

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2016-110751

(P2016-110751A)

(43) 公開日 平成28年6月20日 (2016. 6. 20)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/86 (2006.01)	HO 1 M 4/86	B 5HO18
HO 1 M 8/10 (2016.01)	HO 1 M 4/86	M 5HO26
	HO 1 M 8/10	

審査請求 有 請求項の数 1 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2014-244989 (P2014-244989)  
 (22) 出願日 平成26年12月3日 (2014. 12. 3)

(特許庁注：以下のものは登録商標)

1. テフロン

(71) 出願人 000003207  
 トヨタ自動車株式会社  
 愛知県豊田市トヨタ町1番地  
 (71) 出願人 000003609  
 株式会社豊田中央研究所  
 愛知県長久手市横道41番地の1  
 (71) 出願人 504132272  
 国立大学法人京都大学  
 京都府京都市左京区吉田本町36番地1  
 (74) 代理人 100104499  
 弁理士 岸本 達人  
 (74) 代理人 100101203  
 弁理士 山下 昭彦  
 (74) 代理人 100129838  
 弁理士 山本 典輝

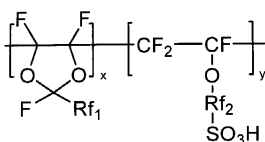
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燃料電池用電極

(57) 【要約】 (修正有)

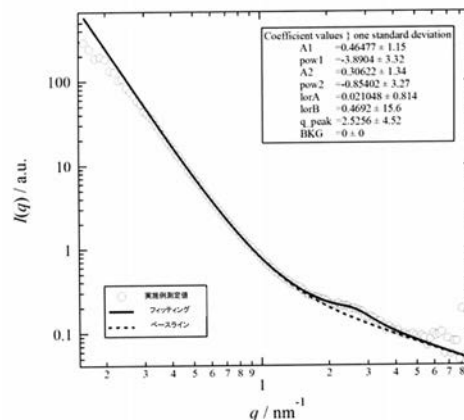
【課題】電極中の親水性ドメインの離散状態の発達した、高性能な燃料電池用電極の提供。

【解決手段】高分子電解質材料と、金属触媒を含む固体高分子形燃料電池用電極であって、前記高分子電解質材料は式(1)により表される電解質材料であり、前記電極は、当該電極について小角中性子散乱法により大気雰囲気下で測定することにより得られる散乱ベクトルの大きさ(q)と散乱強度(I)の関係を示すグラフにおいて、q値が1から3 nm<sup>-1</sup>の範囲に現れるイオンピークの散乱強度とベースライン強度の比の最大値が1.00~1.42の範囲となる親水性ドメインの離散性を有する、固体高分子形燃料電池用電極。



式(1)

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

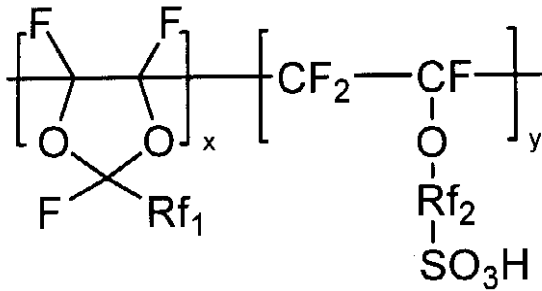
高分子電解質材料と、カーボンに担持された金属触媒を含む、固体高分子形燃料電池用電極であって、

前記高分子電解質材料は下記一般式(1)により表される電解質材料であり、

前記電極は、当該電極について小角中性子散乱法により大気雰囲気下で測定することにより得られる散乱ベクトルの大きさ(q)と散乱強度(I)の関係を示すグラフにおいて、q値が1から3 nm<sup>-1</sup>の範囲に現れる散乱強度を(I<sub>spectrum</sub>)、ベースライン強度を(I<sub>baseline</sub>)としたときに、個々のq値ごとに算出される散乱強度とベースライン強度の比(I<sub>spectrum</sub>/I<sub>baseline</sub>)の最大値が1.00から1.42の範囲となる親水性ドメインの離散性を有する、ことを特徴とする、固体高分子形燃料電池用電極。

10

## 【化 1】



20

## 一般式(1)

(ただし、上記一般式(1) Rf<sub>1</sub>は炭素数1から10のパーフルオロアルキル基であり、該パーフルオロアルキル基は分子鎖に酸素原子を有していても良い。Rf<sub>2</sub>は、(CF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)O)<sub>h</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>i</sub>であり、hは0から3の整数、iは1から10の整数である。上記一般式(1)中x及びyは互いに独立して1以上であり、x/yは0.63から4.2である。また、平均分子量は、5,000から300,000である。)

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

30

## 【0001】

本発明は、燃料電池用電極に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

固体高分子形燃料電池の電極は、一般的に触媒担持カーボンと高分子電解質を含み、電解質膜と一体となって膜電極接合体(MEA)として機能する。最新の知見から、固体高分子形燃料電池の高性能化には、電極中の高分子電解質のガス透過性の向上が特に重要であることが分かってきた。

固体高分子形燃料電池の電極や電解質膜に使用される高分子電解質材料は、親水部と疎水部を併せ持つ両親媒性の高分子化合物であり、親水部はイオン伝導に必要なチャンネルとしての役割を、疎水部は酸素や水素等のガスを透過して反応場へ供給する役割を担っていると考えられている。

40

## 【0003】

特許文献1には、自己組織化しやすい性質を持つ高分子電解質を使用することで、親水部が自己組織化した親水性ドメインと疎水部が自己組織化した疎水性ドメインとが、高度に相分離した構造を持つ電解質膜が開示されている。高度に相分離した構造を持つ高分子電解質は、親水性ドメインによって形成されるプロトン伝導経路が連続性を持ち、電解質膜の高いプロトン伝導性に寄与する。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

50

【0004】

【特許文献1】特開2008 311226号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかし、電極においては、高分子電解質が過度に相分離していると、電極性能を低下させることがあった。連続的に存在する親水性ドメインが、ガスの透過を阻害するためであると考えられる。

本発明は、上記実状を鑑みて成し遂げられたものであり、従来技術と比較して電極中の親水性ドメインの分散状態が発達した固体高分子形燃料電池用電極を提供することを目的とする。

10

【課題を解決するための手段】

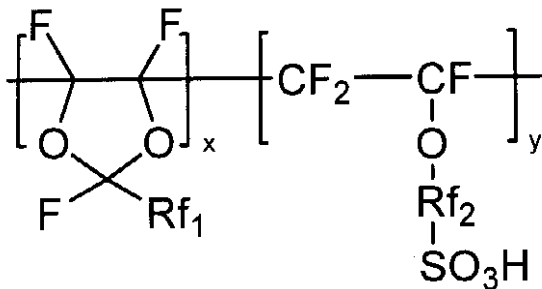
【0006】

本発明の固体高分子形燃料電池用電極は、高分子電解質材料と、カーボンに担持された金属触媒を含む、固体高分子形燃料電池用電極であって、前記高分子電解質材料は下記一般式(1)により表される電解質材料であり、前記電極は、当該電極について小角中性子散乱法により大気雰囲気下で測定することにより得られる散乱ベクトルの大きさ(q)と散乱強度(I)の関係を示すグラフにおいて、q値が1から3nm<sup>-1</sup>の範囲に現れる散乱強度を(I<sub>spectrum</sub>)、ベースライン強度を(I<sub>baseline</sub>)としたときに、個々のq値ごとに算出される散乱強度とベースライン強度の比(I<sub>spectrum</sub>/I<sub>baseline</sub>)の最大値が1.00を超えて1.42以下である範囲となる親水性ドメインの分散性を有する、ことを特徴とする。

20

【0007】

【化1】



30

一般式(1)

(ただし、上記一般式(1) Rf<sub>1</sub>は炭素数1から10のパーフルオロアルキル基であり、該パーフルオロアルキル基は分子鎖に酸素原子を有していても良い。Rf<sub>2</sub>は、(CF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)O)<sub>h</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>i</sub>であり、hは0から3の整数、iは1から10の整数である。上記一般式(1)中x及びyは互いに独立して1以上であり、x/yは0.63から4.2である。また、平均分子量は、5,000から300,000である。)

40

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、自己組織化しにくい非対称の5員環ユニットを導入した高分子電解質材料とカーボンに担持された金属触媒を混合することにより、電極中の親水性ドメインが高度に分散した高性能な固体高分子形燃料電池用電極を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】実施例の電極に対して小角中性子散乱測定することによって得られた散乱ベクトルの大きさ(q)と散乱強度(I)の関係を示すグラフである。

【図2】比較例1の電極に対して小角中性子散乱測定することによって得られた散乱ベク

50

トルの大きさ (q) と散乱強度 (I) の関係を示すグラフである。

【図3】実施例、比較例1、及び比較例2の電極から作製した燃料電池セル性能を示す図である。

【図4】実施例、比較例1、及び比較例2の電極の ( $I_{\text{spectrum}} / I_{\text{baseline}}$ ) の最大値と各電極から作製した電池性能との関係を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0010】

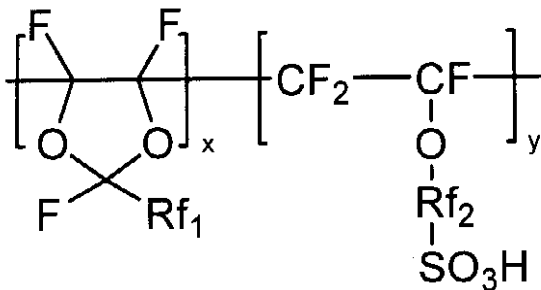
本発明の燃料電池用電極について説明する。

本発明の固体高分子形燃料電池用電極は、高分子電解質材料と、カーボンに担持された金属触媒を含む、固体高分子形燃料電池用電極であって、前記高分子電解質材料は下記一般式(1)により表される電解質材料であり、前記電極は、当該電極について小角中性子散乱法により大気雰囲気下で測定することにより得られる散乱ベクトルの大きさ (q) と散乱強度 (I) の関係を示すグラフにおいて、q値が1から  $3 \text{ nm}^{-1}$  の範囲に現れる散乱強度を ( $I_{\text{spectrum}}$ )、ベースライン強度を ( $I_{\text{baseline}}$ ) としたときに、個々のq値ごとに算出される散乱強度とベースライン強度の比 ( $I_{\text{spectrum}} / I_{\text{baseline}}$ ) の最大値が1.00を超えて1.42以下である範囲となる親水性ドメインの離散性を有する、ことを特徴とする。

10

【0011】

【化2】



20

一般式(1)

(ただし、上記一般式(1)  $\text{Rf}_1$  は炭素数1から10のパーフルオロアルキル基であり、該パーフルオロアルキル基は分子鎖に酸素原子を有していても良い。 $\text{Rf}_2$  は、 $(\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O})_h (\text{CF}_2)_i$  であり、hは0から3の整数、iは1から10の整数である。上記一般式(1)中x及びyは互いに独立して1以上であり、 $x/y$ は0.63から4.2である。また、平均分子量は、5,000から300,000である。)

30

【0012】

一般式(1)の高分子電解質材料を用いて電極を作製しても、組み合わせて用いる金属触媒が担持されたカーボンの種類によって燃料電池性能が変化すること、また、この電池性能と前述の電極の小角中性子散乱測定結果との相関性が高いことが、発明者らによって見いだされた。

40

前述の電極の小角中性子散乱測定結果は親水性ドメインの離散状態と相関することから、親水性ドメインの離散状態が発達することによりガス拡散性能が高まり、燃料電池を高性能化していると考えられる。

【0013】

本発明で使用する高分子電解質材料は、一般式(1)に示すように、主鎖構成部に、非対称の5員環構造を有するパーフルオロモノマーと、親水部であるスルホン酸基を有するパーフルオロ基からなるペンダント構造を有するパーフルオロモノマーとが、任意の配列順序で重合した構造を有する。

主鎖に嵩高く非対称の5員環(1,3ジオキソール環)構造を有するため、結晶化しにくくなり、親水性ドメインと疎水性ドメインが相分離しにくく、親水性ドメインの離散

50

性が増す。

$Rf_1$  は 1, 3 ジオキソール環の 2 位の位置にあるパーフルオロアルキル基であり、該パーフルオロアルキル基は分子鎖に酸素原子を有していても良い。即ち、 $Rf_1$  のパーフルオロアルキル基は炭素-炭素間をエーテル結合する酸素原子を含んでいても良い。 $Rf_1$  の炭素数が大きくなるほど非対称性が増し相分離しにくくなるが、大きくなりすぎると *equivalence weight* (EW) が増大しプロトン伝導性が低下するため、炭素数は 1 以上 10 以下であり、好ましくは炭素数 2 以上 5 以下である。

$Rf_2$  は、 $(CF_2CF(CF_3)O)_h(CF_2)_i$  であり、 $h$  は 0 から 3 の整数、 $i$  は 1 から 10 の整数である。

$(CF_2CF(CF_3)O)$  の繰り返し数  $h$  が、大きくなるほど、高分子電解質のガラス転位温度の低下、粘弾性の低下、ガス透過性の低下、或いはプロトン伝導度の低下がおり、大きくなりすぎると親水性構造を形成するためのモノマの合成が困難となるため、 $h$  は 0 から 3 の整数であり、好ましくは 0 から 1 の整数である。

$(CF_2)$  の繰り返し数  $i$  も、 $h$  と同様の理由から、1 から 10 の整数であり、更に好ましくは 2 から 5 の整数である。

上記一般式 (1) 中  $x$  及び  $y$  は互いに独立して 1 以上であり、一般に  $x$  が大きくなるほど、ガス透過性が増大し、プロトン伝導性が低下するのに対し、 $y$  が大きくなるほど、ガス透過性が低下し、プロトン伝導性が増大するため、 $x/y$  は 0.63 から 4.2 であり、更に好ましくは 0.63 から 3.0 である。

平均分子量は、一般に大きくなるほど、溶解性が下がるのに対し、小さくなるほど、もろくなるため、5,000 から 300,000 であり、好ましくは 10,000 から 100,000 である。

#### 【0014】

本発明で使用するカーボンに担持された金属触媒では、電気化学反応の触媒となる金属が導電性のカーボン担体で担持されている。

#### 【0015】

当該金属触媒には、通常、高価な白金等の貴金属が使用される。本発明は電極の高性能化を可能とし、また、電極を高性能化することで、白金等の使用量を低減しても電極性能を維持することも可能とする。

通常、固体高分子形燃料電池用電極では、酸素の還元反応は遅く律速となるため、カソード電極では高性能化が、アノードでは白金等の使用量低減が求められることが多い。従って、カソードでは電極性能向上を目的として本発明を応用し、アノードでは白金使用量の低減を目的として本発明を応用することが好ましい。

#### 【0016】

担体であるカーボンには、通常、カーボンブラック、グラファイト、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、酸化物等が使用される。

担体であるカーボン表面と一般式 (1) に記載の高分子電解質材料との相互作用により、高分子電解質中の親水部と疎水部の混合状態が影響を受ける。単独でも親水性ドメインを形成しにくい一般式 (1) に記載の高分子電解質は、カーボン担体と共存することにより、さらに親水性ドメインを形成しにくくなる。特に、カーボン A は比表面積が  $200\text{ m}^2/\text{g}$  程度で、疎水的表面を有するため、強く親水性ドメインの形成を阻害することから好ましい。

#### 【0017】

本発明では、金属触媒担持カーボン (C) に対する一般式 (1) に記載の高分子電解質 (I) の混合比率 (I/C) が 0.7 ~ 1.1 の範囲である条件で、高い活性の電極を得ることができるため好ましい。

#### 【0018】

次に、固体高分子形燃料電池用電極について、小角中性子散乱法により大気雰囲気下で測定することにより得られる散乱ベクトルの大きさ ( $q$ ) と散乱強度 (I) の関係を示すグラフについて図 2 を参照しながら説明する。

10

20

30

40

50

ここで、大気雰囲気下で測定とは、液体中ではなく、空気など気体中で小角中性子散乱の測定を行うことを意味する。

#### 【0019】

小角中性子散乱 (small-angle neutron scattering: SANS) とは、中性子を試料 (物質) に照射し、散乱された中性子の波の干渉現象を観察することによって、その試料 (物質) の構造特性等を明らかにする技術である。

図2は、大気雰囲気下で測定した電極試料の散乱曲線である。図2の横軸は、散乱ベクトルの大きさ  $q$  [ $\text{nm}^{-1}$ ] を示しており、縦軸は、散乱強度  $I(q)$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] を示している。横軸の散乱ベクトルの大きさ  $q$  は、入射中性子の波動ベクトルと散乱中性子の波動ベクトルとがなす角である散乱角を  $2\theta$ 、中性子線の波長を  $\lambda$  としたときに、下記の数式 (1) により表すことができる。

$$q = 4\pi \sin \theta / \lambda \cdots \text{数式 (1)}$$

ここでは、中性子線の波長  $\lambda$  は一定であるため、散乱ベクトルの大きさ  $q$  は、散乱角  $2\theta$  に依存する。

#### 【0020】

図2 (A) に示すように、大気雰囲気下で測定した場合、散乱ベクトルの大きさ  $q$  が  $1 \sim 3 \text{ nm}^{-1}$  の範囲に電極中の高分子電解質由来のイオンピークが観測される。図2 (B) にはイオンピークの拡大図を示す。

このイオンピークの強度は、電解質の親水部が自己組織化した親水性ドメインの離散性と相関があり、低いほど親水性ドメインの離散状態が進み、高いほど連続した親水性ドメインの形成が進んでいることを示している。

電極性能との関係では、イオンピークの強度が低いほど、ガスの透過を阻害する親水性ドメインが離散しているため、ガス透過性に優れた高性能な電極であると考えられる。

このイオンピークの強度は、 $q$  が  $1 \sim 3 \text{ nm}^{-1}$  の範囲における散乱強度を  $I_{\text{spec}} / I_{\text{baseline}}$  とした場合に、個々の  $q$  値ごとに算出される散乱強度とベースライン強度の比 ( $I_{\text{spec}} / I_{\text{baseline}}$ ) の最大値として定量的に表すことができる。

ここで、ベースライン強度は、指数が  $-3$  から  $-4$  のべき関数と指数が  $0$  から  $-2$  のべき関数を合成した値から得ることができる。

#### 【0021】

得られた散乱強度の実測値を前記ベースライン強度で除算することで、直接、( $I_{\text{spec}} / I_{\text{baseline}}$ ) の最大値を得ることもできるが、指数が  $-3$  から  $-4$  のべき関数、指数が  $0$  から  $-2$  のべき関数、及びローレンツ関数の和を用いてスペクトルフィッティングを行い内挿することによって、( $I_{\text{spec}} / I_{\text{baseline}}$ ) の最大値を補間することもできる。

具体的には、得られたフィッティングデータから、指数が  $-3$  から  $-4$  のべき関数と指数が  $0$  から  $-2$  のべき関数を合成したベースラインのデータを分離することによって得られたローレンツ分布において、最大値を示す  $q_1$  を求め、フィッティングデータから内挿した  $q_1$  における散乱強度、ベースラインデータから内挿した  $q_1$  における散乱強度をそれぞれ求め、( $I_{\text{spec}} / I_{\text{baseline}}$ ) の最大値を得る。

#### 【0022】

本発明の ( $I_{\text{spec}} / I_{\text{baseline}}$ ) の最大値が  $1.00$  を超えて  $1.42$  以下である電極は、親水性ドメインの離散性が発達しているため、従来技術の電極より高い性能を示す。例えば、従来技術の電極では、電極面積を  $13 \text{ cm}^2$  とした場合、電流密度が  $2.0 \text{ A/cm}^2$  の条件では  $0.5 \text{ V}$  以上の電圧を維持することができなかったが、本発明の電極を用いた燃料電池では、前記条件でも  $0.5 \text{ V}$  以上の電圧を維持することができる。

#### 【実施例】

#### 【0023】

以下に、実施例及び比較例を挙げて、本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれ

10

20

30

40

50

らの実施例のみに限定されるものではない。

【0024】

[実施例]

1. 触媒インクの調製

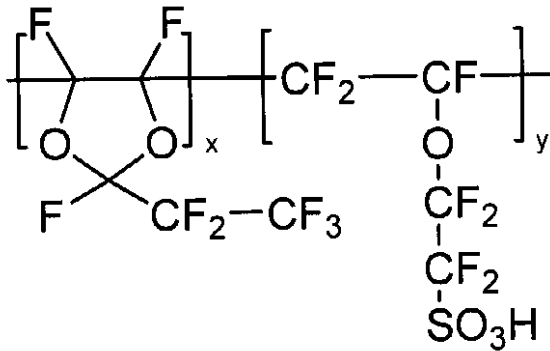
電極における金属触媒担持カーボンである比表面積が  $200 \text{ m}^2 / \text{g}$  程度で疎水的表面を有するカーボン A と下記式 (2) の高分子電解質材料の質量比率が 1 対 1 ( $I / C = 1$ ) となり、これらの質量の合計が触媒インク全体の体積の 3.0% となるように分散溶媒を添加した。この混合液を、遊星ビーズミル (Ret sch PM200) を用いて、 $300 \text{ rpm}$  で 3 時間分散させることで、触媒インクとした。

なお、式 (2) の高分子電解質材料は、前記一般式 (1) を具体化した高分子電解質材料である。

10

【0025】

【化3】



20

式 (2)

ここで、式 (2) 中  $x$  は 2.2 及び  $y$  は 1.0 であった。また、平均分子量は、 $4.0 \times 10^4$  であった。

2. 電極の作製

電極の単位面積当たりにおける Pt 質量が  $0.1 \text{ mg} / \text{cm}^2$  となるように、1. で調製した触媒インクをテフロン基板上にスプレー塗布して乾燥させ、電極とした。作製した電極をカソード側に配置して電解質膜 (Nafion (登録商標)) に  $150^\circ \text{C}$  で熱転写し、電極評価用の MEA を作製した。また、SANS 測定には、同条件でアルミ基板上にスプレー塗布して乾燥した電極を用いた。

30

【0026】

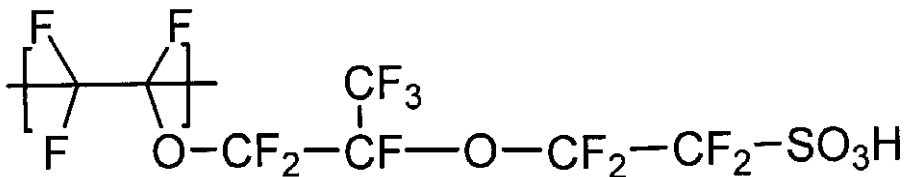
[比較例 1]

式 (2) の高分子電解質材料を下記式 (3) のパーフルオロスルホン酸系高分子 (Nafion; 登録商標) としたことを除き、実施例と同様に触媒インクの調製と電極の作製を行った。

【0027】

【化4】

40



式 (3)

【0028】

[比較例 2]

金属触媒担持カーボンである比表面積が  $200 \text{ m}^2 / \text{g}$  程度で疎水的表面を有するカー

50

ボン A を比表面積が  $800 \text{ m}^2 / \text{g}$  程度で親水的表面を有するカーボン B としたことを除き、実施例と同様に触媒インクの調製と電極の作製を行った。

【0029】

< S A N S 測定 >

大強度陽子加速器施設 ( J P A R K ) の小角中性子散乱装置 ( 大観 ) において、300 kW の実験用原子炉から取り出された波長  $= 0.07$  から  $0.76$  [ nm ] の連続中性子線を用い、カメラ長は試料と透過率モニタ間距離を約  $5.9 \text{ m}$  として小角中性子散乱 ( S A N S ) 測定を行った。

なお、上記 S A N S 測定用の電極を石英セルに封入し、大気雰囲気下で測定を行った。

【0030】

< 電極の評価 >

実施例及び比較例で作製した M E A を燃料電池セルに組み込み、電極性能評価試験を行った。電極面積は  $13 \text{ cm}^2$ 、水素極には水素ガスを  $1.0 \text{ L} / \text{min}$ 、空気極には空気を  $2.0 \text{ mL} / \text{min}$ 、両極共にガス出口圧は  $150 \text{ kPa} - \text{abs}$  として、 $80$ 、 $100\%$  R H の条件下で評価を行った。

【0031】

( 結果 )

例として、図 1 に実施例 1 で作製した電極の小角中性子散乱スペクトルを図 2 に比較例 1 で作製した電極の小角中性子散乱スペクトルを示した。

実施例、比較例 1、及び比較例 2 の全ての電極において、散乱ベクトルの大きさ  $q$  が  $1 \sim 3 \text{ nm}^{-1}$  の範囲に電極中の親水性ドメイン由来のイオンピークが検出され、その大きさは、実施例がいちばん小さく、比較例 2、比較例 1 の順に大きくなった。

表 1 に実施例と比較例の (  $I_{\text{spectrum}} / I_{\text{baseline}}$  ) の最大値と電極の性能評価結果を示した。

なお、前述のように (  $I_{\text{spectrum}} / I_{\text{baseline}}$  ) の最大値は、指数が  $-3$  から  $-4$  のべき関数、指数が  $0$  から  $-2$  のべき関数及びローレンツ関数の和から求めたスペクトルフィッティングデータから、指数が  $-3$  から  $-4$  のべき関数と指数が  $0$  から  $-2$  のべき関数を合成したベースラインデータを分離することによって得られたローレンツ分布において、最大値を示す  $q_1$  を求め、フィッティングデータから  $q_1$  における散乱強度、ベースラインデータから  $q_1$  における散乱強度を内挿することで求めた。

【0032】

【表 1】

	高分子電解質材料	金属触媒担持カーボン	( $I_{\text{spectrum}} / I_{\text{baseline}}$ ) の最大値	単セル電圧 ( $2.0 \text{ A} / \text{cm}^2$ )
実施例	式(2)	カーボンA	1.29	0.53
比較例1	式(3)	カーボンA	1.67	0.44
比較例2	式(2)	カーボンB	1.47	0.49

実施例では (  $I_{\text{spectrum}} / I_{\text{baseline}}$  ) の最大値は  $1.29$  と、比較例 2 の  $1.47$ 、比較例 1 の  $1.67$  より小さな値となった。

電解質として剛直な非対称の 5 員環構造を有する式 ( 2 ) のアイオノマを使用した実施例及び比較例 2 の電極では、柔軟なテトラフルオロエチレン鎖を有する式 ( 3 ) に示すアイオノマを使用した比較例 1 の電極と比較して親水性ドメインが離散していることが明らかとなった。

また、同じ式 ( 2 ) の高分子電解質材料を使用した場合でも、カーボン担体として比表面積が  $200 \text{ m}^2 / \text{g}$  程度で疎水的表面を有するカーボン A を用いた実施例では、比表面積が  $800 \text{ m}^2 / \text{g}$  程度で親水的表面を有するカーボン B を用いた比較例 2 の電極より、親水性ドメインが離散していることが明らかとなった。疎水的で  $200 \text{ m}^2 / \text{g}$  程度の比表面積であるカーボン A の表面と高分子電解質との相互作用により、高分子電解質中の親水部と疎水部の混合状態が変化し、親水部が自己組織化した親水性ドメインを形成しにく

10

20

30

40

50

くなつたためと考えられた。

【0033】

表1の結果を、y軸を電池性能、x軸を( I s p e c t r u m / I b a s e l i n e )の最大値としてグラフ化し図4に示した。比較例1、比較例2、及び実施例のプロットをもとに回帰分析を行うと、相関係数( r 2 )が0.9989と高い相関を示す、以下の数式(2)で表される回帰直線が得られた。

y = - 0 . 2 3 7 1 x + 0 . 8 3 6 8 . . . 数式 ( 2 )

前述のように従来技術の電極では、電極面積を13cm<sup>2</sup>とした場合、電流密度が2.0A/cm<sup>2</sup>の条件で0.5V以上の電圧を維持することはできなかった。この0.5Vを回帰直線のyに代入すると、( I s p e c t r u m / I b a s e l i n e )の最大値は1.42となる。即ち、( I s p e c t r u m / I b a s e l i n e )の最大値が1.42以下の電極は、0.5V以上の電圧を維持することが可能であるため、従来技術の電極と比較して高い性能を示すといえる。

また、( I s p e c t r u m / I b a s e l i n e )の最大値が1.00では、プロトン伝導性が無くなるため電極として使用できないが、( I s p e c t r u m / I b a s e l i n e )の最大値が小さいほどガス透過性に優れた高性能な電極になると考えられるため、1.00にきわめて近い範囲まで当該回帰直線を外挿することが可能であると考えられた。

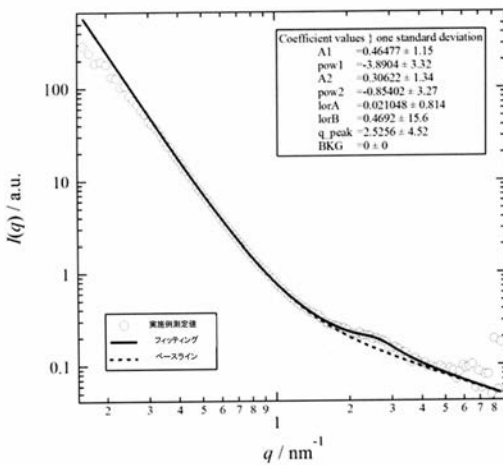
【0034】

以上の結果から、本発明により、( I s p e c t r u m / I b a s e l i n e )の最大値が1.00を超えて1.42以下の親水性ドメインの分散性を有する高性能な固体高分子形燃料電池用電極を提供できることが明らかとなった。

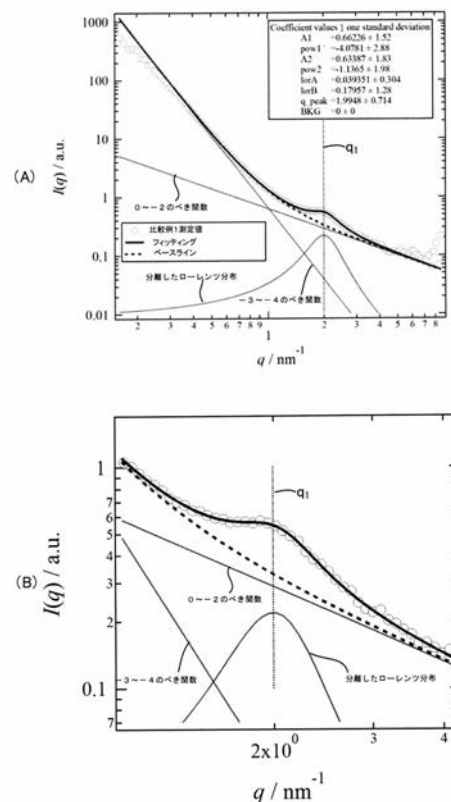
10

20

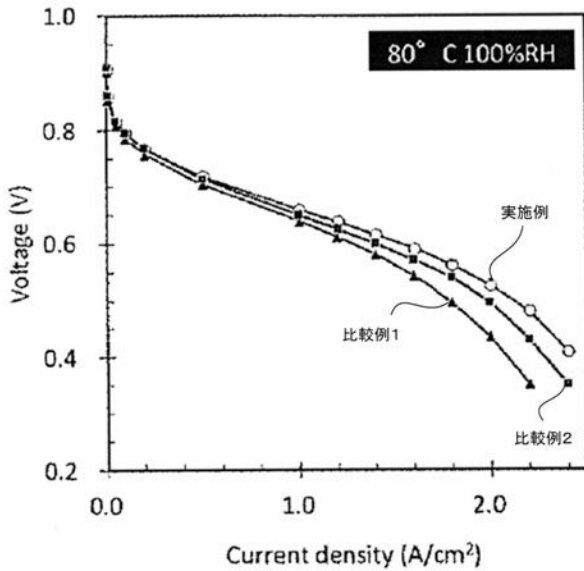
【図1】



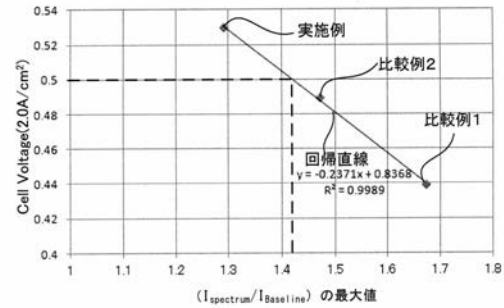
【図2】



【図3】



【図4】



## 【手続補正書】

【提出日】平成28年4月12日(2016.4.12)

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

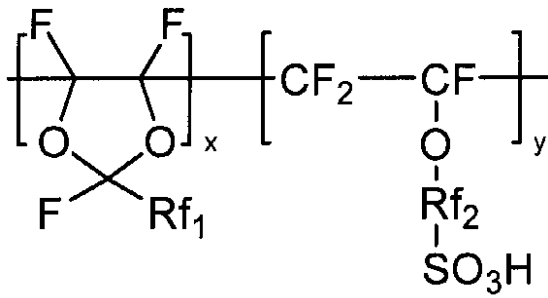
【請求項1】

高分子電解質材料と、カーボンに担持された金属触媒を含む、固体高分子形燃料電池用電極であって、

前記高分子電解質材料は下記一般式(1)により表される電解質材料であり、

前記電極は、当該電極について小角中性子散乱法により大気雰囲気下で測定することにより得られる散乱ベクトルの大きさ( $q$ )と散乱強度( $I$ )の関係を示すグラフにおいて、 $q$ 値が1から $3 \text{ nm}^{-1}$ の範囲に現れる散乱強度を( $I_{\text{spectrum}}$ )、ベースライン強度を( $I_{\text{baseline}}$ )としたときに、個々の $q$ 値ごとに算出される散乱強度とベースライン強度の比( $I_{\text{spectrum}} / I_{\text{baseline}}$ )の最大値が1.00を超えて1.42以下である範囲となる親水性ドメインの離散性を有する、ことを特徴とする、固体高分子形燃料電池用電極。

【化 1】



一般式(1)

(ただし、上記一般式(1) Rf<sub>1</sub>は炭素数1から10のパーフルオロアルキル基であり、該パーフルオロアルキル基は分子鎖に酸素原子を有していても良い。Rf<sub>2</sub>は、(CF<sub>2</sub>CF(CF<sub>3</sub>)O)<sub>h</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>i</sub>であり、hは0から3の整数、iは1から10の整数である。上記一般式(1)中x及びyは互いに独立して1以上であり、x/yは0.63から4.2である。また、平均分子量は、5,000から300,000である。)

## フロントページの続き

- (72)発明者 雨宮 一樹  
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
- (72)発明者 松永 拓郎  
愛知県長久手市横道4-1番地の1 株式会社豊田中央研究所内
- (72)発明者 原田 雅史  
愛知県長久手市横道4-1番地の1 株式会社豊田中央研究所内
- (72)発明者 篠原 朗大  
愛知県長久手市横道4-1番地の1 株式会社豊田中央研究所内
- (72)発明者 長谷川 直樹  
愛知県長久手市横道4-1番地の1 株式会社豊田中央研究所内
- (72)発明者 杉山 正明  
京都府京都市左京区吉田本町3-6番地1 国立大学法人京都大学内
- (72)発明者 大場 洋次郎  
京都府京都市左京区吉田本町3-6番地1 国立大学法人京都大学内
- (72)発明者 佐藤 信浩  
京都府京都市左京区吉田本町3-6番地1 国立大学法人京都大学内
- Fターム(参考) 5H018 AA06 EE02 EE05 EE18 HH05  
5H026 AA06