

(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
2014年8月14日(14.08.2014)



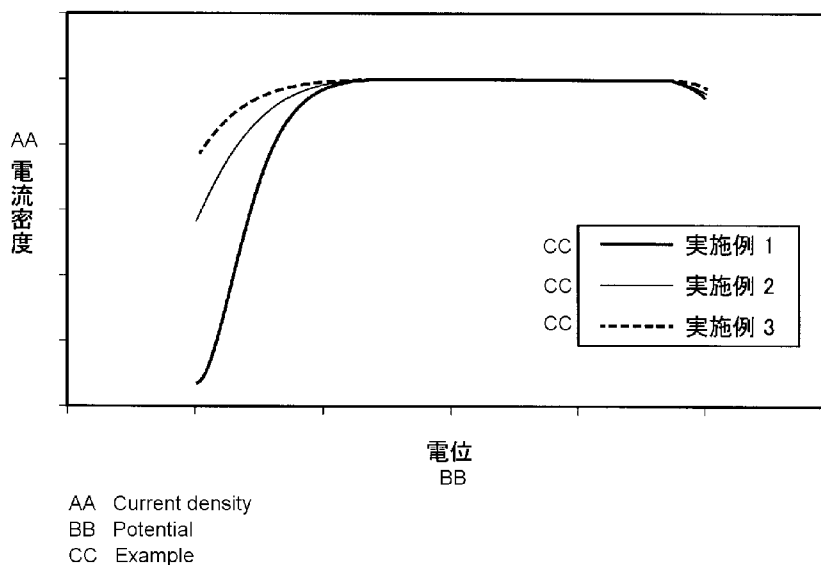
(10) 国際公開番号
WO 2014/123213 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/90 (2006.01) H01M 8/10 (2006.01)
B01J 27/24 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/052860
- (22) 国際出願日: 2014年2月7日(07.02.2014)
- (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 2013-021911 2013年2月7日(07.02.2013) JP
- (71) 出願人: 株式会社 I H I (IHI CORPORATION) [JP/JP]; 〒1358710 東京都江東区豊洲三丁目1番1号 Tokyo (JP). 公立大学法人横浜市立大学(PUBLIC UNIVERSITY CORPORATION YOKOHAMA CITY UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒2360027 神奈川県横浜市金沢区瀬戸2番2号 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者: 吉村 昭彦(YOSHIMURA, Akihiko); 〒1358710 東京都江東区豊洲三丁目1番1号 株式会社 I H I 内 Tokyo (JP). 松尾 貴寛(MATSUO, Takahiro); 〒1358710 東京都江東区豊洲三丁目1番1号 株式会社 I H I 内 Tokyo (JP). 河川 紀仁(KAWAGUCHI, Norihito); 〒1358710 東京都江東区豊洲三丁目1番1号 株式会社 I H I 内 Tokyo (JP). 義久 久美子(YOSHIHISA, Kumiko); 〒1358710 東京都江東区豊洲三丁目1番1号 株式会社 I H I 内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 三好 秀和, 外(MIYOSHI, Hidekazu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目2番8号 虎ノ門琴平タワー Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, 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,

[続葉有]

(54) Title: OXYGEN REDUCTION CATALYST, OXYGEN REDUCTION ELECTRODE, AND FUEL CELL

(54) 発明の名称: 酸素還元触媒、酸素還元電極及び燃料電池



(57) Abstract: The present invention relates to an oxygen reduction catalyst, an oxygen reduction electrode, and a fuel cell that have nitrogen-doped carbon nanowalls. The present invention can provide, at a low cost, an oxygen reduction catalyst, an oxygen reduction electrode, and a fuel cell.

(57) 要約: 本発明は窒素がドーブされたカーボンナノウォールを有する酸素還元触媒、酸素還元電極及び燃料電池に関する。本発明によれば、安価に酸素還元触媒、酸素還元電極及び燃料電池を提供することができる。



WO 2014/123213 A1

GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG). 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：酸素還元触媒、酸素還元電極及び燃料電池

技術分野

[0001] 本発明はカーボンナノウォールを利用する酸素還元触媒、酸素還元電極及び燃料電池に関する。

背景技術

[0002] 近年、クリーンエネルギー源として、燃料電池が注目されている。燃料電池にはいくつかの種類があり、その1つである固体高分子形燃料電池では、電極用の触媒として白金を担持したカーボン材料を利用している。例えば、カーボンナノウォールに白金を担持し、これを触媒とすることができる。一方、白金は、希少で高価な物質である。したがって、白金を担持したカーボン材料を触媒として利用する電極は製造コストが高い。そのため、白金の使用は、燃料電池が十分に普及していない一因となっている。

[0003] 白金を担持したカーボン材料に代えて触媒に利用可能な物質として、窒素をドーピングしたカーボン材料が提案されている（例えば、非特許文献1又は2参照）。窒素は手軽に入手可能な物質であるため、仮に、窒素を触媒用材料に使用することで、燃料電池で利用する触媒を安価に生成することができる。

先行技術文献

非特許文献

[0004] 非特許文献1：Kuanping Gong 他4名、「Nitrogen-Doped Carbon Nanotube Arrays with High Electrocatalytic Activity for Oxygen Reduction」、Science vol.323、p.760-764、2009年2月

非特許文献2：Liangti Qu 他3名、「Nitrogen-Doped Graphene as Efficient Metal-Free Electrocatalyst for Oxygen Reduction in Fuel Cells」、ACS Nano.4、2008年

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 上述したように、従来の方法では、触媒に白金を使用することで、電極の製造コストが増加する問題があった。

[0006] 上記課題に鑑み、本発明は、安価かつ容易に酸素還元触媒、酸素還元電極及び燃料電池を提供することを目的としている。

課題を解決するための手段

[0007] 上記目的を達成するために、第1の発明によれば、窒素がドーピングされたカーボンナノウォールを有する酸素還元触媒を提供しうる。

[0008] また、第2の発明によれば、カーボンナノウォールにドーピングされる窒素の量が0.5～20.0at%である酸素還元触媒を提供しうる。

[0009] また、第3の発明によれば、窒素がドーピングされたカーボンナノウォールの結晶化度が0.5～3.5である酸素還元触媒を提供しうる。

[0010] また、第4の発明によれば、ガス拡散層と、当該ガス拡散層上に配置され、第1乃至第3のいずれか1の発明で提供される酸素還元触媒である触媒層とを有する酸素還元電極を提供しうる。

[0011] また、第5の発明によれば、前記ガス拡散層はカーボン基板であって、前記触媒層は、前記カーボン基板から成るガス拡散層上に形成された酸素還元触媒である酸素還元電極を提供しうる。

[0012] また、第6の発明によれば、前記触媒層は、1 μ m以上である酸素還元電極を提供しうる。

[0013] また、第7の発明によれば、電解質膜と、当該電解質膜の両側にそれぞれ配置され、第4乃至第6のいずれか1の発明で提供される酸素還元電極と、当該電極の外側にそれぞれ位置するセパレータとを有する燃料電池を提供しうる。

発明の効果

[0014] 本発明によれば、安価に酸素還元触媒、酸素還元電極及び燃料電池を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]図1は、第1実施形態に係る酸素還元触媒で利用するカーボンナノウォールを製造する装置の構成を説明する概略図である。

[図2]図2(a)は、シリコン基板上に生成されたカーボンナノウォールのXPSスペクトルであり、図2(b)は、カーボンナノウォールのXPSスペクトルであり、図2(c)は、カーボンナノウォール片のXPSスペクトルである。

[図3]図3は、燃料電池を説明する概略図である。

[図4]図4は、実施例1に係るカーボンナノウォールのSEM像である。

[図5]図5(a)は、実施例1に係るカーボンナノウォールのラマン散乱スペクトルであり、図5(b)は、実施例1に係るカーボンナノウォールのXPSスペクトルであり、図5(c)は、実施例1に係るカーボンナノウォール片のラマン散乱スペクトルであり、図5(d)は、実施例1に係るカーボンナノウォール片のXPSスペクトルである。

[図6]図6(a)は、実施例2に係るカーボンナノウォールのラマン散乱スペクトルであり、図6(b)は、実施例2に係るカーボンナノウォールのXPSスペクトルであり、図6(c)は、実施例2に係るカーボンナノウォール片のラマン散乱スペクトルであり、図6(d)は、実施例2に係るカーボンナノウォール片のXPSスペクトルである。

[図7]図7(a)は、実施例3に係るカーボンナノウォールのラマン散乱スペクトルであり、図7(b)は、実施例3に係るカーボンナノウォールのXPSスペクトルであり、図7(c)は、実施例3に係るカーボンナノウォール片のラマン散乱スペクトルであり、図7(d)は、実施例3に係るカーボンナノウォール片のXPSスペクトルである。

[図8]図8は、実施例1～3に係るカーボンナノウォールの触媒特性を表すグラフである。

[図9]図9(a)及び図9(b)は、第2実施形態に係る酸素還元触媒で利用するカーボンナノウォールのSEM像である。

[図10]図10は、第2実施形態に係る酸素還元触媒で利用するカーボンナノウォールのXPSスペクトルである。

発明を実施するための形態

[0016] 〈第1実施形態〉

第1実施形態に係る酸素還元触媒は、窒素がドーピングされたカーボンナノウォール又は窒素がドーピングされたカーボンナノウォール片である。また、第1実施形態に係る酸素還元電極は、ガス拡散層と、触媒層である酸素還元触媒とを備える。さらに、第1実施形態に係る燃料電池は、電解質膜と、ガス拡散層と、触媒層である酸素還元触媒と、セパレータとを備える。

[0017] (酸素還元触媒)

第1実施形態に係る酸素還元触媒は、窒素がドーピングされたカーボンナノウォール又はカーボンナノウォールより微小な1又は複数のナノグラファイトで構成されるカーボンナノウォール片である。このカーボンナノウォール片は、窒素がドーピングされたカーボンナノウォールを粉砕して得られる。窒素がドーピングされたカーボンナノウォールは、例えば、シリコン基板等の基板上に生成されて窒素がドーピングされた後に、基板から剥離される。

[0018] 例えば、図1に示す装置1を利用して、基板上に生成されるカーボンナノウォールに窒素をドーピングさせることができる。図1に示す装置1は、密閉可能な空間である反応室10と、基板2を支持する支持手段11と、プラズマを発生して反応室10に供給するプラズマ発生装置12と、窒素を含むガス(以下、「窒素ガス」とする)を反応室10内に供給するガス供給装置13とを備えている。

[0019] 例えば、反応室10内の支持手段11にカーボンナノウォールが生成されている基板2を配置し、その後、ガス供給装置13によって窒素ガスを反応室10内に供給する。この反応室10は、基板2上のカーボンナノウォールに窒素をドーピングする際には外部から空気等の他のガスが入らないように構成されている。また、支持手段11は、基板2を固定可能であることが好ましい。さらに、ガス供給装置13が供給する窒素ガスは、窒素が含まれる

とともにカーボンと化学反応を生じないガスであればよく、例えば、アルゴンと窒素の混合ガスである。

[0020] 次に、プラズマ発生装置 12 でプラズマを生成するための放電用ガスを用いてプラズマを発生し、発生したプラズマを反応室 10 に供給する。続いて、反応室 10 において、プラズマ発生装置 12 から供給されたプラズマによって、ガス供給装置 13 から供給された窒素ガスに含まれる窒素を基板 2 上のカーボンナノウォールにドーピングする。すなわち、プラズマによって窒素ガスの窒素原子が励起、イオン化されてカーボンナノウォールにドーピングされる。したがって、カーボンナノウォールを構成するカーボン構造に窒素を構成する原子を入れ込むことができる。

[0021] また、カーボンナノウォールが生成されていない基板 2 を反応室 10 の支持手段 11 で支持して装置 1 を利用して基板 2 上にカーボンナノウォールを生成した後に、上述したように装置 1 を利用してカーボンナノウォールに窒素をドーピングさせることもできる。

[0022] 窒素をドーピングするカーボンナノウォールの基板 2 からの剥離方法は限定されないが、例えば、スクレーパを利用する方法がある。また、基板 2 から剥離したカーボンナノウォールの粉碎方法も限定されないが、以下では、メノウ乳鉢を利用して手動で 20 分間粉碎したカーボンナノウォール片の一例について説明している。

[0023] 例えば、第 1 実施形態に係る酸素還元触媒である窒素がドーピングされたカーボンナノウォールは、図 2 (a) 乃至図 2 (c) に一例を示すような XPS スペクトルが得られる。図 2 (a) 乃至図 2 (c) に示す例において、横軸は結合エネルギー[eV]であって、縦軸は強度[arb. units]である。

[0024] 図 2 (a) は、窒素をドーピングしたカーボンナノウォールの XPS スペクトルであり、シリコン基板に生成されたカーボンナノウォールをそのまま測定したものである。図 2 (a) に示すカーボンナノウォールは、装置 1 を使用して、条件 A1 でシリコン基板上にカーボンナノウォールを生成した後、条件 A2 でシリコン基板上のカーボンナノウォールに窒素をドーピングさ

せたものである。

[0025] 条件A1：圧力0.67Pa、加熱温度700℃、放電電流70A、アルゴンの流量80sccm、水素の流量10sccm、メタンの流量10sccm、成長時間360分

条件A2：圧力0.36Pa、加熱温度600℃、放電電流50A、アルゴンの流量80sccm、水素の流量10sccm、窒素の流量10sccm、処理時間5分

[0026] 図2(a)のカーボンナノウォールの成分比は、炭素(C1s)が97.08at%であり、窒素(N1s)が2.06at%であり、酸素(O1s)が0.86at%である。なお、図2(a)に示す例において、カーボンナノウォールにドーピングする窒素の量は2.06at%であるが、酸素還元触媒にドーピングされる窒素の量は、0.5~20.0at%程度であることが好ましい。

[0027] また、図2(b)は、図2(a)と同一のカーボンナノウォールの窒素に関するXPSスペクトルである。さらに、図2(c)は、図2(a)のカーボンナノウォールを粉砕したカーボンナノウォール片の窒素に関するXPSスペクトルである。図2(b)及び図2(c)を比較すると、粉砕により、性質が変化していないことがわかる。なお、酸素還元触媒は、XPSスペクトルにおけるピリジン窒素とsp²窒素との面積比が1:0.4~1:1.5となることが好ましい。また、酸素還元触媒は、ラマン散乱スペクトルにおいて、DバンドとGバンドの強度比で求められる結晶化度(ID/IG)が0.5~3.5であることが好ましい。

[0028] (電極)

図3に示すように、第1実施形態に係る電極35は、触媒層31とガス拡散層32とを備えている。触媒層31は、第1実施形態に係る酸素還元触媒である。また、ガス拡散層32は、触媒層31への空気等のガスを供給するものであって、例えば、カーボンペーパーやカーボンクロスである。電極35では、ガス拡散層32の片面に、酸素還元触媒を付着させて触媒層31が

設けられている。ここで、触媒特性を好適にするためには、触媒層31の厚さは、1 μm 以上であることが好ましい。

[0029] (燃料電池)

図3に示すように、第1実施形態に係る燃料電池3は、電解質膜30、電解質膜30の両側に位置する触媒層31、触媒層31の外側にそれぞれ位置するガス拡散層32及びガス拡散層32の外側にそれぞれ位置するセパレータ33を備えている。触媒層31は、第1実施形態に係る酸素還元触媒である。

[0030] 上述したように、第1実施形態に係る酸素還元触媒は、窒素がドーピングされたカーボンナノウォール又はカーボンナノウォール片を利用することで、安価に生成することができる。また、第1実施形態に係る酸素還元触媒を利用することで、電極や燃料電池も安価に生成することが可能となる。

[0031] 〈実施例1〉

図4に、実施例1に係るカーボンナノウォールのSEM像を示している。この窒素がドーピングされたカーボンナノウォールは、図1を用いて上述した装置1を利用して条件B1でシリコン基板上にカーボンナノウォールを生成した後に、条件B2でシリコン基板上のカーボンナノウォールに窒素をドーピングしたものである。

[0032] 条件B1：圧力0.67 Pa、加熱温度600℃、放電電流50 A、アルゴンの流量80 sccm、水素の流量10 sccm、メタンの流量10 sccm、成長時間360分

条件B2：圧力0.67 Pa、加熱温度700℃、放電電流70 A、アルゴンの流量80 sccm、水素の流量0 sccm、窒素の流量20 sccm、処理時間1分

[0033] 図5(a)に、実施例1の窒素がドーピングされたカーボンナノウォールのラマン散乱スペクトルを示す。図5(b)に、実施例1のカーボンナノウォールのXPSスペクトルを示す。図5(c)に、実施例1のカーボンナノウォールを粉砕したカーボンナノウォール片のラマン散乱スペクトルを示す。図

5 (d) に、実施例1のカーボンナノウォールを粉砕したカーボンナノウォール片のXPSスペクトルを示す。

[0034] 図5 (a) 及び図5 (c) のラマン散乱スペクトルにおいて、横軸はラマンシフト[cm⁻¹]であって、縦軸はラマン散乱強度[arb. units]である。また、このラマン散乱スペクトルでは、具体的には、測定値、ピークフィットによるピーク積算値、D-バンド、G-バンド及びD'-バンドを表している。

[0035] 図5 (b) 及び図5 (d) のXPSスペクトルにおいて、横軸は結合エネルギー[eV]であって、縦軸は強度 [arb. units]である。また、このXPSスペクトルでは、具体的には、測定値、ピークフィットによるピーク積算値、ピリジン窒素、sp²窒素、酸素と結合した窒素(N-O) 及びバックグラウンドを表している。

[0036] 図5 (a) 乃至図5 (d) に示す例では、粉砕前のカーボンナノウォールの窒素含有量は2.2 at%、ピリジン窒素含有量は0.78 at%、sp²窒素含有量は0.62 at%、ピリジン窒素-sp²窒素含有比は1.25、結晶化度(I_D/I_G)は1.42である。また、粉砕後のカーボンナノウォール片の窒素含有量は1.88 at%、ピリジン窒素含有量は0.61 at%、sp²窒素含有量は0.66 at%、ピリジン窒素-sp²窒素含有比は0.92、結晶化度(I_D/I_G)は1.89である。

[0037] 〈実施例2〉

実施例2の窒素がドーブされたカーボンナノウォールは、図1を用いて上述した装置1を利用して条件C1でシリコン基板上にカーボンナノウォールを生成した後に、条件C2でシリコン基板上のカーボンナノウォールに窒素をドーブしたものである。

[0038] 条件C1：圧力0.67 Pa、加熱温度800℃、放電電流50 A、アルゴンの流量80 sccm、水素の流量0 sccm、メタンの流量20 sccm、成長時間360分

条件C2：圧力0.67 Pa、加熱温度800℃、放電電流50 A、アルゴンの流量80 sccm、水素の流量10 sccm、窒素の流量10 scc

m、処理時間1分

[0039] 図6(a)に、実施例2の窒素がドーピングされたカーボンナノウォールのラマン散乱スペクトルを示す。図6(b)に、実施例2のカーボンナノウォールのXPSスペクトルを示す。図6(c)に、実施例2のカーボンナノウォールを粉砕したカーボンナノウォール片のラマン散乱スペクトルを示す。図6(d)に、実施例2のカーボンナノウォールを粉砕したカーボンナノウォール片のXPSスペクトルを示す。図6(a)及び図6(c)は、図5(a)及び図5(c)と同様に横軸がラマンシフト、縦軸がラマン散乱強度である。図6(b)及び図6(d)は、図5(b)及び図5(d)と同様に横軸が結合エネルギー、縦軸が強度である。

[0040] 図6(a)乃至図6(d)に示す例では、粉砕前のカーボンナノウォールの窒素含有量は2.88at%、ピリジン窒素含有量は0.72at%、sp²窒素含有量は0.87at%、ピリジン窒素-sp²窒素含有比は0.82、結晶化度(ID/IG)は2.65である。また、粉砕後のカーボンナノウォール片の窒素含有量、ピリジン窒素含有量、sp²窒素含有量及びピリジン窒素-sp²窒素含有比は確認できなかったが、結晶化度(ID/IG)は3.11である。

[0041] 〈実施例3〉

実施例3の窒素がドーピングされたカーボンナノウォールは、図1を用いて上述した装置1を利用して条件D1でシリコン基板上にカーボンナノウォールを生成した後に、条件D2でシリコン基板上のカーボンナノウォールに窒素がドーピングされたものである。

[0042] 条件D1：圧力0.67Pa、加熱温度700℃、放電電流70A、アルゴンの流量80sccm、水素の流量10sccm、メタンの流量10sccm、成長時間360分

条件D2：圧力0.36Pa、加熱温度600℃、放電電流50A、アルゴンの流量80sccm、水素の流量10sccm、窒素の流量10sccm、処理時間5分

[0043] 図7(a)に、実施例3の窒素がドーブされたカーボンナノウォールのラマン散乱スペクトルを示す。図7(b)に、実施例3のカーボンナノウォールのXPSスペクトルを示す。図7(c)に、実施例3のカーボンナノウォールを粉砕したカーボンナノウォール片のラマン散乱スペクトルを示す。図7(d)に、実施例3のカーボンナノウォールを粉砕したカーボンナノウォール片のXPSスペクトルを示す。図7(a)及び図7(c)は、図5(a)及び図5(c)と同様に横軸がラマンシフト、縦軸がラマン散乱強度である。図7(b)及び図7(d)は、図5(b)及び図5(d)と同様に横軸が結合エネルギー、縦軸が強度である。

[0044] 図7(a)乃至図7(d)に示す例では、粉砕前のカーボンナノウォールの窒素含有量は2.06at%、ピリジン窒素含有量は0.53at%、sp²窒素含有量は0.70at%、ピリジン窒素 - sp²窒素含有比は0.76、結晶化度(I_D/I_G)は1.49である。また、粉砕後のカーボンナノウォール片の窒素含有量は0.98at%、ピリジン窒素含有量は0.23at%、sp²窒素含有量は0.44at%、ピリジン窒素 - sp²窒素含有比は0.53、結晶化度(I_D/I_G)は1.43である。

[0045] 図8では、実施例1乃至3の各カーボンナノウォールの触媒特性を示している。図8において、横軸は電位であって、縦軸は電流密度である。この図8に示すグラフでは、曲線の落ち始めが右にあるほどカーボンナノウォールの触媒特性が高い。したがって、ここでは、実施例1のカーボンナノウォールの触媒特性が最も高いことがわかる。

[0046] 〈第2実施形態〉

第2実施形態に係る酸素還元触媒は、カーボンペーパー又はカーボンクロス上に生成された窒素がドーブされたカーボンナノウォールである。図9(a)及び図9(b)に、この第2実施形態に係る酸素還元触媒のSEM像の一例を示している。また、第2実施形態に係る酸素還元電極は、ガス拡散層であるカーボンペーパー又はカーボンクロスと、このガス拡散層上に形成される触媒層である酸素還元触媒とを備える。さらに、第2実施形態に係る燃

料電池は、電解質層と、ガス拡散層であるカーボンペーパー又はカーボンクロスと、このガス拡散層上に形成される触媒層である酸素還元触媒と、セパレータとを備える。以下の説明において、酸素還元触媒を生成する装置は第1実施形態に置いて図1を用いて上述した装置1と同一であるため、図1を用いて説明する。また、電極及び燃料電池については、図3を用いて説明する。

[0047] (酸素還元触媒)

第2実施形態に係る酸素還元触媒と第1実施形態に係る酸素還元触媒とを比較すると、第1実施形態に係る酸素還元触媒は、シリコン基板等の基板の上にカーボンナノウォールを生成し、このカーボンナノウォールに窒素をドーピングした後に基板から剥離していた。これに対し、第2実施形態に係る酸素還元触媒は、カーボンペーパー又はカーボンクロス等のカーボン基板の上に窒素をドーピングするカーボンナノウォールを生成している点で異なる。なお、カーボン基板へのカーボンナノウォールの生成及びカーボンナノウォールへの窒素のドーピングには、図1を用いて上述した装置を利用することができる。このとき、カーボン基板に形成するカーボンナノウォールの高さは、 $1\mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。

[0048] 図9(a)及び図9(b)は、第2実施形態に係る酸素還元触媒の一例のSEM像である。図9(a)と図9(b)の画像は、倍率が異なる。具体的には、カーボンペーパー上に生成される窒素がドーピングされたカーボンナノウォールのSEM像である。図9(a)及び図9(b)に示す酸素還元触媒は、図1を用いて上述した装置1を利用して条件E1でカーボンペーパー上にカーボンナノウォールを生成した後に、条件E2でカーボンペーパー上のカーボンナノウォールに窒素をドーピングしたものである。

[0049] 条件E1：圧力0.67Pa、加熱温度700℃、放電電流70A、アルゴンの流量80sccm、水素の流量10sccm、メタンの流量10sccm、成長時間360分

条件E2：圧力0.67Pa、加熱温度700℃、放電電流70A、アル

ゴンの流量 80 s c c m、水素の流量 0 s c c m、窒素の流量 20 s c c m、処理時間 1 分

[0050] 図 10 は、第 2 実施形態に係る酸素還元触媒の X P S スペクトルである。図 10 に示す例において、横軸は結合エネルギー [eV] であって、縦軸は強度 [arb. units] である。図 10 のカーボンナノウォールの成分比は、炭素 97 . 12 a t %、窒素 2 . 33 a t %、酸素 0 . 55 a t % である。

[0051] なお、第 1 実施形態に係る酸素還元触媒と同様に、第 2 実施形態に係る酸素還元触媒でも含有する窒素の量は、0 . 5 ~ 20 . 0 a t % 程度であることが好ましい。また、酸素還元触媒は、X P S スペクトルにおけるピリジン窒素と sp²窒素との面積比が 1 : 0 . 4 ~ 1 : 1 . 5 となることが好ましい。さらに、酸素還元触媒は、ラマン散乱スペクトルにおいて、D バンドと G バンドの強度比で求められる結晶化度 (I_D / I_G) が 0 . 5 ~ 3 . 5 であることが好ましい。

[0052] (電極)

図 3 に示すように、第 2 実施形態に係る電極 35 は、触媒層 31 とガス拡散層 32 とを備えている。触媒層 31 は、第 1 実施形態に係る酸素還元触媒である。また、ガス拡散層 32 は、カーボンナノウォールの生成のカーボン基板に利用したカーボンペーパー又はカーボンクロスである。ここで、触媒層 31 の厚さは、1 μm 以上であることが好ましい。

[0053] (燃料電池)

図 3 に示すように、第 2 実施形態に係る燃料電池 3 は、電解質膜 30、電解質膜 30 の両側に位置する触媒層 31、触媒層 31 の外側にそれぞれ位置するガス拡散層 32 及びガス拡散層 32 の外側にそれぞれ位置するセパレータ 33 を備えている。触媒層 31 は、第 2 実施形態に係る酸素還元触媒である。また、ガス拡散層 32 は、触媒層 31 である酸素還元触媒の生成の際にカーボン基板として利用したカーボンペーパー又はカーボンクロスである。

[0054] 上述したように、第 2 実施形態に係る酸素還元触媒は、窒素がドーパされたカーボンナノウォールを利用することで、安価に生成することができる。

[0055] また、第2実施形態に係る電極35は、カーボンナノウォールの生成にカーボン基板として利用したカーボンペーパー又はカーボンクロスをガス拡散層32とし、カーボン基板であるガス拡散層32上に生成される酸素還元触媒を触媒層31とすることができる。したがって、第2実施形態に係る電極35は、基板から酸素還元触媒であるカーボンナノウォールを剥離する作業及びガス拡散層32に酸素還元触媒を付着する作業が不要であり、酸素還元触媒の生成と同時に電極35の生成を実現することができる。すなわち、容易に酸素還元電極である電極35を生成することができる。

[0056] さらに、酸素還元触媒の生成と同時に電極35の生成が可能となるため、燃料電池3も容易に生成することができる。

[0057] 以上、実施形態を用いて本発明を詳細に説明したが、本発明は本明細書中に説明した実施形態に限定されるものではない。本発明の範囲は、特許請求の範囲の記載及び特許請求の範囲の記載と均等の範囲により決定されるものである。

符号の説明

- [0058]
- 1 装置
 - 10 反応室
 - 11 支持手段
 - 12 プラズマ発生装置
 - 13 ガス供給装置
 - 2 基板
 - 3 燃料電池
 - 30 電解質膜
 - 31 触媒層
 - 32 ガス拡散層
 - 33 セパレータ
 - 35 電極

請求の範囲

- [請求項1] 窒素がドーピングされたカーボンナノウォールを有する酸素還元触媒。
- [請求項2] 前記カーボンナノウォールにドーピングされる窒素の量が0.5～20.0at%である請求項1記載の酸素還元触媒。
- [請求項3] 窒素がドーピングされた前記カーボンナノウォールの結晶化度が0.5～3.5である請求項1又は2記載の酸素還元触媒。
- [請求項4] ガス拡散層と、
前記ガス拡散層上に配置される窒素がドーピングされたカーボンナノウォールを有する酸素還元触媒である触媒層と、
を有する酸素還元電極。
- [請求項5] 前記カーボンナノウォールにドーピングされる窒素の量が0.5～20.0at%である請求項4記載の酸素還元電極。
- [請求項6] 窒素がドーピングされた前記カーボンナノウォールの結晶化度が0.5～3.5である請求項4又は5記載の酸素還元電極。
- [請求項7] 前記ガス拡散層はカーボン基板であって、
前記触媒層は、前記カーボン基板から成るガス拡散層上に形成された酸素還元触媒である
ことを特徴とする請求項4乃至6のいずれか1項に記載の酸素還元電極。
- [請求項8] 前記触媒層は、1 μ m以上であることを特徴とする請求項4乃至7のいずれか1項に記載の酸素還元電極。
- [請求項9] 電解質膜と、
前記電解質膜の両側にそれぞれ配置されるガス拡散層と、前記ガス拡散層上に配置される窒素がドーピングされたカーボンナノウォールを有する酸素還元触媒である触媒層とを有する酸素還元電極と、
前記酸素還元電極の外側にそれぞれ位置するセパレータと、
を有する燃料電池。
- [請求項10] 前記酸素還元電極のカーボンナノウォールにドーピングされる窒素の量

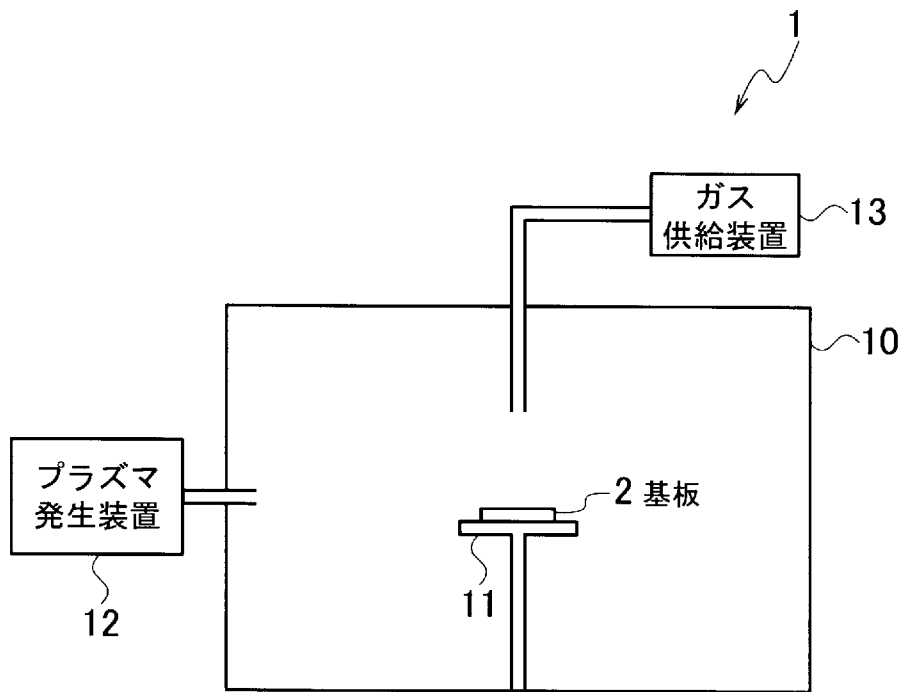
が0.5～20.0 at %であることを特徴とする請求項9記載の燃料電池。

[請求項11] 窒素がドーピングされた前記カーボンナノウォールの結晶化度が0.5～3.5であることを特徴とする請求項9又は10記載の燃料電池。

[請求項12] 前記酸素還元電極の前記ガス拡散層はカーボン基板であって、前記酸素還元電極の前記触媒層は、前記カーボン基板から成るガス拡散層上に形成された酸素還元触媒であることを特徴とする請求項9乃至11のいずれか1項に記載の燃料電池。

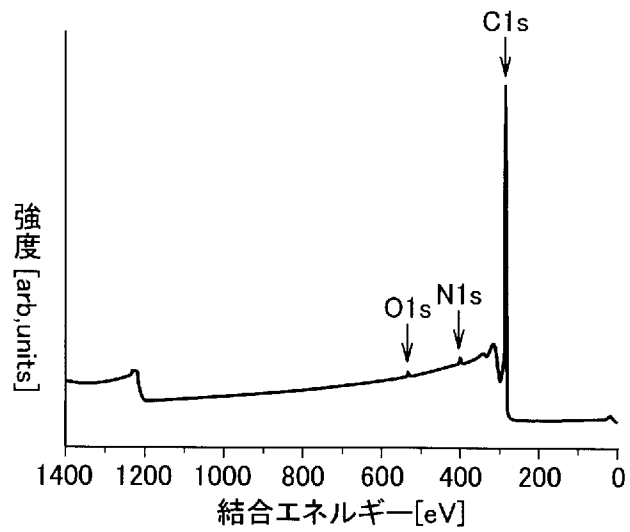
[請求項13] 前記酸素還元電極の前記触媒層は、1 μ m以上であることを特徴とする請求項9乃至12のいずれか1項に記載の燃料電池。

[図1]

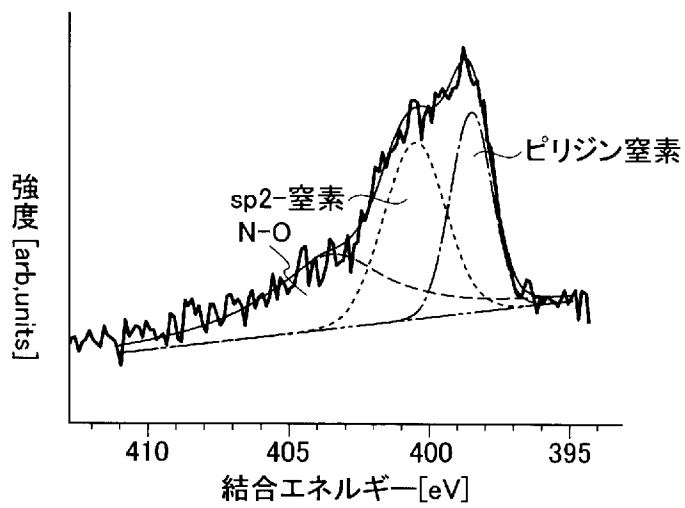


[図2]

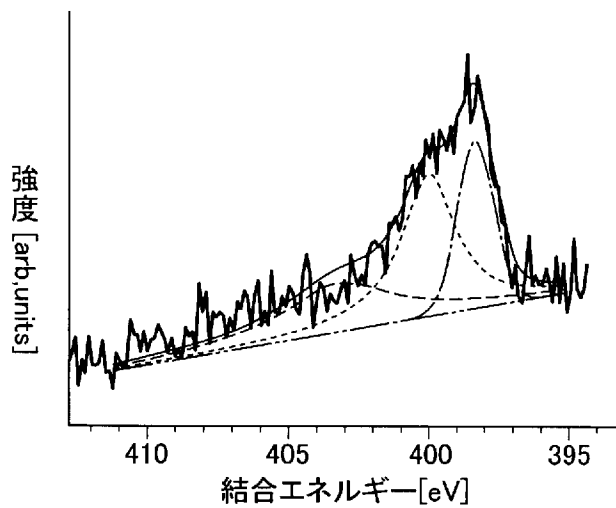
(a)



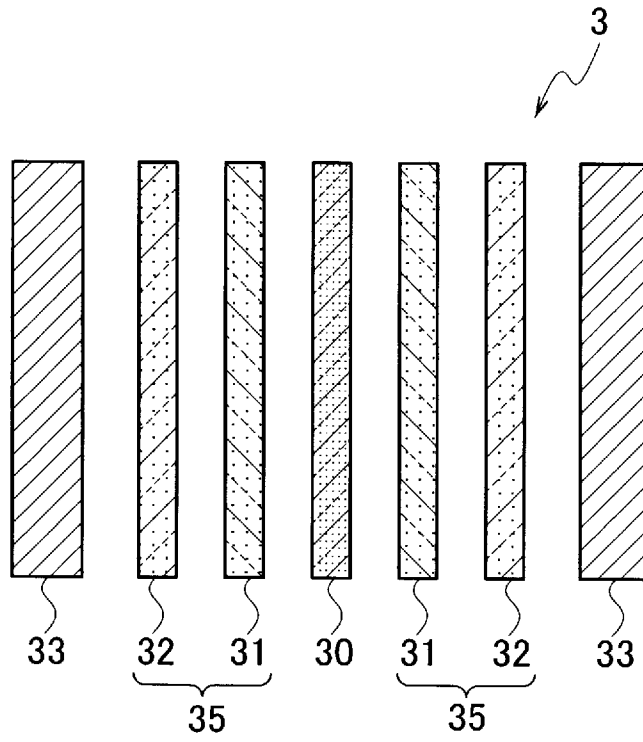
(b)



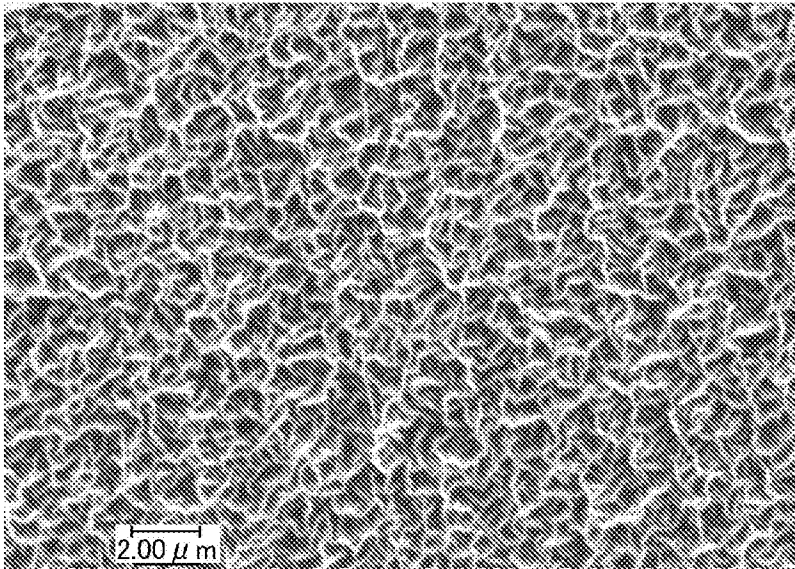
(c)



[図3]

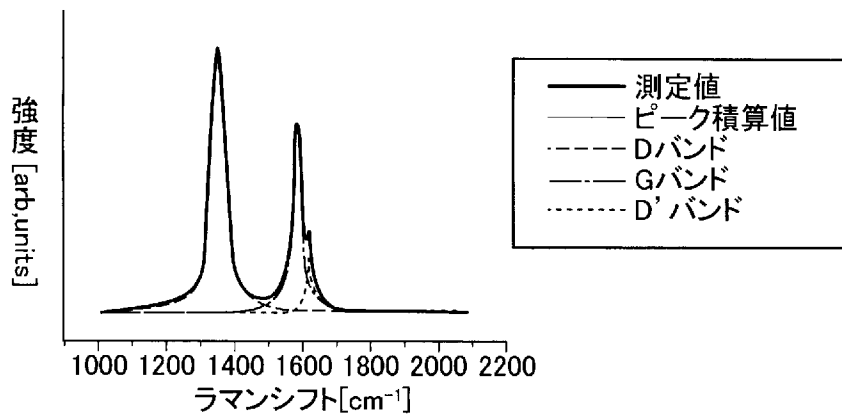


[図4]

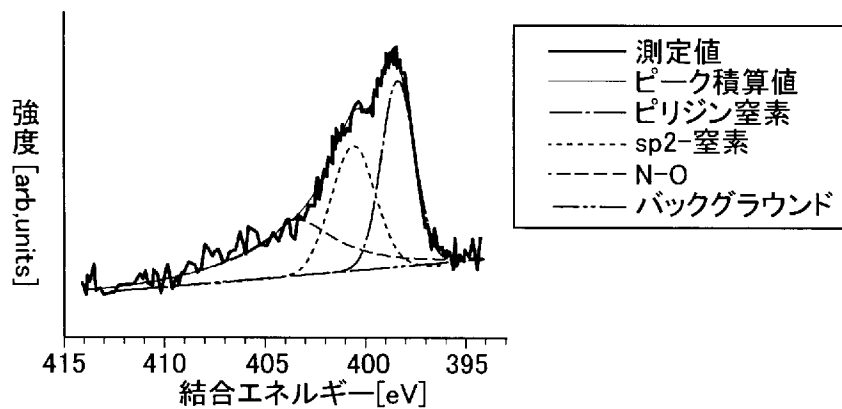


[図5]

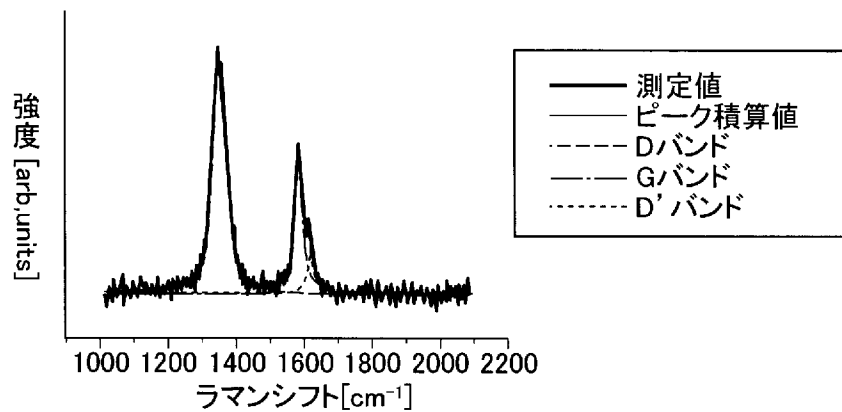
(a)



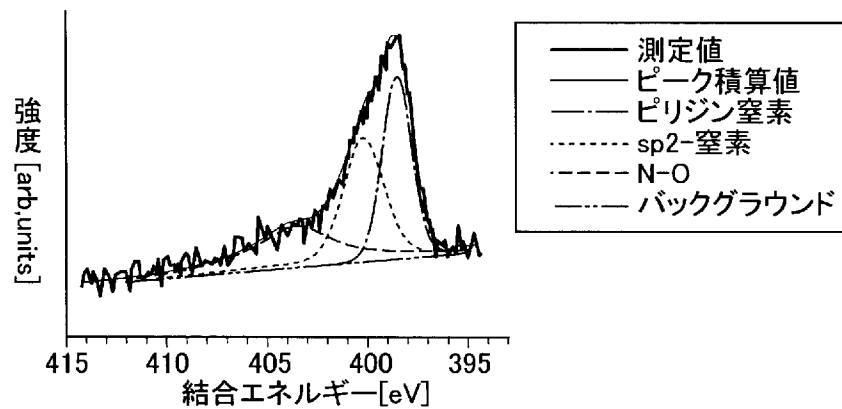
(b)



(c)

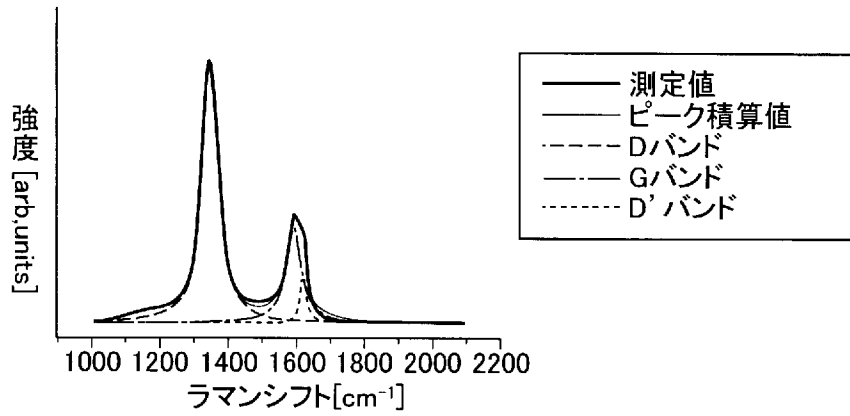


(d)

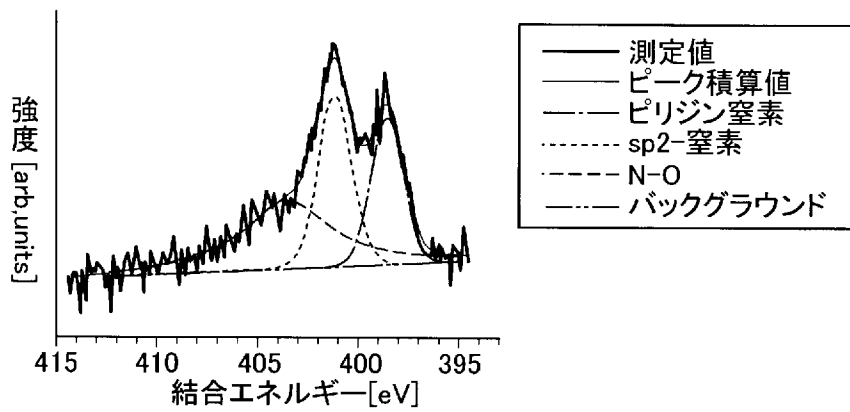


[図6]

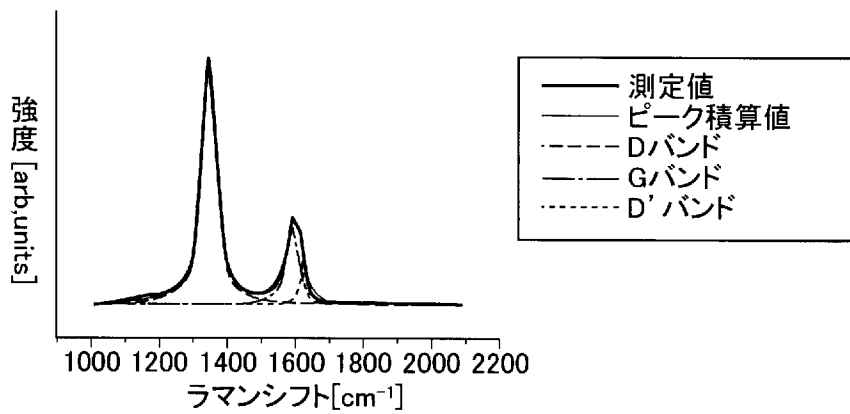
(a)



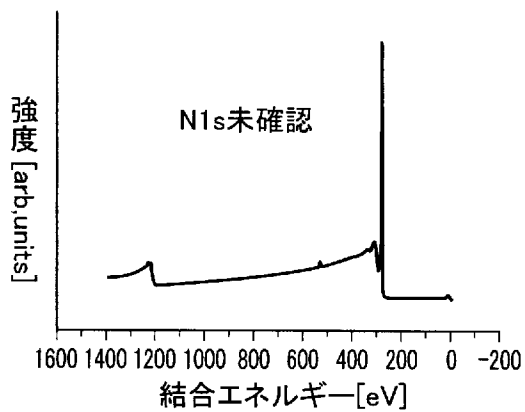
(b)



(c)

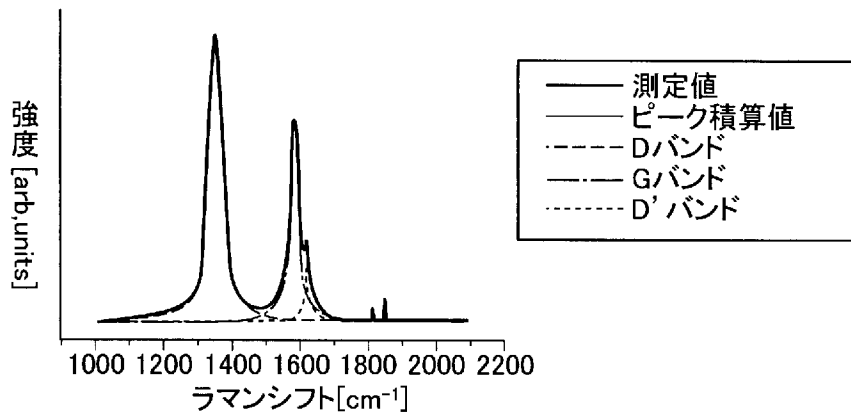


(d)

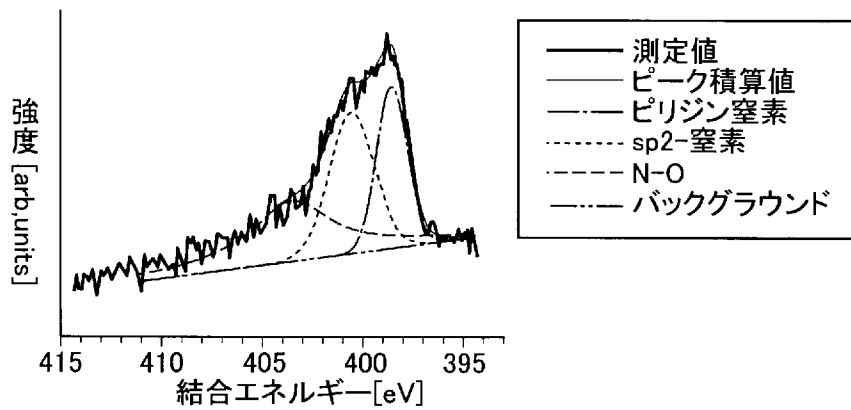


[図7]

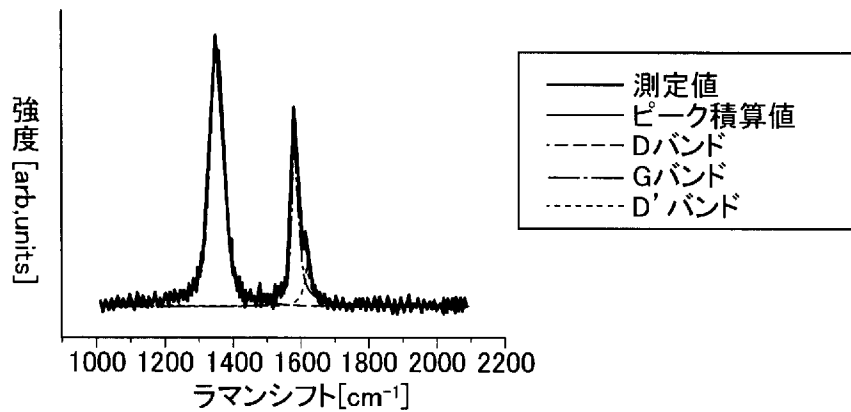
(a)



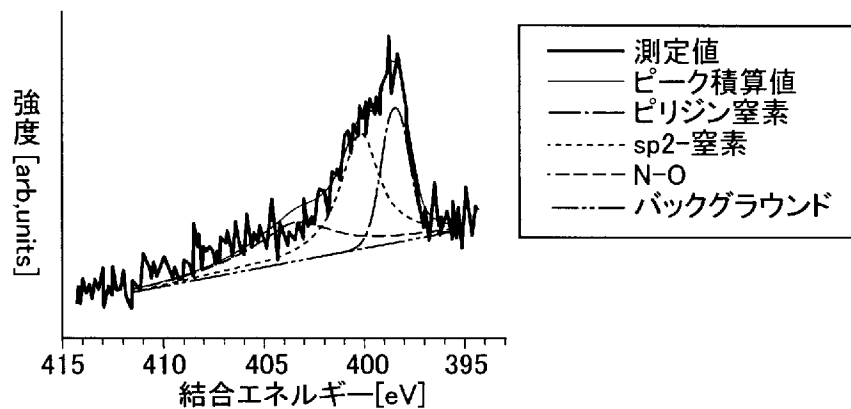
(b)



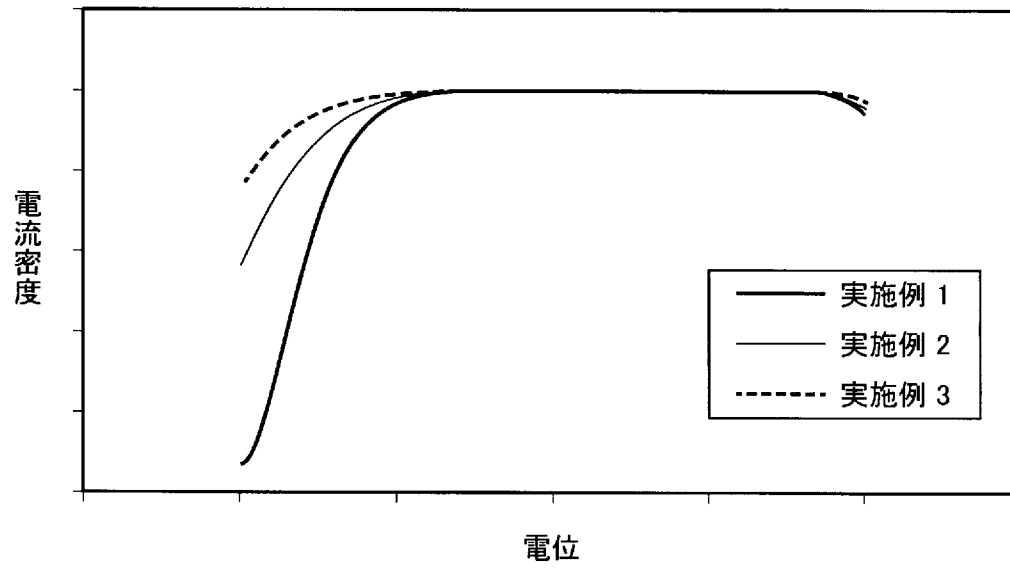
(c)



(d)

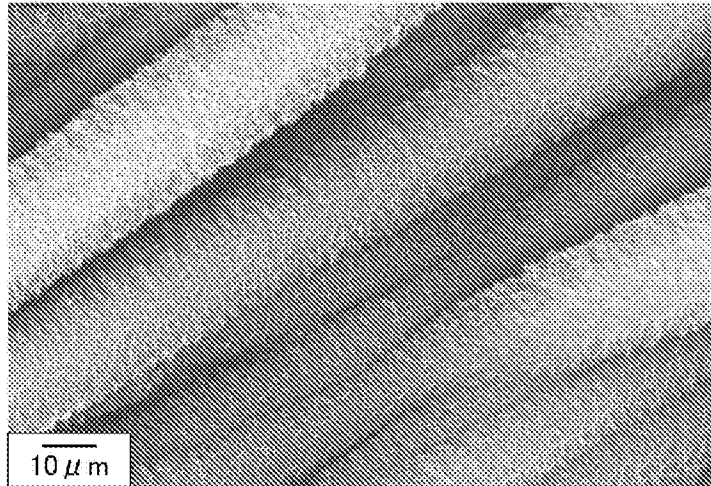


[図8]

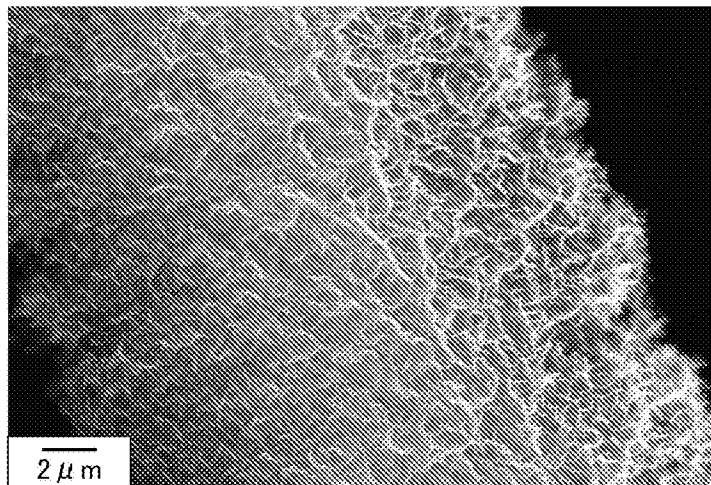


[図9]

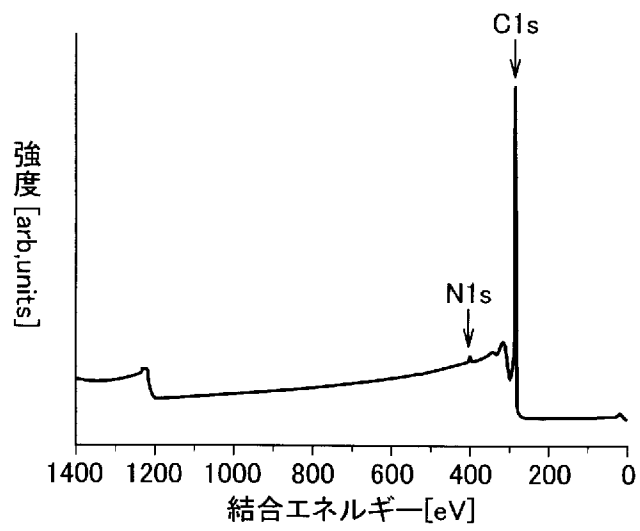
(a)



(b)



[図10]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2014/052860

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
H01M4/90(2006.01)i, B01J27/24(2006.01)i, H01M8/10(2006.01)n

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)
H01M4/90, B01J27/24, H01M8/10

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Joshua P. McClure, Oxygen Reduction on Metal-Free Nitrogen-Doped CarbonNanowall Electrodes, Journal of The Electrochemical Society, 2012. 09.14, Vol.159, No.11, F733-F742, particularly, F733, left column, lines 1 to 10, F733, right column, 2nd line from the bottom to F734, left column, line 28, F741, right column, lines 1 to 5, table I	1-13
A	JP 2007-230863 A (NU Eco Engineering Co., Ltd.), 13 September 2007 (13.09.2007), claims 1 to 3; paragraph [0030] & EP 1661855 A1 claims 28 to 30; paragraph [0030]	1-13

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 30 April, 2014 (30.04.14)	Date of mailing of the international search report 13 May, 2014 (13.05.14)
--	---

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/052860

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2012-182050 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 20 September 2012 (20.09.2012), claims 3 to 5; paragraphs [0006], [0012], [0026] to [0029] (Family: none)	1-13
A	JP 2009-208061 A (National University Corporation Gunma University), 17 September 2009 (17.09.2009), claim 2; paragraphs [0007], [0037], [0058] & US 2010/0323272 A1 claim 2; paragraphs [0016], [0093], [0094], [0149] & WO 2009/098812 A1	1-13
A	JP 2004-207228 A (Hitachi, Ltd.), 22 July 2004 (22.07.2004), paragraphs [0019], [0020]; fig. 1, 2 & US 2004/0121221 A1 paragraphs [0029], [0030]; fig. 1, 2	1-13

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01M4/90(2006.01)i, B01J27/24(2006.01)i, H01M8/10(2006.01)n		
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. H01M4/90, B01J27/24, 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 1971-2014年 日本国実用新案登録公報 1996-2014年 日本国登録実用新案公報 1994-2014年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	Joshua P. McClure, Oxygen Reduction on Metal-Free Nitrogen-Doped CarbonNanowall Electrodes, Journal of The Electrochemical Society, 2012.09.14, Vol.159, No.11, F733~F742, 特に, F733の左欄第1~10行, F733の右欄下から第2行~F734の左欄第28行, F741の右欄第1~5行, Table. I	1-13
A	JP 2007-230863 A (NUエコ・エンジニアリング株式会社) 2007.09.13, 請求項1~3, [0030] & EP 1661855 A1, Claims 28 to 30, [0030]	1-13
<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	30.04.2014	国際調査報告の発送日
		13.05.2014
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) 守安 太郎	4 X 9 3 4 7
	電話番号 03-3581-1101 内線 3477	

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2012-182050 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2012.09.20, 請求項 3~5, [0006], [0012], [0026]~[0029] (ファミリーなし)	1-13
A	JP 2009-208061 A (国立大学法人群馬大学) 2009.09.17, 請求項 2, [0007], [0037], [0058] & US 2010/0323272 A1, Claim 2, [0016], [0093], [0094], [0149] & WO 2009/098812 A1	1-13
A	JP 2004-207228 A (株式会社日立製作所) 2004.07.22, [0019], [0020], 図 1, 図 2 & US 2004/0121221 A1, [0029], [0030], FIG. 1, FIG. 2	1-13