

(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
2019年10月3日(03.10.2019)



(10) 国際公開番号

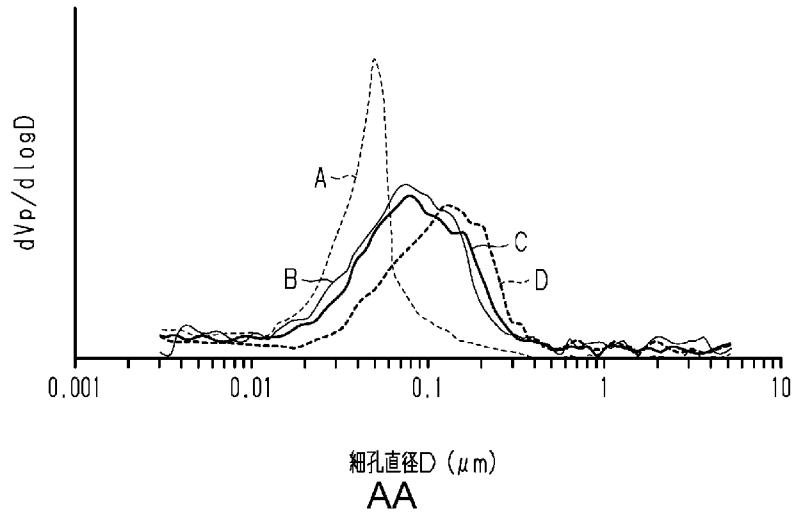
WO 2019/189839 A1

- (51) 国際特許分類: *H01M 4/86* (2006.01) *H01M 8/10* (2016.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2019/014211
- (22) 国際出願日: 2019年3月29日(29.03.2019)
- (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 2018-069985 2018年3月30日(30.03.2018) JP
特願 2018-069987 2018年3月30日(30.03.2018) JP
- (71) 出願人: 凸版印刷株式会社(TOPPAN PRINTING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1100016 東京都台東区台東1丁目5番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 小澤 まどか (OZAWA Madoka); 〒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). 道浩之(MICHI 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).
- (74) 代理人: 恩田 誠, 外 (ONDA Makoto et al.); 〒5008731 岐阜県岐阜市大宮町二丁目12番地1 Gifu (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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH,

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

(54) 発明の名称: 膜電極接合体、および、固体高分子形燃料電池

[図9]



AA Pore diameter

(57) Abstract: This membrane electrode assembly comprises: a solid polymer electrolyte membrane including a first face and a second face which is on the reverse side from the first face; a fuel electrode-side electrode catalyst layer which contains a first catalyst substance, a first conductive carrier carrying the first catalyst substance, and a first polymer electrolyte, and is bonded to the first face; and an oxygen electrode-side electrode catalyst layer which contains a second catalytic substance, a second conductive carrier carrying the second catalytic substance, a second polymer electrolyte, and a fibrous substance, and is bonded to the second face. The membrane electrode includes voids, and the voids include pores



WO 2019/189839 A1

KN, KP, KR, KW, 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).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

having a diameter of 3 nm to 5.5 μm . A distribution curve showing the distribution of pore volume versus pore diameter has a peak in the pore diameter range of 0.06-0.11 μm , wherein the pore volume is the total volume of pores having a certain pore diameter and is measured by mercury porosimetry, and the pore diameter is calculated from the pore volume.

(57) 要約：第1面と、第1面とは反対側の面である第2面とを含む固体高分子電解質膜と、第1触媒物質と、第1触媒物質を担持する第1導電性担体と、第1高分子電解質と、を含み、第1面に接合された燃料極側電極触媒層と、第2触媒物質と、第2触媒物質を担持する第2導電性担体と、第2高分子電解質と、繊維状物質と、を含み、第2面に接合された酸素極側電極触媒層とを備える。膜電極接合体は空隙を含み、空隙は3 nm以上5.5 μm 以下の直径を有する細孔を含む。細孔直径に対する細孔容積の分布を示す分布曲線は、細孔直径が0.06 μm 以上0.11 μm 以下である範囲にピークを有し、細孔容積は、細孔のうち、ある細孔直径を有する細孔の容積の合計値であり、水銀圧入法によって測定され、細孔直径は細孔容積から算出される細孔の直径である。

明 細 書

発明の名称：膜電極接合体、および、固体高分子形燃料電池

技術分野

[0001] 本発明は、膜電極接合体、および、固体高分子形燃料電池に関する。

背景技術

[0002] 燃料電池は、水素と酸素との化学反応から電流を生成する。燃料電池は、従来の発電方式と比べて高い効率を有し、低い環境負荷、かつ、低い騒音しか有しない、クリーンなエネルギー源として注目されている。特に、室温付近での使用が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適用について有望視されている。

[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た構造を有している。単セルは、1つの膜電極接合体が2つのセパレーターによって挟まれた構造を有する。膜電極接合体は、高分子電解質膜と、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）とを備える。高分子電解質膜における第1面に燃料極が接合し、第1面とは反対の第2面に酸素極が接合している。セパレーターは、ガス流路および冷却水流路を有している。燃料極および酸素極は、それぞれ電極触媒層とガス拡散層とを備えている。各電極において、電極触媒層が高分子電解質膜に接している。電極触媒層は、白金系の貴金属などの触媒物質、導電性担体、および、高分子電解質を含んでいる。ガス拡散層は、ガスの通気性と、導電性とを兼ね備えている。

[0004] 固体高分子形燃料電池は、以下の電気化学反応を経て電流を生成する。まず、燃料極の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て、プロトンおよび電子が生成される。生成されたプロトンは、電極触媒層内の高分子電解質、および、高分子電解質膜を通り、酸素極の電極触媒層に達する。プロトンと同時に生成された電子は、電極触媒層内の導電性担体、ガス拡散層、セパレーター、および、外部回路を通して酸素極の

電極触媒層に達する。酸素極の電極触媒層において、プロトンおよび電子が酸化剤ガスに含まれる酸素と反応して水を生成する。

- [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に供給する。電極触媒層の細孔は、ガスや生成水などの複数の物質を輸送する。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を円滑に供給する機能を求められる。酸素極の細孔は、電極触媒層内に酸化剤ガスを円滑に供給する機能を求められる。燃料ガスおよび酸素ガスを円滑に供給するためには、ひいては、燃料電池の発電性能を高めるためには、電極触媒層が細孔間に間隔を設け、これによって、細孔の緻密な分布を抑制することが求められる。細孔の緻密な分布を抑制する構成として、例えば、カーボン粒子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（例えば、特許文献1、2を参照）。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開平10-241703号公報
特許文献2：特許第5537178号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] 特許文献1では、互い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、電極触媒層中における細孔の分布が密になることを抑えている。また、特許文献2では、互いに異なる長さを有するカーボン繊維を組み合わせることで、電極触媒層中における細孔の分布が密になることを抑えている。一方で、カーボン粒子の組み合わせが互いに等しい層であっても、層の組成や層形成の条件などに応じて、細孔の大きさや細孔の分布は互いに異なる。また、カーボン繊維の組み合わせが互いに等しい層であっても、同様に、細孔の大きさや細孔の分布は互いに異なる。燃料電池における発電性能は、細孔の大きさや細孔の分布によって大きく変わるものであるから、結局のところ

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方法では、発電性能を高める観点において、依然として改良の余地がある。

[0008] 本発明は、発電性能を高めることを可能にした膜電極接合体、および、固体高分子形燃料電池を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 上記課題を解決するための膜電極接合体は、固体高分子形燃料電池に用いられる。第1面と、前記第1面とは反対側の面である第2面とを含む固体高分子電解質膜と、第1触媒物質と、前記第1触媒物質を担持する第1導電性担体と、第1高分子電解質と、を含み、前記第1面に接合された燃料極側電極触媒層と、第2触媒物質と、前記第2触媒物質を担持する第2導電性担体と、第2高分子電解質と、繊維状物質と、を含み、前記第2面に接合された酸素極側電極触媒層と、を備える。前記膜電極接合体は空隙を含み、前記空隙は3 nm以上5.5 μ m以下の直径を有する細孔を含む。細孔直径に対する細孔容積の分布を示す分布曲線は、前記細孔直径が0.06 μ m以上0.11 μ m以下である範囲にピークを有する。前記細孔容積は、前記細孔のうち、ある細孔直径を有する細孔の容積の合計値であり、水銀圧入法によって測定される。前記細孔直径は前記細孔容積から算出される前記細孔の直径である。

[0010] 上記課題を解決するための膜電極接合体は、固体高分子形燃料電池に用いられる。第1面と、前記第1面とは反対側の面である第2面とを含む固体高分子電解質膜と、第1触媒物質と、前記第1触媒物質を担持する第1導電性担体と、第1高分子電解質と、を含み、前記第1面に接合された燃料極側電極触媒層と、第2触媒物質と、前記第2触媒物質を担持する第2導電性担体と、第2高分子電解質と、繊維状物質と、を含み、前記第2面に接合された酸素極側電極触媒層と、を備える。前記膜電極接合体は空隙を含み、前記空隙は3 nm以上5.5 μ m以下の直径を有する細孔を含む。水銀圧入法によって測定された細孔容積から算出された細孔の直径が細孔直径である。前記細孔直径の全範囲において前記細孔の前記細孔容積を積算した値が、第1積算

容積である。前記細孔直径が50nm以下である範囲において前記細孔の前記細孔容積を積算した値が、第2積算容積である。前記第1積算容積に対する前記第2積算容積の百分率が、25%以上45%以下である。

[0011] 上記課題を解決するための膜電極接合体は、固体高分子形燃料電池に用いられる。第1面と、前記第1面とは反対側の面である第2面とを含む固体高分子電解質膜と、第1触媒物質と、前記第1触媒物質を担持する第1導電性担体と、第1高分子電解質と、を含み、前記第1面に接合された燃料極側電極触媒層と、第2触媒物質と、前記第2触媒物質を担持する第2導電性担体と、第2高分子電解質と、繊維状物質と、を含み、前記第2面に接合された酸素極側電極触媒層と、を備える。前記膜電極接合体は空隙を含み、前記空隙は3nm以上5.5 μ m以下の直径を有する細孔を含む。水銀圧入法によって測定された細孔容積から算出された細孔の直径が細孔直径である。前記細孔直径の全範囲において前記細孔の前記細孔容積を積算した値が第1積算容積である。前記細孔直径が100nm以上である範囲において前記細孔の前記細孔容積を積算した値が、第3積算容積である。前記第1積算容積に対する前記第3積算容積の百分率が、30%以上50%以下である。

[0012] 上記課題を解決するための膜電極接合体は、固体高分子形燃料電池に用いられる。第1面と、前記第1面とは反対側の第2面とを含む固体高分子電解質膜と、第1触媒物質と、前記第1触媒物質を担持する第1導電性担体と、第1高分子電解質と、を含み、前記第1面に接合された燃料極側電極触媒層と、第2触媒物質と、前記第2触媒物質を担持する第2導電性担体と、第2高分子電解質と、繊維状物質と、を含み、前記第2面に接合された酸素極側電極触媒層と、を備える。前記膜電極接合体は空隙を含み、前記空隙は3nm以上5.5 μ m以下の直径を有する細孔を含む。水銀圧入法によって測定された細孔容積から算出された細孔の直径が細孔直径である。前記細孔直径に対する前記細孔容積の分布を示す分布曲線について、前記細孔直径の全範囲において前記細孔の前記細孔容積を積算した値が、第1Log微分積算容積であり、前記細孔直径が60nm以下である範囲において前記細孔の前記細

孔容積を積算した値が、第2 L o g 微分積算容積であり、前記第1 積算容積に対する前記第2 L o g 微分積算容積の百分率が、30%以上60%以下であり、前記細孔直径が100 nm以上である範囲において前記細孔の前記細孔容積を積算した値が、第3 L o g 微分積算容積であり、前記第1 L o g 微分積算容積に対する前記第3 L o g 微分積算容積の百分率が、30%以上60%以下である。

[0013] 上記課題を解決するための固体高分子形燃料電池は、上記膜電極接合体を備える。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]第1 実施形態における膜電極接合体の構造を示す断面図。

[図2]図1 が示す膜電極接合体が備える電極触媒層の構造を模式的に示す模式図。

[図3]図1 が示す膜電極接合体を備える固体高分子形燃料電池の構成を示す分解斜視図。

[図4]実施例および比較例における細孔直径の分布曲線を示すグラフ。

[図5]実施例および比較例における細孔直径と累積細孔容積率との関係を示すグラフ。

[図6]第2 実施形態における細孔直径の分布曲線の一例を示すグラフ。

[図7]第2 実施形態における細孔直径の分布曲線の他の例を示すグラフ。

[図8]第2 実施形態における細孔直径の分布曲線の別の他の例を示すグラフ。

[図9]第3 実施形態の電極触媒層における細孔直径の分布曲線における一例を示すグラフ。

[図10]多峰性を有する細孔直径の分布曲線における一例を示すグラフ。

[図11]多峰性を有する細孔直径の分布曲線における他の一例を示すグラフ。

[図12]実施例および比較例における細孔直径の分布曲線を示すグラフ。

[図13]実施例および比較例における細孔直径と累積細孔容積率との関係を示すグラフ。

発明を実施するための形態

[0015] [第1実施形態]

図1から図5を参照して、電極触媒層、膜電極接合体、および、固体高分子形燃料電池の第1実施形態を説明する。以下では、膜電極接合体、電極触媒層、固体高分子形燃料電池を構成する単セルの構成、膜電極接合体の製造方法、および、実施例を順に説明する。

[0016] [膜電極接合体]

図1を参照して、膜電極接合体の構成を説明する。図1は、膜電極接合体の厚さ方向に沿う断面構造を示している。

[0017] 図1が示すように、膜電極接合体10は、高分子電解質膜11と、酸素極側電極触媒層12Cと、燃料極側電極触媒層12Aとを備えている。高分子電解質膜11は、固体状の高分子電解質膜である。高分子電解質膜11において対向する一对の面において、一方の面に酸素極側電極触媒層12Cが接合し、他方の面に燃料極側電極触媒層12Aが接合している。高分子電解質膜11において、燃料極側電極触媒層が接合する面が第1面であり、酸素極側電極触媒層が接合する面が第2面である。酸素極側電極触媒層12Cは酸素極（カソード）を構成する電極触媒層であり、燃料極側電極触媒層12Aは燃料極（アノード）を構成する電極触媒層である。電極触媒層12の外周部は、不図示のガスケットなどによって封止されてもよい。

[0018] [電極触媒層]

図2を参照して、膜電極接合体10が備える電極触媒層の構成をより詳しく説明する。なお、以下に説明する電極触媒層は、酸素極側電極触媒層12Cおよび燃料極側電極触媒層12Aの両方に適用される構成であるが、酸素極側電極触媒層12Cおよび燃料極側電極触媒層12Aのいずれか一方のみに、以下の構成が適用されてもよい。

[0019] 図2が示すように、電極触媒層12は、触媒物質21、導電性担体22、高分子電解質23、および、繊維状物質24を含んでいる。電極触媒層12は、繊維状物質24を含まなくてもよい。電極触媒層12の中で触媒物質21、導電性担体22、高分子電解質23、および、繊維状物質24が存在し

ない部分が空隙である。本実施形態では、空隙のなかで、3 nm以上5.5 μ m以下の直径を有する空隙を細孔と定義する。

[0020] 電極触媒層12において、水銀圧入法によって測定された細孔容積 V_p から算出された細孔の直径が細孔直径 D である。なお、細孔直径 D は、水銀圧入法により得られる円筒モデル化した細孔の直径 D と定義される。

[0021] ここで、上述した細孔容積 V_p の分布について説明する。細孔容積 V_p の分布は、細孔直径 D ($3 \text{ nm} \leq D \leq 5.5 \mu\text{m}$) に対する、細孔容積 V_p の分布関数 ($= dV_p / d \log D$) (\log 微分細孔容積分布) によって示される。細孔容積 V_p の分布は、水銀圧入法によって得られる。

[0022] 水銀は高い表面張力を有するため、細孔に水銀を侵入させる場合には、所定の圧力 P を加える必要がある。細孔に水銀を進入させるために加えた圧力 P と、細孔に圧入された水銀量とから、細孔容積 V_p の分布や、比表面積を求めることができる。加えられた圧力 P と、その圧力 P において水銀が侵入可能な細孔直径 D との関係は、Washburnの式として知られる式(1)で表すことができる。なお、以下の式(1)において、 γ は水銀の表面張力であり、 θ は水銀と細孔壁面の接触角である。本実施形態では、表面張力 γ を0.48 N/mとし、かつ、接触角 θ を 130° として、細孔直径 D を計算している。

[0023] $D = -4\gamma \cos \theta / P \dots$ 式(1)

なお、水銀圧入法を用いて実際に測定を行うときには、圧入された水銀の容積を相互に異なる圧力 P の印加によって別々に記録する。そして、上記式(1)に基づいて、各圧力 P を細孔直径 D に換算する。また、圧入された水銀の容積と細孔容積 V_p とは等しいとして、細孔直径が D から $D + dD$ までに増加したときの細孔容積 V_p の増加分である細孔容積増加分 dV を細孔直径 D に対してプロットする。このプロットのピークが、細孔容積 V_p の分布のピークである。

[0024] 電極触媒層12において発電性能の向上に要する機能は、例えば、電極触媒層12内における三相界面の維持、電極触媒層12におけるガスの拡散、

電極触媒層 1 2 における生成水の排出である。そして、三相界面の維持に適した細孔直径 D 、ガスの拡散に適した細孔直径 D 、生成水の排水に適した細孔直径 D は、必ずしも同一ではなく、発電性能の向上に適した細孔直径 D は、これら各細孔直径 D を含むことを要する。なお、三相界面とは、高分子電解質、触媒、および、ガスによって形成される界面である。

[0025] 電極触媒層 1 2 は、上述の観点から、下記条件 1 から条件 4 の少なくとも 1 つを満たす。

[条件 1]

条件 1 では、細孔直径 D に対する細孔容積 V_p の分布を示す分布曲線のピークは、細孔直径 D が $0.06 \mu\text{m}$ 以上 $0.1 \mu\text{m}$ 以下 ($0.06 \mu\text{m} \leq D \leq 0.1 \mu\text{m}$) である範囲に含まれている。分布曲線のピークは、細孔直径 D が $0.07 \mu\text{m}$ 以上 $0.1 \mu\text{m}$ 以下 ($0.07 \mu\text{m} \leq D \leq 0.1 \mu\text{m}$) である範囲に含まれることが好ましい。分布曲線のピークが、細孔直径 D が $0.06 \mu\text{m}$ 以上 $0.1 \mu\text{m}$ 以下である範囲に含まれることによって、電極触媒層 1 2 は、電極触媒層 1 2 が十分なガス拡散性、および、排水性を備えるだけの空隙を含むことができる。

[0026] [条件 2]

電極触媒層 1 2 では、全ての細孔の細孔容積 V_p を積算した値が、第 1 積算容積 ($\sum V_{p1}$) である。細孔直径 D が 50nm 以下である細孔の細孔容積 V_p を積算した値が、第 2 積算容積 ($\sum V_{p2}$) である。条件 2 では、第 1 積算容積に対する第 2 積算容積の百分率 ($\sum V_{p2} / \sum V_{p1} \times 100$) が、 30% 以上 40% 以下である。なお、各積算容積は、各積算容積に対応する細孔直径 D の範囲において、細孔容積 V_p を積算することによって算出することができる。

[0027] [条件 3]

電極触媒層 1 2 では、細孔直径 D が 90nm 以上である細孔の細孔容積 V_p を積算した値が、第 3 積算容積 ($\sum V_{p3}$) である。条件 3 では、第 1 積算容積に対する第 3 積算容積の百分率 ($\sum V_{p3} / \sum V_{p1} \times 100$) が、

15%以上35%以下である。なお、第3積算容積は、細孔直径Dが90nm以上である範囲において、細孔容積 V_p を積算することによって、算出することができる。

[0028] 条件2, 3を満たす場合のように、電極触媒層12に含まれる細孔のなかでも、直径が相対的に大きい細孔が上述の割合で含まれることによって、電極触媒層12内において三相界面を維持しつつ、電極触媒層12におけるガスの拡散性と、生成水の排出性を高めることができる。また、電極触媒層12に含まれる細孔のなかでも、直径が相対的に小さい細孔が上述の割合で含まれることによって、電極触媒層12内において三相界面を維持しつつ、電極触媒層12におけるガスの拡散性と、生成水の排出性を高めることができる。

[0029] [条件4]

50nm以上80nm以下の各細孔直径は、第1の細孔直径である。3nmから第1の細孔直径までの細孔の細孔容積 V_p を積算した値は、累積細孔容積である。そして、第1積算容積に対する累積細孔容積の百分率が、累積細孔容積率である。条件4では、電極触媒層12において、各第1の細孔直径(μm)に対する累積細孔容積の分布を示す分布曲線の傾きが7以上14以下である。なお、当該分布曲線において、第1細孔直径は対数によって表現される。条件4を満たす電極触媒層12では、細孔直径が3nm以上80nm以下の相対的に小さい各直径の細孔が、発電性能の向上に要する各機能に適した割合で分布する。すなわち、電極触媒層12内において三相界面を維持しつつ、電極触媒層12におけるガスの拡散性と、生成水の排出性を高めることができる。

[0030] 電極触媒層12は、条件1から条件4に加えて、下記条件5を満たすことが好ましい。

[条件5]

条件5において、電極触媒層12の体積 V_0 に対して、電極触媒層12に含まれる全ての細孔の細孔容積を積算した積算容積 V の百分率($V/V_0 \times 10$

0 (%)) が、65%以上90%以下である。これによって、電極触媒層12は、より十分なガス拡散性、および、排水性を有することができる。なお、電極触媒層12の体積 V_0 は、水銀圧入法による測定に用いた電極触媒層12の面積と厚さとの積として得ることができる。

[0031] なお、電極触媒層12の厚さは、5 μm 以上30 μm 以下であることが好ましい。電極触媒層12の厚さが30 μm 以下であることによって、クラックが生じることが抑えられる。また、電極触媒層12を固体高分子形燃料電池に用いた場合に、ガスや生成した水の拡散性、および、導電性が低下することが抑えられ、ひいては、固体高分子形燃料電池の出力が低下することが抑えられる。また、電極触媒層12の厚さが5 μm 以上であることによって、電極触媒層12において厚さのばらつきが生じにくくなり、電極触媒層12に含まれる触媒物質21や高分子電解質23の分布が不均一になることが抑えられる。なお、電極触媒層12の表面におけるひび割れや、厚さの不均一性は、電極触媒層12を固体高分子形燃料電池の一部として使用し、かつ、固体高分子形燃料電池を長期に渡り運転した場合に、固体高分子形燃料電池の耐久性に悪影響を及ぼす可能性が高い点で、好ましくない。

[0032] 電極触媒層12の厚さは、例えば、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて電極触媒層12の断面を観察することで計測することができる。電極触媒層12の断面を露出させる方法には、例えば、イオンミリング、および、ウルトラマイクロトムなどの方法を用いることができる。電極触媒層12の断面を露出させるときには、電極触媒層12を冷却することが好ましい。これにより、電極触媒層12が含む高分子電解質23に対するダメージを軽減することができる。

[0033] [固体高分子形燃料電池の構成]

図3を参照して、膜電極接合体10を備える固体高分子形燃料電池の構成を説明する。以下に説明する構成は、固体高分子形燃料電池の一例における構成である。また、図3は、固体高分子形燃料電池が備える単セルの構成を示している。固体高分子形燃料電池は、複数の単セルを備え、かつ、複数の

単セルが積層された構成でもよい。

[0034] 図3が示すように、固体高分子形燃料電池30は、膜電極接合体10、一对のガス拡散層、および、一对のセパレーターを備えている。一对のガス拡散層は、酸素極側ガス拡散層31Cと燃料極側ガス拡散層31Aとである。一对のセパレーターは、酸素極側セパレーター32Cと燃料極側セパレーター32Aとである。

[0035] 酸素極側ガス拡散層31Cは、酸素極側電極触媒層12Cに接している。酸素極側電極触媒層12Cと酸素極側ガス拡散層31Cとが、酸素極（カソード）30Cを形成している。燃料極側ガス拡散層31Aは、燃料極側電極触媒層12Aに接している。燃料極側電極触媒層12Aと燃料極側ガス拡散層31Aとが、燃料極（アノード）30Aを形成している。

[0036] 高分子電解質膜11において、酸素極側電極触媒層12Cが接合された面が酸素極面であり、燃料極側電極触媒層12Aが接合された面が燃料極面である。酸素極面のなかで、酸素極側電極触媒層12Cによって覆われていない部分が外周部である。外周部には、酸素極側ガスケット13Cが位置している。燃料極面のなかで、燃料極側電極触媒層12Aによって覆われていない部分が外周部である。外周部には、燃料極側ガスケット13Aが位置している。ガスケット13C、13Aによって、各面の外周部からガスが漏れることが抑えられる。

[0037] 酸素極側セパレーター32Cと燃料極側セパレーター32Aとは、固体高分子形燃料電池30の厚さ方向において、膜電極接合体10、および、2つのガス拡散層31C、31Aから形成される多層体を挟んでいる。酸素極側セパレーター32Cは、酸素極側ガス拡散層31Cに対向している。燃料極側セパレーター32Aは、燃料極側ガス拡散層31Aに対向している。

[0038] 酸素極側セパレーター32Cにおいて対向する一对の面は、それぞれ複数の溝を有している。一对の面のなかで、酸素極側ガス拡散層31Cと対向する対向面が有する溝は、ガス流路32Cgである。一对の面のなかで、対向面とは反対側の面が有する溝は、冷却水流路32Cwである。

[0039] 燃料極側セパレーター 3 2 A において対向する一对の面は、それぞれ複数の溝を有している。一对の面のなかで、燃料極側ガス拡散層 3 1 A と対向する対向面が有する溝は、ガス流路 3 2 A g である。一对の面のなかで、対向面とは反対側の面が有する溝は、冷却水流路 3 2 A w である。

[0040] 各セパレーター 3 2 C, 3 2 A は、導電性を有し、かつ、ガスに対する不透過性を有した材料によって形成されている。

固体高分子形燃料電池 3 0 では、酸素極側セパレーター 3 2 C のガス流路 3 2 C g を通じて酸化剤が酸素極 3 0 C に供給される。また、固体高分子形燃料電池 3 0 では、燃料極側セパレーター 3 2 A のガス流路 3 2 A g を通じて燃料が燃料極 3 0 A に供給される。これにより、固体高分子形燃料電池 3 0 が発電を行う。なお、酸化剤には、例えば空気および酸素などを挙げることができる。燃料には、例えば水素を含む燃料ガス、および、有機物燃料などを挙げることができる。

[0041] 固体高分子形燃料電池 3 0 では、燃料極 3 0 A において、以下の反応式 (1) に示す反応が生じる。これに対して、酸素極 3 0 C において、以下の反応式 (2) に示す反応が生じる。

[0042] $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^- \dots$ 反応式 (1)

$1/2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O \dots$ 反応式 (2)

このように、本実施形態における固体高分子形燃料電池 3 0 とは、酸素極 3 0 C に対して酸素を含有するガスが供給されることによって、酸素極 3 0 C において水を生成する燃料電池である。

[0043] 上述したように、本実施形態における電極触媒層 1 2 は、燃料極側電極触媒層 1 2 A に適用することが可能であり、また、酸素極側電極触媒層 1 2 C に適用することが可能でもある。ここで、上記反応式 (2) によるように、酸素極 3 0 C において、酸素、プロトン、および、電子から水が生成される。酸素極 3 0 C において生成された水が酸素極 3 0 C 外に排出されない場合には、酸素極 3 0 C への酸素含有ガスの供給が水によって妨げられてしまう。これによって、固体高分子形燃料電池 3 0 の発電性能が低下してしまう。

この点で、本実施形態の電極触媒層 1 2 は、上述した各条件を満たすことによって、高い排水性を有することから、こうした電極触媒層 1 2 が酸素極 3 0 C が備える酸素極側電極触媒層 1 2 C に適用されることによって、固体高分子形燃料電池 3 0 の発電性能を高める効果を、より顕著に得ることができる。

[0044] [膜電極接合体の製造方法]

以下、上述した膜電極接合体の製造方法を説明する。

膜電極接合体 1 0 を製造するときには、まず、触媒物質 2 1、導電性担体 2 2、高分子電解質 2 3、および、繊維状物質 2 4 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成する。なお、繊維状物質 2 4 は、触媒インクが含む物質から省略されてもよい。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。

[0045] 触媒インクの分散媒には、触媒物質 2 1、導電性担体 2 2、高分子電解質 2 3、および、繊維状物質 2 4 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 2 3 を溶解することができる、または、高分子電解質 2 3 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く、水は高分子電解質 2 3 とのなじみがよい。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 2 3 が分離することによって触媒インク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。

[0046] 作成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 1 2 が形成される。基材には、高分子電解質膜 1 1、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 1 1 を基材として用いる場合には、例えば、高分子電解質膜 1 1 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 1 2 を形成する方法を用いることができる。

[0047] 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クを塗布した後に触媒インクを乾燥することによって、触媒層付き基材を作成する。その後、例えば、触媒層付き基材における電極触媒層 1 2 の表面と、高分子電解質膜 1 1 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 1 2 と高分子電解質膜 1 1 とを接合させる。高分子電解質膜 1 1 の両面に電極触媒層 1 2 を接合することによって、膜電極接合体 1 0 を製造することができる。

[0048] 触媒インク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。触媒インク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。

[0049] 転写用基材に電極触媒層 1 2 を形成する場合には、電極触媒層 1 2 の転写時に電極触媒層 1 2 に掛かる圧力や温度が膜電極接合体 1 0 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、多層体に掛かる圧力は、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 1 2 が過剰に圧縮されることが抑えられる。圧力が0.1MPa以上であることによって、電極触媒層 1 2 と高分子電解質膜 1 1 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 1 1 と電極触媒層 1 2 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 1 1、または、電極触媒層 1 2 が含む高分子電解質 2 3 のガラス転移点付近であることが好ましい。

[0050] 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-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。

[0051] 電極触媒層 1 2 の細孔の大きさおよび分布は、触媒インクの塗膜を加熱する温度、塗膜を加熱する速度、触媒インクが乾燥するまでの加圧条件、繊維状物質 2 4 の配合率、触媒インクの溶媒組成、触媒インクを調整するときの分散強度などを調整することによって調整することが可能である。例えば、繊維状物質 2 4 の配合率を高めるほど、分布曲線のピークに対応する細孔直径 D は大きくなり、第 1 積算容積に対する第 2 積算容積の割合は小さくなり、第 1 積算容積に対する第 3 積算容積の割合は多くなる。

[0052] 触媒物質 2 1 には、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、炭化物などを用いることができる。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。白金族以外の金属には、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、アルミニウムなどを用いることができる。

[0053] 導電性担体 22 には、導電性を有し、かつ、触媒物質 21 に侵食されることなく触媒物質 21 を担持することが可能な担体を用いることができる。導電性担体 22 には、カーボン粒子を用いることができる。カーボン粒子には、例えば、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、フラーレンを用いることができる。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 12 において密に詰まり過ぎず、これによって、電極触媒層 12 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 12 にクラックを生じさせることが抑えられる。

[0054] 高分子電解質膜 11 および電極触媒層 12 に含まれる高分子電解質には、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。

[0055] 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 12 に含まれる高分子電解質 23 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 12 との界面における界面抵抗や、湿度が変化した場合における高分子電解質膜 11 と電極触媒層 12 とでの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 12 に含まれる高分子電解質 23 とは、互いに同じ電解質であるか、類似の電解質であることが好ましい。

- [0056] 繊維状物質 24 には、電子伝導性繊維およびプロトン伝導性繊維を用いることができる。電子伝導性繊維には、カーボンファイバー、カーボンナノチューブ、カーボンナノホーン、および、導電性高分子ナノファイバーなどを挙げることができる。導電性や分散性の観点から、カーボンナノファイバーを繊維状物質 24 として用いることが好ましい。
- [0057] 触媒能を有する電子伝導性繊維は、貴金属によって形成される触媒の使用量を低減できる点でより好ましい。電極触媒層 12 が酸素極を構成する電極触媒層 12 として用いられる場合には、触媒能を有する電子伝導性繊維には、カーボンナノファイバーから作製したカーボンアロイ触媒を挙げることができる。触媒能を有する電子伝導性繊維は、燃料極用の電極活物質をから形成される繊維であってもよい。電極活物質には、T a、N b、T i、および、Z r から構成される群から選択される少なくとも一つの遷移金属元素を含む物質を用いることができる。遷移金属元素を含む物質には、遷移金属元素の炭窒化物の部分酸化物、または、遷移金属元素の導電性酸化物、および、遷移金属元素の導電性酸窒化物を挙げることができる。
- [0058] プロトン伝導性繊維は、プロトン伝導性を有する高分子電解質から形成される繊維であればよい。プロトン伝導性繊維を形成するための材料には、フッ素系高分子電解質、および、炭化水素系高分子電解質などを用いることができる。フッ素系高分子電解質には、例えば、デュポン社製の N a f i o n (登録商標)、旭硝子(株)製の F l e m i o n (登録商標)、旭化成(株)製の A c i p l e x (登録商標)、および、ゴア社製の G o r e S e l e c t (登録商標)などを用いることができる。炭化水素系高分子電解質には、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、スルホン化ポリイミド、および、酸ドープ型ポリベンゾアゾール類などの電解質を用いることができる。
- [0059] 繊維状物質 24 には、上述した繊維のうちの一つのみが用いられてもよいし、二種以上が用いられてもよい。繊維状物質 24 として、電子伝導性繊維

とプロトン伝導性繊維とを併せて用いてもよい。繊維状物質24は、上述した繊維状物質24のなかでも、カーボンナノファイバー、カーボンナノチューブ、および、電解質繊維から構成される群から選択される少なくとも1つを含むことが好ましい。

[0060] 繊維状物質24の繊維径は、0.5nm以上500nm以下であることが好ましく、5nm以上200nm以下であることがより好ましい。繊維径を0.5nm以上500nm以下の範囲に設定することにより、電極触媒層12内の空隙を増加させることができ、ひいては、固体高分子形燃料電池30の出力を高めることが可能である。繊維状物質24の繊維長は、1 μ m以上50 μ m以下であることが好ましく、1 μ m以上20 μ m以下であることがより好ましい。繊維長を1 μ m以上50 μ m以下の範囲に設定することにより、電極触媒層12の強度を高めることができ、ひいては、電極触媒層12を形成するときに、電極触媒層12にクラックが生じることが抑えられる。加えて、電極触媒層12内の空隙を増加させることができ、ひいては、固体高分子形燃料電池30の出力を高めることが可能である。

[0061] [実施例]

図4および図5を参照して、膜電極接合体の実施例を説明する。

[実施例1]

白金担持カーボン触媒（TEC10E50E、田中貴金属工業（株）製）、水、1-プロパノール、高分子電解質（ナフィオン（登録商標）分散液、和光純薬工業（株）製）、および、カーボンナノファイバー（VGCF（登録商標）-H、昭和電工（株）製）を混合した。なお、白金担持カーボン触媒において、白金触媒がカーボン粒子に担持されている。カーボン粒子の質量と高分子電解質の質量との比を1：1に設定した。そして、混合物に対して遊星型ボールミルを用いて60分間にわたって300rpmで分散処理を行った。その際に、直径が5mmである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。これにより、触媒インクを調製した。なお、高分子電解質の質量はカーボン粒子の質量に対して100質量%であり、繊維状物

質の質量はカーボン粒子の質量に対して100質量%であり、分散媒中の水の割合は50質量%であり、触媒インクにおける固形分含有量が10質量%であるように触媒インクを調整した。

[0062] 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）の両面にスリットダイコーターを用いて塗布することによって塗膜を形成した。なお、高分子電解質膜のカソード面には触媒インクの厚さが150 μm となるように、また、アノード面には触媒インクの厚さが100 μm となるように、触媒インクを高分子電解質膜に塗布した。次いで、塗膜が形成された高分子電解質膜を80度の温風オーブンに配置し、塗膜のタックがなくなるまで塗膜を乾燥させた。これにより、実施例1の膜電極接合体を得た。

[0063] [実施例2]

触媒インクを調製するとき、カーボンナノファイバー（VGCF（登録商標）-H、昭和電工（株）製）のかわりに多層カーボンナノチューブ（直径60-100nm、東京化成工業（株）製）を用いた以外は、実施例1と同様の方法によって、実施例2の膜電極接合体を得た。

[0064] [実施例3]

実施例1と同様の方法によって、触媒インクを調製した。触媒インクを、PTFEフィルムの表面にスリットダイコーターを用いて塗布することによって塗膜を形成した。次いで、80度の温風オーブンに配置し、塗膜のタックがなくなるまで塗膜を乾燥させた。これにより、触媒層付き基材を得た。酸素極側電極触媒層を含む基材と、燃料極側電極触媒層を含む基材とを準備した。なお、高分子電解質膜のカソード面には触媒インクの厚さが150 μm となるように、また、アノード面には触媒インクの厚さが60 μm の厚みとなるように、触媒インクを高分子電解質膜に塗布した。そして、高分子電解質膜（ナフィオン（登録商標）211、Dupont社製）における一对の面に対し、触媒層付き基材が1つずつ各面に対向するように配置し、積層体を形成した。120 $^{\circ}\text{C}$ 、5MPaの条件で積層体をホットプレスすること

によって、高分子電解質膜に2つの電極触媒層を接合した。次いで、各電極触媒層からPTFEフィルムを剥離することによって、実施例3の膜電極接合体を得た。

[0065] [比較例1]

酸素極側電極触媒層を形成するときに、触媒インクの塗布量を実施例1の3倍とした以外は、実施例1と同様の方法によって、比較例1の膜電極接合体を得た。

[0066] [比較例2]

触媒インクを調製するときに、固形分比率を実施例1の2分の1とした以外は、実施例1と同様の方法によって、比較例2の膜電極接合体を得た。

[0067] [比較例3]

触媒インクを調製するときに、カーボンナノファイバーを添加しなかった以外は、実施例1と同様の方法によって、比較例3の膜電極接合体を得た。

[0068] [比較例4]

触媒インクを調製するときに、カーボンナノファイバーの量を実施例1の2倍とした以外は、実施例1と同様の方法によって、比較例4の膜電極接合体を得た。

[0069] [比較例5]

触媒インクを調製するときに、カーボンナノファイバーの量を実施例1の3倍とした以外は、実施例1と同様の方法によって、比較例5の膜電極接合体を得た。

[0070] [細孔容積 V_p に基づく数値の算出]

細孔容積 V_p の分布は、水銀圧入法により測定した。具体的には、高分子電解質膜に酸素極側電極触媒層のみが形成された膜電極接合体を用いて、自動ポロシメーター（マイクロメリティックス社製、オートポア1V9510）を用いて、細孔容積 V_p を測定した。測定セルの容積は約 5 cm^3 であり、水銀圧入の圧力を 3 kPa から 400 MPa まで昇圧した。これにより、各圧力における水銀の圧入量、つまり細孔容積 V_p を得た。水銀圧入の圧力を

Washburnの式を用いて細孔直径 D に換算し、細孔直径 D に対する細孔容積 V_p の分布関数 $dV_p/d\log D$ のプロットを作成した。なお、表面張力 γ を 0.48 N/m とし、かつ、接触角 θ を 130° とした。そして、このプロットのピークに対応する細孔直径 D を細孔直径 D_p として読み取った。

[0071] 次に、細孔直径 D が 3 nm 以上 $5.5\ \mu\text{m}$ 以下である全ての細孔の容積を積算して第1積算容積を算出した。また、細孔直径 D が 90 nm 以上である細孔の容積を積算して第3積算容積を算出した。そして、第3積算容積を第1積算容積で除算し、かつ、除算した値を 100 倍することによって、第1積算容積に対する第3積算容積の百分率 $R(L)$ を算出した。また、細孔直径 D が 50 nm 以下である細孔の細孔容積を積算して第2積算容積を算出した。そして、第2積算容積を第1積算容積で除算し、かつ、除算した値を 100 倍することによって、第1積算容積に対する第2積算容積の百分率 $R(S)$ を算出した。さらに、細孔容積 V の測定に用いた電極触媒層の面積と厚さを乗算して、電極触媒層の体積 V_0 を算出した。そして、電極触媒層の体積 V_0 に対する第1積算容積 V の百分率 V/V_0 を算出した。

[0072] [電極触媒層の厚さ計測]

走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて電極触媒層の断面を観察することによって、電極触媒層の厚さを計測した。具体的には、電極触媒層の断面を、走査型電子顕微鏡 ((株) 日立ハイテクノロジーズ製、FE-SEM S-4800) を用いて、 1000 倍の倍率で観察した。電極触媒層の断面における 30 カ所の観察点において電極触媒層の厚さを計測した。 30 カ所の観察点における厚さの平均値を電極触媒層の厚さとした。

[0073] [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) が刊行した小冊子である「セル評価解析プロトコル」に準拠する方法を用いた。膜電極接合体の各面に、ガス拡散層、ガスケット、および、セパレータを配置し、所定の面圧となるように締め付けたJAR I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」に記載された方法に準拠してI-V測定を実施した。このときの条件を標準条件に設定した。また、アノードの相対湿度とカソードの相対湿度とをRH100%としてI-V測定を実施した。このときの条件を高湿条件に設定した。

[0074] [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」に記載の湿度サイクル試験によって耐久性を測定した。

[0075] [比較結果]

実施例1から実施例3の膜電極接合体が備える電極触媒層、および、比較例1から比較例5の膜電極接合体が備える電極触媒層の各々について、以下の項目における結果は、表1に示す通りであった。すなわち、各電極触媒層において、細孔容積 V_p の分布曲線におけるピークでの細孔直径 D_p 、第1積算容積に対する第3積算容積の百分率 $R(L)$ (%)、および、第1積算容積に対する第2積算容積の百分率 $R(S)$ (%)は、表1に示す通りであった。また、各電極触媒層において、電極触媒層の体積 V_0 に対する第1積算容積 V の百分率 V/V_0 (%)、および、電極触媒層の厚さ T (μm)は、表1に示す通りであった。また、実施例1から実施例3の膜電極接合体を備える固体高分子形燃料電池、および、比較例1から比較例5の膜電極接合体を備える固体高分子形燃料電池の各々について、発電性能、および、耐久性を測定した結果は、表1に示す通りであった。

[0076] 発電性能において、標準条件では、単セルにおいて、電圧が0.6Vのときの電流が25A以上である場合を「○」に設定し、25A未満である場合を「×」に設定した。また、高湿条件では、単セルにおいて、電圧が0.6Vのときの電流が30A以上である場合を「○」に設定し、30A未満である場合を「×」に設定した。耐久性において、8000サイクル後の水素クロスリーク電流が初期値の10倍未満である場合を「○」に設定し、10倍以上である場合を「×」に設定した。

[0077] 実施例1から実施例3の電極触媒層、および、比較例1から比較例5の電極触媒層の各々において、細孔容積 V_p の分布曲線は、図4に示す通りであった。また、実施例1から実施例3の電極触媒層、および、比較例1から比較例5の電極触媒層の各々において、累積細孔容積率と、細孔直径 D との関係を示すグラフは、図5に示す通りであった。

[0078] [表1]

	D_p (μm)	R(L) (%)	R(S) (%)	V/V_0 (%)	T (μm)	発電性能		耐久性
						標準	高湿	
実施例1	0.074	33	31	85	15	○	○	○
実施例2	0.066	24	35	80	12	○	○	○
実施例3	0.074	21	36	74	13	○	○	○
比較例1	0.051	12	55	60	34	○	×	○
比較例2	0.059	9	56	60	12	○	×	×
比較例3	0.053	12	56	70	11	○	×	×
比較例4	0.126	50	25	60	20	×	○	○
比較例5	0.138	48	27	65	12	×	×	×

[0079] 表1が示すように、実施例1から実施例3のいずれにおいても、細孔容積 V_p の分布曲線におけるピークが、細孔直径 D_p が $0.06\mu\text{m}$ 以上 $0.1\mu\text{m}$ 以下である範囲に含まれることが認められた。実施例1から実施例3のいずれにおいても、第1積算容積に対する第3積算容積の百分率R(L)が、 15% 以上 35% 以下の範囲に含まれることが認められ、また、第1積算容積に対する第2積算容積の百分率R(S)が、 30% 以上 40% 以下の範囲に含まれることが認められた。

[0080] 実施例1から実施例3のいずれにおいても、電極触媒層の体積に対する細孔容積の積算値の百分率が、 65% 以上 90% 以下であることが認められた。実施例1から実施例3のいずれにおいても、第1の細孔直径(μm)に対する累積細孔容積の分布を示す分布曲線の傾きが、 7 以上 14 以下であることが認められた。

[0081] 実施例1から実施例3のいずれにおいても、電極触媒層の厚さが、 $5\mu\text{m}$

以上 $30\ \mu\text{m}$ 以下の範囲に含まれることが認められた。さらに、実施例1から実施例3のいずれにおいても、測定時の条件に関わらず発電性能が「○」であり、かつ、耐久性が「○」であることが認められた。すなわち、実施例1から実施例3の膜電極接合体は、発電性能および耐久性に優れた燃料電池を構成することが可能な膜電極接合体であることが認められた。

[0082] 一方で、比較例1から比較例5のいずれにおいても、細孔容積 V_p の分布曲線におけるピークが、細孔直径 D_p が $0.06\ \mu\text{m}$ 以上 $0.1\ \mu\text{m}$ 以下である範囲には含まれないことが認められた。比較例1から比較例5のいずれにおいても、第1積算容積に対する第3積算容積の百分率 $R(L)$ が、 15% 以上 35% 以下の範囲に含まれないことが認められた。比較例1から比較例5のいずれにおいても、第1積算容積に対する第2積算容積の百分率 $R(S)$ が、 30% 以上 40% 以下の範囲に含まれないことが認められた。

[0083] 比較例3, 5では、電極触媒層の体積に対する細孔容積の積算値の百分率が、 65% 以上 90% 以下に含まれる一方で、比較例1, 2, 4では、電極触媒層の体積に対する細孔容積の百分率が、 60% であることが認められた。比較例1では、電極触媒層の厚さが $30\ \mu\text{m}$ を超えることが認められた一方で、比較例2から比較例5では、電極触媒層の厚さが、 $5\ \mu\text{m}$ 以上 $30\ \mu\text{m}$ 以下の範囲に含まれることが認められた。

[0084] 比較例1から比較例5において、標準条件および高温条件の少なくともいずれかにおいて、発電性能が「×」であることが認められた。また、比較例2, 3, 5については、耐久性も「×」であることが認められた。このように、比較例1から比較例5によれば、上述した各実施例に比べて、少なくとも発電性能が低下し、耐久性が低下する場合もあることが認められた。

[0085] 以上説明したように、電極触媒層、膜電極接合体、および、燃料電池の第1実施形態によれば、以下に列挙する効果を得ることができる。

(1) 細孔直径 D に対する細孔容積 V_p の分布を示す分布曲線のピークにおいて細孔直径 D が $0.06\ \mu\text{m}$ 以上 $0.1\ \mu\text{m}$ 以下である場合には、電極触媒層12が十分なガス拡散性、および、排水性を備えるだけの空隙が含ま

れて、発電性能が向上可能である。

[0086] (2) 第1積算容積に対する第2積算容積の百分率が、30%以上40%以下である場合には、電極触媒層12において三相界面を維持しつつ、ガスの拡散性と、生成水の排出性を高めることが可能であって、それによって、発電性能が向上可能である。

[0087] (3) 第1積算容積に対する第3積算容積の百分率が、15%以上35%以下である場合には、三相界面を維持しつつ、ガスの拡散性と、生成水の排出性を高めることが可能であって、それによって、発電性能が向上可能である。

[0088] (4) 各第1の細孔直径(μm)に対する累積細孔容積の分布を示す分布曲線の傾きが7以上14以下である場合には、三相界面を維持しつつ、ガスの拡散性と、生成水の排出性を高めることが可能であって、それによって、発電性能が向上可能である。

[0089] [第2実施形態]

図6から図8を参照して、電極触媒層、膜電極接合体、および、固体高分子形燃料電池の第2実施形態を説明する。第2実施形態では、第1実施形態と比べて、電極触媒層の構成が異なっている。そのため以下では、こうした相違点を詳しく説明する一方で、第2実施形態において第1実施形態と共通する構成には同一の符号を用いることによって、当該構成についての詳しい説明を省略する。また、以下では、電極触媒層、および、実施例を順に説明する。

[0090] [電極触媒層]

図6から図8を参照して、電極触媒層の構成を説明する。なお、以下に説明する電極触媒層は、酸素極側電極触媒層12Cおよび燃料極側電極触媒層12Aの両方に適用される構成であるが、酸素極側電極触媒層12Cおよび燃料極側電極触媒層12Aのいずれか一方のみに、以下の構成が適用されてもよい。

[0091] 本実施形態において、電極触媒層12は、第1実施形態の電極触媒層12

と同様、触媒物質 2 1、導電性担体 2 2、高分子電解質 2 3、および、繊維状物質 2 4 を含んでいる。触媒物質 2 1 は、導電性担体 2 2 に担持されている。電極触媒層 1 2 の中で触媒物質 2 1、導電性担体 2 2、高分子電解質 2 3、および、繊維状物質 2 4 が存在しない部分が空隙である。触媒担体は、導電性担体 2 2 と、導電性担体 2 2 に担持された触媒物質 2 1 とから構成される。本実施形態では、空隙のなかで、3 nm 以上 5.5 μm 以下の直径を有する空隙を細孔と定義する。

[0092] 電極触媒層 1 2 において、水銀圧入法によって測定された細孔容積 V_p から算出された細孔の直径が細孔直径 D である。なお、細孔直径 D は、水銀圧入法により得られる円筒モデル化した細孔の直径 D と定義される。本実施形態において、細孔直径 D は 3 nm 以上 5.5 μm 以下の範囲に含まれる。

[0093] 電極触媒層 1 2 における細孔容積 V_p のなかで最大となる値は、最大容積 V_{max} であり、最大容積 V_{max} を有した細孔での細孔直径 D は、最大容積直径 D_{max} である。本実施形態では、電極触媒層 1 2 における各細孔容積 V_p に対して、細孔容積 V_p の最小値を 0 とし、最大容積 V_{max} を 1 とする正規化（比例変換）が行われる。

[0094] 電極触媒層 1 2 において、細孔直径 D に対する細孔容積 V_p の分布（細孔容積分布）は、第 1 ピークトップ（ V_{max} , D_{max} ）を有する。さらに、電極触媒層 1 2 の細孔容積分布は、下記条件 6 を満たす。そして、電極触媒層 1 2 の細孔容積分布が条件 6 を満たすことによって、電極触媒層 1 2 には、十分なガス拡散性、および、排水性を備えた空隙が形成される。

[0095] [条件 6]

細孔容積分布は、最大容積直径 D_{max} よりも小さい領域、かつ、細孔容積 V_p が 0.2 以上となる領域にショルダーピーク点（ D_i , V_i ）を有する。

[0096] 以下では、図 6 から図 8 に示すように、横軸を細孔直径 D 、縦軸を細孔容積 V_p とし、上述した正規化後の分布を用いて説明する。図 6 は、繊維状物質 2 4 を含まない電極触媒層 1 2 の細孔容積分布である。図 7 は、本実施形

態に係る電極触媒層 1 2 の細孔容積分布の一例である。図 8 は、本実施形態に係る電極触媒層 1 2 の細孔容積分布の他の例である。

[0097] 図 6 が示す細孔容積分布には、ショルダーピーク点が認められない、あるいは、最大容積直径 D_{max} よりも小さい領域にショルダーピーク点は認められない。これに対して、図 7 が示す分布には、最大容積直径 D_{max} より小さい領域、かつ、細孔容積 V_p が 0.2 以上となる領域にショルダーピーク点が認められる。図 7 では理解を容易にするためショルダーピーク点を円で囲っている。

[0098] ショルダーピークは、細孔容積分布において、大きさが異なる 2 つ以上のピークが重なることによって出現する。ショルダーピークは、第 1 ピークトップ (V_{max} , D_{max}) を頂点とするピークの一部となって現れる。

[0099] 図 7 が示すように、極大点であるピークトップを有したショルダーピークでは、そのショルダーピークにおけるピークトップがショルダーピーク点 (V_i , D_i) である。

[0100] 一方、図 8 が示すように、極大点であるピークトップを有しないショルダーピークでは、まず、第 1 ピークトップ (V_{max} , D_{max}) を頂点とする第 1 ピークの近似曲線が算出される。第 1 ピークの近似には、ガウス関数を用いられる。次いで、近似曲線における細孔直径 D_p のときの細孔容積 (第 1 細孔容積 V_{p1}) と、細孔容積分布における細孔直径 D_p のときの細孔容積 V_p との差分値 ($V_p - V_{p1}$) が算出される。そして、差分値 ($V_p - V_{p1}$) が最大値を得るときの細孔直径 D_p が、特異細孔直径 D_i として定められ、このときの V_p が細孔容積 V_i として定められる。すなわち、ショルダーピーク点 (V_i , D_i) が定められる。この際、0.01 以下の差分値 ($V_p - V_{p1}$) は、微差であり、ショルダーピークによる機能が発揮され難く、ショルダーピーク点 (V_i , D_i) の特定には用いられない。

[0101] 細孔容積分布が複数のショルダーピークを含むとき、複数のショルダーピークの中で、第 1 ピークトップ (V_{max} , D_{max}) に最も近いショルダーピークでショルダーピーク点 (V_i , D_i) が定められる。

- [0102] なお、ピークトップ (V_{max} , D_{max}) を頂点とする第1ピークは、細孔容積分布をガウス関数とした近似方法や、細孔容積分布をローレンツ関数とした近似方法などによって得られる。ローレンツ関数はガウス関数と比較してすそのが広がる傾向があるため、本実施形態においては、ガウス関数が用いられる。
- [0103] 最大容積 V_{max} は、繊維状物質 24 の配合比や直径や長さなどの性状、および、この性状と触媒担体の性状との相互作用に起因する。特異細孔容積 V_i は、触媒担体の配合比や大きさなどの性状、および、この性状と繊維状物質 24 の性状との相互作用に起因する。本実施形態では、触媒担体の性状に由来するショルダーピーク点 (D_i , V_i) と、繊維状物質 24 の性状に由来した第1ピークトップ (V_{max} , D_{max}) とが上記条件を満たすように、繊維状物質 24 と触媒担体とが組み合わせられている。これによって、細孔直径 D に対する細孔容積 V_p の分布は不均一となり、三相界面を維持しつつ、ガスの拡散性や生成水の排出性が向上する。
- [0104] なお、特異細孔容積 V_i が 0.2 以下に存在すると、細孔容積分布がピーク点を頂点とする単調な正規分布となってしまう、細孔直径 D の分布を部分的に不均一にすることが難しい。また、特異細孔容積 V_i が最大容積 V_{max} よりも大きくなると、最大容積直径 D_{max} よりも小さい特異細孔直径 D_i の細孔容積 V_p が電極触媒層 12 の大部分を占めることになり、十分なガス拡散性および排水性を得られなくなる。特異細孔容積 V_i は 0.3 以上 0.8 以下の範囲内にあることがより好ましく、0.45 以上 0.7 以下の範囲内であることが特に好ましい。これらの範囲内にショルダーピーク点 (V_i , D_i) が存在することによって、細孔容積分布が単調な正規分布形状となることをより効果的に抑えることができる。
- [0105] 特異細孔直径 D_i は、 $0.03 \mu\text{m}$ 以上 $0.06 \mu\text{m}$ 以下であり、最大容積直径 D_{max} は、 $0.06 \mu\text{m}$ 以上 $0.1 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。特異細孔容積 V_i と最大容積 V_{max} が上記範囲内であることで、繊維状物質 24 に起因して細孔が相対的に疎で大きい領域と、触媒担体に起因して

細孔が相対的に密で小さい領域との両立が図られて、ガス拡散性と排水性を向上することができる。

[0106] 特異細孔直径 D_i と最大容積直径 D_{max} との差 ($D_{max} - D_i$) は、 $0.02 \mu m$ 以上であることが好ましい。差 ($D_{max} - D_i$) が $0.02 \mu m$ 以上である構成では、細孔容積分布が多峰性に近づくため、十分なガス拡散性、および、排水性が得られやすい。なお、差 ($D_{max} - D_i$) が $0.07 \mu m$ よりも大きい構成では、細孔の粗密差が大きくなるため、高温環境下においては良好な発電性能を得られるものの、低温環境下では発電性能が低下する傾向にある。

[0107] 第1ピークトップ (V_{max} , D_{max}) を頂点とする第1ピーク (近似曲線) の細孔容積 V_{p1} と、細孔容積分布における細孔容積 V_p との差分値 ($V_p - V_{p1}$) は、ショルダーピーク点 (V_i , D_i) において、 0.03 以上であることが好ましく、より好ましくは 0.06 以上である。差分値 ($V_p - V_{p1}$) が 0.03 以上である構成では、細孔容積分布が多峰性になりやすい。なお、差分値 ($V_p - V_{p1}$) の上限値は、繊維状物質 24 に起因して細孔が相対的に疎で大きい領域と、触媒担体に起因して細孔が相対的に密で小さい領域のバランスをとるうえで、 0.2 以下であることがより好ましい。

[0108] 上述したように、固体高分子形燃料電池 30 では、燃料極 30A において、上記反応式 (1) に示す反応が生じる。これに対して、酸素極 30C において、上記反応式 (2) に示す反応が生じる。そのため、第1実施形態の電極触媒層 12 と同様、本実施形態の電極触媒層 12 は、上述した各条件を満たすことによって、高い排水性を有することから、こうした電極触媒層 12 が酸素極 30C が備える電極触媒層 12 に適用されることが好ましい。これによって、固体高分子形燃料電池 30 の発電性能を高める効果を、より顕著に得ることができる。

[0109] なお、例えば、触媒担体の配合率を高めるほど、ショルダーピーク点 (V_i , D_i) が出現しやすい一方で、触媒担体の配合率が過剰に高い場合には

、最大容積直径 D_{max} よりも大きい領域にショルダーピークが出現する。例えば、繊維状物質 24 を配合すると、ショルダーピーク点 (V_i, D_i) が出現しやすい一方で、繊維状物質 24 の配合率が過剰に高い場合には、分布がブロードとなりショルダーピークが出現しない。例えば、触媒担体のサイズを繊維状物質 24 の直径よりも小さくするほど、ショルダーピーク点 (V_i, D_i) は、低細孔直径側にシフトする。

[0110] [実施例]

[実施例 4]

白金担持カーボン触媒 (TEC10E50E、田中貴金属工業 (株) 製)、水、1-プロパノール、高分子電解質 (ナフィオン (登録商標) 分散液、和光純薬工業 (株) 製)、および、カーボンナノファイバー (VGCF (登録商標) -H、昭和電工 (株) 製) を混合した。なお、白金担持カーボン触媒において、白金触媒がカーボン粒子に担持されている。カーボン粒子の質量と高分子電解質の質量との比を 1 : 1 に設定した。そして、混合物に対して遊星型ボールミルを用いて 60 分間にわたって 300 rpm で分散処理を行った。その際に、直径が 5 mm である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。これにより、触媒インクを調製した。なお、高分子電解質の質量はカーボン粒子の質量に対して 100 質量% であり、繊維状物質の質量はカーボン粒子の質量に対して 100 質量% であり、分散媒中の水の割合は 50 質量% であり、触媒インクにおける固形分含有量が 10 質量% であるように触媒インクを調整した。

[0111] 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) の両面にスリットダイコーターを用いて塗布することによって塗膜を形成した。なお、高分子電解質膜のカソード面には触媒インクの厚さが $150 \mu\text{m}$ となるように、また、アノード面には触媒インクの厚さが $100 \mu\text{m}$ となるように、触媒インクを高分子電解質膜に塗布した。次いで、塗膜が形成された高分子電解質膜を 80 度の温風オーブンに配置し、塗膜のタックがなくなるまで塗膜を乾燥させた。これにより、実施例 4 の膜電極接合

体を得た。

[0112] [実施例5]

カーボンナノファイバーに代えて多層カーボンナノチューブ（直径60-100nm、東京化成工業（株）製）を用いた以外は、実施例4と同様の方法によって実施例5の膜電極接合体を得た。

[0113] [実施例6]

触媒インクを調製するとき、カーボンナノファイバーの量を実施例4の2分の1とした以外は、実施例4と同様の方法によって、実施例6の膜電極接合体を得た。

[0114] [実施例7]

実施例4と同様の方法によって、触媒インクを調製した。触媒インクを、PTFEフィルムの表面にスリットダイコーターを用いて塗布することによって塗膜を形成した。次いで、80度の温風オーブンに配置し、塗膜のタックがなくなるまで塗膜を乾燥させた。これにより、触媒層付き基材を得た。酸素極側電極触媒層を含む基材と、燃料極側電極触媒層を含む基材とを準備した。なお、高分子電解質膜のカソード面には触媒インクの厚さが150 μ mとなるように、また、アノード面には触媒インクの厚さが60 μ mとなるように、触媒インクを高分子電解質膜に塗布した。そして、高分子電解質膜（ナフィオン（登録商標）211、Dupont社製）における一对の面に対し、触媒層付き基材が1つずつ各面に対向するように配置し、積層体を形成した。120 $^{\circ}$ C、5MPaの条件で積層体をホットプレスすることによって、高分子電解質膜に2つの電極触媒層を接合した。次いで、各電極触媒層からPTFEフィルムを剥離することによって、実施例7の膜電極接合体を得た。

[0115] [実施例8]

触媒インクを調製するとき、カーボンナノファイバーの量を実施例4の2倍に変更した以外は、実施例4と同様の方法によって、実施例8の膜電極接合体を得た。

[0116] [比較例6]

カーボンナノファイバーに代えてカーボンナノチューブ（NC7000、Nanocyl社製）を用いた以外は、実施例4と同様の方法によって、比較例6の膜電極接合体を得た。

[0117] [比較例7]

触媒インクを調製するとき、カーボンナノファイバーを添加しなかった以外は、実施例4と同様の方法によって、比較例7の膜電極接合体を得た。

[0118] [比較例8]

触媒インクを調製するとき、カーボンナノファイバーの量を実施例4の10分の1とした以外は、実施例4と同様の方法によって、比較例8の膜電極接合体を得た。

[0119] [細孔容積分布]

細孔容積分布は、水銀圧入法により測定した。具体的には、高分子電解質膜に酸素極側電極触媒層のみが形成された膜電極接合体を用いて、自動ポロシメーター（マイクロメリティックス社製、オートポア1V9510）を用いて、細孔容積 V_p を測定した。測定セルの容積は約 5 cm^3 であり、水銀圧入の圧力を 3 kPa から 400 MPa まで昇圧した。これにより、各圧力における水銀の圧入量、つまり細孔容積 V_p を得た。水銀圧入の圧力を $Washburn$ の式を用いて細孔直径 D に換算し、細孔直径 D に対する細孔容積 V_p の分布関数 $dV_p/d\log D$ のプロットを作成した。なお、表面張力 γ を 0.48 N/m とし、かつ、接触角 θ を 130° とした。このプロットが細孔容積分布であり、細孔容積分布の正規化を行った。

[0120] 正規化後の細孔容積分布から最大容積 V_{max} と最大容積直径 D_{max} を検出した。なお、最大容積 V_{max} は正規化後であるため1である。次に、細孔容積分布を用いて、特異細孔容積 V_i 、特異細孔直径 D_i 、および、差分值 $(V_p - V_{p1})$ を検出した。

[0121] [電極触媒層の厚さ計測]

走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて電極触媒層の断面を観察することに

よって、電極触媒層の厚さを計測した。具体的には、電極触媒層の断面を、走査型電子顕微鏡（（株）日立ハイテクノロジーズ製、FE-SEM S-4800）を用いて、1000倍の倍率で観察した。電極触媒層の断面における30カ所の観察点において電極触媒層の厚さを計測した。30カ所の観察点における厚さの平均値を電極触媒層の厚さとした。

[0122] [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）が刊行した小冊子である「セル評価解析プロトコル」に準拠する方法を用いた。膜電極接合体の各面に、ガス拡散層、ガスケット、および、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」に記載された方法に準拠してI-V測定を実施した。このときの条件を標準条件に設定した。また、アノードの相対湿度とカソードの相対湿度とをRH100%としてI-V測定を実施した。このときの条件を高湿条件に設定した。

[0123] [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」に記載の湿度サイクル試験によって耐久性を測定した。

[0124] [比較結果]

実施例4から8、および、比較例6から8の膜電極接合体を備えた燃料電池のそれぞれの測定結果と、発電性能と、耐久性とを表1に示す。

[0125] 発電性能において、標準条件では、単セルにおいて、電圧が0.6Vのときの電流が25A以上である場合を「○」に設定し、25A未満である場合を「×」に設定した。また、高湿条件では、単セルにおいて、電圧が0.6Vのときの電流が30A以上である場合を「○」に設定し、30A未満である場合を「×」に設定した。耐久性において、8000サイクル後の水素クロスリーク電流が初期値の10倍未満である場合を「○」に設定し、10倍以上である場合を「×」に設定した。

[0126] [表2]

	D _{max} (μm)	V _i	D _i (μm)	D _{max} -D _i (μm)	V _i -f(D _i)	T (μm)	発電性能		耐久性
							標準	高湿	
実施例4	0.074	0.59	0.043	0.031	0.10	15	○	○	○
実施例5	0.070	0.52	0.042	0.028	0.09	12	○	○	○
実施例6	0.066	0.50	0.042	0.024	0.07	13	○	○	○
実施例7	0.072	0.52	0.042	0.030	0.08	13	○	○	○
実施例8	0.126	0.42	0.045	0.081	0.04	20	×	○	○
比較例6	0.055	-	-	-	-	12	○	×	×
比較例7	0.050	-	-	-	-	11	○	×	×
比較例8	0.054	-	-	-	-	12	○	×	×

[0127] 表2に示すように、実施例4から8のいずれも、細孔容積分布の最大容積直径D_{max}よりも小さい領域、かつ、細孔容積V_pが0.2以上となる領域に、条件を満たすショルダーピーク点(V_i, D_i)が認められた。そして、高湿下での発電性能、および、耐久性が「○」であることが認められた。すなわち、実施例4から8においては、高湿下での発電性能、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。

[0128] 一方、比較例においては、比較例6から8のいずれも、細孔容積分布の最大容積直径D_{max}よりも小さい領域、かつ、細孔容積V_pが0.2以上となる領域にショルダーピーク点(V_i, D_i)が認められなかった。そして、高湿下での発電性能について「×」であることが認められた。

[0129] 言い換えれば、比較例6、8では、ショルダーピーク点(V_i, D_i)が検出されず、また、比較例7では、最大容積V_{max}が触媒担体に由来したものであるから、細孔直径Dに対する細孔容積V_pの分布の不均一さが、高湿下で発電性能が向上される程度にまで至っていない。これに対して、実施例4から8では、ショルダーピーク点(V_i, D_i)が検出されて、細孔直径Dに対する細孔容積V_pの分布の不均一さが、高湿下で発電性能が向上される程度に到達している。

[0130] 以上説明したように、電極触媒層、膜電極接合体、および、燃料電池の第

2実施形態によれば、以下に列挙する効果を得ることができる。

(5) 細孔容積分布の中に、最大容積直径 D_{max} よりも小さく、かつ、細孔容積 V_p が0.2以上である領域に、ショルダーピーク点(V_i, D_i)を有する場合には、電極触媒層12が十分なガス拡散性、および、排水性を備えるだけの空隙が含まれて、高湿下での発電性能が向上可能である。

[0131] (6) 特異細孔容積 V_i が0.3以上0.8以下である場合には、細孔容積分布が単調な正規分布形状となることをより効果的に抑えることができ、上記(5)に準じた効果が高められる。

[0132] (7) また、差分値($V_p - V_{p1}$)が0.03以上である場合にも、細孔容積分布が単調な正規分布形状となることをより効果的に抑えることができ、上記(5)に準じた効果が高められる。

[0133] (8) 特異細孔直径 D_i が $0.03\mu m$ 以上 $0.06\mu m$ 以下である場合には、細孔が相対的に疎で大きい領域と、細孔が相対的に密で小さい領域との両立が図られて、上記(5)に準じた効果が高められる。

[0134] (9) 特異細孔直径 D_i と最大容積直径 D_{max} との差が、 $0.02\mu m$ 以上 $0.07\mu m$ 以下である場合には、標準的な環境下での発電性能を得ることに適した細孔の粗密差を得られる。

[0135] [第2実施形態の変更例]

・第2実施形態の電極触媒層12は、第1実施形態の電極触媒層12の構成と組み合わせることが可能である。すなわち、第2実施形態の電極触媒層12は、上述した条件(6)に加えて、条件(1)から条件(5)の少なくとも1つを満たす構成でもよい。

[0136] [第3実施形態]

図9から図13を参照して、膜電極接合体、および、固体高分子形燃料電池の第3実施形態を説明する。第3実施形態では、第1実施形態と比べて膜電極接合体の構成が異なっている。そのため以下では、こうした相違点を詳しく説明する一方で、第1実施形態と共通する構成には、第1実施形態と同一の符号を用いることによって、当該構成の詳しい説明を省略する。

[0137] [膜電極接合体]

図9から図13を参照して、膜電極接合体10の構成を説明する。なお、本実施形態では、酸素極側電極触媒層12Cは繊維状物質24を含む一方で、燃料極側電極触媒層12Aは繊維状物質24を含んでもよいし、含まなくてもよい。なお、燃料極側電極触媒層12Aが、第1触媒物質、第1導電性担体、および、第1高分子電解質を含む。また、酸素極側電極触媒層12Cが、第2触媒物質、第2導電性担体、第2高分子電解質、および、繊維状物質を含む。第1触媒物質は、第2触媒物質と同じでもよいし、異なってもよい。第1導電性担体は、第2導電性担体と同じでもよいし、異なってもよい。第1高分子電解質は、第2高分子電解質と同じでもよいし、異なってもよい。

[0138] 各電極触媒層12の中で触媒物質21、導電性担体22、高分子電解質23、および、繊維状物質24が存在しない部分が空隙である。本実施形態では、空隙のなかで、3nm以上5.5 μ m以下の直径を有する空隙を細孔と定義する。すなわち、膜電極接合体10は空隙を含み、空隙は3nm以上5.5 μ m以下の直径を有する細孔を含む。

[0139] 膜電極接合体10において、水銀圧入法によって測定された細孔直径Dである細孔の細孔容積 V_p が算出される。なお、細孔直径Dは、水銀圧入法により得られる円筒モデル化した細孔の直径Dと定義される。

[0140] ここで、上述した細孔容積 V_p の分布について説明する。細孔容積 V_p の分布は、細孔直径D ($3\text{ nm} \leq D \leq 5.5\ \mu\text{m}$) に対する、細孔容積 V_p の分布関数 ($= dV_p / d \log D$) (\log 微分細孔容積分布) によって示される。細孔容積 V_p の分布は、水銀圧入法によって得られる。細孔容積 V_p は、細孔のうち、ある細孔直径Dを有する細孔の容積の合計値である。

[0141] 水銀は高い表面張力を有するため、細孔に水銀を侵入させる場合には、所定の圧力Pを加える必要がある。細孔に水銀を進入させるために加えた圧力Pと、細孔に圧入された水銀量とから、細孔容積 V_p の分布や、比表面積を求めることができる。加えられた圧力Pと、その圧力Pにおいて水銀が侵入

可能な細孔直径Dとの関係は、Washburnの式として知られる式(1)で表すことができる。なお、以下の式(1)において、 γ は水銀の表面張力であり、 θ は水銀と細孔壁面の接触角である。本実施形態では、表面張力 γ を0.48N/mとし、かつ、接触角 θ を130°として、細孔直径Dを計算している。

[0142]
$$D = -4\gamma \cos\theta / P \quad \dots \text{式(1)}$$

なお、水銀圧入法を用いて実際に測定を行うときには、圧入された水銀の容積を相互に異なる圧力Pの印加によって別々に記録する。そして、上記式(1)に基づいて、各圧力Pを細孔直径Dに換算する。また、圧入された水銀の容積と細孔容積 V_p とは等しいとして、細孔直径がDからD+dDまでに増加したときの細孔容積 V_p の増加分である細孔容積増加分dVを細孔直径Dに対してプロットする。このプロットのピークが、細孔容積 V_p の分布のピークである。

[0143] 膜電極接合体10において発電性能の向上に要する機能は、例えば、膜電極接合体10が備える電極触媒層12内における三相界面の維持、電極触媒層12におけるガスの拡散、電極触媒層12における生成水の排出である。そして、三相界面の維持に適した細孔直径D、ガスの拡散に適した細孔直径D、生成水の排水に適した細孔直径Dは、相互に異なる。あるいは、三相界面の維持に適した細孔直径D、ガスの拡散に適した細孔直径D、生成水の排水に適した細孔直径Dは、必ずしも同一ではなく、相互に異なる範囲を含む。さらに、酸素極側電極触媒層12Cおよび燃料極側電極触媒層12Aにおいてもそれぞれのガスの拡散に適した細孔直径Dは異なる。発電性能の向上に適した細孔直径Dは、これら各細孔直径Dを含むことを要する。なお、三相界面とは、高分子電解質、触媒、および、ガスによって形成される界面である。

[0144] 膜電極接合体10は、上述の観点から、下記条件7, 9, 10, 11の少なくとも1つを満たす。

[条件7]

細孔直径Dに対する細孔容積 V_p の分布を示す分布曲線のピークが、細孔直径Dが $0.06\mu\text{m}$ 以上 $0.11\mu\text{m}$ 以下 ($0.06\mu\text{m} \leq D \leq 0.11\mu\text{m}$) である範囲に含まれている。分布曲線のピークが、細孔直径Dが $0.06\mu\text{m}$ 以上 $0.11\mu\text{m}$ 以下である範囲に含まれることによって、電極触媒層12は、電極触媒層12が十分なガス拡散性、および、排水性を備えるだけの空隙を含むことができる。

[0145] 図9は、細孔直径Dに対する細孔容積 V_p の分布を示す分布曲線の一例を示している。

図9が示すように、分布曲線Bのピーク、および、分布曲線Cのピークは、細孔直径Dが $0.06\mu\text{m}$ 以上 $0.11\mu\text{m}$ 以下である範囲に含まれている。一方で、分布曲線Aのピーク、および、分布曲線Dのピークは、細孔直径Dが $0.06\mu\text{m}$ 以上 $0.11\mu\text{m}$ 以下である範囲に含まれていない。より詳しくは、分布曲線Aのピークは、細孔直径Dが $0.06\mu\text{m}$ よりも小さい範囲に含まれている。これに対して、分布曲線Dのピークは、細孔直径Dが $0.11\mu\text{m}$ よりも大きい範囲に含まれている。

[0146] また、膜電極接合体10が上記条件7を満たす場合には、以下の条件8をさらに満たすことが好ましい。

[条件8]

細孔直径Dに対する細孔容積 V_p の分布を示す分布曲線における半値全幅が、 $0.13\mu\text{m}$ 以上 $0.18\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。また、半値全幅は、 $0.14\mu\text{m}$ 以上 $0.17\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。なお、分布曲線 $f(D)$ におけるピークの位置での細孔直径を $f(D_{\text{max}})$ としたときに、 $f(D_{\text{max}})/2$ を満たす最小の細孔直径Dを最小直径 D_1 とし、最大の細孔直径Dを最大直径 D_2 とする。このときに、最大直径 D_2 から最小直径 D_1 を減算した値 ($D_2 - D_1$) を半値全幅に定義する。

[0147] 固体高分子形燃料電池30における反応は、上述した反応式(1)および反応式(2)によって表される。すなわち、固体高分子形燃料電池30での反応を促進するためには、燃料ガスと酸化剤ガスを所定の割合で膜電極接

合体 10 中に送り込むことが必要である。

[0148] 図 10 が示すように、細孔容積 V_p の分布曲線は、多峰性を有することがある。図 10 には、多峰性の一例である二峰性を有する細孔容積 V_p の分布曲線が示されている。酸素極側電極触媒層 12C のみ、または、燃料極側電極触媒層 12A のみによって細孔容積 V_p の分布曲線が二峰性にすることは困難である。そのため、細孔容積 V_p の分布が二峰性を有する場合は、酸素極側電極触媒層 12C における細孔容積 V_p の分布と、燃料極側電極触媒層 12A における細孔容積 V_p の分布とが互いに異なる可能性が高い。これにより、膜電極接合体 10 における細孔容積 V_p の分布が、酸素極側電極触媒層 12C に由来するピークと、燃料極側電極触媒層 12A に由来するピークとを有することによって、膜電極接合体 10 における細孔容積 V_p の分布曲線が二峰性を有する。この場合には、酸素極側電極触媒層 12C と、燃料極側電極触媒層 12A とにおいて、細孔直径 D の分布にも偏りが生じている。

[0149] このように、細孔容積 V_p の分布曲線が 2 峰性を有する場合には、酸素極側電極触媒層 12C における細孔直径 D の分布と、燃料極側電極触媒層 12A における細孔直径 D の分布とにおいて偏りが生じている可能性が高い。そのため、酸素極側電極触媒層 12C および燃料極側電極触媒層 12A の各々に対して、発電に必要な反応ガスが十分に供給されず、発電性能が低下する可能性がある。

[0150] 図 11 が示すように、酸素極側電極触媒層 12C における細孔直径 D の分布、および、燃料極側電極触媒層 12A における細孔直径 D の分布の各々において偏りが小さくなるにつれて、細孔容積 V_p の分布曲線は、単峰性に近い形状を有する。

[0151] 一方で、細孔容積 V_p の分布曲線が単峰性ではあるものの、分布曲線における半値全幅が $0.18 \mu\text{m}$ よりも大きい範囲では、各電極触媒層 12 において、細孔直径 D の分布する範囲が過度に広い場合がある。また、分布曲線における半値全幅が $0.13 \mu\text{m}$ よりも小さい場合には、各電極触媒層 12 において、細孔直径 D の分布する範囲が過度に狭い場合がある。このため、

2峰性の場合と同様の理由により、固体高分子形燃料電池30の発電性能が低下しうる。言い換えれば、半値全幅が $0.18\mu\text{m}$ 以下であれば、細孔直径 D の分布する範囲が過度に広いことが抑えられる。また、半値全幅が $0.13\mu\text{m}$ 以上であることによって、細孔直径 D の分布する範囲が過度に狭いことが抑えられる。このように、半値全幅が $0.13\mu\text{m}$ 以上 $0.18\mu\text{m}$ 以下である場合には、細孔直径 D が分布する範囲を適した範囲にすることが可能である。これによって、膜電極接合体10を備える固体高分子形燃料電池30における発電性能を高めることができる。

[0152] [条件9]

膜電極接合体10では、細孔直径 D の全範囲において細孔の細孔容積 V_p を積算した値が、第1積算容積(ΣV_{p1})である。細孔直径 D が 50nm 以下である範囲において細孔の細孔容積 V_p を積算した値が、第2積算容積(ΣV_{p2})である。条件9では、第1積算容積に対する第2積算容積の百分率($\Sigma V_{p2} / \Sigma V_{p1} \times 100$)が、25%以上45%以下である。

[0153] [条件10]

膜電極接合体10では、細孔直径 D が 100nm 以上である範囲において細孔の細孔容積 V_p を積算した値が、第3積算容積(ΣV_{p3})である。条件10では、第1積算容積に対する第3積算容積の百分率($\Sigma V_{p3} / \Sigma V_{p1} \times 100$)が、30%以上50%以下である。

[0154] 条件9, 10を満たす場合のように、膜電極接合体10に含まれる細孔のなかでも、直径が相対的に大きい細孔が上述の割合で含まれていることによって、膜電極接合体10が備える電極触媒層12内において三層界面を維持しつつ、電極触媒層12におけるガスの拡散性と、生成水の排出性を高めることができる。また、電極触媒層12に含まれる細孔のなかでも、直径が相対的に小さい細孔が上述の範囲で含まれることによって、電極触媒層12内において三相界面を維持しつつ、電極触媒層12におけるガスの拡散性と、生成水の排出性を高めることができる。

[0155] [条件11]

膜電極接合体 10 において、細孔直径 D に対する細孔容積 V_p の分布を示す分布曲線について、細孔直径の全範囲において細孔の細孔容積 V_p を積算した値が、第 1 Log 微分積算容積 ($\sum (dV_p / d(\log D))_1$) である。分布曲線について、細孔直径 D が 60 nm 以下である範囲において細孔の細孔容積を積算した値が、第 2 Log 微分積算容積 ($\sum (dV_p / d(\log D))_2$) である。第 1 Log 微分積算容積に対する第 2 Log 微分積算容積の百分率 ($\sum (dV_p / d(\log D))_2 / \sum (dV_p / d(\log D))_1 \times 100$) が、30% 以上 60% 以下である。

[0156] 細孔直径 D に対する細孔容積 V_p の分布を示す分布曲線について、細孔直径 D が 100 nm 以上である範囲において細孔の細孔容積 V_p を積算した値が、第 3 Log 微分積算容積 ($\sum (dV_p / d(\log D))_3$) である。第 1 Log 微分積算容積に対する第 3 Log 微分積算容積の百分率 ($\sum (dV_p / d(\log D))_3 / \sum (dV_p / d(\log D))_1$) が、30% 以上 60% 以下である。

[0157] 条件 11 を満たす場合には、膜電極接合体 10 に含まれる細孔において、直径が相対的に大きい細孔が上述の割合で含まれ、かつ、直径が相対的に小さい細孔が上述の割合で含まれる。そのため、膜電極接合体 10 が備える電極触媒層 12 内において三相界面を維持しつつ、電極触媒層 12 におけるガスの拡散性と、生成水の排出性を高めることができる。

[0158] また、膜電極接合体 10 が上記条件 11 を満たす場合には、以下の条件 12 を満たすことがより好ましい。

[条件 12]

条件 11 において、第 3 Log 微分積算容積に対する第 2 Log 微分積算容積の比が、0.7 以上 1.5 以下である。条件 12 を満たす場合には、相対的に大きい細孔に対する相対的に小さい細孔の割合が、三相界面を維持し、かつ、ガスの拡散性および生成水の排水性を高める上で適した範囲に含まれる。これにより、膜電極接合体 10 が適用された固体高分子形燃料電池 30 の発電性能をより高めることが可能である。

[0159] なお、酸素極側電極触媒層 1 2 C および燃料極側電極触媒層 1 2 A の両方が繊維状物質 2 4 を含む場合には、燃料極側電極触媒層 1 2 A における単位体積当たりの繊維状物質 2 4 の質量が、酸素極側電極触媒層 1 2 C における単位体積当たりの繊維状物質 2 4 の含有量よりも大きいことが好ましい。燃料極側電極触媒層 1 2 A における単位体積当たりの繊維状物質 2 4 の質量が大きいことによって、燃料極側電極触媒層 1 2 A は、より大きい細孔直径 D を有した細孔を酸素極側電極触媒層 1 2 C よりも含みやすい。これにより、燃料ガスが、より効率的に膜電極接合体 1 0 に流入する。なお、酸素極側電極触媒層 1 2 C が含む繊維状物質 2 4 と、燃料極側電極触媒層 1 2 A が含む繊維状物質 2 4 とは、同一の繊維状物質でもよいし、異なる繊維状物質でもよい。

[0160] なお、走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて膜電極接合体 1 0 の断面を観察することによって、酸素極側電極触媒層 1 2 C における繊維状物質 2 4 の含有量と、燃料極側電極触媒層 1 2 A における繊維状物質 2 4 の含有量とを比較することが可能である。具体的には、膜電極接合体 1 0 の断面を、走査型電子顕微鏡 ((株) 日立ハイテクノロジーズ製、FE-SEM S-4800) を用いて 1000 倍の倍率で観察し、これによって、酸素極側電極触媒層 1 2 C および燃料極側電極触媒層 1 2 A の断面から観測点を無作為に 30 カ所ずつ抽出する。そして、各電極触媒層 1 2 における 30 カ所の観察点から 1 つの観察点をランダムに抽出し、酸素極側電極触媒層 1 2 C の観察点と、燃料極側電極触媒層 1 2 A の観察点とを順に対比する。各観察点を目視により観察することによって、酸素極側電極触媒層 1 2 C の観察点における繊維状物質 2 4 の含有量と、燃料極側電極触媒層 1 2 A の観察点における繊維状物質 2 4 の含有量とのいずれが大きいかを判定する。30 カ所の観察点において含有量の大小を判定した結果に基づき、多数決によって酸素極側電極触媒層 1 2 C における繊維状物質 2 4 の含有量、および、燃料極側電極触媒層 1 2 A における繊維状物質の含有量の大小を比較することが可能である。

[0161] 例えば、過半数の観察点において、燃料極側電極触媒層 1 2 A における繊

維状物質 24 の含有量が酸素極側電極触媒層 12C における繊維状物質 24 の含有量よりも大きいと判定する。この場合には、燃料極側電極触媒層 12A における単位体積当たりの繊維状物質 24 の質量が、酸素極側電極触媒層 12C における単位体積当たりの繊維状物質 24 の質量よりも大きいと判定することが可能である。

[0162] また、電極触媒層 12 の幾何学的体積 V_0 に対して、電極触媒層 12 に含まれる全ての細孔の細孔容積を積算した積算容積 V の百分率 ($V/V_0 \times 100$ (%)) が、60%以上90%以下であることが好ましい。これによって、電極触媒層 12 は、より十分なガス拡散性、および、排水性を有することができる。なお、電極触媒層 12 の幾何学的体積 V_0 は、水銀圧入法による測定に用いた膜電極接合体 10 の面積と厚さとの積から、固体高分子電解質膜 11 の面積と厚さとの積を減算することによって得られる。

[0163] なお、酸素極側電極触媒層 12C は、5 μm 以上 30 μm 以下の厚さを有することが好ましい。酸素極側電極触媒層 12C が 30 μm 以下の厚さを有することによって、酸素極側電極触媒層 12C にクラックが生じることが抑えられる。また、酸素極側電極触媒層 12C を固体高分子形燃料電池 30 に用いた場合に、ガスや生成した水の拡散性、および、導電性が低下することが抑えられ、ひいては、固体高分子形燃料電池 30 の出力が低下することが抑えられる。また、酸素極側電極触媒層 12C が 5 μm 以上の厚さを有することによって、酸素極側電極触媒層 12C において厚さのばらつきが生じにくくなり、酸素極側電極触媒層 12C に含まれる触媒物質 21 や高分子電解質 23 の分布が不均一になることが抑えられる。なお、酸素極側電極触媒層 12C の表面におけるひび割れや、厚さの不均一性は、酸素極側電極触媒層 12C を固体高分子形燃料電池 30 の一部として使用し、かつ、固体高分子形燃料電池 30 を長期に渡り運転した場合に、固体高分子形燃料電池 30 の耐久性に悪影響を及ぼす可能性が高い点で、好ましくない。

[0164] また、燃料極側電極触媒層 12A は、5 μm 以上 20 μm 以下の厚さを有することが好ましい。燃料極側電極触媒層 12A が 20 μm 以下の厚さを有

することによって、クラックが生じることが抑えられる。また、燃料極側電極触媒層 1 2 A を固体高分子形燃料電池 3 0 に用いた場合に、ガスの拡散性、および、導電性が低下することが抑えられ、ひいては、固体高分子形燃料電池 3 0 の出力が低下することが抑えられる。また、燃料極側電極触媒層 1 2 A の厚さが 5 μm 以上であることによって、燃料極側電極触媒層 1 2 A において厚さのばらつきが生じにくくなり、燃料極側電極触媒層 1 2 A に含まれる触媒物質 2 1 や高分子電解質 2 3 の分布が不均一になることが抑えられる。なお、燃料極側電極触媒層 1 2 A の表面におけるひび割れや、厚さの不均一性は、燃料極側電極触媒層 1 2 A を固体高分子形燃料電池 3 0 の一部として使用し、かつ、固体高分子形燃料電池 3 0 を長期に渡り運転した場合に、固体高分子形燃料電池 3 0 の耐久性に悪影響を及ぼす可能性が高い点で、好ましくない。

[0165] なお、各電極触媒層 1 2 の細孔の大きさおよび分布は、触媒インクの塗膜を加熱する温度、塗膜を加熱する速度、触媒インクが乾燥するまでの加圧条件、繊維状物質 2 4 の配合率、高分子電解質 2 3 の配合率、触媒インクの溶媒組成、触媒インクを調整するときの分散強度などを調整することによって調整することが可能である。例えば、繊維状物質 2 4 の配合率を高めるほど、分布曲線のピークに対応する細孔直径 D は大きくなり、高分子電解質 2 3 の配合率を少なくするほど、細孔容積は大きくなる。

[0166] [実施例]

図 1 2、図 1 3、および、表 3 を参照して、膜電極接合体の実施例を説明する。

[実施例 9]

白金担持カーボン触媒 (TEC10E50E、田中貴金属工業 (株) 製)、水、1 - プロパノール、高分子電解質 (ナフィオン (登録商標) 分散液、和光純薬工業 (株) 製)、および、カーボンナノファイバー (VGCF (登録商標) - H、昭和電工 (株) 製) を混合した。なお、白金担持カーボン触媒において、白金触媒がカーボン粒子に担持されている。この混合物に対し

、遊星型ボールミルを用いて60分間にわたって300rpmで分散処理を行った。その際に、直径が5mmである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、高分子電解質の質量をカーボン粒子の質量に対して100質量%とし、カーボンナノファイバーの質量をカーボン粒子の質量に対して100質量%とし、分散媒中の水の割合を50質量%とし、固形分濃度を10質量%となるようにして、酸素極用触媒インクを調整した。また、カーボンナノファイバーの質量がカーボン粒子の質量に対して150質量%となるようにした以外は酸素極用触媒インクと同様の方法によって、燃料極用触媒インクを作製した。

[0167] 酸素極用触媒インクを、高分子電解質膜（ナフィオン（登録商標）211、DuPont社製）における一方の面に、スリットダイコーターを用いて塗布することによって、150 μ mの厚さを有する塗膜を形成した。次いで、塗膜が形成された高分子電解質膜を80度の温風オーブンに配置し、塗膜のタックがなくなるまで塗膜を乾燥させることによって、酸素極側電極触媒層を形成した。次に、燃料極用触媒インクを、高分子電解質膜における他方の面にスリットダイコーターを用いて塗布することによって、50 μ mの厚さを有した塗膜を形成した。次いで、塗膜が形成された高分子電解質膜を80度の温風オーブンに配置し、塗膜のタックがなくなるまで塗膜を乾燥させることによって、燃料極側電極触媒層を形成した。これにより、実施例9の膜電極接合体を得た。

[0168] [実施例10]

実施例9において、酸素極用触媒インクを調製するとき、カーボンナノファイバー（VGCF（登録商標）-H、昭和電工（株）製）のかわりに多層カーボンナノチューブ（直径60nm-100nm、東京化成工業（株）製）を用いた以外は、実施例9と同様の方法によって、実施例10の膜電極接合体を得た。

[0169] [実施例11]

実施例9において、酸素極用触媒インクを調製するとき、カーボンナノ

ファイバーの量を実施例9の2分の1とした以外は、実施例9と同様の方法によって、実施例11の膜電極接合体を得た。

[0170] [実施例12]

実施例9において、酸素極用触媒インクを調製するとき、カーボンナノファイバーの量を実施例9の5分の1とした以外は、実施例9と同様の方法によって、実施例12の膜電極接合体を得た。

[0171] [実施例13]

実施例9において、酸素極用触媒インクを調製するとき、高分子電解質の量を実施例9の2分の1とした以外は、実施例9と同様の方法によって、実施例13の膜電極接合体を得た。

[0172] [実施例14]

実施例9と同様の方法によって、触媒インクを調製した。酸素極用触媒インクを、PTFEフィルムの表面にスリットダイコーターを用いて塗布することによって、150 μ mの厚さを有した塗膜を形成した。次いで、塗膜が形成されたPTFEフィルムを80度の温風オーブンに配置し、塗膜のタックがなくなるまで塗膜を乾燥させることによって、酸素極側電極触媒層付き転写基材を得た。次に、燃料極用触媒インクを、別のPTFEフィルムの表面にスリットダイコーターを用いて塗布することによって、50 μ mの厚さを有した塗膜を形成した。次いで、塗膜が形成されたPTFEフィルムを80度の温風オーブンに配置し、塗膜のタックがなくなるまで塗膜を乾燥させることによって、燃料極側電極触媒層付き転写基材を得た。

[0173] 高分子電解質膜（ナフィオン（登録商標）211、Dupont社製）を準備し、酸素極側電極触媒層付き転写基材を高分子電解質膜の一方の面に対向させ、かつ、燃料極側電極触媒層付き転写基材を高分子電解質膜の他方の面に対向させることによって、積層体を形成した。加熱温度を120 $^{\circ}$ Cに設定し、加圧力を1MPaに設定して、積層体をホットプレスした。これによって、高分子電解質膜に2つの電極触媒層を接合した。次いで、各電極触媒層からPTFEフィルムを剥離することによって、実施例14の膜電極接合

体を得た。

[0174] [比較例 9]

実施例 9 において、酸素極用触媒インクを調製するときに、カーボンナノファイバーの量を実施例 9 の 2 倍とした以外は、実施例 9 と同様の方法によって、比較例 9 の膜電極接合体を得た。

[0175] [比較例 10]

実施例 9 において、酸素極用触媒インクを調製するときに、高分子電解質の量を実施例 9 の 2 倍とした以外は、実施例 9 と同様の方法によって、比較例 10 の膜電極接合体を得た。

[0176] [比較例 11]

実施例 9 において、酸素極用触媒インクを調製するときに、カーボンナノファイバー (V G C F (登録商標) - H、昭和電工 (株) 製) のかわりにカーボンナノチューブ (N C 7 0 0 0、N a n o c y l 社製) を用いた以外は、実施例 9 と同様の方法によって、比較例 11 の膜電極接合体を得た。

[0177] [比較例 12]

燃料極用触媒インクを調製するときに、カーボンナノファイバーの量を 2 倍とした以外は、実施例 12 と同様の方法によって、比較例 12 の膜電極接合体を得た。

[0178] [比較例 13]

実施例 9 において、各触媒インクを調製するときに、カーボンナノファイバーを添加しなかった以外は、実施例 9 と同様の方法によって、比較例 13 の膜電極接合体を得た。

[0179] [細孔容積 V_p に基づく数値の算出]

細孔容積 V_p の分布は、水銀圧入法により測定した。具体的には、略 25 平方 c m の膜電極接合体を用意し、自動ポロシメーター (マイクロメリティックス社製、オートポア I V 9 5 1 0) を用いて、細孔容積 V_p を測定した。測定セルの容積は約 5 c m³ であり、水銀圧入の圧力を 3 k P a から 4 0 0 M P a まで昇圧した。これにより、各圧力における水銀の圧入量、つまり細

孔容積 V_p を得た。水銀圧入の圧力を *Washburn* の式を用いて細孔直径 D に換算し、細孔直径 D に対する細孔容積 V_p の分布関数 $dV_p / d \log D$ (\log 微分細孔容積分布) のプロットを作成した。なお、表面張力 γ を 0.48 N/m とし、かつ、接触角 θ を 130° とした。そして、このプロットのピークに対応する細孔直径 D を細孔直径 D_p として読み取った。

[0180] また、 \log 微分細孔容積分布の分布曲線について、細孔直径が 3 nm 以上 $5.5 \mu\text{m}$ 以下である全ての細孔の容積を積算して第1 \log 微分積算容積を算出した。また、分布曲線について、細孔長径 D が 60 nm 以下である細孔の容積を積算して第2 \log 微分積算容積を算出し、かつ、細孔直径 D が 100 nm 以上である細孔の容積を積算して第3 \log 微分積算容積を算出した。そして、第2 \log 微分積算容積を第1 \log 微分積算容積で除算し、かつ、除算した値を 100 倍することによって、第1 \log 微分積算容積に対する第2 \log 微分積算容積の百分率 (%) を算出した。また、第3 \log 微分積算容積を第1 \log 微分積算容積で除算し、かつ、除算した値を 100 倍することによって、第1 \log 微分積算容積に対する第3 \log 微分積算容積の百分率 (%) を算出した。さらに、第2 \log 微分積算容積を第3 \log 微分積算容積で除算し、かつ、除算した値を 100 倍することによって、第3 \log 微分積算容積に対する第2 \log 微分積算容積の百分率 (%) を算出した。

[0181] 細孔直径 D が 3 nm 以上 $5.5 \mu\text{m}$ 以下である全ての細孔の容積を積算して第1 積算容積を算出した。細孔容積が 50 nm 以下である細孔の容積を積算して第2 積算容積を算出し、かつ、細孔容積が 100 nm 以上である細孔の容積を積算して第3 積算容積を算出した。そして、第2 積算容積を第1 積算容積で除算し、かつ、除算した値を 100 倍することによって、第1 積算容積に対する第2 積算容積の百分率 (%) を算出した。また、第3 積算容積を第1 積算容積で除算し、かつ、除算した値を 100 倍することによって、第1 積算容積に対する第3 積算容積の百分率 (%) を算出した。

[0182] 次に、細孔直径 D が 3 nm 以上 $5.5 \mu\text{m}$ 以下である全ての細孔の容積を積

算して積算細孔容積 V を算出した。また、自動ポロシメーターによる測定に用いた膜電極接合体の面積と厚さとを乗算して、膜電極接合体の幾何学的体積を算出した。さらに、自動ポロシメーターによる測定に用いた膜電極接合体の面積と高分子電解質膜の厚さとを乗算して、高分子電解質膜の体積を算出した。膜電極接合体の体積から高分子電解質膜の体積を減算することによって、電極触媒層の幾何学的体積 V_0 を算出した。そして、電極触媒層の幾何学的体積 V_0 に対する積算細孔容積 V の百分率(V/V_0)を算出した。

[0183] [電極触媒層の厚さ計測]

走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて膜電極接合体の断面を観察することによって、膜電極接合体、カソード側電極触媒層、アノード側電極触媒層、および、高分子電解質膜の厚さを計測した。具体的には、膜電極接合体の断面を、走査型電子顕微鏡 (株) 日立ハイテクノロジーズ製、FE-SEM S-4800) を用いて、1000倍の倍率で観察した。電極触媒層の断面における30カ所の観察点において各層の厚さを計測した。30カ所の観察点における厚さの平均値を各層の厚さとした。

[0184] [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) が刊行した小冊子である「セル評価解析プロトコル」に準拠する方法を用いた。膜電極接合体の各面に、ガス拡散層、ガスケット、および、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」に記載された方法に準拠してI-V測定を実施した。このときの条件を標準条件に設定した。また、アノードの相対湿度とカソードの相対湿度とをRH100%としてI-V測定を実施した。このときの条件を高湿条件に設定した。

[0185] [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」に記載の湿度サイクル試験によって耐久性を測定した。

[0186] [比較結果]

実施例 9 から実施例 14 の膜電極接合体、および、比較例 9 から比較例 13 の膜電極接合体の各々について、各評価項目における結果は、表 1 に示す通りであった。すなわち、各膜電極接合体において、細孔容積 V_p の分布曲線におけるピークでの細孔直径 D_p 、膜電極接合体を構成する電極触媒層の体積 V_0 に対する積算細孔容積 V の百分率 V/V_0 (%)、および、電極触媒層の厚さ T (μm) は、表 3 に示す通りであった。

[0187] また、実施例 9 から実施例 14 の膜電極接合体を備える固体高分子形燃料電池、および、比較例 9 から比較例 13 の膜電極接合体を備える固体高分子形燃料電池の各々について、発電性能、および、耐久性を測定した結果は、表 3 に示す通りであった。

[0188] 発電性能の結果において、標準条件では、単セルにおいて、電圧が 0.6 V のときの電流が 25 A 以上である場合を「○」に設定し、25 A 未満である場合を「×」に設定した。また、高温条件では、単セルにおいて、電圧が 0.6 V のときの電流が 30 A 以上である場合を「○」に設定し、30 A 未満である場合を「×」に設定した。耐久性において、10000 サイクル後の水素クロスリーク電流が初期値の 10 倍未満である場合を「○」に設定し、10 倍以上である場合を「×」に設定した。

[0189] なお、実施例 9, 10 の膜電極接合体、および、比較例 9, 13 の膜電極接合体において、細孔容積 V_p の分布曲線は、図 12 に示す通りであった。図 12 では、説明の便宜上、実施例 9 の分布曲線において、細孔直径が 60 nm 以下である範囲が取り囲む領域に第 1 のドットが付され、かつ、細孔直径が 100 nm 以上である範囲が取り囲む領域に第 2 のドットが付されている。また、実施例 9, 10 の膜電極接合体、および、比較例 9, 13 の膜電極接合体において、累積細孔容積率と細孔直径 D との関係を表すグラフは、図 13 に示す通りであった。

[0190]

[表3]

	D _p (μm)	V/V ₀ (%)	T (μm)	発電性能		耐久性
				標準	高湿	
実施例9	0.093	75	25	○	○	○
実施例10	0.093	72	25	○	○	○
実施例11	0.074	70	23	○	○	○
実施例12	0.066	68	22	○	○	○
実施例13	0.101	76	22	○	○	○
実施例14	0.090	75	20	○	○	○
比較例9	0.126	62	34	×	×	○
比較例10	0.058	56	28	×	×	×
比較例11	0.055	60	21	○	×	○
比較例12	0.055	70	17	○	×	×
比較例13	0.053	72	15	○	×	×

[0191] 表3が示すように、実施例9から実施例14のいずれにおいても、細孔容積 V_p の分布曲線におけるピークが、細孔直径 D_p が $0.06\mu\text{m}$ 以上 $0.11\mu\text{m}$ 以下である範囲に含まれることが認められた。また、実施例9から実施例14のいずれにおいても、膜電極接合体が含む電極触媒層の幾何学的体積 V_0 に対する積算細孔容積 V の百分率 V/V_0 が、60%以上80%以下の範囲に含まれることが認められた。

[0192] なお、実施例9の半値全幅は $0.164\mu\text{m}$ であり、実施例10の半値全幅は 0.146 であることが認められた。また、実施例9において、第1積算容積に対する第2積算容積の百分率が33%であり、第1積算容積に対する第3積算容積の百分率が42%であることが認められた。また、実施例10において、第1積算容積に対する第2積算容積の百分率が35%であり、第1積算容積に対する第3積算容積の百分率が40%であることが認められた。

[0193] 実施例9において、第1Log微分積算容積が15.8であり、第2Log

g 微分積算容積が 6.0 であり、第 3 L o g 微分積算容積が 5.9 であることが認められた。すなわち、実施例 9 において、第 1 L o g 微分積算容積に対する第 2 L o g 微分積算容積の百分率が 37.7% であり、第 1 L o g 微分積算容積に対する第 3 L o g 微分積算容積の百分率が 37.3% であることが認められた。また、実施例 9 において、第 3 L o g 微分積算容積に対する第 2 L o g 微分積算容積の比が、1.0 であることが認められた。

[0194] 実施例 10 において、第 1 L o g 微分積算容積が 16.9 であり、第 2 L o g 微分積算容積が 6.6 であり、第 3 L o g 微分積算容積が 6.0 であることが認められた。すなわち、実施例 10 において、第 1 L o g 微分積算容積に対する第 3 L o g 微分積算容積の百分率が 39.1% であり、第 1 L o g 微分積算容積に対する第 2 L o g 微分積算容積の百分率が 35.4% であることが認められた。また、実施例 10 において、第 3 L o g 微分積算容積に対する第 2 L o g 微分積算容積の比が、1.1 であることが認められた。

[0195] 実施例 9 から実施例 14 のいずれにおいても、測定時の条件に関わらず発電性能が「○」であり、かつ、耐久性が「○」であることが認められた。すなわち、実施例 9 から実施例 14 の膜電極接合体は、発電性能および耐久性に優れた固体高分子形燃料電池を形成することが可能な膜電極接合体であることが認められた。

[0196] 一方で、比較例 9 から比較例 13 のいずれにおいても、細孔容積 V_p の分布曲線におけるピークが、細孔直径 D_p が $0.06 \mu\text{m}$ 以上 $0.11 \mu\text{m}$ 以下である範囲には含まれないことが認められた。また、比較例 10 では、膜電極接合体を形成する電極触媒層の幾何学的体積 V_0 に対する積算細孔容積 V の百分率 V/V_0 が、60% 以上 80% 以下の範囲には含まれないことが認められた。

[0197] なお、比較例 1 の半値全幅は $0.026 \mu\text{m}$ であり、比較例 13 の半値全幅は 0.196 であることが認められた。また、比較例 9 において、第 1 積算容積に対する第 2 積算容積の百分率が 22% であり、第 1 積算容積に対する第 3 積算容積の百分率が 57% であることが認められた。また、比較例 1

3において、第1積算容積に対する第2積算容積の百分率が70%であり、第1積算容積に対する第3積算容積の百分率が8%であることが認められた。

[0198] また、比較例9において、第1L_og微分積算容積が17.3であり、第2L_og微分積算容積が4.9であり、第3L_og微分積算容積が9.8であることが認められた。すなわち、比較例9において、第1L_og微分積算容積に対する第2L_og微分積算容積の百分率が26.7%であり、第1L_og微分積算容積に対する第3L_og微分積算容積の百分率が56.9%であることが認められた。また、比較例9において、第3L_og微分積算容積に対する第2L_og微分積算容積の比が、0.5であることが認められた。

[0199] また、比較例13において、第1L_og微分積算容積が13.1であり、第2L_og微分積算容積が10.9であり、第3L_og微分積算容積が0.9であることが認められた。すなわち、第1L_og微分積算容積に対する第3L_og微分積算容積の百分率が81.1%であり、第1L_og微分積算容積に対する第3L_og微分積算容積の百分率が6.8%であることが認められた。また、比較例13において、第3L_og微分積算容積に対する第2L_og微分積算容積の比が、11.8であることが認められた。

[0200] 比較例9から比較例13において、標準条件および高温条件の少なくともいずれかにおいて、発電性能が「×」であることが認められた。また、比較例10, 12, 13については、耐久性も「×」であることが認められた。このように、比較例9から比較例13によれば、上述した各実施例に比べて、少なくとも発電性能が低下し、耐久性が低下する場合もあることが認められた。

[0201] 以上説明したように、膜電極接合体、および、燃料電池の第3実施形態によれば、以下に列挙する効果を得ることができる。

(10) 細孔直径Dに対する細孔容積V_pの分布を示す分布曲線のピークにおいて細孔直径Dが0.06μm以上0.11μm以下であるため、各電極触媒層12が十分なガス拡散性、および、排水性を備えるだけの空隙が各

電極触媒層 12 に含まれる。これによって、膜電極接合体 10 を備える固体高分子形燃料電池 30 の発電性能が向上可能である。

[0202] (11) 分布曲線の半値全幅が $0.13 \mu\text{m}$ 以上 $0.18 \mu\text{m}$ 以下である場合には、細孔直径 D が分布する範囲を適した範囲にすることが可能である。

(12) 第 1 積算容積に対する第 2 積算容積の百分率が 25% 以上 45% 以下である場合には、直径が相対的に小さい細孔が当該範囲に含まれることによって、電極触媒層 12 内において三相界面を維持しつつ、電極触媒層 12 におけるガスの拡散性と、生成水の排出性を高めることができる。

[0203] (13) 第 1 積算容積に対する第 3 積算容積の百分率が 30% 以上 50% 以下である場合には、直径が相対的に大きい細孔が当該範囲に含まれることによって、電極触媒層 12 内において三相界面を維持しつつ、電極触媒層 12 におけるガスの拡散性と、生成水の排出性を高めることができる。

[0204] (14) 第 1 $L \circ g$ 微分積算容積に対する第 2 $L \circ g$ 微分積算容積の百分率、および、第 1 $L \circ g$ 微分積算容積に対する第 3 $L \circ g$ 微分積算容積の百分率の両方が 30% 以上 60% 以下である場合には、直径が相対的に大きい細孔と、直径が相対的に小さい細孔とを当該範囲で含むことができる。これにより、電極触媒層 12 内において三相界面を維持しつつ、電極触媒層 12 におけるガスの拡散性と、生成水の排出性を高めることができる。

[0205] (15) 第 3 $L \circ g$ 微分積算容積に対する第 2 $L \circ g$ 微分積算容積の比が、 0.7 以上 1.5 以下である場合には、相対的に大きい細孔に対する相対的に小さい細孔の割合が、三相界面を維持し、かつ、ガスの拡散性および生成水の排水性を高める上で適した範囲に含まれる。これにより、膜電極接合体 10 が適用された固体高分子形燃料電池 30 の発電性能をより高めることが可能である。

[0206] (16) 膜電極接合体 10 が備える電極触媒層 12 の幾何学的体積 V_0 に対する積算細孔容積 V の百分率 V/V_0 が、60% 以上 80% 以下である場合には、電極触媒層 12 内において三相界面を維持しつつ、ガスの拡散性と、生成

水の排出性を高めることが可能である。これによって、膜電極接合体 10 を備える固体高分子形燃料電池 30 の発電性能が向上可能である。

[0207] [第 3 実施形態の変更例]

・第 3 実施形態の膜電極接合体 10 は、第 1 実施形態の電極触媒層 12 の構成、および、第 2 実施形態の電極触媒層 12 の構成の少なくとも一方と組み合わせることが可能である。すなわち、第 3 実施形態の電極触媒層 12 は、上述した条件 7, 9, 10, 11 の少なくとも 1 つに加えて、条件 1 から条件 6 の少なくとも 1 つを満たす構成でもよい。

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膜電極接合体であって、

第1面と、前記第1面とは反対側の面である第2面とを含む固体高分子電解質膜と、

第1触媒物質と、前記第1触媒物質を担持する第1導電性担体と、第1高分子電解質と、を含み、前記第1面に接合された燃料極側電極触媒層と、

第2触媒物質と、前記第2触媒物質を担持する第2導電性担体と、第2高分子電解質と、繊維状物質と、を含み、前記第2面に接合された酸素極側電極触媒層と、を備え、

前記膜電極接合体は空隙を含み、前記空隙は3 nm以上5.5 μm以下の直径を有する細孔を含み、

細孔直径に対する細孔容積の分布を示す分布曲線は、前記細孔直径が0.06 μm以上0.11 μm以下である範囲にピークを有し、前記細孔容積は、前記細孔のうち、ある細孔直径を有する細孔の容積の合計値であり、水銀圧入法によって測定され、前記細孔直径は前記細孔容積から算出される前記細孔の直径である、

膜電極接合体。

[請求項2]

前記分布曲線における半値全幅が0.13 μm以上0.18 μm以下である

請求項1に記載の膜電極接合体。

[請求項3]

固体高分子形燃料電池に用いられる膜電極接合体であって、

第1面と、前記第1面とは反対側の面である第2面とを含む固体高分子電解質膜と、

第1触媒物質と、前記第1触媒物質を担持する第1導電性担体と、第1高分子電解質と、を含み、前記第1面に接合された燃料極側電極触媒層と、

第2触媒物質と、前記第2触媒物質を担持する第2導電性担体と、

第2高分子電解質と、繊維状物質と、を含み、前記第2面に接合された酸素極側電極触媒層と、を備え、

前記膜電極接合体は空隙を含み、前記空隙は3 nm以上5.5 μm以下の直径を有する細孔を含み、

水銀圧入法によって測定された細孔容積から算出された細孔の直径が細孔直径であり、

前記細孔直径の全範囲において前記細孔の前記細孔容積を積算した値が、第1積算容積であり、

前記細孔直径が50 nm以下である範囲において前記細孔の前記細孔容積を積算した値が、第2積算容積であり、

前記第1積算容積に対する前記第2積算容積の百分率が、25%以上45%以下である

膜電極接合体。

[請求項4]

固体高分子形燃料電池に用いられる膜電極接合体であって、

第1面と、前記第1面とは反対側の面である第2面とを含む固体高分子電解質膜と、

第1触媒物質と、前記第1触媒物質を担持する第1導電性担体と、第1高分子電解質と、を含み、前記第1面に接合された燃料極側電極触媒層と、

第2触媒物質と、前記第2触媒物質を担持する第2導電性担体と、第2高分子電解質と、繊維状物質と、を含み、前記第2面に接合された酸素極側電極触媒層と、を備え、

前記膜電極接合体は空隙を含み、前記空隙は3 nm以上5.5 μm以下の直径を有する細孔を含み、

水銀圧入法によって測定された細孔容積から算出された細孔の直径が細孔直径であり、

前記細孔直径の全範囲において前記細孔の前記細孔容積を積算した値が、第1積算容積であり、

前記細孔直径が100nm以上である範囲において前記細孔の前記細孔容積を積算した値が、第3積算容積であり、

前記第1積算容積に対する前記第3積算容積の百分率が、30%以上50%以下である

膜電極接合体。

[請求項5]

固体高分子形燃料電池に用いられる膜電極接合体であって、

第1面と、前記第1面とは反対側の面である第2面とを含む固体高分子電解質膜と、

第1触媒物質と、前記第1触媒物質を担持する第1導電性担体と、第1高分子電解質と、を含み、前記第1面に接合された燃料極側電極触媒層と、

第2触媒物質と、前記第2触媒物質を担持する第2導電性担体と、第2高分子電解質と、繊維状物質と、を含み、前記第2面に接合された酸素極側電極触媒層と、を備え、

前記膜電極接合体は空隙を含み、前記空隙は3nm以上5.5μm以下の直径を有する細孔を含み、

水銀圧入法によって測定された細孔容積から算出された細孔の直径が細孔直径であり、

前記細孔直径に対する前記細孔容積の分布を示す分布曲線について、

前記細孔直径の全範囲において前記細孔の前記細孔容積を積算した値が、第1Log微分積算容積であり、

前記細孔直径が60nm以下である範囲において前記細孔の前記細孔容積を積算した値が、第2Log微分積算容積であり、

前記第1Log微分積算容積に対する前記第2Log微分積算容積の百分率が、30%以上60%以下であり、

前記細孔直径が100nm以上である範囲において前記細孔の前記細孔容積を積算した値が、第3Log微分積算容積であり、

前記第1 L o g 微分積算容積に対する前記第3 L o g 微分積算容積の百分率が、30%以上60%以下である

膜電極接合体。

[請求項6] 前記第3 L o g 微分積算容積に対する前記第2 L o g 微分積算容積の比が、0.7以上1.5以下である

請求項5に記載の膜電極接合体。

[請求項7] 前記膜電極接合体の幾何学的体積から前記固体高分子電解質膜の幾何学的体積を減算した幾何学的体積に対する、前記細孔直径の全範囲において前記細孔の前記細孔容積を積算した積算細孔容積の百分率が、60%以上80%以下である

請求項1から6のいずれか一項に記載の膜電極接合体。

[請求項8] 前記燃料極側電極触媒層および前記酸素極側電極触媒層の少なくとも一方が、電極触媒層であり、

前記電極触媒層に含まれる空隙のなかで、3 nm以上5.5 μm以下の直径を有する空隙を細孔とするとき、

水銀圧入法によって測定された細孔容積から算出された細孔の直径が細孔直径であり、

前記細孔直径に対する前記細孔容積の分布を示す分布曲線のピークが、前記細孔直径が0.06 μm以上0.1 μm以下である範囲に含まれる

請求項1から7のいずれか一項に記載の膜電極接合体。

[請求項9] 前記燃料極側電極触媒層および前記酸素極側電極触媒層の少なくとも一方が、電極触媒層であり、

前記電極触媒層に含まれる空隙のなかで、3 nm以上5.5 μm以下の直径を有する空隙を細孔とするとき、

水銀圧入法によって測定された細孔容積から算出された前記細孔の直径が、細孔直径であり、

全ての前記細孔の前記細孔容積を積算した値が、第1積算容積であ

り、

前記細孔直径が50nm以下である前記細孔の前記細孔容積を積算した値が、第2積算容積であり、

前記第1積算容積に対する前記第2積算容積の百分率が、30%以上40%以下である

請求項1から7のいずれか一項に記載の膜電極接合体。

[請求項10]

前記燃料極側電極触媒層および前記酸素極側電極触媒層の少なくとも一方が、電極触媒層であり、

前記電極触媒層に含まれる空隙のなかで、3nm以上5.5μm以下の直径を有する空隙を細孔とするとき、

水銀圧入法によって測定された細孔容積から算出された前記細孔の直径が、細孔直径であり、

全ての前記細孔の前記細孔容積を積算した値が、第1積算容積であり、

前記細孔直径が90nm以上である前記細孔の前記細孔容積を積算した値が、第3積算容積であり、

前記第1積算容積に対する前記第3積算容積の百分率が、15%以上35%以下である

請求項1から7のいずれか一項に記載の膜電極接合体。

[請求項11]

前記燃料極側電極触媒層および前記酸素極側電極触媒層の少なくとも一方が、電極触媒層であり、

前記電極触媒層に含まれる空隙のなかで、3nm以上5.5μm以下の直径を有する空隙を細孔とするとき、

水銀圧入法によって測定された細孔容積から算出された前記細孔の直径が、細孔直径であり、

全ての前記細孔の前記細孔容積を積算した値が、第1積算容積であり、

50nm以上80nm以下の各細孔直径が第1の細孔直径であり、

3 nmから前記第1の細孔直径までの前記細孔の前記細孔容積を積算した値が累積細孔容積であって、前記第1積算容積に対する前記累積細孔容積の百分率が累積細孔容積率であり、

前記第1の細孔直径 (μm) に対する前記累積細孔容積の分布を示す分布曲線の傾きが、7以上14以下である

請求項1から7のいずれか一項に記載の膜電極接合体。

[請求項12]

前記電極触媒層の体積に対して、全ての前記細孔の前記細孔容積を積算した積算容積の百分率が、65%以上90%以下である

請求項8から11のいずれか一項に記載の膜電極接合体。

[請求項13]

前記燃料極側電極触媒層および前記酸素極側電極触媒層の少なくとも一方が、電極触媒層であり、

前記電極触媒層に含まれる空隙のなかで、3 nm以上5.5 μm 以下の直径を有する空隙が細孔であり、

水銀圧入法により得られる細孔直径に対する細孔容積の分布であって、前記細孔容積の最小値が0であり、かつ、前記細孔容積の最大値が1であるように前記細孔容積が正規化された分布において、

前記細孔容積が最大値であるときの細孔直径が最大容積直径であり、

前記細孔直径が前記最大容積直径よりも小さく、かつ、前記細孔容積が0.2以上である領域にショルダーピーク点を有する

請求項1から7のいずれか一項に記載の膜電極接合体。

[請求項14]

前記細孔容積が0.3以上0.8以下の範囲に前記ショルダーピーク点を有する

請求項13に記載の膜電極接合体。

[請求項15]

前記ショルダーピーク点における特異細孔直径は、0.03 μm 以上0.06 μm 以下である

請求項13または14に記載の膜電極接合体。

[請求項16]

前記ショルダーピーク点における特異細孔直径と、前記最大容積直

径との差が、 $0.02\ \mu\text{m}$ 以上 $0.07\ \mu\text{m}$ 以下である

請求項13から15のいずれか一項に記載の膜電極接合体。

[請求項17]

前記最大値に対応するピークのガウス関数による近似曲線での前記ショルダーピーク点での特異細孔直径における細孔容積と、前記ショルダーピーク点における細孔容積との差分値が、 0.03 以上である

請求項13から16のいずれか一項に記載の膜電極接合体。

[請求項18]

前記繊維状物質は、電子伝導性繊維、および、プロトン伝導性繊維から選択される一種または二種以上の繊維状物質を含み、

前記電子伝導性繊維は、カーボンナノファイバー、カーボンナノチューブ、および、遷移金属含有繊維から構成される群から選択される少なくとも一種を含む

請求項1から17のいずれか一項に記載の膜電極接合体。

[請求項19]

前記繊維状物質は、第2繊維状物質であり、

前記燃料極側電極触媒層は、第1繊維状物質を含み、

単位体積当たりにおける前記第1繊維状物質の質量が、単位体積当たりにおける前記第2繊維状物質の質量よりも多い

請求項1から18のいずれか一項に記載の膜電極接合体。

[請求項20]

前記酸素極側電極触媒層は、 $5\ \mu\text{m}$ 以上 $30\ \mu\text{m}$ 以下の厚さを有する

請求項1から19のいずれか一項に記載の膜電極接合体。

[請求項21]

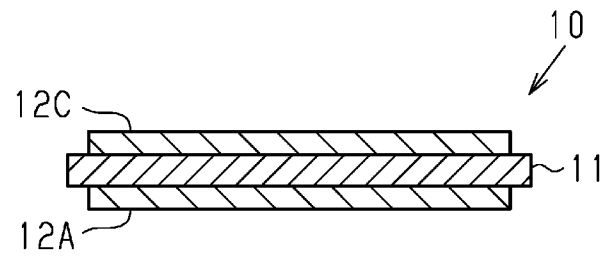
前記燃料極側電極触媒層は、 $5\ \mu\text{m}$ 以上 $20\ \mu\text{m}$ 以下の厚さを有する

請求項1から20のいずれか一項に記載の膜電極接合体。

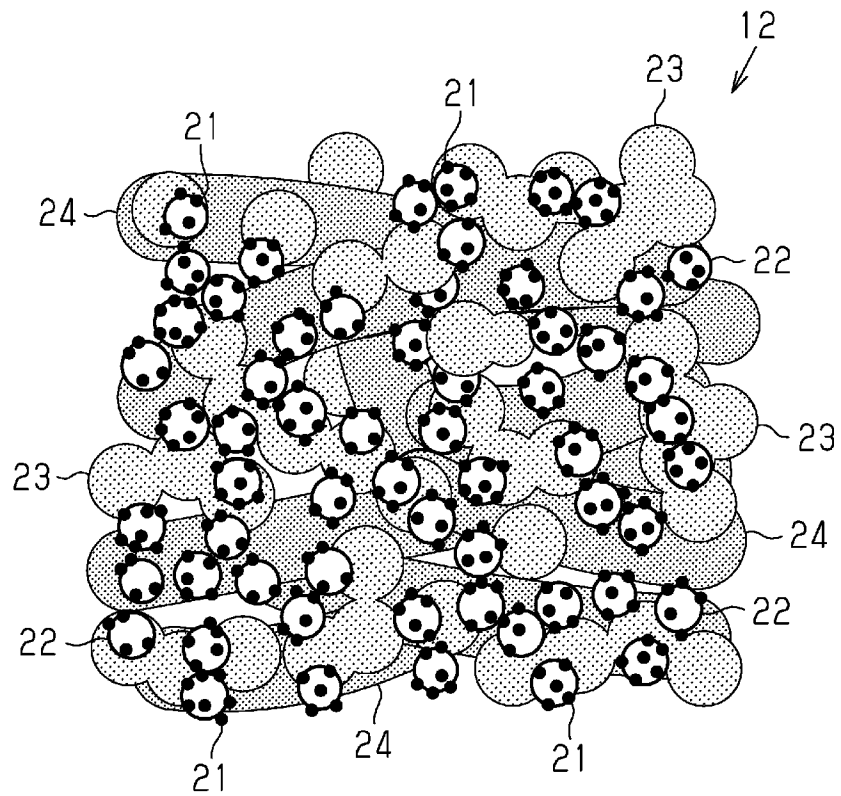
[請求項22]

請求項1から21のいずれか一項に記載の膜電極接合体を備える固体高分子形燃料電池。

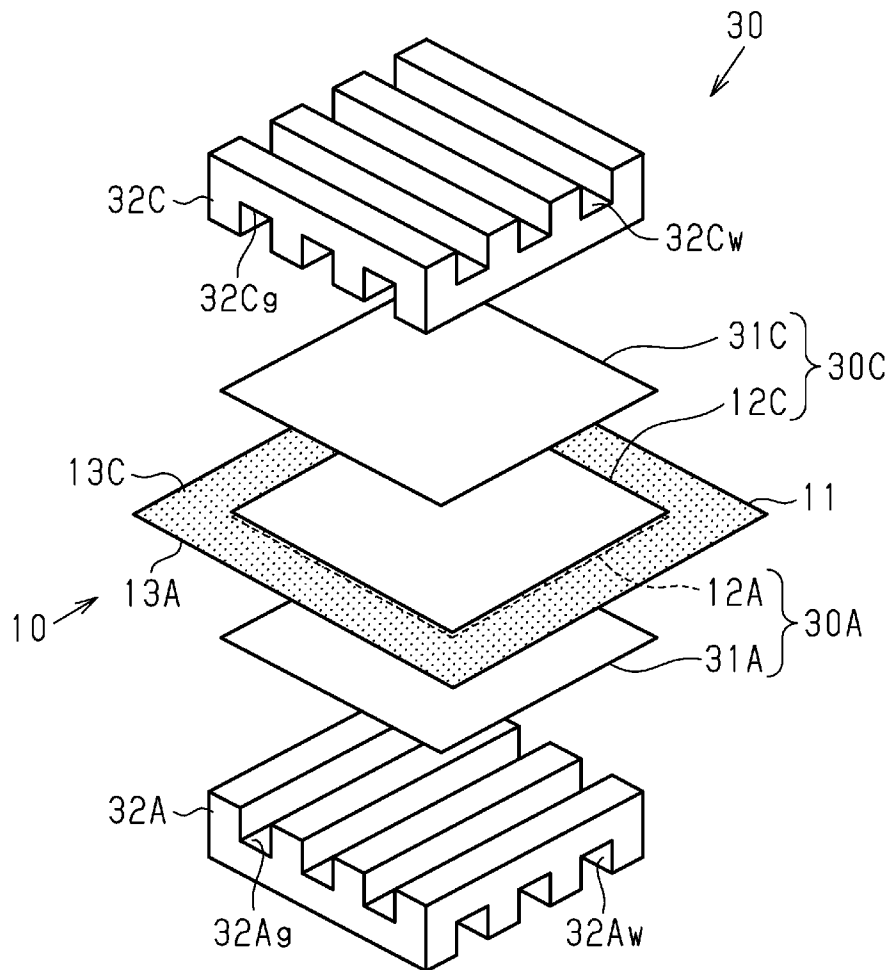
[図1]



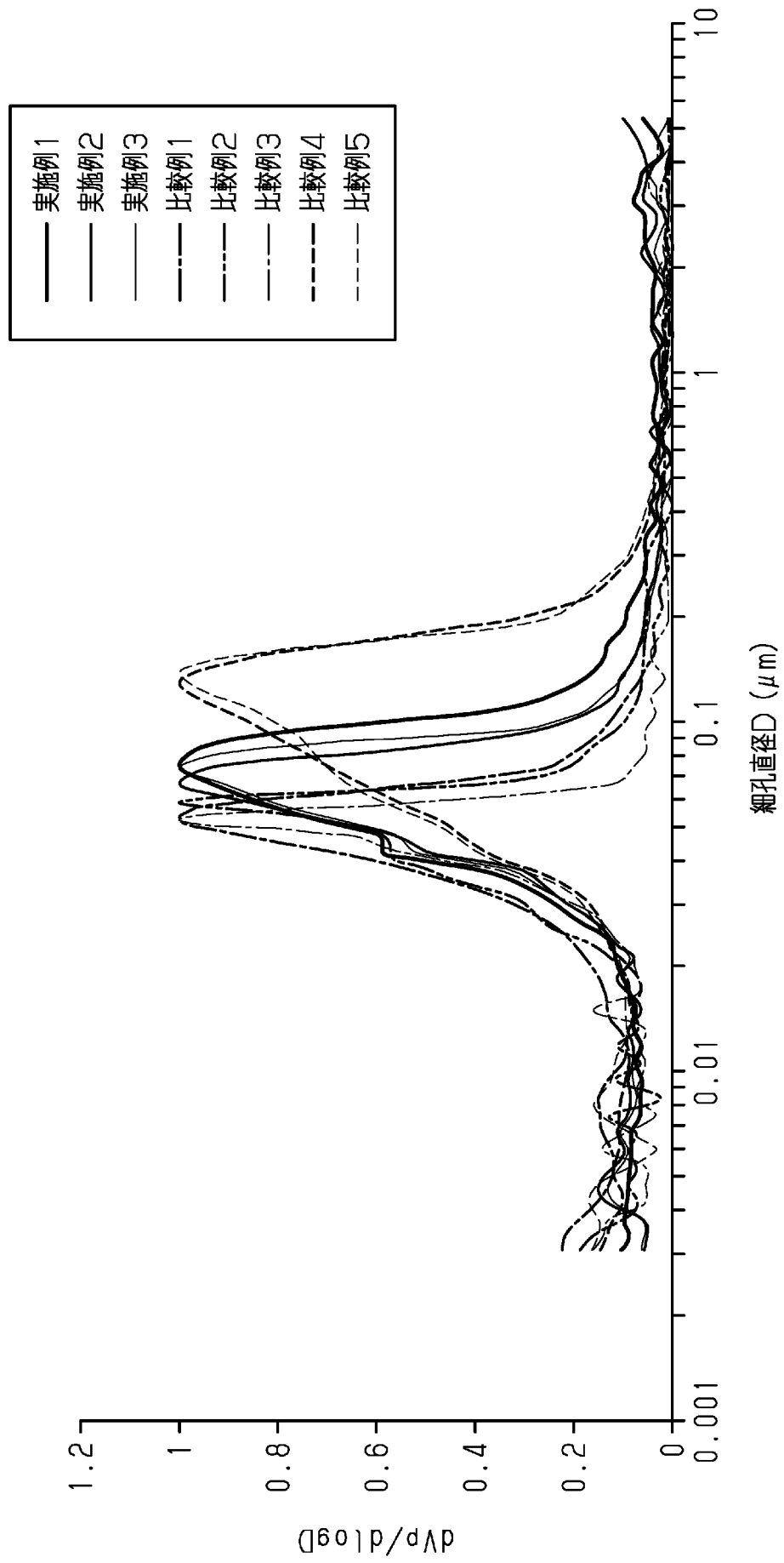
[図2]



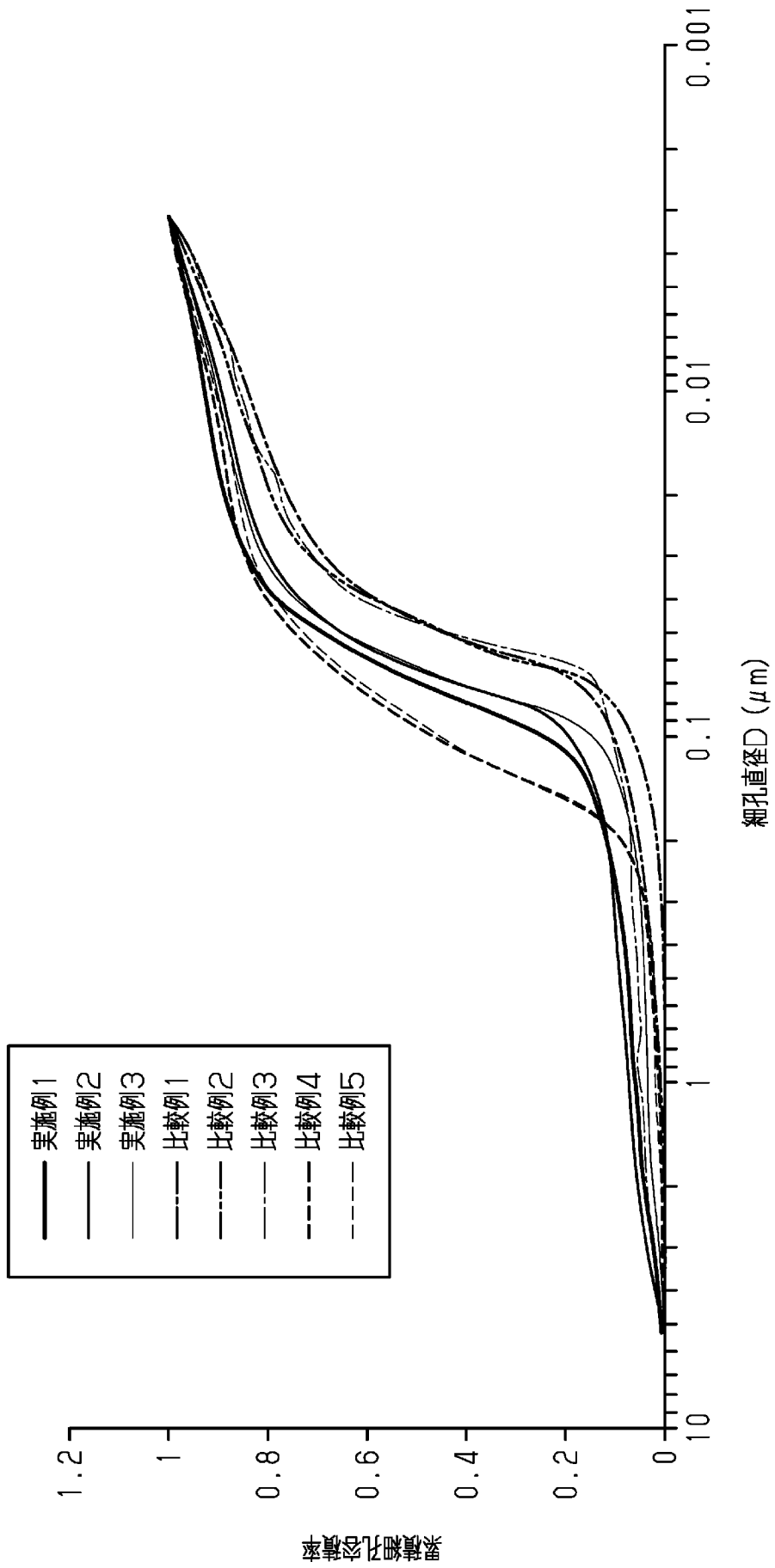
[図3]



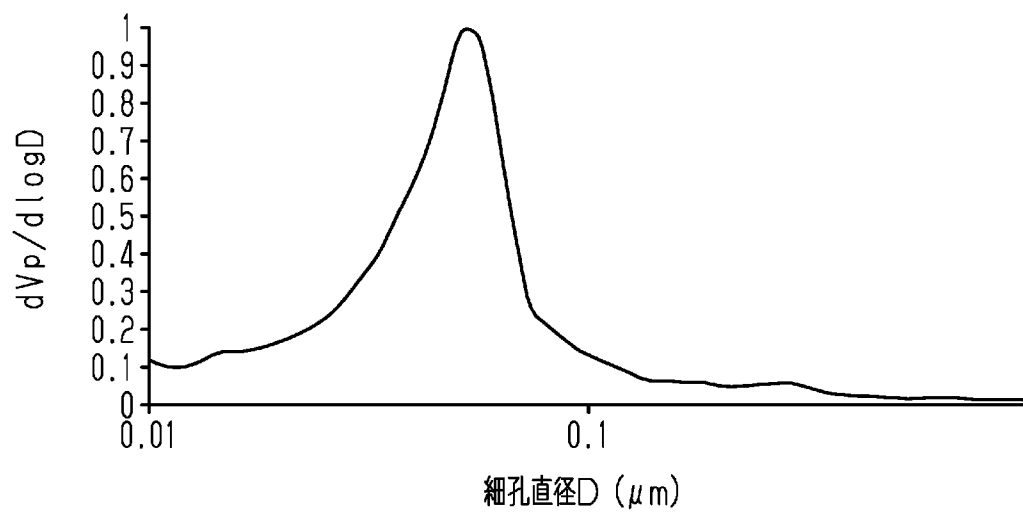
[図4]



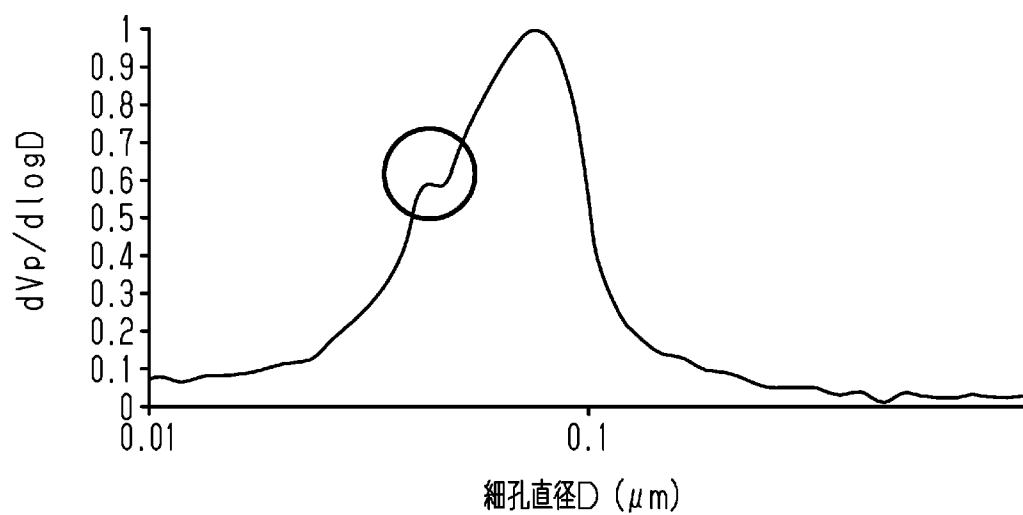
[図5]



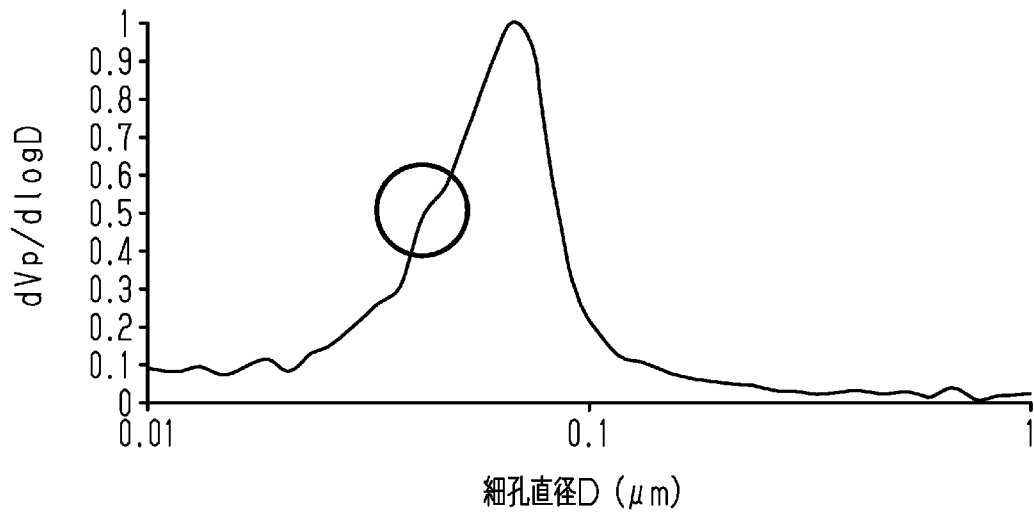
[図6]



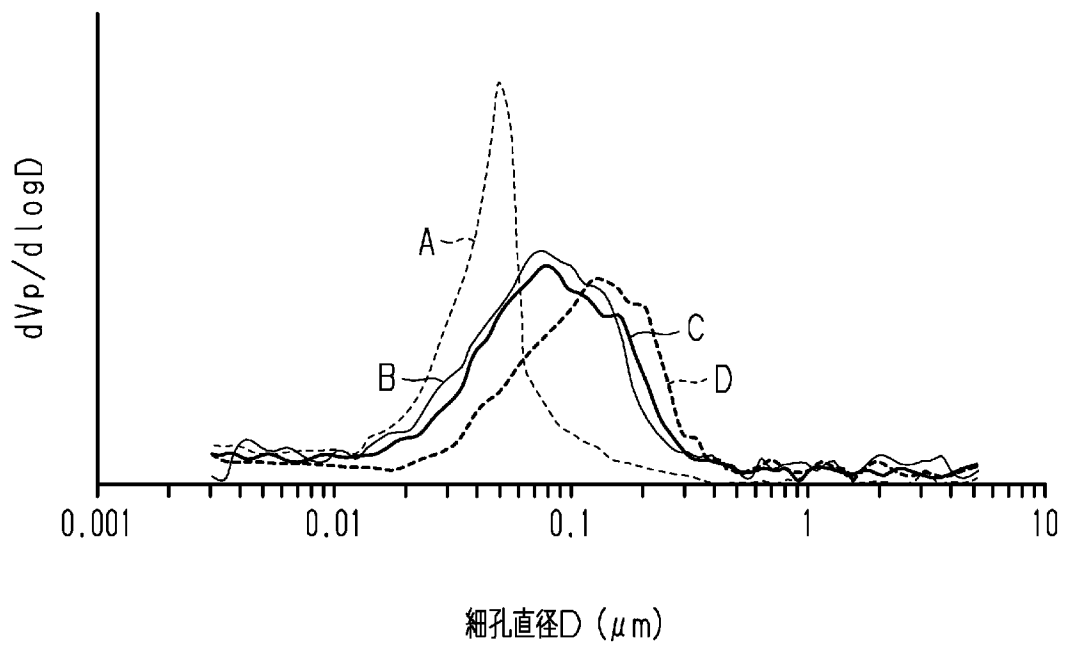
[図7]



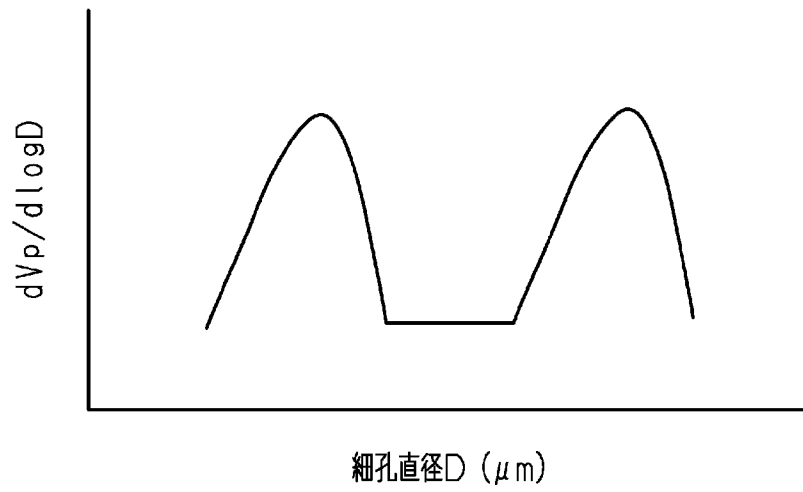
[図8]



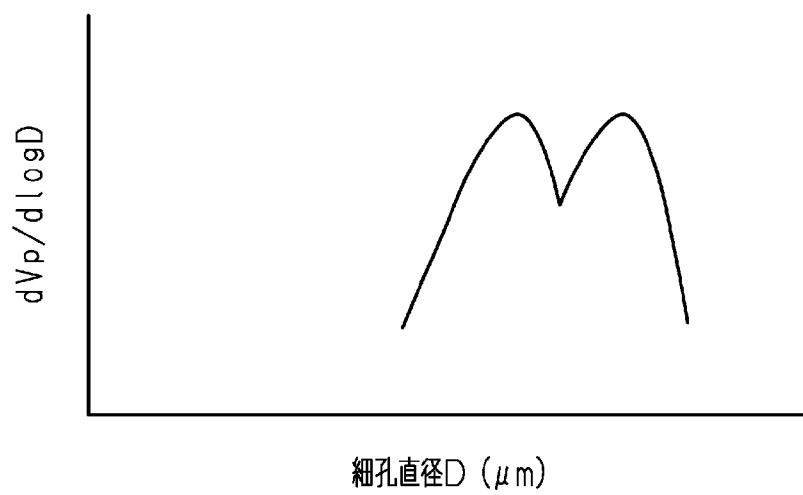
[図9]



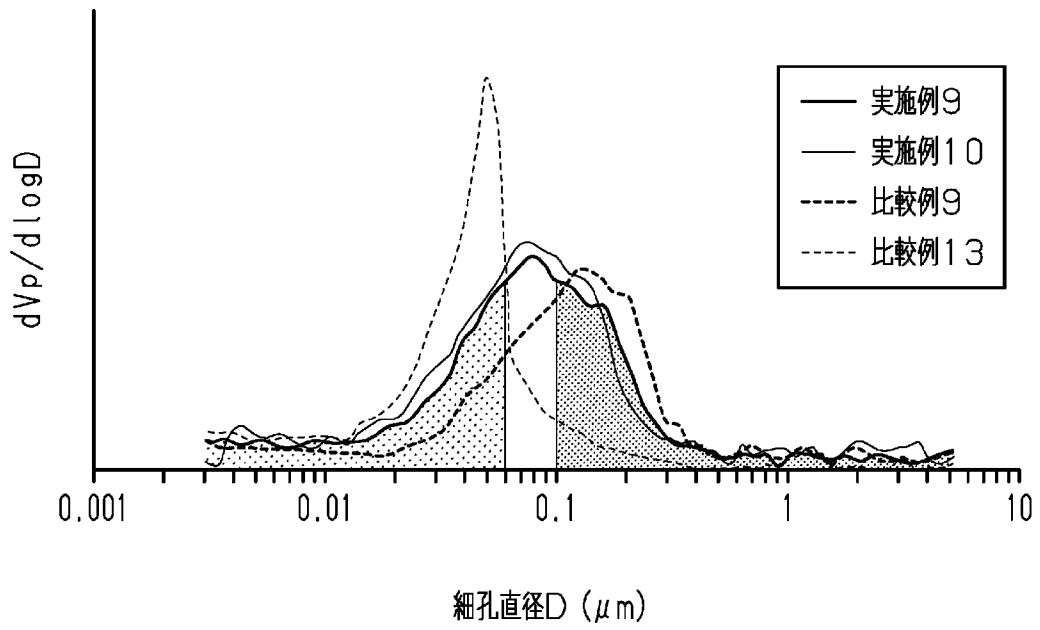
[図10]



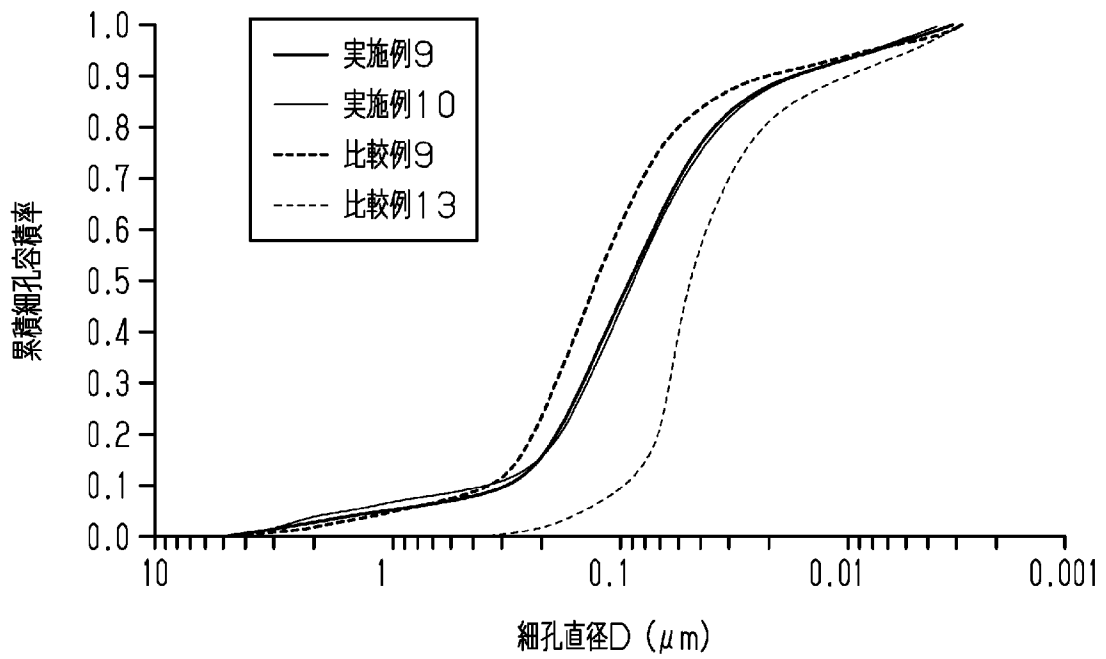
[図11]



[圖12]



[圖13]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/014211

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. H01M4/86(2006.01) i, H01M8/10(2016.01) 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)

Int.Cl. H01M4/86, 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	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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 A	WO 2011/013206 A1 (TOSHIBA CORPORATION) 03 February 2011, claims 1, 4, paragraphs [0020]- [0024], [0029], [0052], [0056]-[0059], [0073]- [0078], table 1, fig. 2, 3 & US 2012/0171597 A1, claims 1, 4, paragraphs [0021]-[0025], [0030], [0053], [0057]-[0060], [0074]-[0079], table 1, no. 3, 5, 11, fig. 2, 3	1, 7-8, 12, 18-22 2-6, 9-11, 13- 17

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

* Special categories of cited documents:	“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	“&” document member of the same patent family
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 06.06.2019	Date of mailing of the international search report 18.06.2019
---	--

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/JP2019/014211

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2001-338651 A (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) 07 December 2001, claim 1, paragraphs [0039], [0040], [0043]-[0050], table 1, fig. 4(a) (Family: none)	1, 7-8, 12, 18-22 2-6, 9-11, 13-17
X A	JP 11-329452 A (DEGUSSA HUELS AG) 30 November 1999, paragraphs [0039], [0043], table 2(VB1), fig. 4 & US 6309772 B1, column 6, lines 23-39, column 8, lines 30-45, table 2(CE1), fig. 4	1, 7-8, 12, 18-22 2-6, 9-11, 13-17
X A	JP 2005-310714 A (TOSHIBA CORPORATION) 04 November 2005, paragraphs [0040], [0045], [0054], [0055], [0057], table 1, comparative examples 1, 4, 7, fig. 3 & US 2005/0238948 A1, paragraphs [0064], [0071], [0080], [0081], [0083], table 1, comparative examples 1, 4, 7, fig. 3	1, 7-8, 12, 18-22 2-6, 9-11, 13-17
X A	JP 2006-253030 A (TOSHIBA CORPORATION) 21 September 2006, paragraphs [0036], [0040], [0041], table 1, comparative example 1, fig. 2 & US 2006/0204832 A1, paragraphs [0072], [0078], [0079], table 1, comparative example 1, fig. 2	1, 7-8, 12, 18-22 2-6, 9-11, 13-17
A	JP 2006-134630 A (HONDA MOTOR CO., LTD.) 25 May 2006, claim 1, paragraphs [0060], [0070], fig. 2 & US 2006/0093893 A1, claim 1, paragraphs [0068], [0078], fig. 2	1-22

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. H01M4/86(2006.01)i, H01M8/10(2016.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） Int.Cl. H01M4/86, 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 1971-2019年 日本国実用新案登録公報 1996-2019年 日本国登録実用新案公報 1994-2019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 A	WO 2011/013206 A1（株式会社東芝）2011.02.03, 請求項 1, 4, [0020]～[0024], [0029], [0052], [0056]～[0059], [0073]～[0078], 表 1, 図 2, 図 3 & US 2012/0171597 A1, Claims 1, 4, [0021] to [0025], [0030], [0053], [0057] to [0060], [0074] to [0079], TABLE 1(No. 3, 5, 11), FIG. 2, FIG. 3	1, 7-8, 12, 18-22 2-6, 9-11, 13-17
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 06.06.2019	国際調査報告の発送日 18.06.2019	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 守安 太郎 電話番号 03-3581-1101 内線 3477	4 X 9347

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
X A	JP 2001-338651 A (三洋電機株式会社) 2001.12.07, 請求項 1, [0039], [0040], [0043]~[0050], 表 1, 図 4(a) (ファミリーなし)	1, 7-8, 12, 18-22 2-6, 9-11, 13-17
X A	JP 11-329452 A (デグサーヒュルス アクチェンゲゼルシャフト) 1999.11.30, [0039], [0043], 表 2(VB1), 図 4 & US 6309772 B1, column 6, lines 23 to 39, column 8, lines 30 to 45, TABLE 2(CE1), Figure 4	1, 7-8, 12, 18-22 2-6, 9-11, 13-17
X A	JP 2005-310714 A (株式会社東芝) 2005.11.04, [0040], [0045], [0054], [0055], [0057], 表 1(比較例 1, 4, 7), 図 3 & US 2005/0238948 A1, [0064], [0071], [0080], [0081], [0083], TABLE 1(Comparative examples 1, 4, 7), FIG. 3	1, 7-8, 12, 18-22 2-6, 9-11, 13-17
X A	JP 2006-253030 A (株式会社東芝) 2006.09.21, [0036], [0040], [0041], 表 1(比較例 1), 図 2 & US 2006/0204832 A1, [0072], [0078], [0079], TABLE 1(Comparative Example 1), FIG. 2	1, 7-8, 12, 18-22 2-6, 9-11, 13-17
A	JP 2006-134630 A (本田技研工業株式会社) 2006.05.25, 請求項 1, [0060], [0070], 図 2 & US 2006/0093893 A1, Claim 1, [0068], [0078], FIG. 2	1-22