(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)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2025/005292 A1

(51) 国際特許分類:
C09C 1/48 (2006.01) *H01M 8/10* (2016.01)
H01M 4/96 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2024/023655

(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 2023-108954 2023年6月30日(30.06.2023) JP

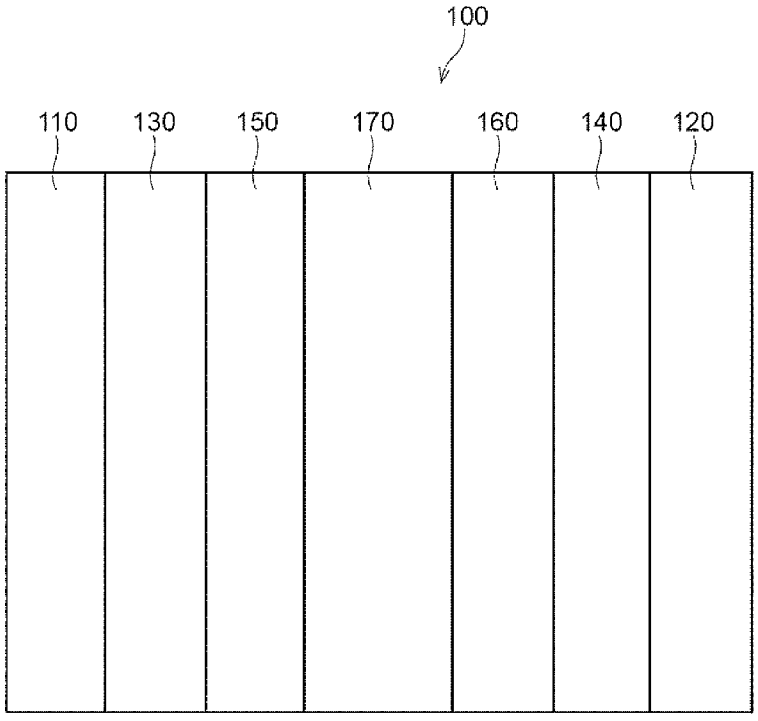
(71) 出願人: 日鉄ケミカル＆マテリアル株式会社(**NIPPON STEEL CHEMICAL & MATERIAL CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒1030027 東京都中央区日本橋一丁目１３番１号 Tokyo (JP).

(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

WO 2025/005292 A1

(54) Title: OXYGEN-TREATED CARBON BLACK, ACTIVATED CARBON BLACK, CARBON MATERIAL FOR CATALYST CARRIERS OF POLYMER ELECTROLYTE FUEL CELLS, CATALYST LAYER FOR POLYMER ELECTROLYTE FUEL CELLS, AND FUEL CELL

(54) 発明の名称： 酸素処理カーボンブラック、賦活カーボンブラック、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: Disclosed is a carbon material for catalyst carriers of polymer electrolyte fuel cells, the carbon material being composed of a porous activated carbon black that satisfies the requirements described below. (F) The BET specific surface area (m^2/g) is 400 to 1200. (G) If $\Sigma_{2\text{-}6}$ is the integrated value of the pore volumes of pores

［続葉有］

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)）

having a pore diameter of not less than 2 nm but less than 6 nm in the mesopore distribution, $\Sigma_{2\text{-}6}$ is not less than 0.20 but less than 0.70. (H) If $\Sigma_{2\text{-}6}$ is the integrated value of the pore volumes of pores having a pore diameter of not less than 2 nm but less than 6 nm and $\Sigma_{6\text{-}10}$ is the integrated value of the pore volumes of pores having a pore diameter of not less than 6 nm but less than 10 nm in the mesopore distribution, $\Sigma_{6\text{-}10}/\Sigma_{2\text{-}6}$ is 0.120 to 0.500. (I) If I_D is the intensity of the D-band and I_G is the intensity of the G-band in the Raman spectrum, I_D/I_G is 1.20 to 2.20.

(57) 要約：下記要件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。（Ｆ）ＢＥＴ比表面積（m^2／ｇ）が４００～１２００である。（Ｇ）メソ孔分布で、細孔径２～６ｎｍ未満の細孔容積の積算値をΣ_{2-6}とするとき、Σ_{2-6}が０．２０以上０．７０未満である。（Ｈ）メソ孔分布で、細孔径２～６ｎｍ未満の細孔容積の積算値をΣ_{2-6}、細孔径６～１０ｎｍ未満の細孔容積の積算値をΣ_{6-10}とするとき、$\Sigma_{6-10}/\Sigma_{2-6}$が０．１２０～０．５００である。（Ｉ）ラマンスペクトルで、Ｄバンドの強度をI_D、Ｇバンドの強度をI_Gとするとき、I_D/I_Gが１．２０～２．２０～である。

明　細　書

発明の名称 ：

酸素処理カーボンブラック、賦活カーボンブラック、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対の触媒層と、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。一対の触媒層のうち、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。

$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$　（$E_0 = 0V$）

[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（アイオノマー）、及び固体高分子電解質膜を通っ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っ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ってカソードに導入される。

[0005] 固体高分子形電解質膜は、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を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。

$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$ （$E_0 = 1.23V$）

[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、「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１μｍ以下の粒子の積算分布［％］をＤＬとし、粒子径１μｍ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径２０ｎｍ～２００ｎｍの範囲のモード径が４０ｎｍ～７０ｎｍであること。

[0009] 特許文献２には、「多孔質炭素材料であって、下記（１）、（２）、（３）および（４）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。

（１）空気雰囲気下で１０℃／分で昇温したときの熱重量分析により得られる微分熱重量曲線（ＤＴＧ）において、７５０℃における強度（I_{750}）と６９０℃近傍のピーク強度（I_{peak}）との強度比（I_{750}/I_{peak}）が０．１０以下であること。

（２）窒素ガス吸着等温線のＢＥＴ解析により求められるＢＥＴ比表面積が４００～１５００m^2／ｇであること。

（３）窒素ガス吸着等温線のDollimore-Heal法を用いた解析により求められる細孔径２～１０ｎｍの積算細孔容積V_{2-10}が０．４～１．５ｍＬ／ｇであること。

（４） 窒素ガス吸着等温線において、相対圧０．９５～０．９９における窒素ガス吸着量V_{macro}が３００～１２００ｃｃ（ＳＴＰ）／ｇであること。

[0010] 特許文献３には、「燃料電池触媒用炭素系担体（ｃａｒｂｏｎ－ｂａｓｅｄ ｓｕｐｐｏｒｔ）であって、前記炭素系担体はソリッドタイプ（ｓｏｌｉｄ ｔｙｐｅ）の担体であり、前記炭素系担体は、１００～４５０m^2／ｇの外表面積（ｅｘｔｅｒｎａｌ ｓｕｒｆａｃｅ ａｒｅａ）、０．２５～０．６５cm^3／ｇのメソ細孔容積（ｍｅｓｏｐｏｒｅ ｖｏｌｕｍｅ）、及び０．０１～０．０５cm^3／ｇの微小孔容積（ｍｉｃｒｏｐｏｒｅ ｖｏｌｕｍｅ）を有する（前記外表面積、前記メソ細孔容積、及び前記微小孔容積のそれぞれは無作為に取られた５個のサンプルからＢＥＴ（Ｂｒｕｎａｕｅｒ－Ｅｍｍｅｔｔ－Ｔｅｌｌｅｒ）分析器（Ｍｉｃｒｏｍｅｒｉｔｉｃｓ、

ＡＳＡＰ－２０２０）を用いて得た測定値の算術平均である）、素系担体。」が提案されている。

[0011] 特許文献４には、「細孔径が直径２ｎｍ以上４ｎｍ以下である細孔の累積細孔容積V_{2-4}と、細孔径が直径４ｎｍ超２０ｎｍ以下である細孔の累積細孔容積V_{4-20}との比であるV_{2-4}/V_{4-20}が、０．２０以上０．５５以下であり、官能基量が３％以上１０％以下である、触媒用カーボン担体。」が提案されている。

[0012] 特許文献５には、「Ｐ、Ａｓ、Ｓｂ、Ｂｉ、Ｖ、Ｎｂ、Ｔａ、ＦおよびＣｌのうち少なくとも１種をドープ剤としてドープされた酸化スズを含有する多孔質複合酸化物を含む電極触媒用担体であって、前記多孔質複合酸化物がシリカを含有し、当該担体の体積抵抗率が１０，０００Ω・ｃｍ以下であり、当該担体のＢＥＴ比表面積が５０～３００m^2／ｇであり、当該担体の細孔容積が０．２ｍｌ／ｇ以上であり、当該担体の細孔容積の５％以上が１０ｎｍ以下の細孔径を有する細孔によって占められていることを特徴とする電極触媒用担体。」が提案されている。

[0013] 特許文献１：特開２０２２－１５６９８５号公報

特許文献２：国際公開公報第２０２０／０６６０１０号

特許文献３：国際公開公報第２０２２／０８５９６３号

特許文献４：特開２０１９－８９０２１号公報

特許文献５：特開２０１７－１６２５７２号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0014] 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。

[0015] 一般に、ＰＥＦＣの耐久性低下の主要な原因の一つが触媒の劣化であり、炭素担体の酸化消耗と白金ナノ粒子の溶解がその要因である。これら二つの

要因は何れも電極の電位変動、中でも、１Ｖを超えるような高電位域を含む電位変動によって引き起こされる。

白金溶解の解決策は、粒子径を大きくして溶解までの時間を稼ぐ、というものである。

炭素担体の酸化消耗の解決策は、炭素担体の酸化による消耗を抑えるために、結晶性を高める（すなわち、結晶子の面内方向の大きさを大きく、且つ、積層厚みを厚くする）ことにより、酸化消耗の起点となる炭素網面のエッジの面積を減らすことで、酸化速度を遅らせるというものである。

[0016] 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相関し、炭素担体の立体構造（例えば樹枝状構造）がガス拡散性と相関する。

ガス拡散に適する細孔は、明確ではないが、数１０～１００ｎｍ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（具体的には、カーボンブラックのアグリゲート構造など）で、実現されている。

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。

[0017] しかし、特許文献１～５を含め、従来技術では、発電特性（特に、低負荷特性）及び耐久性の両立について、未だ、改善の余地がある。

[0018] 特許文献１及び特許文献２では、材料特有の細孔構造が触媒担体に適しており、優れた発電特性を示すが、長距離トラック等のヘビーデューティービークル（ＨＤＶ）用途の耐久性（耐酸化消耗性）を満たすには改善の余地がある。

特許文献３では、アセチレンブラックにメソ孔主体の細孔を形成し、耐久性は非常に優れ、加湿度の高い運転環境での発電特性には優れるが、実用上において重要な特性の一つである低負荷特性に改善の余地がある。

特許文献４では、ケッチェンブラックを原料にして、加熱処理により耐久性を高め、加熱により撥水性が高まり、触媒層の保湿性が低下することを防ぐために、含酸素官能意を賦与して耐久性と発電特性の両立を図ったものと推察される。しかし、加熱処理による細孔容積の減少が発電特性の低下につながり、（特に、低負荷特性）及び耐久性の高い次元での両立に改善の余地がある。

特許文献５では、細孔構造を持った酸化物の触媒担体が示されるが、酸化物自身の導電性は必要十分であっても、酸化物同士の接触抵抗が高く、触媒層のオーミックな抵抗が大きいという低負荷特性を含む発電特性の低下が生じる。

[0019] このように、従来技術では、発電特性（特に、低負荷特性）及び耐久性の両立について、未だ、改善の余地がある。加えて、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。

[0020] そこで、本開示の課題は、発電特性（特に、低負荷特性）と共に、耐久性に優れた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。

また、他の本開示の課題は、発電特性（特に、低負荷特性）と共に、耐久性に優れた固体高分子型燃料電池の触媒担体用炭素材料を得るのに適した酸素処理カーボンブラック、及び賦活カーボンブラックを提供することである。

課題を解決するための手段

[0021] 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）を満たす酸素処理カーボンブラック。

（Ａ）窒素ガス吸着により算出されるＢＥＴ比表面積をS_{BET}（m^2／ｇ）とするとき、酸素含有量（質量％）が、S_{BET}／１００以上８．００以下である。

＜２＞

さらに、下記要件（Ｂ）を満たす＜１＞に記載の酸素処理カーボンブラック。

（Ｂ）窒素ガス吸着により算出されるＢＥＴ比表面積をS_{BET}（m^2／ｇ）、酸素処理カーボンブラックの一次粒子径をＤ（ｎｍ）とするとき、S_{BET}（m^2／ｇ）が、５５００／Ｄ以上５００以下である。

＜３＞

下記要件（Ｃ）、（Ｄ）、及び（Ｅ）を同時に満たす賦活カーボンブラック。

（Ｃ）窒素ガス吸着等温線測定によって算出されるＢＥＴ比表面積（m^2／ｇ）が、７００以上１５００以下である。

（Ｄ）窒素ガス吸着等温線をＢＪＨ（Ｂａｒｒｅｔｔ　Ｊｏｙｎｅｒ　Ｈａｌｅｎｄａ）法を用いた解析により求められるメソ孔分布において、細孔径２ｎｍ以上６ｎｍ未満の細孔容積の積算値をΣ_{2-6}とするとき、Σ_{2-6}が０．２２以上１．００未満である。

（Ｅ）窒素ガス吸着等温線をＢＪＨ（Ｂａｒｒｅｔｔ　Ｊｏｙｎｅｒ　Ｈａｌｅｎｄａ）法を用いた解析により求められるメソ孔分布において、細孔径２ｎｍ以上６ｎｍ未満の細孔容積の積算値をΣ_{2-6}、細孔径６ｎｍ以上１０ｎｍ未満の細孔容積の積算値をΣ_{6-10}、とするとき、Σ_{6-10}／Σ_{2-6}が０．１００以上０．４９０以下である。

＜４＞

下記要件（Ｆ）、（Ｇ）、（Ｈ）、及び（Ｉ）を同時に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。

（Ｆ）窒素ガス吸着測定によるＢＥＴ比表面積（m^2／ｇ）が、４００以上１２００以下である。

（Ｇ）窒素ガス吸着等温線をＢＪＨ（Ｂａｒｒｅｔｔ　Ｊｏｙｎｅｒ　Ｈａｌｅｎｄａ）法を用いた解析により求められるメソ孔分布において、細孔径２ｎｍ以上６ｎｍ未満の細孔容積の積算値をΣ_{2-6}とするとき、Σ_{2-6}が０

．２０以上０．７０未満である。

（Ｈ）窒素ガス吸着等温線をＢＪＨ（Ｂａｒｒｅｔｔ　Ｊｏｙｎｅｒ　Ｈａｌｅｎｄａ）法を用いた解析により求められるメソ孔分布において、細孔径２ｎｍ以上６ｎｍ未満の細孔容積の積算値をΣ_{2-6}、細孔径６ｎｍ以上１０ｎｍ未満の細孔容積の積算値をΣ_{6-10}、とするとき、$\Sigma_{6-10}/\Sigma_{2-6}$が０．１２０以上０．５００以下である。

（Ｉ）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、１３００～１３６０ｃｍ$^{-1}$のＤバンドの強度をI_D、１５６０～１６２０ｃｍ$^{-1}$のＧバンドの強度をI_Gとするとき、I_D/I_Gが１．２０以上２．２０以下である。

＜５＞

＜４＞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。

＜６＞

＜５＞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。

＜７＞

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＜６＞に記載の燃料電池。

発明の効果

[0022] 本開示によれば、発電特性（特に、低負荷特性）と共に、耐久性に優れた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。

本開示によれば、発電特性（特に、低負荷特性）と共に、耐久性に優れた固体高分子型燃料電池の触媒担体用炭素材料を得るのに適した酸素処理カーボンブラック、及び賦活カーボンブラックが提供される。

図面の簡単な説明

[0023] [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。

[図2]図２は、窒素ガス吸着等温線をＢＪＨ（Ｂａｒｒｅｔｔ　Ｊｏｙｎｅｒ

Ｈａｌｅｎｄａ）法を用いた解析により求められるメソ孔分布における、細孔径２ｎｍ以上６ｎｍ未満の細孔容積の積算値Σ_{2-6}、及び細孔径２ｎｍ以上６ｎｍ未満の細孔容積の積算値をΣ_{2-6}、細孔径６ｎｍ以上１０ｎｍ未満の細孔容積の積算値Σ_{6-10}を説明するためのグラフである。

発明を実施するための形態

[0024] 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。

[0025] ＜酸素処理カーボンブラック、賦活カーボンブラック、固体高分子型燃料電池の触媒担体用炭素材料＞

本開示の酸素処理カーボンブラックは、後述する要件（Ａ）を満たす。本開示の酸素処理カーボンブラックは、後述する要件（Ｂ）を満たすことが好ましい。

本開示の賦活カーボンブラックは、後述する要件（Ｃ）、（Ｄ）、及び（Ｅ）を同時に満たす。

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（Ｆ）、（Ｇ）、（Ｈ）、及び（Ｉ）を同時に満たす多孔質賦活カーボンブラックからなる。

[0026] ここで、本開示の酸素処理カーボンブラックは、原料カーボンブラックに酸素処理を施したカーボンブラックである。

本開示の賦活カーボンブラックは、本開示の酸素処理カーボンブラックに

第一の賦活を施し、多孔質化されたカーボンブラックである。

本開示の触媒担体用炭素材料（多孔質賦活カーボンブラック）は、本開示の賦活カーボンブラックに、熱処理及び第二の賦活を施し、結晶性を高め、炭素材料（多孔質化されたカーボンブラック）である。

つまり、本開示の酸素処理カーボンブラックは、本開示の賦活カーボンブラック及び多孔質賦活カーボンブラックを製造するための中間体に該当する。

また、本開示の賦活カーボンブラックは、本開示の触媒担体用炭素材料（多孔質賦活カ
ーボンブラック）を製造するための中間体に該当する。

[0027] 本開示の触媒担体用炭素材料（多孔質賦活カーボンブラック）は、発電特性（特に、低負荷特性）と共に、耐久性に優れた炭素材料である。

そして、本開示の酸素処理カーボンブラック及び賦活カーボンブラックは、発電特性（特に、低負荷特性）と共に、耐久性に優れた炭素材料（つまり多孔質化賦活カーボンブラック）を得るのに適したカーボンブラックである。

本開示の触媒担体用炭素材料、酸素処理カーボンブラック及び賦活カーボンブラックは、次の知見により見出された。

[0028] 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大きい。カソード極での過電圧は、以下の３つが主要原因と考えられている。

（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）

[0029] 上記主要原因のうち、「（３）触媒反応の抵抗」を小さくすること、特に、触媒金属の利用率を支配する因子は、多孔質賦活カーボンブラックの細孔

内の触媒金属がアイオノマーと接触しているかどうかであり、アイオノマーの多孔質賦活カーボンブラックの細孔内への侵入しやすさである。

そこで、発明者らは、「（３）触媒反応の抵抗」の要因について、触媒金属の担持に適し、同時に、アイオノマーの侵入に適した細孔における、ガス吸着の細孔径分布について検討した。その結果、次の知見を得た。

[0030] （Ａ）触媒担体用炭素材料としての多孔質賦活カーボンブラックにおいて、アイオノマーの侵入と触媒金属の担持に最適な細孔径は、その細孔径のみを選択的に形成した細孔径分布を、窒素ガス吸着の細孔径分布により定量的評価できる。具体的には、触媒金属が細孔内に担持され、且つ、アイオノマーが細孔内に侵入しやすい細孔構造としては、細孔径２ｎｍ以上６ｎｍ未満の細孔容積が大きく、細孔径６ｎｍ以上１０ｎｍ以下の細孔容積ができるだけ小さくことが重要である。

（Ｂ）原料カーボンブラックに、酸素処理を施すことにより、要件（Ａ）を満たす酸素処理カーボンブラックが得られる。ここで、酸素処理とは、原料カーボンブラックを低温で酸化することで、原料カーボンブラックに細孔を形成すると同時に、細孔内に多数の酸素含有官能基を付与する処理である。

酸素処理カーボンブラックにおいて、酸素含有官能基を持った細孔は第一の賦活のとき、水蒸気又はCO_2等の賦活ガスを酸素処理カーボンブラック内部に導入する役目と同時に、酸素含有官能基が、賦活が進行しやすい表面構造を形成すると推測される。それにより、多孔質化され、要件（Ｃ）～（Ｅ）を満たす賦活カーボンブラックが得られる。

（Ｃ）上記（Ａ）と（Ｂ）で作った、賦活カーボンブラックの細孔構造は、耐久性を高めるために不活性雰囲気中で熱処理を施す。しかし、その過程で、細孔が潰れるという副作用をもたらす。このまま触媒担体として用いると、主に細孔容積が小さい、ＢＥＴ比表面積が小さいことが原因で、発電特性（特に低負荷特性）が低下する。熱処理後に、再度、水蒸気又はCO_2等の賦活ガスで第二の賦活を行うことで、表面の荒れを抑制した状態で、熱処理

前に近い細孔構造が形成される。それにより、要件（Ｆ）～（Ｉ）を満たす多孔質賦活カーボンブラックが得られる。

[0031] 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、低負荷特性）と共に、耐久性に優れた炭素材料となることが見出された。

また、本開示の酸素処理カーボンブラック及び賦活カーボンブラックは、発電特性（特に、低負荷特性）と共に、耐久性に優れた炭素材料（つまり多孔質化賦活カーボンブラック）を得るのに適したカーボンブラックとなることが見出された。

[0032] 以下、本開示の酸素処理カーボンブラック、賦活カーボンブラック、触媒担体用炭素材料（つまり多孔質賦活カーボンブラック）の詳細について説明する。

[0033] ［酸素処理カーボンブラック］

市販の原料カーボンブラックは細孔がないものとされているが、実際には、同じ粒子径であっても窒素ガス吸着による表面積の大きさは異なる。また、粒子径が小さい方が、表面積が大きい傾向が認められる。

第一の賦活の観点から、原料カーボンブラックを選定するとき、第一の賦活後に形成される細孔容積が大きく、ＢＥＴ比表面積も大きくなるのは、同じ粒子径であればＢＥＴ比表面積の大きい原料カーボンブラックである。

一方で、第一の賦活による細孔構造の発達には、第一の賦活の対象である酸素処理カーボンブラックの酸素含有量が多い方が、好ましい。この現象は、おそらく、賦活でCO_2となって焼失する部位が、酸素を多く含む部位と相関するため考えられる。すなわち、酸素含有官能基が付いた結晶子部位が選択的に賦活で酸化される起点となると推察する。

酸素含有官能基の付与する処理（すなわち、酸素含有量及びＢＥＴ比表面積の増加が同時に生じる処理）として、空気による酸素処理を原料カーボンブラックに施す。具体的には、酸素を酸化剤として含む酸化ガス（例えば、空気と不活性ガスで希釈した酸化ガス）の流通下において、原料カーボンブラックを加熱処理する。

[0034] このような目的に適した酸素処理で得られる酸化処理カーボンブラックは、要件（Ａ）を満たし、好ましくは要件（Ａ）及び（Ｂ）を満たす。

[0035]（要件（Ａ））

（Ａ）窒素ガス吸着により算出されるＢＥＴ比表面積をS_{BET}（m^2／ｇ）とすると、酸素含有量（質量％）が、S_{BET}／１００以上、８．００以下である。

[0036] 酸化ガスによる原料カーボンブラックの酸素処理過程で、原料カーボンブラックに細孔が形成され、ＢＥＴ比表面積が増大する。同時に、細孔の表面には酸素を含む種々の官能基が導入される。酸素処理の温度により付加される官能基の種類は変化するものと推察される。

例えば、カルボキシル基は最も熱的安定性が低く、具体的には、酸素処理温度が３５０℃以上の酸素処理では存在量が少なくなる。酸素処理温度が５００℃を超えると、水酸基及びラクトン基も存在量が激減する。そして、環状エーテル型、キノン型等の酸素含有官能基は、酸素処理温度が５００℃以上の高温域での安定官能基となる。

[0037] 酸素処理後の酸素処理カーボンブラックに、例えば、水蒸気又はCO_2の賦活ガス雰囲気、８００℃以上の温度での第一の賦活を施したとき、多くの酸素含有官能基は、CO_2ガスとして脱離する。それにより、酸素含有官能基が付く細孔表面の炭素原子を持ち去り、細孔を炭素原子１個分だけ広げる作用が生じると推測される。また、酸素含有官能基の脱離の際に、芳香族環を破壊し、第一の賦活の反応が進行しやすくなる作用が生じると推測される。

[0038] 酸素含有官能基の種類によらず、上記作用は生じ、酸素処理カーボンブラックの酸素含有量は、第一の賦活による細孔発達に応じて定量的に規定することができる。

[0039] 酸素処理カーボンブラックの酸素含有量は、ＢＥＴ比表面積に正の相関で増加するので

、酸素含有量の好ましい範囲は、ＢＥＴ比表面積の関数となる。

酸素処理カーボンブラックの下限がS_{BET}／１００質量％以上であると、第

一の賦活での特定の細孔径の細孔発達をもたらす。

酸素処理カーボンブラックの上限は、酸素処理をしすぎると表面荒れをもたらすので、ＢＥＴ比表面積により決定される。したがって、酸素処理カーボンブラックのＢＥＴ比表面積の上限に応じた、酸素処理カーボンブラックの酸素含有量の上限がある。具体的には、酸素処理カーボンブラックの酸素含有量の上限は８．００質量％以下である。

[0040] 酸素処理カーボンブラックの酸素含有量がS_{BET}／１００質量％未満である場合、酸素処理カーボンブラックの酸素含有官能基量が少な過ぎて、第一の賦活による特定の細孔径の細孔発達への寄与が認められない。その結果、発電特性（特に低負荷特性）が改善されない。

酸素処理カーボンブラックの酸素含有量が８．００質量％超えである場合、酸素処理カーボンブラックの表面荒れが大きすぎるために、アイオノマーの多孔質賦活カーボンブラックの被覆に不均一性を生じる。その結果、細孔内に侵入するアイオノマーの量が減少して触媒利用率が低下し、最終的に発電特性（特に低負荷特性）の低下を伴ってしまう。

[0041] 酸素処理カーボンブラックの酸素含有量の下限値は、S_{BET}／９０質量％以上が好ましく、S_{BET}／８０質量％以上がより好ましい。

酸素処理カーボンブラックの酸素含有量の上限値は、７．５０質量％以下が好ましく、７．００質量％以下がより好ましい。

[0042] 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。

[0043]（要件（Ｂ））

（Ｂ）窒素ガス吸着により算出されるＢＥＴ比表面積をS_{BET}（m^2／ｇ）、酸素処理カーボンブラックの一次粒子径をＤ（ｎｍ）とするとき、S_{BET}（m^2／ｇ）が、５５００／Ｄ以上５００以下である。

[0044] 酸素処理カーボンブラックのＢＥＴ比表面積S_{BET}（m_2／ｇ）は、酸素処理カーボンブラックの密度が一定と仮定すると、例えば、市販のファーネスブラックは、式：S_{BET}＝２４００／ＤＦ（ここにで、ＤＦはファーネスブラ

ックのカーボンブラックの一次粒子径（ｎｍ））によって近似的に表させる。

酸素処理カーボンブラックのＢＥＴ比表面積には、原料カーボンブラックのＢＥＴ比表面積に、酸素処理により導入される細孔のＢＥＴ比表面積が加算されることになる。そして、加算されるＢＥＴ比表面積も一次粒子径に反比例する。

[0045] そのため、第一の賦活での特定の細孔径の細孔発達に最低限の効果をもたらすための、酸素処理カーボンブラックのＢＥＴ表面積S_{BET}の下限値は、５５００／Ｄｍ^2／ｇ以上が好ましい。

酸素処理カーボンブラックのＢＥＴ表面積S_{BET}の上限値は、５００ｍ^2／ｇ以下が好ましい。化処理カーボンブラックのＢＥＴ表面積S_{BET}５００ｍ^2／ｇ超えであると、酸素処理カーボンブラックの表面荒れが大きすぎるために、アイオノマーの多孔質賦活カーボンブラックの被覆に不均一性を生じる。その結果、細孔内に侵入するアイオノマーの量が減少して触媒利用率が低下し、最終的に発電特性（特に低負荷特性）の低下を伴ってしまう。

[0046] 酸素処理カーボンブラックのＢＥＴ表面積S_{BET}の下限値は、５６００／Ｄｍ^2／ｇ以上がより好ましく、５８００／Ｄｍ^2／ｇ以上がさらに好ましい。

[0047] 酸素処理カーボンブラックのＢＥＴ表面積S_{BET}の上限値は、４８０ｍ^2／ｇ以下が好ましく、４６０ｍ^2／ｇ以下がより好ましい。

[0048] なお、一次粒子径は、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。

酸素処理カーボンブラックの一次粒子径は、原料カーボンブラックの一次粒子径と同等であり、２０ｎｍ以上８０ｎｍ以下が好ましい。

[0049] ［賦活カーボンブラック］

触媒担体に適した多孔質賦活カーボンブラックの細孔構造は、（１）触媒金属を担持するサイトが多いこと（ＢＥＴ被覆面積が大きいこと）、（２）触媒金属の大きさである２～５ｎｍを収容するのに適した２ｎｍ以上６ｎｍ未満の細孔径の細孔容積が大きいこと、（３）必要な細孔径の細孔だけが存

在し、発電特性（特に低負荷特性）の低下につながる表面荒れに相当する６ｎｍ以上１０ｎｍ以下の小さい細孔径の細孔容積が、２ｎｍ以上６ｎｍ未満の細孔径の細孔容積に対して相対的に小さいこと、が重要である。

[0050] このような目的に適した、触媒担体としての多孔質賦活カーボンブラックの中間体である本開示の賦活カーボンブラックは、下記要件（Ｃ）、（Ｄ）及び（Ｅ）を満たす。

[0051]（要件（Ｃ））

（Ｃ）窒素ガス吸着等温線測定によって算出されるＢＥＴ比表面積（m^2／ｇ）が、７００以上１５００以下である。

[0052] 賦活カーボンブラックのＢＥＴ比表面積が７００m^2／ｇ未満である場合、賦活カーボンブラックの熱処理後のＢＥＴ表面積が小さくなり過ぎる。そのため、第二の賦活で表面の荒れを伴わない十分なＢＥＴ表面積を得ることができない。その結果、発電特性（特に低負荷特性）が低下する。

賦活カーボンブラックのＢＥＴ比表面積が１５００m^2／ｇを超える場合、細孔を形作る炭素壁の厚みが炭素層数枚となってしまう。そのため、賦活カーボンブラックに対して熱処理して、高結晶化を狙っても、炭素層積層厚みが薄いため、耐久性を高めることができない。

[0053] 賦活カーボンブラックのＢＥＴ比表面積の下限値は、７５０m^2／ｇ以上が好ましく、８００m^2／ｇ以上がより好ましい。

賦活カーボンブラックのＢＥＴ比表面積の上限値は、１４５０m^2／ｇ以下が好ましく、１４００m^2／ｇ以下がより好ましい。

[0054] 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。

[0055]（要件（Ｄ））

（Ｄ）窒素ガス吸着等温線をＢＪＨ（Ｂａｒｒｅｔｔ　Ｊｏｙｎｅｒ　Ｈａｌｅｎｄａ）法を用いた解析により求められるメソ孔分布において、細孔径（つまり細孔直径）２ｎｍ以上６ｎｍ未満の細孔容積の積算値をΣ_{2-6}とするとき、Σ_{2-6}が０．２２以上１．００未満である。

[0056] 賦活カーボンブラックの細孔容積の積算値Σ_{2-6}が０．２２未満である場合、賦活カーボンブラックに熱処理及び第二の賦活を施した多孔質賦活カーボンブラックの細孔容積の積算値Σ_{2-6}も小さくなる。それにより、多孔質賦活カーボンブラックの触媒金属の
単位質量当たりの担持量が少なくなり、触媒金属量を一定にするために炭素量が多くなる。そして、相当する触媒層の厚みの増加を生じる。触媒層の厚み増加は触媒層中のガス拡散を阻害するため、発電特性（特に低負荷特性）の低下を招く。

賦活カーボンブラックの細孔容積の積算値Σ_{2-6}が１．００以上である場合、細孔を形作る炭素壁の厚みが非常に薄くなる。そのため、賦活カーボンブラックの熱処理により、高結晶化を狙っても、炭素層積層厚みが薄いため、耐久性を高めることができない。

[0057] 賦活カーボンブラックの細孔容積の積算値Σ_{2-6}の下限値は、０．２３以上が好ましく、０．２４以上がより好ましい。

賦活カーボンブラックの細孔容積の積算値Σ_{2-6}の上限値は、０．９５以下が好ましく、０．９０以下がより好ましい。

[0058] なお、メソ孔分布のける細孔容積の積算値Σ_{2-6}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。

[0059]（要件（Ｅ））

（Ｅ）窒素ガス吸着等温線をＢＪＨ（Ｂａｒｒｅｔｔ　Ｊｏｙｎｅｒ　Ｈａｌｅｎｄａ）法を用いた解析により求められるメソ孔分布において、細孔径（つまり細孔直径）２ｎｍ以上６ｎｍ未満の細孔容積の積算値をΣ_{2-6}、細孔径（つまり細孔直径）６ｎｍ以上１０ｎｍ未満の細孔容積の積算値をΣ_{6-10}、とするとき、$\Sigma_{6-10}/\Sigma_{2-6}$が０．１００以上０．４９０以下である。

[0060] 賦活カーボンブラックの比$\Sigma_{6-10}/\Sigma_{2-6}$の下限値は、賦活カーボンブラックのミクロ孔の導入を過剰にして、水蒸気又はCO_2等の賦活ガスによる第一の賦活を注意深く進めても、予測を含め実質上、到達し得る限界値を示す、そのため、賦活カーボンブラックの比$\Sigma_{6-10}/\Sigma_{2-6}$の下限値は０．１０

０であり、下限値に近付けば近づくほど発電特性（特に低負荷特性）がより向上する。

賦活カーボンブラックの比$\Sigma_{6-10}/\Sigma_{2-6}$ががＯ．４９０超えである場合、賦活カーボンブラックの表面荒れが大きすぎるために、アイオノマーの多孔質賦活カーボンブラックの被覆に不均一性を生じる。その結果、細孔内に侵入するアイオノマーの量が減少して触媒利用率が低下し、最終的に発電特性（特に低負荷特性）の低下を伴ってしまう。

[0061] 賦活カーボンブラックの比$\Sigma_{6-10}/\Sigma_{2-6}$の下限値は、０．１１０以上が好ましく、０．１２０以上がより好ましい。

賦活カーボンブラックの比$\Sigma_{6-10}/\Sigma_{2-6}$の上限値は、０．４８０以下が好ましく、０．４７０以下がより好ましい。

[0062] なお、メソ孔分布のける比$\Sigma_{6-10}/\Sigma_{2-6}$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。

[0063] ［触媒担体用炭素材料（多孔質賦活カーボンブラック）］

触媒担体に適した多孔質賦活カーボンブラックの細孔構造は、中間体である賦活カーボンブラックの細孔構造と共通となる。ただし、多孔質賦活カーボンブラックは、賦活カーボンブラックの熱処理及び第二の賦活により、結晶性（つまり耐久性）を高めた上で、一定の細孔容積を持った細孔構造を得るために、賦活カーボンブラックの細孔構造はより発達した細孔構造が要請される。

[0064] このような目的に適した、触媒担体としての多孔質賦活カーボンブラックは、下記要件（Ｆ）、（Ｇ）、（Ｈ）及び（Ｉ）を満たす。

[0065] （要件（Ｆ））

（Ｆ）窒素ガス吸着測定によるＢＥＴ比表面積（m^2/g）が、４００以上１２００以下である。

[0066] 多孔質賦活カーボンブラックのＢＥＴ比表面積が４００m^2/g未満である場合、多孔質賦活カーボン部落の利点である粒子内にできるだけ多数の触媒金属を担持することができなくなる。それにより、同じ数の触媒金属を担持

するのに必要な多孔質賦活カーボンブラックの数が多くなる。すなわち、触媒層が厚くなる。その結果、触媒層内の酸化性ガスの拡散距離が長くなり、低負荷特性の低下につながる。

多孔質賦活カーボンブラックのＢＥＴ比表面積が１２００ｍ^2／ｇを超える場合、細孔構造を形成する炭素壁の厚みが薄くなる。具体的には、炭素網面の平均積層枚数が３枚以下となり、機械的強度が弱く、且つ、ナノサイズの触媒金属による炭素壁の酸化消耗の際に、積層枚数が薄くなり炭素の消耗量が少ないにもかかわらず構造的破壊を生じやすくなる。耐久に伴う発電特性を低下が加速される。

[0067] 多孔質賦活カーボンブラックのＢＥＴ比表面積の下限値は、４５０ｍ^2／ｇ以上が好ましく、５００ｍ^2／ｇ以上がより好ましい。

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

[0068] 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。

[0069]（要件（Ｇ））

（Ｇ）窒素ガス吸着等温線をＢＪＨ（Ｂａｒｒｅｔｔ　Ｊｏｙｎｅｒ　Ｈａｌｅｎｄａ）法を用いた解析により求められるメソ孔分布において、細孔径（つまり細孔直径）２ｎｍ以上６ｎｍ未満の細孔容積の積算値をΣ_{2-6}とするとき、Σ_{2-6}が０．２０以上０．７０未満である。

[0070] 多孔質賦活カーボンブラックの細孔容積の積算値Σ_{2-6}が０．２０未満である場合、多孔質賦活カーボンブラックの細孔容積が小さくなる。それにより、多孔質賦活カーボンブラックの触媒金属の単位質量当たりの担持量が少なくなり、触媒金属量を一定にするために炭素量が多くなる。そして、相当する触媒層の厚みの増加を生じる。触媒層の厚み増加は触媒層中のガス拡散を阻害するため、発電特性（特に低負荷特性）の低下を招く。

多孔質賦活カーボンブラックの細孔容積の積算値Σ_{2-6}が０．７０以上である場合、細孔を形作る炭素壁の厚みが非常に薄くなる。そのため、耐久性を

高めることができない。

[0071] 多孔質賦活カーボンブラックの細孔容積の積算値Σ_{2-6}の下限値は、０．２２以上が好ましく、０．２３以上がより好ましく、０．２４以上がさらに好ましい。

多孔質賦活カーボンブラックの細孔容積の積算値Σ_{2-6}の上限値は、０．６８以下が好ましく、０．６５以下がより好ましい。

[0072] なお、メソ孔分布のける細孔容積の積算値Σ_{2-6}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。

[0073]（要件（Ｈ））

（Ｈ）窒素ガス吸着等温線をＢＪＨ（Ｂａｒｒｅｔｔ　Ｊｏｙｎｅｒ　Ｈａｌｅｎｄａ）法を用いた解析により求められるメソ孔分布において、細孔径２ｎｍ以上６ｎｍ未満の細孔容積の積算値をΣ_{2-6}、細孔径６ｎｍ以上１０ｎｍ未満の細孔容積の積算値をΣ_{6-10}、とするとき、$\Sigma_{6-10}/\Sigma_{2-6}$が０．１２０以上０．５００以下である。

[0074] 多孔質賦活カーボンブラックの比$\Sigma_{6-10}/\Sigma_{2-6}$の下限値は、多孔質賦活カーボンブラックのミクロ孔の導入を過剰にして、水蒸気又はCO_2等の賦活ガスによる第二の賦活を注意深く進めても、予測を含め実質上、到達し得る限界値を示す、そのため、多孔質賦活カーボンブラックの比$\Sigma_{6-10}/\Sigma_{2-6}$の下限値は０．１２０であり、下限値に近付けば近づくほど発電特性（特に低負荷特性）がより向上する。

多孔質賦活カーボンブラックの比$\Sigma_{6-10}/\Sigma_{2-6}$が０．５００超えである場合、多孔質賦活カーボンブラックの表面荒れが大きすぎるために、アイオノマーの多孔質賦活カーボンブラックの被覆に不均一性を生じる。その結果、細孔内に侵入するアイオノマーの量が減少して触媒利用率が低下し、最終的に発電特性（特に低負荷特性）の低下を伴ってしまう。

[0075] 多孔質賦活カーボンブラックの比$\Sigma_{6-10}/\Sigma_{2-6}$の下限値は、０．１２５以上が好ましく、０．１３０以上がより好ましい。

多孔質賦活カーボンブラックの比$\Sigma_{6-10}/\Sigma_{2-6}$の上限値は、０．３８０

以下が好ましく、０．３７０以下がより好ましく、０．３６０以下がさらに好ましい。

[0076] なお、メソ孔分布のける比$\Sigma_{6-10}/\Sigma_{2-6}$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。

[0077]（要件（Ｉ））

（Ｉ）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、１３００～１３６０ｃｍ$^{-1}$のＤバンドの強度をI_D、１５６０～１６２０ｃｍ$^{-1}$のＧバンドの強度をI_Gとするとき、I_D/I_Gが１．２０以上２．２０以下である。

[0078] 触媒担体用炭素材料としての多孔質賦活カーボンブラックの耐久性は、すなわち、１Ｖを超える高電位に保持されたときの、（１）多孔質賦活カーボンブラックのエッジ部の酸化消耗、及び（２）ナノサイズの触媒金属が担持された状態で、触媒金属が接触した部位の局所的な酸化消耗の二つの酸化消耗に対しての耐久性が求められる。

この耐久性を高めるための対策は、多孔質賦活カーボンブラックの結晶性の向上である。結晶性の向上により、炭素網面の大きさの増大と積層枚数の増加の双方により、多孔質賦活カーボンブラックの酸化消耗耐性が向上する。

[0079] ラマン分光測定により得られる多孔質賦活カーボンブラックのラマンスペクトルにおいて、炭素網面のエッジ面積の大小を反映するＤバンドのピーク（１３００～１３６０ｃｍ$^{-1}$のピーク）と、炭素網面の大きさと積層枚数を反映するＧバンドのピーク（１５６０～１６２０ｃｍ$^{-1}$ピーク）の二つのピークのスペクトルから、多孔質賦活カーボンブラックの結晶性に関する情報を得ることが可能である。すなわち、Ｄバンドのピークの面積、Ｇバンドのピークの面積が、各々、測定対象の炭素材料の中に含まれる非晶質な領域の体積、結晶質な領域の体積に相当すると一般に考えられている。なお、本明細書では、ラマンスペクトルのピークの面積を強度と記載している。したがって、Ｄバンドの強度I_D、Ｇバンドの強度をI_Gとするとき、その強度比：

I_D/I_Gは、結晶性の高さを反映する指標となる。

第一の賦活により得られた賦活カーボンブラックを、１４００～１９００℃、不活性雰囲気中での熱処理（黒鉛化処理とも呼ばれる）及び第二の賦活した多孔質賦活カーボンブラックにおいて、ＤバンドとＧバンドの強度比I_D/I_Gは、熱処理による結晶性の変化を敏感に反映する。

[0080] そのため、多孔質賦活カーボンブラックの強度比I_D/I_Gが、１．２０以上２．２０以下であると、結晶性が高まり、耐久性が向上する。

多孔質賦活カーボンブラックの強度比I_D/I_Gが１．２０未満である場合、要件（Ｃ）～要件（Ｈ）を維持することができず、発電特性（特に低負荷特性）が低下する。

多孔質賦活カーボンブラックの強度比I_D/I_Gが２．２０超えである場合、結晶性の程度が低すぎるため、耐久性改善が認められない。

[0081] 多孔質賦活カーボンブラックの強度比I_D/I_Gは、１．２０以上２．１０以下が好ましく、１．２０以上２．００以下がより好ましい。

[0082] 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。

[0083] ＜酸素処理カーボンブラック、賦活カーボンブラック、固体高分子型燃料電池の触媒担体用炭素材料（多孔質賦活カーボンブラック）の製造方法＞

以下、酸素処理カーボンブラック、賦活カーボンブラック、固体高分子型燃料電池の触媒担体用炭素材料（多孔質賦活カーボンブラック）の製造方法の一例について説明する。

[0084] 本開示の触媒担体用炭素材料（多孔質賦活カーボンブラック）の製造方法は、下記

４つの工程を有する。

酸素処理工程；原料カーボンブラックを酸素処理し、酸素処理カーボンブラックを得る酸素処理工程

第一の賦活工程：酸素処理カーボンブラックに第一の賦活を施し、賦活カーボンブラックを得る第一の賦活工程

熱処理工程；賦活カーボンブラックを熱処理して、熱処理賦活カーボンブラックを得る熱処理工程

第二の賦活工程：熱処理賦活カーボンブラックに第二の賦活を施し、多孔質賦活カーボンブラックを得る第二の賦活工程

[0085] 本開示の触媒担体用炭素材料（多孔質賦活カーボンブラック）の製造方法では、上記工程を経ることで、要件（Ｆ）～（Ｉ）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。

[0086] 本開示の賦活カーボンブラックの製造方法は、上記酸素処理工程、及び上記第一の賦活工程を有する。

本開示の賦活カーボンブラックの製造方法では、上記工程を経ることで、要件（Ｃ）～（Ｅ）を満たす賦活カーボンブラックが得られる。

[0087] 本開示の酸素処理カーボンブラックの製造方法は、上記酸素処理工程を有する。

本開示の酸素処理カーボンブラックの製造方法では、上記工程を経ることで、要件（Ａ）（好ましくは要件（Ａ）～（Ｂ））を満たす酸素処理カーボンブラックが得られる。

[0088] 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。

[0089]（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の二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。

[0090]－一次粒子径－

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超えで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。

第一の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、表面近傍は酸素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比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。

[0091] 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タログ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タログ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＝Σｎ$_{i}$ｄｉ／Σｎ$_{i}$、ここに、ｎ$_{i}$は粒子径ｄ$_{i}$の個数である。

[0092] －立体構造－

燃料電池の触媒担体に適した構造として、立体構造が発達した多孔質賦活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。

[0093] 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、いわゆるカタログ掲載の値であり、本開示における物性規定おいても、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、８０ｍＬ／１００ｇ以上が好ましく、より好ましくは１００ｍＬ／１００ｇ、更に好ましくは、１２０ｍＬ／１００ｇである。

原料カーボンブラックの比重が凡そ１．８ｇ／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８０ｍＬ／１００ｇ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８０ｍＬ／１００ｇよりも小さいと立体構造の発達が小さすぎるために低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、１８０ｍＬ／１００ｇである。

なお、ＤＢＰ吸油量は、カーボンブラック１００ｇ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。

[0094] ＢＥＴ比表面積は、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２０～２００ｍ^2／ｇであり、より好ましくは２５～１８０ｍ^2／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。

[0095] 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では、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１０ＭＰａ（約１０ｎｍの細孔に相当）から１００ＭＰａ（約１００ｎｍ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、０．５～１．５ｍＬ／ｇが好ましい。水銀量の増分が０．５ｍＬ／ｇよりも小さいと立体構造の発達が小さすぎるために低負荷特性が低下する。一方、水銀量の増分が１．５ｍＬ／ｇは、製造上の原理的な上限である。

[0096] （酸素処理工程）

酸素処理工程は、第一の賦活のための前段であり、酸素処理により原料カーボンブラックにミクロ孔を導入する。

酸素処理工程の役目は、第一の賦活により細孔が発達する酸素処理カーボンブラックを得ることである。具体的には、酸素処理工程の役目は、第一の賦活により、発電特性向上の要因となるＢＥＴ表面積及び細孔の細孔容積を大きくし、発電特性低下の原因となる表面荒れを生じさせる細孔が発達しない酸素処理カーボンブラックを得ることである。

なお、発電特性向上の要因となる細孔は、細孔径２ｎｍ以上６ｎｍ未満の細孔であり、発電特性低下の原因となる表面荒れを生じさせる細孔、細孔径６ｎｍ以上１０ｎｍ以下の細孔径である。

[0097] 第一の賦活による細孔発達という酸素処理の機能を発現させるために、要求される酸素処理カーボンブラックの特性は、酸素含有量（好ましくは酸素含有量及びＢＥＴ比表面積）である。そして、酸素処理によって、酸素含有量（好ましくは酸素含有量及びＢＥＴ比表面積）を増大させることができる。

[0098] ここで、酸素処理及び第一の賦活もいずれも細孔形成の機能（つまり多孔質化）を有する。ただし、酸素処理の酸素処理温度は、第一の賦活の賦活温度よりも低くする。酸素処理は、低温反応であるため、酸化反応中に原料カーボンブラック表面に酸素含有官能基が絶えず存在する。それにより、酸素処理カーボンブラックの細孔表面には多数の酸素含有官能基が存在する。すなわち、酸素処理カーボンブラックの酸素含有量はＢＥＴ比表面積にほぼ比例して増大する。酸素含有官能基は、第一の賦活において、賦活を促進する作用を有すると考えられる。第一の賦活により、酸素含有官能基はＣＯ及びCO_2として脱離する。離脱のとき、芳香族を壊すため、次の酸化反応を生じやすくする作用を有する。それにより、第一の賦活により、発電特性向上の要因となるＢＥＴ表面積及び細孔の細孔容積を大きくし、発電特性低下の原因となる表面荒れを生じさせる細孔が発達しない酸素処理カーボンブラックが得られる。

[0099] 酸素含有量（好ましくは酸素含有量及びＢＥＴ比表面積）を制御可能な、酸素処理の条
件において、酸素処理温度の上限が制約され、５００℃以下が好ましく、より好ましくは４５０℃以下である。

酸素処理温度が５００℃を超えると酸化力が高くなりすぎるために、原料カーボンブラックの表面燃焼が著しくなり、細孔径の大きい細孔が表面に形成され易くなる。その結果、要件（Ｅ）と要件（Ｈ）を満たすことが困難となる。

同時に、酸素濃度が高いとカーボンブラックの表面が燃焼してしまって細孔形成が進まないので、酸素濃度は、温度に応じた上限が存在する。

具体的には、酸素濃度と相応する酸化処理温度の最適な範囲は、以下の通りである。

酸素濃度が５０体積％超えであれば、酸素処理温度は２５０℃～３５０℃が好ましく、酸素濃度が空気程度の２５体積％以上５０体積％未満であれば、酸素処理温度は３００℃～４００℃が好ましく、酸素濃度が１０体積％以上２５体積％未満であれば、酸素処理温度は３５０℃～４５０℃が好ましく、酸素濃度が１０体積％未満であれば、酸素処理温度は４００℃～５００℃が好ましい。

酸素処理温度の下限は、酸素処理に必要な時間が１００時間を超える温度に設定することがよい。

酸素含有量を増やすという観点で、原料カーボンブラックの酸素処理は、専ら酸素処理温度の因子が支配的である。すなわち、酸素処理温度が高いほど、ＢＥＴ比表面積の大きくなったとしても、酸素含有量が減る傾向が認められる。それは、酸素処理温度が高いほど安定に存在できる酸素含有官能基の種類が限定され、且つ、酸素含有官能基の存在量が制限されるためと推察される。具体的には、酸素処理温度が５００℃を超えると、酸素含有量は０．５質量％以下に下がる。そのため、酸素処理温度の上限は、５００℃以下が好ましく、４５０℃以下がより好ましい。

[0100] 酸素処理時間は、酸素濃度、酸素処理温度に大きく依存するが、酸素濃度及び酸素処理温度が上記範囲であれば、１～４０時間が例示できる。酸素処理時間の上限は、例えば１００時間である。酸素処理時間が１００時間を超えると、原料カーボンブラックの表面燃焼の割合が高くなり、要件（Ｅ）と要件（Ｈ）を満たす細孔構造を実現することが困難になる。

[0101] 酸素の付与の観点からは、オゾンによる酸素処理も適用できる。ただし、オゾンでの酸素処理では細孔は形成されないので、酸素処理の後に、１００℃以下の条件で、オゾンを含む酸化ガス中で、酸素処理後の原料カーボンブラックをオゾン処理することが好ましい。

[0102] これらの酸素又はオゾンを酸化ガスとする、原料カーボンブラックの酸素

処理は、発熱反応であるため、反応熱の蓄積による熱的暴走の抑制が留意すべきことである。酸素処理に適した装置は、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接触し、短時間で均一な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。

[0103] 酸素処理の作用は、質量減少率が高くなるにしたがって、表面の燃焼の割合が高くなり、例えば、ＢＥＴ比表面積が５００ｍ^2／ｇを超えるような、多孔質賦活カーボンブラックを作ることはできない。つまり、酸素処理による細孔構造は、あくまで前段処理であって、細孔構造の仕上げ処理は、酸素処理後の、水蒸気又はCO_2による第一の賦活が担う。

[0104] （第一の賦活工程）

第一の賦活工程では、酸素処理カーボンブラックを第一の賦活により多孔質化する。

酸素処理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。

酸素処理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℃～１１００℃に保持することで、酸素処理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、酸素処理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、結晶子同士の間に隙間が生じて、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。

[0105] 賦活処理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による酸素処理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、酸素による酸素処理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。

[0106] 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、酸素処理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、酸素処理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、酸素処理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。賦活ガスの酸素処理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。

[0107] 第一の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℃～９００℃が好ましい賦活処理温度であり、CO_2を賦活ガスに用いた場合には、８００℃～９５０℃が好ましい賦活処理温度である。

要件（Ｃ）～要件（Ｅ）満たす賦活カーボンブラックを得るためには、第一の賦活による酸素処理のカーボンブラックの質量減少率は、例えば、５０～８５質量％であり、好ましくは６０～８０％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５～１００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比表面積が小さく、細孔径２ｎｍ以上６ｎｍ未満の細孔容積の積算値Σ_{2-6}が小さく、又は細孔容積の積算値の比$\Sigma_{6-10}/\Sigma_{2-6}$が大きくなる。反応速度が大き過ぎると酸素処理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らない。また、表面燃焼による、細孔径６ｎｍ以上１０ｎｍ未満の細孔容積が大きくなるためである。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。

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、反応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、細孔径２ｎｍ以上６ｎｍ未満の細孔の発達が抑制され、好ましくない。

なお、賦活処理温度が高く、賦活処理時間が長い賦活処理（例えば、賦活処理温度が９８０℃以上、かつ賦活処理時間が１１０時間以上の賦活）では、上記理由から、要件（Ｅ）、要件（Ｈ）満たす賦活カーボンブラックを得られない。

[0108] 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比表面積及び細孔径分布を変えずに、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。

[0109] 以上の第一の賦活工程により、酸素処理カーボンブラックには、内部に、細孔径６ｎｍ以上１０ｎｍ未満の細孔が発達し、要件（Ｃ）～（Ｅ）を満たす賦活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、多孔質化された賦活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。そのため、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、第一の賦活工程で得られた賦活カーボンブラックの細孔構造は、熱処理工程で細孔が潰れても、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。

[0110] （熱処理工程）

熱処理工程では、第一の賦活工程で得られた賦活カーボンブラックを熱処理する。

触媒担体は、燃料電池の運転環境において、１Ｖ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、１Ｖ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賦活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。

[0111] 多孔質賦活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、第一の賦活工程で得られた賦活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℃～１９００℃、１０分～１０時間の熱処理工程（つまり黒鉛化処理工程）を施す。１９００℃を超えると熱処理に伴う細孔の潰れが著しいので、実際上は、１９００℃以下が好まし

い。

[0112] 熱処理工程では、賦活カーボンブラックの黒鉛化により、賦活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第一の賦活を施した賦活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、賦活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（Ｆ）～（Ｈ）に加えて、要件（Ｉ）を満たす多孔質化賦活カーボンブラックを作製することができる。

[0113] 熱処理工程は、賦活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。

[0114]（第二の賦活工程）

第二の賦活工程は、熱処理を施した熱処理賦活カーボンブラックに、第二の賦活を施す。賦活ガスは、水蒸気又はCO_2が好適である。

第二の賦活により、第一の賦活の酸化消耗により微小化又は焼失した結晶子どうしが互いに熱揺らぎで接触し、接触点で化学結合を生じて、結晶子が連なった組織構造を形成する。

[0115] 第二の賦活の過程で、一次粒子径は一般に収縮し、形状も球形から不定形な形状に変化する。変形に伴って、結晶子間の隙間は小さくなり、細孔容積とＢＥＴ比表面積は小さくなる。

第二の賦活は、小さくなった空隙を拡張する、又は、閉塞した細孔を再度開通させるための処理である。第二の賦活を施さないまま、熱処理賦活カーボン部落を触媒担体として用いると、第二の賦活後の多孔質賦活カーボンブラックと比べ、著しく発電特性（特に低負荷特性）が劣る。これは、細孔径が小さくなったため、アイオノマーが細孔内に侵入しにくくなり、触媒利用率が低下して発電特性が低下すると推定される。

第二の賦活の目的が、空隙拡張と閉塞した細孔の再開通であるので、第二の賦活による炭素の燃焼は必要最小限が望まれる

この観点から、第二の賦活による質量減少率は、１～１５質量％が好ましく、３～１２質量％がより好ましい。第二の賦活に適する賦活温度及び賦活時間は、８００℃～９５０℃で数時間（例えば１時間以上５時間以下）が好ましい。

より具体的には、熱処理温度が１８００℃を超えて１９００℃以下であって、且つ、第二の賦活の賦活温度が９００℃超え９５０℃以下の場合、賦活時間は１．５時間以上５．０時間以下が好ましい。

熱処理温度が高いと結晶性が高まり、第二の賦活で賦活の進行が遅くなる。そのため、第二の賦活の賦活温度を高める傾向にあるが、第二の賦活の賦活温度が９００℃を超えて９５０℃以下の時には、炭素の表面の酸化消耗が生じやすい。そのため、賦活時間を長くとって少しでも表面の酸化消耗の割合を低くする。

よって、最低の賦活時間として、１．５時間以上５．０時間以下が好ましい。

他方、熱処理温度が１８００℃以下の場合には、上記の配慮は必要ない。

[0116] ＜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。

[0117] 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。

[0118] 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（カーボンクロス、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。

[0119] 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。

$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ （$E_0 = 0V$）

[0120] 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。

[0121] 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。

[0122] 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。

$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$ （$E_0 = 1.23V$）

[0123] 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。

[0124] 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（特に低負荷特性）と耐久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（特に低負荷特性）と耐久性を高めることができる。

[0125] 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（特に低負荷特性）と耐久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。

[0126] 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（特に低負荷特性）と耐久性が高くなる。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（特に低負荷特性）と耐久性が低下する可能性がある。

[0127] また、触媒層１６０の厚さは特に制限されず、５μｍ超２０μｍ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５μｍ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２０μｍ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。

[0128] 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を触媒層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。

[0129] ＜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

[0130] 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。

[0131] ＜各パラメータの測定方法＞

（酸素含有量の測定）

試料を数ｍｇ測り取り、元素分析装置（全自動有機微量元素分析装置「ＰｅｒｋｉｎＥｌｍｅｒ ２４００ II ＣＨＮＳ／Ｏ」（株式会社インミディアム））により、元素分析を行った。そして、試料中のＣ、Ｈ、及びＮの質量％を分析して、Ｃ、Ｈ、Ｎの合計の質量％と１００％の差分をＯの質量％として算出し、酸素含有量（質量％）とした。

[0132] （窒素吸脱着等温線（ＢＥＴ比表面積）の測定）

試料を約３０ｍｇ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７７Ｋ）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。

[0133] （一次粒子径）

酸化処理カーボンブラックの一次粒子径は、次の通り測定した。

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、その算術平均を酸化処理カーボンブラックの一次粒子径Ｄとして確定させた。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＝Σｎｉｄｉ／Σｎｉ、ここに、ｎｉは粒子径ｄｉの個数である。

[0134]（メソ孔の細孔径分布）

メソ孔の細孔径分布は、ＢＪＨ法により解析した。装置に付属のＨＫ法の計算ソフトを用いて、メソ孔の細孔径分布を算出し、細孔径（直径）が、２ｎｍ、６ｎｍ、１０ｎｍ以下の細孔容積の積算値$\Sigma d_{<2}$、$\Sigma d_{<6}$、$\Sigma d_{<10}$、を計算した（図１参照）。そして、$\Sigma_{d<6}-\Sigma_{d<2}$を算出し、細孔径２ｎｍ以上６ｎｍ未満の細孔容積の積算値Σ_{2-6}として採用した（図２参照）。さらに、$\Sigma d_{<10}-\Sigma_{d<6}$を計算し、その値を$\Sigma_{d<6nm}-\Sigma_{d<2nm}$で除して、細孔径２ｎｍ以上６ｎｍ未満の細孔容積の積算値Σ_{2-6}と、細孔径６ｎｍ以上１０ｎｍ未満の細孔容積の積算値Σ_{6-10}との比$\Sigma_{6-10}/\Sigma_{2-6}$として採用した（図２参照）。

[0135]（ラマン分光測定法による強度比I_D/I_Gの測定））

試料約３ｍｇを測り採り、レーザラマン分光光度計（日本分光（株）製、ＮＲＳ－３１００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１３００～１３６０cm^{-1}の範囲のピークと、Ｇバンドと呼ばれる１５６０～１６２０cm^{-1}の範囲のピークを抽出し、この二つのピークの強度を、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。なお、ラマンピークの面積が各バンドに属する炭素材料の量を反映するので、解析ソフトでピーク分離した際の各ピーク（各バンド）の面積を強度として採用する。これらの値から、強度比I_D/I_Gを算出した。

－測定条件－

励起レーザー：５３２ｎｍ、レーザーパワー：１０ｍＷ（試料照射パワー：１．１ｍＷ）、顕微配置：Ｂａｃｋｓｃａｔｔｅｒｉｎｇ、対物レンズ：×１００倍、スポット径：１μｍ、露光時間：３０ｓｅｃ、観測波数：２０００ｃｍ$^{-1}$～３００ｃｍ$^{-1}$、積算回数：６回。

[0136] ＜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＃４５００、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、後述する第一の賦活工程、熱処理工程、及び第二の賦活工程を施した。

[0137] 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、ＥＣ２００Ｌ、オリオン（株）製のＰｒｉｎｔｅｘ　ＸＥ２Ｂを準備した。これらカーボンブラックを触媒担体用炭素材料として用い、後述する評価に供した（参考例１－１～１－４）

[0138] 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。

[0139] [表1]

商品名	#200	#4500	#SH	GFY	EC300J	EC600JD	EC200L	XE2B
一次粒子径 (nm)	29	40	61	72	39.5	34.0	40	30
DBP吸油量 (mL/100g)	101	168	140	152	360 (15g法)	495 (9g法)	データなし	420
ＢＥＴ比表面積 (m^2/g)	75	58	25	32	800	1270	135※	1000

※実測値

[0140] ＜酸素処理工程＞

外径５０ｍｍφの石英管内に、石英フィルター（細孔径４０～５０μｍ）を分散板として融着したものを反応管として用いた。そこに、石英ウールを１ｃｍ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２０～２５ｇ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て、線速度１．０～３．０ｃｍ／秒の範囲で、酸化性ガスとして流した。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、原料カーボンブラックごとに条件を注意深く選定した。

具体的には、表１に示す、酸素濃度、酸素処理温度、質量減少率で、表１に示す原料カーボンブラックに酸素処理を施した。

ただし、燃焼し易い＃２００の場合、発熱量を少なくして着火を抑制する目的で、表１に示す酸素濃度にするために酸素とアルゴンガスを混合した酸化ガスを、線速度を、０．５～１．０ｃｍ／秒以下に抑制して、原料カーボンブラックを酸素処理した。

また、燃焼速度の遅い大粒子径の＃ＳＨ及びＧＦＹの場合、表１に示す酸素濃度にするために酸素とアルゴンガスを混合した酸化ガスを、線速度１．０～２．０ｃｍ／秒で流して、原料カーボンブラックを酸素処理した。

また、＃４５００の場合、両者の中間的な燃焼速度であるため、表１に示す酸素濃度にするために酸素とアルゴンガスを混合した酸化ガスを、線速度０．７～１．５ｃｍ／秒で流して、原料カーボンブラックを酸素処理した。

ここで、得られた酸素処理カーボンブラックの一次粒子径Ｄは、原料カーボンブラックの一次粒子径と同等であった。

[0141] なお、ＥＣ３００Ｊ、ＥＣ６００ＪＤ、ＸＥ２Ｂは、すでに多孔質化処理されたカーボンブラックで、細孔構造の指標を参考例として掲載し、第一の賦活後の実験例と比較した。

また、ＥＣ２００Ｌは、少し賦活して低いＢＥＴ表面積を持ち、本開示の酸素処理カーボンブラックと類似のＢＥＴ表面積であり、細孔構造の指標を参考例として掲載し、酸素処理後の実験例と比較した。

[0142] ＜第一の賦活工程＞

外径３５ｍｍφ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１ｃｍ程度の高さに入れ、その上に酸素処理カーボンブラックを５ｇ～１５ｇ入れ、常用１１００℃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℃／分で昇温を開始し、８５０～９５０℃まで加熱し所定の温度に達してからCO_2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（２５℃）近傍に冷却を確認後、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、第一の賦活の条件（表２に示す賦活温度と賦活時間）を調整した。

[0143] ＜熱処理工程＞

発熱体に黒鉛材料を用いるいわゆる熱処理炉を用いた。容積約１００ｃｃの黒鉛製るつぼ内に、第一の賦活した賦活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。処理温度の保持時間を可変とした。その条件を表２に示した。

[0144] ＜第二の賦活工程＞

基本的な処理工程は第一の賦活と同じで、賦活時間を１～５時間として、質量減少率を小さくした。以下、具体的な処理工程を示す。

外径３５ｍｍφ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１ｃｍ程度の高さに入れ、その上に、熱処理された熱処理賦活カーボンブラックを２ｇ～５ｇ入れ、常用１１００℃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℃／分で昇温を開始し、８２０～９５０℃まで加熱し所定の温度に達し

てからCO_2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、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（仕込み重量／回収した重量）を算出した。質量減少率が、３～２０質量％の範囲になるように、第二の賦活処理の条件（表２に示す賦活温度と賦活時間）を調整した。

[0145] 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。

[0146] ＜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時間オイルバスで撹拌した。

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。

[0147] （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。

[0148] ＜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ールを調製した

。デカールから所定の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。

[0149] ＜電池評価＞

（発電特性（低負荷特性）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。

[0150] 酸化性ガスについては、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４０％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、供給する酸化性ガスについては、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。

[0151] このような設定の下にセルに酸化性ガスを供給した条件下で、負荷を徐々に増やし、電流密度が１００ｍＡ／ｃｍ^{2}に１時間保持した後のセルの出力電圧で計測し、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：電流密度が１００ｍＡ／ｃｍ^{2}で１時間経過後のセル電圧が、０．８７５Ｖ以上であるもの。

Ｂ：電流密度が１００ｍＡ／ｃｍ^{2}で１時間経過後のセル電圧が、０．８７２Ｖ以上であるもの。

Ｃ：電流密度が１００ｍＡ／ｃｍ^{2}で１時間経過後のセル電圧が、０．８７０Ｖ以上であるもの。

〔不合格ランク〕

Ｄ：電流密度が１００ｍＡ／ｃｍ^{2}で１時間経過後のセル電圧が、０．８７０Ｖ未満であるもの。

[0152]（耐久性の評価）

上記セルにおいて、アノードはそのままに、カソードには上記と同じ加湿条件のアルゴンガスを流しながら、セル電圧を１．０Ｖにして４秒間保持する操作とセル電圧を１．３Ｖにして４秒間保持する操作とを繰り返す操作（矩形波的電圧変動の繰返し操作）を１サイクルとし、この矩形波的電圧変動の繰返し操作を４０００サイクル実施した後、上記の発電特性の評価と同様にして耐久性を調査した。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：電流密度が１００ｍＡ／ｃｍ^{2}で１時間経過後のセル電圧が、０．８２０Ｖ以上であるもの。

Ｂ：電流密度が１００ｍＡ／ｃｍ^{2}で１時間経過後のセル電圧が、０．８１５上であるもの。

Ｃ：電流密度が１００ｍＡ／ｃｍ^{2}で１時間経過後のセル電圧が、０．８１０Ｖ以上であるもの。

〔不合格ランク〕

Ｄ：電流密度が１００ｍＡ／ｃｍ^{2}で１時間経過後のセル電圧が、０．８１０Ｖ未満であるもの。

[0153]

[表2-1]

実験No.	原料カーボンブラック		合成条件								
	種類	一次粒子径	酸素処理工程					第一の賦活工程			
		μm	酸素濃度（体積%）／酸化処理温度（℃）／質量減少率（%）	酸素含有量（%）	S_{BET} /100	BET(S_{BET})（m^2/g）	5500 /D	賦活ガス種／賦活賦活温度（℃）／時間（hour）	BET（m^2/g）	Σ_{3-6}	Σ_{6-10} /Σ_{3-6}
参考例-1	XE2B	0.030		0.2	10				1000	0.34	0.525
参考例-2	EC300J	0.040		0.1	8				800	0.21	0.382
参考例-3	EC600JD	0.034		0.3	12.7				1270	0.56	0.498
参考例-4	EC200L	0.040		0.23	1.35	135	138				
GFY-1	GFY	0.072	熱し	<0.1	0.29	29	76.4	CO2/850/30	780	0.22	0.496
GFY-2	GFY	0.072	21/400/2.3	0.29	0.37	37	76.4	CO2/850/30	825	0.22	0.492
GFY-3	GFY	0.072	21/400/4.3	1.43	1.15	115	76.4	CO2/850/30	835	0.24	0.453
GFY-3A	GFY	0.072	21/400/4.3	1.43	1.15	115	76.4	CO2/850/30	835	0.24	0.453
GFY-3B	GFY	0.072	21/400/4.3	1.43	1.15	115	76.4	CO2/850/30	835	0.24	0.453
GFY-4	GFY	0.072	21/400/9.8	2.03	1.55	155	76.4	CO2/850/30	840	0.26	0.412
GFY-5	GFY	0.072	21/400/15.5	2.89	2.35	235	76.4	CO2/850/30	845	0.29	0.374
GFY-6	GFY	0.072	21/400/21.3	3.55	2.90	290	76.4	CO2/850/30	855	0.32	0.327
GFY-7	GFY	0.072	7/450/10.1	1.21	1.12	112	76.4	CO2/850/30	755	0.28	0.455
GFY-8	GFY	0.072	7/500/10.2	0.92	0.91	91	76.4	CO2/850/30	720	0.26	0.487
GFY-9	GFY	0.072	7/550/9.9	0.70	0.72	72	76.4	CO2/850/30	685	0.23	0.511
GFY-10	GFY	0.072	21/400/9.6	1.40	1.33	133	76.4	CO2/850/30	770	0.25	0.478
GFY-11	GFY	0.072	21/450/8.5	0.99	0.98	98	76.4	CO2/850/30	735	0.24	0.488
GFY-12	GFY	0.072	21/500/9.3	0.89	0.92	92	76.4	CO2/850/30	705	0.22	0.502
GFY-13	GFY	0.072	40/330/9.7	2.23	1.65	165	76.4	CO2/850/30	865	0.27	0.412
GFY-14	GFY	0.072	55/310/9.3	2.26	1.70	170	76.4	CO2/850/30	875	0.28	0.337
GFY-15	GFY	0.072	70/280/9.8	2.30	1.70	170	76.4	CO2/850/30	880	0.29	0.285
GFY-13	GFY	0.072	21/400/11.3	1.98	1.85	185	76.4	CO2/850/25	705	0.22	0.295
GFY-14	GFY	0.072	21/400/11.3	1.98	1.85	185	76.4	CO2/850/30	785	0.24	0.280
GFY-15	GFY	0.072	21/400/11.3	1.98	1.85	185	76.4	CO2/850/35	825	0.29	0.320
GFY-16	GFY	0.072	21/400/11.3	1.98	1.85	185	76.4	CO2/850/35	825	0.29	0.320
GFY-17	GFY	0.072	21/400/11.3	1.98	1.85	185	76.4	CO2/850/35	825	0.29	0.320
GFY-18	GFY	0.072	21/400/11.3	1.98	1.85	185	76.4	CO2/850/60	885	0.31	0.355
GFY-19	GFY	0.072	21/400/11.3	1.98	1.85	185	76.4	CO2/850/85	945	0.38	0.415
GFY-20	GFY	0.072	21/400/11.3	1.98	1.85	185	76.4	CO2/850/110	920	0.32	0.495

[0154]

[表2-2]

実験No.	原料カーボンブラック		合成条件								
	種類	一次粒子径	酸素処理工程					第一の賦活工程			
		μm	酸素濃度（体積%）／酸化処理温度（℃）／質量減少率（%）	酸素含有量（%）	S_{BET} /100	BET(S_{BET})（m^2/g）	5500 /D	賦活ガス種／賦活賦活温度（℃）／時間（hour）	BET（m^2/g）	Σ_{2-6}	Σ_{6-10} /Σ_{2-6}
GFY-21	GFY	0.072	21/410/16.7	2.65	2.25	225	76.4	CO2/850/55	925	0.39	0.435
GFY-22	GFY	0.072	21/410/16.7	2.65	2.25	225	76.4	CO2/850/55	925	0.39	0.435
GFY-23	GFY	0.072	21/410/16.7	2.65	2.25	225	76.4	CO2/850/55	925	0.39	0.435
GFY-24	GFY	0.072	21/410/16.7	2.65	2.25	225	76.4	CO2/850/55	925	0.39	0.435
GFY-25	GFY	0.072	21/410/16.7	2.65	2.25	225	76.4	CO2/850/55	925	0.39	0.435
GFY-26	GFY	0.072	21/410/16.7	2.65	2.25	225	76.4	CO2/850/55	925	0.39	0.435
GFY-27	GFY	0.072	21/410/16.7	2.65	2.25	225	76.4	CO2/850/55	925	0.39	0.435
GFY-28	GFY	0.072	21/410/16.7	2.65	2.25	225	76.4	CO2/850/55	925	0.39	0.435
GFY-28A	GFY	0.072	21/410/16.7	2.65	2.25	225	76.4	CO2/850/55	925	0.39	0.435
GFY-29	GFY	0.072	40/315/19.5	3.35	2.75	275	76.4	CO2/870/45	940	0.47	0.415
GFY-30	GFY	0.072	40/315/19.5	3.35	2.75	275	76.4	CO2/870/45	940	0.47	0.415
GFY-31	GFY	0.072	40/315/19.5	3.35	2.75	275	76.4	CO2/870/45	940	0.47	0.415
GFY-32	GFY	0.072	40/315/19.5	3.35	2.75	275	76.4	CO2/870/45	940	0.47	0.415
GFY-33	GFY	0.072	40/315/19.5	3.35	2.75	275	76.4	CO2/870/45	940	0.47	0.415
SH-1	#SH	0.061	15/420/11.1	2.33	2.20	220	90.2	CO2/850/45	955	0.47	0.330
SH-2	#SH	0.061	15/420/11.1	2.33	2.20	220	90.2	CO2/850/45	955	0.47	0.330
SH-3	#SH	0.061	15/420/11.1	2.77	2.55	255	90.2	CO2/850/45	1025	0.51	0.310
SH-4	#SH	0.061	15/420/11.1	2.77	2.55	255	90.2	CO2/850/45	1025	0.51	0.310
SH-5	#SH	0.061	15/420/11.1	3.25	3.05	305	90.2	CO2/850/45	1085	0.53	0.295
4500-1	#4500	0.040	15/420/15.8	4.10	3.80	380	138	CO2/870/32	1220	0.88	0.298
4500-2	#4500	0.040	15/420/15.8	4.10	3.80	380	138	CO2/870/27	1035	0.76	0.266
4500-3	#4500	0.040	15/420/15.8	4.10	3.80	380	138	CO2/850/42	975	0.69	0.222
4500-4	#4500	0.040	15/420/15.8	4.10	3.80	380	138	CO2/850/37	920	0.58	0.232
4500-5	#4500	0.040	15/420/15.8	4.10	3.80	380	138	CO2/850/32	875	0.53	0.201
4500-6	#4500	0.040	15/400/19.3	4.60	4.25	425	138	CO2/900/18	1220	0.69	0.489
4500-7	#4500	0.040	15/420/15.8	4.10	3.80	380	138	CO2/960/6	855	0.56	0.515
4500-8	#4500	0.040	15/380/22.6	5.40	4.95	495	138	CO2/790/135	1286	0.74	0.513
200-1	#200	0.029	15/390/11.3	3.41	3.15	315	190	CO2/850/30	1330	0.90	0.134
200-2	#200	0.029	15/390/11.3	3.41	3.15	315	190	CO2/850/30	1330	0.90	0.134
200-3	#200	0.029	15/390/11.3	3.41	3.15	315	190	CO2/850/30	1330	0.90	0.134
200-4	#200	0.029	15/390/11.3	3.41	3.15	315	190	CO2/850/30	1330	0.90	0.134
200-5	#200	0.029	15/390/11.3	3.41	3.15	315	190	CO2/850/40	1475	0.97	0.156
200-6	#200	0.029	15/390/11.3	3.41	3.15	315	190	CO2/850/40	1475	0.97	0.156
200-7	#200	0.029	15/420/16.3	6.25	3.95	395	190	CO2/850/40	1485	0.97	0.256
200-8	#200	0.029	15/490/21.1	7.65	4.55	455	190	CO2/850/40	1495	0.97	0.325
200-9	#200	0.029	8/550/28.5	8.05	5.10	510	190	CO2/850/40	1510	1.05	0.435

[0155]

[表2-3]

実験No.	合成条件							発電特性	耐久性	参考
	熱処理工程		第二の賦活工程					低負荷出力		
	温度（℃）／熱処理時間（hour）	BET（m^2/g）	賦活ガス種／賦活賦活温度（℃）／時間（hour）	BET（m^2/g）	Σ_{2-8}	$\Sigma_{6-10}/\Sigma_{2-8}$	R $=I_D/I_G$	-	-	
参考例-1			-					D	D	参考例
参考例-2			-					D	D	参考例
参考例-3			-					D	D	参考例
参考例-4			-					D	D	参考例
GFY-1	1600/1	320	無し	320	0.20	0.43	1.40	D	D	比較例
GFY-2	1600/1	335	CO2/880/1	375	0.22	0.42	1.55	D	D	比較例
GFY-3	1600/1	340	CO2/880/1	405	0.23	0.37	1.63	B	B	実施例
GFY-3A	1600/1	340	CO2/880/0.8	390	0.19	0.44	1.52	B	B	比較例
GFY-3B	1600/1	340	CO2/880/5.5	785	0.31	0.31	1.70	B	B	比較例
GFY-4	1600/1	345	CO2/880/1	415	0.23	0.32	1.72	B	B	実施例
GFY-5	1600/1	355	CO2/880/1	430	0.24	0.32	1.68	B	B	実施例
GFY-6	1600/1	365	CO2/880/1	445	0.24	0.30	1.71	B	B	実施例
GFY-7	1600/1	295	無し	295	0.19	0.29	1.63	D	D	比較例
GFY-8	1600/1	280	CO2/880/1.5	415	0.25	0.37	1.61	B	B	実施例
GFY-9	1600/1	265	CO2/880/1.5	395	0.20	0.31	1.64	D	D	比較例
GFY-10	1600/1	310	無し	310	0.19	0.33	1.62	D	D	比較例
GFY-11	1600/1	300	CO2/880/1	405	0.25	0.37	1.59	B	B	実施例
GFY-12	1600/1	295	CO2/880/1	385	0.21	0.30	1.63	D	D	比較例
GFY-13	1600/1	335	CO2/880/1	465	0.26	0.36	1.61	B	B	実施例
GFY-14	1600/1	340	CO2/880/1	485	0.27	0.35	1.62	B	B	実施例
GFY-15	1600/1	345	CO2/880/1	490	0.25	0.29	1.64	B	B	実施例
GFY-13	1700/1	315	CO2/850/2	575	0.28	0.30	1.75	B	B	実施例
GFY-14	1700/1	365	CO2/850/2	625	0.29	0.31	1.82	A	B	実施例
GFY-15	1700/1	390	CO2/850/2	645	0.30	0.38	1.88	B	B	実施例
GFY-16	1700/1	390	CO2/850/4	735	0.30	0.40	1.98	C	C	実施例
GFY-17	1700/1	390	CO2/850/5	790	0.32	0.44	2.21	B	C	実施例
GFY-18	1700/1	405	CO2/850/3	665	0.30	0.32	0.93	B	B	実施例
GFY-19	1700/1	425	CO2/850/3	685	0.30	0.33	1.91	B	B	実施例
GFY-20	1700/1	395	CO2/850/3	655	0.29	0.31	1.94	D	D	比較例

[0156]

[表2-4]

実験No.	合成条件							発電特性	耐久性	参考
	熱処理工程		第二の賦活工程					低負荷出力		
	温度（℃）／熱処理時間（hour）	BET（m^2/g）	賦活ガス種／賦活賦活温度（℃）／時間（hour）	BET（m^2/g）	Σ_{2-6}	$\Sigma_{8-10}/\Sigma_{2-6}$	R $=I_D/I_G$	-	-	
GFY-21	1300/1	880	CO2/820/1	935	0.33	0.35	2.35	B	D	比較例
GFY-22	1400/1	685	CO2/820/1	730	0.27	0.35	2.18	A	B	実施例
GFY-23	1600/1	490	CO2/850/1	685	0.25	0.34	1.92	A	B	実施例
GFY-24	1800/1	365	CO2/900/1	415	0.22	0.31	1.55	B	A	実施例
GFY-25	1800/1	365	CO2/900/2	485	0.24	0.34	1.65	B	A	実施例
GFY-26	1800/1	365	CO2/900/3	535	0.25	0.36	1.85	B	A	実施例
GFY-27	1900/1	320	CO2/950/1	365	0.22	0.37	1.18	D	B	比較例
GFY-28	1900/1	320	CO2/950/1.5	425	0.37	0.42	1.35	C	B	実施例
GFY-28A	2000/1	320	CO2/950/1.5	380	0.18	0.42	1.19	D	B	比較例
GFY-29	1700/1	535	CO2/900/1	655	0.25	0.32	1.55	B	B	実施例
GFY-30	1700/1	535	CO2/900/1.5	735	0.27	0.33	1.52	A	B	実施例
GFY-31	1700/1	535	CO2/930/2	795	0.32	0.36	1.62	A	B	実施例
GFY-32	1700/1	535	CO2/940/2.5	835	0.34	0.39	1.85	C	B	実施例
GFY-33	1700/1	535	CO2/950/4.5	900	0.40	0.43	2.15	C	C	実施例
SH-1	1600/1	555	CO2/850/2	710	0.27	0.29	1.65	B	B	実施例
SH-2	1700/1	455	CO2/8502	625	0.25	0.30	1.45	B	A	実施例
SH-3	1600/1	580	CO2/850/2	735	0.28	0.29	1.60	A	B	実施例
SH-4	1700/1	495	CO2/850/2	685	0.26	0.30	1.40	B	A	実施例
SH-5	1700/1	515	CO2/850/2	720	0.27	0.32	1.45	A	A	実施例
4500-1	1700/1	765	CO2/850/1	1105	0.68	0.26	1.75	B	B	実施例
4500-2	1700/1	725	CO2/850/1	1050	0.60	0.27	1.68	A	B	実施例
4500-3	1700/1	695	CO2/850/1	985	0.57	0.26	1.64	A	B	実施例
4500-4	1700/1	660	CO2/850/1	925	0.52	0.25	1.66	A	B	実施例
4500-5	1700/1	615	CO2/850/1	865	0.49	0.24	1.65	B	B	実施例
4500-6	1800/1	700	CO2/900/1.5	915	0.59	0.25	1.52	A	B	実施例
4500-7	1700/1	695	CO2/850/1	885	0.57	0.41	1.64	D	D	比較例
4500-8	1800/1	735	CO2/900/1.5	975	0.63	0.39	1.56	D	D	比較例
200-1	1400/1	1125	CO2/850/1	1165	0.69	0.19	2.16	B	B	実施例
200-2	1500/1	1005	CO2/850/1	1055	0.65	0.21	2.03	A	B	実施例
200-3	1600/1	925	CO2/850/2	990	0.62	0.23	1.75	A	B	実施例
200-4	1800/1	810	CO2/900/1	925	0.52	0.22	1.53	A	B	実施例
200-5	1800/1	865	CO2/900/1	945	0.52	0.22	1.53	A	B	実施例
200-6	1900/1	725	CO2/900/2	865	0.56	0.21	1.19	C	B	実施例
200-7	1800/1	925	CO2/900/1	1020	0.61	0.31	1.83	B	B	実施例
200-8	1800/1	980	CO2/900/1	1095	0.68	0.35	2.01	B	B	実施例
200-9	1800/1	1085	CO2/900/1	1210	0.71	0.39	2.23	D	D	比較例

[0157] 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、低負荷特性）と共に、耐久性に優れることがわかる。

また、本実施例に該当する酸素処理カーボンブラック、及び賦活カーボンブラックは、発電特性（特に、低負荷特性）と共に、耐久性に優れる、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）を製造

するのに適することがわかる。

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、ＥＣ２００Ｌ、オリオン（株）製のＰｒｉｎｔｅｘＸＥ２Ｂでは、十分な発電特性（特に、低負荷特性）と共に、耐久性が得られないことがわかる。

[0158] 一般的に粒子径が４０ｎｍを超える原料カーボンブラックを適用すると、賦活処理で細

孔が発達せずＢＥＴ表面積も大きくなりにくいが、酸素処理を施すことにより一次粒子径７２ｎｍの原料カーボンブラックであっても触媒担体に適用できるような細孔を形成することができ、優れた発電特性（特に、低負荷特性）の触媒担体用炭素材料（多孔質賦活カーボンブラック）が得られることが確認された。また、一次粒子径２９ｎｍの原料カーボンブラックを適用しても、最適な酸素処理、賦活処理、熱処理、第二賦活処理を施せば、優れた発電特性（特に、低負荷特性）の触媒担体用炭素材料（多孔質賦活カーボンブラック）が得られることが確認できた。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、低負荷特性）の触媒担体用炭素材料（多孔質賦活カーボンブラック）が得られることが確認できた。

[0159] 符号の説明は、以下の通りである。

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

[0160] なお、日本国特許出願第２０２３－１０８９５４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）を満たす酸素処理カーボンブラック。

（Ａ）窒素ガス吸着により算出されるＢＥＴ比表面積をS_{BET}（m^2／ｇ）とするとき、酸素含有量（質量％）が、S_{BET}／１００以上８．００以下である。

[請求項2] さらに、下記要件（Ｂ）を満たす請求項１に記載の酸素処理カーボンブラック。

（Ｂ）窒素ガス吸着により算出されるＢＥＴ比表面積をS_{BET}（m^2／ｇ）、酸素処理カーボンブラックの一次粒子径をＤ（ｎｍ）とするとき、S_{BET}（m^2／ｇ）が、５５００／Ｄ以上５００以下である。

[請求項3] 下記要件（Ｃ）、（Ｄ）、及び（Ｅ）を同時に満たす賦活カーボンブラック。

（Ｃ）窒素ガス吸着等温線測定によって算出されるＢＥＴ比表面積（m^2／ｇ）が、７００以上１５００以下である。

（Ｄ）窒素ガス吸着等温線をＢＪＨ（Ｂａｒｒｅｔｔ　Ｊｏｙｎｅｒ　Ｈａｌｅｎｄａ）法を用いた解析により求められるメソ孔分布において、細孔径２ｎｍ以上６ｎｍ未満の細孔容積の積算値をΣ_{2-6}とするとき、Σ_{2-6}が０．２２以上１．００未満である。

（Ｅ）窒素ガス吸着等温線をＢＪＨ（Ｂａｒｒｅｔｔ　Ｊｏｙｎｅｒ　Ｈａｌｅｎｄａ）法を用いた解析により求められるメソ孔分布において、細孔径２ｎｍ以上６ｎｍ未満の細孔容積の積算値をΣ_{2-6}、細孔径６ｎｍ以上１０ｎｍ未満の細孔容積の積算値をΣ_{6-10}、とするとき、Σ_{6-10}／Σ_{2-6}が０．１００以上０．４９０以下である。

[請求項4] 下記要件（Ｆ）、（Ｇ）、（Ｈ）、及び（Ｉ）を同時に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。

（Ｆ）窒素ガス吸着測定によるＢＥＴ比表面積（m^2／ｇ）が、４

００以上１２００以下である。

（Ｇ）窒素ガス吸着等温線をＢＪＨ（Ｂａｒｒｅｔｔ　Ｊｏｙｎｅｒ　Ｈａｌｅｎｄａ）法を用いた解析により求められるメソ孔分布において、細孔径２ｎｍ以上６ｎｍ未満の細孔容積の積算値をΣ_{2-6}とするとき、Σ_{2-6}が０．２０以上０．７０未満である。

（Ｈ）窒素ガス吸着等温線をＢＪＨ（Ｂａｒｒｅｔｔ　Ｊｏｙｎｅｒ　Ｈａｌｅｎｄａ）法を用いた解析により求められるメソ孔分布において、細孔径２ｎｍ以上６ｎｍ未満の細孔容積の積算値をΣ_{2-6}、細孔径６ｎｍ以上１０ｎｍ未満の細孔容積の積算値をΣ_{6-10}、とするとき、$\Sigma_{6-10}/\Sigma_{2-6}$が０．１２０以上０．５００以下である。

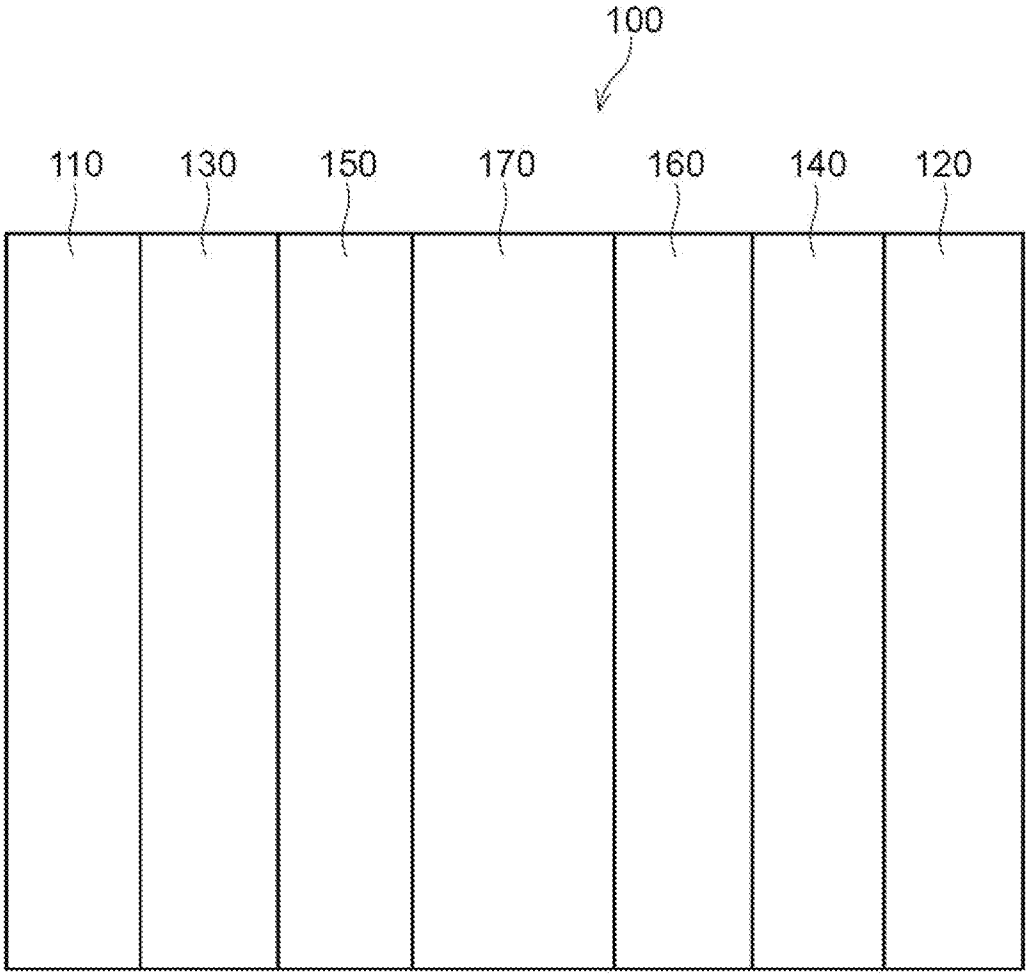
（Ｉ）ラマン分光測定により得られるラマンスペクトルにおいて、１３００～１３６０cm^{-1}のＤバンドの強度をI_D、１５６０～１６２０cm^{-1}のＧバンドの強度をI_Gとするとき、I_D/I_Gが１．２０以上２．２０以下である。

[請求項5] 請求項４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。

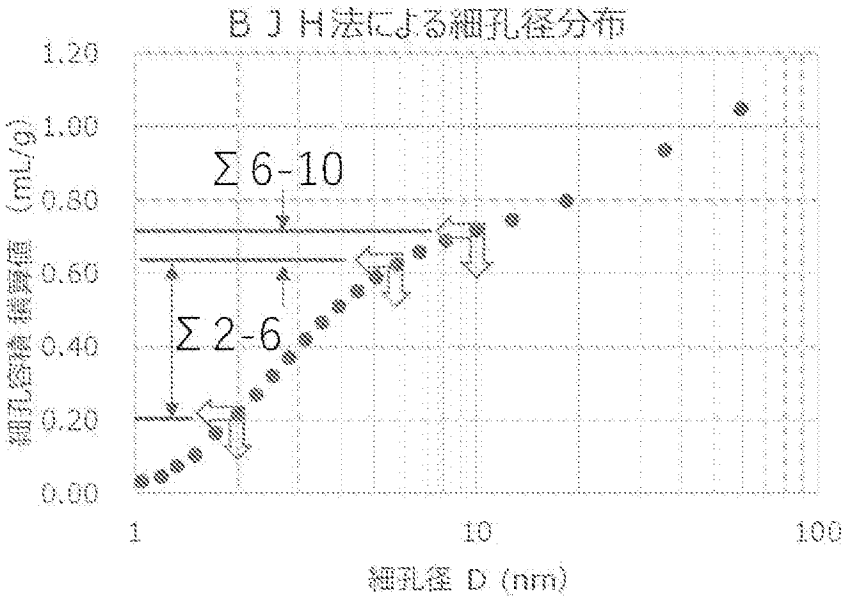
[請求項6] 請求項５に記載の固体高分子型燃料電池用触媒層を含む燃料電池。

[請求項7] 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６に記載の燃料電池。

[図1]


100
110
130
150
170
160
140
120

[図2]


ＢＪＨ法による細孔径分布
1.20
1.00
0.80
0.60
0.40
0.20
0.00
細孔容積 積算値 (mL/g)
Σ6-10
Σ2-6
1
10
100
細孔径 D (nm)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/023655

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09C 1/48(2006.01)i; ***H01M 4/96***(2006.01)i; ***H01M 8/10***(2016.01)i
FI: C09C1/48; H01M4/96 B; 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)

C09C1/00-3/12; H01M4/00-50/77

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.
X	CN 114430049 A (CHINESE PETROCHEMICAL INDUSTRY LTD., CO.) 03 May 2022 (2022-05-03) paragraphs [0152]-[0166]	1-2
A	entire text, all drawings	3-7
A	JP 2018-522379 A (CABOT CORPORATION) 09 August 2018 (2018-08-09) entire text, all drawings	1-7
A	WO 2017/094648 A1 (UNIV YAMANASHI) 08 June 2017 (2017-06-08) entire text, all drawings	1-7
A	JP 2021-529724 A (IMERTECH) 04 November 2021 (2021-11-04) entire text, all drawings	1-7

☐ 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	Date of mailing of the international search report
04 September 2024	**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

International application No.
PCT/JP2024/023655

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:

The claims are classified into the following three inventions.

(Invention 1) Claims 1-2
Claim 2 that depends from claim 1 has the same or corresponding technical feature as claim 1.
Accordingly, claims 1-2 are classified as invention 1.

(Invention 2) Claim 3
Claim 3 does not depend from claim 1. Furthermore, claim 3 is not substantially identical to or similarly closely related to any of the claims classified as invention 1.
Moreover, as a result of examining claim 1, claim 3 is not an invention that can be examined substantially without requiring additional prior art search or judgment.
Therefore, claim 3 cannot be classified as invention 1.
Accordingly, claim 3 is classified as invention 2.

(Invention 3) Claims 4-7
Claim 4 and claims 5-7 that depend from claim 4 do not depend from claims 1 or 3. Furthermore, claims 4-7 are not substantially identical to or similarly closely related to any of the claims classified as inventions 1-2.
Moreover, as a result of examining claim 1, claims 4-7 are not an invention that can be examined substantially without requiring additional prior art search or judgment.
Therefore, claims 4-7 cannot be classified as inventions 1-2.
Accordingly, claims 4-7 are classified as invention 3.

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 additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.

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.:

Remark on Protest

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.

☑ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/023655

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN 114430049 A	03 May 2022	(Family: none)	
JP 2018-522379 A	09 August 2018	US 2016/0322634 A1 entire text, all drawings EP 3326224 A1 KR 10-2018-0029060 A CN 107949937 A	
WO 2017/094648 A1	08 June 2017	US 2019/0030514 A1 entire text, all drawings EP 3385336 A1	
JP 2021-529724 A	04 November 2021	US 2021/0147237 A1 entire text, all drawings EP 3814430 A1 KR 10-2021-0024581 A CN 112534000 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2024/023655

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C09C 1/48(2006.01)i; H01M 4/96(2006.01)i; H01M 8/10(2016.01)i
FI: C09C1/48; H01M4/96 B; 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））

C09C1/00-3/12; H01M4/00-50/77

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
X	CN 114430049 A (CHINESE PETROCHEMICAL INDUSTRY LIMITED COMPANY) 03.05.2022 (2022-05-03) [0152]-[0166]	1-2
A	全文,全図	3-7
A	JP 2018-522379 A (キャボット コーポレイション) 09.08.2018 (2018-08-09) 全文,全図	1-7
A	WO 2017/094648 A1 (国立大学法人山梨大学) 08.06.2017 (2017-06-08) 全文,全図	1-7
A	JP 2021-529724 A (イメルテック) 04.11.2021 (2021-11-04) 全文,全図	1-7

☐ 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
"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	国際調査報告の発送日
04.09.2024	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）

川嶋　宏毅 4V 2669

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2024/023655

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の国際調査機関は認めた。

請求の範囲は、以下の３つの発明に区分される。

（発明１）請求項１～２
請求項１の従属請求項である請求項２は、請求項１と同一の又は対応する技術的特徴を有している。
したがって、請求項１～２を発明１に区分する。

（発明２）請求項３
請求項３は、請求項１の従属請求項ではない。また、請求項３は、発明１に区分されたいずれの請求項に対しても実質同一又はそれに準ずる関係にはない。
加えて、請求項３は、発明１について審査をした結果、実質的に追加的な先行技術調査又は判断を必要とすることなく審査をすることが可能である発明でもない。
したがって、請求項３は発明１に区分できない。
よって、請求項３は発明２に区分する。

（発明３）請求項４～７
請求項４、及び、請求項４の従属請求項である請求項５～７は、請求項１又は３の従属請求項ではない。また、請求項４～７は、発明１～２に区分されたいずれの請求項に対しても実質同一又はそれに準ずる関係にはない。
加えて、請求項４～７は、発明１について審査をした結果、実質的に追加的な先行技術調査又は判断を必要とすることなく審査をすることが可能である発明でもない。
したがって、請求項４～７は発明１～２に区分できない。
よって、請求項４～７を発明３に区分する。

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項について作成した。

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項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ので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項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ので、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項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立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あったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。

☑ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

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/JP2024/023655

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
CN 114430049 A	03.05.2022	（ファミリーなし）	
JP 2018-522379 A	09.08.2018	US 2016/0322634 A1 全文,全図 EP 3326224 A1 KR 10-2018-0029060 A CN 107949937 A	
WO 2017/094648 A1	08.06.2017	US 2019/0030514 A1 全文,全図 EP 3385336 A1	
JP 2021-529724 A	04.11.2021	US 2021/0147237 A1 全文,全図 EP 3814430 A1 KR 10-2021-0024581 A CN 112534000 A	