

(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6月30日(30.06.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/104714 A1

- (51) 国際特許分類:
B01J 21/18 (2006.01) H01M 4/86 (2006.01)
B01J 23/89 (2006.01) H01M 4/88 (2006.01)
B01J 32/00 (2006.01) H01M 4/90 (2006.01)
B01J 35/02 (2006.01) H01M 4/92 (2006.01)
B01J 35/10 (2006.01) H01M 8/02 (2016.01)
B01J 37/04 (2006.01) H01M 8/10 (2016.01)
B01J 37/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/086255
- (22) 国際出願日: 2015年12月25日(25.12.2015)
- (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 2014-262478 2014年12月25日(25.12.2014) JP
- (71) 出願人: 昭和電工株式会社(SHOWA DENKO K.K.)
[JP/JP]; 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 李 建燦(LEE, Kunchan); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP). 高橋 浩(TAKAHASHI, Hiroshi); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP). 北河友也(KITAGAWA, Tomoya); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電工株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 S S I N P A T (SSINPAT PATENT FIRM); 〒1410031 東京都品川区西五反田七丁目13番6号 五反田山崎ビル6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, 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))

(54) Title: CATALYST CARRIER AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称: 触媒担体及びその製造方法

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a catalyst carrier having high durability with little reduction in performance even in low-humidity conditions, an electrode catalyst, an electrode including the catalyst, a film electrode assembly having the electrode, and a fuel cell provided with the film electrode assembly. The present invention is a catalyst carrier in which the BET specific surface area is 450-1100 m²/g, the catalyst carrier containing: a carbon material having a chain structure in which carbon particles are connected; and alumina-carbon composite particles included in the carbon material, the alumina-carbon composite particles obtained by carbon particles encapsulating alumina particles.

(57) 要約: 本発明は、低加湿条件下においても性能低下が小さく、高い耐久性を示す触媒担体、電極触媒、該触媒を含む電極、該電極を有する膜電極接合体及び該膜電極接合体を備える燃料電池を提供することを課題とする。本発明は、炭素粒子が連なった鎖状構造を有する炭素材料と、該炭素材料中に含まれる、炭素粒子がアルミナ粒子を内包してなるアルミナ炭素複合粒子とを含有する、BET比表面積が450～1100 m²/gである触媒担体である。



WO 2016/104714 A1

明 細 書

発明の名称：触媒担体及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、触媒担体、電極触媒、該触媒層を備える電極、該触媒層を有する膜電極接合体及び該膜電極接合体を備える燃料電池に関する。

背景技術

[0002] 固体高分子形燃料電池には、白金を含む触媒金属を炭素担持体に担持した電極触媒が主に使用されている。しかしながら、従来の触媒担体として使用されている炭素担体は燃料電池の起動停止運転など高電位運転で酸化されやすいため、担持された触媒金属が凝集や脱離などを起こし、このことが電極触媒の性能劣化の主な要因になっている。

[0003] また、燃料電池システムの補機の負荷を低減するため、供給するガスは低加湿の状態では燃料電池を運転することが望ましい。しかしながら、燃料電池が前記低加湿の状態では運転されると、ドライアップ現象により電解質膜及び触媒層内のイオノマーのプロトン導電性が悪くなるので、燃料電池の出力が低下する。

[0004] 特許文献1では、高電位運転による炭素担体の耐久性を向上させるために、熱処理により炭素担体の黒鉛化度を高くして、炭素担体が燃料電池運転下で酸化されにくくなるようにしている。しかしながら、炭素担体の熱処理だけでは高電位運転時における炭素担体の高い耐酸化性を期待することは難しく、特に、低加湿状態での運転時の燃料電池の性能低下まで防ぐことは難しい。また、黒鉛化度の高い炭素担体を使用すると、耐腐食性が向上するものの、炭素担体の比表面積が低下するので発電性能が低下する。

[0005] 特許文献2には、触媒の高い活性を維持しながら耐久性を向上させるために、触媒金属（白金）を担持する炭素担体と酸性酸化物を混合した電極触媒について記載されている。しかしながら、炭素担体は疎水性が高く、酸性酸化物は親水性が高いため、これらの異なる物性を持つ触媒担体を均一に物理

混合することは非常に難しく、不均一な物理混合は、触媒性能のバラツキや、触媒層の塗布の際に、ムラや亀裂などの発生による性能低下の原因となる。

[0006] 特許文献3では、低加湿状態の運転下でも電池性能をある程度維持するため、アノードにゼオライトや二酸化チタンなどの親水性粒子を含む触媒材料を使用することが開示されている。しかしながら、これら触媒材料は電導性を持たないので、触媒層の内部抵抗が大きくなることが予想される。

[0007] 特許文献4では、保湿性炭素材料とカーボンブラックを混合させた燃料電池用担体炭素材料を開示している。この技術では、賦活処理した炭素材料による炭素材料の水蒸気吸蔵及び放出がある程度期待できるが、低加湿状態の下での燃料電池運転では、電解質膜及び触媒層内のイオノマーに保水性を持たすには十分でなく、高い電池出力が期待できない。また、特許文献4で 사용되는炭素材料は、炭素材料に保湿性を持たすためにミクロ孔の導入を行った材料であるので、燃料電池の高電位運転で非常に酸化されやすく、耐久性の問題も生じる可能性がある。

[0008] 特許文献5では、ジルコニウムと炭素材料前駆体を焼成することで得られる電極触媒について記載されている。しかしながら、Pt等の貴金属を含まない触媒では、高い電池出力は期待できない。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開2001-357857号公報

特許文献2：特開2013-33701号公報

特許文献3：特開2004-342505号公報

特許文献4：特開2013-20793号公報

特許文献5：特開2009-255053号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 本発明の目的は、低加湿条件下においても性能低下が少なく、高い耐久性を示す触媒を与える触媒担体、電極触媒、該触媒を含む電極、該電極を有する膜電極接合体及び該膜電極接合体を備える燃料電池を提供することである。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明は以下の〔１〕～〔１９〕の発明を含む。

〔１〕炭素粒子が連なった鎖状構造を有する炭素材料と
該炭素材料中に含まれる、炭素粒子がアルミナ粒子を内包してなるアルミナ炭素複合粒子とを含有する、

BET比表面積が $450 \sim 1100 \text{ m}^2/\text{g}$ である触媒担体。

〔２〕前記アルミナ粒子の含有量が $10 \sim 90$ 質量％である〔１〕に記載の触媒担体。

〔３〕前記アルミナ粒子は、平均粒子径が $5 \sim 300 \text{ nm}$ である〔１〕または〔２〕に記載の触媒担体。

[0012] 〔４〕前記炭素材料が、カーボンブラック、グラファイト化カーボンブラック、グラファイトおよび多孔性カーボンからなる群から選ばれるいずれか１種である〔１〕～〔３〕のいずれかに記載の触媒担体。

〔５〕前記炭素材料が、カーボンブラック、グラファイト化カーボンブラック、グラファイトおよび多孔性カーボンからなる群から選ばれるいずれか２種以上の混合物である〔１〕～〔４〕のいずれかに記載の触媒担体。

〔６〕〔１〕～〔５〕のいずれかに記載の触媒担体に触媒金属粒子が担持されてなる電極触媒。

[0013] 〔７〕前記触媒金属粒子の金属が、白金、パラジウム、ルテニウム、金、ロジウム、イリジウム、オスミウム、鉄、コバルト、ニッケル、クロム、亜鉛及びタンタルからなる群から選ばれる少なくとも１種の金属、または少なくとも２種の金属からなる合金である〔６〕に記載の電極触媒。

〔８〕BET比表面積が $200 \sim 800 \text{ m}^2/\text{g}$ である〔６〕または〔７〕に記載の電極触媒。

〔９〕電極基体と、該電極基体上に形成された、〔６〕～〔８〕のいずれかに記載の前記電極触媒を含む触媒層とを有する電極。

[0014] 〔１０〕電解質膜を介してカソードとアノードとが配置されてなる膜電極接合体であって、

前記カソード及び前記アノードの少なくともいずれか一方が〔９〕に記載の電極である膜電極接合体。

〔１１〕〔１０〕に記載の膜電極接合体を備える燃料電池。

〔１２〕アルミナ粒子とポリビニルアルコールとを混合し、非酸化性ガスの雰囲気下５００～１１００℃で熱処理を行い、炭素がアルミナ粒子を内包してなるアルミナ炭素複合粒子を得る工程、及び、

炭素粒子が連なった鎖状構造を有する炭素材料と前記アルミナ炭素複合粒子とを混合する工程を有する触媒担体の製造方法。

[0015] 〔１３〕前記アルミナ粒子のＢＥＴ比表面積が、５０～３００ m^2/g である〔１２〕に記載の触媒担体の製造方法。

〔１４〕前記炭素材料のジブチルフタレート吸油量が、３５０～５５０ $\text{mL}/100\text{g}$ である〔１２〕または〔１３〕に記載の触媒担体の製造方法。

〔１５〕前記炭素材料のＢＥＴ比表面積が、７００～１４００ m^2/g である〔１２〕～〔１４〕のいずれかに記載の触媒担体の製造方法。

[0016] 〔１６〕前記炭素材料の結晶子サイズが、０．６～２．０ nm である〔１２〕～〔１５〕のいずれかに記載の触媒担体の製造方法。

〔１７〕前記炭素材料が、ＢＥＴ比表面積が７００～１４００ m^2/g である炭素材料Ｘと、ＢＥＴ比表面積が１００～５００ m^2/g である炭素材料Ｙとの混合物である〔１２〕または〔１３〕に記載の触媒担体の製造方法。

〔１８〕前記炭素材料Ｙは、一次粒子径が５～３００ nm であり、かつ結晶子サイズが２．０～５．０ nm である〔１７〕に記載の触媒担体の製造方法。

〔１９〕前記混合が、ボールミルで行われる〔１２〕～〔１８〕のいずれかに記載の触媒担体の製造方法。

発明の効果

[0017] 本発明により、低加湿条件下で運転しても性能低下が小さく、高い出力を維持することができる触媒を得ることができる触媒担体が得られる。また、この触媒担体を用いて得られる燃料電池は負荷変動及び起動停止運転にも高い耐久性を有する。

発明を実施するための形態

[0018] (触媒担体)

本発明の触媒担体は、炭素粒子が連なった鎖状構造（鎖状構造を形成する炭素粒子を、以下「炭素粒子A」と言うことがある。）を有する炭素材料と、該炭素材料中に含まれる炭素粒子がアルミナ粒子を内包してなるアルミナ炭素複合粒子（以下「炭素粒子B」と言うことがある。）とを含み、BET比表面積が $450 \sim 1100 \text{ m}^2/\text{g}$ である。

[0019] 前記触媒担体のBET比表面積は、後述する触媒性能の観点から、 $490 \sim 1100 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましく、 $700 \sim 1100 \text{ m}^2/\text{g}$ であることがより好ましく、 $900 \sim 1100 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが特に好ましい。

[0020] 前記触媒担体中の前記アルミナ粒子の含有量は、後述する触媒性能の観点から、 $10 \sim 90$ 質量%であることが好ましく、 $20 \sim 80$ 質量%であることがより好ましく、 $30 \sim 70$ 質量%であることが特に好ましい。

[0021] アルミナ炭素複合粒子中のアルミナ粒子の含有量は、 $10 \sim 90$ 質量%であることが好ましく、 $20 \sim 80$ 質量%であることがより好ましく、 $25 \sim 70$ 質量%であることが特に好ましい。

[0022] 前記アルミナ粒子は、耐久性及び保水性を高める観点から、平均粒子径が $5 \sim 300 \text{ nm}$ であることが好ましく、 $5 \sim 200 \text{ nm}$ であることがより好ましく、 $5 \sim 100 \text{ nm}$ であることが特に好ましい。なお、この平均粒子径は、透過電子顕微鏡観察により、無作為に選んだ50個以上のアルミナ粒子の直径を測定して得られたそれらの算術平均値である。

[0023] 前記アルミナ粒子を内包する炭素は、アモルファス性の高い炭素であってもよく、黒鉛化度の高い炭素であってもよく、これらの炭素が混在してもよ

い。耐久性及び保水性をより高める観点から、黒鉛化炭素であることが好ましい。また、前記アルミナ粒子を内包する炭素は、後述の炭素材料と同一の結晶性のものであっても、異なるものであってもよい。

[0024] 「炭素」がアルミナ粒子を「内包」するとは、通常、アルミナ粒子が炭素の被覆層で完全に被覆されたものであることが好ましく、その表面に別途アルミナ粒子が一部存在していてもよい。また、アルミナ炭素複合粒子は、炭素材料中に含有されるが、該アルミナ炭素複合粒子は、炭素粒子が連なった鎖状構造に取り込まれていることが好ましい。

[0025] 前記炭素材料としては、カーボンブラック、グラファイト化カーボンブラック、グラファイトおよび多孔性カーボンからなる群から選ばれるいずれか1種の炭素材料を好ましく用いることができる。グラファイト化カーボンブラックの製造方法は後述する。

[0026] 炭素材料としては、高い触媒性能を得やすくする観点から、カーボンブラック、グラファイト化カーボンブラック、グラファイトおよび多孔性カーボンからなる群から選ばれるいずれか2種以上が混合された混合物も好ましくも用いることができる。炭素材料は、カーボンブラックとグラファイト化カーボンブラックの混合物であることがより好ましい。

[0027] カーボンブラックは、無定形炭素から成る鎖状構造を持つ炭素微粒子からなり、その製造方法によってファーネスブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック等に分類されるが、いずれも触媒担体として使用可能である。カーボンブラックは十分に比表面積が大きく、触媒担体中に含まれると、高い初期電圧が得やすい。

[0028] グラファイト化カーボンブラックは、市販のカーボンブラックを不活性または還元性ガス雰囲気下で加熱処理することで得ることができる。グラファイト化カーボンブラックは、カーボンブラックと比較し黒鉛化度が大きく、触媒担体に含まれると、耐久性が得やすい。

[0029] 炭素材料としては、二種以上の炭素材料の混合物も好ましい。このことに関しては、「触媒担体の製造方法」の項で詳述する。

[0030] グラファイト化カーボンブラックは、その炭素微粒子中にグラファイト層が重なった微小構造を有し、その層状構造の層数は1～30であることが好ましく、1～20であることがさらに好ましい。層数がこの範囲にあるとき、初期活性が高く、起動停止運転下での耐久性が得やすい。なお、この層数は、透過電子顕微鏡観察により、無作為に選んだ50個のグラファイト化カーボンブラック中の層状構造の層数の算術平均値である。グラファイト化カーボンブラックが、その炭素微粒子中にグラファイト層が重なった微小構造を有することは、黒鉛化度によって確認することもできる。

[0031] 前記炭素材料の一次粒子径は、高い触媒性能を得やすくする観点から、5～300nmであることが好ましく、5～100nmであることがより好ましく、5～50nmであることが特に好ましい。なお、この一次粒子径は、透過型電子顕微鏡観察により、無作為に選んだ50個の炭素材料に含まれる炭素粒子Aの直径を測定して得られたそれらの測定値の算術平均値である。

[0032] (触媒担体の製造方法)

本発明の触媒担体の製造方法は、前記触媒担体を得られればよく、特に限定されないが、例えば、アルミナ粒子とポリビニルアルコールとを混合し、非酸化性ガス雰囲気下500～1100℃で熱処理を行うことにより、炭素がアルミナ粒子を内包してなるアルミナ炭素複合粒子（以下「炭素粒子B」と言うことがある。）を得る工程、及び炭素粒子が連なった鎖状構造を有する炭素材料（以下「炭素材料」と言うことがある。）と前記炭素粒子Bとを混合する工程を有することが好ましい。

[0033] アルミナ炭素複合粒子調製工程

アルミナ粒子とポリビニルアルコールとの混合は、固相混練法を用いて行う方法が挙げられる。固相混練法としては、均一に混合される方法が好ましく、例えば、ロール転動ミル、ボールミル、媒体攪拌ミル、気流粉碎機、乳鉢、自動混練乳鉢、槽解機またはジェットミルを用いる方法が挙げられ、より好ましくはボールミルを用いる方法が挙げられる。

[0034] 前記非酸化性ガス雰囲気を用いるガスとしては、不活性ガスや還元性ガス

である水素ガスが挙げられ、比較的安価であり入手しやすい点で窒素ガス、アルゴン、ヘリウムが好ましく、窒素およびアルゴンがさらに好ましい。これらのガスは、1種単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。熱処理は、前記温度で、1～10時間、好ましくは1～6時間行われることが望ましい。

[0035] 前記アルミナ粒子のBET比表面積は、アルミナ粒子と炭素との複合化や担持される触媒金属の分散性及び微粒化の観点から、50～300 m²/gであることが好ましく、100～300 m²/gであることがさらに好ましい。また、平均粒子径は、前記した通りである。ポリビニルアルコールとしては、市販のものを使用できる。ポリビニルアルコールの使用量は、アルミナ粒子の内包量に応じて適宜選択される。

[0036] 炭素材料と炭素粒子Bとの混合工程

通常、疎水性の導電性カーボン粒子と、アルミナのような親水性粒子とを均一に混合することは困難であるが、本発明で用いるアルミナ粒子は炭素に内包されているので、両者は均一に混合されやすい。このため、混合時間は、通常10分～10時間程度で十分である。また、両者は均一に混合されるため、後述する電極内での湿度の維持及び電子導電性の向上や、負荷変動及び起動停止運転による触媒の劣化が少なく、低加湿条件下でも触媒性能の低下が小さいことが期待される。

[0037] 炭素材料と炭素粒子Bとの混合は、固相混練法を用いて行う方法が挙げられる。固相混練法としては、均一に混合される方法が好ましく、例えば、ロール転動ミル、ボールミル、媒体攪拌ミル、気流粉碎機、乳鉢、自動混練乳鉢、槽解機またはジェットミルを用いる方法が挙げられ、より好ましくはボールミルを用いる方法が挙げられる。

[0038] 炭素材料と炭素粒子Bとの混合比は、最終的な触媒担体中のアルミナ粒子の含有量が前記範囲となるように混合すればよく、また、所望のBET比表面積となるように適宜量比は選定される。

[0039] 前記炭素材料のDBP吸油量は、電子導電性と混合特性の観点から、35

0～550 mL／100 gであることが好ましく、400～550 mL／100 gであることがより好ましく、450～550 mL／100 gであることが特に好ましい。

[0040] 前記炭素材料のBET比表面積は、触媒金属の担持分散性及び微粒化の観点から、700～1400 m²／gであることが好ましく、800～1400 m²／gであることがより好ましく、1000～1400 m²／gであることが特に好ましい。

[0041] 炭素材料の黒鉛化度は、結晶子のc軸方向の大きさL_c（以下、「結晶子サイズ」ということもある。）で表される。

[0042] 本発明における前記炭素材料は、結晶子サイズが0.6～2.0 nmであることが好ましく、0.8～2.0 nmになることがさらに好ましく、0.8～1.6 nmが特に好ましい。結晶子サイズが0.6 nm以上であれば、炭素材料の黒鉛化度が高く燃料電池の負荷変動及び起動停止運転下での耐久性が得やすい。結晶子サイズが2 nm以下であれば、大きな比表面積が得やすく高い触媒性能が得やすい。

[0043] 前記炭素材料としては、耐久性と初期性能を両立する観点から、二種以上の炭素材料の混合物も好ましく用いることができる。炭素材料が、炭素材料Xと炭素材料Yとの2種の炭素材料が混合された混合物である場合、炭素材料XのBET比表面積は、700～1400 m²／gであることが好ましく、800～1400 m²／gであることがより好ましく、900～1400 m²／gであることが特に好ましい。炭素材料YのBET比表面積は、100～500 m²／gであることが好ましく、100～400 m²／gであることがより好ましく、100～350 m²／gであることが特に好ましい。2つの炭素材料のBET比表面積がそれぞれこの範囲にあるとき、初期活性が高く、起動停止運転下での耐久性が得やすい。

[0044] 上記のBET比表面積を有する炭素材料Yの一次粒子径は、高い触媒性能を得やすくする観点から、5～300 nmであることが好ましく、5～100 nmであることがより好ましく、5～50 nmであることが特に好ましい。

。なお、この一次粒子径は、透過電子顕微鏡観察により、無作為に選んだ50個以上の炭素材料Yの炭素粒子の直径を測定して得られたそれらの算術平均値である。

[0045] 上記のBET比表面積を有する炭素材料Yの結晶子サイズは、2.0～5.0nmであることが好ましく、2.0～4.5nmであることがより好ましく、2.5～4.5nmであることが特に好ましい。結晶子サイズがこの範囲にあるとき、起動停止運転下での耐久性が得やすい。

[0046] 炭素材料として使用されるXとYの混合比は、3 : 7 ~ 7 : 3、好ましくは4 : 6 ~ 6 : 4の範囲とすることが、炭素材料のYの効果をより顕著にすることができる。Xの比率を大きくすると初期電圧特性をよくすることができ好ましく、Yの比率を高くすると電圧保持率を大きくすることができ好ましい。担持する触媒金属の特性に合わせてYの混合比率を調節することができる。

[0047] 上記のような物性値を有する炭素材料Yは、原料として市販の炭素材料のうち、無定形炭素から成る鎖状構造を持つ炭素微粒子からなる炭素材料を好ましく用いることができ、この市販の炭素材料を不活性または還元性ガス雰囲気下で2200～3000℃で例えば4時間加熱処理して得ることができる。不活性または還元性ガス雰囲気としては前述の雰囲気を用いることができる。

[0048] 上記の一次粒子径と結晶子サイズの両方の要件を兼ね備える前記炭素材料 Y としては、例えばグラファイト化カーボンブラックを挙げることができる。このようなグラファイト化カーボンブラックは、カーボンブラックを不活性または還元性ガス雰囲気下で加熱処理することで得ることができ、カーボンブラックと比較し黒鉛化度が大きく、触媒担体に含まれると、耐久性が得やすい。

(電極触媒)

本発明の電極触媒は、前記触媒担体に触媒金属粒子を担持させたものである。

[0049] 前記触媒金属粒子を構成する金属は、高い触媒性能を得やすくする観点から、白金、パラジウム、ルテニウム、金、ロジウム、イリジウム、オスミウム、鉄、コバルト、ニッケル、クロム、亜鉛及びタンタルからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属または2種以上の金属からなる合金であることが好ましく、白金または白金合金であることがより好ましい。前記合金が白金合金の場合の白金以外の合金成分としては、パラジウム、ルテニウム、金、ロジウム、イリジウム、オスミウム、鉄、コバルト、ニッケル、クロム、亜鉛及びタンタルからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属が好ましく、パラジウム、ルテニウム、鉄及びコバルトからなる群から選ばれる1種以上の金属が好ましく、パラジウム及びコバルトからなる群から選ばれる1種以上の金属がさらに好ましく、特にコバルトが好ましい。触媒金属成分としてこれらを用いることにより、良好な触媒活性が得やすくなる。

[0050] 前記触媒金属粒子の平均粒子径は、2～10 nmが好ましく、3～7 nmがさらに好ましい。この程度の平均粒子径であれば、触媒活性が良好となり、燃料電池環境下で安定性も保たれやすく、耐久性が向上するので好ましい。触媒金属粒子の平均粒子径は、前述の酸化物粒子の平均粒子径と同様に定義される。

[0051] また、前記電極触媒全体に含まれる触媒金属の割合は、20～70質量%が好ましく、30～50質量%がより好ましい。この範囲であれば触媒金属の凝集や粗大化を抑えることが容易になり、触媒性能を向上させやすいので好ましい。

[0052] 前記電極触媒のBET比表面積は、高い触媒性能を得やすくする観点から、200～800 m²/gであることが好ましく、200～700 m²/gであることがより好ましく、200～600 m²/gであることが特に好ましい。
(電極)

前記電極触媒を、後述する実施例に示した方法や常法等によりインクに加工することができる。得られたインクを電極基体に塗布などすることにより、電極基体表面に前記電極触媒を含む触媒層を形成し、本発明の電極を得る

ことができる。すなわち、本発明の電極は、電極基体と、その上に形成された前記電極触媒を含む触媒層を有する。なお、本発明の電極を燃料電池の電極として用いる場合は、電極基体は表面にガス拡散層を有することが好ましい。また、本発明の電極は、カソード及び／又はアノードとして用いることができる。

[0053] 本発明の前記電極は、燃料電池のカソードとして用いることが好ましい。この場合、低加湿条件下で触媒活性の低下が小さく、負荷変動及び起動停止運転で耐久性が高い燃料電池を得ることができる。

[0054] 前記電極は、水素を燃料とする燃料電池のアノードとして用いることもできる。この場合、低加湿環境下での水素酸化活性の低下が小さい電極とすることができる。

[0055] また、前記電極は、メタノールを燃料とする燃料電池のアノードとして用いることができる。この場合、電極の表面にメタノールが濡れやすくなり、高いメタノール酸化活性を得ることができる。

(膜電極接合体)

本発明の膜電極接合体は、電解質膜を介してカソードとアノードとが配置され、前記カソード及び前記アノードの少なくともいずれかが前記本発明の電極で構成される。

[0056] 電解質膜には、プロトン導電性を示す高分子材料を用い、例えば、パーフルオロカーボン系スルホン酸樹脂やポリパーフルオロスチレン系スルホン酸樹脂に代表されるスルホン酸化あるいはアルキレンスルホン酸化したフッ素系ポリマーやポリスチレン類が挙げられる。その他に、ポリスルホン類、ポリエーテルスルホン類、ポリエーテルエーテルスルホン類、ポリエーテルエーテルケトン類、炭化水素系ポリマーをスルホン化した材料が挙げられる。また、タングステン酸化物水和物、ジルコニウム酸化物水和物、スズ酸化物水和物、ケイタングステン酸、ケイモリブデン酸、タングストリン酸、モリブドリン酸などのプロトン導電性無機物を耐熱性樹脂にミクロ分散した複合固体高分子電解質膜を用いることもできる。

[0057] 前記カソードと前記アノードのうちいずれか1つのみが前記電極である場合に、もう一方の電極として、従来公知の燃料電池用電極、例えば、前記複合触媒の代わりに白金担持カーボンなど白金系触媒を含む燃料電池用電極を用いることができる。

[0058] 膜電極接合体は、電解質膜および／またはガス拡散層に前記電極触媒層を形成後、該触媒層を内側として電解質膜の両面をガス拡散層で挟み、公知の条件でホットプレスすることで得ることができる。

[0059] ホットプレス時の温度は、使用する電解質膜および／または触媒層中の成分によって適宜選択されるが、100～160℃であることが好ましく、120～160℃であることがより好ましく、120～140℃であることがさらに好ましい。

[0060] ホットプレス時の圧力は、電解質膜および／または触媒層中の成分、ガス拡散層の種類によって適宜選択されるが、1～10MPaであることが好ましく、1～6MPaであることがより好ましく、2～5MPaであることがさらに好ましい。ホットプレスの時間は、ホットプレス時の温度および圧力によって適宜選択されるが、1～20分であることが好ましく、3～20分であることがより好ましく、5～20分であることがさらに好ましい。

(燃料電池)

本発明の燃料電池は、前記膜電極接合体を備える。このため、高出力で耐久性の高い燃料電池を得ることができる。

実施例

[0061] 以下に本発明の実施例を示し、本発明をより具体的に説明する。なお、これらは本発明の一例であって、本発明はこれらによって何ら制限されるものではない。また、実施例及び比較例における、金属元素定量分析、DBP吸油量測定、BET比表面積測定及び透過型電子顕微鏡観察は以下の方法により行った。

[0062] 1. 金属元素定量分析

試料約40mgをビーカーに秤量し、王水、次いで硫酸を加えて加熱分解

した。この加熱分解物を超純水で定容後、適宜希釈し、ICP発光分析装置（SII社製VISTA-PRO）を用いて金属元素を定量した。

[0063] 2. DBP吸油量測定

DBP吸油量は、アブソプトメーター（Branbender社製）を用いて、最大トルクの70%時のDBP添加量を、試料100g当たりのDBP吸油量として換算して測定を行った。

[0064] 3. BET比表面積測定

BET比表面積測定は、マックソープ（株式会社マウンテック製）を使用し、窒素ガスを用いて、試料の比表面積を算出した。測定の前処理時間、前処理温度はそれぞれ30分、200℃に設定した。

[0065] 4. 透過型電子顕微鏡観察

透過型電子顕微鏡（TEM）観察は、日立製作所製H9500（加速電圧300kV）を用いて行った。観察試料は、試料粉末をエタノール中に超音波分散させて得られた分散液を、TEM観察用グリッド上に滴下することで作製した。

[0066] 5. 結晶子サイズ

理学電機株式会社製ロータフレックスを用いて、試料の粉末X線回折を行った。X線回折測定条件としては、Cu-K α 線の50kWを用いて10～90°の測定範囲で分析を行った。このとき、 $20^\circ < 2\theta < 30^\circ$ に現れるピークをシェラーの式により算出し、結晶子サイズを求めた。

実施例1：

（炭素粒子B（1）の作製）

アルミナ粒子（国際公開WO01/47812号に記載の方法で作成し、平均一次粒子径15nm、平均二次粒子径が70nmであった。）5gとポリビニルアルコール粉末（関東化学株式会社製）5gとをボールミルを用いて均一に混合し、固体混合粉末を得た。この粉末を管状炉に入れ、水素を4体積%含む水素と窒素の混合ガス雰囲気下で700℃まで加熱し、700℃で1時間熱処理を行い、炭素粒子がアルミナ粒子を内包してなるアルミナ炭素複合粒

子（以下、「炭素粒子B（1）」とも記す。）を得た。

[0067]（触媒担体の作製）

市販の炭素材料（BET比表面積 $1350\text{ m}^2/\text{g}$ 、DBP吸油量 $490\text{ mL}/100\text{ g}$ 、結晶子サイズ 1.5 nm 、炭素粒子（以下「炭素粒子A（1）」とも記す。）が連なって鎖状構造を有する炭素材料。）（以下、「炭素材料（1）」とも記す。）と、炭素粒子B（1）とを、ボールミルを用いて混合し、触媒担体（1）を得た。なお、触媒担体（1）の総質量に対して、前記アルミナ粒子の占める割合を40質量%にした。

[0068]（触媒成分の担持）

純水1Lに、触媒担体（1）0.20gを添加し、超音波洗浄機で30分以上振とうさせた。得られた懸濁液を、液温 80°C に維持し、30分以上攪拌した。ここに、塩化白金酸六水和物0.517g（白金として0.195g）と、酢酸コバルト（II）四水和物0.083g（コバルトとして0.020g）とを含む水溶液40mLを、1時間かけて滴下した。この際、 1.0 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液を適宜滴下することで、懸濁液のpHを約7.0に保持した。この後、懸濁液の温度を 80°C に維持したまま、3時間攪拌した。次に、0.583gの水素化ホウ素ナトリウムを含む水溶液60mLを、上記懸濁液に30分かけて滴下した。その後、懸濁液の液温を、 80°C に維持したまま、1時間攪拌した。反応終了後、上記懸濁液を室温まで冷却し、ろ過により黒色粉末を濾別し、乾燥した。

[0069]（熱処理）

前記黒色粉末を石英管状炉に入れ、水素ガスを4体積%含む水素ガスと窒素ガスの混合ガス雰囲気下で、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で 700°C まで加熱し、 700°C で30分間熱処理することにより、白金とコバルトとを合金化させてPt-Co合金とし、この合金を触媒金属として担持した電極触媒（以下「電極触媒（1）」とも記す。）を得た。

[0070]（燃料電池の作製とその評価）

（1）カソード用インクの調製

電極触媒（１）３５ｍｇ、プロトン伝導性材料（ナフィオン（ＮＡＦＩＯＮ）（登録商標））１５．８ｍｇを含有する水溶液（５％ナフィオン水溶液、和光純薬製）０．３１５ｇ、純水２．０ｍＬ、２－プロパノール２．０ｍＬをバイアルに秤量し、氷水中で３０分間超音波洗照射することにより、カソード用インク（１）を調製した。

[0071] （２）カソードの作製

ガス拡散層（カーボンペーパー（東レ製ＴＧＰ－Ｈ－０６０））を、アセトンに３０秒間浸漬して脱脂した後、乾燥させ、次いで１０％のポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）水溶液に３０秒間浸漬した。浸漬物を、室温乾燥後、３５０℃で１時間加熱することにより、カーボンペーパー内部にＰＴＦＥが分散し撥水性を有するガス拡散層（以下「ＧＤＬ」とも記す。）を得た。次に、５ｃｍ×５ｃｍの大きさとした前記ＧＤＬの表面に、自動スプレー塗布装置（サンエイテック社製）により、８０℃で、カソード用インク（１）を塗布し、電極触媒（１）の総量が単位面積あたり０．２０ｍｇ／ｃｍ²であるカソード触媒層をＧＤＬ表面に有する電極（以下「カソード（１）」とも記す。）を作製した。

[0072] （３）アノード用インクの調製

純水５０ｍｌに、白金担持カーボン触媒（田中貴金属工業製ＴＥＣ１０Ｅ７０ＴＰＭ）０．６ｇと、プロトン伝導性材料０．２５ｇを含有する水溶液（５％ナフィオン水溶液、和光純薬製）５ｇを添加し、超音波分散機で１時間混合することにより、アノード用インク（１）を調製した。

[0073] （４）アノードの作製

前述のカソードの作製と同様に５ｃｍ×５ｃｍの大きさとしたＧＤＬを得、このＧＤＬ表面に、自動スプレー塗布装置（サンエイテック社製）により、８０℃で、上記アノード用インク（１）を塗布し、白金担持カーボン触媒の総量が単位面積あたり１．００ｍｇ／ｃｍ²であるアノード触媒層をＧＤＬ表面に有する電極（以下「アノード（１）」とも記す。）を作製した。

[0074] （５）膜電極接合体の作製

電解質膜としてナフィオン（登録商標）膜（NR-212、DuPont社製）を、カソードとしてカソード（1）を、アノードとしてアノード（1）をそれぞれ準備した。カソード（1）とアノード（1）との間に前記電解質膜を配置した燃料電池用膜電極接合体（以下「MEA」とも記す。）を次のように作製した。前記電解質膜をカソード（1）およびアノード（1）で挟み、カソード触媒層（1）およびアノード触媒層（1）が前記電解質膜に密着するように、ホットプレス機を用いて、温度140℃、圧力3MPaで7分間かけてこれらを熱圧着し、MEA（1）を作製した。

[0075] （6）単セルの作製

MEA（1）を、2つのシール材（ガスケット）、2つのガス流路付きセパレーター、

2つの集電板および2つのラバーヒータで順次挟んで周囲をボルトで固定し、これらを所

定の面圧（4N）になるように前記ボルトを締め付けて、固体高分子形燃料電池の単セル

（以下「単セル（1）」とも記す。）を作製した（セル面積：25cm²）。

[0076] （7）電流－電圧特性評価

通常の加湿条件（以下、単に「加湿条件」とも記す）下での燃料電池評価は、単セル（1）を80℃、アノード加湿器を80℃、カソード加湿器を80℃に温度調節した。この後、アノード側に燃料として水素を、カソード側に空気をそれぞれ供給し、単セル（1）の電流－電圧（I－V）特性を評価した。また、低加湿条件下での燃料電池評価は、上記単セル（1）を65℃、アノード加湿器を65℃、カソードは無加湿の65℃に温度調整して、電流－電圧（I－V）特性を評価した。

[0077] （8）電位サイクル耐久性試験

電位サイクル耐久性試験は、以下の条件で行った。

[0078] 単セル（1）を80℃、アノード加湿器を80℃、カソード加湿器を80℃に温度調製した状態で、アノード側に水素を、カソード側に窒素をそれぞれ

れ供給しながら、 $1.0\text{ V} - 1.5\text{ V}$ 、および、 $1.5\text{ V} - 1.0\text{ V}$ からなる三角波電位サイクルを2000回印加した。

[0079] また、前記電位サイクル耐久性試験において電位サイクルを2000回印加した前後に、前記加湿条件下の電流－電圧特性評価を行なった。下記式のとおり、電位サイクル印加前後の、 0.2 A/cm^2 における電流－電圧測定から得られた電圧値の比(%)を電圧保持率と定義する。

[0080] 電圧保持率＝(電位サイクル印加後の電圧値)／(電位サイクル印加前の電圧値)×100

ここで、燃料電池のI－V特性において、ある一定の電流密度における電圧値は、当該燃料電池の発電性能の指標となる。すなわち、前記初期電圧が高いほど、燃料電池の初期発電性能が高いことを意味し、ひいては酸素還元触媒の触媒活性が高いことを示す。また、前記電圧保持率が高いほど、燃料電池の発電性能、ひいては酸素還元触媒の触媒活性が劣化しにくく、すなわち耐久性が高いことを示す。 0.2 A/cm^2 における加湿条件及び低加湿条件下での初期電圧および電圧保持率を表1に示す。

実施例2：

実施例1と同様に、炭素粒子B(1)を得、炭素材料(1)と炭素粒子B(1)とを混合して触媒担体(2)を得た。ただし、触媒担体(2)の総質量に対して、アルミナ粒子の占める割合を60質量%にした。

[0081] 以後、実施例1と同様に、触媒担体(2)に白金とコバルトを担持し、熱処理を行い白金とコバルトとを合金化させ、電極触媒(2)を得、燃料電池の作製とその評価を行った。結果を表1に示す。

実施例3：

実施例1と同様に、炭素粒子B(1)を得、炭素材料(1)と炭素粒子B(1)とを混合して触媒担体(3)を得た。ただし、触媒担体(3)の総質量に対して、アルミナ粒子の占める割合を25質量%にした。

[0082] 以後、実施例1と同様に、触媒担体(3)に白金とコバルトを担持し、熱処理を行い白金とコバルトとを合金化させ、電極触媒(3)を得、燃料電池

の作製とその評価を行った。結果を表 1 に示す。

実施例 4 :

炭素材料 (1) の代わりに、市販の炭素材料 (BET 比表面積 $563 \text{ m}^2/\text{g}$ 、DBP 吸油量 $295 \text{ mL}/100 \text{ g}$ 、結晶子サイズ 3.2 nm 、炭素ナノ粒子が鎖状構造を有する炭素材料、以下、炭素材料 (2) とする) を用い、実施例 1 と同様に操作をして触媒担体 (4) を得た。ただし、触媒担体 (4) の総質量に対して、アルミナ粒子の占める割合を $40 \text{ 質量}\%$ にした。

[0083] 以後、実施例 1 と同様に、触媒担体 (4) に白金とコバルトを担持し、熱処理を行い、電極触媒 (4) を得、燃料電池の作製とその評価を行った。結果を表 1 に示す。

実施例 5 :

実施例 1 において、炭素材料 (1) の代わりに、炭素材料 (1) と炭素材料 (3) (市販のカーボンブラックを N_2 雰囲気下で 2200°C 4 時間焼成して得たグラファイト化カーボンブラック、BET 比表面積 $170 \text{ m}^2/\text{g}$ 、一次粒子径 40 nm 、結晶子サイズ 3.5 nm 、炭素ナノ粒子が鎖状構造を有する炭素材料) との混合物 (質量比は、炭素材料 (1) : 炭素材料 (3) = $5 : 5$ 、BET 比表面積 $760 \text{ m}^2/\text{g}$) (以下、「炭素材料 (4)」とも記す。) を用い、実施例 1 と同様に操作をして触媒担体 (5) を得た。ただし、触媒担体 (5) の総質量に対して、アルミナ粒子の占める割合を $25 \text{ 質量}\%$ にした。

[0084] 以後、実施例 1 と同様に、触媒担体 (5) に白金とコバルトを担持し、熱処理を行い白金とコバルトとを合金化させ、電極触媒 (5) を得、燃料電池の作製とその評価を行った。結果を表 1 に示す。

実施例 6 :

実施例 1 において、炭素材料 (1) の代わりに、市販の炭素材料 (BET 比表面積 $1350 \text{ m}^2/\text{g}$) と炭素材料 (3) の混合物 (質量比は、市販の炭素材料 : 炭素材料 (3) = $2 : 1$ 、BET 比表面積 $955 \text{ m}^2/\text{g}$) (以下、「炭素材料 (5)」とも記す。) を用い、実施例 1 と同様に操作をして触媒担

体（６）を得た。ただし、触媒担体（６）の総質量に対して、アルミナ粒子の占める割合を６０質量％にした。

[0085] 以後、実施例１と同様に、触媒担体（６）に白金とコバルトを担持し、熱処理を行い白金とコバルトとを合金化させ、電極触媒（６）を得、燃料電池の作製とその評価を行った。結果を表１に示す。

実施例７：

（炭素粒子Ｂ（２）の作製）

実施例１において、水素を４体積％含む水素と窒素との混合ガスの代わりに、窒素が１００体積％である窒素ガスを用いて炭素粒子Ｂ（２）を得た。

[0086] 炭素粒子Ｂ（１）の代わりに炭素粒子Ｂ（２）を用い、実施例１と同様に操作をして触媒担体（７）を得た。ただし、触媒担体（７）の総質量に対して、アルミナ粒子の占める割合を４０質量％にした。

[0087] 以後、実施例１と同様に、触媒担体（７）に白金とコバルトを担持し、熱処理を行い白金とコバルトとを合金化させ、電極触媒（７）を得、燃料電池の作製とその評価を行った。結果を表１に示す。

比較例１：

炭素粒子Ｂ（１）の代わりに、実施例１において炭素粒子Ｂ（１）の原料に用いたアルミナ粒子を用いて、実施例１と同様にして触媒担体（８）を得た。また、触媒担体（８）の総質量に対してアルミナ粒子の占める割合を５０質量％にした。

[0088] 以後、実施例１と同様に、触媒担体（８）に白金とコバルトを担持し、熱処理を行い白金とコバルトとを合金化させ、電極触媒（８）を得、燃料電池の作製とその評価を行った。結果を表１に示す。

比較例２：

触媒担体（１）の代わりに炭素材料（１）を触媒担体（９）として用いたこと以外は実施例１と同様の操作をして電極触媒（９）を得た。

[0089] 以後、実施例１と同様に、燃料電池の作製とその評価を行った。結果を表１に示す。

比較例 3 :

触媒担体 (1) の代わりに炭素粒子 B (1) を触媒担体 (10) として用いたこと以外は実施例 1 と同様の操作をして電極触媒 (10) を得た。

[0090] 以後、実施例 1 と同様に、燃料電池の作製とその評価を行った。結果を表 1 に示す。

比較例 4 :

実施例 1 において、触媒担体 (1) の代わりに炭素材料 (3) を触媒担体 (11) として用いたこと以外は実施例 1 と同様の操作をして電極触媒 (11) を得た。

[0091] 以後、実施例 1 と同様に、燃料電池の作製とその評価を行った。結果を表 1 に示す。

比較例 5 :

実施例 1 において、炭素材料 (1) の代わりに、炭素材料 (3) を用いたこと以外は実施例 1 と同様に操作をして触媒担体 (12) を得た。ただし、触媒担体 (12) の総質量に対して、アルミナ粒子の占める割合を 42 質量%にした。

[0092] 以後、実施例 1 と同様に、触媒担体 (12) に白金とコバルトを担持し、熱処理を行い白金とコバルトとを合金化させ、電極触媒 (12) を得、燃料電池の作製とその評価を行った。結果を表 1 に示す。

比較例 6 :

(炭素粒子 B (3) の作製)

実施例 1 において、アルミナ粒子の代わりに市販の酸化鉄 (111) 粒子 (平均粒径 10 ~ 15 nm) を用い、実施例と同様の操作をして、酸化鉄 (111) 粒子を炭素で被覆してなる粒子 (以下、「炭素粒子 B (3)」とも記す。) を得た。

[0093] 炭素粒子 B (1) の代わりに炭素粒子 B (3) を用い、実施例 1 と同様に操作をして触媒担体 (13) を得た。ただし、触媒担体 (13) の総質量に対して、酸化鉄粒子の占める割合を 42 質量%にした。

[0094] 以後、実施例 1 と同様に、触媒担体（13）に白金とコバルトを担持し、熱処理を行い白金とコバルトとを合金化させ、電極触媒（13）を得、燃料電池の作製とその評価を行った。結果を表 1 に示す。

[0095]

[表1]

電極触媒	触媒担体	電極触媒								電極触媒の BET 比表面積 (m ² /g)	加湿条件における初期電圧 (V)	低加湿条件における初期電圧 (V)	加湿条件における初期電圧に対する、低加湿条件における初期電圧の比(%)	電圧保持率(%)
		アルミナ炭素複合粒子または酸化物粒子	アルミナ炭素複合粒子またはアルミナの BET 比表面積 (m ² /g)	触媒担体の DBP 吸油量 (mL/100g)	触媒担体の BET 比表面積 (m ² /g)	アルミナ粒子の割合 (質量%)	アルミナ粒子の平均粒子径 (nm)	触媒金属粒子	電極触媒の BET 比表面積 (m ² /g)					
実施例 1	電極触媒(1)	炭素材料(1)	炭素粒子 B(1)	117	250	795	40	22	PtCo 合金	397	0.773	0.721	93	62
実施例 2	電極触媒(2)	炭素材料(1)	炭素粒子 B(1)	117	154	577	60	22	PtCo 合金	282	0.769	0.717	93	66
実施例 3	電極触媒(3)	炭素材料(1)	炭素粒子 B(1)	117	346	1004	25	22	PtCo 合金	505	0.78	0.721	92	60
実施例 4	電極触媒(4)	炭素材料(2)	炭素粒子 B(1)	117	148	540	40	22	PtCo 合金	273	0.756	0.694	92	70
実施例 5	電極触媒(5)	炭素材料(4)	炭素粒子 B(1)	117	192	600	25	22	PtCo 合金	300	0.776	0.728	94	76
実施例 6	電極触媒(6)	炭素材料(5)	炭素粒子 B(1)	117	110	455	60	22	PtCo 合金	210	0.765	0.719	94	79
実施例 7	電極触媒(7)	炭素材料(1)	炭素粒子 B(2)	120	250	775	40	22	PtCo 合金	388	0.773	0.719	93	60
比較例 1	電極触媒(8)	炭素材料(1)	アルミナ	105	245	855	50	15	PtCo 合金	368	0.772	0.707	92	54
比較例 2	電極触媒(9)	炭素材料(1)	-	-	490	1350	0	-	PtCo 合金	653	0.766	0.68	89	0
比較例 3	電極触媒(10)	-	炭素粒子 B(1)	117	8	117	80	22	PtCo 合金	60	0.428	0.397	93	5
比較例 4	電極触媒(11)	炭素材料(3)	-	-	50	170	0	-	PtCo 合金	84	0.737	0.651	88	96
比較例 5	電極触媒(12)	炭素材料(3)	炭素粒子 B(1)	117	30	185	40	22	PtCo 合金	98	0.751	0.589	78	93
比較例 6	電極触媒(13)	炭素材料(1)	炭素粒子 B(3)	-	245	702	40(酸化鉄)	-	PtCo 合金	331	0.755	0.588	78	33

表 1 に示すように、実施例 1 ～ 7 では、比較例に比べて、通常の加湿条件下での運転から低加湿条件下での運転にした場合の性能低下が小さく、また、電圧保持率も高く、高耐久性を得ることができた。

[0096] さらに、実施例 1 ～ 7 は通常の加湿条件下及び低加湿条件下で高い活性を示した。これは、B E T 比表面積、D B P 吸油量及び結晶子サイズがそれぞれ本発明に適切である炭素材料を選択して用いたからであると考えられる。また、実施例 5 は特に高い初期電圧と耐久性を示した。これは、B E T 比表面積、一次粒子径及び結晶子サイズが異なる 2 種の炭素材料を適切に選択混合して用いたからであると考えられる。

<産業上の利用可能性>

本発明の電極触媒は、低加湿条件下で性能低下が小さく、高い耐久性を示すため、発電効率及び信頼性が優れた燃料電池が得られる。該燃料電池は、電気自動車用電源、家庭用コージェネレーションなどの電源として利用できる。

請求の範囲

- [請求項1] 炭素粒子が連なった鎖状構造を有する炭素材料と
該炭素材料中に含まれる、炭素粒子がアルミナ粒子を内包してなるアルミナ炭素複合粒子とを含有する、
B E T比表面積が $450 \sim 1100 \text{ m}^2/\text{g}$ である触媒担体。
- [請求項2] 前記アルミナ粒子の含有量が $10 \sim 90$ 質量%である請求項1に記載の触媒担体。
- [請求項3] 前記アルミナ粒子は、平均粒子径が $5 \sim 300 \text{ nm}$ である請求項1または2に記載の触媒担体。
- [請求項4] 前記炭素材料が、カーボンブラック、グラファイト化カーボンブラック、グラファイトおよび多孔性カーボンからなる群から選ばれるいずれか1種である請求項1～3のいずれかに記載の触媒担体。
- [請求項5] 前記炭素材料が、カーボンブラック、グラファイト化カーボンブラック、グラファイトおよび多孔性カーボンからなる群から選ばれるいずれか2種以上の混合物である請求項1～4のいずれかに記載の触媒担体。
- [請求項6] 請求項1～5のいずれかに記載の触媒担体に触媒金属粒子が担持されてなる電極触媒。
- [請求項7] 前記触媒金属粒子の金属が、白金、パラジウム、ルテニウム、金、ロジウム、イリジウム、オスミウム、鉄、コバルト、ニッケル、クロム、亜鉛及びタンタルからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属、または少なくとも2種の金属からなる合金である請求項6に記載の電極触媒。
- [請求項8] B E T比表面積が $200 \sim 800 \text{ m}^2/\text{g}$ である請求項6または7に記載の電極触媒。
- [請求項9] 電極基体と、該電極基体上に形成された、請求項6～8のいずれかに記載の前記電極触媒を含む触媒層とを有する電極。
- [請求項10] 電解質膜を介してカソードとアノードとが配置されてなる膜電極接

合体であって、

前記カソード及び前記アノードの少なくともいずれか一方が請求項 9 に記載の電極である膜電極接合体。

[請求項11] 請求項 10 に記載の膜電極接合体を備える燃料電池。

[請求項12] アルミナ粒子とポリビニルアルコールとを混合し、非酸化性ガスの雰囲気下 500～1100℃で熱処理を行い、炭素がアルミナ粒子を内包してなるアルミナ炭素複合粒子を得る工程、及び、

炭素粒子が連なった鎖状構造を有する炭素材料と前記アルミナ炭素複合粒子とを混合する工程を有する触媒担体の製造方法。

[請求項13] 前記アルミナ粒子の BET 比表面積が、50～300 m²/g である請求項 12 に記載の触媒担体の製造方法。

[請求項14] 前記炭素材料のジブチルフタレート吸油量が、350～550 mL / 100 g である請求項 12 または 13 に記載の触媒担体の製造方法。

[請求項15] 前記炭素材料の BET 比表面積が、700～1400 m²/g である請求項 12～14 のいずれかに記載の触媒担体の製造方法。

[請求項16] 前記炭素材料の結晶子サイズが、0.6～2.0 nm である請求項 12～15 のいずれかに記載の触媒担体の製造方法。

[請求項17] 前記炭素材料が、BET 比表面積が 700～1400 m²/g である炭素材料 X と、BET 比表面積が 100～500 m²/g である炭素材料 Y との混合物である請求項 12 または 13 に記載の触媒担体の製造方法。

[請求項18] 前記炭素材料 Y は、一次粒子径が 5～300 nm であり、かつ結晶子サイズが 2.0～5.0 nm である請求項 17 に記載の触媒担体の製造方法。

[請求項19] 前記混合が、ボールミルで行われる請求項 12～18 のいずれかに記載の触媒担体の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/086255

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J21/18(2006.01)i, B01J23/89(2006.01)i, B01J32/00(2006.01)i, B01J35/02(2006.01)i, B01J35/10(2006.01)i, B01J37/04(2006.01)i, B01J37/08(2006.01)i, H01M4/86(2006.01)i, H01M4/88(2006.01)i, H01M4/90(2006.01)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)

B01J21/18, B01J23/89, B01J32/00, B01J35/02, B01J35/10, B01J37/04, B01J37/08, H01M4/86, H01M4/88, H01M4/90, H01M4/92, H01M8/02, 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(JDreamIII), JST7580(JDreamIII), JSTChina(JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2013-505548 A (BASF SE), 14 February 2013 (14.02.2013), claims; paragraphs [0011] to [0015] & US 2012/0178018 A1 & WO 2011/036165 A1 & CN 102668200 A & KR 10-2012-0089858 A	1-19
A	JP 2007-061698 A (Hitachi, Ltd.), 15 March 2007 (15.03.2007), entire text (Family: none)	1-19
A	JP 2004-071253 A (Toyota Motor Corp.), 04 March 2004 (04.03.2004), entire text (Family: none)	1-19

☐ 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
29 January 2016 (29.01.16)

Date of mailing of the international search report
09 February 2016 (09.02.16)

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/JP2015/086255

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

(International Patent Classification (IPC))

H01M4/92(2006.01)i, H01M8/02(2016.01)i, H01M8/10(2016.01)i

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

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. B01J21/18(2006.01)i, B01J23/89(2006.01)i, B01J32/00(2006.01)i, B01J35/02(2006.01)i, B01J35/10(2006.01)i, B01J37/04(2006.01)i, B01J37/08(2006.01)i, H01M4/86(2006.01)i, H01M4/88(2006.01)i, H01M4/90(2006.01)i, H01M4/92(2006.01)i, H01M8/02(2016.01)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. B01J21/18, B01J23/89, B01J32/00, B01J35/02, B01J35/10, B01J37/04, B01J37/08, H01M4/86, H01M4/88, H01M4/90, H01M4/92, H01M8/02, 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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 6 年
日本国登録実用新案公報	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 (JDreamIII), JST7580 (JDreamIII), JSTChina (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
A	JP 2013-505548 A (ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロッパ) 2013.02.14, [特許請求の範囲], [0011] - [0015] & US 2012/0178018 A1 & WO 2011/036165 A1 & CN 102668200 A & KR 10-2012-0089858 A	1-19
A	JP 2007-061698 A (株式会社日立製作所) 2007.03.15, 全文 (ファミリーなし)	1-19
A	JP 2004-071253 A (トヨタ自動車株式会社) 2004.03.04, 全文 (ファミリーなし)	1-19

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	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

2 9 . 0 1 . 2 0 1 6

国際調査報告の発送日

0 9 . 0 2 . 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)

佐藤 哲

4 G

3 9 4 7

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 1 6