

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2007年11月8日 (08.11.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/126153 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/86 (2006.01) H01M 8/02 (2006.01)
H01M 4/88 (2006.01) H01M 8/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/059554
- (22) 国際出願日: 2007年4月27日 (27.04.2007)
- (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2006-122794 2006年4月27日 (27.04.2006) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 国立
大学法人山梨大学 (UNIVERSITY OF YAMANASHI)
[JP/JP]; 〒4008510 山梨県甲府市武田四丁目4番
37号 Yamanashi (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 内田裕之

(UCHIDA, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒4008510 山梨県甲府
市武田4丁目3-11 国立大学法人山梨大学内
Yamanashi (JP). 渡辺政廣 (WATANABE, Masahiro)
[JP/JP]; 〒4008510 山梨県甲府市武田4丁目3-
11 国立大学法人山梨大学内 Yamanashi (JP).

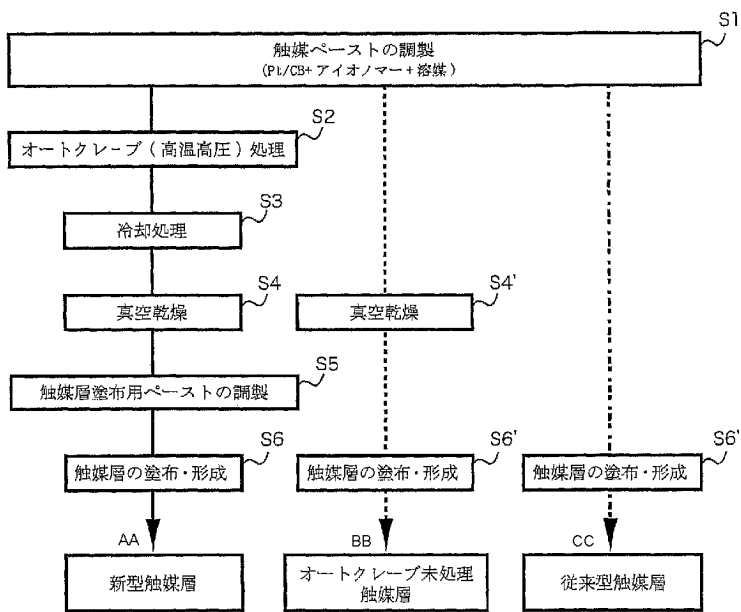
(74) 代理人: 石川英毅, 外 (ISHIKAWA, Hidetake et al.);
〒2150012 神奈川県川崎市麻生区東百合丘3丁目
26番1-114号 Kanagawa (JP).

(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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH,
BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG,
MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM,
PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL,

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING GAS DIFFUSION ELECTRODE, GAS DIFFUSION ELECTRODE, AND
MEMBRANE ELECTRODE ASSEMBLY COMPRISING THE GAS DIFFUSION ELECTRODE

(54) 発明の名称: ガス拡散電極の製造方法、及びガス拡散電極、並びにそれを備えた膜電極接合体



- AA. NEW-TYPE CATALYST LAYER
- BB. UNAUTOCLAVED CATALYST LAYER
- CC. CONVENTIONAL CATALYST LAYER
- S1. PREPARATION OF CATALYST PASTE
(Pt/CB + IONOMER + SOLVENT)
- S2. AUTOCLAVE (HIGH-TEMP. AND HIGH-PRESSURE) TREATMENT
- S3. COOLING TREATMENT
- S4. VACUUM DRYING
- S4'. VACUUM DRYING
- S5. PREPARATION OF PASTE FOR CATALYST LAYER COATING
- S6. COATING/FORMATION OF CATALYST LAYER
- S6'. COATING/FORMATION OF CATALYST LAYER
- S6''. COATING/FORMATION OF CATALYST LAYER

(57) Abstract: Hydrogen ions produced
in an anode catalyst layer can be efficiently
conducted to an electrolyte membrane by
adopting a gas diffusion layer and/or a
catalyst layer, comprising an ion-conductive
polymer material (an ionomer) substantially
evenly covering the inner wall of pores
(primary pores) within primary aggregates
of carbon on which a metal catalyst has
been support. Further, hydrogen ions can
be allowed to efficiently arrive at a cathode
catalyst layer, a lowering in material diffusion
speed of oxygen and water as a reactant and
a product in the cathode electrode can be
suppressed, and the percentage utilization of
the metal catalyst can be improved.

(57) 要約: 金属触媒が担持されたカーボ
ンの一次凝集体の内部の細孔 (一次孔)
の内壁にイオン導電性高分子材料 (ア
イオノマー) が略均一に被覆されたガス
拡散層及び/又は触媒層とすることによ
り、アノード触媒層で生じた水素イオン
を効率よく電解質膜まで導電させること
ができる。また、カソード触媒層に水素
イオンを効率よく到達させ、カソード電
極における反応物や生成物である酸素お
よび水の物質拡散速度の低下を抑制し、
金属触媒の利用率の向上を図ることがで
きる。

WO 2007/126153 A1



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

TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可
能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD,
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK,

添付公開書類:

— 国際調査報告書

— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受
領の際には再公開される。

2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

ガス拡散電極の製造方法、及びガス拡散電極、並びにそれを備えた膜電極接合体

5 技術分野

本発明は、ガス拡散電極の製造方法、及びガス拡散電極に関し、特に有機溶媒に可溶性イオン導電性高分子材料（以下、アイオノマー）が、金属触媒が担持されたカーボンの一次凝集体の内部の細孔（以下、一次孔）にまで入ることにより、触媒の利用率を向上させたガス拡散電極の製造方法、及びガス拡散電極に
10 関する。

背景技術

固体高分子形燃料電池（以下、PEFC）は、燃料電池自動車、定置用コージェネレーション、携帯機器用の電源として研究開発が進められている。PEFC の心臓
15 部は、図 1 に示すように、水素イオン（ H^+ ）導電性の高分子電解質膜を 2 枚のガス拡散電極でサンドイッチした膜電極接合体（MEA）である。

ガス拡散電極の触媒層では、燃料極（アノード触媒層）で水素の酸化（ $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ ）、空気極（カソード触媒層）で酸素の還元（ $2H^+ + 1/2 O_2 + 2e^- \rightarrow H_2O$ ）がおこる。電極触媒としては、カーボンブラック（以下、CB）等の導電体からなる担体に白
20 金を主体とする数ナノメートルの活性金属触媒粒子、例えば白金とカーボンブラック（以下、Pt/CB）、プラチナ・ルテニウムとカーボンブラック（Pt-Ru/CB）が用いられている。しかし、白金は高価であるため、その使用量を低減するとともに、その利用率を高めることが求められている。

PEFC のカソード触媒層において、触媒利用率を高めるためには水素イオンを
25 触媒粒子に効率的に供給する必要があるが、水素イオンはアイオノマーを介し

て触媒粒子に到達するため、触媒粒子をアイオノマーで被覆する必要がある。

アノード触媒層では、水素やメタノールを酸化して生じた水素イオンを電解質膜まで導電させるため、ガス拡散層をアイオノマーで同様に被覆する必要がある。ここで、アイオノマー被覆が厚くなると H⁺導電性は高くなるが、反応物
5 や生成物の物質拡散が遅くなる。逆に、被覆が薄くなると、物質拡散速度が高くなるが、H⁺導電性が低くなる。従って、これらのバランスの取れたガス拡散電極が求められている。

従来のガス拡散電極の製造方法としては、Pt/CB 触媒粒子とアイオノマーと溶媒とを適切な割合で混合したペーストを作製し、これを電解質膜に直接、又は
10 ガス拡散層に塗布する方法がとられてきた。

一般に Pt/CB 触媒には二種類の細孔が存在する。一つは、Pt/CB 一次凝集体(これ以上分離できない最小の触媒単位)内部の一次孔(約 100nm 以下のサイズ)であり、もう一つは凝集体間の二次孔(100nm 超)の二つである。通常、Pt 触媒の 90% は一次孔の内壁に担持されている。しかし、図 2 A に示すように、アイオノマー
15 同士は凝集しやすいため、一次孔内部にアイオノマーが入り込むことができない。

これを改善する方法として、ペースト内のアイオノマー濃度を上げる方法があるが、所定の濃度を超えると二次孔まで充填されて、カソード電極で生成される酸素や水の物質拡散が阻害されるという問題がある。

20 さらに、アイオノマー濃度の上昇と共にペーストの粘度が高くなり、被覆が不均一になる、あるいは、乾燥時の粘度変化によりアイオノマー膜厚が不均一になるという問題があった。このため、従来法でのカソード触媒利用率は、約 20% 程度の低いレベルにとどまっていた。

これらの問題を解決する先行技術として、特開 2005-190712 号公報では触媒
25 利用率の異なる二つ以上の電極触媒の混合した触媒担持電極を提案している。

しかし、これは一次凝集体の内部にアイオノマーが入らないことによる触媒利用率の低下を解決するものではなく、かかる問題を解決する先行技術はない。

そこで本発明は、一次孔内部にまでアイオノマーを侵入させることにより、アノード触媒層で生じた水素イオンを効率よく電解質膜まで導電させることを
5 目的とし、また、カソード触媒層に水素イオンを効率よく到達させ、カソード電極における反応物や生成物である酸素および水の物質拡散速度の低下を抑制し、金属触媒の利用率の向上を図ることを目的とする。

発明の開示

10 本発明は、金属触媒が担持されたカーボンブラックの一次凝集体を含むガス拡散層及び／又は触媒層を備えたガス拡散電極であって、前記一次凝集体の内部の細孔（以下、一次孔）の内壁にイオン導電性高分子材料（以下、アイオノマー）が略均一に被覆されていることを特徴とする。これにより、例えば PEFC
15 においては、アノード触媒層で生じた水素イオンを効率よく、電解質膜まで導電させることができる。

前記一次孔の口径が 100nm 以下であることは好適である。また、前記金属触媒の 80%以上が前記一次孔内の内壁に担持されていることは好ましく、前記アイオノマーと前記カーボンブラックの重量比が 0.7 以上であることは好適である。

本発明は、金属触媒を担持するカーボンブラックに、イオン導電性高分子材
20 料（以下、アイオノマー）と溶媒とを加えてペースト状とし、前記ペーストを加熱処理し、前記アイオノマーの集合体を離散せしめ、冷却処理後に得られた粉体を溶媒と混合し触媒ペーストとし、前記触媒ペーストをガス拡散電極用基板に被覆し作成することを特徴とする。前記ペーストを加熱処理することにより、アイオノマーの分子サイズが小さくなり、一次凝集体の細孔にアイオノ
25 マーが侵入できる。

また、前記加熱処理を高気圧中で行うことは好適であり、また冷却処理を急冷で行うことは好ましい。また、前記加熱処理温度が 80℃から 250℃であることは好適であり、前記加熱処理を 10 気圧以上の高気圧中で行うことは好ましい。

本発明は、金属触媒を担持するカーボンブラックに、イオン導電性高分子材料（以下、アイオノマー）と溶媒とを加えてペースト状とし、前記ペーストを真空乾燥し、前記アイオノマーの集合体を分散せしめ、得られた粉体を溶媒と混合し触媒ペーストとし、前記触媒ペーストをガス拡散電極用基板に被覆し作成することを特徴とする。前記ペーストを真空乾燥することにより、アイオノマーの分子サイズが小さくなり、一次凝集体の細孔にまでアイオノマーが侵入
5
10
15
20
25

ことができる。
本発明によれば、一次凝集体の一次孔内部にまでアイオノマーを侵入させることができる。この結果、アノード触媒層で生じた水素イオンを効率よく電解質膜まで導電させることができる。また、水素イオンをカソード触媒層に効率よく到達させることができるとともに、カソード電極における反応物や生成物の物質拡散速度の低下を抑制できる。

図面の簡単な説明

図 1 は、固体高分子形燃料電池の膜電極接合体を示した図である。

図 2 A および図 2 B は、アイオノマーが被覆された触媒層の様子を模式的
20
25

図 3 は、触媒層の製造方法のフローチャートである。

図 4 は、固体高分子形燃料電池カソード触媒層の電流－電位特性を示した
グラフである。

図 5 A ～図 5 E は、固体高分子形燃料電池カソード触媒層の特性を示した
25
グラフである。

図 6 は、触媒層の細孔体積を示したグラフである。

図 7 A～7 C は、触媒粉末の STEM 写真である。

図 8 A～8 D は、銀イオン交換したナフィオン-Pt/CB 触媒粉末の STEM 写真である。

5

発明を実施するための最良の形態

図 2 B は、本発明により製造される一次凝集体の一次孔内部までアイオノマーが入り込み、一次孔の内壁にアイオノマーが均一に被覆された様子を示した概念図である。図 3 は本発明の製造工程のフローチャートを示したものである。

10 図 3 に示す通り、先ず、アイオノマーと、Pt/CB 触媒粉末と溶媒とを適切な割合で混合してペーストを調製する (S1)。ここで、アイオノマーとしては、例えば、ナフィオン、フレミオン、アシプレックスなどのポリ・パーフルオロスルホン酸、スルホン酸やホスホン酸を付与した炭化水素系高分子(ポリイミド、ポリエーテル、ポリアリレンエーテルスルホン、ポリフェニレン、ポリホスファゼン、ポリベンズイミダゾールなど)、酸化ケイ素やポリタングステン酸等の無機材料と有機高分子の無機-有機ハイブリッド電解質が好適である。

15 溶媒としては、例えばメタノール、エタノール、2-プロパノールなどの低級アルコールやアセトン等が好適である。また、例えば 20°C 付近の室温で乾燥させるときには適切な乾燥速度に制御できる 2-プロパノールと水の混合溶媒が好ましい。

次に、ペーストを高温高圧雰囲気(オートクレーブ)で処理することにより、アイオノマーの有効サイズ(分子サイズ)を小さくして、一次凝集体内部の一次孔にまでアイオノマーが均一に被覆されるようにする (S2)。

次に、高温のまま溶媒ガスを抜いて常圧に戻し、急冷して均一な被覆状態を
25 保持する (S3)。そして、真空乾燥してアイオノマーが被覆された Pt/CB 粉末を

得る (S4)。次に、調製された粉末を溶媒に再分散してペーストを調製し (S5)、ペーストを塗布して触媒層を形成する (S6)。これにより触媒層 (新型触媒層) を製造する。

上記製造工程において、高温高圧雰囲気 (オートクレーブ) 処理 (S2)、冷却
5 処理 (S3)、及び、触媒層塗布用ペーストの調整 (S5) の工程を省略して触媒層を製造する、S1、S4'、S6' のプロセスでも、従来の触媒層よりもアイオノマーが一次孔内部に入り込んだ触媒層を製造することができる。なお、従来の触媒層の製造プロセスは、S1、S6'' である。

10 実施例

アイオノマーとしてナフィオン、金属触媒として白金を用い、ナフィオン/カーボン重量比が 0.7、0.5 mg-Pt/cm² のガス拡散電極を以下のようにして製造した。

15 先ず、次のようにして触媒ペーストの調製を行った。ボールミル用ジルコニアポットに 2-プロパノール (関東化学株式会社製特級試薬) 4.0g、純水 4.0g とナフィオンアルコール溶液 (デュポン株式会社, DE-521, ナフィオン 5wt%) 7.0g を入れた。これに Pt/CB 触媒 (田中貴金属工業株式会社, TEC10E50E, 46.3wt% Pt) 0.93 g を少量ずつ加え、遊星型ボールミル (フリッチュ・ジャパン株式会社, P-7 型) で 270rpm で 2 時間混合した。

20 次に、オートクレーブ処理として、上記のペーストを窒素ガスを満たしたグローブボックス (アズワン株式会社製) 中で、容量 70mL の弗素樹脂系容器に移してオートクレーブ (SUS 加圧分解容器, 株式会社 ヤナコ機器開発研究所製, AD-70) に密閉し、200℃で 2 時間加熱した。この処理中の容器内圧力は約 18 気圧と推定された。

25 次に、急冷処理として、SUS 容器のフタをゆるめて溶媒蒸気を逃がして常圧に

戻し、容器を水で急冷した。

次に、真空乾燥処理として、上記の処理により得られたペーストをガラス製ビーカーに移し、真空乾燥機(ヤマト科学株式会社, DP-23)にて 90°Cで 3 時間乾燥し、塊状のナフィオン被覆 Pt/CB を作成した。

5 次に、触媒層塗布用ペーストの調製として、塊状のナフィオン被覆 Pt/CB をボールミル用ジルコニアポットに入れて、遊星型ボールミルにて 270rpm で 1 時間粉碎してナフィオン被覆 Pt/CB 粉末を得た。この 0.64g に 2-プロパノール 3.0g と純水 3.0g を加え、遊星型ボールミルで 270rpm で 2 時間よく混合して触媒層塗布用ペーストを作成した。

10 次に、ガス拡散層付きカーボンペーパーへの触媒層の塗布として、触媒層塗布用ペーストを撥水化カーボンペーパー上のガス拡散層にバーコーターにより塗布した。室温で乾燥後、プログラムホットプレス機にて、室温、1 MPa で 30 秒間コールド(冷間)プレスした。100°Cで 1 晩処理した後、プログラムホットプレス機にて、140°C、1.2 MPa で 3 分間ホットプレスした。このようにして得た
15 触媒層の Pt 担持量は $0.5 \pm 0.02\text{mg}/\text{cm}^2$ であり、触媒層中ナフィオン・アイオノマーとカーボンの重量比 N/C = 0.7 であった。

これらの工程とは別に、比較対象として、最初に調製したペーストをそのまま撥水化カーボンペーパー上のガス拡散層にバーコーターにより塗布し、これを真空乾燥してガス拡散電極(オートクレーブ未処理触媒層)を作成した。

20 なお、ナフィオン被覆 Pt/CB と溶媒との正確な混合比を必要としない、例えば粘度測定等により制御する場合などは、真空乾燥の工程を省略することも可能である。また、ペースト組成を適切に変えることにより、転写法(デカール法)やスプレー法などにより、電解質膜に直接触媒層を形成することも可能である。

25 ガス拡散層付きカーボンペーパー(CP, 東レ株式会社, TGP-H-120, 厚さ

350 μm)の撥水化処理を次のようにして行った。CP をテトラフルオロエチレンーヘキサフルオロピロピレン懸濁液 (FEP 懸濁液: ダイキン工業株式会社, ND-1) に浸漬後、60°C加熱乾燥を繰り返して、FEP 量を 15wt%に調節した。

FEP 懸濁液に含まれている界面活性剤(ロームアンドハースジャパン株式会社, Triton X-100)を取り除くために2-プロパノールに浸漬して超音波洗浄機中で洗浄した。そして、300°Cで30分間加熱してFEPを固着させた。

次に、上記のFEP処理したCPの片面にガス拡散層を調製した。界面活性剤(Triton X-100)、ポリテトラフルオロエチレン懸濁液(PTFE懸濁液: 三井・デュポンフルオロケミカル株式会社)とカーボンブラック(CB, 電気化学工業株式会社, デンカブラック)を、CB/PTFE/Triton X-100=1/0.667/4.2(重量比)となるように混合し、遊星型ボールミルにて270rpmで2時間混合した。これをバーコーター(RK Print Coat Instrument Ltd., K101 control coater, Bar No.4)にて、撥水化処理したカーボンペーパーに塗布し、60°Cで1時間乾燥させた。

次に、界面活性剤(Triton X-100)を取り除くために、2-プロパノールに浸漬して超音波洗浄機中で洗浄した。これをプログラムホットプレス機(東邦工業株式会社製、TCM2.5)にて360°C、0.3 MPaで3秒間ホットプレスし、純水で急冷した。かくしてPTFE+CB = 1.05 \pm 0.05 mg/cm²のガス拡散層を有する撥水化カーボンペーパーを得た。

20 比較例

(1) 触媒層の性能試験

電解質膜にはナフィオン112膜(デュポン株式会社, 厚さ50 μm)を用いた。使用前に、60°Cの3%過酸化水素水で処理して有機不純物を除去し、60°Cの1モル/Lの硝酸水溶液でプロトン化した。その後、60°Cの温水が中性になるまで繰り返し洗浄した。上記のガス拡散電極も同様にして処理した。2枚のガス拡散電極

(有効面積 3cm^2) でナフィオン 112 膜を挟み、プログラムホットプレス機にて、
120°C、0.98MPa で 10 秒間ホットプレスして膜電極接合体(MEA)を得た。アノー
ド触媒層(燃料極)とカソード触媒層(空気極)の分極特性を分離して測定するた
めに、可逆水素電極(RHE)を取り付けた。MEA はガス流路溝付きグラファイトブ
5 ロックを有する試験セルにセットした。

セル運転温度は $T_{\text{cell}} = 80^\circ\text{C}$ で、加圧せず常圧で運転した。燃料には純水素を
90°C で加湿して 200mL/min の一定流速で供給した。酸化剤には純酸素
(100mL/min) または空気(500 mL/min) を 50°C で加湿して供給した。これら反応ガ
スの利用率は $1\text{A}/\text{cm}^2$ で 11% に相当する。試験セルの電流-電位特性は、電流遮
10 断機能付き電子負荷(Scribner 製 890C) を備えた単セル試験装置(株式会社東陽
テクニカ)で測定した。

酸化剤に酸素ガスを用いた場合の電流-カソード電位特性を図 4 に示す。図
には示していないが、アノード特性は触媒層の製法や組成によらず、 $1\text{A}/\text{cm}^2$ の
電流密度まで分極損失は無視できるほど小さかった。他方、カソード特性はオ
15 ートクレーブ処理を行った新型触媒層(本製法)で $N/C=0.7$ と 1.0 で、すべての
電流密度域で顕著に向上した。

図 5 A はカソード触媒層中の白金の質量活性、図 5 B はターフェル勾配、図
5 C は MEA のオーム抵抗、図 5 D は酸素ゲイン、ならびに図 5 E は 0.75V にお
ける電流密度と N/C との関数を示す。質量活性は、 0.9V (vs. RHE、オーム損除
20 去)における白金触媒使用量あたりの電流値 (A g^{-1}) で定義され、触媒利用率の尺
度となる。

従来型触媒層に比べて、真空乾燥処理を行ったオートクレーブ未処理触媒層
は、約 2 倍高い質量活性を有している。オートクレーブ処理を行った新型触媒
層では、 $N/C \geq 0.7$ 以上で極めて高い質量活性 42A g^{-1} に達している。これは、
25 同じ組成でのオートクレーブ未処理触媒層の約 1.4 倍、従来型の約 2.8 倍も高

い値であり、本製法の有効性を明確に示している。

図 5 B の分極特性のターフェル勾配は、いずれの触媒層でも $N/C \geq 0.7$ で、電荷移動律速の理論値である約 70mV decade^{-1} に達し、利用されている触媒まではプロトンと酸素ガスが十分に供給されていることを示している。 $N/C=0.5$ での
5 大きなターフェル勾配と比較的大きなオーム抵抗 (図 5 C) はアイオノマーによるプロトン導電ネットワークの不十分さを示している。

図 5 D の酸素ゲインは酸素ガスを用いた場合と空気を用いた場合の電流密度 0.5A/cm^2 における電位差として定義され、電極のガス拡散性の指標である。新型触媒層では $N/C = 0.7$ で極小値に達しており、これよりもアイオノマーを増
10 やすと酸素ガス拡散が阻害されることを示している。これらの総合性能として、図 5 E に示すとおり、 0.75V における電流密度は、新型触媒層の $N/C=0.7$ で 1A/cm^2 を越える最高値に達しており実用的に十分高い性能を有していることが証明された。

(2) 触媒層の細孔分布

15 触媒層の細孔分布は水銀ポロシメータ (島津マイクロメトリックス, Autopore II 9220) により測定した。Pt/CB 一次凝集体内部の一次孔 (100nm 以下) と、凝集体間の二次孔 (100nm 超) が観測された。図 6 には、一次孔充填率の N/C 依存性を示す。Pt 触媒の約 90% が存在する一次孔の充填率は、 N/C の増加とともに増加していることが示された。オートクレーブ処理により、一次孔充填率が高められ
20 ており、これが先に示した高い触媒利用率をもたらしている。

(3) 触媒層粉末の走査透過電子顕微鏡 (TEM) 観察

STEM 観察用試料は以下のようにして調製した。少量の触媒粉末を包埋用導電性エポキシ樹脂 (シェルケミカルズジャパン株式会社, EPON815) と混合し 60°C で 24 時間固化させた。これをマイクロトーム [ライカマイクロシステムズ株式会社,
25 ウルトラマイクロトーム (ダイヤモンドナイフ付き)] にて超薄片切片を得た。超

薄片切片は、走査透過電子顕微鏡(株式会社日立ハイテクノロジーズ HD-2300, 加速電圧 200kV)で観察した。

図 7 Aはアイオノマー被覆のない Pt/CB の STEM 写真である。一次粒径約 30nm のカーボンブラック粒子が連なった一次凝集体に粒径 2-3nm の Pt 触媒(濃い黒のスポット)が高分散されている。図 7 A中の(a)は典型的な一次孔を、(b)は二次孔を示している。N/C = 0.7 でナフィオンを被覆し、オートクレーブ未処理の触媒が図 7 B、オートクレーブ処理した触媒が図 7 Cである。図 7 Cでは図 7 Aや図 7 Bよりも、Pt 粒子のサイズがわずかに大きく見えるものの、それほど大きな差異は観察されなかった。

次に、ナフィオンを被覆した Pt/CB 触媒を硝酸銀水溶液で処理後によく水洗して、スルホン酸基のプロトンを電子線吸収係数の大きい Ag^+ イオンで交換し、アイオノマーの分布を走査透過電子顕微鏡(TEM)により観察した。図 8 Aおよび図 8 Bがオートクレーブ未処理の触媒、図 8 Cおよび図 8 Dがオートクレーブ処理した触媒であり、N/C はともに 0.7 で同じである。また、図 8 Aおよび図 8 Cが低倍率(観察倍率 10 万倍)、図 8 Bおよび図 8 Dが高倍率(20 万倍)である。

ナフィオンのスルホン酸基に Ag^+ イオンを付けたオートクレーブ未処理の触媒(図 8 A, 図 8 B)では、図 7 A~7 Cでは見られなかったような黒い塊(図中の矢印で示すようなパッチ)が Pt/CB に付着している。この塊状物質はプロトン型ナフィオン・アイオノマー被覆 Pt/CB の STEM 写真には見られなかったもので、 Ag^+ イオン交換ナフィオン・アイオノマーに帰属できる。

図 8 Aおよび図 8 B(オートクレーブ未処理)と図 8 Cおよび図 8 D(オートクレーブ処理)の STEM 写真を見比べると、明らかに、オートクレーブ処理により、アイオノマーが均一に分布していることがわかる。

先の図 7 Cで Pt 粒子のサイズがやや大きく見えたのは、均一に被覆されたナフィオン・アイオノマーによって電子線が散乱されたためと解釈される。以上

のように、本発明の製造法により、アイオノマーを Pt/CB 触媒に均一に被覆できることが走査透過電子顕微鏡(TEM)による観察により明確に示すことができた。

本明細書は、2006年4月27日出願の特願2006-122794に基

5 づく。この内容はすべてここに含めておく。

請求の範囲

1. 金属触媒が担持されたカーボンブラックの一次凝集体を含むガス拡散層及び／又は触媒層を備えたガス拡散電極であって、
前記一次凝集体の内部の細孔（以下、一次孔）の内壁にイオン導電性高分子材料（以下、アイオノマー）が略均一に被覆されていることを特徴とするガス拡散電極。
5
2. 前記一次孔の口径は 100nm 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載のガス拡散電極。
3. 前記金属触媒の 80%以上が前記一次孔内の内壁に担持されていることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のガス拡散電極。
10
4. 前記アイオノマーと前記カーボンブラックの重量比が 0.7 以上であることを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれかに記載のガス拡散電極。
5. 請求項 1 から 4 のいずれかに記載のガス拡散電極を備えた膜電極接合体。
6. 請求項 1 から 4 のいずれかに記載のガス拡散電極がカソード電極であることを特徴とする膜電極接合体。
15
7. 請求項 5 又は 6 に記載の膜電極接合体を備えた燃料電池。
8. 金属触媒を担持するカーボンブラックに、イオン導電性高分子材料（以下、アイオノマー）と溶媒とを加えてペースト状とし、
前記ペーストを加熱処理し、前記アイオノマーの集合体を離散せしめ、
20 冷却処理後に得られた粉体を溶媒と混合し触媒ペーストとし、
前記触媒ペーストをガス拡散電極用基板に被覆し作成することを特徴とするガス拡散電極の製造方法。
9. 前記加熱処理を高気圧中で行うことを特徴とする請求項 8 に記載のガス拡散電極の製造方法。

10. 前記冷却処理を急冷で行うことを特徴とする請求項8又は9に記載のガス拡散電極の製造方法。
11. 前記加熱処理温度が80℃から250℃であることを特徴とする請求項10に記載のガス拡散電極の製造方法。
- 5 12. 前記高気圧は10気圧以上であることを特徴とする請求項8から11のいずれかに記載のガス拡散電極の製造方法。
13. 金属触媒を担持するカーボンブラックに、イオン導電性高分子材料（以下、アイオノマー）と溶媒とを加えてペースト状とし、
前記ペーストを真空乾燥し、前記アイオノマーの集合体を離散せしめ、
10 得られた粉体を溶媒と混合し触媒ペーストとし、
前記触媒ペーストをガス拡散電極用基板に被覆し作成することを特徴とするガス拡散電極の製造方法。

図1

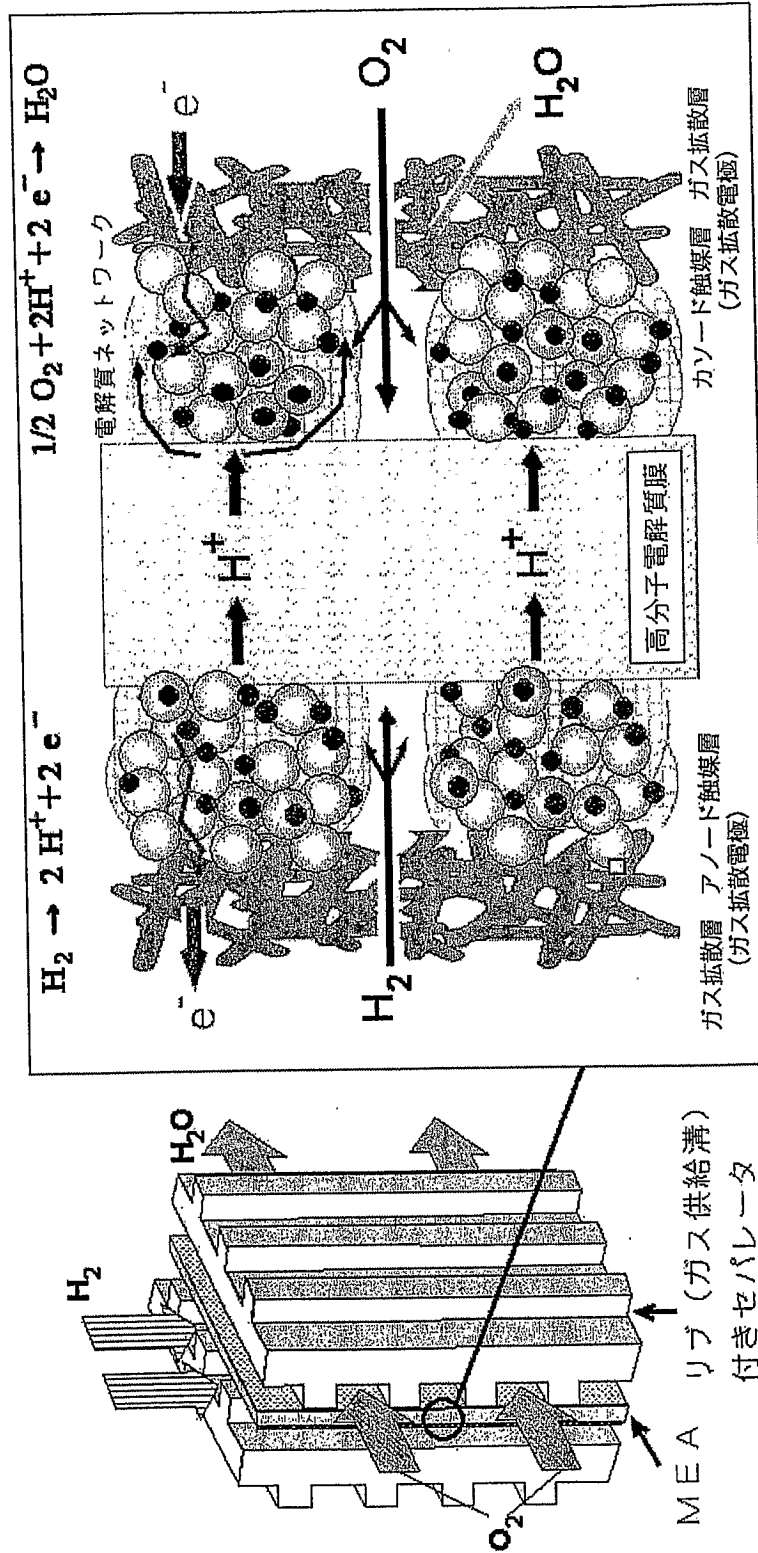


図2A

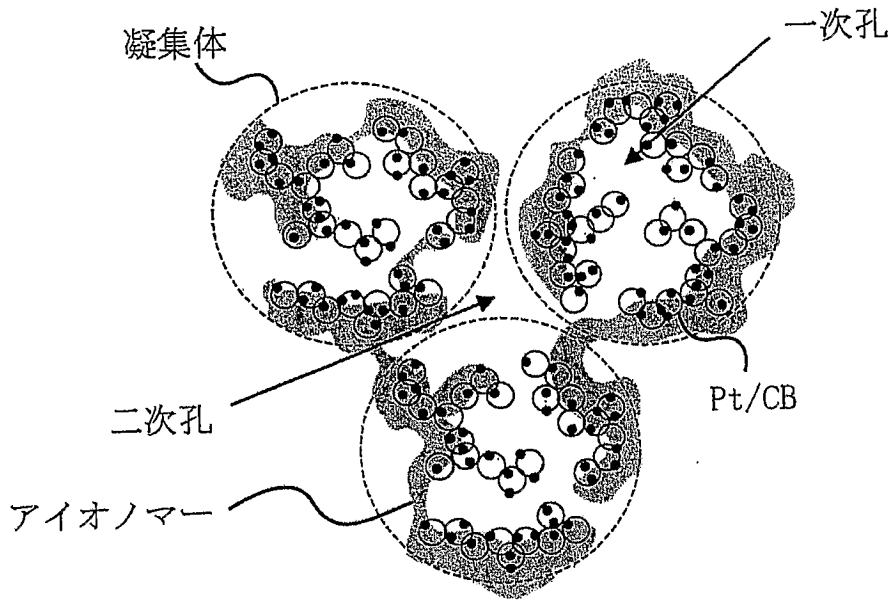


図2B

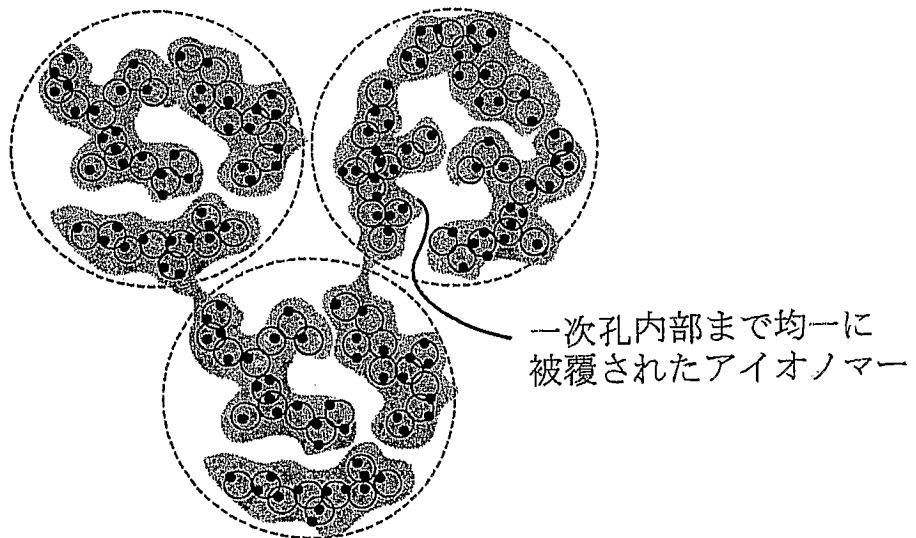


図3

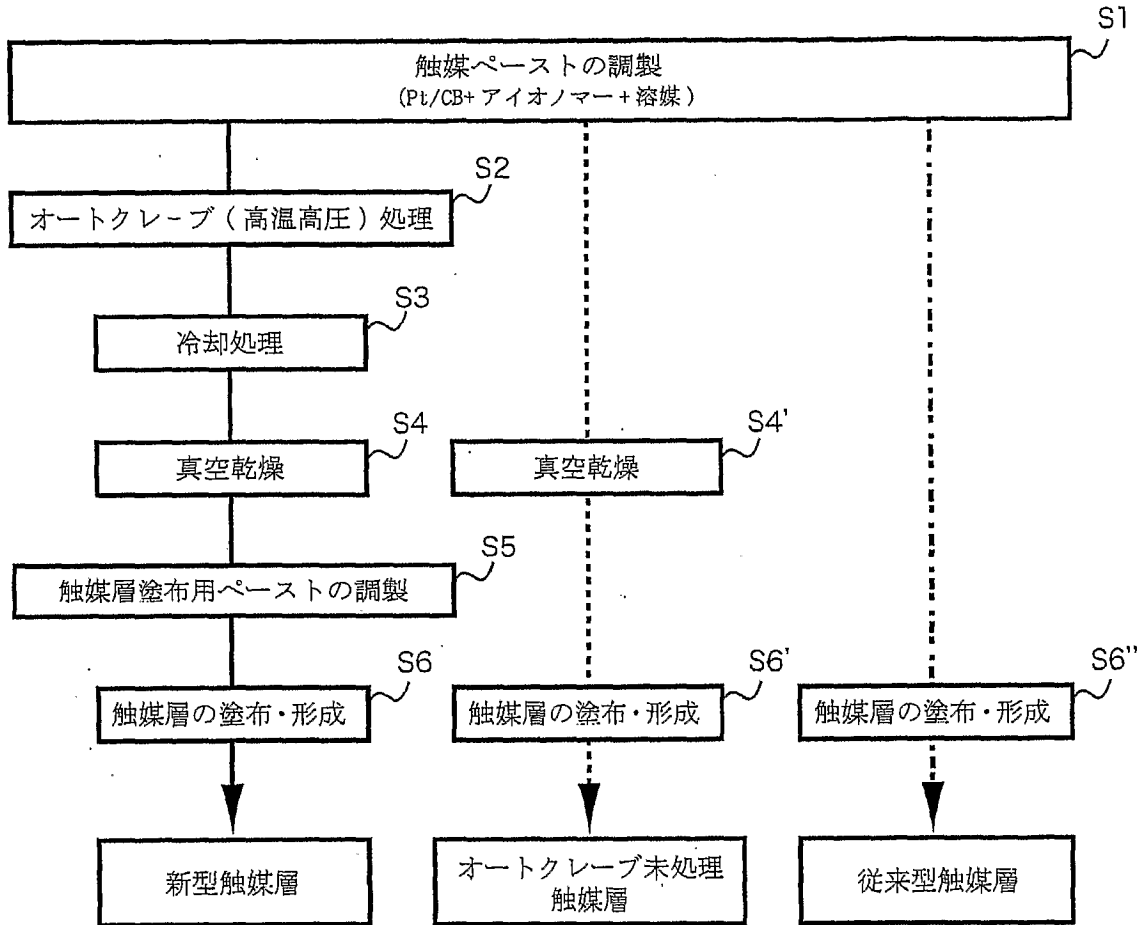


図4

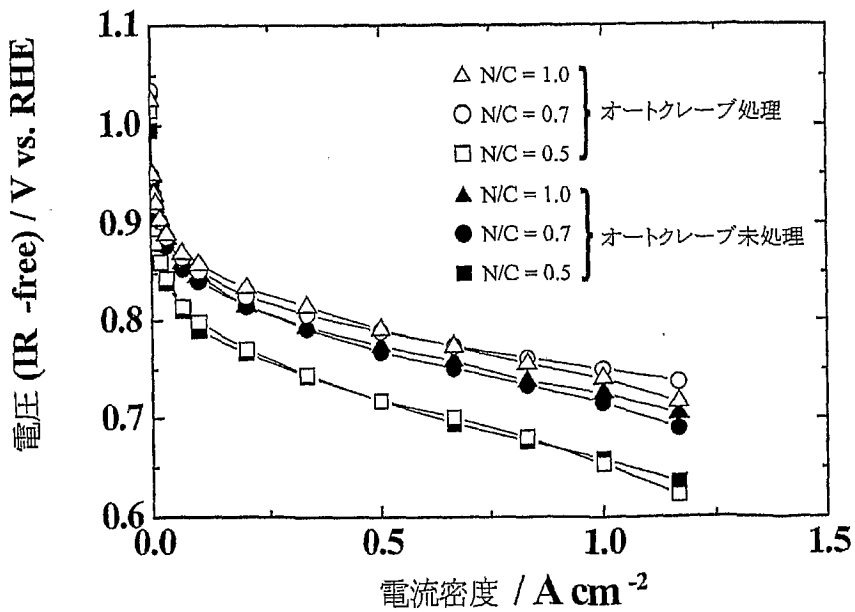


図5A

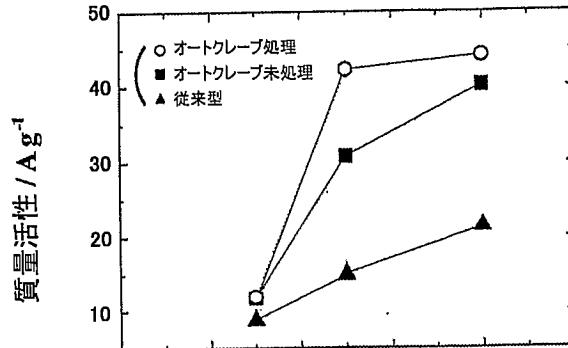


図5B

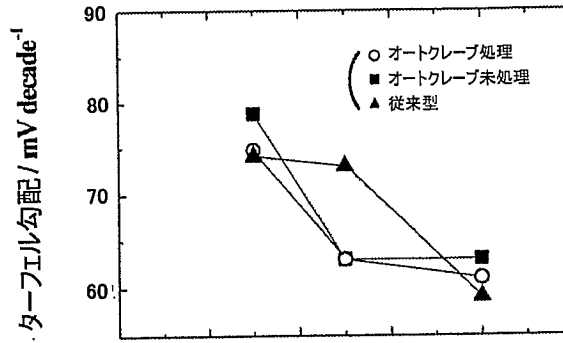


図5C

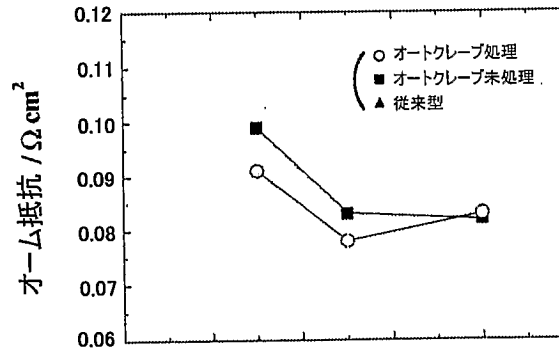


図5D

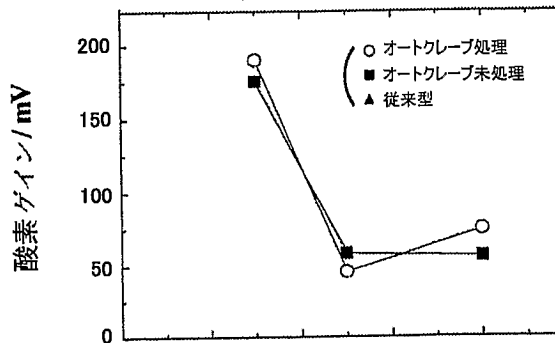


図5E

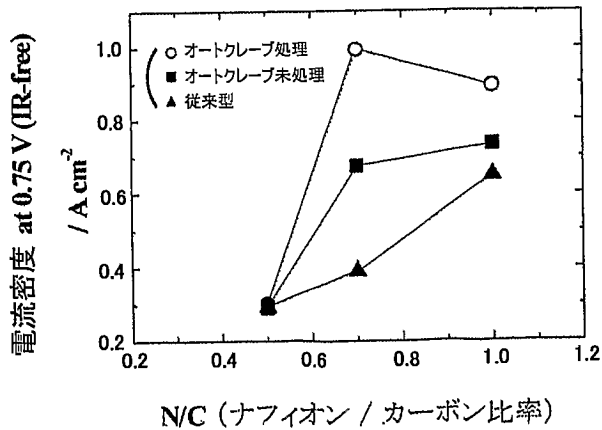


図6

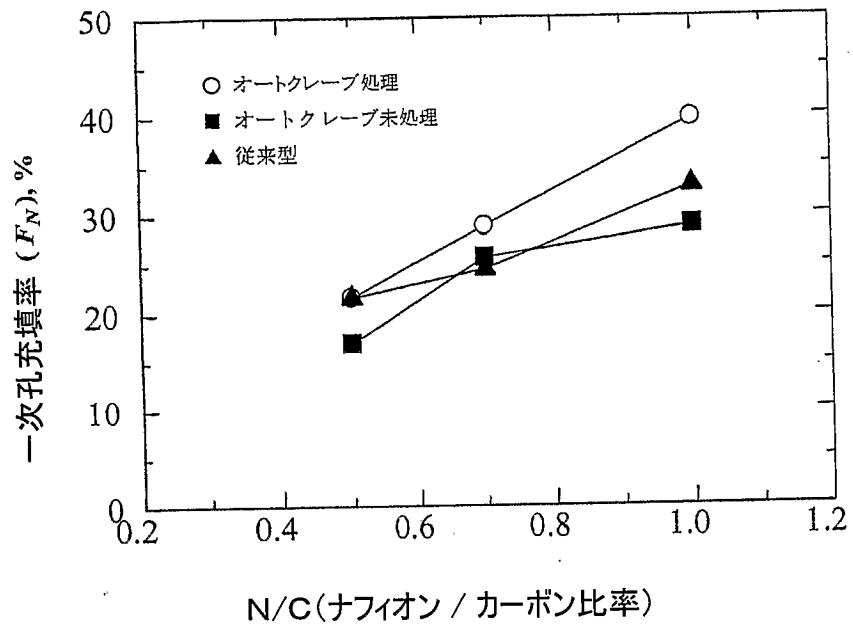


図7A

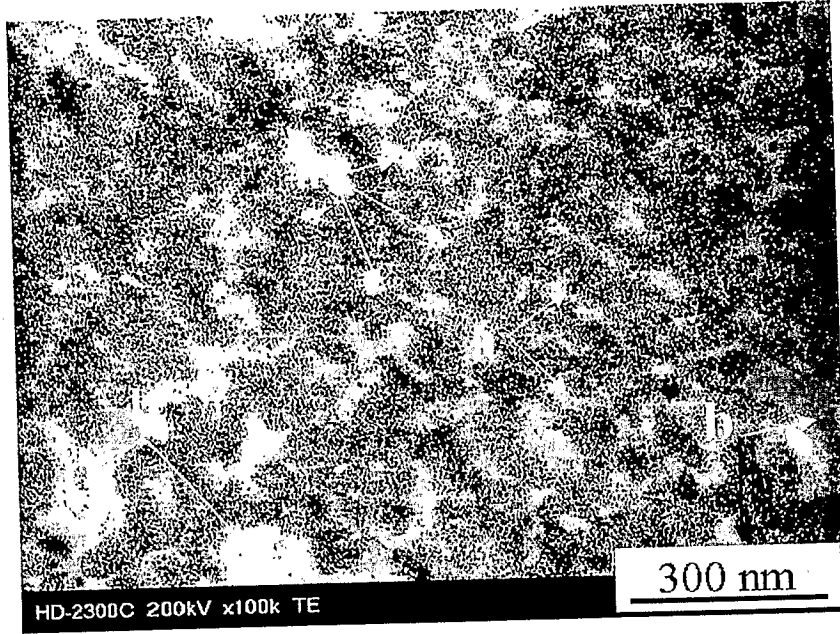
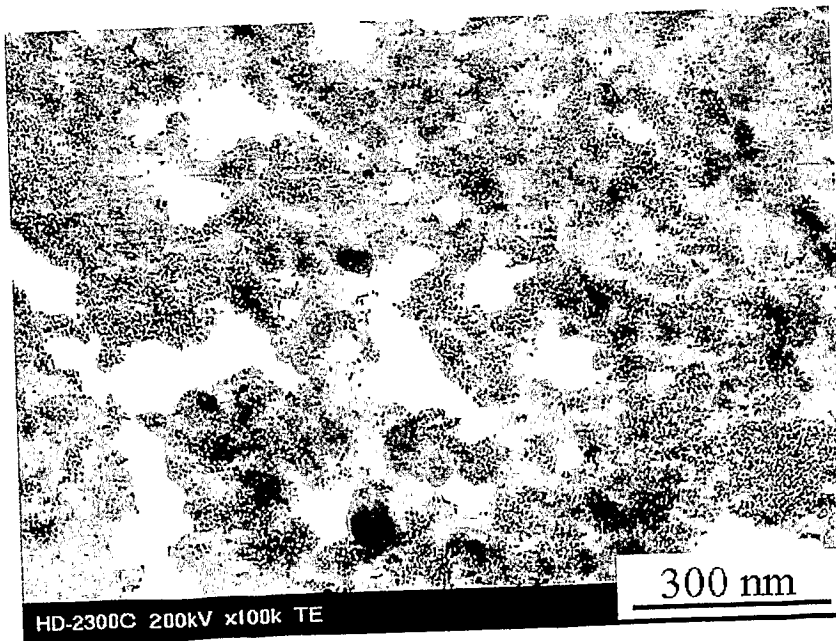
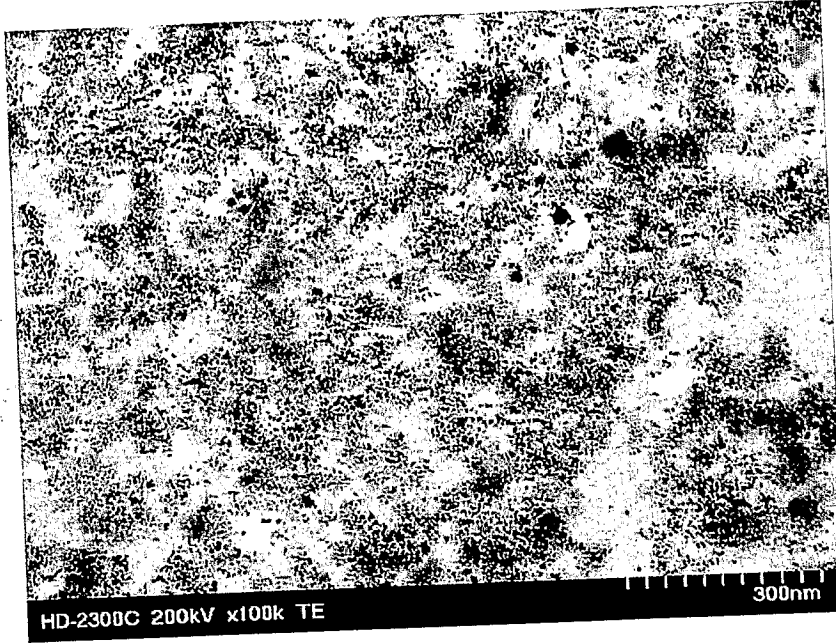


図7B



7/9

図7C



8/9

図8A

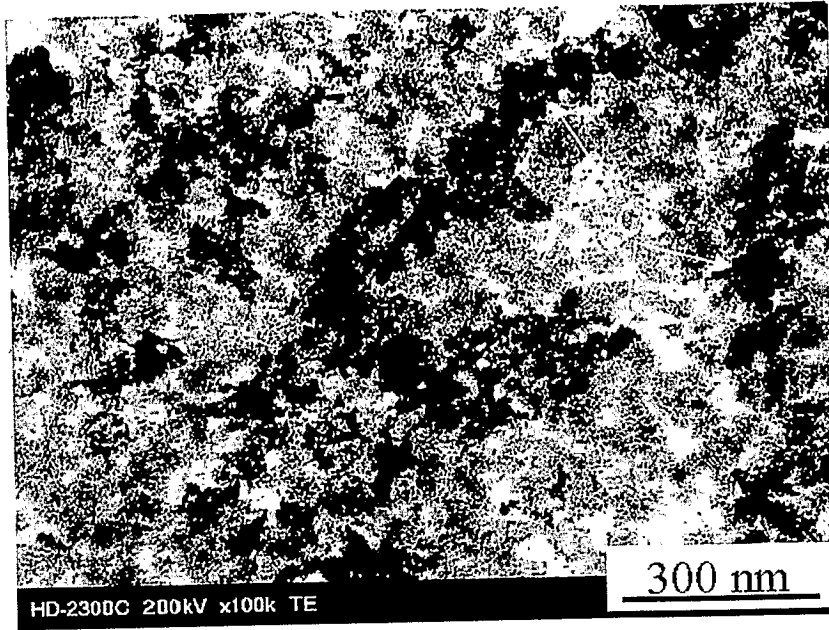
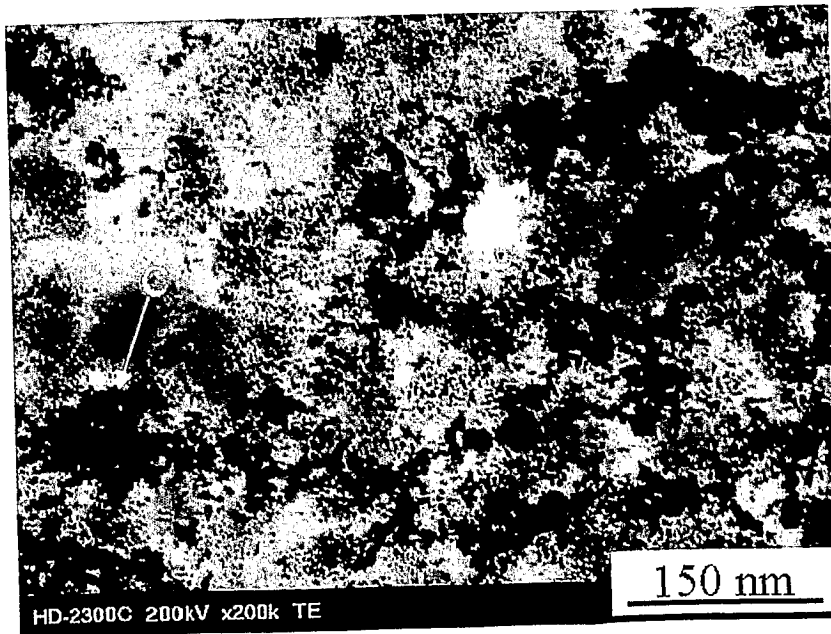


図8B



9/9

図8C

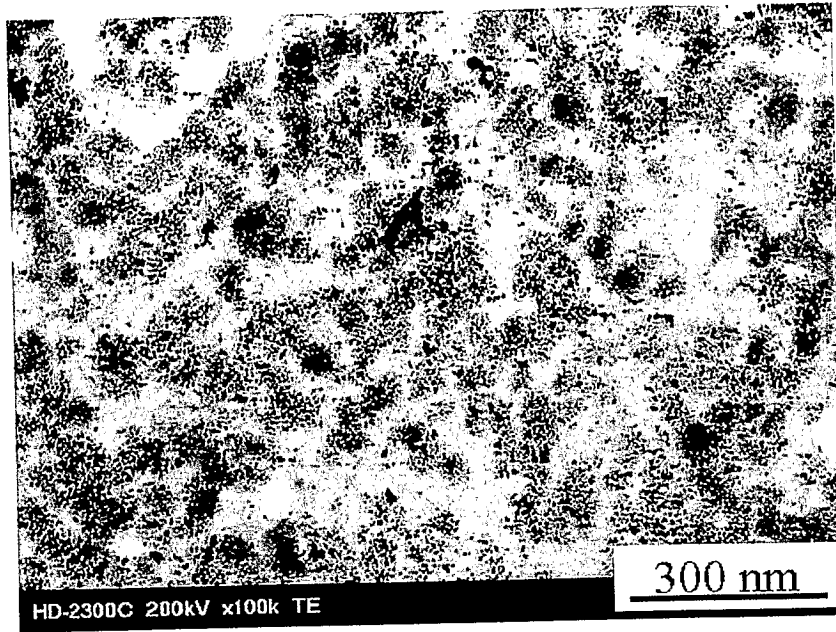
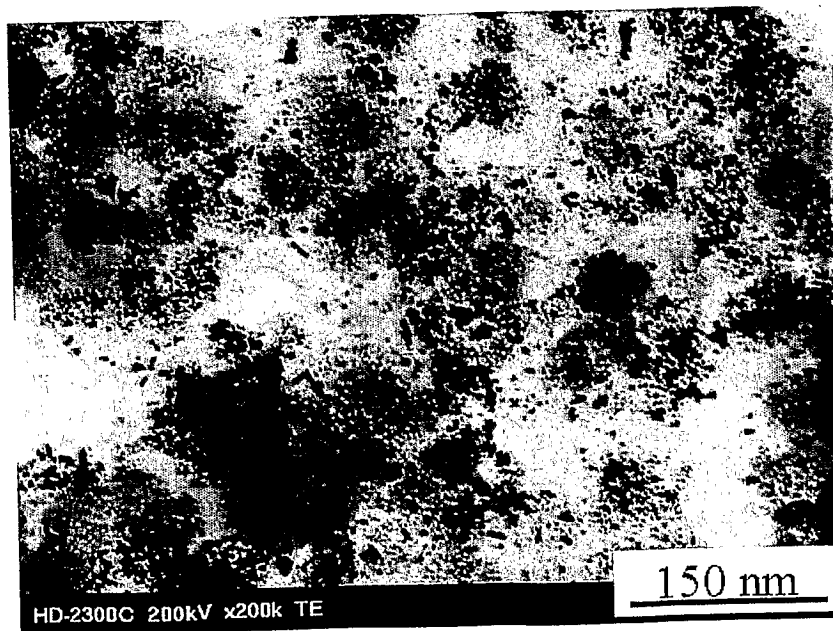


図8D



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2007/059554

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M4/86(2006.01) i, H01M4/88(2006.01) i, H01M8/02(2006.01) i, H01M8/10(2006.01) i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01M4/86, H01M4/88, H01M8/02, H01M8/10

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

<i>Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1922-1996</i>	<i>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</i>	<i>1996-2007</i>
<i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1971-2007</i>	<i>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1994-2007</i>

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2005-032668 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 03 February, 2005 (03.02.05), Claims; Par. Nos. [0006], [0027] to [0028], [0087], [0092]; Fig. 2 (Family: none)	1, 2, 4-7 3, 13 8-12
X Y A	JP 2002-025560 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 25 January, 2002 (25.01.02), Claims; Par. Nos. [0023] to [0044], [0053] to [0060]; Figs. 1, 2 & WO 2002/003489 A1 & EP 1304753 A1 & US 7220514 B2	1, 2, 5-7 3, 4, 13 8-12

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 24 August, 2007 (24.08.07)	Date of mailing of the international search report 04 September, 2007 (04.09.07)
---	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/059554

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2002-184414 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 28 June, 2002 (28.06.02), Claims; Par. Nos. [0031], [0032], [0042] to [0044], [0057] to [0062] (Family: none)	8, 10, 11 9, 12, 13 1-7
Y A	Masahiro WATANABE, Kenji MIYATAKE, "chapter 7 Hakkinkei Denkyoku Shokubai", Nenryo Denchi to Kobunshi, first edition, 10 November, 2005 (10.11.05), ISBN 4-320-04369-3, page 100, lines 6 to 14	3 1, 2, 4-13
Y A	JP 2005-294175 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 20 October, 2005 (20.10.05), Claims; Par. Nos. [0045] to [0055] (Family: none)	4, 13 1-3, 5-12
Y A	JP 08-190916 A (Tanaka Kikinzoku Kogyo Kabushiki Kaisha), 23 July, 1996 (23.07.96), Claims; Par. Nos. [0009], [0012], [0017] (Family: none)	9, 12 1-8, 10, 11, 13
A	JP 2005-276443 A (Japan Storage Battery Co., Ltd.), 06 October, 2005 (06.10.05), Full text & US 2005/271930 A1	1-13
A	JP 2005-174763 A (Toyota Motor Corp.), 30 June, 2005 (30.06.05), Par. Nos. [0018] to [0020] & WO 2005/0057698 A1 & US 2006/166073 A1 & EP 1693913 A1	1-13
A	JP 06-052862 A (Johnson Matthey PLC.), 25 February, 1994 (25.02.94), Full text & EP 577291 A1 & US 5501915 A & EP 577291 B1	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/059554

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

In order that a group of inventions described in the claims satisfies the requirement of unity of invention, a special technical feature for linking the group of inventions so as to form a single general inventive concept should exist. In view of the description of the claims, however, a group of inventions described in claims 1 to 7 and each of inventions described in claims 8 to 13 are linked to each other only in matter "a gas diffusion electrode comprising a metal catalyst-supported carbon black and an ion-conductive polymer material".

This matter, however, is described, for example, in a prior art document
(continued to extra sheet)

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest
the

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, payment of a protest fee..
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/059554

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet (2)

JP 2005-32668A (Sekisui Chemical Co., Ltd.) 2005. 02. 03 and thus cannot be a special technical feature.

Accordingly, the group of inventions described in claims 1 to 7 and each of the inventions described in claims 8 to 13 do not comply with the requirement of unity of invention, and, thus, it is apparent that two or more inventions exist.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01M4/86(2006.01)i, H01M4/88(2006.01)i, H01M8/02(2006.01)i, H01M8/10(2006.01)i			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01M4/86, H01M4/88, H01M8/02, H01M8/10			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2007年 日本国実用新案登録公報 1996-2007年 日本国登録実用新案公報 1994-2007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 請求の範囲の番号	
X Y A	JP 2005-032668 A (積水化学工業株式会社) 2005. 02. 03, 【特許請求の範囲】、【0006】、【0027】 - 【0028】、【0087】、【0092】、 【図2】 (ファミリーなし)	1, 2, 4-7 3, 13 8-12	
X Y A	JP 2002-025560 A (松下電器産業株式会社) 2002. 01. 25, 【特許請求の範囲】、【0023】 - 【0044】、【0053】 - 【0060】、【図1】、 【図2】 & WO 2002/003489 A1 & EP 1304753 A1 & US 7220514 B2	1, 2, 5-7 3, 4, 13 8-12	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		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矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 24. 08. 2007		国際調査報告の発送日 04. 09. 2007	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 山内 達人 電話番号 03-3581-1101 内線 3477	4 X 3 3 4 8

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y A	JP 2002-184414 A (旭硝子株式会社) 2002. 06. 28, 【特許請求の範囲】、【0031】、【0032】、【0042】 - 【0044】、【0057】 - 【0062】 (ファミリーなし)	8, 10, 11 9, 12, 13 1-7
Y A	渡辺政廣・宮武健治, 第7章 白金系電極触媒, 燃料電池と高分子, 初版, 2005. 11. 10, ISBN 4-320-04369-3, p. 100 第6-14行	3 1, 2, 4-13
Y A	JP 2005-294175 A (日産自動車株式会社) 2005. 10. 20, 【特許請求の範囲】、【0045】 - 【0055】 (ファミリーなし)	4, 13 1-3, 5-12
Y A	JP 08-190916 A (田中貴金属工業株式会社) 1996. 07. 23, 【特許請求の範囲】、【0009】、【0012】、【0017】 (ファミリーなし)	9, 12 1-8, 10, 11, 13
A	JP 2005-276443 A (日本電池株式会社) 2005. 10. 06, 全文 & US 2005/271930 A1	1-13
A	JP 2005-174763 A (トヨタ自動車株式会社) 2005. 06. 30, 【0018】 - 【0020】 & WO 2005/0057698 A1 & US 2006/166073 A1 & EP 1693913 A1	1-13
A	JP 06-052862 A (ジョンソン マッセイ パブリック リミティド カンパニー) 1994. 02. 25, 全文 & EP 577291 A1 & US 5501915 A & EP 577291 B1	1-13

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a))の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、

2. 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、

3. 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求の範囲に記載されている一群の発明が単一性の要件を満たすには、その一群の発明を単一の一般的発明概念を形成するように連関させるための、特別な技術的特徴の存在が必要であるところ、請求の範囲1-7記載の一群の発明と請求の範囲8-13記載の各発明は、請求の範囲の記載からして、「金属触媒が担持されたカーボンブラックとイオン導電性高分子材料を含むガス拡散電極」という事項でのみ連関していると認める。

しかし、この事項は、先行技術文献、JP 2005-32668 A (積水化学工業株式会社) 2005.02.03等に記載されており、特別な技術的特徴とはなり得ない。

そのため、請求の範囲1-7記載の一群の発明と請求の範囲8-13記載の各発明は、発明の単一性の要件を満たしておらず、二以上の発明があることは明らかである。

1. 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付を伴う異議申立てがなかった。