

(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
2024年1月25日(25.01.2024)



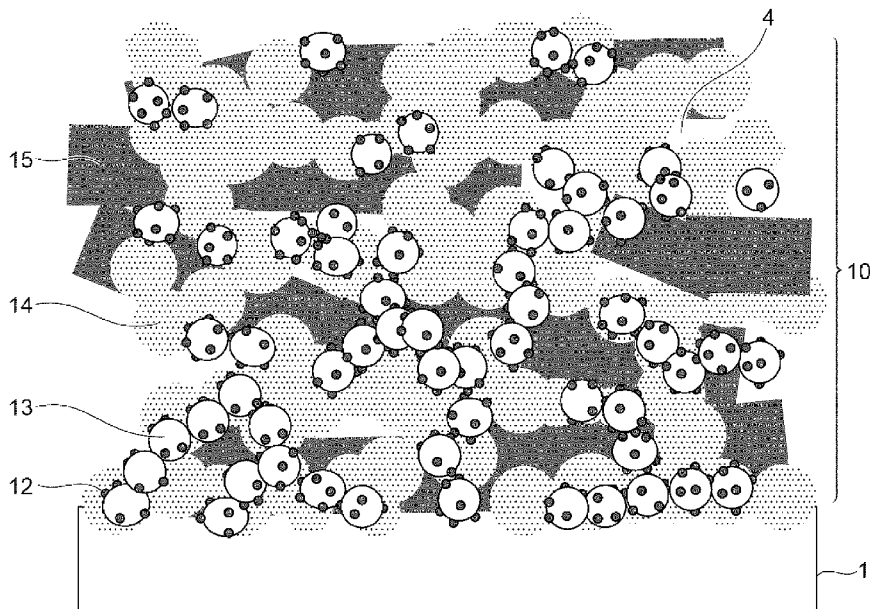
(10) 国際公開番号

WO 2024/018802 A1

- (51) 国際特許分類:
H01M 4/86 (2006.01) H01M 8/10 (2016.01)
H01M 4/96 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/022813
- (22) 国際出願日: 2023年6月20日(20.06.2023)
- (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 2022-115512 2022年7月20日(20.07.2022) JP
特願 2022-115513 2022年7月20日(20.07.2022) JP
特願 2022-118174 2022年7月25日(25.07.2022) JP
特願 2022-205837 2022年12月22日(22.12.2022) JP
- (71) 出願人: T O P P A N ホールディングス株式会社 (TOPPAN HOLDINGS INC.) [JP/JP]; 〒1100016 東京都台東区台東1丁目5番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 盛岡 弘幸 (MORIOKA Hiroyuki); 〒1100016 東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内 Tokyo (JP). 川村 敦弘 (KAWAMURA Atsuhiko); 〒1100016 東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外 (HASEGAWA Yoshiki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内2丁目1番1号丸の内 M Y P L A Z A

(54) Title: ELECTRODE CATALYST LAYER, MEMBRANE ELECTRODE ASSEMBLY, AND POLYMER ELECTROLYTE FUEL CELL

(54) 発明の名称: 電極触媒層、膜電極接合体及び固体高分子形燃料電池



(57) Abstract: An electrode catalyst layer according to the present invention is used in a polymer electrolyte fuel cell and is provided with a catalyst material, a carrier on which the catalyst material is loaded, a polymer electrolyte, and a fibrous material which contains nitrogen atoms. The carrier comprises a conductive core and a polymer layer that covers the conductive core; the polymer layer contains nitrogen atoms; the ratio of nitrogen atoms to the sum of carbon atoms, nitrogen atoms, oxygen atoms, fluorine atoms, sulfur atoms and platinum atoms in the electrode catalyst layer is 8 at% to

[続葉有]

(明治安田生命ビル) 9階 創英国際特
許法律事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN,
CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC,
EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,
HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS,
MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU,
TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS,
IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE,
SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

20 at%; and the mass ratio of the fibrous material in the electrode catalyst layer is 2% by mass to 5% by mass.

(57) 要約: 電極触媒層は、固体高分子形燃料電池に用いられる電極触媒層であって、触媒物質
と、触媒物質を担持した担体と、高分子電解質と、窒素原子を含有する繊維状物質と、を備え
る。担体は、導電性コアと、導電性コアを被覆する高分子層と、を有し、高分子層は窒素原子を
含有し、電極触媒層における、カーボン原子、窒素原子、酸素原子、フッ素原子、硫黄原子、お
よび白金原子の合計に対する、窒素原子の割合が、8 a t %以上20 a t %以下であり、電極触
媒層における繊維状物質の質量割合は、2質量%以上5質量%以下である。

明 細 書

発明の名称：

電極触媒層、膜電極接合体及び固体高分子形燃料電池

技術分野

[0001] 本発明は、電極触媒層、膜電極接合体及び固体高分子形燃料電池に関する。

背景技術

[0002] (背景α)

燃料電池は、水素と酸素の化学反応から電気を生み出す発電システムである。燃料電池は、従来の発電方式と比較して高効率、低環境負荷、低騒音といった特徴を持ち、将来のクリーンなエネルギー源として注目されている。特に、室温付近で使用可能な固体高分子形燃料電池は、車載用電源や家庭用定置電源などへの使用が有望視されており、近年、固体高分子形燃料電池に関する様々な研究開発が行われている。その実用化に向けての課題には、発電特性や耐久性などの電池性能向上、インフラ整備、製造コストの低減などが挙げられる。

[0003] 固体高分子形燃料電池は、一般的に、多数の単セルが積層されて構成されている。単セルは、高分子電解質膜の両面に、燃料ガスを供給する燃料極（アノード）と酸化剤を供給する酸素極（カソード）とが接合された膜電極接合体を、ガス流路及び冷却水流路を有するセパレーターで挟んだ構造をしている。燃料極（アノード）及び酸素極（カソード）は、白金系の貴金属などの触媒物質、導電性担体及び高分子電解質を少なくとも含む電極触媒層と、ガス通気性と導電性とを兼ね備えたガス拡散層とで主に構成されている。

[0004] 固体高分子形燃料電池では、以下のような電気化学反応を経て電気を取り出すことができる。まず、燃料極側電極触媒層において、燃料ガスに含まれる水素が触媒物質により酸化され、プロトン及び電子となる。生成したプロトンは、電極触媒層内の高分子電解質及び電極触媒層に接している高分子電

解質膜を通り、酸素極側電極触媒層に達する。また、同時に生成した電子は、燃料極側電極触媒層内の導電性担体、燃料極側電極触媒層に接しているガス拡散層、セパレーター及び外部回路を通して酸素極側電極触媒層に達する。そして、酸素極側電極触媒層において、プロトン及び電子が空気などの酸化剤ガスに含まれる酸素と反応し、水を生成する。これら一連の反応において、電子伝導抵抗に比べてプロトン伝導抵抗が大きいいため、反応性を向上させ、燃料電池としての性能向上を図るためにはプロトンを効率よく伝導することが重要である。

[0005] ガス拡散層はセパレーターから供給されるガスを拡散して電極触媒層中に供給する役割をもつ。そして、電極触媒層中の細孔は、セパレーターからガス拡散層を通じた先に位置し、複数の物質を輸送する通路の役割を果たす。燃料極の細孔は、酸化還元反応の反応場である三相界面に燃料ガスに含まれる水素を円滑に供給する機能が求められる。また、酸素極の細孔は、酸化剤ガスに含まれる酸素を円滑に供給する機能が求められる。さらに、酸素極の細孔は、反応によって生じた生成水を円滑に排出する機能が求められる。ここで、ガスを円滑に供給し、生成水を円滑に排出するためには、電極触媒層中に生成水を円滑に排出可能な十分な隙間があり、密な構造となっていないことが重要である。

[0006] 電極触媒層の構造が密とならないようコントロールし、発電性能を向上する手段として、例えば、異なる粒子径のカーボンまたはカーボン繊維を含む電極触媒層が提案されている（特許文献1、2）。

[0007] 特許文献1では、互いに適度に異なる粒径を有するカーボン粒子を組み合わせることで、電極触媒層中においてカーボン粒子が密に詰まることを抑えている。また、特許文献2では、互いに異なる繊維長を有するカーボン繊維を含み、その比率を一定範囲とすることで、電極触媒層中において適切細孔が多くを占めるようにしている。一方で、粒子径の大きな大粒子と粒子径の小さな小粒子を混合すると大粒子間の隙間に小粒子が入り込んでむしろ密に充填することがある。また、カーボン材料が粒子のみの場合、触媒層のクラ

ックが誘発されやすく、それに伴う耐久性の低下が問題となる場合がある。

また、例えば特許文献2のようにカーボン繊維を用いた場合では、密に充填されることは防げて、触媒層における電子伝導体の比率が増加してプロトン伝導体の比率が低下するため、プロトン移動抵抗は大きくなり発電性能の低下要因となってしまう。燃料電池における発電性能は、物質輸送性・電子伝導性・プロトン伝導性によって大きく変わるものであるから、結局のところ、カーボン粒子の組み合わせやカーボン繊維の組み合わせを用いるという電子伝導性のみを高める方法では、発電性能を高める事には限界がある。

[0008] (背景β)

燃料電池は、水素を含有する燃料ガスと酸素を含む酸化剤ガスとを用いて、触媒を含む電極で水の電気分解の逆反応を起こさせ、熱と同時に電気を生み出す発電システムである。この発電システムは、従来の発電方式と比較して高効率で低環境負荷、低騒音などの特徴を有し、将来のクリーンなエネルギー源として注目されている。燃料電池は、燃料電池に用いるイオン伝導体の種類によってタイプがいくつかあり、プロトン伝導性高分子膜を用いた燃料電池は、固体高分子形燃料電池と呼ばれる。

[0009] 燃料電池のなかでも固体高分子形燃料電池は、室温付近で使用可能なことから、車載用電源や家庭据置用電源などへの使用が有望視されており、近年、様々な研究開発が行われている。固体高分子形燃料電池は、高分子電解質膜の両面に一对の電極触媒層を配置させた膜電極接合体 (Membrane Electrode Assembly : 以下、MEAと称することがある) を、一对のセパレータで挟持した電池である。一方のセパレータには、電極の一方に水素を含有する燃料ガスを供給するためのガス流路が形成されており、他方のセパレータには、電極の他方に酸素を含む酸化剤ガスを供給するためのガス流路が形成されている。

[0010] ここで、燃料ガスが供給される上述した一方の電極を燃料極、酸化剤ガスが供給される上述した他方の電極を空気極とする。これらの電極は、イオノマー、白金系の貴金属などの触媒を担持したカーボン粒子 (触媒担持粒子)

を有する電極触媒層、及びガス通気性と電子伝導性とを兼ね備えたガス拡散層を備えている。これらの電極を構成するガス拡散層は、セパレータと対向するように、すなわち電極触媒層とセパレータとの間に配置される。

[0011] 電極触媒層中の細孔は、セパレータからガス拡散層を通じた先に位置し、複数の物質を輸送する通路の役割を果たす。細孔は、燃料極では、酸化還元反応の反応場である三相界面に燃料ガスを円滑に供給するだけでなく、生成したプロトン高分子電解質膜内で円滑に伝導させるための水を供給する機能果たす。細孔は、空気極では、酸化剤ガスの供給と共に、電極反応で生成した水を円滑に除去する機能果たす。

[0012] これまで、電極触媒層に多くの細孔を形成させると機械特性が低下してクラックが発生し、発電性能に影響を及ぼすという課題があった。このため、炭素ウィスカーや、親水化処理された繊維状物質を電極触媒層に添加することで、機械特性を改善する構成が検討されてきた（例えば、特許文献3及び特許文献4を参照）。

[0013] しかしながら、前記従来の構成では、炭素ウィスカーや親水化処理された繊維状物質がイオノマーとの接合が困難であるため、電極触媒層の機械特性が十分に改善できないおそれがあった。

[0014] （背景 γ ）

燃料電池は、水素を含有する燃料ガスと酸素を含む酸化剤ガスとを用いて、触媒を含む電極で水の電気分解の逆反応を起こさせ、熱と同時に電気を生み出す発電システムである。この発電システムは、従来の発電方式と比較して高効率で低環境負荷、低騒音などの特徴を有し、将来のクリーンなエネルギー源として注目されている。燃料電池は、燃料電池に用いるイオン伝導体の種類によってタイプがいくつかあり、プロトン伝導性高分子膜を用いた燃料電池は、固体高分子形燃料電池と呼ばれる。

[0015] 燃料電池のなかでも固体高分子形燃料電池は、室温付近で使用可能なことから、車載用電源や家庭据置用電源などへの使用が有望視されており、近年、様々な研究開発が行われている。固体高分子形燃料電池は、高分子電解質

膜の両面に一对の電極触媒層を配置させた膜電極接合体（Membrane Electrode Assembly：以下、MEAと称することがある）を、一对のセパレータで挟持した電池である。一方のセパレータには、電極の一方に水素を含有する燃料ガスを供給するためのガス流路が形成されており、他方のセパレータには、電極の他方に酸素を含む酸化剤ガスを供給するためのガス流路が形成されている。

[0016] ここで、燃料ガスが供給される上述した一方の電極を燃料極、酸化剤ガスが供給される上述した他方の電極を空気極とする。これらの電極は、イオノマー、白金系の貴金属などの触媒を担持したカーボン粒子（触媒担持粒子）を有する電極触媒層、及びガス通気性と電子伝導性とを兼ね備えたガス拡散層を備えている。これらの電極を構成するガス拡散層は、セパレータと対向するように、すなわち電極触媒層とセパレータとの間に配置される。

[0017] 電極触媒層中の細孔は、セパレータ板からガス拡散層を通じた先に位置し、複数の物質を輸送する通路の役割を果たす。燃料極は、酸化還元の実場である三相界面に燃料ガスを円滑に供給するだけでなく、生成したプロトンを高分子電解質膜内で円滑に伝導させるための水を供給する機能を果たす。空気極は、酸化剤ガスの供給と共に、電極反応で生成した水を円滑に除去する機能を果たす。

[0018] これまで、電極触媒層に多くの細孔を形成させると機械特性が低下してクラックが発生し、発電性能に影響を及ぼすという課題があった。このため、炭素ウィスカーや、親水化処理された繊維状物質を電極触媒層に添加することで、機械特性を改善する構成が検討されてきた（例えば、特許文献3及び特許文献4を参照）。

[0019] しかしながら、前記従来の構成では、炭素ウィスカーや親水化処理された繊維状物質がイオノマーとの接合が困難であるため、電極触媒層の機械特性が十分に改善できないおそれがあった。

[0020] 固体高分子形燃料電池では、燃料極及び空気極における物質輸送の妨げにより発電反応が停止する、いわゆる「フラッディング」と呼ばれる現象を防

止する。このため、これまで排水性を高める構成が検討されてきた（例えば、特許文献5、特許文献6、特許文献7及び特許文献8を参照）。

[0021] また、固体高分子形燃料電池の実用化に向けての課題は、出力密度や耐久性の向上などが挙げられるが、最大の課題は低コスト化（コスト削減）である。

この低コスト化の手段の一つに、加湿器の削減が挙げられる。膜電極接合体の中心に位置する高分子電解質膜には、パーフルオロスルホン酸膜や炭化水素系膜が広く用いられている。そして、優れたプロトン伝導性を得るためには飽和水蒸気圧雰囲気に近い水分管理が必要とされており、現在、加湿器によって外部から水分供給を行っている。

そこで、低消費電力やシステムの簡略化のために、加湿器を必要としないような、低加湿条件下であっても、十分なプロトン伝導性を示す高分子電解質膜の開発が進められている。

[0022] しかしながら、排水性を高めた電極触媒層では、低加湿条件下において高分子電解質がドライアップするため、電極触媒層構造の最適化を行い、保水性を向上させる必要がある。これまで、低加湿条件下における燃料電池の保水性を向上させるため、例えば、電極触媒層とガス拡散層の間に、湿度調整フィルムを挟み込む方法が考案されている。

[0023] 例えば、特許文献9には、導電性炭素質粉末とポリテトラフルオロエチレンから構成された湿度調整フィルムが、湿度調節機能を示してドライアップを防止する方法が記載されている。

特許文献10には、高分子電解質膜と接する触媒電極層の表面に溝を設ける方法が記載されている。特許文献8に記載の方法では、触媒電極層の表面に0.1～0.3mmの幅を有する溝を形成することで、低加湿条件下における発電性能の低下を抑制している。

先行技術文献

特許文献

[0024] 特許文献1：特許第3617237号公報

特許文献2：特許第5537178号公報

特許文献3：特許第3571680号公報

特許文献4：特許第4065862号公報

特許文献5：特開2006-120506号公報

特許文献6：特開2006-332041号公報

特許文献7：特開2007-87651号公報

特許文献8：特開2007-80726号公報

特許文献9：特開2006-252948号公報

特許文献10：特開2007-141588号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0025] 背景 α に基づく第1の課題は発電性能及び耐久性に優れた電極触媒層、膜電極接合体及び固体高分子形燃料電池を提供することである。

[0026] 背景 α に基づく第2の課題は、耐久性に優れた電極触媒層を提供することである。

[0027] 背景 β に基づく第3の課題は、機械特性が良好で、固体高分子形燃料電池に用いられた場合に高い発電性能を示す電極触媒層を備えた、燃料電池用膜電極接合体を提供することである。

[0028] 背景 γ に基づく第4の課題は、電極触媒層の機械特性が高く、電極反応で生成した水の除去を阻害せずに低加湿条件下での保水性が改善され、低加湿条件下でも高い発電性能を示す膜電極接合体を提供することである。

課題を解決するための手段

[0029] 上記第1の課題を解決するために、本発明の第1態様は、下記の電極触媒層等を提供する。

[1] 固体高分子形燃料電池に用いられる電極触媒層であって、触媒物質と、前記触媒物質を担持した担体と、高分子電解質と、窒素原子を含有する繊維状物質と、を備え、

前記担体は、導電性コアと、前記導電性コアを被覆する高分子層と、を有

し、前記高分子層は窒素原子を含有し、

前記電極触媒層における、カーボン原子、窒素原子、酸素原子、フッ素原子、硫黄原子、および白金原子の合計に対する、窒素原子の割合が、8 a t %以上20 a t %以下であり、

前記電極触媒層における前記繊維状物質の質量割合は、2質量%以上5質量%以下である。

[0030] [2] 前記繊維状物質の平均繊維径が50nm以上400nm以下である[1]のいずれか一項に記載の電極触媒層。

[0031] [3] 膜電極接合体は、高分子電解質膜と、前記高分子電解質膜の少なくとも一方の面に備えられた[1]又は[2]に係る電極触媒層をそなえている。

膜電極接合体。

[0032] [4] [3]に記載の膜電極接合体を備える、固体高分子形燃料電池。

[0033] 上記第2の課題を解決するために、本発明の第2態様は、下記の構成(1)～(4)を有する電極触媒層を提供する。

[0034] (1)固体高分子形燃料電池に用いられる電極触媒層であって、触媒と、前記触媒を担持した担体と、高分子電解質と、窒素原子を含有する化合物からなる繊維状物質と、を含有する。

(2)前記担体は、導電性コアが、窒素原子を含有する高分子化合物からなる層で被覆されたものである。

(3)前記繊維状物質の含有率は10質量%以上20質量%以下である。

(4)カーボン原子、窒素原子、酸素原子、フッ素原子、硫黄原子、および白金原子を含む組成を有する。カーボン原子、窒素原子、酸素原子、フッ素原子、硫黄原子、および白金原子の合計原子数に対する窒素原子の割合が、20原子%以上35原子%以下である。

[0035] 上記第3の課題を解決するために、本発明の第3態様Aの燃料電池用膜電極接合体は、高分子電解質膜と、前記高分子電解質膜の両面に配置された一対の電極触媒層と、を備え、前記一対の電極触媒層の少なくとも一方は、触

媒担持粒子と、イオノマーと、ポリベンゾイミダゾールを主成分として形成された被覆層を有するカーボン繊維と、を含む。

[0036] 上記第3の課題を解決するために、本発明の第3態様Bの燃料電池用膜電極接合体は、高分子電解質膜と、前記高分子電解質膜の両面に配置された一对の電極触媒層と、を備え、前記一对の電極触媒層の少なくとも一方は、触媒担持粒子と、イオノマーと、アゾール構造を有する高分子化合物を主成分として形成された被覆層を有するカーボン粒子と、を含む。

[0037] 上記第4の課題を解決するために、本発明の第4態様の燃料電池用膜電極接合体は、高分子電解質膜と、前記高分子電解質膜の両面に配置された一对の電極触媒層と、を備え、前記一对の電極触媒層のうち少なくとも一方の電極触媒層は、前記電極触媒層に流入するガスの流れ方向の入口側に配置された第一の電極触媒部と、前記流れ方向の出口側に配置された第二の電極触媒部とを有し、前記第一の電極触媒部は、触媒担持粒子と、イオノマーと、ポリベンゾイミダゾールを主成分として形成された被覆層を有するカーボン繊維と、を含み、前記第二の電極触媒部は、触媒担持粒子と、イオノマーと、カーボン繊維と、を含む。

発明の効果

[0038] 本発明の第1態様によれば、電極触媒層中の物質輸送性およびプロトン伝導性を向上し、長期的に高い発電性能を発揮することが可能な耐久性に優れた電極触媒層、膜電極接合体及び固体高分子形燃料電池を提供することができる。

[0039] 本発明の第2態様によれば、長期的に高い発電性能を発揮することが可能な耐久性に優れた電極触媒層を提供することができる。

[0040] 本発明の第3態様によれば、機械的特性が良好で、固体高分子形燃料電池に用いられた場合に高い発電特性を示す電極触媒層を備えた、燃料電池用膜電極接合体が提供される。

[0041] 本発明の第4態様によれば、固体高分子形燃料電池に用いられた場合に、電極反応で生成した水の除去を阻害せずに、低加湿条件下での保水性が改善

され、低加湿条件下でも高い発電性能を示す燃料電池用膜電極接合体を提供可能となる。その結果、上記効果を備えた燃料電池用膜電極接合体を低コストで製造できるようになる。

図面の簡単な説明

[0042] [図1]本発明の電極触媒層の断面構造の例を模式的に示す断面図である。

[図2]担体の断面構造を示す断面図である。

[図3]固体高分子形燃料電池の構成例を示す分解斜視図である。

[図4]一実施形態の燃料電池用膜電極接合体の構造を模式的に示す分解斜視図である。

[図5]図4の膜電極接合体を備えた固体高分子形燃料電池の構造を模式的に示す分解斜視図である。

[図6]一実施形態の燃料電池用膜電極接合体の構造を模式的に示す分解斜視図である。

発明を実施するための形態

[0043] 以下、本発明の実施形態について、図面を参照しつつ説明する。なお、本発明は、以下に記載する実施形態に限定されるものではなく、当業者の知識を基に設計の変更等の変形を加えることも可能であり、そのような変形が加えられた実施形態も、本発明の範囲に含まれるものである。また、各図面は、理解を容易にするため適宜誇張して表現している。

[0044] (第1実施形態の電極触媒層)

本発明の発明者は、固体高分子形燃料電池の初期発電性能と耐久発電性能について鋭意検討を行った結果、これらの性能には電極触媒層におけるガス拡散性とプロトン伝導性が大きく影響していることを見出した。そして、電極触媒層に、窒素原子を含有する高分子で被覆された担体、及び、窒素原子を含有する繊維状物質を併用することにより、広い空隙を形成してガスの拡散性を向上させるとともにプロトン伝導抵抗を低下した結果、電池出力の低下及び当該電極触媒層の劣化を抑制し、長期的に高い発電性能を発揮できる耐久性に優れた固体高分子形燃料電池を得ることに成功した。

[0045] [電極触媒層の構成]

以下、図を参照しつつ、第1実施形態に係る電極触媒層の具体的な構成を説明する。

図1に示す模式図のように、第1実施形態に係る電極触媒層10は、高分子電解質膜11の表面に接合されており、触媒物質12と、触媒物質12を担持した担体13と、高分子電解質14と、繊維状物質15と、を含んで構成されている。そして、上記のいずれの構成要素も存在しない部分が空隙4となっている。

[0046] (繊維状物質)

繊維状物質15は、窒素原子を含有する。

[0047] 窒素原子を含む物質の例は、窒素原子を含有する高分子である。窒素原子を含有する高分子において、窒素原子は、非共有電子対を有するルイス塩基性基を構成していることが好適である。

具体的には、繊維状物質15は、アゾール構造を有する高分子であることが好適である。アゾール構造とは、窒素を1つ以上含む複素5員環構造のことであり、例えば、イミダゾール構造、オキサゾール構造である。繊維状物質15は、ベンゾイミダゾール構造、ベンゾオキサゾール構造などのベンゾアゾール構造を有する高分子であることが好適である。窒素原子を含む物質の具体例としては、ポリベンゾイミダゾール、ポリベンゾオキサゾールなどの高分子が挙げられる。

[0048] 繊維状物質15が窒素原子を含有すると、窒素原子の非共有電子対と高分子電解質のプロトンとの相互作用を生じさせることができる。これにより、膜電極接合体中のプロトン伝導性が向上し、出力特性を向上させることができる。繊維状物質を高分子にすることで柔軟性が高くなり、電極触媒層10の強度が向上する。窒素を含む5員環構造とすることにより、電極触媒層10熱安定性が向上する。

[0049] 電極触媒層10中における繊維状物質15の質量割合（含有量）が、2重量%以上5重量%以下であることが必要である。繊維状物質15の質量割合

は2重量%以上3重量%以下であることがより好ましい。繊維状物質15の質量割合が上記範囲よりも小さい場合には、空隙4が狭くなり十分な排水性及びガス拡散性が確保できない場合がある。また、電極触媒層10にクラックが生じ、それに伴い耐久性が低下する場合がある。繊維状物質15の質量割合が上記範囲よりも大きい場合には、高分子電解質14によるプロトン伝導の経路が遮断され、抵抗が増大する場合があるだけでなく、水詰まりが生じやすく、耐久性も低下してしまう場合がある。

[0050] 電極触媒層10に含まれる繊維状物質15の質量割合は、化学的手法および電気化学的手法により当該物質以外の含有物質を除去した後の重量と、除去前の重量との比により得ることができる。例えば、触媒物質は強力な酸化剤を含む王水などの酸により溶解し、導電性担体は、高電位により焼失させることができる。また、高分子電解質や高分子電解質膜は、過酸化水素等により分解させることができる。

[0051] 第1実施形態に係る電極触媒層10に含まれる繊維状物質15の平均繊維径は、50nm以上400nm以下であることが好ましい。繊維径をこの範囲にすることにより、電極触媒層10内の空隙4を増加させるとともにプロトン伝導性の低下を抑制することができ、高出力化が可能になる。繊維状物質15の平均繊維径が上記範囲よりも小さい場合には、繊維状物質が空隙を閉塞して十分な排水性及びガス拡散性が確保できない場合がある。また、繊維状物質15の平均繊維径が上記範囲よりも大きい場合には、担体13や高分子電解質14による電子やプロトンの伝導を阻害して抵抗が増大する場合がある。

また、繊維状物質15の繊維長は1 μ m以上80 μ mが好ましく、5 μ m以上70 μ m以下がより好ましい。上記範囲に設定することにより、電極触媒層10の強度を高めることができ、ひいては、電極触媒層10を形成するときに、電極触媒層10にクラックが生じることが抑えられる。

[0052] 繊維状物質15の繊維径は、例えば、電極触媒層10の断面を、走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて観察した際に、その断面が露出している繊維状

物質 15 の直径を測長することで得ることができる。繊維状物質 15 が斜めに切断された場合には露出する断面の形状は楕円形となることがある。その場合には、短軸に沿ってフィッティングした真円の直径を測定することで繊維状物質 15 の繊維径を得ることができる。複数、例えば 20 箇所の繊維状物質 15 の繊維径を測長し、算術平均することで、平均繊維径を得ることができる。

[0053] 電極触媒層 10 の断面を露出させる方法としては、例えば、イオンミリング、ウルトラミクロトーム等の公知の方法を用いることができる。断面を露出させる加工を行う際には、高分子電解質膜 11 や電極触媒層 10 を構成する高分子電解質 14 へのダメージを軽減するため、電極触媒層 10 を冷却しながら加工を行うクライオイオンミリングを用いることが特に好ましい。

[0054] 電極触媒層 10 の厚さは、 $5\ \mu\text{m}$ 以上 $30\ \mu\text{m}$ 以下が好ましい。厚さが $30\ \mu\text{m}$ よりも厚い場合には、クラックが生じやすいうえに、燃料電池に用いた際にガスや生成する水の拡散性及び導電性が低下して、出力が低下し得る。また、厚さが $5\ \mu\text{m}$ よりも薄い場合には、層厚にばらつきが生じ易くなり、内部の触媒物質 12 や高分子電解質 14 が不均一となりやすい。電極触媒層 10 の表面のひび割れや、厚さの不均一性は、燃料電池として使用し、長期に渡り運転した際の耐久性に悪影響を及ぼす可能性が高いため、好ましくない。

[0055] 電極触媒層 10 の厚さは、例えば、電極触媒層 10 の断面を、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて観察することで計測することができる。電極触媒層 10 の断面を露出させる。方法としては、例えば、イオンミリング、ウルトラミクロトーム等の公知の方法を用いることができる。断面を露出させる加工を行う際には、高分子電解質膜 11 や電極触媒層 10 を構成する高分子電解質 14 へのダメージを軽減するため、電極触媒層 10 を冷却しながら加工を行うクライオイオンミリングを用いることが特に好ましい。

[0056] (触媒物質)

触媒物質 12 の例は、例えば、白金族に含まれる金属、白金族以外の金属

、および、これら金属の合金、酸化物、複酸化物、および、炭化物などである。白金族に含まれる金属は、白金、パラジウム、ルテニウム、イリジウム、ロジウム、および、オスミウムである。白金族以外の金属の例は、鉄、鉛、銅、クロム、コバルト、ニッケル、マンガン、バナジウム、モリブデン、ガリウム、および、アルミニウムなどである。触媒の平均粒径は、2.0～10nmであることができる。

[0057] (担体)

図2に示すように、担体13は、導電性コア13Aと、導電性コアを被覆する高分子層13Bと、を有する。担体13は、触媒物質12を担持している。

導電性コア13Aは、導電性を有し、かつ、触媒物質12に侵食されることなく触媒物質12を担持することが可能な担体である。導電性コア13Aの例は、カーボン粒子である。カーボン粒子の例は、カーボンブラック、グラファイト、黒鉛、活性炭、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、および、フラーレンである。カーボン粒子の粒径は、10nm以上1000nm以下程度であることが好ましく、10nm以上100nm以下程度であることがさらに好ましい。粒径が10nm以上であることによって、カーボン粒子が電極触媒層10において密に詰まり過ぎず、これによって、電極触媒層10のガス拡散性を低下させることが抑えられる。粒径が1000nm以下であることによって、電極触媒層10にクラックを生じさせることが抑えられる。なお、本明細書の粒径は、原則として、レーザ回折／散乱法による体積基準の頻度分布のD50である。

[0058] 担体13は、カーボン粒子などの導電性コア13Aと、導電性コア13Aを被覆する高分子層13Bを有している。高分子層13Bの高分子は窒素原子を含有する。窒素原子を含有する高分子の例は、窒素原子を含有する繊維状物質の項で説明したものである。高分子層13Bと、窒素原子を含有する繊維状物質15とは、互いに同じ材料であってもよいが、互いに異なる材料であってもよい。高分子は、ポリベンズイミダゾールであってもよい。高分

子層 1 3 B の膜厚は、1 ～ 5 nm であってよく、2 ～ 3 nm であってよい。

[0059] 高分子層 1 3 B による導電性コア 1 3 A の表面の被覆率は、2 % 以上 1 0 % 以下が好ましい。1 1 % 以上では被覆率が過剰となり、排水性が低下してしまうことがある。また、2 % 未満では高分子層 1 3 B が不足となり、初期性能の向上に繋がらない。

[0060] このような担体 1 3 は、カーボン粒子などの導電性コア 1 3 A を、窒素原子含有高分子の溶液と接触させ、その後、導電性コア 1 3 A から溶媒を乾燥させることにより得ることができる。溶媒の例は、DMSO（ジメチルスルホキシド）、DMAc（ジメチルアセトアミド）である。

窒素原子を含有する繊維状物質 1 5 と高分子電解質 1 4 との間に加え、担体 1 3 の高分子層 1 3 B と高分子電解質 1 4 との間にもプロトンの相互作用を持たせることで、電極触媒層 1 0 全体のプロトン伝導性を高めることにより、初期性能を向上させることができる。

[0061] （高分子電解質）

高分子電解質膜 1 1 および電極触媒層 1 0 に含まれる高分子電解質 1 4 には、プロトン伝導性を有する電解質を用いることができる。高分子電解質には、例えば、フッ素系高分子電解質、および、炭化水素系高分子電解質を用いることができる。フッ素系高分子電解質には、テトラフルオロエチレン骨格を有する高分子電解質を用いることができる。なお、テトラフルオロエチレン骨格を有する高分子電解質には、デュポン社製の N a f i o n（登録商標）を例示することができる。炭化水素系高分子電解質には、例えば、スルホン化ポリエーテルケトン、スルホン化ポリエーテルスルホン、スルホン化ポリエーテルエーテルスルホン、スルホン化ポリスルフィド、および、スルホン化ポリフェニレンなどを用いることができる。

[0062] 高分子電解質膜 1 1 に含まれる高分子電解質と、電極触媒層 1 0 に含まれる高分子電解質 1 4 とは、互いに同じ電解質であってもよいし、互いに異なる電解質であってもよい。ただし、高分子電解質膜 1 1 と電極触媒層 1 0 との界面における界面抵抗や、湿度が変化した場合において、高分子電解質膜

11と電極触媒層10における寸法変化率を考慮すると、高分子電解質膜11に含まれる高分子電解質と、電極触媒層10に含まれる高分子電解質14とは、互いに同じ電解質であるか、熱膨張係数が近い高分子電解質であることが好ましい。

[0063] (電極触媒層の組成)

電極触媒層10に含まれるカーボン原子、窒素原子、酸素原子、フッ素原子、硫黄原子、および白金原子の合計に対する、窒素原子の割合は、8at%以上20at%以下であることが必要である。これにより、窒素原子の非共有電子対と高分子電解質のプロトンと相互作用して電極触媒層中のプロトン伝導性が向上し、出力特性を向上させることができる。

電極触媒層10中における窒素原子の含有量が上記範囲よりも小さい場合には、スルホン酸基との相互作用が弱まり、プロトン伝導の経路が不足して抵抗が増大する場合がある。また、窒素原子の含有量が上記範囲よりも大きい場合には、繊維同士の絡み合いや凝集により空隙が閉塞して十分な排水性及びガス拡散性が確保できない事が原因で、発電性能および耐久性の低下を招く場合がある。

[0064] 電極触媒層10中に含まれるカーボン原子、窒素原子、酸素原子、フッ素原子、硫黄原子、および白金原子の合計に対する、窒素原子の割合は、例えば、電極触媒層10の断面を、エネルギー分散型X線分光法が搭載された透過型電子顕微鏡(TEM-EDX)を用いて元素マッピングを行うことで計測することができる。断面を露出させる方法は、前記の電極触媒層10の厚さの観察と同様であり、観察エリアは150nm×150nmの範囲で元素マッピングを行った。

[0065] (第2実施形態の電極触媒層)

本発明の発明者は、固体高分子形燃料電池の初期発電性能と耐久発電性能について鋭意検討を行い、電極触媒層に、窒素原子を含有する高分子化合物で被覆された担体と、窒素原子を含有する化合物からなる繊維状物質を含有させることにより、窒素原子の非共有電子対と高分子電解質のプロトンとの

相互作用を生じさせて、広い空隙を形成してガスの拡散性を向上させるとともにプロトン伝導抵抗を低下させた。これに伴い、電極触媒層中の物質輸送性およびプロトン伝導性が向上した。その結果、電池出力の低下及び電極触媒層の劣化を抑制し、長期的に高い発電性能を発揮できる耐久性に優れた固体高分子形燃料電池を得ることに成功した。

[0066] [電極触媒層の構成]

以下、図を参照しつつ、第2実施形態に係る電極触媒層の具体的な構成を説明する。

図1に示す模式図のように、第2実施形態に係る電極触媒層10は、高分子電解質膜11の表面に接合されており、触媒12と、触媒12を担持した担体13と、高分子電解質14と、繊維状物質15と、を含んで構成されている。そして、上記のいずれの構成要素も存在しない部分が空隙4となっている。

[0067] (繊維状物質)

繊維状物質15は、窒素原子を含有する化合物からなる。

窒素原子を含有する化合物としては、窒素原子を含有する高分子化合物が挙げられる。繊維状物質15を構成する「窒素原子を含有する高分子化合物」としては、窒素原子が非共有電子対を有する状態で存在している（つまり、ルイス塩基を構成している）ものが好適である。

[0068] 具体的には、繊維状物質15は、アゾール構造を有する高分子化合物からなることが好適である。アゾール構造とは、窒素を1つ以上含む複素5員環構造のことであり、例えば、イミダゾール構造、オキサゾール構造が挙げられる。繊維状物質15を形成する「窒素原子を含有する化合物」としては、ベンゾイミダゾール構造、ベンゾオキサゾール構造などのベンゾアゾール構造を有する高分子化合物であることが好適である。具体例としては、ポリベンゾイミダゾール、ポリベンゾオキサゾールなどが挙げられる。

[0069] 電極触媒層10が、窒素原子を含有する化合物からなる繊維状物質15を含有すると、窒素原子の非共有電子対と高分子電解質のプロトンとの相互作用

用により、膜電極接合体中のプロトン伝導性が向上し、出力特性が向上する。また、繊維状物質 15 として高分子化合物からなるものを用いると、繊維状物質 15 の柔軟性により電極触媒層 10 の強度が向上する。さらに、繊維状物質 15 として、窒素を含む 5 員環構造の高分子化合物からなるものを用いると、電極触媒層 10 の熱安定性が向上する。

[0070] 電極触媒層 10 における繊維状物質 15 の含有率は 10 質量%以上 20 質量%以下である。繊維状物質 15 の含有率が 10 質量%未満であると、電極触媒層 10 にクラックが生じて耐久性が低下する可能性がある。繊維状物質 15 の含有率が 20 質量%を超えると、繊維状物質 15 の凝集が生じて電極触媒層 10 に水詰まりが生じやすく、耐久性も低下する場合がある。

[0071] 電極触媒層 10 における繊維状物質 15 の含有率は、化学的手法および電気化学的手法により繊維状物質 15 以外の含有物質を除去した後の質量と、除去前の質量との比により得ることができる。例えば、触媒 12 は強力な酸化剤を含む王水などの酸により溶解し、担体 13 は、高電位により焼失させることができる。また、高分子電解質 14 や高分子電解質膜 11 は、過酸化水素等により分解させることができる。

[0072] 第 2 実施形態に係る電極触媒層 10 に含まれる繊維状物質 15 の平均繊維径は、50 nm 以上 400 nm 以下であることが好ましい。繊維径をこの範囲にすることにより、電極触媒層 10 内の空隙 4 を増加させるとともにプロトン伝導性の低下を抑制することができ、高出力化が可能になる。繊維状物質 15 の平均繊維径が上記範囲よりも小さい場合には、繊維状物質が空隙を閉塞して十分な排水性及びガス拡散性が確保できない場合がある。また、繊維状物質 15 の平均繊維径が上記範囲よりも大きい場合には、担体 13 や高分子電解質 14 による電子やプロトンの伝導を阻害して抵抗が増大する場合がある。

また、繊維状物質 15 の繊維長は 1 μ m 以上 80 μ m が好ましく、5 μ m 以上 70 μ m 以下がより好ましい。上記範囲に設定することにより、電極触媒層 10 の強度を高めることができ、ひいては、電極触媒層 10 を形成する

ときに、電極触媒層 10 にクラックが生じることが抑えられる。

[0073] 繊維状物質 15 の繊維径は、例えば、電極触媒層 10 の断面を、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて観察した際に、その断面が露出している繊維状物質 15 の直径を測長することで得ることができる。繊維状物質 15 が斜めに切断された場合には露出する断面の形状は楕円形となることがある。その場合には、短軸に沿ってフィッティングした真円の直径を測定することで繊維状物質 15 の繊維径を得ることができる。複数、例えば 20 箇所の繊維状物質 15 の繊維径を測長し、算術平均することで、平均繊維径を得ることができる。

[0074] 電極触媒層 10 の断面を露出させる方法としては、例えば、イオンミリング、ウルトラミクロトーム等の公知の方法を用いることができる。断面を露出させる加工を行う際には、高分子電解質膜 11 や電極触媒層 10 を構成する高分子電解質 14 へのダメージを軽減するため、電極触媒層 10 を冷却しながら加工を行うクライオイオンミリングを用いることが特に好ましい。

[0075] 電極触媒層 10 の厚さは、 $5\ \mu\text{m}$ 以上 $30\ \mu\text{m}$ 以下が好ましい。厚さが $30\ \mu\text{m}$ よりも厚い場合には、クラックが生じやすいうえに、燃料電池に用いた際にガスや生成する水の拡散性及び導電性が低下して、出力が低下し得る。また、厚さが $5\ \mu\text{m}$ よりも薄い場合には、層厚にばらつきが生じ易くなり、内部の触媒 12 や高分子電解質 14 が不均一となりやすい。電極触媒層 10 の表面のひび割れや、厚さの不均一性は、燃料電池として使用し、長期に渡り運転した際の耐久性に悪影響を及ぼす可能性が高いため、好ましくない。

[0076] 電極触媒層 10 の厚さは、例えば、電極触媒層 10 の断面を、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて観察することで計測することができる。電極触媒層 10 の断面を露出させる。その方法としては、例えば、イオンミリング、ウルトラミクロトーム等の公知の方法を用いることができる。断面を露出させる加工を行う際には、高分子電解質膜 11 や電極触媒層 10 を構成する高分子電解質 14 へのダメージを軽減するため、電極触媒層 10 を冷却しながら

ら加工を行うクライオイオンミリングを用いることが特に好ましい。

[0077] (触媒)

触媒 1 2 の例は、例えば、白金族に含まれる金属、白金族以外の金属、および、これら金属の合金、酸化物、複酸化物、および、炭化物などである。白金族に含まれる金属は、白金、パラジウム、ルテニウム、イリジウム、ロジウム、および、オスミウムである。白金族以外の金属の例は、鉄、鉛、銅、クロム、コバルト、ニッケル、マンガン、バナジウム、モリブデン、ガリウム、および、アルミニウムなどである。触媒の平均粒径は、2.0 以上 10 nm 以下であることが好ましい。

[0078] (担体)

図 2 に示すように、担体 1 3 は、導電性コア 1 3 A と、導電性コアを被覆する高分子化合物からなる層（以下、「高分子層」とも称する）1 3 B と、を有する。担体 1 3 は、触媒 1 2 を担持している。

導電性コア 1 3 A は、導電性を有し、かつ、触媒 1 2 に侵食されることなく触媒 1 2 を担持することが可能な担体である。導電性コア 1 3 A の例は、カーボン粒子である。カーボン粒子の例は、カーボンブラック、グラファイト、黒鉛、活性炭、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、および、フラーレンである。

[0079] カーボン粒子の粒径は、10 nm 以上 1000 nm 以下程度であることが好ましく、10 nm 以上 100 nm 以下程度であることがさらに好ましい。粒径が 10 nm 以上であることによって、カーボン粒子が電極触媒層 10 において密に詰まり過ぎず、これによって、電極触媒層 10 のガス拡散性を低下させることが抑えられる。粒径が 1000 nm 以下であることによって、電極触媒層 10 にクラックを生じさせることが抑えられる。なお、本明細書の粒径は、原則として、レーザ回折／散乱法による体積基準の頻度分布の D₅₀ である。

[0080] 担体 1 3 は、カーボン粒子などの導電性コア 1 3 A と、導電性コア 1 3 A を被覆する高分子層 1 3 B を有している。高分子層 1 3 B は、窒素原子を含

有する高分子化合物からなる。高分子層 13B を構成する「窒素原子を含有する高分子化合物」としては、繊維状物質 15 で好適に使用できる「窒素原子を含有する高分子化合物」として例示されたものを使用できる。

[0081] 高分子層 13B と繊維状物質 15 とは、同じ材料からなるものであってもよいが、異なる材料からなるものであってもよい。高分子層 13B を構成する「窒素原子を含有する高分子化合物」は、ポリベンゾイミダゾールであってもよい。高分子層 13B の膜厚は、1～5 nm であってよく、2～3 nm であってよい。

[0082] 高分子層 13B による導電性コア 13A の表面の被覆率は、2%以上 10%以下が好ましい。11%以上では被覆率が過剰となり、排水性が低下してしまうことがある。また、2%未満では高分子層 13B が不足となり、初期性能の向上に繋がらない。

[0083] このような担体 13 は、カーボン粒子などの導電性コア 13A を、窒素原子含有高分子の溶液と接触させ、その後、導電性コア 13A から溶媒を乾燥させることにより得ることができる。溶媒の例は、DMSO（ジメチルスルホキシド）、DMAc（ジメチルアセトアミド）である。

窒素原子を含有する繊維状物質 15 と高分子電解質 14 との間に加え、担体 13 の高分子層 13B と高分子電解質 14 との間にもプロトンの相互作用を持たせることで、電極触媒層 10 全体のプロトン伝導性を高めることにより、初期性能を向上させることができる。

[0084] （高分子電解質）

高分子電解質膜 11 および電極触媒層 10 に含まれる高分子電解質 14 には、プロトン伝導性を有する電解質を用いることができる。高分子電解質には、例えば、フッ素系高分子電解質、および、炭化水素系高分子電解質を用いることができる。フッ素系高分子電解質には、テトラフルオロエチレン骨格を有する高分子電解質を用いることができる。なお、テトラフルオロエチレン骨格を有する高分子電解質には、デュポン社製の N a f i o n（登録商標）を例示することができる。炭化水素系高分子電解質には、例えば、スル

ホン化ポリエーテルケトン、スルホン化ポリエーテルスルホン、スルホン化ポリエーテルエーテルスルホン、スルホン化ポリスルフィド、および、スルホン化ポリフェニレンなどを用いることができる。

[0085] 高分子電解質膜 11 に含まれる高分子電解質と、電極触媒層 10 に含まれる高分子電解質 14 とは、互いに同じ電解質であってもよいし、互いに異なる電解質であってもよい。ただし、高分子電解質膜 11 と電極触媒層 10 との界面における界面抵抗や、湿度が変化した場合において、高分子電解質膜 11 と電極触媒層 10 における寸法変化率を考慮すると、高分子電解質膜 11 に含まれる高分子電解質と、電極触媒層 10 に含まれる高分子電解質 14 とは、互いに同じ電解質であるか、熱膨張係数が近い高分子電解質であることが好ましい。

[0086] (電極触媒層の組成)

電極触媒層 10 は、カーボン原子、窒素原子、酸素原子、フッ素原子、硫黄原子、および白金原子を含む組成を有し、これらの合計原子数に対する窒素原子の割合（以下、「窒素原子比率」とも称する）は、20 原子%（at %）以上 35 原子%（at %）以下である。

[0087] 電極触媒層 10 の組成における上記窒素原子の割合が 20 原子%未満であると、窒素原子の非共有電子対と高分子電解質のプロトンとの相互作用が弱まり、プロトン伝導の経路が不足して、抵抗が増大する場合がある。また、上記窒素原子の割合が繊維状物質の含有率の増加に起因して 35 原子%を超えると、繊維同士の絡み合いや凝集により空隙が閉塞して十分な排水性及びガス拡散性が確保できないことが原因で、発電性能および耐久性の低下を招く場合がある。

[0088] 電極触媒層 10 の組成における窒素原子比率は、導電性コア 13A を被覆する高分子層 13B を構成する「窒素を含有する高分子化合物」の種類および電極触媒層 10 に対する添加量と、繊維状物質 15 を構成する「窒素を含有する化合物」の種類および電極触媒層 10 に対する添加量で制御できる。

[0089] 電極触媒層 10 の組成における上記窒素原子の割合は、例えば、電極触媒

層 10 の断面を、エネルギー分散型 X 線分光装置が搭載された透過型電子顕微鏡 (TEM-EDX) を用いて元素マッピングを行うことで計測することができる。断面を露出させる方法は、前述の電極触媒層 10 の厚さの観察と同様であり、観察エリアは $150\text{ nm} \times 150\text{ nm}$ の範囲で元素マッピングを行う。

[0090] [第 1 実施形態又は第 2 実施形態の電極触媒層を有する膜電極接合体の構成]

次に、図 3 を参照して、膜電極接合体の構成を説明する。図 3 は、第 1 又は第 2 実施形態に係る電極触媒層 10 を備えた膜電極接合体 1 を装着した固体高分子形燃料電池 3 の構成例を示す分解斜視図である。

膜電極接合体 1 は、高分子電解質膜 11 と、高分子電解質膜 11 の表裏面にそれぞれ接合された電極触媒層 10C、10A とを備えている。本実施形態では、高分子電解質膜 11 の上面（表面）に形成される電極触媒層 10C は、酸素極を構成するカソード側電極触媒層であり、高分子電解質膜 11 の下面（裏面）に形成される電極触媒層 10A は、燃料極を構成するアノード側電極触媒層である。以下、一对の電極触媒層 10C、10A は、区別する必要がない場合には、「電極触媒層 10」と略記する場合がある。本実施形態による膜電極接合体 1 において、第 1 実施形態又は第 2 実施形態の電極触媒層 10 は、高分子電解質膜 11 の少なくとも一方の面に備えられていればよい。高分子電解質膜 11 の両面に第 1 実施形態の電極触媒層 10 が備えられていてもよく、高分子電解質膜 11 の両面に第 2 実施形態の電極触媒層 10 が備えられていてもよく、高分子電解質膜 11 の一方面に第 1 実施形態の電極触媒層 10 が備えられ、他方面に第 2 実施形態の電極触媒層 10 が備えられていてもよい。第 1 実施形態の電極触媒層 10 は、酸素極を構成するカソード側電極触媒層であることが好適である。第 2 実施形態の電極触媒層 10 は、燃料極を構成するアノード側電極触媒層であることが好適である。高分子電解質膜 11 の酸素極を構成するカソード側電極触媒層が第 1 実施形態の電極触媒層 10 であり、高分子電解質膜 11 の燃料極を構成するアノード

側電極触媒層が第2実施形態の電極触媒層10であることもまた好適である。

また、高分子電解質膜11の電極触媒層10が接合されていない外周部分からのガスリークを防ぐため、膜電極接合体1には酸素極側のガスケット16C及び燃料極側のガスケット16Aが配置されている。

[0091] [膜電極接合体の製造方法]

以下、上述した膜電極接合体1の製造方法を説明する。

まず、触媒インクを作製する。触媒物質12、担体13、高分子電解質14、および、繊維状物質15を分散媒に混合し、その後、混合物に分散処理を施すことによって触媒インクを作製する。分散処理は、例えば、遊星型ボールミル、ビーズミル、および、超音波ホモジナイザーなどを用いて行うことができる。

[0092] 触媒インクの分散媒には、触媒物質12、担体13、高分子電解質14、および、繊維状物質15を浸食せず、かつ、分散媒の流動性が高い状態で、高分子電解質14を溶解することができる、または、高分子電解質14を微細なゲルとして分散することが可能な溶媒を用いることができる。分散媒には水が含まれてもよい。触媒インクは、揮発性の液体有機溶媒を含むことが好ましい。溶媒が低級アルコールである場合には発火のおそれがあるため、こうした溶媒には、水が混合されることが好ましい。溶媒には、高分子電解質14が分離することによって、触媒インキが白濁したりゲル化したりしない範囲で水を混合することができる。

[0093] 作製した触媒インクを基材に塗布した後に乾燥することによって、触媒インクの塗膜から溶媒が除去される。これにより、基材上に電極触媒層10が形成される。基材には、高分子電解質膜11、または、転写用基材を用いることができる。高分子電解質膜11を基材として用いる場合には、例えば、高分子電解質膜11の表面に触媒インクを直に塗布した後、触媒インクの塗膜から溶媒を除去することによって電極触媒層10を形成する方法を用いることができる。

[0094] 転写用基材を用いる場合には、転写用基材の上に触媒インキを塗布した後乾燥することによって、触媒層付き基材から触媒層を高分子電解質膜 11 に転写して触媒層付き基材を作製する。その後、例えば、触媒層付き基材における電極触媒層 10 の表面と、高分子電解質膜 11 と、を接触させた状態で、加熱および加圧を行うことによって、電極触媒層 10 と高分子電解質膜 11 とを接合させる。高分子電解質膜 11 の両面に電極触媒層 10 を接合することによって、膜電極接合体 1 を製造することができる。

[0095] 触媒インキを基材に塗布する方法には、様々な塗工方法を用いることができる。塗工方法には、例えば、ダイコート、ロールコート、カーテンコート、スプレーコート、および、スキージーなどを挙げることができる。塗工方法には、ダイコートを用いることが好ましい。ダイコートは、塗布期間の間における膜厚が安定し、かつ、間欠的な塗工を行うことが可能である点で好ましい。触媒インキの塗膜を乾燥させる方法には、例えば、温風オーブンをを用いた乾燥、IR（遠赤外線）乾燥、ホットプレートを用いた乾燥、および、減圧乾燥などを用いることができる。乾燥温度は、40℃以上200℃以下であり、40℃以上120℃以下程度であることが好ましい。乾燥時間は、0.5分以上1時間以下であり、1分以上30分以下程度であることが好ましい。

[0096] 転写用基材に電極触媒層 10 を形成して、触媒層付き基材から触媒層（電極触媒層 10）を高分子電解質膜 11 に転写して接合させる場合には、電極触媒層 10 の転写時に電極触媒層 10 に掛かる圧力や温度が膜電極接合体 1 の発電性能に影響する。発電性能が高い膜電極接合体を得る上では、電極触媒層 10 に掛かる圧力は、0.1MPa以上20MPa以下であることが好ましい。圧力が20MPa以下であることによって、電極触媒層 10 が過剰に圧縮されることが抑えられる。圧力が0.1MP以上であることによって、電極触媒層 10 と高分子電解質膜 11 との接合性の低下により発電性能が低下することが抑えられる。接合時の温度は、高分子電解質膜 11 と電極触媒層 10 との界面の接合性の向上や、界面抵抗の抑制を考慮すると、高分子

電解質膜 11、または、電極触媒層 10 が含む高分子電解質 14 のガラス転移点付近であることが好ましい。

[0097] 転写用基材には、例えば、高分子フィルム、および、フッ素系樹脂によって形成されたシート体を用いることができる。フッ素系樹脂は、転写性に優れている。フッ素系樹脂には、例えば、エチレンテトラフルオロエチレン共重合体（E T F E）、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体（F E P）、テトラフルオロパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（P F A）、および、ポリテトラフルオロエチレン（P T F E）などを挙げることができる。高分子フィルムを形成する高分子には、例えば、ポリイミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリアミド（ナイロン（登録商標））、ポリサルホン、ポリエーテルサルホン、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテル・エーテルケトン、ポリエーテルイミド、ポリアリレート、および、ポリエチレンナフタレートなどを挙げることができる。転写用基材には、ガス拡散層を用いることもできる。

[0098] ここで、繊維状物質 15 の配合率、高分子電解質 14 の配合率、触媒インクの溶媒組成、触媒インク調整時の分散強度、塗布した触媒インクの加熱温度やその加熱速度などを調整する事により、電極触媒層 10 を、十分なガス拡散性およびプロトン伝導性を有するものとすることができる。

例えば、電極触媒層 10 中の高分子電解質 14 の配合率は、担体 13 の重量に対して同程度から半分程度が好ましい。また、繊維状物質 15 の配合率は、担体 13 の重量に対して同程度以下が好ましい。触媒インクの固形分比率は、薄膜に塗工できる範囲で、高いほうが好ましい。

[0099] [第 1 又は第 2 実施形態の電極触媒層を有する固体高分子形燃料電池の構成]

次に、図 3 を参照しつつ、第 1 又は第 2 実施形態に係る膜電極接合体 1 を備えた固体高分子形燃料電池 3 の具体的な構成例を説明する。なお、図 3 は、単セルの構成例であり、固体高分子形燃料電池 3 は、この構成に限られず、複数の単セルを積層した構成であってもよい。

[0100] 図3に示すように、固体高分子形燃料電池3は、膜電極接合体1と、酸素極側のガス拡散層17Cと、燃料極側のガス拡散層17Aとを備えている。ガス拡散層17Cは、膜電極接合体1の酸素極側のカソード側電極触媒層である電極触媒層10Cと対向して配置されている。また、ガス拡散層17Aは、膜電極接合体1の燃料極側のアノード側電極触媒層である電極触媒層10Aと対向して配置されている。そして、電極触媒層10C及びガス拡散層17Cから酸素極2Cが構成され、電極触媒層10A及びガス拡散層17Aから燃料極2Aが構成されている。

[0101] 更に、固体高分子形燃料電池3は、酸素極2Cに対向して配置されたセパレーター18Cと、燃料極2Aに対向して配置されたセパレーター18Aと、を備えている。セパレーター18Cは、ガス拡散層17Cに対向する面に形成された反応ガス流通用のガス流路19Cと、ガス流路19Cが形成された面と反対側の面に形成された冷却水流通用の冷却水流路20Cとを備えている。また、セパレーター18Aは、セパレーター18Cと同様の構成を有しており、ガス拡散層17Aに対向する面に形成されたガス流路19Aと、ガス流路19Aが形成された面と反対側の面に形成された冷却水流路20Aとを備えている。セパレーター18C、18Aは、導電性でかつガス不透過性の材料からなる。

[0102] そして、固体高分子形燃料電池3は、セパレーター18Cのガス流路19Cを通して空気や酸素等の酸化剤が酸素極2Cに供給され、セパレーター18Aのガス流路19Aを通して水素を含む燃料ガス若しくは有機物燃料が燃料極2Aに供給されて、発電を行う。

[0103] 本実施形態に係る固体高分子形燃料電池3は、第1及び第2実施形態に係る膜電極接合体1を採用することで、十分な排水性及びガス拡散性を有し、長期的に高い発電性能および高い耐久性を発揮することが可能となる。

[0104] すなわち、第1及び第2実施形態によれば、固体高分子形燃料電池3の運転において十分なガス拡散性及びプロトン伝導性を有し、長期的に高い発電性能および高い耐久性を発揮することが可能な電極触媒層10、膜電極接

合体 1 及び固体高分子形燃料電池 3 を提供することができる。したがって、本発明は、固体高分子形燃料電池を利用した、定置型コジェネレーションシステムや燃料電池自動車等に好適に用いることができ、産業上の利用価値が大きい。

[0105] 以下、本発明の第 1 実施形態及び第 2 実施形態に基づく実施例に係る膜電極接合体について説明する。

(第 1 実施形態の実施例)

[実施例 A 1]

実施例 A 1 では、窒素原子を含有する高分子（高分子層）で被覆されたケッチェンブラック（担体コア）に白金（触媒物質）が担持された触媒担持担体（白金担持率 50 重量%）と水と 1-プロパノールと高分子電解質（20% ナフィオン（登録商標）分散液、和光純薬工業社製）と窒素原子を含有する繊維状物質（ポリアゾール、直径 100-400 nm）とを混合した。この混合物に対し、遊星型ボールミルを用いて 120 分間にわたって 300 rpm で分散処理を行った。その際、直径 5 mm のジルコニアボールをジルコニア容器の 3 分の 1 程度加えた。なお、高分子電解質の重量は触媒担持担体中の炭素コアの重量に対して 100 重量%とし、窒素原子を含有する繊維状物質の重量は電極触媒層の重量に対して 3 重量%とし、分散媒中の水の割合は 70 重量%とし、固形分濃度は 12 重量%となるように調整して、触媒インクを作製した。

[0106] 触媒インクを、高分子電解質膜（ナフィオン（登録商標）211、Dupont 社製）の片面にスリットダイコーターを用いて 200 μ m の厚みとなるように塗布することによって塗膜を形成した。次いで、塗膜が形成された高分子電解質膜を 80℃ の温風オーブンにて、塗膜のタックがなくなるまで乾燥させ、カソード側電極触媒層を形成した。次に触媒インクを、高分子電解質膜の反対側の面にスリットダイコーターを用いて 50 μ m の厚みとなるように塗布することによって塗膜を形成した。次いで、塗膜が形成された高分子電解質膜を 80℃ の温風オーブンにて、塗膜のタックがなくなるまで乾

燥させ、アノード側電極触媒層を形成した。これにより、実施例 1 の膜電極接合体を得た。電極触媒層中の窒素元素組成比は 12%であった。

[0107] [実施例 A 2]

触媒インクを調製するときに、窒素原子を含有する繊維状物質の量を実施例 A 1 の 2/3 倍（電極触媒層の重量に対して 2 重量%）とした以外は、実施例 A 1 と同様の方法によって、実施例 A 2 の膜電極接合体を得た。触媒層中の窒素元素組成比は 8%であった。

[0108] [実施例 A 3]

触媒インクを調製するときに、窒素原子を含有する繊維状物質の量を実施例 A 1 の 5/3 倍（電極触媒層の重量に対して 5 重量%）とした以外は、実施例 A 1 と同様の方法によって、実施例 A 3 の膜電極接合体を得た。触媒層中の窒素元素組成比は 20%であった。

[0109] [比較例 A 1]

触媒インクを調製するときに、窒素原子を含有する繊維状物質の量を実施例 A 1 の 1/3 倍（電極触媒層の重量に対して 1 重量%）とした以外は、実施例 A 1 と同様の方法によって、比較例 A 1 の膜電極接合体を得た。触媒層中の窒素元素組成比は 5%であった。

[0110] [比較例 A 2]

触媒インクを調製するときに、窒素原子を含有する繊維状物質の量を実施例 A 1 の 2 倍（電極触媒層の重量に対して 1 重量%）とした以外は、実施例 A 1 と同様の方法によって、比較例 A 2 の膜電極接合体を得た。触媒層中の窒素元素組成比は 25%であった。

[0111] [比較例 A 3]

触媒インクを調整するときに、窒素原子を含有する高分子で被覆されたケッチェンブラックに白金が担持された触媒に代えて、窒素原子を含有する高分子で被覆されていない白金カーボン担持触媒（TEC10E50E、田中貴金属工業社製）を用いたことを以外は、実施例 A 1 と同様の方法によって、比較例 A 3 の膜電極接合体を得た。触媒層中の窒素元素組成率は 11 重量

%であった。

[0112] [比較例 A 4]

触媒インクを調整するときに、窒素原子を含有する高分子で被覆されたケッチェンブラックに白金が担持された触媒に代えて、窒素原子を含有する高分子で被覆されていない白金カーボン担持触媒（TEC10E50E、田中貴金属工業社製）を用いたことを以外は、実施例 A 2 と同様の方法によって、比較例 A 4 の膜電極接合体を得た。触媒層中の窒素元素組成率は 5 重量%であった。

[0113] [比較例 A 5]

触媒インクを調整するときに、窒素原子を含有する高分子で被覆されたケッチェンブラックに白金が担持された触媒に代えて、窒素原子を含有する高分子で被覆されていない白金カーボン担持触媒（TEC10E50E、田中貴金属工業社製）を用いたことを以外は、実施例 A 3 と同様の方法によって、比較例 A 5 の膜電極接合体を得た。触媒層中の窒素元素組成率は 18 重量%であった。

[0114] [比較例 A 6]

触媒インクを調製するときに、窒素原子を含有する繊維状物質の代わりにカーボンナノファイバー（VGCF-H（登録商標）、昭和電工パッケージング社製）を添加した以外は、実施例 A 1 と同様の方法によって、比較例 A 6 の膜電極接合体を得た。触媒層中の窒素元素組成率は 0 %であった。

[0115] [比較例 A 7]

触媒インクを調製するときに、窒素原子を含有する繊維状物質の代わりにカーボンナノファイバー（VGCF-H（登録商標）、昭和電工パッケージング社製）を添加した以外は、実施例 A 2 と同様の方法によって、比較例 A 7 の膜電極接合体を得た。触媒層中の窒素元素組成率は 0 %であった。

[0116] [比較例 A 8]

触媒インクを調製するときに、窒素原子を含有する繊維状物質の代わりにカーボンナノファイバー（VGCF-H（登録商標）、昭和電工パッケージ

ング社製)を添加した以外は、実施例A3と同様の方法によって、比較例A8の膜電極接合体を得た。触媒層中の窒素元素組成比は0%であった。

[0117] 以下、実施例A1～A3の膜電極接合体及び比較例A1～A8の膜電極接合体を備えた固体高分子形燃料電池のそれぞれの、繊維状物質の含有量と発電性能および耐久性とを比較した結果を説明する。

[0118] [発電性能の測定]

発電性能の測定には、新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の刊行物である「セル評価解析プロトコル」に準拠し、膜電極接合体の両面にガス拡散層及びガasket、セパレーターを配置し、所定の面圧となるように締め付けたJARI標準セルを評価用単セルとして用いた。そして、「セル評価解析プロトコル」に記載のI-V測定(「標準」条件とする。)及びアノードの相対湿度とカソードの相対湿度を共にRH100%としてI-V測定(「高湿」条件とする。)を実施した。

なお、発電性能の評価については、「標準」条件において電圧が0.6Vのときの電流が25A以上、かつ、「高湿」条件において電圧が0.6Vのときの電流が30A以上である場合を「○」とし、一方でも上記の電流値に満たない場合を「×」とした。

[0119] [耐久性の測定]

耐久性の測定には、発電性能の測定に用いた評価用単セルと同一の単セルを評価用単セルとして用いた。そして、上述した「セル評価解析プロトコル」に記載の電位変動サイクル試験によって耐久性を測定した。

なお、耐久性の評価においては、起動停止試験1万サイクルと負荷応答試験1万サイクル後の前記発電性能の評価結果と比べて、セル電圧が0.6Vのときの電流減少率が50%未満である場合を「○」とし、50%以上である場合を「×」とした。

[0120] [比較結果]

実施例A1～A3の膜電極接合体及び比較例A1～A8の膜電極接合体1を備えた燃料電池のカソード側電極触媒層における繊維状物質の重量比率と

、発電性能と、耐久性と、を表 1 に示す。

[0121]

[表1]

表 1	繊維状物質中の N	電極触媒層に対する窒素原子を含有する繊維状物質の質量比率 [%]	担体における窒素原子を含有する高分子膜	電極触媒層におけるカーボン、窒素、酸素、フッ素、硫黄、および白金の合計に対する、窒素原子の割合 [at%]	発電性能	耐久性
実施例 A 1	有り	3	有り	12	○	○
実施例 A 2	有り	2	有り	8	○	○
実施例 A 3	有り	5	有り	20	○	○
比較例 A 1	有り	1	有り	5	○	×
比較例 A 2	有り	6	有り	25	×	×
比較例 A 3	有り	3	無し	11	×	○
比較例 A 4	有り	2	無し	5	×	○
比較例 A 5	有り	5	無し	18	×	○
比較例 A 6	無し	0	有り	0.03	×	○
比較例 A 7	無し	0	有り	0.01	×	○
比較例 A 8	無し	0	有り	0.04	×	○

[0122] 表1に示すように、実施例A1～A3のいずれも、窒素原子を含有する繊維状物質及び窒素原子を含有する高分子膜を備えた担体を併用し、電極触媒層中の窒素元素組成比が8 a t %以上20 a t %以下であり、繊維状物質の重量比率は2 %以上5 %以下であった。そして、発電性能および耐久性については、いずれも「○」となった。すなわち、実施例A1～A3においては、発電性能および耐久性に優れた燃料電池を構成可能な膜電極接合体が得られた。

[0123] 比較例A1, A2のいずれも、電極触媒層中の窒素元素組成比が8 a t %以上20 a t %以下ではなく、繊維状物質の重量比率は2 %以上5 %以下ではなかった。発電性能については「○」となったものの、耐久性は×となった。

[0124] 比較例A3～A8においては、耐久性は○であったが、発電性能は全て×であった。

[0125] (第2実施形態の実施例)

以下、具体的な実施例を挙げて、本発明をさらに詳細に説明する。

[電極触媒層の作製]

<材料の用意>

触媒担持粒子：ケッチェンブラックからなる導電性コアがポリベンゾイミダゾール（窒素原子を含有する高分子化合物）からなる高分子層で被覆された担体（質量比で高分子層：導電性コア＝1：5）に、白金（触媒）が担持された粒子であって、触媒担持率がケッチェンブラック：白金＝1：1（質量比）であるもの。

高分子電解質：20 %ナフィオン（登録商標）分散液（富士フィルム和光純薬株式会社製）

繊維状物質：平均繊維径150 nm（直径100－400 nm）、繊維長15 μmのポリベンゾイミダゾール（窒素原子を含有する高分子化合物）繊維。

分散媒：水と1－プロパノールの質量比70：30の混合液

[0126] ＜触媒インクの調製＞

触媒担持粒子と、高分子電解質と、繊維状物質と、分散媒とを混合して、混合液を得た。

高分子電解質の配合量は、触媒担持粒子中の担体（導電性コア）100質量部に対して100質量部となる量とした。繊維状物質の配合量は、乾燥後のインク塗膜（電極触媒層）における含有率が表2の各値となるようにした。例えば、No.2では、電極触媒層における繊維状物質の含有率が10質量%となるように、繊維状物質の配合量を固形分全体の10質量%になる量とした。

また、固形分濃度が12質量%となるように、分散媒の添加量を調整した。次に、この混合液を分散処理することにより、触媒インクを調製した。

この混合物に対し、遊星型ボールミルを用いて120分間にわたって300rpmで分散処理を行った。その際、直径5mmのジルコニアボールをジルコニア容器の3分の1程度加えた。

[0127] ＜電極触媒層の形成＞

得られた触媒インクを、高分子電解質膜（ナフィオン（登録商標）211、DuPont社製）の片面にスリットダイコーターを用いて200μmの厚さとなるように塗布することによって、塗膜を形成した。次いで、塗膜が形成された高分子電解質膜を80℃の温風オーブンにて、塗膜のタックがなくなるまで乾燥させ、カソード側電極触媒層を形成した。

次に、得られた触媒インクを、高分子電解質膜の反対側の面にスリットダイコーターを用いて50μmの厚さとなるように塗布することによって、塗膜を形成した。次いで、塗膜が形成された高分子電解質膜を80℃の温風オーブンにて、塗膜のタックがなくなるまで乾燥させ、アノード側電極触媒層を形成した。

[0128] ＜電極触媒層の窒素原子比率の測定＞

このようにして得られた各サンプルの膜電極接合体を、膜面に垂直に切断して、カソード側およびアノード側の両電極触媒層の断面を露出させた。そ

して、カソード側電極触媒層の断面について、エネルギー分散型X線分光装置が搭載された透過型電子顕微鏡（TEM-EDX）を用いて元素マッピングを行い、窒素原子比率を測定した。その値を表2に示す。

[0129] [固体高分子形燃料電池の作製]

得られた各サンプルの膜電極接合体をそれぞれ用いて、固体高分子形燃料電池を作製した。

具体的には、新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の刊行物である「セル評価解析プロトコル」に準拠し、膜電極接合体の両面にガス拡散層及びガasket、セパレーターを配置し、所定の面圧となるように締め付けたJARI標準セルを作製した。

[0130] [初期の発電性能の測定]

作製したJARI標準セルを評価用単セルとして用いて、「セル評価解析プロトコル」に記載のI-V測定（「標準」条件とする。）及びアノードの相対湿度とカソードの相対湿度を共にRH100%としてI-V測定（「高湿」条件とする。）を実施することにより、初期の発電性能を測定した。

[0131] [耐久性の測定]

初期の発電性能の測定に用いた評価用単セルと同一の単セルを用い、上述した「セル評価解析プロトコル」に記載の電位変動サイクル試験を実施し、その前後に上記と同じ条件で発電性能を測定することで、耐久性を評価した。

耐久性の評価は、初期の発電性能と、起動停止試験1万サイクルおよび負荷応答試験1万サイクルを行った後の発電性能とを比較し、セル電圧が0.6Vのときの電流減少率（試験後の値／試験前の値）が50%未満であれば合格（所定の性能：初期の出力と比べて50%を維持していることを満たす）であるため、表2に「○」で示し、50%以上であれば不合格（所定の性能を満たさない）であるため、表2に「×」で示した。

[0132]

[表2]

No.	電極触媒層の構成		耐久性能
	窒素原子比率 (原子%)	繊維状物質の含有率 (質量%)	
1	10	5	×
2	20	10	○
3	30	15	○
4	35	20	○
5	38	25	×

[0133] 表2の結果から、本発明の一態様の構成（窒素原子比率が20at%以上35at%以下、且つ繊維状物質の含有率が10質量以上20質量%以下）を満たす電極触媒層を備えた固体高分子形燃料電池は、良好な発電性能が得られるとともに耐久性にすぐれたものとなることが分かる。

[0134] （第3実施形態）

以下に、本開示の第3実施形態について添付図面を参照して説明する。ここで、図面は模式的なものであり、厚みと平面寸法との関係、各層の厚みの比率等は現実のものとは異なる。また、以下に示す実施形態は、本開示の技術的思想を具体化するための構成を例示するものであって、本開示の技術的思想は、構成部品の材質、形状、構造等が下記のものに特定されるものではない。本開示の技術的思想は、特許請求の範囲に記載された請求項が規定する技術的範囲内において、種々の変更を加えることができる。

[0135] <第3実施形態A>

〔膜電極接合体〕

まず、第3実施形態の内の第3実施形態Aに係る膜電極接合体111について説明する。

図4に示すように、膜電極接合体111は、高分子電解質膜101と、高分子電解質膜101を高分子電解質膜101の上下各面から挟持する電極触媒層102（図4中、上側に示す）及び電極触媒層103（図4中、下側に

示す)とを備える。また、各電極触媒層102、103は、触媒担持粒子とイオノマーとを含む。

[0136] 一对の電極触媒層102、103の少なくとも一方は、さらに、ポリベンゾイミダゾールを主成分として形成された被覆層を有するカーボン繊維を含む。ポリベンゾイミダゾールは、イオノマーとカーボンとの両者に親和性を有する重合体である。触媒担持粒子と、イオノマーと、ポリベンゾイミダゾールを主成分として形成された被覆層を有するカーボン繊維と、を含む電極触媒層を、以下においては「改良電極触媒層」とも記載する。一对の電極触媒層102、103の両方が改良電極触媒層であることが好ましい。本明細書において、「主成分」とは、全体に対して50質量%以上を占めることを言い、70質量%以上でもよく、80質量%以上でもよく、90質量%以上でもよい。

[0137] 改良電極触媒層が含有するカーボン繊維は、気相成長炭素繊維(VGCF)であることが好ましい。

改良電極触媒層が含有するカーボン繊維の直径は、10nm以上1μm以下であることが好ましい。

本願発明者は、上記構成の改良電極触媒層が高い機械特性を有し、また、高い発電性能を示すことを確認した。なお、詳細なメカニズムは、以下のよう推測されるが、本発明は下記メカニズムに何ら拘束されるものではない。

[0138] 上記構成の改良電極触媒層は、カーボン繊維の絡み合いによってクラックの発生を抑制するなど、高い機械特性で耐久性の改善が得られる。また、カーボン繊維の表面に、イオノマーとカーボンとの両者に親和性を有するポリベンゾイミダゾールを主成分として形成された被覆層を有することで、機械特性の更なる改善と共に、被覆層の表面のイオノマーによるプロトン伝導パスが形成され、高い発電性能が得られる。一方、カーボン繊維の表面に、ポリベンゾイミダゾールを主成分として形成された被覆層が形成されていない場合は、電極触媒層の機械特性が不十分で、クラックの発生を抑制すること

が困難で、耐久性を改善することができないと推定される。また、イオノマーが分散されることから、プロトン伝導パスの形成が阻害され、発電性能を改善することができないと推定される。

[0139] カーボン繊維が気相成長炭素繊維（VGCF）でない場合は、炭素面が同心円筒状に積層した年輪構造を取りにくく、被覆層との親和性が十分ではない場合があると推定される。

[0140] カーボン繊維の直径が10nmに満たない場合は、機械特性が改善されにくい場合があると推定される。また、カーボン繊維の直径が1μmを超える場合は、インクとして分散できない場合があると推定される。

電極触媒層102、103が改良電極触媒層である場合、カーボン繊維の絡み合いと、イオノマーとカーボンとの両者に親和性を有する被覆層の存在によって、耐久性低下の起因となる電極触媒層のクラック発生を抑制するなど、高い機械特性と耐久性の改善が得られる。

[0141] 〔固体高分子形燃料電池〕

次に、図5を用いて、第3実施形態Aの膜電極接合体111を備えた固体高分子形燃料電池について説明する。図5に示す固体高分子形燃料電池112は、一对のガス拡散層104、105を備える。ガス拡散層104は、膜電極接合体111の電極触媒層102と対向するように配置される。ガス拡散層105は、電極触媒層103と対向するように配置される。電極触媒層102とガス拡散層104とによって、空気極（カソード、正極）106が形成される。電極触媒層103とガス拡散層105とによって、燃料極（アノード、負極）107が形成される。

[0142] また、一組のセパレータ110a、110bが、ガス拡散層104及び105の外側にそれぞれ配置される。すなわち、膜電極接合体111は、膜電極接合体111の厚さ方向において、一对のセパレータ110a、110bに挟まれている。セパレータ110a、110bは、ガス流通用のガス流路108a、108bと、冷却水流通用の冷却水流路109a、109bとを備えている。セパレータ110a、110bは、導電性及び不透過性を有す

る材料によって形成される。

[0143] 燃料極 107 と向かい合うセパレータ 110b のガス流路 108b には、燃料ガスとして例えば水素ガスが供給される。一方、空気極 106 と向かい合うセパレータ 110a のガス流路 108a には、酸化剤ガスとして例えば酸素ガスが供給される。燃料ガスの水素と、酸化剤ガスの酸素とをそれぞれ触媒の存在下において電極反応させることにより、燃料極 107 と空気極 106 との間に起電力を生じさせることができる。

[0144] 固体高分子形燃料電池 112 において、一对のセパレータ 110a、110b が、高分子電解質膜 101、一对の電極触媒層 102、103、および、一对のガス拡散層 104、105 を挟持する。図 2 に示す固体高分子形燃料電池 112 は、単セル構造を有した燃料電池の一例であるが、固体高分子形燃料電池は、セパレータ 110a 又はセパレータ 110b を介して複数のセルが積層された構造を有してもよい。

[0145] [電極触媒層の製造方法]

次に、上記構成の改良電極触媒層の製造方法の一例を説明する。

改良電極触媒層は、下記の第一工程から第三工程を含む方法で製造される。

第一工程は、ポリベンゾイミダゾールを主成分とした被覆層をカーボン繊維に形成する工程である。

第二工程は、触媒担持粒子、イオノマー、第一工程で得られたカーボン繊維、及び溶媒を含む触媒インクを製造する工程である。

第三工程は、第二工程で得られた触媒インクを基材上に塗布して溶媒を乾燥させることで、改良電極触媒層を形成する工程である。

なお、改良電極触媒層ではない電極触媒層も同様な工程で製造すればよい。

そして、作製した一对の電極触媒層 102、103 を高分子電解質膜 101 の上下各面に貼り付けることで、膜電極接合体 111 が得られる。

[0146] [詳細説明]

以下、膜電極接合体 111 及び固体高分子形燃料電池 112 について更に詳細に説明する。高分子電解質膜 101 としては、プロトン伝導性を有するものであればよく、例えば、フッ素系高分子電解質膜、炭化水素系高分子電解質膜を用いることができる。フッ素系高分子電解質膜として、例えば、デュポン社製 N a f i o n（登録商標）、旭硝子（株）製 F l e m i o n（登録商標）、旭化成（株）製 A c i p l e x（登録商標）、ゴア社製 G o r e S e l e c t（登録商標）等を用いることができる。

また、炭化水素系高分子電解質膜としては、例えば、スルホン化ポリエーテルケトン、スルホン化ポリエーテルスルホン、スルホン化ポリエーテルエーテルスルホン、スルホン化ポリスルフィド、スルホン化ポリフェニレン等の電解質膜を用いることができる。特に、高分子電解質膜 1 として、デュポン社製 N a f i o n（登録商標）系材料を用いることが好適である。

[0147] 電極触媒層 102、103 は、触媒インクを用いて高分子電解質膜 101 の両面に形成される。電極触媒層 102、103 用の触媒インクは、触媒が担持されたカーボン粒子からなる触媒担持粒子、イオノマー、カーボン繊維、及び溶媒を含む。

[0148] 触媒インクに含まれるイオノマーは、プロトン伝導性を有するものであればよい。イオノマーには、高分子電解質膜 1 と同様の材料を用いることができる。

イオノマーには、例えば、フッ素系高分子電解質、炭化水素系高分子電解質を用いることができる。フッ素系高分子電解質として、例えば、デュポン社製 N a f i o n（登録商標）系材料等を用いることができる。また、炭化水素系高分子電解質としては、例えば、スルホン化ポリエーテルケトン、スルホン化ポリエーテルスルホン、スルホン化ポリエーテルエーテルスルホン、スルホン化ポリスルフィド、スルホン化ポリフェニレン等の電解質を用いることができる。特に、フッ素系高分子電解質として、デュポン社製 N a f i o n（登録商標）系材料を用いることが好適である。

[0149] 本実施形態で用いる触媒（以下、触媒粒子あるいは触媒と称することがある

）としては、白金族元素、金属、その金属の合金や酸化物、複酸化物等を用いることができる。白金族元素としては、白金、パラジウム、ルテニウム、イリジウム、ロジウム、オスミウムがあり、金属としては、鉄、鉛、銅、クロム、コバルト、ニッケル、マンガン、バナジウム、モリブデン、ガリウムもしくはアルミニウム等が例示できる。なお、ここでいう複酸化物とは2種類の金属からなる酸化物のことをいう。

触媒粒子が、白金、金、パラジウム、ロジウム、ルテニウム、及び、イリジウムから選ばれた1種又は2種以上の金属である場合、電極反応性に優れ、電極反応を効率良く安定して行うことができる。触媒粒子が、白金、金、パラジウム、ロジウム、ルテニウム、及び、イリジウムから選ばれた1種又は2種以上の金属である場合、電極触媒層102、103を備えた固体高分子形燃料電池112が高い発電特性を示すので好ましい。

[0150] 上述の触媒を担持する電子伝導性の粉末、すなわち担体としては、一般的にカーボン粒子が使用される。カーボン粒子の種類は、微粒子状で導電性を有し、触媒におかされないものであれば限定されるものではない。カーボン粒子としては、例えば、カーボンブラックやグラファイト、黒鉛、活性炭、カーボンファイバー、カーボンナノチューブ、フラーレンを用いることができる。

[0151] カーボン粒子の平均粒子径は、10nm以上1000nm以下の範囲内に含まれることが好ましく、10nm以上100nm以下の範囲内に含まれることがより好ましい。ここで、平均粒子径とは、SEM像から求めた平均粒子径である。カーボン粒子の平均粒子径が10nm以上1000nm以下の範囲内に含まれる場合、触媒の活性及び安定性が向上するため好ましい。また、カーボン粒子の平均粒子径が10nm以上1000nm以下の範囲に含まれる場合には、電子伝導パスが形成されやすくなり、また、2つの電極触媒層102、103のガス拡散性および触媒の利用率が向上するため好ましい。

[0152] 上述の触媒担持粒子は、疎水性被膜を備えたものでもよい。言い換えれば

、触媒を担持した粒子は、疎水性被膜によって覆われてもよい。この場合、疎水性被膜は、十分に反応ガスを透過する膜厚を有することが好ましい。疎水性被膜の膜厚は、具体的には40 nm以下であることが好ましい。これよりも厚くなると活性点への反応ガスの供給が阻害される場合がある。一方、疎水性被膜が40 nm以下であれば十分に反応ガスが疎水性被膜を透過するため、触媒担持粒子に疎水性を付与することができる。

また、触媒担持粒子を覆う疎水性被膜の膜厚は、十分に生成水を撥水する膜厚であることが好ましい。疎水性被膜の膜厚は、具体的には2 nm以上であることが好ましい。疎水性被膜がこれよりも薄くなると生成水が滞留し、活性点への反応ガスの供給が阻害される場合がある。すなわち、疎水性被膜が2 nm以上の厚さを有することによって、生成水の滞留を抑え、これによって、活性点に対する反応ガスの供給が阻害されることが抑えられる。

[0153] 触媒担持粒子を覆う疎水性被膜は、例えば、少なくとも一つの極性基を有するフッ素系化合物から形成される。極性基には、例えば、ヒドロキシル基、アルコキシ基、カルボキシル基、エステル基、エーテル基、カーボネート基、アミド基などが挙げられる。極性基の存在により、電極触媒層の最表面にフッ素系化合物を固定化することができる。フッ素系化合物における極性基以外の部分は、疎水性及び化学的安定性の高さからフッ素及びカーボンからなる構造であることが好ましい。しかし、疎水性被膜が十分な疎水性及び化学的安定性を有するならばこのような構造に限られるものではない。

[0154] 改良電極触媒層用の触媒インクに含まれるカーボン繊維は、ポリベンゾイミダゾール（以下、PBIと言うこともある）を主成分として形成された被覆層を有する。ポリベンゾイミダゾールは、窒素原子を含有する高分子である。窒素原子を含有する高分子において、窒素原子は、非共有電子対を有するルイス塩基性基を構成しており、アゾール構造を有する。アゾール構造とは、窒素を1つ以上含む複素5員環構造のことであり、例えば、イミダゾール構造、オキサゾール構造である。ポリベンゾイミダゾール以外にもポリベンゾオキサゾールなど、窒素原子を含む高分子であってもよい。窒素原子を

含有すると、窒素原子の非共有電子対と高分子電解質のプロトンとの相互作用を生じさせることができる。これにより、膜電極接合体中のプロトン伝導性が向上し、出力特性を向上させることができる。

[0155] 触媒インクの分散媒として使用される溶媒は、触媒が担持されたカーボン粒子からなる触媒担持粒子、イオノマー、およびポリベンゾイミダゾールを主成分として形成された被覆層を有するカーボン繊維を浸食することがなく、イオノマーを流動性の高い状態で溶解又は微細ゲルとして分散できるものあれば、特に限定されるものではない。しかしながら、溶媒には、揮発性の有機溶媒が少なくとも含まれていることが望ましい。

[0156] 触媒インクの分散媒として使用される溶媒は、アルコール類、ケトン系溶剤、エーテル系溶剤、極性溶剤等であってよい。アルコール類は、例えば、メタノール、エタノール、1 - プロパノール、2 - プロパノール、1 - ブタノール、2 - ブタノール、イソブチルアルコール、tert - ブチルアルコール、ペンタノール等であってよい。ケトン系溶剤は、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、ペンタノン、メチルイソブチルケトン、ヘプタノン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、アセトニルアセトン、ジイソブチルケトン等であってよい。

エーテル系溶剤は、例えば、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、アニソール、メトキシトルエン、ジブチルエーテル等であってよい。極性溶剤は、例えば、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N - メチルピロリドン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ジアセトンアルコール、1 - メトキシ - 2 - プロパノール等であってよい。また、溶媒は、上述の材料のうち2種以上を混合させた混合溶媒であってもよい。

[0157] また、低級アルコールを用いた分散媒は発火の危険性が高いため、低級アルコールを分散媒として用いる場合は、低級アルコールと水との混合溶媒を用いることが好ましい。更に、分散媒には、イオノマーとなじみが良い水、すなわちイオノマーに対する親和性が高い水が含まれていてもよい。分散媒

における水の添加量は、イオノマーが分離して白濁を生じたり、ゲル化したりしない程度であれば特に制限されるものではない。

触媒が担持されたカーボン粒子を触媒インクにおいて分散させるために、触媒インクに分散剤が含まれていてもよい。

[0158] また、触媒インクには、必要に応じて分散処理が行われてもよい。触媒インクの粘度と、触媒インクに含まれる粒子のサイズとを、触媒インクの分散処理の条件によって制御することができる。分散処理は、様々な装置を採用して行うことができる。特に、分散処理の方法は限定されるものではない。例えば、分散処理としては、ボールミルおよびロールミルによる処理、せん断ミルによる処理、湿式ミルによる処理、超音波分散処理等が挙げられる。また、分散処理には、遠心力によって攪拌を行うホモジナイザー等を採用してもよい。触媒インクに分散処理を行う分散時間が長くなることに伴い、触媒担持粒子の凝集体が破壊されるから、触媒インクを用いて形成された電極触媒層において、細孔容積は小さくなる。

[0159] 触媒インク中の固形分含有量が多すぎる場合、触媒インクの粘度が高くなるため、電極触媒層 102、103 の表面にクラックが入りやすくなる。一方、触媒インク中の固形分含有量が少なすぎる場合、成膜レートが非常に遅く、生産性が低下してしまう。したがって、触媒インク中の固形分含有量は、1 質量% (w t %) 以上 50 質量% 以下であることが好ましい。すなわち、触媒インク中の固形分含有量が 1 質量% 以上であることによって、成膜レートが過剰に遅くなることを抑え、これによって、生産性の低下を抑えることが可能である。触媒インク中の固形分含有量が 50 質量% 以下であることによって、触媒インクの粘度が過剰に高くなることを抑え、これによって、電極触媒層 102、103 の表面にクラックが生じることが抑えられる。

[0160] 触媒インクを基材上に塗布する塗布方法としては、ドクターブレード法、ディッピング法、スクリーン印刷法、ロールコーティング法等を採用することができる。

電極触媒層 102、103 の製造に用いる基材としては、転写シートを用

いることができる。基材として用いられる転写シートとしては、転写性が良い材質であればよく、例えば、フッ素系樹脂を用いることができる。フッ素系樹脂としては、エチレンテトラフルオロエチレン共重合体（E T F E）、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体（F E P）、テトラフルオロパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（P F A）、ポリテトラフルオロエチレン（P T F E）等が挙げることができる。

また、転写シートとして、高分子シート、高分子フィルムを用いることもできる。高分子シート、高分子フィルムの材料としては、ポリイミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリアミド（ナイロン（登録商標））、ポリサルホン、ポリエーテルサルホン、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテル・エーテルケトン、ポリエーテルイミド、ポリアリレート、ポリエチレンナフタレート等を用いることができる。

また、基材として転写シートを用いた場合には、高分子電解質膜 1 に溶媒除去後の塗膜である電極膜を接合した後に転写シートを剥離し、高分子電解質膜 1 の両面に電極触媒層 102、103 を備える膜電極接合体 111 とすることができる。

[0161] ガス拡散層 104、105 としては、ガス拡散性と導電性とを有する材質を用いることができる。例えば、ガス拡散層 104、105 として、カーボンクロス、カーボンペーパー、不織布等のポラスカーボン材を用いることができる。

セパレータ 110（110a、110b）としては、カーボンタイプあるいは金属タイプのもの等を用いることができる。なお、ガス拡散層 104、105 とセパレータ 110（110a、110b）はそれぞれ一体構造となってもよい。また、セパレータ 110（110a、110b）もしくは電極触媒層 102、103 が、ガス拡散層 104、105 の機能を果たす場合は、ガス拡散層 104、105 は省略してもよい。

固体高分子形燃料電池 112 は、ガス供給装置、冷却装置等、その他付随する装置を組み立てることにより製造することができる。

[0162] 以下に、本実施形態における固体高分子形燃料電池用膜電極接合体の製造方法について具体的な実施例及び比較例を挙げて説明するが、本実施形態は下記の実施例及び比較例によって制限されるものではない。

[0163] <第3実施形態B>

第3実施形態Bの膜電極接合体111および固体高分子形燃料電池112は、改良電極触媒層の構成が異なる以外は第3実施形態Aの膜電極接合体111および固体高分子形燃料電池112と同じである。

第3実施形態Bの膜電極接合体111を構成する改良電極触媒層（以下、「第二の改良電極触媒層」と称する）は、触媒担持粒子と、イオノマーと、アゾール構造を有する高分子化合物を主成分として形成された被覆層を有するカーボン粒子と、を含む。

[0164] 上記被覆層を有するカーボン粒子としては、触媒を担持する電子伝導性の粉末、すなわち担体と同様のカーボン粒子を用いることができる。

[0165] アゾール構造とは、窒素を1つ以上含む複素5員環構造のことであり、例えば、イミダゾール構造、オキサゾール構造が挙げられる。

アゾール構造を有する高分子化合物において、窒素原子は、非共有電子対を有するルイス塩基性基を構成している。

第二の改良電極触媒層においては、被覆層を構成する高分子化合物の窒素原子の非共有電子対と高分子電解質のプロトンとの相互作用を生じさせることができる。これにより、膜電極接合体中のプロトン伝導性が向上し、出力特性を向上させることができる。

アゾール構造を有する高分子化合物としては、ポリベンゾイミダゾールやポリベンゾオキサゾールなどが挙げられる。

第二の改良電極触媒層において、上記被覆層を形成する高分子化合物はポリベンゾイミダゾールであることが好ましい。

[0166] 第二の改良電極触媒層が、イオノマーとカーボンとの両者に親和性を有する高分子（ポリベンゾイミダゾール）からなる被覆層を有するカーボン粒子を含む場合、上記被覆層の接着性によってクラックの発生を抑制するなど、

高い機械特性で耐久性の改善が得られる。また、上記被覆層の表面のイオノマーによりプロトン伝導パスが形成され、高い発電性能が得られる。一方、カーボン粒子の表面に、上記被覆層が形成されていない場合は、電極触媒層の機械特性が不十分で、クラックの発生を抑制することが困難で、耐久性を改善することができないと推定される。また、イオノマーが分散されることから、プロトン伝導パスの形成が阻害され、発電性能を改善することができないと推定される。

[0167] 上記被覆層がポリベンゾイミダゾールを主成分とするものでない場合は、イオノマーとカーボン粒子に対する親和性が低く、接着性が十分ではない場合があると推定される。

[0168] 電極触媒層 102、103 が第二の改良電極触媒層である場合、イオノマーとカーボン粒子との両者に親和性を有する被覆層の存在によって、耐久性低下の起因となる電極触媒層のクラック発生を抑制するなど、高い機械特性と耐久性の改善が得られる。

[0169] 第二の改良電極触媒層の製造方法の一例を説明する。

第二の改良電極触媒層は、下記の第一工程から第三工程を含む方法で製造される。

第一工程は、ポリベンゾイミダゾールを主成分とした被覆層をカーボン粒子に形成する工程である。

第二工程は、触媒担持粒子、イオノマー、第一工程で得られたカーボン粒子、及び溶媒を含む触媒インクを製造する工程である。

第三工程は、第二工程で得られた触媒インクを基材上に塗布して溶媒を乾燥させることで、改良電極触媒層を形成する工程である。

[0170] <効果その他>

実施形態 A および実施形態 B によれば、複雑な工程を用いることなく、電極触媒層の機械特性が高く、発電性能及び耐久性に優れた膜電極接合体を製造することが可能である。

[0171] 次に、本第 3 実施形態（第 3 実施形態 A 及び B）に関する発明の実施例及

び比較例について説明する。

(実施例 C 1)

ポリベンゾイミダゾールをジメチルアセトアミドに溶解させ、PBI分散液を調製した。次に、このPBI分散液に平均繊維径150nmのカーボン繊維（昭和電工社製「VGCF（登録商標）-H」）を加え、超音波分散処理を行った。その後、ろ過と乾燥を行うことで、PBIを被覆したカーボン繊維を得た。

[0172] 白金担持カーボン粒子（田中貴金属工業社製「TEC10E50E」）と、水と、1-プロパノールと、イオノマー（和光純薬工業社製「ナフィオン（登録商標）分散液」）と、PBIを被覆したカーボン繊維と、を混合し、ビーズミル分散機を使用して、触媒インクを調製した。

[0173] 次に、ダイコーターを用いて、高分子電解質膜（Dupont社製ナフィオン（登録商標）211）の片面に対して、調製した触媒インクを塗布することにより、縦50mm×横50mmの四角形状の塗膜を形成した。触媒インクの塗布量は、白金担持量が 0.3 mg/cm^2 となる量とした。そして、80℃のオーブンを用いた乾燥処理を実施し、塗膜に含まれる分散媒を揮発させることにより、カソード側電極触媒層を形成した。

[0174] 次に、高分子電解質膜におけるカソード側電極触媒層が形成された面の反対の面に対して、調製した触媒インクを塗布することにより、縦50mm×横50mmの四角形状の塗膜を形成した。触媒インクの塗布量は、白金担持量が 0.1 mg/cm^2 となる量とした。そして、80℃のオーブンを用いた乾燥処理を実施し、塗膜に含まれる分散媒を揮発させてアノード側電極触媒層を形成することにより膜電極接合体を得た。

実施例 C 1 の電極触媒層はクラックがなく、高分子電解質膜からの剥離はなかった。実施例 C 1 の膜電極接合体は、良好な発電性能及び耐久性を示した。

[0175] （比較例 C 1）

触媒インクの調製工程でPBIを被覆しないカーボン繊維を用いた点以外

は、実施例C 1と同様の手順で比較例C 1の膜電極接合体を得た。

比較例C 1の電極触媒層はクラックが生じ、高分子電解質膜からの部分的な剥離があった。

[0176] (実施例C 2)

ポリベンゾイミダゾールをジメチルアセトアミドに溶解させ、PBI分散液を調製した。次に、このPBI分散液にケッチェンブラック（ライオン社製「EC300J」）を加え、超音波分散処理を行った。その後、ろ過と乾燥を行うことで、PBIを被覆したケッチェンブラックを得た。

白金担持カーボン粒子（田中貴金属工業社製「TEC10E50E」）と、水と、1-プロパノールと、イオノマー（和光純薬工業社製「ナフィオン（登録商標）分散液」）と、PBIを被覆したケッチェンブラックと、を混合し、ビーズミル分散機を使用して、触媒インクを調製した。

このようにして調製した触媒インクを用いた以外は実施例C 1と同じ方法でカソード側電極触媒層を形成した後、実施例C 1と同じ方法でアノード側電極触媒層を形成することにより膜電極接合体を得た。

[0177] 実施例C 2の電極触媒層はクラックがなく、高分子電解質膜からの剥離はなかった。第二実施例の膜電極接合体は、良好な発電性能及び耐久性を示した。

[0178] (比較例C 2)

触媒インクの調製工程でPBIを被覆しないケッチェンブラックを用いた点以外は、実施例と同様の手順で比較例C 2の膜電極接合体を得た。

比較例C 2の電極触媒層はクラックが生じ、高分子電解質膜からの部分的な剥離があった。

[0179] [初期発電性能の評価]

実施例C 1、C 2及び比較例C 1、C 2で得られた膜電極接合体の各々について、膜電極接合体を挟持するように、ガス拡散層であるカーボンペーパーを貼りあわせてサンプルを作製した。各サンプルを、発電評価セル内に設置し、燃料電池測定装置を用いて電流電圧測定を行った。測定時のセル温度

は、 80°C に設定した。加湿条件は、アノード側相対湿度を $90\% \text{RH}$ 、カソード側相対湿度を $30\% \text{RH}$ とした。また、燃料ガスとして水素を用い、酸化剤ガスとして空気を用いた。この際に、水素を水素利用率が 80% となる流量で流すとともに、空気を酸素利用率が 40% となる流量で流した。なお、背圧は 50 kPa とした。

[0180] 測定された各膜電極接合体の発電性能について、低電流密度での発電性能の指標として、電流密度が 0.2 A/cm^2 の時の電圧が 0.8 V 以上である場合を「A」とし、同電圧が 0.8 V 未満である場合を「B」とする。同様に高電流密度での発電性能の指標として、電流密度が 1.5 A/cm^2 の時の電圧が 0.65 V 以上である場合を「A」とし、同電圧が 0.65 V 未満である場合を「B」とする。その結果、実施例C1, C2では低電流密度と高電流密度における指標が共に「A」であったが、比較例C1, C2では低電流密度と高電流密度における指標が共に「B」であった。

[0181] 以上、本発明の第3実施形態を詳述してきたが、実際には、上記の実施形態に限られるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲の変更があっても本発明に含まれる。

[0182] <第4実施形態>

以下に、本開示の第4実施形態について添付図面を参照して説明する。

ここで、図面は模式的なものであり、厚みと平面寸法との関係、各層の厚みの比率等は現実のものとは異なる。また、以下に示す実施形態は、本開示の技術的思想を具体化するための構成を例示するものであって、本開示の技術的思想は、構成部品の材質、形状、構造等が下記のものに特定されるものではない。本開示の技術的思想は、特許請求の範囲に記載された請求項が規定する技術的範囲内において、種々の変更を加えることができる。

[0183] [膜電極接合体]

まず、本第4実施形態に係る膜電極接合体111について説明する。

図6に示すように、膜電極接合体111は、高分子電解質膜101と、高分子電解質膜101を高分子電解質膜101の上下各面から挟持する電極触

媒層 102（図 6 中、上側に示す）及び電極触媒層 103（図 6 中、下側に示す）とを備える。なお、図 6 における矢印は電極触媒層 102、103 に流入するガスの流れ方向を示す。

[0184] 一对の電極触媒層 102, 103 は、平面視において（高分子電解質膜 101 と平行な面内で）、電極触媒層に流入するガスの入口側に位置する第一の電極触媒部 102a, 103a と、ガスの出口側に位置する第二の電極触媒部 102b, 103b とに分けられている。第一の電極触媒部 102a, 103a は、触媒担持粒子と、イオノマーと、ポリベンゾイミダゾールを主成分として形成された被覆層を有するカーボン繊維と、を含む。ポリベンゾイミダゾールは、イオノマーとカーボンとの両者に親和性を有する重合体である。第二の電極触媒部 102b, 103b は、触媒担持粒子と、イオノマーと、カーボン繊維と、を含む。

[0185] 上記構成の第一の電極触媒部および第二の電極触媒部を含む電極触媒層を、以下においては「改良電極触媒層」とも記載する。一对の電極触媒層 102, 103 のいずれか一方が改良電極触媒層であればよいが、この第 4 実施形態の膜電極接合体 111 のように、一对の電極触媒層 102, 103 の両方が改良電極触媒層であることが好ましい。

[0186] 改良電極触媒層が含有するカーボン繊維は、気相成長炭素繊維（VGCF）であることが好ましい。

改良電極触媒層が含有するカーボン繊維の直径は、10nm 以上 1 μ m 以下であることが好ましい。

本願発明者は、上記構成の改良電極触媒層が高い機械特性を有し、また、高い発電性能を示すことを確認した。なお、詳細なメカニズムは、以下のよう推測されるが、本発明は下記メカニズムに何ら拘束されるものではない。

[0187] 上記構成の改良電極触媒層は、カーボン繊維の絡み合いによってクラックの発生を抑制するなど、高い機械特性で耐久性の改善が得られる。ガスの入口側に位置する第一の電極触媒部 102a（又は 103a）のカーボン繊維

の表面にイオノマーとカーボンとの両者に親和性を有する重合体のポリベンゾイミダゾールを主成分として形成した被覆層を有することで、親水性の向上により低加湿条件下での保水性が改善され、低加湿条件下でも高い発電性能を示すと推定される。

また、ガスの出口側に位置する第二の電極触媒部 102b（又は 103b）のカーボン繊維の表面は上記被覆層を有さず疎水性の炭素面を外部に露出して有することで、発電により湿度が高まったガスの出口側の排水性が改善され、「フラッディング」と呼ばれる現象を防止すると推定される。

[0188] カーボン繊維が気相成長炭素繊維（VGCF）でない場合は、炭素面が同心円筒状に積層した年輪構造を取りにくく、ガスの入口側に位置する第一の電極触媒部 102a（又は 103a）では被覆層との親和性が十分ではない場合があると推定される。また、ガスの出口側に位置する第二の電極触媒部 102b（又は 103b）では疎水性が十分ではない場合があると推定される。

[0189] カーボン繊維の直径が 10nm に満たない場合は、機械特性が改善されにくい場合があると推定される。また、カーボン繊維の直径が 1 μ m を超える場合は、インクとして分散できない場合があると推定される。

改良電極触媒層である電極触媒層 102，103 の第一の電極触媒部 102a，103a は、カーボン繊維の絡み合いと、イオノマーとカーボンとの両者に親和性を有する被覆層の存在によって、耐久性低下の起因となる電極触媒層のクラック発生を抑制するなど、高い機械特性と耐久性の改善が得られる。

[0190] 〔固体高分子形燃料電池〕

次に、図 5 を用いて、第 4 実施形態の膜電極接合体 111 を備えた固体高分子形燃料電池について説明する。なお、図 5 における矢印はガスの流れ方向を示す。

図 5 に示す固体高分子形燃料電池 112 は、一対のガス拡散層 104、105 を備える。ガス拡散層 104 は、膜電極接合体 111 の電極触媒層 10

2と対向するように配置される。ガス拡散層105は、電極触媒層103と対向するように配置される。電極触媒層102とガス拡散層104とによって、空気極（カソード、正極）106が形成される。電極触媒層103とガス拡散層105とによって、燃料極（アノード、負極）7が形成される。

また、一組のセパレータ110a、110bが、ガス拡散層104及び105の外側にそれぞれ配置される。すなわち、膜電極接合体111は、膜電極接合体111の厚さ方向において、一对のセパレータ110a、110bに挟まれている。セパレータ110a、110bは、ガス流通用のガス流路108a、108bと、冷却水流通用の冷却水流路109a、109bとを備えている。セパレータ110a、110bは、導電性及び不透過性を有する材料によって形成される。

[0191] 燃料極7と向かい合うセパレータ110bのガス流路108bには、燃料ガスとして例えば水素ガスが供給される。一方、空気極106と向かい合うセパレータ110aのガス流路108aには、酸化剤ガスとして例えば酸素ガスが供給される。燃料ガスの水素と、酸化剤ガスの酸素とをそれぞれ触媒の存在下において電極反応させることにより、燃料極107と空気極106との間に起電力を生じさせることができる。

固体高分子形燃料電池112において、一对のセパレータ110a、110bが、高分子電解質膜101、一对の電極触媒層102、103、および、一对のガス拡散層104、105を挟持する。図5に示す固体高分子形燃料電池112は、単セル構造を有した燃料電池の一例であるが、固体高分子形燃料電池は、セパレータ110a又はセパレータ110bを介して複数のセルが積層された構造を有してもよい。

[0192] [膜電極接合体の製造方法]

次に、上記構成の膜電極接合体の製造方法の一例を説明する。

この例の方法は、下記の第一工程から第四工程を含む方法であり、先ず、第一工程から第三工程を含む方法で改良電極触媒層を製造する。

[0193] 第一工程は、ポリベンゾイミダゾールを主成分とした被覆層をカーボン織

維に形成する工程である。

[0194] 第二工程は、触媒担持粒子、イオノマー、第一工程で得られたカーボン繊維、及び溶媒を含む触媒インクである第一の触媒インクと、触媒担持粒子、イオノマー、ポリベンゾイミダゾールを主成分とした被覆層を有さないカーボン繊維、及び溶媒を含む触媒インクである第二の触媒インクを製造する工程である。

[0195] 第三工程は、第二工程で得られた第一の触媒インクを基材の第一の領域に塗布して乾燥させることにより第一の電極触媒部 102a（又は 103a）を形成する工程及び、第二の触媒インクを基材の第二の領域（第一の領域の隣）に塗布して乾燥させることにより第二の電極触媒部 102b（又は 103b）を形成する工程である。基材に対する第一の触媒インクの塗布領域と第二の触媒インクの塗布領域とが重ならないように塗布を行う。なお、第三工程は、第一の触媒インクおよび第二のインクを各領域に塗布した後に、両塗膜の溶媒を乾燥させることで行ってもよい。

なお、電極触媒層 102、103 の両方が上述の方法で製造された改良電極触媒層であってもよいし、一方のみが上述の方法で製造された改良電極触媒層であってもよい。

[0196] 第四工程は、電極触媒層 102、103 の基材側を高分子電解質膜 101 の上下各面に貼り付けることで、膜電極接合体 111 を得る工程であるが、この貼付けは、第一の電極触媒部が電極触媒層に流入するガスの流れ方向の入口側に、第二の電極触媒部が出口側になるように行う。なお、高分子電解質膜 1 を基材とする場合には、高分子電解質膜 1 に対して直接、第三工程を、第一の電極触媒部が電極触媒層に流入するガスの流れ方向の入口側に、第二の電極触媒部が出口側になるように行うことで膜電極接合体 111 を得る。

[0197] [詳細説明]

以下、膜電極接合体 111 及び固体高分子形燃料電池 112 について更に詳細に説明する。高分子電解質膜 1 としては、プロトン伝導性を有するもの

であればよく、例えば、フッ素系高分子電解質膜、炭化水素系高分子電解質膜を用いることができる。フッ素系高分子電解質膜として、例えば、デュポン社製Nafion（登録商標）、旭硝子（株）製Flemion（登録商標）、旭化成（株）製Aciplex（登録商標）、ゴア社製GoreSelect（登録商標）等を用いることができる。

また、炭化水素系高分子電解質膜としては、例えば、スルホン化ポリエーテルケトン、スルホン化ポリエーテルスルホン、スルホン化ポリエーテルエーテルスルホン、スルホン化ポリスルフィド、スルホン化ポリフェニレン等の電解質膜を用いることができる。特に、高分子電解質膜1として、デュポン社製Nafion（登録商標）系材料を用いることが好適である。

[0198] 電極触媒層102、103は、触媒インクを用いて高分子電解質膜101の両面に形成される。電極触媒層102、103用の触媒インクは、触媒が担持されたカーボン粒子からなる触媒担持粒子、イオノマー、カーボン繊維、及び溶媒を含む。

[0199] 触媒インクに含まれるイオノマーは、プロトン伝導性を有するものであればよい。イオノマーには、高分子電解質膜1と同様の材料を用いることができる。

イオノマーには、例えば、フッ素系高分子電解質、炭化水素系高分子電解質を用いることができる。フッ素系高分子電解質として、例えば、デュポン社製Nafion（登録商標）系材料等を用いることができる。また、炭化水素系高分子電解質としては、例えば、スルホン化ポリエーテルケトン、スルホン化ポリエーテルスルホン、スルホン化ポリエーテルエーテルスルホン、スルホン化ポリスルフィド、スルホン化ポリフェニレン等の電解質を用いることができる。特に、フッ素系高分子電解質として、デュポン社製Nafion（登録商標）系材料を用いることが好適である。

[0200] 本実施形態で用いる触媒（以下、触媒粒子あるいは触媒と称することがある）としては、白金族元素、金属、その金属の合金や酸化物、複酸化物等を用いることができる。白金族元素としては、白金、パラジウム、ルテニウム、

イリジウム、ロジウム、オスミウムがあり、金属としては、鉄、鉛、銅、クロム、コバルト、ニッケル、マンガン、バナジウム、モリブデン、ガリウムもしくはアルミニウム等が例示できる。なお、ここでいう複酸化物とは2種類の金属からなる酸化物のことをいう。

触媒粒子が、白金、金、パラジウム、ロジウム、ルテニウム、及び、イリジウムから選ばれた1種又は2種以上の金属である場合、電極反応性に優れ、電極反応を効率良く安定して行うことができる。触媒粒子が、白金、金、パラジウム、ロジウム、ルテニウム、及び、イリジウムから選ばれた1種又は2種以上の金属である場合、電極触媒層102、103を備えた固体高分子形燃料電池112が高い発電特性を示すので好ましい。

[0201] 上述の触媒を担持する電子伝導性の粉末、すなわち担体としては、一般的にカーボン粒子が使用される。カーボン粒子の種類は、微粒子状で導電性を有し、触媒におかされないものであれば限定されるものではない。カーボン粒子としては、例えば、カーボンブラックやグラファイト、黒鉛、活性炭、カーボンファイバー、カーボンナノチューブ、フラーレンを用いることができる。

[0202] カーボン粒子の平均粒子径は、10nm以上1000nm以下の範囲内に含まれることが好ましく、10nm以上100nm以下の範囲内に含まれることがより好ましい。ここで、平均粒子径とは、SEM像から求めた平均粒子径である。カーボン粒子の平均粒子径が10nm以上1000nm以下の範囲内に含まれる場合、触媒の活性及び安定性が向上するため好ましい。また、カーボン粒子の平均粒子径が10nm以上1000nm以下の範囲に含まれる場合には、電子伝導パスが形成されやすくなり、また、2つの電極触媒層102、103のガス拡散性および触媒の利用率が向上するため好ましい。

[0203] 上述の触媒担持粒子は、疎水性被膜を備えたものでもよい。言い換えれば、触媒を担持した粒子は、疎水性被膜によって覆われてもよい。この場合、疎水性被膜は、十分に反応ガスを透過する膜厚を有することが好ましい。疎

水性被膜の膜厚は、具体的には40nm以下であることが好ましい。これよりも厚くなると活性点への反応ガスの供給が阻害される場合がある。一方、疎水性被膜が40nm以下であれば十分に反応ガスが疎水性被膜を透過するため、触媒担持粒子に疎水性を付与することができる。

[0204] また、触媒担持粒子を覆う疎水性被膜の膜厚は、十分に生成水を撥水する膜厚であることが好ましい。疎水性被膜の膜厚は、具体的には2nm以上であることが好ましい。疎水性被膜がこれよりも薄くなると生成水が滞留し、活性点への反応ガスの供給が阻害される場合がある。すなわち、疎水性被膜が2nm以上の厚さを有することによって、生成水の滞留を抑え、これによって、活性点に対する反応ガスの供給が阻害されることが抑えられる。

[0205] 触媒担持粒子を覆う疎水性被膜は、例えば、少なくとも一つの極性基を有するフッ素系化合物から形成される。極性基には、例えば、ヒドロキシル基、アルコキシ基、カルボキシル基、エステル基、エーテル基、カーボネート基、アミド基などが挙げられる。極性基の存在により、電極触媒層の最表面にフッ素系化合物を固定化することができる。フッ素系化合物における極性基以外の部分は、疎水性及び化学的安定性の高さからフッ素及びカーボンからなる構造であることが好ましい。しかし、疎水性被膜が十分な疎水性及び化学的安定性を有するならばこのような構造に限られるものではない。

[0206] 改良電極触媒層を構成する第一の電極触媒部用の触媒インクに含まれるカーボン繊維は、ポリベンゾイミダゾール（以下、PBIと言うこともある）を主成分として形成された被覆層を有する。ポリベンゾイミダゾールは、窒素原子を含有する高分子である。窒素原子を含有する高分子において、窒素原子は、非共有電子対を有するルイス塩基性基を構成しており、アゾール構造を有する。アゾール構造とは、窒素を1つ以上含む複素5員環構造のことであり、例えば、イミダゾール構造、オキサゾール構造である。ポリベンゾイミダゾール以外にもポリベンゾオキサゾールなど、窒素原子を含む高分子であってもよい。窒素原子を含有すると、窒素原子の非共有電子対と高分子電解質のプロトンとの相互作用を生じさせることができる。これにより、膜

電極接合体中のプロトン伝導性が向上し、出力特性を向上させることができる。

[0207] 触媒インクの分散媒として使用される溶媒は、触媒が担持されたカーボン粒子からなる触媒担持粒子、イオノマー、ポリベンゾイミダゾールを主成分として形成した被覆層を有するカーボン繊維を浸食することがなく、イオノマーを流動性の高い状態で溶解又は微細ゲルとして分散できるものあれば特に限定されるものではない。しかしながら、溶媒には、揮発性の有機溶媒が少なくとも含まれていることが望ましい。

触媒インクの分散媒として使用される溶媒は、アルコール類、ケトン系溶剤、エーテル系溶剤、極性溶剤等であってよい。アルコール類は、例えば、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、イソブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、ペンタノール等であってよい。ケトン系溶剤は、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、ペンタノン、メチルイソブチルケトン、ヘプタノン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、アセトニルアセトン、ジイソブチルケトン等であってよい。エーテル系溶剤は、例えば、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、アニソール、メトキシトルエン、ジブチルエーテル等であってよい。極性溶剤は、例えば、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ジアセトンアルコール、1-メトキシ-2-プロパノール等であってよい。また、溶媒は、上述の材料のうち2種以上を混合させた混合溶媒であってもよい。

[0208] また、低級アルコールを用いた分散媒は発火の危険性が高いため、低級アルコールを分散媒として用いる場合は、低級アルコールと水との混合溶媒を用いることが好ましい。更に、分散媒には、イオノマーとなじみが良い水、すなわちイオノマーに対する親和性が高い水が含まれていてもよい。分散媒における水の添加量は、イオノマーが分離して白濁を生じたり、ゲル化したりしない程度であれば特に制限されるものではない。

触媒が担持されたカーボン粒子を触媒インクにおいて分散させるために、触媒インクに分散剤が含まれていてもよい。

[0209] また、触媒インクには、必要に応じて分散処理が行われてもよい。触媒インクの粘度と、触媒インクに含まれる粒子のサイズとを、触媒インクの分散処理の条件によって制御することができる。分散処理は、様々な装置を採用して行うことができる。特に、分散処理の方法は限定されるものではない。例えば、分散処理としては、ボールミルおよびロールミルによる処理、せん断ミルによる処理、湿式ミルによる処理、超音波分散処理等が挙げられる。また、分散処理には、遠心力によって攪拌を行うホモジナイザー等を採用してもよい。触媒インクに分散処理を行う分散時間が長くなることに伴い、触媒担持粒子の凝集体が破壊されるから、触媒インクを用いて形成された電極触媒層において、細孔容積は小さくなる。

[0210] 触媒インク中の固形分含有量が多すぎる場合、触媒インクの粘度が高くなるため、電極触媒層 102、103 の表面にクラックが入りやすくなる。一方、触媒インク中の固形分含有量が少なすぎる場合、成膜レートが非常に遅く、生産性が低下してしまう。したがって、触媒インク中の固形分含有量は、1 質量% (w t %) 以上 50 質量% 以下であることが好ましい。すなわち、触媒インク中の固形分含有量が 1 質量% 以上であることによって、成膜レートが過剰に遅くなることを抑え、これによって、生産性の低下を抑えることが可能である。触媒インク中の固形分含有量が 50 質量% 以下であることによって、触媒インクの粘度が過剰に高くなることを抑え、これによって、電極触媒層 102、103 の表面にクラックが生じることが抑えられる。

[0211] 触媒インクを基材上に塗布する塗布方法としては、ドクターブレード法、ディッピング法、スクリーン印刷法、ロールコーティング法等を採用することができる。

電極触媒層 102、103 の製造に用いる基材としては、転写シートを用いることができる。基材として用いられる転写シートとしては、転写性が良い材質であればよく、例えば、フッ素系樹脂を用いることができる。フッ素

系樹脂としては、エチレンテトラフルオロエチレン共重合体（E T F E）、テトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体（F E P）、テトラフルオロパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（P F A）、ポリテトラフルオロエチレン（P T F E）等が挙げることができる。

また、転写シートとして、高分子シート、高分子フィルムを用いることもできる。高分子シート、高分子フィルムの材料としては、ポリイミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリアミド（ナイロン（登録商標））、ポリサルホン、ポリエーテルサルホン、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテル・エーテルケトン、ポリエーテルイミド、ポリアリレート、ポリエチレンナフタレート等を用いることができる。

また、基材として転写シートを用いた場合には、高分子電解質膜 1 に溶媒除去後の塗膜である電極膜を接合した後に転写シートを剥離し、高分子電解質膜 1 0 1 の両面に電極触媒層 1 0 2、1 0 3 を備える膜電極接合体 1 1 1 とすることができる。

[0212] ガス拡散層 1 0 4、1 0 5 としては、ガス拡散性と導電性とを有する材質を用いることができる。例えば、ガス拡散層 1 0 4、1 0 5 として、カーボクロス、カーボンペーパー、不織布等のポラスカーボン材を用いることができる。

セパレータ 1 1 0（1 1 0 a、1 1 0 b）としては、カーボタイプあるいは金属タイプのもの等を用いることができる。なお、ガス拡散層 1 0 4、1 0 5 とセパレータ 1 1 0（1 1 0 a、1 1 0 b）はそれぞれ一体構造となっていてよい。また、セパレータ 1 1 0（1 1 0 a、1 1 0 b）もしくは電極触媒層 1 0 2、1 0 3 が、ガス拡散層 1 0 4、1 0 5 の機能を果たす場合は、ガス拡散層 1 0 4、1 0 5 は省略してもよい。

固体高分子形燃料電池 1 1 2 は、ガス供給装置、冷却装置等、その他付随する装置を組み立てることにより製造することができる。

[0213] 以下に、本実施形態における固体高分子形燃料電池用膜電極接合体の製造方法について具体的な実施例及び比較例を挙げて説明するが、本実施形態は

下記の実施例及び比較例によって制限されるものではない。

[0214] <効果その他>

本第4実施形態によれば、複雑な工程を用いることなく、電極触媒層の機械特性が高く、電極反応で生成した水の除去を阻害せずに低加湿条件下での保水性が改善され、低加湿条件下でも高い発電性能を示す膜電極接合体を製造することが可能である。

本第4実施形態に係る膜電極接合体111の電極触媒層102、103において、ガスの入口側に設ける第一の電極触媒部102a（又は103a）におけるカーボン繊維に、ポリベンゾイミダゾールを主成分として形成した被覆層を有することで保水性を高め、ガスの出口側に設ける第二の電極触媒部102b（又は103b）におけるカーボン繊維の疎水性により水の除去を促進することができる。

この構成によれば、ガスの入口側に設ける第一の電極触媒部102a（又は103a）で保水性を高め、ガスの出口側に設ける第二の電極触媒部102b（又は103b）で水の除去を促進することができる。

[0215] そのため、電極反応で生成した水の除去等を阻害せずに保水性を高めると共に、低加湿条件下でも高い発電特性を得ることができる。

また、本第4実施形態の膜電極接合体111は、従来品のように高分子電解質膜の両面に一様な電極触媒層を形成するのではなく、少なくとも一方の電極触媒層の形成工程において、第一の電極触媒部102a（又は103a）ではポリベンゾイミダゾールを主成分とした被覆層を有するカーボン繊維を使用し、第二の電極触媒部102b（又は103b）では上記被覆層のないカーボン繊維を使用することで製造できる。

このため、製造工程の大幅な変更等を伴うことなく、またコストの大幅な増加を伴うことなく、高い発電特性を得ることができる。

[0216] なお、上記第4実施形態においては、電極触媒層102、103のそれぞれに第一の電極触媒部と第二の電極触媒部とを設ける場合について説明したが、これに限るものではなく、電極触媒層102、103のそれぞれに、三

つ以上の電極触媒部を設けてもよい。電極触媒層 102, 103 のそれぞれに三つ以上の電極触媒部を設ける場合には、ガスの上流側に近い電極触媒部ほど、ポリベンゾイミダゾールを主成分とした被覆層を形成したカーボン繊維の割合が多いものとするか、ポリベンゾイミダゾールを主成分とした被覆層を形成していないカーボン繊維の割合が少ないものとするのが好ましい。

[0217] 例えば、第一の電極触媒部と第二の電極触媒部との間に配置する第三の電極触媒部は、上述の第一の電極触媒部 102 a、103 a 用の触媒インクと第二の電極触媒部 102 b、103 b 用の触媒インクとを混合したものを使用して形成する。或いは、第三の電極触媒部用の触媒インクとして、ポリベンゾイミダゾールを主成分とした被覆層を有するカーボン繊維の含有率が、第一の電極触媒部 102 a、103 a 用の触媒インクと第二の電極触媒部 102 b、103 b 用の触媒インクとの間の値である触媒インクを用意して、第三の電極触媒部を形成してもよい。ただし、第三の電極触媒部は、電極触媒層全体の面積の 20% 以下とすることが好ましい。また、各電極触媒部間の境界線は、平面視で直線状でなくてもよい。境界線は蛇行状などの形状であってもよい。

[0218] また、膜電極接合体 111 において、高分子電解質膜 101 の両面に形成される電極触媒層 102, 103 の一方のみに、第一の電極触媒部と第二の電極触媒部とが設けられていてもよい。一方の電極触媒層 102, 103 のみに第一の電極触媒部及び第二の電極触媒部を設けた場合、二つの電極触媒部を有する電極触媒層は、電極反応により水が発生する空気極（カソード）側に配置することが好ましい。ただし、低加湿条件下における高分子電解質の水分保持の点から、二つの電極触媒部を有する電極触媒層は高分子電解質膜 1 の両面に形成されることが、より好ましい。

[0219] また、図 6 では電極触媒層 102, 103 の第一の電極触媒部と第二の電極触媒部が同等の面積で二分割されている（電極触媒層 102 に対する第一の電極触媒部の面積率が 50%）の例を示しているが、これに限定されない

。

電極触媒層 102, 103 に対する第一の電極触媒部の面積率は 15% 以上 60% 以下であることがガスの反応性の面から好ましい。電極触媒層 102, 103 に対する第一の電極触媒部の面積率が 15% に満たない場合は、低加湿条件下における保水効果が弱く、高い発電特性が得られない。また、電極触媒層 102, 103 に対する第一の電極触媒部の面積率が 60% を超える場合は、燃料極及び空気極における物質輸送の妨げにより発電反応が停止するフラッディング現象が生じるため、高い発電特性が得られない。

[0220] 次に、本第 4 実施形態に関する発明の実施例及び比較例について説明する

。

(実施例 D1)

ポリベンゾイミダゾールを、ジメチルアセトアミドに溶解させ、PBI 分散液を調製した。次に、この PBI 分散液に平均繊維径 150 nm のカーボン繊維（昭和電工社製「VGCF（登録商標）-H」）を加え、超音波分散処理を行った。その後、ろ過と乾燥を行うことで、PBI を被覆したカーボン繊維を得た。

[0221] 白金担持カーボン粒子（田中貴金属工業社製「TEC10E50E」）と、水と、1-プロパノールとイオノマー（和光純薬工業社製「ナフィオン（登録商標）分散液」）と、PBI を被覆したカーボン繊維とを混合し、ビーズミル分散機を使用して、第一の触媒インクを調製した。

[0222] また、白金担持カーボン粒子（田中貴金属工業社製「TEC10E50E」）と、水と、1-プロパノールとイオノマー（和光純薬工業社製「ナフィオン（登録商標）分散液」）と、カーボン繊維（昭和電工社製「VGCF（登録商標）-H」）とを混合し、ビーズミル分散機を使用して、第二の触媒インクを調製した。

[0223] 次に、ダイコーターを用いて、高分子電解質膜（Dupont 社製「ナフィオン（登録商標）211」）101 の一面における中央部分（縦 50 mm × 横 50 mm）の半分（縦 50 mm × 横 25 mm）に第一の触媒インクを塗

布することにより、縦50mm×横25mmの第一の電極触媒部の塗膜を形成した。次に、上記中央部分の残りの半分に第二の触媒インクを塗布することにより、第一の電極触媒部の塗膜の隣に、縦50mm×横25mmの第二の電極触媒部の塗膜を形成した。

[0224] 第一の触媒インクおよび第二の触媒インクの塗布量は、それぞれ白金担持量が 0.3 mg/cm^2 となる量とした。次に、 80°C のオーブンを用いた乾燥処理を実施し、塗膜に含まれる分散媒を揮発させることで、合わせて縦50mm×横50mmのカソード側電極触媒層を形成した。このカソード側電極触媒層は、図6に示す第一の電極触媒層102であって、第一の電極触媒部102aと第二の電極触媒部102bからなる。

[0225] 次に、高分子電解質膜101の他面（カソード側電極触媒層が形成された面の反対の面）における中央部分（縦50mm×横50mm）に、図6に示す配置で、第一の電極触媒部103aと第二の電極触媒部103bからなる第二の電極触媒層（アノード側電極触媒層）103を形成した。

[0226] 具体的には、先ず、図6の配置で縦50mm×横25mmの部分に第一の触媒インクを塗布して第一の電極触媒部の塗膜を形成した後、その隣（残りの縦50mm×横25mmの部分）に第二の触媒インクを塗布して第二の電極触媒部の塗膜を形成した。第一の触媒インクおよび第二の触媒インクの塗布量は、それぞれ白金担持量が 0.1 mg/cm^2 となる量とした。次に、 80°C のオーブンを用いた乾燥処理を実施し、塗膜に含まれる分散媒を揮発させることで、合わせて縦50mm×横50mmのアノード側電極触媒層を形成した。

このようにして、実施例の膜電極接合体として、図6に示す構成の膜電極接合体111を得た。

[0227] （比較例D1）

触媒インクとして、実施例の第一の触媒インクのみを使用して、一様のカソード側電極触媒層およびアノード側電極触媒層を高分子電解質膜の中央部分（縦50mm×横50mm）の両面に形成した点以外は、実施例D1と同

様の手順で比較例 D 1 の膜電極接合体を得た。

[0228] (比較例 D 2)

触媒インクとして、実施例の第二の触媒インクのみを使用して、一様のカソード側電極触媒層およびアノード側電極触媒層を高分子電解質膜の中央部分(縦 50 mm × 横 50 mm)の両面に形成した点以外は、実施例 D 1 と同様の手順で比較例 D 2 の膜電極接合体を得た。

[0229] [初期発電性能の評価]

実施例及び比較例 D 1、比較例 D 2 で得られた膜電極接合体の各々について、膜電極接合体を挟持するように、ガス拡散層であるカーボンペーパーを貼りあわせた後、ガス流路を備えたセパレータで挟持して、固体高分子形燃料電池のサンプルを作製した。実施例の膜電極接合体をセパレータで挟持する際には、図 6 および図 5 に矢印で示すガスの流れ方向を合わせた。

各サンプルを、発電評価セル内に設置し、燃料電池測定装置を用いて電流電圧測定を行った。測定時のセル温度は、80℃に設定した。加湿条件は、アノード側相対湿度を90%RH、カソード側相対湿度を30%RHとした。また、燃料ガスとして水素を用い、酸化剤ガスとして空気を用いた。この際に、水素を水素利用率が80%となる流量で流すとともに、空気を酸素利用率が40%となる流量で流した。なお、背圧は50kPaとした。

[0230] 測定された各膜電極接合体の発電性能について、低電流密度での発電性能の指標として、電流密度が0.2 A/cm²の時の電圧が0.85 V以上である場合を「S」とし、同電圧が0.8 V以上0.85 V未満である場合を「A」とし、同電圧が0.8 V未満である場合を「B」とする。同様に高電流密度での発電性能の指標として、電流密度が1.5 A/cm²の時の電圧が0.75 V以上である場合を「S」とし、同電圧が0.65 V以上0.75 V未満である場合を「A」とし、同電圧が0.65 V未満である場合を「B」とする。

その結果、実施例 D 1 では低電流密度と高電流密度における指標が共に「S」であったが、比較例 D 1 では低電流密度と高電流密度における指標が共

に「A」であり、比較例D2では低電流密度と高電流密度における指標が共に「B」であった。

以上、本発明の実施形態を詳述してきたが、実際には、上記の実施形態に限られるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲の変更があっても本発明に含まれる。

符号の説明

[0231] 1…膜電極接合体、2C…酸素極、2A…燃料極、3…固体高分子形燃料電池、4…空隙、10、10C、10A…電極触媒層、11…高分子電解質膜、12…触媒物質、13…担体、14…高分子電解質、15…繊維状物質、16C、16A…ガスケット、17C、17A…ガス拡散層、18C、18A…セパレーター、19C、19A…ガス流路、20C、20A…冷却水流路、101…高分子電解質膜、102…電極触媒層、102a…第一の電極触媒部、102b…第二の電極触媒部、103…電極触媒層、103a…第一の電極触媒部、103b…第二の電極触媒部、104…ガス拡散層、105…ガス拡散層、106…空気極（カソード）、107…燃料極（アノード）、108a、108b…ガス流路、109a、109b…冷却水流路、110a、110b…セパレータ、111…膜電極接合体、112…固体高分子形燃料電池。

請求の範囲

- [請求項1] 固体高分子形燃料電池に用いられる電極触媒層であって、
触媒物質と、
前記触媒物質を担持した担体と、
高分子電解質と、
窒素原子を含有する繊維状物質と、を備え、
前記担体は、導電性コアと、前記導電性コアを被覆する高分子層と、
を有し、前記高分子層は窒素原子を含有し、
前記電極触媒層における、カーボン原子、窒素原子、酸素原子、フッ素原子、硫黄原子、および白金原子の合計に対する、窒素原子の割合が、8 a t %以上20 a t %以下であり、
前記電極触媒層における前記繊維状物質の質量割合は、2質量%以上5質量%以下である、電極触媒層。
- [請求項2] 前記繊維状物質の平均繊維径が50 n m以上400 n m以下である請求項1に記載の電極触媒層。
- [請求項3] 請求項1又は2に記載の電極触媒層が、高分子電解質膜の少なくとも一方の面に備えられている、膜電極接合体。
- [請求項4] 請求項3に記載の膜電極接合体を備える、固体高分子形燃料電池。
- [請求項5] 固体高分子形燃料電池に用いられる電極触媒層であって、触媒と、
前記触媒を担持した担体と、高分子電解質と、
窒素原子を含有する化合物からなる繊維状物質と、を含有し、
前記担体は、導電性コアが、窒素原子を含有する高分子化合物からなる層で被覆されたものであり、
前記繊維状物質の含有率は10質量%以上20質量%以下であり、
カーボン原子、窒素原子、酸素原子、フッ素原子、硫黄原子、および白金原子を含む組成を有し、カーボン原子、窒素原子、酸素原子、フッ素原子、硫黄原子、および白金原子の合計原子数に対する窒素原子の割合が、20原子%以上35原子%以下である電極触媒層。

- [請求項6] 前記繊維状物質の平均繊維径は50nm以上400nm以下である請求項5に記載の電極触媒層。
- [請求項7] 請求項5又は6に記載の電極触媒層を、高分子電解質膜の少なくとも一方の面に有する膜電極接合体。
- [請求項8] 請求項7に記載の膜電極接合体を備える固体高分子形燃料電池。
- [請求項9] 高分子電解質膜と、前記高分子電解質膜の両面に配置された一对の電極触媒層と、を備え、
前記一对の電極触媒層の少なくとも一方は、触媒担持粒子と、イオノマーと、ポリベンゾイミダゾールを主成分として形成された被覆層を有するカーボン繊維と、を含む燃料電池用膜電極接合体。
- [請求項10] 前記カーボン繊維は、気相成長炭素繊維（VGCF）である請求項9記載の燃料電池用膜電極接合体。
- [請求項11] 前記カーボン繊維の直径は、10nm以上1μm以下の範囲内である請求項9又は10記載の燃料電池用膜電極接合体。
- [請求項12] 高分子電解質膜と、前記高分子電解質膜の両面に配置された一对の電極触媒層と、を備え、
前記一对の電極触媒層の少なくとも一方は、触媒担持粒子と、イオノマーと、アゾール構造を有する高分子化合物を主成分として形成された被覆層を有するカーボン粒子と、を含む燃料電池用膜電極接合体。
- [請求項13] 前記高分子化合物はポリベンゾイミダゾールである請求項12記載の燃料電池用膜電極接合体。
- [請求項14] 請求項9～12のいずれか一項に記載の膜電極接合体と、
前記膜電極接合体を挟持する一对のガス拡散層と、
前記膜電極接合体及び前記一对のガス拡散層を挟んで対向する一对のセパレータと、
を備える固体高分子形燃料電池。。
- [請求項15] 高分子電解質膜と、前記高分子電解質膜の両面に配置された一对の

電極触媒層と、を備え、

前記一对の電極触媒層のうち少なくとも一方の電極触媒層は、前記電極触媒層に流入するガスの流れ方向の入口側に配置された第一の電極触媒部と、前記流れ方向の出口側に配置された第二の電極触媒部とを有し、

前記第一の電極触媒部は、触媒担持粒子と、イオノマーと、ポリベンゾイミダゾールを主成分として形成された被覆層を有するカーボン繊維と、を含み、

前記第二の電極触媒部は、触媒担持粒子と、イオノマーと、カーボン繊維と、を含む燃料電池用膜電極接合体。

[請求項16] 前記第二の電極触媒部のカーボン繊維はポリベンゾイミダゾールを主成分とする被覆層を有さず、外部に露出する疎水性の炭素面を有する、請求項15に記載の燃料電池用膜電極接合体。

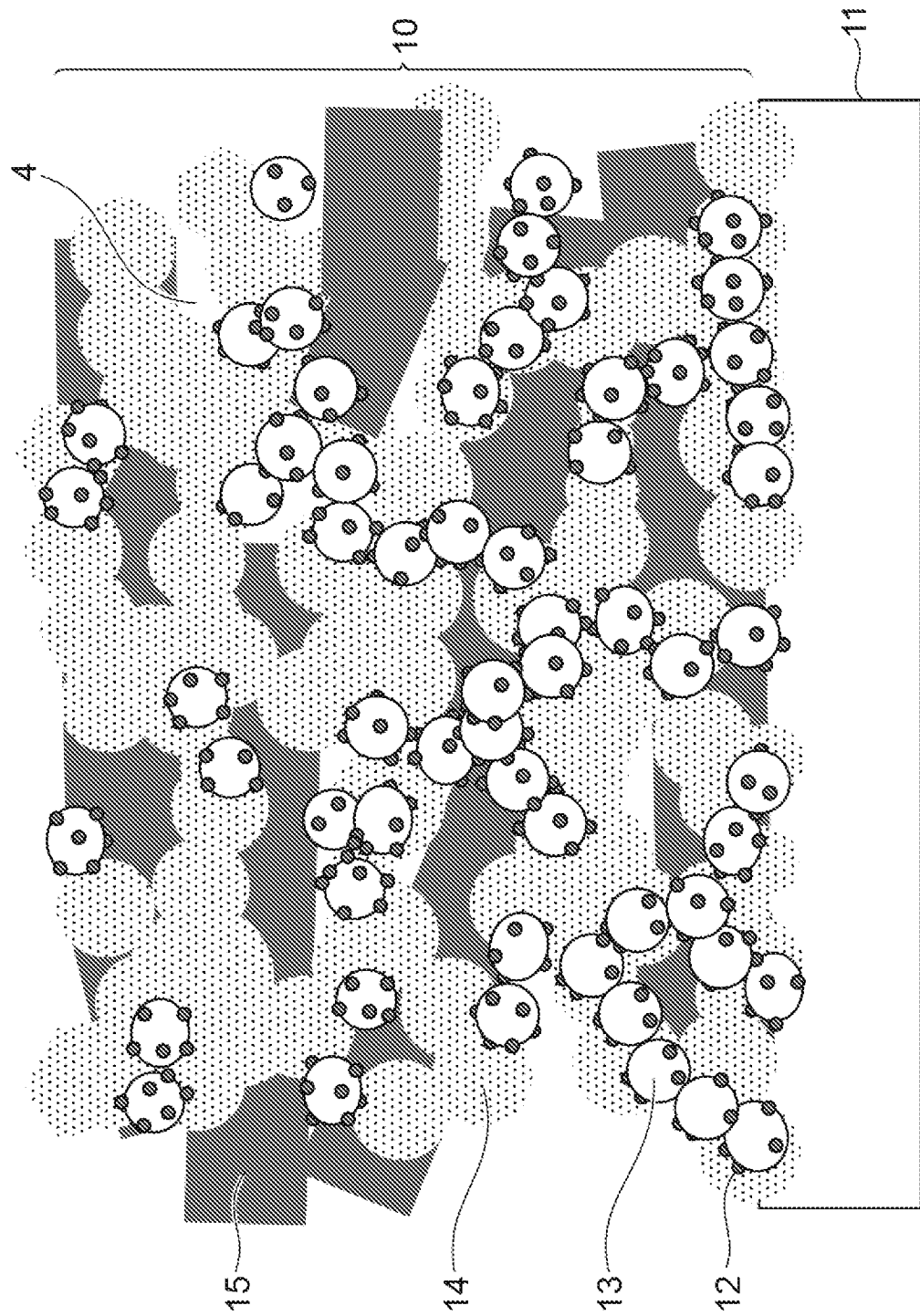
[請求項17] 前記カーボン繊維は、気相成長炭素繊維（VGCF）である請求項15又は16に記載の燃料電池用膜電極接合体。

[請求項18] 前記カーボン繊維の直径は、10nm以上1μm以下の範囲内である請求項15～17のいずれか一項に記載の燃料電池用膜電極接合体。

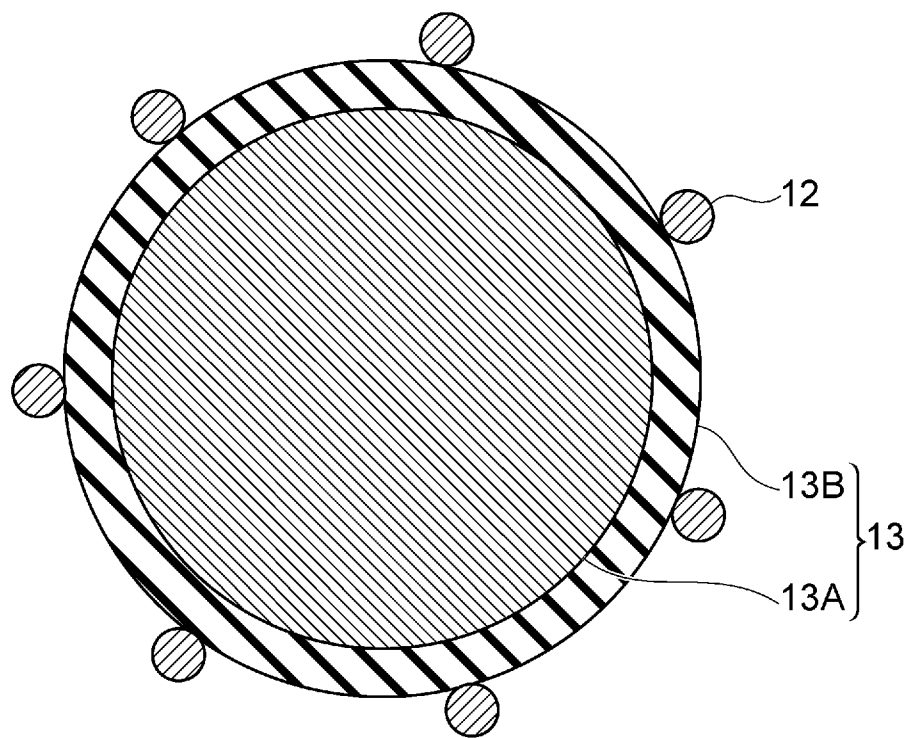
[請求項19] 請求項15～18のいずれか一項に記載の膜電極接合体と、前記膜電極接合体を挟持する一对のガス拡散層と、

前記膜電極接合体及び前記一对のガス拡散層を挟んで対向する一对のセパレータと、を備える固体高分子形燃料電池。

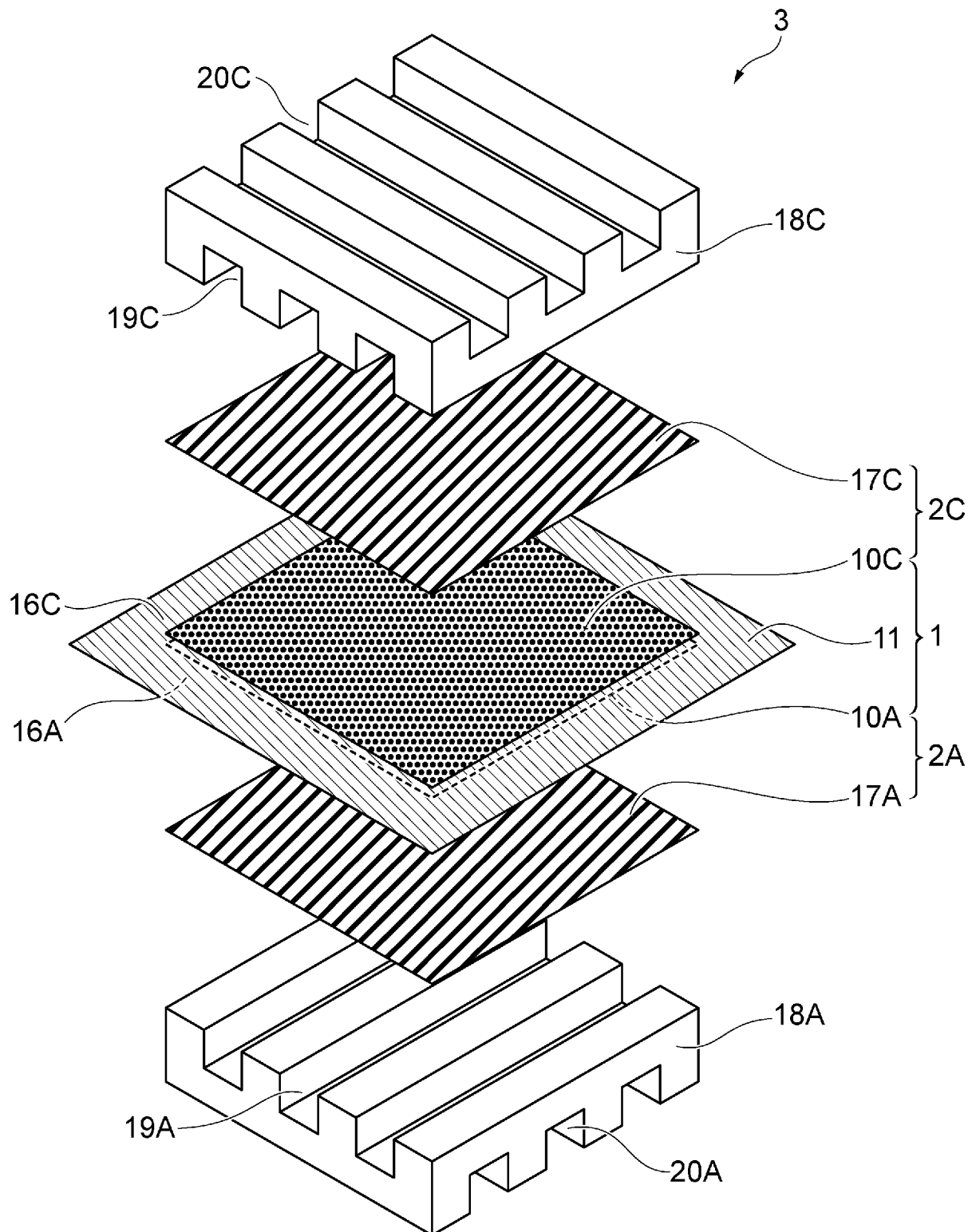
[図1]



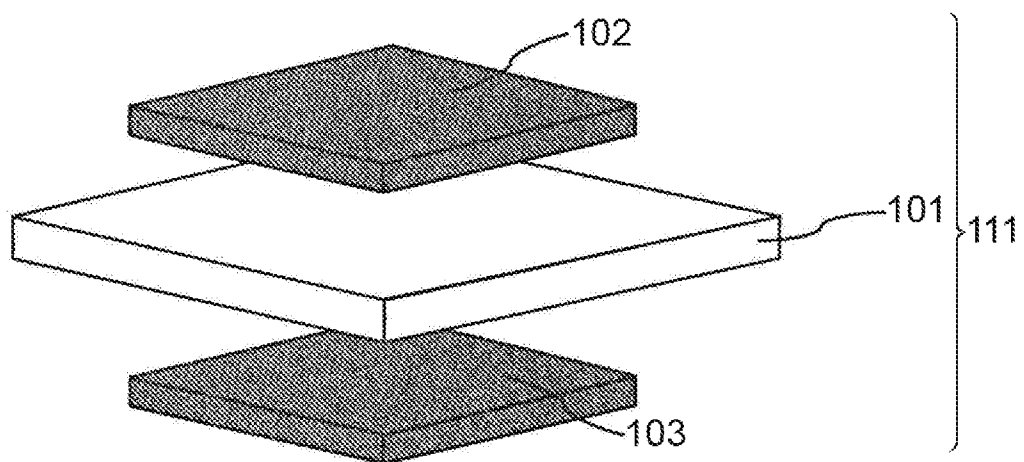
[図2]



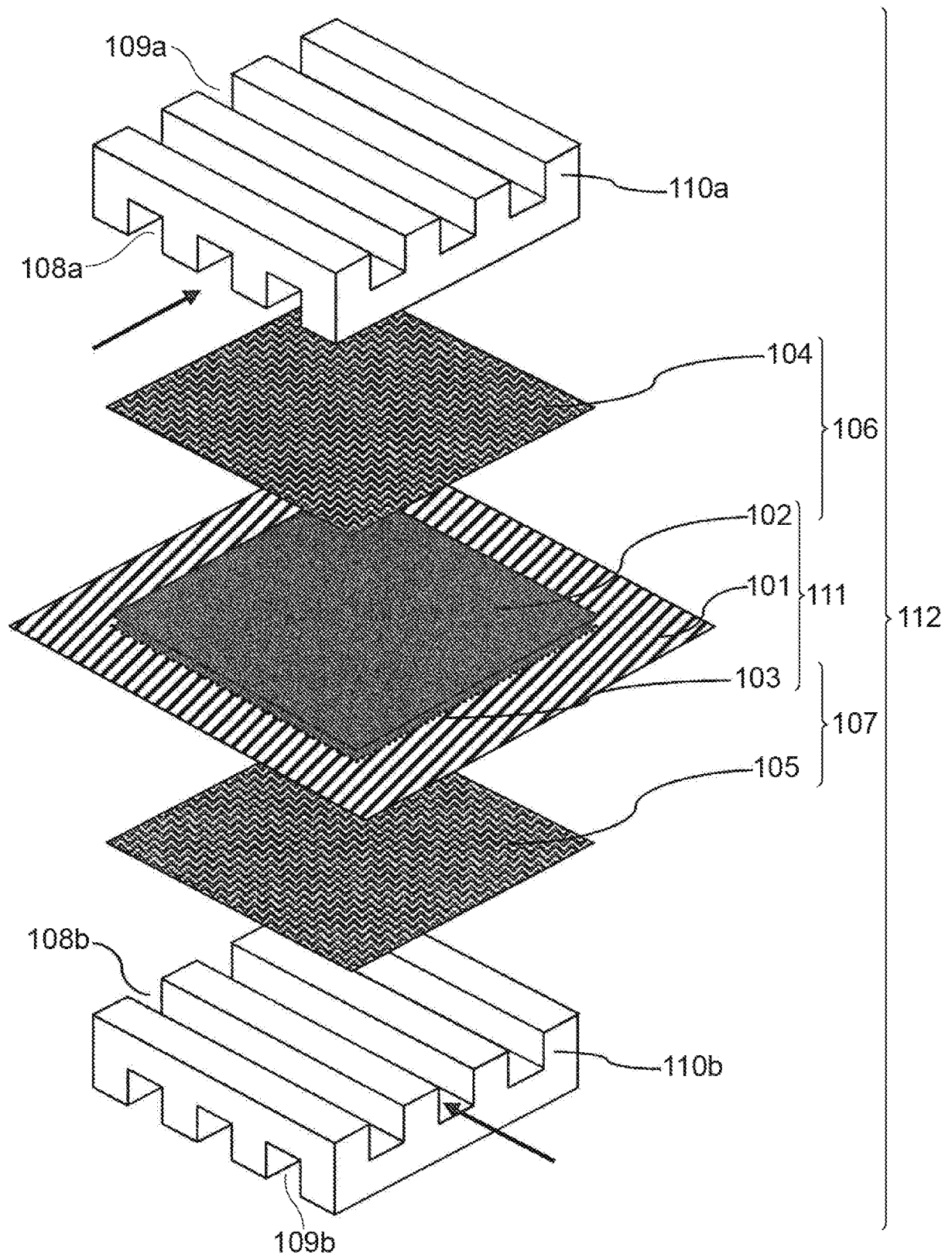
[図3]



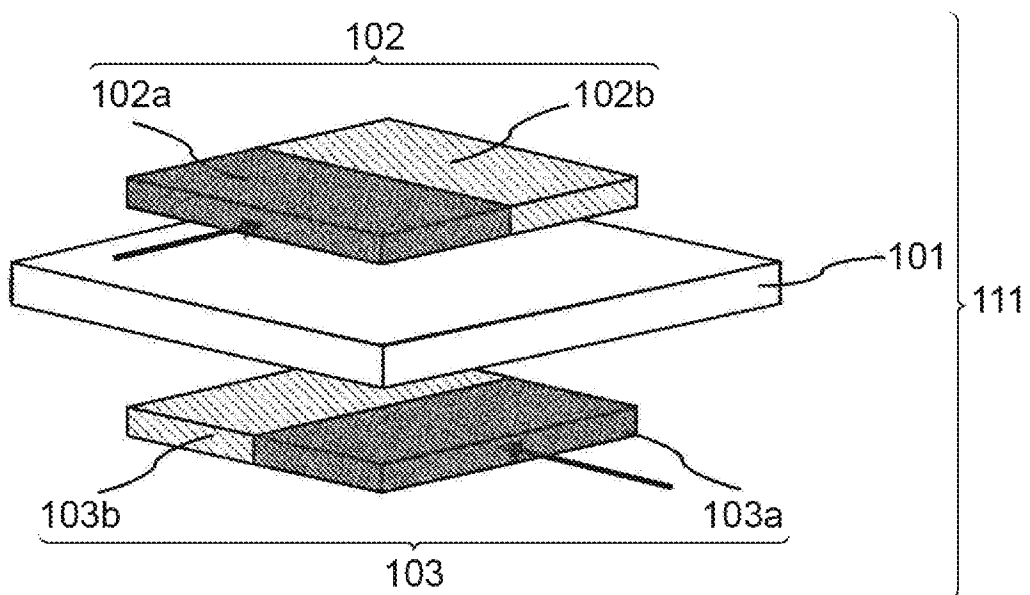
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/022813

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**H01M 4/86**(2006.01)i; **H01M 4/96**(2006.01)i; **H01M 8/10**(2016.01)i

FI: H01M4/86 M; H01M4/86 H; H01M8/10 101; H01M4/86 B; H01M4/96 B

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; H01M4/96; H01M8/10

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023

Registered utility model specifications of Japan 1996-2023

Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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	WO 2020/213647 A1 (ZEON CORP.) 22 October 2020 (2020-10-22) paragraphs [0030], [0049], [0060]-[0061], [0068], [0073]	9-19
Y	paragraph [0051]	1-8
Y	JP 2021-93259 A (TOPPAN PRINTING CO., LTD.) 17 June 2021 (2021-06-17) paragraphs [0065], [0069]	1-8
A	JP 2006-142293 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 08 June 2006 (2006-06-08) claims	1-19
A	US 2012/0100457 A1 (UENSAL, Oemer) 26 April 2012 (2012-04-26) claims	1-19
A	US 2007/0190398 A1 (SANYO ELECTRONIC CO., LTD.) 16 August 2007 (2007-08-16) claims	1-19



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 August 2023

Date of mailing of the international search report

12 September 2023

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)

3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915

Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/022813

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	2020/213647	A1	22 October 2020	US 2022/0181665 A1 paragraphs [0057]-[0058], [0086]-[0088], [0093]-[0098], [0123]-[0130], [0161], [0179]- [0180]	
				CN 113613784 A	
JP	2021-93259	A	17 June 2021	(Family: none)	
JP	2006-142293	A	08 June 2006	US 2006/0105226 A1 claims	
				KR 10-2006-0054513 A	
				CN 1776947 A	
US	2012/0100457	A1	26 April 2012	(Family: none)	
US	2007/0190398	A1	16 August 2007	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01M 4/86(2006.01)i; H01M 4/96(2006.01)i; H01M 8/10(2016.01)i FI: H01M4/86 M; H01M4/86 H; H01M8/10 101; H01M4/86 B; H01M4/96 B		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） H01M4/86; H01M4/96; 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 1971-2023年 日本国実用新案登録公報 1996-2023年 日本国登録実用新案公報 1994-2023年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2020/213647 A1（日本ゼオン株式会社）22.10.2020（2020-10-22） 段落0030, 0049, 0060-0061, 0068, 0073	9-19
Y	段落0051	1-8
Y	JP 2021-93259 A（凸版印刷株式会社）17.06.2021（2021-06-17） 段落0065, 0069	1-8
A	JP 2006-142293 A（三星エスディアイ株式会社）08.06.2006（2006-06-08） 特許請求の範囲	1-19
A	US 2012/0100457 A1（UENSAL OEMER）26.04.2012（2012-04-26） 特許請求の範囲	1-19
A	US 2007/0190398 A1（SANYO ELECTRONIC CO., LTD.）16.08.2007（2007-08-16） 特許請求の範囲	1-19
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 30.08.2023		国際調査報告の発送日 12.09.2023
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 高木 康晴 4X 9275 電話番号 03-3581-1101 内線 3477

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/022813

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	2020/213647	A1	22.10.2020	US 2022/0181665 A1 [0057]-[0058], [0086]- [0088], [0093]-[0098], [0123]-[0130], [0161], [0179]-[0180] CN 113613784 A	
JP	2021-93259	A	17.06.2021	(ファミリーなし)	
JP	2006-142293	A	08.06.2006	US 2006/0105226 A1 特許請求の範囲 KR 10-2006-0054513 A CN 1776947 A	
US	2012/0100457	A1	26.04.2012	(ファミリーなし)	
US	2007/0190398	A1	16.08.2007	(ファミリーなし)	