

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5458774号
(P5458774)

(45) 発行日 平成26年4月2日 (2014.4.2)

(24) 登録日 平成26年1月24日 (2014.1.24)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 M 4/86 (2006.01)

H O 1 M 4/86 M

H O 1 M 8/10 (2006.01)

H O 1 M 4/86 B

H O 1 M 8/02 (2006.01)

H O 1 M 8/10

H O 1 M 8/00 (2006.01)

H O 1 M 8/02 E

H O 1 M 8/00 Z

請求項の数 9 (全 28 頁)

(21) 出願番号 特願2009-221045 (P2009-221045)

(22) 出願日 平成21年9月25日 (2009.9.25)

(65) 公開番号 特開2011-70925 (P2011-70925A)

(43) 公開日 平成23年4月7日 (2011.4.7)

審査請求日 平成24年7月25日 (2012.7.25)

(73) 特許権者 000003997

日産自動車株式会社

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地

(74) 代理人 110000671

八田国際特許業務法人

(72) 発明者 桑田 茂昌

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産
自動車株式会社内

(72) 発明者 小野 圭

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産
自動車株式会社内

(72) 発明者 杉本 博美

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産
自動車株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電解質膜－電極接合体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

電解質膜と、

前記電解質膜の一方の側に順次配置された、カソード触媒層およびカソード側ガス拡散層と、前記電解質膜の他方の側に順次配置された、アノード触媒層およびアノード側ガス拡散層と、

を、有し、

前記カソード触媒層およびアノード触媒層の少なくとも一方は、

少なくとも2層であり、

電解質としてフッ素電解質のみを有するフッ素含有触媒層と、前記フッ素含有触媒層よりも電解質膜側に配置された炭化水素電解質を含む金属イオン遮断性触媒層と、からなり

、

前記金属イオン遮断性触媒層および前記フッ素含有触媒層間に、炭化水素電解質及びフッ素電解質が混合した各電解質濃度が傾斜した中間層が存在する、電解質膜－電極接合体

。

【請求項2】

前記金属イオン遮断性触媒層に含まれる炭化水素電解質は、超強酸基を有する芳香族系電解質である、請求項1に記載の電解質膜－電極接合体。

【請求項3】

前記金属イオン遮断性触媒層に対する前記フッ素含有触媒層の体積比（＝フッ素含有触媒層の体積／金属イオン遮断性触媒層の体積の比）が0.01～10である、請求項1または2に記載の電解質膜－電極接合体。

【請求項4】

前記触媒層は、

前記電解質膜上に、金属イオン遮断性触媒層形成用触媒インクを塗布した後、金属イオン遮断性触媒層を形成する（乾燥する）ことなくウェット オン ウェットの状態で、フッ素含有触媒層形成用触媒インクを塗布し、乾燥することによって；または

前記ガス拡散層上に、フッ素含有触媒層形成用触媒インクを塗布した後、フッ素含有触媒層を形成する（乾燥する）ことなくウェット オン ウェットの状態で、金属イオン遮断性触媒層形成用触媒インクを塗布し、乾燥することによって；

形成される、請求項1～3のいずれか1項に記載の電解質膜－電極接合体。

【請求項5】

前記カソード触媒層およびアノード触媒層は、貴金属を触媒成分として含有する、請求項1～4のいずれか1項に記載の電解質膜－電極接合体。

【請求項6】

前記貴金属が、白金、ロジウム、パラジウム、イリジウム、オスミウム、ルテニウム、レニウム、金および銀からなる群より選択される少なくとも一種の金属または前記金属を含む合金である、請求項5に記載の電解質膜－電極接合体。

【請求項7】

前記カソード触媒層およびアノード触媒層の少なくとも一方における、触媒濃度が、厚み方向に対して、電解質膜側から段階的にまたは連続して増加する、請求項1～6のいずれか1項に記載の電解質膜－電極接合体。

【請求項8】

請求項1～7のいずれか1項に記載の電解質膜－電極接合体を用いてなる燃料電池。

【請求項9】

請求項8に記載の燃料電池をモータ駆動用電源として搭載した車両。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電解質膜－電極接合体（MEA）、特に燃料電池用電解質膜－電極接合体に関するものである。特に、本発明は、耐久性および発電性能に優れる電解質膜－電極接合体、特に燃料電池用電解質膜－電極接合体に関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来、燃料電池の触媒層や電解質膜を構成する高分子電解質は、主にフッ素系電解質と炭化水素系電解質とに大別される。これらのうち、フッ素系電解質は、C－F結合を有しているために耐熱性や化学的安定性に優れるため、特に、Nafion（登録商標、デュポン社製）の商品名で知られるパーフルオロスルホン酸に代表されるフッ素系電解質が使用されている。しかし、フッ素系電解質は、製造が困難で、非常に高価であるという欠点がある。このため、フッ素系電解質に代えて、炭化水素系電解質を使用することが考えられている。この炭化水素系電解質は、上記フッ素系電解質と比較すると、原料が安価で製造工程が簡便であり、かつ材料の選択性が高いという利点がある。しかし、炭化水素系電解質の層は、プロトン伝導性が低いため、発電性能の低下を招く。このため、炭化水素系電解質を触媒層に使用するには不十分であった。

【0003】

このため、従来、触媒層にはフッ素系電解質をおよび電解質膜には炭化水素系電解質を使用することも提案された。しかし、このように触媒層及び電解質膜を異なる材料とした場合には、密着性が不十分となり、これらの界面で剥離が発生して、界面での電気抵抗が上昇し、電池性能の信頼性の低下をもたらす。

10

20

30

40

50

【0004】

上記問題を解消するために、触媒層と電解質膜との間に接着層を設けることが提案された（例えば、特許文献1）。特許文献1は、フッ素系電解質を含む触媒電極と炭化水素系電解質からなる電解質膜との間に、炭化水素系電解質を含む接着層を設けることを特徴とする。特許文献1によると、触媒層と電解質膜との界面での密着性を高めることができる。また、ダイレクトメタノール型燃料電池では、フッ素系（特にパーフルオロスルホン酸系）電解質の層がメタノールの透過遮断能が低いものの、炭化水素系電解質の層はメタノール遮断性能に優れるため、メタノールのクロスオーバーを抑制できる。

【先行技術文献】

【特許文献】

10

【0005】

【特許文献1】特開2007-26708号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかし、特許文献1では、触媒イオンの溶出を防ぐことは出来るが、触媒層中における炭化水素高分子電解質は物質輸送性能が低い為、特許文献1の燃料電池は、特に高電流密度領域における発電性能が劣り、耐久性と発電性能の両立が出来ない。

【課題を解決するための手段】

【0007】

20

本発明者らは、上記の問題を解決すべく、鋭意研究を行った。その結果、触媒層をフッ素系電解質を用いた層と炭化水素系電解質を用いた層との積層構造とし、炭化水素系電解質層を電解質膜側に配置することによって、触媒の電解質膜への溶出を抑制・防止できることを知得した。上記知見に基づいて、本発明を完成した。

【0008】

すなわち、上記目的は、フッ素系電解質含有触媒層及び炭化水素系電解質含有触媒層からなりかつ炭化水素系電解質含有触媒層を電解質膜側に配置してなる電解質膜－電極接合体によって達成される。

【発明の効果】

【0009】

30

本発明によれば、触媒の電解質膜への溶出を抑制・防止できる。したがって、本発明の電解質膜－電極接合体は、耐久性および発電性能に優れる。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】本発明の燃料電池の一実施形態である、固体高分子形燃料電池の一般的な全体構造を模式的に表した断面外略図である。

【図2】本発明の電解質膜－電極接合体の一般的な全体構造を模式的に表した断面概略図である。

【図3】参考例1のMEA(1)の概略断面図である。

【図4】参考例1のMEA(1)の断面のTEM写真である。

40

【図5】実施例2のMEA(2)の概略断面図である。

【図6】参考例3のMEA(3)の概略断面図である。

【図7】実施例4のMEA(4)の概略断面図である。

【図8】比較例1の比較MEA(1)の概略断面図である。

【図9】比較例1の比較MEA(1)の断面のTEM写真である。

【図10】比較例2の比較MEA(2)の概略断面図である。

【図11】本発明の燃料電池を搭載した車両を示す概略断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

本発明は、電解質膜と；前記電解質膜の一方の側に配置された、カソード触媒層と；前

50

記電解質膜の他方の側に配置された、アノード触媒層と；を、有し、前記カソード触媒層およびアノード触媒層の少なくとも一方は、少なくとも２層であり、前記電解質膜側に配置された炭化水素電解質を含む金属イオン遮断性触媒層と、電解質膜と反対面側に配置されたフッ素電解質を含むフッ素含有触媒層と、からなる電解質膜－電極接合体に関する。

【００１２】

燃料電池の運転中では、通常、負荷器に供給する電力の変動によって、当該燃料電池の出力電圧（運転電圧）が周期的または非周期的に変動する現象（負荷サイクル）が発生する。負荷サイクルの発生は、触媒層を構成する触媒の酸化、還元反応を頻繁に反復させる。一般的に、発電性能を鑑みて、触媒層には白金が主として使用されている。触媒（例えば、白金）は、高電位であっても一定の電位に保持されていれば触媒表面は安定しており、触媒の電解質膜への溶出はわずかである。ところが、酸化・還元を伴うような負荷サイクルの発生時となると、触媒の電位が変動することから、触媒の溶出は著しくなる。触媒が溶出、劣化すると、燃料電池の発電性能や耐久性低下を引き起こす。しかし、上述したように、電池反応は、触媒層において進行するため、触媒層の劣化を抑制・防止することは、燃料電池の耐久性の点で非常に重要である。このため、触媒の劣化を抑制する技術の開発が強く望まれている。

10

【００１３】

本発明は、触媒層を、炭化水素電解質（炭化水素系電解質）を含む金属イオン遮断性触媒層と、フッ素電解質（フッ素系電解質）を含むフッ素含有触媒層とからなる積層構造とし、かつ金属イオン遮断性触媒層を電解質膜側に配置することを特徴とする。まず、プロトン伝導性、耐熱性、化学的安定性に優れるフッ素含有触媒層により、本発明のMEAは高い発電性能を発揮できる。また、フッ素含有触媒層中の触媒（触媒成分）は、負荷サイクルの発生により、電解質膜側へ溶出する。しかし、本発明によると、電解質膜側に金属イオン遮断性触媒層を設けている。炭化水素電解質の存在により、溶出した触媒は金属イオン遮断性触媒層にトラップされる。このため、本発明のMEAでは、触媒の電解質膜への溶出が有効に抑制・防止できる。

20

一方、当該金属イオン遮断性触媒層はそもそも触媒層として機能している。このため、フッ素含有触媒層から溶出してきた触媒は金属イオン遮断性触媒層中でトラップされた後、触媒として再利用される。ゆえに、本発明によると、負荷サイクルの発生下であっても、触媒の電解質膜への溶出を抑制・防止できると同時に、フッ素含有触媒層で溶出した触媒を金属イオン遮断性触媒層で有効活用できる。ゆえに、本発明に係る触媒層は、長期間高い触媒活性を維持できる。したがって、本発明のMEAおよび当該MEAを用いてなる燃料電池は、耐久性に優れ、かつ高い発電性能を発揮できる。

30

【００１４】

以下、本発明の実施の形態を説明する。なお、以下では、「炭化水素電解質（炭化水素系電解質）」を単に「HC系電解質」とも称する。同様にして、「フッ素電解質（フッ素系電解質）」を単に「F系電解質」とも称する。

【００１５】

本発明のMEAは、耐久性に優れ、かつ高い発電性能を発揮できる。このため、本発明のMEAは、燃料電池に特に好適に使用される。

40

【００１６】

以下、適宜図面を参照しながら、本発明のMEAの一実施形態、並びにこれを使用した燃料電池の一実施形態を詳細に説明する。しかし、本発明は、以下の実施形態のみには制限されない。なお、各図面は説明の便宜上誇張されて表現されており、各図面における各構成要素の寸法比率が実際とは異なる場合がある。また、本発明の実施の形態を図面を参照しながら説明した場合では、図面の説明において同一の要素には同一の符号を付し、重複する説明を省略する。

【００１７】

〔燃料電池〕

本発明の燃料電池は、本発明のMEAと、燃料ガスが流れる燃料ガス流路を有するアノ

50

ード側セパレータと酸化剤ガスが流れる酸化剤ガス流路を有するカソード側セパレータとからなる一対のセパレータとを有する。本発明の燃料電池は、耐久性に優れ、かつ高い発電性能を発揮できる。

【0018】

図1は、本発明の燃料電池の一実施形態である、固体高分子形燃料電池（PEFC）の一般的な全体構造を模式的に表した断面外略図である。なお、図1には固体高分子形燃料電池の単セルが図示されている。

【0019】

図1に示す固体高分子形燃料電池200は、本発明のMEA100を有する。そして、固体高分子形燃料電池200において、MEA100は、アノード側セパレータ150aおよびカソード側セパレータ150cからなる1対のセパレータにより挟持されている。ここで、アノード側セパレータ150aのアノード側ガス拡散層140a側表面には、運転時に燃料ガスが流通する燃料ガス流路152aが設けられており、反対側の表面には、運転時に冷却剤が流通する冷却流路（図示せず）が設けられている。一方、カソード側セパレータ150cのカソード側ガス拡散層140c側の表面には、運転時に酸化剤ガスが流通する酸化剤ガス流路152cが設けられており、反対側の表面には、運転時に冷却剤が流通する冷却流路（図示せず）が設けられている。そして、固体高分子形燃料電池200の周囲には、1対のガス拡散電極を包囲するように、ガasket160が配置されている。

【0020】

上記のような、本発明のMEAを有する燃料電池は、優れた耐久性および発電性能を発揮する。ここで、燃料電池の種類としては、特に限定されず、上記した説明中では高分子電解質形燃料電池を例に挙げて説明したが、この他にも、アルカリ型燃料電池、ダイレクトメタノール型燃料電池、マイクロ燃料電池などが挙げられる。なかでも小型かつ高密度・高出力化が可能であるから、高分子電解質形燃料電池（PEFC）が好ましく挙げられる。また、前記燃料電池は、搭載スペースが限定される車両などの移動体用電源の他、定置用電源などとして有用であるが、特にシステムの起動／停止や出力変動が頻繁に発生する自動車用途で特に好適に使用できる。

【0021】

前記燃料電池の適用用途は特に限定されるものではないが、車両に適用することが好ましい。本発明の電解質膜－電極接合体は、発電性能および耐久性に優れ、小型化が実現可能である。このため、本発明の燃料電池は、車載性の点から、車両に該燃料電池を適用した場合、特に有利である。

【0022】

特に、前記高分子電解質形燃料電池は、定置用電源の他、搭載スペースが限定される自動車などの移動体用電源などとして有用である。なかでも、比較的長時間の運転停止後に高い出力電圧が要求される自動車などの移動体用電源として用いられることが特に好ましい。

【0023】

以下、本発明の燃料電池を構成する部材について簡単に説明するが、本発明の技術的範囲は下記の形態のみに制限されない。

【0024】

[電解質膜－電極接合体]

図2は、本発明の電解質膜－電極接合体の一般的な全体構造を模式的に表した断面概略図である。図2に示すように、本発明の電解質膜－電極接合体100は、アノード触媒層120aおよびカソード触媒層120cが、固体高分子電解質膜110の両面に対向して配置されている。そして、これを一対のアノード側ガス拡散層140aおよびカソード側ガス拡散層140cが挟持してなる。

【0025】

本発明では、前記カソード触媒層120cおよびアノード触媒層120aの少なくとも

一方は、H C系電解質を含む金属イオン遮断性触媒層と、F系電解質を含むフッ素含有触媒層と、を有する。この際、金属イオン遮断性触媒層は電解質膜110側に配置され、フッ素含有触媒層は前記金属イオン遮断性触媒層上に（ガス拡散層140側に）配置される。上記したように、カソード触媒層120cおよびアノード触媒層120aの少なくとも一方が上記構造を有すればよい。触媒のイオン化しやすさ（ゆえに、溶出・析出の問題）を考慮すると、少なくともカソード触媒層が、上記構造を有することが好ましい。これにより高電位となるカソード触媒層での触媒の溶出・析出を効果的に抑制・防止することができる。ただし、本発明に係るMEAは、アノード触媒層のみが上記構造を有するものであってもよいし、カソード触媒層及びアノード触媒層双方が上記構造を有するものであってもよい。

10

【0026】

なお、上記したように、本発明は、カソード触媒層120cおよびアノード触媒層120aの少なくとも一方が上記構造を有するものであり、当該構造を有する場合の各触媒層の説明は同様である。このため、以下の説明では、特記しない限り、カソード触媒層およびアノード触媒層を、一括して「触媒層」と、称する。同様にして、当該触媒層内のH C系電解質を含む金属イオン遮断性触媒層を、単に「金属イオン遮断性触媒層」と、及びF系電解質を含むフッ素含有触媒層を、単に「フッ素含有触媒層」と、それぞれ、称する。また、本明細書において、「金属イオン遮断性触媒層」は、電極触媒およびH C系電解質を必須に含む。また、「フッ素含有触媒層」は、電極触媒およびF系電解質を必須に含む。この電極触媒は、導電性担体上に触媒成分が担持してなる。

20

【0027】

上記したように、金属イオン遮断性触媒層は電解質膜側に配置される。ここで、「金属イオン遮断性触媒層が電解質膜側に配置される」とは、触媒層の厚み（断面）方向において、電解質膜、金属イオン遮断性触媒層、フッ素含有触媒層、およびガス拡散層の順で配置されることを意味する。このため、当該記載は、金属イオン遮断性触媒層が電解質膜上に配置される場合のみならず、金属イオン遮断性触媒層と電解質膜との間に他の層が介在している場合をも包含する。ここで、他の層が介在する場合の、「他の層」としては、所望の電気化学的反応を阻害しない層であれば特に制限されないが、金属イオン遮断性を発揮することが好ましい。このような他の層としては、例えば、金属イオン遮断性触媒層から触媒を除いた層などがあり、好ましくは金属イオン遮断性触媒層から触媒を除いた層である。これらのうち、金属イオン遮断性触媒層は、電解質膜上に配置されることが好ましい。また、触媒層は、金属イオン遮断性触媒層及びフッ素含有触媒層のみから構成されることが好ましい。当該構成より、負荷サイクルによりフッ素含有触媒層で溶出した触媒（特に、貴金属イオン）を金属イオン遮断性触媒層でより効率的にトラップし、また、トラップした触媒を有効利用することができる。さらに、金属イオン遮断性触媒層及びフッ素含有触媒層は、それぞれ、単層から構成されてもあるいは2層以上の積層体として構成されてもよい。

30

【0028】

本発明において、H C系電解質は、その存在形態は特に制限されず、金属イオン遮断性触媒層中に、均一にあるいは不均一に、のいずれの形態で存在していてもよい。好ましくは、金属イオン遮断性触媒層におけるH C系電解質濃度は、厚み方向に対して、段階的にまたは連続して変化する。ここで、H C系電解質濃度の変化のさせ方は、特に制限されず、電解質膜側またはフッ素含有触媒層側のいずれかの側を徐々に高くする；各触媒層内のH C系電解質濃度を任意に変化させる；など、いずれの形態でもよい。好ましくは、金属イオン遮断性触媒層において、H C系電解質濃度が、厚み方向に対して、電解質膜側の方が、フッ素含有触媒層側より高くなるように、設定する。より好ましくは、金属イオン遮断性触媒層において、H C系電解質濃度が、厚み方向に対して、電解質膜側からフッ素含有触媒層側に向かって、段階的あるいは連続的に高くなるように、設定する。このように、電解質膜側でのH C系電解質濃度を高くすることによって、膜直前で溶出した触媒をより確実にトラップして、膜への触媒溶出をより効率的に抑制・防止できる。また、このよ

40

50

うな構造により、触媒溶出の程度によって、溶出した触媒をトラップするH C系電解質濃度を適切に調節できる。ゆえに、上記構造により、負荷サイクルによりフッ素含有触媒層で溶出した触媒（特に、貴金属イオン）を金属イオン遮断性触媒層でより効率よくトラップすることができる。また、ここでトラップされた触媒は、金属イオン遮断性触媒層内での移動をより妨げることができる。ゆえに、当該形態によれば、電解質膜内への触媒の溶出・析出（特に、P tバンド形成）を抑制・防止しつつ、金属イオン遮断性触媒層内で再び触媒として有効に活用することができる。

【0029】

ここで、金属イオン遮断性触媒層において、H C系電解質濃度が、厚み方向に対して、電解質膜側の方が、フッ素含有触媒層側より高い場合の、濃度勾配については特に制限され10
ない。溶出した触媒のトラップ性（金属イオン遮断性）を考慮すると、フッ素含有触媒層側に対する電解質膜側でのH C系電解質濃度の割合が、好ましくは1.5～200倍、より好ましくは3～20倍である。このような割合であれば、金属イオン遮断性触媒層で、溶出した触媒（特に貴金属イオン）を十分トラップでき、当該触媒の電解質膜中への浸入を十分抑制・防止できる。また、H C系電解質濃度を段階的に変化させる場合の変化回数は、特に制限されない。例えば、H C系電解質濃度を2～50回、より好ましくは2～10回、変化させることが好ましい。

【0030】

このようにH C系電解質濃度が異なる金属イオン遮断性触媒層の形成方法は、特に制限され20
ない。例えば、H C系電解質濃度が異なる触媒インクを所定数調製して、所望の濃度勾配となるように、順次、これらの触媒インクを用いて金属イオン遮断性触媒層を積層することによって達成できる。ここで、金属イオン遮断性は、触媒インク中のH C系電解質濃度を変化させることで制御可能であり、異なるイオン遮断性の触媒層を重ね塗りする事でイオン遮断性を段階的に変化させることが可能である。このように金属イオン遮断性に変化をつけることで、負荷サイクルによりフッ素含有触媒層で溶出した触媒（特に、貴金属イオン）を金属イオン遮断性触媒層で効率よくトラップすることができる。また、ここでトラップされた触媒は、金属イオン遮断性触媒層内での移動が妨げられる。このため、当該形態によれば、金属イオン遮断性触媒層内で再び触媒として有効に活用でき、電解質膜内への触媒の溶出・析出（特に、P tバンド形成）を抑制できる。すなわち、当該形態（1）によると、触媒（特に白金）溶出耐性と高発電性を両立できる。30

【0031】

また、フッ素含有触媒層は、上記金属イオン遮断性触媒層上に（ガス拡散層側に）配置される、即ち、金属イオン遮断性触媒層に少なくとも一部が接した状態で、当該金属イオン遮断性触媒層上に配置される。

【0032】

同様にして、F系電解質もまた、その存在形態は特に制限されず、フッ素含有触媒層中に、均一にあるいは不均一に、のいずれの形態で存在していてもよい。また、不均一に存在する場合には、フッ素含有触媒層におけるF系電解質濃度は、厚み方向に対して、段階的にまたは連続して変化してもよい。また、その変化のさせ方も、特に制限されず、電解質膜側またはフッ素含有触媒層側のいずれかの側を徐々に高くする；各触媒層内のF系電40
解質濃度を任意に変化させる；など、いずれの形態でもよい。F系電解質濃度が異なるフッ素含有触媒層の形成方法は、特に制限されない。例えば、F系電解質濃度が異なる触媒インクを所定数調製して、所望の濃度勾配となるように、順次、これらの触媒インクを用いてフッ素含有触媒層を積層することによって達成できる。

【0033】

本発明において、金属イオン遮断性触媒層とフッ素含有触媒層との体積比は、フッ素含有触媒層で溶出した触媒（特に、貴金属イオン）を金属イオン遮断性触媒層で効率よくトラップすることができる割合であれば特に制限されない。なお、本明細書において、「金属イオン遮断性触媒層とフッ素含有触媒層との体積比」は、金属イオン遮断性触媒層に対する前記フッ素含有触媒層の体積比、即ち、フッ素含有触媒層の体積／金属イオン遮断性50

触媒層の体積の比を意味する。好ましくは、金属イオン遮断性触媒層に対する前記フッ素含有触媒層の体積比は、0.01～10であり、2～5がより好ましい。このような範囲であれば、フッ素含有触媒層で溶出した触媒（特に、貴金属イオン）を金属イオン遮断性触媒層で効率よくトラップすることができ、かつ溶出してきた触媒を金属イオン遮断性触媒層内で再び有効活用することができる。

【0034】

本発明では、各触媒層は、金属イオン遮断性触媒層及びフッ素含有触媒層を有する。ここで、各触媒層における、金属イオン遮断性触媒層及びフッ素含有触媒層間の界面の状態は、特に制限されない。例えば、（１）金属イオン遮断性触媒層及びフッ素含有触媒層の界面が明確に分割して形成される形態；（２）金属イオン遮断性触媒層及びフッ素含有触媒層の界面が明確でなく、金属イオン遮断性触媒層及びフッ素含有触媒層間に、H C系電解質及びF系電解質が混合した各電解質濃度が傾斜した中間層が存在する形態などがある。

【0035】

上記（１）の形態によると、触媒層厚み（断面）方向において、界面を境に、金属イオン遮断性が明確に異なる。また、上記（１）の形態は、いずれの方法によって得られてもよいが、例えば、電解質膜上に、まず、金属イオン遮断性触媒層を形成した後、フッ素含有触媒層を形成することによって、達成しうる。または、ガス拡散層または転写用台紙上にフッ素含有触媒層を形成した後、金属イオン遮断性触媒層を形成することによっても、達成しうる。この際、金属イオン遮断性触媒層及びフッ素含有触媒層の形成方法は特に制限されないが、直接塗布法（例えば、スプレー法）や転写法等の公知の方法により段階的に作製することが望ましい。このように金属イオン遮断性に変化を明確につけることで、負荷サイクルによりフッ素含有触媒層で溶出した触媒（特に、貴金属イオン）を金属イオン遮断性触媒層で効率よくトラップすることができる。また、ここでトラップされた触媒は、金属イオン遮断性触媒層内での移動が妨げられる。このため、当該形態によれば、金属イオン遮断性触媒層内で再び触媒として有効に活用でき、電解質膜内への触媒の溶出・析出（特に、Ptバンド形成）を抑制できる。すなわち、当該形態（１）によると、触媒（特に白金）溶出耐性と高発電性を両立できる。

【0036】

また、上記（２）の形態によると、金属イオン遮断性を厚み方向で勾配をつけて変化させることによって、触媒の溶出・析出を分散させることができる。触媒の溶出・析出とトラップが中間層で同時に起こりうる。トラップされた触媒（特にPtイオン）は、金属イオン遮断性触媒層に加えて、中間層内でも移動が妨げられる。このため、当該形態によれば、金属イオン遮断性触媒層および中間層内でも再び触媒として有効に活用でき、電解質膜内への触媒の溶出・析出（特に、Ptバンド形成）を抑制できる。また、上記（２）の形態は、いずれの方法によって得られてもよい。例えば、電解質膜上に、金属イオン遮断性触媒層形成用触媒インクを塗布した後、層を形成する（乾燥する）ことなくウェットオンウェットの状態で、フッ素含有触媒層形成用触媒インクを塗布し、乾燥することによって、達成しうる〔形態（２－１）〕。金属イオン遮断性触媒層及びフッ素含有触媒層は、その形成方法は特に制限されないが、直接塗布法（例えば、スプレー法）や転写法等の公知の方法により段階的に作製することが望ましい。当該形態によると、金属イオン遮断性が連続的に変化（傾斜）するため、触媒層内で再び触媒として活用できる。また、H C系電解質でトラップされた触媒（特にPtイオン）は、金属イオン遮断性触媒層内での移動が妨げられる。このため、当該形態（２－１）によると、電解質膜内への触媒の溶出・析出（特に、Ptバンド形成）を抑制できる。ここで、中間層中のH C系電解質及びF系電解質濃度は、特に制限されないが、厚み方向において、電解質膜側からフッ素含有触媒層側に向かって、H C系電解質濃度は連続的に低くなり、F系電解質濃度は連続的に高くなるのが好ましい。このように電解質膜側のH C系電解質濃度を高くすることにより、膜への触媒の溶出・析出をより有効に抑制・防止でき、触媒（特に白金）溶出耐性と高発電性を両立できる。

【0037】

または、上記（２）の形態は、電解質膜上に金属イオン遮断性触媒層を形成し、H C系及びF系電解質を適当な割合で混合した触媒インクを塗布・乾燥して、中間層を形成した後、中間層上にフッ素含有触媒層を形成するでも、達成しうる〔形態（２－２）〕。ここで、金属イオン遮断性触媒層、フッ素含有触媒層及び中間層は、その形成方法は特に制限されないが、直接塗布法（例えば、スプレー法）や転写法等の公知の方法により段階的に作製することが望ましい。

【0038】

上記（１）及び（２）の形態において、金属イオン遮断性は、触媒インク中のH C系電解質濃度を变化させることで制御可能である。

10

【0039】

当該（２）の形態によると、金属イオン遮断性を段階的（多段的）に変化（傾斜）させることで、白金の析出を分散させることができる。また、H C系電解質でトラップされた触媒（特にPtイオン）は、金属イオン遮断性触媒層内での移動が妨げられる。このため、電解質膜内への触媒の溶出・析出（特に、Ptバンド形成）を抑制できる。当該形態（２－２）では、中間層は、金属イオン遮断性触媒層及びフッ素含有触媒層間に、１層のみが形成されてもあるいは２層以上が積層した状態で形成されてもよい。後者の場合には、各層中のH C系電解質及びF系電解質濃度は、特に制限されないが、厚み方向において、電解質膜側からフッ素含有触媒層側に向かって、H C系電解質濃度は段階的に低くなり、F系電解質濃度は段階的に高くなることが好ましい。このように電解質膜側のH C系電解質濃度を高くすることにより、膜への触媒の溶出・析出をより有効に抑制・防止でき、触媒（特に白金）溶出耐性と高発電性を両立できる。

20

【0040】

また、触媒層中の触媒（電極触媒）濃度は、均一にあるいは不均一に、のいずれの形態で存在していてもよい。好ましくは、触媒（電極触媒）濃度は、厚み方向に対して、電解質膜側から段階的にまたは連続して増加する。ここで、触媒（電極触媒）濃度の変化のさせ方は、特に制限されない。例えば、金属イオン遮断性触媒層中の触媒濃度を低くし、フッ素含有触媒層中の触媒濃度を高くする；金属イオン遮断性触媒層中の触媒濃度を、厚み方向に対して、電解質膜側から段階的にまたは連続して増加させる；フッ素含有触媒層中の触媒濃度を、厚み方向に対して、電解質膜側から段階的にまたは連続して増加させる、などいずれの方法であってもよい。これらのうち、金属イオン遮断性触媒層中の触媒濃度を低くし、フッ素含有触媒層中の触媒濃度を高くすることが好ましい。なお、これらの形態は、単独で適用しても、あるいは適宜組み合わせ使用してもよい。また、具体的な触媒濃度の変化のさせ方は、特に制限されない。例えば、金属イオン遮断性触媒層中のH C系電解質の濃度の変化のさせ方が同様にして使用できる。このような構成によって、反応効率の良い触媒層（特に、フッ素含有触媒層側）に多くの触媒を配置できるため、高い反応効率のMEAが得られる。

30

【0041】

ここで、触媒層において、触媒（電極触媒）濃度が、厚み方向に対して、厚み方向に対して、電解質膜側から段階的にまたは連続して増加する場合の、濃度勾配については特に制限されない。反応効率、ゆえに発電性能などを考慮すると、電解質膜側に対するガス拡散層に隣接するフッ素含有触媒層側の触媒濃度の割合が、好ましくは１．５～１００倍、より好ましくは３～２０倍である。このような割合であれば、MEAは十分な反応効率、ゆえに発電性能を発揮できる。また、触媒濃度を段階的に変化させる場合の変化回数は、特に制限されない。例えば、触媒濃度を２～１００回、より好ましくは２～１０回、変化させることが好ましい。

40

【0042】

（電解質膜）

本発明で使用される電解質膜は、特に限定されず公知の電解質からなる膜を用いることができるが、少なくともプロトン伝導性を有する部材であればよい。この際、電解質膜は

50

、プロトン解離性の官能基を有する高分子を含むことが好ましい。本明細書において、「プロトン解離性の基」とは、その基から水素原子がプロトン (H^+) として電離し、離脱し得る官能基を意味する。プロトン解離性の官能基としては、特に制限されないが、例えば、スルホン酸基 ($-SO_3H$)、ホスホン酸基 [$-PO_3H_2$] などが好ましく挙げられる。具体的には、フッ素系電解質膜、炭化水素系電解質膜、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) やポリフッ化ビニリデン (PVDF) などから形成された多孔質状の薄膜にリン酸やイオン性液体等の電解質成分を含浸した膜など、一般的に市販されている固体高分子型電解質膜、高分子微多孔膜に液体電解質を含浸させた膜、多孔質体に高分子電解質を充填させた膜などの公知の膜が使用できる。

【0043】

このうち、フッ素系電解質膜としては、特に制限されず、公知のフッ素系電解質膜が使用される。具体的には、フッ素系電解質膜を構成するプロトン解離性の官能基を有するフッ素系電解質としては、ナフィオン（登録商標、デュポン社製）、アシプレックス（登録商標、旭化成株式会社製）、フレミオン（登録商標、旭硝子株式会社製）等のパーフルオロカーボンスルホン酸系ポリマー、ポリトリフルオロスチレンスルホン酸系ポリマー、パーフルオロカーボンホスホン酸系ポリマー、トリフルオロスチレンスルホン酸系ポリマー、エチレンテトラフルオロエチレン-*g*-スチレンスルホン酸系ポリマー、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体、ポリビニリデンフルオリド-パーフルオロカーボンスルホン酸系ポリマー、ダウケミカル社製のイオン交換樹脂、エチレン-四フッ化エチレン共重合体、トリフルオロスチレンをベースポリマーとする樹脂などが好適な一例として挙げられる。耐熱性、化学的安定性などの発電性能上の観点からはこれらのフッ素系電解質膜が好ましく用いられ、特に好ましくはパーフルオロカーボンスルホン酸系ポリマーから構成されるフッ素系電解質膜が用いられる。

【0044】

また、炭化水素系膜としても、特に制限されず、公知の炭化水素系電解質膜が使用される。具体的には、スルホン酸基を有する炭化水素系樹脂系膜、リン酸などの無機酸を炭化水素系高分子化合物にドーピングさせたもの、一部がプロトン導電体の官能基で置換された有機／無機ハイブリッドポリマー、高分子マトリックスにリン酸溶液や硫酸溶液を含浸させたプロトン導電体などが使用されるが、耐酸化性、低ガス透過性、製造の容易さ及び低コストなどを考慮すると、スルホン酸基を有する炭化水素系膜が好ましい。本発明で使用される炭化水素系膜としては、特に制限されず、公知の炭化水素系電解質膜が使用されるが、例えば、ポリ（トリフルオロスチレン）スルホン酸、ポリビニルホスホン酸、ポリビニルカルボン酸、ポリビニルスルホン酸ポリマー、ポリフェニレンオキシド、ポリフェニレンスルホキシド、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンスルフィドスルホン、ポリスルホン、ポリスルホン酸、ポリアリールエーテルケトンスルホン酸、ポリベンズイミダゾールアルキルスルホン酸、ポリベンズイミダゾールアルキルホスホン酸、ポリスチレンスルホン酸、ポリエーテルエーテルケトンスルホン酸、ポリフェニルスルホン酸、スルホン化ポリエーテルスルホン (s-PES)、スルホン化ポリアリールエーテルケトン、スルホン化ポリベンズイミダゾールアルキル、ホスホン化ポリベンズイミダゾールアルキル、スルホン化ポリスチレン、スルホン化ポリエーテルエーテルケトン (s-PEEK)、スルホン化ポリフェニレンなどが好適な一例として挙げられる。原料が安価で製造工程が簡便であり、かつ材料の選択性が高いといった製造上の観点からは、これらの炭化水素系電解質膜が好ましく用いられる。なお、上述した電解質（イオン交換樹脂）は、1種のみが単独で用いられてもよいし、2種以上が併用されてもよい。また、上述した材料のみに制限されず、その他の材料が用いられてもよいことは勿論である。

【0045】

これらのうち、耐熱性、化学的安定性などに優れることから、電解質膜は、フッ素原子を含むのが好ましい。なかでも、ナフィオン（登録商標、デュポン社製）、アシプレックス（登録商標、旭化成株式会社製）、フレミオン（登録商標、旭硝子株式会社製）などのフッ素系電解質が好ましく挙げられる。特に、本発明において、高分子電解質としてナフ

ィオン（登録商標、デュポン社製）等のスルホン酸基を有するものを使用する場合には、EWが600～1100程度のものを使用することが好ましい。なお、EW（Equivalent Weight）は、スルホン酸基1モル当たりの乾燥膜重量を表わし、小さいほどスルホン酸基の比重が大きいことを意味する。

【0046】

電解質膜の厚さは、当該膜を組み込むMEAや固体電解質型燃料電池（PEFC）の特性を考慮して適宜決定すればよく、特に制限されない。ただし、電解質膜の厚さは、好ましくは5～300 μm であり、より好ましくは10～200 μm であり、さらに好ましくは15～150 μm であり、特に好ましくは30～50 μm である。厚さがこのような範囲内の値であると、製膜時の強度や使用時の耐久性、および使用時の出力特性のバランスが適切に制御されうる。

【0047】

（触媒層）

本発明に係る触媒層は、電解質膜側に配置されかつHC系電解質を含む金属イオン遮断性触媒層および前記金属イオン遮断性触媒層上に配置されかつF系電解質を含むフッ素含有触媒層を有する。ここで、金属イオン遮断性触媒層及びフッ素含有触媒層は、共に導電性担体上に触媒成分が担持してなる電極触媒を含む。以下では、金属イオン遮断性触媒層及びフッ素含有触媒層で共通する部分について記載した後、金属イオン遮断性触媒層に使用されるHC系電解質及びフッ素含有触媒層に使用されるF系電解質について説明する。

【0048】

ここで、カソード触媒層及びアノード触媒層に用いられる触媒成分は、特に制限はなく公知の触媒が同様にして使用できる。例えば、カソード触媒層に用いられる触媒成分は、酸素の還元反応に触媒作用を有するものであれば特に制限はなく、アノード触媒層に用いられる触媒成分は、水素の酸化反応に触媒作用を有するものであれば特に制限はない。具体的には、白金、ルテニウム、イリジウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、レニウム、金、銀、タングステン、鉛、鉄、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、アルミニウム等の金属、及びそれらの合金等などから選択される。これらのうち、触媒活性、一酸化炭素等に対する耐被毒性、耐熱性などを向上させるために、触媒層は、貴金属を触媒成分として含むことが好ましい。ここで、貴金属としては、特に制限されないが、白金、ロジウム、パラジウム、イリジウム、オスミウム、ルテニウム、レニウム、金および銀、ならびにこれらの合金が好ましく挙げられる。これらのうち、少なくとも白金を含むものが特に好ましく用いられる。前記合金の組成は、合金化する金属の種類にもよるが、白金が30～90原子%、合金化する金属が10～70原子%とするのがよい。なお、合金とは、一般に金属元素に1種以上の金属元素または非金属元素を加えたものであって、金属的性質をもっているものの総称である。合金の組織には、成分元素が別個の結晶となるいわば混合物である共晶合金、成分元素が完全に溶け合い固溶体となっているもの、成分元素が金属間化合物または金属と非金属との化合物を形成しているものなどがあり、本願ではいずれであってもよい。この際、カソード触媒層に用いられる触媒成分及びアノード触媒層に用いられる触媒成分は、上記の中から適宜選択できる。以下の説明では、特記しない限り、カソード触媒層及びアノード触媒層用の触媒成分についての説明は、両者について同様の定義であり、一括して、「触媒成分」と称する。しかしながら、カソード触媒層及びアノード触媒層用の触媒成分は同一である必要はなく、上記したような所望の作用を奏するように、適宜選択される。

【0049】

触媒成分の形状や大きさは、特に制限されず公知の触媒成分と同様の形状及び大きさを使用できるが、触媒成分は、粒状であることが好ましい。この際、触媒インクに用いられる触媒粒子の平均粒子径は、小さいほど電気化学反応が進行する有効電極面積が増加するため酸素還元活性も高くなり好ましいが、実際には平均粒子径が小さすぎると却って酸素還元活性が低下する現象が見られる。従って、触媒インクに含まれる触媒粒子の平均粒子径は、1～30nm、より好ましくは1.5～20nm、さらにより好ましくは2～10

nm、特に好ましくは2～5 nmの粒状であることが好ましい。担持の容易さという観点から1 nm以上であることが好ましく、触媒利用率の観点から30 nm以下であることが好ましい。なお、本発明における「触媒粒子の平均粒径」は、X線回折における触媒成分の回折ピークの半値幅より求められる結晶子径あるいは透過型電子顕微鏡像より調べられる触媒成分の粒子径の平均値により測定することができる。

【0050】

この触媒成分（触媒粒子）は導電性担体に担持されて電極触媒となる。ここで、導電性担体としては、触媒粒子を所望の分散状態で担持させるための比表面積を有し、集電体として十分な電子導電性を有しているものであればよく、主成分がカーボンであるのが好ましい。具体的には、カーボンブラック、活性炭、コークス、天然黒鉛、人造黒鉛などからなるカーボン粒子が挙げられる。なお、本発明において「主成分がカーボンである」とは、主成分として炭素原子を含むことをいい、炭素原子のみからなる、実質的に炭素原子からなる、の双方を含む概念である。場合によっては、燃料電池の特性を向上させるために、炭素原子以外の元素が含まれていてもよい。なお、実質的に炭素原子からなるとは、2～3質量％程度以下の不純物の混入が許容されることを意味する。

10

【0051】

前記導電性担体のBET比表面積は、触媒成分を高分散担持させるのに十分な比表面積であればよいが、好ましくは $20 \sim 1600 \text{ m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $80 \sim 1200 \text{ m}^2/\text{g}$ とするのがよい。導電性担体の比表面積がこのような範囲内の値であると、導電性担体上での触媒成分の分散性と触媒成分の有効利用率とのバランスを適切に制御することができる。

20

【0052】

また、前記導電性担体の大きさは、特に限定されないが、担持の容易さ、触媒利用率、触媒層の厚みを適切な範囲で制御するなどの観点からは、平均粒子径が $5 \sim 200 \text{ nm}$ 、好ましくは $10 \sim 100 \text{ nm}$ 程度とするのがよい。

【0053】

前記導電性担体に触媒成分が担持された電極触媒において、触媒成分の担持量は、電極触媒の全量に対して、好ましくは10～80質量％、より好ましくは30～70質量％とするのがよい。前記担持量が、80質量％を超えると、触媒成分の導電性担体上での分散度が下がり、担持量が増加するわりに発電性能の向上が小さく経済上での利点が低下する恐れがある。また、前記担持量が、10質量％未満であると、単位質量あたりの触媒活性が低下して所望の発電性能を得るために多量の電極触媒が必要となり好ましくない。なお、触媒成分の担持量は、誘導結合プラズマ発光分光法（ICP）によって調べることができる。

30

【0054】

本発明のカソード触媒層／アノード触媒層（以下、単に「触媒層」とも称する）には、電極触媒の他に、高分子電解質が含まれる。前記高分子電解質としては、特に限定されず、上記電解質膜に用いたものと同様の高分子電解質が使用できる。前記電解質膜に用いられる高分子電解質と、各触媒層に用いられる高分子電解質とは、同じであっても異なってもよい。

40

【0055】

また、導電性担体への触媒成分の担持は公知の方法で行うことができる。例えば、含浸法、液相還元担持法、蒸発乾固法、コロイド吸着法、噴霧熱分解法、逆ミセル（マイクロエマルジョン法）などの公知の方法が使用できる。または、電極触媒は、市販品を用いてもよい。

【0056】

このような市販品としては、例えば、田中貴金属工業製、エヌ・イー・ケムキャット製、E-T E K製、ジョンソンマッセイ製などの電極触媒が使用できる。これらの電極触媒は、カーボン担体に、白金や白金合金を担持（触媒種の担持濃度、20～70質量％）したものである。上記において、カーボン担体としては、ケッチェンブラック、バルカン、

50

アセチレンブラック、ブラックパール、予め高温で熱処理した黒鉛化処理カーボン担体（例えば、黒鉛化処理ケッチェンブラック）、カーボンナノチューブ、カーボンナノホーン、カーボンファイバー、メソポーラスカーボンなどがある。

【0057】

（金属イオン遮断性触媒層）

本発明のMEAでは、金属イオン遮断性触媒層は、上記電解質膜側に配置され、HC系電解質を含む。

【0058】

本発明で使用されるHC系電解質は、特に限定されず公知の電解質を用いることができるが、少なくともプロトン伝導性を有する。この際、HC系電解質は、プロトン解離性の官能基を有する高分子を含むことが好ましい。プロトン解離性の官能基としては、特に制限されないが、例えば、スルホン酸基（ $-\text{SO}_3\text{H}$ ）、ホスホン酸基 $[-\text{PO}(\text{OH})_2]$ 、カルボキシル基（ $-\text{COOH}$ ）、 $-\text{POH}(\text{OH})$ 、 $-\text{Ph}(\text{OH})$ （Phはフェニル基を表す）などが好ましく挙げられる。これらのうち、プロトン解離性の官能基が超強酸基であることが好ましい。ここで、「超強酸」とは、100%硫酸よりも酸性の強い酸であり、例えば、スルホン酸基（ $-\text{SO}_3\text{H}$ ）がある。

【0059】

具体的には、HC系電解質としては、スルホン酸基を有する炭化水素系樹脂系、リン酸などの無機酸を炭化水素系高分子化合物にドーブさせたもの、一部がプロトン導電体の官能基で置換された有機／無機ハイブリッドポリマー、高分子マトリックスにリン酸溶液や硫酸溶液を含浸させたプロトン導電体などが使用される。より具体的には、ポリ（トリフルオロスチレン）スルホン酸、ポリビニルホスホン酸、ポリビニルカルボン酸、ポリビニルスルホン酸ポリマー、ポリフェニレンオキシド、ポリフェニレンスルホキシド、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンスルフィドスルホン、ポリスルホン、ポリスルホン酸、ポリアリーールエーテルケトンスルホン酸、ポリベンズイミダゾールアルキルスルホン酸、ポリベンズイミダゾールアルキルホスホン酸、ポリスチレンスルホン酸、ポリエーテルエーテルケトンスルホン酸、ポリフェニルスルホン酸、スルホン化ポリエーテルスルホン（s-PES）、スルホン化ポリアリーールエーテルケトン、スルホン化ポリベンズイミダゾールアルキル、ホスホン化ポリベンズイミダゾールアルキル、スルホン化ポリスチレン、スルホン化ポリエーテルエーテルケトン（s-PEEK）、スルホン化ポリフェニレンなどが好適な一例として挙げられる。これらのHC系電解質は、原料が安価で製造工程が簡便であり、かつ材料の選択性が高いという利点がある。なお、上述したHC系電解質（イオン交換樹脂）は、1種のみが単独で用いられてもよいし、2種以上が併用されてもよい。また、上述した材料のみに制限されず、その他の材料が用いられてもよいことは勿論である。これらのうち、耐酸化性、低ガス透過性、製造の容易さ及び低コストなどを考慮すると、超強酸基（特にスルホン酸基）を有する炭化水素電解質（特に芳香族系電解質）が好ましい。このようなHC系電解質としては、スルホン化ポリエーテルスルホン（s-PES）、スルホン化ポリエーテルエーテルケトン（s-PEEK）が特に好ましくあ

【0060】

また、金属イオン遮断性触媒層は、電極触媒を含む。ここで、金属イオン遮断性触媒層中の電極触媒の含量は、特に制限されないが、当該触媒層（固形分換算）中、10～60質量%であることが好ましい。

【0061】

金属イオン遮断性触媒層の形成方法は、特に制限されないが、直接塗布法（例えば、スプレー法）や転写法等の公知の方法がそのままあるいは適宜修飾して使用できる。

【0062】

金属イオン遮断性触媒層の厚みは、得られる燃料電池の特性を考慮して適宜決定することができ、また、上記したようなフッ素含有触媒層との体積比となるような厚みであることが好ましい。通常、金属イオン遮断性触媒層の厚みは、0.001～50 μmが好まし

く、より好ましくは $0.01 \sim 40 \mu\text{m}$ 、さらにより好ましくは $0.1 \sim 30 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $1 \sim 25 \mu\text{m}$ である。このような範囲であれば、負荷サイクルによりフッ素含有触媒層で溶出した触媒（特に、貴金属イオン）を十分トラップすることができ、再び触媒として有効に活用でき、電解質膜内への触媒の溶出・析出（特に、Ptバンド形成）を抑制できる。

【0063】

（フッ素含有触媒層）

本発明のMEAでは、フッ素含有触媒層は、上記金属イオン遮断性触媒層上に配置され、F系電解質を含む。

【0064】

本発明で使用されるF系電解質は、特に限定されず公知のフッ素電解質を用いることができるが、少なくともプロトン伝導性を有する。具体的には、フッ素電解質を構成するプロトン解離性の官能基を有するフッ素電解質としては、ナフィオン（登録商標、デュポン社製）、アシプレックス（登録商標、旭化成株式会社製）、フレミオン（登録商標、旭硝子株式会社製）等のパーフルオロカーボンスルホン酸系ポリマー、ポリトリフルオロスチレンスルホン酸系ポリマー、パーフルオロカーボンホスホン酸系ポリマー、トリフルオロスチレンスルホン酸系ポリマー、エチレンテトラフルオロエチレンーgースチレンスルホン酸系ポリマー、エチレンーテトラフルオロエチレン共重合体、ポリビニリデンフルオリドーパーフルオロカーボンスルホン酸系ポリマー、ダウケミカル社製のイオン交換樹脂、エチレンー四フッ化エチレン共重合体、トリフルオロスチレンをベースポリマーとする樹脂などが好適な一例として挙げられる。これらのフッ素電解質は、耐熱性、化学的安定性などに優れるという利点がある。これらのうち、発電性能上の観点から、パーフルオロカーボンスルホン酸系ポリマーが好ましく用いられる。なお、上述したF系電解質は、1種のみが単独で用いられてもよいし、2種以上が併用されてもよい。また、上述した材料のみに制限されず、その他の材料が用いられてもよいことは勿論である。

【0065】

また、フッ素含有触媒層は、電極触媒を含む。ここで、フッ素含有触媒層中の電極触媒の含量は、特に制限されないが、当該触媒層（固形分換算）中、 $10 \sim 60$ 質量%であることが好ましい。

【0066】

フッ素含有触媒層の形成方法は、特に制限されないが、直接塗布法（例えば、スプレー法）や転写法等の公知の方法がそのままあるいは適宜修飾して使用できる。

【0067】

フッ素含有触媒層の厚みは、得られる燃料電池の特性を考慮して適宜決定することができるが、また、上記したような金属イオン遮断性触媒層との体積比となるような厚みであることが好ましい。通常、フッ素含有触媒層の厚みは、 $1 \sim 300 \mu\text{m}$ が好ましく、より好ましくは $5 \sim 50 \mu\text{m}$ である。このような範囲であれば、十分な発電量が得られ、また、高出力を維持できる。

【0068】

次に、金属イオン遮断性触媒層およびフッ素含有触媒層の形成方法を具体的に説明する。なお、本発明は下記方法によって限定されるものではなく、下記方法を適宜修飾してあるいは他の方法を用いてもよい。また、以下の方法において、金属イオン遮断性触媒層およびフッ素含有触媒層は、同一の方法・条件で行なってもよいしあるいは異なる方法・条件で行なってもよい。

【0069】

具体的には、本発明のMEAは、直接塗布法あるいは転写法等、公知の方法によって製造できる。直接塗布法の好ましい実施形態は、下記のとおりである。まず、上記したような電極触媒、HC系高分子電解質及び溶剤を混合して触媒インク（1）を調製し、これを電解質膜上に塗布することによって、金属イオン遮断性触媒層を形成する。次に、同様に、上記したような電極触媒、F系高分子電解質及び溶剤を混合して触媒インク（2）

10

20

30

40

50

を調製し、これを、上記で形成した金属イオン遮断性触媒層上に塗布することによって、フッ素含有触媒層を形成する。当該工程を上記電解質膜の他方の面についても繰り返し、カソード触媒層及びアノード触媒層を、それぞれ、電解質膜上に形成する。これにより、触媒層と電解質膜とからなるMEAを得ることができる。

【0070】

また、転写法の好ましい実施形態は、下記のとおりである。まず、上記したような電極触媒、F系高分子電解質及び溶剤からなる触媒インク（1'）を、転写用台紙またはガス拡散層に塗布することによって、フッ素含有触媒層を形成する。次に、同様にして、上記したような電極触媒、HC系高分子電解質及び溶剤を混合して触媒インク（2'）を調製し、これを、上記で形成したフッ素含有触媒層上に塗布することによって、金属イオン遮断性触媒層を形成する。当該工程を繰り返し、カソード触媒層及びアノード触媒層を、それぞれ、転写用台紙またはガス拡散層上に形成する。さらに、このようにして作製された触媒層2枚で電解質膜を挟持した後、当該積層についてホットプレスを行なう。この際、ホットプレス条件は、触媒層及び電解質膜が十分密接に接合できる条件であれば特に制限されないが、100～200℃、より好ましくは110～170℃で、電極面に対して1～5MPaのプレス圧力で行なうのが好ましい。これにより高分子電解質膜と触媒層との接合性を高めることができる。ホットプレスを行なった後、必要であれば転写用台紙を剥がすことにより、触媒層と電解質膜とからなるMEAを得ることができる。

10

【0071】

上記方法において、溶剤としては、特に制限されず、触媒層を形成するのに使用される通常の溶剤が同様にして使用できる。具体的には、純水、超純水、イオン交換水、濾過水等の水；シクロヘキサノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール等の低級アルコールなどが使用できる。これらの溶剤は、単独で使用されてもあるいは2種以上の混合物の形態で使用されてもよい。また、溶剤の使用量もまた、特に制限されず公知と同様の量が使用できるが、触媒インクにおいて、電極触媒は、所望の作用、即ち、水素の酸化反応（アノード側）及び酸素の還元反応（カソード側）を触媒する作用を十分発揮できる量であればいずれの量で、使用されてもよい。電極触媒が、触媒インク中、5～30質量%、より好ましくは9～20質量%となるような量で存在することが好ましい。

20

【0072】

上記触媒インクは、増粘剤を含んでもよい。増粘剤の使用は、特に転写法では、触媒インクが転写用台紙上にうまく塗布できない場合などに有効である。この際使用できる増粘剤は、特に制限されず、公知の増粘剤が使用できるが、例えば、グリセリン、エチレングリコール（EG）、ポリビニルアルコール（PVA）、プロピレングリコール（PG）などが挙げられる。増粘剤を使用する際の、増粘剤の添加量は、本発明の上記効果を妨げない程度の量であれば特に制限されないが、触媒インクの全質量に対して、好ましくは5～20質量%である。

30

【0073】

また、上記触媒インクは、撥水剤を含んでもよい。これにより、撥水性をより高めてフラッド現象などを抑制・防止することができる。上記撥水剤としては、特に限定されないが、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリヘキサフルオロプロピレン、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）などのフッ素系の高分子材料、ポリプロピレン、ポリエチレンなどが挙げられる。撥水剤を使用する際の、撥水剤の添加量は、本発明の上記効果を妨げない程度の量であれば特に制限されないが、触媒インクの全質量に対して、好ましくは5～20質量%である。

40

【0074】

上記転写法において、転写用台紙としては、特に制限されず、PTFE（ポリテトラフルオロエチレン）シート、PET（ポリエチレンテレフタレート）シート等の、ポリエステルシートなどの公知のシートが使用できる。なお、転写用台紙は、使用する触媒インク（特にインク中のカーボン等の導電性担体）の種類に応じて適宜選択される。また、上記

50

工程において、触媒層の厚みは、水素の酸化反応（アノード側）及び酸素の還元反応（カソード側）の触媒作用が十分発揮できる厚みであれば特に制限されず、従来と同様の厚みを使用できる。また、触媒インクの塗布方法は、特に制限されず、スクリーン印刷法、沈積法、あるいはスプレー法などの公知の方法が同様にして適用できる。

【0075】

本発明の触媒インクは、電極触媒、電解質及び溶剤、ならびに必要であれば撥水性高分子および／または増粘剤、が適宜混合されたものであればその調製方法は特に制限されない。例えば、電解質を極性溶媒に添加し、この混合液を加熱・攪拌して、電解質を極性溶媒に溶解した後、これに電極触媒を添加することによって、触媒インクが調製できる。または、電解質を、溶剤中に一旦分散／懸濁された後、上記分散／懸濁液を電極触媒と混合して、触媒インクを調製してもよい。また、電解質が予め上記他の溶媒中に調製されている市販の電解質溶液（例えば、デュポン製のナフィオン（登録商標）溶液：1-プロパノール中に5wt%の濃度でナフィオン（登録商標）が分散／懸濁したもの）をそのまま上記方法に使用してもよい。

10

【0076】

触媒層の形成条件は、特に制限されず、公知の方法が同様にしてあるいは適宜修飾を加えて使用できる。例えば、触媒インクを、乾燥後の厚みが上記したような所定の厚みになるように、所定の基材（電解質膜、転写用台紙、金属イオン遮断性触媒層、フッ素含有触媒層）上に塗布する。次に、この塗膜を、真空乾燥機内にてまたは減圧下で、25～120℃、より好ましくは50～80℃で、5～60分間、より好ましくは10～40分間、乾燥する。なお、上記工程において、触媒層の厚みが十分でない場合には、所望の厚みになるまで、上記塗布・乾燥工程を繰り返す。

20

【0077】

（ガス拡散層）

本発明によるMEAは、一般的にガス拡散層をさらに有してもよい。この際、上記方法において直接塗布法を使用する場合には、各触媒層を予めガス拡散層表面上に形成して触媒層－ガス拡散層接合体を製造した後、上記したのと同様に、この触媒層－ガス拡散層接合体で電解質膜をホットプレスにより挟持・接合できる。または、電解質膜の両面に形成された各触媒層上にガス拡散層を形成してもよい。また、転写法の場合には、転写用台紙を剥がし、得られた接合体をさらにガス拡散層で挟持することによって、触媒層と電解質膜との接合後にさらに各触媒層に接合できる。

30

【0078】

この際、MEAに用いられるガス拡散層としては、特に限定されず公知のものが同様に使用できる。例えば、グラッシカーボン等の炭素製の織物、紙状抄紙体、フェルト、不織布といった導電性及び多孔質性を有するシート状材料を基材とするものなどが挙げられる。前記基材の厚さは、得られるガス拡散層の特性を考慮して適宜決定すればよいが、30～500μm程度とすればよい。このような厚さであれば、十分な機械的強度およびガスや水などの透過性などが得られる。

【0079】

触媒層をガス拡散層表面上に形成する方法は、特に制限されず、スクリーン印刷法、沈積法、スプレー法などの公知の方法が同様にして適用できる。また、触媒層のガス拡散層表面上への形成条件は、特に制限されず、上記したような具体的な形成方法によって従来と同様の条件が適用できる。

40

【0080】

前記ガス拡散層は、撥水性をより高めてフラッドイング現象などを防ぐことを目的として、前記基材に撥水剤を含ませることが好ましい。前記撥水剤としては、特に限定されないが、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリヘキサフルオロプロピレン、テトラフルオロエチレン－ヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）などのフッ素系の高分子材料、ポリプロピレン、ポリエチレンなどが挙げられる。

50

【0081】

また、撥水性をより向上させるために、前記ガス拡散層は、前記基材上に撥水剤を含むカーボン粒子の集合体からなるカーボン粒子層を有するものであってもよい。

【0082】

前記カーボン粒子としては、特に限定されず、カーボンプラック、黒鉛、膨張黒鉛などの従来一般的なものであればよい。なかでも、電子伝導性に優れ、比表面積が大きいことから、オイルファーネスブラック、チャンネルブラック、ランプブラック、サーマルブラック、アセチレンブラックなどのカーボンプラックが好ましく挙げられる。前記カーボン粒子の粒径は、10～100nm程度とするのがよい。これにより、毛細管力による高い排水性が得られるとともに、触媒層との接触性も向上させることが可能となる。

10

【0083】

前記カーボン粒子層に用いられる撥水剤としては、前記基材に用いられる上述した撥水剤と同様のものが挙げられる。なかでも、撥水性、電極反応時の耐食性などに優れることから、フッ素系の高分子材料が好ましく用いられる。

【0084】

前記カーボン粒子層における、カーボン粒子と撥水剤との混合比は、カーボン粒子が多過ぎると期待するほど撥水性が得られない恐れがあり、撥水剤が多過ぎると十分な電子伝導性が得られない恐れがある。これらを考慮して、カーボン粒子層におけるカーボン粒子と撥水剤との混合比は、質量比で、90：10～40：60（カーボン粒子：撥水剤の質量比）程度とするのがよい。

20

【0085】

前記カーボン粒子層の厚さは、得られるガス拡散層の撥水性を考慮して適宜決定すればよい。

【0086】

ガス拡散層に撥水剤を含有させる場合には、一般的な撥水処理方法を用いて行えばよい。例えば、ガス拡散層に用いられる基材を撥水剤の分散液に浸漬した後、オープン等で加熱乾燥させる方法などが挙げられる。

【0087】

ガス拡散層において基材上にカーボン粒子層を形成する方法としては、特に制限されないが、例えば、下記方法が使用できる。カーボン粒子、撥水剤等を、水、パーフルオロベンゼン、ジクロロペンタフルオロプロパン、メタノール、エタノール等のアルコール系溶媒などの溶媒中に分散させることによりスラリーを調製する。次に、前記スラリーを基材上に塗布し乾燥、もしくは、前記スラリーを一度乾燥させ粉砕することで粉体にし、これを前記ガス拡散層上に塗布する方法などを用いればよい。その後、マッフル炉や焼成炉を用いて250～400℃程度で熱処理を施すのが好ましい。

30

【0088】

なお、触媒層と電解質膜と、及び好ましくはガス拡散層を含む接合体の製造方法は、上述した方法に限定されない。すなわち、触媒インクを電解質膜上に塗布・乾燥させた後ホットプレスして、触媒層を固体電解質膜と接合し、得られた接合体をガス拡散層で挟持して、MEAとする方法；触媒インクを、前記ガス拡散層上に塗布・乾燥させて触媒層を形成し、これを電解質膜とホットプレスにより接合する方法、などであってもよく各種公知技術を適宜用いて行えばよい。

40

【0089】

本発明の電解質膜－電極接合体及び本発明の方法によって製造される電解質膜－電極接合体は、上述した通り、触媒担体として用いられるカーボン担体の腐食、および、電解質膜－電極接合体に含まれる電解質成分の劣化を抑制することが可能となる。また、ガスケット層を設けることにより、触媒層の面積および配置を容易に決定することが可能となり、各触媒層を予め正確に位置合わせしなけばいけない必要がないため、工業的な大量生産を考慮すると非常に望ましい。従って、かような電解質膜－電極接合体を用いることにより、製造工程が容易であり、耐久性にも優れる信頼性の高い燃料電池を提供することが

50

できる。

【0090】

(セパレータ)

セパレータは、固体高分子形燃料電池などの燃料電池の単セルを複数個直列に接続して燃料電池スタックを構成する際に、各セルを電氣的に直列に接続する機能を有する。また、セパレータは、燃料ガス、酸化剤ガス、および冷却剤を互に分離する隔壁としての機能も有する。そのため、上述したように、セパレータのそれぞれにはガス流路および冷却流路が設けられている。セパレータを構成する材料としては、緻密カーボングラファイト、炭素板などのカーボンや、ステンレスなどの金属など、従来公知の材料が適宜制限なく採用できる。セパレータの厚さやサイズ、設けられる各流路の形状やサイズなどは特に限定されず、得られる燃料電池の所望の出力特性などを考慮して適宜決定できる。

10

【0091】

(ガスケット)

ガスケットは、1対の触媒層およびガス拡散層を包囲するように燃料電池の周囲に配置され、触媒層に供給されたガスが外部にリークするのを防止する機能を有する。ガス拡散電極とは、ガス拡散層および電極触媒層の接合体をいう。ガスケットを構成する材料としては、特に制限はないが、フッ素ゴム、シリコンゴム、エチレンプロピレンゴム（EPDM）、ポリイソブチレンゴムなどのゴム材料、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、ポリヘキサフルオロプロピレン、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）などのフッ素系の高分子材料、ポリオレフィンやポリエステルなどの熱可塑性樹脂などが挙げられる。また、ガスケットの厚さにも特に制限はなく、好ましくは50 μ m～2mmであり、より好ましくは100 μ m～1mm程度とすればよい。

20

【0092】

[車両]

上述した本発明の燃料電池（燃料電池スタックを含む）200を搭載した車両300（図11参照）もまた、本発明の技術的範囲に包含される。例えば、本発明を適用した固体高分子形燃料電池（PEFC）やスタック型燃料電池は、出力性能に非常に優れているため、高出力を要求される車両用途に適している。また、本発明に係る燃料電池200を搭載した車両300は、スタック状態で裁断できる燃料電池を搭載する車両なので、燃料電池ユニットの生産タクトを短縮し燃料電池車両の生産性を向上させることができる。

30

【0093】

本発明の燃料電池や燃料電池スタックは、耐久性や性能に非常に優れている。

【実施例】

【0094】

本発明の効果を、以下の実施例および比較例を用いて説明する。ただし、本発明の技術的範囲が以下の実施例のみに制限されるわけではない。

【0095】

参考例1

1. フッ素含有触媒層形成用の触媒インクの調製

40

白金触媒 20mgに、超純水 19ml、イソプロピルアルコール 6ml及びF系電解質として0.5wt% ナフィオン（登録商標）分散溶液（DuPont（株）社製、DE2020CS）100 μ lを加え、混合液を調製した。得られた混合液を、30分間、超音波処理して、触媒インク（1）を得た。なお、上記白金触媒として、白金担持カーボン（田中貴金属工業株式会社製、TEC10E50E、白金含量46質量%）を使用した。

【0096】

2. 金属イオン遮断性触媒層形成用の触媒インクの調製

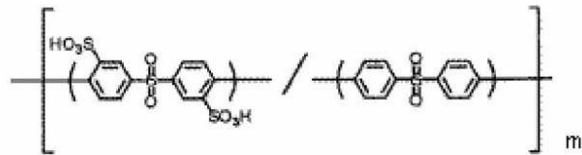
白金触媒 20mgに、超純水 19ml、イソプロピルアルコール 6ml及びHC系電解質として0.5wt% s-PES溶液100 μ lを加え、混合液を調製した。得

50

られた混合液を、30分間、超音波処理して、触媒インク(2)を得た。なお、上記白金触媒は、上記1.と同じものである。また、ここで使用されたs-PESは、重量平均分子量が80,000~160,000(ポリエチレングリコール(PEG)換算)である、下記構造式のスルホン化ポリエーテルスルホンである。

【0097】

【化1】



10

【0098】

3. フッ素含有触媒層の形成

上記1.で調製した触媒インク(1) 10 μ lを、ガス拡散層としてのグラッシーカーボン電極(塗布面積=約0.2 cm^2)上にマイクロピペットを用いて塗布し、60℃で10分間、乾燥させた。これにより、Pt担持量が15 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ で、平均厚み5 μm のフッ素含有触媒層がガス拡散層上に形成された。

【0099】

4. 金属イオン遮断性触媒層の形成

上記2.で調製した触媒インク(2) 2 μ lを、上記3.で形成したフッ素含有触媒層上にマイクロピペットを用いて塗布し、60℃で10分間、乾燥させて、金属イオン遮断性触媒層をフッ素含有触媒層上に形成した。

20

【0100】

5. MEAの作製

上記3.及び4.操作を繰り返して、グラッシーカーボン電極、フッ素含有触媒層、金属イオン遮断性触媒層を順次形成した積層体(1)を同様にして製造した。固体高分子電解質膜(デュポン社製、商品名: NRE211CS、厚さ: 25 μm)を、これらの2つの積層体(1) 60℃で10分間乾燥させることで、電極(1)を製造した。これにより、Pt担持量が15 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ で、平均厚み1 μm の金属イオン遮断性触媒層がフッ素含有触媒層上に形成された。また、金属イオン遮断性触媒層に対するフッ素含有触媒層の体積比は、5である。

30

【0101】

また、電極(1)と同様の条件で作製し、触媒溶解試験を行った後の断面を、TEMにより観察した。結果を図4に示す。電極(1)は、図3に示されるような、グラッシーカーボン電極、フッ素含有触媒層および金属イオン遮断性触媒層が順次形成された構造であった。ここで、積層体(1)では、フッ素含有触媒層および金属イオン遮断性触媒層の界面は、明確に分割して形成されていた。また、図4から明らかなように、電解質膜と金属イオン遮断性触媒層との界面(図中の四角内)には、触媒(白金)の溶出がほとんど認められなかった。

【0102】

40

実施例2

1. フッ素含有触媒層の形成

上記参考例1 1.で調製した触媒インク(1) 10 μ lを、ガス拡散層としてのグラッシーカーボン電極(塗布面積=約0.2 cm^2)上にマイクロピペットを用いて塗布した。なお、当該工程では、触媒インク(1)塗布面の乾燥を行なわなかった。

【0103】

2. 金属イオン遮断性触媒層の形成

上記参考例1 2.で調製した触媒インク(2) 2 μ lを、上記3.で形成した触媒インク(1)塗布面上にマイクロピペットを用いてwet on wetで塗布した後、60℃で10分間、乾燥させて、積層体(2)を製造した。これにより、Pt担持量が15

50

$\mu\text{g}/\text{cm}^2$ で、平均厚み $10\mu\text{m}$ のフッ素含有触媒層がガス拡散層上に形成された。また、Pt担持量が $15\mu\text{g}/\text{cm}^2$ で、平均厚み $2\mu\text{m}$ の金属イオン遮断性触媒層がフッ素含有触媒層上に形成された。また、金属イオン遮断性触媒層に対するフッ素含有触媒層の体積比は、5である。

【0104】

この積層体(2)は、図5に示されるように、グラッシーカーボン電極、フッ素含有触媒層および金属イオン遮断性触媒層が順次形成した構造であった。フッ素含有触媒層および金属イオン遮断性触媒層の界面は、明確でなく、金属イオン遮断性触媒層及びフッ素含有触媒層間に、HC系電解質及びF系電解質が混合した各電解質濃度が傾斜した中間層が存在していた。

10

【0105】

参考例3

1. フッ素含有触媒層形成用の触媒インクの調製

パラジウム触媒 20mgに、超純水 19ml、イソプロピルアルコール 6ml及びF系電解質として0.5wt% ナフィオン(登録商標)分散溶液(DuPont(株)社製、DE521CS)100 μl を加え、混合液を調製した。得られた混合液を、30分間、超音波処理して、触媒インク(3)を得た。なお、上記パラジウム触媒は、平均粒径30nmのPd粒子を、導電性担体としてのケッチェンブラック(BET表面積=50 m^2/g)に50質量%の担持量で担持してなる。

20

【0106】

2. 金属イオン遮断性触媒層形成用の触媒インクの調製

パラジウム触媒 20mgに、超純水 19ml、イソプロピルアルコール 6ml及びHC系電解質として0.5wt% s-PES溶液 100 μl を加え、混合液を調製した。得られた混合液を、30分間、超音波処理して、触媒インク(4)を得た。なお、上記パラジウム触媒は、上記1.と同じものである。また、上記s-PES溶液は、参考例1 2.で使用されたs-PES溶液と同じものである。

【0107】

3. フッ素含有触媒層の形成

上記1.で調製した触媒インク(3)10 μl を、ガス拡散層としてのグラッシーカーボン電極(塗布面積=約0.2 cm^2)上にマイクロピペットを用いて塗布し、60℃で10分間、乾燥させた。これにより、Pd担持量が $15\mu\text{g}/\text{cm}^2$ で、平均厚み $10\mu\text{m}$ のフッ素含有触媒層がガス拡散層上に形成された。

30

【0108】

4. 金属イオン遮断性触媒層の形成

上記2.で調製した触媒インク(4)2 μl を、上記3.で形成したフッ素含有触媒層上にマイクロピペットを用いて塗布し、60℃で10分間、乾燥させて、積層体(3)を製造した。これにより、Pd担持量が $15\mu\text{g}/\text{cm}^2$ で、平均厚み $2\mu\text{m}$ の金属イオン遮断性触媒層がフッ素含有触媒層上に形成された。ここで、積層体(3)では、フッ素含有触媒層および金属イオン遮断性触媒層の界面は、明確に分割して形成された。また、金属イオン遮断性触媒層に対するフッ素含有触媒層の体積比は、5である。

40

【0109】

この積層体(3)は、図6に示されるように、グラッシーカーボン電極、フッ素含有触媒層および金属イオン遮断性触媒層が順次形成した構造であった。積層体(3)では、フッ素含有触媒層および金属イオン遮断性触媒層の界面は、明確に分割して形成されていた。

【0110】

実施例4

1. フッ素含有触媒層の形成

上記参考例3 1.で調製した触媒インク(3)10 μl をグラッシーカーボン電極(塗布面積=約0.2 cm^2)上にマイクロピペットを用いて塗布した。なお、当該工程で

50

は、触媒インク（３）塗布面の乾燥を行なわなかった。

【０１１１】

２．金属イオン遮断性触媒層の形成

上記参考例３ ２．で調製した触媒インク（４） $2\mu\text{l}$ を、上記１．で形成した触媒インク（３）塗布面上にマイクロピペットを用いてwet on wetで塗布した後、 60°C で１０分間、乾燥させて、積層体（４）を製造した。これにより、Pd担持量が $15\mu\text{g}/\text{cm}^2$ で、平均厚み $10\mu\text{m}$ のフッ素含有触媒層がガス拡散層上に形成された。また、Pd担持量が $15\mu\text{g}/\text{cm}^2$ で、平均厚み $2\mu\text{m}$ の金属イオン遮断性触媒層がフッ素含有触媒層上に形成された。また、金属イオン遮断性触媒層に対するフッ素含有触媒層の体積比は、５である。

10

【０１１２】

この積層体（４）は、図７に示されるように、グラッシーカーボン電極、フッ素含有触媒層および金属イオン遮断性触媒層が順次形成した構造であった。フッ素含有触媒層および金属イオン遮断性触媒層の界面は、明確でなく、金属イオン遮断性触媒層及びフッ素含有触媒層間に、HC系電解質及びF系電解質が混合した各電解質濃度が傾斜した中間層が存在していた。

【０１１３】

比較例１

上記参考例１ １．で調製した触媒インク（１） $10\mu\text{l}$ を、ガス拡散層としてのグラッシーカーボン電極（塗布面積＝約 0.2cm^2 ）上にマイクロピペットを用いて塗布し、 60°C で１０分間、乾燥させて、比較積層体（１）を作製した。この操作を繰り返して、比較積層体（１）をもう１枚作製した。固体高分子電解質膜（デュポン製、商品名：DE521CS、厚さ： $0.1\mu\text{m}$ ）を、これらの２つの比較積層体（１）で挟み、 60°C で乾燥させることによって、比較電極（１）を製造した。これにより、Pt担持量が $15\mu\text{g}/\text{cm}^2$ で、平均厚み $0.1\mu\text{m}$ のフッ素含有触媒層がグラッシーカーボン電極上に形成された。

20

【０１１４】

この比較MEA（１）の断面を、TEMにより観察した。結果を図９に示す。比較MEA（１）は、図８に示されるような、グラッシーカーボン電極上にフッ素含有触媒層のみが形成された構造であった。また、図９から明らかなように、電解質膜と金属イオン遮断性触媒層との界面（図中の四角内）には、触媒（白金）の溶出（黒色斑点部分）がかなり認められた。

30

【０１１５】

比較例２

上記参考例３ １．で調製した触媒インク（３） $10\mu\text{l}$ を、ガス拡散層としてのグラッシーカーボン電極（塗布面積＝約 0.2cm^2 ）上にマイクロピペットを用いて塗布し、 60°C で１０分間、乾燥させて、図１０の比較積層体（２）を製造した。これにより、Pd担持量が $15\mu\text{g}/\text{cm}^2$ で、平均厚み $0.1\mu\text{m}$ のフッ素含有触媒層がガス拡散層上に形成された。

【０１１６】

この比較積層体（２）は、図１０に示されるように、グラッシーカーボン電極上にフッ素含有触媒層のみが形成された構造であった。

40

【０１１７】

（電気化学評価試験）

上記参考例１、３、実施例２、４および比較例１～２で作製したMEA（１）～（４）および比較MEA（１）～（２）について、以下のようにして電気化学特性を評価した。すなわち、上記各サンプル（半電池触媒電極層）を、 25°C で酸素飽和させた 0.1M HClO_4 溶液内でポテンショスタットにより電位掃引した。この際、ポテンショスタットによる電位掃引条件は、操作速度が $10\text{mV}/\text{s}$ で 0.2V から 1.2V まで行った。ここで、 0.9V vs. RHE での電流を求めた。さらに、酸素拡散の影響を限界電流を

50

用いて補正し、触媒層内の触媒重量により規定することで質量活性（A／g－c a t a l y s t）を得た。この質量活性を酸素還元活性の指標とする。

【0118】

（耐久性評価試験）

上記参考例1、3、実施例2、4および比較例1～2で作製したMEA（1）～（4）および比較MEA（1）～（2）について、以下のようにして耐久性を評価した。すなわち、上記各サンプル（半電池触媒電極層）を、60℃、窒素飽和0.1M HClO₄内において0.6～1.0V、3sの矩形波を用いて、10,000サイクル試験前後の質量活性の低下率（％）を求め、触媒金属耐溶性能を測定した。

【0119】

上記電気化学評価試験及び耐久性評価試験を下記表1に示す。

【0120】

【表1】

サンプル	質量活性低下率（％）
MEA（1）	87
MEA（2）	47
比較MEA（1）	99
MEA（3）	10
MEA（4）	5
比較MEA（2）	22

【0121】

上記表1の結果から、本発明のMEAは、比較MEAに比して、質量活性低下率が有意に低いことが分かる。

【符号の説明】

【0122】

- 100 MEA、
- 110 固体高分子電解質膜、
- 120a アノード触媒層、
- 120c カソード触媒層、
- 140a アノード側ガス拡散層、
- 140c カソード側ガス拡散層、
- 150a アノード側セパレータ、
- 150c カソード側セパレータ、
- 152a 燃料ガス流路、
- 152c 酸化剤ガス流路、
- 160 ガスケット、
- 200 固体高分子形燃料電池。

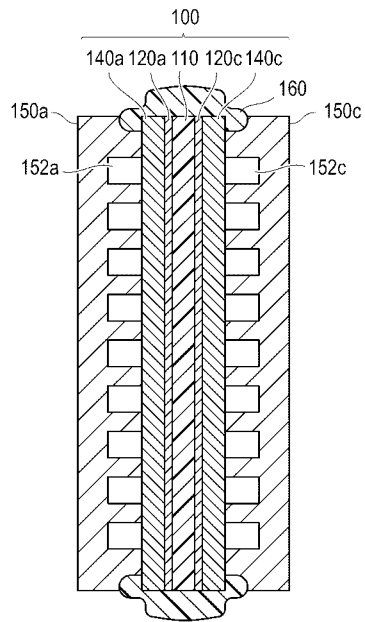
10

20

30

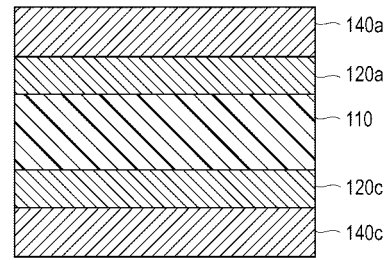
【図 1】

200



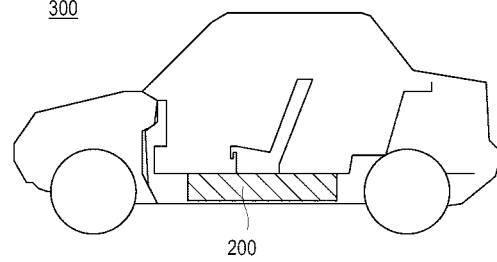
【図 2】

100



【図 1 1】

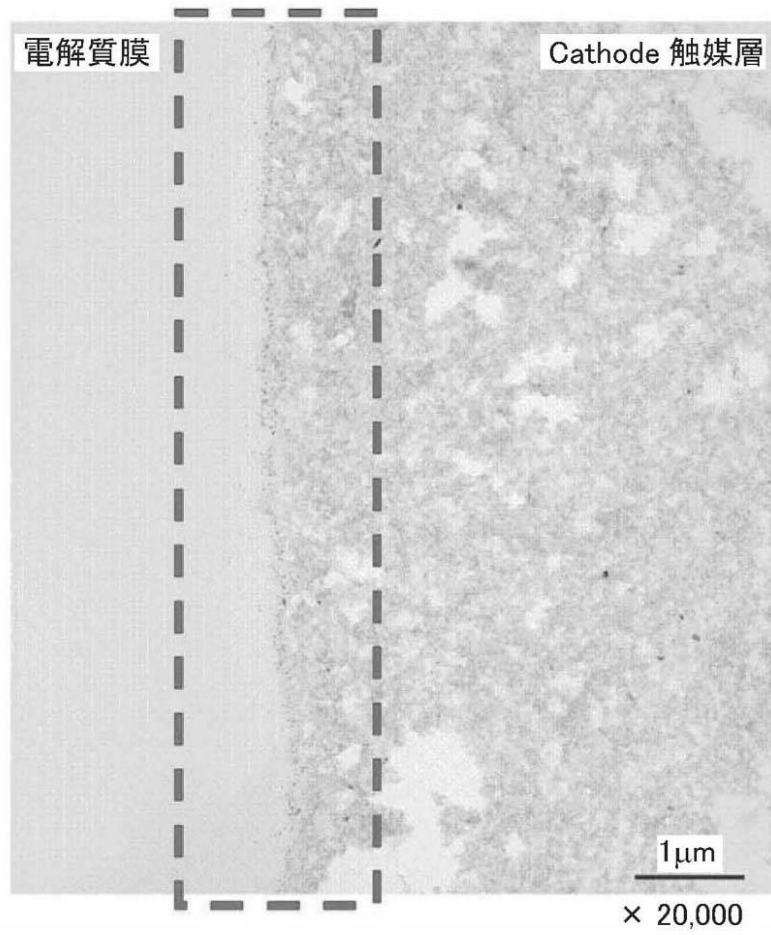
300



【図 3】

金属イオン遮断性触媒層 (Pt/C)
フッ素含有触媒層 (Pt/C)
グラッシーカーボン

【図 4】

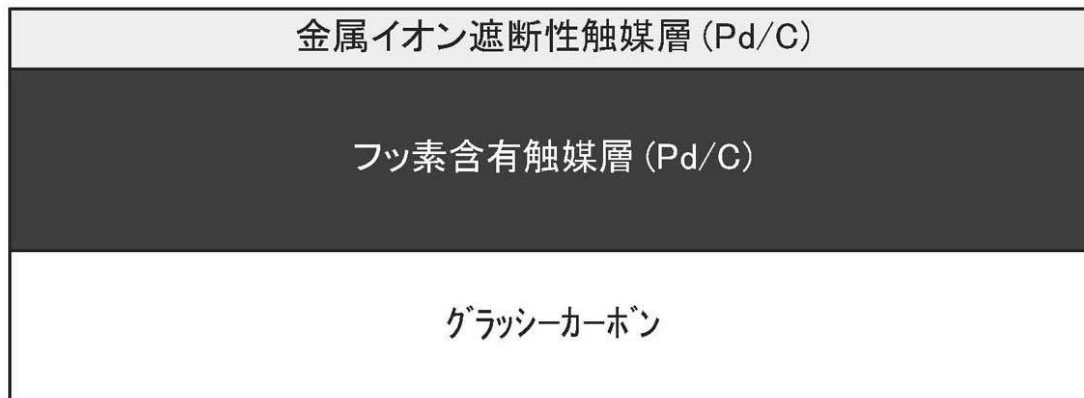


【図 5】

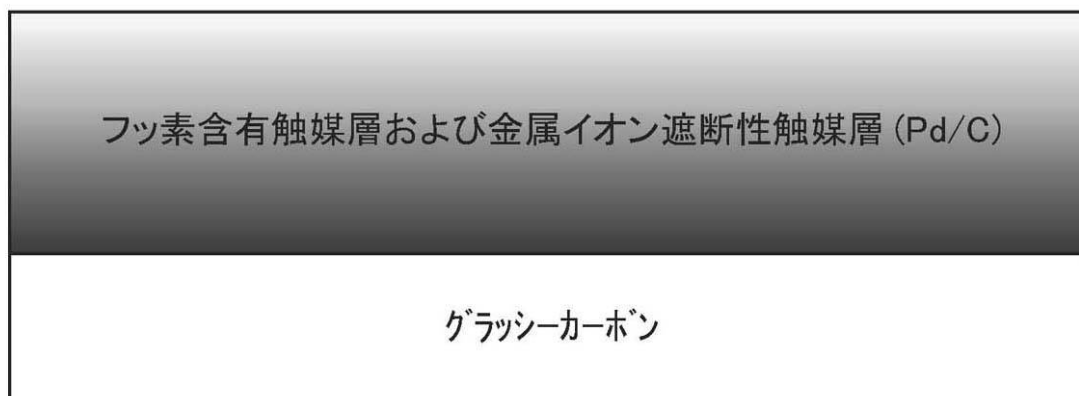
フッ素含有触媒層および金属イオン遮断性触媒層 (Pt/C)

グラッシーカーボン

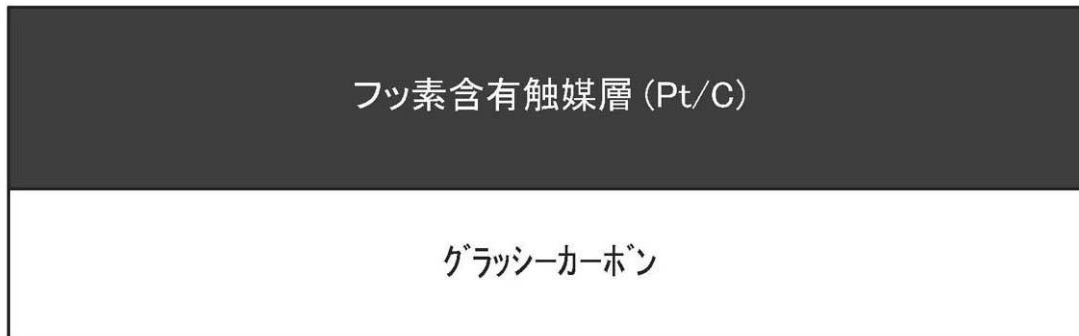
【図 6】



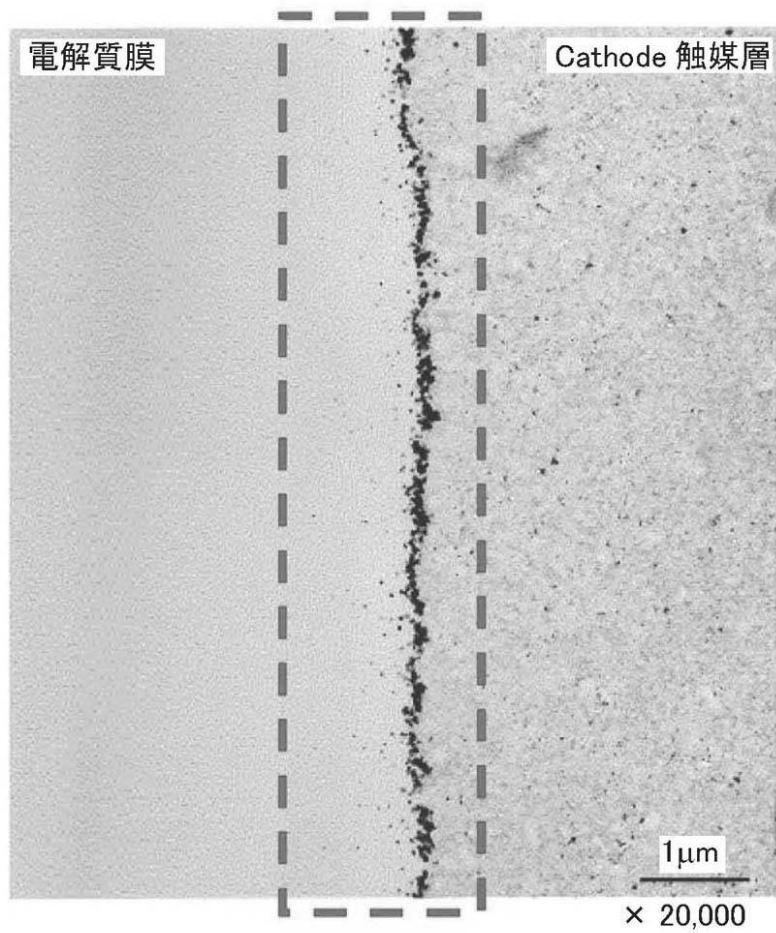
【図 7】



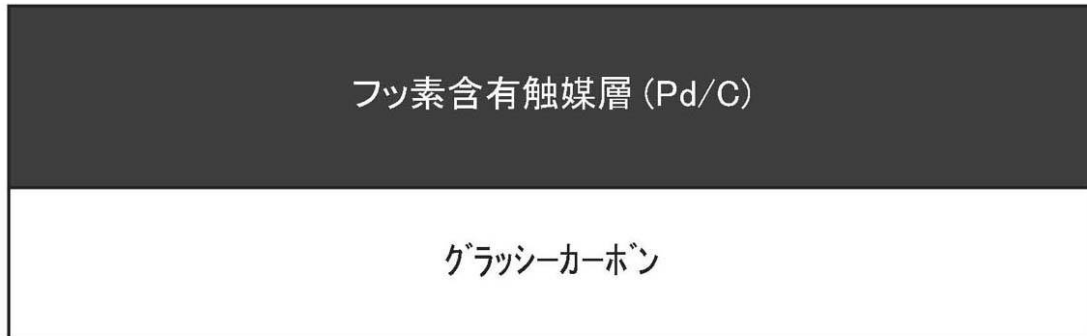
【図 8】



【図 9】



【図 10】



フロントページの続き

審査官 佐藤 知絵

- (56)参考文献 特開2009-129768 (JP, A)
特開2009-170175 (JP, A)
特開2008-41371 (JP, A)
特開2009-21224 (JP, A)
特開2006-140087 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01M 4/86
H01M 8/02