

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6800608号  
(P6800608)

(45) 発行日 令和2年12月16日(2020.12.16)

(24) 登録日 令和2年11月27日(2020.11.27)

(51) Int.Cl.	F I				
HO 1 M 4/90 (2006.01)	HO 1 M	4/90		B	
HO 1 M 4/92 (2006.01)	HO 1 M	4/92			
BO 1 J 23/89 (2006.01)	HO 1 M	4/90		Z	
BO 1 J 27/24 (2006.01)	HO 1 M	4/90		X	
HO 1 M 8/10 (2016.01)	BO 1 J	23/89		M	

請求項の数 16 (全 25 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2016-99056 (P2016-99056)	(73) 特許権者	000004374
(22) 出願日	平成28年5月17日(2016.5.17)		日清紡ホールディングス株式会社
(65) 公開番号	特開2017-208204 (P2017-208204A)		東京都中央区日本橋人形町二丁目3番1号
(43) 公開日	平成29年11月24日(2017.11.24)	(74) 代理人	110000154
審査請求日	平成31年4月26日(2019.4.26)		特許業務法人はるか国際特許事務所
		(72) 発明者	岸本 武亮
			千葉県千葉市緑区大野台1-2-3 日清紡ホールディングス株式会社内
		(72) 発明者	藤井 千弘
			千葉県千葉市緑区大野台1-2-3 日清紡ホールディングス株式会社内
		(72) 発明者	中山 美樹
			千葉県千葉市緑区大野台1-2-3 日清紡ホールディングス株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電池電極、電池電極触媒層用組成物及び電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

炭素触媒と、前記炭素触媒に担持されていない白金粒子とを含む触媒層を含む電池電極であって、

前記触媒層は、互いに直接接触していない前記炭素触媒及び前記白金粒子を含み、  
前記電池電極の単位面積あたりの前記白金粒子の含有量が  $0.0010 \text{ mg/cm}^2$  以上、 $0.1200 \text{ mg/cm}^2$  以下であることを特徴とする電池電極。

【請求項2】

炭素触媒と、前記炭素触媒に担持されていない白金粒子とを含む触媒層を含む電池電極であって、

前記触媒層は、前記白金粒子の二次粒子を含み、  
前記電池電極の単位面積あたりの前記白金粒子の含有量が  $0.0010 \text{ mg/cm}^2$  以上、 $0.1200 \text{ mg/cm}^2$  以下であることを特徴とする電池電極。

【請求項3】

前記白金粒子の平均粒子径は、 $30.0 \text{ nm}$  以下であることを特徴とする請求項1又は2に記載の電池電極。

【請求項4】

前記炭素触媒は、含窒素炭素触媒である

ことを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の電池電極。

【請求項 5】

前記含窒素炭素触媒の表面の炭素原子数に対する窒素原子数の比が、0.001 以上、0.600 以下である

ことを特徴とする請求項 4 に記載の電池電極。

【請求項 6】

前記炭素触媒は、白金以外の金属を含む

ことを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載の電池電極。

【請求項 7】

前記白金以外の金属の含有量に対する前記白金の含有量の質量比が 0.04 以上、20.00 以下である

ことを特徴とする請求項 6 に記載の電池電極。

【請求項 8】

前記炭素触媒は、

粉末 X 線回折において、X 線回折図形における回折角  $2\theta$  付近にピークトップを有するピークを分離することにより得られる 3 つのピーク  $f_{\text{broad}}$  (回折角  $24.0^\circ \pm 4.0^\circ$  付近)、 $f_{\text{middle}}$  (回折角  $26.3^\circ \pm 1.5^\circ$  付近) 及び  $f_{\text{narrow}}$  (回折角  $26.5^\circ \pm 1.0^\circ$  付近) の面積割合が下記条件 (a) ~ (c) :

(a)  $f_{\text{broad}}$  : 60.0% 以上、96.0% 以下 ;

(b)  $f_{\text{middle}}$  : 3.5% 以上、32.0% 以下 ; 及び

(c)  $f_{\text{narrow}}$  : 0.4% 以上、15.0% 以下 ;

を満たす炭素構造を有する

ことを特徴とする請求項 1 乃至 7 のいずれかに記載の電池電極。

【請求項 9】

前記炭素触媒は、

0 から 1000 までの一酸化炭素及び二酸化炭素の脱離量を測定する昇温脱離法において、150 から 1000 までの一酸化炭素脱離量 0.250 mmol/g 以上と、150 から 900 までの二酸化炭素脱離量 0.040 mmol/g 以上とを示す炭素構造を有する

ことを特徴とする請求項 1 乃至 8 のいずれかに記載の電池電極。

【請求項 10】

電池電極における触媒層の形成に使用される組成物であって、

炭素触媒と、前記炭素触媒に担持されていない白金粒子とを含み、

前記炭素触媒及び前記白金粒子は、互いに直接接触していない炭素触媒及び白金粒子を含み、

前記電池電極の単位面積あたりの前記白金粒子の含有量が  $0.0010 \text{ mg/cm}^2$  以上、 $0.1200 \text{ mg/cm}^2$  以下となるように使用される

ことを特徴とする電池電極触媒層用組成物。

【請求項 11】

電池電極における触媒層の形成に使用される組成物であって、

炭素触媒と、前記炭素触媒に担持されていない白金粒子とを含み、

前記白金粒子は、白金粒子の二次粒子を含み、

前記電池電極の単位面積あたりの前記白金粒子の含有量が  $0.0010 \text{ mg/cm}^2$  以上、 $0.1200 \text{ mg/cm}^2$  以下となるように使用される

ことを特徴とする電池電極触媒層用組成物。

【請求項 12】

前記電池電極触媒層用組成物の 0 から 1000 までの一酸化炭素及び二酸化炭素の脱離量を測定する昇温脱離法において、150 から 1000 までの一酸化炭素脱離量が 0.150 mmol/g 以上であり、150 から 900 までの二酸化炭素脱離量が 0.030 mmol/g 以上である

10

20

30

40

50

ことを特徴とする請求項 10 又は 11 に記載の電池電極触媒層用組成物。

【請求項 13】

前記炭素触媒は、白金以外の金属を含む

ことを特徴とする請求項 10 乃至 12 のいずれかに記載の電池電極触媒層用組成物。

【請求項 14】

前記白金以外の金属の含有量に対する前記白金の含有量の質量比が  $0.04$  以上、 $20.00$  以下である

ことを特徴とする請求項 13 に記載の電池電極触媒層用組成物。

【請求項 15】

請求項 1 乃至 9 のいずれかに記載の電池電極を含む

ことを特徴とする電池。

10

【請求項 16】

燃料電池である

ことを特徴とする請求項 15 に記載の電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電池電極、電池電極触媒層用組成物及び電池に関する。

【背景技術】

【0002】

現在、燃料電池の電極には、白金触媒が使用されている。しかしながら、例えば、白金の埋蔵量は限られていること、固体高分子形燃料電池（PEFC）においては白金の使用によってコストが高くなること、空気電池においては白金の使用によってコストが高くなるだけでなく白金による電解質溶液の分解等の化学反応が起こること等、解決すべき問題が多い。

20

【0003】

このため、白金を使用しない代替技術の開発が進められている。具体的に、例えば、特許文献1には、シェル状構造を有する炭素化材料からなる燃料電池用電極触媒が記載されている。

【先行技術文献】

30

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2007-207662号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、従来、低コストでありながら、優れた特性を有する電池電極を実現することは難しかった。

【0006】

本発明は、上記課題に鑑みて為されたものであり、低コストでありながら優れた特性を有する電池電極、電池電極触媒層用組成物及び電池を提供することをその目的の一つとする。

40

【課題を解決するための手段】

【0007】

上記課題を解決するための本発明の一実施形態に係る電池電極は、非白金触媒と、前記非白金触媒に担持されていない白金粒子とを含む触媒層を含む電池電極であって、前記電池電極の単位面積あたりの前記白金粒子の含有量が  $0.0010 \text{ mg/cm}^2$  以上、 $0.1200 \text{ mg/cm}^2$  以下であることを特徴とする。本発明によれば、低コストでありながら優れた特性を有する電池電極が提供される。

【0008】

50

また、前記電池電極において、前記白金粒子の平均粒子径は、30.0nm以下であることとしてもよい。また、前記電池電極において、前記非白金触媒は、炭素触媒であることとしてもよい。この場合、前記炭素触媒は、含窒素炭素触媒であることとしてもよい。さらに、この場合、前記含窒素炭素触媒の表面の炭素原子数に対する窒素原子数の比が、0.001以上、0.600以下であることとしてもよい。

【0009】

また、前記電池電極において、前記炭素触媒は、白金以外の金属を含むこととしてもよい。この場合、前記電池電極において、前記白金以外の金属の含有量に対する前記白金の含有量の質量比が0.04以上、20.00以下であることとしてもよい。

【0010】

また、前記炭素触媒は、粉末X線回折において、X線回折図形における回折角 $2\theta$ 付近にピークトップを有するピークを分離することにより得られる3つのピーク $f_{broad}$ 、 $f_{middle}$ 及び $f_{narrow}$ の面積割合が下記条件(a)~(c)：(a) $f_{broad}$ ：60.0%以上、96.0%以下；、(b) $f_{middle}$ ：3.5%以上、32.0%以下；及び(c) $f_{narrow}$ ：0.4%以上、15.0%以下；を満たす炭素構造を有することとしてもよい。

【0011】

また、前記炭素触媒は、0 から1000 までの一酸化炭素及び二酸化炭素の脱離量を測定する昇温脱離法において、150 から1000 までの一酸化炭素脱離量0.250mmol/g以上と、150 から900 までの二酸化炭素脱離量0.040mmol/g以上とを示す炭素構造を有することとしてもよい。

【0012】

上記課題を解決するための本発明の一実施形態に係る電池電極触媒層用組成物は、電池電極における触媒層の形成に使用される組成物であって、非白金触媒と、前記非白金触媒に担持されていない白金粒子とを含み、前記電池電極の単位面積あたりの前記白金粒子の含有量が0.0010mg/cm<sup>2</sup>以上、0.1200mg/cm<sup>2</sup>以下となるように使用されることを特徴とする。本発明によれば、低コストでありながら優れた特性を有する電池電極を実現する電池電極触媒層用組成物が提供される。

【0013】

また、前記触媒層用組成物において、前記非白金触媒は、炭素触媒であり、前記電池電極触媒層用組成物の0 から1000 までの一酸化炭素及び二酸化炭素の脱離量を測定する昇温脱離法において、150 から1000 までの一酸化炭素脱離量が0.150mmol/g以上であり、150 から900 までの二酸化炭素脱離量が0.030mmol/g以上であることとしてもよい。

【0014】

また、前記触媒層用組成物において、前記非白金触媒は、白金以外の金属を含む炭素触媒であることとしてもよい。この場合、前記白金以外の金属の含有量に対する前記白金の含有量の質量比が0.04以上、20.00以下であることとしてもよい。

【0015】

上記課題を解決するための本発明の一実施形態に係る電池は、前記いずれかの電池電極を含むことを特徴とする。本発明によれば、低コストでありながら優れた特性を有する電池が提供される。

【0016】

また、前記電池は、燃料電池であることとしてもよい。

【発明の効果】

【0017】

本発明によれば、低コストでありながら優れた特性を有する電池電極、電池電極触媒層用組成物及び電池が提供される。

【図面の簡単な説明】

【0018】

10

20

30

40

50

【図1A】本発明の一実施形態に係る実施例において使用された炭素触媒、及び白金担持炭素材料の特性を示す説明図である。

【図1B】本発明の一実施形態に係る実施例において製造された電池電極触媒層用組成物及び電池電極の特性を示す説明図である。

【図2A】本発明の一実施形態に係る実施例で使用された炭素触媒CA-IaについてXRDピーク分離を行った結果の一例を示す説明図である。

【図2B】本発明の一実施形態に係る実施例で使用された炭素触媒CA-IIIについてXRDピーク分離を行った結果の一例を示す説明図である。

【図2C】本発明の一実施形態に係る実施例で使用された炭素触媒CA-IVについてXRDピーク分離を行った結果の一例を示す説明図である。

10

【図2D】本発明の一実施形態に係る実施例で使用されたケッチェンブラックについてXRDピーク分離を行った結果の一例を示す説明図である。

【図3A】本発明の一実施形態に係る実施例で使用された炭素触媒CA-Iaの透過型電子顕微鏡画像の一例を示す説明図である。

【図3B】本発明の一実施形態に係る実施例で使用された、炭素担体粒子に担持された白金粒子の透過型電子顕微鏡画像の一例を示す説明図である。

【図3C】本発明の一実施形態に係る実施例で使用された、炭素触媒CA-Iaに担持された白金粒子の透過型電子顕微鏡画像の一例を示す説明図である。

【図3D】本発明の一実施形態に係る実施例で使用された、炭素触媒CA-Iaと混合された、炭素担体粒子に担持された白金粒子の透過型電子顕微鏡画像の一例を示す説明図である。

20

【発明を実施するための形態】

【0019】

以下に、本発明の一実施形態について説明する。なお、本発明は本実施形態で示す例に限られない。

【0020】

本実施形態に係る電池電極（以下、「本電極」という。）は、非白金触媒と、当該非白金触媒に担持されていない白金粒子とを含む触媒層を含む電池電極であって、当該電池電極の単位面積あたりの当該白金粒子の含有量が、 $0.0010\text{ mg/cm}^2$ 以上、 $0.1200\text{ mg/cm}^2$ 以下である。

30

【0021】

本発明の発明者らは、低コストでありながら、優れた特性を有する電池電極を実現する技術的手段について鋭意検討を重ねた結果、意外にも、非白金触媒を含む電池電極が、当該非白金触媒に担持されていない白金粒子を、特定の微小範囲内の量だけさらに含むことにより、優れた特性を発揮することを独自に見出し、本発明を完成するに至った。

【0022】

すなわち、本電極は、電池電極の単位面積あたりの白金粒子の含有量が $0.0010\text{ mg/cm}^2$ 以上、 $0.1200\text{ mg/cm}^2$ 以下であることにより、例えば、低コストでありながら、均一な触媒層を有し、優れた耐久性を発揮する。

【0023】

40

なお、電池電極の単位面積あたりの白金粒子の含有量が $0.1200\text{ mg/cm}^2$ を超える場合には、触媒層の形成時にクラックが形成されやすくなり、均一な触媒層を形成することが容易でなくなる。また、白金粒子の含有量が増加することにより、コストも増大してしまう。

【0024】

本電極の触媒層は、非白金触媒と、当該非白金触媒に担持されていない白金粒子とを含む組成物を使用して形成される。この点、本実施形態に係る電池電極触媒層用組成物（以下、「本組成物」という。）は、電池電極における触媒層の形成に使用される組成物であって、非白金触媒と、当該非白金触媒に担持されていない白金粒子とを含み、当該電池電極の単位面積あたりの当該白金粒子の含有量が $0.0010\text{ mg/cm}^2$ 以上、 $0.12$

50

0.0 mg/cm<sup>2</sup> 以下となるように使用される組成物である。

【0025】

したがって、本実施形態は、非白金触媒と、当該非白金触媒に担持されていない白金粒子を含む組成物の、電池電極の単位面積あたりの当該白金粒子の含有量が 0.0010 mg/cm<sup>2</sup> 以上、0.1200 mg/cm<sup>2</sup> 以下となるような電池電極触媒層の形成への使用を含む。

【0026】

本実施形態に係る電池（以下、「本電池」という。）は、上述の本電極を含む。本電池は、本電極を含む電池であれば特に限られないが、例えば、化学電池であることとしてもよく、燃料電池であることが好ましい。

10

【0027】

本電池が燃料電池である場合、本電池は、例えば、固体高分子形燃料電池であることが好ましく、燃料として水素を使用する固体高分子形燃料電池であることが特に好ましい。本電池は、本電極を含む膜/電極接合体（MEA）を含むこととしてもよい。膜/電極接合体は、例えば、電解質膜と、正極（カソード）と、負極（アノード）と、ガス拡散層とを含むこととしてもよい。本電池は、本電極をカソードとして含むこととしてもよい。

【0028】

本実施形態において、電池電極の単位面積あたりの白金粒子の含有量は、0.0010 mg/cm<sup>2</sup> 以上、0.1200 mg/cm<sup>2</sup> 以下の範囲内であれば特に限られないが、例えば、0.0010 mg/cm<sup>2</sup> 以上、0.0500 mg/cm<sup>2</sup> 以下であることが特に好ましい。この場合、低コストで、均一な触媒層を含む電池電極をより確実に実現することができる。

20

【0029】

本電極及び本組成物は、上述のとおり、非白金触媒に担持されていない白金粒子を含む。白金粒子は、白金含有微粒子であれば特に限られず、例えば、白金微粒子及び/又は白金合金微粒子であることとしてもよい。白金粒子の形状は特に限られず、当該白金粒子は、例えば、球状体、多面体（例えば、ひし形、四角形等の多角形の表面を2以上有する多面体）及びコアシェル体からなる群より選択される1以上であることとしてもよい。

【0030】

白金粒子の平均粒子径は、例えば、30.0 nm 以下であることとしてもよい。さらに、白金粒子の平均粒子径は、27.0 nm 以下であることが好ましく、17.0 nm 以下であることがより好ましく、14.0 nm 以下であることが特に好ましい。白金粒子の平均粒子径が上記閾値以下である場合、より優れた耐久性を有する電池電極を実現することができる。なお、白金粒子の平均粒子径の下限値は、特に限られないが、当該白金粒子の平均粒子径は、例えば、0.5 nm 以上であることとしてもよい。

30

【0031】

白金粒子の電気化学的有効表面積（ECA）は、特に限られないが、例えば、9.0 m<sup>2</sup>/g 以上であることとしてもよく、11.0 m<sup>2</sup>/g 以上であることが好ましく、26.0 m<sup>2</sup>/g 以上であることがより好ましく、30.0 m<sup>2</sup>/g 以上であることがより一層好ましく、40.0 m<sup>2</sup>/g 以上であることが特に好ましい。白金粒子のECAの上限値は特に限られないが、当該白金粒子のECAは、例えば、200.0 m<sup>2</sup>/g 以下であることとしてもよい。

40

【0032】

白金粒子は、担体粒子（非白金触媒以外の担体粒子）に担持されていることが好ましい。この場合、白金粒子を担持する担体粒子は、非白金触媒以外の粒子であれば特に限られないが、例えば、炭素担体粒子、セラミックス（例えば、アルミナ、シリカ及びコージライトからなる群より選択される1以上）、酸化チタン、酸化スズ、ニオブをドーブした酸化スズ及びアンチモンをドーブした酸化スズからなる群より選択される1以上であることとしてもよく、炭素担体粒子であることが特に好ましい。

【0033】

50

炭素担体粒子は、白金粒子を担持できる炭素材料であれば特に限られないが、導電性炭素材料であることが好ましい。具体的に、炭素担体粒子は、例えば、カーボンブラック（例えば、ケッチェンブラック及び／又はバルカン）、カーボンナノチューブ、炭素繊維、黒鉛、酸化黒鉛、グラフェン及び活性炭からなる群より選択される1以上であることとしてもよい。

【0034】

なお、以下の説明では、本電極及び本組成物が、非白金触媒以外の担体粒子に担持された白金粒子を含む場合、当該担体粒子と当該白金粒子との複合体を「Pt / 担体」といい、特に、当該担体粒子が炭素担体粒子である場合、当該炭素担体粒子と当該白金粒子との複合体を「Pt / C」という。

10

【0035】

本電極及び本組成物がPt / 担体を含む場合、本電極の単位面積あたりの当該Pt / 担体（例えば、Pt / C）の含有量は、特に限られないが、例えば、 $0.0050 \text{ mg/cm}^2$ 以上、 $0.6000 \text{ mg/cm}^2$ 以下であることとしてもよい。ただし、本電極の単位面積あたりのPt / 担体（例えば、Pt / C）の含有量は、 $0.0050 \text{ mg/cm}^2$ 以上、 $0.2500 \text{ mg/cm}^2$ 以下であることが好ましい。この場合、均一な触媒層を含む電池電極をより確実に実現することができる。

【0036】

Pt / 担体（例えば、Pt / C）全体に対する白金粒子の含有量の割合は、特に限られないが、例えば、10wt%以上、70wt%以下であることとしてもよく、10wt%以上、60wt%以下であることが好ましく、10wt%以上、50wt%以下であることがより好ましい。

20

【0037】

非白金触媒は、電池電極における触媒活性を有する、白金以外の触媒であれば特に限られず、例えば、炭素触媒及び／又は金属触媒であることとしてもよい。金属触媒は、例えば、金属酸化物系の非白金触媒、金属錯体触媒及び合金触媒（例えば、鉄族元素と他の遷移金属との合金触媒、及び／又はルテニウム系合金触媒）からなる群より選択される1以上であることとしてもよい。

【0038】

ただし、非白金触媒は、炭素触媒であることが特に好ましい。炭素触媒は、触媒活性（例えば、酸素還元活性）を有する炭素材料から構成される。炭素触媒は粒子状であることが好ましい。この場合、炭素触媒粒子の平均粒子径は特に限られないが、例えば、 $0.05 \mu\text{m}$ 以上、 $10.00 \mu\text{m}$ 以下であることとしてもよく、 $0.10 \mu\text{m}$ 以上、 $5.00 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

30

【0039】

電池電極の単位面積あたりの非白金触媒（例えば、炭素触媒）の含有量は、特に限られないが、例えば、 $0.5 \text{ mg/cm}^2$ 以上、 $5.0 \text{ mg/cm}^2$ 以下であることとしてもよく、 $0.8 \text{ mg/cm}^2$ 以上、 $4.0 \text{ mg/cm}^2$ 以下であることとしてもよく、 $1.0 \text{ mg/cm}^2$ 以上、 $2.50 \text{ mg/cm}^2$ 以下であることとしてもよい。

【0040】

炭素触媒は、例えば、含窒素炭素触媒であることとしてもよい。含窒素炭素触媒は、窒素原子を含む炭素構造を有する炭素触媒である。含窒素炭素触媒は、例えば、含窒素有機物（例えば、分子内に1以上の窒素原子を有する有機化合物）を含む原料を炭素化することにより製造される。すなわち、この場合、含窒素炭素触媒は、含窒素有機物を含む原料の炭素化物である。

40

【0041】

含窒素炭素触媒の表面の炭素原子数に対する窒素原子数の比（N / C比）は、特に限られないが、例えば、0.001以上、0.600以下であることとしてもよい。また、このN / C比は、例えば、0.005以上、0.300以下であることが好ましく、0.010以上、0.300以下であることが特に好ましい。また、炭素触媒のN / C比は、例

50

えば、0.010以上、0.200以下であることとしてもよく、0.010以上、0.100以下であることとしてもよい。炭素触媒のN/C比は、X線光電子分光法(XPS)により測定される。

【0042】

炭素触媒は、白金以外の金属(非白金金属)を含むこととしてもよい。非白金金属は、例えば、周期表の第3族から第14族の元素からなる群より選択される1種以上であることとしてもよい。より具体的に、非白金金属は、例えば、チタン(Ti)、クロム(Cr)、マンガン(Mn)、鉄(Fe)、コバルト(Co)、ニッケル(Ni)、銅(Cu)、亜鉛(Zn)、ゲルマニウム(Ge)、銀(Ag)及びスズ(Sn)からなる群より選択される1種以上であることが好ましい。

10

【0043】

炭素触媒における非白金金属の含有量は、特に限られないが、例えば、0.001重量%以上、30.000重量%以下であることとしてもよく、0.002重量%以上、20.000重量%以下であることとしてもよい。

【0044】

非白金金属を含む炭素触媒は、例えば、有機物と、当該非白金金属とを含む原料を炭素化することにより製造される。すなわち、この場合、炭素触媒は、有機物及び非白金金属を含む原料の炭素化物である。この炭素化の原料は、例えば、少なくとも有機物と非白金金属とを混合することにより調製される。この場合、炭素触媒は、有機物と非白金金属とを含む混合物の炭素化物である。有機物として、含窒素有機物を使用する場合、炭素触媒は、非白金金属を含む含窒素炭素触媒となる。

20

【0045】

炭素触媒は、その内部に非白金金属を含むこととしてもよい。すなわち、炭素触媒が有機物及び非白金金属を含む原料の炭素化物である場合、炭素触媒は、少なくともその内部に、当該原料に由来する当該非白金金属を含む。具体的に、炭素触媒が多孔構造を有する場合、当該炭素触媒は、当該多孔構造を構成する骨格の内部に非白金金属を含むこととしてもよい。

【0046】

また、本電極の触媒層、及び本組成物において、非白金触媒が、非白金金属を含む炭素触媒である場合、本組成物における当該非白金金属の含有量に対する白金の含有量の質量比は、0.04以上、20.00以下であることとしてもよい。この場合、本電極の触媒層、及び本組成物における非白金金属の含有量に対する白金粒子の含有量の質量比は、例えば、0.04以上、10.00以下であることとしてもよく、0.04以上、9.00以下であることとしてもよい。

30

【0047】

なお、炭素触媒の製造における炭素化の原料に含まれる有機物は、炭素化されるものであれば特に限られないが、例えば、フェノール樹脂、ポリフルフリルアルコール、フラン、フラン樹脂、フェノールホルムアルデヒド樹脂、メラミン、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、窒素含有キレート樹脂(例えば、ポリアミン型、イミノジ酢酸型、アミノリン酸型及びアミノメチルホスホン酸型からなる群より選択される1種以上)、ポリアミドイミド樹脂、ピロール、ポリピロール、ポリビニルピロール、3-メチルポリピロール、アクリロニトリル、ポリアクリロニトリル、ポリアクリロニトリル-ポリメタクリル酸共重合体、ポリ塩化ビニリデン、チオフェン、オキサゾール、チアゾール、ピラゾール、ビニルピリジン、ポリビニルピリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピペラジン、ピラン、モルホリン、イミダゾール、1-メチルイミダゾール、2-メチルイミダゾール、キノキサリン、アニリン、ポリアニリン、コハク酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、ポリスルホン、ポリアミノピスマレイミド、ポリイミド、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ベンゾイミダゾール、ポリベンゾイミダゾール、ポリアミド、ポリエステル、ポリ乳酸、ポリエーテル、ポリエーテルエーテルケトン、セルロース、カルボキシメチルセルロース、リグニン、キチン、キトサン、ピッチ、褐炭、絹、毛、ポリアミノ酸、核酸、D

40

50

NA、RNA、ヒドラジン、ヒドラジド、尿素、サレン、ポリカルバゾール、ポリビスマレイミド、トリアジン、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、ポリメタクリル酸、ポリウレタン、ポリアミドアミン及びポリカルボジイミドからなる群より選択される1以上であることとしてもよい。

【0048】

炭素化の条件は、原料に含まれる有機物が炭素化される条件であれば特に限られない。すなわち、炭素化温度は、例えば、300以上、3000以下であることとしてもよく、700以上、2000以下であることとしてもよい。また、炭素化温度までの昇温速度は、例えば、0.5/分以上、300/分以下であることとしてもよい。炭素化温度で原料を保持する時間は、例えば、5分以上、24時間以下であることとしてもよい。炭素化は、窒素等の不活性ガスの流通下で行うことが好ましい。

10

【0049】

炭素触媒は、粉末X線回折において、X線回折図形における回折角 $2\theta = 26^\circ$ 付近にピークトップを有するピークを分離することにより得られる3つのピーク $f_{broad}$ 、 $f_{middle}$ 及び $f_{narrow}$ の面積割合が下記条件(a)~(c)：(a) $f_{broad}$ ：60.0%以上、96.0%以下；、(b) $f_{middle}$ ：3.5%以上、32.0%以下；及び(c) $f_{narrow}$ ：0.4%以上、15.0%以下；を満たす炭素構造を有することとしてもよい。

【0050】

ここで、ピーク分離について詳細に説明する。ピーク分離は、回折角 $2\theta = 26^\circ$ 付近（例えば、回折角 $23^\circ \sim 27^\circ$ の範囲内、又は回折角 $24^\circ \sim 27^\circ$ の範囲内）のピーク（当該回折角 $2\theta = 26^\circ$ 付近にピークトップを有するピーク）を、 $f_{broad}$ 、 $f_{middle}$ 及び $f_{narrow}$ の3成分に分離することにより行う。より具体的に、このピーク分離は、以下の手順で行う。まず、粉末X線回折測定によって得られたX線回折図形に対して、偏光因子、ローレンツ因子及び炭素の原子散乱因子の強度補正を行うとともに、回折角 $10^\circ \sim 20^\circ$ 付近と回折角 $30^\circ \sim 40^\circ$ 付近とを結んだ直線をバックグラウンドとして、これを強度補正後の各回折強度から差し引くバックグラウンド補正を行う。次に、補正されたX線回折図形において、回折角 $2\theta = 26^\circ$ 付近にピークトップを有するピークをガウス型の基本波形の重ね合わせにより近似し、ピーク強度、ピーク半値幅及びピーク位置を最適化し、当該ピークに含まれる重なり合った3つのピークの各々をカーブフィッティングすることによりピーク分離を行う。なお、カーブフィッティングは残差平方和が最も小さくなるように行う。ここで、残差平方とは、測定した各回折角における残差の平方のことをいい、残差平方和とはこれらの残差平方の和である。また、残差とは、補正されたX線回折図形における回折角 $2\theta = 26^\circ$ 付近にピークトップを有するピークの強度と、分離した3つのピーク（ $f_{broad}$ 、 $f_{middle}$ 及び $f_{narrow}$ ）の強度和との差のことをいう。

20

30

【0051】

このようなピーク分離により、3つのピーク、すなわち低結晶成分の2つのピーク $f_{broad}$ 及び $f_{middle}$ と、高結晶成分のピーク $f_{narrow}$ とが得られる。ピーク $f_{broad}$ は、回折角 $24.0^\circ \pm 4.0^\circ$ 付近に見られ、半値幅 $10^\circ \pm 5.0^\circ$ であるピークとして定義される。ピーク $f_{middle}$ は、回折角 $26.3^\circ \pm 1.5^\circ$ 付近に見られ、半値幅 $3.5^\circ \pm 3.0^\circ$ であるピークとして定義される。ピーク $f_{narrow}$ は、回折角 $26.5^\circ \pm 1.0^\circ$ 付近に見られ、半値幅が $1.0^\circ \pm 0.9^\circ$ であるピークとして定義される。

40

【0052】

炭素触媒の上記3つのピークは、次の条件(a)~(c)：(a) $f_{broad}$ ：70.0%以上、96.0%以下；、(b) $f_{middle}$ ：3.5%以上、20.0%以下；及び  
(c) $f_{narrow}$ ：0.4%以上、13.0%以下；を満たすこととしてもよい。この場合、極めて優れた耐久性を有する電池電極を実現することができる。

50

## 【0053】

炭素触媒は、0 から1000 までの一酸化炭素及び二酸化炭素の脱離量を測定する昇温脱離法(TPD)において、150 から1000 までの一酸化炭素(CO)脱離量0.250 mmol/g以上と、150 から900 までの二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)脱離量0.040 mmol/g以上とを示す炭素構造を有することとしてもよい。

## 【0054】

ここで、TPDにおいては、炭素触媒の炭素構造から官能基を脱離させるための熱処理を施し、次いで当該炭素構造に酸素を化学吸着させ、その後、0 から1000 までの温度範囲で、炭素触媒1gあたりの当該炭素構造からのCO脱離量及びCO<sub>2</sub>脱離量を測定する。

## 【0055】

そして、このようなTPDにおいて、上述のとおり、炭素触媒の150 から1000 までのCO脱離量は0.250 mmol/g以上となり、150 から900 までのCO<sub>2</sub>脱離量は0.040 mmol/g以上となる。なお、TPDにおいて、炭素触媒からの150 から900 までのCO<sub>2</sub>の脱離量が最大値を示す温度は、200 ~340 の範囲となる。

## 【0056】

また、炭素触媒のCO脱離量は0.300 mmol/g以上であり、CO<sub>2</sub>脱離量は0.110 mmol/g以上であることとしてもよい。この場合、極めて優れた耐久性を有する電池電極を実現することができる。なお、これら脱離量の上限值は特に限られないが、例えば、CO脱離量は1.000 mmol/g以下であり、CO<sub>2</sub>脱離量は0.500 mmol/g以下であることとしてもよい。

## 【0057】

また、本組成物において、非白金触媒が炭素触媒である場合、当該本組成物の0 から1000 までのCO及びCO<sub>2</sub>の脱離量を測定する昇温脱離法において、150 から1000 までのCO脱離量が0.150 mmol/g以上であり、150 から900 までのCO<sub>2</sub>脱離量が0.030 mmol/g以上であることとしてもよい。

## 【0058】

また、本組成物のCO脱離量は0.170 mmol/g以上であり、CO<sub>2</sub>脱離量は0.060 mmol/g以上であることとしてもよい。この場合、極めて優れた耐久性を有する電池電極を実現することができる。なお、これら脱離量の上限值は特に限られないが、例えば、CO脱離量は0.60 mmol/g以下であり、CO<sub>2</sub>脱離量は0.30 mmol/g以下であることとしてもよい。

## 【0059】

炭素触媒は、触媒活性として、酸素還元活性を有することが好ましい。この場合、炭素触媒は、例えば、燃料電池電極における酸素還元反応を効果的に触媒する。炭素触媒の酸素還元活性は、例えば、酸素還元開始電位により評価される。具体的に、酸素還元開始電位は、例えば、炭素触媒を塗布した作用電極を有する回転リングディスク電極装置を用いて電位を掃引印加して得られる電圧と電流密度との関係を示すデータ(酸素還元ボルタモグラム)において、 $-10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ の還元電流が流れた時の電圧 $E_{O_2}$ として決定される。

## 【0060】

具体的に、炭素触媒が示す酸素還元開始電位 $E_{O_2}$ は、例えば、0.60 V vs. NHE(対標準水素電極)以上、1.2 V vs. NHE以下であることとしてもよく、0.80 V vs. NHE以上、1.2 V vs. NHE以下であることが好ましく、0.82 V vs. NHE以上、1.2 V vs. NHE以下であることが特に好ましい。

## 【0061】

また、炭素触媒の酸素還元活性は、例えば、上記酸素還元ボルタモグラムにおいて、0.7 V(vs. NHE)の電圧を印加した時の電流密度 $i_{0.7}$ (mA/cm<sup>2</sup>)によ

10

20

30

40

50

っても評価される。

【0062】

この場合、炭素触媒が示す電流密度  $i_{0.7}$  は、例えば、 $-1.0$  ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) 以下 (例えば、 $-5.0$  ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) 以上、 $-1.0$  ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) 以下) であることとしてもよく、 $-1.1$  ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) 以下 (例えば、 $-4.0$  ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) 以上、 $-1.1$  ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) 以下) であることが好ましい。

【0063】

本組成物は、上述のとおり、電池電極における触媒層の形成に使用される組成物であって、非白金触媒と、当該非白金触媒に担持されていない白金粒子とを含む。本組成物は、少なくとも非白金触媒と白金粒子とを混合することにより製造される。すなわち、例えば、本組成物が、燃料電池電極における触媒層の形成に使用される組成物である場合、本組成物は、非白金触媒 (例えば、炭素触媒) と、当該非白金触媒に担持されていない白金粒子 (例えば、Pt/担体) と、電解質材料 (例えば、NAFION (登録商標)) とを混合することにより製造される。

【0064】

本電極は、上述のとおり、本組成物を使用して形成された触媒層を含む。触媒層は、基材に、本組成物を塗布して乾燥させることにより形成される。すなわち、例えば、本電極が、燃料電池電極である場合、本電極は、例えば、ガス拡散層として使用される炭素材料、又は電解質膜の表面に、スラリー状の本組成物を塗布して乾燥させることにより製造される。

【0065】

本電極の触媒層、及び本組成物は、非白金触媒と、当該非白金触媒に担持されていない白金粒子とを含むため、当該非白金触媒と、当該白金粒子との間には電解質材料が介在する。すなわち、本電極の触媒層、及び本組成物は、非白金触媒と白金粒子との間に存在する電解質材料を含み、当該非白金触媒及び白金粒子は、それぞれ当該電解質材料と接する。

【0066】

ここで、例えば、白金粒子として、非白金触媒に担持された白金粒子を使用する場合、触媒層及び触媒層用組成物において、当該白金粒子は、電解質材料を介することなく、当該非白金触媒に直接接触する。

【0067】

これに対し、本組成物は、非白金触媒と、当該非白金触媒に担持されていない白金粒子と、電解質材料とを混合することにより調製されるため、本組成物、及び本組成物から形成された本電極の触媒層においては、当該非白金触媒と当該白金粒子の間には必然的に当該電解質材料が介在する。

【0068】

このため、例えば、透過型電子顕微鏡で観察すると、本電極の触媒層、及び本組成物は、非白金触媒と、二次粒子を形成した白金粒子 (Pt/担体を使用する場合には、当該Pt/担体の二次粒子) とを含んでいることが観察される。すなわち、この場合、本電極の触媒層、及び本組成物は、互いに直接接触していない非白金触媒及び白金粒子を含む。

【0069】

これに対し、非白金触媒に担持された白金粒子を使用する場合には、当該白金粒子は、触媒層及び触媒層用組成物において、非常によく分散されて存在していることが観察される。

【0070】

なお、非白金触媒、当該非白金触媒粒子に担持されていない白金粒子、及び電解質材料を混合して本組成物を調製し、当該本組成物から本電極の触媒層を形成した場合、例えば、まず当該触媒層に、当該電解質材料を洗い流す処理を施し、次いで、当該処理後の当該非白金触媒及び当該白金粒子を観察すると、当該非白金触媒から分離した状態の当該白金粒子が観察される。

10

20

30

40

50

## 【0071】

これに対し、非白金触媒に担持された白金粒子と電解質材料とを混合して電池電極用組成物を調製し、当該組成物から電極の触媒層を形成した場合には、まず当該触媒層に、当該電解質材料を洗い流す処理を施し、次いで、当該処理後の当該非白金触媒及び当該白金粒子を観察すると、当該非白金触媒に担持された状態の当該白金粒子が観察される。

## 【0072】

次に、本実施形態に係る具体的な実施例について説明する。

## 【実施例】

## 【0073】

[炭素触媒CA-Ia~Idの製造]

まず、炭素化の対象となる原料を調製した。1.0gのポリアクリロニトリル-ポリメタクリル酸共重合体(PAN/PMA)を15gのジメチルホルムアミドに加えて溶解させることにより溶液(a)を調製した。また、1.0gの2-メチルイミダゾールと5.78gの塩化亜鉛( $ZnCl_2$ )とを15gのジメチルホルムアミドに加えて溶解させることにより溶液(b)を調製した。次に、溶液(a)と溶液(b)とを混合し、さらに0.187gの鉄粉末を加えて混合した。その後、得られた混合溶液を60℃で一昼夜、真空乾燥させた。

10

## 【0074】

次に、上述の真空乾燥により得られた混合物を大気中で加熱して不融化を行った。具体的には、上記混合物を大気中で加熱して、30分間で室温から150℃まで昇温し、続いて2時間かけて150℃から220℃まで昇温した。その後、混合物を220℃で3時間保持し、当該混合物の不融化を行った。こうして、炭素化の原料を調製した。

20

## 【0075】

また、上述の不融化により得られた原料を粉砕した。遊星ボールミル(P-7、フリッチュジャパン株式会社製)内に直径が10mmの窒化ケイ素ボールをセットし、当該遊星ボールミルによって原料を粉砕した。

## 【0076】

次いで、原料の炭素化を行った。上述の乾燥及び不融化により得られた原料を石英管に入れ、イメージ炉にて、窒素雰囲気下、加熱して1100℃で1時間保持することにより、炭素化を行った。

30

## 【0077】

また、上述の炭素化により得られた炭素化材料を粉砕した。遊星ボールミル(P-7、フリッチュジャパン株式会社製)内に直径が10mmの窒化ケイ素ボールをセットし、当該遊星ボールミルによって炭素化材料を粉砕した。さらに、ビーズミル(アイメックス株式会社製)内に直径0.3mmのジルコニアビーズとメタノールを投入し、当該ビーズミルによって炭素化材料を粉砕した。

## 【0078】

さらに、酸洗浄による金属除去処理を行った。上述の粉砕により得られた炭素化材料1.0gに20mLの濃塩酸を加え、30分間攪拌した。炭素化材料を沈殿させ、溶液を除去した。この処理を数回繰り返した後、蒸留水を加え、攪拌した。炭素化材料を含有する溶液を、ろ過膜を使用してろ過し、ろ液が中性になるまで蒸留水で洗浄した。回収された炭素化材料を真空乾燥させた。さらに、乾燥した炭素化材料を乳鉢で粉砕した。

40

## 【0079】

次いで、熱処理を行った。上述のように金属除去処理を施した炭素化材料を石英管に入れ、イメージ炉にて、窒素雰囲気中、加熱して700℃で1時間保持することにより、金属除去処理後の熱処理を行った。そして、上述した熱処理後の炭素化材料を粉砕した。すなわち、上述の遊星ボールミルによって炭素化材料を粉砕した。こうして、亜鉛及び鉄を含む炭素構造を有する粉末状の炭素化材料である炭素触媒CA-Iaを得た。

## 【0080】

また、上述の炭素触媒CA-Iaの製造において、5.78gの塩化亜鉛( $ZnCl_2$ )

50

)に代えて0.9gの塩化鉄(III)六水和物( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )を使用し、0.187gの鉄粉末に代えて6.39gの酸化スズ(IV)( $\text{SnO}_2$ )を使用し、炭素化温度として1100 に代えて1000 を採用したこと以外は同様にして、鉄及びスズを含む炭素構造を有する粉末状の炭素化材料である炭素触媒CA-Ibを得た。

【0081】

また、上述の炭素触媒CA-Iaの製造において、5.78gの塩化亜鉛( $\text{ZnCl}_2$ )に代えて0.901gの塩化ゲルマニウム(IV)( $\text{GeCl}_4$ )を使用し、炭素化温度として1100 に代えて1000 を採用したこと以外は同様にして、ゲルマニウム及び鉄を含む炭素構造を有する粉末状の炭素化材料である炭素触媒CA-Icを得た。

【0082】

また、上述の炭素触媒CA-Iaの製造において、5.78gの塩化亜鉛( $\text{ZnCl}_2$ )に代えて0.416gの塩化銅(I)( $\text{CuCl}$ )を使用し、炭素化温度として1100 に代えて1000 を採用したこと以外は同様にして、銅及び鉄を含む炭素構造を有する粉末状の炭素化材料である炭素触媒CA-Idを得た。

【0083】

[炭素触媒CA-IIa、IIbの製造]

上述の炭素触媒CA-Iaの製造において、5.78gの塩化亜鉛( $\text{ZnCl}_2$ )に代えて、0.18gの塩化鉄(III)六水和物( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )を使用し、鉄粉末を使用しなかったこと以外は同様にして、鉄を含む炭素構造を有する粉末状の炭素化材料である炭素触媒CA-IIaを得た。

【0084】

また、上述の炭素触媒CA-Iaの製造において、5.78gの塩化亜鉛( $\text{ZnCl}_2$ )に代えて、0.16gの塩化コバルト六水和物( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )を使用し、鉄粉末を使用しなかったこと以外は同様にして、コバルトを含む炭素構造を有する粉末状の炭素化材料である炭素触媒CA-IIbを得た。

【0085】

[炭素触媒CA-IIIの製造]

まず、炭素化の対象となる原料を調製した。1.5gのポリアクリロニトリル-ポリメタクリル酸共重合体(PAN/PMA)と1.5gの2-メチルイミダゾールと1.25gの塩化鉄(III)六水和物( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )とを30gのジメチルホルムアミドに加えて混合した。その後、得られた混合溶液を60 で一昼夜、真空乾燥させた。

【0086】

次に、上述の真空乾燥により得られた混合物を大気中で加熱して不融化を行った。具体的には、上記混合物を大気中で加熱して、30分間で室温から150 まで昇温し、続いて2時間かけて150 から220 まで昇温した。その後、混合物を220 で3時間保持し、当該混合物の不融化を行った。こうして、炭素化の原料を調製した。

【0087】

次いで、原料の炭素化を行った。上述の乾燥及び不融化により得られた原料を石英管に入れ、イメージ炉にて、窒素雰囲気下、加熱して800 で1時間保持することにより、炭素化を行った。

【0088】

また、上述の炭素化により得られた炭素化材料を粉碎した。遊星ボールミル(P-7、フリッチュジャパン株式会社製)内に直径が10mmのジルコニアボールをセットし、当該遊星ボールミルによって炭素化材料を粉碎した。

【0089】

さらに、酸洗浄による金属除去処理を行った。上述の粉碎により得られた炭素化材料に100mLの濃塩酸を加え、1時間攪拌した。次いで、炭素化材料を沈殿させ、溶液を除去した後、濃塩酸と蒸留水とを1:1(体積比)で混合した溶液を100mL加え、1時間攪拌した。炭素化材料を沈殿させ、溶媒を除去した後、蒸留水を100mL加え、1時間攪拌した。その後、炭素化材料を含有する溶液を、ろ過膜を使用してろ過し、ろ液が中

10

20

30

40

50

性になるまで蒸留水で洗浄した。回収された炭素化材料を真空乾燥させた。さらに、乾燥した炭素化材料を乳鉢で粉碎した。

【0090】

次いで、熱処理を行った。上述のように金属除去処理を施した炭素化材料を石英管に入れ、イメージ炉にて、窒素雰囲気中、加熱して700 で1時間保持することにより、金属除去処理後の熱処理を行った。そして、上述した熱処理後の炭素化材料を粉碎した。すなわち、上述の遊星ボールミルによって炭素化材料を粉碎した。こうして、鉄を含む炭素構造を有する粉末状の炭素化材料である炭素触媒CA - IIIを得た。

【0091】

[炭素触媒CA - IVの製造]

まず、炭素化の対象となる原料を調製した。3.3gのフェノール樹脂(レジトップPSK - 2320、群栄化学工業株式会社製)を237gのアセトンに加えて溶解し、1.0gの鉄フタロシアニン(東京化成工業株式会社製)を加えて混合した。その後、得られた混合溶液を60 で一昼夜、真空乾燥させた。

【0092】

次いで、原料の炭素化を行った。上述の乾燥により得られた原料を石英管に入れ、イメージ炉にて、窒素雰囲気下、加熱して600 で5時間保持することにより、炭素化を行った。

【0093】

また、上述の炭素化により得られた炭素化材料を粉碎した。遊星ボールミル(P - 7、フリッチュジャパン株式会社製)内に直径が10mmの窒化ケイ素ボールをセットし、当該遊星ボールミルによって炭素化材料を粉碎した。

【0094】

さらに、酸洗浄による金属除去処理を行った。上述の粉碎により得られた炭素化材料1.0gに20mLの濃塩酸を加え、30分間攪拌した。炭素化材料を沈殿させ、溶液を除去した。この処理を数回繰り返した後、蒸留水を加え、攪拌した。炭素化材料を含有する溶液を、ろ過膜を使用してろ過し、ろ液が中性になるまで蒸留水で洗浄した。回収された炭素化材料を真空乾燥させた。さらに、乾燥した炭素化材料を乳鉢で粉碎した。

【0095】

次いで、賦活処理を行った。上述のように、金属除去処理を施した炭素化材料を石英管に入れ、イメージ炉にて、アンモニアガス：窒素ガス = 1：1 雰囲気中、加熱して800 で1時間保持することにより、賦活処理を行った。こうして、鉄を含む炭素構造を有する粉末状の炭素化材料である炭素触媒CA - IVを得た。

【0096】

[粉末X線回折(ピーク分離)]

粉末状の炭素触媒の試料を、ガラス試料板の凹部(2cm x 2cm x 厚さ0.5mm)に入れるとともにスライドガラスで押さえ、当該試料をその表面と基準面とが一致するように当該凹部に均一に充填した。次いで、この充填された試料の形態が崩れないように、ガラス試料板を広角X線回折試料台に固定した。

【0097】

そして、X線回折装置(Rigaku RINT2100/PC、株式会社リガク)を用いてX線回折測定(XRD)を行った。X線管球への印加電圧及び電流はそれぞれ50kV及び300mAとした。サンプリング間隔は0.1°、走査速度は1°/分、測定角度範囲(2θ)は5~90°とした。入射X線としてはCuKαを用いた。試料厚みは0.5mmとし、発散スリット幅は2/3°とした。

【0098】

ここで、炭素触媒が、その触媒活性に寄与する湾曲した網面からなる積層構造を有する場合、X線回折図においては、回折角(2θ)が26°の付近(23°~27°の範囲)に炭素(002)面の回折ピークが現れる。このピークには、高結晶成分である黒鉛構造の(002)面に由来する1つの黒鉛構造ピーク(f<sub>narrow</sub>)と、低結晶成分に由

10

20

30

40

50

来する2つのピーク ( $f_{middle}$  及び  $f_{broad}$ ) との3種類のピークが混じっている。

#### 【0099】

そこで、X線回折データのピーク分離によって、この26°付近のピークを3つのピーク  $f_{broad}$  と、 $f_{middle}$  と、 $f_{narrow}$  とに分離した。ピーク分離は、重なり合ったピークをガウス型の基本波形の重ね合わせにより近似することにより行った。後述する強度補正とバックグラウンド補正を行った回折図形に対して、各成分となるガウス関数のピーク強度、ピーク半値幅及びピーク位置をパラメータとして最適化することにより、フィッティングを行った。

#### 【0100】

強度補正は、各回折角における回折強度を強度補正係数で除して行った。強度補正係数は、偏光因子 ( $P$ )、ローレンツ因子 ( $L$ )、炭素の原子散乱因子 ( $f_c$ ) の積で表される。ここで、“偏光因子： $P = 2 + \cos^2 2\theta$ ” であり、“ローレンツ因子： $L = 1 / (\sin^2 \theta \cdot \cos \theta)$ ” であり、“炭素の原子散乱因子： $f_c = -117.37 \times s^6 + 411.32 \times s^5 - 535.68 \times s^4 + 304.55 \times s^3 - 55.82 \times s^2 - 11.943 \times s + 6.0184$  (ただし、 $s = (\sin \theta) / 1.54183$  とする。)” である。バックグラウンド補正は、10°~20°付近と30°~40°付近とを結んだ直線をバックグラウンドとして、これを強度補正後の各回折強度から差し引くことで行った。以上のピーク分離により得られたそれぞれのピークの面積より、各成分の割合を算出した。

#### 【0101】

##### [ X線光電子分光法 ]

X線光電子分光法 (XPS) による炭素触媒の表面分析は、X線光電子分光装置 (AXIS NOVA、KRATOS社製) にて、X線源としてAlK $\alpha$ 線 (出力10mA × 15kV) を用いて行った。具体的には、XPS測定により得られたスペクトルの各ピークの面積と検出感度係数とから、炭素原子、窒素原子、酸素原子、金属原子の表面元素濃度 (%) を求め、当該各元素の濃度の比として、炭素触媒の表面における窒素原子の炭素原子に対する比 (N/C比) の値を算出した。なお、定量計算の際のバックグラウンドはShirley法により決定した。

#### 【0102】

##### [ 昇温脱離法 (炭素触媒) ]

昇温脱離装置 (日本ベル株式会社製) に炭素触媒を設置し、高真空下で熱処理することで当該炭素触媒の表面官能基の脱離を行った後、当該炭素触媒の表面に酸素を吸着させ、キャリアガス (He) を50mL/分で流通させて当該炭素触媒を加熱し、脱離したガスを四重極質量分析計 (Quadrupole Mass Spectrometer: QMS) で測定した。

#### 【0103】

具体的に、まず、炭素触媒の前処理 (熱処理による触媒表面官能基の脱離) を行った。すなわち、炭素触媒0.02gを石英製の反応管中央部に充填し、昇温脱離装置にセットした。装置内を5°/分の昇温速度で50°に昇温し、40分保持することにより、装置を安定させた。その後、炭素触媒を加熱し、10°/分の昇温速度で1000°に昇温することにより、当該炭素触媒の熱処理を行い、その表面の官能基を脱離させた。

#### 【0104】

次に、炭素触媒の表面に酸素を吸着させた。すなわち、まず、装置内を150°で10分保持することにより、装置を安定させた。その後、上述のように熱処理が施された炭素触媒に酸素 (O $_2$ ) ガスを5体積%になるように流通させ、150°で20分保持することにより、当該炭素触媒の表面 (主にエッジ面) に酸素を化学吸着させた。

#### 【0105】

さらに、炭素触媒に熱処理を施し、脱離する一酸化炭素 (CO) 及び二酸化炭素 (CO $_2$ ) を測定した。すなわち、装置内にヘリウム (He) ガスを150°で25分流し、化

10

20

30

40

50

学吸着していない酸素を脱気した。次に、装置内を再び10 /分の昇温速度で150から1000に昇温した。この昇温の間、ヘリウム(He)ガスを50 mL /分で流通させ、含酸素化合物の脱離によって生じる一酸化炭素及び二酸化炭素を検出し、温度(横軸)と検出強度(縦軸)との相関関係を記録した。

【0106】

そして、脱離した一酸化炭素及び二酸化炭素の量を求めた。すなわち、熱処理を開始した150から、定量したい温度(1000又は900)までの一酸化炭素及び二酸化炭素の検出強度の積分値(検出強度面積)をそれぞれ計算した。

【0107】

一方、所定量のシュウ酸カルシウム一水和物( $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )を基準物質として用いて、一酸化炭素及び二酸化炭素の脱離量と、検出強度面積と、の相関関係を示す検量線を作成した。具体的には、シュウ酸カルシウムの含有量が250  $\mu\text{mol}$ 、500  $\mu\text{mol}$ 、750  $\mu\text{mol}$ 又は1000  $\mu\text{mol}$ となるようにアルミナとシュウ酸カルシウム一水和物( $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )を混合した試料0.02 gに上述の条件で熱処理を行って検量線を得た。そして、測定により得た検出強度面積と、検量線と、に基づいて、炭素触媒からの一酸化炭素及び二酸化炭素の脱離量(放出量)を定量した。

【0108】

また、二酸化炭素脱離量の測定で得られたTPD曲線において、当該二酸化炭素脱離量が最大値を示す温度を、ピークトップ位置( )として決定した。

【0109】

[炭素触媒粒子への白金粒子の担持(対照触媒の製造)]

炭素触媒CA-Iaに対して、2重量%の白金(Pt)を使用して白金担持処理を行った。すなわち、まず、0.055 gのヘキサクロロ白金(IV)酸六水和物( $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) (白金を0.021 g含有)を50 gの蒸留水中に溶解し、白金含有溶液を調製した。次いで、この白金含有溶液に、1 gの炭素触媒CA-Iaを加え、100で3時間還流した。その後、固形材料を蒸留水で洗浄し、吸引ろ過で回収した。さらに、真空乾燥後、水素雰囲気中で650にて還元処理した固形材料を、炭素触媒CA-Iaと、当該炭素触媒CA-Iaに担持された白金粒子とからなる対照触媒Pt/CA-Iaとして得た。

【0110】

また、炭素触媒CA-Iaに代えて、炭素触媒CA-II Iを使用した以外は同様にして、炭素触媒CA-II Iと、当該炭素触媒CA-II Iに担持された白金粒子とからなる対照触媒Pt/CA-II Iを得た。

【0111】

また、炭素触媒CA-Iaに代えて、炭素触媒CA-IVを使用した以外は同様にして、炭素触媒CA-IVと、当該炭素触媒CA-IVに担持された白金粒子とからなる対照触媒Pt/CA-IVを得た。

【0112】

[触媒層用組成物の製造]

上述のようにして製造された炭素触媒0.2 gと、炭素担体に担持された白金粒子(Pt/C)と、電解質材料としての5重量% NAFION(登録商標)溶液(Aldrich社製)2.80 gと、ボール25 gをポットに投入し、200 rpm、50分間ボールミルで混合することにより、均一に分散された当該炭素触媒と当該Pt/Cと当該電解質材料とを含むスラリー状の触媒層用組成物を得た。

【0113】

なお、Pt/Cとしては、炭素担体としての粉末状のケッチェンブラックと、当該ケッチェンブラックに担持された白金粒子とを含む白金担持炭素材料であり、当該Pt/C全体に対する白金粒子の含有量(白金粒子の担持量)が20 wt%又は40 wt%のものを使用した。

【0114】

10

20

30

40

50

また、対照として、上述のようにして製造された対照触媒（Pt / CA - I a、Pt / CA - I I I又はPt / CA - I V）0.2 gと、5重量% N A F I O N（登録商標）溶液（A l d r i c h社製）2.80 gと、ボール25 gをポットに投入し、200 rpm、50分間ボールミルで混合することにより、均一に分散された当該対照触媒と当該電解質材料とを含むスラリー状の触媒層用組成物を得た。

【0115】

[誘導結合プラズマ発光分光光度法]

上述のようにして製造された触媒層用組成物における、白金以外の金属の含有量に対する白金の含有量の質量比を測定した。

【0116】

すなわち、誘導結合プラズマ（ICP）発光分光光度法にて、触媒層用組成物の金属含有量を測定した。具体的に、まず、炭素触媒とPt / Cとの混合物である触媒層用組成物を25 mg ~ 100 mg量り取り、マッフル炉にて金属成分以外を完全に灰化させた。次いで、灰化後の組成物に、硫酸及び硝酸を合計5 mL添加して加熱分解させた。その後、蒸留水を45 mL加えて定容した溶液を得た。そして、この溶液を使用し、ICP発光分析装置（島津製作所製 I C P - 8 1 0 0）にて触媒層用組成物における各金属の濃度を検量線に基づき求め、当該濃度から各金属の含有量を換算した。こうして得られた各金属含有量から、触媒層用組成物における、白金以外の金属の含有量に対する白金の含有量の質量比を算出した。

【0117】

[昇温脱離法（触媒層用組成物）]

上述した炭素触媒の昇温脱離法において、炭素触媒に代えて、触媒層用組成物を使用したこと以外は同様にして、当該触媒層用組成物の昇温脱離法を実施した。

【0118】

[粉末X線回折（白金粒子の平均粒子径）]

上述の触媒用組成物の製造に使用されたPt / Cについて、当該Pt / Cに含まれる白金粒子の平均粒子径を測定した。すなわち、粉末状のPt / Cの試料を、ガラス試料板の凹部（2 cm x 2 cm x 厚さ0.5 mm）に入れるとともにスライドガラスで押さえ、当該試料をその表面と基準面とが一致するように当該凹部に均一に充填した。次いで、この充填された試料の形態が崩れないように、ガラス試料板の広角X線回折試料台に固定した。

【0119】

そして、X線回折装置（R i g a k u R I N T 2 1 0 0 / P C、株式会社リガク）を用いてX線回折測定（XRD）を行った。X線管球への印加電圧及び電流はそれぞれ50 kV及び300 mAとした。サンプリング間隔は0.1°、走査速度は1° / 分、測定角度範囲（2θ）は5 ~ 90°とした。入射X線としてはCuKαを用いた。試料厚みは0.5 mmとし、発散スリット幅は2 / 3°とした。

【0120】

上記の条件での測定で得られたX線回折図形に対して、バックグラウンド補正を行った。バックグラウンド補正は、回折角10° ~ 20°付近と回折角70° ~ 80°付近とを結んだ直線をバックグラウンドとして、これを各回折角強度から差し引くことにより行う。補正されたX線回折図形において、Pt（200）由来のピーク（2θ = 46°付近）から算出した値をシェラーの式に代入してPtの粒子径を計算した。

【0121】

シェラーの式は以下のとおりである： $D (nm) = K / (B \cdot \cos \theta)$ 。ここで、上記シェラーの式において、“D”は白金粒子径であり、“K”は0.94（シェラー定数）であり、“B”は半値幅であり、“θ”は測定X線波長（CuKα：1.5418 Å）であり、“θ”は回折線のブラッグ角である。

【0122】

なお、得られたX線回折図形において、Pt（111）由来のピークとPt（200）

10

20

30

40

50

由来のピークが重なっている場合は、ピークの分離を行い、ピーク分離したPt(200)由来のピークから算出した値をシェラーの式に代入してPtの粒子径を計算した。

#### 【0123】

以下、ピーク分離について詳細に説明する。バックグラウンド補正を行ったX線回折図形において、回折角 $2\theta = 40^\circ$ 付近( $35^\circ \sim 43^\circ$ )にピークトップを有するピークをガウス型の2つの基本波形の重ね合わせにより近似し、ピーク強度、ピーク半値幅及びピーク位置を最適化し、各ピークをカーブフィッティングすることによりピーク分離を行った。なお、カーブフィッティングは残差平方和が最も小さくなるように行った。ここで、残差平方和とは、測定した各回折角における残差の平方のことをいい、残差平方和とはこれらの残差平方の和である。また、残差とは補正されたX線回折図形の強度と分離した2つのピークの強度和との差のことをいう。上記手法により、ピーク分離を行い、Pt(200)由来のピークを得た。

10

#### 【0124】

##### [白金の電気化学的有効表面積]

上述の触媒層用組成物の製造に使用されたPt/Cについて、当該Pt/Cに含まれる白金粒子の電気化学的有効表面積(ECA)を測定した。すなわち、白金粒子の電気化学的有効表面積(ECA)は、サイクリックボルタンメトリーにおける水素吸着量に該当する電気量から求めた。まず、次の条件で回転ディスク電極を用いて電流電圧特性波形(ボルタモグラム)を求めた：電解液：0.1 mol/L HClO<sub>4</sub>水溶液(窒素ガス飽和)、温度：25℃、対極：白金カウンター電極(コイル状)、参照極：可逆水素電極、走査範囲：1.06 ~ 0.06 V(vs. RHE)、走査速度：50 mV/s、電極直径：4 mm、電極の単位面積あたりのPt/Cの含有量：0.1 mg/cm<sup>2</sup>。

20

#### 【0125】

具体的に、まず、Pt/Cスラリーを調製した。5 mgのPt/Cと、5重量% NAFION(登録商標)溶液(Aldrich社製)50  $\mu$ Lと、イソプロパノール100  $\mu$ Lと、蒸留水400  $\mu$ Lとを混合し、10分間超音波処理した後ホモジナイザーで2分間処理することにより、Pt/Cが均一に分散されたPt/Cスラリーを調製した。

#### 【0126】

次に、このスラリー1.382  $\mu$ Lをピペットで吸い取り、回転リングディスク電極装置(RRDE-3A、株式会社BAS製)のリングディスク電極(直径4 mm)に塗布し、乾燥させることにより、作用電極を作製した。

30

#### 【0127】

そして、Pt/Cを三極式の作用電極に用いたサイクリックボルタンメトリーを実施した。サイクリックボルタンメトリーにおいては、まず、25℃で窒素を10分間バブリングすることにより電解液を窒素飽和させた後に、測定を開始した。すなわち、この窒素飽和させた電解液を用い、電極を回転させることなく、25℃にて、走査速度50 mV/秒で、1.06 V(vs. RHE)から0.06 V(vs. RHE)まで電位を掃引するサイクルを実施し、作用電極に流れる電流値を測定した。

#### 【0128】

得られたボルタモグラムにおいて、0.06 V ~ 0.4 V / vs. NHEにおける応答電流値のピーク部分の面積から水素吸着量に該当する電気量(Q)を求め、この電気量と2.1 (C/m<sup>2</sup> - Pt)を用いて、白金粒子1 gあたりの電気化学的有効表面積ECA(S)を次の式より算出した： $S = Q / 2.1 / \text{白金重量}(g)$ 。

40

#### 【0129】

##### [電池電極の製造]

上述のようにして製造されたスラリー状の触媒層用組成物を、3 cm角のガス拡散層(SGLカーボン社製、“25BC”)上(5 cm<sup>2</sup>)に、電池電極の単位面積あたりの炭素触媒の含有量が2.5 mg/cm<sup>2</sup>又は1.0 mg/cm<sup>2</sup>になるように塗布して乾燥させることにより、当該ガス拡散層上に触媒層を形成した。こうして、炭素担体に担持された白金粒子と、炭素触媒とを含む触媒層が形成された電池電極を得た。

50

## 【 0 1 3 0 】

## [ 触媒層の状態 ]

上述のようにして製造された、炭素担体に担持された白金粒子と、炭素触媒とを含む触媒層の状態（主に、触媒層における、クラック（ひび割れ）の形成の程度）を目視で評価した。

## 【 0 1 3 1 】

## [ 耐久性試験 ]

上述のようにして製造された電池電極の耐久性試験を行った。すなわち、正極としては、上述のようにして製造された、炭素担体に担持された白金粒子と、炭素触媒とを含む触媒層（正極触媒層）を含む電池電極を使用した。

10

## 【 0 1 3 2 】

一方、負極は以下のようにして作製した。0.5 gのPt/Cと、5重量% NAFION（登録商標）溶液（Aldrich社製）10 gと、蒸留水2 gと、ボール10 gとをポットに投入し、200 rpm、10分間ボールミルで混合することにより、スラリー状のPt/C組成物を調製した。このスラリー状のPt/C組成物を、ガス拡散層（5 cm<sup>2</sup>）上に単位面積あたりのPt/C塗布量が0.3 mg/cm<sup>2</sup>となるようにしたこと以外は、上記正極と同様にして、当該Pt/C組成物から形成された触媒層（負極触媒層）を含む負極を作製した。

## 【 0 1 3 3 】

そして、上記正極触媒層と上記負極触媒層との間に、固体高分子電解質膜（Dupont社製、“NAFION（登録商標）112”）を配置したものを150、1 MPaの条件で3分間圧着してMEAを作製した。さらに、このMEAにガスケットを貼り付け、セパレーターで挟み、燃料電池単セルを作製した。

20

## 【 0 1 3 4 】

その後、上述のようにして作製した単セルを燃料電池自動評価システム（株式会社東陽テクニカ製）に設置し、単セルに対して、背圧70 kPaで正極側に飽和加湿空気（酸素）を160 mL/分で供給し、負極側に飽和加湿水素を450 mL/分で供給し、セル温度を75 に設定して、発電試験を行った後、電流保持試験（耐久試験）を行った。

## 【 0 1 3 5 】

発電試験は、具体的には、開回路電圧を5分間測定後、セル電流密度を0 A/cm<sup>2</sup>から3 A/cm<sup>2</sup>まで0.02 A/cm<sup>2</sup>ごとに各5秒間保持して電流密度を測定することにより行った。

30

## 【 0 1 3 6 】

電流保持試験（耐久試験）は、具体的には、負極への燃料（飽和加湿水素）の供給及び正極への飽和加湿空気への供給を行い、電流密度を0.5 A/cm<sup>2</sup>で一定に保ち、これを100時間保持することにより行った。これにより電池の耐久性を評価できる。

## 【 0 1 3 7 】

上記電流保持試験を開始してから100時間を経過した後、再び発電試験を行い、発電試験において0.2 A/cm<sup>2</sup>に観測される電位を電流保持試験前後で比較することにより耐久性を評価した。

40

## 【 0 1 3 8 】

## [ 透過型電子顕微鏡 ]

上述のようにして製造した炭素触媒、Pt/担体及び触媒層の一部について、透過型電子顕微鏡（TEM）による観察を行った。

## 【 0 1 3 9 】

## [ 結果 ]

図1Aには、例C1～例C10及び例1～例39の各々について、使用された炭素触媒（ただし、例C1では、炭素触媒に代えて、ケッチェンブラック（KB）を使用した。）及びPt/担体（例C8～例C10では、Ptを担持していない炭素触媒を使用せず、Pt/担体として、Pt/Cに代えて、対照触媒（Pt/CA-Ia、Pt/CA-II）

50

又はPt/CA-IV)を使用した。その他の例では、Pt/担体として、Pt/Cを使用した。)の特性を示す。すなわち、図1Aには、炭素触媒について、試料名と、XRDのピーク分離により得られた3種類のピーク( $f_{broad}$ 、 $f_{middle}$ 及び $f_{narrow}$ )の面積割合(%)と、XPSにより得られたN/C比(-)と、昇温脱離法(TPD)におけるCO脱離量(mmole/g)及びCO<sub>2</sub>脱離量(mmole/g)とを示し、Pt/担体について、当該Pt/担体全体に対する白金(Pt)の含有量の割合(wt%)と、当該Pt/担体に含まれるPtの電気化学的有効表面積(ECA)(m<sup>2</sup>/g)と、当該Pt/担体に含まれるPtの平均粒子径(nm)と、を示す。

#### 【0140】

図1Bには、例C1~例C10及び例1~例39の各々について、製造された触媒層用組成物及び電池電極の特性を示す。すなわち、図1Bには、触媒層用組成物について、ICP発光分光光度法により得られた、白金以外の金属の含有量に対する白金の含有量の質量比(-)と、TPDにより得られたCO脱離量及びCO<sub>2</sub>脱離量(mmole/g)とを示し、電池電極について、当該電池電極の単位面積あたりのPtの含有量(mg/cm<sup>2</sup>)、Pt/担体の含有量(mg/cm<sup>2</sup>)及び炭素触媒の含有量(mg/cm<sup>2</sup>)と、触媒層の状態と、耐久性試験における試験前及び試験後の電流0.2A/cm<sup>2</sup>時の電圧(mV)、及び試験前後での当該電圧の差(mV)とを示す。

#### 【0141】

なお、図1Bに示す触媒層の状態について、丸印は、触媒層に目立ったクラック(ひび割れ)がなかったことを示し、三角印は、触媒層の一部にクラックが形成されていたことを示し、バツ印は、触媒層に多数のクラックが形成されていたか、又は大きなクラックが形成されていたことを示す。

#### 【0142】

図2Aには炭素触媒CA-Ia、図2Bには炭素触媒CA-III、図2Cには炭素触媒CA-IV、及び図2Dにはケッチェンブラックについて、それぞれXRDにおけるピーク分離を行った結果を示す。図2A、図2B、図2C及び図2Dに示すように、ピーク分離によって、3つのピーク $f_{broad}$ 、 $f_{middle}$ 及び $f_{narrow}$ が得られた。

#### 【0143】

図1A及び図1Bに示すように、炭素触媒に代えてケッチェンブラックを使用した例C1、電極単位面積あたりのPtの含有量が0.0006mg/cm<sup>2</sup>以下であった例C2~例C5、及び炭素触媒及び炭素触媒に担持されていないPtに代えて、対照触媒を使用した例C8~例C10においては、耐久性試験における試験前後の電圧差が大きかった。すなわち、例C1~例C5、及び例C8~例C10においては、耐久性試験における電池電極の劣化が顕著であった。

#### 【0144】

また、電極単位面積あたりのPtの含有量が0.1500mg/cm<sup>2</sup>以上であった例C6及び例C7においては、触媒層に多数のクラックが形成され、又は大きなクラックが形成されていた。すなわち、例C6及び例C7においては、クラックが形成されていない均一な触媒層を形成することが困難であった。

#### 【0145】

これに対し、電極の単位面積あたりのPtの含有量が、0.0010mg/cm<sup>2</sup>以上、0.1200mg/cm<sup>2</sup>以下であった例1~例39においては、耐久性試験における劣化が抑制され、触媒層において多数のクラックの形成及び大きなクラックの形成はなかった。

#### 【0146】

なお、例1~例39で使用された炭素触媒のXRDピーク分離で得られた $f_{broad}$ は63.6%以上、94.9%以下であり、 $f_{middle}$ は4.0%以上、30.3%以下であり、 $f_{narrow}$ は1.1%以上、14.0%以下であった。

#### 【0147】

10

20

30

40

50

また、例 1 ~ 例 3 9 で使用された炭素触媒の N / C 比は 0 . 0 0 5 以上であった。また、例 1 ~ 例 3 9 で使用された炭素触媒の T P D における C O 脱離量は 0 . 2 7 0 m m o l / g 以上であり、C O <sub>2</sub> 脱離量は 0 . 0 6 0 m m o l / g 以上であった。また、例 1 ~ 例 3 9 で使用された P t の平均粒子径は、1 . 9 n m 以上、2 9 . 4 n m 以下であった。また、例 1 ~ 例 3 9 で使用された P t / C の E C A は 9 . 5 m <sup>2</sup> / g 以上であった。

【 0 1 4 8 】

また、例 1 ~ 例 3 9 で使用された触媒層用組成物における P t 以外の金属の含有量に対する当該 P t の含有量の質量比は、0 . 0 8 以上、1 9 . 6 7 以下であった。また、例 1 ~ 例 3 9 で使用された触媒層用組成物における C O 脱離量は 0 . 1 5 1 m m o l / g 以上であり、C O <sub>2</sub> 脱離量は 0 . 0 3 4 m m o l / g 以上であった。また、例 1 ~ 例 3 9 の電極の単位面積あたりの P t / 担体の含有量は、0 . 0 0 5 0 m g / c m <sup>2</sup> 以上、0 . 6 0 0 0 m g / c m <sup>2</sup> 以下であった。

【 0 1 4 9 】

また、電極の単位面積あたりの P t の含有量が、0 . 0 0 1 0 m g / c m <sup>2</sup> 以上、0 . 0 5 0 0 m g / c m <sup>2</sup> 以下であった例 1 ~ 例 3 5 においては、触媒層の一部におけるクラックの形成さえなく、均一な触媒層が形成されていた。なお、例 1 ~ 例 3 5 で使用された触媒層用組成物における P t 以外の金属の含有量に対する当該 P t の含有量の質量比は、0 . 0 8 以上、8 . 3 1 以下であった。

【 0 1 5 0 】

また、P t の平均粒子径が 2 7 . 3 n m 未満（具体的には、2 5 . 0 n m 以下）であった例 1 ~ 例 3 1 においては、耐久性試験における試験前後の電圧差は 9 0 m V 未満（具体的には、8 7 m V 以下）であり、例 3 2 及び例 3 3 に比べても、電池電極の耐久性が優れていた。したがって、P t の平均粒子径が 2 7 . 0 n m 以下であることは、当該 P t を含む電池電極の耐久性の向上に寄与すると考えられた。なお、例 1 ~ 例 3 1 で使用された P t / C の E C A は 1 1 . 2 m <sup>2</sup> / g 以上であった。

【 0 1 5 1 】

また、P t の平均粒子径が 1 7 . 5 n m 未満（具体的には、1 5 . 0 n m 以下）であった例 1 ~ 例 2 9 においては、耐久性試験における試験前後の電圧差は 8 0 m V 未満（具体的には、7 7 m V 以下）であり、例 3 0 及び例 3 1 に比べても、電池電極の耐久性が優れていた。したがって、P t の平均粒子径が 1 7 . 0 n m 以下であることは、当該 P t を含む電池電極の耐久性の向上に寄与すると考えられた。なお、例 1 ~ 例 2 9 で使用された P t / C の E C A は 2 5 . 7 m <sup>2</sup> / g 以上であった。

【 0 1 5 2 】

また、P t の平均粒子径が 1 5 . 0 n m 未満（具体的には、9 . 2 n m 以下）であった例 1 ~ 例 2 8 においては、耐久性試験における試験前後の電圧差は 5 0 m V 未満（具体的には、4 1 m V 以下）であり、他の例に比べて、電池電極の耐久性が極めて顕著に優れていた。したがって、P t の平均粒子径が 1 5 . 0 n m 未満（例えば、1 4 . 0 n m 以下）であることは、当該 P t を含む電池電極の耐久性の向上に顕著に寄与すると考えられた。なお、例 1 ~ 例 2 8 で使用された P t / C の E C A は 5 6 . 2 m <sup>2</sup> / g 以上であった。

【 0 1 5 3 】

さらに、P t の平均粒子径が 1 5 . 0 n m 未満（例えば、1 4 . 0 n m 以下）であり、使用された炭素触媒の X R D ピーク分離で得られた  $f_{b r o a d}$  が 7 6 . 2 % 以上、9 4 . 9 % 以下であり、 $f_{m i d d l e}$  が 4 . 0 % 以上、1 4 . 9 % 以下であり、 $f_{n a r r o w}$  が 1 . 1 % 以上、9 . 7 % 以下であった例 1 ~ 例 2 8 においては、耐久性試験における試験前後の電圧差は 5 0 m V 未満（具体的には、4 1 m V 以下）であり、例 2 9 ~ 例 3 5 に比べて、電池電極の耐久性が極めて顕著に優れていた。

【 0 1 5 4 】

したがって、例えば、X R D において  $f_{b r o a d}$  の面積割合が 7 0 . 0 % 以上、9 6 . 0 % 以下であり、 $f_{m i d d l e}$  の面積割合が 3 . 5 % 以上、2 0 . 0 % 以下であり、 $f_{n a r r o w}$  の面積割合が 0 . 4 % 以上、1 3 . 0 % 以下である炭素構造を有する炭素

10

20

30

40

50

触媒を使用することが、電池電極の耐久性の向上に寄与すると考えられた。

【0155】

なお、例1～例28で使用された炭素触媒のN/C比は0.010以上であった。また、例1～例28で使用された炭素触媒のTPDにおけるCO脱離量は0.340 mmol/g以上であり、CO<sub>2</sub>脱離量は0.110 mmol/g以上であった。また、例1～例28で使用された触媒層用組成物のTPDにおけるCO脱離量は0.190 mmol/g以上であり、CO<sub>2</sub>脱離量は0.062 mmol/g以上であった。

【0156】

図3Aには炭素触媒CA-Ia、図3BにはPt/C、図3Cには対照触媒Pt/CA-Ia、及び図3Dには炭素触媒CA-IaとPt/Cとの混合物、のそれぞれをTEMで観察して得られた画像を示す。なお、各TEM画像中のスケールバーは、20nmの長さを示す。

10

【0157】

図3Cに示すように、炭素触媒CA-Iaと、当該炭素触媒CA-Iaに担持された白金粒子とから構成される対照触媒Pt/CA-Iaにおいて、当該白金粒子は均一に分散されていた。

【0158】

これに対し、図3Dに示すように、炭素触媒CA-Ia(図3A)と、当該炭素触媒CA-Ia以外の炭素担体粒子に担持された白金粒子とから構成されるPt/C(図3B)との混合物においては、当該Pt/Cは二次粒子を形成し、その結果、当該Pt/Cに含まれる白金粒子は、均一に分散されず、偏在していた。すなわち、図3DのTEM画像においては、白金粒子を担持していない炭素触媒CA-Iaと、二次粒子を形成したPt/Cとが分離された状態で観察された。このように、炭素触媒CA-IaとPt/Cとの混合物は、対照触媒Pt/CA-Iaと明確に区別された。

20

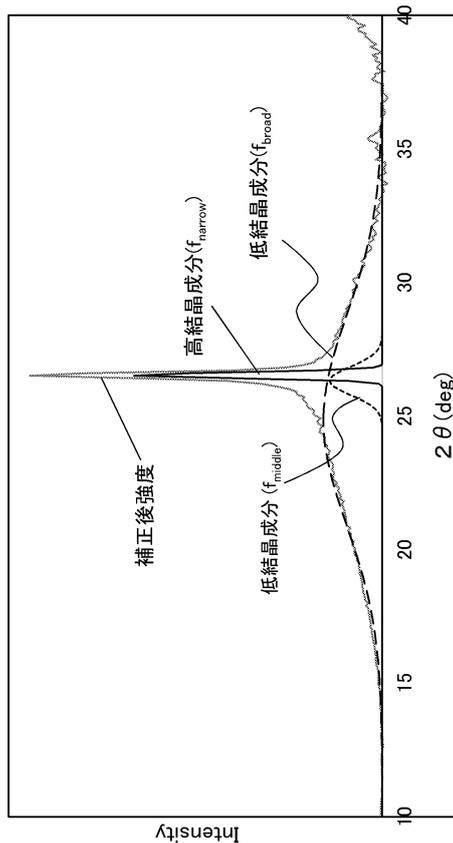
【図1A】

試料	炭素触媒						Pt/担体			
	XRD(ピーク分離)		XPS	TPD		Pt/(Pt/担体)	Pt-ECA (wt%)	Pt平均粒子径 (nm)		
	$f_{\text{broad}}$ (%)	$f_{\text{middle}}$ (%)	N/C (-)	CO (mmol/g)	CO <sub>2</sub> (mmol/g)					
例C1	KB	96.7	3.2	0.1	-	0.150	0.013	20	56.2	9.2
例C2	CA-Ia	80.7	9.7	9.6	0.017	0.480	0.130	-	-	-
例C3	CA-Ia	80.7	9.7	9.6	0.017	0.480	0.130	-	-	-
例C4	CA-Ia	80.7	9.7	9.6	0.017	0.480	0.130	20	56.2	9.2
例C5	CA-Ia	80.7	9.7	9.6	0.017	0.480	0.130	20	56.2	9.2
例1	CA-Ia	80.7	9.7	9.6	0.017	0.480	0.130	20	56.2	9.2
例2	CA-Ia	80.7	9.7	9.6	0.017	0.480	0.130	20	56.2	9.2
例3	CA-Ia	80.7	9.7	9.6	0.017	0.480	0.130	20	56.2	9.2
例4	CA-Ia	80.7	9.7	9.6	0.017	0.480	0.130	20	56.2	9.2
例5	CA-Ia	80.7	9.7	9.6	0.017	0.480	0.130	20	56.2	9.2
例6	CA-Ia	80.7	9.7	9.6	0.017	0.480	0.130	20	56.2	9.2
例7	CA-Ia	80.7	9.7	9.6	0.017	0.480	0.130	20	56.2	9.2
例8	CA-Ia	80.7	9.7	9.6	0.017	0.480	0.130	20	56.2	9.2
例9	CA-Ia	80.7	9.7	9.6	0.017	0.480	0.130	20	56.2	9.2
例10	CA-Ia	80.7	9.7	9.6	0.017	0.480	0.130	20	56.2	9.2
例11	CA-Ia	77.8	14.7	7.5	0.010	0.350	0.110	20	56.2	9.2
例12	CA-IIb	76.2	14.9	8.9	0.013	0.340	0.110	20	56.2	9.2
例13	CA-Ib	94.9	4.0	1.1	0.021	0.690	0.150	20	56.2	9.2
例14	CA-Ic	78.4	11.9	9.7	0.015	0.510	0.120	20	56.2	9.2
例15	CA-Ic	78.6	11.8	9.6	0.012	0.600	0.130	20	56.2	9.2
例16	CA-Ia	80.7	9.7	9.6	0.017	0.480	0.130	20	56.2	9.2
例17	CA-Ia	80.7	9.7	9.6	0.017	0.480	0.130	20	56.2	9.2
例18	CA-Ia	80.7	9.7	9.6	0.017	0.480	0.130	20	56.2	9.2
例19	CA-Ia	80.7	9.7	9.6	0.017	0.480	0.130	20	56.2	9.2
例20	CA-Ia	80.7	9.7	9.6	0.017	0.480	0.130	40	86.6	4.5
例21	CA-Ia	80.7	9.7	9.6	0.017	0.480	0.130	40	81.7	2.0
例22	CA-Ia	80.7	9.7	9.6	0.017	0.480	0.130	20	103.3	1.9
例23	CA-Ia	80.7	9.7	9.6	0.017	0.480	0.130	20	56.2	9.2
例24	CA-IIa	77.8	14.7	7.5	0.010	0.350	0.110	20	56.2	9.2
例25	CA-Ib	76.2	14.9	8.9	0.013	0.340	0.110	20	56.2	9.2
例26	CA-Ib	94.9	4.0	1.1	0.021	0.690	0.150	20	56.2	9.2
例27	CA-Ic	78.4	11.9	9.7	0.015	0.510	0.120	20	56.2	9.2
例28	CA-Ic	78.6	11.8	9.6	0.012	0.600	0.130	20	56.2	9.2
例29	CA-Ia	80.7	9.7	9.6	0.017	0.480	0.130	20	25.7	15.0
例30	CA-Ia	80.7	9.7	9.6	0.017	0.480	0.130	20	16.0	17.5
例31	CA-Ia	80.7	9.7	9.6	0.017	0.480	0.130	20	11.2	25.0
例32	CA-Ia	80.7	9.7	9.6	0.017	0.480	0.130	20	10.2	27.3
例33	CA-Ia	80.7	9.7	9.6	0.017	0.480	0.130	20	9.5	29.4
例34	CA-III	64.4	30.3	5.3	0.005	0.270	0.060	20	56.2	9.2
例35	CA-IV	63.6	22.4	14.0	0.009	0.290	0.090	20	56.2	9.2
例36	CA-Ia	80.7	9.7	9.6	0.017	0.480	0.130	20	56.2	9.2
例37	CA-Ia	80.7	9.7	9.6	0.017	0.480	0.130	20	56.2	9.2
例38	CA-Ia	80.7	9.7	9.6	0.017	0.480	0.130	20	56.2	9.2
例39	CA-Ia	80.7	9.7	9.6	0.017	0.480	0.130	20	56.2	9.2
例C6	CA-Ia	80.7	9.7	9.6	0.017	0.480	0.130	20	56.2	9.2
例C7	CA-Ia	80.7	9.7	9.6	0.017	0.480	0.130	20	56.2	9.2
例C8	CA-IV	63.6	22.4	14.0	0.009	0.290	0.090	2	81.1	10.0
例C9	CA-Ia	80.7	9.7	9.6	0.017	0.480	0.130	2	25.7	10.0
例C10	CA-III	64.4	30.3	5.3	0.005	0.270	0.060	2	27.4	10.0

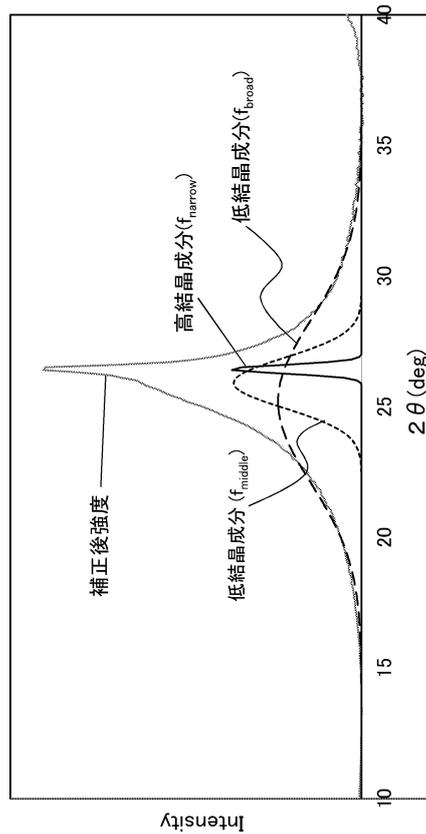
【図1B】

試料	電池電極触媒層用組成物				電池電極				耐久試験		
	Pt/(他の金属)	TPD		Pt	電極単位面積あたりの含有量		触媒層の状態	0.2A/cm <sup>2</sup> 時の電圧 (mV)			
		CO	CO <sub>2</sub>		Pt/担体	炭素触媒		試験前	試験後	差	
例C1	-	0.085	0.008	0.0200	0.1000	1.0	○	742	660	461	199
例C2	-	0.282	0.076	0.0000	-	2.5	○	742	624	624	118
例C3	-	0.282	0.076	0.0000	-	1.0	○	738	610	610	128
例C4	0.03	0.282	0.076	0.0003	0.0013	1.0	○	738	615	615	123
例C5	0.03	0.282	0.076	0.0006	0.0031	2.5	○	742	632	632	110
例1	0.17	0.282	0.076	0.0010	0.0050	1.0	○	738	712	712	26
例2	0.08	0.282	0.076	0.0013	0.0063	2.5	○	742	712	712	30
例3	0.17	0.282	0.076	0.0025	0.0125	2.5	○	743	719	719	24
例4	0.42	0.280	0.076	0.0025	0.0125	1.0	○	738	716	716	22
例5	0.34	0.281	0.076	0.0050	0.0250	2.5	○	746	721	721	25
例6	0.83	0.279	0.075	0.0050	0.0250	1.0	○	739	716	716	23
例7	0.42	0.280	0.076	0.0063	0.0313	2.5	○	744	723	723	21
例8	0.66	0.279	0.076	0.0100	0.0500	2.5	○	749	726	726	23
例9	1.66	0.275	0.075	0.0100	0.0500	1.0	○	740	715	715	25
例10	1.66	0.268	0.073	0.0200	0.1000	1.0	○	748	725	725	23
例11	2.89	0.196	0.062	0.0200	0.1000	1.0	○	695	658	658	37
例12	2.89	0.190	0.062	0.0200	0.1000	1.0	○	688	647	647	41
例13	0.67	0.385	0.084	0.0200	0.1000	1.0	○	732	704	704	28
例14	1.22	0.285	0.067	0.0200	0.1000	1.0	○	725	697	697	28
例15	1.15	0.335	0.073	0.0200	0.1000	1.0	○	723	694	694	29
例16	1.66	0.275	0.075	0.0250	0.1250	2.5	○	760	735	735	25
例17	1.98	0.274	0.074	0.0300	0.1500	2.5	○	764	740	740	24
例18	6.64	0.255	0.069	0.0400	0.2000	1.0	○	771	743	743	28
例19	3.30	0.268	0.073	0.0500	0.2500	2.5	○	778	753	753	25
例20	3.32	0.275	0.074	0.0500	0.2500	2.5	○	774	745	745	29
例21	3.32	0.275	0.074	0.0500	0.2500	2.5	○	769	738	738	30
例22	3.30	0.269	0.073	0.0500	0.2500	2.5	○	766	736	736	30
例23	8.31	0.249	0.068	0.0500	0.2500	1.0	○	739	711	711	28
例24	2.89	0.196	0.062	0.0500	0.2500	2.5	○	704	665	665	39
例25	2.89	0.190	0.062	0.0500	0.2500	2.5	○	693	653	653	40
例26	0.67	0.385	0.084	0.0500	0.2500	2.5	○	734	708	708	26
例27	1.22	0.285	0.067	0.0500	0.2500	2.5	○	728	698	698	30
例28	1.15	0.335	0.073	0.0500	0.2500	2.5	○	725	697	697	28
例29	3.30	0.268	0.073	0.0500	0.2500	2.5	○	752	675	675	77
例30	3.30	0.268	0.073	0.0500	0.2500	2.5	○	749	666	666	83
例31	3.30	0.268	0.073	0.0500	0.2500	2.5	○	746	659	659	87
例32	3.30	0.268	0.073	0.0500	0.2500	2.5	○	742	650	650	92
例33	3.30	0.268	0.073	0.0500	0.2500	2.5	○	742	649	649	93
例34	2.89	0.151	0.034	0.0500	0.2500	2.5	○	580	511	511	69
例35	3.31	0.162	0.050	0.0500	0.2500	2.5	○	565	495	495	70
例36	10.01	0.243	0.066	0.0600	0.3000	1.0	△	770	740	740	30
例37	5.29	0.260	0.071	0.0800	0.4000	2.5	△	772	752	752	20
例38	6.64	0.255	0.069	0.1000	0.5000	2.5	△	780	760	760	20
例39	19.67	0.215	0.059	0.1200	0.6000	1.0	△	769	738	738	31
例C6	10.01	0.243	0.066	0.1500	0.7500	2.5	x	778	748	748	30
例C7	19.67	0.215	0.059	0.3000	1.5000	2.5	x	776	745	745	31
例C8	3.33	0.118	0.053	0.0500	2.5000	2.45	○	555	458	458	97
例C9	3.32	0.277	0.076	0.0500	2.5000	2.45	○	742	646	646	96
例C10	2.87	0.159	0.035	0.0500	2.5000	2.45	○	570	472	472	98

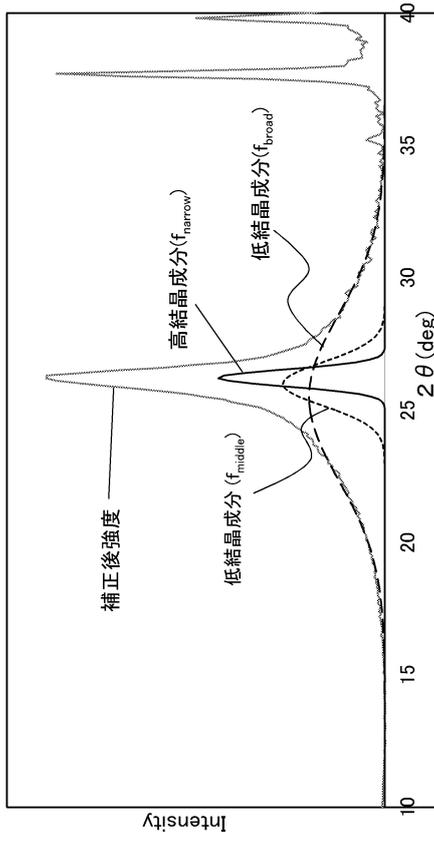
【図2A】



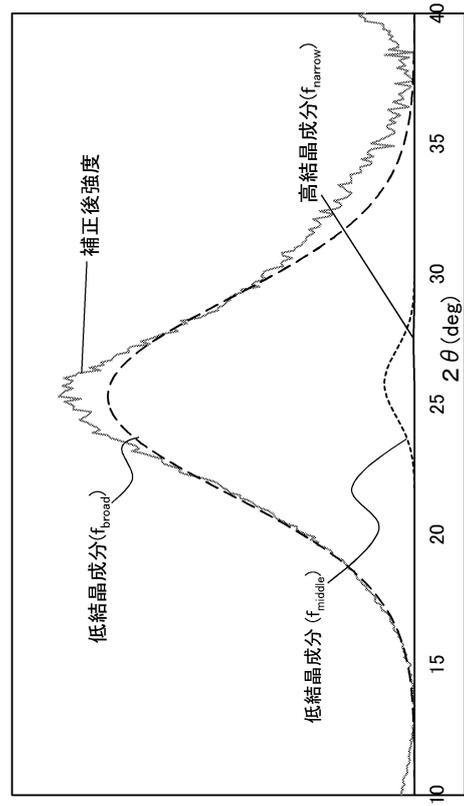
【図2B】



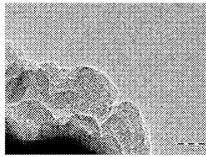
【 図 2 C 】



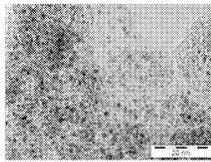
【 図 2 D 】



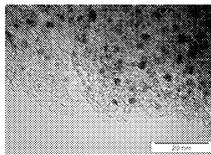
【 図 3 A 】



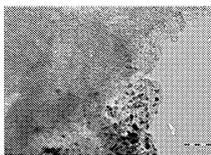
【 図 3 B 】



【 図 3 C 】



【 図 3 D 】



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
B 0 1 J 27/24 M  
H 0 1 M 8/10 1 0 1

審査官 守安 太郎

(56)参考文献 国際公開第 2 0 0 6 / 0 7 0 6 3 5 ( W O , A 1 )  
特開 2 0 0 7 - 3 1 1 0 2 6 ( J P , A )  
特表 2 0 1 4 - 5 0 5 3 3 0 ( J P , A )  
特開 2 0 0 7 - 2 8 7 4 1 4 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)  
H 0 1 M 4 / 9 0  
H 0 1 M 4 / 9 2