

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

対向配置されたアノード触媒層及びカソード触媒層と、前記アノード触媒層及び前記カソード触媒層の間に設けられた高分子電解質膜と、を備え、

前記高分子電解質膜が、イオン交換基を有する炭化水素系高分子電解質を含有し、

前記アノード触媒層及び前記カソード触媒層が、触媒と、イオン交換基を有する炭化水素系高分子電解質と、を含有し、

前記アノード触媒層のイオン交換基密度を α [$\mu\text{eq}/\text{cm}^2$]、前記カソード触媒層のイオン交換基密度を β [$\mu\text{eq}/\text{cm}^2$] としたときに、 α 及び β が下記関係式 (1)、(2) 及び (3) を満たす、固体高分子形燃料電池用膜－電極接合体。

10

$$\beta/\alpha > 1.0 \dots (1)$$

$$\alpha < 0.45 \dots (2)$$

$$\beta < 0.85 \dots (3)$$

【請求項 2】

前記高分子電解質膜中の炭化水素系高分子電解質が、イオン交換基を有する繰返し単位から構成される第 1 のブロックと、イオン交換基を有しない繰返し単位から実質的に構成される第 2 のブロックと、を含むブロック共重合体である、請求項 1 記載の膜－電極接合体。

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 記載の膜－電極接合体を製造するための製造方法であって、

20

水及び親水性溶媒から選ばれる溶媒と、触媒物質と、炭化水素系高分子電解質とを含み、該炭化水素系高分子電解質の少なくとも一部が前記溶媒に分散している触媒インクを用いて、アノード触媒層及び／又はカソード触媒層を形成させる工程を備える、製造方法。

【請求項 4】

前記アノード触媒層及び／又は前記カソード触媒層を形成させる工程において、前記触媒インクを前記高分子電解質膜上にスプレー法によって直接塗布し、塗布された前記触媒インクから前記溶媒を除去する方法により前記アノード触媒層及び／又は前記カソード触媒層を形成させる、請求項 3 記載の製造方法。

【請求項 5】

請求項 1 又は 2 記載の膜－電極接合体を備える固体高分子形燃料電池。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、膜－電極接合体及びその製造方法、並びに固体高分子形燃料電池に関する。

【背景技術】

【0002】

現在、石油資源の枯渇が重大な問題となっており、さらに、化石燃料の消費による大気汚染や地球温暖化等の環境問題が深刻化している。このような状況にあって、二酸化炭素の発生を伴わないクリーンな電力源として燃料電池が注目されて広範に開発されるとともに、一部では実用化され始めている。

40

【0003】

この燃料電池を自動車等に搭載する場合には、高電圧と大電流とが得やすいことから、高分子電解質膜を有する固体高分子形燃料電池が好適に用いられる。固体高分子形燃料電池は、一般に、一对の電極触媒層と、該一对の電極触媒層の間に挟持されているイオン伝導可能な高分子電解質膜とから構成される膜－電極接合体（以下場合により「MEA」と略称する）を備える。電極触媒層としては、白金等の触媒物質がカーボンブラック等の担体に担持された触媒担持体がプロトン伝導性の高分子電解質により結着されたものが知られている。各電極触媒層の上にはガス拡散層が積層されて、固体高分子形燃料電池が構成される。また、各電極触媒層の上に、ガス通路を兼ねたセパレータが積層される場合もあ

50

る。

【0004】

MEAを構成する高分子電解質膜、および電極触媒層に用いられるプロトン伝導性高分子電解質に関しては、従来、ナフィオン（デュポン社の登録商標）をはじめとするフッ素系高分子電解質の使用が主として検討されている。しかしながら、フッ素系高分子電解質は、フッ素イオンが排出され環境に負荷がかかること、非常に高価であること、耐熱性が低いこと等の問題を有していることが指摘されている。

【0005】

こうした状況において、フッ素系高分子電解質に代替し得るような、安価で特性の優れた高分子電解質の開発が近年活発化しており、特に、フッ素原子を主な構成成分として含有しない高分子電解質である、炭化水素系高分子電解質が注目されている。炭化水素系高分子電解質膜は、安価に製造できること、耐熱性が高く高温での作動にも耐えうること、リサイクルが容易であること等の点においてフッ素系高分子電解質膜よりも優れているため、MEAに適用する高分子電解質膜として検討されている。さらに近年、炭化水素系高分子電解質のリサイクル性を生かして、電極触媒層（以下場合により「触媒層」と呼ぶこともある）に適用するイオン伝導性高分子電解質としても炭化水素系高分子電解質を用いたMEAが散見されている。例えば、特許文献1では、運転時に排出される水分やガス漏れに起因する発電特性の低下を防止するために、各電極触媒層における触媒粒子の重量と高分子イオン交換成分との比を所定の範囲に制御する方法が提案されている。

【特許文献1】特許第3689322号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、炭化水素系高分子電解質を高分子電解質膜、電極触媒層の両方に用いたMEAは、フッ素系高分子電解質を電極触媒層用のイオン伝導性高分子電解質として用いた従来のMEAと比較して発電特性が低く、少なくともこの点で更なる改善が必要であった。

【0007】

そこで、本発明は、炭化水素系高分子電解質を用いた固体高分子形燃料電池において、発電特性の更なる改善を図ることを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討の結果、電極触媒層用のイオン伝導性の高分子電解質として炭化水素系高分子電解質を用いたMEAの場合、アノード触媒層とカソード触媒層とでイオン交換基の密度が互いに異なるときに燃料電池の発電特性が向上し得ることを見出し、係る知見に基づいて更なる検討を重ねた結果、本発明の完成に至った。

【0009】

すなわち、一つの側面において、本発明は、対向配置されたアノード触媒層及びカソード触媒層と、アノード触媒層及びカソード触媒層の間に設けられた高分子電解質膜とを備える膜－電極接合体（MEA）に関する。本発明に係るMEAにおいては、高分子電解質膜が、イオン交換基を有する炭化水素系高分子電解質を含有し、アノード触媒層及びカソード触媒層が、触媒と、イオン交換基を有する炭化水素系高分子電解質と、を含有する。アノード触媒層のイオン交換基密度を α [$\mu\text{eq}/\text{cm}^2$]、カソード触媒層のイオン交換基密度を β [$\mu\text{eq}/\text{cm}^2$]としたときに、 α 及び β が下記関係式（1）、（2）及び（3）を満たす。

【0010】

$$\beta/\alpha > 1.0 \dots (1)$$

$$\alpha < 0.45 \dots (2)$$

$$\beta < 0.85 \dots (3)$$

【0011】

上記本発明に係るMEAにおいては、カソード触媒層のイオン交換基密度 β がアノード触媒層のイオン交換密度 α よりも大きくなるように制御され、それと同時に、 α 及び β が上記特定の数値範囲内となるように制御される。これにより、MEAを用いた燃料電池の発電特性を従来よりも飛躍的に向上させることが可能になった。係る効果が得られる理由は必ずしも明らかでないが、各触媒層におけるイオン交換基密度をある程度低くしたことから、アノード触媒層及びカソード触媒層の膜厚が薄くなることによりガス拡散性が大きくなり、その結果発電特性向上の効果が得られたものと本発明者らは推察している。すなわち、フッ素系高分子電解質を用いた触媒層の場合はガス拡散性が比較的良好であるのに対して、炭化水素系高分子電解質の場合はガス拡散性が従来は比較的低く、発電特性に対してガス拡散性の向上が大きく寄与したものと考えられる。

10

【0012】

上記MEAにおいて、高分子電解質膜中の炭化水素系高分子電解質は、イオン交換基を有する繰返し単位から構成される第1のブロックと、イオン交換基を有しない繰返し単位から実質的に構成される第2のブロックと、を含むブロック共重合体であることが好ましい。これにより、発電特性の向上の効果がより一層顕著に得られる。

【0013】

別の側面において、本発明は上記本発明に係る膜-電極接合体を製造するための製造方法に関する。本発明に係る製造方法は、水及び親水性溶媒から選ばれる溶媒と、触媒物質と、炭化水素系高分子電解質とを含み、該炭化水素系高分子電解質の少なくとも一部が前記溶媒に分散している触媒インクを用いて、アノード触媒層及び／又はカソード触媒層を形成させる工程を備える。この場合、該触媒インクを、高分子電解質膜上に塗布し、塗布された触媒インクから前記溶媒を除去することで触媒層を形成させることが好ましい。

20

【0014】

この方法によれば、均一な溶液を用いる場合と比較して、各触媒層を形成させる際に高分子電解質膜の部分的な溶解が起こり難くなり、より一層発電特性に優れた膜-電極接合体が得られる。さらにこの場合、触媒インクを高分子電解質膜上にスプレー法によって直接塗布することが好ましい。スプレー法によって得られる触媒層は、高分子電解質膜との密着状態がより強固になって、発電特性が更に向上する。

【0015】

更に別の側面において、本発明は、上記本発明に係る膜-電極接合体を備える固体高分子形燃料電池に関する。本発明に係る固体高分子形燃料電池は、炭化水素系高分子電解質を用いながら、十分に優れた発電特性を発揮することが可能である。

30

【発明の効果】

【0016】

本発明によれば、炭化水素系高分子電解質を用いた膜-電極接合体(MEA)、及び当該MEAを有してなる固体高分子形燃料電池において、発電特性の更なる改善を図ることが可能である。

【0017】

また、炭化水素系高分子電解質を用いているため、一般に用いられているフッ素系高分子電解質の場合のようにフッ素イオンが排出されるという問題もなく、更には低コスト化や耐熱性等の点でも有利である。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

以下、本発明の好適な実施形態について詳細する。ただし、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。

【0019】

図1は、燃料電池の一実施形態を示す断面図である。図1に示す燃料電池10は、高分子電解質膜12と、高分子電解質膜12を挟んで対向配置されたアノード触媒層14a及びカソード触媒層14bとから構成される膜-電極接合体(MEA)20を備える固体高

50

分子形燃料電池である。燃料電池 10 は、アノード触媒層 14 a 側に内側から順に設けられたガス拡散層 16 a 及びセパレータ 18 a と、カソード触媒層 14 b 側に内側から順に設けられたガス拡散層 16 b 及びセパレータ 18 b とを更に備える。

【0020】

燃料が水素ガスである場合、アノード触媒層 14 a に供給された水素からプロトン (H^+) 及び電子が生成し、生成したプロトンが高分子電解質膜 12 を通ってカソード触媒層 14 b まで移動し、カソード触媒層 14 b 内でプロトン、酸素及び電子から水が生成する。

【0021】

アノード触媒層 14 a 及びカソード触媒層 14 b は、それぞれ、触媒物質及び該触媒物質を担持する担体を含む触媒担持体と、イオン交換基を有する炭化水素系高分子電解質とを主成分として含有する。

【0022】

アノード触媒層 14 a 及びカソード触媒層 14 b は、主に炭化水素系高分子電解質に由来するイオン交換基を含んでいる。このイオン交換基は、典型的にはスルホン酸基である。本発明者らの知見によれば、アノード触媒層 14 a のイオン交換基密度 α [$\mu eq/cm^2$] よりもカソード触媒層 14 b のイオン交換基密度 β [$\mu eq/cm^2$] を大きくし、且つ、 α 及び β がそれぞれ特定の範囲となるように調整したときに、発電特性が顕著に向上する。具体的には、 α 及び β は下記関係式 (1)、(2) 及び (3) を同時に満足するように調整される。

【0023】

$$\beta/\alpha > 1.0 \dots (1)$$

$$\alpha < 0.45 \dots (2)$$

$$\beta < 0.85 \dots (3)$$

【0024】

更に、 α は、好ましくは、0.42 未満又は 0.40 未満である。一方 β は、好ましくは 0.80 未満又は 0.78 未満である。

【0025】

α 及び β の下限は、各触媒層におけるイオン伝導性が適度に維持される限り特に制限はないが、好ましくは $\alpha > 0.01$ 、 $\beta > 0.05$ である。 α 及び β が過度に小さくなると、イオン伝導のパスが十分に形成されず、結果的に反応サイトが減少して発電特性向上の効果が小さくなる傾向がある。また、 $\beta/\alpha < 50$ であることが好ましく、 $\beta/\alpha < 45$ であることがより好ましい。 β/α が 50 以上であると、カソード触媒層のガス拡散性が低下したり、カソード触媒層で生成する水がアノード触媒層側に透過し難くなったりして、発電特性向上の効果が低下しやすい傾向がある。

【0026】

例えば、 α 及び β は、下記式 (11)、(12) 及び (13) の組み合わせ、又は下記式 (21)、(22) 及び (23) の組み合わせを満たすことが好ましい。

$$1.0 < \beta/\alpha < 50 \dots (11)$$

$$\alpha < 0.45 \dots (12)$$

$$0.05 \leq \beta < 0.85 \dots (13)$$

$$1.0 < \beta/\alpha < 50 \dots (21)$$

$$\alpha < 0.45 \dots (22)$$

$$\beta < 0.80 \dots (23)$$

【0027】

式 (11) は、より好ましくは $1.0 < \beta/\alpha < 45$ である。

【0028】

フッ素系高分子電解質を用いる場合に発電特性を向上させる方法としては、触媒層中の

フッ素系高分子電解質とカーボン担体等の担体との質量比率を適正化する方法や、触媒担持体表面を高分子電解質で被覆する方法がある程度有効であると考えられる。これに対して、本発明のように、触媒層のイオン伝導性高分子電解質として炭化水素系高分子電解質を用いる場合、 α 及び β が上記関係式を満たすようにある程度小さく調整されたときに発電特性が特異的に向上する。これは、 α よりも β を大きくしつつ、 α 及び β の上限が互いに異なる上記関係式を満たす場合に、触媒層内におけるガス拡散性が向上する結果、発電特性が向上したものと考えられる。ただし、本発明に係る作用を奏するものに限定されるものではない。

【0029】

各触媒層中のイオン交換基密度 α 、 β は、触媒層中の単位面積当りの高分子電解質の目付け A [mg/cm^2] と、該高分子電解質のイオン交換容量 B [meq/g] とから、下記関係式により算出される。

$$(\text{イオン交換基密度}) [\text{meq}/\text{cm}^2] = A \times B$$

なお、触媒層中の単位面積当りの高分子電解質の目付け A は、該触媒層の形成に用いる触媒インクにおいて、該触媒インクから、触媒層形成時に揮発除去される揮発性物質（溶媒）を除いた固形成分総質量に対する高分子電解質の質量濃度と、形成された触媒層の単位面積当りの目付けから求めることができる。ここで、触媒インクという用語は、当分野で広範に用いられているものであり、触媒層形成に使用する液状組成物を意味する。好適な触媒インクに関しては後述する。

【0030】

上述のように、 α 及び β は、例えば高分子電解質の目付け A 及び高分子電解質のイオン交換容量 B を適宜変更することにより、上述の関係式を満たすように調整することが可能である。また、後述する触媒担持体を使用する場合は、該触媒担持体の触媒担持率を適宜変更することでも、上述の関係式を満たすように調整することが可能である。なお、高分子電解質の目付け A は、触媒層の厚み及び質量、及び触媒層における高分子電解質の比率によって調整可能である。高分子電解質のイオン交換容量 B は、用いる高分子電解質が有するイオン交換基の量によって調整可能である。

【0031】

アノード触媒層 14 a 及びカソード触媒層 14 b 中の炭化水素系高分子電解質は、触媒物質と高分子電解質膜 12 との間のイオンのやり取りを仲立ちする機能を有しており、通常、高分子電解質膜 12 中の高分子電解質と同じイオンを伝導するものが選ばれる。また、該炭化水素系高分子電解質は、触媒物質を結着させるバインダーとしての機能も有する。

【0032】

好ましくは、アノード触媒層 14 a 及びカソード触媒層 14 b 中の高分子電解質は、実質的に炭化水素系高分子電解質のみからなる。アノード触媒層 14 a 及びカソード触媒層 14 b は、本発明の趣旨を逸脱しない限りにおいて、炭化水素系高分子電解質以外の高分子電解質を少量含有する場合もあり得るが、その量は好ましくは炭化水素系高分子電解質の質量を基準として 50 質量%未満である。炭化水素系高分子電解質の詳細については後述する。

【0033】

アノード触媒層 14 a 及びカソード触媒層 14 b を構成する触媒物質は、燃料の酸化還元反応を活性化するものであれば特に制限はなく、燃料電池において一般に用いられているものから適宜選択することができる。触媒物質の具体例としては、白金、白金-ルテニウム合金のような白金を含む合金、及び金属錯体触媒（例えば、高分子学会燃料電池材料研究会編、「燃料電池と高分子」、103～112頁、共立出版、2005年11月10日発行参照）が挙げられる。好ましくは、微粒子状の触媒物質が担体に担持された、白金担持カーボン等の触媒担持体の状態で用いられる。

【0034】

アノード触媒層 14 a における触媒物質の単位面積当たりの目付けは、好ましくは 0 .

0.1～1.0 [mg/cm²] である。カソード触媒層 14b における触媒物質の単位面積当たりの目付けは、好ましくは 0.05～0.8 [mg/cm²] である。係る触媒層の単位面積当たりの触媒物質の目付けも、上述の触媒層中の単位面積当たりの高分子電解質の目付け A と同じように、触媒インクから揮発性物質を除いた固形分に対する触媒物質の質量濃度により、適宜制御することができる。

【0035】

触媒層での電子の輸送性を向上するために、導電性の担体の表面に触媒物質が担持された触媒担持体を用いると好ましい。導電性の担体としては、カーボンブラック及びカーボンナノチューブのような導電性カーボン材料、並びに、酸化チタンのようなセラミック材料が挙げられる。

10

【0036】

上述のように触媒担持体を用いる場合、アノード触媒層 14a における担体の単位面積当たりの目付けは、好ましくは 0.01～1.0 [mg/cm²] である。カソード触媒層 14b における担体の単位面積当たりの目付けは、好ましくは 0.06～2.0 [mg/cm²] である。係る目付けのアノード触媒層も上述のカソード触媒層の場合と同様にし、制御することができる。

【0037】

触媒担持体における触媒担持率、すなわち触媒物質の含有割合は、触媒担持体の総量を基準として好ましくは 20～90 質量%であり、より好ましくは 40～80 質量%である。

20

【0038】

アノード触媒層 14a 及びカソード触媒層 14b は、以上のような成分に加えて、更には他の成分を含有していてもよい。例えば、触媒層の撥水性を高める目的で用いられる PTFE などの撥水材、触媒層のガス拡散性を高める目的で用いられる炭酸カルシウムなどの造孔材、及び MEA 20 の耐久性を高める目的で用いられる金属酸化物などの安定剤から選らばれる添加剤が触媒層中に含まれることもある。

【0039】

高分子電解質膜 12 は、炭化水素系高分子電解質と、必要により添加される他の成分とから形成された膜である。この炭化水素系高分子電解質としては、触媒層中の炭化水素系高分子電解質と同種又は異なるものが用いられる。炭化水素系高分子電解質の詳細については後述する。高分子電解質膜 12 に添加される成分としては、例えば、可塑剤、安定剤、離型剤及び保水剤のような添加剤が挙げられる。これらの中でも、耐酸化性及び／又は耐ラジカル性のような化学的安定性を高めるための安定剤が好適に用いられる。

30

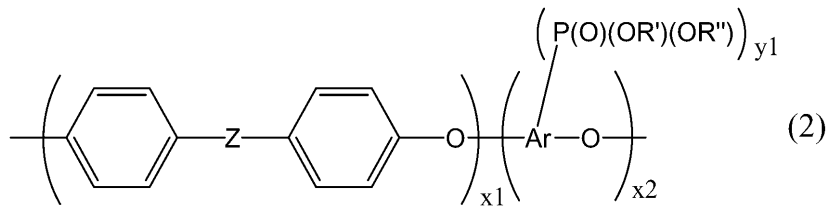
【0040】

特に、高分子電解質膜 12 は、耐ラジカル性を付与する安定剤を含むことが好ましい。燃料電池の動作中に、触媒層において生成した過酸化物が、触媒層に隣接する高分子電解質膜に拡散しながらラジカル種に変化して、これが高分子電解質膜を構成している炭化水素系高分子電解質を劣化させることがある。高分子電解質膜 12 が、このような劣化を抑制する安定剤を含有することにより、係る不都合を回避することができる。好適な安定剤として、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、アミン系酸化防止剤や本出願人が既に見出し、特開 2003-282096 号公報で開示したような、下記一般式 (2) で表される構造を含む芳香族ホスホン酸類が好適である。

40

【0041】

【化 1】



【0042】

式中、Zは $-\text{SO}_2-$ 又は $-\text{CO}-$ を表し、 x_1 及び x_2 はそれぞれの繰り返し単位の、当該芳香族ホスホン酸全体に含まれる繰り返し単位の総数を基準とする重合比を表す0.01～0.99の範囲の数値である。Arは置換基を有していてもよくヘテロ元素を含んでいてもよい炭素数4～18の2価の芳香族基を表す。 y_1 はArに結合したP(O)(OR')(OR'')で表される基の数の平均値を表す正の数であり、好ましくは8以下である。R'及びR''はそれぞれ独立に水素原子又はアルキル基を表す。

【0043】

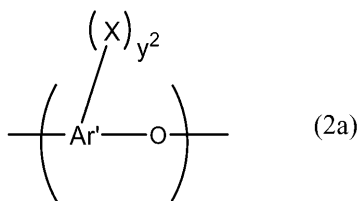
上記芳香族ホスホン酸類において、各繰り返し単位の共重合様式は特に限定されるものではなく、ランダム共重合、交互共重合、ブロック共重合のいずれでもよいが、製造上容易であることから交互共重合もしくはランダム共重合体の共重合様式が好ましい。また、P(O)(OR')(OR'')で表される基は、ホスホン酸基(R'、R''が共に水素原子)であるとより好ましい。P(O)(OR')(OR'')で表される基がホスホン酸基であり、ハロゲン原子の組成比が15質量%以下である場合、当該芳香族ホスホン酸類は、炭化水素系高分子電解質に含まれる。 x_1 は0.60～0.90であると好ましく、0.70～0.90であるとより好ましい。

【0044】

なお、上記芳香族ホスホン酸類は、上記一般式(2)で表されるように2つの繰り返し単位を必須成分として含むが、他の繰り返し単位を含んでいてもよい。例えば、下記一般式(2a)のような繰り返し単位がわずかながら含まれる場合もある。

【0045】

【化 2】



【0046】

式(2a)中、Xはハロゲン原子を示し、Ar'はヘテロ元素を含んでいてもよい炭素数4～18の2価の芳香族基を示す。 y^2 はAr'を含む高分子部分の繰り返し単位当りのXの置換数を示し、 y^2 は8以下の正の数を示す。また、xが複数存在する場合、複数あるxは同一でも異なってもよい。

【0047】

高分子電解質膜12は、その機械的強度を向上させる目的で、炭化水素系高分子電解質を含む電解質組成物と所定の支持体とを複合化した複合膜であってもよい。この支持体としては、例えば、フィブリル形状又は多孔膜形状の基材が用いられる。

【0048】

高分子電解質膜12は、例えば、炭化水素系高分子電解質を含む高分子電解質溶液を用いたいわゆる溶媒キャスト法により形成することができる。ガラス基板等の基板に高分子電解質溶液を塗布して基板上で高分子電解質膜を形成し、これを基板から剥離して用いる

10

20

30

40

50

ことができる。あるいは、触媒層に高分子電解質溶液を塗布して、触媒層上に高分子電解質膜を形成させてもよい。

【0049】

ガス拡散層16a, 16bは、MEA20をその両側から挟むように設けられており、アノード触媒層14a及びカソード触媒層14bへの原料ガスの拡散を促進する機能を有する。ガス拡散層16a, 16bは、導電性の多孔質体であることが好ましい。例えば、多孔質性のカーボン不織布やカーボンペーパーが好適に用いられる。

【0050】

セパレータ18a, 18bは、好ましくは導電性の材料から形成される。セパレータを形成する導電性材料としては、例えば、カーボン、樹脂モールドカーボン、チタン、及びステンレスが挙げられる。セパレータ18a, 18bのガス拡散層16a, 16b側には、図では省略されているが、原料ガスを供給するための流路として溝が形成されている。

【0051】

高分子電解質膜12、アノード触媒層14a及びカソード触媒層14bにおいて用いられる炭化水素系高分子電解質は、イオン伝導性の高分子化合物であって、炭化水素を主成分として含有しフッ素原子等のハロゲン原子を本質的に含有しないものである。具体的には、炭化水素系高分子電解質中に含まれるハロゲン原子の量は炭化水素系高分子電解質全体の質量を基準として15質量%以下である。炭化水素系高分子電解質は、主として炭化水素から構成される主鎖を有する。ただし、炭化水素系高分子電解質の主鎖が酸素原子、硫黄原子、窒素原子、リン原子及びケイ素原子等のヘテロ原子を含んでいてもよい。

【0052】

炭化水素系高分子電解質は、酸性基または塩基性基をイオン交換基として有する。イオン交換基は酸性基であることが好ましい。酸性基を有する炭化水素系高分子電解質を用いることにより、発電性能が一層優れた燃料電池が得られる。この酸性基としては、例えば、スルホン酸基($-SO_3H$)、カルボキシル基($-COOH$)、ホスホン酸基($-PO_3H_2$)、ホスフィン酸基($-OPO_3H_2$)、スルホニルイミド基($-SO_2NH_2$)及びフェノール性水酸基からなる群より選ばれる基が挙げられる。これらの中でも、酸性基としては、スルホン酸基及びホスホン酸基がより好ましく、スルホン酸基が特に好ましい。このようにスルホン酸基を有する炭化水素系高分子電解質はプロトン伝導性に優れるので、係る炭化水素系高分子電解質を用いると、より一層発電性能に優れたMEA、燃料電池が得られる。なお、MEAを構成する高分子電解質膜12を構成する炭化水素系高分子電解質は、スルホン酸基を有する炭化水素系高分子電解質と、耐ラジカル安定性を確保する上記芳香族ホスホン酸類とを含有することが特に好適である。

【0053】

炭化水素系高分子電解質の代表例としては、以下の(A)、(B)、(C)、(D)及び(E)が挙げられる。

(A) 脂肪族炭化水素からなる分子鎖と、該分子鎖に結合しているスルホン酸基及び／又はホスホン酸基とを有する炭化水素系高分子電解質

(B) 芳香族基を有し酸素原子等のヘテロ原子を有していてもよい分子鎖と、該分子鎖に結合しているスルホン酸基及び／又はホスホン酸基とを有する炭化水素系高分子電解質

(C) 脂肪族炭化水素からなる繰返し単位とシロキサン基及びフォスファゼン基などの無機の繰返し単位とを有する重合体からなる分子鎖と、該分子鎖に結合しているスルホン酸基及び／又はホスホン酸基とを有する炭化水素系高分子電解質

(D) 脂肪族炭化水素からなる分子鎖、芳香族基を有しヘテロ原子を有していてもよい分子鎖、並びに脂肪族炭化水素からなる繰返し単位と無機の繰返し単位とを有する重合体からなる分子鎖から選ばれる2種以上の分子鎖を含む主鎖と、該主鎖に結合しているスルホン酸基及び／又はホスホン酸基とを有する炭化水素系高分子電解質

(E) 窒素原子を含む主鎖又は側鎖と、該主鎖又は側鎖に対してイオン結合により導入された硫酸及びリン酸等の酸性化合物とを有する炭化水素系高分子電解質

【0054】

上記（A）の炭化水素系高分子電解質としては、例えば、ポリビニルスルホン酸、ポリスチレンスルホン酸、及びポリ（ α -メチルスチレン）スルホン酸が挙げられる。

【0055】

上記（B）の炭化水素系高分子電解質としては、例えば、ポリエーテルエーテルケトン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリ（アリーレンエーテル）、ポリイミド、ポリ（（4-フェノキシベンゾイル）-1,4-フェニレン）、ポリフェニレンスルフィド及びポリフェニルキノキサレンから選ばれる単独重合体にスルホン酸基が導入されたもの、スルホアリール化ポリベンズイミダゾール、スルホアルキル化ポリベンズイミダゾール、ホスホアルキル化ポリベンズイミダゾール（例えば、特開平9-110982号公報参照）、及びホスホン化ポリ（フェニレンエーテル）（例えば、J. Appl. Polym. Sci., 18, 1969（1974）参照）が挙げられる。

10

【0056】

上記（C）の炭化水素系高分子電解質としては、例えば、文献（Polymer Prep., 41, No. 1, 70（2000））に記載されたポリフォスファゼンにスルホン酸基が導入されたものが挙げられる。（C）の炭化水素系高分子電解質は、ホスホン酸基を有するポリシロキサンに準じて容易に製造することができる。

【0057】

上記（D）の炭化水素系高分子電解質の主鎖は、ランダム共重合体であってもよいし、交互共重合体又はブロック共重合体であってもよい。ランダム共重合体にスルホン酸基が導入されたものとしては、例えば、特開平11-116679号公報に記載の、スルホン化ポリエーテルスルホン重合体が挙げられる。

20

【0058】

上記（E）の炭化水素系高分子電解質としては、例えば、特表平11-503262号公報に記載の、リン酸を含有するポリベンズイミダゾールが挙げられる。

【0059】

高分子電解質膜12、アノード触媒層14a及びカソード触媒層14bは、それぞれ独立に、上記（A）、（B）、（C）、（D）及び（E）からなる群より選ばれる少なくとも1種の炭化水素系高分子電解質を含有することが好ましい。高い発電性能と耐久性を両立させるという観点から、特に、上記（B）及び（D）から選ばれる炭化水素系高分子電解質が好ましい。その中でも、耐熱性やリサイクルの容易さの観点から、芳香族基を含む主鎖を有する高分子である芳香族系高分子電解質が好ましい。芳香族系高分子電解質は、溶媒に可溶なものが通常使用され、これらは公知の溶液キャスト法によって容易に所望の膜厚の高分子電解質膜を形成させることができる。芳香族系高分子電解質のイオン交換基は、高分子の主鎖を構成している芳香族基に直接結合していてもよいし、アルキレン等の2価の連結基を介して結合していてもよい。または、それらの組み合わせであってもよい。

30

【0060】

芳香族系高分子電解質の主鎖においては、例えば、ポリアリーレンのように2価の芳香族基同士が直接連結されていてもよいし、2価の芳香族基が2価の基を介して連結していてもよい。芳香族基を連結する2価の基としては、オキシ基（-O-）、チオキシ基（-S-）、カルボニル基、スルフィニル基、スルホニル基、アミド基（-NH-CO-又は-CO-NH-）、エステル基（-O-CO-又は-CO-O-）、炭酸エステル基（-O-CO-O-）、炭素数1～4程度のアルキレン基、炭素数1～4程度のフッ素置換アルキレン基、炭素数2～4程度のアルケニレン基、及び炭素数2～4程度のアルキニレン基が挙げられる。芳香族系高分子電解質の主鎖が有する2価の芳香族基としては、フェニレン基、ナフタレンジイル基、アントラセニレン基及びフルオレンジイル基のような芳香族基、並びに、ピリジンジイル基、フランジイル基、チオフェンジイル基、イミダゾリル基、インドールジイル基及びキノキサリンジイル基のような芳香族複素環基が挙げられる。

40

【0061】

50

芳香族系高分子電解質が有する２価の芳香族基は、上述の酸性基を有していてもよいし、これ以外の置換基を有していてもよい。芳香族基が有する置換基の具体例としては、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数１～２０のアルコキシ基、炭素数６～２０のアリール基、炭素数６～２０のアリールオキシ基、炭素数２～２０のアシル基、ニトロ基及びハロゲン原子が挙げられる。なお、芳香族系高分子電解質が、芳香族基に結合した置換基としてハロゲン原子を有する場合や、芳香族基を連結する２価の基としてフッ素置換アルキレン基を有している場合、当該芳香族系高分子電解質の元素質量の組成比で表すときに、ハロゲン原子の組成比は１５質量％以下である。

【００６２】

また、高分子電解質膜１２を構成する炭化水素系高分子電解質は、製膜したときに、第１のドメイン及び第２のドメインを有し第１のドメインが第２のドメインよりも高いイオン交換基濃度を有する相分離構造（好ましくはミクロ相分離構造）を形成するものであることが好ましい。イオン交換基濃度が高い第１のドメインは主としてプロトン伝導性に寄与し、イオン交換基濃度が低いドメインは主として機械的強度に寄与する。

【００６３】

ミクロ相分離構造とは、第１及び第２のドメインのドメイン幅すなわち恒等周期が数ｎｍ～数１００ｎｍであるような形態を指す。恒等周期は好ましくは５ｎｍ～１００ｎｍである。ミクロ相分離構造が形成されていることは、例えば、成膜された炭化水素系高分子電解質を透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）によって観察することで確認することができる。

【００６４】

ミクロ相分離構造の膜を形成する炭化水素系高分子電解質は、例えば、イオン交換基を有する繰返し単位から構成される第１のブロックと、イオン交換基を有しない繰返し単位から実質的に構成される第２のブロックとを有するブロック共重合体又はグラフト共重合体である。係る炭化水素系高分子電解質は、異種のポリマーブロック同士が化学結合で結合されていることにより分子鎖サイズのオーダーでのミクロ相分離が生じやすいことから、好適に用いることができる。特に、ブロック共重合体が好適である。

【００６５】

上記の好適なブロック共重合体において、第１のブロックは、当該ブロックを構成する繰返し単位１個あたり好ましくは平均０．５個以上のイオン交換基を含む。第１のブロックは、繰返し単位１個あたり平均１．０個以上のイオン交換基を含むことがより好ましい。一方、第２のブロックも、イオン交換基を有する繰返し単位をミクロ相分離構造が形成される範囲で、少量含んでいてもよい。具体的には、第２のブロックに含まれるイオン交換基の量、通常、当該ブロックを構成する繰返し単位１個あたり平均０．５個未満である。第２のブロックに含まれるイオン交換基の量は、繰返し単位１個あたり平均０．１個以下であるとより好ましく、平均０．０５個以下であるとさらに好ましい。

【００６６】

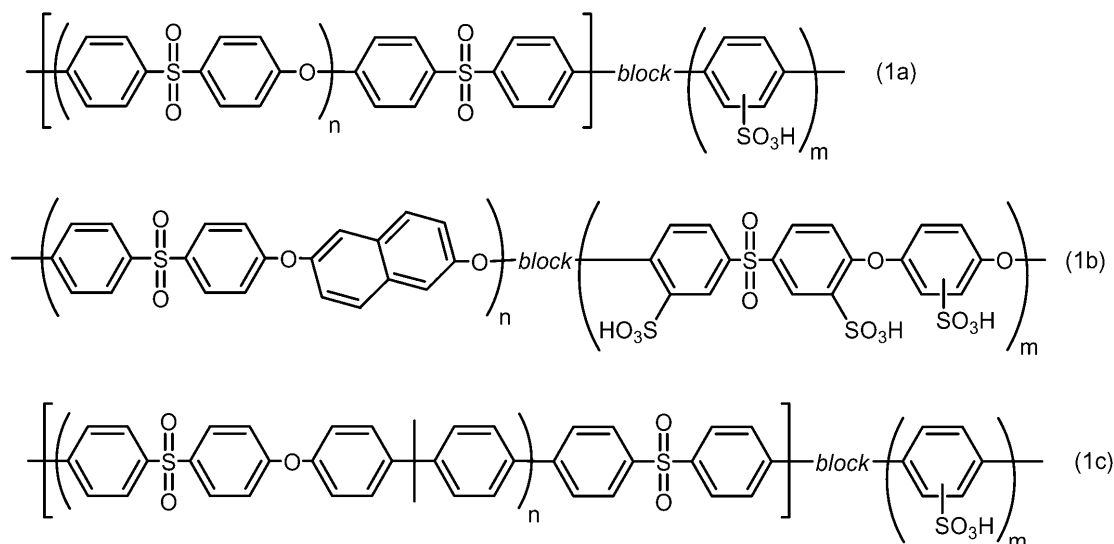
好適なブロック共重合体の代表例としては、例えば特開２００５－１２６６８４号公報および特開２００５－１３９４３２号公報に記載されたような、芳香族ポリエーテル構造を有し、イオン交換基を有する繰返し単位から構成されるブロックとイオン交換基を有しない繰返し単位から実質的に構成されるブロックとからなるブロック共重合体を挙げることができる。本出願人が既に開示した、国際公開第２００６／９５９１９号パンフレットに記載の、酸性基を有するポリアリーレンブロックを含むブロック共重合体を炭化水素系高分子電解質として用いることにより、イオン伝導性及び耐水性を高水準で達成する高分子電解質膜を形成できる。この炭化水素系高分子電解を特定の α 、 β を有する触媒層との相乗効果により、更に発電性能に優れたMEAを提供することが可能になる。

【００６７】

炭化水素系高分子電解質として好適に用いられるブロック共重合体の代表例としては、下記化学式（１ａ）、（１ｂ）又は（１ｃ）で表されるブロック共重合体が挙げられる。式中、 n 及び m は各繰返し単位の数を示す。式中「block」の表記は、各繰返し単位から構成されたブロックを有するブロック共重合体が形成されていることを示す。

【 0 0 6 8 】

【 化 3 】



10

【 0 0 6 9 】

炭化水素系高分子電解質の分子量は、その構造などにより最適範囲を適宜求めることができるが、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）法によるポリスチレン換算の数平均分子量で表して、1000～1000000が好ましい。当該数平均分子量は5000以上が好ましく、10000以上がより好ましい。一方、当該数平均分子量は80000以下が好ましく、50000以下がより好ましい。

20

【 0 0 7 0 】

上記のような炭化水素系高分子電解質から構成された高分子電解質膜12を得るには、上述のように溶液キャスト法が、所望の膜厚の膜を簡便な操作で得やすいので好ましい。該溶液キャスト法は、炭化水素系高分子電解質を有機溶媒に溶解した高分子電解質溶液を、ガラス基板等の支持基材に塗布し、該有機溶媒を除去して成膜する方法である。かかる有機溶媒は、使用する高分子電解質に対する溶解性を勘案して選択されるが、好適な炭化水素系高分子電解質である芳香族系高分子電解質である場合、N，N-ジメチルアセトアミド（以下、「DMAc」と呼ぶ）、N，N-ジメチルホルムアミド（以下、「DMF」と呼ぶ）、ジメチルスルホキシド（以下、「DMSO」と呼ぶ）、N-メチル-2-ピロリドン（以下、「NMP」と呼ぶ）及びこれらの混合溶媒が好ましい。

30

【 0 0 7 1 】

MEA20は、例えば、触媒インクを用いてアノード触媒層14a及びカソード触媒層14bを形成する工程を経て形成することができる。触媒インクは、触媒物質及び／又は触媒担持体と、炭化水素系高分子電解質と、これらが分散又は溶解している溶媒とを含有する。触媒インクを用いる方法は簡便であり、形成される電極触媒層における触媒物質の量等を容易に制御できるといった利点を有する。

【 0 0 7 2 】

触媒インクを用いてMEA20を形成する方法としては、例えば以下の（a）、（b）及び（c）がある。

40

（a）触媒インクを高分子電解質膜表面に直接塗布し、塗布された触媒インクから溶媒を除去する方法

（b）触媒インクをカーボンペーパー等のガス拡散層としての基材上に直接塗布し、塗布された触媒インクから溶媒を除去して基材及び電極触媒層からなる積層体を得、この積層体をその電極触媒層側が高分子電解質膜に接するように配して、全体をプレスなどで圧着して接合する方法

（c）触媒インクをポリ（テトラフルオロエチレン）フィルム、ポリイミドフィルムなどの支持基材上に塗布し、塗布された触媒インクから溶媒を除去して支持基材及び電極触媒

50

層からなる積層体を得、この積層体をその電極触媒層側が高分子電解質膜に接するように配して、全体をプレスなどで圧着して高分子電解質膜と電極触媒層とを接合し、その後支持基材のみを剥離する方法

【0073】

これらの中でも、上記（a）の方法が好ましい。（a）の方法によれば、得られるMEAにおける高分子電解質膜と電極触媒層との接着性が強固なものとなり、更に優れた発電特性を備えた固体高分子形燃料電池を得ることができる。なお、上記（b）の方法によれば、電極触媒層の高分子電解質膜とは反対側にガス拡散層が積層された形態で、MEAが得られる。高分子電解質膜12、アノード触媒層14a、カソード触媒層14b及びガス拡散層16a、16bから構成される集成体は、膜－電極－ガス拡散層接合体（MEGA）と称される場合がある。

10

【0074】

次に、触媒インクの詳細について説明する。触媒インクは、上述のとおり、触媒物質及び／又は触媒担持体と、炭化水素系高分子電解質と、溶媒とを必須成分として含有するものであるが、好適な塗布方法である前記（a）を適用する場合、塗布する高分子電解質膜を著しく損なわない範囲で溶媒が選択される。このような観点から、溶媒は、水、親水性溶媒又はこれらの混合溶媒であることが好ましい。通常、このような溶媒は、触媒インクに適用する炭化水素系高分子電解質の溶解性も低いものであるので、本発明に適用する触媒インクは、当該炭化水素系高分子電解質の少なくとも一部が溶媒に分散している状態のエマルジョンであることが好ましい。なお、触媒物質及び／又は触媒担持体も、溶媒に対する溶解性が低い場合は、溶媒に分散した形態で触媒インク中に存在する。

20

【0075】

このような触媒インクを製造する好適な方法について説明する。まず、高分子電解質エマルジョンを製造する。該高分子電解質エマルジョンは、例えば、炭化水素系高分子電解質が有機溶媒に溶解している高分子電解質溶液を準備する準備工程と、該高分子電解質溶液を、水及び親水性溶媒から選ばれる溶媒に滴下して、高分子電解質粒子が前記溶媒に分散してなる分散溶液を調製する調製工程とを含む製造方法により好適に得られる。得られた分散溶液を有機溶媒を除去することなくそのまま高分子電解質エマルジョンとして使用してもよいし、有機溶媒を必要に応じて除去してから高分子電解質エマルジョンとして使用してもよい。高分子電解質エマルジョンの分散安定性を向上させる観点から、酸又はアルカリを添加してもよい。また、前記準備工程の高分子電解質溶液に使用する有機溶媒は、炭化水素系高分子電解質を適度に溶解し得る有機溶媒が好ましい。具体的には、前記溶液キャスト法の高分子電解質溶液として例示した有機溶媒が好ましく使用される。高分子電解質エマルジョンに含まれる高分子電解質のイオン交換容量は、0.5～6.0 meq/g程度であることが好ましい。高分子電解質は部分的に架橋して架橋構造を形成していてもよい。架橋構造を形成している炭化水素系高分子電解質を使用する場合は、上記準備工程における高分子電解質溶液を、炭化水素系高分子電解質が有機溶媒にゲル粒子として分散した状態のゲル粒子分散液に置き換えて、高分子電解質エマルジョンを製造することができる。高分子電解質エマルジョンの分散媒体として使用される親水性溶媒としては、低級アルコールが好ましく、上記分散媒体として、水又は水とアルコールとの混合溶媒が特に好適である。なお、高分子電解質エマルジョンにおける炭化水素系高分子電解質の濃度は0.1～10質量%であることが好ましい。

30

40

【0076】

上記のようにして得られる高分子電解質エマルジョンに、触媒物質を添加して触媒インクを得る。その際、高分子電解質エマルジョンの高分子電解質粒子の分散安定性を著しく悪化させないことは勿論、触媒物質が均一混合されやすいように、触媒インクを調整する。なお均一混合を目的とする混合方法としては、超音波分散装置、ホモジナイザー、ボールミル、遊星ボールミル、サンドミル等を用いることができる。

【0077】

触媒インクを、高分子電解質膜12に直接塗布する手段としては、ダイコーター、スク

50

リーン印刷、スプレー法、及びインクジェット等の既存の塗布方法を用いることができる。これらの中でもスプレー法が好ましい。スプレー法とは、液体状の材料を圧縮気体の噴出力によって噴射することにより、微粒子状の材料を生成して基板等に付着させる方法という。具体的には、特開 2004-89976 号公報に記載の方法をスプレー法として好適に用いることができる。

【0078】

燃料電池 10 は、例えば、上述の MEGA を得る工程と、該 MEGA を一対のセパレータ 18a, 18b で挟み込み、これらを接合する工程とを備える方法により製造することができる。

【0079】

燃料電池 10 は、例えば、ガasket 等で封止された状態で用いられる。燃料電池 10 を、直列に複数個接続して燃料電池スタックとして用いてもよい。

【実施例】

【0080】

以下、実施例を挙げて本発明についてより具体的に説明する。ただし、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0081】

1. 高分子電解質の合成

(1) 高分子電解質 1

末端にクロロ基を有するポリエーテルスルホン（住友化学製、住化エクセル PES 5200P、数平均分子量 $M_n = 5.2 \times 10^4$ 、重量平均分子量 $M_w = 8.8 \times 10^4$ ）2.10 重量部、2,5-ジクロロベンゼンスルホン酸ナトリウム 5.70 重量部、2,2-ビピリジル 9.32 重量部、DMSO 142.23 重量部、及び、トルエン 55.60 重量部を、窒素雰囲気下、反応容器内に入れて攪拌した。次いで、容器内を 10 kPa 前後まで減圧し、内温を 60~70℃ に昇温して、8 時間還流脱水した。

【0082】

脱水後、トルエンを留去し、内温を 65℃ に保持した状態でビス（1,5-シクロオクタジエン）ニッケル（0） $[Ni(COD)_2]$ 15.407 重量部を添加した。添加後、内温 70℃ で 5 時間攪拌した。反応液を室温まで冷却した後、反応液を大量のメタノールに投入してポリマーを析出させ、析出したポリマーをろ過し、6N 塩酸及び水で洗浄し、さらに 90℃ 以上の熱水で 2 時間洗浄して濾別、乾燥し、上述の化学式（1a）で表されるブロック共重合体である高分子電解質 1 を得た。

【0083】

(2) 高分子電解質 2

（イオン交換基（スルホン酸基）を有する高分子化合物の合成）

アルゴン雰囲気下、4,4'-ジフルオロジフェニルスルホン 3,3'-ジスルホンジカリウム 9.32 重量部、2,5-ジヒドロキシベンゼンスルホン酸カリウム 4.20 重量部、DMSO 59.6 重量部、及びトルエン 9.00 重量部を、共沸蒸留装置を備えたフラスコに入れ、これらの混合物を室温にて攪拌しながらアルゴンガスを 1 時間バブリングした。

【0084】

その後、混合物に炭酸カリウムを 2.67 重量部加え、140℃ にて加熱しながら攪拌して共沸脱水した。その後トルエンを留去しながら加熱を続け、スルホン酸基を有する高分子化合物の DMSO 溶液を得た。総加熱時間は 14 時間であった。得られた溶液は室温にて放冷した。

【0085】

（イオン交換基を実質的に有しない高分子化合物の合成）

4,4'-ジフルオロジフェニルスルホン 8.32 重量部、2,6-ジヒドロキシナフタレン 5.36 重量部、DMSO 30.2 重量部、NMP 30.2 重量部、及びトルエン 9.81 重量部を、アルゴン雰囲気下、沸蒸留装置を備えたフラスコに入れ、これらの混

10

20

30

40

50

合物を室温にて攪拌しながらアルゴンガスを1時間バブリングした。

【0086】

その後、混合物に炭酸カリウムを5.09重量部加え、140℃にて加熱攪拌して共沸脱水した。その後トルエンを留去しながら加熱を続けた。総加熱時間は5時間であった。得られた溶液を室温にて放冷し、イオン交換基を実質的に有しない高分子化合物のNMP/DMSO混合溶液を得た。

【0087】

(ブロック共重合体の合成)

上記で得たイオン交換基を実質的に有しない高分子化合物のNMP/DMSO混合溶液を攪拌しながら、これに、上記スルホン酸基を有する高分子化合物のDMSO溶液の全量と、NMP 80.4重量部、及びDMSO 45.3重量部を加え、150℃にて40時間加熱して、ブロック共重合反応を行った。

【0088】

反応液を大量の2N塩酸に滴下し、生成した沈殿物を1時間浸漬した。その後、沈殿物を濾別し、再度2N塩酸に1時間浸漬した。次いで沈殿物を濾別し、水洗した後、95℃の大量の熱水に1時間浸漬した。そして、沈殿物を濾別し、80℃で12時間の加熱により乾燥させて、上述の化学式(1b)で表されるブロック共重合体である高分子電解質2を得た。

【0089】

(高分子電解質エマルションの調製)

上記で得られた高分子電解質2を1-メチル-2-ピロリドンに濃度1.0質量%になるように溶解させて、高分子電解質溶液100gを作製した。この高分子電解質溶液100gを、蒸留水900gにビュレットを用いて滴下速度3~5g/minで滴下し、高分子電解質溶液を希釈した。希釈した高分子電解質溶液を、透析膜透析用セルロースチューブ(三光純薬(株)製UC36-32-100:分画分子量14,000)を用いて72時間流水で分散媒置換を行った。得られた高分子電解質分散液の分散媒を分析したところ、その99.9質量%以上が水であった。分散媒置換後の高分子電解質分散液を、エバポレーターを用いて、2.2質量%の濃度になるように濃縮して、高分子電解質2を含む高分子電解質エマルションを得た。

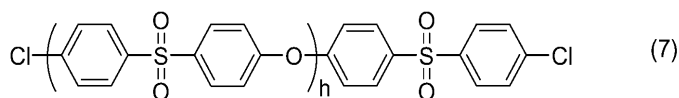
【0090】

(3) 高分子電解質3

ディーン・スターク管を取り付けた200mLフラスコに、2,5-ジクロロベンゼンスルホン酸ナトリウム4.00g(16.06mmol)、2,2'-ビピリジル7.24g(46.38mmol)、下記式(7)で表されるクロロ基を両末端に有するポリエーテルスルホン(住友化学社製、商品名「スミカエクセルPES 5200P」)1.51g、1-(4-ブロモベンジルオキシ)-2,5-ジクロロベンゼン533mg(1.61mmol)、ジメチルスルホキシド100mL及びトルエン35mLを加え、アルゴン雰囲気下、100℃で9時間減圧共沸脱水を行った後、トルエンを系外に留去し70℃まで放冷した。次に、70℃でNi(cod)₂ 11.60g(42.16mmol)を一気に添加した。Ni(cod)₂添加直後85℃まで温度上昇したが、バス温はそのままに攪拌した。Ni(cod)₂添加後、約5分程度で重合溶液がゲル化した。そのまゝ30分間攪拌を続けた。その後、得られたゲル状の重合溶液をメタノールに投入し、生成した架橋芳香族ポリマーをメタノール洗浄/濾過操作を3回繰り返し、6mol/L塩酸水溶液による洗浄・濾過操作を3回繰り返し、脱イオン水で濾液が中性になるまで洗浄/濾過操作を繰り返した後、80℃で乾燥して、3.86gの固体状の架橋芳香族高分子を得た。次に、サンプルミルで上記固体状の架橋芳香族高分子1.40gをサンプルミルで5分間粉碎後、脱イオン水149gと混合し、ホモジナイザー(日本精機製作所製、商品名「超音波ホモジナイザー US-150T」)で、目視で沈殿物が認められなくなるまで、20分粉碎する工程を3回繰り返し、0.9質量%の高分子電解質分散液を得た。

【0091】

【化 4】



【0092】

(4) 高分子電解質 P 1

(高分子電解質 P 1 の合成)

共沸蒸留装置を備えたフラスコに、DMSO（ジメチルスルホキシド）600ml、トルエン200ml、2, 5-ジクロロベンゼンスルホン酸ナトリウム26.5g（106.3mmol）、末端クロロ型であるポリエーテルスルホン（住友化学株式会社製、商品名：スミカエクスル P E S 5 2 0 0 P、数平均分子量=5.4×10⁴、重量平均分子量=1.2×10⁵）10.0g、及び2, 2'-ビピリジル43.8g（280.2mmol）を入れ、アルゴン雰囲気下で攪拌した。その後、オイルバスの温度を150℃に昇温して、トルエンを留去しながら系内の水分を共沸脱水した。次いで60℃に冷却し、ビス（1, 5-シクロオクタジエン）ニッケル（0）73.4g（266.9mmol）を加えてオイルバスの温度を80℃に昇温し、同温度で5時間攪拌して反応液を得た。

【0093】

放冷後、この反応液を大量の6mol/Lの塩酸中に注ぐことによってポリマーを析出させて、該ポリマーを濾別した。その後、6mol/L塩酸で濾別したポリマーの洗浄・ろ過操作を数回繰り返した後、濾液が中性になるまでポリマーの水洗を行い、さらに90℃以上の熱水で2時間攪拌して熱水洗浄を行い、濾別した。次いで、減圧乾燥することにより、ポリアリーレン系ブロック共重合体（高分子電解質 P 1）16.3gを得た。高分子電解質 P 1 の数平均分子量は100000、重量平均分子量は260000であった。これら数平均分子量及び重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（GPC）により測定し、標準ポリスチレン検量線を用いて求められる換算値である。GPC分析条件は以下のとおりである。

GPC測定装置：TOSOH社製 HLC-8220

カラム：Shodex社製 AT-80Mを2本直列に接続

カラム温度：40℃

移動相溶媒：ジメチルアセトアミド（LiBrを10mmol/dm³になるように添加）

溶媒流量：0.5mL/min

【0094】

(高分子電解質エマルションの調製)

1.0gの高分子電解質 P 1 を、N-メチルピロリドン（NMP）99gに溶解させて溶液100gを作製した。次に、900gの水を攪拌しながら、該溶液を徐々に滴下して高分子電解質とNMPと水との混合物を得た。この混合物を浸透膜（三光純薬（株）製、商品名：UC36-32-100：分画分子量14000）に封入し、72時間流水で洗浄した。その後、この混合物を浸透膜から取り出し、エバポレータを用いて温度60℃、圧力50mTorrの条件で、50gになるまで濃縮して、高分子電解質 P 1 のエマルションを得た。得られたエマルション中の高分子電解質 P 1 の濃度は0.70質量%であった。

【0095】

2. 安定剤の合成

溶媒としてジフェニルスルホンを用い、炭酸カリウムの存在下、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジヒドロキシビフェニル及び4, 4'-ジクロロジフェニルスルホンを用いて4:6:10のモル比にて反応させることにより、下記化学式で表されるランダム共重合体を合成した。なお、式中、括弧に付した数字は、各繰り返し単位のモル比を示す。

10

20

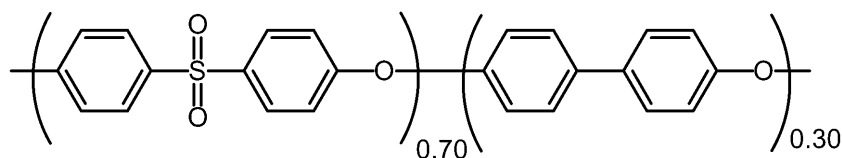
30

40

50

【0096】

【化5】



【0097】

次いで、特開2003-282096号公報に記載の方法に準じて、上記化学式で表されるランダム共重合体のプロモ化及びホスホン酸エステル化処理を行った後、更に加水分解することにより、前記化学式中のオキシビフェニレン構造を含むユニット1個に対してプロモ基を約0.2個、ホスホン酸基を約1.7個含む構造を有するポリマーを得た。これを高分子電解質膜の作製の際に安定剤として用いた。

10

【0098】

3. 高分子電解質膜の作製

上記で得られた高分子電解質1と安定剤を質量比9:1で混合し、これをDMSOに約15質量%の濃度となるように溶解させて、高分子電解質溶液を得た。この高分子電解質溶液をガラス板上に滴下し、ガラス基板上の高分子電解質溶液をワイヤーコーターを用いて均一に塗り広げた。この際、ワイヤーコーターのクリアランスを変えることで、塗工厚みをコントロールした。塗布後、高分子電解質溶液を80℃で常圧乾燥して膜を形成させた。これを1mol/Lの塩酸に浸漬した後、イオン交換水で洗浄し、さらに常温で乾燥して、厚さ20μmの高分子電解質膜を得た。

20

【0099】

4. イオン交換容量の測定

測定に供する高分子電解質を溶液キャスト法により製膜し、形成された高分子電解質膜の乾燥重量を加熱温度105℃に設定されたハロゲン水分率計（メトラートレド製、商品名：HR-73）を用いて測定した。次いで、この膜を0.1mol/L水酸化ナトリウム水溶液5mLに浸漬した後、更に50mLのイオン交換水を加え、2時間放置した。その後、膜が浸漬された溶液に、0.1mol/Lの塩酸を徐々に加えることで滴定を行い、中和点を求めた。そして、高分子電解質膜の乾燥重量と上記の中和に要した塩酸の量から、高分子電解質のイオン交換容量（単位：meq/g）を算出した。このような手順で上記高分子電解質1、2、3、P1のイオン交換容量を測定したところ、それぞれ2.2meq/g、1.7meq/g、3.1meq/g、2.3meq/gであった。

30

【0100】

5. 燃料電池セル組立て及びその評価

(実施例1)

(触媒インク1の調製)

高分子電解質2のエマルジョン3.35gに、70.0質量%の白金が担持された白金担持カーボンブラックを0.50g投入し、さらにエタノール21.83g及び水3.23gを加えた。得られた混合物を1時間超音波処理した後、スターラーで6時間攪拌して、触媒インク1を得た。

40

【0101】

(触媒インク2の調製)

高分子電解質3のエマルジョン2.67gに、70.0重量%の白金が担持された白金担持カーボンの粉末を0.50g投入し、さらにエタノール28.19g及び水4.17g加えた。得られた混合物を1時間超音波処理した後、スターラーで6時間攪拌して、触媒インク2を得た。

【0102】

(MEAの作製)

50

上記で作製した高分子電解質膜をステージ上に置き、その片面の中央部における 5.2 cm 角の領域に、スプレー法にて上記の触媒インク 1 を塗布した。なお、スプレー法は大型パルススプレー触媒形成装置（ノードソン社製、スプレーガン型式：NCG-FC（CT））を用いて行った。この際、吐出口から膜までの距離は 6 cm、ステージ温度は 75 °C に設定した。同様にして重ね塗りをした後、ステージ上に 15 分間放置し、溶媒を除去してアノード触媒層を形成させた。触媒インク 1 の組成と塗布されたインク重量から、アノード触媒層に含まれる白金の目付けは 0.16 mg/cm^2 、高分子電解質の目付けは 0.035 mg/cm^2 と算出された。続いて、高分子電解質のもう一方の面にも同様に触媒インク 2 を塗布してカソード触媒層を形成させた。カソード触媒層の白金目付けは 0.60 mg/cm^2 、高分子電解質の目付けは 0.045 mg/cm^2 と算出された。高分子電解質 2 のイオン交換容量が $1.7 [\text{meq/g}]$ であることから、アノード触媒層のスルホン酸基密度 $\alpha = 0.035 \times 1.7 = 0.06 [\mu\text{eq/cm}^2]$ と算出される。高分子電解質 3 のイオン交換容量が $3.1 [\text{meq/g}]$ であることから、カソード触媒層のスルホン酸基密度 $\beta = 0.045 \times 3.1 = 0.14 [\mu\text{eq/cm}^2]$ と算出される。

10

【0103】

（燃料電池セル組立てとその評価）

市販の JARI 標準セルを用いて燃料電池セルを作製した。すなわち、上記で得られた膜-電極接合体の両外側に、ガス拡散層を取り付け、その周囲に 210 μm 厚のガスケット、及びガス通路用の溝を切削加工したカーボン製セパレータを配し、さらにその外側に集電体及びエンドプレートを順に配置し、これらをボルトで締め付けることによって、有効膜面積 25 cm^2 の評価用の燃料電池セルを組み立てた。

20

【0104】

得られた各燃料電池セルを 80 °C に保ちながら、アノードに加湿水素、カソードに加湿空気をそれぞれ供給した。この際、セルのガス出口における背圧が 0.1 MPa G となるようにした。各原料ガスの加湿は、バブラーにガスを通すことで行い、水素用バブラーの水温は 45 °C、空気用バブラーの水温は 55 °C とした。ここで、水素のガス流量は 529 mL/min 、空気のガス流量は 1665 mL/min とした。電圧が 0.3 V となるときの電流密度の値を測定したところ、 1.86 A/cm^2 であった。

30

【0105】

（実施例 2）

（触媒インク 3 の調製）

高分子電解質 2 のエマルジョンの量を 2.50 g とし、白金担持カーボンとして 50.0 質量%の白金が担持されたものを用いたこと以外は触媒インク 1 と同様にして、触媒インク 3 を調製した。

【0106】

（触媒インク 4 の調製）

高分子電解質 3 のエマルジョンの量を 2.67 g とし、白金担持カーボンとして 50.0 質量%の白金が担持されたものを用いたこと以外は触媒インク 2 と同様にして、触媒インク 4 を調製した。

40

【0107】

（MEA 作製）

触媒インク 3 を用いてアノード触媒層を形成し、カソード触媒層に触媒インク 4 を用いてカソード触媒層を形成し、アノード触媒層中の白金目付けを 0.60 mg/cm^2 とした。これ以外は実施例 1 と同様にして MEA を作製した。得られた MEA における α は 0.22、 β は 0.28 であった。

【0108】

（燃料電池セル組み立てとその評価）

250 μm 厚のガスケットを用いたこと以外は実施例 1 と同様にして燃料電池セルを組み立て、電圧が 0.3 V となるときの電流密度の値を測定したところ、 1.20 A/cm^2

50

であった。

【0109】

(実施例3)

(触媒インク5の調製)

高分子電解質2のエマルションの量を5.00gとし、白金担持カーボンとして50.0質量%の白金が担持されたものを用いたこと以外は触媒インク1と同様にして、触媒インク5を調製した。

【0110】

(MEA作製)

触媒インク5を用いてアノード触媒層を形成し、アノード触媒層中の白金目付けを0.30mg/cm²とした。これ以外は実施例2と同様にしてMEAを作製した。得られたMEAにおける α は0.22、 β は0.28であった。

(燃料電池セル組み立てとその評価)

実施例2と同様にして燃料電池セルを組立て、電圧が0.3Vとなるときの電流密度の値を測定したところ、1.02A/cm²であった。

【0111】

(比較例1)

(触媒インク6の調製)

高分子電解質2のエマルションの量を5.34gとし、白金担持カーボンとして50.0質量%の白金が担持されたものを用いたこと以外は触媒インク1と同様にして、触媒インク6を調製した。

【0112】

(MEAの作製)

触媒インク6を用いてアノード触媒層を形成したこと以外は実施例2と同様にして、MEAを作製した。得られたMEAにおける α は0.48、 β は0.28であった。

(燃料電池セル組み立てとその評価)

実施例2と同様にして燃料電池セルを組立て、電圧が0.3Vとなるときの電流密度の値を測定したところ、0.55A/cm²であった。

【0113】

(比較例2)

(触媒インク7の作製)

高分子電解質3のエマルションの量を12.5gとし、白金担持カーボンとして50.0質量%の白金が担持されたものを用いたこと以外は触媒インク2と同様にして、触媒インク7を調製した。

【0114】

(MEAの作製)

触媒インク7を用いてカソード触媒層を形成したこと以外は実施例2と同様にして、MEAを作製した。得られたMEAにおける α は0.22、 β は0.87であった。

(燃料電池セル組み立てとその評価)

実施例2と同様にして燃料電池評価セル組立て、電圧が0.3Vとなるときの電流密度の値を測定したところ、0.77A/cm²であった。

【0115】

(実施例4)

(触媒インク8の作製)

高分子電解質P1のエマルション2.49gに、68.3質量%の白金が担持された白金担持カーボンブラック(E-TEK社製C1-70)を0.50g投入し、さらにエタノール21.83g及び水3.23gを加えた。得られた混合物を1時間超音波処理した後、スターラーで6時間攪拌して、触媒インク8を得た。

(触媒インク9の作製)

高分子電解質P1のエマルション20.30gに、51.0質量%の白金が担持された

10

20

30

40

50

白金担持カーボンブラック（エヌ・イー・ケムキャット社製 S A 5 0 B K）を 0.50 g 投入し、さらにエタノール 21.83 g 及び水 3.23 g を加えた。得られた混合物を 1 時間超音波処理した後、スターラーで 6 時間攪拌して、触媒インク 9 を得た。

（M E A の作製）

触媒インク 8 を用いてアノード触媒層を形成し、カソード触媒層に触媒層インク 9 を用いてカソード触媒層を形成し、アノード触媒層中の白金目付けを $0.16 \text{ mg} / \text{cm}^2$ 、カソード触媒層中の白金目付けを $0.60 \text{ mg} / \text{cm}^2$ とした。これ以外は実施例 1 と同様にして M E A を作製した。得られた M E A における α は 0.019、 β は 0.77 であった。

（燃料電池セル組み立てとその評価）

180 μm 厚のガスケットを用いたこと以外は実施例 1 と同様にして燃料電池セルを組み立て、電圧が 0.3 V となるときに電流密度の値を測定したところ、 $1.25 \text{ A} / \text{cm}^2$ であった。

【0116】

（実施例 5）

（触媒インク 10 の作製）

高分子電解質 P 1 のエマルション 10.15 g に、51.0 質量%の白金が担持された白金担持カーボンブラック（エヌ・イー・ケムキャット社製 S A 5 0 B K）を 0.50 g 投入し、さらにエタノール 21.83 g 及び水 3.23 g を加えた。得られた混合物を 1 時間超音波処理した後、スターラーで 6 時間攪拌して、触媒インク 10 を得た。

（触媒インク 11 の作製）

高分子電解質 P 1 のエマルション 19.95 g に、51.0 質量%の白金が担持された白金担持カーボンブラック（エヌ・イー・ケムキャット社製 S A 5 0 B K）を 0.50 g 投入し、さらにエタノール 21.83 g 及び水 3.23 g を加えた。得られた混合物を 1 時間超音波処理した後、スターラーで 6 時間攪拌して、触媒インク 11 を得た。

（M E A の作製）

触媒インク 10 を用いてアノード触媒層を形成し、カソード触媒層に触媒層インク 11 を用いてカソード触媒層を形成し、アノード触媒層中の白金目付けを $0.60 \text{ mg} / \text{cm}^2$ 、カソード触媒層中の白金目付けを $0.60 \text{ mg} / \text{cm}^2$ とした。これ以外は実施例 1 と同様にして M E A を作製した。得られた M E A における α は 0.38、 β は 0.76 であった。

（燃料電池セル組み立てとその評価）

180 μm 厚のガスケットを用いたこと以外は実施例 1 と同様にして燃料電池セルを組み立て、電圧が 0.3 V となるときに電流密度の値を測定したところ、 $1.32 \text{ A} / \text{cm}^2$ であった。

【0117】

（実施例 6）

（触媒インク 12 の作製）

高分子電解質 P 1 のエマルション 30.80 g に、51.0 質量%の白金が担持された白金担持カーボンブラック（エヌ・イー・ケムキャット社製 S A 5 0 B K）を 0.50 g 投入し、さらにエタノール 21.83 g 及び水 3.23 g を加えた。得られた混合物を 1 時間超音波処理した後、スターラーで 6 時間攪拌して、触媒インク 12 を得た。

（触媒インク 13 の作製）

高分子電解質 P 1 のエマルション 11.20 g に、51.0 質量%の白金が担持された白金担持カーボンブラック（エヌ・イー・ケムキャット社製 S A 5 0 B K）を 0.50 g 投入し、さらにエタノール 21.83 g 及び水 3.23 g を加えた。得られた混合物を 1 時間超音波処理した後、スターラーで 6 時間攪拌して、触媒インク 13 を得た。

（M E A の作製）

触媒インク 12 を用いてアノード触媒層を形成し、カソード触媒層に触媒層インク 13 を用いてカソード触媒層を形成し、アノード触媒層中の白金目付けを $0.20 \text{ mg} / \text{cm}$

10

20

30

40

50

²、カソード触媒層中の白金目付けを 0.60 mg/cm^2 とした。これ以外は実施例 1 と同様に MEA を作製した。得られた MEA における α は 0.39、 β は 0.42 であった。

(燃料電池セル組み立てとその評価)

210 μm 厚のガスケットを用いたこと以外は実施例 1 と同様に燃料電池セルを組み立て、電圧が 0.3 V となるときに電流密度の値を測定したところ、 1.42 A/cm^2 であった。

【0118】

(実施例 7)

(触媒インク 14 の作製)

高分子電解質 P1 のエマルション 17.50 g に、51.0 質量%の白金が担持された白金担持カーボンブラック (エヌ・イー・ケムキャット社製 SA50BK) を 0.50 g 投入し、さらにエタノール 21.83 g 及び水 3.23 g を加えた。得られた混合物を 1 時間超音波処理した後、スターラーで 6 時間攪拌して、触媒インク 14 を得た。

(触媒インク 15 の作製)

高分子電解質 P1 のエマルション 20.30 g に、51.0 質量%の白金が担持された白金担持カーボンブラック (エヌ・イー・ケムキャット社製 SA50BK) を 0.50 g 投入し、さらにエタノール 21.83 g 及び水 3.23 g を加えた。得られた混合物を 1 時間超音波処理した後、スターラーで 6 時間攪拌して、触媒インク 15 を得た。

(MEA の作製)

触媒インク 14 を用いてアノード触媒層を形成し、カソード触媒層に触媒インク 15 を用いてカソード触媒層を形成し、アノード触媒層中の白金目付けを 0.20 mg/cm^2 、カソード触媒層中の白金目付けを 0.60 mg/cm^2 とした。これ以外は実施例 1 と同様に MEA を作製した。得られた MEA における α は 0.22、 β は 0.77 であった。

(燃料電池セル組み立てとその評価)

210 μm 厚のガスケットを用いたこと以外は実施例 1 と同様に燃料電池セルを組み立て、電圧が 0.3 V となるときに電流密度の値を測定したところ、 1.49 A/cm^2 であった。

【0119】

(実施例 8)

(触媒インク 16 の調製)

高分子電解質 2 のエマルション 9.42 g に、70.0 質量%の白金が担持された白金担持カーボンブラックを 0.50 g 投入し、さらにエタノール 21.83 g 及び水 3.23 g を加えた。得られた混合物を 1 時間超音波処理した後、スターラーで 6 時間攪拌して、触媒インク 16 を得た。

【0120】

(触媒インク 17 の調製)

高分子電解質 3 のエマルション 6.43 g に、70.0 質量%の白金が担持された白金担持カーボンの粉末を 0.50 g 投入し、さらにエタノール 28.19 g 及び水 4.17 g 加えた。得られた混合物を 1 時間超音波処理した後、スターラーで 6 時間攪拌して、触媒インク 17 を得た。

(MEA の作製)

触媒インク 16 を用いてアノード触媒層を形成し、カソード触媒層に触媒インク 17 を用いてカソード触媒層を形成し、アノード触媒層中の白金目付けを 0.16 mg/cm^2 、カソード触媒層中の白金目付けを 0.60 mg/cm^2 とした。これ以外は実施例 1 と同様に MEA を作製した。得られた MEA における α は 0.069、 β は 0.18 であった。

(燃料電池セル組み立てとその評価)

210 μm 厚のガスケットを用いたこと以外は実施例 1 と同様に燃料電池セルを組み

10

20

30

40

50

立て、電圧が 0.3 V となるときに電流密度の値を測定したところ、 1.73 A/cm^2 であった。

【0121】

(比較例 3)

(触媒インク 18 の作製)

高分子電解質 P1 のエマルション 12.25 g に、51.0 質量%の白金が担持された白金担持カーボンブラック (エヌ・イー・ケムキャット社製 SA50BK) を 0.50 g 投入し、さらにエタノール 21.83 g 及び水 3.23 g を加えた。得られた混合物を 1 時間超音波処理した後、スターラーで 6 時間攪拌して、触媒インク 18 を得た。

(触媒インク 19 の作製)

高分子電解質 P1 のエマルション 16.80 g に、51.0 質量%の白金が担持された白金担持カーボンブラック (エヌ・イー・ケムキャット社製 SA50BK) を 0.50 g 投入し、さらにエタノール 21.83 g 及び水 3.23 g を加えた。得られた混合物を 1 時間超音波処理した後、スターラーで 6 時間攪拌して、触媒インク 19 を得た。

(MEA の作製)

触媒インク 18 を用いてアノード触媒層を形成し、カソード触媒層に触媒層インク 19 を用いてカソード触媒層を形成し、アノード触媒層中の白金目付けを 0.60 mg/cm^2 、カソード触媒層中の白金目付けを 0.60 mg/cm^2 とした。これ以外は実施例 1 と同様にして MEA を作製した。得られた MEA における α は 0.46、 β は 0.64 であった。

(燃料電池セル組み立てとその評価)

250 μm 厚のガスケットを用いたこと以外は実施例 1 と同様にして燃料電池セルを組み立て、電圧が 0.3 V となるときに電流密度の値を測定したところ、 0.86 A/cm^2 であった。

【0122】

(比較例 4)

(触媒インク 20 の作製)

高分子電解質 P1 のエマルション 5.25 g に、51.0 質量%の白金が担持された白金担持カーボンブラック (エヌ・イー・ケムキャット社製 SA50BK) を 0.50 g 投入し、さらにエタノール 21.83 g 及び水 3.23 g を加えた。得られた混合物を 1 時間超音波処理した後、スターラーで 6 時間攪拌して、触媒インク 20 を得た。

(触媒インク 21 の作製)

高分子電解質 P1 のエマルション 3.40 g に、68.3 質量%の白金が担持された白金担持カーボンブラック (E-TEK 社製 C1-70) を 0.50 g 投入し、さらにエタノール 21.83 g 及び水 3.23 g を加えた。得られた混合物を 1 時間超音波処理した後、スターラーで 6 時間攪拌して、触媒インク 21 を得た。

(MEA の作製)

触媒インク 20 を用いてアノード触媒層を形成し、カソード触媒層に触媒層インク 21 を用いてカソード触媒層を形成し、アノード触媒層中の白金目付けを 0.60 mg/cm^2 、カソード触媒層中の白金目付けを 0.60 mg/cm^2 とした。これ以外は実施例 1 と同様にして MEA を作製した。得られた MEA における α は 0.20、 β は 0.096 であった。

(燃料電池セル組み立てとその評価)

250 μm 厚のガスケットを用いたこと以外は実施例 1 と同様にして燃料電池セルを組み立て、電圧が 0.3 V となるときに電流密度の値を測定したところ、 0.74 A/cm^2 であった。

【0123】

(比較例 5)

(触媒インク 22 の作製)

高分子電解質 P1 のエマルション 6.73 g に、78.6 質量%の白金が担持された白

10

20

30

40

50

金担持カーボンブラック（E-T E k 社製 C 1 - 8 0）を 0. 5 0 g 投入し、さらにエタノール 2 1. 8 3 g 及び水 3. 2 3 g を加えた。得られた混合物を 1 時間超音波処理した後、スターラーで 6 時間攪拌して、触媒インク 2 2 を得た。

（触媒インク 2 3 の作製）

高分子電解質 P 1 のエマルジョン 2 2. 7 5 g に、5 1. 0 質量%の白金が担持された白金担持カーボンブラック（エヌ・イー・ケムキャット社製 S A 5 0 B K）を 0. 5 0 g 投入し、さらにエタノール 2 1. 8 3 g 及び水 3. 2 3 g を加えた。得られた混合物を 1 時間超音波処理した後、スターラーで 6 時間攪拌して、触媒インク 2 3 を得た。

（M E A の作製）

触媒インク 2 2 を用いてアノード触媒層を形成し、カソード触媒層に触媒層インク 2 3 を用いてカソード触媒層を形成し、アノード触媒層中の白金目付けを $0. 1 6 \text{ mg} / \text{cm}^2$ 、カソード触媒層中の白金目付けを $0. 6 0 \text{ mg} / \text{cm}^2$ とした。これ以外は実施例 1 と同様にして M E A を作製した。得られた M E A における α は 0. 0 4 4、 β は 0. 8 6 であった。

（燃料電池セル組み立てとその評価）

2 5 0 μm 厚のガスケットを用いたこと以外は実施例 1 と同様にして燃料電池セルを組み立て、電圧が 0. 3 V となるときに電流密度の値を測定したところ、 $0. 7 1 \text{ A} / \text{cm}^2$ であった。

【0 1 2 4】

【表 1】

	α [$\mu\text{eq} / \text{cm}^2$]	β [$\mu\text{eq} / \text{cm}^2$]	β / α	発電特性 [A / cm^2]*1
実施例 1	0. 06	0. 14	2. 3	1. 86
実施例 2	0. 22	0. 28	1. 3	1. 20
実施例 3	0. 22	0. 28	1. 3	1. 02
実施例 4	0. 019	0. 77	40. 5	1. 25
実施例 5	0. 38	0. 76	2. 0	1. 32
実施例 6	0. 39	0. 42	1. 1	1. 42
実施例 7	0. 22	0. 77	3. 5	1. 49
実施例 8	0. 069	0. 18	2. 6	1. 73
比較例 1	0. 48	0. 28	0. 58	0. 55
比較例 2	0. 22	0. 87	4. 0	0. 77
比較例 3	0. 46	0. 64	1. 4	0. 86
比較例 4	0. 20	0. 096	0. 48	0. 74
比較例 5	0. 044	0. 86	19. 5	0. 71

* 1: 0. 3V のときの値

【0 1 2 5】

燃料電池セルの評価結果を表 1 にまとめて示す。表 1 に示される結果から明らかなように、 $\beta / \alpha > 1. 0$ 、 $\alpha < 0. 4 5$ 、 $\beta < 0. 8 5$ のいずれも満たす実施例の燃料電池セルは、 α 及び β がこれらの式を同時に満たさない比較例 1 ～ 5 と比較して非常に高い発電性能を発現した。

【図面の簡単な説明】

【0 1 2 6】

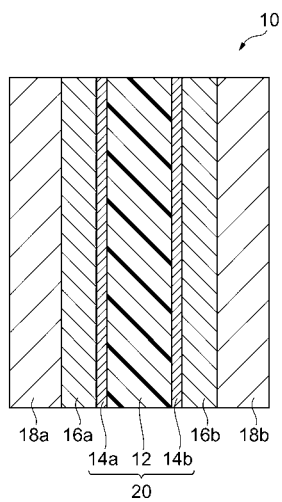
【図 1】燃料電池の一実施形態を示す断面図である。

【符号の説明】

【0127】

10…燃料電池、12…高分子電解質膜、14a…アノード触媒層、14b…カソード触媒層、16a、16b…ガス拡散層、18a、18b…セパレータ、20…膜－電極接合体（MEA）。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 信田 浩志
愛媛県新居浜市大江町 1-1 住友化学株式会社内

(72)発明者 齋藤 伸
茨城県つくば市北原 6 住友化学株式会社内

(72)発明者 黒田 竜磨
石川県小松市若杉町ヌー甲-1

Fターム(参考) 5H018 AA06 BB08 BB12 DD08 EE17 HH05
5H026 AA06 BB04 BB08 CC06 CX05 EE18 HH05