

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5388639号  
(P5388639)

(45) 発行日 平成26年1月15日(2014.1.15)

(24) 登録日 平成25年10月18日(2013.10.18)

(51) Int. Cl.	F 1		
HO 1 M 4/86 (2006.01)	HO 1 M 4/86	H	
HO 1 M 4/88 (2006.01)	HO 1 M 4/88	H	
HO 1 M 8/10 (2006.01)	HO 1 M 8/10		

請求項の数 10 (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2009-64680 (P2009-64680)	(73) 特許権者	000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(22) 出願日	平成21年3月17日(2009.3.17)	(74) 代理人	100126240 弁理士 阿部 琢磨
(65) 公開番号	特開2009-259797 (P2009-259797A)	(74) 代理人	100124442 弁理士 黒岩 創吾
(43) 公開日	平成21年11月5日(2009.11.5)	(72) 発明者	森田 暁 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
審査請求日	平成24年3月13日(2012.3.13)	(72) 発明者	奥村 善信 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2008-72354 (P2008-72354)	審査官	守安 太郎
(32) 優先日	平成20年3月19日(2008.3.19)		最終頁に続く
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

(54) 【発明の名称】 固体高分子型燃料電池の触媒層、膜電極接合体及び燃料電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

触媒構造体、該触媒構造体の表面の少なくとも一部に存在し官能基を有する撥水性材料からなる膜、撥水性材料からなる粒子及び電解質を含むことを特徴とする固体高分子型燃料電池触媒層。

【請求項2】

前記官能基が、シラン基、リン酸基、カルボキシル基及び水酸基から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項1に記載の固体高分子型燃料電池の触媒層。

【請求項3】

前記官能基を有する撥水性材料からなる膜および前記撥水性材料からなる粒子のいずれもフッ素樹脂からなることを特徴とする請求項1または2のいずれかに記載の固体高分子型燃料電池の触媒層。

【請求項4】

前記撥水性材料からなる粒子が、前記触媒層に、前記触媒構造体の10質量%以上60質量%以下含まれていることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載の固体高分子型燃料電池の触媒層。

【請求項5】

前記撥水性材料からなる粒子の平均粒径が、0.1 μm以上0.5 μm以下であることを特徴とする請求項1乃至4のいずれかに記載の固体高分子型燃料電池の触媒層。

【請求項6】

10

20

前記官能基を有する撥水性材料からなる膜が、前記触媒構造体の表面に  $1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  以上  $1000 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  以下存在することを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載の固体高分子型燃料電池の触媒層。

【請求項 7】

前記触媒構造体が樹枝状形状を有することを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれかの項に記載の固体高分子型燃料電池の触媒層。

【請求項 8】

触媒構造体、該触媒構造体の表面の少なくとも一部に存在しシラン基、リン酸基、カルボキシル基及び水酸基から選ばれる少なくとも 1 種の官能基を有するフッ素樹脂からなる膜、フッ素樹脂からなる粒子及び電解質を含むことを特徴とする固体高分子型燃料電池触媒層。

10

【請求項 9】

請求項 1 乃至 8 のいずれかに記載の触媒層と、高分子電解質膜とを有することを特徴とする膜電極接合体。

【請求項 10】

請求項 9 に記載の膜電極接合体、ガス拡散層、及び集電体を有す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】

20

本発明は、固体高分子型燃料電池の触媒層、それを用いた膜電極接合体および燃料電池に関するものである。

【背景技術】

【0002】

最近の携帯機器は高機能化が進み、それにより消費電力が上昇の一途を辿っている。そこで、携帯機器用電源として、高いエネルギー密度をもつ小型燃料電池への期待が高まっている。様々な方式の燃料電池がある中で特に、燃料として純水素を用いる燃料電池は出力が高くシステムを小さくできる特徴がある。携帯機器搭載用燃料電池は、様々な環境で使用される可能性があるため、温度や湿度が大きく変化した場合においても、性能に与える影響が可能な限り小さいことが望ましい。そして、携帯機器に搭載するためには燃料電池をより小型化することが必要となるため、反応ガスの供給用ポンプ等の周辺機器を極力使用せずにそれを実現することが望ましい。つまり、燃料電池セル内部の部材を設計する際には、燃料電池の使用環境の変化に柔軟に対応できるように、材料や構造を選択することが必須となる。

30

【0003】

図 2 に、一般的な燃料電池単セルの模式断面図を示す。図 2 に示すように、燃料電池は一般的に、電解質膜 21、一对の触媒層 22、一对のカーボン多孔質材料からなるガス拡散層 23、一对の反応ガス流路を持つ集電体 24、反応ガスの漏洩を防止するためのシール部材 25 を主要構成部材として、これらの部材で一つのセルが構成されている。触媒層 22 は、反応ガスである水素、空気の分解反応を促進させる役割を果たす。

40

【0004】

燃料電池の発電において、アノードに水素が供給されると、触媒により電子とプロトンが生成する。このプロトンは電解質膜 21 を通り、カソードにおいて、電子及びカソードに供給された空気中の酸素と結合し、水が生成する。生成した水が滞留し、触媒層 22 が水で埋まってしまうと、反応ガスの供給が阻害されて発電が困難な状況に陥ってしまう。したがって燃料電池において、水の管理は非常に重要であり、触媒層において生成水を効率よく排出し、反応ガスの供給を確保する必要がある。

【0005】

従来、燃料電池の触媒層の排水を促進させるために撥水性を持たせる方法としては、PTFE等のフッ素樹脂を触媒金属、電解質材料と混合して、触媒層中に分散させる方法が

50

検討されてきた。

【 0 0 0 6 】

例えば、特許文献 1 では、炭素材料と陽イオン交換樹脂と触媒金属とを含む混合物と、イオン交換基を持たないフッ素樹脂とを備えた固体高分子型燃料電池の触媒層について開示されている。この触媒層は、前記炭素材料に対するイオン交換基を持たないフッ素樹脂の比が 30 質量%以上 60 質量%以下で、触媒層の空孔率が 60 %以上 85 %以下であることを特徴としている。

【 0 0 0 7 】

また、特許文献 2 には、膜電極接合体の含水処理や液体燃料の供給により発生する、電解質膜の急激な膨張、変形を抑制する目的で、電解質膜のアノードおよびカソードを囲む部分に撥水層を形成した直接酸化型燃料電池について開示されている。

10

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 8 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 0 6 - 2 8 6 5 6 4 号公報

【 特許文献 2 】 特開 2 0 0 7 - 2 8 7 6 6 3 号公報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 9 】

しかしながら、特許文献 1 の技術は、撥水性が不十分であるという問題があった。また、特許文献 2 の技術には、液体燃料のクロスオーバー対策として、電解質膜の撥水について述べられているが、触媒層の撥水やフラッディングについては言及されていない。

20

【 0 0 1 0 】

本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであり、固体高分子型燃料電池の発電時に生成水が滞留することによるフラッディングを防止することによって、出力特性を大きく向上することができる触媒層を提供するものである。

【 0 0 1 1 】

また、本発明は、カソード側触媒層での生成水の排出を良好に実現でき、高湿度環境や長時間の発電で比較的多く水が生成される状況においても良好な発電が可能な燃料電池を提供するものである。

30

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 2 】

本発明は、触媒構造体、該触媒構造体の表面の少なくとも一部に存在し官能基を有する撥水性材料からなる膜、撥水性材料からなる粒子及び電解質を含むことを特徴とする固体高分子型燃料電池触媒層に関する。

前記官能基が、シラン基、リン酸基、カルボキシル基および水酸基から選ばれる少なくとも 1 種であることが好ましい。

前記官能基を有する撥水性材料からなる膜および前記撥水性材料からなる粒子のいずれもフッ素樹脂からなることが好ましい。

【 0 0 1 3 】

40

前記撥水性材料からなる粒子が、前記触媒層に、前記触媒構造体の 10 質量%以上 60 質量%以下含まれていることが好ましい。

前記撥水性材料からなる粒子の平均粒径が、0.1  $\mu\text{m}$ 以上 0.5  $\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

前記官能基を有する撥水性材料からなる膜が、前記触媒構造体の表面に 1  $\mu\text{g} / \text{cm}^2$  以上 1000  $\mu\text{g} / \text{cm}^2$  以下存在することが好ましい。

前記触媒構造体が樹枝状形状を有することが好ましい。

【 0 0 1 4 】

また、別の本発明は、触媒構造体、該触媒構造体の表面の少なくとも一部に存在しシラン基、リン酸基、カルボキシル基及び水酸基から選ばれる少なくとも 1 種の官能基を有す

50

るフッ素樹脂からなる膜、フッ素樹脂からなる粒子及び電解質を含むことを特徴とする固体高分子型燃料電池触媒層に関する。

【0015】

また、別の本発明は、前記触媒層と、高分子電解質膜とを有することを特徴とする膜電極接合体である。

また、別の本発明は、前記膜電極接合体と、ガス拡散層と、集電体と、を有することを特徴とする燃料電池である。

【発明の効果】

【0016】

本発明によれば、固体高分子型燃料電池の発電時に生成水が滞留することによるフラッシングを防止することによって、出力特性を向上することができる触媒層を提供することができる。

10

また、本発明は、生成水の排出を良好に実現でき、長時間発電時や高湿度環境においても良好な発電が可能な燃料電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】実施例及び比較例の燃料電池単セルの部分断面構成を示す模式図である。

【図2】一般的な燃料電池単セルの模式断面図である。

【図3】Aは触媒構造体とフッ素樹脂からなる粒子を示す表面SEM像である。Bは触媒構造体とフッ素樹脂からなる粒子を示す断面SEM像である。

20

【図4】実施例の耐久性試験前後の燃料電池出力を表すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0018】

以下、本発明を詳細に説明する。

【0019】

本発明の第一は、触媒構造体と、該触媒構造体の表面の少なくとも一部に存在し官能基を有する撥水性材料からなる膜と、撥水性材料からなる粒子と、を含むことを特徴とする固体高分子型燃料電池触媒層である。

【0020】

触媒構造体は、触媒金属を含むものであれば良い。したがって、触媒構造体は、触媒金属のみで構成されていても良く、触媒担持カーボンのように触媒とその他のもので構成されていても良い。また、触媒金属は、白金を含むことが好ましい。触媒金属が白金以外の金属を含む場合は、B、C、N、Al、Si、P、Ti、V、Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、In、Sn、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Auなどが含まれていることが好ましい。

30

【0021】

また、触媒構造体は、粒子形状、棒状形状、樹枝状形状などいずれの形状であっても良いが、樹枝状形状を有していることが好ましい。

【0022】

なお、粒子形状を有する触媒構造体は、金属塩水溶液を還元することなどにより形成することができる。樹枝状形状を有する触媒構造体は、反応性スパッタ、反応性電子ビーム蒸着、反応性イオンプレーティング等の広義の真空蒸着法によって容易に作製することができる。より具体的には、白金で構成される触媒の場合、反応性スパッタによって樹枝状形状を有する白金酸化物PtO<sub>x</sub>を形成し、還元することで触媒構造体とすることができる。

40

【0023】

触媒層は、触媒構造体と撥水性材料と電解質を含む。触媒層が電解質を含むことにより、触媒構造体近傍へのプロトンパスを確保することができる。また、電解質と撥水性材料を混合して、触媒層に添加するとより均一に撥水性材料からなる粒子を分散させることができる。市販されている電解質としては、例えば、デュポン社製の商品名ナフィオンなど

50

が挙げられる。

【0024】

撥水性材料からなる粒子は、粒径が大きいと触媒層とガス拡散層や高分子電解質膜の界面での抵抗が高くなるので、粒径の小さい物を採用することが好ましい。平均粒径が0.1 μm以上0.5 μm以下、好ましくは0.15 μm以上0.3 μm以下の粒子からなる粉末を用いることが好ましい。

【0025】

また、撥水性材料からなる粒子の添加量は、少なすぎると撥水の効果が薄れる場合があり、多すぎると抵抗が大きくなって、出力の低下が起こる場合がある。したがって、撥水性材料からなる粒子は、触媒構造体に対して10質量%以上60質量%以下、好ましくは20質量%以上50質量%以下添加して用いることが好ましい。

10

【0026】

また、触媒構造体の表面の少なくとも一部に存在し官能基を有する撥水性材料からなる膜を構成する撥水性材料も、同様の理由から、触媒構造体の触媒に対して好ましくは1 μg/cm<sup>2</sup>以上1000 μg/cm<sup>2</sup>以下、より好ましくは5 μg/cm<sup>2</sup>以上500 μg/cm<sup>2</sup>以下の範囲で添加する。

【0027】

このような粒子を構成する撥水性材料および膜を形成する官能基を有する撥水性材料は、フッ素樹脂であることが好ましい。

より具体的には、粒子を構成するフッ素樹脂としては、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、パーフルオロアルコキシルカン(PFA)、エチレン-テトラフルオロエチレンコポリマー、パーフルオロエチレン-プロペンコポリマー、ポリビニリデンフルオライド、エチレン-クロロトリフルオロエチレンコポリマーなどを用いることが好ましい。

20

【0028】

そして、膜を形成し官能基を有する撥水性材料としては、シラン基、リン酸基、カルボキシル基、水酸基から選ばれる少なくとも1種の基を有するフッ素樹脂などを用いることが好ましい。シラン基を有するフッ素樹脂としては、例えば、ノベック(住友スリーエム社製登録商標)、フルオロリンク(ソルベイソレクシス社製登録商標)等が挙げられる。リン酸基を有するフッ素樹脂としては、フルオロリンク(ソルベイソレクシス社製登録商標)等が挙げられる。カルボキシル基、水酸基を有するフッ素樹脂としては、ルミフロン(旭硝子社製登録商標)、セラルコート(セントラル硝子社製登録商標)、フロオロリンク(ソルベイソレクシス社製登録商標)等が挙げられる。

30

【0029】

また、本発明の第二は、前記本発明の第一の触媒層と、高分子電解質膜とを有するの膜電極接合体である。

また、本発明の第三は、燃料電池は、前記本発明の第二の膜電極接合体を有する燃料電池である。

【0030】

次に、本発明の燃料電池の一実施態様について詳しく説明する。

【0031】

図1は、本発明の燃料電池単セルの部分断面構成を示す模式図である。本発明の燃料電池は、電解質膜11と、電解質膜11の両面上に接して設けられた一对の触媒層12と、一对の触媒層12の各々の上に接して設けられた一对のガス拡散層13と、さらに一对のガス拡散層13の各々の上に接して設けられた一对の反応ガス流路を持つ集電体14と、反応ガスの気密性保つためのシール部材15と、酸化剤として空気を取り込むための空気取込層16を備えている。

40

【0032】

電解質膜11としては、例えば、パーフルオロスルホン酸ポリマーや炭化水素系高分子からなるイオン交換膜が用いられるが、ここで使用されるものは特に制限されない。市販されている電解質膜11としては、例えば、デュボン社製の商品名ナフィオンなどが挙げ

50

られる。

【0033】

触媒層12は、上述した本発明の触媒層である。

触媒層の製造方法の一例を説明する。まず、Ar及びO<sub>2</sub>を導入した反応性スパッタ法によって、ポリテトラフルオロエチレンシートの表面に、樹脂状構造をとる白金酸化物触媒を形成し、触媒シートを作製する。

【0034】

次に、デュポン社製の商品名ナフィオンのイオノマーと、撥水性材料からなる粒子であるポリテトラフルオロエチレンの粉末と、をイソプロピルアルコール等の有機溶媒に分散させる。そして十分に分散した溶液を触媒シートに滴下し乾燥させる。

10

【0035】

次に、触媒シートをH<sub>2</sub>雰囲気下に曝すことで、白金酸化物触媒を還元し、白金触媒シートを得る。

【0036】

次に、白金触媒シートと高分子電解質膜であるナフィオンシートを重ねて熱圧着し、ポリテトラフルオロエチレンシートからナフィオン表面に触媒層を転写することによって、膜電極接合体を作製する。最後に、膜電極接合体を、官能基を有する撥水性材料を有機溶媒に溶解した溶液に浸漬させる。そして一定時間後に引き上げて有機溶媒を蒸発させることによって、触媒層に官能基を有する撥水性材料を膜状に付着させる。

【0037】

20

粒子形状の撥水性材料の添加量は、少なすぎると撥水の効果が薄れるし、多すぎると抵抗が大きくなって出力の低下が起こるので、触媒構造体に対して10質量%以上60質量%以下添加して用いることが好ましい。膜状の撥水性材料の添加量も同様の理由から、触媒構造体に対して1 $\mu$ g/cm<sup>2</sup>以上1000 $\mu$ g/cm<sup>2</sup>以下の範囲で用いることが好ましい。

【0038】

前記撥水性材料からなる粒子が、前記触媒層に、前記触媒構造体の10質量%以上60質量%以下含まれていることが好ましい。また、前記官能基を有する撥水性材料からなる膜が、前記触媒構造体の表面に1 $\mu$ g/cm<sup>2</sup>以上1000 $\mu$ g/cm<sup>2</sup>以下存在することが好ましい。

30

【0039】

ガス拡散層13は、カーボン基材とカーボン微粒子層から形成される。

カーボン基材はカーボンペーパー、カーボンクロス、カーボンフェルトのいずれかを使用する。より水の管理をし易くするためには、カーボン基材にPTFE等の疎水性材料を含有させるのが好ましい。カーボン基材の厚みは、電気抵抗、ガス拡散性、電解質膜の保湿および強度などの見地から、150 $\mu$ m以上250 $\mu$ m以下の範囲が好ましい。

【0040】

カーボン微粒子層は、炭素材料とPTFEとを混合して、カーボン基材の表面に塗布して形成される。炭素材料としては、例えば、ファーネスブラック、アセチレンブラックなどのカーボンブラック、炭素繊維、カーボンナノチューブ、フラーレン、グラファイトなどが挙げられる。

40

【0041】

カーボン多孔質材料の導電性と撥水性の確保を考えると、炭素材料とPTFEとの混合比率は、PTFEに関して、15質量%以上45質量%以下の範囲が好ましい。使用する炭素材料の平均粒径は10nm以上50nm以下の範囲が好ましい。

【0042】

流路付き集電体14としてはステンレスに金メッキを施した金属プレートや、カーボン微粒子を樹脂で成型したプレートなどが使用できる。

【0043】

シール部材15としては、シリコンゴム、バイトンゴムなどのゴム製ガスケットや、ホ

50

ットメルトタイプの接着剤が使用可能である。

【0044】

空気取込層16としては、電子伝導性を有し、内部を空気が通ることが可能な部材を用いることができる。例えば、ニッケル等の発泡金属が使用できる。

【実施例】

【0045】

以下に、本発明の実施例について説明する。

【0046】

実施例1

まず、ポリテトラフルオロエチレン（以下PTFEと略す）シートを切り出した。次にスパッタリング装置（アルバック社製）を用いて、Ar及びO<sub>2</sub>ガスを導入して、PTFEシート表面に白金酸化物を付着させて、樹枝状白金酸化物触媒シートを作製した。そして、白金酸化物触媒シート2.24cm角に2枚切り出した。

【0047】

次にデュポン社製のナフィオンイオノマーが1質量%溶解したイソプロピルアルコール溶液に、粒子状のPTFE（平均粒径0.24μm）を水に60質量%分散させたディスページョンをPTFEが1.8質量%になるように添加した。そして、超音波を用いて10分間分散させ、ナフィオン-PTFE混合溶液を作製した。

【0048】

次に、ナフィオン-PTFE混合溶液を2.24cm角に切り出した触媒シート1枚にピペットで36μl滴下した。切り出した触媒シートのもう一枚には、PTFEの含まれていない1質量%ナフィオンイソプロピルアルコール溶液を36μl滴下した。そして2枚とも溶媒が完全に蒸発するまで放置し、それぞれカソード用触媒シート、アノード用触媒シートとした。

【0049】

PTFEシートの代わりにシリコン基板を使用したこと以外は同様に作製したカソード用触媒シートの表面と断面をSEM（走査型電子顕微鏡）で観察した。そのSEM像を図3Aおよび図3Bに示す。図3Aは表面SEM像、図3Bは断面SEM像を示す。図3Aの表面SEM像では、PTFE粒子が、触媒層表面に均一に分散しており、樹枝状触媒の隙間にはまっているものもある。図3Bの断面SEM像では、PTFE粒子は表面付近に存在していることがわかる。

触媒層上のPTFE粒子の大きさはこのようにSEMで観察することによって評価することができる。本実施例での触媒層上のPTFE粒子の平均粒径は0.26μmであった。

【0050】

次に、触媒シートをヘリウム水素混合ガス雰囲気下に入れ、白金酸化物触媒を還元し、白金触媒シートを得た。重量を測定すると白金の量は約6mg/cm<sup>2</sup>であった。PTFE粒子は約1.3mg/cm<sup>2</sup>添加したので、PTFE粒子は白金触媒構造体に対して約21.7重量%である。また、白金触媒構造体の表面積をCO吸着法によって評価したところ、20cm<sup>2</sup>/mgであった。

【0051】

次に電解質膜として4cm角のナフィオンシート（デュポン社製、NRE212）を用意し、カソード用白金触媒シートとアノード用白金触媒シートで、触媒がナフィオンと接するように挟み込み、その後ホットプレス（テスター産業社製）を使用して熱圧着し、膜電極接合体を作製した。

【0052】

次に膜電極接合体を住友スリーエム社製ノベックEGC-1720溶液に浸漬させて、すぐに溶液から引き上げて溶媒を乾燥させた。このようにして膜電極接合体Aを作製した。触媒構造体へのノベックの添加量を把握するために、白金触媒シートをノベックEGC-1720溶液に浸漬させた後に乾燥した時の重量増加を計測すると、0.9mg/cm<sup>2</sup>であった。したがって、ノベックの触媒構造体表面の存在量は7.5μg/cm<sup>2</sup>であ

10

20

30

40

50

る。

【 0 0 5 3 】

実施例 2

実施例 1 の作製方法において、住友スリーエム社製ノベック E G C - 1 7 2 0 の代わりにソルベイソレクシス社製フルオロリンク S 1 0 を使用したこと以外は膜電極接合体 A と同様に膜電極接合体 B を作製した。

【 0 0 5 4 】

実施例 3

実施例 1 の作製方法において、住友スリーエム社製ノベック E G C - 1 7 2 0 の代わりにリン酸基を持つソルベイソレクシス社製フルオロリンク T L S 5 0 0 7 を使用したこと 10  
 以外は膜電極接合体 A と同様に膜電極接合体 C を作製した。

【 0 0 5 5 】

実施例 4

実施例 1 の作製方法において、P T F E ディスパーションの代わりに粒子状のパーフルオロアルコキシアルカン ( P F A ) ( 平均粒径 0 . 1 8  $\mu$  m ) を水に 5 5 質量 % 分散させた ディスパーションを使用したこと以外は膜電極接合体 A と同様に膜接合体 D を作製した。

【 0 0 5 6 】

比較例 1

実施例 1 において、住友スリーエム社製ノベック E G C - 1 7 2 0 溶液に浸漬させなか 20  
 ったこと以外は、膜電極接合体 A と同様に膜電極接合体 E を作製した。

【 0 0 5 7 】

比較例 2

実施例 2 において、フルオロリンク S 1 0 の代わりに、官能基をもたないフッ素樹脂の溶液であるソルベイソレクシス社製フォンブリン M 0 3 を使用したこと以外は膜電極接合体 B と同様に膜電極接合体 F を作製した。

【 0 0 5 8 】

比較例 3

実施例 1 において、ナフィオン - P T F E 混合溶液を使用せずに、アノード用触媒シート、カソード用触媒シートともに P T F E の含まれていない 1 質量 % ナフィオンイソプロ 30  
 ピルアルコール溶液を 3 6  $\mu$  l 滴下したこと以外は膜電極接合体 A と同様に膜電極接合体 G を作製した。

【 0 0 5 9 】

このようにして得られた上記実施例および比較例の膜電極接合体を燃料電池セルに用いて、燃料電池評価を行った。

【 0 0 6 0 】

膜電極接合体 A から E のカソード側に触媒層と接するようにガス拡散層として、B A S F F u e l C e l l I n c . 社製ガス拡散層 L T 1 2 0 0 N を配置し、アノード側のガス拡散層には、B A S F F u e l C e l l I n c . 社製 L T 2 5 0 0 W を配置した。そして、カソードガス拡散層の外側にニッケル - クロム合金の発泡金属を配置し、 40  
 空気取込層とした。さらにカソード、アノードにステンレスに金メッキを施した流路付集電体を配置し、それらの積層体を両側からステンレス製エンドプレートで挟み込み、締結用部材で固定した。

【 0 0 6 1 】

このようにして組み立てた燃料電池セルを環境試験機の中に入れ、2 5 5 0 % R T の環境条件で評価した。燃料としてアノードには水素を供給し、酸化剤はカソードの空気取込層からの空気の自然取込で測定を行った。このような条件で、電流密度を 0 A から出力電圧が 0 . 0 5 V に低下するまで 1 0 m A / c m <sup>2</sup> で増加させた時の電圧の推移で評価した。

【 0 0 6 2 】

10

20

30

40

50

実施例及び比較例の燃料電池の最大電流密度と  $0.4 \text{ mA/cm}^2$  における電圧値を表 1 に示す。

【0063】

本発明の実施例では、電流密度が  $0.575 \text{ A/cm}^2$  以上に達するまで測定が可能であった。また、 $0.4 \text{ A/cm}^2$  における電圧値が比較例よりも高いことが分かる。これは高電流密度において生成水の量が増加した場合でも、生成水を円滑に排出できているために、生成水の滞留によって空気の取込が妨げられていないことを示すものである。この結果から、特に、生成水の量が増加する高電流密度領域において、それぞれのフッ素樹脂を単独で使用した比較例や官能基を持たないフッ素樹脂を使用した比較例より燃料電池性能が優れていることが分かった。

10

【0064】

【表 1】

表 1

	最大電流密度 ( $\text{A/cm}^2$ )	$0.4 \text{ A/cm}^2$ の電圧値 (V)
実施例 1	0.588	0.663
実施例 2	0.580	0.649
実施例 3	0.575	0.642
実施例 4	0.586	0.640
比較例 1	0.505	0.601
比較例 2	0.513	0.600
比較例 3	0.484	0.545

20

【0065】

また、本発明の触媒層を用いた膜電極接合体 A を搭載した燃料電池は長時間の連続発電をした場合においても、劣化が極めて少ないことが分かった。連続発電試験は、 $7.5 \text{ V}$  の定電圧で 10 分間発電と OCV の状態で 10 分間を交互に繰り返して行った。そして、37 時間試験後、100 時間試験後、150 時間試験後に、電流密度を  $0 \text{ A}$  から出力電圧が  $0.05 \text{ V}$  に低下するまで  $10 \text{ mA/cm}^2$  で増加させた時の電圧の推移をそれぞれ測定した。測定においてガス流量をカソード側に空気を  $2000 \text{ ccm}$ 、アノード側に水素を  $500 \text{ ccm}$  の一定流量とした。その測定結果を図 4 に示す。

【0066】

図 4 から 150 時間後においても、電流 - 電圧特性はほとんど変化していないことが分かる。従って、本発明の触媒層は燃料電池に搭載し、長時間使用した場合でも、劣化が少なく、耐久性に優れた燃料電池を提供することができる。

30

【産業上の利用可能性】

【0067】

本発明の触媒層は、燃料電池の発電時における生成水の排出を良好にし、出力を大きく向上することができるので、高湿度環境における発電や高電流密度での発電においても高い出力が得られる燃料電池の触媒層に利用することができる。

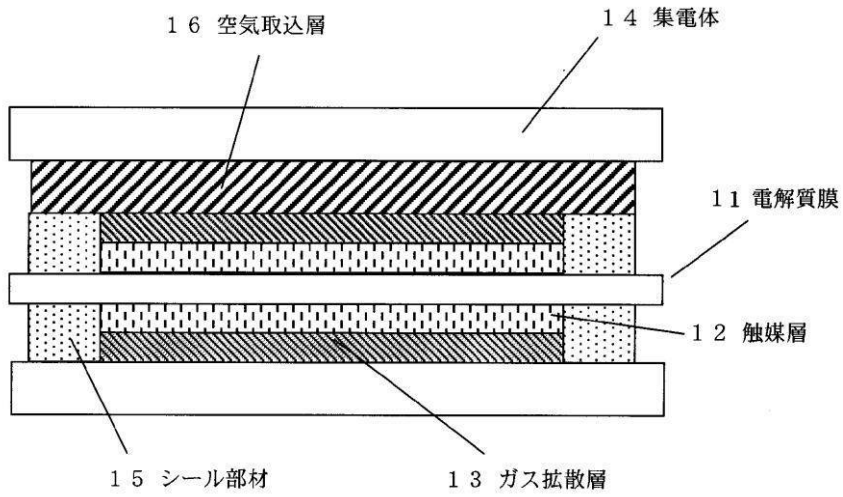
【符号の説明】

【0068】

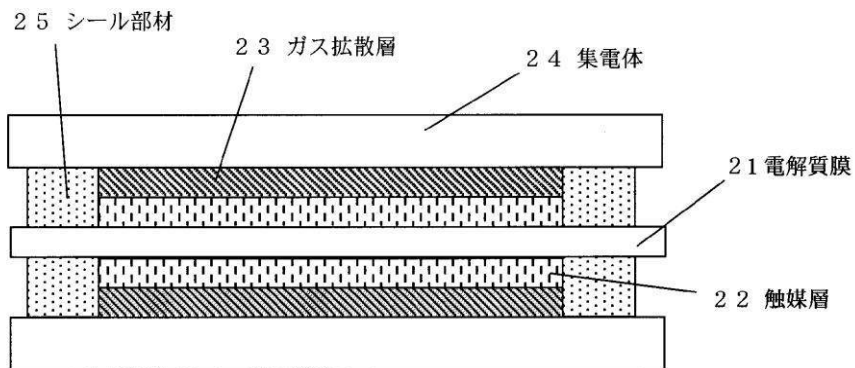
- 11、21 電解質膜
- 12、22 触媒層
- 13、23 ガス拡散層
- 14、24 集電体
- 15、25 シール部材
- 16 空気取込層

40

【図1】

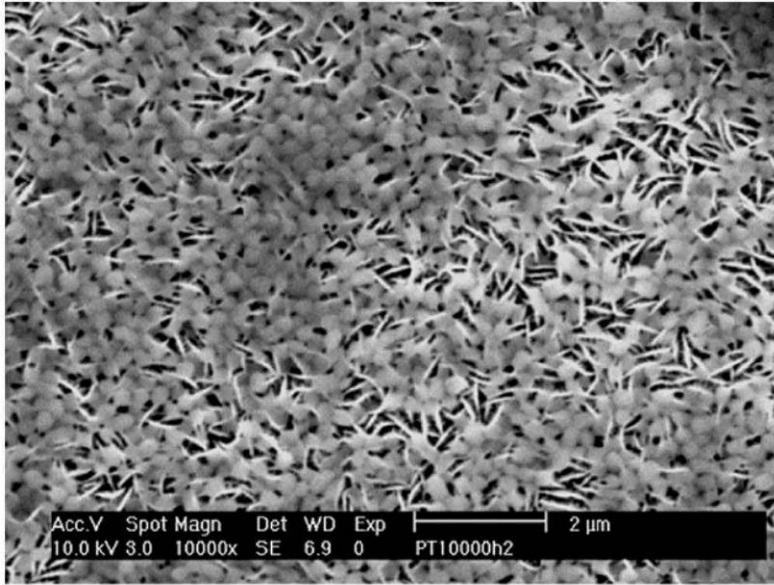


【図2】

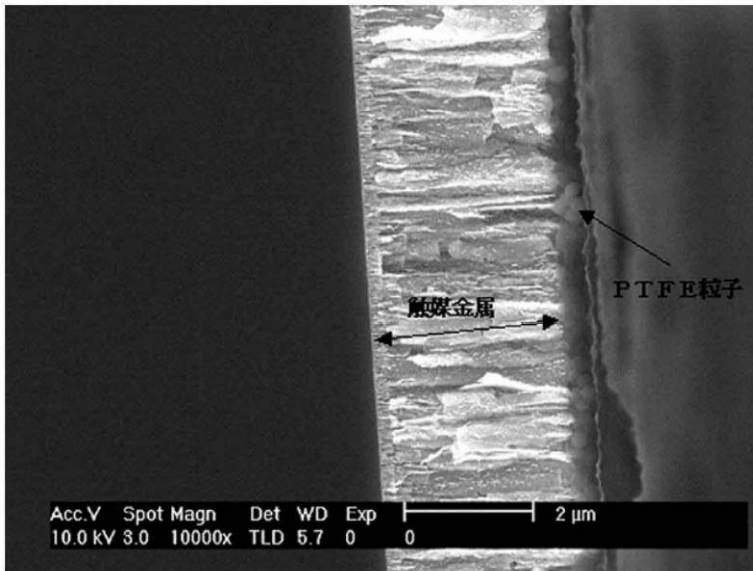


【図3】

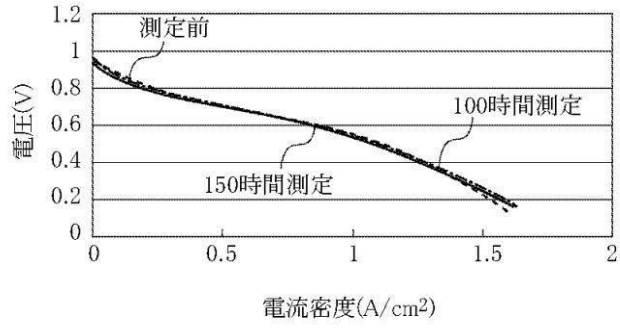
A



B



【図4】



---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2006-049278(JP,A)  
特開2007-123043(JP,A)  
特開2006-332041(JP,A)  
特開2006-156288(JP,A)  
特開2005-093217(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/86

H01M 4/88