

(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
2025年1月2日(02.01.2025)



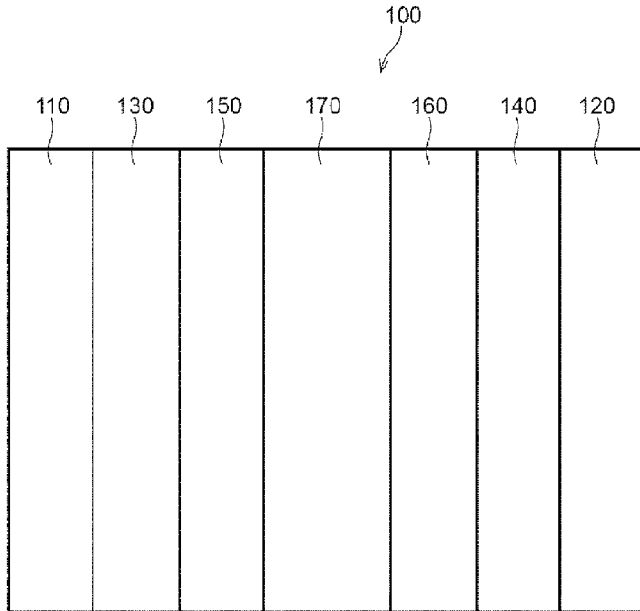
(10) 国際公開番号
WO 2025/005288 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/96 (2006.01) *B01J 32/00* (2006.01)
B01J 21/18 (2006.01) *C01B 32/30* (2017.01)
B01J 23/42 (2006.01) *H01M 8/10* (2016.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2024/023651
- (22) 国際出願日: 2024年6月28日(28.06.2024)
- (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 2023-108953 2023年6月30日(30.06.2023) JP
- (71) 出願人: 日鉄ケミカル & マテリアル株式会社(NIPPON STEEL CHEMICAL & MATERIAL

- CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1030027 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 飯島 孝(IIJIMA, Takashi); 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日本製鉄株式会社内 Tokyo (JP). 禰宜 教之(NEGI, Noriyuki); 〒1008071 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日本製鉄株式会社内 Tokyo (JP). 清水 隆之(SHIMIZU, Takayuki); 〒1030027 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 日鉄ケミカル & マテリアル株式会社内 Tokyo (JP). 田所 健一郎(TADOKORO, Kenichiro); 〒1030027 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 日鉄ケミカル & マテリアル株式会社内 Tokyo (JP). 正木 一嘉(MASAKI, Kazuyoshi); 〒1030027 東京

(54) Title: CARBON MATERIAL FOR CATALYST CARRIER OF SOLID POLYMER FUEL CELL, CATALYST LAYER FOR SOLID POLYMER FUEL CELL, AND FUEL CELL

(54) 発明の名称: 固体高分子型燃料電池の触媒担体用炭素材料、固体高分子型燃料電池用触媒層、及び燃料電池



(57) Abstract: This carbon material for a catalyst carrier of a solid polymer fuel cell comprises a porous activated carbon black satisfying the following requirements (A) and (B). (A) The BET specific surface area S_{BET} obtained by a BET analysis of a nitrogen gas adsorption isotherm is 400-1200 m²/g. (B) In a mercury porosimetry, when the

都中央区日本橋一丁目13番1号 日鉄ケミカル&マテリアル株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人太陽国際特許事務所(TAIYO, NAKAJIMA & KATO); 〒1600022 東京都新宿区新宿4丁目3番17号 Tokyo (JP).

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

difference between the mercury absorption amount (mL/g) at 10 MPa mercury insertion pressure and the mercury absorption amount (mL/g) at 100 MPa mercury insertion pressure after applying pressure to the porous activated carbon black at a pressure of 100 MPa with a mold and said difference before applying pressure to the porous activated carbon black at a pressure of 100 MPa with a mold are represented by ΔV_{fin} and ΔV_{ini} , respectively, the ratio $\Delta V_{fin}/\Delta V_{ini}$ is 0.75-0.95.

(57) 要約: 下記要件(A)、及び(B)を満たす多孔質賦活カーボンブラックからなる固体高分子型燃料電池の触媒担体用炭素材料。(A)窒素ガス吸着等温線のBET解析により求められるBET比表面積 S_{BET} が $400 \sim 1200 \text{ m}^2/\text{g}$ である。(B)水銀ポロシメトリ法において、金型により前記多孔質賦活カーボンブラックを100 MPaの圧力で加圧した後、及び金型により前記多孔質賦活カーボンブラックを100 MPaの圧力で加圧する前の、水銀の挿入圧10 MPaのときの水銀吸収量(mL/g)と水銀の挿入圧100 MPaの水銀吸収量(mL/g)との差を、各々、 ΔV_{fin} 、 ΔV_{ini} とすると、比 $\Delta V_{fin}/\Delta V_{ini}$ が、0.75以上0.95以下である。

明 細 書

発明の名称：

固体高分子型燃料電池の触媒担体用炭素材料、固体高分子型燃料電池用触媒層、及び燃料電池

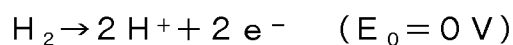
技術分野

[0001] 本開示は、固体高分子型燃料電池の触媒担体用炭素材料、固体高分子型燃料電池用触媒層、及び燃料電池に関する。

背景技術

[0002] 燃料電池の一種である固体高分子型燃料電池は、固体高分子電解質膜の両面に配置される一对の触媒層と、各触媒層の外側に配置されるガス拡散層と、各ガス拡散層の外側に配置されるセパレータとを備える。一对の触媒層のうち、一方の触媒層は固体高分子型燃料電池のアノードとなり、他方の触媒層は固体高分子型燃料電池のカソードとなる。なお、通常の固体高分子型燃料電池では、所望の出力を得るために、上記構成要素を有する単位セルが複数個スタックされている。

[0003] アノード側のセパレータには、水素等の燃料ガスが導入される。アノード側のガス拡散層は、燃料を拡散させた後、アノードに導入する。アノードは、触媒成分と、燃料電池用触媒を担持する触媒担体と、プロトン伝導性を有する電解質材料とを含む。以下、燃料電池内の発電反応（後述する酸化反応または還元反応）を促進する触媒成分を「燃料電池用触媒」とも称する。触媒担体は、多孔質炭素材料で構成されることが多い。燃料電池用触媒上では、燃料ガスの酸化反応が起こり、プロトンと電子が生成される。例えば、燃料ガスが水素ガスとなる場合、以下の酸化反応が起こる。

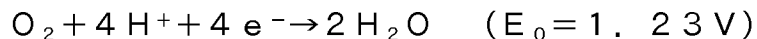


[0004] この酸化反応で生じたプロトンは、アノード内の電解質材料（イオノマー）、及び固体高分子電解質膜を通してカソードに導入される。また、電子は、触媒担体、ガス拡散層、及びセパレータを通して外部回路に導入される

。この電子は、外部回路で仕事をした後、カソード側のセパレータに導入される。そして、この電子は、カソード側のセパレータ、カソード側のガス拡散層を通してカソードに導入される。

[0005] 固体高分子型電解質膜は、プロトン伝導性を有する電解質材料で構成されている。固体高分子電解質膜は、上記酸化反応で生成したプロトンのカソードに導入する。

カソード側のセパレータには、酸素ガス又は空気等の酸化性ガスが導入される。カソード側のガス拡散層は、酸化性ガスを拡散させた後、カソードに導入する。カソードは、燃料電池用触媒と、燃料電池用触媒を担持する触媒担体と、プロトン伝導性を有する電解質材料とを含む。触媒担体は、多孔質炭素材料で構成されることが多い。燃料電池用触媒上では、酸化性ガスの還元反応が起こり、水が生成される。例えば、酸化性ガスが酸素ガスあるいは空気となる場合、以下の還元反応が起こる。



[0006] 還元反応で生じた水は、未反応の酸化性ガスとともに燃料電池の外部に排出される。このように、固体高分子型燃料電池では、燃料ガスの酸化反応に伴って生成する自由エネルギー差（電位差）を利用して発電する。言い換えれば、酸化反応で生じた自由エネルギーを電子が外部回路で行う仕事に変換するものである。

[0007] ところで、固体高分子型燃料電池の触媒担体に適用される多孔質炭素材料（以下「炭素担体」とも称する）について、検討され、様々な提案がされている。

[0008] 例えば、特許文献1には、「高分子電解質膜と、前記高分子電解質膜を挟持する一对の

電極触媒層と、を備える膜電極接合体であって、前記一对の電極触媒層の少なくとも一方は、触媒担持粒子と、高分子電解質と、平均繊維径が10 nm以上300 nm以下の繊維状物質と、を含み、前記繊維状物質の質量は、前記触媒担持粒子における担体の質量の0.02倍以上1.0倍以下であり、

前記高分子電解質の質量は、前記触媒担持粒子における担体の質量の0.4倍以上1.0倍以下であることを特徴とする膜電極接合体。」が提案されている。

[0009] 特許文献2には、「3次元的に分岐した3次元樹状構造を有する多孔質炭素材料であって、枝径が81nm以下であり、下記の(A)及び(B)を同時に満たす固体高分子形燃料電池の触媒担体用炭素材料。」が提案されている。

(A) 窒素ガス吸着等温線のBET解析により求められるBET比表面積 S_{BET} が $400 \sim 1500 \text{ m}^2/\text{g}$ であること。

(B) 水銀ポロシメトリ法により測定される水銀圧力 P_{Hg} (kPa) と水銀吸収量 V_{Hg} との関係において、前記水銀圧力 P_{Hg} の常用対数 $\log P_{Hg}$ が4.3から4.8に増加した際に測定される水銀吸収量 V_{Hg} の増加分 ΔV_{Hg} :
4.3-4.8が $0.82 \sim 1.50 \text{ cc/g}$ であること。

[0010] 特許文献3には、「燃料電池の電解質膜の両面に塗布される触媒インクの製造方法であって、(1) 賦活処理されたカーボンブラックと前記カーボンブラックに担持された触媒とを有する触媒担持粒子を、ジェットミルを用いて粉砕する工程と、(2) 粉砕された前記触媒担持粒子と、電解質と、前記触媒担持粒子と前記電解質とを懸濁する溶媒と、を混合した懸濁溶液を攪拌する工程と、(3) 前記懸濁溶液を、超音波ホモジナイザーを用いて分散する工程と、を備え、前記工程(3)において、レーザー回折粒度分布測定法で測定したときの前記触媒インク中の前記触媒担持粒子の粒度の頻度分布において、粒度が1マイクロメートル以下の領域に第1のピークを有し、粒度が1マイクロメートル超の領域に前記第1のピークの高さの $1/4$ 以上の高さのピークを有さないように、分散処理されることを特徴とする触媒インクの製造方法。」が提案されている。

[0011] 特許文献4には、「固体高分子形燃料電池の触媒担体に用いられ、3次元的に分岐した3次元樹状構造を有する触媒担体用炭素材料であって、下記(1)及び(2)を同時に満たすことを特徴とする触媒担体用炭素材料。」が

提案されている。

(1) レーザー回折・散乱式粒度分布計を用いた粒度分布測定において、体積径基準における粒子径 $1\ \mu\text{m}$ 以下の粒子の積算分布 [%] を DL とし、粒子径 $1\ \mu\text{m}$ 超える粒子の積算分布 [%] を DH としたときの DL/DH が 1.5 以上であること。

(2) 水銀ポロシメトリ法により測定される細孔直径 $20\ \text{nm} \sim 200\ \text{nm}$ の範囲のモード径が $40\ \text{nm} \sim 70\ \text{nm}$ であること。

[0012] 特許文献 1：特開 2023-022654 号公報

特許文献 2：国際公開公報第 2018/182047 号

特許文献 3：特許 5790537 号

特許文献 4：特開 2022-156985 号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0013] 固体高分子型燃料電池（以下「PEFC」とも称する）の発電特性と耐久性の両立は、燃料電池自動車（以下「FCV」とも称する）の普及には重要な特性であり、特に、今後市場の伸びが期待される商用車向けでは解決が必須の課題である。

[0014] 一般に、PEFC の発電特性は、主に金属触媒（白金ナノ粒子等）の反応への寄与割合（以下「触媒利用率」とも称する）と酸化性ガスの拡散性の二つが支配因子である。炭素担体（多孔質炭素材料）の細孔構造が触媒利用率と関連し、炭素担体の立体構造（例えば樹枝状構造）がガス拡散性と関連する。

細孔構造は、数 nm の金属触媒（白金ナノ粒子等）が細孔内に存在するのに必要十分な大きさの細孔のみが選択的に存在することが望ましく、一般に、メソポーラス炭素が担体に適すると目されている。

ガス拡散に適する細孔は、明確ではないが、数 $10 \sim 100\ \text{nm}$ くらいが現在適用されている各種の炭素担体から推察される核酸の為の触媒層の空隙の細孔径である。触媒層の空隙は、炭素担体の立体構造（樹枝状構造等）で

、実現されている。

細孔構造は、数 nm の触媒金属が細孔内に存在するのに必要十分な大きさの細孔のみが選択的に存在することが望ましく、一般に、メソポーラス炭素材料が炭素担体に適すると目されている。

[0015] しかし、特許文献 1～5 を含め、従来技術の炭素担体（多孔質炭素材料）は、発電特性（特に、高負荷荷特性）の低下抑制について、未だ、改善の余地がある。

具体的には、発電特性（特に、高負荷荷特性）の低下は、その原因として、触媒層形成用のインク作製時等に、粉碎等の機械的負荷が加えられると、炭素担体の立体構造が崩れることがあり、改善の余地がある。

そして、当該改善を、炭素担体（多孔質炭素材料）のうち、安価で有用なカーボンブラックで実現することが要望されている。

[0016] そこで、本開示の課題は、発電特性（特に、高負荷荷特性）の低下する固体高分子型燃料電池の触媒担体用炭素材料、それを利用した固体高分子型燃料電池用触媒層、及び燃料電池を提供することである。

課題を解決するための手段

[0017] 課題を解決するための手段は、以下の態様を含む。

< 1 >

下記要件（A）、及び（B）を満たす多孔質賦活カーボンブラックからなる固体高分子型燃料電池の触媒担体用炭素材料。

（A）窒素ガス吸着等温線の B E T 解析により求められる B E T 比表面積 S_{BET} が $400 \sim 1200 \text{ m}^2/\text{g}$ である。

（B）水銀ポロシメトリ法において、金型により前記多孔質賦活カーボンブラックを 100 MPa の圧力で加圧した後、及び金型により前記多孔質賦活カーボンブラックを 100 MPa の圧力で加圧する前の、水銀の挿入圧 10 MPa のときの水銀吸収量（ mL/g ）と水銀の挿入圧 100 MPa の水銀吸収量（ mL/g ）との差を、各々、 ΔV_{fin} 、 ΔV_{ini} とするとき、比 $\Delta V_{fin}/\Delta V_{ini}$ が、 0.75 以上 0.95 以下である。

<2>

さらに、下記要件（C）及び（D）の少なくとも一方を満たす<1>に記載の固体高分子型燃料電池の触媒担体用炭素材料。

（C）前記 ΔV_{ini} が0.80 mL以上1.50 mL/gである。

（D）ラマン分光測定により得られるラマンスペクトルにおいて、1300～1360 cm^{-1} のDバンドの強度を I_D 、1560～1620 cm^{-1} のGバンドの強度を I_G とすると、強度比 I_D/I_G が1.40以上2.20以下である。

<3>

<1>又は<2>に記載の固体高分子型燃料電池の触媒担体用炭素材料を含む固体高分子型燃料電池用触媒層。

<4>

<3>に記載の固体高分子型燃料電池用触媒層を含む燃料電池。

<5>

前記固体高分子型燃料電池用触媒層は、カソード側の触媒層である<4>に記載の燃料電池。

発明の効果

[0018] 本開示によれば、発電特性（特に、高負荷荷特性）の低下する固体高分子型燃料電池の触媒担体用炭素材料、それを利用した固体高分子型燃料電池用触媒層、及び燃料電池固体高分子型燃料電池の触媒担体用炭素材料、それを利用した固体高分子型燃料電池用触媒層、及び燃料電池が提供される。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]図1は、本開示の燃料電池の概略構成の一例を示す模式図である。

発明を実施するための形態

[0020] 本開示の一例について説明する。

本開示において、「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む範囲を意味する。また、「～」の前後に記載される数値に「超」又は「未満」が付されている場合の数値範

囲は、これら数値を下限値又は上限値として含まない範囲を意味する。

本開示において、「工程」との用語は、独立した工程だけではなく、他の工程と明確に区別できない場合であってもその工程の所期の目的が達成されるのであれば、本用語に含まれる。

本開示において、燃料電池の触媒層に用いられる「プロトン伝導性を有する電解質材料」は「アイオノマー」とも称する。

[0021] <固体高分子型燃料電池の触媒担体用炭素材料>

本開示の固体高分子型燃料電池の触媒担体用炭素材料は、後述する要件（A）、及び（B）を満たす多孔質賦活カーボンブラックからなる。

ここで、多孔質賦活カーボンブラックとは、賦活により多孔質化したカーボンブラックである。なお、多孔質賦活カーボンブラックを「多孔質カーボンブラック」とも称する。

[0022] 本開示の触媒担体用炭素材料は、発電特性（特に、高負荷荷特性）の低下する炭素材料である。本開示の炭素材料は、次の知見により見出された。

[0023] 一般に、燃料電池の発電特性は、カソード反応の過電圧に依存するところが多い。カソード極での過電圧は、以下の3つが主要原因で考えられている。

（1）触媒層のオーミックな抵抗の大小で、電子伝導抵抗とプロトン伝導抵抗の二つ抵抗の合成

（2）酸化性ガスの触媒層内での拡散抵抗

（3）触媒金属表面での電気化学的、すなわち、電子移動を伴う化学反応における抵抗（つまり触媒反応の抵抗）

[0024] 発明者らは、上記主要原因のうち、「（2）酸化性ガスの触媒層内での拡散抵抗」を改善するために、多孔質カーボンブラックにおけるアグリゲート構造に由来する立体構造（つまり樹枝状構造）の機械強度を高めることを検討した。その結果、次の知見を得た。

[0025] 触媒層形成用のインク製造工程等で、多孔質カーボンブラックの分散を良くする目的で攪拌等を行うため、多孔質カーボンブラックに機械的負荷がか

かる。この機械的負荷に対して、立体構造（樹枝状構造）が破壊せず、凝集だけがほどけて、最小単位のアグリゲートにまで解砕されることが好適である。解砕により、触媒層内に均一な立体構造（樹枝状構造）に由来する空隙（つまり細孔）が形成される。その結果、酸化性ガスの拡散抵抗が小さくなり、発電特性（特に高負荷特性）が改善される。

一方で、機械的負荷に対して、立体構造（樹枝状構造）が破壊されると、インク中に微細粉が生じ、触媒層内に立体構造（樹枝状構造）に由来する空隙が微細粉により閉塞する。つまり、触媒層内に細孔が形成され難くなる。そのため、酸化性ガスの拡散抵抗が大きくなり、発電特性（特に高負荷特性）が低下する。

[0026] つまり、発電特性（特に高負荷特性）の改善には、多孔質カーボンブラックの機械的強度が寄与する。

[0027] ここで、多孔質カーボンブラックの立体構造（樹枝状構造）の発達の定量化、及び触媒層中における空隙の定量化には、従来より、水銀ポロシメトリ法が使用されている。

多孔質カーボンブラックの立体構造（樹枝状構造）の違いにより（例えば、樹枝状構造の枝の太さ（カーボンブラックの一次粒子径相当）と樹枝状構造の大きさ（アグリゲート径に相当）により、水銀ポロシメトリ法における水銀吸収の圧力（MPa）が変化する。つまり、立体構造（樹枝状構造）により形成される空隙の大きさは、水銀吸収量（mL/g）に反映される。

そのため、多孔質カーボンブラックの立体構造（樹枝状構造）の定量には、水銀ポロシメトリ法が適している。

多孔質カーボンブラックの立体構造（樹枝状構造）の機械的強度を高めるために最低限必要な、枝の太さを鑑みると、水銀の吸収は挿入圧力10 MPa以上で始まる。一方、枝の太さに相当するカーボンブラック一次粒子径は、80 nmが実質上の上限であることを考慮すると、水銀の挿入圧力は100 MPaが上限である。

そのため、水銀ポロシメトリ法を利用した、10 MPaと100 MPaと

の挿入圧力における水銀吸収量（ mL / g ）の差 ΔV が、多孔質カーボンブラックの立体構造（樹枝状構造）の定量的指標に適している。

[0028] そこで、発明者らは、次の実験を実施した。

触媒層形成用のインク形成過程での、多孔質カーボンブラックに作用する機械的負荷を模擬する目的で、遊星ボールミルによるインク製造工程の前後の多孔質カーボンブラックの ΔV を測定した。一方で、金型によりプレスすることで多孔質カーボンブラックを機械的に破壊させ、その前後の ΔV を測定した。

そして、両者の相関関係の調査から、如何なるインク工程においても発電特性（特に高負荷特性）の低下が小さい、多孔質カーボンブラックの立体構造（樹枝状構造）の機械的強度を、金型によるプレスの前後の ΔV の比率で、定量化した。

このような調査の結果、金型でのプレス前の水銀吸収量 $V_{\Delta_{ini}}$ 、金型でのプレス後の水銀吸収量 ΔV_{fin} とし、その比 $\Delta V_{fin} / \Delta V_{ini}$ が、多孔質カーボンブラックのインク製造工程における機械的強度指標として最適であることが示された。

[0029] 一方、発明者らは、BET比表面積が大きく、かつ立体構造（樹枝状構造）機械的強度が高い多孔質カーボンブラックの製造方法について検討した。その結果、次の知見を得た。

[0030] 原料カーボンブラックを、賦活により多孔質化し、熱処理して結晶性を高めることで、触媒担体に適した、発電特性（特に高負荷特性）及び耐久性を高い多孔質カーボンブラックが得られる。

このような多孔質カーボンブラックの機械的強度の改善には、次の指針が必要である。

- （１）機械的強度の低下を抑制する賦活
- （２）熱処理温度を高温化
- （３）大径の原料カーボンブラックの使用

[0031] 上記指針のうち、「（１）機械的強度の低下を抑制する賦活」が重要であ

る。

原料カーボンブラックを、直接、賦活するのではなく、賦活の前に、原料カーボンブラック表面を選択的に酸化消耗させると、その後の賦活において、原料カーボンブラック表面の酸化を抑制できる。それにより、賦活において、原料カーボンブラック表面の酸化を抑制しつつ、原料カーボンブラック内部に発達した細孔が形成できる。表面酸化を抑えて、内部に細孔を発達させて得られる、多孔質カーボンブラックは、BET比表面積が高いにもかかわらず、機械的強度が向上する。

そして、原料カーボンブラック表面の選択酸化に適した処理（賦活の事前処理）は、オゾンによる室温（25℃）以上70℃以下の低温酸化処理、又は、空気による300℃以上500℃以下の酸化処理である。

[0032] また、「（2）熱処理温度を高温化」により、優れた発電特性（特に高負荷特性）を発現するのに必要な細孔容積を確保する。ただし、熱処理温度を高温化すると、細孔が潰れる。そのため、得られる多孔質カーボンブラックの目標とするBET比表面積を確保できるように、賦活され易い「（3）大径の原料カーボンブラックの使用」とともに、賦活条件を最適化する必要がある。

[0033] 以上の知見から、本開示の触媒担体用炭素材料は、発電特性（特に、高負荷特性）の低下する炭素材料となることが見出された。

[0034] 以下、要件（A）及び（B）について説明する。

ここで、さらに発電特性（特に、高負荷特性）の低下を抑制する観点から、観点から、本開示の触媒担体用炭素材料は、要件（A）及び（B）に加え、要件（C）及び要件（D）の少なくとも一方を満たすことが好ましい。

[0035] （要件（A））

（A）窒素ガス吸着等温線のBET解析により求められるBET比表面積 S_{BET} が $400 \sim 1200 \text{ m}^2/\text{g}$ である。

[0036] 多孔質カーボンブラックのBET比表面積 S_{BET} は、触媒担体として細孔発達の程度を定量的にあらわす最も適した特性である。

多孔質カーボンブラックのBET比表面積 S_{BET} が $400\text{ m}^2/\text{g}$ 以下である場合、触媒金属を担持するのに必要な炭素量が多くなり、触媒層の厚みが増してガス拡散抵抗が増す。その結果、発電特性（特に高負荷特性）の低下を招く。

一方、多孔質カーボンブラックのBET比表面積 S_{BET} が $1200\text{ m}^2/\text{g}$ を超えである場合、後述する要件（B）を満たすことができない。すなわち、多孔質カーボンブラックの立体構造（樹枝状構造）の機械的強度が低いため、触媒層形成用のインク作製時に、立体構造（樹枝状構造）の破壊が生じて、インク中に微細分が混在する。その結果、微細粉が触媒層の空隙を閉塞する。それにより、ガス拡散抵抗が増して、発電特性（特に高負荷特性）が低下する。

[0037] 多孔質カーボンブラックのBET比表面積の下限値は、 $450\text{ m}^2/\text{g}$ 以上が好ましく、 $500\text{ m}^2/\text{g}$ 以上がより好ましい。

多孔質カーボンブラックのBET比表面積の上限値は、 $1150\text{ m}^2/\text{g}$ 以下が好ましく、 $1100\text{ m}^2/\text{g}$ 以下がより好ましい。

[0038] なお、BET比表面積は、後述の実施例に記載されている方法によって測定される値である。

[0039] （要件（B））

（B）水銀ポロシメトリ法において、金型により多孔質カーボンブラックを 100 MPa の圧力で加圧した後、及び金型により多孔質カーボンブラックを 100 MPa の圧力で加圧する前の、水銀の挿入圧 10 MPa のときの水銀吸収量（ mL/g ）と水銀の挿入圧 100 MPa の水銀吸収量（ mL/g ）との差を、各々、 ΔV_{fin} 、 ΔV_{ini} とすると、比 $\Delta V_{\text{fin}}/\Delta V_{\text{ini}}$ が、 0.75 以上 0.95 以下である。

ここで、水銀の挿入圧 10 MPa のときの水銀吸収量（ mL/g ）と水銀の挿入圧 100 MPa の水銀吸収量（ mL/g ）との差は、「水銀の挿入圧 100 MPa の水銀吸収量」－「水銀の挿入圧 10 MPa のときの水銀吸収量」である。

[0040] 多孔質カーボンブラックの比 $\Delta V_{fin}/\Delta V_{ini}$ は、金型プレスによる破壊挙動を利用した指標であり、触媒層形成用のインク製造時等において、多孔質カーボンブラックが破壊し難いという指標である。

多孔質カーボンブラックの比 $\Delta V_{fin}/\Delta V_{ini}$ が0.75未満である場合、多孔質カーボンブラックの立体構造（樹枝状構造）の機械的強度が低い。そのため、インク製造時に、多孔質カーボンブラックが破壊し、微細分がインク中に混在する。その結果、微細粉が触媒層の空隙を閉塞する。それにより、ガス拡散抵抗が増して、発電特性（特に高負荷特性）が低下する。

一方、多孔質カーボンブラックの比 $\Delta V_{fin}/\Delta V_{ini}$ の上限値（0.95）は、比 $\Delta V_{fin}/\Delta V_{ini}$ が0.95以上の大きい値を示す材料が存在しないという実質的な意味での上限値である。

[0041] 多孔質カーボンブラックの比 $\Delta V_{fin}/\Delta V_{ini}$ の下限値は、0.76以上が好ましく、0.77以上がより好ましい。

多孔質カーボンブラックの比 $\Delta V_{fin}/\Delta V_{ini}$ の上限値は、0.94以下が好ましく、0.93以下がより好ましい。

[0042] なお、多孔質カーボンブラックの比 ΔV_{fin} 及び ΔV_{ini} は、後述の実施例に記載されている方法によって測定される値である。

[0043] （要件（C））

（C）金型により多孔質カーボンブラックを100MPaの圧力で加圧する前の、水銀の挿入圧10MPaのときの水銀吸収量（mL/g）と水銀の挿入圧100MPaの水銀吸収量（mL/g）との差 ΔV_{ini} が0.80mL以上1.50mL/gである。

[0044] 多孔質カーボンブラックの ΔV_{ini} は、多孔質カーボンブラックの立体構造（樹枝状構造）の発達度合いを定量的に示す指標であり、触媒層中の空隙の容積に強く相関する指標である。

多孔質カーボンブラックの ΔV_{ini} が0.80mL/g未満である場合、触媒層中に形成される空隙の細孔容積が小さく、ガス拡散抵抗が増して、発電性能（特に高負荷特性）が低下する。

多孔質カーボンブラックの ΔV_{ini} が 1.50 mL/g を超えである場合、多孔質カーボンブラック表面の荒れが大きいことに相当するため、要件（B）を満たさなくなる。多孔質カーボンブラックの立体構造（樹枝状構造）の機械的強度が低く、インク製造時に、多孔質カーボンブラックが破壊し、微細粉がインク中に混在する。その結果、微細粉が触媒層の空隙を閉塞する。それにより、ガス拡散抵抗が増して、発電特性（特に高負荷特性）が低下する。

[0045] 多孔質カーボンブラックの ΔV_{ini} の下限値は、 0.82 mL/g 以上が好ましく、

0.84 mL/g 以上がより好ましい。

多孔質カーボンブラックの ΔV_{ini} の上限値は、 1.45 mL/g 以下が好ましく、 1.40 mL/g 以下がより好ましい。

[0046] なお、多孔質カーボンブラックの ΔV_{ini} は、後述の実施例に記載されている方法によって測定される値である。

[0047] （要件（D））

（D）ラマン分光測定により得られるラマンスペクトルにおいて、 $1300 \sim 1360 \text{ cm}^{-1}$ のDバンドの強度を I_D 、 $1560 \sim 1620 \text{ cm}^{-1}$ のGバンドの強度を I_G とすると、強度比 I_D/I_G が 1.40 以上 2.20 以下である。

[0048] 多孔質カーボンブラックの強度比 I_D/I_G は、孔質カーボンブラックの結晶性を示す指標である。

多孔質カーボンブラックの強度比 I_D/I_G が 1.4 未満である場合、多孔質カーボンブラックの結晶性が高すぎて、発電に必要な細孔の表面積を維持することが難しくなる。それにより、触媒金属を担持するのに必要な炭素量が多くなり、触媒層の厚みが増す。その結果、ガス拡散抵抗が増し、発電特性（特に高負荷特性）の低下を招く。

多孔質カーボンブラックの強度比 I_D/I_G が 2.2 を超えである場合、多孔質カーボンブラックの結晶性が低すぎて、最低限の耐久性が発現されない。

[0049] 多孔質カーボンブラックの強度比 I_D / I_G の下限値は、1.45以上が好ましく、1.50以上がより好ましい。

多孔質カーボンブラックの強度比 I_D / I_G の上限値は、2.15以下が好ましく、2.10以下がより好ましい。

[0050] なお、強度比 I_D / I_G は、後述の実施例に記載されている方法によって測定される値である。

[0051] <固体高分子型燃料電池の触媒担体用炭素材料の製造方法>

以下、本開示の固体高分子型燃料電池の触媒担体用炭素材料の製造方法（以下、「炭素材料の製造方法」とも称する）の一例について説明する。

[0052] 本開示の炭素材料の製造方法は、例えば、下記3つの工程を有する方法である。

本開示の炭素材料の製造方法により、要件（A）及び要件（B）を満たす炭素材料、好ましくは、要件（A）及び要件（B）に加え、要件（C）及び要件（D）の少なくとも一方を満たす炭素材料（つまり多孔質賦活カーボンブラック）が得られる。

[0053] 酸化処理工程：オゾン又は酸素により、原料カーボンブラック表面を選択的酸化する酸化処理工程

賦活処理工程：酸化処理工程で酸化された原料カーボンブラック（以下、酸化原料カーボン）を賦活により多孔質化する賦活処理工程。

熱処理工程：賦活処理工程で、多孔質化された酸化原料カーボンブラック（以下、多孔質原料カーボン）を、熱処理する熱処理工程

オゾン処理工程：熱処理工程で加熱処理された多孔質原料カーボンブラック（以下、熱処理多孔質原料カーボンブラック）を、オゾンにより酸化処理するオゾン処理工程。

[0054] 以下、各工程の詳細を説明する。

まず、使用する原料カーボンブラックについて説明する。

[0055] （原料カーボンブラック）

原料カーボンブラックとしては、後述する所定の、一次粒子径、立体構造

(一次粒子が連珠してなるアグリゲート構造)、及び造粒状態の三つの構造を満たすカーボンブラックが好適に適用できる。

[0056] ー一次粒子径ー

原料カーボンブラックの立体構造と一次粒子径から、触媒層にした時の空隙の大きさが決まる。すなわち、一次粒子が連なって立体構造を作るので、一次粒子径×連珠数＝空隙サイズ、となる。

立体構造が発達し、一次粒子径が20nm以上であれば、触媒層におけるガス拡散が律速になって発電特性が低下することはない。すなわち、一次粒子径の好ましい範囲は、20nm以上80nm以下である。80nmを超えて一次粒子径が大きくなると立体構造を発達させることが困難となるため、80nmは実質的な製造上の限界である。

賦活による細孔形成は、外部から内部に向かって細孔が形成されると推察され、表面近傍は酸化処理にさらされ続けるため、燃焼による損失が大きい。そう仮定すると一次粒子径が大きいほど内部には細孔径の小さい細孔が形成されるが、表面近傍は比較的細孔径の大きさの細孔が形成される傾向となる。

実際、一次粒子径が大きい原料カーボンブラックの賦活処理は、質量減少を進めても細孔発達は小さい粒子径に比べて弱い。すなわち、一次粒子径が大きいほどBET表面積が大きくなり難い。

一方で、機構は必ずしも明確でないが、ラマン又はX回折による結晶性が同じであれば、一次粒子径が小さい原料カーボンブラックよりも一次粒子径が大きい原料カーボンブラックの方が、酸化消耗耐性が高くなる。すなわち耐久性は一次粒子径が大きいほど要綱となる。

特に40nmを超える一次粒子径の原料カーボンブラックは、耐久性改善に効果をもたらす。50nm以上の原料カーボンブラックは、顕著な耐久性改善に効果をもたらし、60nmを超える原料カーボンブラックは、著しい耐久性改善効果をもたらす。

[0057] なお、原料カーボンブラックの一次粒子径は、基本物性の一つで、カーボ

ンブラックメーカーのカatalog値の一次粒子径を参照する。

ただし、カーボンブラックメーカーのカatalog値を参照できない場合、カーボンブラック協会の推奨の方法、すなわち、カーボンブラック年鑑に記載の方法である、電子顕微鏡により測定された一次粒子の画像から一次粒子径の算術平均値を算出する。より具体的には、カーボンブラック便覧（カーボンブラック協会編、昭和46年初版）の176ページ、「i. 電子顕微鏡撮影法」、「ii. 粒子径の計測」、「iii. 粒子径の計算法」を参照した。統計的平均をとるために、少なくとも100個の一次粒子の大きさを計測し、その算術平均を一次粒子径として確定させる。なお、算術平均径は、以下の式により算出するものである。

$d = \sum n_i d_i / \sum n_i$ 、ここに、 n_i は粒子径 d_i の個数である。

[0058] ー立体構造ー

燃料電池の触媒担体に適した構造として、立体構造（樹枝状構造）が発達した多孔質カーボンブラックが好ましい。立体構造により触媒層を形成した際に、空隙を持つ多孔性の高い触媒層となり酸化性ガスの拡散速度が速くなる。

立体構造を反映する物性値は、例えば、DBP吸油量、BET比表面積、水銀ポロシメトリー法による水銀の圧入量分布を適用可能である。

[0059] DBP吸油量はカーボンブラックの代表的なコロイダル物性の工業指標であり、いわゆるカatalog掲載の値であり、本開示における物性規定においても、カーボンブラックメーカーの物性表に掲載の値を用いる。

具体的なDBP吸油量の数値は、80 mL / 100 g以上が好ましく、より好ましくは100 mL / 100 g、更に好ましくは、120 mL / 100 gである。

原料カーボンブラックの比重が凡そ1.8 g / mLであるから、DBP吸油量を触媒層の空隙に相当すると考えると、DBP吸油量80 mL / 100 gは、原料カーボンブラックの体積の1.4倍以上の空隙に相当する。DBP吸油量が80 mL / 100 gよりも小さいと立体構造の発達が小さすぎる

ために高負荷特性が低下する。一方、DBP吸油量の上限は、製造上の原理的な上限で、 $180\text{ mL}/100\text{ g}$ である。

なお、DBP吸油量は、カーボンブラック 100 g に吸収されるジブチルフタレート（DBP）の量を示すものであり、ASTM（アメリカ標準試験法）D2414-6TTに定義される値である。

[0060] BET比表面積は、多孔質カーボンブラックの最も基本的な物性値である。原料カーボンブラックのBET比表面積は、第一の賦活処理工程の賦活に影響を及ぼす。

具体的なBET比表面積は、好ましくは $20\sim200\text{ m}^2/\text{g}$ であり、より好ましくは $25\sim180\text{ m}^2/\text{g}$ である。

なお、BET比表面積は、後述の実施例に記載されている方法によって測定される値である。

[0061] 水銀ポロシメトリー法による立体構造の評価は、水銀に加える静水圧を原料カーボンブラックに対する水銀の表面張力を用いて円筒を仮定したときの、細孔直径に換算し、細孔径を横軸に縦軸にその細孔径よりも大きい細孔の容積の積分値の分布を得ることで実施する。

立体構造を持つ原料カーボンブラックは、立体構造がもたらす空隙サイズに相当する圧入相対圧力で、空隙容積に比例した水銀の吸収を生じるため、立体構造を水銀吸収量の細孔径分布から定量的に評価できる。

具体的には、水銀圧入圧力が 10 MPa （約 10 nm の細孔に相当）から 100 MPa （約 100 nm の細孔に相当）までに圧力上昇した際に吸収される水銀量の増分は、上述の触媒層の空隙に適したDBP吸油量を考慮すると、 $0.5\sim1.5\text{ mL}/\text{g}$ が好ましい。水銀量の増分が $0.5\text{ mL}/\text{g}$ よりも小さいと立体構造の発達が小さすぎるために高負荷特性が低下する。一方、水銀量の増分が $1.5\text{ mL}/\text{g}$ は、製造上の原理的な上限である。

[0062]（酸化処理工程）

酸化処理工程は、オゾン又は酸素により、原料カーボンブラック表面を選択的酸化する工程である。つまり、酸化処理工程は、オゾンにより、原料カ

ーボンブラック表面を選択的酸化するオゾン処理工程、又は、酸素により、原料カーボンブラック表面を選択的酸化する酸素処理工程のいずれであってもよい。

[0063] ーオゾン処理工程ー

オゾン (O_3) は、フッ素に次ぐ酸化力を持つため、原料カーボンブラックの酸化処理に適用することができる。原料カーボンブラックでは、含酸素官能基の量で黒色度を高めることができるため、カラー用カーボンブラックの生産で工業的に利用されている。

オゾンの強い酸化力を活かすと、原料カーボンブラックの表面を選択的酸化できる。すなわち、原料カーボンブラックを賦活により多孔質化する前に、原料カーボンブラック表面に選択的酸化を施すことにより、機構は必ずしも明確でないが、賦活による細孔発達が著しく促進される。それにより、得られる多孔性カーボンブラックの立体構造（樹枝状構造）の枝強度の向上と細孔発達の両立が図られる。

原料カーボンブラック表面の選択的酸化により、表面の数 nm 程度の薄皮を燃焼及び焼失させ、賦活のための賦活ガスを内部へ導入する細孔が、原料カーボンブラックに形成されると推測される。または、賦活で、賦活ガスを内部へ導入する細孔を、酸化原料カーボンブラックに形成しやすい状態にさせていると推察される。

[0064] このように、オゾン処理は、賦活後の多孔質原料カーボンブラックに形成される細孔を発達させる役割を担う。すなわち、オゾン処理は、細孔容積を大きく、且つ細孔の表面積を大きくし、同時に、触媒担体としての好ましい細孔だけを形成する役割を担う。加えて、オゾン処理は、後工程で、発電特性（特に高負荷特性）に不適切な、多孔質カーボンブラックの表面荒れ及び立体構造（樹枝状構造）の枝の細りを生じさせない役目も担う。多孔質カーボンブラック表面の燃焼による荒れ、及び立体構造（樹枝状構造）の枝の細りは、立体構造（樹枝状構造）の機械的強度の低下につながる。

そのため、オゾン処理を施すことで、要件（A）及び要件（B）（好まし

くは要件（A）及び要件（B）に加え、要件（C））を満たす多孔質カーボンブラックが得られる。

[0065] オゾン処理には、オゾン発生量が10mg／時以上の装置を用いればよく、オゾン発生の機構や装置構造に制限はない。オゾン生成率を高めるために通常は入力ガスには純酸素を用いる。すなわち、空気を入力するとオゾン原料となる酸素の含有量が少なく、その分、オゾン生成量が減少するためである。オゾンは不安定で経時的に自己分解するため、オゾンを含むガスを定常的に流通させた状態で原料カーボンブラックに接触させることがよい。反応速度を高めるために、加熱状態でオゾンガスと原料カーボンブラックを接触させてもよい。

[0066] オゾン処理温度は、室温（25℃）～70℃とする。オゾン処理温度が高まると、オゾンの自己分解の速度も高まるので、原料カーボンブラックを酸化するには、70℃が実質的な上限である。

オゾン処理時間は、原料カーボンブラックの酸化消耗率が3.0％に達する時間が数時間オーダーとなるような条件で、1～9時間がよい。

オゾン処理時間が1時間よりも短いと発熱量が多く、処理する原料カーボンブラック粉体全体が均一に反応しにくいため不適當である。

オゾン処理時間が9時間を超えると、原料カーボンブラック表面の燃焼が著しくなる。それにより、表面燃焼に伴う、多孔質カーボンブラックの表面荒れ及び立体構造（樹枝状構造）の枝の細りが生じ、立体構造（樹枝状構造）の機械的強度の低下を招く。

[0067] なお、酸素処理にも共通することであるが、原料カーボンブラックへのオゾン処理は、強い発熱反応であるので、反応に伴う熱を蓄熱せずに外部へ拡散させる必要が生じる。このための工夫が実際の処理では必要である。例えば、オゾンガスの流速を高めて、発熱をガスで逃がすとか、熱の拡散パスを短くするために、処理する原料カーボンブラックを積む高さを低くする、などが有効である。

[0068] ー酸素処理工程ー

酸素処理工程では、高い温度域で、酸素を原料カーボンブラックに接触させることで、オゾン処理工程と同様な効果が得られる。つまり、酸素処理工程は、オゾン処理と同じ役割を担う工程である。酸素処理工程を施すことで、要件（A）及び要件（B）（好ましくは要件（A）及び要件（B）に加え、要件（C）及び要件（D）の少なくとも一方）を満たす多孔質カーボンブラックが得られる。

[0069] 酸素処理工程において、酸素による酸化は発熱量が大きいため、蓄熱による着火を抑制する必要がある。

酸化ガスの酸素濃度は、高い方が好ましいが、少なくとも、70体積%以下、好ましくは50体積%以下が好ましい。

酸素処理温度も、高い方が好ましいが、高すぎるとCO₂生成のエネルギーが低下する。そのため、酸素処理温度は、500℃以下であり、450℃以下が好ましい。一方、酸素処理温度は、300℃以上が好ましく、300℃より低温だと反応速度が遅く、実用的でなく、原料カーボンブラックの表面の選択的酸化の目的には適さない。

酸素処理時間は、特に制限はないが、2～15時間が好ましい。酸素処理時間が2時間未満であると、酸化が不十分で、賦活後の多孔質原料カーボンブラックに形成される細孔が発達しなくなる。酸素処理時間が15時間超えであると、原料カーボンブラック表面の燃焼が著しくなる。それより、表面燃焼に伴う、多孔質カーボンブラックの表面荒れ及び立体構造（樹枝状構造）の枝の細りが生じ、立体構造（樹枝状構造）の機械的強度の低下を招く。

ただし、処理温度が450℃以上500℃以下の場合、酸素処理時間は2～9時間が好ましい。

[0070] ここで、酸化処理の効率化をする観点で、酸素処理工程に適した装置は、例えば、ロータリーキルン、又はガスを強制的に原料カーボンブラックに接触させる流動層を適用することができる。ロータリーキルン及び流動層は、新鮮な酸化ガスと原料カーボンブラックとが効率よく、且つ、均質に接触し

、短時間で酸素処理を実現できる。

ただし、流動層は、ガスの利用率が高いので、短時間で酸素処理完了させることができるが、単位時間、単位体積当たりの発熱量が多いので、抜熱しやすい装置設計が重要である。例えば、床面積を大きくして、原料カーボンブラックの高さ方向の積載量を制限することで、酸化ガス自体が反応熱の抜熱媒体として作用させることができる。

[0071] (賦活処理工程)

賦活処理工程は、酸化処理工程で酸化された酸化原料カーボンを賦活により多孔質化する工程である。

原料カーボンブラックの賦活の機構は以下のように考えられている。

原料カーボンブラックを水蒸気 (H_2O)、又は CO_2 などの賦活ガスに接触させて、 $800^\circ\text{C} \sim 1100^\circ\text{C}$ に保持することで、原料カーボンブラックを構成する炭素原子は CO として除去される。この反応がその反応速度を最適にすることで、原料カーボンブラックを形成する数 nm サイズの結晶子の燃焼しやすい縮合多環芳香族の周辺部 (エッジ部) が選択的に酸化消耗する。その結果、結晶子同士の間隙が生じて、更に、内部に向かって結晶子の消耗が続く。それにより、多孔質化したカーボンブラックが形成される。これが、カーボンブラックの賦活操作による多孔質化のプロセスである。

[0072] 賦活温度を高くすると反応速度が大きくなり、高濃度の賦活ガスに接触する表面近傍の燃焼が加速し、内部に拡散する賦活ガス濃度はより一層低濃度になり、内部の燃焼は減速される。表面状態を変えずに内部に細孔を発達させるには適度な反応速度の制御を行う。水蒸気と CO_2 は、温度で広範囲に反応速度を制御可能の観点で、最適な賦活ガスである。

酸素による賦活の適用が工業化しないのは、次の通りである。水蒸気と CO_2 による原料カーボンブラックの酸化反応が吸熱反応であって、熱を与えなければ反応が進行せず、供給する熱量で制御できる観点で、大型化が容易である。それに対し、酸素による原料カーボンブラックの酸化反応は発熱反応であり、抜熱よりも発熱が多いと反応部位の温度が単調に上昇し反応が制御

し難い。

この現象は大型化で加速されるため、酸素による酸化は大量生産には適さず、水蒸気、又は CO_2 を賦活ガスに用いた賦活が適する。

[0073] このような賦活の反応が進行するような製造プロセスが実現されれば、賦活装置に制約はない。効率的に賦活を進めるには、原料カーボンブラックペレット表面の賦活ガス濃度を高めるのがよい。そのためには、原料カーボンブラックペレット表面近傍に形成される酸化性ガスの境膜の厚みを薄くすることがよく、原料カーボンブラックのペレットに対する賦活ガスの相対速度を高めるのが効果的である。一般に工業生産に用いられるロータリーキルン又は流動層は、炉内での賦活ガスの均一性を高めることが可能で好ましい。賦活ガスの原料カーボンブラックペレットに対する相対速度を高めることができるので、流動層は、ガスの利用率、反応速度の観点で優れた装置であり、特に好適である。

[0074] 賦活の具体的な条件は、賦活ガスの反応強度に応じて温度を制御する。賦活ガスは、水蒸気又は CO_2 が好適である。

水蒸気を賦活ガスに用いた場合には、 $750^{\circ}\text{C} \sim 900^{\circ}\text{C}$ が好ましい温度であり、 CO_2 を賦活ガスに用いた場合には、 $800^{\circ}\text{C} \sim 950^{\circ}\text{C}$ が好ましい温度である。

要件(A) (BET表面積 $800 \sim 1400 \text{ m}^2/\text{g}$)を満たす多孔質カーボンブラックを得るためには、賦活による多孔質原料カーボンブラックの質量減少率は、例えば、60質量%～80質量%である。このような質量減少率に達するまでに要する処理時間は、例えば5時～100時間であり、好ましくは、10～80時間、より好ましくは、20～80時間である。

質量減少率が50質量%に達するのに要する時間が5時間よりも短いような賦活条件では、例えば同じ質量減少率に要する時間が20時間の場合に比較して、BET表面積が小さい、という違いが生じる。このBET表面積の違いは、反応速度が大き過ぎると酸化原料カーボンブラックの表面燃焼が内部細孔形成のための内部燃焼に対して相対的に大きく、質量減少の一部が表

面燃焼に費やされてBET比表面積が大きくなり、また、表面燃焼による10nm以上の大きな凹凸（一次粒子の結合部の凹みが表面燃焼により発達して形成される細孔）を生じるためである。すなわち、表面燃焼を抑制するために、賦活温度を低くして賦活時間を長くすることが好ましい。

他方、質量減少率が50質量%に達するのに要する時間が100時間を超えるような、長い時間の賦活では、賦活速度が遅すぎるために、表面燃焼が内部燃焼に対して優勢になり、細孔の発達が抑制され、好ましくない。

[0075] また、賦活ガス圧力を高めた状態で賦活することも好ましい。

賦活ガス濃度が高いため、濃度にほぼ比例して酸化反応の速度が増加し、細孔発達、すなわち、BET表面積を変えずに、また、表面燃焼の比率を変えずに、賦活時間を短縮することができる。数気圧までの加圧範囲であれば圧力に比例して賦活時間を短縮可能である。

6気圧以上の圧力では実質圧力増の効果は見えにくく、6気圧以下の圧力が好ましい。加圧状態での賦活の場合の賦活時間は、例えば3～50時間であり、好ましくは5～30時間、より好ましくは5～20時間である。常圧の時と同じ現象を避けるために、賦活時間の下限と上限が決まる。

[0076] 以上の賦活処理工程により、原料カーボンブラックには内部に細孔が形成され、要件（A）を満たす多孔質カーボンブラックを製造することができる。

なお、熱処理工程で結晶性を高める過程では、多孔質化された多孔質原料カーボンブラックはより安定な黒鉛構造へ向かって組織構造・結晶構造が変化するため、欠陥ともいえる細孔は潰れる方向に変化する。したがって、賦活処理工程で得られた多孔質原料カーボンブラック細孔構造は、熱処理工程で細孔が潰れてもなお、好ましい細孔構造を維持するように、最終的に望む細孔構造よりも発達した構造を作る必要がある。すなわち、賦活処理工程を終えた状態で要件（A）を満たすためには、賦活処理工程で得られた、多孔質原料カーボンブラックのBET表面積は、少なくとも要件（A）の下限である400m²/g以上であることが好ましく、600m²/gがより好まし

く、 $800\text{ m}^2/\text{g}$ 以上がさらに好ましい。

[0077] (熱処理工程)

熱処理工程は、賦活処理工程で得られた多孔質原料カーボンブラックを熱処理する熱処理工程である。

触媒担体は、燃料電池の運転環境において、 1 V 以上の貴な電位にさらされる。アイオノマーはスルホン酸基を持つため、アイオノマーに被覆された触媒担体は、 1 V 以上の貴な電位、且つ、強酸性環境に置かれることになる。このような環境に多孔質カーボンブラックを適用する場合、熱力学的安定性は望めないため、できる限りその結晶性を高めて、速度的に酸化消耗を回避するのが一般的な対策となる。

[0078] 多孔質カーボンブラックの結晶性を高めるには、不活性ガス雰囲気、又は還元性雰囲気において加熱処理するのが常法である。熱処理工程では、例えば、賦活処理工程で得られた多孔質原料カーボンブラックに、常圧（つまり 1 気圧 ）、不活性ガス雰囲気下で、 $1400^\circ\text{C}\sim 1800^\circ\text{C}$ 、 $10\text{ 分}\sim 10\text{ 時間}$ の熱処理工程（つまり黒鉛化処理工程）を施す。

[0079] 熱処理工程では、多孔質原料カーボンブラックの黒鉛化により、多孔質原料カーボンブラックの結晶性を高めることができる。より具体的には、上記強い賦活条件で賦活処理した、 BET 比表面積を持つ多孔質原料カーボンブラックに、上記条件で熱処理を施すことで、細孔が潰れず維持させつつも、多孔質原料カーボンブラックの結晶性を高めることができる。それにより、要件（A）及び要件（B）に加えて、要件（D）を満たす多孔質化カーボンブラックを作製することができる。

[0080] 熱処理工程は、多孔質原料カーボンブラックを上記条件で加熱することができる工程であれば、特に制限されない。加熱方法としては、例えば、抵抗加熱、マイクロ波加熱、高周波加熱、炉形式の加熱方法などが挙げられる。炉形式については黒鉛化炉、バッチ式炉、トンネル炉等、常圧、かつ不活性ガス雰囲気を達成できれば制限はない。

[0081] 以上の工程を経て、本開示の触媒担体用炭素材料が得られる。

[0082] なお、本開示の触媒担体用炭素材料において、熱処理工程の後に、熱により潰れた細孔を復活させる目的で、再度、賦活処理を行ってもよい。ただし、賦活は、多孔質枝強度の低下を伴うので、処理量は低く抑えることが重要である。具体的には、熱処理後の賦活による質量減少率は15質量%以下が好ましく、10質量%以下がより好ましく、8質量%以下がさらに好ましい。

[0083] <固体高分子型燃料電池用触媒層及び固体高分子型燃料電池>

本開示の固体高分子型燃料電池用触媒層とともに、固体高分子型燃料電池について説明する。

本開示の炭素材料は、例えば、図1に示す固体高分子型燃料電池100に設けられる触媒層150及び160に適用可能である。図1は、本開示の燃料電池の概略構成の一例を示す模式図である。

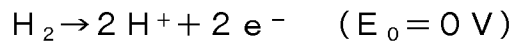
図1に示す固体高分子型燃料電池100は、セパレータ110及び120、ガス拡散層130及び140、触媒層150及び160、並びに電解質膜170を備える。

[0084] セパレータ110は、アノード側のセパレータであり、水素等の還元性ガスをガス拡散層130に導入する。セパレータ120は、カソード側のセパレータであり、酸素ガス、空気等の酸化性ガスをガス拡散凝集相に導入する。セパレータ110及び120の種類は特に限定されず、従来の燃料電池（例えば固体高分子型燃料電池）で使用されるセパレータであればよい。

[0085] ガス拡散層130は、アノード側のガス拡散層であり、セパレータ110から供給された還元性ガスを拡散させた後、触媒層150に供給する。ガス拡散層140は、カソード側のガス拡散層であり、セパレータ120から供給された酸化性ガスを拡散させた後、触媒層160に供給する。ガス拡散層130及び140の種類は特に限定されず、従来の燃料電池（例えば固体高分子型燃料電池）に使用されるガス拡散層であればよい。ガス拡散層130及び140の例としては、多孔質炭素材料（カーボクロス、カーボンペーパー等）、多孔質金属材料（金属メッシュ、金属ウール等）などが挙げられ

る。なお、ガス拡散層 130 及び 140 の好ましい例としては、2 層構造のガス拡散層が挙げられる。具体的には、ガス拡散層 130 及び 140 において、セパレータ 110 及び 120 側の層が繊維状炭素材料を主成分とするガス拡散繊維層となり、触媒層 150 及び 160 側の層がカーボンブラックを主成分とするマイクロポア層となる 2 層構造のガス拡散層が挙げられる。

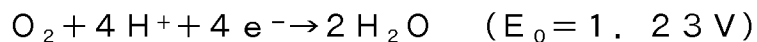
[0086] 触媒層 150 は、いわゆるアノードである。触媒層 150 内では、還元性ガスの酸化反応が起こり、プロトンと電子が生成される。例えば、還元性ガスが水素ガスとなる場合、以下の酸化反応が起こる。



[0087] 酸化反応によって生じたプロトンは、触媒層 150、及び電解質膜 170 を通って触媒層 160 に到達する。酸化反応によって生じた電子は、触媒層 150、ガス拡散層 130、及びセパレータ 110 を通って外部回路に到達する。電子は、外部回路内で仕事（発電）をした後、セパレータ 120 に導入される。その後、電子は、セパレータ 120、ガス拡散層 140 を通って触媒層 160 に到達する。

[0088] アノードとなる触媒層 150 の構成は特に制限されない。触媒層 150 の構成は、従来のアノードと同様の構成であってもよいし、触媒層 160 と同様の構成であってもよいし、触媒層 160 よりもさらに親水性が高い構成であってもよい。

[0089] 触媒層 160 は、いわゆるカソードである。触媒層 160 内では、酸化性ガスの還元反応が起こり、水が生成される。例えば、酸化性ガスが酸素ガス又は空気となる場合、以下の還元反応が起こる。酸化反応で発生した水は、未反応の酸化性ガスとともに、固体高分子型燃料電池 100 の外部に排出される。



[0090] このように、固体高分子型燃料電池 100 では、酸化反応と還元反応とのエネルギー差（電位差）を利用して発電する。言い換えれば、酸化反応で生じた電子が外部回路で仕事を行う。

- [0091] 触媒層 160 には、本開示の触媒担体用炭素材料が含まれる。すなわち、触媒層 160 は、本開示の触媒担体用炭素材料と、電解質材料（アイオノマー）と、触媒成分（白金等）とを含む。これにより、触媒層 160 内の発電特性（特に高負荷特性）を高めることができる。そして、固体高分子型燃料電池 100 の発電特性（特に高負荷特性）を高めることができる。
- [0092] なお、触媒層 160 における触媒担持率は特に制限されず、30 質量%以上 80 質量%未満であることが好ましい。触媒担持率がこの範囲であると、発電特性（特に高負荷特性）がさらに高くなる。ここで、触媒担持率は、触媒担持粒子（触媒担体用炭素材料に触媒成分を担持させた粒子）の総質量に対する触媒成分の質量%で表される。触媒担持率が 30 質量%未満となる場合、固体高分子型燃料電池 100 を実用に耐えるようにするために、触媒層 160 を厚くする必要が生じうる。一方、触媒担持率が 80 質量%以上となる場合、触媒凝集が起こりやすくなる。また、触媒層 160 が薄くなりすぎて、フラッディングが起こる可能性が生じる。
- [0093] 触媒層 160 における電解質材料の質量 I と触媒担体用炭素材料の質量 C との質量比 I/C は特に制限されず、0.5 超 5.0 未満であることが好ましい。この場合、細孔ネットワークと電解質材料ネットワークとが両立でき、発電特性（特に高負荷特性）が高くなる。一方、質量比 I/C が 0.5 以下となる場合、電解質材料ネットワークが貧弱になり、プロトン伝導抵抗が高くなる傾向にある。質量比 I/C が 5.0 以上となる場合、電解質材料によって細孔ネットワークが分断される可能性がある。いずれの場合にも、発電特性（特に高負荷特性）が低下する可能性がある。
- [0094] また、触媒層 160 の厚さは特に制限されず、5 μm 超 20 μm 未満であることが好ましい。この場合、触媒層 160 内に酸化性ガスが拡散しやすく、かつ、フラッディングが生じにくくなる。触媒層 160 の厚さが 5 μm 以下となる場合、フラッディングが生じやすくなる。触媒層 160 の厚さが 20 μm 以上となる場合、触媒層 160 内で酸化性ガスが拡散しにくくなり、電解質膜 170 近傍の触媒成分が働きにくくなる。すなわち、触媒利用率が

低下する可能性がある。

[0095] 電解質膜 170 は、プロトン伝導性を有する電解質材料で構成されている。電解質膜 170 は、上記酸化反応で生成したプロトンに触媒層 160（カソード）に導入する。ここで、電解質材料の種類は特に限定されず、従来の燃料電池、例えば固体高分子型燃料電池で使用される電解質材料であればよい。好適な電解質材料の例としては、電解質樹脂が挙げられる。電解質樹脂としては、例えば、リン酸基、スルホン酸基等を導入した高分子が挙げられる。具体的には、例えば、パーフルオロスルホン酸ポリマー、ベンゼンスルホン酸等が導入されたポリマー等が挙げられる。もちろん、電解質材料は、他の種類の電解質材料であってもよい。このような電解質材料としては、例えば、無機系、無機-有機ハイブリッド系等の電解質材料等が挙げられる。なお、固体高分子型燃料電池 100 は、常温（25℃）～150℃の範囲内で作動する燃料電池であってもよい。

[0096] <固体高分子型燃料電池の製造方法>

固体高分子型燃料電池 100 の製造方法は特に制限されず、従来と同様の製造方法であればよい。ただし、触媒担体には本開示の触媒担体用炭素材料を用いる。触媒層 150 及び 160 のうち、少なくとも、カソードとなる触媒層 160 における触媒担体には、本開示の触媒担体用炭素材料を用いることが好ましい。もちろん、アノードとなる触媒層 150 及びカソードとなる触媒層 160 における両触媒層の触媒担体に、本開示の触媒担体用炭素材料を用いてもよい。

実施例

[0097] 本開示の触媒担体用炭素材料の実施例について説明する。まず、各パラメータの測定方法について説明する。

[0098] <各パラメータの測定方法>

（窒素吸脱着等温線（BET比表面積）の測定）

試料を約 30 mg 測り採り、120℃で2時間真空乾燥した。ついで、自動比表面積測定装置（マイクロトラックベル社製、BELSORP MAX

）に試料をセットし、窒素ガスを吸着質に用いて液体窒素温度（約 77 K）の測定温度で窒素吸脱着等温線を測定した。

BET 比表面積は、窒素吸着等温線における、相対圧 P/P_0 が 0.05 ～ 0.15 の範囲で BET 解析することにより算出した。装置に付属の計算ソフトを用いて、BET 値を算出した。

[0099] （水銀ポロシメトリ法による ΔV_{fin} 及び ΔV_{ini} の測定）

試料を 0.3 ～ 1.0 g 計り取り、これを軽く圧密して塊状に成形し、測定用試料を調製した。

測定用試料を測定装置（株式会社島津製作所製 オートポア IV9520）のサンプル容器内に装填し、導入初期圧力 5 kPa 及び最高圧入圧力は 400 MPa の条件で水銀を圧入した。その時の水銀圧入の圧力値が 10 MPa と 100 MPa の時の水銀吸収量（mL/g）を計測した。そして、計測値の差分を、「金型により多孔質賦活カーボンブラックを 100 MPa の圧力で加圧する前の、水銀の挿入圧 10 MPa のときの水銀吸収量（mL/g）と水銀の挿入圧 100 MPa の水銀吸収量（mL/g）との差 ΔV_{ini} （mL/g）」とした。

[0100] 一方、直径 10 mm の円筒形の金型の中に、高さ 5 mm 程度になるように、試料を詰め、100 MPa で加圧し 1 分間保持、圧力を除いて試料を金型から取り出して乳鉢で粉砕した。そして、再度、粉砕した試料を、上記同様に金型に詰め、100 MPa でプレス 1 分間施して、測定用試料を得た。

得られた測定用試料を用いた以外は、上記同様にして、水銀圧入の圧力値が 10 MPa と 100 MPa の時の水銀吸収量（mL/g）を計測した。そして、計測値の差分を、「金型により多孔質賦活カーボンブラックを 100 MPa の圧力で加圧した後の、水銀の挿入圧 10 MPa のときの水銀吸収量（mL/g）と水銀の挿入圧 100 MPa の水銀吸収量（mL/g）との差 ΔV_{fin} （mL/g）」とした。

[0101] （ラマン分光測定法による強度比 I_D/I_G の測定）

試料約 3 m g を測り採り、レーザラマン分光光度計（日本分光（株）製、N R S - 3 1 0 0 型）を用い、ラマン分光スペクトルを測定した。下記測定条件で得られたラマン分光スペクトルから、Dバンドと呼ばれる $1300 \sim 1360 \text{ cm}^{-1}$ の範囲のピークと、Gバンドと呼ばれる $1560 \sim 1620 \text{ cm}^{-1}$ の範囲のピークを抽出し、この二つのピークの強度（ピークの面積）を、装置に付属のスペクトル解析ソフトで解析して、Dバンドの強度 I_D と、Gバンドの強度 I_G を算出した。これらの値から、強度比 I_D / I_G を算出した。

ー測定条件ー

励起レーザー：532 nm、レーザーパワー：10 mW（試料照射パワー：1.1 mW）、顕微配置：Backscattering、対物レンズ： $\times 100$ 倍、スポット径：1 μm 、露光時間：30 sec、観測波数：2000 $\text{cm}^{-1} \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ 、積算回数：6 回。

[0102] <実験例>

（原料カーボンブラック）

原料カーボンブラックとして、日鉄カーボン社製のニテロン#200、ニテロン#SH、東海カーボン社製のトーカブラック#4500、GFYを準備し、これら原料カーボンブラックに、後述する酸化処理、賦活処理工程、及び熱処理工程を施した。

[0103] 一方、原料カーボンブラックとして、ライオン（株）社製のケッチェンブラックEC300J、EC600JD、を準備した。これら原料カーボンブラックは、多孔質化されているので、後述する熱処理工程のみを施した。

[0104] 下記表1に、カーボンブラック年鑑No. 72（2022年）、カーボンブラック協会編、ケッチェンブラックの製品のホームページ掲載から、各々、引用した原料カーボンブラックの一次粒子径（算術平均粒子径）、DBP吸油量、BET比表面積の値を示す。

[0105]

[表1]

商品名	#200	#4500	#SH	GFY	EC300J	EC600JD
一次粒子径 (nm)	29	40	61	72	39.5	34.0
DBP吸油値 (mL/100g)	101	168	140	152	360 (15g法)	495 (9g法)
BET比表面積 (m ² /g)	75	58	25	32	800	1270

[0106] (酸化処理工程)

表2に従って、酸化処理として、オゾン処理工程（表中「O₃」と表記された欄の例）、又は酸素処理工程（表中「O₂」と表記された欄の例）のいずれかを実施した。

[0107] オゾン処理工程

コトヒラ工業社製の研究用オゾン発生器に、入力ガスとして純酸素を用いた。この装置のオゾンガスの生成原理は、いわゆる放電式であり、電極間の電圧と電流量、流通させるガス流速によりオゾン濃度を調整するものである。すなわち、オゾンと酸素の混合ガスが発生器からの出力ガスとなる。電極電圧は装置固定で入力の酸素ガスの流量が可変であり、流量は2 L／分とした。原料カーボンプラックは、表面積が大きいほどオゾンにより酸化されやすく、また、熱処理して結晶性を高めるほど酸化されにくくなる。原料カーボンプラックのオゾン酸化は発熱反応であるため、反応量が多いと熱がこもって局部的に温度上昇して着火するため、実験では、炭素が反応熱で着火しない程度にまでオゾン生成器からの出力ガスをアルゴンガスと混合することでオゾンを希釈し、酸化ガスとした。また、反応管に送るガス量を制御した。出力ガスとの接触時間、又は、電気炉内に反応管をセットして加熱することで、オゾン処理の反応量を調整した。

[0108] 具体的な反応装置では、外径35 mm φの縦型の石英反応管で、管内に石英ビーズを融着してなるフィルターを分散板として融着した。分散板の上に必要に応じて、繊維径の細い石英ウールを敷き詰め、その上に、原料カーボンプラックを載せ、下から上に酸化ガスを流して、系外に粉体が飛散しない

程度に流速を高め、反応ムラが小さくなるように、表 2 に示す流速に調整した。反応量は、質量変化で判断した。反応初期は酸素官能基賦与に伴う質量増が最大 0.5 % まで増加し、その後、質量減少に移行した。オゾン酸化後の細孔構造は窒素ガス吸着等温線で調査した。その結果、処理前と処理後で、等温線はほぼ重なり、すなわち、表面が焼失し、細孔内部の燃焼等による細孔径分布がオゾン酸化により変化していないことを確認した。

表 2 に、オゾン処理工程の制御因子である処理温度（電気炉の温度で制御）と、処理時間を記載した。

[0109] ー酸素処理工程ー

外径 50 mm ϕ の石英管内に、石英フィルター（細孔径 40 ~ 50 μ m）を分散板として融着した管を、反応管として用いた。反応管に、石英ウールを 1 cm 程度の高さに詰めて、その上に、造粒状態にある原料カーボンブラックを入れた。仕込みは概ね 20 ~ 25 g とし、反応管の下部から上部に向かって、乾燥空気、又は乾燥空気にアルゴンガスを混合したガスを、表 2 に示す流速で、酸化ガスとして流した。

酸素処理温度は、発熱反応による蓄熱で着火しないように注意しながら選定した。

原料カーボンブラックの種類によって、燃焼速度が異なるので、カーボンブラックごとに条件を注意深く選定することが重要である。

表 2 に、酸素処理工程の制御因子である処理温度（電気炉の温度で制御）と、処理時間を記載した。

[0110] （賦活処理工程）

外径 35 mm ϕ の石英管内に、石英フィルターを分散板として融着したものを反応管とし、分散板の上に石英ウールを 1 cm 程度の高さに入れ、その上に酸化原料カーボンブラックカーボンブラックを 5 g ~ 15 g 入れ、常用 1100 $^{\circ}$ C の縦型の電気炉内に反応管をセットした。

加熱前にアルゴンガスを反応管の下から上に向かって流して反応管内がアルゴンガスに置換してから 10 $^{\circ}$ C / 分で昇温を開始し、850 ~ 950 $^{\circ}$ C ま

で加熱し所定の温度に達してからCO₂ガスに切り替えた。流量は炉内温度の状態で線速度が1～2cm/秒となるように調整した。所定の時間処理した後、炉から反応管を取り出し、同時にアルゴンガスに切り替えて放冷した。室温近傍に冷却を確認後、多孔質原料カーボンブラックを取り出して質量を計測して、仕込み質量に対する収量の質量減少率（仕込み質量／回収した質量）を算出した。質量減少率が、55～80質量%の範囲になるように、賦活処理条件として、表2に示すように賦活温度と賦活時間を調整した。

[0111]（熱処理工程）

加熱炉として発熱体に黒鉛材料を用いる、いわゆる黒鉛化炉を用いた。容積約100ccの黒鉛製のつば内に、賦活処理工程で得られ多孔質原料カーボンブラックを入れ、アルゴンガスに減圧真空置換した後、数10分で炉内容積が置換できる程度のアルゴン流速で10℃毎分で昇温し、所定温度で一定時間保持した後に放冷し、室温近傍まで冷却し取り出した。熱処理温度の保持時間を可変とし、その条件を表2に示した。

[0112] 以上の工程を経て、各例の触媒担体用炭素材料（多孔質賦活カーボンブラック）を得た。

[0113] <膜電極接合体（MEA：Membrane Electrode Assembly）を作製>

（触媒の作製）

エタノール／水混合溶媒に、各例の触媒担体用炭素材料（多孔質賦活カーボンブラック）を加えて、超音波ホモジナイザーで2分間処理して分散させる。そこへジニトロジアンミン白金錯体の硝酸溶液を所定量加えて、白金担持率が40質量%になるように調整し、沸点よりも数度低い温度に保って、15時間オイルバスで攪拌した。

処理後、ろ過し、再度、蒸留水に分散させて、再ろ過し、真空乾燥90℃5時間処理して、触媒とした。

[0114]（インクの作製）

富士フィルム和光純薬社製のアイオノマー溶液を、エタノールで希釈して

固形分濃度を10質量％に調整した後、あらかじめ触媒を分散したエタノール溶液に、滴下して、超音波ホモジナイザーで分散をさらに進め、1mmφのガラスビーズで10～15時間攪拌した。このようにして触媒層形成用のインクを得た。

[0115] <MEAの作製>

テフロン（登録商標）シートの上に、上記インクを噴霧器で均一に塗布し、60℃空気流通乾燥機で乾燥し、触媒層が形成されたデカルを調製した。デカルから所定の36mmサイズの電極を切り出した。切り出した2枚の同じシートを正極と負極とし、ナフィオン膜の両面に正極と負極を合わせて、熱融着させた。このようにしてMEAを得た。

[0116] <電池評価>

（発電特性（高負荷特性）の評価）

各例の触媒担体用炭素材料（多孔質賦活カーボンブラック）を用いて作製したMEAについて、それぞれセルに組み込み、燃料電池測定装置にセットして、次の手順で燃料電池の性能評価を行った。

[0117] 反応ガスについては、カソード側に空気を、また、アノード側に純水素を、それぞれ利用率が25％と70％となるように、セル下流に設けられた背圧弁で圧力調整し、背圧0.04MPaで供給した。また、セル温度は80℃に設定し、また、供給する反応ガスについては、カソード及びアノード共に、加湿器中で80℃に保温された蒸留水でバブリングを行い、80℃のセルに対し、80℃加湿のガスを供給し発電評価を行った。

[0118] このような設定の下にセルに反応ガスを供給した条件下で、負荷を徐々に増やし、出力電圧が0.3Vに1時間保持した後のセルの出力電流密度で計測し、下記の合格ランクと不合格ランクの基準で評価を行った。結果を表2に示す。

〔合格ランク〕

A：出力電圧が0.3Vに1時間保持した後の電流密度が1200mA/cm²以上であるもの。

B：出力電圧が0.3Vに1時間保持した後の電流密度が1100mA/cm²以上であるもの。

[不合格ランク]

C：出力電圧が0.3Vに1時間保持した後の電流密度が1100mA/cm²未満であるもの。

[0119] 表2に、実験例の詳細を示す。

なお、表2中、「ガス種／ガス種：mL／分／mL／分」は、2種類のガス種の各々の流速を意味する。

[0120] [表2-1]

	原料カーボンブラック		酸化処理工程			還元処理工程			最終処理工程	
	種	一次粒子径 nm	ガス種/ガス種： mL/分/mL/分	処理温度 ℃	処理時間 hour	ガス種 H ₂ O/CO ₂	処理温度 ℃	重量減少率 %	処理温度 ℃	処理時間 hour
GFY-1	GFY	72	—	—	—	CO ₂	850	67.2	1600	1
GFY-2			—	—	—	—	850	71.2	1600	1
GFY-3			—	—	—	—	850	75.6	1600	1
GFY-4			O ₃ /Ar：1000/0	25	6	CO ₂	850	70.3	1600	1
GFY-5			O ₃ /Ar：1000/0	25	6	CO ₂	850	74.6	1600	1
GFY-6			O ₃ /Ar：1000/0	25	4	CO ₂	850	74.3	1600	1
GFY-7			O ₃ /Ar：1000/0	25	8	CO ₂	850	74.8	1600	1
GFY-8			O ₃ /Ar：1000/0	25	10	CO ₂	850	74.5	1600	1
GFY-9	GFY	72	O ₃ /Ar：800/200	50	4	CO ₂	850	73.5	1600	2
GFY-10			O ₃ /Ar：600/400	50	4	CO ₂	850	73.6	1600	2
GFY-11			O ₃ /Ar：400/600	50	4	CO ₂	850	74	1600	2
GFY-12			O ₃ /Ar：200/800	50	4	CO ₂	850	73.8	1600	2
GFY-13			O ₃ /Ar：200/800	70	4	CO ₂	850	74.1	1600	2
GFY-14			O ₃ /Ar：200/800	90	4	CO ₂	850	74.2	1600	2
GFY-15	GFY	72	O ₃ /Ar：800/400	40	5	CO ₂	850	77.6	1700	1
GFY-16			O ₃ /Ar：800/400	40	5	CO ₂	880	78.1	1700	2
GFY-17			O ₃ /Ar：800/400	40	5	CO ₂	880	77.9	1700	4
GFY-18			O ₃ /Ar：800/400	40	5	CO ₂	880	77.8	1700	8
GFY-19			O ₃ /Ar：800/400	40	5	CO ₂	880	77.5	1700	12
GFY-20	GFY	72	O ₃ /Ar：800/400	50	4	CO ₂	850	58.3	1600	1.5
GFY-21			O ₃ /Ar：800/400	50	4	CO ₂	850	64.3	1600	1.5
GFY-22			O ₃ /Ar：800/400	50	4	CO ₂	850	68.9	1600	1.5
GFY-23			O ₃ /Ar：800/400	50	4	CO ₂	850	78.3	1600	1.5
GFY-24			O ₃ /Ar：800/400	50	4	CO ₂	850	81.9	1600	1.5
GFY-25	GFY	72	O ₃ /Ar：800/400	50	4	CO ₂	850	76.5	1300	2
GFY-21			O ₃ /Ar：800/400	50	4	CO ₂	850	76.5	1400	2
GFY-22			O ₃ /Ar：800/400	50	4	CO ₂	850	76.5	1500	2
GFY-23			O ₃ /Ar：800/400	50	4	CO ₂	850	76.5	1600	2
GFY-24			O ₃ /Ar：800/400	50	4	CO ₂	850	76.5	2000	2

[0121]

[表2-2]

	原料カーボンブラック		酸化処理工程			還元処理工程			熱処理工程	
	種	一次粒子径	ガス種/ガス種:	処理温度	処理時間	ガス種	処理温度	重量減少率	処理温度	処理時間
		nm	mL/分/mL/分	℃	hour	H ₂ O/CO ₂	℃	%	℃	hour
GFY-25	GFY	72	O ₂ /Ar : 500/500	350	15	CO ₂	850	75.1	1600	2
GFY-26			O ₂ /Ar : 500/500	400	10	CO ₂	850	74.8	1600	2
GFY-27			O ₂ /Ar : 500/500	450	5	CO ₂	850	75.3	1600	2
GFY-28			O ₂ /Ar : 500/500	500	2	CO ₂	850	75.2	1600	2
GFY-29	GFY	72	O ₂ /Ar : 500/500	450	1	CO ₂	870	76.3	1600	2.5
GFY-30			O ₂ /Ar : 500/500	450	4	CO ₂	870	75.4	1600	2.5
GFY-31			O ₂ /Ar : 500/500	450	7	CO ₂	870	75.9	1600	2.5
GFY-32			O ₂ /Ar : 500/500	450	10	CO ₂	870	76.6	1600	2.5
GFY-33	GFY	72	O ₃ /Ar : 800/400	50	4	H ₂ O	800	71.3	1600	2
GFY-34			O ₃ /Ar : 800/400	50	4	H ₂ O	850	77.5	1600	2
4500-1	#4500	40	O ₃ /Ar : 800/400	50	4	CO ₂	850	71.6	1700	2.5
4500-2			O ₃ /Ar : 800/400	50	4	CO ₂	850	76.1	1800	2
SH-1	#SH	61	O ₃ /Ar : 800/400	50	4	CO ₂	850	72.3	1600	2
SH-2			O ₃ /Ar : 800/400	50	4	CO ₂	850	77.6	1600	2
200-1	#200	28	O ₃ /Ar : 800/400	50	4	CO ₂	850	70.2	1700	1.5
200-2			O ₃ /Ar : 800/400	50	4	CO ₂	850	75.3	1800	2
EC-1	EC0000	39.5							1600	1.5
EC-1	EC3000	34.0							1600	1.5

[0122]

[表2-3]

	特性				発電特性	備考
	BET比表面積	$\Delta V_{fin}/\Delta V_{ini}$	Δv_{ini}	I_D/I_G	高負荷特性	
	m^2/g		mL/g		mA/cm^2	
GFY-1	515	0.71	0.77	1.95	C	比較例
GFY-2	605	0.72	0.8	1.95	C	比較例
GFY-3	695	0.71	0.83	2	C	比較例
GFY-4	675	0.78	0.89	1.95	B	実施例
GFY-5	725	0.80	0.92	1.95	B	実施例
GFY-6	705	0.84	0.89	1.9	B	実施例
GFY-7	655	0.77	0.8	2.1	B	実施例
GFY-8	395	0.74	0.8	2.3	C	比較例
GFY-9	715	0.84	0.86	1.95	B	実施例
GFY-10	725	0.85	0.85	1.95	B	実施例
GFY-11	730	0.86	0.83	1.95	B	実施例
GFY-12	715	0.85	0.82	1.9	B	実施例
GFY-13	725	0.85	0.81	1.85	B	実施例
GFY-14	555	0.71	0.79	1.85	C	比較例
GFY-15	810	0.91	0.88	1.89	B	実施例
GFY-16	765	0.86	0.84	1.81	B	実施例
GFY-17	655	0.82	0.82	1.71	B	実施例
GFY-18	465	0.77	0.81	1.56	B	実施例
GFY-19	390	0.74	0.78	1.39	C	比較例
GFY-20	390	0.93	0.78	1.95	C	比較例
GFY-21	495	0.91	0.81	1.9	B	実施例
GFY-22	585	0.87	0.82	1.85	A	実施例
GFY-23	805	0.81	0.89	1.9	B	実施例
GFY-24	930	0.74	1.02	1.9	C	比較例
GFY-25	895	0.74	0.84	2.25	C	比較例
GFY-21	805	0.79	0.85	2.15	B	実施例
GFY-22	755	0.82	0.85	2.05	A	実施例
GFY-23	425	0.83	0.86	1.65	A	実施例
GFY-24	255	0.81	0.81	1.21	C	比較例

[0123]

[表2-4]

	特性				発電特性	備考
	BET比表面積	$\Delta V_{fin}/\Delta V_{ini}$	Δv_{ini}	I_D/I_G	高負荷特性	
	m^2/g		mL/g		mA/cm^2	
GFY-25	855	0.85	0.85	1.95	B	実施例
GFY-26	845	0.84	0.86	1.9	A	実施例
GFY-27	850	0.86	0.86	1.95	A	実施例
GFY-28	865	0.83	0.84	1.95	B	実施例
GFY-29	725	0.74	0.82	1.85	C	比較例
GFY-30	805	0.79	0.83	1.9	A	実施例
GFY-31	875	0.81	0.84	1.95	B	実施例
GFY-32	895	0.73	0.82	2.05	C	比較例
GFY-33	825	0.83	0.81	1.9	B	実施例
GFY-34	885	0.82	0.83	1.95	B	実施例
4500-1	1025	0.78	1.25	1.85	B	実施例
4500-2	985	0.8	1.21	1.75	A	実施例
SH-1	875	0.82	0.95	1.85	A	実施例
SH-2	935	0.83	0.94	1.8	B	実施例
200-1	1185	0.76	1.26	1.95	B	実施例
200-2	1050	0.78	1.29	1.85	B	実施例
EC-1	455	0.69	1.1	1.96	C	比較例
EC-1	325	0.74	0.85	2.15	C	比較例

[0124] 上記結果から、本実施例に該当する触媒担体用炭素材料（多孔質賦活カーボンブラック）は、比較例に該当する触媒担体用炭素材料に比べ、発電特性（特に、高負荷特性）に優れることがわかる。

また、参考例から、ライオン（株）社製のケッチェンブラックEC300J、EC600JDでは、十分な発電特性（特に、高負荷特性）が得られないことがわかる。

[0125] また、粒子径が大きい原料カーボンブラックを適用すると、一般には賦活に適さず細孔が発達せずBET表面積が大きくならないのが通例であるが、本開示の製造法を適用することにより、原料カーボンブラックの粒子径によらず、本開示の物性規定を満たせば優れた発電特性（特に、高負荷特性）を満たす触媒担体用炭素材料（多孔質賦活カーボンブラック）が得られることがわかる。すなわち、一次粒子径29nmから72nmの原料カーボンブラ

ックを適用した実施例は、いずれも優れた発電特性（特に、高負荷特性）を示した。これらから、一次粒子径20nm以上80nmの原料カーボンブラックを適用すると、優れた発電特性（特に、高負荷特性）の触媒担体用炭素材料（多孔質賦活カーボンブラック）が得られることがわかる

[0126] 符号の説明は、次の通りである。

100 固体高分子型燃料電池

110、120 セパレータ

130、140 ガス拡散層

150、160 触媒層

170 電解質膜

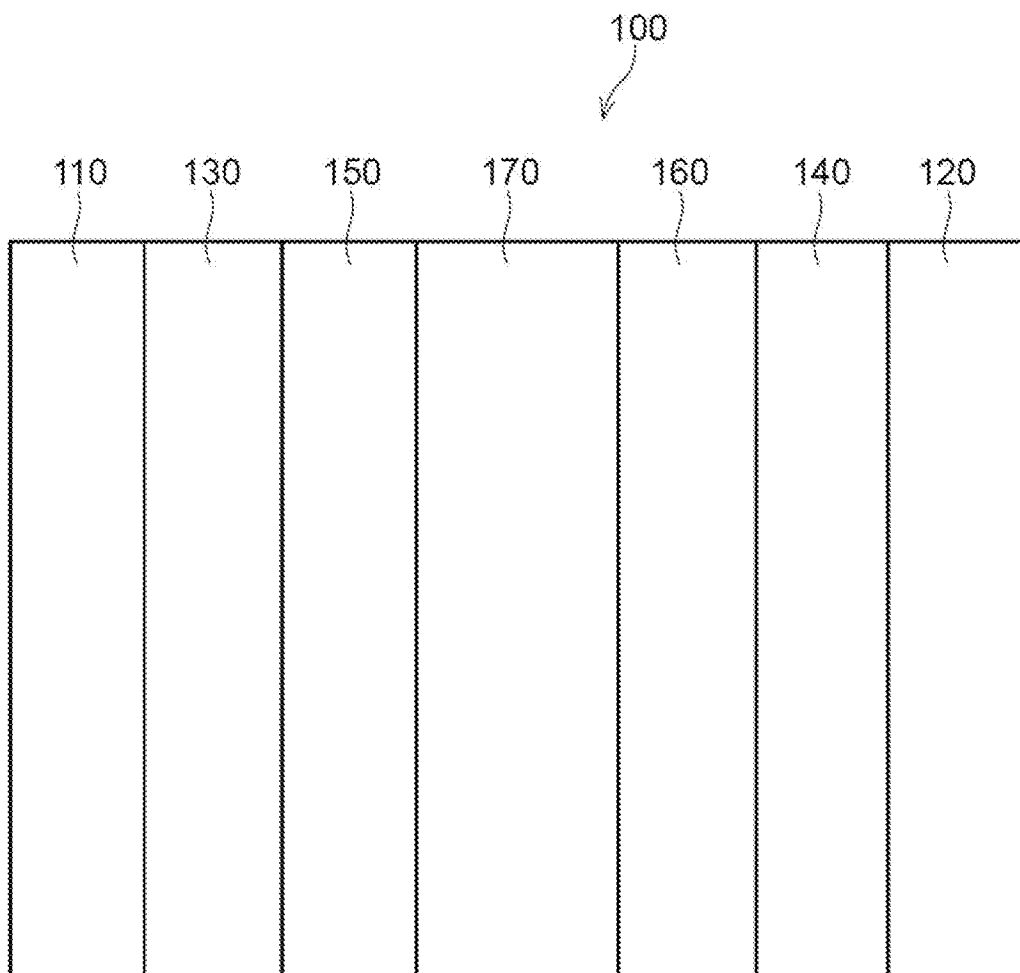
[0127] なお、日本国特許出願第2023-108953号の開示はその全体が参照により本明細書に取り込まれる。

本明細書に記載された全ての文献、特許出願、および技術規格は、個々の文献、特許出願、および技術規格が参照により取り込まれることが具体的かつ個々に記された場合と同程度に、本明細書中に参照により取り込まれる。

請求の範囲

- [請求項1] 下記要件（A）、及び（B）を満たす多孔質賦活カーボンブラックからなる固体高分子型燃料電池の触媒担体用炭素材料。
- （A）窒素ガス吸着等温線のBET解析により求められるBET比表面積 S_{BET} が $400 \sim 1200 \text{ m}^2/\text{g}$ である。
- （B）水銀ポロシメトリ法において、金型により前記多孔質賦活カーボンブラックを 100 MPa の圧力で加圧した後、及び金型により前記多孔質賦活カーボンブラックを 100 MPa の圧力で加圧する前の、水銀の挿入圧 10 MPa のときの水銀吸収量（ mL/g ）と水銀の挿入圧 100 MPa の水銀吸収量（ mL/g ）との差を、各々、 ΔV_{fin} 、 ΔV_{ini} とすると、比 $\Delta V_{\text{fin}}/\Delta V_{\text{ini}}$ が、 0.75 以上 0.95 以下である。
- [請求項2] さらに、下記要件（C）及び（D）の少なくとも一方を満たす請求項1に記載の固体高分子型燃料電池の触媒担体用炭素材料。
- （C）前記 ΔV_{ini} が 0.80 mL 以上 $1.50 \text{ mL}/\text{g}$ である。
- （D）ラマン分光測定により得られるラマンスペクトルにおいて、 $1300 \sim 1360 \text{ cm}^{-1}$ のDバンドの強度を I_{D} 、 $1560 \sim 1620 \text{ cm}^{-1}$ のGバンドの強度を I_{G} とすると、強度比 $I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$ が 1.40 以上 2.20 以下である。
- [請求項3] 請求項1又は請求項2に記載の固体高分子型燃料電池の触媒担体用炭素材料を含む固体高分子型燃料電池用触媒層。
- [請求項4] 請求項3に記載の固体高分子型燃料電池用触媒層を含む燃料電池。
- [請求項5] 前記固体高分子型燃料電池用触媒層は、カソード側の触媒層である請求項4に記載の燃料電池。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/023651

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01M 4/96 (2006.01)i; B01J 21/18 (2006.01)i; B01J 23/42 (2006.01)i; B01J 32/00 (2006.01)i; C01B 32/30 (2017.01)i; H01M 8/10 (2016.01)i FI: H01M4/96 B; B01J21/18 M; B01J23/42 M; B01J32/00; C01B32/30; H01M8/10 101 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M4/96; B01J21/18; B01J23/42; B01J32/00; C01B32/30; 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 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2019-008955 A (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA) 17 January 2019 (2019-01-17) paragraphs [0017]-[0082], fig. 1-3	1-5
A	WO 2018/182047 A1 (NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL CORPORATION) 04 October 2018 (2018-10-04) paragraphs [0024]-[0068], fig. 1-4	1-5
A	WO 2021/106838 A1 (AION KK) 03 June 2021 (2021-06-03) paragraphs [0021]-[0067], fig. 1-14	1-5
☐ 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 “D” document cited by the applicant in the international application “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 06 September 2024		Date of mailing of the international search report 17 September 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/023651

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
JP	2019-008955	A	17 January 2019	US	2018/0375139	A1	
				paragraphs [0026]-[0117], fig. 1-3			
				EP	3419090	A1	
				CN	109119643	A	
				KR	10-2019-0000791	A	

WO	2018/182047	A1	04 October 2018	US	2020/0055026	A1	
				paragraphs [0065]-[0138], fig. 1-4			
				EP	3605682	A1	
				CA	3058386	A1	
				CN	110495029	A	

WO	2021/106838	A1	03 June 2021	US	2022/0416243	A1	
				paragraphs [0036]-[0099], fig. 1(a)-14			
				CN	114788059	A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

H01M 4/96(2006.01)i; B01J 21/18(2006.01)i; B01J 23/42(2006.01)i; B01J 32/00(2006.01)i;
C01B 32/30(2017.01)i; H01M 8/10(2016.01)i
FI: H01M4/96 B; B01J21/18 M; B01J23/42 M; B01J32/00; C01B32/30; H01M8/10 101

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））

H01M4/96; B01J21/18; B01J23/42; B01J32/00; C01B32/30; 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 1971-2024年
日本国実用新案登録公報 1996-2024年
日本国登録実用新案公報 1994-2024年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2019-008955 A（トヨタ自動車株式会社）17.01.2019（2019-01-17） 段落[0017]-[0082]，図1-3	1-5
A	WO 2018/182047 A1（新日鐵住金株式会社）04.10.2018（2018-10-04） 段落[0024]-[0068]，図1-4	1-5
A	WO 2021/106838 A1（アイオン株式会社）03.06.2021（2021-06-03） 段落[0021]-[0067]，図1-14	1-5

☐ 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、一般的技术水準を示すもの
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
“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抵触するものではなく、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
06.09.2024

国際調査報告の発送日
17.09.2024

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

権限のある職員（特許庁審査官）

山本 雄一 4M 3123

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/023651

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2019-008955	A	17.01.2019	US	2018/0375139	A1	
				段落[0026]-[0117], 図1-3			
				EP	3419090	A1	
				CN	109119643	A	
				KR	10-2019-0000791	A	

WO	2018/182047	A1	04.10.2018	US	2020/0055026	A1	
				段落[0065]-[0138], 図1-4			
				EP	3605682	A1	
				CA	3058386	A1	
				CN	110495029	A	

WO	2021/106838	A1	03.06.2021	US	2022/0416243	A1	
				段落[0036]-[0099], 図1(a)-14			
				CN	114788059	A	
