



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103765643 B

(45)授权公告日 2016.08.17

(21)申请号 201280041512.1
 (22)申请日 2012.08.14
 (30)优先权数据
 2011-183654 2011.08.25 JP
 (85)PCT国际申请进入国家阶段日
 2014.02.25
 (86)PCT国际申请的申请数据
 PCT/JP2012/070659 2012.08.14
 (87)PCT国际申请的公布数据
 W02013/027627 JA 2013.02.28
 (73)专利权人 日产自动车株式会社
 地址 日本神奈川县
 (72)发明人 真盐彻也 大间敦史 小野义隆
 井殿大
 (74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所
 11105
 代理人 刘彬

(51)Int.Cl.
H01M 8/10(2016.01)
H01M 4/86(2006.01)
H01M 4/92(2006.01)
B01J 23/42(2006.01)
B01J 35/00(2006.01)
 (56)对比文件
 JP 特开2006-286329 A,2006.10.19,
 CN 1159788 C,2004.07.28,
 CN 101569039 A,2009.10.28,
 JP 特开2006-294594 A,2006.10.26,
 US 2011/0200916 A1,2011.08.18,
 审查员 吴琼

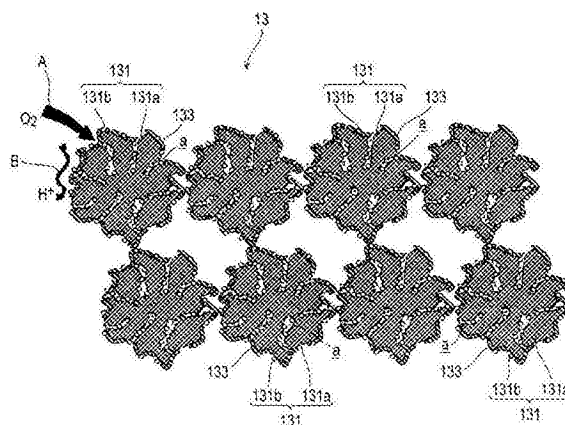
权利要求书2页 说明书18页 附图15页

(54)发明名称

燃料电池用电极催化剂层、燃料电池用电极、燃料电池用膜电极组件以及燃料电池

(57)摘要

本发明的燃料电池用电极催化剂层具备电极催化剂和包覆电极催化剂的离聚物,所述电极催化剂具有导电性载体以及负载于导电性载体表面的含铂金属粒子。并且,该燃料电池用电极催化剂层的特征在于,离聚物的平均厚度为2.4nm以下。这样的燃料电池用电极催化剂层即使在降低铂负载量的情况下,也能够兼顾氧化剂气体、燃料气体等的气体传输性以及质子传输性。此外,通过采用这样的燃料电池用电极催化剂层,能够得到发挥良好的电流电压特性的燃料电池用电极、燃料电池用膜电极组件以及燃料电池。



CN 103765643 B

1. 一种燃料电池用电极催化剂层,其具备:

电极催化剂,该电极催化剂具有导电性载体和负载于所述导电性载体表面的含铂金属粒子;和

包覆所述电极催化剂的离聚物,

其中,所述离聚物的平均厚度为2.4nm以下,

所述铂的有效表面积为 $120\text{cm}^2 \cdot \text{cm}^{-2}$ 以下,

所述铂的有效表面积用下述式[1]表示,

$$S_{\text{Pt}}^{\text{eff}} = m \times S^{\text{eff}} \dots [1]$$

所述式[1]中, $S_{\text{Pt}}^{\text{eff}}$ 表示所述铂的有效表面积,单位为 $\text{cm}^2 \cdot \text{cm}^{-2}$, m 表示燃料电池用电极催化剂层中所含的铂量,单位为 $\text{mg}_{\text{Pt}} \cdot \text{cm}^{-2}$, S^{eff} 表示电化学表面积,单位为 $\text{m}^2 \cdot \text{g}_{\text{Pt}}^{-1}$,

所述离聚物的平均厚度用下式[2]表示,

$$t_{\text{ionomer}} = w / \rho / (S \times \theta \times 10000) \times 10^7 \dots [2]$$

所述式[2]中, t_{ionomer} 表示所述离聚物的平均厚度,单位为nm, w 表示(所述离聚物的质量)/(所述导电性载体的质量), ρ 表示所述离聚物的干燥密度,单位为 g/cm^3 , S 表示所述导电性载体的氮BET比表面积,单位为 m^2/g , θ 表示(30%以下的相对湿度下燃料电池用催化剂层的双电层电容)/(100%的相对湿度下燃料电池用催化剂层的双电层电容)。

2. 根据权利要求1所述的燃料电池用电极催化剂层,其中,

所述导电性载体具有直径10nm以下的一次空穴,

所述离聚物的平均厚度为2.0nm以下。

3. 根据权利要求1所述的燃料电池用电极催化剂层,其中,

所述铂的有效表面积为 $100\text{cm}^2 \cdot \text{cm}^{-2}$ 以下,

所述离聚物的平均厚度为1.7nm以下。

4. 根据权利要求2所述的燃料电池用电极催化剂层,其中,相对于所述导电性载体上负载的所述含铂金属粒子的表面积,所述导电性载体的一次空穴中所包含的所述含铂金属粒子的表面积的比例为50%以上。

5. 根据权利要求1所述的燃料电池用电极催化剂层,其中,所述燃料电池用电极催化剂层的厚度为 $5\mu\text{m}$ 以下。

6. 根据权利要求1所述的燃料电池用电极催化剂层,其中,所述电极催化剂的所述含铂金属粒子负载浓度为50质量%以上。

7. 根据权利要求1所述的燃料电池用电极催化剂层,其中,所述离聚物的离子交换当量为 $800\text{g}/\text{mol}$ 以下。

8. 根据权利要求1所述的燃料电池用电极催化剂层,其中,所述导电性载体具有酸性官能团,且所述导电性载体每1g所具有的酸性官能团为 0.34mmol 以上。

9. 根据权利要求1所述的燃料电池用电极催化剂层,其中,

所述离聚物的平均厚度为0.9nm以上且2.4nm以下。

10. 根据权利要求1所述的燃料电池用电极催化剂层,其中,

所述铂的有效表面积为 $5\text{cm}^2 \cdot \text{cm}^{-2}$ 以上且 $120\text{cm}^2 \cdot \text{cm}^{-2}$ 以下。

11. 根据权利要求1所述的燃料电池用电极催化剂层,其中,所述电极催化剂的所述含铂金属粒子的负载浓度为50~80质量%。

12. 根据权利要求1所述的燃料电池用电极催化剂层,其中,所述电极催化剂的所述含铂金属粒子的负载浓度为50~70质量%。

13. 一种燃料电池用电极,其具有权利要求1~12中任一项所述的燃料电池用电极催化剂层。

14. 一种燃料电池用膜电极组件,其具有权利要求13所述的燃料电池用电极。

15. 一种燃料电池,其具备权利要求14所述的燃料电池用膜电极组件。

燃料电池用电极催化剂层、燃料电池用电极、燃料电池用膜电极组件以及燃料电池

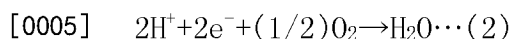
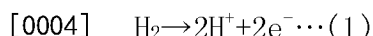
技术领域

[0001] 本发明涉及燃料电池用电极催化剂层、燃料电池用电极、燃料电池用膜电极组件以及燃料电池。更具体地,本发明涉及即使在降低铂负载量的情况下,也能够兼顾氧化剂气体、燃料气体等气体传输性以及质子传输性、实现良好的电流电压特性的燃料电池用电极催化剂层、燃料电池用电极、燃料电池用膜电极组件以及燃料电池。这样的燃料电池可以适用于例如车辆等。此外,作为这样的燃料电池,可以列举出例如固体高分子型燃料电池(PEFC)。

背景技术

[0002] 固体高分子型燃料电池一般具有由发挥发电功能的多个单电池层叠而成的结构。该单电池分别具有高分子电解质膜以及膜电极组件(MEA)。MEA包括从阳极侧和阴极侧夹持高分子电解质膜的一对电极催化剂层。需要说明的是,作为高分子电解质膜,可以列举出例如Nafion(注册商标、DuPont公司制造)。此外,该单电池有时还分别具有膜电极气体扩散层组件,该膜电极气体扩散层组件包含进一步夹持膜电极组件、用于在阳极侧和阴极侧分别使供给气体分散的一对气体扩散层(GDL)。并且,各个单电池所具有的膜电极组件、膜电极气体扩散层组件通过隔板与邻接的其他单电池的膜电极组件、膜电极气体扩散层组件电连接。这样,单电池通过层叠、连接构成燃料电池堆。并且,该燃料电池堆可作为能够用于各种用途的发电机构发挥功能。

[0003] 对固体高分子型燃料电池的发电机理进行简单说明。固体高分子型燃料电池在运转时,对单电池的阳极侧供给氢气等燃料气体,对阴极侧供给大气、氧等氧化剂气体。其结果,分别在阳极和阴极中进行下述反应式(1)及(2)所表示的电化学反应,从而产生电。



[0006] 作为促进上述反应式(1)、(2)所表示的电化学反应的催化剂成分,一般使用铂。

[0007] 如专利文献1所示,提出了以提高膜电极组件在低温环境下的耐久性以及燃料电池的低温启动性为目的的膜电极组件。该膜电极组件是在电解质膜的两面接合催化剂电极而成的膜电极组件,其中,至少一侧的催化剂电极具备包含催化剂、碳及离聚物的第1和第2催化剂层。而且,第2催化剂层中,离聚物与碳的重量比为0.4~0.75。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献1:日本特开2009-295341号公报

发明内容

[0011] 在专利文献1所述的膜电极组件、燃料电池中,通过调整离聚物与碳的重量比,来控制会因催化剂层中冻结的生成水引起闭塞的二次空穴的气孔率。由此,低温环境下例如

冰点下的耐久性、低温启动性得到改善。然而,在专利文献1所述的膜电极组件、燃料电池中,对于催化剂层中的催化剂量、离聚物厚度没有进行任何研究。

[0012] 然而,特别是在对催化剂量进行研究时发现,例如因铂有效表面积大或催化剂层厚等而使得催化剂量多的情况下,气体传输性降低,电压降低。

[0013] 本发明正是为了解决上述问题而完成的。即,本发明的目的在于提供即使在降低铂负载量的情况下,也能够兼顾氧化剂气体、燃料气体等气体传输性以及质子传输性,实现良好的电流电压特性的燃料电池用电极催化剂层。进一步,本发明的目的还在于提供使用了这样的燃料电池用电极催化剂层的燃料电池用电极、燃料电池用膜电极组件以及燃料电池。

[0014] 本发明的实施方式涉及的燃料电池用电极催化剂层具备:具有导电性载体和负载于所述导电性载体表面的含铂金属粒子的电极催化剂、以及包覆电极催化剂的离聚物。并且,其特征在于,离聚物的平均厚度为2.4nm以下。

[0015] 本发明的实施方式涉及的燃料电池用电极的特征在于,具有上述本发明的燃料电池用电极催化剂层。

[0016] 本发明的实施方式涉及的燃料电池用膜电极组件的特征在于,具有上述本发明的燃料电池用电极。

[0017] 本发明的实施方式涉及的燃料电池的特征在于,具备上述本发明的燃料电池用膜电极组件。

附图说明

[0018] [图1]图1为立体图,示出了作为本发明一实施方式的燃料电池的代表例的固体高分子型燃料电池的电池堆的概略。

[0019] [图2]图2为剖面图,示意性地示出了作为本发明一实施方式的燃料电池的代表例的固体高分子型燃料电池的基本构成。

[0020] [图3]图3为剖面图,示意性地示出了作为本发明一实施方式的燃料电池的代表例的固体高分子型燃料电池的电极催化剂层的构成。

[0021] [图4]图4为曲线图,示出了使用具有燃料电池用电极催化剂层A及B的燃料电池用膜电极组件测定的燃料电池用催化剂层的双电层电容(C_{dl})对供给气体的相对湿度(RH)的依赖性。

[0022] [图5]图5为曲线图,示出了使用电极催化剂层A(A1s、A2s、A3s)的情况下,铂有效表面积与电极催化剂层的氧传输阻抗之间的关系。

[0023] [图6]图6为曲线图,示出了使用电极催化剂层A(A1-3、A2-6、A3-3)的情况下的电流电压特性。

[0024] [图7]图7为曲线图,示出了使用电极催化剂层A(A1-1、A2-3、A3-1)的情况下的电流电压特性。

[0025] [图8]图8为曲线图,示出了使用电极催化剂层A(A1-2、A2-5、A3-2)的情况下的电流电压特性。

[0026] [图9]图9为曲线图,示出了使用电极催化剂层B(B1s、B2s、B3s、B4s等)的情况下,铂有效表面积与电极催化剂层的氧传输阻抗之间的关系。

[0027] [图10]图10为曲线图,示出了离聚物的平均厚度与导电性载体上的离聚物包覆率之间的关系。

[0028] [图11]图11为说明对图10中的离聚物的包覆结构进行分子动力学分析的结果的图。(a)为俯视图,(b)为剖面图。其中,(α)对应于离聚物的平均厚度为4.0nm的情况,(β)对应于离聚物的平均厚度为2.0nm的情况,(γ)对应于离聚物的平均厚度为1.0nm的情况。

[0029] [图12]图12是(a)电极催化剂C、(b)电极催化剂D及(c)电极催化剂E的三方向数字断层(digital slice)图像。

[0030] [图13]图13为曲线图,示出了在铂有效表面积相同时电极催化剂层的厚度与电池电压之间的关系。

[0031] [图14]图14为曲线图,示出了电极催化剂的铂金属粒子负载浓度与电极催化剂层的厚度之间的关系。

[0032] [图15]图15为曲线图,示出了使用各离子交换当量的离聚物的情况下的电流电压特性。

[0033] [图16]图16为曲线图,示出了使用各酸性官能团量的导电性载体的情况下的电流电压特性。

[0034] 符号说明

[0035] 1燃料电池(堆)

[0036] 10膜电极组件

[0037] 11高分子电解质膜

[0038] 13电极催化剂层

[0039] 13a阳极电极催化剂层

[0040] 13c阴极电极催化剂层

[0041] 20气体扩散层(GDL)

[0042] 20a阳极气体扩散层

[0043] 20c阴极气体扩散层

[0044] 30隔板

[0045] 30a阳极隔板

[0046] 30c阴极隔板

[0047] 131a导电性载体

[0048] 131b含有铂的金属粒子

[0049] 133离聚物

[0050] a一次空穴

[0051] GP_a燃料气体流路

[0052] GP_c氧化剂气体流路

[0053] CP致冷剂流路

[0054] 发明的具体实施方式

[0055] 以下,参照附图对本发明的一实施方式的燃料电池用电极催化剂层、燃料电池用电极、燃料电池用膜电极组件以及燃料电池进行具体说明。需要说明的是,有些情况下,为了便于说明,下述实施方式中引用的附图的尺寸比例有所夸张,与实际的比例有出入。

[0056] 图1为立体图,示出了作为本发明一实施方式的燃料电池的代表例的固体高分子型燃料电池的电池堆的概略。此外,图2为剖面图,示意性地示出了作为本发明一实施方式的燃料电池的代表例的固体高分子型燃料电池的基本构成。另外,图3为剖面图,示意性地示出了作为本发明一实施方式的燃料电池的代表例的固体高分子型燃料电池的电极催化剂层的构成。

[0057] 如图1所示,在本实施方式中,燃料电池(堆)1具有膜电极组件10、夹持该膜电极组件10的一对气体扩散层(GDL)20、以及夹持膜电极组件10和气体扩散层20的一对隔板30。需要说明的是,GDL20以及隔板30在阳极侧与阴极侧成为一对。在燃料电池(堆)中,膜电极组件发挥发电功能,气体扩散层使供给气体分散。另外,隔板将供给至阳极以及阴极的燃料气体及氧化剂气体分离,且将邻接的膜电极组件彼此电连接。这样,膜电极组件通过层叠、连接,构成燃料电池堆。需要说明的是,在燃料电池(堆)中,在隔板和后述的固体高分子电解质膜之间、膜电极组件和与其邻接的其他膜电极组件之间配置有气体密封部,但在图1及后述的图2中省略了它们的描述。此外,在燃料电池(堆)中,配置有作为在构成电池堆时用以连结各电池的连结机构发挥功能的复式接头(manifold),但在图1中省略了它们的说明。

[0058] 此外,如图2所示,在本实施方式中,膜电极组件10具有高分子电解质膜11、以及夹持该高分子电解质膜11的一对电极催化剂层13。一对电极催化剂层13也分别称作阳极电极催化剂层13a、阴极电极催化剂层13c。此外,膜电极组件10被一对气体扩散层(GDL)20夹持。一对气体扩散层20也分别称作阳极气体扩散层20a、阴极气体扩散层20c。而且,膜电极组件10以及气体扩散层20被一对隔板30夹持。一对隔板30也分别称作阳极隔板30a、阴极隔板30c。此外,隔板30具有图1所示那样的凹凸状的形状。从隔板(30a、30c)的膜电极组件10侧观察到的凸部与气体扩散层20接触。由此,确保与膜电极组件10的电连接。另外,从隔板(30a、30c)的膜电极组件10侧观察到的凹部作为在燃料电池(堆)1运转时用于使气体流通的气体流路(GPa、GPc)发挥功能。需要说明的是,上述凹部相当于因隔板所具有的凹凸形状而产生的隔板30与气体扩散层20之间的空间。具体地,在阳极隔板30a的气体流路GPa流通氢等燃料气体,在阴极隔板30c的气体流路GPc流通氧、空气等氧化剂气体。另一方面,从隔板(30a、30c)的与膜电极组件10侧相反的一侧观察到的凹部作为在燃料电池(堆)1运转时用于冷却燃料电池(堆)的、使水等致冷剂流通的致冷剂流路CP发挥功能。需要说明的是,在本发明中,将仅由上述电极催化剂层构成的电极、或者在上述气体扩散层上形成电极催化剂层而构成的电极称作燃料电池用电极。

[0059] 此外,如图3所示,本实施方式的电极催化剂层13具备:电极催化剂131及包覆电极催化剂131的离聚物133,所述电极催化剂131包含导电性载体131a、以及负载于导电性载体131a的表面的含有铂的金属粒子131b。此外,在本实施方式中,导电性载体131a具有一次空穴a。需要说明的是,图中的箭头A及B分别示出了电极催化剂层13为阴极电极催化剂层13c的情况下的氧气以及质子的迁移(流动)。此外,本实施方式的电极催化剂层如用作阴极电极催化剂层则效果好,适宜使用,但不限于此。例如,也可以用作阳极电极催化剂层。而且,在本发明中,“含有铂的金属粒子”的含义应该解释成也包括铂粒子本身。此外,在本实施方式中,作为导电性载体,优选采用具有一次空穴的载体,但不限于此。即,虽未图示,但也可以采用不具有一次空穴的物质。需要说明的是,一次空穴a表示电极催化剂131的粒子内部所具有的空间,二次空穴表示电极催化剂粒子间形成的空间(未图示)。

[0060] 此外,本实施方式中的离聚物的平均厚度为2.4nm以下。需要说明的是,为了在进一步降低铂负载量的情况下也发挥出更良好的电流电压特性,本实施方式中的离聚物的平均厚度优选2.0nm以下,更优选1.7nm以下。

[0061] 通过具有这样的构成,本实施方式的燃料电池用电极催化剂层即使在降低铂负载量的情况下也能够兼顾氧化剂气体、燃料气体等的气体传输性以及质子传输性的提高。其结果,能够发挥出良好的电流电压特性。而且,采用了该燃料电池用电极催化剂层的燃料电池用电极、燃料电池用膜电极组件以及燃料电池也是一样。即,即使在降低铂负载量的情况下,也能够兼顾氧化剂气体、燃料气体等的气体传输性以及质子传输性的提高,能够发挥出良好的电流电压特性。

[0062] 此外,本实施方式中的铂的有效面积优选为 $120\text{cm}^2 \cdot \text{cm}^{-2}$ 以下。此外,为了在进一步降低铂负载量的情况下也能够发挥出良好的电流电压特性,铂的有效面积优选为 $100\text{cm}^2 \cdot \text{cm}^{-2}$ 以下。但本发明并不限定在这样的优选数值范围内。

[0063] 这里,对铂的有效面积以及离聚物的平均厚度进行说明。首先,“铂的有效面积($S_{\text{Pt}}^{\text{eff}}[\text{cm}^2 \cdot \text{cm}^{-2}]$)”用下述式[1]表示,该式[1]中使用了燃料电池用电极催化剂层中所含的铂量($m[\text{mg}_{\text{Pt}} \cdot \text{cm}^{-2}]$)和电化学表面积($s^{\text{eff}}[\text{m}^2 \cdot \text{g}_{\text{Pt}}^{-1}]$)。其中,电化学表面积可以从相当于作为常规方法的循环伏安法中的氢吸附量、CO吸附量的电量来求出。

[0064] [数学式1]

$$[0065] \quad S_{\text{Pt}}^{\text{eff}} = m \times S^{\text{eff}} \dots [1]$$

[0066] 此外,“离聚物的平均厚度($t_{\text{ionomer}}[\text{nm}]$)”如下式[2]所表示。

[0067] [数学式2]

$$[0068] \quad t_{\text{ionomer}} = w / \rho / (S_{\text{X}} \theta \times 10000) \times 10^7 \dots [2]$$

[0069] 这里, $w[-]$ 是离聚物与导电性载体的质量比,以 $g_{\text{ionomer}}/g_{\text{support}}$ 表示。 $\rho[g_{\text{ionomer}}/\text{cm}^3]$ 为离聚物的干燥密度。 $S[\text{m}^2/\text{g}_{\text{support}}]$ 为导电性载体的氮(N_2)BET比表面积。 $\theta[-]$ 为对供给气体的相对湿度(RH)依赖性进行评价时确定的、低加湿条件与高加湿条件下的 C_{d1} 的比率。其中,低加湿是指RH30%以下的湿度条件,后面也简称为“dry”。此外,高加湿是指RH100%的湿度条件。即, $\theta[-]$ 以 $C_{\text{d1_dry}}/C_{\text{d1_RH100\%}}$ 表示。这里, C_{d1} 表示使用具有以包含导电性载体和离聚物的混合体的形式形成的燃料电池用催化剂层的燃料电池用膜电极组件测定得到的、燃料电池用催化剂层的双电层电容。

[0070] 需要说明的是,燃料电池用催化剂层的双电层电容(C_{d1})相对于供给气体的相对湿度的依赖性如下进行评价。即,低加湿条件为相对湿度30%,高加湿条件为相对湿度100%,采用这些条件下的双电层电容的比。理由如下。

[0071] 在高加湿条件下,对在导电性载体与吸附于导电性载体表面的水之间的界面、或者导电性载体与离聚物之间的界面形成的双电层进行观测。另一方面,在低加湿条件下,主要对在导电性载体与离聚物之间的界面形成的双电层进行观测。图4为曲线图,示出了使用具有燃料电池用电极催化剂层A及B的燃料电池用膜电极组件测定得到的燃料电池用催化剂层中的双电层电容(C_{d1})相对于供给气体的相对湿度(RH)的依赖性。需要说明的是,燃料电池用电极催化剂层A使用石墨化科琴黑(GKB)载体形成,氮BET比表面积为 $151\text{m}^2/\text{g}$ 。此外,燃料电池用电极催化剂层B使用科琴黑(KB)载体形成,氮BET比表面积为 $718\text{m}^2/\text{g}$ 。此外,作为离聚物,使用了干燥密度 $1.91\text{g}/\text{cm}^3$ 的Nafion;作为金属粒子,使用了铂粒子。图4显示,

相对湿度在30%以下时,双电层电容基本上为一定。因此,在本发明中,分别将相对湿度30%以及相对湿度100%确定为低加湿条件以及高加湿条件的代表点。而且,通过采用两条件下的双电层电容的比,作为用于评价导电性载体被离聚物包覆至何种程度的指标。

[0072] 而且,在铂的有效表面积超过 $120\text{cm}^2 \cdot \text{cm}^{-2}$ 的情况下,不会出现透过离聚物的氧等气体在传输路径中的气体传输性的影响显现化而使电压降低的问题。需要说明的是,该气体传输路径是朝向导电性载体的表面、或一次空穴中存在的含有铂的金属粒子的氧等的气体传输路径。因此,不会显现例如离聚物的平均厚度薄至2.4nm以下引起的效果。

[0073] 另一方面,在铂的有效表面积为 $120\text{cm}^2 \cdot \text{cm}^{-2}$ 以下的情况下,电极催化剂层内部的氧等的气体传输阻抗显著增大。此时,透过离聚物的气体在传输路径中的气体传输性的影响显现化。即,离聚物中的气体传输阻抗成为限速因素。然而,即使在这样的情况下,通过使离聚物的平均厚度为2.4nm以下,透过离聚物的氧等在气体传输路径中的气体传输性提高。此外,质子传输性随着使离聚物的厚度变薄而有若干降低,但其影响不显现化。因此,即使在降低铂负载量的情况下,也能够兼顾氧化剂气体、燃料气体等的气体传输性以及质子传输性的提高,发挥出良好的电流电压特性。

[0074] 此外,在将电极催化剂层适用于阳极侧的情况下,从抑制电压降低的观点来看,本实施方式中的铂的有效表面积优选为 $5\text{cm}^2 \cdot \text{cm}^{-2}$ 以上。然而,本发明并不限定在这样的优选的数值范围内。而且,从确保电极催化剂层中的离聚物带来的导电性载体及电极催化剂的粘结性的观点来看,本实施方式中的离聚物的平均厚度优选0.9nm以上。然而,本发明并不限定在这样的优选的数值范围内。

[0075] 一般地,在铂有效表面积小或催化剂层薄等的情况下,所含的催化剂量当然会变少。在对这样的情况进行研究时发现,专利文献1所述的膜电极组件、燃料电池中进行了控制的催化剂层的气孔率基本上不会对电压造成影响。另外还发现,在这样的情况下,透过离聚物的气体传输路径中的气体传输性的影响显现化而使电压降低。对于该气体传输路径,特别是相当于传输氧、朝向载体的一次空穴中或表面存在的催化剂的传输路径。

[0076] 图5为显示使用电极催化剂层A(A1s、A2s以及A3s)的情况下的铂有效表面积与电极催化剂层的氧传输阻抗之间的关系的曲线图。其中,A1s的离聚物平均厚度为2.4nm,A2s的离聚物平均厚度为3.2nm,A3s的离聚物平均厚度为4.6nm。另外,关于铂有效表面积的值,A3-1为 $38\text{cm}^2 \cdot \text{cm}^{-2}$,A1-1为 $43\text{cm}^2 \cdot \text{cm}^{-2}$ 。此外,A1-2、A2-5以及A3-2均为 $104\text{cm}^2 \cdot \text{cm}^{-2}$ 。而且,A1-3、A2-6以及A3-3均为 $123\text{cm}^2 \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

[0077] 此外,图6为显示使用电极催化剂层A1-3、A2-6以及A3-3的情况下的电流电压特性的曲线图。其中,A1-3的铂有效表面积为 $123\text{cm}^2 \cdot \text{cm}^{-2}$ 且离聚物平均厚度为2.4nm,A2-6的铂有效表面积为 $123\text{cm}^2 \cdot \text{cm}^{-2}$ 且离聚物平均厚度为3.2nm。另外,A3-3的铂有效表面积为 $123\text{cm}^2 \cdot \text{cm}^{-2}$ 且离聚物平均厚度为4.6nm。如图6所示,在铂有效表面积大的情况下,不显现使离聚物的平均厚度变薄而引起的效果。需要说明的是,在现阶段,上述机理尚不明确,但可以认为这是因为,氧等的气体传输性的提高与质子传输性的降低相抵消,最高电流下的电流电压性能保持低水平。但是,上述机理终究只是基于推测。因此,不言自明的是,即使通过上述机理以外的机理取得诸如上述的效果,也包含在本发明的范围内。此外,对于以下所述的机理也一样。

[0078] 另一方面,图7为显示使用电极催化剂层A1-1、A2-3以及A3-1的情况下的电流电压

特性的曲线图。其中,A1-1的铂有效表面积为 $43\text{cm}^2 \cdot \text{cm}^{-2}$ 且离聚物平均厚度为2.4nm,A2-3为铂有效表面积 $42\text{cm}^2 \cdot \text{cm}^{-2}$ 且离聚物平均厚度3.2nm。此外,A3-1的铂有效表面积为 $38\text{cm}^2 \cdot \text{cm}^{-2}$ 且离聚物平均厚度为4.6nm。如图7所示,在铂有效表面积小的情况下,使离聚物的平均厚度变薄的效果显现化。需要说明的是,在现阶段,上述机理尚不明确,但可以认为这是因为,氧等的气体传输性的提高支配了电流电压特性,质子传输性降低的影响小。此外,最高电流下的采用电极催化剂层A1-1的情况下的电池电压为485mV、采用电极催化剂层A3-1的情况下的电池电压为452mV,因而可知电流电压性能提高了7.3%。

[0079] 另一方面,图8为显示使用电极催化剂层A(A1-2、A2-5、A3-2)的情况下的电流电压特性的曲线图。其中,A1-2的铂有效表面积为 $104\text{cm}^2 \cdot \text{cm}^{-2}$ 且离聚物平均厚度为2.4nm,A2-5的铂有效表面积为 $42\text{cm}^2 \cdot \text{cm}^{-2}$ 且离聚物平均厚度为3.2nm。此外,A3-2的铂有效表面积为 $38\text{cm}^2 \cdot \text{cm}^{-2}$ 且离聚物平均厚度为4.6nm。如图8所示,在铂有效表面积为 $104\text{cm}^2 \cdot \text{cm}^{-2}$ 的情况下,各催化剂层在最高电流下的电流电压性能达到等同。换言之,存在下述优点:在发挥相同的电流电压性能时,能够削减2成的材料使用量。需要说明的是,在现阶段,上述机理尚不明确,但可以认为,氧等的气体传输性的提高与质子传输性的降低相抵消,最高电流下的电流电压性能提高至达到等同。

[0080] 此外,在本实施方式中,例如,对于电极催化剂层而言,在导电性载体具有直径10nm以下的一次空穴的情况下,特别优选离聚物的平均厚度为2.0nm以下。通过具有这样降低了离聚物的厚度的构成,能够抑制一次空穴中的氧等的气体传输阻抗的增加。因而,即使在进一步降低铂负载量的情况下,也能够兼顾氧化剂气体、燃料气体等的气体传输性以及质子传输性的提高,实现良好的电流电压特性。

[0081] 而且,对于本实施方式的电极催化剂层而言,例如,在铂的有效表面积为 $100\text{cm}^2 \cdot \text{cm}^{-2}$ 以下的情况下,特别优选离聚物的平均厚度为1.7nm以下。通过具有这样降低了离聚物的厚度的构成,能够抑制一次空穴中的氧等的气体传输阻抗的增加。因而,即使在进一步降低铂负载量的情况下,也能够兼顾氧化剂气体、燃料气体等的气体传输性以及质子传输性的提高,实现良好的电流电压特性。

[0082] 图9为显示使用电极催化剂层B(B1s、B2s、B3s、B4s等)的情况下的铂有效表面积与电极催化剂层的氧传输阻抗之间的关系的曲线图。其中,B1s的离聚物平均厚度为1.7nm,B2s的离聚物平均厚度为2.0nm。此外,B3s的离聚物平均厚度为2.4nm,B4s的离聚物平均厚度为3.0nm。由图9可知以下情况。即,对于离聚物的平均厚度为1.7nm的催化剂层B1s而言,铂有效表面积为 $100\text{cm}^2 \cdot \text{cm}^{-2}$ 以下时,存在氧传输阻抗增加的倾向。此外,对于离聚物的平均厚度为2nm的催化剂层B2s的情况,铂有效表面积为 $120\text{cm}^2 \cdot \text{cm}^{-2}$ 以下时,同样存在氧传输阻抗增加的倾向。另一方面,如果是铂有效表面积为 $120\text{cm}^2 \cdot \text{cm}^{-2}$ 以下的情况,使离聚物的平均厚度为2nm以下时,能够兼顾优异的氧传输性以及质子传输性,实现良好的电流电压特性。此外,如果是铂有效表面积为 $100\text{cm}^2 \cdot \text{cm}^{-2}$ 以下的情况,使离聚物厚度为1.7nm以下时,能够兼顾优异的氧传输性以及质子传输性,实现良好的电流电压特性。

[0083] 此外,图10为显示离聚物的平均厚度与导电性载体的包覆率之间的关系的曲线图。其中,纵轴的包覆率是用测定值中的最大值(β)的值标准化而得到的。另外, (α)对应于离聚物的平均厚度为4.0nm的情况, (β)对应于离聚物的平均厚度为2.0nm的情况, (γ)对应于离聚物的平均厚度为1.0nm的情况。此外,图11是说明对图10中的离聚物的包覆结构进行

分子动力学分析的结果的图。(a)为俯视图,(b)为剖面图。如图10及图11所示,随着离聚物的平均厚度的减少,变得存在导电性载体表面露出的区域。其中,图11中虚线围出的部分表示导电性载体表面露出的区域。根据现阶段的考察,可以认为,如果这样的区域增加,则由于气体容易选择性地通过,因此氧等的气体传输阻抗显著降低。

[0084] 此外,在本实施方式中,优选相对于例如负载于导电性载体的金属粒子的表面积,导电性载体的一次空穴中所包含的金属粒子的表面积的比例为50%以上。需要说明的是,对于上述表面积的比例,可以视为与碳的一次空穴内存在的金属粒子的比例等同,可以根据图12、如表1所示的那样求出。即,表1中的碳载体内部存在的铂粒子的比例与上述表面积的比例等同。通过具有这样的构成,同样即使在降低铂负载量的情况下,也能够兼顾氧化剂气体、燃料气体等气体传输性以及质子传输性,实现良好的电流电压特性。而且,通过实现这样的构成,能够降低包覆电极催化剂的离聚物与由含有铂的金属粒子构成的催化剂成分之间的接触比例。因而,还具有下述优点:能够实现对离聚物引起的催化剂成分的中毒的抑制。

[0085] 图12为(a)电极催化剂C、(b)电极催化剂D以及(c)电极催化剂E的三方向数字断层图像。其中,电极催化剂C中,使用科琴黑作为导电性载体,使用含有铂的金属粒子作为铂金属粒子,且为粉末形态。此外,电极催化剂D中,使用科琴黑作为导电性载体,使用含有铂的金属粒子作为铂金属粒子,且为催化剂层的形态。电极催化剂E中,使用乙炔黑作为导电性载体,使用含有铂的金属粒子作为铂金属粒子,且为催化剂层的形态。而且,在各催化剂中,通过同一原料、同一方法负载了铂金属粒子。这样,图12可以说是用断层图像示出了碳载体与该碳载体上负载的铂的图。各催化剂中的各参数的测定结果如表1所示。在表1中,“铂的平均粒径”是指图12中观察到的铂粒子的平均粒径。此外,“总铂粒子数”是指图12中存在的全部铂粒子的数量。此外,“碳载体内部存在的铂粒子的比例”是指用碳载体内部的铂粒子数除以总铂粒子数而得到的值。

[0086] [表1]

[0087]

催化剂种类	电极催化剂C	电极催化剂D	电极催化剂E
铂的平均粒径(nm)	2.6	2.0	3.1
总铂粒子数(个)	1102	459	1193
碳载体内部的铂粒子数(个)	955	351	918
碳载体内部存在的铂粒子的比例	0.87	0.76	0.77

[0088] 表1中的电极催化剂C~E如前述,是分别以同样方法制成的,因而可知铂的粒径分布基本上一致,平均粒径也基本上为同样的值。这样,可以认为上述表面积的比例为与上述粒子数的比例等同的值。即,可知,在电极催化剂C~E中,相对于负载于导电性载体的铂粒子的表面积,导电性载体的一次空穴中所包含的金属粒子的表面积的比例为50%以上。

[0089] 另外,在本实施方式中,优选例如电极催化剂层的厚度为5 μ m以下。通过具有这样的构成,能够抑制质子传输阻抗的增加。因而,即使在进一步降低铂负载量的情况下,也能够兼顾氧化剂气体、燃料气体等的气体传输性以及质子传输性的提高,实现良好的电流电压特性。

[0090] 图13为曲线图,示出了在使铂有效表面积相同时,电极催化剂层的厚度与电池电

压之间的关系。由图13可知,电极催化剂层的厚度超过5 μm ,则电池电压降低。可以认为电极催化剂层内部的质子传输阻抗、即IR损失是主要原因。

[0091] 此外,在本实施方式中,优选例如电极催化剂层的电极催化剂的金属粒子负载浓度为50质量%以上。通过具有这样的构成,同样可以即使在降低铂负载量的情况下也能够兼顾氧化剂气体、燃料气体等气体传输性以及质子传输性,实现良好的电流电压特性。而且,在这样地提高负载浓度的情况下,即使是相同铂量,也能够降低电极催化剂层的厚度,降低电极催化剂层的二次空穴中的气体(例如氧等)传输阻抗,因而能够实现更良好的电流电压特性。

[0092] 图14为显示电极催化剂中的铂金属粒子负载浓度与电极催化剂层的厚度之间的关系的关系的曲线图。由图14可知,如果使铂金属粒子负载浓度增加,则在相同铂使用量(mg/cm^2)的情况下,能够使电极催化剂层的厚度变薄。

[0093] 另外,在本实施方式中,优选例如电极催化剂层中的离聚物的离子交换当量(EW)为800以下。通过成为这样的构成,在电极催化剂层中,能够进一步降低质子传输阻抗。因而,能够实现更良好的电流电压特性。

[0094] 图15为曲线图,示出了在采用各离子交换当量的离聚物的情况下的电流电压特性。其中,离子交换当量是指相对于酸性官能团1摩尔的电解质的克数。酸性官能团的摩尔数可以基于酸碱滴定的结果求出,由电解质的重量除以该摩尔数即得到离子交换当量。由图15可知,若使用离子交换当量低于800的离子交换当量为700的离聚物,则与使用离子交换当量为1000的离聚物的情况相比,能够实现更良好的电流电压特性。可以认为,这是由于质子传输性得到了提高。

[0095] 此外,在本实施方式中,优选例如电极催化剂层中的导电性载体具有相对于导电性载体每1g为0.34mmol以上的酸性官能团。酸性官能团量可以通过利用酸碱滴定测定的酸度来求出。通过成为这样的构成,在电极催化剂层中,能够保持水,可实现质子传输阻抗的进一步降低。由此,能够实现更良好的电流电压特性。

[0096] 图16为曲线图,示出了在采用各酸性官能团量的导电性载体的情况下的电流电压特性。由图16可知,若使用相对于导电性载体每1g的酸性官能团量为0.34mmol的导电性载体,则与使用相对于导电性载体每1g的酸性官能团量为0.14mmol的导电性载体的情况相比,能够实现更良好的电流电压特性。可以认为这是因为,通过具有酸性官能团,暴露于相同相对湿度时的电极催化剂层的含水量增大,质子传输性提高。

[0097] 以下,针对上述各实施方式中的各构成材料进行更具体的说明。

[0098] [高分子电解质膜]

[0099] 高分子电解质膜11具有下述功能:在燃料电池(堆)1运转时,使阳极电极催化剂层13a中生成的质子沿膜厚方向选择性地向阳极电极催化剂层13c透过。此外,固体高分子电解质膜11还具有用以使供给至阳极侧的燃料气体与供给至阴极侧的氧化剂气体不发生混合的作为隔壁的功能。

[0100] 固体高分子电解质膜11根据作为构成材料的离子交换树脂的种类,大致可以分为氟类高分子电解质膜和烃类高分子电解质膜。作为构成氟类高分子电解质膜的离子交换树脂,可以列举出例如:Nafion、Aciplex(注册商标、旭化成化学株式会社制造)、FLEMION(注册商标、旭硝子株式会社制造)等全氟碳磺酸类聚合物。此外还可以列举出:全氟碳磷酸类

聚合物、三氟苯乙烯磺酸类聚合物、乙烯四氟乙烯-g-苯乙烯磺酸类聚合物、乙烯-四氟乙烯共聚物以及聚偏氟乙烯-全氟磺酸类聚合物等。从提高耐热性、化学稳定性等发电性能的观点出发,优选使用这些氟类高分子电解质膜,特别优选使用由全氟磺酸类聚合物构成的氟类高分子电解质膜。

[0101] 作为构成烃类电解质膜的离子交换树脂,可以列举出例如:磺化聚醚砜(S-PES)、磺化聚芳醚酮、磺化聚苯并咪唑、磷酸化聚苯并咪唑、磺化聚苯乙烯、磺化聚醚醚酮(S-PEEK)以及磺化聚苯(S-PPP)等。从原料廉价、制造工序简便、且材料的选择性高这样的制造上的观点来看,优选使用这些烃类高分子电解质膜。需要说明的是,上述离子交换树脂可以单独使用1种,也可以2种以上组合使用。此外,并不限于上述材料,还可以使用其它材料。

[0102] 高分子电解质膜的厚度可以在考虑所得燃料电池的特性的基础上适宜确定,对其没有特殊限制。高分子电解质膜的厚度通常为5~300 μm 。若高分子电解质膜的厚度在这样的数值范围内,可以适当地控制制膜时的强度、使用时的耐久性以及使用时的输出特性的平衡。

[0103] [电极催化剂层]

[0104] 本实施方式的阳极电极催化剂层13a、阴极电极催化剂层13c是实际进行电池反应的层。具体地,在阳极电极催化剂层13a中进行氢的氧化反应,在阴极电极催化剂层13c中进行氧的还原反应。

[0105] (金属粒子)

[0106] 用于阳极电极催化剂层的含有铂的金属粒子131b只要是对氢的氧化反应具有催化作用的物质即可,没有特殊限制,可以使用传统公知的催化剂。此外,用于阴极电极催化剂层的金属粒子也同样,只要是包含铂、对氧的还原反应具有催化作用的物质即可,没有特殊限制,可同样地使用传统公知的催化剂。作为金属粒子的具体例子,可以列举出铂(Pt)的单质粒子,或铂粒子与选自钌(Ru)、铱(Ir)、铑(Rh)、钯(Pd)、锇(Os)、钨(W)、铅(Pb)、铁(Fe)、铬(Cr)、钴(Co)、镍(Ni)、锰(Mn)、钒(V)、钼(Mo)、镓(Ga)以及铝(Al)中的至少1种其他金属的粒子的混合物,铂与其他金属的合金等。

[0107] 为了提高催化剂活性、对一氧化碳等的耐中毒性、耐热性等,可以使用至少含铂的材料。上述合金的组成因合金化的金属的种类而异,但优选使铂的含量为30~90原子%、与铂合金化的金属的含量为10~70原子%。需要说明的是,所述合金一般是指在金属元素中加入了1种以上的金属元素或非金属元素而成的、具有金属性质的物质的总称。就合金的组织而言,包括:成分元素各自成为独立结晶的可以说是混合物的共晶合金、成为成分元素完全互溶的固溶体的合金、成分元素形成金属间化合物或金属与非金属的化合物的合金等,本发明中可以是任意类型。此时,用于阳极电极催化剂层的金属粒子以及用于阴极电极催化剂层的金属粒子可以在上述中适当选择。在本发明中,如无特殊限定,就用于阳极电极催化剂层以及阴极电极催化剂层的金属粒子而言,两者可以同样定义。因此,统称为“金属粒子”。然而,阳极电极催化剂层以及阴极电极催化剂层的金属粒子没有相同的必要,可以进行适当选择,使得能够起到如上述那样的希望的作用。

[0108] 对金属粒子的大小没有特殊限制,可以采用与传统公知的催化剂同样的大小。此时,金属粒子的平均粒径优选为1~30nm,更优选为1~2.3nm。如果金属粒子的平均粒径是在这样的范围内的值,则能够适当地控制与进行电化学反应的有效电极面积相关的催化剂

利用率和负载的简便性之间的平衡。需要说明的是,本发明中的“金属粒子的平均粒径”可以作为下述值来测定:通过X射线衍射中金属粒子的衍射峰的半峰宽求出的微晶直径、或通过透射电子显微镜图像观察到的金属粒子的粒径的平均值。

[0109] (导电性载体)

[0110] 导电性载体只要是能够作为用于负载上述的金属粒子的载体、以及参与金属粒子与其他部件之间的电子给受的电子传导通路材料发挥功能的载体即可,没有特殊限制,可以同样使用传统公知的导电性载体。作为导电性载体,只要具有能够用于以希望的分散状态负载金属粒子的比表面积、并具有充分的电子传导性即可,优选其主成分为碳。

[0111] 作为碳,具体地可以列举出:乙炔黑、槽法炭黑、油(气体)炉法炭黑、灯黑、热裂炭黑、科琴黑等炭黑,黑珍珠、石墨化乙炔黑、石墨化槽法炭黑、石墨化油(气体)炉法炭黑、石墨化灯黑、石墨化热裂炭黑、石墨化科琴黑、石墨化黑珍珠、碳纳米管、碳纳米纤维、碳纳米突、碳纤丝、活性炭、焦炭、天然石墨以及人造石墨等。作为油(气体)炉法炭黑,可以列举出例如Vulcan等,作为石墨化油(气体)炉法炭黑,可以列举出例如Vulcan等。

[0112] 需要说明的是,“主成分为碳”是指包含碳原子作为主成分。即,作为包括仅由碳原子构成、和基本上由碳原子构成这两者的概念来使用。因此,视情况,为了提高燃料电池的特性,还可以包含碳原子以外的元素。此外,“基本上由碳原子组成”是指:允许混入2~3质量%以下的杂质。

[0113] 导电性载体的BET比表面积优选是对于高分散负载金属粒子而言充分的比表面积。具体地,优选 $20\sim 1600\text{m}^2/\text{g}$,更优选 $80\sim 1200\text{m}^2/\text{g}$ 。导电性载体的比表面积在这样的数值范围内时,能够适当地控制导电性载体中的金属粒子的分散性和作为催化剂成分的金属粒子的有效利用率之间的平衡。

[0114] 对导电性载体的尺寸没有特殊限制,从将负载的简便性、金属粒子的作为催化剂的利用率、电极催化剂层的厚度控制在合适的范围等观点来看,优选平均粒径为 $5\sim 200\text{nm}$ 左右。更优选该平均粒径为 $10\sim 100\text{nm}$ 。

[0115] 相对于电极催化剂的总量,导电性载体上的金属粒子的负载浓度优选为 $50\sim 80$ 质量%、更优选为 $50\sim 70$ 质量%。金属粒子的负载量在这样的数值范围内时,能够适当地控制导电性载体上的金属粒子的分散度与催化剂性能之间的平衡。需要说明的是,导电性载体上的金属粒子的负载浓度可以采用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP)来测定。

[0116] (离聚物)

[0117] 作为离聚物,可以列举出例如:氟类高分子电解质材料、烃类高分子电解质材料。根据作为构成材料的离子交换树脂的种类,大致可以分为氟类高分子电解质材料和烃类高分子电解质材料。

[0118] 作为构成氟类高分子电解质材料的离子交换树脂,可以列举出例如:Nafion、Aciplex、FLEMION等全氟碳磺酸类聚合物、全氟碳磷酸类聚合物、三氟苯乙烯磺酸类聚合物、乙烯四氟乙烯-g-苯乙烯磺酸类聚合物、乙烯-四氟乙烯共聚物以及聚偏氟乙烯-全氟碳磺酸类聚合物等。从提高耐热性、化学稳定性等发电性能的观点出发,优选使用这些氟类高分子电解质材料,特别优选使用全氟碳磺酸类聚合物。

[0119] 作为构成烃类电解质材料的离子交换树脂,可以列举出例如:磺化聚醚砜(S-PES)、磺化聚芳醚酮、磺化聚苯并咪唑、磷酸化聚苯并咪唑、磺化聚苯乙烯、磺化聚醚醚酮

(S-PEEK)以及磺化聚苯(S-PPP)等。从原料廉价、制造工序简便、且材料的选择性高这样的制造上的观点来看,优选使用这些烃类高分子电解质材料。需要说明的是,上述离子交换树脂可以单独使用1种,也可以2种以上组合使用。此外,并不限定于上述材料,其他材料也可以使用。

[0120] 此外,如上述,电极催化剂层中的离聚物的离子交换当量(EW)优选为800以下。通过成为这样的构成,在电极催化剂层中,能够进一步降低质子传输阻抗。因而,能够实现更良好的电流电压特性。然而,本发明并不限定在该优选的数值范围内。

[0121] [气体扩散层]

[0122] 本实施方式的阳极气体扩散层20a、阴极气体扩散层20c具有促进通过隔板的气体流路(GPa、GPc)供给的燃料气体或氧化剂气体向电极催化剂层(13a、13c)扩散的功能、以及作为电子传导通路的功能。

[0123] 对于构成气体扩散层的基体材料没有特殊限制,可以适当参照传统公知的认识。可以列举出例如:碳制的织物或无纺布、纸状抄纸体、金属丝网、金属网、冲孔金属、膨胀合金这样的具有导电性和多孔性的片状材料。基体材料的厚度可以在考虑所得气体扩散层的特性的情况下适宜确定,可以是30~500 μm 左右。基体材料的厚度是这样的范围内的值时,能够适当地控制机械强度与气体及水等的扩散性之间的平衡。

[0124] 出于提高拒水性、防止溢流现象等目的,气体扩散层优选包含拒水剂。作为拒水剂,没有特殊限制,可以列举出氟类的高分子材料、烯烃类的高分子材料。作为氟类的高分子材料,可以列举出聚四氟乙烯(PTFE)、聚偏氟乙烯(PVdF)、聚六氟丙烯(PHFP)以及四氟乙烯-六氟丙烯共聚物(TFE-HFP)等。此外,作为烯烃类的高分子材料,可以列举出聚丙烯(PP)、聚乙烯(PE)等。

[0125] 此外,为了提高拒水性,气体扩散层可以在基体材料的电极催化剂层侧具有由含拒水剂的碳粒子的集合体形成的未图示的碳粒子层(微孔层:MPL)。

[0126] 对碳粒子层中所含的碳粒子没有特殊限制,可以适当采用炭黑、石墨、膨胀石墨等传统公知的材料。这其中,优选使用油炉法炭黑、槽法炭黑、灯黑、热裂炭黑、乙炔黑等炭黑,因为其电子传导性优异、比表面积大。碳粒子的平均粒径可以为10~100nm左右。由此,可以在获得归因于毛细管力的高排水性的同时,提高与催化剂层之间的接触性。

[0127] 作为碳粒子层中使用的拒水剂,可以列举出与上述的拒水剂相同的材料。这其中,优选使用氟类的高分子材料,因为其拒水性、电极反应时的耐腐蚀性等优异。

[0128] 考虑到拒水性以及电子传导性的平衡,优选碳粒子层中的碳粒子与拒水剂的混合比以质量比计,碳粒子:拒水剂为90:10~40:60左右。需要说明的是,对碳粒子层的厚度没有特殊限制,可以在考虑所得气体扩散层的拒水性的情况下适宜确定。

[0129] [隔板]

[0130] 隔板30可以通过例如对厚度0.5mm以下的薄板实施压制处理、使之成形为图1所示的凹凸状形状来获得,但不限于这样的实施方式。例如,可以通过对作为金属基体材料的平板状的金属板实施切削处理,来形成构成气体流路、致冷剂流路的凹凸形状。

[0131] 对构成隔板的材料没有特殊限制,可以使用传统公知的材料。优选为供给的气体难以透过的材料,优选使电池反应输出的电流容易流过的材料。具体地,可以列举出:铁、钛、铝、它们的合金等金属材料,通过形成碳材料等的被膜而使耐腐蚀性得以提高的金属材

料,利用金属材料、碳材料等赋予了导电性的高分子材料等。需要说明的是,铁合金中包括不锈钢,作为高分子材料,包括导电性塑料。这些可以是一层,也可以具有二层以上的层叠结构。

[0132] 对燃料电池的制造方法没有特殊限制,可以适当参照燃料电池领域的传统公知的认识。上述的电极催化剂层、电极、膜电极组件、燃料电池例如可以采用诸如以下的方法来制作。

[0133] 首先,在导电性载体上分散负载金属的催化剂粒子,制作电极催化剂。此时,可以采用沉淀法、凝胶化法、浸渗法、离子交换法等传统公知的方法。其中,可通过进行数次的预试验,而确认通过该电极催化剂的制作工序能否形成所希望的结构。该预试验可以通过在制备以及干燥后利用扫描或透射电子显微镜进行观察来进行。接着,将负载了金属的催化剂粒子的导电性载体、离聚物及离聚物的溶剂混合。然后,利用喷涂、印刷等将所得混合物配置在高分子电解质膜上,由此直接形成电极催化剂层。由此,可得到电极催化剂层、电极、膜电极组件,进一步,通过用气体扩散层、隔板等夹持,可得到燃料电池。此外,作为电极催化剂层等的其他形成方法,可以利用喷涂、印刷等将所得混合物配置于气体扩散层上,由此直接形成电极催化剂层。由此,可得到电极催化剂层、电极。进一步,通过用形成了电极催化剂层的气体扩散层夹持高分子电解质膜,可得到膜电极组件、燃料电池。此外,作为电极催化剂层等的其他形成方法,可以利用喷涂、印刷等将所得混合物配置在膜等转印材料上,由此形成电极催化剂层。通过将其转印在高分子电解质膜,能够得到膜电极组件。在该电极催化剂层等的形成工序中,可以通过像前述那样进行数次预试验来确认能否得到所希望的结构。

[0134] 对燃料电池运转时使用的燃料没有特殊限制。可以使用例如:氢、甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、仲丁醇、叔丁醇、二甲基醚、乙醚、乙二醇以及二乙二醇等。这其中,从可实现高输出这一点来看,优选使用氢、甲醇。

[0135] 实施例

[0136] 以下,基于实施例对本发明进行更具体的说明,但本发明不受这些实施例的限定。

[0137] <试验例A1-1,具有电极催化剂层A1-1的膜电极组件的制作>

[0138] 首先,将氮BET比表面积为 $718\text{m}^2/\text{g}$ 的科琴黑在电炉内、氮气氛围中、 2000°C 下焙烧1小时,生成了石墨化科琴黑。需要说明的是,这里所得的石墨化科琴黑未观察到直径 10nm 以下的一次微孔。另外,对于这样的催化剂层中的特定范围的微孔径的微孔的孔容的比例,可通过采用氮吸附法测量催化剂层的微孔分布来进行考察。然后,将作为导电性载体的石墨化科琴黑5质量份在含0.2质量%铂的氯铂酸水溶液2500质量份中用均化器充分地分散,使得电极催化剂中的铂粒子负载浓度为50质量%。作为该石墨化科琴黑,使用了氮BET比表面积为 $151\text{m}^2/\text{g}$ 的材料。然后,加入柠檬酸钠50质量份,充分地混合,制备了反应液。接着,使用回流反应装置,搅拌下将反应液于 85°C 回流4小时,使铂还原负载在石墨化科琴黑表面。反应结束后,将试样溶液自然冷却至室温,将负载有铂的石墨化科琴黑粉末用吸滤装置滤出,充分地进行水洗。然后,将经水洗的粉末于 80°C 减压干燥6小时,得到了由负载有铂的石墨化科琴黑构成的电极催化剂。

[0139] 然后,将由负载有铂的石墨化科琴黑构成的电极催化剂10质量份、离子交换水50质量份、异丙醇5质量份、及作为离聚物的Nafion7质量份混合。并且,用超声波均化器充分

地分散,并在此基础上加入减压脱泡操作,由此得到了电极催化剂浆料。需要说明的是,这里使用了含有5质量%Nafion的Nafion溶液(Aldrich公司制造),该Nafion的离子交换当量为1000。此外,离聚物相对于导电性载体的比以质量比计为0.7。此外,通过酸碱滴定确认,相对于导电性载体每1g,具有0.07mmol的酸性官能团。

[0140] 接着,采用丝网印刷法将电极催化剂浆料涂布在由聚四氟乙烯(PTFE)制成的转印基体材料上、并使其尺寸为5cm×5cm。然后,于130℃热处理30分钟,得到了电极催化剂层。此时的铂负载量为0.12mg/cm²。

[0141] 作为高分子电解质膜,使用了厚度25μm的Nafion NR211(Dupont公司制造)。在该高分子电解质膜的两面的周围配置厚度25μm的衬垫(Teijin DuPont公司制造,Teonex),并在高分子电解质膜的两面的露出部进一步配置形成了电极催化剂层的聚四氟乙烯。需要说明的是,上述衬垫中的粘接层的厚度为10μm。该露出部的作用面积为5.0cm×5.0cm即25cm²。然后,施加0.8MPa的压力,使高分子电解质膜与各电极催化剂层密合。然后,于150℃加热10分钟,将各电极催化剂层通过转印与高分子电解质膜接合,得到了膜电极组件。该膜电极组件的电极催化剂层中的铂有效表面积为43cm²·cm⁻²。此外,该膜电极组件的电极催化剂层中的离聚物的平均厚度为2.4nm。另外,该膜电极组件的电极催化剂层的厚度为3.9μm。

[0142] <试验例A1-2,具有电极催化剂层A1-2的膜电极组件的制作>

[0143] 为了使铂有效表面积为104cm²·cm⁻²,将铂负载量变更为0.29mg/cm²。除此之外,重复像试验例A1-1那样的操作,得到了本例的膜电极组件。

[0144] <试验例A1-3,具有电极催化剂层A1-3的膜电极组件的制作>

[0145] 为了使铂有效表面积为123cm²·cm⁻²,将铂负载量变更为0.35mg/cm²。除此之外,重复像试验例A1-2那样的操作,得到了本例的膜电极组件。

[0146] <试验例A1s,具有电极催化剂层A1s的膜电极组件的制作>

[0147] 为了使铂有效表面积为10~170cm²·cm⁻²,将铂负载量变更为0.03~0.48mg/cm²。除此之外,重复像试验例A1-1那样的操作,得到了各例的膜电极组件。即,试验例A1-1、A1-2以及A1-3包含于试验例A1s中。

[0148] <试验例A2-1,具有电极催化剂层A2-1的膜电极组件的制作>

[0149] 为了使离聚物的平均厚度为3.2nm,将离聚物相对于导电性载体的比(质量比)变更为0.9。而且,为了使铂有效表面积为18cm²·cm⁻²,将铂负载量变更为0.05mg/cm²。除此之外,重复像试验例A1-1那样的操作,得到了本例的膜电极组件。

[0150] <试验例A2-2,具有电极催化剂层A2-2的膜电极组件的制作>

[0151] 为了使离聚物的平均厚度为3.2nm,将离聚物相对于导电性载体的比(质量比)变更为0.9。而且,为了使铂有效表面积为39cm²·cm⁻²,将铂负载量变更为0.12mg/cm²。除此之外,重复像试验例A1-1那样的操作,得到了本例的膜电极组件。

[0152] <试验例A2-3,具有电极催化剂层A2-3的膜电极组件的制作>

[0153] 为了使离聚物的平均厚度为3.2nm,将离聚物相对于导电性载体的比(质量比)变更为0.9。而且,为了使铂有效表面积为42cm²·cm⁻²,将铂负载量变更为0.12mg/cm²。除此之外,重复像试验例A1-1那样的操作,得到了本例的膜电极组件。

[0154] <试验例A2-4,具有电极催化剂层A2-4的膜电极组件的制作>

[0155] 为了使离聚物的平均厚度为3.2nm,将离聚物相对于导电性载体的比(质量比)变更为0.9。而且,为了使铂有效表面积为 $70\text{cm}^2 \cdot \text{cm}^{-2}$,将铂负载量变更为 $0.21\text{mg}/\text{cm}^2$ 。除此之外,重复像试验例A1-1那样的操作,得到了本例的膜电极组件。

[0156] <试验例A2-5,具有电极催化剂层A2-5的膜电极组件的制作>

[0157] 为了使离聚物的平均厚度为3.2nm,将离聚物相对于导电性载体的比(质量比)变更为0.9。而且,为了使铂有效表面积为 $104\text{cm}^2 \cdot \text{cm}^{-2}$,将铂负载量变更为 $0.31\text{mg}/\text{cm}^2$ 。除此之外,重复像试验例A1-1那样的操作,得到了本例的膜电极组件。

[0158] <试验例A2-6,具有电极催化剂层A2-6的膜电极组件的制作>

[0159] 为了使离聚物的平均厚度为3.2nm,将离聚物相对于导电性载体的比(质量比)变更为0.9。而且,为了使铂有效表面积为 $123\text{cm}^2 \cdot \text{cm}^{-2}$,将铂负载量变更为 $0.37\text{mg}/\text{cm}^2$ 。除此之外,重复像试验例A1-1那样的操作,得到了本例的膜电极组件。

[0160] <试验例A2s,具有电极催化剂层A2s的膜电极组件的制作>

[0161] 为了使离聚物的平均厚度为3.2nm,将离聚物相对于导电性载体的比(质量比)变更为0.9。而且,为了使铂有效表面积为 $10 \sim 170\text{cm}^2 \cdot \text{cm}^{-2}$,将铂负载量变更为 $0.03 \sim 0.48\text{mg}/\text{cm}^2$ 。除此之外,重复像试验例A1-1那样的操作,得到了各例的膜电极组件。即,试验例A2-1、A2-2、A2-3、A2-4、A2-5以及A2-6包含于试验例A2s中。

[0162] <试验例A3-1,具有电极催化剂层A3-1的膜电极组件的制作>

[0163] 为了使离聚物的平均厚度为4.6nm,将离聚物相对于导电性载体的比(质量比)变更为1.3。而且,为了使铂有效表面积为 $38\text{cm}^2 \cdot \text{cm}^{-2}$,将铂负载量变更为 $0.11\text{mg}/\text{cm}^2$ 。除此之外,重复像试验例A1-1那样的操作,得到了本例的膜电极组件。

[0164] <试验例A3-2,具有电极催化剂层A3-2的膜电极组件的制作>

[0165] 为了使离聚物的平均厚度为4.6nm,将离聚物相对于导电性载体的比(质量比)变更为1.3。而且,为了使铂有效表面积为 $104\text{cm}^2 \cdot \text{cm}^{-2}$,将铂负载量变更为 $0.31\text{mg}/\text{cm}^2$ 。除此之外,重复像试验例A1-1那样的操作,得到了本例的膜电极组件。

[0166] <试验例A3-3,具有电极催化剂层A3-3的膜电极组件的制作>

[0167] 为了使离聚物的平均厚度为4.6nm,将离聚物相对于导电性载体的比(质量比)变更为1.3。而且,为了使铂有效表面积为 $123\text{cm}^2 \cdot \text{cm}^{-2}$,将铂负载量变更为 $0.37\text{mg}/\text{cm}^2$ 。除此之外,重复像试验例A1-1那样的操作,得到了本例的膜电极组件。

[0168] <试验例A3s,具有电极催化剂层A3s的膜电极组件的制作>

[0169] 为了使离聚物的平均厚度为4.6nm,将离聚物相对于导电性载体的比(质量比)变更为1.3。而且,为了使铂有效表面积为 $10 \sim 170\text{cm}^2 \cdot \text{cm}^{-2}$,将铂负载量变更为 $0.03 \sim 0.48\text{mg}/\text{cm}^2$ 。除此之外,重复像试验例A1-1那样的操作,得到了各例的膜电极组件。即,试验例A3-1、A3-2以及A3-3包含于试验例A3s中。

[0170] 以上,对具有电极催化剂层A的各试验例进行了说明,A1-1、A1-2、A1-3以及A1s相当于本发明的实施例,其余是比较例。

[0171] <试验例B1-1,具有电极催化剂层B1-1的膜电极组件的制作>

[0172] 首先,将氮BET比表面积为 $718\text{m}^2/\text{g}$ 的科琴黑5质量份在含0.2质量%铂的氯铂酸水溶液2500质量份中用均化器充分地分散。所使用的科琴黑中观察到了直径10nm以下的一次微孔。然后,加入柠檬酸钠50质量份,充分地混合,制备了反应液。接着,使用回流反应装置,

搅拌下将反应液于85℃回流4小时,使铂还原负载在科琴黑表面。反应结束后,将试样溶液自然冷却至室温,将负载有铂的科琴黑粉末用吸滤装置滤出,充分地进行水洗。然后,将经水洗的粉末于80℃减压干燥6小时,得到了由负载有铂的科琴黑构成的电极催化剂。其中,经确认,一次空穴中包含的铂粒子的表面积的比例为50%以上。

[0173] 然后,将由负载有铂的科琴黑构成的电极催化剂10质量份、离子交换水50质量份、异丙醇5质量份、以及作为离聚物的Nafion7质量份混合。需要说明的是,Nafion使用了含有5质量%Nafion的Nafion溶液(Aldrich公司制造),所用的Nafion的离子交换当量为1000。接着,将它们的混合物用超声波均化器充分地分散,并在此基础上加入减压脱泡操作,得到了电极催化剂浆料。离聚物相对于导电性载体的比(质量比)为0.7。此外,通过酸碱滴定确认,相对于导电性载体每1g,具有0.34mmol的酸性官能团。

[0174] 接着,采用丝网印刷法将电极催化剂浆料涂布在由聚四氟乙烯(PTFE)制成的转印基材材料上、并使其尺寸为5cm×5cm。然后,于130℃热处理30分钟,得到了电极催化剂层。此时的铂负载量为0.21mg/cm²。

[0175] 在分子电解质膜的两面的周围配置衬垫,进一步在分子电解质膜的两面的露出部配置形成有电极催化剂层的聚四氟乙烯,施加0.8MPa的压力,使分子电解质膜与各电极催化剂层密合。然后,于150℃加热10分钟,使各电极催化剂层通过转印与分子电解质膜接合,得到了膜电机组件。其中,作为分子电解质膜,使用了厚度25μm的Nafion NR211(Dupont公司制造)。此外,作为衬垫,使用了厚度25μm的Teonex(Teijin DuPont公司制造)。另外,上述衬垫中的粘接层的厚度为10μm。此外,露出部的作用面积为5.0cm×5.0cm即25cm²。此外,该膜电机组件的电极催化剂层中的铂有效表面积为100cm²·cm⁻²,该膜电机组件的电极催化剂层中的离聚物的平均厚度为1.7nm。另外,该膜电机组件的电极催化剂层的厚度为6.5μm。

[0176] <试验例B1-2,具有电极催化剂层B1-2的膜电机组件的制作>

[0177] 为了使铂有效表面积为168cm²·cm⁻²,将铂负载量变更为0.35mg/cm²。除此之外,重复像试验例B1-1那样的操作,得到了本例的膜电机组件。

[0178] <试验例B1s,具有电极催化剂层B1s的膜电机组件的制作>

[0179] 为了使铂有效表面积为10~170cm²·cm⁻²,将铂负载量变更为0.02~0.36mg/cm²。除此之外,重复像试验例B1-1那样的操作,得到了各例的膜电机组件。即,试验例B1-1及B1-2包含于试验例B1s中。

[0180] <试验例B2-1,具有电极催化剂层B2-1的膜电机组件的制作>

[0181] 为了使离聚物的平均厚度为2.0nm,将离聚物相对于导电性载体的比(质量比)变更为0.9。而且,为了使铂有效表面积为27cm²·cm⁻²,将铂负载量变更为0.05mg/cm²。除此之外,重复像试验例B1-1那样的操作,得到了本例的膜电机组件。

[0182] <试验例B2-2,具有电极催化剂层B2-2的膜电机组件的制作>

[0183] 为了使离聚物的平均厚度为2.0nm,将离聚物相对于导电性载体的比(质量比)变更为0.9。而且,为了使铂有效表面积为65cm²·cm⁻²,将铂负载量变更为0.12mg/cm²。除此之外,重复像试验例B1-1那样的操作,得到了本例的膜电机组件。

[0184] <试验例B2-3,具有电极催化剂层B2-3的膜电机组件的制作>

[0185] 为了使离聚物的平均厚度为2.0nm,将离聚物相对于导电性载体的比(质量比)变

更为0.9。而且,为了使铂有效表面积为 $108\text{cm}^2 \cdot \text{cm}^{-2}$,将铂负载量变更为 $0.20\text{mg}/\text{cm}^2$ 。除此之外,重复像试验例B1-1那样的操作,得到了本例的膜电极组件。

[0186] <试验例B2-4,具有电极催化剂层B2-4的膜电极组件的制作>

[0187] 为了使离聚物的平均厚度为 2.0nm ,将离聚物相对于导电性载体的比(质量比)变更为0.9。而且,为了使铂有效表面积为 $172\text{cm}^2 \cdot \text{cm}^{-2}$,将铂负载量变更为 $0.35\text{mg}/\text{cm}^2$ 。除此之外,重复像试验例B1-1那样的操作,得到了本例的膜电极组件。

[0188] <试验例B2-5,具有电极催化剂层B2-5的膜电极组件的制作>

[0189] 为了使离聚物的平均厚度为 2.0nm ,将离聚物相对于导电性载体的比(质量比)变更为0.9。而且,为了使铂有效表面积为 $188\text{cm}^2 \cdot \text{cm}^{-2}$,将铂负载量变更为 $0.38\text{mg}/\text{cm}^2$ 。除此之外,重复像试验例B1-1那样的操作,得到了本例的膜电极组件。

[0190] <试验例B2s,具有电极催化剂层B2s的膜电极组件的制作>

[0191] 为了使离聚物的平均厚度为 2.0nm ,将离聚物相对于导电性载体的比(质量比)变更为0.9。而且,为了使铂有效表面积为 $10\sim 170\text{cm}^2 \cdot \text{cm}^{-2}$,将铂负载量变更为 $0.02\sim 0.36\text{mg}/\text{cm}^2$ 。除此之外,重复像试验例B1-1那样的操作,得到了各例的膜电极组件。即,试验例B2-1、B2-2以及B2-3包含于试验例B2s中。

[0192] <试验例B3s,具有电极催化剂层B3s的膜电极组件的制作>

[0193] 为了使离聚物的平均厚度为 2.4nm ,将离聚物相对于导电性载体的比(质量比)变更为1.1。而且,为了使铂有效表面积为 $10\sim 170\text{cm}^2 \cdot \text{cm}^{-2}$,将铂负载量变更为 $0.02\sim 0.36\text{mg}/\text{cm}^2$ 。除此之外,重复像试验例B1-1那样的操作,得到了各例的膜电极组件。

[0194] <试验例B4-1,具有电极催化剂层B4-1的膜电极组件的制作>

[0195] 为了使离聚物的平均厚度为 3.0nm ,将离聚物相对于导电性载体的比(质量比)变更为1.3。而且,为了使铂有效表面积为 $177\text{cm}^2 \cdot \text{cm}^{-2}$,将铂负载量变更为 $0.36\text{mg}/\text{cm}^2$ 。除此之外,重复像试验例B1-1那样的操作,得到了本例的膜电极组件。

[0196] <试验例B4s,具有电极催化剂层B4s的膜电极组件的制作>

[0197] 为了使离聚物的平均厚度为 3.0nm ,将离聚物相对于导电性载体的比(质量比)变更为1.3。而且,为了使铂有效表面积为 $10\sim 170\text{cm}^2 \cdot \text{cm}^{-2}$,将铂负载量变更为 $0.02\sim 0.36\text{mg}/\text{cm}^2$ 。除此之外,重复像试验例B1-1那样的操作,得到了各例的膜电极组件。

[0198] 以上,对具有电极催化剂层B的各试验例进行了说明,B4-1及B4s相当于本发明的比较例,其余为实施例。

[0199] 由图6、图7及图8可知,包含在本发明范围内的试验例A1-1、试验例A1-2,与不在本发明范围内的其他试验例相比,即使在降低铂负载量的情况下,也能够兼顾优异的气体传输性以及质子传输性。由此可知,这些实施例的膜电极组件能够实现良好的电流电压特性。

[0200] 此外,由图9可知,若以包含在本发明范围内的试验例B3s作为参照,则离聚物的平均厚度为 2.0nm 以下的试验例B2-1~试验例B2-3即使在降低铂负载量的情况下,也能够兼顾优异的气体传输性以及质子传输性。由此可知,能够实现良好的电流电压特性。另外可知,若以试验例B3s作为参照,则铂的有效表面积为 $100\text{cm}^2 \cdot \text{cm}^{-2}$ 以下、离聚物的平均厚度为 1.7nm 以下的试验例B1s,即使在降低铂负载量的情况下,也能够兼顾优异的气体传输性以及质子传输性。由此可知,能够实现良好的电流电压特性。这也可以由图10、图11的结果推断。

[0201] 由图12、表1的结果可知,若铂的粒径分布基本一致,则粒子数的比例与表面积的比例是一致的。此外可知,即使相对于负载于导电性载体的金属粒子的表面积的该导电性载体的一次空穴中所含的金属粒子的表面积的比例为50%以上,也能够降低铂负载量的情况下兼顾优异的气体传输性以及质子传输性。由此可知,能够实现良好的电流电压特性。于是,通过这样的构成,能够降低包覆电极催化剂的离聚物与催化剂成分、即含有铂的金属粒子之间的接触比例。因而,还具有下述优点:能够实现对离聚物引起的催化剂成分的中毒的抑制。

[0202] 由图13可知,若燃料电池用电极催化剂层的厚度为5 μm 以下,则能够抑制质子传输阻抗的增加。因而,即使在进一步降低铂负载量的情况下,也能够兼顾优异的气体传输性以及质子传输性,实现良好的电流电压特性。

[0203] 由图14可知,在电极催化剂的金属粒子负载浓度为50质量%以上时,若增加铂金属粒子负载浓度,则在相同铂使用量(mg/cm^2)的情况下,能够减薄电极催化剂层的厚度。于是,在这样提高负载浓度的情况下,即使是相同铂量,也能够降低电极催化剂层的厚度,能够降低电极催化剂层的二次空穴中的氧等的气体传输阻抗。由此,能够实现更良好的电流电压特性。

[0204] 由图15可知,若离聚物的离子交换当量为800以下,则能够进一步实现良好的电流电压特性。这是因为,在电极催化剂层中,能够进一步降低质子传输阻抗。

[0205] 由图16可知,若导电性载体具有相对于该导电性载体每1g为0.34mmol以上的酸性官能团,则能够实现更良好的电流电压特性。

[0206] 日本专利申请特愿2011-183654号(申请日:2011年8月25日)的全部内容在此援引。

[0207] 以上,结合实施例对本发明的内容进行了说明,但本发明不限于这些记载,本领域技术人员应当理解,可以做出各种变形以及改良。例如,上述的各实施方式、试验例中记载的构成,不限于个别的各实施方式、试验例。即,可以对电极催化剂层的构成的细节做出变更,或者使各实施方式的构成为上述各实施方式以外的组合。

[0208] 工业实用性

[0209] 根据本发明,构成了一种燃料电池用电极催化剂层,其具备电极催化剂和包覆电极催化剂的离聚物,所述电极催化剂具有导电性载体以及负载于导电性载体表面的含铂金属粒子,所述离聚物的平均厚度为2.4nm以下。由此,能够提供即使在降低铂负载量的情况下也能够兼顾优异的气体传输性以及质子传输性、实现良好的电流电压特性的燃料电池用电极催化剂层、燃料电池用电极、燃料电池用膜电极组件以及燃料电池。

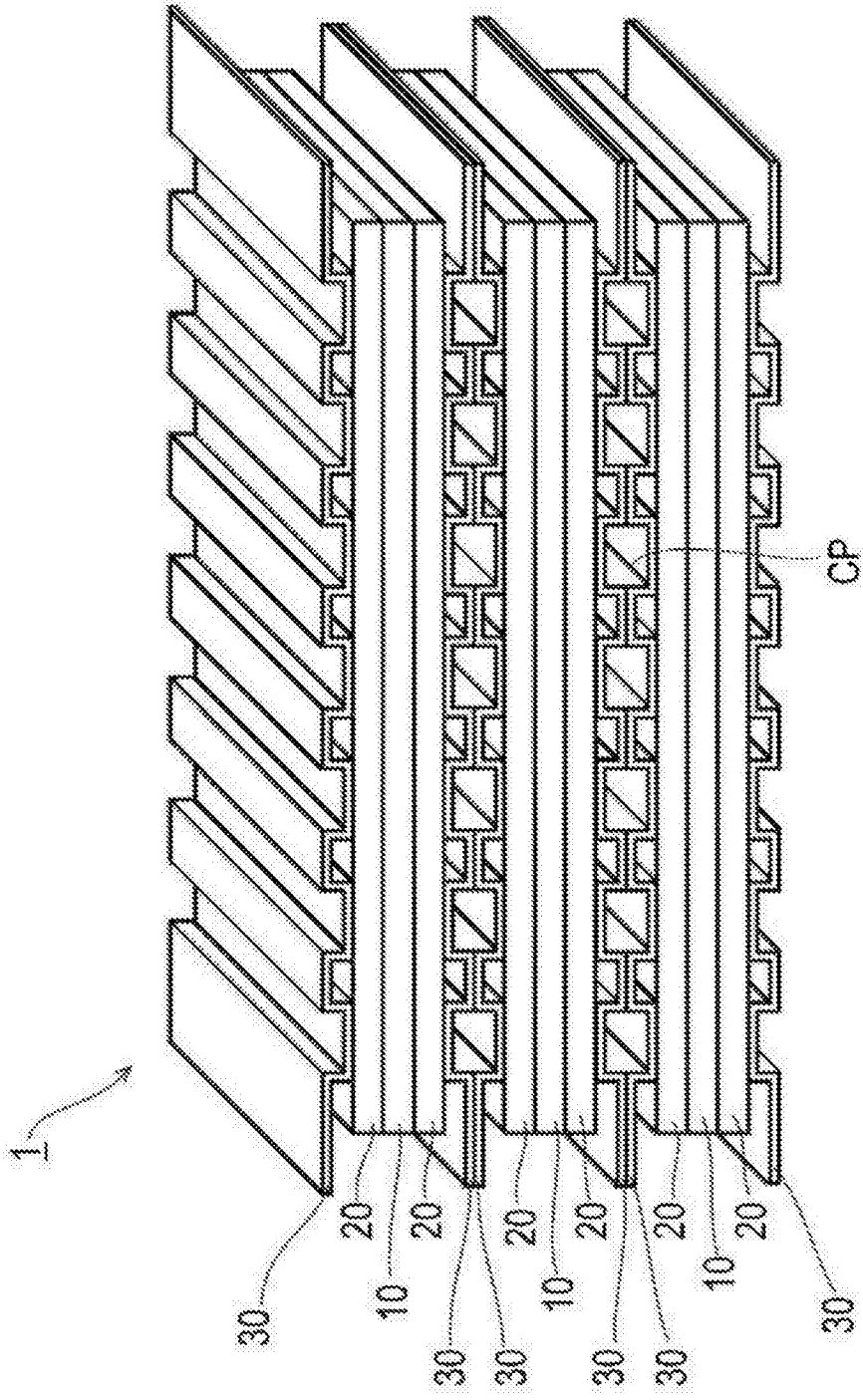


图1

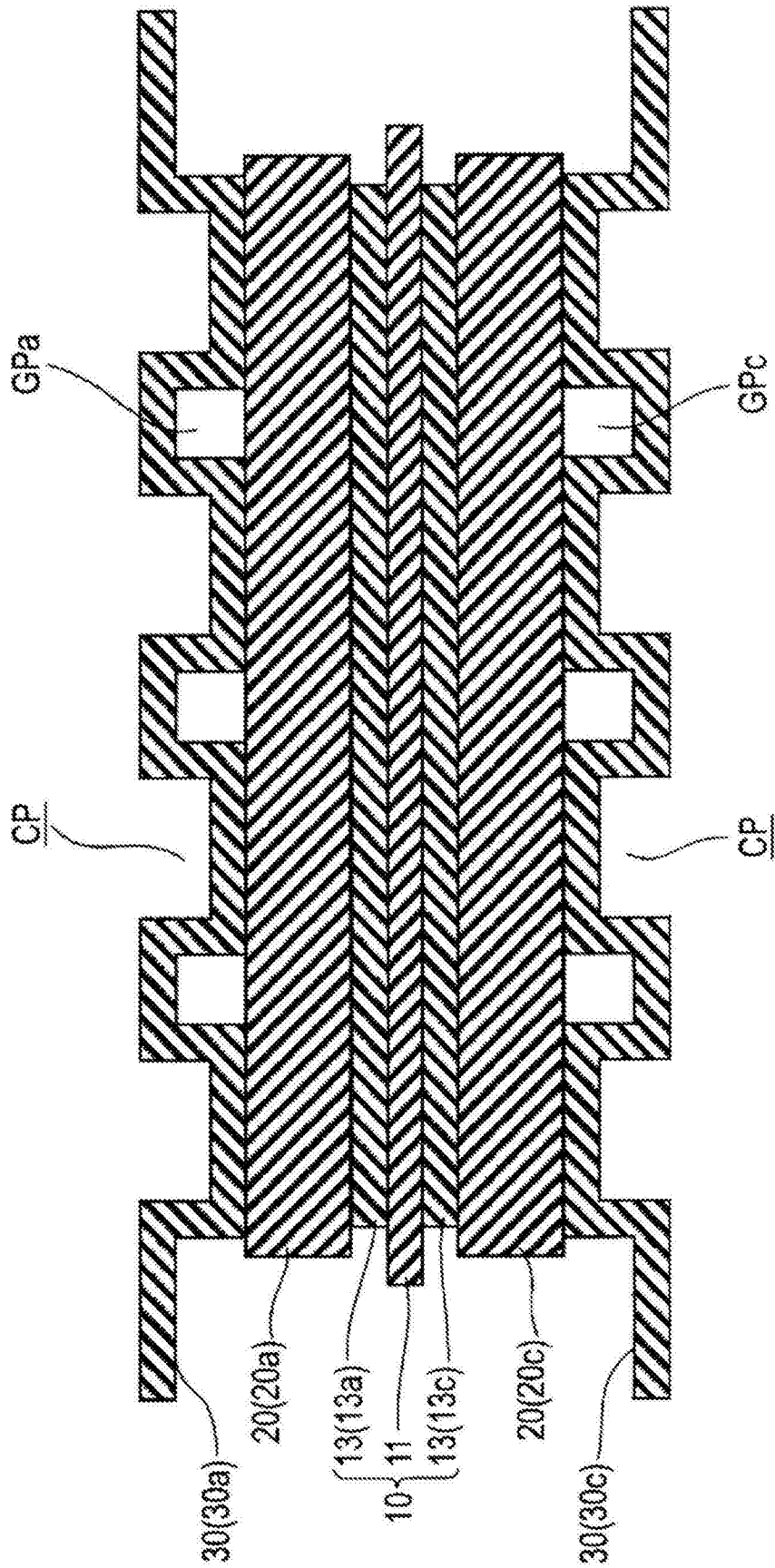


图2

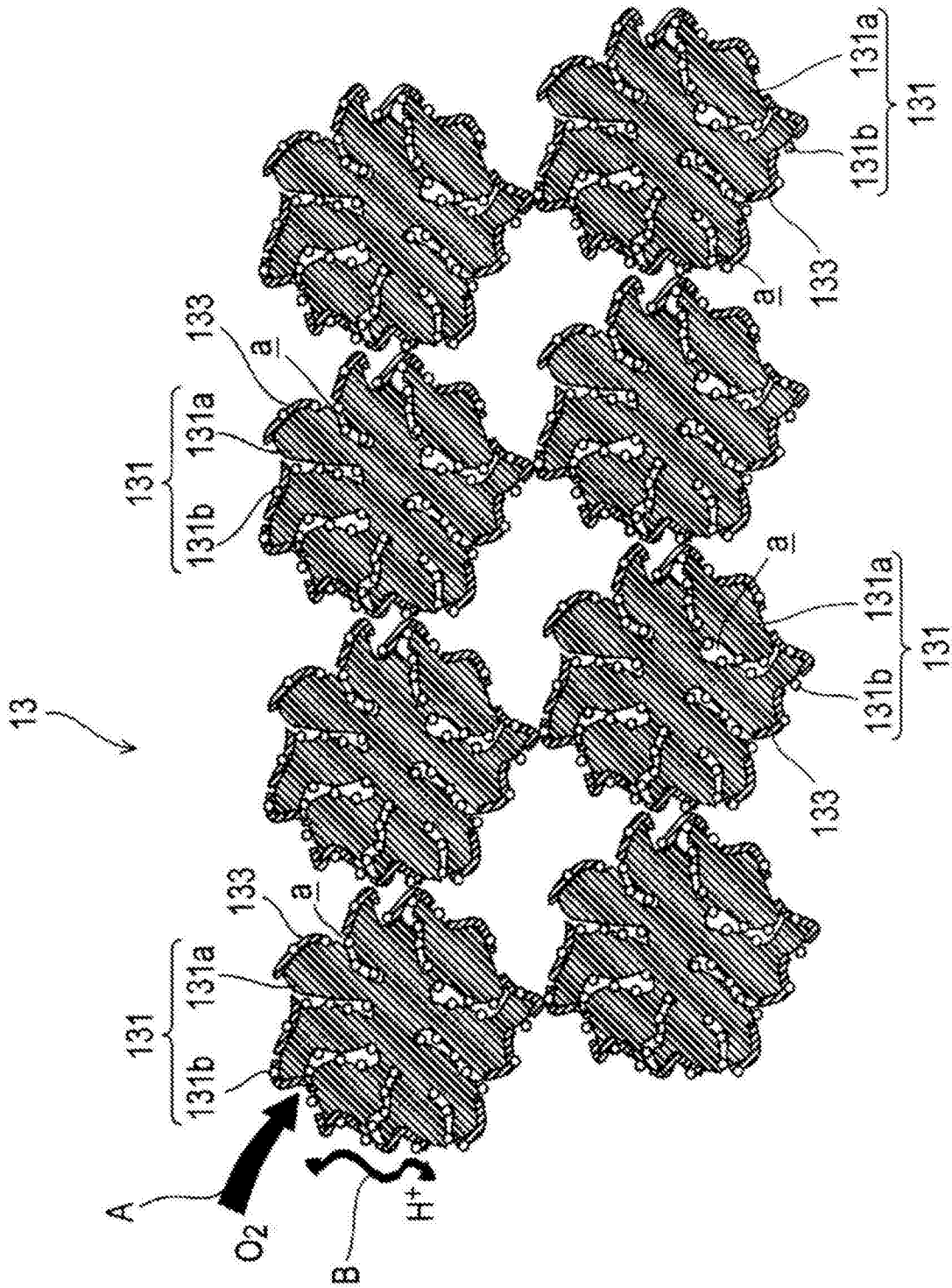


图3

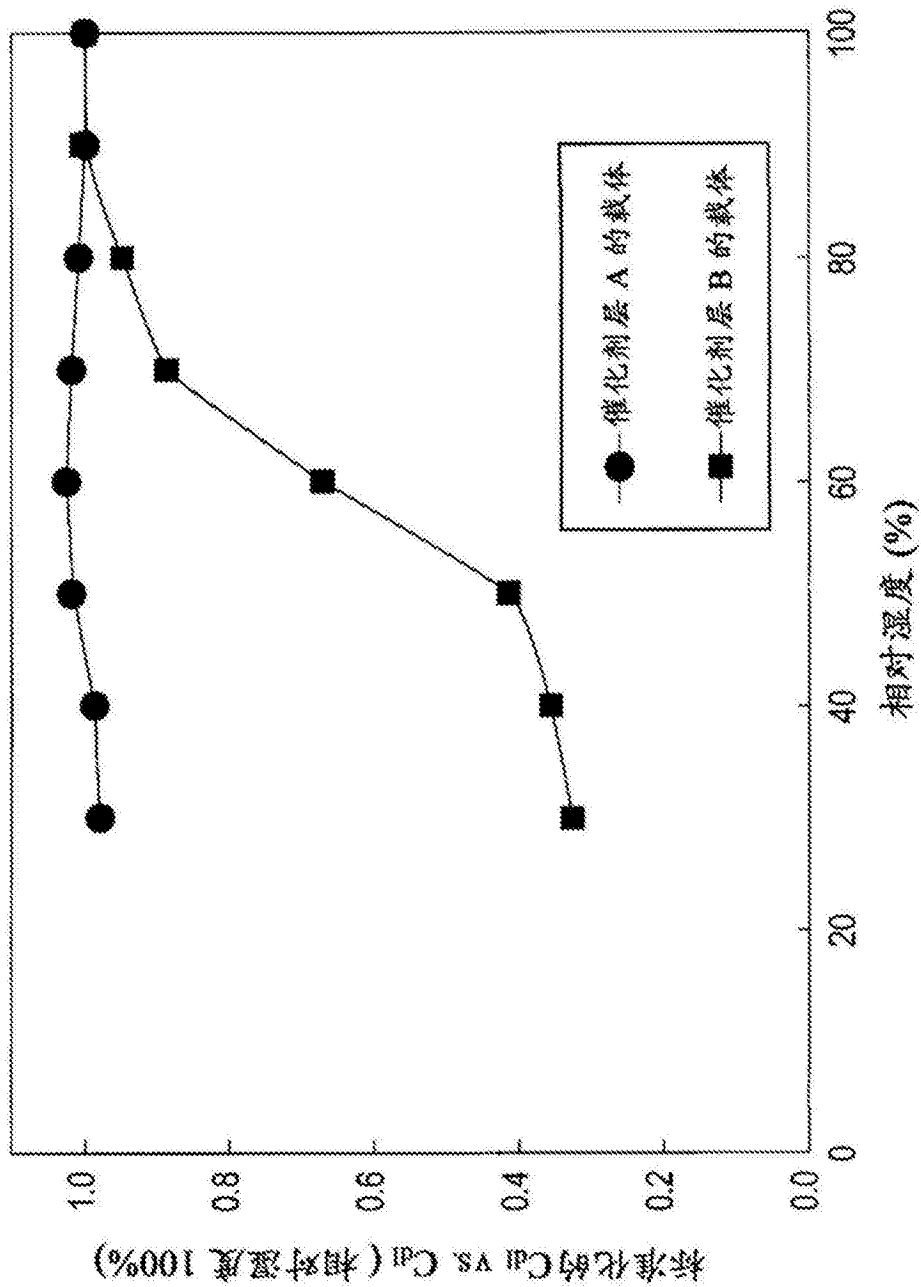


图4

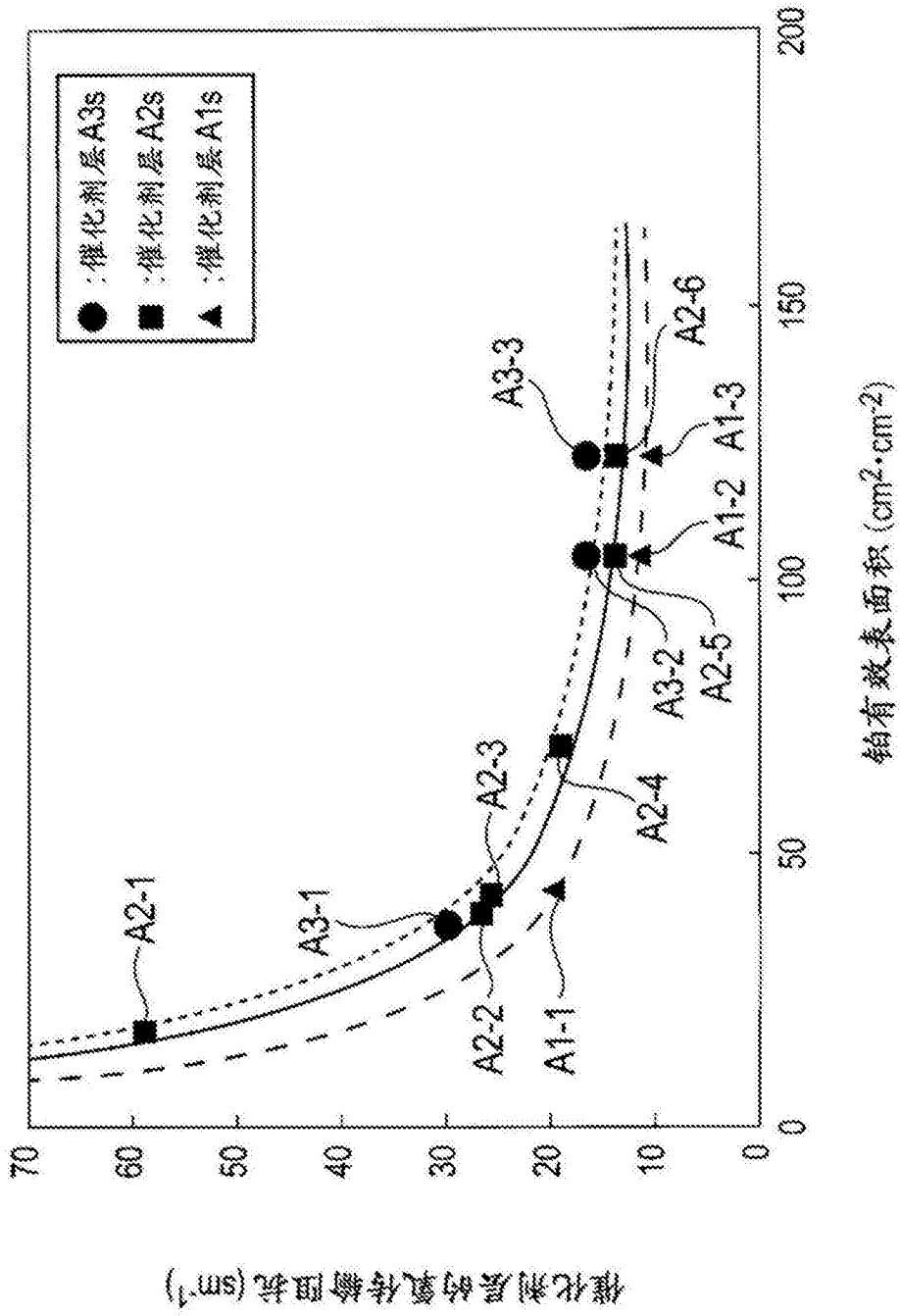


图5

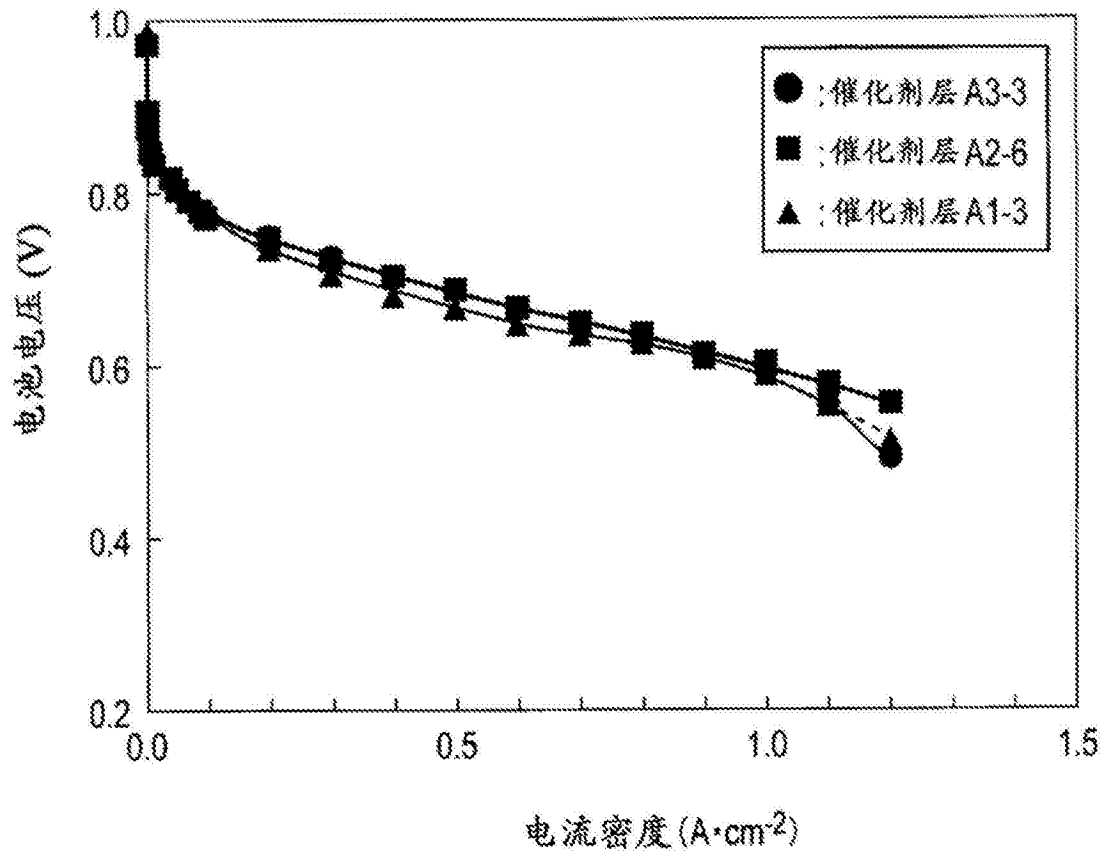


图6

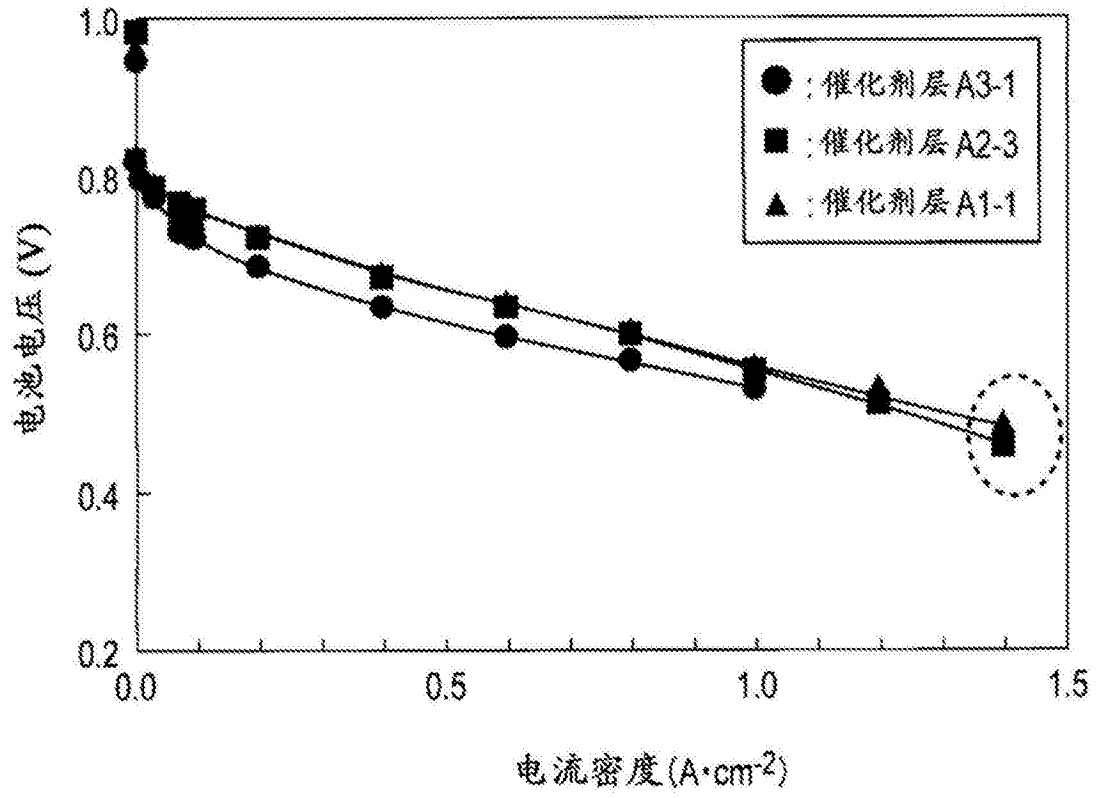


图7

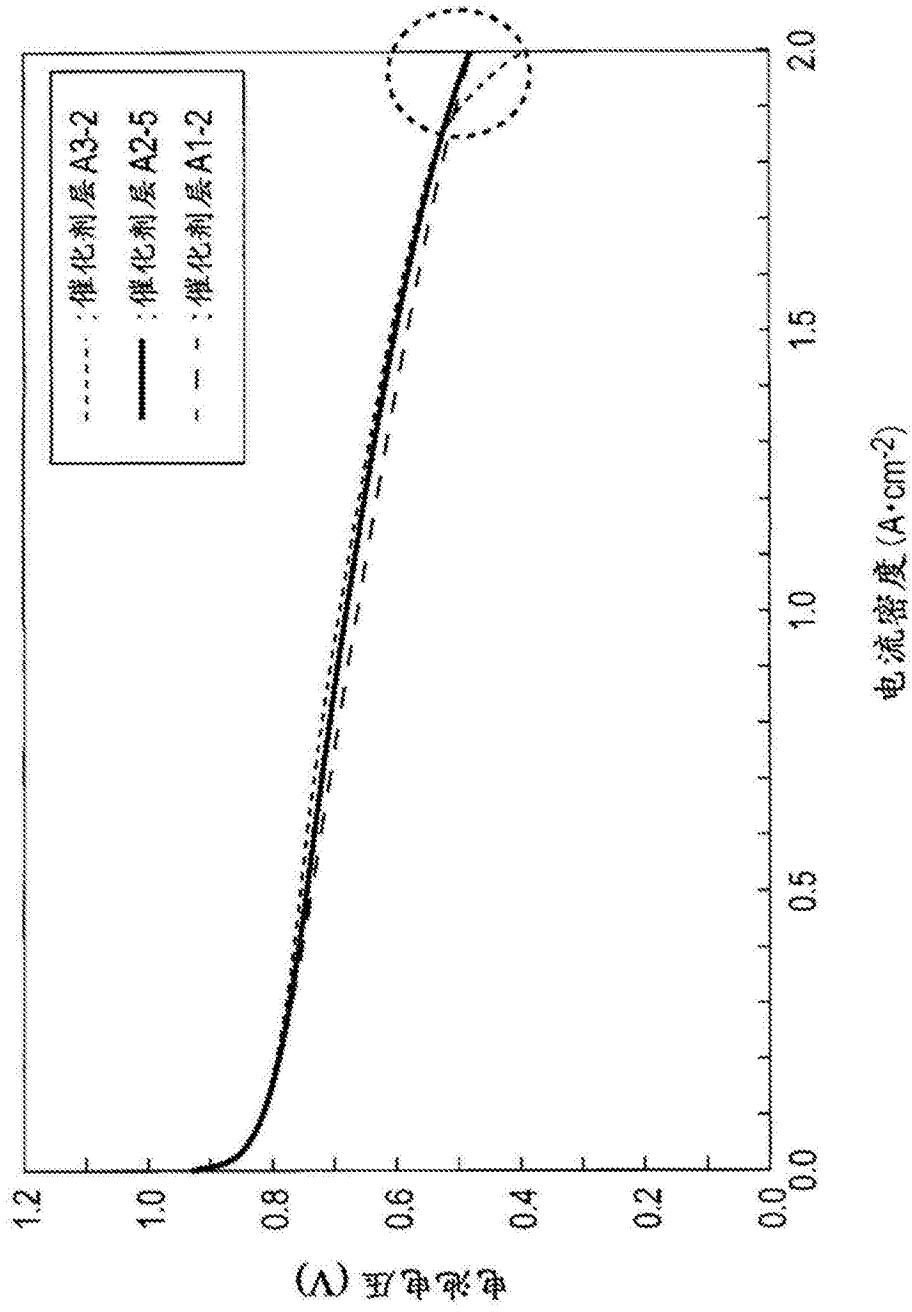


图8

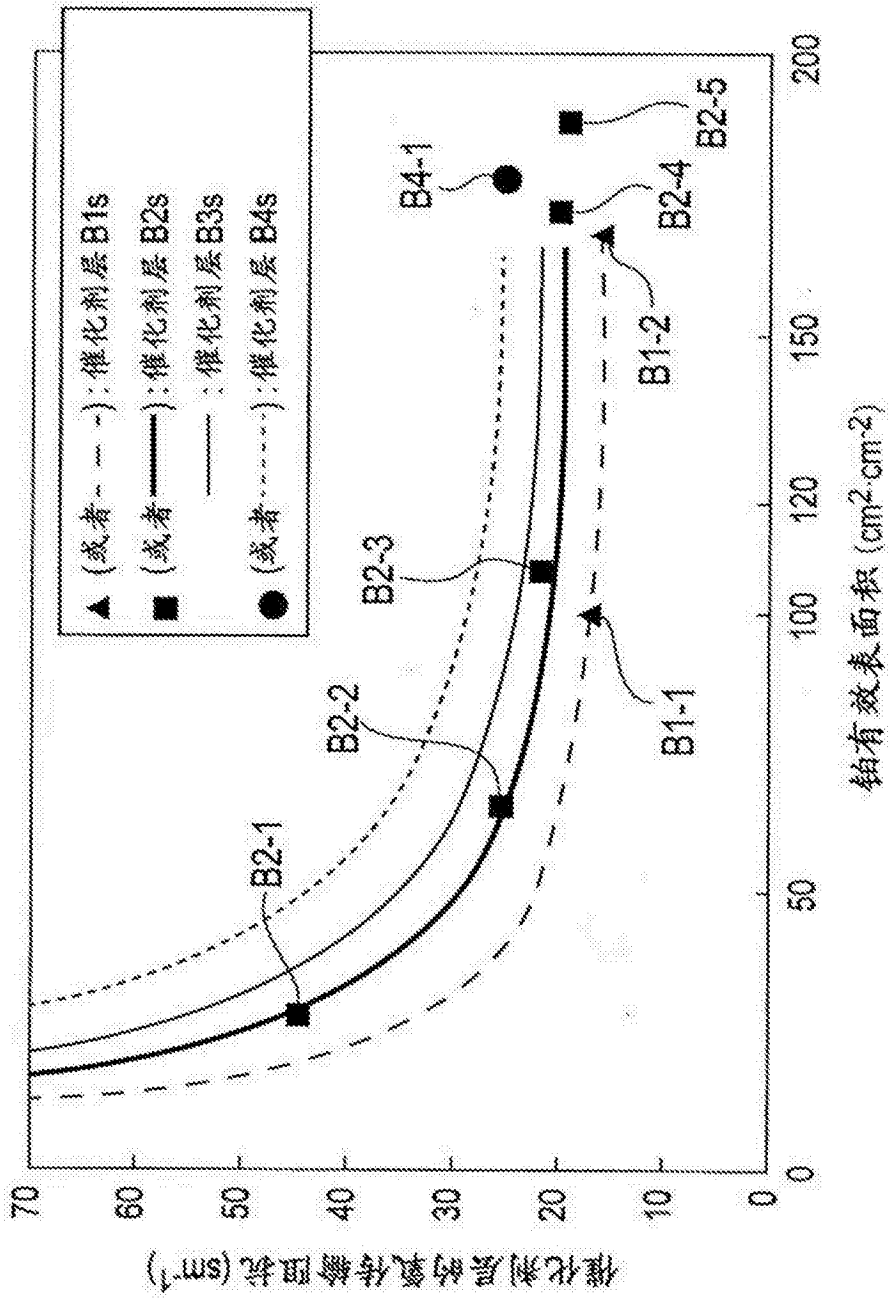


图9

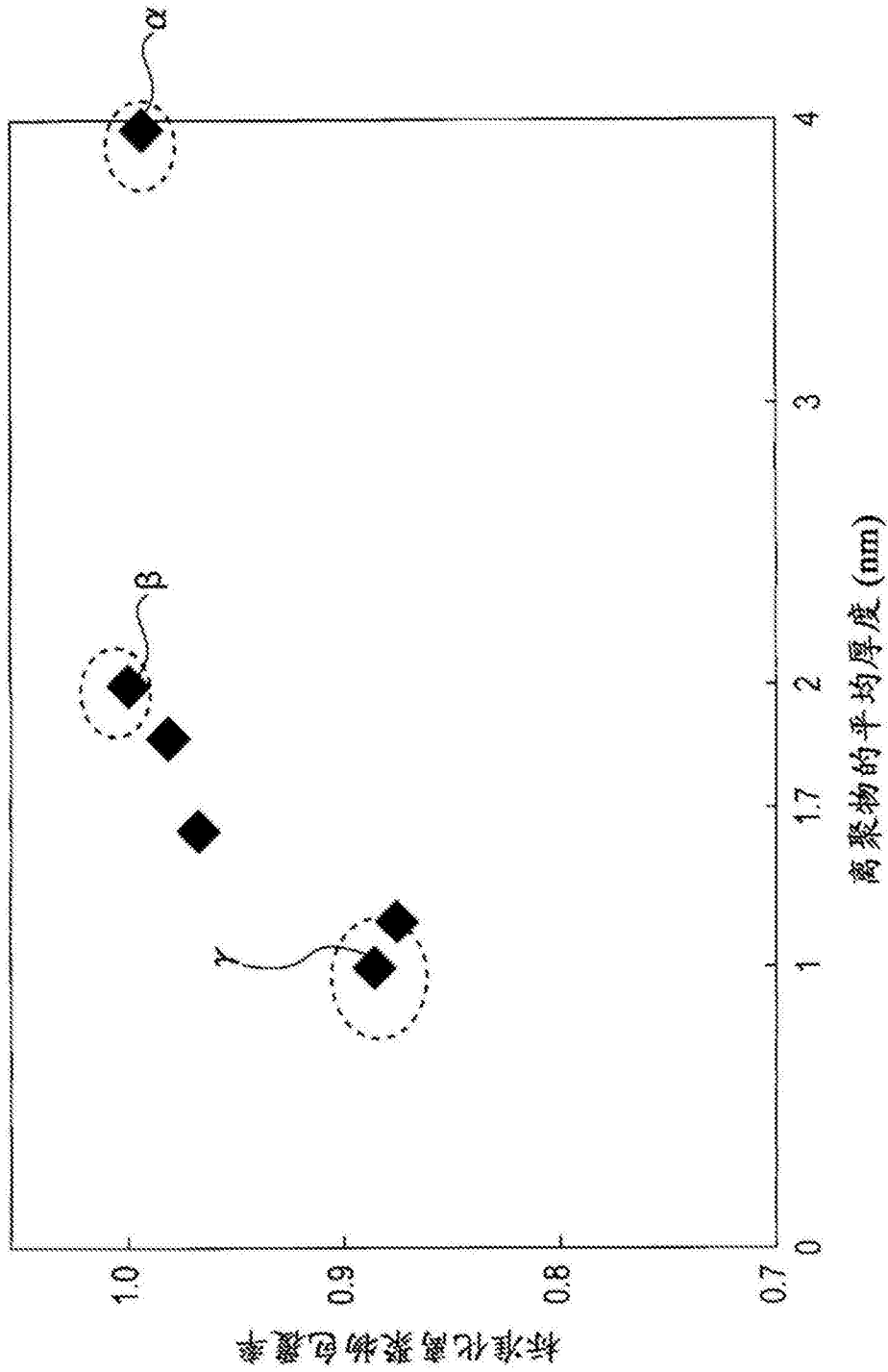


图10

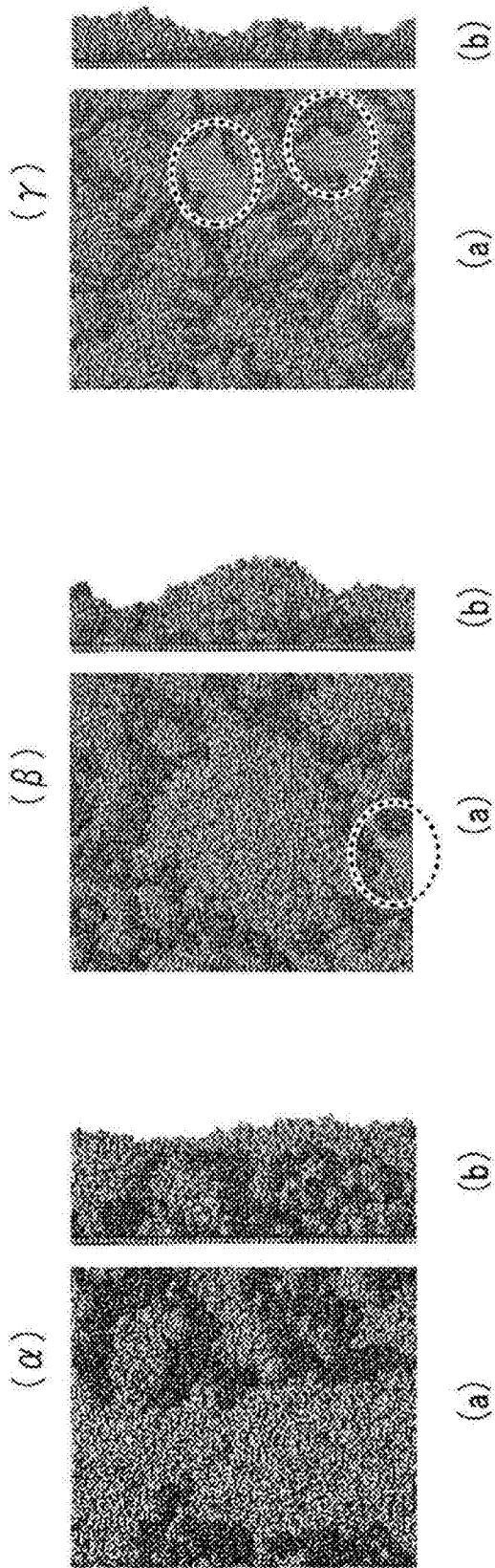


图11

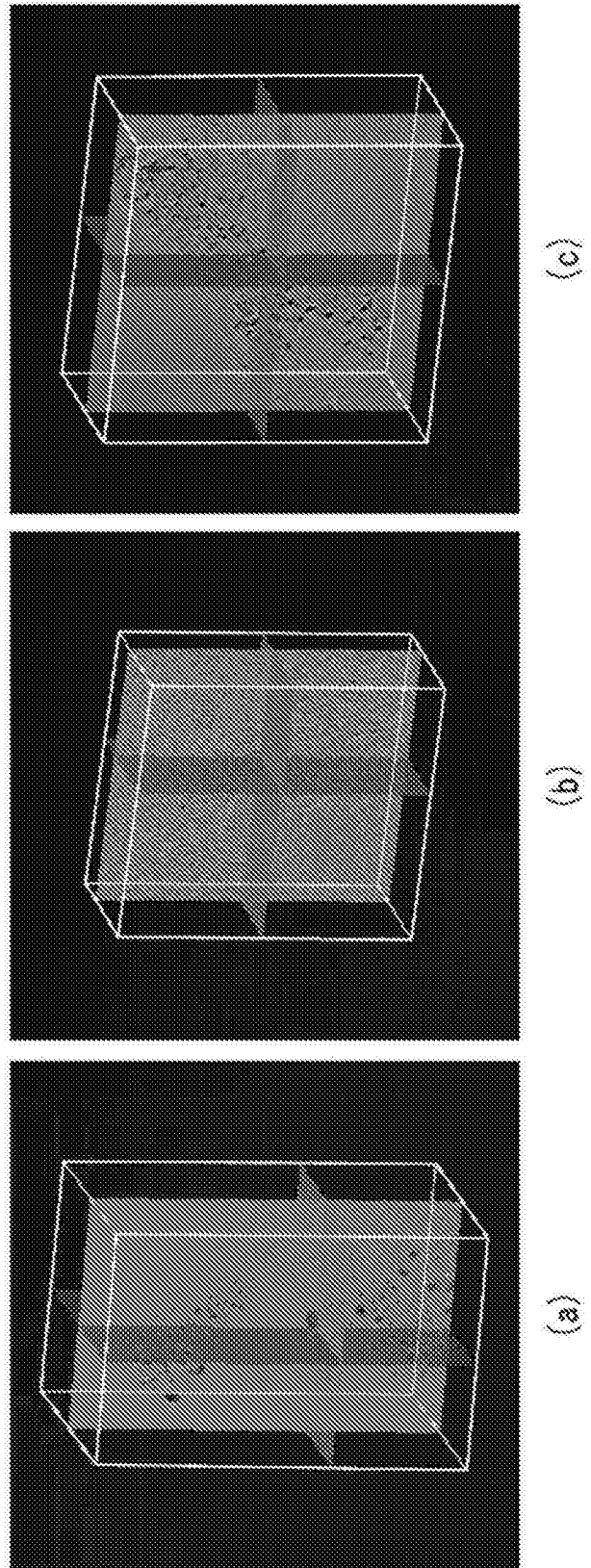


图12

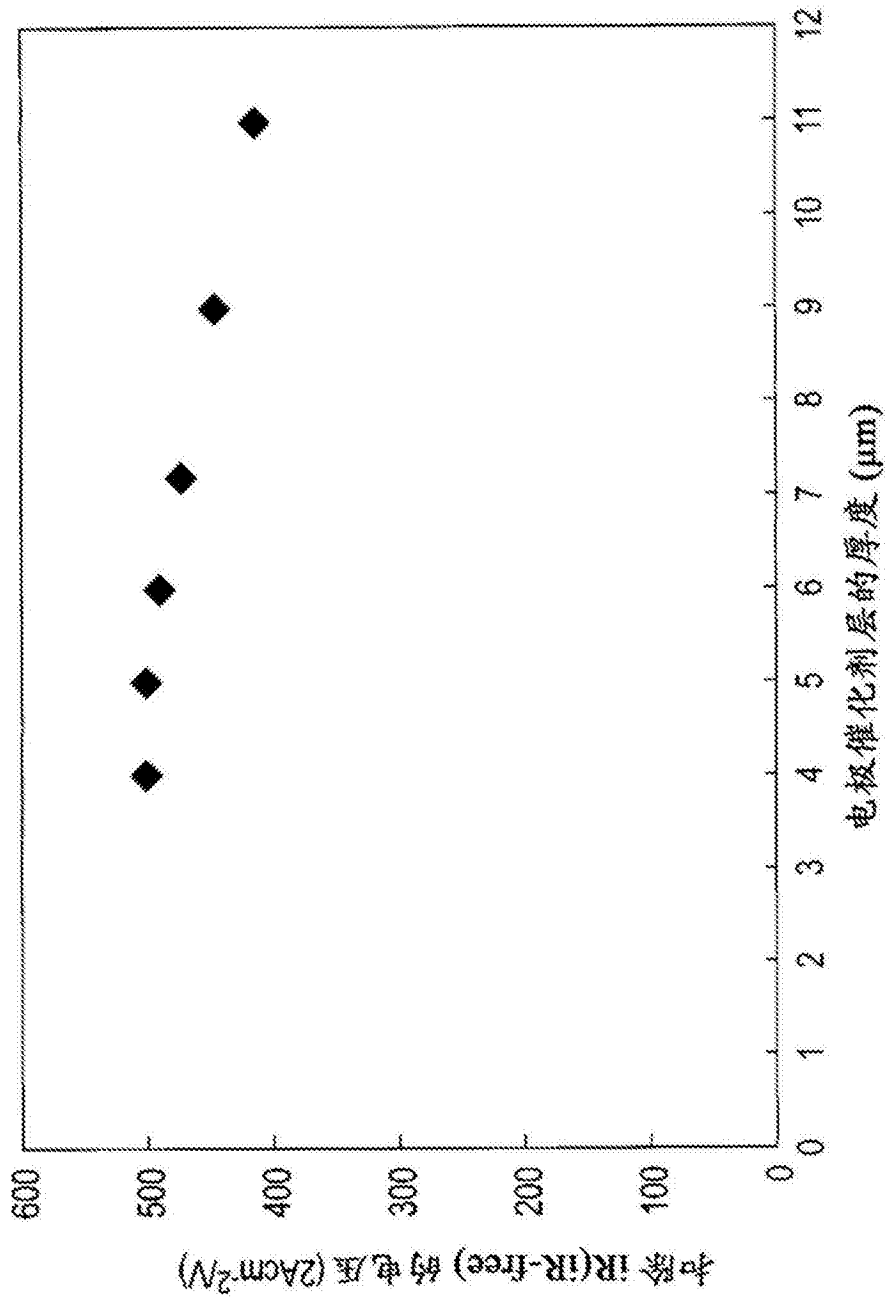


图13

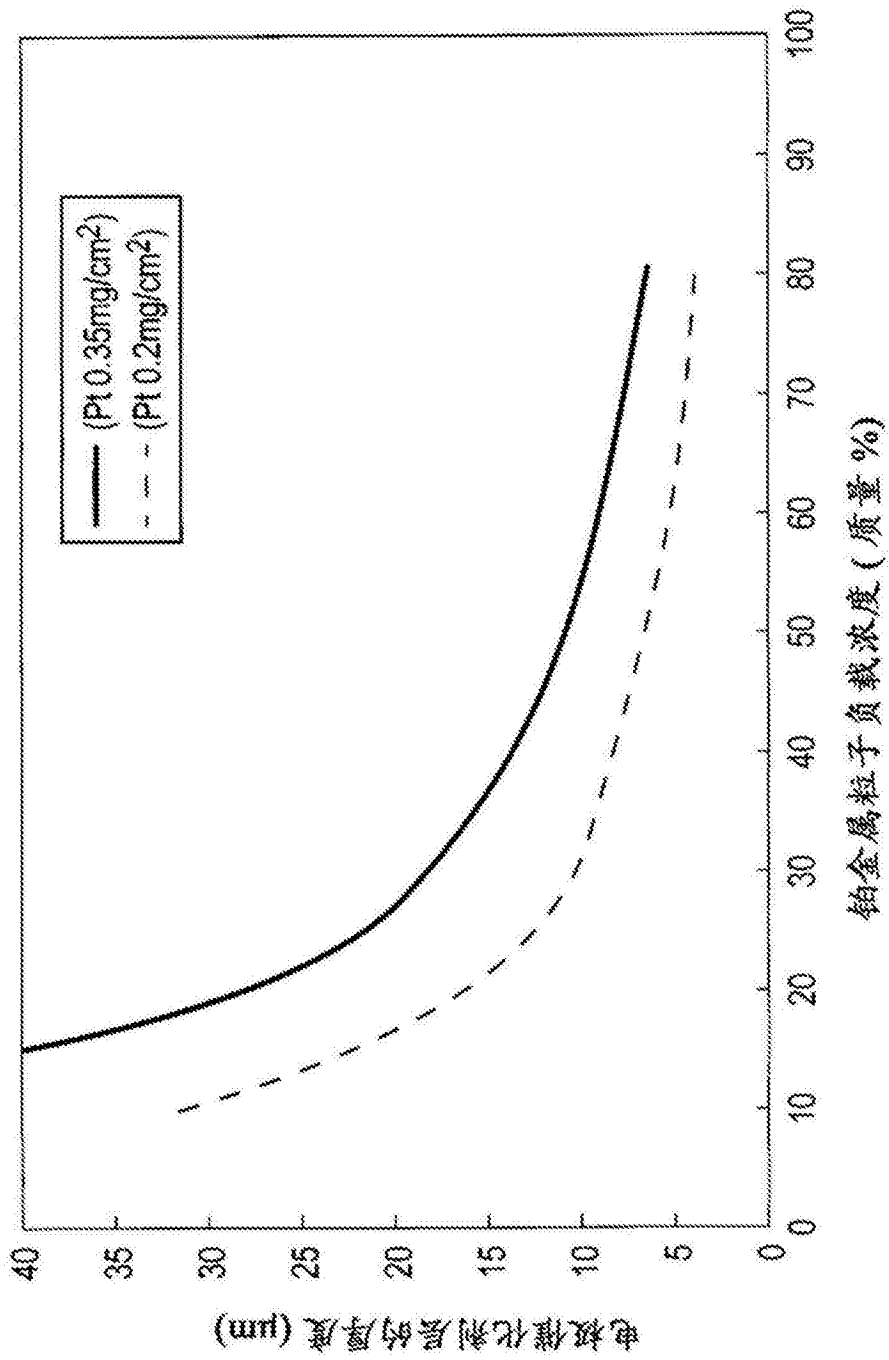


图14

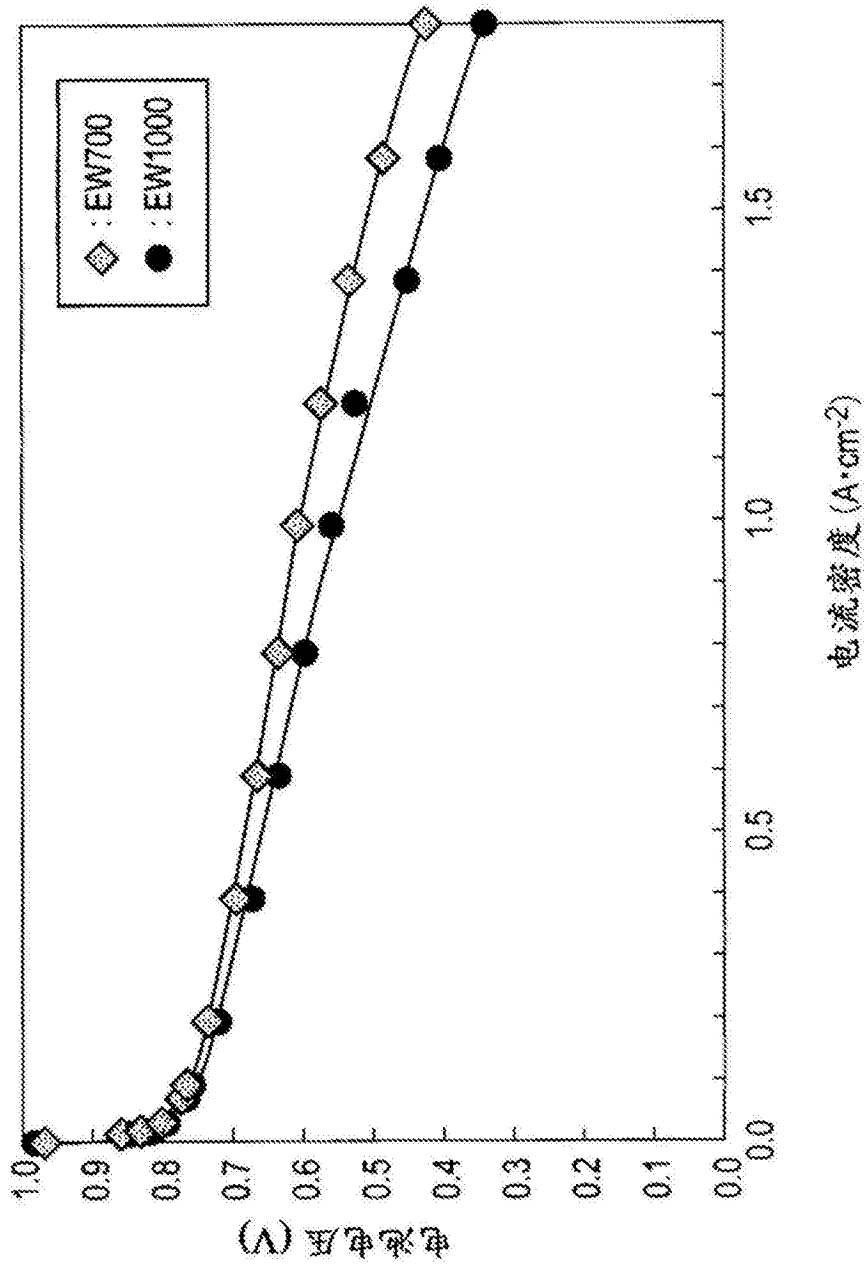


图15

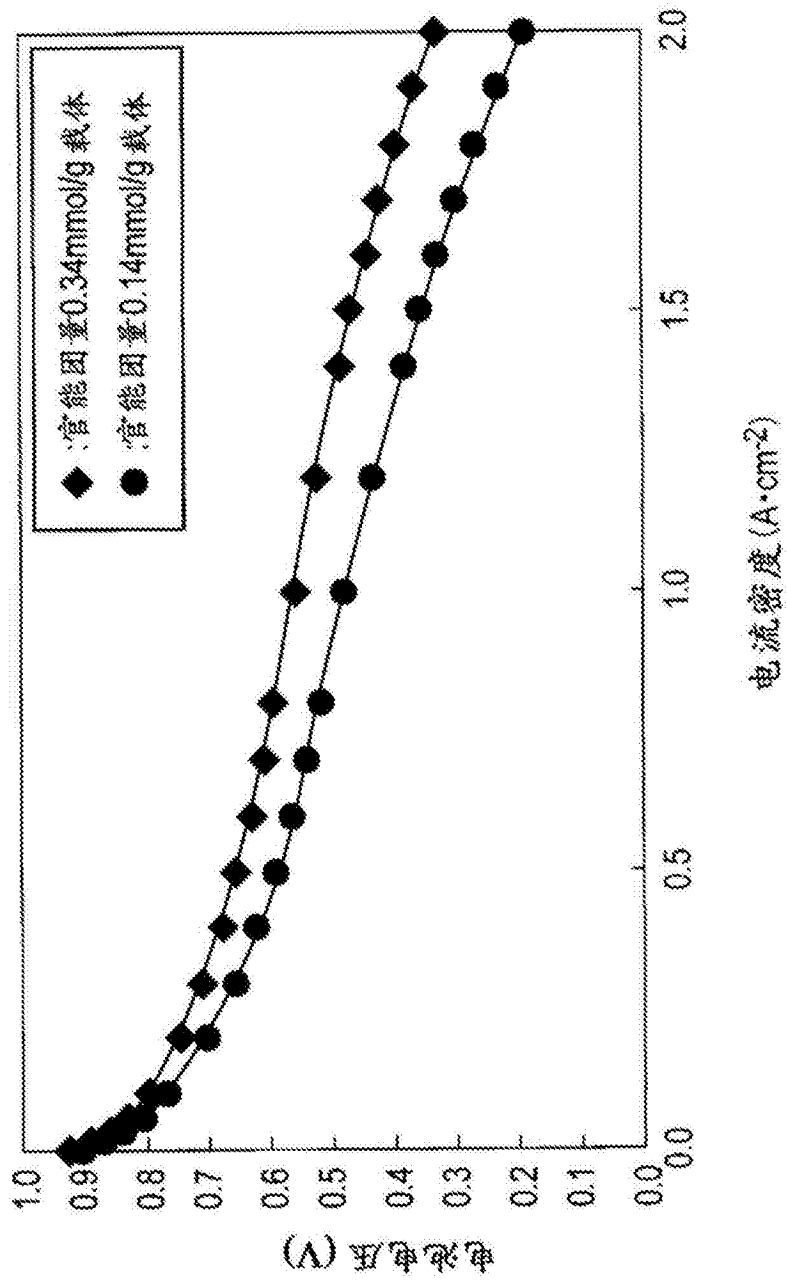


图16