

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5151061号
(P5151061)

(45) 発行日 平成25年2月27日(2013.2.27)

(24) 登録日 平成24年12月14日(2012.12.14)

(51) Int.Cl.

F I

H O 1 M 8/02 (2006.01)

H O 1 M 8/02 E

H O 1 M 4/86 (2006.01)

H O 1 M 4/86 B

H O 1 M 8/10 (2006.01)

H O 1 M 8/10

請求項の数 3 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2006-111843 (P2006-111843)
(22) 出願日 平成18年4月14日(2006.4.14)
(65) 公開番号 特開2007-287415 (P2007-287415A)
(43) 公開日 平成19年11月1日(2007.11.1)
審査請求日 平成21年4月9日(2009.4.9)

(73) 特許権者 000003207
トヨタ自動車株式会社
愛知県豊田市トヨタ町1番地
(74) 代理人 100129838
弁理士 山本 典輝
(74) 代理人 100101203
弁理士 山下 昭彦
(74) 代理人 100104499
弁理士 岸本 達人
(72) 発明者 加藤 学
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

審査官 岸 智之

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燃料電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

アノード及びカソード、並びに、前記アノードと前記カソードとの間に配設される電解質膜、を備え、

前記アノード及び前記カソードに燃料欠乏対策が施されており、

前記アノードに施された燃料欠乏対策は水電解触媒層であって、該水電解触媒層は、白金及び電解質成分を含むアノード触媒層と、前記アノード触媒層へ反応ガスを供給するアノード拡散層との間に配設されており、

前記カソードに施された燃料欠乏対策は、粒径0.3～100nmのPt black又はPtRu blackと電解質成分とを含むカソード触媒層であって、前記カソード触媒層は、前記カソード触媒層へ反応ガスを供給するカソード拡散層に隣接して配設されることを特徴とする、燃料電池。

【請求項2】

アノード及びカソード、並びに、前記アノードと前記カソードとの間に配設される電解質膜、を備え、

前記アノード及び前記カソードに燃料欠乏対策が施されており、

前記アノードに施された燃料欠乏対策は水電解触媒層であって、該水電解触媒層は、白金及び電解質成分を含むアノード触媒層と、前記アノード触媒層へ反応ガスを供給するアノード拡散層との間に配設されており、

前記カソードに施された燃料欠乏対策は、カーボンに担持されたIrO₂、白金、及び

10

20

、電解質成分を含むカソード触媒層であって、前記カソード触媒層は、前記カソード触媒層へ反応ガスを供給するカソード拡散層に隣接して配設されており、

前記アノードへ供給される反応ガスが流通する流路の出口に近接した前記アノードの部位に対向する前記カソードの部位ほど前記 IrO_2 の濃度が高くなるように、カーボンに担持された IrO_2 が分散されることを特徴とする、燃料電池。

【請求項 3】

アノード及びカソード、並びに、前記アノードと前記カソードとの間に配設される電解質膜、を備え、

前記アノード及び前記カソードに燃料欠乏対策が施されており、

前記アノードに施された燃料欠乏対策は水電解触媒層であって、該水電解触媒層は、白金及び電解質成分を含むアノード触媒層と、前記アノード触媒層へ反応ガスを供給するアノード拡散層との間に配設されており、

前記カソードに施された燃料欠乏対策は、 IrO_2 含有層であって、該 IrO_2 含有層は、白金及び電解質成分を含むカソード触媒層と、前記カソード触媒層へ反応ガスを供給するカソード拡散層との間に配設されており、

前記 IrO_2 含有層内の IrO_2 は、カーボンに担持されており、

前記アノードへ供給される反応ガスが流通する流路の出口に近接した前記アノードの部位に対向する前記カソードの部位ほど前記 IrO_2 の濃度が高くなるように、カーボンに担持された IrO_2 が分散されることを特徴とする、燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、燃料電池に関し、特に、燃料欠乏に起因する性能低下を抑制し得る燃料電池に関する。

【背景技術】

【0002】

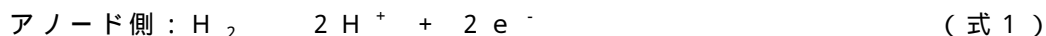
燃料電池は、電解質膜と、当該電解質膜の両側に配置される電極（アノード及びカソード）とを備える膜電極接合体（以下において、「MEA（Membrane Electrode Assembly）」と記述する。）における電気化学反応により発生した電気エネルギーを、MEAの両側に配設されるセパレータを介して外部に取り出している。燃料電池の中でも、家庭用コージェネレーション・システムや自動車等に使用される固体高分子型燃料電池（以下において、「PEFC（Polymer Electrolyte Fuel Cell）」と記述する。）は、低温領域での運転が可能である。また、PEFCは、高いエネルギー変換効率を示し、起動時間が短く、かつシステムが小型軽量であることから、電気自動車や携帯用電源の最適な動力源として注目されている。

【0003】

PEFCの単セルは、電解質膜、少なくとも触媒層を備えるカソード及びアノードを具備し、その理論起電力は1.23Vである。しかし、かかる低起電力では、電気自動車等の動力源として不十分であるため、通常は、単セルを直列に積層して積層体を形成し、この積層体における積層方向の両端にエンドプレート等を配置して形成されるスタック形態のPEFCが使用されている。そして、接触抵抗を低減させる等の観点から、スタック形態のPEFCでは、その両端側から締結圧力が加えられている。

【0004】

PEFCにおける電気発生の源となる電気化学反応は、例えば以下の工程で進行する。まず、アノードへと届けられた水素は、触媒（例えば、白金担持カーボン等。以下、白金を「通常触媒」と記述することがある。）の存在下、水素イオンと電子とに分解される。



そして、発生した水素イオン（以下、「プロトン」ということがある。）は、湿潤状態でイオン伝導性能を発現する電解質膜を通過して、カソードへと移動する。電解質膜はイオンのみを通過させる性質を有するため、発生した電子は電解質膜を通過することができず

10

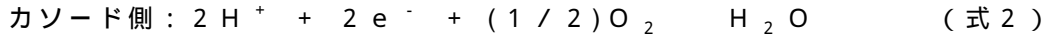
20

30

40

50

、外部の回路を通してカソードへと移動する。燃料電池においては、かかる電子の移動により、電気が発生する。一方で、カソードへと届けられた酸素が、カソードへと移動してきたプロトン及び電子と反応することにより、水が生成される。



【0005】

P E F Cを作動させると、セル内部は様々なガス状態となるため、アノードが高電位状態（例えば、1.6 V等の電位状態。以下において同じ。）に曝される虞がある。高電位状態になると、アノードの構成材料（例えば、白金、カーボン等）が劣化し、P E F Cの性能が低下するため、高電位時における材料劣化を抑制することが望まれる。

【0006】

燃料欠乏時における材料劣化等を抑制することにより燃料電池の性能を向上させることを目的とした技術は、これまでにいくつか開示されてきている。例えば、特許文献1には、水素欠乏時にアノード触媒の担体が腐食されるのを防止するため、電極触媒に水電解触媒を混合する技術が開示されており、この技術によれば、燃料電池の電池反転に対する耐性をより強力にすることができる、としている。

【0007】

また、特許文献2には、高分子固体電解質形燃料電池の燃料極において、高分子固体電解質膜に接し、燃料電池反応を進行させる少なくとも1層の反応層と、拡散層に接し、燃料極中の水を電気分解する少なくとも1層の水分解層と、からなることを特徴とする高分子固体電解質形燃料電池の燃料極に関する技術が開示されている。この技術によれば、燃料の欠乏が生じて電極特性の低下を起し難い高分子固体電解質形燃料電池の燃料極を提供できる、としている。なお、特許文献2における「高分子固体電解質形燃料電池」は上記P E F Cに相当し、「燃料極」は上記アノードに相当する。

【0008】

また、特許文献3には、耐腐食性の高い導電性金属酸化物を用いた触媒金属担体に触媒金属が担持されてなる金属担持触媒を有する高分子型燃料電池用触媒担持電極に関する技術が開示されている。この技術によれば、カソードが高電位状態に曝された場合であっても発電性能を保つこと等が可能になる、としている。さらに、特許文献4には、少なくとも触媒金属粒子と電子導電性の異なる2種類以上のカーボンを主成分とする触媒担体とプロトン導電性部材とより構成され、触媒担体のなかで最も電子導電性が高い触媒担体が最も多く含まれていることを特徴とする電極等に関する技術が開示されている。この技術によれば、カーボンの腐食を抑制し、電極性能の劣化を防止した電極が提供される、としている。

【0009】

加えて、特許文献5には、導電性担体に触媒金属が担持されてなる触媒金属担持導電性部材と、電解質ポリマーとを含む電極触媒層を含む触媒担持電極であって、電極触媒層が、撥水材を含有させた導電性担体および/または電解質ポリマーを含有することを特徴とする触媒担持電極に関する技術が開示されている。この技術によれば、撥水材層の犠牲的分解によって撥水材が経時的に放出され、触媒層のガスや水の通過性が確保される。これによって触媒層の水による腐食を効果的に防止することができる、としている。さらに、特許文献6には、白金黒と担持された触媒との混合物を含むカソード触媒層を含む、膜電極アセンブリに関する技術が開示されている。この技術によれば、電池性能を維持しながら、劣化が少なく寿命の長い燃料電池が提供される、としている。なお、特許文献6における「膜電極アセンブリ」は上記M E Aに相当する。

【特許文献1】特表2003-508877号公報

【特許文献2】特開2004-22503号公報

【特許文献3】特開2005-149742号公報

【特許文献4】特開2005-135671号公報

【特許文献5】特開2005-141966号公報

【特許文献6】特開2005-294264号公報

10

20

30

40

50

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

特許文献1及び特許文献2に開示されている技術によれば、水の電気分解反応を生じさせることで、アノード構成材料（例えば、カーボン等）の腐食反応を抑制できる。しかし、特許文献1及び特許文献2に開示されている技術は、燃料欠乏時の対策技術として、アノード側への対策を施すに留まっており、燃料欠乏時の対策として、アノード側のみならずカソード側にも対策を施す技術については開示も示唆もされていない。

【0011】

本発明者は、燃料欠乏時の対策技術について鋭意研究を進め、以下の知見を得た。

10

1) アノード側へと供給される燃料（以下、「水素」という。）が不足すると、アノードが高電位状態に曝される。

2) アノード側の水素欠乏状態から復帰しアノード側へ水素が供給され始め、水素の入口付近にのみ水素が供給される状態になると、水素の出口付近（以下、「アノード出口付近」ということがある。）には未だ水素が行き渡っていないため、いわゆる部分電池が形成される。そうすると、電解質膜に対して、アノード出口付近に対応するカソード部位の電位が上昇し、カソードが高電位状態に曝される。

3) アノード側へ十分な量の水素が供給されるようになると、PEFCでは上記式1及び式2で表わされる反応が生じ、アノード及びカソードの高電位状態が解消される。

【0012】

20

特許文献1及び特許文献2に開示されている技術は、アノード側への対策技術であるため、上記1)の状態時におけるアノード構成材料の劣化は、抑制できる。しかし、上記2)については特許文献1及び特許文献2に何ら開示されていないため、上記2)に起因するカソード材料の劣化は防止できない。カソード材料が劣化すると、上記式2)の反応が起り難くなるため、燃料電池の性能が低下する。すなわち、特許文献1及び特許文献2に開示されている技術では、燃料欠乏に起因する性能低下を抑制し難いという問題があった。

【0013】

また、特許文献3及至特許文献6にも、上記2)については何ら開示されていない。そのため、これらの技術によっては、上記2)に起因するカソード材料の劣化を防止し難いという問題があった。

30

【0014】

ここで、燃料電池の作動中に、アノードへと供給される水素が不足し、アノードが水素欠乏状態になっても、燃料電池の動作環境は、通常、制御装置等を介して制御されている。そのため、やがて、アノードへと水素が供給され、燃料欠乏（以下、「水素欠」ということがある。）状態は解消される。すなわち、水素欠状態への対策としては、上記1)への対策のみでは不十分であり、上記1)及び上記2)への対策を施すことによって、水素欠に起因する燃料電池の性能低下を効果的に抑制することが初めて可能になる。

【0015】

そこで本発明は、燃料欠乏に起因する性能低下を抑制し得る燃料電池を提供することを課題とする。

40

【課題を解決するための手段】

【0016】

上記課題を解決するために、本発明は以下の手段をとる。すなわち、

本発明の要旨は、アノード及びカソードと、これらの間に配設される電解質膜と、を備え、アノード及びカソードに燃料欠乏対策が施されていることを特徴とする、燃料電池である。

【0017】

ここで、アノードに施される燃料欠乏対策とは、アノードへと供給される水素が不足して水素欠状態となった時における、アノード構成材料の劣化を抑制するための方策を意味

50

する。アノードに施される燃料欠乏対策の具体例としては、特許文献 1 に開示されている技術や特許文献 2 に開示されている技術等を挙げることができる。加えて、カソードに施される燃料欠乏対策とは、水素欠状態に陥ったアノードへ水素が復帰し始めてから水素欠状態が解消されるまでの間に、アノード出口付近に対応するカソード部位が高電位状態に曝された時における、カソード構成材料の劣化を抑制するための方策を意味する。カソードに施される燃料欠乏対策の具体例としては、水素欠からの復帰時以外の場合にカソードが高電位状態に曝された時の材料劣化対策として用いられるもの（例えば、高結晶化カーボンを担持体に用いる等）のほか、カソードの通常触媒として白金黒を用いる、カソード触媒層を多層構造（通常触媒を具備する層及び炭素に担持された IrO_2 （以下、「 IrO_2/C 」という。）等を具備する層が備えられる構造）とする、等を挙げることができる。

10

【発明の効果】

【0018】

本発明によれば、アノード及びカソードに燃料欠乏対策が施されている。そのため、アノードへと供給される水素が不足した場合であっても、アノード構成材料の劣化を防止できる。さらに、水素欠後にアノードへ水素が供給され、水素欠状態が完全に解消されるまでの間に、カソードが高電位状態に曝された場合であっても、カソード構成材料の劣化を防止できる。したがって、本発明によれば、燃料欠乏に起因する性能低下を抑制し得る燃料電池を提供できる。

【発明を実施するための最良の形態】

20

【0019】

燃料電池のアノードへと供給される水素が欠乏すると、燃料電池の性能が低下する。かかる問題の解決方法として、これまでに、アノード側に水電解触媒が備えられる形態とする等の技術が提案されており、この技術によれば、アノード側の材料劣化等に起因する水素欠時の性能低下を抑制することが可能になる。ところが、本発明者らは、燃料電池の作動中、アノードへ水素が供給されることにより水素欠状態から回復する際に、カソードが高電位状態に曝され、燃料電池の性能が低下する虞があることを新たに知見した。上記従来技術はアノード側への対策に留まっており、水素欠状態からの復帰時にカソードが高電位状態に曝されることに起因する燃料電池の性能低下を防止できない。そのため、燃料電池の性能低下を抑制するには、アノード側への対策に加え、カソード側への対策が必要とされる。

30

【0020】

本発明の理解を容易にするため、以下、図面を参照しつつ、燃料電池の通常作動時、水素欠時、及び、水素欠からの復帰時に生じ得る反応について説明する。

【0021】

図 4 及び図 5 は、燃料電池の一部断面を概略的に示す図である。図 4 及び図 5 において、図の左右方向がセルの積層方向である。図 4 及び図 5 に例示した燃料電池は、反応ガスの供給状態が異なるのみで、部材構成は同一であると仮定する。図 5 の燃料電池では、破線よりも上側（以下、「上半分」ということがある。）に位置するアノード部位にのみ水素が供給され、破線よりも下側（以下、「下半分」ということがある。）に位置するアノード部位には水素が未だ到達していないものとする。以下、図 4 及び図 5 を参照しつつ、燃料電池が水素欠状態に陥った場合に生じ得る反応等について説明する。なお、図 4 及び図 5 にかかる燃料電池の構成については、単に「図」とのみ表記する。

40

【0022】

図に示すように、燃料電池 500（以下において、「セル 500」ということがある。）は、電解質膜 51 と、当該電解質膜 51 の一方の側へ配設されるアノード 52 と、電解質膜 51 の他方の側へ配設されるカソード 53 と、アノード 52 の外側へ配設されるセパレータ 56a と、カソード 53 の外側へ配設されるセパレータ 56b と、を備える。アノード 52 には、通常触媒を含むアノード触媒層 52a と、アノード触媒層 52a へ水素を均一に供給可能とする等の理由で備えられるアノード拡散層 52b と、が備えられる。カ

50

ソード５３には、通常触媒を含むカソード触媒層５３ａと、カソード触媒層５３ａへ反応ガス（以下、「空気」という。）を均一に供給可能とする等の理由で備えられるカソード拡散層５３ｂと、が備えられる。そして、MEA５５には、電解質膜５１とアノード触媒層５２ａとカソード触媒層５３ａと、が備えられている。さらに、セパレータ５６ａのアノード拡散層５２ｂ側の面には反応ガス流路５７、５７、...が形成され、セパレータ５６ｂのカソード拡散層５３ｂ側の面には反応ガス流路５８、５８、...が形成されている。

【００２３】

図４に示す反応ガス流路５７、５７、...等を介してアノード触媒層５２ａへ十分な量の水素が供給されるとともに、反応ガス流路５８、５８、...等を介してカソード触媒層５３

10

ａへ十分な量の空気が供給されている間は、アノード触媒層５２ａ内で上記式１の反応が、カソード触媒層５３

ａ内で上記式２の反応が、それぞれ生じ、セパレータ５６ａ、５６

ｂを介して電気エネルギーを取り出すことができる。

【００２４】

一方、図４に示すアノード触媒層５２ａへの水素の供給が途絶えると、アノード触媒層５２

20

ａの通常触媒へ水素が供給されず、上記式１の反応が生じない。ところが、上述のよう

に、燃料電池は、通常、スタック形態で使用される。そのため、スタックに含まれる一

部のセルが発電不能の状態に陥っても、他のセルが発電可能な状態であれば、スタック全

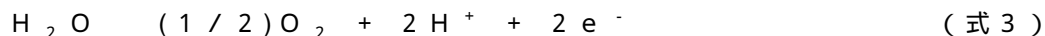
体から電気エネルギーを取り出すことができる。それゆえ、スタックの一部に発電不能状

態のセルが含まれていても燃料電池の運転は継続され、かかる状態の燃料電池５００にお

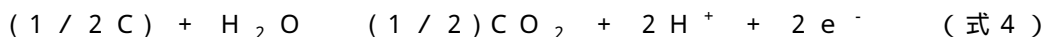
いてもアノード５２からカソード５３へ電子が移動する。

【００２５】

水素欠時のアノード５２では、以下の反応により、プロトン及び電子が生成される。



ここで、上記式３は、水の電気分解反応であり、アノード５２に水が存在する間は、当該反応によりプロトン及び電子が生成される。このほか、通常触媒の担体や拡散層の構成材料等としてアノードにカーボンが備えられる場合には、以下の反応によってプロトン及び電子が生成される。



【００２６】

上記式４は、カーボンの酸化反応であり、かかる反応が進むと、触媒を担持しているカー

30

ボンや拡散層に含まれるカーボン等が劣化する。水素欠状態下では、上記式３の反応と

ともに上記式４の反応が進行し得るので、アノードの材料劣化を抑制するには、上記式４

の反応を抑制することが必要とされる。当該反応を抑制するための方策としては、例えば

、「式３の反応を起りやすくすることで、式４においてカーボンと反応する水の量を低減

する」という方法や、「アノードに含まれるカーボンを低減することで、式４の反応が生

じる可能性を低減する」という方法等を、挙げることができる。前者の方法に対しては、

アノードに水電解触媒を備える形態の燃料電池とすること等が有効であり、後者の方法に

対しては、アノード拡散層をカーボン以外の高耐食性材料により形成すること等が有効で

ある。

【００２７】

40

一方、水素欠状態にあったアノードに水素が供給され始めると、図５に示すアノード５

50

２の上半分（以下、「アノード５２ｘ」という。）には水素が行き渡る一方、アノード５

２の下半分（以下、「アノード５２ｙ」という。）には未だ水素が行き渡らない状態にな

る。かかる状態のセル５００では、水素が供給されているアノード５２ｘで上記式１の反

応が生じる。当該反応で生じたプロトンは電解質膜５１を経て、電解質膜５１に対してア

ノード５２ｘと反対側に位置するカソード５３ｘへと達し、上記式１の反応で生じた電子

はアノード５２ｙへと達する。そして、空気が供給されているカソード５３ｘにおいて、

酸素と、アノード５２ｘより到達したプロトンと、電解質膜５１に対してアノード５２ｙ

と反対側に位置するカソード５３ｙより到達した電子と、が反応することにより、上記式

２の反応が生じる。

【 0 0 2 8 】

これに対し、水素が行き渡っていないアノード 5 2 y では、水素欠状態の時に発生した酸素が存在すると考えられる。そのため、アノード 5 2 y では、上記式 1 の反応ではなく、残留酸素と、アノード 5 2 x における上記式 1 の反応で生じた電子と、カソード 5 3 y から到達するプロトンと、が反応することで水が生成される。アノード 5 2 x 及びカソード 5 3 x、並びに、アノード 5 2 y 及びカソード 5 3 y でこのような反応が生じると、アノード 5 2 x の電位が約 0 V、カソード 5 3 x の電位が約 0 . 8 V、アノード 5 2 y の電位が約 0 . 8 V になるとともに、カソード 5 3 y が約 1 . 6 V の電位状態（高電位状態）に曝されると考えられる。高電位状態に曝されたカソード 5 3 y で生じる反応については後述する。

10

【 0 0 2 9 】

このように、水素欠状態から復帰する時には、水素が行き渡っていないアノード部位付近に対応するカソード部位（上記カソード 5 3 y に相当）の電位が上昇し、当該高電位状態に曝されたカソード部位の材料が劣化する。したがって、燃料欠乏時における燃料電池の材料劣化を抑制するには、アノード側のみならずカソード側にも対策を施すことが必要とされる。

【 0 0 3 0 】

本発明はかかる観点からなされたものであり、その要旨は、アノード側及びカソード側に燃料欠乏対策を施し、水素欠時におけるアノード材料の劣化、及び、水素欠からの復帰時におけるカソード材料の劣化を抑制することで、燃料欠乏に起因する性能低下を抑制し得る燃料電池を提供することにある。

20

【 0 0 3 1 】

以下、図面を参照しつつ、本発明の燃料電池について説明する。

【 0 0 3 2 】

図 1 は、第 1 実施形態にかかる本発明の燃料電池に備えられる単セル（以下、単に「燃料電池」という。）の一部構成例を概略的に示す断面図であり、図の左右方向が、セルの積層方向である。図 1 に示すように、本発明の燃料電池 1 0 0 は、電解質成分（例えば、N a f i o n 等。N a f i o n は米国デュポン社の登録商標。以下、単に「電解質成分」という。）を備える電解質膜 1 と、当該電解質膜 1 の一方の側へ配設されるアノード 2 と、電解質膜 1 の他方の側へ配設されるカソード 3 と、アノード 2 の外側へ配設されるセパレータ 6 a と、カソード 3 の外側へ配設されるセパレータ 6 b と、を備える。アノード 2 には、通常触媒及び電解質成分を含むアノード触媒層 2 a と、アノード触媒層 2 a へ反応ガスを均一に供給可能とする等の理由で備えられるアノード拡散層 2 b と、これらの間に配設される水電解触媒層 2 c と、が備えられる。カソード 3 には、高結晶化カーボンに通常触媒を担持したもの（以下、「高結晶化触媒」という。）と電解質成分とを含むカソード触媒層 3 a と、カソード触媒層 3 a へ反応ガスを均一に供給可能とする等の理由で備えられるカソード拡散層 3 b と、が備えられる。そして、M E A 5 には、電解質膜 1 とアノード触媒層 2 a とカソード触媒層 3 a と、が備えられている。さらに、セパレータ 6 a のアノード拡散層 2 b 側の面には反応ガス流路 7、7、... が形成され、セパレータ 6 b のカソード拡散層 3 b 側の面には反応ガス流路 8、8、... が形成されている。

30

40

【 0 0 3 3 】

本発明の燃料電池 1 0 0 は、アノード 2 に水電解触媒層 2 c が、カソード触媒層 3 a に高結晶化触媒が、それぞれ備えられている。ここで、水電解触媒層 2 c とは、通常触媒よりも水の電気分解反応を生じさせやすい触媒（水電解触媒）を含む層を意味し、水電解触媒層 2 c の形態例としては、電解質成分に水電解触媒を分散させることにより形成されるもの等を挙げることができる。通常触媒が白金である場合、水電解触媒層 2 c に備えられ得る水電解触媒の具体例としては、I r、I r O₂ 等の I r 系材料や、R u O₂ 等の R u 系材料の他、これらの複合物等を挙げることができる。

【 0 0 3 4 】

したがって、アノード 2 への水素の供給が途絶え、アノード 2 が水素欠状態に陥っても

50

、水電解触媒層 2 c に備えられる水電解触媒上で上記式 3 の反応を生じさせることができるので、アノード 2 の構成材料の劣化を抑制できる。さらに、水素欠状態からの復帰時にアノード 2 へ水素が供給され始め、カソード 3 の少なくとも一部が高電位状態に曝されたとしても、カソード触媒層 3 a には腐食され難い高結晶化触媒が備えられているので、カソード 3 の構成材料の劣化を抑制できる。

【 0 0 3 5 】

図 2 は、第 2 実施形態にかかる本発明の燃料電池の一部構成例を概略的に示す断面図であり、図の左右方向が、セルの積層方向である。図 2 において、図 1 に示す部材と同様の構成を採るものには、図 1 にて使用した符号と同符号を付し、その説明を適宜省略する。

【 0 0 3 6 】

図 2 に示すように、本発明の燃料電池 2 0 0 は、電解質膜 1 と、当該電解質膜 1 の一方の側へ配設されるアノード 2 と、電解質膜 1 の他方の側へ配設されるカソード 2 3 と、アノード 2 の外側へ配設されるセパレータ 6 a と、カソード 2 3 の外側へ配設されるセパレータ 6 b と、を備える。燃料電池 2 0 0 にかかるカソード 2 3 には、通常触媒及び電解質成分を含むカソード触媒層 2 3 a と、カソード触媒層 2 3 a へ反応ガスを均一に供給可能とする等の理由で備えられるカソード拡散層 3 b と、これらの間に配設される IrO_2 含有層 2 3 c と、が備えられる。そして、MEA 2 5 には、電解質膜 1 と、アノード触媒層 2 a と、カソード触媒層 2 3 a と、が備えられている。

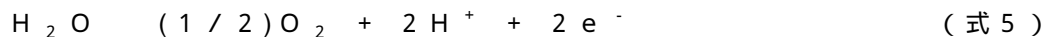
【 0 0 3 7 】

第 2 実施形態にかかる燃料電池 2 0 0 には、アノード 2 に水電解触媒層 2 c が、カソード 2 3 に IrO_2 含有層 2 3 c が、それぞれ備えられている。ここで、 IrO_2 含有層 2 3 c 内の IrO_2 は、 IrO_2 / C 等の形態で備えられることができる。第 2 実施形態にかかる燃料電池 2 0 0 によれば、アノード 2 への水素の供給が途絶え、アノード 2 が水素欠状態に陥っても、水電解触媒層 2 c に備えられる水電解触媒上で上記式 3 の反応を生じさせることができるので、アノード 2 の構成材料の劣化を抑制できる。さらに、アノード 2 へ水素が供給され始め、カソード 2 3 の少なくとも一部が高電位状態に曝されたとしても、カソード 2 3 には IrO_2 含有層 2 3 c が備えられている。そのため、通常触媒よりも水の電気分解反応を生じさせやすい IrO_2 上で水の電気分解反応を生じさせることで、カソード 2 3 の構成材料の劣化を抑制できる。

【 0 0 3 8 】

カソードに IrO_2 / C が備えられる構成とすることで、カソードの構成材料の劣化を防止できる理由について、以下に説明する。

水素欠状態からの復帰時に高電位状態に曝されたカソードでは、以下の反応が生じる。



【 0 0 3 9 】

PEFC の電解質膜は湿潤状態でイオン伝導性能を発現するため、カソードには、加湿された空気が供給されている。また、燃料電池の通常作動時には、上記式 2 により水が生成される。それゆえ、セル内には通常、水が存在し、高電位状態に曝されたカソードでは、上記式 5 ~ 式 7 の反応が生じ得る。ここで、上記式 6 は、カーボンが水と反応する、カーボンの酸化反応であり、この反応が進むと、カソードに備えられるカーボン（例えば、通常触媒を担持している結晶性の低いカーボンや、カソード拡散層を構成するカーボン等）が劣化する。一方、上記式 7 は、白金の酸化反応であり、カチオン (Pt^{2+}) が水に溶出することにより進行する。上記式 6 または式 7 の反応が進むと、上記式 2 の反応が起こり難くなる。

【 0 0 4 0 】

上記式 5 は水の電気分解反応である。上記式 6 及び式 7 の反応よりも上記式 5 の反応を優先的に進行させることができれば、カーボンや白金の酸化反応よりも水の電気分解反応が優先的に進行するので、カソードの構成材料の劣化を抑制することができる。さらに、

水の電気分解反応を優先的に進行させれば、式 6 においてカーボンと反応する水、及び、式 7 において Pt^{2+} の溶出先である水、の絶対量を低減することができるので、これによっても、式 6 及び式 7 の反応を抑制し、カソードの構成材料の劣化を防止することができる。したがって、カソードに IrO_2/C が備えられる構成とすれば、カソードの材料劣化を抑制することができる。

【0041】

このように、本発明の燃料電池 200 によれば、アノードの構成材料のみならずカソードの構成材料の劣化をも抑制することができるので、水素欠に起因する燃料電池の性能低下を抑制することができる。

【0042】

第 2 実施形態に関する上記説明では、カソード側の対策として、カソードに、カソード触媒層及びカソード拡散層に加えて IrO_2 含有層が備えられる形態を例示したが、本発明が採り得るカソード側の対策はこれに限定されない。カソードに IrO_2/C が備えられる形態とする場合、 IrO_2/C は、カソード触媒層に備えられていても良い。ただし、燃料電池の運転初期等に上記式 2 の反応を生じやすくする等の観点から、カソード触媒層とは異なる層（例えば、上記 IrO_2 含有層）に IrO_2/C が備えられる形態とすることが好ましい。このほか、例えば、カソード触媒層にカーボンが備えられない形態とすれば、カソード触媒層における上記式 6 の反応を防止できるため、カソードの材料劣化を抑制できる。ここで、カソード触媒層にカーボンが備えられない形態の具体例としては、粒径 $0.3 \sim 100 \text{ nm}$ 、好ましくは $5 \sim 10 \text{ nm}$ 程度の白金黒粉末 ($Pt \text{ black}$) と電解質成分とを含む構成や、前記 $Pt \text{ black}$ に代えて $PtRu \text{ black}$ を備える構成等を挙げることができる。上記粒径の粉末であれば、従来型の PEF C に使用されていた白金よりも粒径が大きいため、表面エネルギーが小さく、溶出及び凝集を抑制できる。当該形態のカソード触媒層は、溶解又は溶融状態の電解質成分へ上記 $Pt \text{ black}$ や $PtRu \text{ black}$ を分散させて乾燥又は冷却する等の方法により作製することができる。

【0043】

なお、本発明にかかる燃料電池のカソードに、 IrO_2/C が備えられる場合、その分散形態は特に限定されるものではない。ここで、水素欠状態から復帰する時には、アノードの入口側から水素が供給され始めるため、水素が行き渡るまでの時間が最も長くなるのはアノードの出口である。すなわち、水素欠状態からの復帰時に、高電位状態に曝される時間が最も長くなるカソード部位は、アノードの出口付近に対応したカソード部位であるため、アノードの出口に近づいたカソード部位ほど材料が劣化しやすいと考えられる。そこで本発明の燃料電池では、アノードの出口付近に対応したカソード部位の材料劣化をより一層効果的に抑制する等の観点から、アノードの出口付近に対応したカソード部位ほど IrO_2/C 触媒の濃度が高くなるように IrO_2/C が分散される形態とすることも可能である。また、担体のカーボンの結晶性を変化させることも有効である。

【0044】

また、上述のように、水素欠状態から復帰する際に、セルの下半分（セル 500 y）が一つの抵抗体として作用するため、水素が供給されているアノード部位（アノード 52 x）で発生した電子が、上記アノード 52 y へと移動する虞（セルの積層方向を法線方向とする面と平行な方向へ移動する虞）がある。このほか、高電位状態に曝されたカソード部位（カソード 53 y）で発生した電子が、上記カソード 53 x へと移動する虞（セルの積層方向を法線方向とする面と平行な方向（以下、「面方向」という。）へ移動する虞）がある。電子が面方向へ移動（以下、「面内移動」という。）すると、燃料電池から取り出し得る電気エネルギーが低下するため、燃料電池の性能が低下する。したがって、燃料欠乏に起因する性能低下を抑制するという観点からは、電子の上記面内移動を防止することが有効である。電子の面内移動を防止する方策の具体例としては、上記面方向への電子の移動を防止する機能を具備するセパレータや拡散層や触媒層を備える形態の燃料電池とする、等を挙げることができる。

【 0 0 4 5 】

また、本発明に関する上記説明では、アノードに水電解触媒層が備えられる形態を例示したが、本発明の燃料電池で採用し得るアノード側の燃料欠乏対策は、これに限定されない。アノードに水電解触媒が備えられる形態とする場合、当該水電解触媒は、アノード触媒層に備えられていても良い。このほか、水電解触媒が備えられない形態であっても、例えば、アノードに備えられるカーボンを結晶性の高いカーボンとすれば、アノードに備えられるカーボンの耐食性が向上するので、アノードの材料劣化を抑制できる。

【実施例】

【 0 0 4 6 】

以下、実施例を参照しつつ、本発明の燃料電池についてさらに具体的に説明する。

10

【 0 0 4 7 】

1. 燃料電池の作製

電解質成分（例えば、N a f i o n ）を、有機溶媒（水とメタノールと2 - プロパノールとの混合液）に溶解させ、溶解した電解質成分（以下、「第1の電解質成分」という。）に白金担持カーボンを分散させることによりペースト状の触媒層（以下、「第1の触媒層」という。）を作製した。また、電解質成分を、水系溶媒（実質的に水のみを含有するもの）に溶解させ、溶解した電解質成分に白金黒粉末を分散させることによりペースト状の触媒層（以下、「第2の触媒層」という。）を作製した。その後、電解質膜（N a f i o n 1 1 2（デュボン社製））の一方の面に上記第1の触媒層を塗布し乾燥させることによりアノード触媒層を形成した。さらに、第2の触媒層を上記電解質膜の他方の面に塗布し乾燥させることによりカソード触媒層を形成し、実施例にかかるM E Aを作製した。なお、比較例にかかるM E Aは、上記電解質膜の両面に第1の触媒層を塗布し乾燥させることにより作製した。

20

【 0 0 4 8 】

さらに、上記第1の電解質成分にI r / Cを分散させたペースト状の水電解触媒層を、炭素繊維からなるカーボンペーパーにより構成されるアノード拡散層の表面へ塗布し乾燥させることにより、水電解触媒層を形成させた。このようにして得られた水電解触媒層付きアノード拡散層と、実施例にかかるM E Aのアノード触媒層とを接合させるとともに、炭素繊維からなるカーボンペーパーにより構成されるカソード拡散層（以下において、単に「カソード拡散層」という。）と、実施例にかかるM E Aのカソード触媒層とを接合させることにより、実施例にかかる接合体を作製した。そして、当該接合体の両側（アノード拡散層及びカソード拡散層の外側。以下において同じ。）へ、反応ガス流路が形成されたセパレータを配設することにより、実施例にかかる燃料電池を作製した。

30

一方、上記水電解触媒層付きアノード拡散層と、比較例にかかるM E Aのアノード触媒層とを接合させるとともに、カソード拡散層と、比較例にかかるM E Aのカソード触媒層とを接合させることにより、比較例にかかる接合体を作製した。そして、当該接合体の両側へ、反応ガス流路が形成されたセパレータを配設することにより、比較例にかかる燃料電池を作製した。

すなわち、実施例にかかる燃料電池は、アノード側の燃料欠乏対策として水電解触媒層を備えるとともに、カソード側の燃料欠乏対策として担体カーボンを備えない触媒を具備する構成とした。一方、比較例にかかる燃料電池は、アノード側の燃料欠乏対策として水電解触媒層が備えられ、カソード側には燃料欠乏対策が施されていない構成とした。

40

【 0 0 4 9 】

2. 水素欠試験

このようにして作製した実施例及び比較例にかかる燃料電池を70 に維持し、カソード側にはフル加湿の空気の供給を継続した。そして、水素欠状態模擬時には電流密度を0.2 A / c m ² とし、アノードにフル加湿の窒素を供給する状態を10分間に亘って保持した後、電流密度を0 A / c m ² とし、その後、アノードへフル加湿の水素を供給してO C Vを通常時の値まで復帰させるサイクル（以下、「水素欠サイクル」という。）を繰り返し、カソードに含まれる触媒の劣化を調べた。触媒の劣化は、水素欠サイクル後にお

50

る触媒のサイクリックボルタモグラムの水素脱離電気量から触媒の有効表面積 S_1 を求め、水素欠サイクルを実施する前の当該有効表面積 S_2 との比 ($R = S_1 / S_2$ 。以下、 R を「カソード触媒有効表面積維持率」という。) により評価した。図 3 に、評価結果を示す。図 3 の横軸は水素欠サイクル数、同縦軸はカソード触媒有効表面積維持率である。カソード触媒有効表面積維持率が高いほど、カソードに含まれる触媒が劣化していないことを意味し、当該カソード触媒有効表面積維持率が高ければ、水素欠による性能低下を抑制し得る燃料電池であるとみなすることができる。

【 0 0 5 0 】

3. 結果

図 3 に示すように、アノード側及びカソード側に燃料欠乏対策を施した実施例にかかる燃料電池は、アノード側のみに燃料欠乏対策を施した比較例にかかる燃料電池よりも、カソード触媒有効表面積維持率が 1 に近い値となった。したがって、アノード側及びカソード側に燃料欠乏対策を施す本発明の燃料電池によれば、水素欠状態からの復帰時にカソードが高電位状態に曝されても当該高電位状態下における材料劣化を抑制することができるので、燃料欠乏に起因する性能低下を抑制できることが確認された。

10

【図面の簡単な説明】

【 0 0 5 1 】

【図 1】第 1 実施形態にかかる本発明の燃料電池の一部構成例を概略的に示す断面図である。

【図 2】第 2 実施形態にかかる本発明の燃料電池の一部構成例を概略的に示す断面図である。

20

【図 3】水素欠試験結果を示す図である。

【図 4】燃料電池の一部断面を示す図である。

【図 5】燃料電池の一部断面を示す図である。

【符号の説明】

【 0 0 5 2 】

1 電解質膜

2 アノード

2 a アノード触媒層

2 b アノード拡散層

2 c 水電解触媒層

3、2 3 カソード

3 a、2 3 a カソード触媒層

3 b カソード拡散層

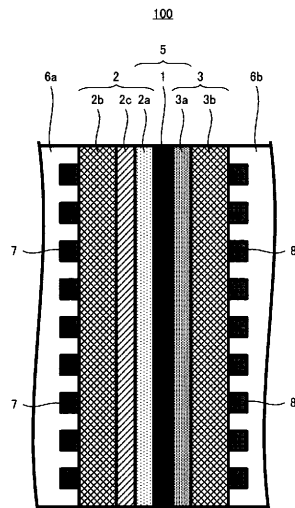
5、2 5 M E A

2 3 c I r O ₂ 含有層

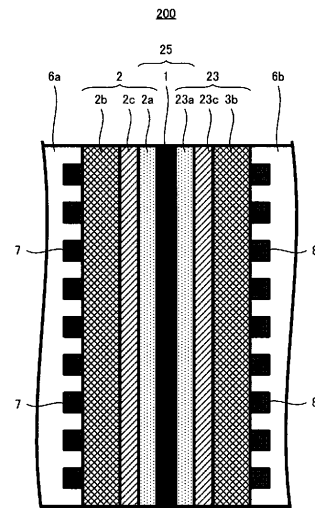
1 0 0、2 0 0 燃料電池

30

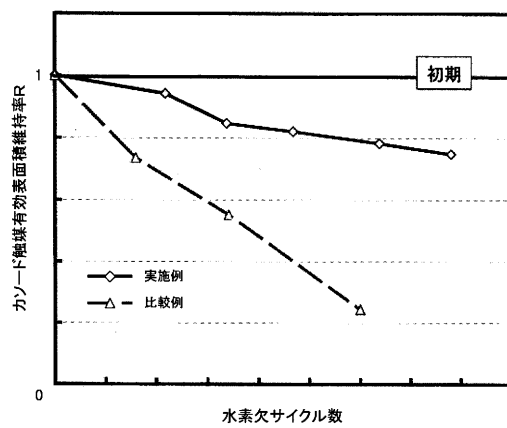
【図 1】



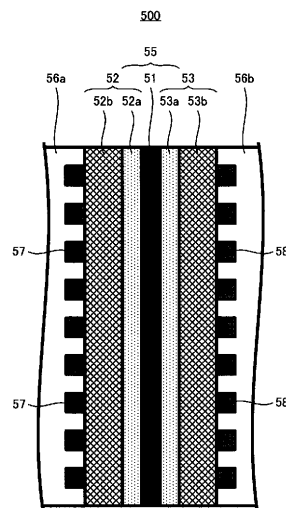
【図 2】



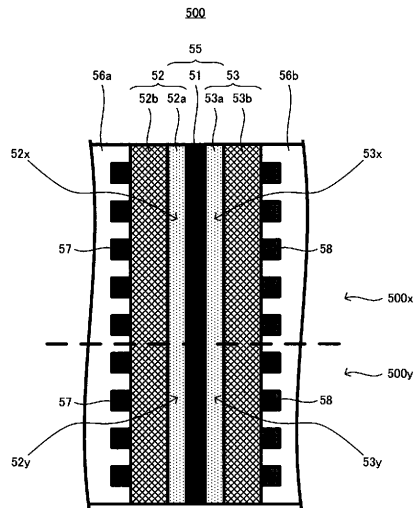
【図 3】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開2005-150085(JP,A)
特開2004-363114(JP,A)
特開2005-353408(JP,A)
特開2005-285574(JP,A)
特開2004-186050(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M	8 / 02
H01M	4 / 86
H01M	8 / 10