(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
2023年10月26日(26.10.2023)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2023/204175 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/JP2023/015309

(22) 国際出願日： 2023年4月17日(17.04.2023)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

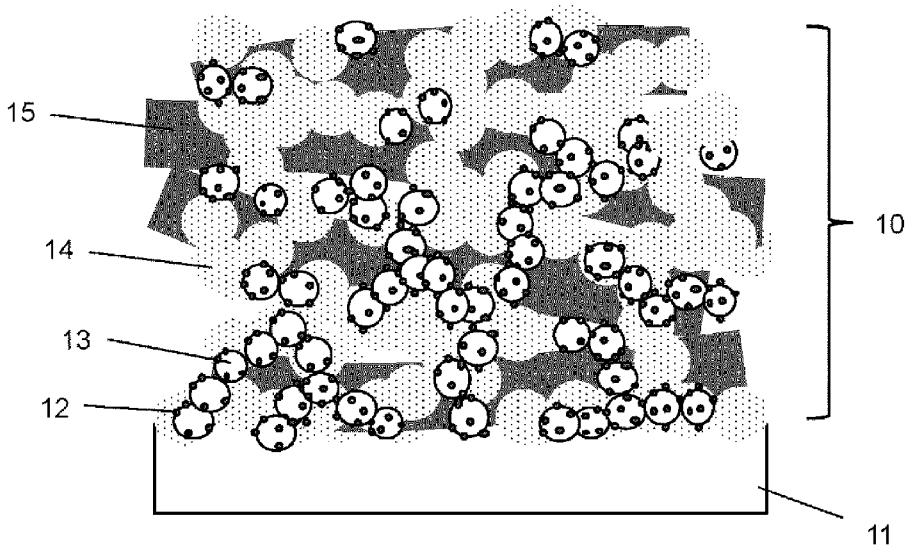
(30) 優先権データ：
特願 2022-070337 2022年4月21日(21.04.2022) JP
特願 2022-114105 2022年7月15日(15.07.2022) JP

(71) 出願人: 凸版印刷株式会社 (**TOPPAN INC.**) [JP/JP]; 〒1100016 東京都台東区台東１丁目５番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 上野 雅弘(**UENO Masahiro**); 〒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). 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). 盛岡 弘幸(**MORIOKA 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). 鈴木 裕(**SUZUKI Yutaka**); 〒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). 川村 敦弘(**KAWAMURA Atsuhiro**); 〒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). 稲川 ゆり(**INAGAWA Yuri**); 〒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).

(54) **Title:** ELECTRODE CATALYST LAYER, MEMBRANE ELECTRODE JOINED BODY, AND SOLID POLYMER FUEL CELL

(54) 発明の名称： 電極触媒層、膜電極接合体及び固体高分子形燃料電池



(57) **Abstract:** An electrode catalyst layer 10 to be used in a solid polymer fuel cell comprises: a catalyst material 12; a conductive carrier 13 that carries the catalyst material 12; a polymer electrolyte 14; and a fibrous material 15 containing nitrogen atoms. The ratio of the number of atoms of the nitrogen to the total number of atoms of carbon, nitrogen, oxygen, fluorine, sulfur, and platinum elements is 2-20 at% as measured using energy-dispersive X-ray spectroscopy on a specific region of a cross-section of the electrode catalyst layer. The fibrous material containing the nitrogen atoms accounts for at

WO 2023/204175 A1

［続葉有］

(74) 代理人：長谷川 芳樹，外(HASEGAWA Yoshiki et al.)；〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目１番１号丸の内 ＭＹ ＰＬＡＺＡ（明治安田生命ビル） ９階 創英国際特許法律事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国（表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能）：AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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)）

least 50 area% of the specific region, and the specific region does not include the catalyst material or the conductive carrier.

(57) 要約：電極触媒層１０は、固体高分子形燃料電池に用いられる電極触媒層であって、触媒物質１２と、該触媒物質１２を担持する導電性担体１３と、高分子電解質１４と、窒素原子を含有する繊維状物質１５とを含んでおり、電極触媒層の断面の特定領域のエネルギー分散型Ｘ線分光法により得られる、カーボン、窒素、酸素、フッ素、硫黄、および白金元素の合計原子数に占める窒素の原子数の比が２ａｔ％以上２０ａｔ％以下であり、前記特定領域は、前記窒素原子を含有する繊維状物質を５０面積％以上含み、かつ、前記触媒物質及び前記導電性担体を含まない領域である。

明　細　書

発明の名称 ：

電極触媒層、膜電極接合体及び固体高分子形燃料電池

技術分野

[0001] 本開示は、電極触媒層、膜電極接合体及び固体高分子形燃料電池に関する。

背景技術

[0002] 第１の背景

燃料電池は、水素と酸素の化学反応から電気を生み出す発電システムである。燃料電池は、従来の発電方式と比較して高効率、低環境負荷、低騒音といった特徴を持ち、将来のクリーンなエネルギー源として注目されている。特に、室温付近で使用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使用が有望視されており、近年、固体高分子形燃料電池に関する様々な研究開発が行われている。その実用化に向けての課題には、発電特性や耐久性などの電池性能向上、インフラ整備、製造コストの低減などが挙げられる。

[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て構成されている。単セルは、高分子電解質膜の両面に、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）とが接合された膜電極接合体を、ガス流路及び冷却水流路を有するセパレーターで挟んだ構造をしている。燃料極（アノード）及び酸素極（カソード）は、白金系の貴金属などの触媒物質、導電性担体及び高分子電解質を少なくとも含む電極触媒層と、ガス通気性と導電性とを兼ね備えたガス拡散層とで主に構成されている。

[0004] 固体高分子形燃料電池では、以下のような電気化学反応を経て電気を取り出すことができる。まず、燃料極側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、プロトン及び電子となる。生成したプロトンは、電極触媒層内の高分子電解質及び電極触媒層に接している高分子電

解質膜を通り、酸素極側電極触媒層に達する。また、同時に生成した電子は、燃料極側電極触媒層内の導電性担体、燃料極側電極触媒層に接しているガス拡散層、セパレーター及び外部回路を通って酸素極側電極触媒層に達する。そして、酸素極側電極触媒層において、プロトン及び電子が空気などの酸化剤ガスに含まれる酸素と反応し、水を生成する。これら一連の反応において、電子伝導抵抗に比べてプロトン伝導抵抗が大きいため、反応性を向上させ、燃料電池としての性能向上を図るためにはプロトンを効率よく伝導することが重要である。

[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中に供給する役割をもつ。そして、電極触媒層中の細孔は、セパレーターからガス拡散層を通じた先に位置し、複数の物質を輸送する通路の役割を果たす。燃料極の細孔は、酸化還元の反応場である三相界面に燃料ガスに含まれる水素を円滑に供給する機能が求められる。また、酸素極の細孔は、酸化剤ガスに含まれる酸素を円滑に供給する機能が求められる。さらに、酸素極の細孔は、反応によって生じた生成水を円滑に排出する機能が求められる。ここで、ガスを円滑に供給し、生成水を円滑に排出するためには、電極触媒層中に生成水を円滑に排出可能な十分な隙間があり、密な構造となっていないことが重要である。

[0006] 電極触媒層の構造が密とならないようコントロールし、発電性能を向上する手段として、例えば、異なる粒子径のカーボン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（特許文献１、２）。

[0007] 特許文献１では、互いに適度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、電極触媒層中においてカーボン粒子が密に詰まることを抑えている。また、特許文献２では、互いに異なる繊維長を有するカーボン繊維を含み、その比率を一定範囲とすることで、電極触媒層中において適切細孔が多くを占めるようにしている。一方で、粒子径の大きな大粒子と粒子径の小さな小粒子を混合すると大粒子間の隙間に小粒子が入り込んでむしろ密に充填することがある。また、カーボン材料が粒子のみの場合、触媒層のクラ

ックが誘発されやすく、それに伴う耐久性の低下が問題となる場合がある。

[0008] また、例えば特許文献２のようにカーボン繊維を用いた場合では、密に充填されることは防げても、触媒層における電子伝導体の比率が増加してプロトン伝導体の比率が低下するため、プロトン移動抵抗は大きくなり発電性能の低下要因となってしまう。燃料電池における発電性能は、物質輸送性・電子伝導性・プロトン伝導性によって大きく変わるものであるから、結局のところ、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という電子伝導性のみを高める方法では、発電性能を高める事には限界がある。

[0009] 第２の背景

年々増大する地球環境負荷への対策として、よりクリーンなエネルギー創出に対する需要が高まりつつある。燃料電池は、水素と酸素の化学反応によって電気エネルギーを生成し、水のみを排出する発電システムであり、燃料電池には、将来的なエネルギー源として高い期待が寄せられている。

[0010] 燃料電池は、電解質の種類によって、アルカリ形、リン酸形、固体高分子形、溶融炭酸塩形、及び固体酸化物形などに分類される。固体高分子形燃料電池は、室温付近で使用可能なことから、車載用電源や家庭据置用電源などへの幅広い活用が見込まれている。そのため、固体高分子形燃料電池の実用化に向けて、発電性能や耐久性の向上、コスト低減対策などについての研究開発が盛んに行われている。

[0011] 固体高分子形燃料電池は、プロトン伝導性を有する高分子電解質膜と、アノードである燃料極と、カソードである空気極とを備えている。高分子電解質膜の厚さ方向において、燃料極と空気極とが高分子電解質膜を挟んでいる。燃料極は、燃料ガスをプロトンと電子に分離する電極触媒層を有する。空気極は、高分子電解質膜を介して輸送されたプロトンを、酸素を含む酸化剤により酸化するとともに、外部回路から電子を受け取る電極触媒層を有する。燃料極及び空気極の電極触媒層は、白金系の貴金属などの触媒物質と、触媒物質を担持する担体、及び高分子電解質を含む。

[0012] 固体高分子形燃料電池は、燃料極及び空気極の各々の電極触媒層における

高分子電解質膜と反対側の面にガス拡散層及びセパレーターを配置したものを基本構成である単セルとし、この単セルが複数積層されてなる。ガス拡散層は、導電性を有し、反応ガスを均一に拡散するための層である。セパレーターは、ガス流路及び冷却水流路を有するとともに電子を外部回路に取り出す役割を担う部材であり、ガス拡散層の外側に配置される。以下、高分子電解質膜の両面に燃料極、空気極が形成されたものを膜電極接合体という。

[0013] 固体高分子形燃料電池は、燃料極に水素を含む燃料ガスが供給され、空気極に酸素を含む酸化剤ガスが供給されることにより、燃料極及び空気極において下記の式１及び式２に示す電極反応が生じ、発電する。

[0014] 燃料極：$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$・・・（式１）

空気極：$1/2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$・・・（式２）

式１に示すように、燃料極に供給された燃料ガスが、燃料極の電極触媒層に含まれる触媒物質によりプロトンと電子に分離される。分離したプロトンは、燃料極の電極触媒層に含まれる加湿された高分子電解質及び高分子電解質膜を通って空気極に移動する。分離した電子は、燃料極から外部回路に取り出され、外部回路を通って空気極に移動する。式２に示すように、空気極では、酸化剤ガスと、燃料極から移動してきたプロトン及び電子とが反応して水が生成される。電子が外部回路を通ることにより電流が生じる。

[0015] ところで、燃料電池の電極触媒層は一般的に百μｍ以下の厚さの薄膜で形成されており、製造時に電極触媒層にヒビが生じる所謂クラックが問題として挙げられている。クラックが発生することで、電極触媒層内のプロトン伝導経路や電子伝導経路が遮断され、発電性能や耐久性が低下する。この問題を解決するため、電極触媒層の結合強度を向上させる技術として特許文献３に開示される技術が知られている。

[0016] 特許文献３では親水性の炭素ウィスカーのような繊維状物質を電極触媒層に加えることにより、電極触媒層の結合強度を向上させている。

先行技術文献

特許文献

[0017] 特許文献1：特許第３６１７２３７号公報

特許文献2：特許第５５３７１７８号公報

特許文献3：特許第４０６５８６２号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0018] 第１の課題

本開示は、上記第1の背景のような点に着目してなされたものであり、電極触媒層中の物質輸送性およびプロトン伝導性を向上し、高い発電性能を発揮することが可能であるとともに良好な耐久性を有する電極触媒層、膜電極接合体及び固体高分子形燃料電池を提供することを課題とする。

[0019] 第２の課題

特許文献３に開示される電極触媒層を用いた従来の燃料電池には、初期発電性能の観点において改善の余地があった。

[0020] 繊維状物質を電極触媒層内に加えると、繊維状物質上をプロトンが伝導出来ないため、電極触媒層内でのプロトン伝導抵抗が増大し、膜電極接合体の発電性能が低下することがある。特に、低加湿条件下では高分子電解質の含水率が低下することによりプロトン伝導抵抗が顕著に増大することがある。一方、プロトン伝導性を向上するために電極触媒層内の高分子電解質の比率を高くすると、電極触媒層内の電子伝導性が確保されず、あるいは高分子電解質による保水により高電流密度での発電時に排出される水を系外に出すことができず、発電性能が低下する。そのため、触媒層内の高分子電解質の量は少量に抑えながら、発電性能を発揮する必要がある。そこで、繊維状物質を添加した電極触媒層内のプロトン伝導経路を適切に構築することが重要になる。

[0021] 本発明者らは、鋭意検討の末、電極触媒層内の繊維状物質周辺の高分子電解質の存在量を測定し、繊維状物質周辺に高分子電解質がある一定以上存在することで、電極触媒層内のプロトン伝導経路を適切に構築し得、上記課題を解決できることを見出した。

[0022] 本開示の一側面は、低電流密度領域から高電流密度領域にかけて初期発電性能に優れる電極触媒層、膜電極接合体及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

[0023] 第1の発明群Ａ

［１］ 固体高分子形燃料電池に用いられる電極触媒層であって、

前記電極触媒層は、触媒物質と、該触媒物質を担持する導電性担体と、高分子電解質と、窒素原子を含有する繊維状物質とを備え、

電極触媒層の断面の特定領域のエネルギー分散型Ｘ線分光法により得られる、カーボン、窒素、酸素、フッ素、硫黄、および白金元素の合計原子数に占める窒素の原子数の比が２ａｔ％以上２０ａｔ％以下であり、前記特定領域は、前記窒素原子を含有する繊維状物質を５０面積％以上含み、かつ、前記触媒物質及び前記導電性担体を含まない領域であることを特徴とする電極触媒層。

［２］ 前記窒素原子を含有する繊維状物質の平均繊維径が、５０ｎｍ以上４００ｎｍ以下であることを特徴とする［１］に記載の電極触媒層。

［３］ 前記窒素原子を含有する繊維状物質は高分子繊維である、［１］又は［２］に記載の電極触媒層。

［４］ 前記窒素原子を含有する繊維状物質は、アゾール構造を有している［３］に記載の電極触媒層。

［５］ 前記窒素原子を含有する繊維状物質の繊維径分布のピークが１５０ｎｍ以上２５０ｎｍ以下である、［１］～［４］のいずれか一項に記載の電極触媒層。

［６］ 前記電極触媒層中における前記窒素原子を含有する繊維状物質の含有量が１重量％以上１０重量％以下であることを特徴とする、［１］から［５］の何れか一項に記載の電極触媒層。

［７］ 前記電極触媒層の厚みが、２μｍ以上１０μｍ以下であることを特徴とする［１］から［６］の何れか一項に記載の電極触媒層。

［８］　［１］～［７］のいずれか一項の電極触媒層が、高分子電解質膜の少なくとも一方の面に備えられていることを特徴とする膜電極接合体。

［９］　［８］に記載の膜電極接合体を備えていることを特徴とする固体高分子形燃料電池。

[0024]　第２の発明群Ｂ

本開示の一側面は、高分子電解質膜に接合する電極触媒層であって、触媒と、フッ素を含む高分子電解質と、繊維状物質と、を含み、電極触媒層の断面の特定領域のエネルギー分散型Ｘ線分光法により得られる、炭素、窒素、酸素、フッ素、硫黄及び白金元素の合計原子数に占めるフッ素の原子数の比が０．２ａｔ％以上であり、特定領域は、繊維状物質を５０面積％以上含み、かつ、触媒を含まない領域である、電極触媒層である。

[0025]　一態様において、繊維状物質は、アゾール構造を有していてよい。

[0026]　一態様において、触媒を担持し且つ当該触媒とともに触媒担持粒子を構成する担体を含み、繊維状物質の含有量は、担体の含有量を１００質量部としたとき、５質量部以上２０質量部以下であり、特定領域は、担体を含まない領域であってよい。

[0027]　一態様において、高分子電解質は、繊維状物質の表面の少なくとも一部を被覆していてよい。繊維状物質を被覆している高分子電解質の厚さは、３ｎｍ以上３０ｎｍ以下であってよい。

[0028]　一態様において、高分子電解質は、プロトン供与性基を含み、高分子電解質のプロトン供与性基１モルあたりの乾燥重量は、６００ｇ／ｍｏｌ以上１２００ｇ／ｍｏｌ以下であってよい。

[0029]　一態様において、繊維状物質の平均繊維長は、０．７μｍ以上４０μｍ以下であってよい。繊維状物質の平均繊維径は、１０ｎｍ以上５００ｎｍ以下であってよい。

[0030]　一態様において、繊維状物質は、高分子電解質を吸着する性能を有していてよい。繊維状物質の高分子電解質に対する吸着能は、１０ｍｇ／ｇ以上であってよい。

[0031] 本開示の他の一側面は、高分子電解質膜と、上記電極触媒層と、を備え、電極触媒層が、高分子電解質膜に接合されている、膜電極接合体である。

[0032] 本開示の更に他の一側面は、上記膜電極接合体と、膜電極接合体の厚さ方向に膜電極接合体を挟む一対のガス拡散層と、膜電極接合体の厚さ方向に膜電極接合体及び一対のガス拡散層を挟む一対のセパレーターと、を備える、固体高分子形燃料電池である。

発明の効果

[0033] 本開示の一態様である第1の発明群Ａによれば、電極触媒層中の物質輸送性およびプロトン伝導性を向上し、高い発電性能を発揮することが可能であるとともに良好な耐久性を有する電極触媒層、膜電極接合体及び固体高分子形燃料電池を提供することができる。

[0034] 本開示の一側面である第２の発明群Ｂによれば、低電流密度領域から高電流密度領域にかけて初期発電性能に優れる電極触媒層、膜電極接合体及び固体高分子形燃料電池が提供される。

図面の簡単な説明

[0035] [図1]本開示の第１の発明群の電極触媒層の断面構造の例を模式的に示す断面図である。

[図2]第１の発明群の電極触媒層の断面の一例及び第２の発明群の第１電極触媒層の断面の一例を示す模式図である。

[図3]第１の発明群の繊維の繊維径分布の説明図である。

[図4]第１の発明群の繊維の繊維径の説明図である。

[図5]第１の発明群の本実施形態に係る膜電極接合体の構成例を示し、図５（ａ）は膜電極接合体を電極触媒層の酸素極側から見た平面図、図５（ｂ）は図５（ａ）のＸ－Ｘ´線で破断した断面図である。

[図6]第１の発明群の固体高分子形燃料電池の構成例を示す分解斜視図である。

[図7]第２の発明群の一実施形態における膜電極接合体の構造を示す断面図。

[図8]第２の発明群の一実施形態における第１電極触媒層の構造を模式的に示

す模式図。

[図9]第２の発明群の一実施形態における第１電極触媒層に含まれる触媒担持粒子の構造を示す断面図。

[図10]第２の発明群の一実施形態における固体高分子形燃料電池の構成を示す分解斜視図。

発明を実施するための形態

[0036] 第1の発明群

以下、本開示の実施形態について、図面を参照しつつ説明する。なお、本開示は、以下に記載する実施形態に限定されるものではなく、当業者の知識を基に設計の変更等の変形を加えることも可能であり、そのような変形が加えられた実施形態も、本開示の範囲に含まれるものである。また、各図面は、理解を容易にするため適宜誇張して表現している。

[0037] 本開示の発明者は、固体高分子形燃料電池の初期発電性能と耐久発電性能について鋭意検討を行った結果、これらの性能には電極触媒層におけるガス拡散性とプロトン伝導性が大きく影響していることを見出した。そして、電極触媒層に窒素原子を含有する繊維状物質を用いることにより、広い空隙を形成してガスの拡散性を向上させるとともにプロトン伝導抵抗を低下させ、さらに、電極触媒層の断面の特定領域のエネルギー分散型Ｘ線分光法により得られる、カーボン、窒素、酸素、フッ素、硫黄、および白金元素の合計原子数に占める窒素の原子数の比を２ａｔ％以上２０ａｔ％以下とすることにより、高い発電性能を発揮するとともに耐久性に優れた固体高分子形燃料電池を得ることに成功した。

また、繊維状物質の繊維径分布のピークを１５０ｎｍ以上２５０ｎｍ以下とすると、導電性を損なうことなくプロトン伝導抵抗が低下するとともに、ガスの拡散性が向上することを突き止めた。その結果、出力の低下及び当該電極触媒層の劣化を抑制し、長期的に高い発電性能を発揮する固体高分子形燃料電池を得ることに成功した。

[0038] ［電極触媒層の構成］

以下、図を参照しつつ、本実施形態に係る電極触媒層の具体的な構成を説明する。

図１に示す模式図のように、本実施形態に係る電極触媒層１０は、高分子電解質膜１１の表面に接合されており、触媒物質１２と、触媒物質１２を担持した導電性担体１３と、高分子電解質１４と、窒素原子を含有する繊維状物質１５と、を含んで構成されている。そして、上記のいずれの構成要素も存在しない部分が空隙４となっている。

[0039] 本実施形態に係る電極触媒層１０に含まれる繊維状物質１５は、窒素原子を含有する繊維状物質である。窒素原子を含有する繊維の例は、窒素原子を含む高分子繊維である。繊維状物質の窒素原子は、非共有電子対を有するルイス塩基性基を構成していることが好適である。

窒素原子を含有する繊維状物質は、アゾール構造を有することが好適である。アゾール構造とは、窒素を１つ以上含む複素５員環構造のことであり、例えば、イミダゾール構造、オキサゾール構造、チアゾール構造である。また、窒素原子を含有する繊維状物質は、ベンゾイミダゾール構造、ベンゾオキサゾール構造などのベンゾアゾール構造を有することが好適である。窒素原子を含有する繊維状物質の具体例としては、ポリベンゾイミダゾール、ポリベンゾオキサゾールなどのポリアゾール系高分子が挙げられる。

また、窒素原子を含有する繊維状物質は、ピロール環構造、ピリジン環構造を有する高分子であってもよい。

繊維状物質が窒素原子を含有すると、窒素原子の非共有電子対と高分子電解質のプロトンとの相互作用を生じさせることができる。これにより、電極触媒層１０中のプロトン伝導性が向上し、出力特性を向上させることができる。例えば、繊維状物質を高分子電解質の被膜で覆うことが可能となり、電極触媒層１０中の物質輸送性およびプロトン伝導性を同時に向上することも可能となる。

繊維状物質を高分子にすることで柔軟性が高くなり、電極触媒層１０の強度が向上する。さらに、窒素を導入することで、電極触媒層１０の熱安定性

が向上する。

また、電極触媒層１０は、電極触媒層１０中における繊維状物質１５の含有量が１重量％以上１０重量％以下となることが好適である。繊維状物質１５の含有量が上記範囲よりも小さい場合には、空隙４が狭くなり十分な排水性及びガス拡散性が確保できない場合がある。また、電極触媒層１０にクラックが生じ、それに伴い耐久性が低下する場合がある。繊維状物質１５の含有量が上記範囲よりも大きい場合には、高分子電解質１４によるプロトン伝導の経路が遮断され、抵抗が増大する場合がある。

[0040] 本実施形態において、電極触媒層の断面の特定領域のエネルギー分散型Ｘ線分光法（ＥＤＸ）により得られる、カーボン、窒素、酸素、フッ素、硫黄、および白金元素の合計原子数に占める窒素の原子数の比が２ａｔ％以上２０ａｔ％以下である。特定領域とは、電極触媒層の断面であって、かつ、窒素原子を含有する繊維状物質を５０面積％以上含み、かつ、触媒物質及び導電性担体を含まない領域である。領域の形状（観察エリア）は、矩形（正方形を含む）であることができ、例えば１５０ｎｍ×１５０ｎｍの正方形である。特定領域において窒素原子を含有する繊維状物質が面積の１００％を占めていてもよい。当該特定領域は断面において１つあればよい。

[0041] 図２は、電極触媒層の断面の一例を示す模式図である。電極触媒層の断面は、触媒物質及び導電性担体を含む領域Ｒ１と、触媒物質及び導電性担体を含まない領域Ｒ２とからなる。領域Ｒ２は、窒素原子を含有する繊維状物質２３と、窒素原子を含有する繊維状物質２３を含まない領域ｎとからなる。図２では、上記の特定領域（観察エリア）は、Ａで示され、領域Ｒ２のみを含み、領域Ｒ１を含まない。領域の形状（観察エリア）は、矩形（正方形を含む）であることができ、例えば１５０ｎｍ×１５０ｎｍの正方形である。特定領域において窒素原子を含有する繊維状物質２３が面積の１００％を占めていてもよい。当該特定領域は断面において１つあればよい。

[0042] 特定領域の元素の組成比は、例えば、エネルギー分散型Ｘ線分光装置が搭載された透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ－ＥＤＸ）を用いて元素マッピングを行

うことで計測することができる。ＥＤＸにおけるＸ線の加速電圧は２００ｋＶとすることが好適である。このような加速電圧により、特定領域においてｎｍ程度の厚みまで電子線を透過させることができ、繊維及び繊維の周囲の元素の情報が得られる。

[0043] 特定領域のＥＤＸ分析において窒素原子比が２ａｔ％未満であることは繊維の密度度合いが低すぎることを意味する。特定領域のＥＤＸ分析において窒素原子比が２０ａｔ％超であることは、繊維の密度度合が高すぎることを意味する。特定領域のＥＤＸ分析において窒素原子比が２ａｔ％～２０ａｔ％超であることは、繊維の密度度合が適度であることを意味する。

[0044] 繊維の密集度合が低すぎると、窒素を含む繊維と、高分子電解質のスルホン酸基などのイオンとの相互作用が弱まり、プロトン伝導の経路が不足して抵抗が増大する傾向がある。また、繊維の密集度合いが大きすぎる場合には、繊維同士の絡み合いや凝集により空隙が閉塞して十分な排水性及びガス拡散性が確保できない場合がある。

[0045] 繊維の密集度合いを適切に設定することで、窒素原子の非共有電子対と高分子電解質のプロトンとが相互作用して電極触媒層中のプロトン伝導性が向上し、出力特性が向上する。

断面を露出させる方法は、下記の電極触媒層１０の厚さの観察と同様である。

[0046] 電極触媒層１０に含まれる繊維状物質１５の重量比率は、化学的手法および電気化学的手法により当該物質以外の含有物質を除去した後の重量と、除去前の重量との比により得ることができる。例えば、触媒物質は強力な酸化剤を含む王水などの酸により溶解し、導電性担体は、高電位により焼失させることができる。また、高分子電解質や高分子電解質膜は、過酸化水素等により分解させることができる。

[0047] 本実施形態に係る電極触媒層１０に含まれる繊維状物質１５の平均繊維径は、５０ｎｍ以上４００ｎｍ以下であることが好ましい。繊維径をこの範囲にすることにより、電極触媒層１０内の空隙４を増加させるとともにプロト

ン伝導性の低下を抑制することができ、高出力化が可能になる。繊維状物質１５の平均繊維径が上記範囲よりも小さい場合には、繊維状物質が空隙を閉塞して十分な排水性及びガス拡散性が確保できない場合がある。繊維状物質は電子伝導性を持たないため、添加量を増やすほど電子伝導性は低下する。繊維径を細くするほど同じ添加重量で本数が増加し表面積も増加するので、より広範囲の触媒層に上記の効果をもたらすことができる。したがって繊維状物質は細いほうが好ましい。一方で、触媒担体粒子のアグリゲートが凝集しアグロメレートを構成した際に自然に発生しうる空隙の大きさは約５０ｎｍである。したがって、５０ｎｍ以下の繊維径であると逆に空隙が閉塞され、排水性の低下を招くおそれがある。また、繊維状物質１５の平均繊維径が上記範囲よりも大きい場合には、導電性担体１３や高分子電解質１４による電子やプロトンの伝導を阻害して抵抗が増大する場合がある。

[0048] また、繊維状物質１５の繊維長は１μｍ以上８０μｍが好ましく、５μｍ以上７０μｍ以下がより好ましい。上記範囲に設定することにより、電極触媒層１０の強度を高めることができ、ひいては、電極触媒層１０を形成するときに、電極触媒層１０にクラックが生じることが抑えられる。

[0049] 繊維状物質１５の繊維径は、例えば、電極触媒層１０の断面を、走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）を用いて観察した際に、その断面が露出している繊維状物質１５の直径を測長することで得ることができる。繊維状物質１５が斜めに切断された場合には露出する断面の形状は楕円形となることがある。その場合には、短軸に沿ってフィッティングした真円の直径を測定することで繊維状物質１５の繊維径を得ることができる。複数、例えば２０箇所の繊維状物質１５の繊維径を測長し、算術平均することで、平均繊維径を得ることができる。

本実施形態において、電極触媒層１０に含まれる窒素を含有する繊維状物質１５の繊維径分布のピークが１５０ｎｍ以上２５０ｎｍ以下であることが好適である。繊維状物質の繊維径が上記範囲よりも小さい場合には、空隙が狭くなり十分な排水性及びガス拡散性が確保できない場合がある。この場合

、電極触媒層１０中に水が滞留して、出力の低下及び当該電極触媒層の劣化を促進することがある。繊維状物質の繊維径が上記範囲よりも大きい場合には、高分子電解質１４によるプロトン伝導の経路や導電性担体１３による電子伝導の経路が遮断され、抵抗が増大する場合がある。

[0050] ここで、上記の繊維状物質の繊維径分布のピークについて説明する。図３は、繊維状物質の繊維径分布の説明図である。グラフは電極触媒層１０に含有されている繊維状物質の繊維径ごとの頻度を表すヒストグラムであり、繊維径の分布を表している。一般的に、ヒストグラムは量的データの分布の様子を見るのに用いられる。データをいくつかの階級に分け、度数分布表を作成してから、横軸にデータの階級を、縦軸にその階級に含まれるデータの数をとって作成されたグラフがヒストグラムである。

[0051] 本実施形態においては、ヒストグラムの階級幅を１０ｎｍとして作成する。例えば、得られた繊維径の最大値が２９８ｎｍ、最小値が１０２ｎｍである場合、ヒストグラムの階級幅を１０ｎｍとした時、最も小さい階級は「１００ｎｍ以上１１０ｎｍ未満」となり、最も大きい階級は「２９０ｎｍ以上３００ｎｍ未満」となる。階級の数（ヒストグラムの柱の本数）は２０となる。この場合、ヒストグラムの各階級は、「１００＋（ｎ－１）×１０ｎｍ以上１００＋ｎ×１０ｎｍ未満」（ｎ＝１～２０）で表される。このように階級を決定し、計測された繊維径の度数分布表を作成することで、繊維径分布を表すヒストグラムが得られる。また、繊維径分布のピークとは、度数分布表およびヒストグラムにおいて度数が最も大きい階級の中央値を指す。例えば、電極触媒層１０に含有されている繊維状物質の繊維径のヒストグラムにおいて、２００ｎｍ以上２１０ｎｍ未満の階級の度数が最も大きい場合、繊維状物質の繊維径分布のピークは、２０５ｎｍである。

[0052] 繊維状物質の繊維径は、例えば図４に示すように、電極触媒層１０の断面を、走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）を用いて観察した際に、露出している繊維状物質の直径を測長することで得ることができる。繊維状物質が斜めに切断された場合には露出する断面の形状は楕円形となることがある。その場合に

は、短軸に沿ってフィッティングした真円の直径を測定することで繊維径を得ることができる。また、繊維状物質の断面ではなく繊維状物質の表面が露出することがある。その場合には、露出した繊維状物質の長軸と直行する繊維の幅を計測することで繊維径を得ることが出来る。複数の繊維状物質の繊維径を測長することで、繊維径ごとの頻度を表すヒストグラムを得ることができる。繊維径の測定箇所は多い程、繊維径のピークを明確に把握することが可能である。電極触媒層１０内で偏りなく繊維状物質の繊維径分布を把握するために、少なくとも２０カ所以上の観察点において同様に計測することが好ましい。走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）での観察倍率は、繊維状物質の輪郭を明瞭に確認し正確に繊維径を測長できる点で、５００００倍程度以上とすることが好ましい。

[0053] 電極触媒層１０の断面を露出させる方法としては、例えば、イオンミリング、ウルトラミクロトーム等の公知の方法を用いることができる。断面を露出させる加工を行う際には、高分子電解質膜１１や電極触媒層１０を構成する高分子電解質１４へのダメージを軽減するため、電極触媒層１０を冷却しながら加工を行うクライオイオンミリングを用いることが特に好ましい。

[0054] 電極触媒層１０の厚さは、３０μｍ以下が好ましい。厚さが３０μｍよりも厚い場合には、クラックが生じやすいうえに、燃料電池に用いた際にガスや生成する水の拡散性及び導電性が低下して、出力が低下し得る。厚さは１０μｍ以下であってよい。

[0055] 電極触媒層１０の厚さは、２μｍ以上が好ましい。厚さが１０μｍよりも厚い場合には、クラックが生じやすいうえに、燃料電池に用いた際にガスや生成する水の拡散性及び導電性が低下して、出力が低下してしまう。電極触媒層１０の厚さは５μｍ以上であってよい。

[0056] 電極触媒層１０の厚さは、例えば、電極触媒層１０の断面を、走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）を用いて観察することで計測することができる。電極触媒層１０の断面を露出させる方法としては、例えば、イオンミリング、ウルトラミクロトーム等の公知の方法を用いることができる。断面を露出させる加

工を行う際には、高分子電解質膜１１や電極触媒層１０を構成する高分子電解質１４へのダメージを軽減するため、電極触媒層１０を冷却しながら加工を行うクライオイオンミリングを用いることが特に好ましい。例えば、観察倍率１０００倍から１００００倍程度の電極触媒層全体が収まる視野内で、電極触媒層の厚みを測長することで計測することができる。触媒層内で偏りなく厚さを把握するため、少なくとも２０カ所以上の観察点において同様に計測することが好ましい。

[0057] 触媒物質１２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。

[0058] 導電性担体１３には、導電性を有し、かつ、触媒物質１２に侵食されることなく触媒物質１２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１３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、１０ｎｍ以上１０００ｎｍ以下程度であることが好ましく、１０ｎｍ以上１００ｎｍ以下程度であることがさらに好ましい。粒径が１０ｎｍ以上であることによって、カーボン粒子が電極触媒層１０において密に詰まり過ぎず、これによって、電極触媒層１０のガス拡散性を低下させることが抑えられる。粒径が１０００ｎｍ以下であることによって、電極触媒層１０にクラックを生じさせることが抑えられる。なお、カーボン粒子の粒径は、レーザ回折／散乱法による体積平均径である。

[0059] 高分子電解質膜１１および電極触媒層１０に含まれる高分子電解質１４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Ｎａｆｉｏｎ（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。

[0060] 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１０に含まれる高分子電解質１４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１０との界面における界面抵抗や、湿度が変化した場合において、高分子電解質膜１１と電極触媒層１０における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１０に含まれる高分子電解質１４とは、互いに同じ電解質であるか、熱膨張係数が近い高分子電解質であることが好ましい。

[0061] ［膜電極接合体の構成］

次に、図５を参照しつつ、本実施形態に係る電極触媒層１０を備えた膜電極接合体１の具体的な構成を説明する。図５は、本実施形態に係る膜電極接合体の構成例を示し、（ａ）は膜電極接合体を電極触媒層１０の酸素極側から見た平面図、（ｂ）は（ａ）のＸ－Ｘ´線で破断した断面図である。

膜電極接合体１は、高分子電解質膜１１と、高分子電解質膜１１の表裏面にそれぞれ接合された電極触媒層１０Ｃ、１０Ａとを備えている。本実施形態では、高分子電解質膜１１の上面（表面）に形成される電極触媒層１０Ｃは、酸素極を構成するカソード側電極触媒層であり、高分子電解質膜１１の下面（裏面）に形成される電極触媒層１０Ａは、燃料極を構成するアノード側電極触媒層である。以下、一対の電極触媒層１０Ｃ、１０Ａは、区別する必要がない場合には、「電極触媒層１０」と略記する場合がある。本実施形態による膜電極接合体１において、電極触媒層１０は、高分子電解質膜１１

の少なくとも一方の面に備えられていればよい。また、高分子電解質膜１１の電極触媒層１０が接合されていない外周部分からのガスリークを防ぐため、膜電極接合体１には酸素極側のガスケット１６Ｃ及び燃料極側のガスケット１６Ａが配置されている。

[0062] ［膜電極接合体の製造方法］

以下、上述した膜電極接合体１の製造方法を説明する。

まず、触媒インクを作製する。触媒物質１２、導電性担体１３、高分子電解質１４、および、繊維状物質１５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製する。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。

[0063] 触媒インクの分散媒には、触媒物質１２、導電性担体１３、高分子電解質１４、および、繊維状物質１５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１４を溶解することができる、または、高分子電解質１４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１４が分離することによって、触媒インキ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。

[0064] 作製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１０が形成される。基材には、高分子電解質膜１１、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１１を基材として用いる場合には、例えば、高分子電解質膜１１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１０を形成する方法を用いることができる。その後、高分子電解質膜１１を挟んで電極触媒層１０Ａと対向するように、高分子電解質膜１１の反対側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１０Ａを形成し、膜電極接合体１を得ることができる。

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キを塗布した後に乾燥することによって、触媒層付き基材を作製する。その後、例えば、触媒層付き基材における電極触媒層１０の表面と、高分子電解質膜１１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１０と高分子電解質膜１１とを接合させる。高分子電解質膜１１の両面に電極触媒層１０を接合することによって、膜電極接合体１を製造することができる。

[0065] 電極触媒層の特定領域のエネルギー分散型Ｘ線分光法により得られる、カーボン、窒素、酸素、フッ素、硫黄、および白金元素の合計原子数に占める窒素の原子数の比を上述の範囲に調整するには、例えば、電極触媒層中の窒素を含有する繊維の繊維径を調整する、電極触媒層中の高分子電解質の量を調節する、電極触媒層中の窒素を含有する繊維の量を調整することにより調製できる。

[0066] また、基材としてガス拡散層１７を用いる場合には、例えば、ガス拡散層１７の表面に触媒インクを塗布した後に乾燥することによって、触媒層付きガス拡散層１７を作製する。その後、触媒層付きガス拡散層１７における電極触媒層１０の表面と高分子電解質膜１１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１０と高分子電解質膜１１とを接合させる。高分子電解質膜１１の両面に電極触媒層１０を接合することによって、膜電極接合体１を製造することができる。

[0067] 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、塗布期間の中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。

[0068] 転写用基材に電極触媒層１０を形成する場合には、電極触媒層１０の転写時に電極触媒層１０に掛かる圧力や温度が膜電極接合体１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、電極触媒層１０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１０が過剰に圧縮されることが抑えられる。圧力が０．１ＭＰ以上であることによって、電極触媒層１０と高分子電解質膜１１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１１と電極触媒層１０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１１、または、電極触媒層１０が含む高分子電解質１４のガラス転移点付近であることが好ましい。

[0069] 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（ＥＴＦＥ）、テトラフルオロエチレン－ヘキサフルオロプロピレン共重合体（ＦＥＰ）、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（ＰＦＡ）、および、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）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ラート、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。

[0070] ここで、繊維状物質１５の配合率、高分子電解質１４の配合率、触媒イン

クの溶媒組成、触媒インク調整時の分散強度、塗布した触媒インクの加熱温度やその加熱速度などを調整する事により、電極触媒層１０を、十分なガス拡散性およびプロトン伝導性を有するものとすることができる。

例えば、電極触媒層１０中の高分子電解質１４の配合率は、導電性担体１３の重量に対して同程度から半分程度が好ましい。また、繊維状物質１５の配合率は、導電性担体１３の重量に対して同程度以下が好ましい。触媒インクの固形分比率は、薄膜に塗工できる範囲で、高いほうが好ましい。

また、電極触媒層１０中の窒素を含む窒素原子を含有する繊維状物質１５の配合率は、１質量％以上１０質量％以下程度が好ましい。電極触媒層１０中の窒素原子を含有する繊維状物質１５の配合率が１質量％よりも少ないと、プロトン伝導抵抗の低減およびガス拡散性向上の効果が十分に得られない上、電極触媒層１０を形成するときにクラックが生じて長期的に運転した際の耐久性が低下する場合がある。一方、電極触媒層１０中の繊維状物質１５の配合率が１０質量％よりも多いと、触媒反応を阻害して電池性能が低下する可能性がある。触媒インクの固形分比率は、薄膜に塗工できる範囲で、高いほうが好ましい。

[0071] ［固体高分子形燃料電池の構成］

次に、図６を参照しつつ、本実施形態に係る膜電極接合体１を備えた固体高分子形燃料電池３の具体的な構成例を説明する。図６は、膜電極接合体１を装着した固体高分子形燃料電池３の構成例を示す分解斜視図である。なお、図６は、単セルの構成例であり、固体高分子形燃料電池３は、この構成に限られず、複数の単セルを積層した構成であってもよい。

[0072] 図６に示すように、固体高分子形燃料電池３は、膜電極接合体１と、酸素極側のガス拡散層１７Ｃと、燃料極側のガス拡散層１７Ａとを備えている。ガス拡散層１７Ｃは、膜電極接合体１の酸素極側のカソード側電極触媒層である電極触媒層１０Ｃと対向して配置されている。また、ガス拡散層１７Ａは、膜電極接合体１の燃料極側のアノード側電極触媒層である電極触媒層１０Ａと対向して配置されている。そして、電極触媒層１０Ｃ及びガス拡散層

１７Ｃから酸素極２Ｃが構成され、電極触媒層１０Ａ及びガス拡散層１７Ａから燃料極２Ａが構成されている。また、高分子電解質膜１１の電極触媒層１０が接合されていない外周部分からのガスリークを防ぐため、酸素極側のガスケット１６Ｃ及び燃料極側のガスケット１６Ａが配置されている。

[0073] 更に、固体高分子形燃料電池３は、酸素極２Ｃに対向して配置されたセパレーター１８Ｃと、燃料極２Ａに対向して配置されたセパレーター１８Ａと、を備えている。セパレーター１８Ｃは、ガス拡散層１７Ｃに対向する面に形成された反応ガス流通用のガス流路１９Ｃと、ガス流路１９Ｃが形成された面と反対側の面に形成された冷却水流通用の冷却水流路２０Ｃとを備えている。また、セパレーター１８Ａは、セパレーター１８Ｃと同様の構成を有しており、ガス拡散層１７Ａに対向する面に形成されたガス流路１９Ａと、ガス流路１９Ａが形成された面と反対側の面に形成された冷却水流路２０Ａとを備えている。セパレーター１８Ｃ、１８Ａは、導電性でかつガス不透過性の材料からなる。

[0074] そして、固体高分子形燃料電池３は、セパレーター１８Ｃのガス流路１９Ｃを通って空気や酸素等の酸化剤が酸素極２Ｃに供給され、セパレーター１８Ａのガス流路１９Ａを通って水素を含む燃料ガス若しくは有機物燃料が燃料極２Ａに供給されて、発電を行う。

[0075] 本実施形態に係る固体高分子形燃料電池３は、本実施形態に係る膜電極接合体１を採用することで、十分な排水性及びガス拡散性を有し、長期的に高い発電性能および高い耐久性を発揮することが可能となる。

すなわち、本実施形態によれば、固体高分子形燃料電池３の運転において十分なガス拡散性およびプロトン伝導性を有し、長期的に高い発電性能および高い耐久性を発揮することが可能な電極触媒層１０、膜電極接合体１及び固体高分子形燃料電池３を提供することができる。したがって、本開示は、固体高分子形燃料電池を利用した、定置型コジェネレーションシステムや燃料電池自動車等に好適に用いることができ、産業上の利用価値が大きい。

[0076] 第２の発明群

図７から図９を参照して、電極触媒層、膜電極接合体、及び固体高分子形燃料電池の一実施形態を説明する。図面の各図は、理解を容易にするために適宜誇張して表現している。また、本実施形態の電極触媒層、膜電極接合体、固体高分子形燃料電池、及びそれらの製造方法の構成及び材料は、以下に記載する構成及び材料に限定されるものではなく、同様の機能を持つと類推される全ての材料及び構成を含む。

[0077] ［膜電極接合体］

図７に示すように、膜電極接合体１００は、高分子電解質膜１１と、カソード側電極触媒層１２Ｃと、アノード側電極触媒層１２Ａとを備えている。

[0078] 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は、例えば、プロトン伝導性を有する高分子材料によって形成されている。プロトン伝導性を有する高分子材料としては、例えば、フッ素系樹脂、炭化水素系樹脂が挙げられる。フッ素系樹脂としては、例えば、Ｎａｆｉｏｎ（デュポン社製、登録商標）、Ｆｌｅｍｉｏｎ（ＡＧＣ社製、登録商標）、Ｇｏｒｅ－Ｓｅｌｅｃｔ（ゴア社製、登録商標）が挙げられる。炭化水素系樹脂としては、例えば、エンジニアリングプラスチック、及びスルホン酸基が導入されたエンジニアリングプラスチックが挙げられる。

[0079] カソード側電極触媒層１２Ｃは、カソードである空気極を構成する電極触媒層であり、高分子電解質膜１１の片側の面に接合している。カソード側電極触媒層１２Ｃは、高分子電解質膜１１を介して輸送されたプロトンを、酸素を含む酸化剤により酸化するとともに、外部回路から電子を受け取るための層である。アノード側電極触媒層１２Ａは、アノードである燃料極を構成する電極触媒層であり、高分子電解質膜１１におけるカソード側電極触媒層１２Ｃが接合する面の反対側の面に接合している。アノード側電極触媒層１２Ａは、燃料ガスをプロトンと電子に分離するための層である。また、以下では、カソード側電極触媒層１２Ｃ及びアノード側電極触媒層１２Ａを含む概念として電極触媒層と記載する場合がある。

[0080] ［電極触媒層］

以下、電極触媒層としての第１電極触媒層及び第２電極触媒層について説明する。カソード側電極触媒層１２Ｃ及びアノード側電極触媒層１２Ａは共に第１電極触媒層である。又は、カソード側電極触媒層１２Ｃ及びアノード側電極触媒層１２Ａのいずれか一方は、第１電極触媒層であり、いずれか他方は、第２電極触媒層である。つまり、カソード側電極触媒層１２Ｃ及びアノード側電極触媒層１２Ａの少なくとも一方を第１電極触媒層としている。これにより、１．５Ａ／ｃｍ^{2}以上の高電流密度における発電性能を向上させる効果が得られる。なお、上記効果を高める観点から、カソード側電極触媒層１２Ｃ及びアノード側電極触媒層１２Ａの一方のみを第１電極触媒層とする場合には、空気極を構成するカソード側電極触媒層１２Ｃを第１電極触媒層とすることが好ましい。

[0081]（第１電極触媒層）

図８に示すように、第１電極触媒層２０は、触媒担持粒子２１と、高分子電解質２２と、繊維状物質２３とを含む。また、第１電極触媒層２０は、任意成分として、燃料電池の電極触媒層に含有される公知のその他成分を含んでもよい。

[0082]＜触媒担持粒子＞

図９に示すように、触媒担持粒子２１は、触媒２１ａと、触媒２１ａを担持する担体２１ｂとを備えている。

[0083] 触媒２１ａとしては、例えば、白金族に含まれる金属、白金族以外の金属、又はこれらの合金、酸化物、複酸化物、炭化物を用いることができる。白金族に含まれる金属としては、例えば、白金、パラジウム、ルテニウム、イリジウム、ロジウム及びオスミウムが挙げられる。白金族以外の金属としては、例えば、金、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、ガリウム及びアルミニウムが挙げられる。これらの中でも、白金、金、パラジウム、ロジウム、ルテニウム、及びこれらの合金は、触媒としての活性が高く、好適である。なお、触媒担持粒子２１を構成する触媒２１ａは、上記例の一種類のみであってもよいし、二種類以上の組

み合わせであってもよい。

[0084] 触媒２１ａの平均粒子径は、例えば、０．５ｎｍ以上２０ｎｍ以下であることが好ましく、１ｎｍ以上５ｎｍ以下であることがより好ましい。触媒２１ａの平均粒子径を０．５ｎｍ以上とすることにより安定性の低下を抑制できる。また、触媒２１ａの平均粒子径を２０ｎｍ以下とすることにより活性の低下を抑制できる。なお、本明細書では、粒度測定から求めた算術平均粒子径を平均粒子径と定義する。

[0085] 担体２１ｂとしては、導電性を有し、触媒２１ａに侵されず、かつ触媒２１ａを担持することが可能な物質を用いる。担体２１ｂを構成する上記物質としては、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及びフラーレンなどの炭素材料並びに金属酸化物が挙げられる。金属酸化物は、例えば、酸化スズなどであってよい。酸化スズには、タングステン又はニオブをドープしてもよい。これによって、担体２１ｂの導電性を高めることができる。担体２１ｂは、炭素材料であることが特に好ましい。担体２１ｂとして炭素材料を選択することによって、他の担体を選択する場合に比べて、担体２１ｂの表面積を大きくすることができ、触媒２１ａを高い密度で担持することができる。これにより、担体２１ｂあたりの触媒活性を向上させることができる。触媒担持粒子２１を構成する担体２１ｂは、上記例の一種類のみであってもよいし、二種類以上の組み合わせであってもよい。

[0086] 担体２１ｂの比表面積は、５０m^2／ｇ以上２０００m^2／ｇ以下の範囲に含まれることが好ましく、１００m^2／ｇ以上１５００m^2／ｇ以下の範囲に含まれることがより好ましい。担体２１ｂの比表面積が５０m^2／ｇ以上であることによって、触媒２１ａが高密度で担持され、これによって、触媒２１ａの活性を高めることが出来る。また、担体２１ｂの比表面積が２０００m^2／ｇ以下であることによって、担体２１ｂの有するミクロ孔の量を抑制出来るため、担体２１ｂ内でのガス拡散性を向上させることが出来る。これによって、第１電極触媒層２０の物質輸送抵抗が増加することが抑えられ、結果

として、第１電極触媒層２０を備える燃料電池の出力特性が低下することが抑えられる。

[0087] 担体２１ｂが炭素によって形成されている場合、担体２１ｂの黒鉛化度は、２０％以上８０％以下の範囲に含まれていることが好ましい。担体２１ｂの黒鉛化度が２０％以上である場合、燃料電池の運転と停止による担体２１ｂの消失が抑制され、燃料電池の出力特性の低下を抑制できる傾向にある。他方、担体２１ｂの黒鉛化度が８０％以下である場合、触媒２１ａの担持が安定し、燃料電池を使用し続けても、触媒２１ａの粒径の増大を抑制できる傾向にある。その結果、触媒２１ａの活性の低下が抑制され、燃料電池の出力の低下を抑制できる傾向にある。

[0088] 担体２１ｂの形状は特に限定されるものではなく、例えば、粒子形状であってもよいし、繊維形状であってもよい。なお、触媒２１ａの表面で生じる電子を円滑に系外に伝達する観点において、担体２１ｂは、その外表面に触媒２１ａを担持可能な形状であることが好ましい。

[0089] 担体２１ｂの平均粒子径は、例えば、１０ｎｍ以上１０００ｎｍ以下であることが好ましく、１０ｎｍ以上１００ｎｍ以下であることがより好ましい。担体２１ｂの平均粒子径を１０ｎｍ以上とすることにより、電極触媒層内に電子の伝導経路が形成されやすくなる。また、担体２１ｂの平均粒子径を１０００ｎｍ以下とすることにより、第１電極触媒層２０の厚みが増大することによる抵抗増加を抑制できる。

[0090] 触媒担持粒子２１は、疎水性被膜を備えたものでもよい。言い換えれば、触媒２１ａを担持した粒子は、疎水性被膜によって覆われてもよい。この場合、疎水性被膜は、十分に反応ガスを透過する膜厚を有することが好ましい。疎水性被膜の膜厚は、具体的には４０ｎｍ以下であることが好ましい。これよりも厚くなると活性点への反応ガスの供給が阻害される場合がある。一方、疎水性被膜が４０ｎｍ以下であれば十分に反応ガスが疎水性被膜を透過するため、触媒担持粒子に疎水性を付与することができる。また、触媒担持粒子２１を覆う疎水性被膜の膜厚は、十分に生成水を撥水する膜厚であるこ

とが好ましい。疎水性被膜の膜厚は、具体的には２ｎｍ以上であることが好ましい。疎水性被膜が２ｎｍ以上の厚さを有することによって、生成水の滞留を抑え、これによって、活性点に対する反応ガスの供給が阻害されることが抑えられる。

[0091] 触媒担持粒子２１を覆う疎水性被膜は、例えば、少なくとも一つの極性基を有するフッ素系化合物から形成される。極性基には、例えば、ヒドロキシル基、アルコキシ基、カルボキシル基、エステル基、エーテル基、カーボネート基及びアミド基などが挙げられる。極性基の存在により、第１電極触媒層２０の最表面にフッ素系化合物を固定化することができる。フッ素系化合物における極性基以外の部分は、疎水性及び化学的安定性の高さからフッ素及びカーボンからなる構造であることが好ましい。しかし、疎水性被膜が十分な疎水性及び化学的安定性を有するならばこのような構造に限られるものではない。

[0092] ＜高分子電解質＞

高分子電解質２２としては、プロトン伝導性を有する物質を用いる。プロトン伝導性を有する物質としては、例えば、フッ素系高分子電解質、炭化水素系高分子電解質が挙げられる。フッ素系高分子電解質としては、例えば、デュポン社製Ｎａｆｉｏｎ（登録商標）に代表されるテトラフルオロエチレン骨格を有するものが挙げられる。炭化水素系高分子電解質としては、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が挙げられる。なお、第１電極触媒層２０を構成する高分子電解質２２は、上記例の一種類のみであってもよいし、二種類以上の組み合わせであってもよい。

[0093] 高分子電解質２２は、プロトン供与性基を有していてよい。プロトン供与性基としては、例えば、スルホン酸基が挙げられる。高分子電解質２２おいて、プロトン供与性基１モルあたりの乾燥重量（当量重量ＥＷ）は、６００ｇ／ｍｏｌ以上１２００以下ｇ／ｍｏｌの範囲内に含まれることが好ましく

、７００ｇ／ｍｏｌ以上１０００ｇ／ｍｏｌ以下の範囲内に含まれることがより好ましい。当量重量ＥＷが６００ｇ／ｍｏｌ以上であることによって、フラッディングによる発電性能の低下が抑えられる傾向にある。当量重量ＥＷが１２００ｇ／ｍｏｌ以下であることによって、プロトン伝導性の低下が抑えられるから、電極触媒層を備える燃料電池において発電性能の低下が抑えられる傾向にある。乾燥重量は、高分子電解質２２を１００℃で１日以上減圧乾燥させた後に測定される重量である。

[0094] 第１電極触媒層２０における高分子電解質の含有量は、例えば、第１電極触媒層２０における担体２１ｂの含有量を１００質量部としたとき、４０質量部以上１４０質量部以下であることが好ましい。高分子電解質の含有量を４０質量部以上とすることにより、プロトンの伝導経路が欠損することによるプロトン伝導性の低下を抑制することができる。その結果、第１電極触媒層２０におけるプロトン伝導性及び電子伝導性のバランスを確保することが容易になる。高分子電解質の含有量を１４０質量部以下とすることにより、触媒担持粒子２１の触媒２１ａを好適に露出させることができる。その結果、第１電極触媒層２０における触媒活性が向上する。

[0095] ＜繊維状物質＞

繊維状物質２３としては、触媒２１ａ及び高分子電解質２２におかされないものがよく、親水性炭素繊維及び高分子ポリマー繊維であることが好ましい。繊維状物質２３により、電極触媒層にクラックが生じ難くなり、電極触媒層の耐久性は高くなる。親水性炭素繊維としては、例えば、親水性を付与されたＶＧＣＦ（Ｖａｐｏｒ　Ｇｒｏｗｎ　Ｃａｒｂｏｎ　Ｆｉｂｅｒ）及びＣＮＴ（Ｃａｒｂｏｎ　Ｎａｎｏ　Ｔｕｂｅ）が挙げられる。

[0096] 繊維状物質２３は、その材料の分子構造中にルイス酸性又はルイス塩基性の官能基を含んでよい。これにより、高分子電解質２２が繊維状物質２３の周辺に存在し易くなる。ルイス酸性の官能基を有する繊維状物質２３としては、親水性炭素繊維並びにヒドロキシル基、カルボニル基、スルホン酸基及び亜リン酸基を有する高分子ポリマー繊維が挙げられる。ルイス塩基性の官

能基を有する繊維状物質２３としてはイミド構造又はアゾール構造などを有する高分子ポリマー繊維などが挙げられる。繊維状物質２３中のルイス酸性の官能基に対しては、高分子電解質２２中に含まれるスルホニル基などのプロトン伝導部位が水素結合することで、繊維状物質２３の周辺に高分子電解質２２が存在し易くなる。一方、繊維状物質２３中に塩基性官能基がある場合、高分子電解質２２中に含まれるスルホニル基などの酸性のプロトン伝導部位が、酸塩基で結合することで繊維状物質２３の周辺に高分子電解質２２が存在し易くなる。水素結合に比べ、酸塩基の結合の方が結合力は強いため、繊維状物質２３はルイス塩基性の官能基を含んでいることが好ましい。これらの中でも、繊維状物質２３は、アゾール構造を有することが好適である。アゾール構造とは、窒素を１つ以上含む複素５員環構造のことであり、例えば、イミダゾール構造、オキサゾール構造である。窒素原子を含む物質は、ベンゾイミダゾール構造、ベンゾオキサゾール構造などのベンゾアゾール構造を有することが好適である。窒素原子を含む物質の具体例としては、ポリベンゾイミダゾール、ポリベンゾオキサゾールなどの高分子が挙げられる。

[0097] 繊維状物質２３の形状は特に限定されるものではなく、例えば、中空構造であってもよいし、中実構造であってもよい。なお、第１電極触媒層２０を構成する繊維状物質２３は、上記例の一種類のみであってもよいし、二種類以上の組み合わせであってもよい。

[0098] 第１電極触媒層２０の断面の特定領域のエネルギー分散型Ｘ線分光法により得られる、炭素、窒素、酸素、フッ素、硫黄及び白金元素の合計原子数に占めるフッ素の原子数の比が０．２ａｔ％以上である。フッ素の原子数の比がこのような範囲にあることで、第１電極触媒層２０内のプロトン伝導経路が適切に構築される。これにより、第１電極触媒層２０は、低電流密度領域から高電流密度領域にかけて初期発電性能に優れたものとなる。フッ素原子の比は、０．３ａｔ％以上であることが好ましく、０．４ａｔ％以上であることがより好ましい。フッ素原子の比は、１ａｔ％以下であってよい。

[0099] 上記の特定領域は、繊維状物質２３を５０面積％以上含み、かつ、触媒担持粒子２１を含まない領域である。図２は、第１電極触媒層の断面の一例を示す模式図である。第１電極触媒層の断面は、触媒担持粒子２１を含む領域Ｒ１と、触媒担持粒子２１を含まない領域Ｒ２とからなる。領域Ｒ２は、繊維状物質２３と、繊維状物質２３を含まない領域ｎとからなる。図２では、上記の特定領域（観察エリア）は、Ａで示される。領域の形状（観察エリア）は、矩形（正方形を含む）であることができ、例えば１５０ｎｍ×１５０ｎｍの正方形である。特定領域において繊維状物質２３が面積の１００％を占めていてもよい。当該特定領域は断面において１つあればよい。

[0100] 第１電極触媒層２０の断面を露出させる方法としては、例えば、イオンミリング及びウルトラミクロトームなどの公知の方法を用いることができる。断面を露出させる加工を行う際には、高分子電解質膜１１や第１電極触媒層２０を構成する高分子電解質２２へのダメージを軽減するため、第１電極触媒層２０を冷却しながら加工を行うクライオイオンミリングを用いることが特に好ましい。

[0101] 特定領域の元素の組成比は、例えば、エネルギー分散型Ｘ線分光装置が搭載された透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ－ＥＤＸ）を用いて元素マッピングを行うことで計測することができる。ＥＤＸにおけるＸ線の加速電圧は２００ｋＶとすることが好適である。このような加速電圧により、特定領域においてｎｍ程度の厚みまで電子線を透過させることができ、繊維状物質２３及びその周囲の元素の情報が得られる。

[0102] 高分子電解質２２は、繊維状物質２３の表面の少なくとも一部を被覆していてよい。それにより、得られる膜電極接合体は、耐久性が向上し、かつ、低加湿条件でも高い発電特性を示す傾向にある。高分子電解質２２が繊維状物質２３の表面の少なくとも一部を被覆していることは、以下の方法により確認できる。すなわち、第１電極触媒層２０の断面の特定領域について、エネルギー分散型Ｘ線分光装置が搭載された透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ－ＥＤＸ）、又はエネルギー分散型Ｘ線分光装置が搭載された走査透過型電子顕微

鏡（ＳＴＥＭ－ＥＤＸ）を用いて元素マッピングを行う。測定対象の元素としては、フッ素原子及び繊維状物質２３に含まれる原子のうち少なくとも一種とする。マッピング結果について、繊維状物質２３に含まれる原子が確認されない領域と、繊維状物質２３に含まれる原子が確認されない領域との境界を繊維状物質の表面とする。当該繊維状物質の表面から１０ｎｍ以内の範囲にフッ素が確認された場合には、繊維状物質２３の表面の少なくとも一部を被覆していると判断する。

[0103] 繊維状物質２３を被覆している高分子電解質２２の厚さは、繊維状物質２３の表面から最も遠い位置にて検出されるフッ素から繊維状物質２３の表面までの距離であってよい。繊維状物質２３を被覆している高分子電解質２２の厚さは、３ｎｍ以上３０ｎｍ以下であることが好ましく、１０ｎｍ以上３０ｎｍ以下であることがより好ましい。被覆層の厚さがこの範囲であることで繊維状物質２３上をプロトンが移動出来るようになる。

[0104] 繊維状物質２３は、高分子電解質２２を吸着する性能を有していてよい。高分子電解質２２が繊維状物質２３に吸着されていることで、クラックの発生を抑制するなど、高い機械特性で耐久性の改善が得られ、かつ、高分子電解質２２によるプロトン伝導パスが形成され、高い発電性能が得られる。高分子電解質２２が繊維状物質２３に吸着されていることは、エネルギー分散型Ｘ線分光法が搭載された走査透過型電子顕微鏡（ＳＴＥＭ－ＥＤＸ）により確認できる。

[0105] 繊維状物質２３の高分子電解質２２に対する吸着能は、機械特性が向上することから、１０ｍｇ／ｇ以上であることが好ましく、１５ｍｇ／ｇ以上であることがより好ましく、３０ｍｇ／ｇ以下であってよい。繊維状物質２３の高分子電解質２２に対する吸着能は、以下の方法により測定することができる。すなわち、所定濃度の高分子電解質２２を分散させた分散液に繊維状物質２３を接触させる。分散液から繊維状物質２３を取り出し、分散液を所定のフィルター（例えば口径０．３～０．５μｍ）でろ過する。ろ液に含まれる高分子電解質の濃度を測定する。当該濃度から、繊維状物質１ｇあたり

に吸着されている高分子電解質の量を算出する。

[0106] 繊維状物質２３の平均繊維径は、１０ｎｍ以上５００ｎｍ以下の範囲内に含まれることが好ましく、１０ｎｍ以上３００ｎｍ以下の範囲内に含まれることがより好ましい。繊維径がこの範囲に含まれることにより、第１電極触媒層２０の内部において触媒２１ａを近接させることができ、第１電極触媒層２０を備える燃料電池の高出力化が可能である。繊維状物質２３の平均繊維径は、走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）観察により測定できる。

[0107] 繊維状物質２３の平均繊維長は０．７μｍ以上４０μｍ以下の範囲内に含まれることが好ましく、２μｍ以上３０μｍ以下の範囲内に含まれることがより好ましい。平均繊維長がこの範囲に含まれることにより、第１電極触媒層２０の強度が高まりクラックの発生を抑制することができる傾向にある。その結果、第１電極触媒層２０は、物理的な衝撃に対する耐久性が向上する傾向にある。また、平均繊維長がこの範囲に含まれることにより、第１電極触媒層２０内に形成される空孔の数が増加し、燃料電池の高出力化が可能となる傾向にある。繊維状物質２３の平均繊維長は、ＳＥＭ観察により測定できる。

[0108] また、燃料電池において、電池反応の結果、電極触媒層内に生成される生成水の量は、化学反応の量に比例する。そのため、高電流密度で発電した場合、生成水の量は増大する。この生成水が十分に電極触媒層外に排水されないと、電極触媒層に滞留した生成水がガスの拡散経路を塞ぐ場合がある。この場合、反応ガスが活性点に到達できず発電性能が著しく低下する現象であるフラッディング（ｆｌｏｏｄｉｎｇ）が生じる。繊維状物質２３を第１電極触媒層２０の構成材料とすることで、第１電極触媒層２０の中に適度な空間が確保され、上記生成水の排水を促進できる一面も備える。

[0109] 第１電極触媒層２０における繊維状物質２３の含有量は、第１電極触媒層２０における担体２１ｂの含有量を１００質量部としたとき、５質量部以上２０質量部以下が好ましく、５質量部以上１０質量部以下がより好ましい。

[0110] 繊維状物質２３の含有量を５質量部以上とすることにより、繊維状物質２

３同士のネットワークが形成され、電極触媒層が形成しやすくなる。これにより、電極触媒層内におけるプロトンの伝導経路の構築、電子の伝導経路の構築及び電極触媒層の構造的強化を十分に行うことができる。その結果、燃料電池の発電性能が向上する。繊維状物質２３の含有量を２０質量部以下とすることにより、第１電極触媒層２０の厚みが増大することによる抵抗増加を抑制できる。

[0111] 第１電極触媒層２０の密度は、１０００ｍｇ／ｃｍ^{3}以上５０００ｍｇ／ｃｍ^{3}以下の範囲内に含まれることが好ましく、１５００ｍｇ／ｃｍ^{3}以上４０００ｍｇ／ｃｍ^{3}以下の範囲内に含まれることがより好ましい。第１電極触媒層２０の密度が１０００ｍｇ／ｃｍ^{3}以上であることによって、単位体積当たりの触媒量が少なくなることが抑えられるから、燃料電池の出力が低下することが抑えられる。また、第１電極触媒層２０の密度が１０００ｍｇ／ｃｍ^{3}以上であることによって、高分子電解質２２及び繊維状物質２３の距離が大きくなることが抑えられ、電極触媒層１２が崩れにくくなる傾向にある。その結果、第１電極触媒層２０の耐久性が向上する傾向にある。密度が５０００ｍｇ／ｃｍ^{3}以下であることによって、電極触媒層１２の内部構造が密になりすぎず、排水性及びガス拡散性の低下が抑制される傾向にある。その結果、第１電極触媒層２０は、高出力時であっても出力の低下が抑制できる傾向にある。また、密度が５０００ｍｇ／ｃｍ^{3}以下であると、第１電極触媒層２０の結合強度が低下することを抑制できる傾向にある。

[0112] （第２電極触媒層）

第２電極触媒層としては、膜電極接合体に適用される公知の電極触媒層を用いることができる。第２電極触媒層としては、例えば、親水性炭素繊維、高分子ポリマー繊維を含まない点において第１電極触媒層２０と相違し、その他の構成は、第１電極触媒層２０と同様である電極触媒層が挙げられる。

[0113] なお、第１電極触媒層及び第２電極触媒層の構成成分に用いられる上記の材料に関して、カソード側電極触媒層１２Ｃに用いられる場合の材料と、アノード側電極触媒層１２Ａに用いられる場合の材料は、同一であってもよい

し、少なくとも一部が異なっていてもよい。

[0114] カソード側電極触媒層１２Ｃの平均厚さＴ１に対するアノード側電極触媒層１２Ａの平均厚さＴ２の比率（Ｔ２／Ｔ１）は、１．０倍以上２．０倍以下であることが好ましい。Ｔ２／Ｔ１が１．０倍以上であることで、カソード側電極触媒層１２Ｃよりも触媒層厚みが大きくなり、保持出来る水の体積が多くなる。その場合、カソード側電極触媒層１２Ｃで生成した水の、アノード側電極触媒層１２Ａへの拡散が促進され、カソード側電極触媒層１２Ｃにおけるガス拡散抵抗は減少することがある。これにより、燃料電池の出力が向上する傾向がある。一方、Ｔ２／Ｔ１が２．０倍以下であることで、カソード側電極触媒層１２Ｃの厚みが小さくなり、膜電極接合体１００の機械的強度が小さくなることがある。このことにより、高分子電解質膜１１のカソード側より破膜し、燃料電池が作動しなくなることがある。

[0115] ［固体高分子形燃料電池］

次に、膜電極接合体１００を備える固体高分子形燃料電池の構成を説明する。以下では、固体高分子形燃料電池の一例として、単セルの固体高分子形燃料電池について説明する。固体高分子形燃料電池は、単セルの構成に限定されるものではなく、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あってもよい。

[0116] 図１０に示すように、固体高分子形燃料電池３０は、膜電極接合体１００と、一対のガス拡散層３１ａ、３１ｂと、一対のセパレーター３２ａ、３２ｂとを備える。

ガス拡散層３１ａ、３１ｂは、反応ガスを均一に拡散するための層である。ガス拡散層３１ａは、膜電極接合体１００のカソード側電極触媒層１２Ｃと対向するように配置される。ガス拡散層３１ｂは、膜電極接合体１００のアノード側電極触媒層１２Ａと対向するように配置される。一対のガス拡散層３１ａ、３１ｂは、膜電極接合体１００の厚さ方向において膜電極接合体１００を挟んでいる。また、カソード側電極触媒層１２Ｃ及びガス拡散層３１ａは、カソードである空気極を形成する。アノード側電極触媒層１２Ａ及

びガス拡散層３１ｂは、アノードである燃料極を形成する。

[0117] ガス拡散層３１ａ、３１ｂは、電子伝導性及びガス拡散性を有する材料により構成される。ガス拡散層３１ａ、３１ｂを構成する材料としては、例えば、ポーラスカーボン材を用いることができる。ポーラスカーボン材としては、例えば、カーボンクロス、カーボンペーパー及び不織布が挙げられる。

[0118] セパレーター３２ａ、３２ｂは、電子を外部回路に取り出す役割を担う部材であり、ガス拡散層３１ｂの外側に配置される。一対のセパレーター３２ａ、３２ｂは、膜電極接合体１００の厚さ方向において、膜電極接合体１００及び一対のガス拡散層３１ａ、３１ｂを挟んでいる。

[0119] セパレーター３２ａ、３２ｂは、ガス流路３３ａ、３３ｂ及び冷却水流路３４ａ、３４ｂを有している。ガス流路３３ａ、３３ｂは、反応ガスを流通させるための流路であり、セパレーター３２ａ、３２ｂにおけるガス拡散層３１ａ、３１ｂに対向する面に形成されている。冷却水流路３４ａ、３４ｂは、冷却水を流通させるための流路であり、セパレーター３２ａ、３２ｂにおけるガス拡散層３１ａ、３１ｂに対向する面と反対側の面に形成されている。

[0120] セパレーター３２ａ、３２ｂは、導電性及びガスに対する不透過性を有する材料によって形成される。セパレーター３２ａ、３２ｂを構成する材料としては、例えば、カーボン材料、金属材料が挙げられる。また、セパレーター３２ａ、３２ｂを構成する材料は、ある程度強度を持ち成形性の良いものであることが好ましい。

[0121] 空気極を構成するガス拡散層３１ａに対向するセパレーター３２ａのガス流路３３ａには、反応ガスとしての酸化剤ガスが供給される。酸化剤ガスは、例えば、空気、酸素ガスである。燃料極を構成するガス拡散層３１ｂに対向するセパレーター３２ｂのガス流路３３ｂには、反応ガスとしての燃料ガスが供給される。燃料ガスは、例えば、水素ガスである。

[0122] 固体高分子形燃料電池３０は、燃料極に水素を含む燃料ガスが供給され、空気極に酸素を含む酸化剤ガスが供給されることにより、燃料極及び空気極

において下記の式１及び式２に示す電極反応が生じ、発電する。また、固体高分子形燃料電池は、ガス供給装置や冷却装置などの付随装置と組み合わせて用いられる。

[0123] 燃料極：$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$・・・（式１）

空気極：$1/2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$・・・（式２）

［膜電極接合体の製造方法］

以下、膜電極接合体１００の製造方法を説明する。

[0124] 膜電極接合体１００の製造方法は、触媒インクを調製する調製工程と、触媒インクを用いて電極触媒層を形成する形成工程とを有する。

（調製工程）

調製工程では、電極触媒層を構成する各成分を、分散媒を用いて混合することにより触媒インクを調製する。

[0125] 分散媒は、電極触媒層を構成する各成分を分散できるものであれば特に限定されない。分散媒としては、例えば、水、アルコール、ケトン類又はその混合物が挙げられる。具体的には、水や、メタノール、エタノール、１－プロパノール、２－プロパノール、１－ブタノール、２－ブタノール、イソブチルアルコール、ｔｅｒｔ－ブチルアルコールなどのアルコール類や、アセトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルブチルケトン、メチルイゾブチルケトン、メチルアミルケトン、ペンタノン、ヘプタノン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、アセトニルアセトン、ジエチルケトン、ジプロピルケトン、ジイソブチルケトンなどのケトン類を適宜使用することができる。

[0126] 触媒インクには、電極触媒層を構成する各成分を良好に分散させるための分散剤が含まれていてもよい。分散剤としては、例えば、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、両性界面活性剤、非イオン界面活性剤が挙げられる。

[0127] アニオン界面活性剤としては、例えば、アルキルエーテルカルボン酸塩、エーテルカルボン酸塩、アルカノイルザルコシン、アルカノイルグルタミン

酸塩、アシルグルタメート、オレイン酸・Ｎ－メチルタウリン、オレイン酸カリウム・ジエタノールアミン塩、アルキルエーテルサルフェート・トリエタノールアミン塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルサルフェート・トリエタノールアミン塩、特殊変成ポリエーテルエステル酸のアミン塩、高級脂肪酸誘導体のアミン塩、特殊変成ポリエステル酸のアミン塩、高分子量ポリエーテルエステル酸のアミン塩、特殊変成リン酸エステルのアミン塩、高分子量ポリエステル酸アミドアミン塩、特殊脂肪酸誘導体のアミドアミン塩、高級脂肪酸のアルキルアミン塩、高分子量ポリカルボン酸のアミドアミン塩、ラウリン酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウムなどのカルボン酸型界面活性剤、ジアルキルスルホサクシネート、スルホコハク酸ジアルキル塩、１，２－ビス（アルコキシカルボニル）－１－エタンスルホン酸塩、アルキルスルホネート、アルキルスルホン酸塩、パラフィンスルホン酸塩、α－オレフィンスルホネート、直鎖アルキルベンゼンスルホネート、アルキルベンゼンスルホネート、ポリナフチルメタンスルホネート、ポリナフチルメタンスルホン酸塩、ナフタレンスルホネート－ホルマリン縮合物、アルキルナフタレンスルホネート、アルカノイルメチルタウリド、ラウリル硫酸エステルナトリウム塩、セチル硫酸エステルナトリウム塩、ステアリル硫酸エステルナトリウム塩、オレイル硫酸エステルナトリウム塩、ラウリルエーテル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、油溶性アルキルベンゼンスルホン酸塩、α－オレフィンスルホン酸塩などのスルホン酸型界面活性剤、アルキル硫酸エステル塩、硫酸アルキル塩、アルキルサルフェート、アルキルエーテルサルフェート、ポリオキシエチレンアルキルエーテルサルフェート、アルキルポリエトキシ硫酸塩、ポリグリコールエーテルサルフェート、アルキルポリオキシエチレン硫酸塩、硫酸化油、高度硫酸化油などの硫酸エステル型界面活性剤、リン酸（モノ又はジ）アルキル塩、（モノ又はジ）アルキルホスフェート、（モノ又はジ）アルキルリン酸エステル塩、リン酸アルキルポリオキシエチレン塩、アルキルエーテルホスフェート、アルキルポリエトキシ・リン酸塩、ポリオキシエチレン

アルキルエーテル、リン酸アルキルフェニル・ポリオキシエチレン塩、アルキルフェニルエーテル・ホスフェート、アルキルフェニル・ポリエトキシ・リン酸塩、ポリオキシエチレン・アルキルフェニル・エーテルホスフェート、高級アルコールリン酸モノエステルジナトリウム塩、高級アルコールリン酸ジエステルジナトリウム塩、ジアルキルジチオリン酸亜鉛などのリン酸エステル型界面活性剤が挙げられる。

[0128] カチオン界面活性剤としては、例えば、ベンジルジメチル｛２－［２－（Ｐ－１，１，３，３－テトラメチルブチルフェノオキシ）エトキシ］エチル｝アンモニウムクロライド、オクタデシルアミン酢酸塩、テトラデシルアミン酢酸塩、オクタデシルトリメチルアンモニウムクロライド、牛脂トリメチルアンモニウムクロライド、ドデシルトリメチルアンモニウムクロライド、ヤシトリメチルアンモニウムクロライド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロライド、ベヘニルトリメチルアンモニウムクロライド、ヤシジメチルベンジルアンモニウムクロライド、テトラデシルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、オクタデシルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、ジオレイルジメチルアンモニウムクロライド、１－ヒドロキシエチル－２－牛脂イミダゾリン４級塩、２－ヘプタデセニル－ヒドロキシエチルイミダゾリン、ステアラミドエチルジエチルアミン酢酸塩、ステアラミドエチルジエチルアミン塩酸塩、トリエタノールアミンモノステアレートギ酸塩、アルキルピリジウム塩、高級アルキルアミンエチレンオキサイド付加物、ポリアクリルアミドアミン塩、変成ポリアクリルアミドアミン塩、パーフルオロアルキル第４級アンモニウムヨウ化物が挙げられる。

[0129] 両性界面活性剤としては、例えば、ジメチルヤシベタイン、ジメチルラウリルベタイン、ラウリルアミノエチルグリシンナトリウム、ラウリルアミノプロピオン酸ナトリウム、ステアリルジメチルベタイン、ラウリルジヒドロキシエチルベタイン、アミドベタイン、イミダゾリニウムベタイン、レシチン、３－［ω－フルオロアルカノイル－Ｎ－エチルアミノ］－１－プロパンスルホン酸ナトリウム、Ｎ－［３－（パーフルオロオクタンスルホンアミド

）プロピル］－Ｎ，Ｎ－ジメチル－Ｎ－カルボキシメチレンアンモニウムベタインが挙げられる。

[0130] 非イオン界面活性剤としては、例えば、ヤシ脂肪酸ジエタノールアミド（１：２型）、ヤシ脂肪酸ジエタノールアミド（１：１型）、牛脂肪酸ジエタノールアミド（１：２型）、牛脂肪酸ジエタノールアミド（１：１型）、オレイン酸ジエタノールアミド（１：１型）、ヒドロキシエチルラウリルアミン、ポリエチレングリコールラウリルアミン、ポリエチレングリコールヤシアミン、ポリエチレングリコールステアリルアミン、ポリエチレングリコール牛脂アミン、ポリエチレングリコール牛脂プロピレンジアミン、ポリエチレングリコールジオレイルアミン、ジメチルラウリルアミンオキサイド、ジメチルステアリルアミンオキサイド、ジヒドロキシエチルラウリルアミンオキサイド、パーフルオロアルキルアミンオキサイド、ポリビニルピロリドン、高級アルコールエチレンオキサイド付加物、アルキルフェノールエチレンオキサイド付加物、脂肪酸エチレンオキサイド付加物、ポリプロピレングリコールエチレンオキサイド付加物、グリセリンの脂肪酸エステル、ペンタエリスリットの脂肪酸エステル、ソルビットの脂肪酸エステル、ソルビタンの脂肪酸エステル、砂糖の脂肪酸エステルが挙げられる。

[0131] 上記の界面活性剤の中でも、アルキルベンゼンスルホン酸、油溶性アルキルベンゼンスルホン酸、α－オレフィンスルホン酸、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、油溶性アルキルベンゼンスルホン酸塩、α－オレフィンスルホン酸塩などのスルホン酸型の界面活性剤は、カーボンの分散効果に優れる点、分散剤の残存による触媒性能の変化が生じ難い点から、分散剤として好適に用いることができる。

[0132] 調製工程における分散方法は、触媒インクに含まれる各成分を分散できるものであれば特に限定されるものではなく、公知の分散方法を用いることができる。公知の分散方法としては、例えば、遊星型ボールミル、ビーズミル、又は超音波ホモジナイザーを用いた方法が挙げられる。また、触媒インクにおける各成分及び分散媒の配合比率は、塗工性や要求される発電性能に応

じて適宜、選択することができる。

[0133] （形成工程）

形成工程では、調製工程にて得られた触媒インクを基材に塗布した後、分散媒を揮発させる乾燥処理を行うことにより、塗膜状の電極触媒層を形成する。基材としては、高分子電解質膜１１、転写用基材、又はガス拡散層３１ａ、３１ｂを用いることができる。

[0134] 基材に触媒インクを塗布する際の塗布方法は特に限定されるものではなく、スラリー状の混合物を基材上に均一な膜厚で塗布する場合に適用される公知の塗布方法を用いることができる。公知の塗布方法としては、例えば、ダイコート、バーコート、スプレーコート、ディッピング、スクリーン印刷が挙げられる。これらの中でも、比較的塗工できる触媒インクの粘度範囲が広い点、及び高い膜厚均一性で塗布することができる点から、ダイコート法を用いることが好ましい。

[0135] 乾燥処理に用いる乾燥方法は、分散媒を揮発させることができる方法であれば特に限定されるものではなく、オーブン、ホットプレート、遠赤外線を用いた方法などの公知の乾燥方法を用いることができる。また、乾燥処理における乾燥温度及び乾燥時間は、電極触媒層及び基材に用いた材料に応じて適宜選択することができる。

[0136] また、基材として転写用基材を用いた場合には、転写用基材に形成された電極触媒層を、転写用基材から高分子電解質膜１１に転写する処理を行う。その際の転写方法としては、例えば、熱圧着による転写方法を用いることができる。

[0137] 転写用基材は、形成された電極触媒層を離型させて、高分子電解質膜に転写できるものであれば特に限定されない。転写用基材としては、例えば、フッ素系樹脂フィルムを用いることができる。フッ素系樹脂フィルムは、転写性に優れている。フッ素系樹脂フィルムを構成するフッ素系樹脂としては、例えば、エチレンテトラフルオロエチレン共重合体（ＥＴＦＥ）、テトラフルオロエチレン－ヘキサフルオロプロピレン共重合体（ＦＥＰ）、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（ＰＦＡ）、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）が挙げられる。

[0138] 転写用基材として、高分子電解質膜１１又は転写用基材を用いた場合には、高分子電解質膜１１の両面に電極触媒層を設けることにより膜電極接合体１００が得られる。そして、得られた膜電極接合体１００と、ガス拡散層３１ａ、３１ｂと、セパレーター３２ａ、３２ｂとを積層することにより、固体高分子形燃料電池３０が得られる。

[0139] また、転写用基材として、ガス拡散層３１ａ、３１ｂを用いた場合には、高分子電解質膜１１と、電極触媒層が形成されたガス拡散層３１ａ、３１ｂとを積層することにより、ガス拡散層３１ａ、３１ｂを有する膜電極接合体１００が得られる。そして、得られた膜電極接合体１００にセパレーター３２ａ、３２ｂを積層することにより、固体高分子形燃料電池３０が得られる。

[0140] なお、カソード側電極触媒層１２Ｃを製造する際の電極触媒層の製造方法と、アノード側電極触媒層１２Ａを製造する際の電極触媒層の製造方法は、同一であってもよいし、異なっていてもよい。

実施例

[0141] 第１の検討

以下、本開示に基づく実施例に係る膜電極接合体について説明する。

［実施例１Ａ１］

実施例１Ａ１では、白金担持カーボン触媒（ＴＥＣ１０Ｅ５０Ｅ、田中貴金属工業社製）と水と１－プロパノールと高分子電解質（２０％ナフィオン（登録商標）分散液、和光純薬工業社製）と窒素原子を含有する繊維状物質（ポリアゾール繊維、平均繊維径１００－４００ｎｍ、平均繊維径分布のピーク２１０ｎｍ）とを混合した。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、直径５ｍｍの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

分子電解質の重量は白金担持カーボン触媒中の炭素担体の重量に対して１００重量％とし、窒素原子を含有する繊維状物質の重量は白金担持カーボン触媒中の炭素担体の重量に対して１０重量％とし、分散媒中の水の割合は５０重量％とし、固形分濃度は１０重量％となるように調整して、触媒インクを作製した。

[0142] 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）の片面にスリットダイコーターを用いて２００μｍの厚みとなるように塗布することによって塗膜を形成した。次いで、塗膜が形成された高分子電解質膜を８０℃の温風オーブンにて、塗膜のタックがなくなるまで乾燥させ、カソード側電極触媒層を形成した。次に触媒インクを、高分子電解質膜の反対側の面にスリットダイコーターを用いて５０μｍの厚みとなるように塗布することによって塗膜を形成した。次いで、塗膜が形成された高分子電解質膜を８０℃の温風オーブンにて、塗膜のタックがなくなるまで乾燥させ、アノード側電極触媒層を形成した。これにより、実施例１Ａ１の膜電極接合体を得た。触媒層中の窒素元素組成比は１２％であった。

[0143] ［実施例１Ａ２］

触媒インクを調製するときに、窒素原子を含有する繊維状物質の量を実施例１Ａ１の２倍（炭素担体の重量に対して２０重量％）とした以外は、実施例１Ａ１と同様の方法によって、実施例１Ａ２の膜電極接合体を得た。触媒層中の窒素元素組成比は２０％であった。

[0144] ［実施例１Ａ３］

触媒インクを調製するときに、窒素原子を含有する繊維状物質の量を実施例１Ａ１の１／２（炭素担体の重量に対して５重量％）とした以外は、実施例１Ａ２と同様の方法によって、実施例１Ａ３の膜電極接合体を得た。触媒層中の窒素元素組成比は２％であった。

[0145] ［比較例１Ａ１］

触媒インクを調製するときに、窒素原子を含有する繊維状物質の代わりにカーボンナノファイバー（ＶＧＣＦ－Ｈ（登録商標）、昭和電工パッケージ

ング製）を添加した以外は、実施例１Ａ１と同様の方法によって、比較例１Ａ１の膜電極接合体を得た。触媒層中の窒素元素組成比は０％であった。

[0146] ［比較例１Ａ２］

触媒インクを調製するときに、窒素原子を含有する繊維状物質の量を実施例１Ａ１の１／１０（炭素担体の重量に対して１重量％）とした以外は、実施例１Ａ１と同様の方法によって、比較例１Ａ２の膜電極接合体を得た。触媒層中の窒素元素組成比は０．８％であった。

[0147] ［比較例１Ａ３］

触媒インクを調製するときに、窒素原子を含有する繊維状物質の量を実施例１Ａ１の３倍（炭素担体の重量に対して３０重量％）とした以外は、実施例１Ａ１と同様の方法によって、比較例１Ａ３の膜電極接合体を得た。触媒層中の窒素元素組成比は２１％であった。

[0148] 以下、実施例１Ａ１～１Ａ３の膜電極接合体及び比較例１Ａ１～１Ａ３の膜電極接合体を備えた固体高分子形燃料電池のそれぞれの、繊維状物質の含有量と発電性能および耐久性とを比較した結果を説明する。

[0149] ［実施例１Ｂ１］

実施例１１では、白金担持カーボン触媒（ＴＥＣ１０Ｅ５０Ｅ、田中貴金属工業社製）と水と１－プロパノールと高分子電解質（ナフィオン（登録商標）分散液、和光純薬工業社製）と繊維状物質１５（ポリアゾール繊維、平均繊維径２００ｎｍ、繊維径分布のピーク２０５ｎｍ、平均繊維長約２０μｍ）とを混合した。この混合物に対し、遊星型ボールミル（フリッチュ社製Ｐ-7）を用いて６０分間にわたって５００ｒｐｍで分散処理を行った。その際、直径５ｍｍの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は炭素粒子の質量に対して１００質量％、固形分中の繊維状物質の質量は１質量％、分散媒中の水の割合は５０質量％、固形分濃度は１０質量％となるように調整して、触媒インクを作製した。

[0150] 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）の片面にスリットダイコーターを用いて１００μｍの厚みとな

るように塗布することによって塗膜を形成した。次いで、塗膜が形成された高分子電解質膜を８０℃の温風オーブンにて、塗膜のタックがなくなるまで乾燥させ、カソード側電極触媒層を形成した。次に触媒インクを、高分子電解質膜の反対側の面にスリットダイコーターを用いて５０μｍの厚みとなるように塗布することによって塗膜を形成した。次いで、塗膜が形成された高分子電解質膜を８０℃の温風オーブンにて、塗膜のタックがなくなるまで乾燥させ、アノード側電極触媒層を形成した。これにより、実施例１Ｂ１の膜電極接合体１を得た。

[0151] ［実施例１Ｂ２］

繊維径分布のピークが１９５ｎｍであるポリアゾール繊維を用いる以外は、実施例１Ｂ１と同様の方法によって、実施例１Ｂ２の膜電極接合体を得た。

[0152] ［実施例１Ｂ３］

繊維径分布のピークが２２５ｎｍであるポリアゾール繊維を用いる以外は、実施例１Ｂ１と同様の方法によって、実施例１Ｂ３の膜電極接合体を得た。

[0153] ［実施例１Ｂ４］

繊維径分布のピークが２１５ｎｍであるポリアゾール繊維を用いる以外は、実施例１Ｂ１と同様の方法によって、実施例１Ｂ４の膜電極接合体を得た。

[0154] ［実施例１Ｂ５］

繊維径分布のピークが２０５ｎｍであるポリアゾール繊維を用いる以外は、実施例１Ｂ１と同様の方法によって、実施例１Ｂ５の膜電極接合体を得た。

[0155] ［実施例１Ｂ６］

繊維径分布のピークが１８５ｎｍであるポリアゾール繊維を用いる以外は、実施例１Ｂ１と同様の方法によって、実施例１Ｂ６の膜電極接合体を得た。

[0156] ［実施例１Ｂ７］

実施例１Ｂ６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１００μｍの厚みとなるように塗布することによって塗膜を形成した。次いで、塗膜が形成されたＰＴＦＥフィルムを８０℃の温風オーブンにて、塗膜のタックがなくなるまで乾燥させ、カソード側電極触媒層付き転写基材を得た。次に、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５０μｍの厚みとなるように塗布することによって塗膜を形成した。次いで、塗膜が形成されたＰＴＦＥフィルムを８０℃の温風オーブンにて、塗膜のタックがなくなるまで乾燥させ、アノード側電極触媒層付き転写基材を得た。

[0157] カソード側電極触媒層付き転写基材と、アノード側電極触媒層付き転写基材と、を高分子電解質膜（ナフィオン（登録商標）２１１、Ｄｕｐｏｎｔ社製）の表裏面に、それぞれが対向するように配置し、積層体を形成した。次に、その積層体を１２０℃、１ＭＰａの条件でホットプレスすることによって、高分子電解質膜の表裏面にそれぞれ電極触媒層を接合した。最後に、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１Ｂ７の膜電極接合体を得た。

[0158] ［実施例１Ｂ８］

繊維径分布のピークが２９５ｎｍであるポリアゾール繊維を用いる以外は、実施例１Ｂ１と同様の方法によって、比較例１Ｂ８の膜電極接合体を得た。

[0159] ［比較例１Ｂ１］

触媒インクを調製するときに、ポリアゾール繊維を添加しなかった以外は、実施例１Ｂ１と同様の方法によって、比較例１Ｂ１の膜電極接合体を得た。

[0160] ［比較例１Ｂ２］

触媒インクを調製するときに、ポリアゾール繊維の代わりにカーボンナノ

ファイバー（ＶＧＣＦ（登録商標）－Ｈ、昭和電工（株）製）を添加した以外は、実施例１Ｂ１と同様の方法によって、比較例１Ｂ２の膜電極接合体を得た。

[0161] ［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）の刊行物である「セル評価解析プロトコル」に準拠し、膜電極接合体の両面にガス拡散層及びガスケット、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」に記載のＩＶ測定（「標準」条件とする。）及びアノードの相対湿度とカソードの相対湿度を共にＲＨ１００％としてＩ－Ｖ測定（「高湿」条件とする。）を実施した。

なお、発電性能の評価については、「標準」条件において電圧が０．６Ｖのときの電流が２５Ａ以上、かつ、「高湿」条件において電圧が０．６Ｖのときの電流が３０Ａ以上である場合を「Ａ」とし、一方でも上記の電流値に満たない場合を「Ｂ」とした。

[0162] ［耐久性Ａ及びＢ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。

なお、耐久性Ａの評価においては、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「Ａ」とし、１０倍以上である場合を「Ｂ」とした。また、耐久性Ｂの評価においては、１万サイクル後の電流が初期値の５０％以上である場合を「Ａ」とし、５０％未満である場合を「Ｂ」とした。

[0163] ［繊維径分布ピークの計測］

繊維径分布ピークは、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して計測した。具体的には、まず膜電極接合体１の小片を金属板に接着し、日本電子社製断面試料作製装置ＩＢ－１９５２０ＣＣＰを使用

して電極触媒層の断面を露出させた。次いで、露出させた断面を日立ハイテクノロジー社製ＦＥ-ＳＥＭ　Ｓ-４８００を使用して観察倍率５００００倍で観察し、視野内の高分子繊維の繊維径を円の直径計測機能により計測した。繊維が斜めに切断されている場合は、短軸に沿ってフィッティングした真円の直径を測定した。また、繊維の断面ではなく繊維の表面が露出している場合は、露出した繊維の長軸と直行する繊維の幅を計測した。これを、触媒層内で偏りなく複数の観察点において実施し、３０本の高分子繊維の繊維径のデータ群を得た。このデータ群を用いて、階級幅を１０ｎｍとして度数分布表を作成し、繊維径分布を表すヒストグラムを得た。ヒストグラムにおいて度数が最も大きい階級の中央値を高分子繊維の繊維径分布のピークとして得た。

[0164] ［断面の特定領域の窒素原子率の測定］

電極触媒層の特定領域のエネルギー分散型Ｘ線分光法により得られる、カーボン、窒素、酸素、フッ素、硫黄、および白金元素の合計原子数に占める窒素の原子数の比を測定した。具体的には、まず、電極触媒層を冷却しながら加工を行うクライオイオンミリングを用いて、電極触媒層の断面を得た。つづいて、エネルギー分散型Ｘ線分光法が搭載された透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ－ＥＤＸ）を用いて、断面の特定領域の元素マッピングを行い、各元素の元素比を得て、窒素原子率を計算した。加速電圧は２００ｋＶとした。特定領域は１５０ｎｍ×１５０ｎｍの範囲の大きさであり、窒素原子を含有する繊維状物質が視野の面積の５０％以上を占める範囲とした。

[0165] ［比較結果］

各実施例及び比較例の条件と、結果とを表１に示す。

[0166]

[表1]

表1	窒素原子率[%]	繊維の種類	繊維径分布のピーク	発電性能	耐久性A	耐久性B
実施例1A1	6	ポリアゾール繊維	210nm	A	A	A
実施例1A2	13	ポリアゾール繊維	210nm	A	A	A
実施例1A3	2	ポリアゾール繊維	210nm	A	A	A
比較例1A1	0	カーボン繊維	150nm	B	B	B
比較例1A2	1	ポリアゾール繊維	210nm	B	A	B
比較例1A3	21	ポリアゾール繊維	210nm	B	A	B
実施例1B1	11	ポリアゾール繊維	205nm	A	A	A
実施例1B2	15	ポリアゾール繊維	195nm	A	A	A
実施例1B3	9	ポリアゾール繊維	225nm	A	A	A
実施例1B4	11	ポリアゾール繊維	215nm	A	A	A
実施例1B5	11	ポリアゾール繊維	205nm	A	A	A
実施例1B6	18	ポリアゾール繊維	185nm	A	A	A
実施例1B7	18	ポリアゾール繊維	185nm	A	A	A
実施例1B8	5	ポリアゾール繊維	295nm	A	A	A
比較例1B1	0	無し	—	B	B	B
比較例1B2	0	カーボンナノファイバー	—	B	B	A

[0167] 表１に示すように、実施例１Ａ，１Ｂのいずれも、電極触媒層中の窒素原子率が２％以上２０重量％以下であった。そして、発電性能および耐久性Ａ

，Ｂについては、いずれも「Ａ」となった。すなわち、実施例１Ａ，１Ｂにおいては、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。

[0168] 一方、比較例１Ａ１～１Ａ３、１Ｂ１～１Ｂ２においては、いずれも、電極触媒層中の窒素原子率が２ａｔ％以上２０ａｔ％以下の範囲外となった。そして、発電性能および耐久性Ａ，Ｂについては、少なくとも一方において「Ｂ」となった。すなわち、電極触媒層における窒素元素組成比が上記範囲外となった場合に、発電性能および耐久性の少なくとも一方が低下した。

[0169] したがって、電極触媒層中の窒素元素組成比が２ａｔ％以上２０ａｔ％以下である場合に、発電性能がさらに優れた燃料電池を構成可能な膜電極接合体が得られることがわかった。

[0170] 表１に示すように、なかでも、高分子繊維の繊維径分布のピークが１５０ｎｍ以上２５０ｎｍ以下である実施例では、より特性が向上した。

[0171] 第２の検討

次に、実施例及び比較例を挙げて第２の発明群の上記実施形態を更に具体的に説明する。なお、本開示は、実施例欄に記載の構成に限定されるものではない。

[0172] ［膜電極接合体の製造］

（実施例２Ａ１）

触媒担持粒子と、高分子電解質と、繊維状物質と、分散媒とを混合した混合液に対して分散処理を実施することにより触媒インクを調製した。高分子電解質の配合量は、触媒担持粒子に含まれる担体の配合量１００質量部に対して７０質量部となる量とした。繊維状物質の配合量は、触媒担持粒子に含まれる担体の配合量１００質量部に対して５質量部となる量とした。分散媒の配合量は、触媒インクの固形分濃度が１０質量％となる量とした。分散処理は、直径３ｍｍのジルコニアボール及び遊星型ボールミルを用いて６００ｒｐｍの回転速度で６０分間、実施した。触媒インクに用いた各成分の詳細は以下のとおりである。

[0173] 触媒担持粒子：白金担持カーボン触媒（担持密度５０質量%）

高分子電解質：フッ素系高分子電解質（和光純薬工業社製、ナフィオン（登録商標）分散液、プロトン供与性基を含有、プロトン供与性基１モルあたりの乾燥重量：１１００ｇ／ｍｏｌ）

繊維状物質：アゾール構造含有高分子ポリマー繊維（平均繊維径３００ｎｍ×平均繊維長１０μｍ）

分散媒：水と１－プロパノールとの混合液（水の質量：１－プロパノールの質量＝１：１）

[0174] 次に、ダイコーターを用いて、高分子電解質膜（Ｄｕｐｏｎｔ社製ナフィオン（登録商標）２１１）の片面に対して、調製した触媒インクを塗布することにより、縦５０ｍｍ×横５０ｍｍの四角形状の塗膜を形成した。触媒インクの塗布量は、白金担持量が０．３ｍｇ／ｃｍ^{2}となる量とした。そして、８０℃のオーブンを用いた乾燥処理を実施し、塗膜に含まれる分散媒を揮発させることにより、カソード側電極触媒層を形成した。

[0175] 次に、高分子電解質膜におけるカソード側電極触媒層が形成された面の反対の面に対して、調製した触媒インクを塗布することにより、縦５０ｍｍ×横５０ｍｍの四角形状の塗膜を形成した。触媒インクの塗布量は、白金担持量が０．１ｍｇ／ｃｍ^{2}となる量とした。そして、８０℃のオーブンを用いた乾燥処理を実施し、塗膜に含まれる分散媒を揮発させてアノード側電極触媒層を形成することにより膜電極接合体を得た。

[0176]（実施例２Ａ２）

触媒スラリーを調製する際に繊維状物質の配合量を、触媒担持粒子に含まれる担体の配合量１００質量部に対して２０質量部となる量とした点以外は、実施例２Ａ１と同様の方法によって膜電極接合体を得た。

[0177]（比較例２Ａ１）

触媒スラリーを調製する際に繊維状物質の配合量を、触媒担持粒子に含まれる担体の配合量１００質量部に対して３０質量部となる量とした点以外は、実施例２Ａ１と同様の方法によって膜電極接合体を得た。

[0178] （比較例２Ａ２）

繊維状物質の種類を変更した点以外は、実施例２Ａ１と同様の方法によって膜電極接合体を得た。比較例２Ａ２で用いた繊維状物質の詳細は以下のとおりである。

[0179] 繊維状物質：親水化されていない炭素繊維（昭和電工社製ＶＧＣＦ－Ｈ（登録商標）、平均繊維長６μｍ、平均繊維径１５０ｎｍ）

[0180] （比較例２Ａ３）

触媒スラリーを調製する際に繊維状物質の配合量を、触媒担持粒子に含まれる担体の配合量１００質量部に対して２０質量部となる量とした点以外は、比較例２Ａ２と同様の方法によって膜電極接合体を得た。

[0181] （比較例２Ａ４）

触媒スラリーを調製する際に繊維状物質の配合量を、触媒担持粒子に含まれる担体の配合量１００質量部に対して３０質量部となる量とした点以外は、比較例２Ａ２と同様の方法によって電極接合体を得た。

[0182] （実施例２Ｂ１）

１００ｍｇの触媒担持粒子（白金担持カーボン、商品名：「ＴＥＣ１０Ｅ５０Ｅ」、田中貴金属工業（株）製、白金量：５０ｍｇ、カーボン量：５０ｍｇ）と、５ｍｇの繊維状物質（アゾール構造を含有する高分子ポリマー繊維、平均繊維径３００ｎｍ×平均繊維長１０μｍ）と、を容器に入れた。１．０ｇの水を容器に加えて混合し、更に、分散液（富士フィルム和光純薬工業（株）製）を容器に加えて撹拌した。当該分散液は、１．０ｇの１－プロパノール及び６０ｍｇの高分子電解質（Ｎａｆｉｏｎ（登録商標）、プロトン供与性基を含有、プロトン供与性基１モルあたりの乾燥重量：１１００ｇ／ｍｏｌ）を含む。これにより、触媒スラリーを得た。触媒スラリーを高分子電解質膜の両面にダイコーティングにより塗工し、乾燥させることで膜電極接合体を得た。

[0183] （実施例２Ｂ２）

触媒スラリーを調製する際に繊維状物質として親水性の炭素繊維（平均繊

維径１５０ｎｍ×平均繊維長３０μｍ）を用いたこと以外は、実施例２Ｂ１と同じ方法で膜電極接合体を得た。

[0184]（実施例２Ｂ３）

触媒スラリーを調製する際にアゾール構造含有高分子ポリマー繊維の配合量を１５ｍｇとしたこと以外は、実施例２Ｂ１と同じ方法で膜電極接合体を得た。

[0185]（実施例２Ｂ４）

触媒スラリーを調製する際にアゾール構造含有高分子ポリマー繊維の配合量を０．５ｍｇとしたこと以外は、実施例２Ｂ１と同じ方法で膜電極接合体を得た。

[0186]（実施例２Ｂ５）

触媒スラリーを調製する際に分散液として、１．０ｇの１－プロパノール及び７０ｍｇの高分子電解質（Ｎａｆｉｏｎ（登録商標）、プロトン供与性基を含有、プロトン供与性基１モルあたりの乾燥重量：１３００ｇ／ｍｏｌ）が含まれている分散液を用いたこと以外は、実施例２Ｂ１と同じ方法で膜電極接合体を得た。

[0187]（実施例２Ｂ６）

触媒スラリーを調製する際に分散液として、１．０ｇの１－プロパノール及び３０ｍｇの高分子電解質（Ｎａｆｉｏｎ（登録商標）、プロトン供与性基を含有、プロトン供与性基１モルあたりの乾燥重量：５００ｇ／ｍｏｌ）が含まれている分散液を用いたこと以外は、実施例２Ｂ１と同じ方法で膜電極接合体を得た。

[0188]（実施例２Ｂ７）

繊維状物質の平均繊維径を１００ｎｍとし、平均繊維長を０．５μｍとしたこと以外は、実施例２Ｂ１と同じ方法で膜電極接合体を得た。

[0189]（実施例２Ｂ８）

繊維状物質の平均繊維径を２００ｎｍとし、平均繊維長を５０μｍとしたこと以外は、実施例２Ｂ１と同じ方法で膜電極接合体を得た。

[0190]（実施例２Ｂ９）

繊維状物質の平均繊維径を５ｎｍとし、平均繊維長を８μｍとしたこと以外は、実施例２Ｂ１と同じ方法で膜電極接合体を得た。

[0191]（実施例２Ｂ１０）

繊維状物質の平均繊維径を１０００ｎｍとし、平均繊維長３０μｍとしたこと以外は、実施例２Ｂ１と同じ方法で膜電極接合体を得た。

[0192]（実施例２Ｂ１１）

分散液（富士フィルム和光純薬工業（株）製）及び１．０ｇの水を容器に加えて攪拌した。当該分散液は、５ｍｇの繊維状物質（アゾール構造を含有する高分子ポリマー繊維、平均繊維径３００ｎｍ×繊維長１０μｍ）と、６０ｍｇの高分子電解質（Ｎａｆｉｏｎ（登録商標）、プロトン供与性基を含有、プロトン供与性基１モル当たりの乾燥重量：１１００）とを含む。その後、１００ｍｇの触媒担持粒子（白金担持カーボン、商品名「ＴＥＣ１０Ｅ５０Ｅ」、田中貴金属工業（株）製、白金量：５０ｍｇ、カーボン量：５０ｍｇ）と１．０ｇの１－プロパノールを容器に加えて撹拌した。これにより、触媒スラリーを得た。触媒スラリーを高分子電解質膜の両面にダイコーティングにより塗工し、乾燥させることで膜電極接合体を得た。

[0193]（比較例２Ｂ１）

繊維状物質として撥水性の炭素繊維を用いたこと以外は、実施例２Ｂ２と同じ方法で膜電極接合体を得た。

[0194]（比較例２Ｂ２）

触媒スラリーを調製する際に繊維状物質を配合しなかったこと以外は、比較例２Ｂ１と同じ方法で膜電極接合体を得た。

[0195]（実施例２Ｃ１）

触媒担持粒子と、高分子電解質と、繊維状物質と、分散媒とを混合した混合液に対して分散処理を実施することにより触媒インクを調製した。高分子電解質の配合量は、触媒担持粒子に含まれる担体の配合量１００質量部に対して８０質量部となる量とした。繊維状物質の配合量は、触媒担持粒子に含

まれる担体の配合量１００質量部に対して１０質量部となる量とした。分散媒の配合量は、触媒インクの固形分濃度が１２質量％となる量とした。分散処理には、ビーズミル分散機を使用した。触媒インクに用いた各成分の詳細は以下のとおりである。

[0196] 触媒担持粒子：白金担持カーボン触媒（商品名：「ＴＥＣ１０Ｅ５０Ｅ」、田中貴金属工業社製）

高分子電解質：フッ素系高分子電解質（ナフィオン（登録商標）分散液、和光純薬工業社製）

繊維状物質：スルホン酸基付与した高分子ポリマー繊維、平均繊維径：３００ｎｍ

分散媒：水と１－プロパノールとの混合液（水の質量：１－プロパノールの質量＝１：１）

[0197] 調整した触媒インクを、高分子電解質膜（ナフィオン２１１（登録商標）、Ｄｕｐｏｎｔ社製）の両表面にスリットダイコーターを用いて直接塗布し、乾燥させて電極触媒層を形成して、膜電極接合体を得た。

[0198]（実施例２Ｃ２）

繊維状物質として、高分子ポリマー繊維（スルホン酸基付与、平均繊維径：１５ｎｍ）を用いた点以外は、実施例２Ｃ１と同様の手順で膜電極接合体を得た。

[0199]（実施例２Ｃ３）

繊維状物質として、高分子ポリマー繊維（スルホン酸基付与、平均繊維径：０．８μｍ）を用いた点以外は、実施例２Ｃ１と同様の手順で膜電極接合体を得た。

[0200]（実施例２Ｃ４）

繊維状物質として、高分子ポリマー繊維（アミノ基付与、平均繊維径：３００ｎｍ）を用いた点以外は、実施例２Ｃ１と同様の手順で膜電極接合体を得た。

[0201]（実施例２Ｃ５）

繊維状物質として、高分子ポリマー繊維（ヒドロキシル基付与、平均繊維径：３００ｎｍ）を用いた点以外は、実施例２Ｃ１と同様の手順で膜電極接合体を得た。

[0202]（比較例２Ｃ１）

触媒スラリーを調製する際に繊維状物質を配合しなかった点以外は、実施例２Ｃ１と同様の手順で膜電極接合体を得た。

[0203]（比較例２Ｃ２）

繊維状物質として高分子ポリマー繊維（ルイス酸性及びルイス塩基性の官能基なし、平均繊維径：３００ｎｍ）を用いた点以外は、実施例２Ｃ１と同様の手順で膜電極接合体を得た。

[0204]（比較例２Ｃ３）

繊維状物質として高分子ポリマー繊維（ルイス酸性及びルイス塩基性の官能基なし、平均繊維径：１５ｎｍ）を用いた点以外は、実施例２Ｃ１と同様の手順で膜電極接合体を得た。

[0205]（比較例２Ｃ４）

繊維状物質として高分子ポリマー繊維（ルイス酸性及びルイス塩基性の官能基なし、平均繊維径：０．８μｍ）を用いた点以外は、実施例２Ｃ１と同様の手順で膜電極接合体を得た。

[0206]［電極触媒層内の繊維状物質周辺の高分子電解質量の測定］

（実施例２Ａ１、２Ａ２、２Ｂ１～２Ｂ１１、比較例２Ａ１～２Ａ４、２Ｂ１、２Ｂ２）

電極触媒層の特定領域のエネルギー分散型Ｘ線分光法により得られる、炭素、窒素、酸素、フッ素、硫黄、及び白金元素の合計原子数に占めるフッ素の原子数の比を測定した。具体的には、まず、電極触媒層を冷却しながら加工を行うクライオイオンミリングを用いて、電極触媒層の断面を得た。つづいて、エネルギー分散型Ｘ線分光法が搭載された透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ－ＥＤＸ）を用いて、断面の特定領域の元素マッピングを行い、各元素の元素比を得て、フッ素原子率を計算した。加速電圧は２００ｋＶとした。特定

領域は１５０ｎｍ×１５０ｎｍの範囲の大きさであり、繊維状物質が視野の面積の５０％以上を占める範囲とした。

[0207] ［初期発電性能の評価］

（実施例２Ａ１、２Ａ２、２Ｂ１～２Ｂ１１、２Ｃ１～２Ｃ５、比較例２Ａ１～２Ａ４、２Ｂ１、２Ｃ２～２Ｃ４）

膜電極接合体について、膜電極接合体を挟持するように、ガス拡散層であるカーボンペーパーを貼りあわせてサンプルを作製した。各サンプルを、発電評価セル内に設置し、燃料電池測定装置を用いて電流電圧測定を行った。測定時のセル温度は、８０℃に設定した。加湿条件は、アノード側相対湿度を９０％ＲＨ、カソード側相対湿度を３０％ＲＨとした。また、燃料ガスとして水素を用い、酸化剤ガスとして空気を用いた。この際に、水素を水素利用率が８０％となる流量で流すとともに、空気を酸素利用率が４０％となる流量で流した。なお、背圧は５０ｋＰａとした。

[0208] 測定された各膜電極接合体の発電性能を表２～４に示す。なお、表２～４では、低電流密度での発電性能の指標として、電流密度が０．２Ａ／ｃｍ^{2}の時の電圧が０．８Ｖ以上である場合を「Ａ」で示し、同電圧が０．８Ｖ未満である場合を「Ｂ」で示している。同様に高電流密度での発電性能の指標として、電流密度が１．５Ａ／ｃｍ^{2}のときの電圧が０．６５Ｖ以上である場合を「Ａ」で示し、同電圧が０．６５Ｖ未満である場合を「Ｂ」で示している。

[0209] ［被覆状態の評価］

（実施例２Ｂ１～２Ｂ１１、比較例２Ｂ１）

電極触媒層の繊維状物質が、高分子電解質からなる被覆層により覆われているか否かを評価した。具体的には、まず、電極触媒層を冷却しながら加工を行うクライオイオンミリングを用いて、電極触媒層の断面を得た。つづいて、エネルギー分散型Ｘ線分光法が搭載された透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ－ＥＤＸ）を用いて、断面の特定領域の元素マッピングを行った。測定対象の元素は、炭素、窒素、酸素、フッ素、硫黄及び白金元素とした。加速電圧は

２００ｋＶとした。測定領域は１５０ｎｍ×１５０ｎｍの範囲の大きさであり、繊維状物質が視野の面積の５０％以上を占める範囲とした。維状物質表面から１０ｎｍ以内の範囲にフッ素が検出された場合には、高分子電解質からなる被覆層により繊維状物質が覆われていると判断した。維状物質表面から１０ｎｍ以内の範囲にフッ素が検出され無かった場合には、高分子電解質からなる被覆層により繊維状物質が覆われていないと判断した。また、維状物質表面から最も遠い位置にて検出されるフッ素から繊維状物質までの距離を被覆層の厚さとした。被覆層の有無とその厚さを下記の評価基準に沿って評価した。結果を表３に示した。

＜評価基準＞

Ｄ：被覆層を有しない。

Ｃ：被覆層を有し、被覆層の厚さが３ｎｍ未満である。

Ｂ：被覆層を有し、被覆層の厚さが３ｎｍ以上１０ｎｍ未満である。

Ａ：被覆層を有し、被覆層の厚さが１０ｎｍ以上３０ｎｍ以下である。

[0210] ［高分子電解質の吸着量の測定］

（実施例２Ｃ１～２Ｃ５、比較例２Ｃ１～２Ｃ４）

高分子電解質を分散させた分散液（高分子電解質の濃度：１質量％）に繊維状物質を接触させた。分散液から繊維状物質を取り出し、分散液をフィルター（口径：０．４μｍ）でろ過した。ろ液に含まれる高分子電解質の濃度を測定した。当該濃度から、繊維状物質１ｇあたりに吸着されている高分子電解質の量を算出した。結果を表４に示した。

[0211] ［クラック及び剥離の評価］

（実施例２Ａ１、２Ａ２、２Ｃ１～２Ｃ５、比較例２Ａ１～２Ａ４、２Ｃ１～２Ｃ４）

電極触媒層についてクラック及び剥離の有無を評価した。クラックの有無を確かめるために、電極触媒層の透過光量を測定した。測定範囲（２０ｃｍ^2）における透過光により得られた画像を２値化し、不透過領域を示す黒画素数（Ｂ）と透過領域を示す白画素数（Ｗ）の比率（Ｂ／Ｗ）が、１００００

以上である場合には、クラックが無いと判断し、１００００未満である場合にはクラックが有ると判断した。電極触媒層と高分子電解質膜との間の剥離は、ＳＥＭ（走査型電子顕微鏡）により観察した。結果を表２及び４に示した。

[0212]

[表2]

	繊維状物質				高分子電解質	繊維状物質周辺のF原子濃度 [at%]	発電性能				クラックの有無	剥離の有無
	種類	含有量 [質量部]	平均繊維径 [nm]	平均繊維長 [μm]	EW [g/mol]		電圧 (V@0.2A/cm^2)	判定	電圧 (V@1.5A/cm^2)	判定		
実施例 2A1	ｱｿﾞｰﾙ構造含有高分子ﾎﾟﾘﾏｰ繊維	5	300	10	1100	0.55	0.814	A	0.657	A	無し	無し
実施例 2A2	ｱｿﾞｰﾙ構造含有高分子ﾎﾟﾘﾏｰ繊維	20	300	10	1100	0.20	0.805	A	0.655	A	無し	無し
比較例 2A1	ｱｿﾞｰﾙ構造含有高分子ﾎﾟﾘﾏｰ繊維	30	300	10	1100	0.10	0.786	B	0.640	B	無し	無し
比較例 2A2	親水化されていない炭素繊維	5	150	6	1100	0.00	0.772	B	0.637	B	無し	無し
比較例 2A3	親水化されていない炭素繊維	20	150	6	1100	0.00	0.755	B	0.630	B	無し	無し
比較例 2A4	親水化されていない炭素繊維	30	150	6	1100	0.01	0.752	B	0.629	B	無し	無し

[0213] [表3]

	繊維状物質				高分子電解質	繊維状物質周辺のF原子濃度 [at%]	発電性能			被覆状態
	種類	含有量 [質量部]	平均繊維径 [nm]	平均繊維長 [μm]	EW [g/mol]		電圧 (V@0.2A/cm^2)	判定	電圧 (V@1.5A/cm^2)	判定	
実施例 2B1	ｱﾘｰﾙ構造含有高分子ﾎﾟﾘﾏｰ繊維	10	300	10	1100	0.43	0.809	A	0.661	A	B
実施例 2B2	親水性の炭素繊維	10	150	30	1100	0.2	0.8	A	0.65	A	C
実施例 2B3	ｱﾘｰﾙ構造含有高分子ﾎﾟﾘﾏｰ繊維	30	300	10	1100	0.24	0.805	A	0.657	A	B
実施例 2B4	ｱﾘｰﾙ構造含有高分子ﾎﾟﾘﾏｰ繊維	1	300	10	1100	0.71	0.808	A	0.652	A	B
実施例 2B5	ｱﾘｰﾙ構造含有高分子ﾎﾟﾘﾏｰ繊維	10	300	10	1300	0.36	0.8	A	0.658	A	B
実施例 2B6	ｱﾘｰﾙ構造含有高分子ﾎﾟﾘﾏｰ繊維	10	300	10	500	0.48	0.812	A	0.65	A	B
実施例 2B7	ｱﾘｰﾙ構造含有高分子ﾎﾟﾘﾏｰ繊維	10	100	0.5	1100	0.51	0.805	A	0.652	A	B
実施例 2B8	ｱﾘｰﾙ構造含有高分子ﾎﾟﾘﾏｰ繊維	10	200	50	1100	0.49	0.802	A	0.655	A	B
実施例 2B9	ｱﾘｰﾙ構造含有高分子ﾎﾟﾘﾏｰ繊維	10	5	8	1100	0.67	0.8	A	0.651	A	B
実施例 2B10	ｱﾘｰﾙ構造含有高分子ﾎﾟﾘﾏｰ繊維	10	1000	30	1100	0.41	0.801	A	0.654	A	B
実施例 2B11	ｱﾘｰﾙ構造含有高分子ﾎﾟﾘﾏｰ繊維	10	300	10	1100	0.8	0.803	A	0.65	A	A
比較例 2B1	撥水性の炭素繊維	10	150	30	1100	0.01	0.763	B	0.641	B	D
比較例 2B2	-	0	-	-	1100	-	0.792	B	0.616	B	-

[0214] [表4]

	繊維状物質			繊維状物質周辺のF原子濃度 [at%]	発電性能				吸着量 [mg]	クラックの有無	剥離の有無
	種類	含有量 [質量部]	平均繊維径 [nm]		電圧 (V@0.2A/cm^2)	判定	電圧 (V@1.5A/cm^2)	判定			
実施例 2C1	スルホン酸基含有高分子繊維	10	300	0.48	0.808	A	0.654	A	10mg以上	無し	無し
実施例 2C2	スルホン酸基含有高分子繊維	10	15	0.57	0.812	A	0.653	A	10mg以上	無し	無し
実施例 2C3	スルホン酸基含有高分子繊維	10	800	0.39	0.805	A	0.656	A	10mg以上	無し	無し
実施例 2C4	アミノ基含有高分子繊維	10	300	0.26	0.807	A	0.654	A	10mg以上	無し	無し
実施例 2C5	ヒドロシキル基含有高分子繊維	10	300	0.24	0.811	A	0.653	A	10mg以上	無し	無し
比較例 2C1	-	0	-	-	0.748	B	0.547	B	10mg未満	有り	有り
比較例 2C2	カチオン交換基を含有しない高分子繊維	10	300	0.01	0.773	B	0.631	B	10mg未満	有り	有り
比較例 2C3	カチオン交換基を含有しない高分子繊維	10	15	0.01	0.762	B	0.636	B	10mg未満	有り	有り
比較例 2C4	カチオン交換基を含有しない高分子繊維	10	800	0.01	0.765	B	0.642	B	10mg未満	有り	有り

[0215] 各実施例及び比較例の結果から、同量の繊維状物質の添加量であっても、繊維状物質周辺のフッ素原子を含む高分子電解質の量が低い場合には発電性能が得られないことが分かった。本発明者らは、各実施例で得られた膜電極接合体が、低電流密度から高電流密度にかけ初期発電性能に優れるメカニズムについて以下のように推測している。すなわち、電極触媒層の構造的強度を得るために電極触媒層内に３次元的にネットワークを構築した繊維状物質の周辺に高分子電解質が一部吸着する。それにより、プロトン伝導経路が３次元的に構築される。その結果、低電流密度から高電流密度にかけ初期発電性能の向上につながる。

[0216] 以上の説明により、本実施形態によって繊維状物質を含む電極触媒層内において、繊維状物質周辺にある一定以上の高分子電解質が存在することによって低電流密度領域から高電流密度領域にかけ初期発電性能を向上させることができることが示された。

[0217] 本開示の要旨は以下の［１］～［１２］に存する。

［１］高分子電解質膜に接合する電極触媒層であって、

触媒と、

フッ素を含む高分子電解質と、

繊維状物質と、

を含み、

電極触媒層の断面の特定領域のエネルギー分散型Ｘ線分光法により得られる、炭素、窒素、酸素、フッ素、硫黄及び白金元素の合計原子数に占めるフッ素の原子数の比が０．２ａｔ％以上であり、特定領域は、繊維状物質を５０面積％以上含み、かつ、触媒を含まない領域である、電極触媒層。

［２］繊維状物質は、アゾール構造を有している、［１］に記載の電極触媒層。

［３］触媒を担持し且つ当該触媒とともに触媒担持粒子を構成する担体を含み、

繊維状物質の含有量が、担体の含有量を１００質量部としたとき、５質量

部以上２０質量部以下であり、

特定領域は、担体を含まない領域である、［１］又は［２］に記載の電極触媒層。

［４］高分子電解質が、繊維状物質の表面の少なくとも一部を被覆している、［１］～［３］のいずれかに記載の電極触媒層。

［５］繊維状物質を被覆している高分子電解質の厚さが、３ｎｍ以上３０ｎｍ以下である、［４］に記載の電極触媒層。

［６］高分子電解質がプロトン供与性基を含み、

高分子電解質のプロトン供与性基１モルあたりの乾燥重量が、６００ｇ／ｍｏｌ以上１２００ｇ／ｍｏｌ以下である、［１］～［５］のいずれかに記載の電極触媒層。

［７］繊維状物質の平均繊維長が、０．７μｍ以上４０μｍ以下である、［１］～［６］のいずれかに記載の電極触媒層。

［８］繊維状物質の平均繊維径が、１０ｎｍ以上５００ｎｍ以下である、［１］～［７］のいずれかに記載の電極触媒層。

［９］繊維状物質が高分子電解質を吸着する性能を有する、［１］～［８］のいずれかに記載の電極触媒層。

［１０］繊維状物質の高分子電解質に対する吸着能が１０ｍｇ／ｇ以上である、［９］に記載の電極触媒層。

［１１］高分子電解質膜と、

［１］～［１０］のいずれかに記載の電極触媒層と、

を備え、

電極触媒層が、高分子電解質膜に接合されている、膜電極接合体。

［１２］［１１］に記載の膜電極接合体と、

膜電極接合体の厚さ方向に膜電極接合体を挟む一対のガス拡散層と、

膜電極接合体の厚さ方向に膜電極接合体及び一対のガス拡散層を挟む一対のセパレーターと、

を備える、固体高分子形燃料電池。

符号の説明

[0218] １，１００…膜電極接合体、２Ｃ…酸素極、２Ａ…燃料極、３、３０…固体高分子形燃料電池、４…空隙、１０、１０Ｃ、１０Ａ…電極触媒層、１１…高分子電解質膜、１２…触媒物質、１２Ｃ…カソード側電極触媒層、１２Ａ…アノード側電極触媒層、１３…導電性担体、１４…高分子電解質、１５…窒素原子を含有する繊維状物質、１６Ｃ、１６Ａ…ガスケット、１７Ｃ、１７Ａ、３１ａ、３１ｂ…ガス拡散層、１８Ｃ、１８Ａ、３２ａ，３２ｂ…セパレーター、１９Ｃ、１９Ａ、３３ａ，３３ｂ…ガス流路、２０Ｃ、２０Ａ、３４ａ，３４ｂ…冷却水流路。２０…第１電極触媒層、２１…触媒担持粒子、２１ａ…触媒、２１ｂ…担体、２２…高分子電解質、２３…繊維状物質。

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電極触媒層であって、

前記電極触媒層は、触媒物質と、該触媒物質を担持する導電性担体と、高分子電解質と、窒素原子を含有する繊維状物質とを備え、

電極触媒層の断面の特定領域のエネルギー分散型Ｘ線分光法により得られる、カーボン、窒素、酸素、フッ素、硫黄、および白金元素の合計原子数に占める窒素の原子数の比が２ａｔ％以上２０ａｔ％以下であり、前記特定領域は、前記窒素原子を含有する繊維状物質を５０面積％以上含み、かつ、前記触媒物質及び前記導電性担体を含まない領域であることを特徴とする電極触媒層。

[請求項2] 前記窒素原子を含有する繊維状物質の平均繊維径が、５０ｎｍ以上４００ｎｍ以下であることを特徴とする請求項１に記載の電極触媒層。

[請求項3] 前記窒素原子を含有する繊維状物質は高分子繊維である、請求項１又は２に記載の電極触媒層。

[請求項4] 前記窒素原子を含有する繊維状物質は、アゾール構造を有している請求項３に記載の電極触媒層。

[請求項5] 前記窒素原子を含有する繊維状物質の繊維径分布のピークが１５０ｎｍ以上２５０ｎｍ以下である、請求項１～４のいずれか一項に記載の電極触媒層。

[請求項6] 前記電極触媒層中における前記窒素原子を含有する繊維状物質の含有量が１重量％以上１０重量％以下であることを特徴とする、請求項１～５のいずれか一項に記載の電極触媒層。

[請求項7] 前記電極触媒層の厚みが、２μｍ以上１０μｍ以下であることを特徴とする請求項１～６のいずれか一項に記載の電極触媒層。

[請求項8] 請求項１～７のいずれか一項に記載の電極触媒層が、高分子電解質膜の少なくとも一方の面に備えられていることを特徴とする膜電極接合体。

[請求項9] 請求項８に記載の膜電極接合体を備えていることを特徴とする固体高分子形燃料電池。

[請求項10] 高分子電解質膜に接合する電極触媒層であって、

触媒と、

フッ素を含む高分子電解質と、

繊維状物質と、

を含み、

前記電極触媒層の断面の特定領域のエネルギー分散型Ｘ線分光法により得られる、炭素、窒素、酸素、フッ素、硫黄及び白金元素の合計原子数に占めるフッ素の原子数の比が０．２ａｔ％以上であり、前記特定領域は、前記繊維状物質を５０面積％以上含み、かつ、前記触媒を含まない領域である、電極触媒層。

[請求項11] 前記繊維状物質は、アゾール構造を有している、請求項１０に記載の電極触媒層。

[請求項12] 前記触媒を担持し且つ当該触媒とともに触媒担持粒子を構成する担体を含み、

前記繊維状物質の含有量が、前記担体の含有量を１００質量部としたとき、５質量部以上２０質量部以下であり、

前記特定領域は、前記担体を含まない領域である、請求項１０又は１１に記載の電極触媒層。

[請求項13] 前記高分子電解質が、前記繊維状物質の表面の少なくとも一部を被覆している、請求項１０～１２のいずれか一項に記載の電極触媒層。

[請求項14] 前記繊維状物質を被覆している前記高分子電解質の厚さが、３ｎｍ以上３０ｎｍ以下である、請求項１３に記載の電極触媒層。

[請求項15] 前記高分子電解質がプロトン供与性基を含み、

前記高分子電解質の前記プロトン供与性基１モルあたりの乾燥重量が、６００ｇ／ｍｏｌ以上１２００ｇ／ｍｏｌ以下である、請求項１０～１４のいずれか一項に記載の電極触媒層。

[請求項16] 前記繊維状物質の平均繊維長が、０．７μｍ以上４０μｍ以下である、請求項１０～１５のいずれか一項に記載の電極触媒層。

[請求項17] 前記繊維状物質の平均繊維径が、１０ｎｍ以上５００ｎｍ以下である、請求項１０～１６のいずれか一項に記載の電極触媒層。

[請求項18] 前記繊維状物質が前記高分子電解質を吸着する性能を有する、請求項１０～１７のいずれか一項に記載の電極触媒層。

[請求項19] 前記繊維状物質の前記高分子電解質に対する吸着能が１０ｍｇ／ｇ以上である、請求項１８に記載の電極触媒層。

[請求項20] 高分子電解質膜と、

請求項１０～１９のいずれか一項に記載の電極触媒層と、

を備え、

前記電極触媒層が、前記高分子電解質膜に接合されている、膜電極接合体。

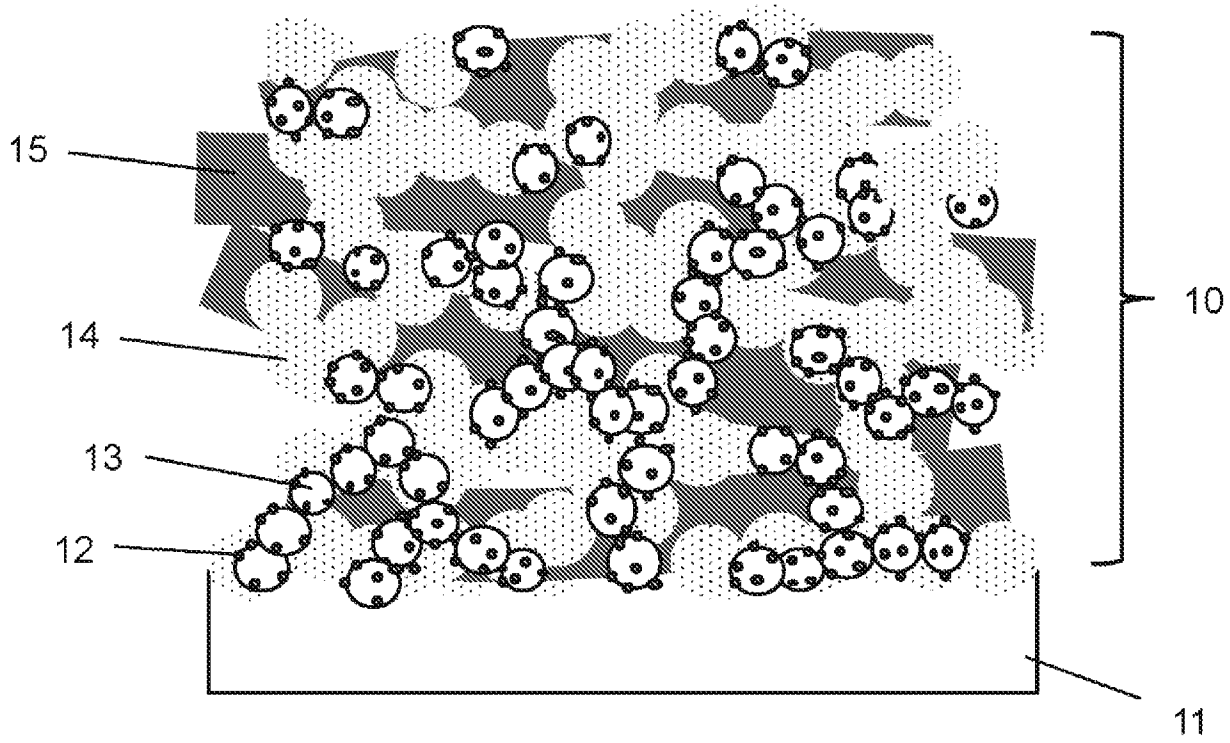
[請求項21] 請求項２０に記載の膜電極接合体と、

前記膜電極接合体の厚さ方向に前記膜電極接合体を挟む一対のガス拡散層と、

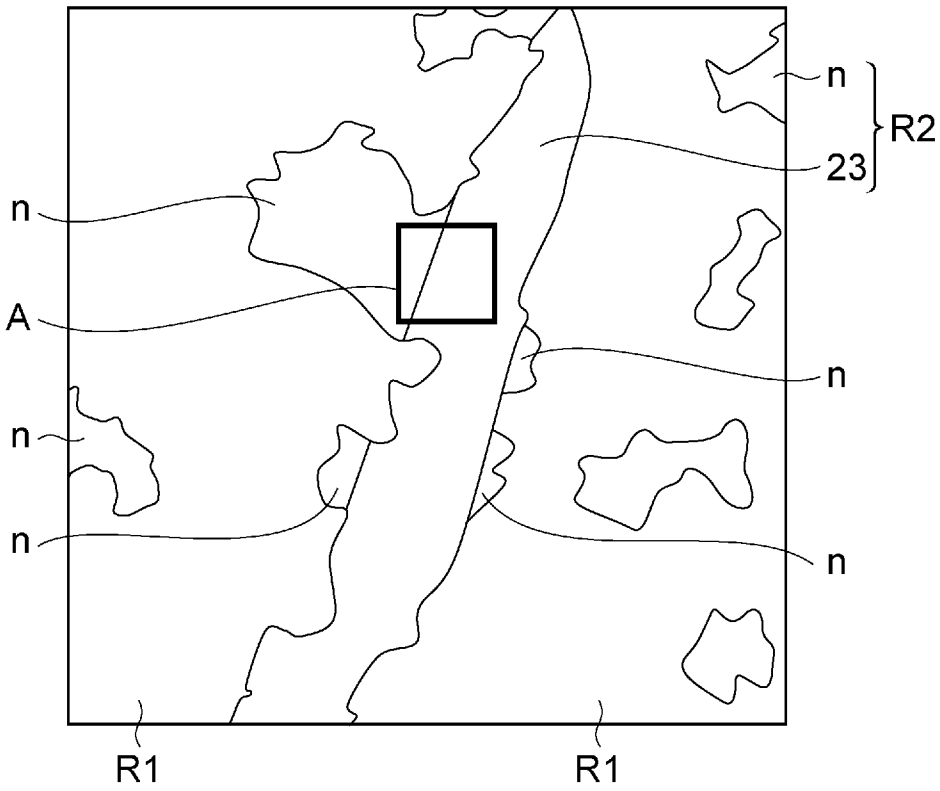
前記膜電極接合体の厚さ方向に前記膜電極接合体及び前記一対のガス拡散層を挟む一対のセパレーターと、

を備える、固体高分子形燃料電池。

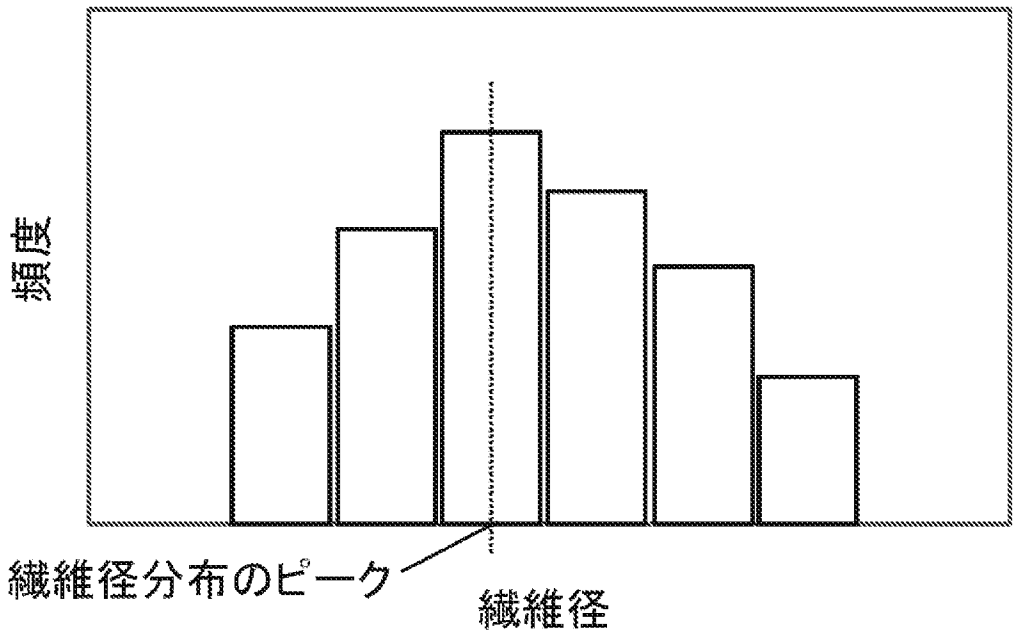
[図1]



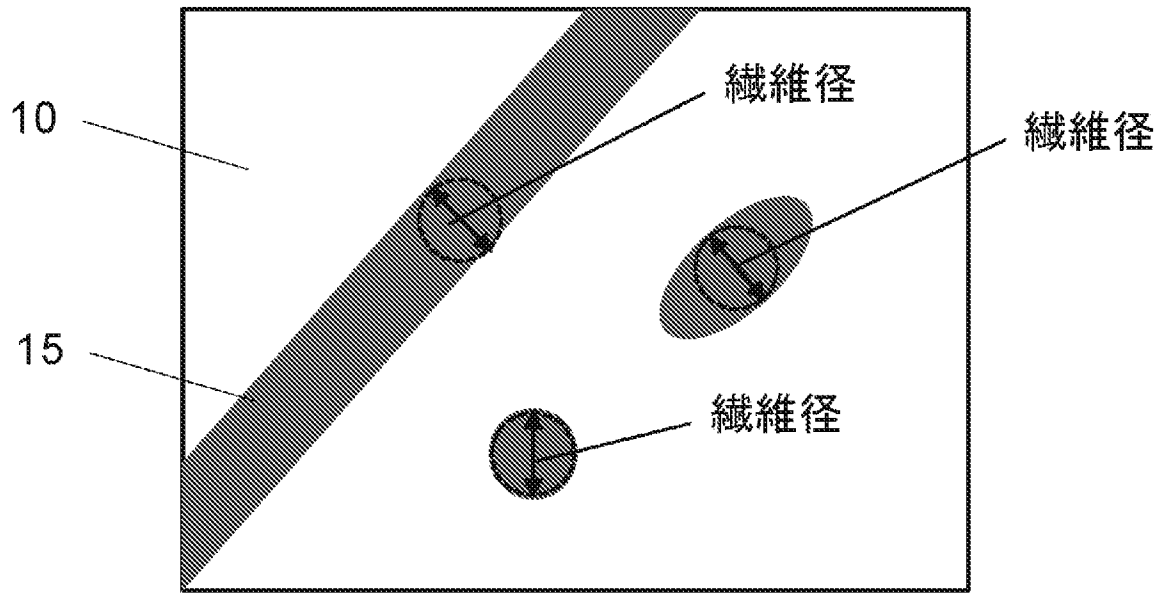
[図2]



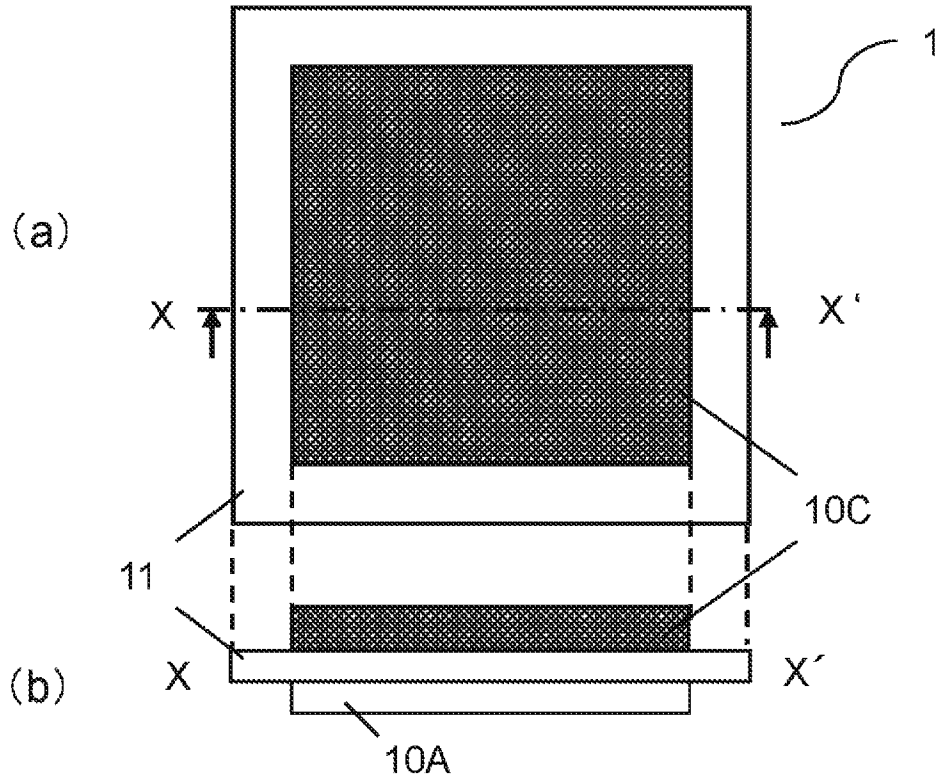
[図3]



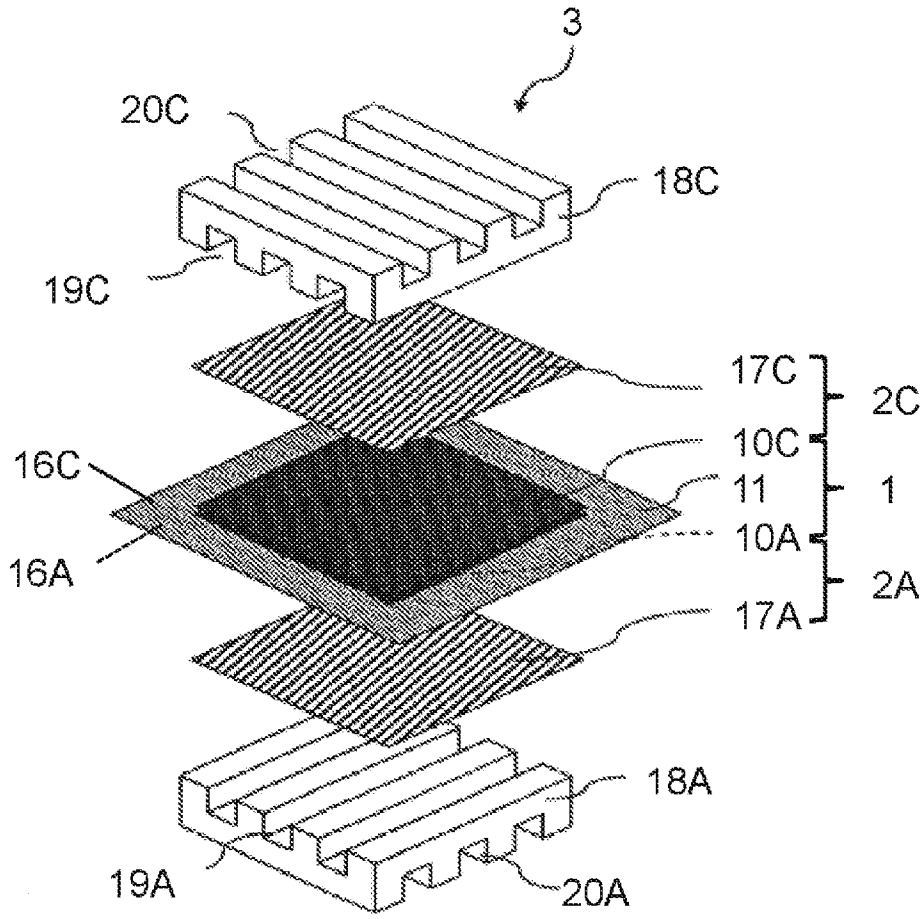
[図4]



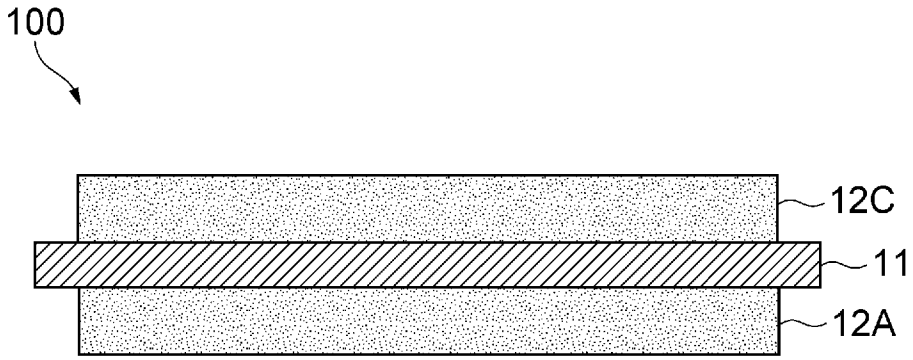
[図5]



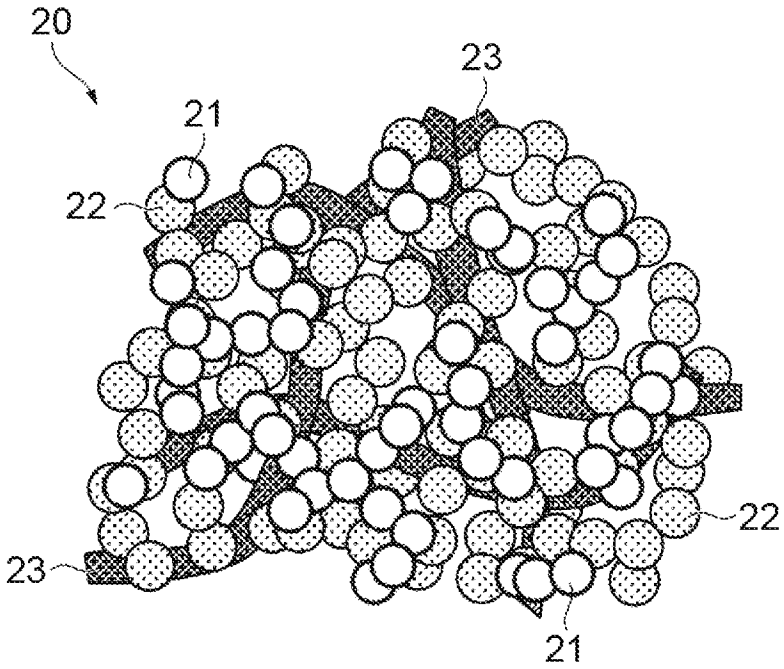
[図6]



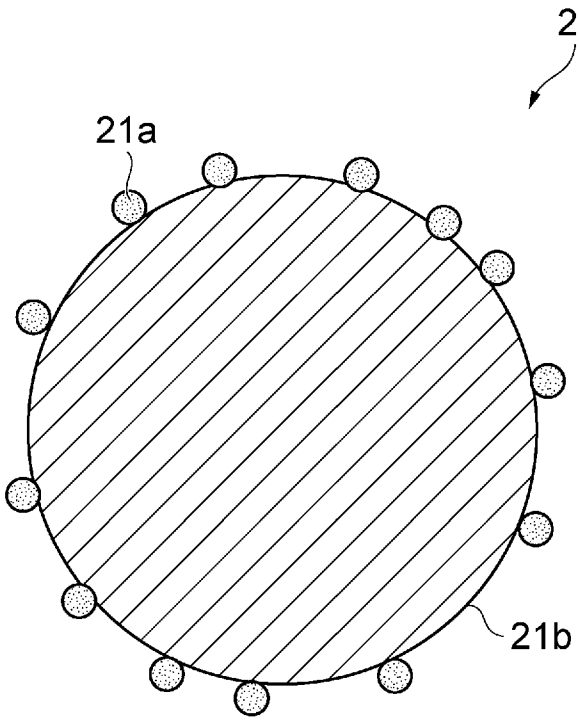
[図7]



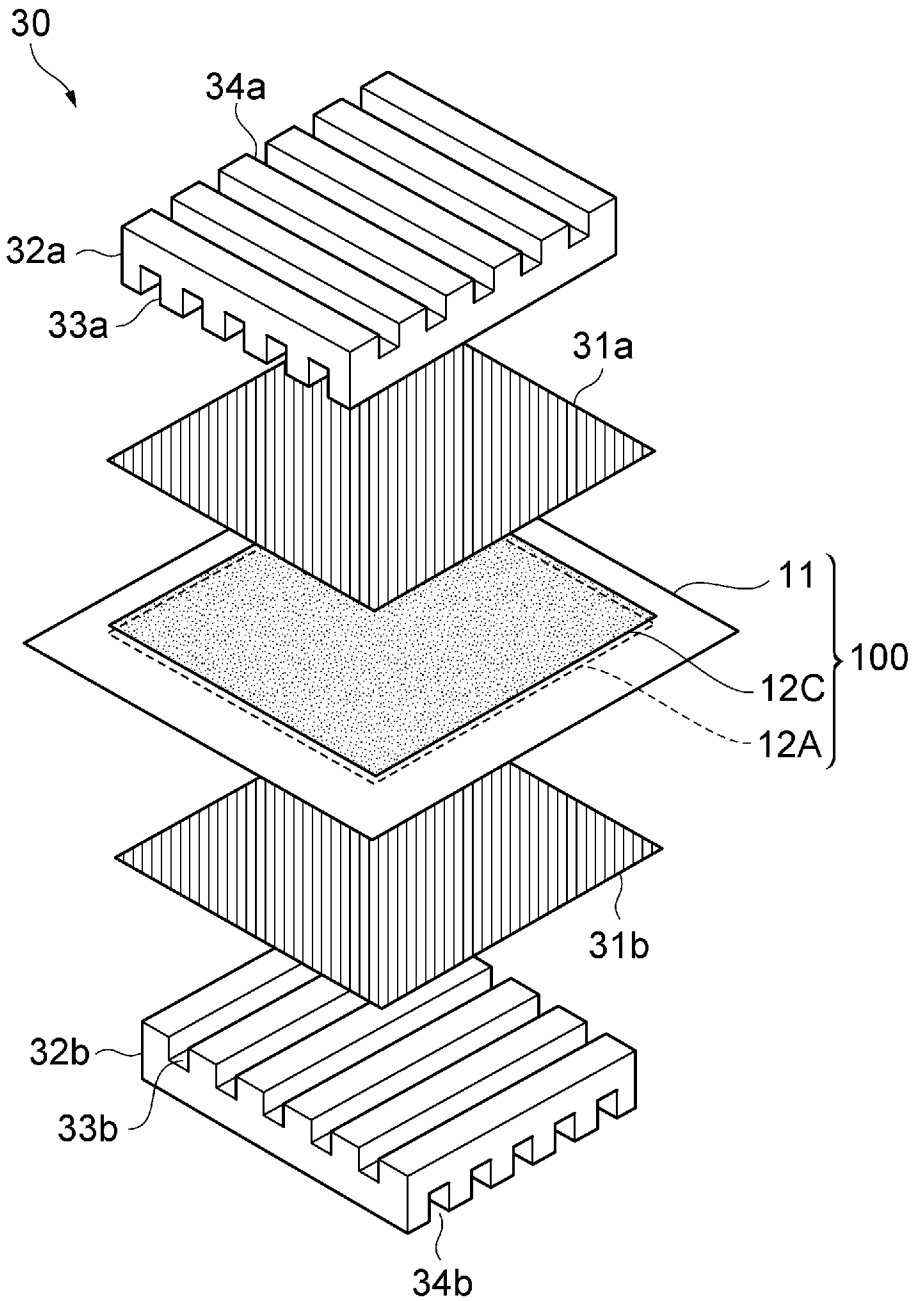
[図8]



[図9]



[図10]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2023/015309

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/86(2006.01)i; ***H01M 8/10***(2016.01)i
FI: H01M4/86 H; H01M8/10 101; H01M4/86 B; H01M4/86 M

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)

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 1971-2023
Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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.
A	JP 2021-163699 A (TOPPAN PRINTING CO LTD) 11 October 2021 (2021-10-11)	1-21
A	JP 2022-19231 A (TOPPAN PRINTING CO LTD) 27 January 2022 (2022-01-27)	1-21
A	JP 2010-118269 A (TOYOTA GAKUEN) 27 May 2010 (2010-05-27)	1-21
A	KR 10-2012-0087403 A (KOREA INSTITUTE OF ENERGY RESEARCH) 07 August 2012 (2012-08-07)	1-21

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

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

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
06 July 2023	**18 July 2023**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2023/015309

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2021-163699 A	11 October 2021	(Family: none)	
JP 2022-19231 A	27 January 2022	(Family: none)	
JP 2010-118269 A	27 May 2010	(Family: none)	
KR 10-2012-0087403 A	07 August 2012	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2023/015309

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

H01M 4/86(2006.01)i; H01M 8/10(2016.01)i
FI: H01M4/86 H; H01M8/10 101; H01M4/86 B; H01M4/86 M

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））

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	１９７１－２０２３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２３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
A	JP 2021-163699 A (凸版印刷株式会社) 11.10.2021 (2021-10-11)	1-21
A	JP 2022-19231 A (凸版印刷株式会社) 27.01.2022 (2022-01-27)	1-21
A	JP 2010-118269 A (学校法人トヨタ学園) 27.05.2010 (2010-05-27)	1-21
A	KR 10-2012-0087403 A (KOREA INSTITUTE OF ENERGY RESEARCH) 07.08.2012 (2012-08-07)	1-21

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
"E" 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
"L" 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
"O" 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
"P" 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
"T" 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、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	国際調査報告の発送日
06.07.2023	18.07.2023

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
渡部　朋也 4X 3641

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2023/015309

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2021-163699 A	11.10.2021	（ファミリーなし）	
JP 2022-19231 A	27.01.2022	（ファミリーなし）	
JP 2010-118269 A	27.05.2010	（ファミリーなし）	
KR 10-2012-0087403 A	07.08.2012	（ファミリーなし）	