の一般的発明概念を形成するように関連していると認められる。

「請求の範囲2-4」に記載されている発明は、請求の範囲2に記載されている発明を特別な技術的特徴とすることによって単一の一般的発明概念を形成するように関連していると認められる。

「請求の範囲5-6」に記載されている発明は、請求の範囲5に記載されている発明を特別な技術的特徴とすることによって単一の一般的発明概念を形成するように関連していると認められる。

なお、請求の範囲1-17に記載されている発明は、「プロトン伝導性電解質膜を挟んだ一对の触媒層を含む燃料電池であって、少なくともカソードの触媒層が、触媒成分と、電解質材料と、炭素材料を含む混合物からなり、かつ前記炭素材料が、前記触媒成分を担持した触媒担体炭素材料と前記触媒成分を担持していないガス拡散炭素材料からなり」という事項のみに関連しているが、これらの事項は、先行技術文献、例えば、JP 7-183035 A (松下電器産業株式会社) 1995.07.21、JP 2000-243404 A (松下電器産業株式会社) 2000.09.08等に記載されているため、特別な技術的特徴とはなり得ない。

してみると、「請求の範囲1、7-17」に記載されている発明と、「請求の範囲2-4」に記載されている発明と、「請求の範囲5-6」に記載されている発明は、互いに、特別な技術的特徴を異にしていると認める。

したがって、「請求の範囲1、7-17」に記載されている発明と、「請求の範囲2-4」に記載されている発明と、「請求の範囲5-6」に記載されている発明は、単一の一般的発明概念を形成するように連関しているとは認められず、請求の範囲1-17が発明の単一性の要件を満たしていないことは明らかである。

よって、この国際出願の請求の範囲には、「請求の範囲1、7-17」、「請求の範囲2-4」、「請求の範囲5-6」に区分される3個の発明が記載されていると認めざるを得ない。