

(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
2016 年 7 月 7 日(07.07.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/108255 A1

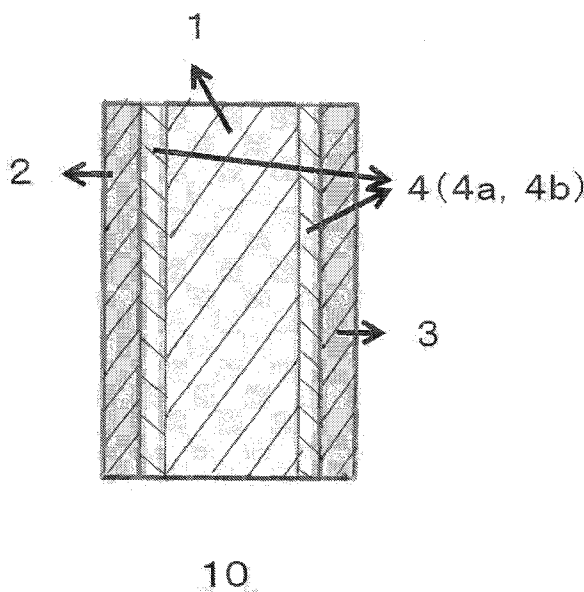
- (51) 国際特許分類:
H01M 8/02 (2006.01) H01M 4/92 (2006.01)
H01M 4/86 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/084727
- (22) 国際出願日: 2014 年 12 月 28 日(28.12.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人: 国立大学法人信州大学(SHINSHU UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒3908621 長野県松本市旭三丁目 1 番 1 号 Nagano (JP).
- (72) 発明者: 杉本 渉(SUGIMOTO, Wataru); 〒3868567 長野県上田市常田 3 丁目 1 5 番 1 号 国立大学法人信州大学繊維学部内 Nagano (JP). 綾戸 勇輔(AYATO, Yusuke); 〒3868567 長野県上田市常田 3 丁目 1 5 番 1 号 国立大学法人信州大学繊維学部内 Nagano (JP). 堀 美知郎(HORI, Michio); 〒4578530 愛知県名古屋市南区滝春町 1 0 番地 3 大同大学内 Aichi (JP). 大丸 明正(DAIMARU, Akimasa); 〒4578530 愛知県名古屋市南区滝春町 1 0 番地 3 大同大学内 Aichi (JP). 小林 健二(KOBAYASHI, Kenji); 〒4578530 愛知県名古屋市南区滝春町 1 0 番地 3 大同大学内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 吉村 俊一(YOSHIMURA, Shunichi); 〒1620845 東京都千代田区九段南四丁目 7 番 1 6 号 市ヶ谷 K T ビル 1 7 階 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, 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, 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, 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).

[続葉有]

(54) Title: MEMBRANE/ELECTRODE ASSEMBLY AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 膜／電極接合体及びその製造方法

[図1]



(57) Abstract: [Problem] To provide an electrode catalyst having oxygen reducing ability, which has further improved catalytic activity and durability. [Solution] The above-described problem is solved by a membrane/electrode assembly 10 wherein: at least an anode catalyst layer 2, a first composite layer 4a, an electrolyte membrane 1, a second composite layer 4b and a cathode catalyst layer 3 are sequentially arranged in this order; and the first composite layer 4a and the second composite layer 4b are composite layers 4 (4a, 4b) which are respectively arranged between the anode catalyst layer 2 and the electrolyte membrane 1 and between the cathode catalyst layer 3 and the electrolyte membrane 1, and are obtained by mixing at least ruthenium oxide nanosheets, carbon particles and a sulfonic acid group-containing fluorine-based polymer. The anode catalyst layer 2 and the cathode catalyst layer 3 are electrode catalyst layers in each of which platinum particles, ruthenium platinum alloy particles or composite catalysts composed of ruthenium oxide nanosheets and platinum are supported by carbon particles.

(57) 要約:

[続葉有]



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

【課題】触媒活性及び耐久性をより向上させることができる酸素還元能を有する電極触媒を提供する。
【解決手段】少なくとも、アノード触媒層 2 と、第 1 複合層 4 a と、電解質膜 1 と、第 2 複合層 4 b と、カソード触媒層 3 とがその順で配置され、第 1 複合層 4 a 及び第 2 複合層 4 b は、それぞれ、アノード触媒層 2 と電解質膜 1 との間及びカソード触媒層 3 と電解質膜 1 との間に設けられ、酸化ルテニウムナノシートとカーボン粒子とスルホン酸基含有フッ素系ポリマーとが少なくとも混合した複合層 4 (4 a, 4 b) である膜／電極接合体 10 により上記課題を解決する。アノード触媒層 2 及びカソード触媒層 3 は、カーボン粒子上に、白金粒子、ルテニウム白金合金粒子又は酸化ルテニウムナノシートと白金との複合触媒を担持した電極触媒層である。

明 細 書

発明の名称：膜／電極接合体及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、膜／電極接合体及びその製造方法に関し、さらに詳しくは、固体高分子形燃料電池用電極を構成する膜／電極接合体として好ましく用いられ、触媒活性及び耐久性をより向上させることができる膜／電極接合体及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 固体高分子形燃料電池（PEFC）は、小型軽量で高出力を発揮できるため、主に燃料電池自動車や家庭用のコージェネレーション電源として注目を集めている。こうした固体高分子形燃料電池は、水素と酸素の化学反応を利用した地球に優しい新エネルギー源として期待されている。その基本構造は、負極（燃料極）、電解質（固体高分子膜）及び正極（空気極）を貼り合わせて一体化した膜／電極接合体（Membrane Electrode Assembly：MEAともいう。）を、反応ガスの供給流路が形成されたバイポーラプレート（bipolar plate。「導電板」ともいう。）で挟んで1つの基本単位（「単セル（single cell）」ともいう。）が構成されている。そして、その単セルを積層して直列接続したセルスタック（fuel cell stack）構造にして高電圧を得ている。

[0003] 例えば、負極では、水素やメタノール等の燃料が供給され、水素イオンと電子に分解し、生成した水素イオンは固体電解質膜内を移動し、電子は導線内を通過して正極へと移動する。この負極では、一般にカーボンブラック担体上に白金触媒を担持したものや、カーボンブラック担体上にルテニウム－白金合金触媒を担持したものが用いられている。また、固体高分子膜は、負極で生成した水素イオンを正極に移動するように作用し、スルホン酸基含有フッ素系ポリマーとして知られているナフィオン（Nafion、デュポン社の登録商標）等が用いられている。そして、水素イオンは水和され、固体電解質膜

中の水分が負極から正極に移動することになる。また、正極では、固体電解質膜内を移動した水素イオンと、導線内を移動した電子とが空気中の酸素に反応して水を生成する。

[0004] こうした構成の固体高分子形燃料電池では、理論上は高い電圧が得られるが、電極反応の損失等で実際の電圧が低くなってしまうという問題がある。また、燃料効率、触媒の耐性を含む電極寿命、触媒として使用する白金コストと入手性等の問題がある。

[0005] こうした中、本発明者は、固体高分子形燃料電池用電極の触媒（以下「電極触媒」ともいう。）として、カーボンブラック担体上に白金触媒を担持した電極触媒に、酸化ルテニウムナノシート（「ルテニウム酸ナノシート」ともいう。）を添加した複合電極触媒を用い、電極を作製した（特許文献1）。また、本発明者は、その酸化ルテニウムナノシート及びその製造方法についても検討している（特許文献2）。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2004-315347号公報（実施例8）

特許文献2：特開2010-280977号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 上記した固体高分子形燃料電池では、電極触媒に高価な白金を用いることによるコスト削減に対する障害や、電極触媒自体の耐性が十分ではないという問題がある。しかし、電極触媒を構成する白金の実質的な使用量を低減できない場合であっても、できるだけ触媒活性を向上させたり、耐性を向上させたりすることができれば、相対的に白金の使用量を低減させることができることになる。

[0008] 本発明は、上記課題を解決するためになされたものであって、その目的は、固体高分子形燃料電池用電極を構成する膜／電極接合体として好ましく用

いられ、触媒活性及び耐久性をより向上させることができる膜／電極接合体及びその製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

- [0009] 本発明者は、固体高分子形燃料電池用電極を構成する膜／電極接合体について検討している過程で、その膜／電極接合体の構成を、触媒層を特定組成の2層構造にすることによって、その触媒層の触媒活性及び耐久性をより向上させることができることを見出した。
- [0010] すなわち、上記課題を解決するための本発明に係る膜／電極接合体は、少なくとも、アノード触媒層と、第1複合層と、電解質膜と、第2複合層と、カソード触媒層とがその順で配置された膜／電極接合体であって、前記第1複合層及び第2複合層が、酸化ルテニウムナノシートとカーボン粒子とスルホン酸基含有フッ素系ポリマーとが少なくとも混合した層であることを特徴とする。
- [0011] 本発明に係る膜／電極接合体において、前記アノード触媒層及び前記カソード触媒層が、カーボン粒子上に、白金粒子、ルテニウム白金合金粒子又は酸化ルテニウムナノシートと白金との複合粒子を担持した電極触媒層であることが好ましい。
- [0012] 本発明に係る膜／電極接合体において、前記複合層を構成する前記酸化ルテニウムナノシート及び前記カーボン粒子の合計質量Aと、前記スルホン酸基含有フッ素系ポリマーの質量Bとが、 $A < B$ の関係であることが好ましい。
- [0013] 本発明に係る膜／電極接合体において、前記酸化ルテニウムナノシートが、鱗片形状からなり、最大長さ L と該最大長さの midpoint で直交する長さ W との平均を該酸化ルテニウムナノシートの寸法としたとき、該寸法が50 nm以上350 nm以下のものが全体の65%以上であり、且つモード径が100 nm以上250 nm以下であることが好ましい。
- [0014] 上記課題を解決するための本発明に係る膜／電極接合体の製造方法は、少なくとも、アノード触媒層と、第1複合層と、電解質膜と、第2複合層と、

カソード触媒層とがその順で配置され、前記第 1 複合層及び第 2 複合層が、酸化ルテニウムナノシートとカーボン粒子とスルホン酸基含有フッ素系ポリマーとが少なくとも混合した層である膜／電極接合体の製造方法であって、

前記電解質膜上に前記第 1 複合層を設けた後、前記第 1 複合層上に前記アノード触媒層を設け、前記電解質膜上に前記第 2 複合層を設けた後、前記第 2 複合層上に前記カソード触媒層を設けることを特徴とする。

発明の効果

[0015] 本発明に係る膜／電極接合体によれば、固体高分子形燃料電池用電極を構成する膜／電極接合体として好ましく用いられ、触媒活性及び耐久性をより向上させることができる。こうした触媒活性及び耐久性の向上は、膜／電極接合体に用いる白金の使用量を相対的に低減させることができる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]本発明に係る膜／電極接合体の模式的な断面構成図である。

[図2]図 1 に示す構成の膜／電極接合体の断面 S E M 写真である。

[図3]酸化ルテニウムナノシートの A F M 層である。

発明を実施するための形態

[0017] 以下、本発明に係る膜／電極接合体及びその製造方法について詳しく説明するが、本発明は、その技術的範囲に含まれる範囲において下記の説明に限定されない。

[0018] [膜／電極接合体]

本発明に係る膜／電極接合体は、図 1 及び図 2 に示すように、少なくとも、アノード触媒層 2 と、第 1 複合層 4 a と、電解質膜 1 と、第 2 複合層 4 b と、カソード触媒層 3 とがその順で配置された膜／電極接合体 1 0 である。そして、第 1 複合層 4 a 及び第 2 複合層 4 b は、それぞれ、アノード触媒層 2 と電解質膜 1 との間及びカソード触媒層 3 と電解質膜 1 との間に設けられ、酸化ルテニウムナノシートとカーボン粒子とスルホン酸基含有フッ素系ポリマーとが少なくとも混合した複合層である。

[0019] この膜／電極接合体 1 0 において、アノード触媒層 2 の外側及びカソード

触媒層 3 の外側には、通常、カーボンペーパー（図示しない）がそれぞれ設けられていて、それぞれ負極と正極を構成している。なお、膜／電極接合体は、MEA（Membrane Electrode Assembly）と呼ばれている。

[0020] こうした膜／電極接合体 10 は、固体高分子形燃料電池用電極を構成する膜／電極接合体として好ましく用いられ、触媒活性及び耐久性をより向上させることができる。触媒活性及び耐久性の向上は、膜／電極接合体 10 に用いる白金の使用量を相対的に低減させることができる。

[0021] 電解質膜 1 は、ナフィオン NR 212（デュポンの登録商標）等の固体電解質膜であり、アノード触媒層 2 は、カーボン粒子上に、（a）白金粒子、（b）ルテニウム白金合金粒子、又は（c）酸化ルテニウムナノシートと白金との複合粒子、を担持した電極触媒層であり、カソード触媒層 3 も、カーボン粒子上に、（a）白金粒子、（b）ルテニウム白金合金粒子、又は（c）酸化ルテニウムナノシートと白金との複合粒子、を担持した電極触媒層である。なお、アノード触媒層 2 は、カーボンペーパー（図示しない）とともに負極を構成して水素を酸化し、カソード触媒層 3 はカーボンペーパー（図示しない）とともに正極を構成して水素イオンと酸素とを還元して水を生成する。なお、カーボンブラック担体上にルテニウム白金合金粒子が担持した電極触媒は、例えば特開 2011-134477 号公報に記載の従来公知のものを適用できる。

[0022] 複合層 4 は、アノード触媒層 2 と電解質膜 1 との間に設けられる第 1 複合層 4a と、カソード触媒層 3 と電解質膜 1 との間に設けられる第 2 複合層 4b とで構成されている。これらの複合層 4（4a，4b）は、いずれも、酸化ルテニウムナノシートとカーボン粒子とスルホン酸基含有フッ素系ポリマーとが少なくとも混合した層として設けられている。本発明は、こうした複合層 4（4a，4b）が設けられている点に特徴があり、結果として、導電性が高くなり、触媒活性及び耐久性をより向上させることができる。

[0023] 複合層 4（4a，4b）を構成する酸化ルテニウムナノシート及びカーボン粒子の合計質量 A と、スルホン酸基含有フッ素系ポリマー（ナフィオン）

の質量Bとが、 $A < B$ の関係であることが好ましい。スルホン酸基含有フッ素ポリマーの質量Bを多く含有させたことにより、後述の実施例に示すように、コンディショニング電流は、通常適用されている標準的な触媒よりも増大していた。このスルホン酸基含有フッ素ポリマー（ナフィオン）は、複合層4内で、イオン導電性のパスの役割をしていると考えられる。こうした複合層4を設けて触媒活性及び耐久性の向上を図ることができるので、膜／電極接合体10に用いる白金の使用量を相対的に低減させることができる。

[0024] 複合層4に含まれる酸化ルテニウムナノシート（ RuO_2 ナノシート）は、予め作製した層状酸化ルテニウムを単層剥離したり、また、層状酸化ルテニウム（水素型： $\text{H}_{0.2}\text{RuO}_{2.1}$ ）の層間にアルキルアンモニウムイオンを含むアルキルアンモニウム－層状ルテニウム酸層間化合物を剥離したりして得ることができる。

[0025] 酸化ルテニウムナノシートは、鱗片形状のシートであり、その大きさは特に限定されないが、例えば、最大長さと同最大長さの midpoint で直交する長さとの平均を該酸化ルテニウムナノシートの寸法としたとき、該寸法が50nm以上350nm以下のものが全体の65%以上であり、且つモード径が100nm以上250nm以下であることが好ましい。

[0026] こうして構成された膜／電極接合体10は、アノード触媒層2、第1複合層4a、電解質膜1、第2複合層4b、カソード触媒層3がその順で配置されているので、その膜／電極接合体10を反応ガスの供給流路が形成されたバイポーラプレート（bipolar plate。「導電板」ともいう。）で挟んで1つの基本単位（「単セル（single cell）」ともいう。）とすることができる。この単セルを積層することにより、直列接続した燃料電池セルスタック（fuel cell stack）構造にすることができ、高電圧を得ることができる。

[0027] 燃料電池セルスタックにおいて、アノード触媒層（負極）2では、水素やメタノール等の燃料が供給され、水素イオンと電子に分解し、生成した水素イオンは電解質膜1内を移動し、電子は導線内を通過してカソード触媒層（正極）3へと移動する。また、電解質膜1は、アノード触媒層2で生成した水

素イオンをカソード触媒層 3 に移動するように作用し、ナフィオン (Nafion、デュポン社の登録商標) 等が用いられている。そして、水素イオンは水和され、電解質膜 1 中の水分がアノード触媒層 2 からカソード触媒層 3 に移動することになる。また、カソード触媒層 3 では、電解質膜 1 内を移動した水素イオンと、導線内を移動した電子とが空気中の酸素に反応して水を生成する。

[0028] [製造方法]

本発明に係る膜／電極接合体 10 の製造方法は、少なくとも、アノード触媒層 2 と、第 1 複合層 4 a と、電解質膜 1 と、第 2 複合層 4 b と、カソード触媒層 3 とがその順で配置され、第 1 複合層 4 a 及び第 2 複合層 4 b が、酸化ルテニウムナノシートとカーボン粒子とスルホン酸基含有フッ素系ポリマーとが少なくとも混合した層である膜／電極接合体の製造方法である。詳しくは、電解質膜 1 上に第 1 複合層 4 a を設けた後、その第 1 複合層 4 a 上にアノード触媒層 2 を設ける。一方、電解質膜 1 上に第 2 複合層 4 b を設けた後、その第 2 複合層 4 b 上にカソード触媒層 3 を設ける。なお、その後においては、アノード触媒層 2 上にはカーボンシート (図示しない) が設けられ、カソード触媒層 3 上にもカーボンシート (図示しない) が設けられる。

[0029] 複合層 4 (4 a, 4 b) は、酸化ルテニウムナノシートとカーボン粒子とスルホン酸基含有フッ素系ポリマーとが少なくとも混合した触媒インク (複合層形成用インクという。) を用いて形成する。複合層 4 (4 a, 4 b) は、複合層形成用インクを電解質膜 1 上に塗布して設けられる。酸化ルテニウムナノシートは、上記した酸化ルテニウムナノシートを用いることができ、カーボン粒子は、平均粒径が 3 ~ 500 nm のものを用いることができ、スルホン酸基含有フッ素ポリマーは、ナフィオンを用いることができ、溶媒としては、水や低級アルコールを用いることができる。

[0030] 複合層形成用インクの成分組成として、酸化ルテニウムナノシートは 0.01 質量% ~ 30 質量% の範囲、カーボン粒子は 0.1 質量% ~ 70 質量% の範囲、スルホン酸基含有フッ素ポリマーであるナフィオンは 0.1 質量%

～50質量%の範囲であることが好ましい。また、溶媒は、インクの流動性をコントロールすることができ、例えば水や低級アルコール等の溶媒を挙げることができる。

[0031] こうした手順で作製した膜／電極接合体10は、導電性が高く、触媒活性及び耐久性をより向上させることができる。なお、従来のものは、カーボンシート上にアノード触媒層2やカソード触媒層3を設けた後に電解質膜1に貼り合わせる手順で作製している。

実施例

[0032] 以下、実験例により本発明を具体的に説明する。

[0033] [酸化ルテニウムナノシートの作製]

最初に、酸化ルテニウムナノシートを得るための層状酸化ルテニウムを作製した。層状酸化ルテニウムは、酸化ルテニウムとアルカリ金属（ナトリウム、カリウム等）との複合酸化物であり、中でも $K_{0.2}RuO_{2.1} \cdot nH_2O$ 、及び $Na_{0.2}RuO_2 \cdot nH_2O$ は、イオン交換能を利用することで層一枚単位にまで層剥離することが可能であるので、これにより酸化ルテニウムナノシートを得ることができる。

[0034] 具体的には、まず、酸化ルテニウム(RuO_2)と炭酸カリウム(K_2CO_3)とをモル比8:5の割合となるように量り取り、メノウ乳鉢を用いてアセトン中で1時間湿式混合した。その後、錠剤成形器を用いて混合粉末をペレット化した。このペレットをアルミナボートにのせ、管状炉にてアルゴン流通下で850℃、12時間焼成した。焼成後、ペレットを粉砕し、イオン交換蒸留水で洗浄し、上澄み液を取り除いた。この操作を上澄み液が中性になるまで繰り返したものを層状酸化ルテニウム（カリウム型）とした。

[0035] 次に、層状酸化ルテニウム（カリウム型）に1MのHClを加え、60℃のウォーターバス内で72時間酸処理をして、層状酸化ルテニウム（カリウム型）に含まれる K^+ イオンを水素イオン（プロトン）に置換した。その後、イオン交換蒸留水で洗浄し上澄み液を取り除いた。この操作を上澄み液が中性になるまで繰り返し、その後、層状酸化ルテニウム（水素型： $H_{0.2}RuO$

2.1) の粉末を得た。

[0036] 得られた層状酸化ルテニウム(水素型： $\text{H}_{0.2}\text{RuO}_{2.1}$)に、酸化ルテニウムナノシートを得る剥離剤としての10%TBaOH水溶液を加えた。層状酸化ルテニウム(水素型： $\text{H}_{0.2}\text{RuO}_{2.1}$)の濃度を、TBaOHとプロトンとの割合で、 $\text{TBa}^+/\text{H}^+=1, 5, 5, 10$ に変えてそれぞれ用いた。それぞれについて、層状酸化ルテニウム(水素型： $\text{H}_{0.2}\text{RuO}_{2.1}$)を蒸留水に加え、大きいサイズ(寸法A)のナノシートを得るために5日間振とうさせ、普通サイズ(寸法B)のナノシートを得るために10日間振とうさせ、小さいサイズ(寸法C)のナノシートを得るために10日間振とうさせた後さらに3時間超音波処理を行った。この方法で単層剥離させた酸化ルテニウムナノシートを2000rpmで30分間遠心分離した後、上澄み液を回収して、超純水にて濃度を0.02g/Lまで希釈した酸化ルテニウムナノシート水分散液を得た。

[0037] 図3は、この方法で単層剥離させた酸化ルテニウムナノシートのAFM像である。このAFM像は、先ず、シリコンウエハを1質量%ポリビニルアルコール-ポリジアリルアミン共重合ポリマー水溶液中に10分間浸漬した後、水で数回洗浄し、乾燥した。次に、0.08mg/mLのナノシート水分散液に2分浸漬後、水で数回洗浄し、乾燥した。この過程をそれぞれの酸化ルテニウムナノシートについて同じように行った。酸化ルテニウムナノシートの寸法A~Cは、このAFM層の観察画像から測定した。具体的には、鱗片形状の酸化ルテニウムナノシートについて、最大長さとその最大長さの midpoint で直交する長さとを測定し、それらの平均を出して「寸法」とした。これを70~80箇所繰り返した。

[0038] その結果、大きいサイズ(寸法A)のナノシートを得るために5日間振とうさせた場合の酸化ルテニウムナノシートの寸法は、150nm以550nm以下の酸化ルテニウムナノシートが全体の70%以上であり且つモード径が200nm以上450nm以下であった。また、普通サイズ(寸法B)のナノシートを得るために10日間振とうさせた場合の酸化ルテニウムナノシ

ートの寸法は、100 nm以上450 nm以下の酸化ルテニウムナノシートが全体の65%以上であり且つモード径が150 nm以上350 nm以下であった。また、小さいサイズ（寸法C）のナノシートを得るために10日間振とうさせた後さらに3時間超音波処理を行った場合の酸化ルテニウムナノシートの寸法は、50 nm以上350 nm以下のものが全体の65%以上であり、且つモード径が100 nm以上250 nm以下であった。こうした寸法の酸化ルテニウムナノシートが分散した水分散液を下記の実験に用いた。

[0039] [複合層形成用インクの調製]

実施例1用の複合層形成用インクは、10質量%の酸化ルテニウムナノシート（前記で得られたもの）と、90質量%の高比表面積カーボン粒子（800～1300 m²/g、ライオン株式会社製）との混合粉末5 mgと、ナフィオン粉末15 mgとを、水と低級アルコールからなる溶媒15 mL中に混ぜて得た。一方、比較例1用の複合層形成用インクは、10質量%の酸化ルテニウムナノシート（前記で得られたもの）と、90質量%のカーボン粒子（800～1300 m²/g、ライオン株式会社製）との混合粉末5 mgを、水と低級アルコールからなる溶媒15 mL中に混ぜて得た。

[0040] [電解質膜]

電解質膜1は、ナフィオンNR212（Nafion、デュポン社の登録商標）を用いた。電解質膜1の厚さは、80 μm～250 μm程度が好ましい。

[0041] [アノード触媒層とカソード触媒層]

アノード触媒層とカソード触媒層は、同じ触媒層形成用インクを標準触媒インクとして形成した。その触媒層形成用インクは、60質量%高比表面積カーボン粒子（800～1300 m²/g、ライオン株式会社製）と40質量%白金粒子（平均粒径：2 nm～4 nm、田中貴金属工業株式会社製）とを混合したものである。

[0042] [実施例1]

実施例1の膜／電極接合体は、1 cm角の上記電解質膜1の両面に、上記実施例1用の複合層形成用インク0.08 mgをスプレー塗布機にて塗布し

、その後、塗布後の両面に上記触媒層形成用インクをスプレー塗布機で0.3 mg Pt になるように塗布して、膜／電極接合体を作製した。その後、その両面にカーボンペーパーを設けた。こうして得た膜／電極接合体は、複合層4中にナフィオンを含んでいる。

[0043] [比較例1]

比較例1の膜／電極接合体は、1 cm角の上記電解質膜1の両面に、上記比較例1用の複合層形成用インク0.1 mgをスプレー塗布機にて塗布し、その後、塗布後の両面に上記触媒層形成用インクをスプレー塗布機で0.3 mg Pt になるように塗布して、膜／電極接合体を作製した。その後、その両面にカーボンペーパーを設けた。こうして得た膜／電極接合体は、複合層4中にナフィオンを含んでいない。

[0044] [測定と結果]

得られた実施例1及び比較例1の膜／電極接合体をセルに組み込み、コンディショニング電流、I V測定と内部抵抗、ターフェル勾配、酸素ゲインでのI V測定、T a f e l 勾配とO R R活性測定、交流インピーダンス測定、を行った。なお、発電試験条件としては、燃料側のガスを水素ガスとし、酸化剤側のガスを空気と酸素とし、セル温度を80℃とし、セパレータを1 cm角サーペンタイン流路とし、加湿温度を燃料側と酸化剤側のいずれも80℃と75℃とした。こうした条件にて、以下の各試験を行った。

[0045] (コンディショニング電流)

コンディショニング電流を測定した。試験条件としては、セルの温度を80℃とし、加湿温度を燃料側と酸化剤側のいずれも75℃とし、水素ガス流量を139 NmL/minとし、Air流量を332 NmL/minとし、電圧を0.5 Vとした。

[0046] 比較例1では、電解質膜に酸化ルテニウムナノシートとカーボン粒子とからなる複合層を設けたが、コンディショニング電流は実施例1に比べて1.462 Aと小さかった。一方、実施例1では、酸化ルテニウムナノシートとカーボン粒子を少なくし、大量のN a f i o nを含ませた複合層を設けたこ

とにより、コンディショニング電流は 1.580 A であり、比較例1よりも増大した。

[0047] (I V測定と内部抵抗)

I V測定を行い、内部抵抗等を測定した。試験条件としては、セル温度を 80°C とし、加湿温度を燃料側と酸化剤側のいずれも 75°C とし、 U_f : 水素ガス = U_{ox} : $Air = 5\%$ とした。電流密度を 0.2 A/cm^2 としたときと 1.0 A/cm^2 としたときのセル電圧と内部抵抗を測定した。

[0048] 高加湿での比較例1のI V性能は、 0.2 A/cm^2 のときのセル電圧が 0.691 V で内部抵抗が $98.4\text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ であり、 1.0 A/cm^2 のときのセル電圧が 0.247 V で内部抵抗が $92.6\text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ であった。一方、高加湿での実施例1のI V性能は、 0.2 A/cm^2 のときのセル電圧が 0.780 V で内部抵抗が $67.8\text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ であり、 1.0 A/cm^2 のときのセル電圧が 0.619 V で内部抵抗が $61.7\text{ m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ であった。このように、実施例1では、内部抵抗が低くなり、セル電圧が比較例1よりも高くなった。これは、酸化ルテニウムナノシートの親水性の効果と考えられる。

[0049] (ターフェル勾配)

5% 過電圧解析により、ターフェル勾配を測定した。試験条件としては、セル温度を 80°C とし、加湿温度を燃料側と酸化剤側のいずれも 75°C とし、 U_f : 水素ガス = U_{ox} : $Air = 5\%$ とした。電流密度を 0.2 A/cm^2 としたときと 1.0 A/cm^2 としたときの過電圧 (mV) とターフェル勾配 (mV/decade) を測定した。

[0050] 高加湿での比較例1では、 0.2 A/cm^2 のときの活性化過電圧が 379.7 mV であり、抵抗過電圧が 19.7 mV であり、拡散過電圧が 50.0 mV であり、 1.0 A/cm^2 のときの活性化過電圧が 447.0 mV であり、抵抗過電圧が 93.8 mV であり、拡散過電圧が 352.3 mV であった。このときのターフェル勾配は、 96.2 mV/decade であった。一方、高加湿での実施例1では、 0.2 A/cm^2 のときの活性化過電圧が 33

4. 6 mVであり、抵抗過電圧が13.6 mVであり、拡散過電圧が11.6 mVであり、 1.0 A/cm^2 のときの活性化過電圧が382.4 mVであり、抵抗過電圧が62.5 mVであり、拡散過電圧が76.6 mVであった。このときのターフェル勾配は、68.4 mV/decadeであった。

[0051] このように、実施例1は、活性化過電圧及び抵抗過電圧が比較例1に比べて低下した。これは、酸化ルテニウムナノシートの親水性の効果により、触媒の活性化向上と膜抵抗の減少によると考えられる。一方、比較例1は、高加湿での過電圧解析で活性化過電圧及び拡散過電圧が増加しているが、これは、比較例1の複合層（ナフィオンを含んでいない）がプロトン伝導を阻害しているためと考えられる。

[0052] （酸素ゲインが5%と2%のときのI-V測定）

酸素ゲイン5%のときのI-V測定を行い、内部抵抗等を測定した。試験条件としては、セル温度を80℃とし、加湿温度を燃料側と酸化剤側のいずれも75℃とし、 U_f ：水素ガス= U_{ox} ： O_2 =5%とした。電流密度を 0.2 A/cm^2 としたときと 1.0 A/cm^2 としたときのセル電圧と内部抵抗を測定した。

[0053] 比較例1のI-V性能は、 0.2 A/cm^2 のときのセル電圧が0.750 Vで内部抵抗が98.1 $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ であり、 1.0 A/cm^2 のときのセル電圧が0.445 Vで内部抵抗が88.8 $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ であった。一方、実施例1のI-V性能は、 0.2 A/cm^2 のときのセル電圧が0.821 Vで内部抵抗が67.3 $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ であり、 1.0 A/cm^2 のときのセル電圧が0.700 Vで内部抵抗が60.5 $\text{m}\Omega \cdot \text{cm}^2$ であった。

[0054] このように、比較例1では、酸素ゲインでのI-V性能も、上記したAirでの試験結果と同じく、内部抵抗が大きく、セル電圧が低かった。一方、実施例1も、酸素ゲインでのI-V性能は、上記したAirでの試験結果と同じく、内部抵抗が比較例1よりも低くなり、セル電圧も比較例1よりも向上した。

[0055] （Tafel勾配とORR活性測定）

ターフェル勾配を比較した。試験条件としては、セル温度を80℃とし、加湿温度を燃料側と酸化剤側のいずれも80℃とし、 U_f : 水素ガス = U_o : O_2 とした。比較例1のターフェル勾配は67.7 mV/decadeであり、ORPは62.3 A/gであった。一方、実施例1のターフェル勾配は59.4 mV/decadeであり、ORPは112.5 A/gであった。このように、実施例1のORR活性は非常に向上した。これは、酸化ルテニウムナノシートの親水性の効果により触媒が活性したためと考えられる。

[0056] 次に、インピーダンス測定を行った。試験条件としては、セル温度を80℃とし、加湿温度を燃料側と酸化剤側のいずれも80℃とし、 $I = 0.2 \pm 0.02$ A/cm²とした。比較例1のセル抵抗は65 mΩであり、電荷移動抵抗は579 mΩであった。一方、実施例1のセル抵抗は50 mΩであり、電荷移動抵抗は314 mΩであった。実施例1のORR活性は、比較例に比べて非常に向上した。これは、酸化ルテニウムナノシートの親水性の効果により触媒が活性したためと考えられる。比較例1のORR活性が小さいのは、小さい電流でのプロトン伝導の障害が少ないためと考えられる。

符号の説明

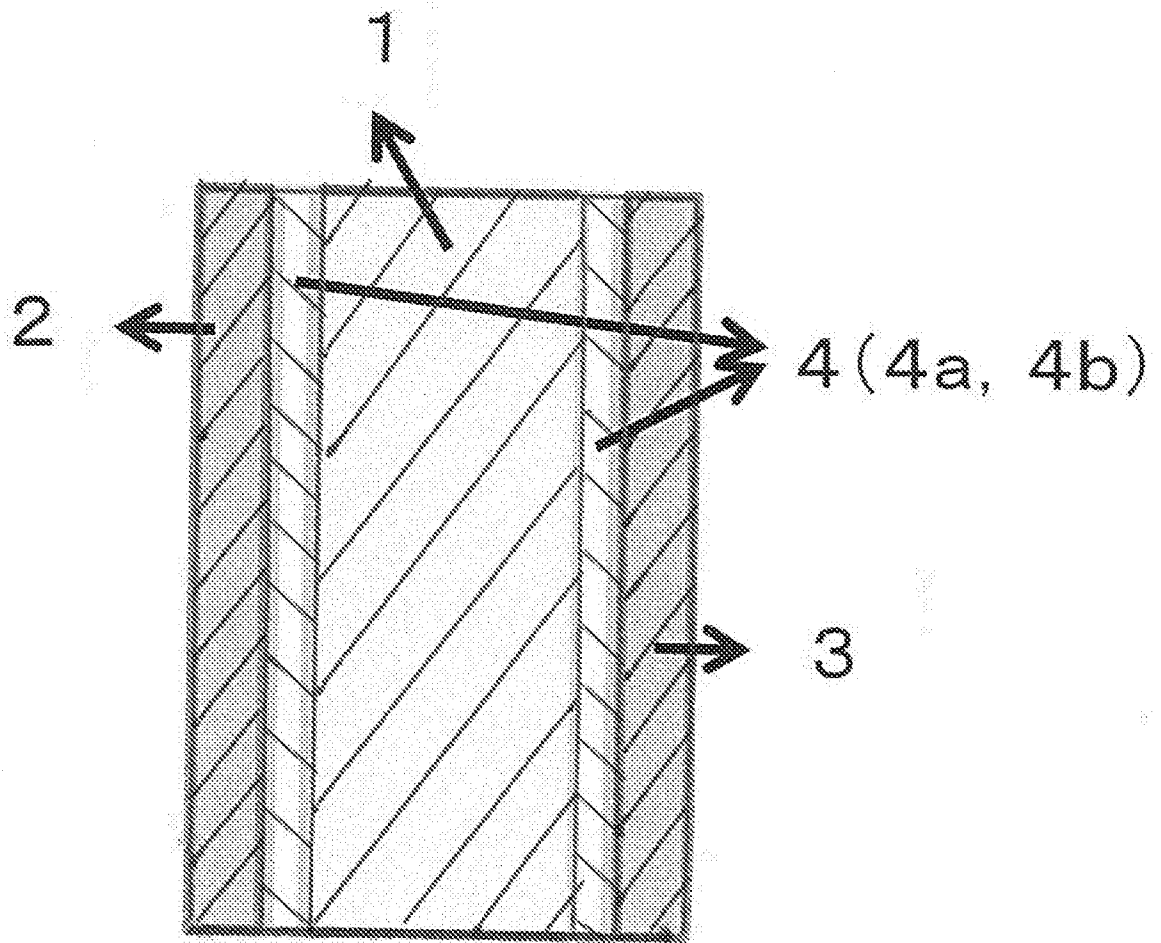
- [0057]
- 1 電解質膜
 - 2 アノード触媒層
 - 3 カソード触媒層
 - 4 複合層
 - 4 a 第1複合層
 - 4 b 第2複合層
 - 10 膜／電極接合体

請求の範囲

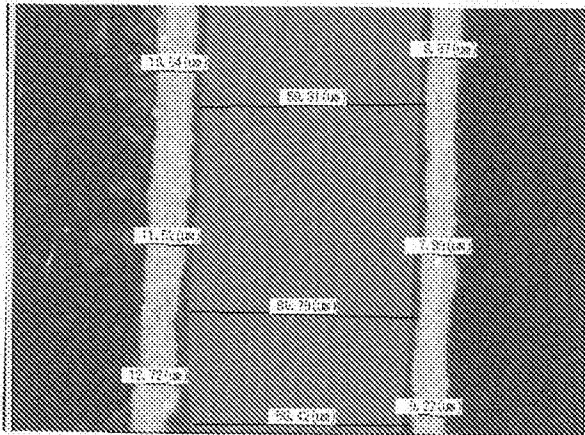
- [請求項1] 少なくとも、アノード触媒層と、第1複合層と、電解質膜と、第2複合層と、カソード触媒層とがその順で配置された膜／電極接合体であって、前記第1複合層及び第2複合層が、酸化ルテニウムナノシートとカーボン粒子とスルホン酸基含有フッ素系ポリマーとが少なくとも混合した層であることを特徴とする膜／電極接合体。
- [請求項2] 前記アノード触媒層及び前記カソード触媒層が、カーボン粒子上に、白金粒子、ルテニウム白金合金粒子又は酸化ルテニウムナノシートと白金との複合粒子を担持した電極触媒層である、請求項1に記載の膜／電極接合体。
- [請求項3] 前記複合層を構成する前記酸化ルテニウムナノシート及び前記カーボン粒子の合計質量Aと、前記スルホン酸基含有フッ素系ポリマーの質量Bとが、 $A < B$ の関係である、請求項1又は2に記載の膜／電極接合体。
- [請求項4] 前記酸化ルテニウムナノシートが、鱗片形状からなり、最大長さとして該最大長さの midpoint で直交する長さとの平均を該酸化ルテニウムナノシートの寸法としたとき、該寸法が50 nm以上350 nm以下のものが全体の65%以上であり、且つモード径が100 nm以上250 nm以下である、請求項1～3のいずれか1項に記載の膜／電極接合体。
- [請求項5] 少なくとも、アノード触媒層と、第1複合層と、電解質膜と、第2複合層と、カソード触媒層とがその順で配置され、前記第1複合層及び第2複合層が、酸化ルテニウムナノシートとカーボン粒子とスルホン酸基含有フッ素系ポリマーとが少なくとも混合した層である膜／電極接合体の製造方法であって、
- 前記電解質膜上に前記第1複合層を設けた後、前記第1複合層上に前記アノード触媒層を設け、前記電解質膜上に前記第2複合層を設けた後、前記第2複合層上に前記カソード触媒層を設けることを特徴と

する膜／電極接合体の製造方法。

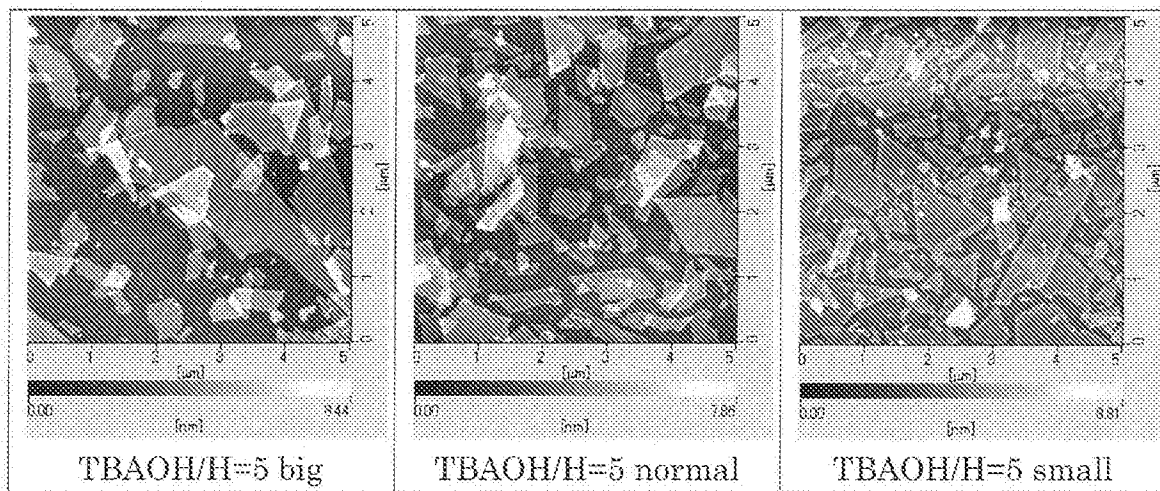
[図1]

10

[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/084727

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M8/02(2006.01)i, H01M4/86(2006.01)i, H01M4/92(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M8/02, H01M4/86, H01M4/92

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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

JSTPlus(JDreamIII), JST7580(JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 03/088397 A1 (NEC Corp.), 23 October 2003 (23.10.2003), description, page 5, lines 5 to 12; page 6, line 22 to page 7, line 6; fig. 1 & JP 2004-6305 A & JP 2004-6306 A & JP 2004-253399 A & US 2005/0112448 A1 & WO 2003/088397 A1 & TW 231620 B & CN 1643719 A	1-5
A	JP 2010-182546 A (Aisin Seiki Co., Ltd.), 19 August 2010 (19.08.2010), paragraphs [0017] to [0026] (Family: none)	1-5



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

"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
19 February 2015 (19.02.15)

Date of mailing of the international search report
03 March 2015 (03.03.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/084727

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 2013-58429 A (Shinshu University), 28 March 2013 (28.03.2013), paragraphs [0008] to [0015] (Family: none)	1-5
A	JP 2008-270169 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 06 November 2008 (06.11.2008), paragraphs [0031] to [0035] & US 2009/0191439 A1 & CN 101276927 A	1-5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M8/02(2006.01)i, H01M4/86(2006.01)i, H01M4/92(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01M8/02, H01M4/86, H01M4/92

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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(JDreamIII), 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
A	WO 03/088397 A1（日本電気株式会社） 2003.10.23, 明細書 第5頁第5－12行、第6頁第22行－第7頁 第6行、FIG.1 & JP 2004-6305 A & JP 2004-6306 A & JP 2004-253399 A & US 2005/0112448 A1 & WO 2003/088397 A1 & TW 231620 B & CN 1643719 A	1-5

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

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

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

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

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

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

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 9 . 0 2 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

0 3 . 0 3 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / 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）

佐藤 知絵

4 X

4 4 9 2

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 7

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 2010-182546 A (アイシン精機株式会社) 2010.08.19, 段落【0017】－【0026】 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2013-58429 A (国立大学法人信州大学) 2013.03.28, 段落【0008】－【0015】 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2008-270169 A (三洋電機株式会社) 2008.11.06, 段落【0031】－【0035】 & US 2009/0191439 A1 & CN 101276927 A	1-5