

(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
2016年12月1日(01.12.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/190248 A1

- (51) 国際特許分類:
C01B 31/02 (2006.01) B01J 37/26 (2006.01)
B01J 27/12 (2006.01) H01M 4/92 (2006.01)
B01J 32/00 (2006.01) H01M 4/96 (2006.01)
B01J 35/02 (2006.01) H01M 8/10 (2016.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/065041
- (22) 国際出願日: 2016年5月20日(20.05.2016)
- (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 2015-105600 2015年5月25日(25.05.2015) JP
- (71) 出願人: 旭硝子株式会社 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: ウィジャヤ ハルディヤント (WIDJAJA, Hardiyanto); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 南館 純 (MINAMIDATE, Jun); 〒1008405 東京都千

代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 小林 大介 (KOBAYASHI, Daisuke); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 吉田 直樹 (YOSHIDA, Naoki); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 山田 和彦 (YAMADA, Kazuhiko); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP).

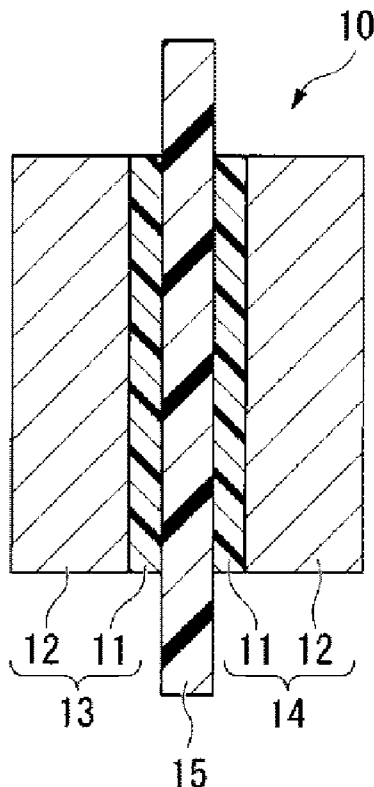
(74) 代理人: 泉名 謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.); 〒1010035 東京都千代田区神田紺屋町17番地 S I A 神田スクエア4階 Tokyo (JP).

(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, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK,

[続葉有]

(54) Title: FLUORINE-CONTAINING CARBON PARTICLES, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND USE THEREOF

(54) 発明の名称: 含フッ素カーボン粒子、その製造方法、およびその使用



(57) Abstract: Provided are: fluorine-containing carbon particles, a carbon support, an electrode catalyst, a catalyst layer forming coating, and an electrode with which a membrane electrode assembly can be obtained that has excellent power generation performance and that is less prone to reduction of the power generation performance after repeatedly starting up and shutting down a fuel cell; and the membrane electrode assembly. Fluorine-containing carbon particles are used which satisfy the relationship, $0.8 \leq (F/C)_s / (F/C)_w \leq 1.2$ (provided that $(F/C)_s$ is a ratio of the number of atoms of fluorine to the number of atoms of carbon on the outer surface of the fluorine-containing carbon particles, and $(F/C)_w$ is a ratio of the number of atoms of fluorine to the number of atoms of carbon over the entirety of the fluorine-containing carbon particles).

(57) 要約: 発電性能が高く、燃料電池の起動および停止を繰り返しても発電性能が低下しにくい膜電極接合体を得ることができる含フッ素カーボン粒子、カーボン担体、電極触媒、触媒層形成用塗工液および電極、ならびに膜電極接合体の提供。 $0.8 \leq (F/C)_s / (F/C)_w \leq 1.2$ (ただし、 $(F/C)_s$ は、含フッ素カーボン粒子の外表面における炭素原子の原子数に対するフッ素原子の原子数の比であり、 $(F/C)_w$ は、含フッ素カーボン粒子の全体における炭素原子の原子数に対するフッ素原子の原子数の比である。) の関係を満足する含フッ素カーボン粒子を用いる。



SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユー
ラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨー
ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,

ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,
MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,
SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

含フッ素カーボン粒子、その製造方法、およびその使用

技術分野

[0001] 本発明は、含フッ素カーボン粒子、その製造方法、固体高分子形燃料電池用電極触媒、そのカーボン担体、固体高分子形燃料電池の触媒層の形成に用いられる塗工液、固体高分子形燃料電池用電極、および固体高分子形燃料電池用膜電極接合体に関する。

背景技術

[0002] 固体高分子形燃料電池は、たとえば、2つのセパレータの間に膜電極接合体を挟んでセルを形成し、複数のセルをスタックしたものである。膜電極接合体は、触媒層を有するアノードおよびカソードと、アノードとカソードとの間に配置された固体高分子電解質膜とを備える。触媒層は、イオン交換基を有するポリマーと、触媒金属粒子がカーボン担体に担持された電極触媒とを含む（特許文献1、2参照）。

[0003] 該電極触媒においては、燃料電池の起動時および停止時に、カーボン担体の腐食および触媒金属粒子の溶出が起こることが知られている（特許文献2参照）。また、カーボン担体の腐食に伴い、触媒金属粒子の脱落も起こる。そのため、触媒金属粒子がカーボン担体に担持された電極触媒を用いた膜電極接合体には、燃料電池の起動および停止を繰り返すうちに発電性能が低下するという問題がある。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特許第4 5 3 4 7 6 4 号公報

特許文献2：特開2 0 0 6 - 1 7 9 4 6 3 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明は、発電性能が高く、燃料電池の起動および停止を繰り返しても発電性能が低下しにくい膜電極接合体を得ることができる含フッ素カーボン粒子、カーボン担体、電極触媒、触媒層形成用塗工液および電極；ならびに、発電性能が高く、燃料電池の起動および停止を繰り返しても発電性能が低下しにくい膜電極接合体を提供する。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明は、下記の態様を有する。

[1] 下式(1)の関係を満足する、含フッ素カーボン粒子。

$$0.8 \leq (F/C)_s / (F/C)_w \leq 1.2 \quad \cdots (1)$$

ただし、 $(F/C)_s$ は、含フッ素カーボン粒子の外表面における炭素原子の原子数に対するフッ素原子の原子数の比であり、 $(F/C)_w$ は、含フッ素カーボン粒子の全体における炭素原子の原子数に対するフッ素原子の原子数の比である。

[2] 前記 $(F/C)_s$ が、0.1～0.8である、[1]の含フッ素カーボン粒子。

[3] 前記含フッ素カーボン粒子が、含フッ素カーボンブラックおよび含フッ素活性炭のいずれか一方または両方である、[1]または[2]の含フッ素カーボン粒子。

[4] 平均一次粒子径が1nm～10μmであり、比表面積が100～3000m²/gである、[1]～[3]のいずれかの含フッ素カーボン粒子。

[5] 前記[1]～[4]のいずれかの含フッ素カーボン粒子を製造する方法であって、-20～340℃においてF₂、CF₃およびNF₃からなる群から選ばれる少なくとも1種のガスと、カーボン粒子とを接触させる、含フッ素カーボン粒子の製造方法。

[6] 固体高分子形燃料電池に用いられる電極触媒のカーボン担体であって、[1]～[4]のいずれかの含フッ素カーボン粒子からなる、カーボン担体。

[7] 固体高分子形燃料電池に用いられる電極触媒であって、触媒金属粒

子が〔６〕のカーボン担体に担持された、電極触媒。

〔８〕イオン交換基を有する含フッ素ポリマーと、電極触媒と、〔１〕～〔４〕のいずれかの含フッ素カーボン粒子と、媒体とを含む、触媒層形成用塗工液。

〔９〕イオン交換基を有する含フッ素ポリマーと、〔７〕の電極触媒と、媒体とを含む、触媒層形成用塗工液。

〔１０〕イオン交換基を有する含フッ素ポリマーと、電極触媒と、〔１〕～〔４〕のいずれかの含フッ素カーボン粒子とを含む触媒層を有する、電極。

〔１１〕イオン交換基を有する含フッ素ポリマーと、〔７〕の電極触媒とを含む触媒層を有する、電極。

〔１２〕前記電極触媒が、白金または白金合金を含み、前記触媒層における白金または白金合金の量が、 $0.01 \sim 0.50 \text{ mg/cm}^2$ である、〔１０〕または〔１１〕の電極。

〔１３〕触媒層を有するアノードと、触媒層を有するカソードと、前記アノードと前記カソードとの間に配置された固体高分子電解質膜とを備えた固体高分子形燃料電池用膜電極接合体であって、前記アノードおよび前記カソードのいずれか一方または両方が、〔１０〕～〔１２〕のいずれかの電極である、膜電極接合体。

発明の効果

〔０００７〕 本発明の含フッ素カーボン粒子、カーボン担体、電極触媒、触媒層形成用塗工液および電極によれば、発電性能が高く、燃料電池の起動および停止を繰り返しても発電性能が低下しにくい膜電極接合体を得ることができる。

本発明の膜電極接合体は、発電性能が高く、燃料電池の起動および停止を繰り返しても発電性能が低下しにくい。

図面の簡単な説明

〔０００８〕〔図１〕膜電極接合体の一例を示す模式断面図である。

〔図２〕膜電極接合体の他の例を示す模式断面図である。

[図3]例3の耐腐食性評価の際に得られたサイクル数が0回、2000回、10000回におけるサイクリックボルタムグラムである。

[図4]例4の耐腐食性評価の際に得られたサイクル数が0回、2000回、10000回におけるサイクリックボルタムグラムである。

[図5]例3および例4における最大酸化電流増大率のサイクル数による変化を示すグラフである。

[図6]例5～7におけるディスク電極の電位に対する白金1gあたりのディスク電流の変化を示すグラフである。

[図7]例8～10におけるディスク電極の電位に対する白金1gあたりのディスク電流の変化を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0009] 本明細書においては、式(U1)で表される構成単位を、単位(U1)と記す。他の式で表される構成単位も同様に記す。また、式(M1)で表されるモノマーを、モノマー(M1)と記す。他の式で表されるモノマーも同様に記す。

[0010] 以下の用語の定義は、本明細書および特許請求の範囲にわたって適用される。

「含フッ素カーボン粒子」とは、カーボン粒子にフッ素原子が化学吸着した粒子を意味する。

「含フッ素ポリマー」とは、炭素原子に結合する水素原子の一部または全部がフッ素原子に置換されたポリマーを意味する。

「構成単位」とは、モノマーが重合することによって形成された該モノマーに由来する単位を意味する。構成単位は、モノマーの重合反応によって直接形成された単位であってもよく、ポリマーを処理することによって該単位の一部が別の構造に変換された単位であってもよい。

「イオン交換基」とは、 H^+ 、一価の金属カチオン、アンモニウムイオン等を有する基を意味する。イオン交換基としては、スルホン酸基、スルホンイミド基、スルホンメチド基等が挙げられる。

「スルホン酸基」は、 $-\text{SO}_3-\text{H}^+$ および $-\text{SO}_3-\text{M}^+$ （ただし、 M^+ は、一価の金属イオン、または1以上の水素原子が炭化水素基と置換されていてもよいアンモニウムイオンである。）を包含する。

「平均一次粒子径」は、走査型電子顕微鏡（以下、SEMと記す。）または透過型電子顕微鏡（以下、TEMと記す。）でカーボン粒子または含フッ素カーボン粒子の一次粒子を観察し、無作為に選んだ10個以上の一次粒子の直径の平均値である。

「比表面積」は、吸着ガスとして窒素ガスを使用しBET（Brunauer, Emmet, Teller）法により算出した値である。

含フッ素カーボン粒子の外表面における炭素原子数に対するフッ素原子数の比「 $(\text{F}/\text{C})_s$ 」は、X線光電子分光（XPS）定量分析法による分析結果からフッ素原子濃度（原子%）および炭素原子濃度（原子%）を算出することによって求めた値である。

含フッ素カーボン粒子の全体における炭素原子数に対するフッ素原子数の比「 $(\text{F}/\text{C})_w$ 」は、酸素フラスコ燃焼／イオン電極法による分析結果からフッ素濃度（質量%）および炭素濃度（質量%）を算出することによって求めた値である。

[0011] <含フッ素カーボン粒子>

本発明の含フッ素カーボン粒子は、下式（1）の関係を満足する。

$$0.8 \leq (\text{F}/\text{C})_s / (\text{F}/\text{C})_w \leq 1.2 \quad \cdots (1)$$

ただし、 $(\text{F}/\text{C})_s$ および $(\text{F}/\text{C})_w$ は、上記で定義したとおりである。なかでも、式（1）の下限は、0.85が好ましく、0.87がより好ましく、0.9が特に好ましい。式（1）の上限は、1.15が好ましく、1.13がより好ましく、1.1が特に好ましい。

$(\text{F}/\text{C})_s / (\text{F}/\text{C})_w$ は、0.85以上1.15以下が好ましく、0.87以上1.15以下がより好ましく、0.87以上1.13以下が特に好ましい。

[0012] 式（1）の関係を満足する含フッ素カーボン粒子は、フッ素原子がカーボ

ン粒子の外表面に偏在することなく、カーボン粒子全体にまんべんなく存在している。すなわち、カーボン粒子の外表面および細孔の内部表面にフッ素原子が化学吸着している。そのため、燃料電池の起動時および停止時に、含フッ素カーボン粒子の表面だけではなく、内部においても腐食が起こりにくい。一方、フッ素原子がカーボン粒子の外表面に偏在した含フッ素カーボン粒子（たとえば、特許第3291803号公報）は、燃料電池の起動時および停止時に内部において腐食が起こりやすい。

[0013] また、含フッ素カーボン粒子は、外表面と細孔内部表面にフッ素原子が存在するため、膜電極接合体のカソードの触媒層に含ませることによって、カソードの触媒層において酸素溶解性や疎水性が高まり、触媒金属粒子への酸素（ O_2 ）の供給が促進される。また、含フッ素カーボン粒子は、外表面にフッ素原子が存在するため、電極触媒のカーボン担体とすることによって、電極触媒と含フッ素ポリマーとの親和性が高まり、触媒層の形成に用いられる塗工液の分散性とその安定性が改善し、電気化学的に有効な触媒金属粒子の表面積も増加する。

[0014] $(F/C)_s$ は、0.1～0.8が好ましく、0.1～0.7がより好ましく、0.2～0.7がさらに好ましく、0.3～0.6が特に好ましく、0.4～0.6がとりわけ好ましい。 $(F/C)_s$ が前記範囲の下限值以上であれば、外表面にフッ素原子が存在することによる上述した効果が充分に発揮される。 $(F/C)_s$ が前記範囲の上限値以下であれば、フッ素原子によるカーボン粒子の導電性の低下、およびこれに伴う発電性能の低下が抑えられる。

[0015] 含フッ素カーボン粒子としては、含フッ素カーボンブラック（含フッ素ケッチェンブラック、含フッ素アセチレンブラック、含フッ素サーマルブラック、含フッ素ファーネスブラック、含フッ素チャンネルブラック等）、含フッ素活性炭、含フッ素黒鉛、含フッ素フラーレン類（ C_{60} 、 C_{70} 、 C_{84} 等）、フッ素化ダイヤモンド等が挙げられる。

含フッ素カーボン粒子としては、式（1）の関係を満足しやすい点から、

含フッ素カーボンブラックおよび含フッ素活性炭のいずれか一方または両方が好ましく、含フッ素カーボンブラックがより好ましく、含フッ素ケッチェンブラックがさらに好ましい。

含フッ素カーボン粒子は、1種、または2種以上を併用してもよい。

[0016] 含フッ素カーボン粒子の平均一次粒子径は、 $1\text{ nm} \sim 10\text{ }\mu\text{ m}$ が好ましく、 $1\text{ nm} \sim 7.5\text{ }\mu\text{ m}$ がより好ましく、 $1\text{ nm} \sim 6\text{ }\mu\text{ m}$ がさらに好ましい。平均一次粒子径が前記範囲の下限值以上であれば、外表面と細孔内部表面にフッ素原子が化学吸着されやすくなり、上述した効果がさらに発揮される。平均一次粒子径が前記範囲の上限値以下であれば、外表面と細孔内部表面へのフッ素元素の化学吸着率の低下が抑制される。

[0017] 含フッ素カーボン粒子の比表面積は、 $100 \sim 3000\text{ m}^2/\text{g}$ が好ましく、 $150 \sim 3000\text{ m}^2/\text{g}$ がより好ましく、 $200 \sim 3000\text{ m}^2/\text{g}$ がさらに好ましい。比表面積が前記範囲の下限值以上であれば、外表面と細孔内部表面にフッ素原子の化学吸着率が高くでき、上述した効果がより一層発揮される。比表面積が前記範囲の上限値以下であれば、フッ素原子によるカーボン粒子の導電性の低下、およびこれに伴う発電性能の低下が抑えられる。

[0018] (含フッ素カーボン粒子の製造方法)

含フッ素カーボン粒子は、たとえば、 $-20 \sim 340^\circ\text{C}$ において、 F_2 、 ClF_3 および NF_3 からなる群から選ばれる少なくとも1種のガスと、カーボン粒子とを接触させること（以下、フッ素化処理とも記す。）によって製造できる。

[0019] フッ素化処理のガスとしては、式(1)の関係を満足する含フッ素カーボン粒子が得られやすい点から、 F_2 ガスが好ましい。

[0020] カーボン粒子としては、カーボンブラック（ケッチェンブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック、ファーネスブラック、チャンネルブラック等）、活性炭、黒鉛、フラーレン類（ C_{60} 、 C_{70} 、 C_{84} 等）、ダイヤモンド等が挙げられる。

カーボン粒子としては、式(1)の関係を満足する含フッ素カーボン粒子

が得られやすい点から、カーボンブラックおよび活性炭のいずれか一方または両方が好ましく、カーボンブラックがより好ましく、ケッチェンブラックがさらに好ましい。カーボン粒子は、1種、または2種以上を併用してもよい。

[0021] フッ素化処理の温度は、 -20°C ～ 340°C が好ましく、 $0\sim300^{\circ}\text{C}$ がより好ましく、 $0\sim250^{\circ}\text{C}$ がさらに好ましい。該温度が前記範囲の下限值以上であれば、フッ素原子がカーボン粒子に化学吸着されやすい。該温度が前記範囲の上限値以下であれば、式(1)の関係を満足する含フッ素カーボン粒子が得られやすい。従来のフッ素化処理(特許第3291803号公報)では、フッ素原子がカーボン粒子の外表面に偏在した含フッ素カーボン粒子を得るために、フッ素化処理の温度を 350°C 以上としている。

フッ素化処理の時間は、0.5～10時間が好ましく、1～20時間がより好ましい。

[0022] 本発明の含フッ素カーボン粒子にあっては、外表面と細孔内部表面にフッ素原子が存在するため、酸素溶解性や疎水性が高く、かつ含フッ素ポリマーとの親和性も高い。そのため、触媒層の形成に用いられる塗工液の分散性とその安定性が改善し、膜電極接合体のカソードの触媒層に含ませることによって、触媒金属粒子への酸素(O_2)の供給が促進され、また、電極触媒のカーボン担体とすることによって、電気化学的に有効な触媒金属粒子の表面積も増加する。そのため、発電性能が高い膜電極接合体を得ることができる。

[0023] また、本発明の含フッ素カーボン粒子にあっては、式(1)の関係を満足するため、膜電極接合体の触媒層に含ませることによって、燃料電池の起動時および停止時に、含フッ素カーボン粒子の表面だけではなく、内部においても腐食が起こりにくい。また、電極触媒のカーボン担体とすることによって、含フッ素カーボン粒子の腐食に伴う、触媒金属粒子の脱落も起きにくい。さらには、膜電極接合体の触媒層に含ませることによって、脱落した触媒金属粒子の受け皿ともなり得る。そのため、燃料電池の起動および停止を繰り返しても発電性能が低下しにくい膜電極接合体を得ることができる。

[0024] ＜カーボン担体＞

本発明の含フッ素カーボン粒子は、固体高分子形燃料電池に用いられる電極触媒のカーボン担体として用いることができる。

[0025] 本発明のカーボン担体にあつては、外表面と細孔内部表面にフッ素原子が存在するため、酸素溶解性や疎水性が高く、かつ含フッ素ポリマーとの親和性も高い。そのため、触媒層の形成に用いられる塗工液の分散性とその安定性が改善し、触媒金属粒子を担持した電極触媒とすることによって、触媒金属粒子への酸素（ O_2 ）の供給が促進され、また、電気化学的に有効な触媒金属粒子の表面積も増加する。そのため、発電性能が高い膜電極接合体を得ることができる。

[0026] また、本発明のカーボン担体にあつては、式（１）の関係を満足する含フッ素カーボン粒子からなるため、触媒金属粒子を担持した電極触媒とすることによって、燃料電池の起動時および停止時に、カーボン担体の表面だけではなく、内部においても腐食が起こりにくい。また、カーボン担体の腐食に伴う、触媒金属粒子の脱落も起きにくい。そのため、燃料電池の起動および停止を繰り返しても発電性能が低下しにくい膜電極接合体を得ることができる。

[0027] ＜電極触媒＞

本発明の電極触媒は、固体高分子形燃料電池に用いられる電極触媒であつて、触媒金属粒子が本発明のカーボン担体に担持されたものである。本発明の電極触媒は、（i）カーボン粒子をフッ素化処理して得られた本発明の含フッ素カーボン粒子に、公知の方法によって触媒金属粒子を担持することによって得られたものであつてもよいし、（i i）フッ素化処理されていないカーボン粒子に、公知の方法によって触媒金属粒子を担持した後、触媒金属粒子を担持したカーボン粒子をフッ素化処理して本発明の電極触媒としたものであつてもよい。

[0028] （触媒金属粒子）

触媒金属粒子としては、貴金属の粒子、または貴金属合金の粒子が好まし

い。貴金属としては、白金が好ましい。貴金属合金としては、白金合金が好ましい。

白金合金としては、白金を除く白金族の金属（ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム）、金、銀、クロム、鉄、チタン、マンガ、ン、コバルト、ニッケル、モリブデン、タングステン、アルミニウム、ケイ素、亜鉛、およびスズからなる群から選ばれる１種以上の金属と、白金との合金が挙げられる。

[0029] 触媒金属粒子の担持率は、電極触媒（１００質量％）中、５～８０質量％が好ましく、１０～７０質量％がより好ましい。触媒金属粒子の担持率が前記範囲の下限値以上であれば、電極触媒の活性が向上する。触媒金属粒子の担持率が前記範囲の上限値以下であれば、触媒粒子が凝集しにくく、電極触媒の活性が向上する。

[0030] 本発明の電極触媒にあつては、カーボン担体の外表面と細孔内部表面にフッ素原子が存在するため、酸素溶解性や疎水性が高く、かつ含フッ素ポリマーとの親和性も高い。そのため、触媒層の形成に用いられる塗工液の分散性とその安定性が改善し、触媒金属粒子への酸素（ O_2 ）の供給が促進され、また、電気化学的に有効な触媒金属粒子の表面積も増加する。そのため、発電性能が高い膜電極接合体を得ることができる。

[0031] また、本発明の電極触媒にあつては、カーボン担体が式（１）の関係を満足する含フッ素カーボン粒子からなるため、燃料電池の起動時および停止時に、カーボン担体の表面だけではなく、内部においても腐食が起こりにくい。また、カーボン担体の腐食に伴う、触媒金属粒子の脱落も起きにくい。そのため、燃料電池の起動および停止を繰り返しても発電性能が低下しにくい膜電極接合体を得ることができる。

[0032] ＜触媒層形成用塗工液（１）＞

本発明の触媒層形成用塗工液の第１の形態（以下、触媒層形成用塗工液（１）とも記す。）は、固体高分子形燃料電池の触媒層の形成に用いられる。

触媒層形成用塗工液（１）は、イオン交換基を有する含フッ素ポリマーと

、電極触媒と、本発明の含フッ素カーボン粒子と、媒体とを含む。

[0033] (イオン交換基を有する含フッ素ポリマー)

イオン交換基を有する含フッ素ポリマーとしては、スルホン酸基を有する含フッ素ポリマーが好ましい。

スルホン酸基を有する含フッ素ポリマーとしては、スルホン酸基の陽イオンが H^+ である酸型と、スルホン酸基の陽イオンが金属イオン、アンモニウムイオン等である塩型とがある。触媒層に含まれるスルホン酸基を有する含フッ素ポリマーは、通常、酸型である。スルホン酸基の陽イオンの一部は、2価以上の金属イオンで置換されていてもよい。

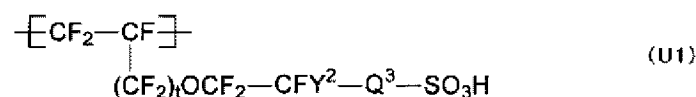
[0034] スルホン酸基を有する含フッ素ポリマーとしては、化学的な耐久性に優れる点から、炭素原子に結合する水素原子がすべてフッ素原子に置換されたペルフルオロポリマーが好ましい。

スルホン酸基を有するペルフルオロポリマーとしては、後述するポリマー(H)、後述するポリマー(Q)、国際公開第2011/013577号等に記載された、スルホン酸基および5員環を有するペルフルオロモノマーに由来する構成単位を有するポリマー等の公知のポリマーが挙げられる。入手のしやすさや製造のしやすさの点から、ポリマー(H)またはポリマー(Q)が好ましい。

[0035] ポリマー(H) :

ポリマー(H)は、単位(U1)を有するポリマーである(ただし、ポリマー(Q)を除く)。

[0036] [化1]



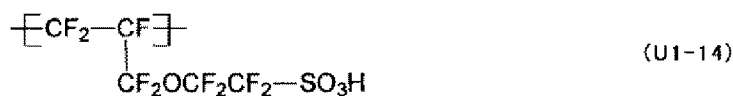
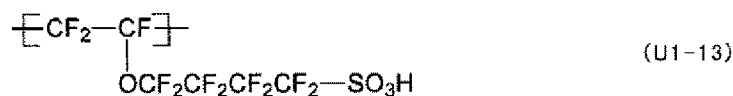
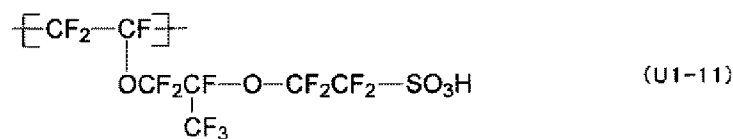
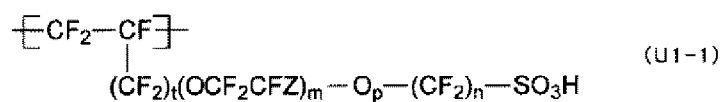
[0037] ただし、 Q^3 は、単結合、またはエーテル性の酸素原子を有していてもよいペルフルオロアルキレン基であり、 Y^2 は、フッ素原子または1価のペルフルオロ有機基であり、 t は、0または1である。単結合は、 CFY^2 の炭素原子

と、 SO_3H のイオウ原子とが直接結合していることを意味する。有機基は、炭素原子を1以上含む基を意味する。

[0038] Q^3 のペルフルオロアルキレン基がエーテル性の酸素原子を有する場合、該酸素原子は、1個であってもよく、2個以上であってもよい。また、該酸素原子は、ペルフルオロアルキレン基の炭素原子－炭素原子結合間に挿入されていてもよく、炭素原子結合末端に挿入されていてもよい。ペルフルオロアルキレン基は、直鎖状であってもよく、分岐状であってもよい。ペルフルオロアルキレン基の炭素数は、1～6が好ましく、1～4がより好ましい。 Y^2 としては、フッ素原子またはトリフルオロメチル基が好ましい。

[0039] 単位(U1)としては、単位(U1-1)が好ましい。ポリマー(H)の製造が容易であり、工業的实施が容易である点から、単位(U1-11)、単位(U1-12)、単位(U1-13)または単位(U1-14)がより好ましい。

[0040] [化2]



[0041] ただし、Zは、フッ素原子またはトリフルオロメチル基であり、mは、0～3の整数であり、nは、1～12の整数であり、pは、0または1であり、かつ、 $m + p > 0$ である。

[0042] ポリマー(H)は、さらに、他のモノマーに由来する構成単位(以下、他の単位と記す。)を有していてもよい。他の単位の含有割合は、ポリマー(H)のイオン交換容量が後述の好ましい範囲となるように、適宜調整すればよい。

他の単位としては、機械的強度および化学的な耐久性の点から、ペルフルオロモノマーに由来する構成単位が好ましく、テトラフルオロエチレン(以下、TFEと記す。)に由来する構成単位がより好ましい。

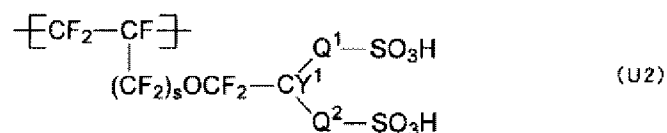
[0043] ポリマー(H)は、モノマー(M1)および必要に応じて他のモノマーを重合して前駆体ポリマーを得た後、前駆体ポリマー中の $-SO_2F$ 基をスルホン酸基に変換することによって製造できる。 $-SO_2F$ 基のスルホン酸基への変換は、加水分解および酸型化処理により行われる。

$CF_2=CF-(CF_2)_tOCF_2-CFY^2-Q^3-SO_2F \cdots (M1)$
)。

[0044] ポリマー(Q)：

ポリマー(Q)は、単位(U2)を有するポリマーである。

[0045] [化3]



[0046] ただし、 Q^1 は、エーテル性の酸素原子を有していてもよいペルフルオロアルキレン基であり、 Q^2 は、単結合、またはエーテル性の酸素原子を有していてもよいペルフルオロアルキレン基であり、 Y^1 は、フッ素原子または1価のペルフルオロ有機基であり、sは、0または1である。単結合は、 CY^1 の炭素原子と、 SO_3H のイオウ原子とが直接結合していることを意味する。有機

基は、炭素原子を1以上含む基を意味する。

[0047] Q^1 、 Q^2 のペルフルオロアルキレン基がエーテル性の酸素原子を有する場合、該酸素原子は、1個であってもよく、2個以上であってもよい。また、該酸素原子は、ペルフルオロアルキレン基の炭素原子-炭素原子結合間に挿入されていてもよく、炭素原子結合末端に挿入されていてもよい。ペルフルオロアルキレン基は、直鎖状であってもよく、分岐状であってもよく、直鎖状であることが好ましい。ペルフルオロアルキレン基の炭素数は、1～6が好ましく、1～4がより好ましい。炭素数が6以下であれば、原料の含フッ素モノマーの沸点が低くなり、蒸留精製が容易となる。

[0048] Q^2 は、エーテル性の酸素原子を有していてもよい炭素数1～6のペルフルオロアルキレン基であることが好ましい。 Q^2 がエーテル性の酸素原子を有していてもよい炭素数1～6のペルフルオロアルキレン基であれば、 Q^2 が単結合である場合に比べ、長期にわたって固体高分子形燃料電池を運転した際に、発電性能の安定性に優れる。

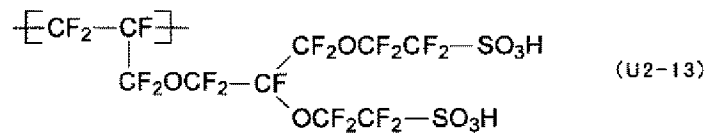
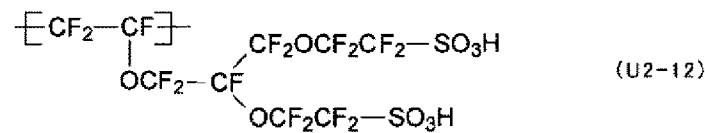
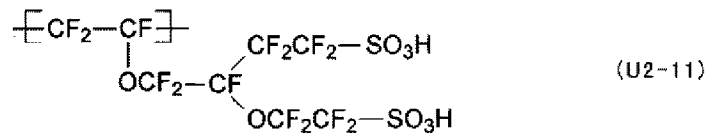
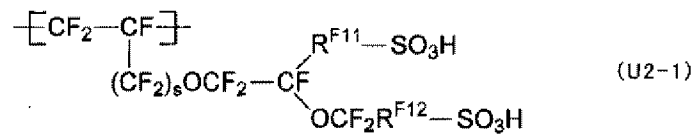
Q^1 、 Q^2 の少なくとも一方は、エーテル性の酸素原子を有する炭素数1～6のペルフルオロアルキレン基であることが好ましい。エーテル性の酸素原子を有する炭素数1～6のペルフルオロアルキレン基を有する含フッ素モノマーは、フッ素ガスによるフッ素化反応を経ずに合成できるため、収率が良好で、製造が容易である。

[0049] Y^1 としては、フッ素原子、またはエーテル性の酸素原子を有していてもよい炭素数1～6の直鎖のペルフルオロアルキル基が好ましい。

[0050] 単位(U_2)としては、単位(U_2-1)が好ましく、ポリマー(Q)の製造が容易であり、工業的实施が容易である点から、単位(U_2-11)、単位(U_2-12)または単位(U_2-13)がより好ましい。

[0051]

[化4]



[0052] ただし、 R^{F11} は、単結合、またはエーテル性の酸素原子を有していてもよい炭素数1～6の直鎖状のペルフルオロアルキレン基であり、 R^{F12} は、炭素数1～6の直鎖状のペルフルオロアルキレン基である。

[0053] ポリマー（Q）は、さらに他の単位を有していてもよい。他の単位の含有割合は、ポリマー（Q）のイオン交換容量が後述の好ましい範囲となるように、適宜調整すればよい。

他の単位としては、機械的強度および化学的な耐久性の点から、ペルフルオロモノマーに由来する構成単位が好ましく、TFEに由来する構成単位がより好ましい。

[0054] ポリマー（Q）は、たとえば、国際公開第2007/013533号等に記載の方法によって製造できる。

[0055] スルホン酸基を有する含フッ素ポリマーのイオン交換容量は、導電性およびガス透過性の点から、0.5～2.0ミリ当量/g乾燥樹脂が好ましく、0.8～1.5ミリ当量/g乾燥樹脂がより好ましい。

[0056] (電極触媒)

電極触媒は、フッ素化処理されていないカーボン担体に触媒金属粒子が担持された電極触媒であってもよく、本発明の電極触媒であってもよい。

[0057] (媒体)

媒体としては、水とアルコールとを含むものが好ましい。

アルコールとしては、非フッ素系アルコール（メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール等）、フッ素系アルコール（2, 2, 2-トリフルオロエタノール、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロ-1-プロパノール、2, 2, 3, 3-テトラフルオロ-1-プロパノール、4, 4, 5, 5, 5-ペンタフルオロ-1-ペンタノール、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール、3, 3, 3-トリフルオロ-1-プロパノール、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6-ノナフルオロ-1-ヘキサノール、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-トリデカフルオロ-1-オクタノール等）等が挙げられる。

[0058] (触媒層形成用塗工液 (I) の組成)

イオン交換基を有する含フッ素ポリマーの含有割合は、触媒層形成用塗工液 (I) の固形分 (100質量%) のうち、1~50質量%が好ましく、3~45質量%がより好ましく、3~30質量%がさらに好ましい。

電極触媒の含有割合は、触媒層形成用塗工液 (I) の固形分 (100質量%) のうち、20~80質量%が好ましく、20~70質量%がより好ましく、30~70質量%がさらに好ましい。

本発明の含フッ素カーボン粒子の含有割合は、触媒層形成用塗工液 (I) の固形分 (100質量%) のうち、20~80質量%が好ましく、30~70質量%がより好ましい。

[0059] 水の含有割合は、水とアルコールとの合計 (100質量%) のうち、10~90質量%が好ましく、30~70質量%がより好ましい。アルコールの含有割合は、水とアルコールとの合計 (100質量%) のうち、10~90質量%が好ましく、30~70質量%がより好ましい。水の含有割合を増や

すことによって、イオン交換基を有する含フッ素ポリマーの分散性を向上できる一方、アルコールの含有割合を増やすことによって、本発明の含フッ素カーボン粒子の分散性を向上できる。

[0060] 触媒層形成用塗工液（Ⅰ）にあっては、本発明の含フッ素カーボン粒子を含むため、本発明の含フッ素カーボン粒子を含む触媒層を形成できる。そのため、発電性能が高く、かつ燃料電池の起動および停止を繰り返しても発電性能が低下しにくい膜電極接合体を得ることができる。

[0061] <触媒層形成用塗工液（ⅠⅠ）>

本発明の触媒層形成用塗工液の第２の形態（以下、触媒層形成用塗工液（ⅠⅠ）とも記す。）は、固体高分子形燃料電池の触媒層の形成に用いられる。

触媒層形成用塗工液（ⅠⅠ）は、イオン交換基を有する含フッ素ポリマーと、本発明の電極触媒と、媒体とを含む。

[0062] （イオン交換基を有する含フッ素ポリマー）

イオン交換基を有する含フッ素ポリマーとしては、触媒層形成用塗工液（Ⅰ）に用いたイオン交換基を有する含フッ素ポリマーと同様のものが挙げられ、好ましい形態も同様である。

[0063] （媒体）

媒体としては、触媒層形成用塗工液（Ⅰ）に用いた媒体と同様のものが挙げられ、好ましい形態も同様である。

[0064] （触媒層形成用塗工液（ⅠⅠ）の組成）

イオン交換基を有する含フッ素ポリマーの含有割合は、触媒層形成用塗工液（ⅠⅠ）の固形分（１００質量％）のうち、１～５０質量％が好ましく、３～３０質量％がより好ましい。

本発明の電極触媒の含有割合は、触媒層形成用塗工液（ⅠⅠ）の固形分（１００質量％）のうち、２０～８０質量％が好ましく、３０～７０質量％がより好ましい。

[0065] 水の含有割合は、水とアルコールとの合計（１００質量％）のうち、１０

～90質量%が好ましく、30～70質量%がより好ましい。アルコールの含有割合は、水とアルコールとの合計（100質量%）のうち、10～90質量%が好ましく、30～70質量%がより好ましい。水の含有割合を増やすことによって、イオン交換基を有する含フッ素ポリマーの分散性を向上できる一方、アルコールの含有割合を増やすことによって、本発明の電極触媒の分散性を向上できる。

[0066] 触媒層形成用塗工液（11）にあっては、本発明の電極触媒を含むため、本発明の電極触媒を含む触媒層を形成できる。そのため、発電性能が高く、かつ燃料電池の起動および停止を繰り返しても発電性能が低下しにくい膜電極接合体を得ることができる。

[0067] <電極（1）>

本発明の電極の第1の形態（以下、電極（1）とも記す。）は、固体高分子形燃料電池の電極であって、イオン交換基を有する含フッ素ポリマーと、電極触媒と、本発明の含フッ素カーボン粒子とを含む触媒層を有する。

電極（1）は、必要に応じてガス拡散層を有していてもよい。また、触媒層とガス拡散層との間にカーボン層を有していてもよい。

[0068] （触媒層）

触媒層に含まれる電極触媒は、白金または白金合金を含むことが好ましい。

触媒層における白金または白金合金の含有量は、 $0.01 \sim 0.50 \text{ mg/cm}^2$ が好ましく、 $0.05 \sim 0.30 \text{ mg/cm}^2$ がより好ましい。触媒層が本発明の含フッ素カーボン粒子を含むため、触媒金属粒子への酸素（ O_2 ）の供給が促進され、また、電気化学的に有効な触媒金属粒子の表面積も増加する。そのため、触媒層における白金または白金合金の量を比較的少なくすることができる。

触媒層における白金または白金合金の含有量は、触媒層を形成させる条件から算出することもできるし、検量線法による蛍光X線分析による測定により求めることもできる。

[0069] 触媒層の形成方法としては、下記の方法が挙げられる。

- ・触媒層形成用塗工液（I）を、固体高分子電解質膜、ガス拡散層、またはカーボン層上に塗布し、乾燥させる方法。

- ・触媒層形成用塗工液（I）を基材フィルム上に塗布し、乾燥させ触媒層を形成し、該触媒層を固体高分子電解質膜上に転写する方法。

[0070] （ガス拡散層）

ガス拡散層は、触媒層に均一にガスを拡散させる機能および集電体としての機能を有する。ガス拡散層としては、カーボンペーパー、カーボクロス、カーボンフェルト等が挙げられる。ガス拡散層は、ポリテトラフルオロエチレン等によって撥水化処理されていることが好ましい。

[0071] （カーボン層）

電極（I）がカーボン層を有することによって、触媒層の表面のガス拡散性が向上し、膜電極接合体の発電性能が大きく向上する。カーボン層は、カーボンと含フッ素ポリマーとを含む層である。

カーボンとしては、カーボン粒子、カーボンファイバー等が挙げられ、繊維径が1～1000nmであり、繊維長が1000μm以下のカーボンナノファイバーが好ましい。

含フッ素ポリマーとしては、イオン交換基を有するものであっても、有しないものであってもよい。含フッ素ポリマーとしては、ポリテトラフルオロエチレン、またはイオン交換基を有するペルフルオロカーボンポリマーが好ましく、ポリテトラフルオロエチレン、上述のポリマー（H）、またはポリマー（Q）がより好ましい。

カーボン層がイオン交換基を有するペルフルオロカーボンポリマーである場合、イオン交換容量は、導電性およびガス拡散性の観点から、0.5～2.0ミリ当量／g乾燥樹脂が好ましく、0.8～1.5ミリ当量／g乾燥樹脂が特に好ましい。

[0072] 電極（I）にあっては、本発明の含フッ素カーボン粒子を含むため、発電性能が高く、かつ燃料電池の起動および停止を繰り返しても発電性能が低下

しにくい膜電極接合体を得ることができる。

[0073] <電極 (11)>

本発明の電極の第2の形態（以下、電極 (11) とも記す。）は、固体高分子形燃料電池の電極であって、イオン交換基を有する含フッ素ポリマーと、本発明の電極触媒とを含む触媒層を有する。

電極 (11) は、必要に応じてガス拡散層を有していてもよい。また、触媒層とガス拡散層との間にカーボン層を有していてもよい。

[0074] (触媒層)

触媒層に含まれる電極触媒は、白金または白金合金を含むことが好ましい。

触媒層における白金または白金合金の好ましい量は、電極 (1) の触媒層における白金または白金合金の好ましい量と同様である。

触媒層の形成方法は、触媒層形成用塗工液 (1) の代わりに触媒層形成用塗工液 (11) を用いる以外は、電極 (1) の触媒層の形成方法と同様である。

ガス拡散層は、電極 (1) のガス拡散層と同様であり、好ましい形態も同様である。

カーボン層は、電極 (1) のカーボン層と同様であり、好ましい形態も同様である。

[0075] 電極 (11) にあっては、本発明の電極触媒を含むため、発電性能が高く、かつ燃料電池の起動および停止を繰り返しても発電性能が低下しにくい膜電極接合体を得ることができる。

[0076] <膜電極接合体>

図1は、固体高分子形燃料電池用膜電極接合体の一例を示す模式断面図である。膜電極接合体10は、触媒層11およびガス拡散層12を有するアノード13と、触媒層11およびガス拡散層12を有するカソード14と、アノード13とカソード14との間に、触媒層11に接した状態で配置された固体高分子電解質膜15とを具備する。

膜電極接合体 10 は、図 2 に示すように、触媒層 11 とガス拡散層 12 との間にカーボン層 16 を有してもよい。

[0077] (電極)

本発明の膜電極接合体は、アノードおよびカソードのいずれか一方または両方が本発明の電極であり、少なくともカソードが本発明の電極であることが好ましく、アノードおよびカソードの両方が本発明の電極であることがより好ましい。

[0078] (固体高分子電解質膜)

固体高分子電解質膜は、イオン交換基を有する含フッ素ポリマーを含む膜である。

イオン交換基を有する含フッ素ポリマーとしては、触媒層のイオン交換基を有する含フッ素ポリマーと同様のものが挙げられ、好ましい形態も同様である。

[0079] 固体高分子電解質膜は、補強材で補強されていてもよい。補強材としては、多孔体、繊維、織布、不織布等が挙げられる。補強材の材料としては、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレンーペルフルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリフェニレンスルフィド等が挙げられる。

[0080] 固体高分子電解質膜は、たとえば、イオン交換基を有する含フッ素ポリマーを含む液状組成物を基材フィルムまたは触媒層上に塗布し、乾燥させる方法（キャスト法）により形成できる。

[0081] 固体高分子電解質膜を安定化させるために、アニール処理を行うことが好ましい。アニール処理の温度は、イオン交換基を有する含フッ素ポリマーの種類にもよるが、130～200℃が好ましい。アニール処理の温度が130℃以上であれば、イオン交換基を有する含フッ素ポリマーが過度に含水しなくなる。アニール処理の温度が200℃以下であれば、イオン交換基の熱分解が抑えられる。

[0082] (膜電極接合体の製造方法)

膜電極接合体がカーボン層を有しない場合、膜電極接合体は、たとえば、下記の方法にて製造される。

- ・ 固体高分子電解質膜上に触媒層を形成して膜触媒層接合体とし、該膜触媒層接合体をガス拡散層で挟み込む方法。

- ・ ガス拡散層上に触媒層を形成して電極（アノード、カソード）とし、固体高分子電解質膜を該電極で挟み込む方法。

[0083] 膜電極接合体がカーボン層を有する場合、膜電極接合体は、たとえば、下記の方法にて製造される。

- ・ 基材フィルム上に、カーボンおよび含フッ素ポリマーを含む分散液を塗布し、乾燥させてカーボン層を形成し、カーボン層上に触媒層を形成し、触媒層と固体高分子電解質膜とを貼り合わせ、基材フィルムを剥離して、カーボン層を有する膜触媒層接合体とし、該膜触媒層接合体をガス拡散層で挟み込む方法。

- ・ ガス拡散層上に、カーボンおよび含フッ素ポリマーを含む分散液を塗布し、乾燥させてカーボン層を形成し、固体高分子電解質膜上に触媒層を形成した膜触媒層接合体を、カーボン層を有するガス拡散層で挟み込む方法。

[0084] 本発明の膜電極接合体にあっては、アノードおよびカソードのいずれか一方または両方が本発明の電極であるため、発電性能が高く、燃料電池の起動および停止を繰り返しても発電性能が低下しにくい。

[0085] <固体高分子形燃料電池>

膜電極接合体の両面に、ガスの流路となる溝が形成されたセパレータを配置することにより、固体高分子形燃料電池が得られる。

セパレータとしては、金属製セパレータ、カーボン製セパレータ、黒鉛と樹脂を混合した材料からなるセパレータ等、各種導電性材料からなるセパレータが挙げられる。

該固体高分子形燃料電池においては、カソードに酸素を含むガス、アノードに水素を含むガスを供給することにより、発電が行われる。また、アノード

ドにメタノールを供給して発電を行うメタノール燃料電池にも、膜電極接合体を適用できる。

実施例

[0086] 以下に、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの例によって限定されない。例 1～3、6、7、10、12 は実施例であり、例 4、5、8、9、11 は比較例である。

[0087] (XPS 定量分析法)

X線光電子分光装置（アルバック・ファイ社製、ESCA5500）を用い、X線源：単色化された $Al K\alpha$ 線、パスエネルギー：55.0 eV、ステップエネルギー：0.05 eV、検出角度：試料面に対して 75° の条件で行った。

含フッ素カーボン粒子の外表面におけるフッ素原子濃度（原子%）および炭素原子濃度（原子%）は、 $C 1s$ の光電子分光スペクトルにおける $C-F$ に由来するピークの積分強度およびその他（ $C-C$ 、 $C-O$ 、 $C-H$ 、 $C-OH$ ）に由来するピークの積分強度から解析ソフトを用いてそれぞれ算出した。

[0088] (酸素フラスコ燃焼／イオン電極法)

試料をポリエチレンフィルムに包み、酸素を充填したフラスコ内で燃焼させ、発生したガスを吸収液に捕集し、定容後得られた供試験液を作製した。

含フッ素カーボン粒子の全体におけるフッ素濃度（質量%）は、供試験液中の F^- イオン濃度を、イオン電極測定装置（東亜電波工業社製、ION METER IM-55G）およびイオン選択電極（東亜ディーケーケー社製、F-2021）を用いて測定し、試料の単位質量あたりの含有量に換算して算出した。炭素濃度（質量%）は、 $100\text{質量}\% - \text{フッ素濃度}$ から算出した。

[0089] (比表面積)

比表面積測定装置（マウンテック社製、HM model-1208）を用い、窒素吸着 BET 法によって算出した。脱気は、 $105^\circ C$ 、20 分の条

件で行った。

(回転電極装置)

回転電極装置(北斗電工社製、HR301)は、電解液を入れるフラスコと、フラスコ内に挿入された回転リングディスク電極、参照電極および対極と、フラスコ内にガスを導入するガス導入管とを備える。

回転リングディスク電極としては、円柱体の一方の端面に、ディスク電極として直径5mmのグラッシーカーボン、および同心円状のリング電極として内径5.5mm、外径8mmの白金が埋め込まれたものを用いた。参照電極としては、銀・塩化銀電極(Ag/AgCl)を用いた。対極としては、Pt線を用いた。

[0090] (蛍光X線分析)

蛍光X線分析(分析装置:リガク社製、波長分散小型蛍光X線分析装置 Supermini200)の条件は、X線管球の加速電圧:50kV、電流:4mA、X線管球のターゲット:Pd、分光結晶;LiF(36.5℃)、検出器:シンチレーションカウンター、であった。電極触媒の白金の量は、15mmφのサンプルホルダーを用い、測定により得られた白金の強度を、あらかじめ作製した白金量と強度との検量線に当てはめて算出した。

[0091] (使用材料)

ケッチェンブラック(登録商標):(ケッチェン・ブラック・インターナショナル社製、KetjenEC600JD、平均一次粒径:34nm、比表面積:1390m²/g)。

AK225(登録商標):(旭硝子社製、フッ素系溶媒)。

[0092] (例1)

ケッチェンブラックを、気密性の高いリアクタに導入した。リアクタ内を真空引きした後、20℃において0.005MPaGの圧力までF₂/N₂=80/20(体積比)の混合ガスを導入した状態で、4時間保持し、含フッ素ケッチェンブラック(平均一次粒径:34nm、比表面積:900m²/g、酸素フラスコ燃焼/イオン電極法から算出した炭素濃度を元にカーボン質

量当たりに対して規格化した比表面積が $1310 \text{ m}^2/\text{g}$ を得た。結果を表 1 に示す。

[0093] (例 2)

フッ素化処理の温度を 20°C から 80°C に変更した以外は、例 1 と同様にして含フッ素ケッチェンブラック（平均一次粒径： 34 nm 、比表面積： $770 \text{ m}^2/\text{g}$ 、酸素フラスコ燃焼／イオン電極法から算出した炭素濃度を元にカーボン質量当たりに対して規格化した比表面積が $1360 \text{ m}^2/\text{g}$ ）を得た。結果を表 1 に示す。

[0094] [表1]

例	フッ素化 処理温度 ($^\circ\text{C}$)	XPS定量分析法			酸素フラスコ燃焼／イオン電極法			$(\text{F/C})_s /$ $(\text{F/C})_w$
		フッ素 原子濃度 (原子%)	炭素 原子濃度 (原子%)	$(\text{F/C})_s$	フッ素 濃度 (質量%)	炭素 濃度 (質量%)	$(\text{F/C})_w$	
1	20	23.03	73.31	0.31	31	69	0.28	1.11
2	80	29.75	67.21	0.44	43	57	0.48	0.92

[0095] (例 3)

含フッ素ケッチェンブラックの耐腐食性評価：

例 2 の含フッ素ケッチェンブラックの 10 mg を AK225 の 15 mL に分散させた分散液を調製した。分散液の $10 \mu\text{L}$ を、回転リングディスク電極のディスク電極上に滴下し、自然乾燥させることによって、含フッ素ケッチェンブラックをディスク電極上に付着させた。

起動停止評価プロトコル（燃料電池実用化推進協議会 FCCJ 2011 年版）にしたがい、回転リングディスク電極を 25°C の 0.1 M 過塩素酸水溶液に浸漬し、窒素ガスを吹き込んだ。窒素ガスを吹き込みながら、 500 mV/s の掃引速度で、回転リングディスク電極の電位（以下、ディスク電位とも記す。）を $1.0 \sim 1.5 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ の間で 20000 サイクル掃引した。

サイクル数が 0 回、 1000 回、 2000 回、 5000 回、 10000 回、 20000 回の段階で一旦中断し、窒素ガスを吹き込みながら、 0.1 M 過塩素酸水溶液中で、 50 mV/s の掃引速度で、ディスク電位を -0.2

～1.0 V vs. Ag/AgClの間で3サイクル掃引し、サイクリックボルタムグラムを得た。

サイクル数が0回、2000回、10000回における第2回目のサイクリックボルタムグラムを図3に示す。また、各サイクリックボルタムグラムについて、ディスク電位が0.4 V以下においてディスク電流が最大となる電流（最大酸化電流）を読み取った。サイクル数が0回の最大酸化電流に対する最大酸化電流増大率のサイクル数による変化を図5に示す。

[0096] (例4)

ケッチェンブラックの耐腐食性評価：

例2の含フッ素ケッチェンブラックの代わりに、フッ素化処理されていないケッチェンブラックを用いた以外は、例3と同様にして耐腐食性を評価した。

サイクル数が0回、2000回、10000回におけるサイクリックボルタムグラムを図4に示す。サイクル数が0回の最大酸化電流に対する最大酸化電流増大率のサイクル数による変化を図5に示す。

[0097] 例3および例4の結果から、例2の含フッ素ケッチェンブラックは、フッ素化処理されていないケッチェンブラックに比べ酸化されにくく、耐腐食性に優れることがわかる。

[0098] (例5)

電極触媒の活性評価：

フッ素化処理されていないカーボン担体に白金粒子が担持された電極触媒（田中貴金属工業社製、TEC10E50E、白金粒子の担持率：46質量％）の10 mgをAK225の15 mLに分散させた分散液を調製した。分散液の10 μ Lを、回転リングディスク電極のディスク電極上に滴下し、自然乾燥させることによって、フッ素化処理されていないカーボン担体に白金粒子が担持された電極触媒をディスク電極上に付着させた。

酸素ガスを吹き込みながら、25℃の0.1 M過塩素酸水溶液中で回転リングディスク電極を800 rpmで回転させ、ディスク電位を0.8 V v

s. Ag/AgClで30秒間保持した後、25 mV/sの掃引速度で、ディスク電位を-0.2 V vs. Ag/AgClから~0.8 V vs. Ag/AgClまで掃引した。ディスク電位に対する白金1 gあたりのディスク電流のグラフを図6に示す。

[0099] (例6)

電極触媒の活性評価：

例5の電極触媒の5 mgおよび例2の含フッ素ケッチェンブラックの5 mgをAK225の15 mLに分散させた分散液を調製した。

例5の分散液の代わりに例6の分散液を用いた以外は、例5と同様にして電極触媒の活性を評価した。ディスク電位に対する白金1 gあたりのディスク電流のグラフを図6に示す。

[0100] (例7)

電極触媒の活性評価：

例5の電極触媒の2 mgおよび例2の含フッ素ケッチェンブラックの8 mgをAK225の15 mLに分散させた分散液を調製した。

例5の分散液の代わりに例7の分散液を用いた以外は、例5と同様にして電極触媒の活性を評価した。ディスク電位に対する白金1 gあたりのディスク電流のグラフを図6に示す。

[0101] 図6においては、白金1 gあたりのディスク電流がマイナス側に大きいほど白金1 gあたりの電極触媒の活性が高いことを示す。例5~7の結果から、例2の含フッ素ケッチェンブラックを併用することによって、白金1 gあたりの電極触媒の活性が格段に高くなっていることがわかる。

[0102] (例8)

電極触媒の活性評価：

分散液の15 μ Lを、回転リングディスク電極のディスク電極上に滴下し、自然乾燥させること以外は、例5と同様に試験を行った。ディスク電位に対する白金1 gあたりのディスク電流のグラフを図7に示す。

[0103] (例9)

電極触媒の活性評価：

フッ素化処理されていないキッチンブラックからなるカーボン担体に白金粒子が担持された電極触媒（白金粒子の担持率：20質量%）を下記のように作製した。

予め、窒素（ N_2 ）バブリングしながら、70℃に加熱しておいたイオン交換水に、イオン交換水に溶解させた塩化白金酸（ $H_2PtCl_6/6H_2O$ ）0.2gを添加・攪拌し、その後、イオン交換水に溶解させたクエン酸三ナトリウム二水和物（ $C_6H_5Na_3O_7 \cdot 2H_2O$ ）1.2gを添加し、黒色液になるまで攪拌して白金コロイド溶液を調製した。この白金コロイド液に、白金担持率が20質量%になるように、予め、イオン交換水に分散させた、フッ素化処理されていないキッチンブラック0.2gを加え、約3時間攪拌し、白金担持を行った。その後、遠心分離機で分離させ、得られた沈殿物を洗浄し、100℃で、3時間乾燥してフッ素化処理されていないキッチンブラックに白金粒子が担持された電極触媒を得た。

例8の電極触媒の代わりに例9の電極触媒を用いた以外は、例8と同様にして電極触媒の活性を評価した。ディスク電位に対する白金1gあたりのディスク電流のグラフを図7に示す。

[0104] （例10）

電極触媒の活性評価：

例9のフッ素化処理されていないキッチンブラックの代わりに、例2の含フッ素キッチンブラックを用い、含フッ素キッチンブラックの分散は水とエタノールの混合溶媒（1/1vol%）の中で行った以外は例9と同様にして含フッ素キッチンブラックからなるカーボン担体に白金粒子が担持された電極触媒（白金粒子の担持率：20質量%）を作製した。

例8の電極触媒の代わりに例10の電極触媒を用いた以外は、例8と同様にして電極触媒の活性を評価した。ディスク電位に対する白金1gあたりのディスク電流のグラフを図7に示す。

[0105] 図7においては、白金1gあたりのディスク電流がマイナス側に大きいほ

ど白金 1 g あたりの電極触媒の活性が高いことを示す。例 8 ～ 10 の結果から、例 2 の含フッ素ケッチェンブラックを電極触媒のカーボン担体とすることによって、白金 1 g あたりの電極触媒の活性が格段に高くなっていることがわかる。

[0106] (例 11)

固体高分子形燃料電池の活性評価：

[含フッ素ポリマー分散液]

テトラフルオロエチレン (TFE) に由来する構成単位と単位 (U1-11) を有するポリマー (フレミオン (旭硝子社登録商標)、イオン交換容量：1.1 ミリ当量/g 乾燥樹脂) を固形分濃度が 20 質量% になるようにエタノール/水 = 6/4 (質量比) に分散させて、含フッ素ポリマー分散液 (h) を得た。同様にして固形分濃度が 26 質量% である含フッ素ポリマー分散液 (i) を得た。

[0107] [アノード側の触媒層形成用塗工液]

フッ素化処理されていないカーボン担体に白金が担持された触媒 (田中貴金属工業社製、TEC10EA20E、白金担持率：20 質量%) の 10 g に、窒素雰囲気下で、蒸留水の 84.1 g、エタノールの 78.9 g および含フッ素ポリマー分散液 (h) の 32.0 g を添加し、よく攪拌した。この攪拌液を遊星ボールミルを用いて混合、粉碎し、固形分濃度 8 質量% のアノード側の触媒層形成用塗工液を得た。

[アノード側の触媒層]

エチレン-TFE 共重合体 (ETFE) フィルムを毎分 2 m の速度で送りながら、該フィルムの表面に、前記アノード側の触媒層形成用塗工液を白金量で 0.05 mg/cm² となるようにダイコーターで塗布し、80℃で常圧乾燥させ、アノード側の触媒層を形成した。白金量は蛍光 X 線分析により求めた。

[0108] [カソード側の触媒層形成用塗工液]

フッ素化処理されていないケッチェンブラックカーボンの 0.5 g、およ

び白金粒子が担持された電極触媒（田中貴金属工業社製、TEC10E50E、白金粒子の担持率：47質量％）の0.5gの混合物に、窒素雰囲気下で、蒸留水の11.8gとエタノールの11.4gの混合溶媒を添加し、よく攪拌した後、超音波分散機を用いて混合した。該混合物液に含フッ素ポリマー分散液（i）の2.2gを添加し、よく攪拌し、固形分濃度6質量％のカソード側の触媒層形成用塗工液を得た。

〔カソード側の触媒層〕

ETFEフィルムの表面に、ダイコーターを用いて、乾燥後のトータル膜厚が $17\mu\text{m}$ となるまで含フッ素ポリマー分散液（i）を塗工することにより、高分子電解質膜を形成させた。次いで、前記カソード側の触媒形成用塗工液を白金量で $0.1\text{mg}/\text{cm}^2$ となるようにバーコーターで塗布し、 80°C で常圧乾燥させ、カソード側の触媒層を形成した。白金量は、蛍光X線分析により求めた。

[0109] 〔カーボン層付きガス拡散層〕

ガス拡散層（NOK社製、X0086 T10X13）の上に、含フッ素ポリマー分散液（h）をガス拡散層 1cm^2 あたり 3mg となるようにダイコーターを用いて塗工して、 160°C で常圧乾燥させることにより、イオン交換容量が $1.1\text{ミリ当量}/\text{g}$ 乾燥樹脂であるカーボン層付きガス拡散層を得た。

[0110] 〔膜電極接合体〕

前記カソード側の触媒層からETFEフィルムを剥離して得られた高分子電解質膜と、アノード側の触媒層とを接するように配置し、 130°C で2分間のホットプレスにより接合した。

前記アノード側の触媒層側のETFEフィルムを剥離して得られた触媒層と、ガス拡散層（NOK社製、X0086 IX51 CX173）を接するように配置させ、また、カソード側の触媒層と前記カーボン層付きガス拡散層のカーボン層とを接するように配置させて、該ガス拡散層と該カーボン層付きガス拡散層とで挟み込み、 130°C で2分間のホットプレスにより接

合させて、膜電極接合体（電極面積：25 cm²）を得た。

〔固体高分子形燃料電池（セル）〕

膜電極接合体の両面に、ガスの流路となる溝が形成されたセパレータを配置し、セパレータの間に膜電極接合体を挟んで固体高分子形燃料電池（セル）を得た。

該固体高分子形燃料電池においては、アノードに水素を含むガス、カソードに酸素を含むガスを供給することにより、発電が行われる。

[0111] 〔セル電圧評価〕

得られた固体高分子形燃料電池に、常圧にてアノード側に露点53℃の水素（利用率70%）を供給し、カソード側に露点53℃の空気を供給することで酸素（利用率10%）を供給した。セル内の相対湿度は30%RHであった。セル温度80℃において、運転時の電流密度が0.2 A/cm²および0.5 A/cm²における運転初期のセル電圧（初期セル電圧）を測定した。初期セル電圧の測定の結果を表2に示す。

〔耐腐食性評価〕

上記の初期セル電圧を測定した後に、アノード側には露点80℃の水素（50 cc/min）を供給し、カソード側は露点80℃の窒素（167 cc/min）をそれぞれセル内に供給した。セル内の相対湿度は100%RHであった。

耐腐食性は、セルに外部電源をつなげ、セル電圧が1.2 Vになるように制御したまま、70時間保持した後、初期セル電圧の測定と同様にして、セル電圧を測定することで評価した。また、SEM断面観察により、カソード側の触媒層における膜厚を測定し、初期状態からの変化率を調べた。

[0112] （例12）

固体高分子形燃料電池の活性評価：

〔カソード触媒層形成用塗工液〕

フッ素化処理していないケッチェンブラックの代わりに、例1の含フッ素ケッチェンブラックを用いた他は、例11と同様の操作を行い、固形分濃度

9質量%のカソード触媒層形成用塗工液を得た。このカソード触媒層形成用塗工液を用いる他は、例11と同様にして固体高分子形燃料電池を得て、該固体高分子形燃料電池のセル電圧評価および耐腐食性評価を行った。結果を表2に示す。

[0113] 表2におけるセル電圧は、同じ電流密度でのセル電圧が大きいほど、活性が高いことを示し、固体高分子形燃料電池の性能が高いことを示す。カソード側の触媒層に、例1の含フッ素ケッチェンブラックを用いた例12の固体高分子形燃料電池は、フッ素化処理していないケッチェンブラックを用いた例11の固体高分子形燃料電池に比べて、セル電圧が高かった。耐腐食性試験後の 0.5 A/cm^2 の条件下において、例11の固体高分子形燃料電池では、所定電流になる前にセル電圧が下限値を下回り、セル電圧を測定することができなかった。例12の固体高分子形燃料電池の耐腐食性においては、セル電圧が高く、カソード側の触媒層の膜厚の変化率が小さかった。例12は例11に比べて優れた耐腐食性を示した。

[0114] [表2]

例	セル電圧 [V]				耐腐食性 カソード側の触媒層の 膜厚変化率 [%]
	初期セル電圧		耐腐食性		
	0. 2 A / c m ²	0. 5 A / c m ²	0. 2 A / c m ²	0. 5 A / c m ²	
1 1	0. 6 5	0. 5 4	0. 4 3	評価不能	3 5
1 2	0. 7 0	0. 6 2	0. 5 4	0. 3 3	5 5

産業上の利用可能性

[0115] 本発明の含フッ素カーボン粒子は、固体高分子形燃料電池用電極触媒のカーボン担体や、金属空気電池用空気極触媒材料などとして広範囲の分野で有用である。

[0116] なお、2015年5月25日に出願された日本特許出願2015-105600号の明細書、特許請求の範囲、図面、及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

符号の説明

[0117] 10 : 膜電極接合体、11 : 触媒層、12 : ガス拡散層、13 : アノード、14 : カソード、15 : 固体高分子電解質膜、16 : カーボン層。

請求の範囲

- [請求項1] 下式(1)の関係を満足する、含フッ素カーボン粒子。
- $$0.8 \leq (F/C)_s / (F/C)_w \leq 1.2 \quad \dots (1)$$
- ただし、 $(F/C)_s$ は、含フッ素カーボン粒子の外表面における炭素原子の原子数に対するフッ素原子の原子数の比であり、 $(F/C)_w$ は、含フッ素カーボン粒子の全体における炭素原子の原子数に対するフッ素原子の原子数の比である。
- [請求項2] 前記 $(F/C)_s$ が、0.1～0.8である、請求項1に記載の含フッ素カーボン粒子。
- [請求項3] 前記含フッ素カーボン粒子が、含フッ素カーボンブラックおよび含フッ素活性炭のいずれか一方または両方である、請求項1または2に記載の含フッ素カーボン粒子。
- [請求項4] 平均一次粒子径が1 nm～10 μmであり、比表面積が100～3000 m²/gである、請求項1～3のいずれか一項に記載の含フッ素カーボン粒子。
- [請求項5] 請求項1～4のいずれか一項に記載の含フッ素カーボン粒子を製造する方法であって、
- －20～340℃においてF₂、CF₃およびNF₃からなる群から選ばれる少なくとも1種のガスと、カーボン粒子とを接触させる、含フッ素カーボン粒子の製造方法。
- [請求項6] 固体高分子形燃料電池に用いられる電極触媒のカーボン担体であって、
- 請求項1～4のいずれか一項に記載の含フッ素カーボン粒子からなる、カーボン担体。
- [請求項7] 固体高分子形燃料電池に用いられる電極触媒であって、
- 触媒金属粒子が請求項6に記載のカーボン担体に担持された、電極触媒。
- [請求項8] イオン交換基を有する含フッ素ポリマーと、電極触媒と、請求項1

～４のいずれか一項に記載の含フッ素カーボン粒子と、媒体とを含む、触媒層形成用塗工液。

[請求項9] イオン交換基を有する含フッ素ポリマーと、請求項７に記載の電極触媒と、媒体とを含む、触媒層形成用塗工液。

[請求項10] イオン交換基を有する含フッ素ポリマーと、電極触媒と、請求項１～４のいずれか一項に記載の含フッ素カーボン粒子とを含む触媒層を有する、電極。

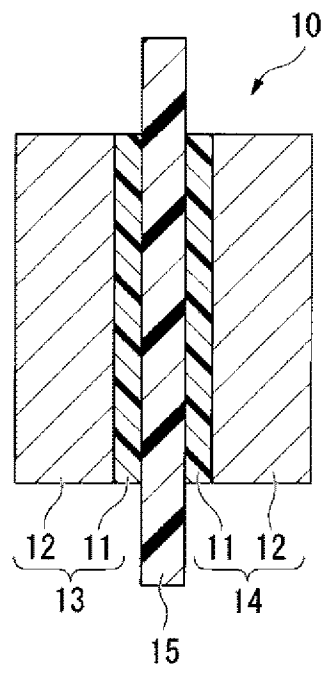
[請求項11] イオン交換基を有する含フッ素ポリマーと、請求項７に記載の電極触媒とを含む触媒層を有する、電極。

[請求項12] 前記電極触媒が、白金または白金合金を含み、前記触媒層における白金または白金合金の含有量が、 $0.01 \sim 0.50 \text{ mg/cm}^2$ である、請求項１０または１１に記載の電極。

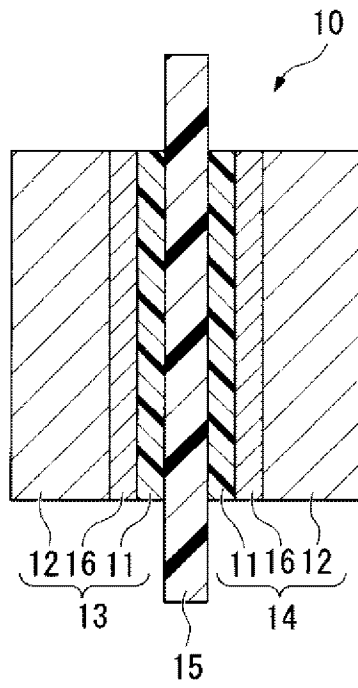
[請求項13] 触媒層を有するアノードと、触媒層を有するカソードと、前記アノードと前記カソードとの間に配置された固体高分子電解質膜と、を備えた固体高分子形燃料電池用膜電極接合体であって、

前記アノードおよび前記カソードのいずれか一方または両方が、請求項１０～１２のいずれか一項に記載の電極である、膜電極接合体。

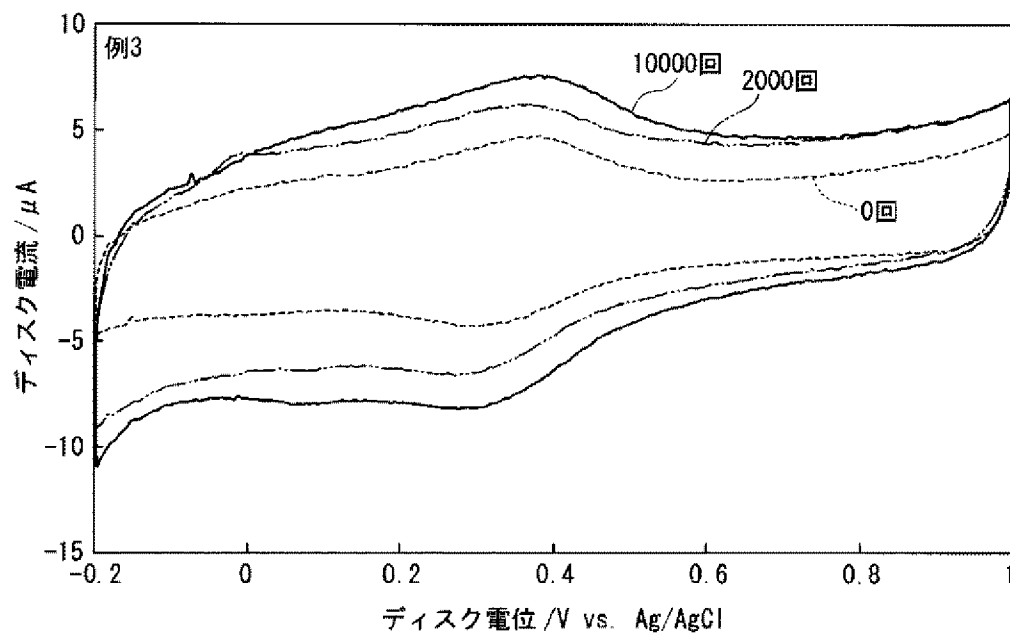
[図1]



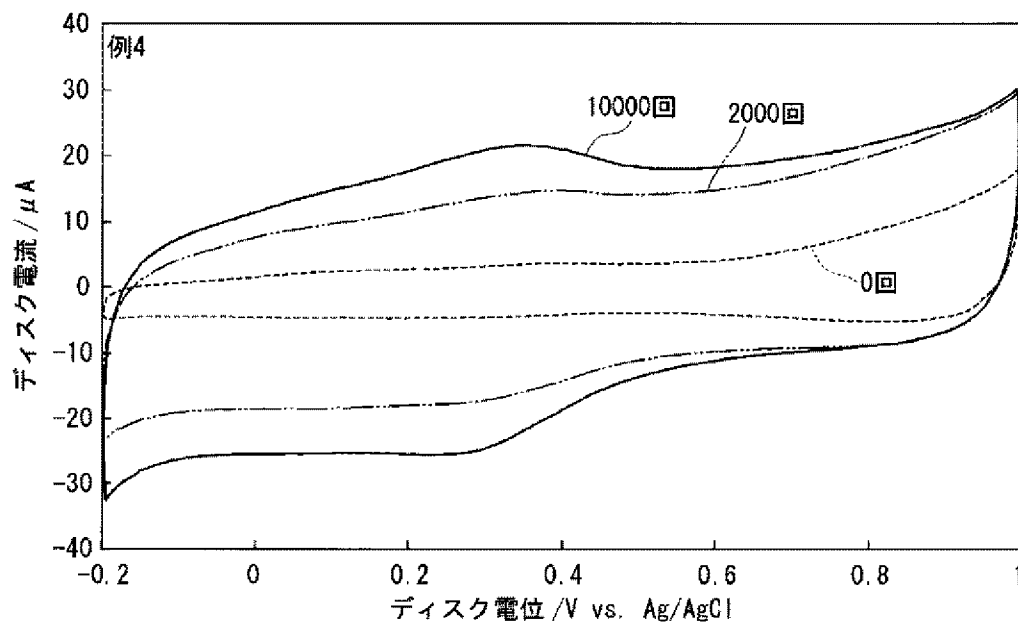
[図2]



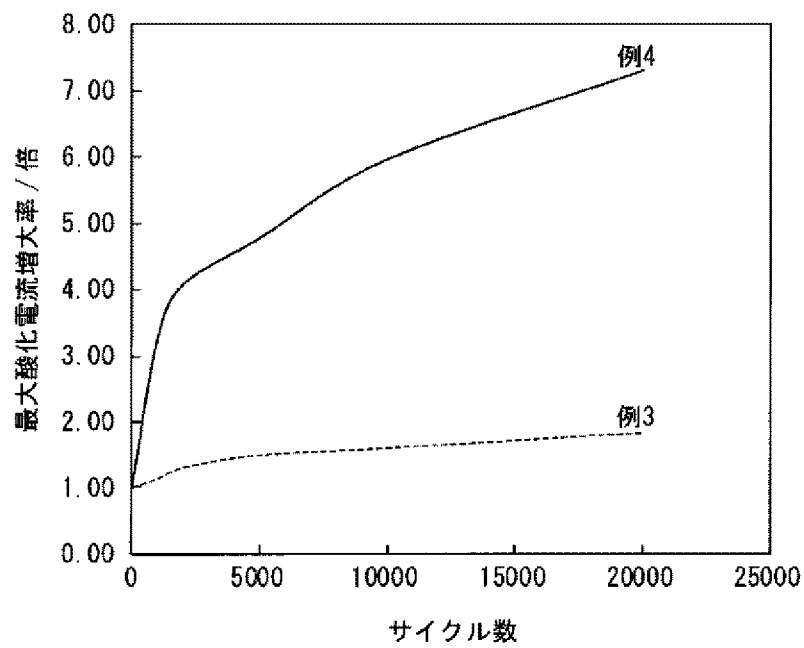
[図3]



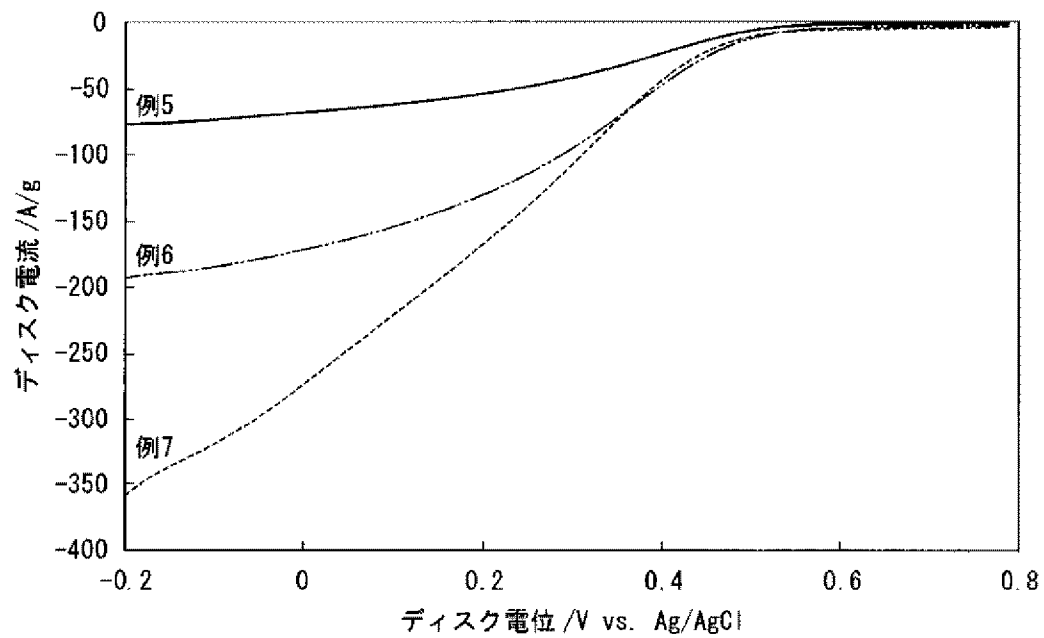
[図4]



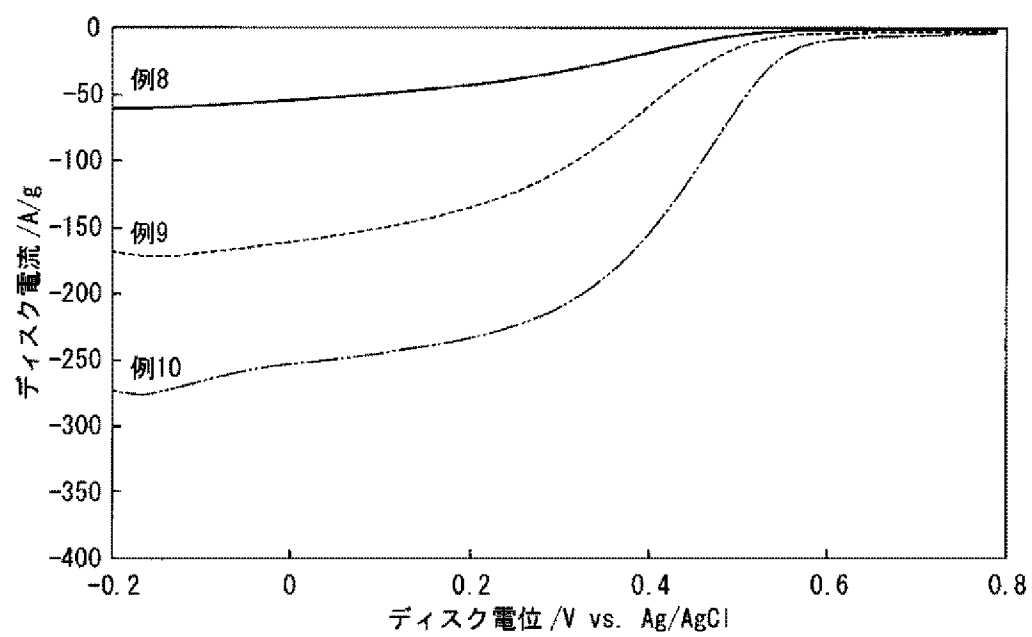
[図5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/065041

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B31/02(2006.01)i, B01J27/12(2006.01)i, B01J32/00(2006.01)i, B01J35/02(2006.01)i, B01J37/26(2006.01)i, H01M4/92(2006.01)i, H01M4/96(2006.01)i, H01M8/10(2016.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01B31/02, B01J27/12, B01J32/00, B01J35/02, B01J37/26, H01M4/92, H01M4/96, H01M8/10

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 6-256008 A (Daikin Industries, Ltd.), 13 September 1994 (13.09.1994), claims; paragraphs [0124], [0127], [0129], [0182] to [0184], [0187], [0196] & US 5712062 A claims; examples 7, 37; comparative examples 2, 23; table 1; comparative examples 25 to 28 & US 6068921 A & WO 94/11301 A1 & EP 621236 A1 & CN 1092742 A & CN 1199876 A & CN 1199750 A	1, 3-7 8-13 2
X A	JP 9-169917 A (Ricoh Co., Ltd.), 30 June 1997 (30.06.1997), claims; paragraphs [0008] to [0010] (Family: none)	1-5 6-13

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
03 August 2016 (03.08.16)

Date of mailing of the international search report
16 August 2016 (16.08.16)

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/065041

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 3-68664 A (Mitsubishi Metal Corp.), 25 March 1991 (25.03.1991), claims; examples 1 to 7 (Family: none)	1-5 6-13
X A	JP 63-210009 A (Central Glass Co., Ltd.), 31 August 1988 (31.08.1988), claims; comparative examples 1, 2; table 1 & US 4859444 A claims; table 1; examples & GB 2203139 A & DE 3805483 A1 & FR 2611362 A1	1-5 6-13
X A	JP 2011-84444 A (National University Corporation University of Fukui), 28 April 2011 (28.04.2011), claims; paragraphs [0016], [0039] to [0052] (Family: none)	1-5 6-13
X Y	WO 01/017900 A1 (Sony Corp.), 15 March 2001 (15.03.2001), claims; page 8, lines 1 to 24; page 14, lines 4 to 19; page 17, line 18 to page 18, line 5; examples 8, 39, 41, 42, 46, 63 & US 2001/0016283 A1 claims; examples 8, 39, 41, 42, 46, 63 & EP 1219567 A1 & CA 2384359 A1 & CN 1378521 A	1-7 8-13
Y A	JP 2009-193860 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 27 August 2009 (27.08.2009), claims; paragraphs [0031] to [0036], [0079] to [0128] & US 2009/0208805 A1 claims; paragraphs [0067] to [0078], [0171] to [0255]	8-13 1-7
A	US 4431567 A (DIAMOND SHAMROCK CORP.), 14 February 1984 (14.02.1984), entire text; all drawings & US 4337139 A & EP 52446 A1	1-13

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C01B31/02(2006.01)i, B01J27/12(2006.01)i, B01J32/00(2006.01)i, B01J35/02(2006.01)i, B01J37/26(2006.01)i, H01M4/92(2006.01)i, H01M4/96(2006.01)i, H01M8/10(2016.01)i			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C01B31/02, B01J27/12, B01J32/00, B01J35/02, B01J37/26, H01M4/92, H01M4/96, 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 日本国公開実用新案公報 日本国実用新案登録公報 日本国登録実用新案公報 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 1 9 7 1 - 2 0 1 6 年 1 9 9 6 - 2 0 1 6 年 1 9 9 4 - 2 0 1 6 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） JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)			
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 Y A	JP 6-256008 A (ダイキン工業株式会社) 1994.09.13 特許請求の範囲, [0124], [0127], [0129], [0182]-[0184], [0187], [0196] & US 5712062 A: Claims, EXAMPLE 7, 37 欄, COMPARATIVE EXAMPLE 2, 23 欄, TABLE 1, COMPARATIVE EXAMPLES 25 to 28 欄 & US 6068921 A & WO 94/11301 A1 & EP 621236 A1 & CN 1092742 A & CN 1199876 A & CN 1199750 A	1, 3-7 8-13 2	
X A	JP 9-169917 A (株式会社リコー) 1997.06.30 特許請求の範囲, [0008]-[0010] (ファミリーなし)	1-5 6-13	
☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 0 3 . 0 8 . 2 0 1 6		国際調査報告の発送日 1 6 . 0 8 . 2 0 1 6	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5 東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号		特許庁審査官（権限のある職員） 壺内 信吾 電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6	4 G 3 7 7 3

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 3-68664 A (三菱金属株式会社) 1991.03.25 特許請求の範囲, 実施例 1-7 (ファミリーなし)	1-5 6-13
X A	JP 63-210009 A (セントラル硝子株式会社) 1988.08.31 特許請求の範囲, 比較例 1, 2 第 1 表 & US 4859444 A: Claims, TABLE 1, EXAMPLE 欄 & GB 2203139 A & DE 3805483 A1 & FR 2611362 A1	1-5 6-13
X A	JP 2011-84444 A (国立大学法人福井大学) 2011.04.28 特許請求の範囲, [0016], [0039]-[0052] (ファミリーなし)	1-5 6-13
X Y	WO 01/017900 A1 (ソニー株式会社) 2001.03.15 請求の範囲, 第 8 頁第 1 行-第 24 行, 第 14 頁第 4 行-第 19 行, 第 17 頁第 18 行-第 18 頁第 5 行, 実施例 8, 39, 41, 42, 46, 63 & US 2001/0016283 A1: Claims, EXAMPLE 8, 39, 41, 42, 46, 63 欄 & EP 1219567 A1 & CA 2384359 A1 & CN 1378521 A	1-7 8-13
Y A	JP 2009-193860 A (旭硝子株式会社) 2009.08.27 特許請求の範囲, [0031]-[0036], [0079]-[0128] & US 2009/0208805 A1: Claims, [0067]-[0078], [0171]-[0255]	8-13 1-7
A	US 4431567 A (DIAMOND SHAMROCK CORPORATION) 1984.02.14 全文, 全図 & US 4337139 A & EP 52446 A1	1-13