

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2025年1月2日(02.01.2025)



(10) 国際公開番号

WO 2025/005291 A1

(51) 国際特許分類:

H01M 4/96 (2006.01) *B01J 32/00* (2006.01)
B01J 21/18 (2006.01) *C01B 32/30* (2017.01)
B01J 23/42 (2006.01) *H01M 8/10* (2016.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/023654

(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 2023-108952 2023年6月30日(30.06.2023) JP

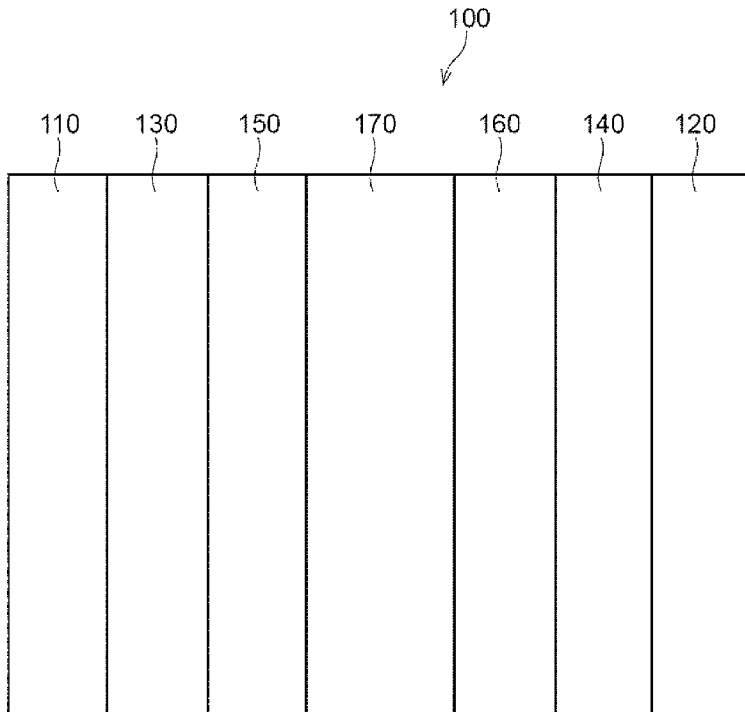
(71) 出願人: 日鉄ケミカル & マテリアル株式会社
(NIPPON STEEL CHEMICAL & MATERIAL

CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1030027 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 Tokyo (JP).

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

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

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



(57) Abstract: Provided is a carbon material for a catalyst carrier in a solid polymer fuel cell, the carbon material comprising porous activated carbon black satisfying requirements (A) to (C). (A) The BET surface area (m²/g) measured by nitrogen gas adsorption is 400-1200. (B) In a particle size distribution of the accumulated passing

都中央区日本橋一丁目 1 3 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 1 7 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))

amount of particles from small particles to large particles obtained by volume-based particle size using a laser light scattering method, the difference $\Delta = D_{95} - D_5$ is 0.35-2.00, where D_5 (μm) and D_{95} (μm) are common logarithm values of particle size for 5% and 95% accumulated passing amounts, respectively, when the total accumulated amount is 100%.

(C) In a Raman spectrum obtained by Raman spectroscopy, the full width at half maximum ΔG (cm^{-1}) of G-band in the range of 1560 cm^{-1} to 1620 cm^{-1} is 72-90.

(57) 要約: 要件 (A) ~ (C) を満たす多孔質賦活カーボンブラックからなる固体高分子型燃料電池の触媒担体用炭素材料。 (A) 窒素ガス吸着測定による B E T 表面積 (m^2/g) が $400 \sim 1200$ である (B) レーザー光散乱法による体積基準の粒度で得られる小粒子から大粒子への通過分積算量の粒子径分布において、全積算量を 100% としたとき通過分積算量が各々 5%、95% の時の粒子径の常用対数値を各々 D_5 (μm)、 D_{95} (μm) とするとき、その差分 $\Delta = D_{95} - D_5$ が $0.35 \sim 2.00$ である (C) 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、 $1560 \text{ cm}^{-1} \sim 1620 \text{ cm}^{-1}$ の範囲の G バンドの半値全幅 ΔG (cm^{-1}) が $72 \sim 90$ である

明 細 書

発明の名称：

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

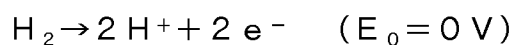
技術分野

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

背景技術

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

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

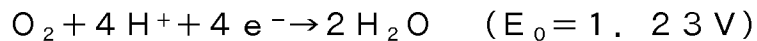


[0004] この酸化反応で生じたプロトンは、アノード内の電解質材料（イオノマー）、及び固体高分子電解質膜を通してカソードに導入される。また、電子は、触媒担体、ガス拡散層、及びセパレータを通して外部回路に導入される

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

[0005] 固体高分子形電解質膜は、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のカソードに導入する。

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



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

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

[0008] 例えば、特許文献1には、「高表面積黒鉛化カーボンの製造方法であって、高表面積黒鉛化カーボンを生成するために、出発カーボン材料、所望によりカーボンブラックについて黒鉛化する工程及び表面積を増加する工程をいずれかの順で含み、該表面積を増加する工程が、酸化またはテンプレート相を除去することによって行われる、製造方法。」が提案されている。

[0009] 特許文献2には、「カーボンブラックの表面積を増加する方法であって、第1 BET窒素表面積よりも大きい第2 BET窒素表面積を有するカーボンブラック生成物を生成するのに効果的な条件下で、流動床にて該第1 BET窒素表面積を有するカーボンブラック出発材料と酸化剤とを接触させることを含む、方法。」が提案されている。

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

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

(1) レーザー回折・散乱式粒度分布計を用いた粒度分布測定において、体積径基準における粒子径1 μm 以下の粒子の積算分布[%]をDLとし、粒子径1 μm を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) 水銀ポロシメトリー法により測定される細孔直径20 nm~200 nmの範囲のモード径が40 nm~70 nmであること。

[0012] 特許文献1：特表2011-514304号公報

特許文献2：特表2011-515507号公報

特許文献3：特許5790537号公報

特許文献4：特開2022-156985号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

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

[0014] 一般に、PEFCの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。

[0015] 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。

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

ガス拡散に適する細孔は、明確ではないが、数10～100nm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。

炭素担体の結晶性を高めるためには、炭素担体を不活性ガス雰囲気中で1500℃以上、好ましくは2000℃以上の高温で熱処理をして結晶子サイズを大きくするが、この際、結晶の発達とともに細孔が潰れるという副作用をもたらす。結晶の発達の程度が高ければ高いほど細孔の潰れの度合いも高くなる。

[0016] ここで、炭素担体（多孔質炭素材料）のうち、多孔質カーボンブラックは安価で有用な材料の一つである。

カーボンブラックは、アグリゲートと呼ばれる最小構造単位があり、数10nmの一次粒子が平均10個から20個程度の範囲で化学的に融着した構造体である。アグリゲートはエアロゾルに属する空気に舞うとなかなか落ちてこないような性質の微細な粉末であるため、工業的な取り扱いに適するように通常は造粒して使用される。

カーボンブラックを燃料電池の触媒担体に用いるためには、賦活して多孔質化し、更に、熱処理して結晶性を高める必要がある。しかし、熱処理の過程でアグリゲート同士が化学的に結合すること、その傾向は、一次粒子が小さいほど顕著である。このことは、発明者らが確認した。

[0017] そして、この熱処理過程で凝集（以下、「熱凝集」と称する）した多孔質カーボンブラックは、触媒層を形成する過程で解砕されることはなく、最後まで、熱凝集の塊は残存する。

触媒層中の熱凝集塊により、アグリゲート構造により触媒層内の本来形成されるべき数10nm～100nmの細孔径の空隙が減少し、熱凝集塊内のより小さな、ガス拡散に適さない空隙が形成され、特に、大電流を流すような発電特性（特に高負荷特性）が顕著に低下する。

[0018] このように、耐久性を改善するための熱処理によるカーボンブラックの熱凝集を回避することで、発電特性、特に高負荷特性を改善する必要がある。ところが、触媒層を作るのはスタックを作製するメーカーであって、触媒層の形成のためのインクの分散化工程には、触媒担体を供給するメーカーが立

ち入ることは少ない。そのため、分散しやすい、又はアグリゲート粒子が互いに凝集してなる凝集塊が少ない多孔質カーボンブラックの開発の視点は、細孔構造と結晶性発達の両立に比較して、検討されていないのが現状である。

[0019] 例えば、特許文献1と2に示す通り、従来より、カーボンブラックを固体高分子型燃料電池の触媒担体の多孔質炭素材料に適用し得るような製造法は検討されていた。しかし、熱凝集塊の解消の視点での検討はなされておらず、単に、賦活による多孔質化と熱処理の組合せ、という当該分野の常識的指針の範囲で、製造法の工夫のみであった。

特許文献3は、インク製造における分散改善の製造法に関する改善であり、この場合には、炭素担体の立体構造を機械的破壊するという問題が新たに発生するため、熱凝集塊の本質的解決には至っていない。

特許文献4は、煤という不定形炭素の燃焼の為にCO₂賦活との機械的粉碎・分級であり、炭素担体の立体構造を機械的破壊するという問題が新たに発生するため、熱凝集塊の本質的解決には至っていない。

[0020] このように、発電特性（特に、高負荷特性）と共に、耐久性について、改善の余地が未だ多く、更なる改善が望まれているのが現状である。

[0021] そこで、本開示の課題は、発電特性（特に、高負荷特性）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。

課題を解決するための手段

[0022] 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）、（B）、及び（C）を満たす多孔質賦活カーボンブラックからなる固体高分子型燃料電池の触媒担体用炭素材料。

（A）窒素ガス吸着測定によるBET表面積（m²/g）が、400以上1200以下である。

（B）レーザー光散乱法による体積基準の粒度で得られる小粒子から大粒

子への通過分積算量の粒子径分布において、全積算量を100%としたとき、通過分積算量が、各々、5%、95%の時の粒子径の常用対数値を各々 D_5 (μm)、 D_{95} (μm) とするとき、その差分 $\Delta = D_{95} - D_5$ が、0.35以上2.00以下である。

(C) 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、 $1560\text{ cm}^{-1} \sim 1620\text{ cm}^{-1}$ の範囲のGバンドの半値全幅 ΔG (cm^{-1}) が、72以上90以下である。

<2>

さらに、下記要件(D)を満たす<1>に記載の固体高分子型燃料電池の触媒担体用炭素材料。

(D) 前記通過分積算量の粒子径分布において、通過分積算量が50%の時の粒子径の常用対数値を D_{50} (μm)、モード径の常用対数値を D_{mode} (μm) とするとき、 $(D_{50} - D_{\text{mode}}) / D_{50}$ が、-0.16以上0.20以下である。

<3>

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

<4>

<3>に記載の固体高分子型燃料電池用触媒層を含む燃料電池。

<5>

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

発明の効果

[0023] 本開示によれば、発電特性（特に、高負荷特性）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。

図面の簡単な説明

[0024] [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、レーザー光散乱法による体積基準の粒度で得られる小粒子から大粒子への通過分積算量の粒子径分布の一例を示すグラフであって、通過分積算量が5%の時の粒子径の常用対数値 D_5 、通過分積算量が95%の時の粒子径の常用対数値 D_{95} 、通過分積算量が50%の時の粒子径の常用対数値 D_{50} 、モード径の常用対数値を D_{mode} 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

[0025] 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。

[0026] <固体高分子型燃料電池の触媒担体用炭素材料>

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

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

[0027] 本開示の触媒担体用炭素材料は、発電特性（特に、高負荷特性）と共に、耐久性に優れた炭素材料である。本開示の炭素材料は、次の知見により見出された。

[0028] まず、発明者らは、多孔質カーボンブラックの熱処理について検討し、次の知見を得た。

まず、熱処理すると細孔潰れが生じることに加え、熱処理は多孔質カーボンブラックの凝集をも副次的に生じ、この凝集が発電特性低下に対し、発電

特性に対し細孔潰れと同程度の寄与をもたらしている。

具体的には、細孔潰れは軽微であるにもかかわらず発電特性の低下が著しい事例が散見され、このような場合の粒度分布には熱処理前に比較して平均粒子径が明らかに増大した熱凝集塊が存在する。なお、熱凝集塊は、いわゆる粒度分布測定にて、精度よく、検出可能である。

[0029] 一方、発明者らは、多孔質カーボンブラックの粒度分布の熱凝集塊をなくす方法を検討した。その結果、次の知見を得た。

熱凝集塊は、熱処理の過程で、アグリゲート同士の接触点が化学的な結合を形成するために生じると考えられる。したがって、その解決には、結合点のみの選択的な除去が帰結される。具体的方法として、炭素表面の選択的燃焼が有効である。

炭素表面の選択的燃焼の好適な処理として、オゾンを含むガス（単に「オゾン」とも称する）を酸化剤として、熱凝集塊をその雰囲気中で処理することで、細孔構造をほとんど変化させずに表面のみの燃焼を実現し、その結果、オゾン処理後の熱凝集塊の粒度分布を測定すると、アグリゲートサイズを反映する粒度分布を実現できる。

[0030] オゾン処理は、オゾンガスと不活性ガス（例えばアルゴンガス）の混合ガスの濃度と、反応させる温度、その流速、などが、主な反応制御の可変パラメーターである。

オゾンは非常に酸化力が強いため、多孔質炭素材料の場合には、室温（25℃）の処理で、オゾン濃度は数体積%～10体積%で、反応時間を数時間とし、質量減少が5質量%以下となるように、流速を調整する。

この条件で処理することで、細孔構造は窒素ガス吸着で変化なく、凝集塊の粒度分布は大きく改善され、アグリゲートの構造を反映する粒度分布となる。

ここで、粒度分布は、一般に用いられる、粒子頻度を体積とし、縦軸に体積頻度、横軸に粒子径の常用対数の関係を粒度分布とする。

[0031] アグリゲート構造を反映する粒度分布であって、粒度分布は経験論の域で

はあるが、原則左右対称が理想で、モード径は一次粒子径の集合体であるアグリゲート径を反映した大きさとなる。触媒層の空隙容積を大きくする目的で、樹枝状構造の発達したカーボンブラックを用いると、モード径は一次粒子径の5～13倍の範囲が好適となる。

このように、原料カーボンブラックを賦活と熱処理により、触媒担体炭素用材料としての多孔質カーボンブラックを得るため、アグリゲートが最小単位であり、アグリゲート構造を反映する粒度分布を達成することができる。

[0032] そこで、発明者らは、熱凝集塊が解砕された割合が高いかどうか、電池特性に重要であるため、熱凝集塊が解砕された割合が高いかどうかについて、検討した。その結果、次の知見を得た。

多孔質カーボンブラックの、レーザー光散乱法による体積基準の粒度で得られる小粒子から大粒子への通過分積算量の粒子径分布の分布幅の規定として、全積算量を100%としたとき、通過分積算量が、各々、5%、95%の時の粒子径が、一定の範囲に入ること規定できる。

なお、粒子径分布の形状は、横軸が粒子径の常用対数であるため、分布の対称性は横軸が粒子径の常用対数で得られるので、5%、95%の時の粒子径の範囲の規定は、粒子径の常用対数目盛での数値範囲とする。

[0033] ここで、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つが主要原因で考えられている。

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

(2) 酸化性ガスの触媒層内での拡散抵抗

(3) 触媒金属表面での電気化学的、すなわち、電子移動を伴う化学反応
(プロトン酸化性ガスの拡散性

[0034] 「(2) 酸化性ガスの触媒層内での拡散抵抗」は、炭素担体としての多孔質カーボンブラックの分散状態により改善される。多孔質カーボンブラックの分散状態を悪化させる要因は、上述のように、熱処理工程において、多孔

質カーボンブラックの最小単位であるアグリゲート粒子どうしの接触点を化学的に結合させる副作用による、熱凝集塊の生成である。その改善策として、接触点を選択的に除去する方法として、多孔質カーボンブラックの表面の選択的な燃焼が有効であり、その実現のためにオゾン酸化が有効で、オゾン処理の最適化により熱処理前と同等の分散状態の実現できる。

[0035] つまり、炭素に対する酸化反応性の高いオゾンガスを用いて、原料カーボンブラック表面の選択性の高い酸化の、条件最適化により、表面層の酸化消耗に成功できた。その結果、熱凝集塊を形成する表面の凝着部分の選択的除去により、凝集を解砕した粒度分布を得ることができた。すなわち、オゾン酸化して得られた多孔質カーボンブラックの粒度分布は、原料カーボンブラック同等の粒度分布を達成できる。

そして、所定の比表面積と共に、熱凝集塊の解砕により発電特性（特に高負荷特性）が改善できる。

[0036] 加えて、ラマン分光測定により得られるラマンスペクトルにおけるGバンドの半値全幅 ΔG (cm^{-1})を所定範囲とすることで、耐久性も向上する。

[0037] 以上の知見から、本開示の触媒担体用炭素材料は、発電特性（特に、高負荷特性）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。

[0038] なお、本開示の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）は、触媒層を形成するためのインク作製工程において、容易に解砕され、熱凝集塊の少ない良分散のインクを作ることができる。

それは、本開示では、触媒担体用炭素材料がインクに容易に分散するかどうかが判定するため、後述する実施例で説明するように、粒度分布を測定するための分散液の調製法として、超音波分散機により、触媒担体用炭素材料を、10質量%リポノックス溶液（ポリオキシアルキレンフェニルエーテル型の界面活性剤「ライオン（株）社製のリポノックスCNの水溶液）に分散させる方法を採用した。

本調製法により得られた分散液に対して、レーザー光散乱法により、粒度分布を測定し、アグリゲート構造を反映した粒度分布が得られれば、インク

製造工程でも容易に分散が実現されることが想定される。

[0039] 以下、要件（Ａ）、（Ｂ）、及び（Ｃ）について説明する。

ここで、さらに発電特性（特に、高負荷特性）と共に、耐久性を向上する観点から、本開示の触媒担体用炭素材料は、要件（Ａ）、（Ｂ）、及び（Ｃ）に加え、要件（Ｄ）を満たすことが好ましい。

[0040] （要件（Ａ））

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

[0041] 多孔質カーボンブラックのＢＥＴ比表面積が $1200\text{m}^2/\text{g}$ を超えると、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（すなわち、白金を主成分とする合金など）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。

多孔質カーボンブラックのＢＥＴ比表面積が $400\text{m}^2/\text{g}$ 未満であると、多孔質炭素材料の利点であるカーボンブラック粒子内にできるだけ多数の触媒粒子を担持することができなくなる。それにより、同じ数の触媒粒子を担持するのに必要なカーボンブラック粒子の数が多くなる。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、高負荷特性の低下につながる。

[0042] なお、多孔質カーボンブラックのＢＥＴ比表面積は、好ましくは $450\text{m}^2/\text{g}$ 以上 $1150\text{m}^2/\text{g}$ 以下である。

[0043] 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。

[0044] （要件Ｂ）

（Ｂ）レーザー光散乱法による体積基準の粒度で得られる小粒子から大粒子への通過分積算量の粒子径分布において、全積算量を１００％としたとき、通過分積算量が、各々、５％、９５％の時の粒子径の常用対数値を各々 D_5

(μm)、 D_{95} (μm) とするとき、その差分 $\Delta = D_{95} - D_5$ が、0.35 以上 2.00 以下である。

[0045] レーザー光散乱法による粒度分布測定を用いる重要性は二つある。

一つ目は、多孔質カーボンブラックを水に分散させる工程が、インク製造工程よりも遥かに低エネルギーの分散工程であり、この分散工程で良好な分散が得られれば、触媒層形成のためのインクではそれ以上の分散が実現されることである。

二つ目は、多孔質カーボンブラックの大きさの分布に相当するものがレーザー光散乱法による粒度分布により定量的に測定できることである。

すなわち、多孔質カーボンブラックが上記粒度分布の幅を満たせば、多孔質カーボンブラックは凝集せずにひと粒一粒に分散している。

[0046] 多孔質カーボンブラックの差分 $\Delta = D_{95} - D_5$ の下限は、実質上、0.35 である。この値よりも小さいカーボンブラックは存在しない。これは、ファーンズ法により製造される原料カーボンブラックの製造上の原理的下限であって、そこから製造される多孔質カーボンブラックは原料カーボンブラックの下限を超えることはできない。

多孔質カーボンブラックの差分 $\Delta = D_{95} - D_5$ が 2.00 超えであることは、凝集が著しく D_{95} が大きい、又はカーボンブラックの最小単位であるアグリゲートが破壊して D_5 が小さいことを表している。著しい凝集とアグリゲート構造の破壊は、いずれも、発電特性を低下させる。

多孔質カーボンブラックの差分 $\Delta = D_{95} - D_5$ は、好ましくは 0.35 以上 1.9 以下であり、より好ましくは 0.35 以下 0.91 以下、さらに好ましくは 0.35 以上 0.85 以下である。

[0047] ここで、粒子径の常用対数値 D_5 (μm) は、好ましくは -1.2 以上 -0.6 以下であり、より好ましくは -1.1 以上 -0.7 以下である。

[0048] なお、レーザー光散乱法による体積基準の粒度分布は、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。

[0049] (要件 C)

(C) 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、 $1560\text{ cm}^{-1} \sim 1620\text{ cm}^{-1}$ の範囲のGバンドの半値全幅 $\Delta G\text{ (cm}^{-1}\text{)}$ が、72以上90以下である

[0050] 触媒担体としての多孔質カーボンブラックは、燃料電池の耐久性、すなわち、1 Vを超える高電位に保持された際に、(1) 多孔質カーボンブラックの酸化消耗に対する耐性、又は(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作用の二つの酸化に対して耐性が求められる。

この耐性を高めるための基本的で効果的な対策は、多孔質カーボンブラックの結晶性の向上である。結晶性の向上に伴う炭素網面の大きさの増大と積層枚数の増加の双方の効果により、酸化消耗耐性が向上する。

[0051] 多孔質カーボンブラックのラマン分光では、炭素網面のエッジ面積の大きさを反映するDバンド($1300 \sim 1400\text{ cm}^{-1}$)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($1560 \sim 1620\text{ cm}^{-1}$)ピークの二つのピークのスペクトル形状から、多孔質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。賦活により多孔質化した多孔質カーボンブラックを $1600^\circ\text{C} \sim 1900^\circ\text{C}$ 、不活性ガス雰囲気中での加熱処理(黒鉛化処理とも呼ばれる)では、Gバンドの線幅が熱処理による結晶性の変化を敏感に反映する。

[0052] 多孔質カーボンブラックのGバンドの半値全幅 ΔG が、 90 cm^{-1} を超えであると、多孔質カーボンブラックの耐酸化消耗性が減少する。その結果として、大電流時の過電圧が大きくなり、高負荷特性が低下する。

多孔質カーボンブラックのGバンドの ΔG が、 72 cm^{-1} 未満であると、多孔質化により基本的には結晶化しにくい多孔質カーボンブラックをより高温で処理することとなる。その結果として要件(A)及び(B)が満たされなくなる可能性がある。

多孔質カーボンブラックのGバンドの半値全幅 $\Delta G\text{ (cm}^{-1}\text{)}$ は、好ましくは72以上89以下であり、より好ましくは72以上88以下であり、さ

らに好ましくは72以上82以下であり、特に好ましくは72以上81以下であり、最も好ましくは72以上80以下である。

[0053] Gバンドの半値全幅 ΔG 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。

[0054] (要件D)

(D) レーザー光散乱法による体積基準の粒度で得られる小粒子から大粒子への通過分積算量の粒子径分布において、通過分積算量が50%の時の粒子径の常用対数値を D_{50} (μm)、モード径の常用対数値を D_{mode} (μm) とするとき、

$(D_{50} - D_{\text{mode}}) / D_{50}$ が、 -0.16 以上 0.20 以下である。

[0055] 原料カーボンブラックの粒度分布は、横軸の粒子径 (μm) を常用対数表示としたときにmode径を対象軸に小粒子側と大粒子側の分布がほぼ対称形である。したがって、多孔質カーボンブラックの熱凝集塊が少ない状態であれば、多孔質カーボンブラックの粒度分布は対称形が目指す状態である。

発電特性から決定した理想的な粒度分布の対称性は、 D_{50} と D_{mode} の差分の D_{50} に対する比率で定量的に規定できる。すなわち、対称であれば、 $(D_{50} - D_{\text{mode}}) / D_{50} = 0$ 、メディアン径 D_{50} に対して小粒子側の頻度が高ければ、マイナス、大粒子側の頻度が高ければプラスへの差分が大きくなり、対称性の崩れの上限が、マイナス側では -0.16 であり、プラス側では 0.20 である。

[0056] 多孔質カーボンブラックの「 $(D_{50} - D_{\text{mode}}) / D_{50}$ 」が -0.16 以上であると、熱凝集塊の解砕が十分で大粒子の頻度が少なく、触媒層でのガス拡散が増加し、発電特性、特に、高負荷特性が向上する。

多孔質カーボンブラックの「 $(D_{50} - D_{\text{mode}}) / D_{50}$ 」が 0.20 以下であると、熱凝集塊の解砕が十分で大粒子の頻度が少なく、触媒層でのガス拡散が増加し、発電特性、特に、高負荷特性が向上する。

多孔質カーボンブラックの「 $(D_{50} - D_{\text{mode}}) / D_{50}$ 」は、より好ましい範囲は、 $-0.14 \sim 0.18$ 、更に好ましくは、 $-0.12 \sim 0.16$ で

ある。

[0057] ここで、粒子径の常用対数値を D_{50} (μm) は、好ましくは -1.70 以上 -1.00 以下であり、より好ましくは -1.50 以上 -1.10 以下である。

[0058] なお、レーザー光散乱法による体積基準の粒度分布は、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] なお、レーザー光散乱法による体積基準の粒度分布は、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。

[0060] <固体高分子型燃料電池の触媒担体用炭素材料の製造方法>

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

[0061] 本開示の炭素材料の製造方法は、例えば、下記3つの工程を有する方法である。

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

賦活工程：原料カーボンブラックを賦活により多孔質化する賦活工程。

熱処理工程：賦活工程で多孔質化された原料カーボンブラック（以下、多孔質原料カーボンブラックとも称する）を熱処理する熱処理工程。

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

[0062] 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。

[0063] （原料カーボンブラック）

原料カーボンブラックとしては、後述する所定の、一次粒子径、立体構造（一次粒子が連珠してなるアグリゲート構造）、及び造粒状態の三つの構造

を満たすカーボンブラックが好適に適用できる。

[0064] ー一次粒子径ー

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

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

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

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

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

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

[0065] なお、原料カーボンブラックの一次粒子径は、基本物性の一つで、カーボンブラックメーカーのカatalog値の一次粒子径を参照する。

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

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

[0066] ー立体構造ー

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

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

[0067] DBP吸油量はカーボンブラックの代表的なコロイダル物性の工業指標であり、いわゆるカatalog掲載の値であり、本開示における物性規定においても、カーボンブラックメーカーの物性表に掲載の値を用いる。

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

原料カーボンブラックの比重が凡そ1.8 g / mLであるから、DBP吸油量を触媒層の空隙に相当すると考えると、DBP吸油量80 mL / 100 gは、原料カーボンブラックの体積の1.4倍以上の空隙に相当する。DBP吸油量が80 mL / 100 gよりも小さいと立体構造の発達が小さすぎるために高負荷特性が低下する。一方、DBP吸油量の上限は、製造上の原理的な上限で、180 mL / 100 g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。

[0068] 水銀ポロシメトリー法による立体構造の評価は、水銀に加える静水圧を原料カーボンブラックに対する水銀の表面張力を用いて円筒を仮定したときの、細孔直径に換算し、細孔径を横軸に縦軸にその細孔径よりも大きい細孔の容積の積分値の分布を得ることで実施する。

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

具体的には、水銀圧入圧力が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高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。

[0069] 一造粒状態一

原料カーボンブラックの造粒状態に関連する日本工業規格は、以下の4つがある

JIS K 6219-1 第1部：微粉量の求め方

JIS K 6219-2 第2部：かさ密度の求め方

JIS K 6219-3 第3部：造粒粒子の硬さの求め方

JIS K 6219-4 第4部：造粒粒子の大きさの分布の求め方

[0070] 原料カーボンブラックの造粒は、国内では水を用いた湿式法が主で、螺旋状にピンを植え込んだ回転シャフトを内蔵するドラム型造粒機内で水と激しくかくはん混合して造粒し、数100℃程度の熱風で乾燥することにより行われる。ペレットの大きさ、分布、硬さ、かさ密度は、ピンの周速、カーボンブラックへの水の添加割合、添加方法などによって、調整される。分散し

やすいかどうかは、水以外のバインダー、典型的には、リグニンなどを用いるが、それらバインダーを添加していない、または、添加量が少ないことが好ましい。大きさに関しては、 $1000\mu\text{m}$ を超える大きさのペレットは、内部の密度が比較的低く、容易に分散する傾向があるので、 $1000\mu\text{m}$ 超の粒子が好ましい。また、ペレットの硬さは、 $40\text{g}/\text{粒}$ 以下、好ましくは、 $30\text{g}/\text{粒}$ 以下、より好ましくは $20\text{g}/\text{粒}$ 以下である。

[0071] (賦活工程)

賦活工程は、原料カーボンブラックを賦活により多孔質化する賦活工程である。

原料カーボンブラックの賦活の機構は以下のように考えられている。

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

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

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

し難い。

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

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

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

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

要件(A) (BET 表面積 $800 \sim 1400 \text{ m}^2/\text{g}$)を満たす多孔質カーボンブラックを得るためには、賦活による多孔質原料カーボンブラックの質量減少率は、例えば、 $50 \sim 85$ 質量%であり、好ましくは $60 \sim 80$ 質量%である。このような質量減少率に達するまでに要する処理時間は、例えば5時 $\sim$ 100時間であり、好ましくは、10 $\sim$ 80時間、より好ましくは、20 $\sim$ 80時間である。

質量減少率が50質量%に達するのに要する時間が5時間よりも短いような賦活条件では、例えば同じ質量減少率に要する時間が20時間の場合に比較して、 BET 表面積が小さかったり、又は、窒素ガス吸着等温線の BJH 解析で得られる細孔径分布において、10nm以上の細孔容積が大きかった

り、という違いが生じる。このBET表面積と細孔径分布の違いは、反応速度が大き過ぎると原料カーボンブラックの表面燃焼が内部細孔形成のための内部燃焼に対して相対的に大きく、質量減少の一部が表面燃焼に費やされてBET比表面積が大きくなる、また、表面燃焼による10nm以上の大きな凹凸（一次粒子の結合部の凹みが表面燃焼により発達して形成される細孔）を生じるためである。すなわち、表面燃焼を抑制するために、賦活温度を低くして賦活時間を長くすることが好ましい。

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

[0075] また、賦活ガス圧力を高めた状態で賦活することも好ましい。

賦活ガス濃度が高いため、濃度にほぼ比例して酸化反応の速度が増加し、細孔発達、すなわち、BET表面積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。

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

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

ブラックのBET表面積は、少なくとも要件（A）の下限である $400\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましい。

[0077] （熱処理工程）

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

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

[0078] 多孔質カーボンブラックの結晶性を高めるには、不活性ガス雰囲気、又は還元性雰囲気において加熱処理するのが常法である。熱処理工程では、例えば、賦活工程で得られた多孔質原料カーボンブラックに、常圧（つまり 1 気圧 ）、不活性ガス雰囲気下で、 $1400^\circ\text{C}\sim 1900^\circ\text{C}$ 、 $10\text{ 分}\sim 10\text{ 時間}$ の熱処理工程（つまり黒鉛化処理工程）を施す。

本開示に適した多孔質炭素材料（つまり多孔質賦活カーボンブラック）を得るためには、原料カーボンブラックの一次粒子径に応じた最適な熱処理温度を選定することが重要である。

具体的には、原料カーボンブラックの一次粒子径が 60 nm 以下では、結晶性が向上しにくいので、熱処理温度の上限は 1900°C とすることが好ましい。他方、原料カーボンブラックの一次粒子径が 60 nm 超では、結晶性が向上しやすいので、熱処理温度の上限は 1800°C とするのが好ましい。

[0079] 熱処理工程では、多孔質原料カーボンブラックの黒鉛化により、多孔質原料カーボンブラックの結晶性を高めることができる。より具体的には、上記強い賦活条件で賦活処した、BET比表面積を持つ多孔質原料カーボンブラックに、上記条件で熱処理を施すことで、細孔が潰れず維持させつつも、多孔質原料カーボンブラックの結晶性を高めることができる。すなわち、要件

(A) 及び要件 (C) を満たす多孔質化カーボンブラックを作製することができる。

[0080] また、強い賦活条件で賦活処理した、BET比表面積を持つ多孔質原料カーボンブラックに、上記条件で熱処理を施すことで、メソ孔も潰れず維持させつつも、多孔質原料カーボンブラックの結晶性を高めることができる。すなわち、要件 (C) に加えて、要件 (D) を満たす多孔質化カーボンブラックも作製することができる。

[0081] 熱処理工程は、多孔質原料カーボンブラックを上記条件で加熱することができる工程であれば、特に制限されない。加熱方法としては、例えば、抵抗加熱、マイクロ波加熱、高周波加熱、炉形式の加熱方法などが挙げられる。炉形式については黒鉛化炉、バッチ式炉、トンネル炉等、常圧、かつ不活性ガス雰囲気を達成できれば制限はない。

[0082] (オゾン処理工程)

オゾン処理工程は、熱処理工程で得られた熱処理多孔質原料カーボンブラックを、オゾンガス流通下で酸化処理するオゾン処理工程である。

オゾン (O_3) は、フッ素に次ぐ酸化力を持つため、原料カーボンブラックの酸化処理に適用することができる。原料カーボンブラックでは含酸素官能基の量で黒色度を高めることができるため、カラー用カーボンブラックの生産で工業的に利用されている。強い酸化力を活かして、原料カーボンブラックの表面の選択的酸化に適用した。すなわち、原料カーボンブラックの基本粒子であるアグリゲートを凝集させて造粒ペレットとし、ペレット状態で、賦活処理、熱処理を経て、細孔構造を賦与し結晶性を高めた加熱処理多孔質原料カーボンブラックを得る。

しかしながら、熱処理時に凝集状態で、不活性ガス雰囲気下、 $1400^{\circ}C$ 以上の高温に、多孔質原料カーボンブラックはさらされるため、アグリゲート同士が化学的に結合し、機械的な作用、媒体中で超音波を与えても解砕が困難となる。熱処理多孔質原料カーボンブラックにオゾンを接触させると、カーボンブラック表面が酸化され CO_2 として酸化消耗する。この消耗により

前述の結合部位が焼失し、アグリゲートへの解砕が容易となる。

[0083] オゾン処理には、オゾン発生量が10mg/時以上の装置を用いればよく、オゾン発生の機構や装置構造に制限はない。オゾン生成率を高めるために通常は入力ガスには純酸素を用いる。すなわち、空気を入力するとオゾン原料となる酸素の含有量が少なく、その分、オゾン生成量が減少するためである。オゾンは不安定で経時的に自己分解するため、オゾンを含むガスを定常的に流通させた状態で熱処理多孔質原料カーボンブラックに接触させることがよい。反応速度を高めるために、加熱状態でオゾンガスと熱処理多孔質原料カーボンブラックを接触させてもよい。

[0084] オゾン処理条件の適正範囲は、オゾン処理温度、オゾン処理時間、の2つの因子で規定される。この2つの因子が同時に満たされて初めて本開示に適した材料が調製される。

例えば、オゾン処理温度の適正範囲は、室温（25℃）～50℃である。オゾン処理温度が高まるとオゾンの自己分解の速度も高まるので、熱処理多孔質原料カーボンブラックを酸化するには50℃が実質的な上限である。

オゾン処理条件は、原料カーボンブラックの一次粒子径に応じて最適化すると、好ましい多孔質炭素材料（つまり多孔質賦活カーボンブラック）を得ることが可能となる。

原料カーボンブラックの一次粒子径が60nm以下では細孔が発達しやすいので、オゾン処理時間を長くしても、熱処理多孔質原料カーボンブラックの表面の酸化が少ない。そのため、熱処理時間の上限を長く設定しやすい。具体的には、オゾン処理時間の上限は8時間とするのが適切である。

他方、原料カーボンブラックの一次粒子径が60nm超では細孔が発達しにくいので、原料カーボンブラックの一次粒子径が60nm以下である場合に比較して、オゾン処理時間を短くするのが好ましい。具体的には、オゾン処理時間の上限は5時間とするのが適切である。

オゾン処理時間が1時間よりも短いと発熱量が多く、発熱部位が選択的に酸化されて均一な反応を生じないため不適当である。

オゾン処理時間が8時間を超えると、細孔内部の酸化が進行して細孔構造が変化するため好ましくない。

そして、オゾン処理における質量減少率は、0.05～5.0質量%が好ましい。具体的には、原料カーボンブラックの一次粒子径が60nm以下では、オゾン処理における質量減少率は、0.05～5.0質量%が好ましい。他方、原料カーボンブラックの一次粒子径が60nm超では、オゾン処理における質量減少率は0.05～3.0質量%が好ましい。

[0085] <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。

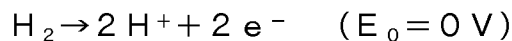
図1に示す固体高分子型燃料電池100は、セパレータ110及び120、ガス拡散層130及び140、触媒層150及び160、並びに電解質膜170を備える。

[0086] 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。

[0087] ガス拡散層130は、アノード側のガス拡散層であり、セパレータ110から供給された還元性ガスを拡散させた後、触媒層150に供給する。ガス拡散層140は、カソード側のガス拡散層であり、セパレータ120から供給された酸化性ガスを拡散させた後、触媒層160に供給する。ガス拡散層130及び140の種類は特に限定されず、従来の燃料電池（例えば固体高分子型燃料電池）に使用されるガス拡散層であればよい。ガス拡散層130及び140の例としては、多孔質炭素材料（カーボクロス、カーボンペー

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

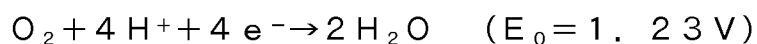
[0088] 触媒層150は、いわゆるアノードである。触媒層150内では、還元性ガスの酸化反応が起こり、プロトンと電子が生成される。例えば、還元性ガスが水素ガスとなる場合、以下の酸化反応が起こる。



[0089] 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を通して触媒層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を通し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を通して触媒層160に到達する。

[0090] 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。

[0091] 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。



[0092] 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。

[0093] 触媒層 160 には、本開示の触媒担体用炭素材料が含まれる。すなわち、触媒層 160 は、本開示の触媒担体用炭素材料と、電解質材料（アイオノマー）と、触媒成分（白金等）とを含む。これにより、触媒層 160 内の発電特性（特に高負荷特性）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（特に高負荷特性）と耐久性を高めることができる。

[0094] なお、触媒層 160 における触媒担持率は特に制限されず、30 質量%以上 80 質量%未満であることが好ましい。触媒担持率がこの範囲であると、発電特性（特に高負荷特性）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。

[0095] 触媒層 160 における電解質材料の質量 I と触媒担体用炭素材料の質量 C との質量比 I/C は特に制限されず、0.5 超 5.0 未満であることが好ましい。この場合、細孔ネットワークと電解質材料ネットワークとが両立でき、発電特性（特に高負荷特性）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（特に高負荷特性）と耐久性が低下する可能性がある。

[0096] また、触媒層 160 の厚さは特に制限されず、5 μm 超 20 μm 未満であることが好ましい。この場合、触媒層 160 内に酸化性ガスが拡散しやすく、かつ、フラッディングが生じにくくなる。触媒層 160 の厚さが 5 μm 以下となる場合、フラッディングが生じやすくなる。触媒層 160 の厚さが 2

0 μm 以上となる場合、触媒層 160 内で酸化性ガスが拡散しにくくなり、電解質膜 170 近傍の触媒成分が働きにくくなる。すなわち、触媒利用率が低下する可能性がある。

[0097] 電解質膜 170 は、プロトン伝導性を有する電解質材料で構成されている。電解質膜 170 は、上記酸化反応で生成したプロトンに触媒層 160（カソード）に導入する。ここで、電解質材料の種類は特に限定されず、従来の燃料電池、例えば固体高分子型燃料電池で使用される電解質材料であればよい。好適な電解質材料の例としては、電解質樹脂が挙げられる。電解質樹脂としては、例えば、リン酸基、スルホン酸基等を導入した高分子が挙げられる。具体的には、例えば、パーフルオロスルホン酸ポリマー、ベンゼンスルホン酸等が導入されたポリマー等が挙げられる。もちろん、電解質材料は、他の種類の電解質材料であってもよい。このような電解質材料としては、例えば、無機系、無機-有機ハイブリッド系等の電解質材料等が挙げられる。なお、固体高分子型燃料電池 100 は、常温（25℃）～150℃の範囲内で作動する燃料電池であってもよい。

[0098] <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

[0099] 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。

[0100] <各パラメータの測定方法>

（窒素吸脱着等温線（BET比表面積）の測定）

触媒担体用炭素材料の試料を約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。

[0101] （レーザー光散乱法による粒度分布の測定）

触媒担体用炭素材料の試料を、サンプル瓶に10mg秤量し、10質量%リポノックス溶液（ポリオキシアルキレンフェニルエーテル型の界面活性剤「ライオン（株）社製のリポノックスCNの水溶液）を1mL添加し、超音波分散機で10分間超音波を照射し分散させた。次いで、透過率が所定の範囲に入るように10質量%リポノックス溶液を添加し、測定装置（堀場製作所社製LA-920）で測定した。

測定により、体積基準の粒度で得られる小粒子から大粒子への通過分積算量の粒子径分布を得た。そして、通過分積算量の粒子径分布から、下記粒子径を求めた（図2参照）。

- ・通過分積算量が5%の時の粒子径の常用対数値 D_5 （ μm ）
- ・通過分積算量が95%の時の粒子径の常用対数値 D_{95} （ μm ）
- ・通過分積算量が50%の時の粒子径の常用対数値 D_{50} （ μm ）
- ・モード径の常用対数値 D_{mode} （ここで、モード径とは、通過分積算量の粒子径分布における分布のピーク値に相当する粒子径である。）

[0102] そして、これら粒子径に基づき、差分 $\Delta = D_{95} - D_5$ 、 $(D_{50} - D_{\text{mode}}) / D_{50}$ を求めた。

[0103] （ラマン分光測定法と ΔG の評価）

触媒担体用炭素材料の試料を約30mg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Gバンドと呼ばれる $1560\text{ cm}^{-1} \sim 1620\text{ cm}^{-1}$ の範囲のピークを抽出し、このピークのトップ強度の半分の強度のピークスペクトルの値幅 (ΔG 、 cm^{-1} 単位) を算出した。 ΔG の計算には装置に付属のソフトを用いた。

ー測定条件ー

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

[0104] <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#300IH、ニテロン#200、ニテロン#10、ニテロン#SH、東海カーボン社製のカーボンブラック、GFYを準備し、これら原料カーボンブラックに、後述する賦活工程、熱処理工程、及びオゾン処理工程を施した。

[0105] 一方、原料カーボンブラックとして、ライオン（株）社製の多孔質カーボンブラックであるケッチェンブラックEC600JDとEC300Jの2種類のカーボンブラックを準備し、多孔質化してあるので賦活処理なしで、これら原料カーボンブラックに、熱処理工程及びオゾン処理工程を施した。

[0106] 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）、及びDBP吸油量の値を示す。

[0107] [表1]

商品名	#300IH	#200	#10	#SH	GFY	EC300J	EC600JD
一次粒子径 (nm)	22	29	39	61	72	39.5	34.0
DBP吸油量 (mL/100g)	126	100	126	140	152	360 (15g法)	495 (9g法)

[0108] (賦活処理工程)

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

加熱前にアルゴンガスを反応管の下から上に向かって流して反応管内がアルゴンガスに置換してから 10 °C / 分で昇温を開始し、850 ~ 950 °C まで加熱し所定の温度に達してから CO₂ ガスに切り替えた。流量は炉内温度の状態で線速度が 1 ~ 2 cm / 秒となるように調整した。所定の時間処理した後、炉から反応管を取り出し、同時にアルゴンガスに切り替えて放冷した。室温近傍に冷却を確認後、多孔質原料カーボンブラックを取り出して質量を計測して、仕込み質量に対する収量の質量減少率（仕込み質量 / 回収した質量）を算出した。質量減少率が、55 ~ 80 質量% の範囲になるように、賦活処理条件として、表 2 に示すように賦活温度と賦活時間を調整した。

[0109] （熱処理工程）

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

[0110] （オゾン処理工程）

コトヒラ工業社製の研究用オゾン発生器に、入力ガスとして純酸素を用いた。この装置のオゾンガスの生成原理は、いわゆる放電式であり、電極間の電圧と電流量、流通させるガス流速によりオゾン濃度を調整するものである。すなわち、オゾンと酸素の混合ガスが発生器からの出力ガスとなる。電極電圧は装置固定で入力の酸素ガスの流量が可変であり、流量は 2 L / 分とした。多孔質原料カーボンブラックは、表面積が大きいほどオゾンにより酸化されやすく、また、熱処理して結晶性を高めるほど酸化されにくくなる。多

孔質原料カーボンブラックのオゾン酸化は発熱反応であるため、反応量が多いと熱がこもって局部的に温度上昇して着火するため、実験では、炭素が反応熱で着火しない程度にまでオゾン生成器からの出力ガスをアルゴンガスと混合することでオゾンを希釈し、反応ガスとした。また、反応管に送るガスを制御した。出力ガスとの接触時間、又は、電気炉内に反応管をセットして加熱することで、オゾン処理の反応量を調整した。

[0111] 具体的な反応装置は、賦活に用いたのと同じ形状の縦型の石英反応管で、管内に石英ビーズを融着してなるフィルターを分散板として融着した。分散板の上に必要に応じて、繊維径の細い石英ウールを敷き詰め、その上に、熱処理工程で得られた熱処理多孔質原料カーボンブラックを載せ、下から上に反応ガスを流して、系外に粉体が飛散しない程度に流速を高め、反応ムラが小さくなるように流速を0.5～2 mL/secの線速度に調整した。反応量は、質量変化で判断した。反応初期は酸素官能基賦与に伴う質量増が最大0.5%まで増加し、その後、質量減少に移行した。オゾン酸化後の細孔構造は窒素ガス吸着等温線で調査した。その結果、処理前と処理後で、等温線はほぼ重なり、すなわち、表面が焼失し、細孔内部の燃焼等による細孔径分布がオゾン酸化により変化していないことを確認した。

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

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

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

（触媒の作製）

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

15時間オイルバスで攪拌した。

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

[0114] (インクの作製)

富士フィルム和光純薬社製のアイオノマー溶液を、エタノールで希釈して固形分濃度を10質量%に調整した後、あらかじめ触媒を分散したエタノール溶液に、滴下して、超音波ホモジナイザーで分散をさらに進め、1mmφのガラスビーズで10～15時間攪拌した。このようにして触媒層形成用のインクを得た。

[0115] <MEAの作製>

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

[0116] <電池評価>

(発電特性（高負荷特性）の評価)

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

[0117] 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60℃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、60℃加湿のガスを供給し発電評価を行った。

[0118] このような設定の下にセルに酸化性ガスを供給した条件下で、負荷を徐々に増やし、出力電圧0.3Vの時の電流密度をmA/cm²単位で計測し、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：セル電圧0.3 Vにおける電流密度が 1400 mA/cm^2 以上であるもの。

B：セル電圧0.3 Vにおける電流密度が 1350 mA/cm^2 以上であるもの。

C：セル電圧0.3 Vにおける電流密度が 1300 mA/cm^2 以上であるもの。

〔不合格ランク〕

D：セル電圧0.3 Vにおける電流密度が 1300 mA/cm^2 未満であるもの。

[0119] (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1.0 Vにして4秒間保持する操作とセル電圧を1.3 V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：セル電圧0.3 Vにおける電流密度が 1100 mA/cm^2 以上であるもの。

B：セル電圧0.3 Vにおける電流密度が 1000 mA/cm^2 以上であるもの。

C：セル電圧0.3 Vにおける電流密度が 950 mA/cm^2 以上であるもの。

〔不合格ランク〕

D：セル電圧0.3 Vにおける電流密度が 950 mA/cm^2 未満であるもの。

の。

[0120] [表2-1]

実験例 No.	原料カーボンブラック		生成条件				
	種類	一次粒子径 D ₀	凝結工程	熱処理工程	オゾン処理工程		
		μm	温度 (℃) / 時間 (hour)	温度 (℃) / 時間 (hour)	ガス種	温度 (℃) / 時間 (hour)	質量減少率 (質量%)
#10-1	#10	0.039	900/8	-	-	-	-
#10-2	#10	0.039	900/6	1400/1	-	-	-
#10-3	#10	0.039	900/6	1600/1	-	-	-
#10-4	#10	0.039	900/6	1800/1	-	-	-
#10-5	#10	0.039	900/6	2000/1	-	-	-
#10-6	#10	0.039	900/7	1700/1	-	-	-
#10-7	#10	0.039	900/7	1700/1	オゾン	室温(25)/1	0.7
#10-8	#10	0.039	900/7	1700/1	オゾン	室温(25)/3	0.1
#10-9	#10	0.039	900/7	1700/1	オゾン	室温(25)/5	1.2
#10-10	#10	0.039	900/7	1700/1	オゾン	室温(25)/7	4.5
#10-10A	#10	0.039	900/7	1700/1	オゾン	室温(25)/8	5.0
#10-10B	#10	0.039	900/7	1700/1	オゾン	室温(25)/9	5.2
#10-10C	#10	0.039	850/25	1200/1	オゾン	30/0.5	0.15
#10-10D	#10	0.039	850/25	1400/1	オゾン	50/0.5	5.3
#10-11	#10	0.039	850/25	1700/1	オゾン	50/1	0.7
#10-12	#10	0.039	850/25	1700/1	オゾン	50/3	2.2
#10-13	#10	0.039	850/25	1700/1	オゾン	50/5	2.6
#10-14	#10	0.039	850/25	1700/1	オゾン	50/6	2.9
#10-15	#10	0.039	850/25	1700/1	オゾン	70/2	20.5
#SH-1	#SH	0.061	850/40	1600/1	オゾン	室温(25)/4	1.3
#SH-2	#SH	0.061	850/40	1700/1	オゾン	室温(25)/4	0.7
#SH-3	#SH	0.061	850/40	1800/1	オゾン	室温(25)/7	1.5
#SH-4	#SH	0.061	850/40	1900/1	オゾン	室温(25)/9	1.0

[0121]

[表2-2]

実験例 No.	原料カーボンブラック		合成条件				
	種類	一次粒子径 D_{10}	製造工程	熱処理工程	オゾン処理工程		
		μm	温度 (°C) / 時間 (hour)	温度 (°C) / 時間 (hour)	ガス種	温度 (°C) / 時間 (hour)	質量減少率 (質量%)
#200-1	#200	0.029	850/25	~	オゾン	室温(25)/1	1.1
#200-1A	#200	0.029	850/25	1350/1	オゾン	室温(25)/3	5.2
#200-1B	#200	0.029	850/25	1400/1	オゾン	室温(25)/3	4.8
#200-1C	#200	0.029	850/25	1500/1	オゾン	室温(25)/3	3.6
#200-2	#200	0.029	850/25	1600/1	オゾン	室温(25)/3	2.7
#200-3	#200	0.029	850/25	1700/1	オゾン	室温(25)/3	2.0
#200-4	#200	0.029	850/25	1800/1	オゾン	室温(25)/4	1.5
#200-5	#200	0.029	850/25	1900/1	オゾン	室温(25)/4	0.8
#300-1	#300IH	0.022	850/22	~	オゾン	室温(25)/1	1.2
#300-2	#300IH	0.022	850/22	1600/1	オゾン	室温(25)/3	2.6
#300-3	#300IH	0.022	850/22	1700/1	オゾン	室温(25)/3	1.8
#300-4	#300IH	0.022	850/22	1800/1	オゾン	室温(25)/4	1.3
#300-5	#300IH	0.022	850/22	1900/1	オゾン	室温(25)/7	3.6
GFY-1	GFY	0.073	850/50	~	オゾン	室温(25)/1	0.95
GFY-2	GFY	0.073	850/50	1400/1	オゾン	室温(25)/3	1.6
GFY-3	GFY	0.073	850/50	1500/1	オゾン	室温(25)/4.5	1.8
GFY-4	GFY	0.073	850/50	1600/1	オゾン	室温(25)/7	3.3
GFY-5	GFY	0.073	850/50	1700/1	オゾン	室温(25)/8	3.9
GFY-6	GFY	0.073	850/70	1600/1	オゾン	40/3	2.2
GFY-7	GFY	0.073	850/90	1600/1	オゾン	40/4	2.8
GFY-8	GFY	0.073	850/110	1600/1	オゾン	40/5	3.1
EC-1	EC300	0.0395	850/45	1500/1	オゾン	室温(25)/2	0.9
EC-2	EC300	0.0395	850/45	1500/1	オゾン	室温(25)/4	1.6
EC-3	EC600D	0.034	850/45	1500/1	オゾン	室温(25)/2	1.2
EC-4	EC600D	0.034	850/45	1500/1	オゾン	室温(25)/4	2.1

[0122]

[表2-3]

実験例 No.	物性値				発電特性	耐久性	参考
	BET 比表面積	$\Delta =$ $D_{95} - D_5$	ΔG	$(D_{mode} - D_{50})$ $/D_{50}$	高負荷 特性		
	m ² /g	μm	cm ⁻¹	-			
#10-1	885	2.05	88	0.09	D	D	比較例
#10-2	790	2.15	83	0.11	D	D	比較例
#10-3	655	2.25	81	0.12	D	D	比較例
#10-4	435	2.40	75	0.19	D	D	比較例
#10-5	395	1.35	71	0.23	D	D	比較例
#10-6	685	2.35	77	0.14	D	D	比較例
#10-7	705	0.91	77	0.12	B	B	実施例
#10-8	725	0.85	78	0.12	A	A	実施例
#10-9	735	0.78	79	0.11	A	B	実施例
#10-10	680	0.77	83	0.21	C	C	実施例
#10-10A	695	0.76	88	0.22	C	C	実施例
#10-10B	650	0.68	91	0.22	D	D	比較例
#10-10C	1220	0.33	71	0.12	C	D	比較例
#10-10D	1245	2.05	73	0.11	C	D	比較例
#10-11	720	0.78	77	0.12	A	B	実施例
#10-12	755	0.77	78	0.11	A	B	実施例
#10-13	655	0.75	79	0.12	B	B	実施例
#10-14	725	0.77	79	0.12	B	B	実施例
#10-15	520	2.55	84	0.11	B	D	比較例
#SH-1	515	0.89	75	0.091	A	A	実施例
#SH-2	455	0.90	74	0.092	B	A	実施例
#SH-3	385	0.90	72	0.095	D	D	比較例
#SH-4	355	0.91	71	0.097	D	A	比較例

[0123]

[表2-4]

実験例 No.	物性値				発電特性	耐久性	参考
	BET 比表面積	$\Delta =$ $D_{95} - D_5$	ΔG	$(D_{mode} - D_{50})$ $/D_{50}$	高負荷 特性		
	m ² /g	μm	cm ⁻¹	-			
#200-1	1230	0.72	87	0.078	B	D	比較例
#200-1A	1275	0.81	92	0.08	C	D	比較例
#200-1B	1180	0.77	86	0.082	A	B	実施例
#200-1C	1110	0.75	83	0.084	A	B	実施例
#200-2	1055	0.71	80	0.086	A	B	実施例
#200-3	865	0.71	77	0.089	A	A	実施例
#200-4	795	0.73	75	0.092	A	B	実施例
#200-5	655	0.94	72	0.095	C	C	実施例
#300-1	1285	0.61	88	0.078	B	D	比較例
#300-2	1030	0.62	81	0.086	A	B	実施例
#300-3	850	0.64	78	0.089	A	B	実施例
#300-4	765	0.65	76	0.092	A	B	実施例
#300-5	615	0.93	73	0.095	C	C	実施例
GFY-1	825	0.91	88	0.078	B	C	実施例
GFY-2	520	0.89	81	0.086	B	A	実施例
GFY-3	425	0.90	78	0.089	B	A	実施例
GFY-4	395	0.91	76	0.092	D	D	比較例
GFY-5	315	0.93	73	0.095	D	D	比較例
GFY-6	770	1.73	78	0.085	B	A	実施例
GFY-7	940	1.95	80	0.085	B	A	実施例
GFY-8	1210	2.04	82	0.085	D	C	比較例
EC-1	405	0.93	79	0.415	C	C	実施例
EC-2	410	0.93	79	0.416	C	C	実施例
EC-3	525	1.07	80	0.092	C	C	実施例
EC-4	530	1.03	80	0.095	C	C	実施例

[0124] 以下、上記結果について、説明する。

[0125] <実験例 # 10 シリーズ>

(# 10 - 1 ~ 5)

原料カーボンプラックにニテロン # 10 を用い、900℃6時間の賦活条件（ただし、# 10 - 1 は900℃8時間）で多孔質化し、その後の熱処理

温度を変化させて、5個のサンプルを用意した。なお、この5個のサンプルでは、オゾン処理なしとした。BET表面積、 $\Delta = D_{95} - D_5$ 、 ΔG を同時に満たすサンプルがなく、発電特性（高負荷特性）と耐久性で両方を同時に合格するサンプルはなかった。

[0126]（#10-6～10及び#10-10A～10B）

#10-1～5と原料カーボンブラックが同じで、900℃7時間の賦活条件とし、熱処理温度を1700℃1時間に固定し、オゾン処理の条件を変化させた7個のサンプルを準備した。そして、発電特性と耐久性を評価した。オゾン処理は、室温（25℃）で、処理時間を変えて調整した。オゾン処理の結果の質量減少率（質量%）は、燃焼が進まず酸素賦与による質量増のサンプルと、燃焼による質量減少率が5質量%未満の5種類のサンプルを調製した。

オゾン処理なしの#10-6は、 $\Delta = D_{95} - D_5$ が本開示の規定から外れ、#10-10Bは、オゾン処理が強すぎて結晶性が低下し（ ΔG が本開示の規定範囲から外れ）、発電特性（高負荷特性）と耐久性を両方同時に満たすことはできなかった。他の5個のサンプルはいずれも本開示のBET比表面積、 $\Delta = D_{95} - D_5$ 、 ΔG の規定を満たし、発電特性（高負荷特性）と耐久性を両方同時に満たした。

[0127]（10-10C～10D、及び#10-11～15）

#10-1～10と原料カーボンブラックが同じで、賦活条件を850℃に下げて反応速度を落とし、処理時間を25時間に長くした。それにより、表2に示すBET比表面積になるように調製した。熱処理を1200℃、1400℃又は1700℃とし、オゾン処理の温度を30℃、50℃又は70℃に高めて処理時間を変えた7個のサンプルを作製した。そして、発電特性（高負荷特性）と耐久性を評価した。その結果、本開示の物性を満たす#10-11～14は優れた発電特性（高負荷特性）と耐久性を示した。

[0128] <実験例#SHシリーズ>

（#SH-1～4）

原料カーボンブラックにニテロン#SHを用い、850℃40時間の賦活条件で多孔質化し、その後の熱処理温度を変化させた。オゾン処理は室温で質量減少率が0.7～1.5質量%になるように処理時間を調整した。このようにして、4個のサンプルを作製した。そして、発電特性（高負荷特性）と耐久性を評価した。その結果、本開示の物性を満たす#SH-1と#SH-2は優れた発電特性と耐久性を示した。

[0129] <実験例#200シリーズ>

(#200-1～5及び200-1A～1C)

原料カーボンブラックにニテロン#200を用い、850℃25時間の賦活条件で多孔質化し、その後の熱処理温度を変化させた。オゾン処理は、室温（25℃）で、熱処理温度が高いほど長時間処理し、質量減少率が0.8～5.2質量%になるように処理時間を調整した。このようにして、8個のサンプルを作製した。そして、発電特性（高負荷特性）と耐久性を評価した。その結果、本開示の物性を満たす#200-1B～1C及び#200-2～5は優れた発電特性（高負荷特性）と耐久性を示した。

[0130] <実験例#300IHシリーズ>

(#300-1～5)

原料カーボンブラックにニテロン#300IHを用い、850℃22時間の賦活条件で多孔質化し、その後の熱処理温度を変化させた。オゾン処理は、室温（25℃）で、熱処理温度が高いほど長時間処理し、質量減少率が1.2～3.6質量%になるように処理時間を調整した。このようにして、5個のサンプルを作製した。そして、発電特性（高負荷特性）と耐久性を評価した。その結果、本開示の物性を満たす#300-2～5は優れた発電特性と耐久性を示した。

[0131] <実験例GFYシリーズ>

(GFY-1～8)

原料カーボンブラックにGFYを用い、850℃で50～110時間の賦活条件で多孔質化し、その後の熱処理温度を変化させた。オゾン処理は、室

温（25℃）又は40℃で、熱処理温度が高いほど長時間処理し、質量減少率が0.95～3.9質量%になるように処理時間を調整してた。このようにして、8個のサンプルを作製した。そして、発電特性（高負荷特性）と耐久性を評価した。その結果、本開示の物性を満たすGFY-1～3及びGFY-6～7は優れた発電特性（高負荷特性）と耐久性を示した。特に、GFY-2～GFY-3は、今回の実施例の中でもっともすぐれた耐久特性を示した。次点で優れる耐久性を示したのが、#SH-1と#SH-2であった。これらGFYと#SHの結果から、一次粒子径の大きい、具体的には60nmを超える一次粒子径の原料カーボンブラックを使用すると、耐久性を高める効果があることが明らかとなった。

[0132] <実験例ECシリーズ>

(EC-1～4)

原料カーボンブラックに既に多孔質化しているケッチェンブラックEC300JとEC600JDを用い、十分な多孔性はすでに満たしているため、賦活はせずに1500℃で熱処理した後、温度を変化させた。オゾン処理は、室温で、熱処理温度が高いほど長時間処理して、質量減少率が0.9～2.1質量%になるように処理時間を調整してた。このようにして、4個のサンプルを作製した。そして、発電特性（高負荷特性）と耐久性を評価した。その結果、いずれのサンプルもオゾン処理しているため、本開示の物性を満たすものが得られ、若干性能は劣るものの、比較例に比べて、優れた発電特性（高負荷特性）と耐久性を示すものであった。

ECシリーズの2種の原料カーボンブラックは、手でつぶそうとしても簡単に潰れないほどの硬いペレットであって、他の原料カーボンブラックとは異なる造粒工程を経たものと推定される。そして、このペレットの硬さがオゾン処理で表面燃焼させたにもかかわらず、十分な分散状態にならず、発電特性（高負荷特性）と耐久性で性能が劣ると推察される。

[0133] これらの実験例から、本開示の規定を満たし、好ましい製造方法で作製した触媒担体用炭素材料（多孔質賦活カーボンブラック）は、優れた発電特性

(高負荷特性)と耐久性を併せ持つことが示された。

[0134] 符号の説明は、次の通りである。

100 固体高分子型燃料電池

110、120 セパレータ

130、140 ガス拡散層

150、160 触媒層

170 電解質膜

[0135] なお、日本国特許出願第2023-108952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）、（B）、及び（C）を満たす多孔質賦活カーボンブラックからなる固体高分子型燃料電池の触媒担体用炭素材料。

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

（B）レーザー光散乱法による体積基準の粒度で得られる小粒子から大粒子への通過分積算量の粒子径分布において、全積算量を100%としたとき、通過分積算量が、各々、5%、95%の時の粒子径の常用対数値を各々 D_5 （ μm ）、 D_{95} （ μm ）とするとき、その差分 $\Delta = D_{95} - D_5$ が、0.35以上2.00以下である。

（C）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、 $1560\text{ cm}^{-1} \sim 1620\text{ cm}^{-1}$ の範囲のGバンドの半値全幅 ΔG （ cm^{-1} ）が、72以上90以下である。

[請求項2] さらに、下記要件（D）を満たす請求項1に記載の固体高分子型燃料電池の触媒担体用炭素材料。

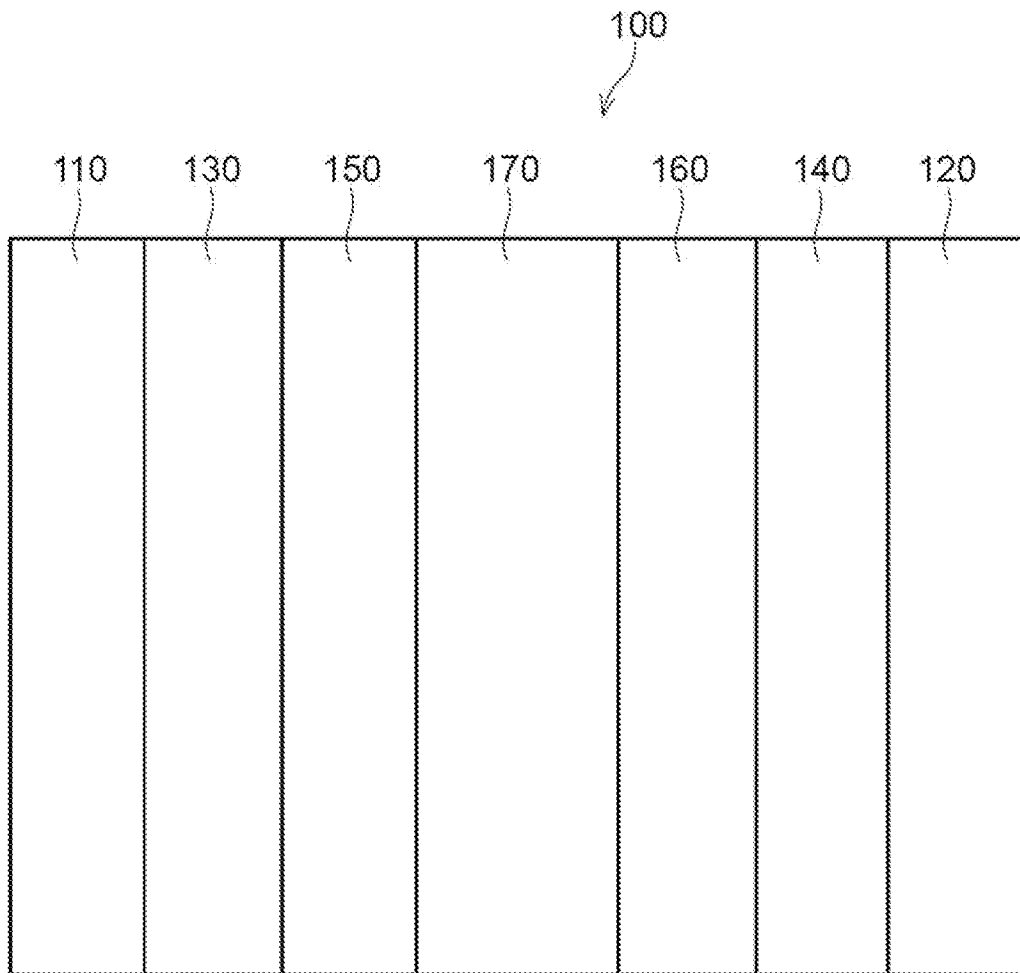
（D）前記通過分積算量の粒子径分布において、通過分積算量が50%の時の粒子径の常用対数値を D_{50} （ μm ）、モード径の常用対数値を D_{mode} （ μm ）とするとき、 $(D_{50} - D_{\text{mode}}) / D_{50}$ が、-0.16以上0.20以下である。

[請求項3] 請求項1又は請求項2に記載の固体高分子型燃料電池の触媒担体用炭素材料を含む固体高分子型燃料電池用触媒層。

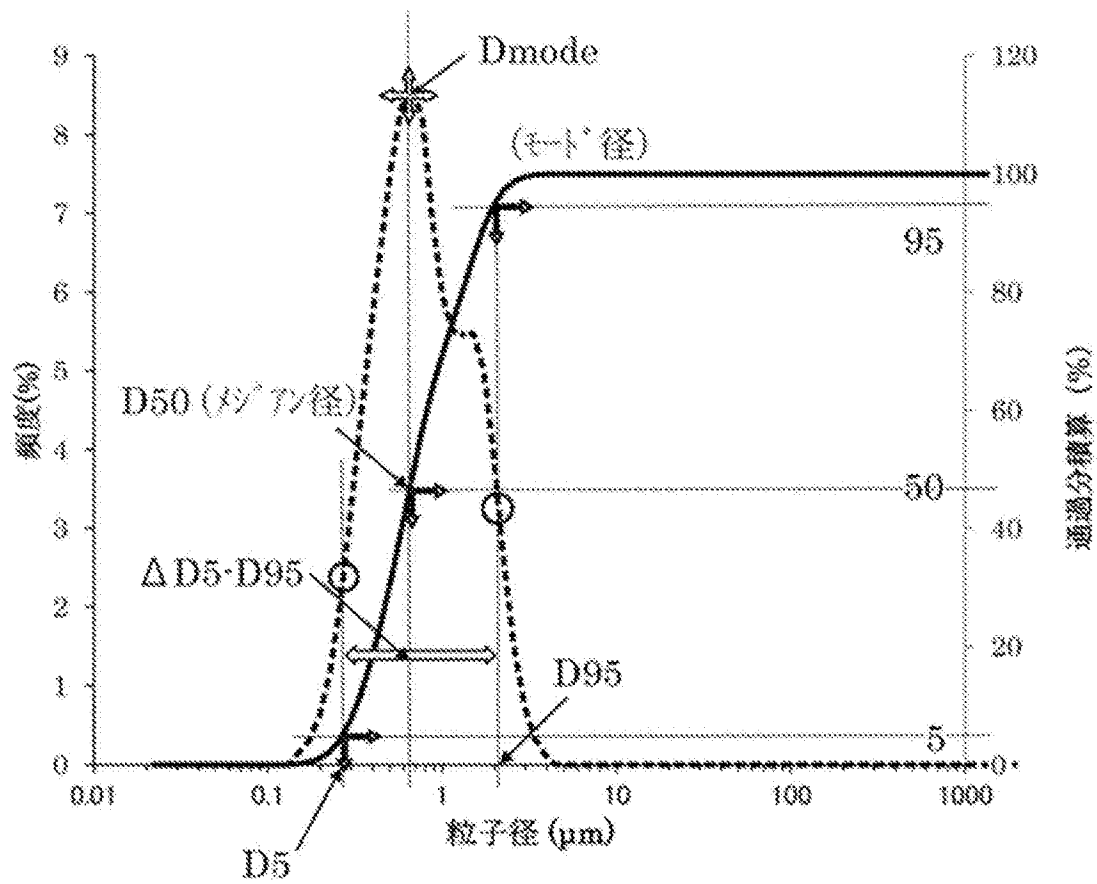
[請求項4] 請求項3に記載の固体高分子型燃料電池用触媒層を含む燃料電池。

[請求項5] 前記固体高分子型燃料電池用触媒層は、カソード側の触媒層である請求項4に記載の燃料電池。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/023654

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01M 4/96 (2006.01)i; B01J 21/18 (2006.01)i; B01J 23/42 (2006.01)i; B01J 32/00 (2006.01)i; C01B 32/30 (2017.01)i; H01M 8/10 (2016.01)i FI: H01M4/96 B; B01J21/18 M; B01J23/42 M; B01J32/00; C01B32/30; H01M8/10 101 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M4/96; B01J21/18; B01J23/42; B01J32/00; C01B32/30; H01M8/10 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2021-23874 A (NISSHINBO HOLDINGS INC.) 22 February 2021 (2021-02-22)	1-5
A	JP 2021-61142 A (NIPPON STEEL CORP.) 15 April 2021 (2021-04-15)	1-5
A	JP 2022-156985 A (NIPPON STEEL CHEMICAL & MATERIAL CO., LTD.) 14 October 2022 (2022-10-14)	1-5
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: “A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance “D” document cited by the applicant in the international application “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed “T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art “&” document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 03 September 2024		Date of mailing of the international search report 17 September 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/023654

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2021-23874	A	22 February 2021	US 2022/0285696 A1 WO 2021/024658 A1 EP 4008430 A1 CN 114245944 A KR 10-2022-0038754 A CA 3149149 A1	
JP	2021-61142	A	15 April 2021	(Family: none)	
JP	2022-156985	A	14 October 2022	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

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

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

H01M4/96; B01J21/18; B01J23/42; B01J32/00; C01B32/30; H01M8/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2024年
日本国実用新案登録公報 1996-2024年
日本国登録実用新案公報 1994-2024年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2021-23874 A（日清紡ホールディングス株式会社）22.02.2021（2021-02-22）	1-5
A	JP 2021-61142 A（日本製鉄株式会社）15.04.2021（2021-04-15）	1-5
A	JP 2022-156985 A（日鉄ケミカル&マテリアル株式会社）14.10.2022（2022-10-14）	1-5

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの

“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献

“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献

“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
03.09.2024

国際調査報告の発送日
17.09.2024

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

権限のある職員（特許庁審査官）

小森 重樹 4M 4145

電話番号 03-3581-1101 内線 3877

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/JP2024/023654

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2021-23874	A	22.02.2021	US	2022/0285696	A1	
				WO	2021/024658	A1	
				EP	4008430	A1	
				CN	114245944	A	
				KR	10-2022-0038754	A	
				CA	3149149	A1	

JP	2021-61142	A	15.04.2021	(ファミリーなし)			

JP	2022-156985	A	14.10.2022	(ファミリーなし)			
