

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-158261

(P2004-158261A)

(43) 公開日 平成16年6月3日(2004.6.3)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 8/02	HO 1 M 8/02	5HO18
HO 1 M 4/86	HO 1 M 4/86	5HO26
HO 1 M 8/10	HO 1 M 8/10	

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2002-321630 (P2002-321630)	(71) 出願人	000005326 本田技研工業株式会社 東京都港区南青山二丁目1番1号
(22) 出願日	平成14年11月5日 (2002.11.5)	(74) 代理人	100080012 弁理士 高石 橘馬
		(72) 発明者	蒲地 厚志 埼玉県和光市中央一丁目4番1号 株式会社 本田技術研究所内
		(72) 発明者	浅野 洋一 埼玉県和光市中央一丁目4番1号 株式会社 本田技術研究所内
		Fターム(参考)	5H018 AA06 EE12 EE17 HH05 5H026 AA06 CC10 EE02 EE18 HH05

(54) 【発明の名称】 プロトン伝導性材料、膜・電極接合体及び燃料電池

(57) 【要約】

【課題】プロトン伝導性に優れたプロトン伝導性材料、プロトン伝導性及び機械的強度に優れた膜・電極接合体、及び電圧降下が少なく触媒金属量を低減することができる燃料電池を提供する。

【解決手段】イオン交換基を有する高分子化合物と、硫酸担持金属酸化物とを含むプロトン伝導性材料からなる電解質膜を用いた燃料電池は、プロトン伝導性が高く、燃料電池稼働時の電圧降下が削減されるため、出力電力が向上する。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

イオン交換基を有する高分子化合物と、硫酸担持金属酸化物とを含むことを特徴とするプロトン伝導性材料。

## 【請求項 2】

請求項 1 に記載のプロトン伝導性材料において、前記硫酸担持金属酸化物の硫酸分の硫黄 (S) と、担体である金属水酸化物及び / 又は金属酸化物を構成する金属元素 (M) とのモル比 S / M が 0.0001 ~ 1.5 であることを特徴とするプロトン伝導性材料。

## 【請求項 3】

請求項 1 又は 2 に記載のプロトン伝導性材料において、前記モル比 S / M が 0.01 ~ 1 であることを特徴とするプロトン伝導性材料。 10

## 【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のプロトン伝導性材料において、前記硫酸担持金属酸化物が、ジルコニウム、チタン、鉄、錫、シリコン、アルミニウム、モリブデン、及びタンゲステンからなる群から選ばれた少なくとも 1 種の元素を含むことを特徴とするプロトン伝導性材料。

## 【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載のプロトン伝導性材料において、プロトン伝導性材料の質量を 100 質量%としたときに、前記硫酸担持金属酸化物を 0.5 ~ 50 質量%含むことを特徴とするプロトン伝導性材料。 20

## 【請求項 6】

電解質膜の両面に触媒電極が形成された膜・電極接合体において、前記電解質膜は、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のプロトン伝導性材料からなることを特徴とする膜・電極接合体。

## 【請求項 7】

請求項 6 に記載の膜・電極接合体において、前記硫酸担持金属酸化物は、前記電解質膜の少なくとも一方の面に偏在していることを特徴とする膜・電極接合体。

## 【請求項 8】

請求項 6 又は 7 に記載の膜・電極接合体において、前記触媒電極は、触媒粒子、ガス拡散層、及び請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のプロトン伝導性材料を含むことを特徴とする膜・電極接合体。 30

## 【請求項 9】

請求項 6 ~ 8 のいずれかに記載の膜・電極接合体において、前記触媒電極に含まれる硫酸担持金属酸化物は、前記触媒電極の電解質膜と接する面に偏在していることを特徴とする膜・電極接合体。

## 【請求項 10】

電解質膜の両面に触媒電極が形成された膜・電極接合体において、前記触媒電極は、触媒粒子、ガス拡散層、及び請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載のプロトン伝導性材料を含むことを特徴とする膜・電極接合体。

## 【請求項 11】

請求項 10 に記載の膜・電極接合体において、前記触媒電極に含まれる硫酸担持金属酸化物は、前記触媒電極の電解質膜と接する面に偏在していることを特徴とする膜・電極接合体。 40

## 【請求項 12】

請求項 6 ~ 11 のいずれかに記載の膜・電極接合体を用いたことを特徴とする燃料電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明はプロトン伝導性材料、それを用いた膜・電極接合体及び燃料電池に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

石油資源の枯渇化と地球温暖化等の環境問題の深刻化により、クリーンな電動機用電力源として燃料電池が注目され、広範に開発されているとともに、一部実用化もされている。特に電解質としてイオン交換樹脂膜を用いた固体高分子型燃料電池は、自動車用燃料電池等として活発に研究されている。このイオン交換樹脂膜は、膜・電極接合体(MEA)を構成し、燃料電池の性能を決める最も重要な部品の一つである。

## 【0003】

燃料電池の最も重要な性能の一つとして出力電力が挙げられる。燃料電池の起電圧は発電時に生じる電圧降下により、実際には理論起電圧の50~60%に低下するため、燃料電池の電圧としてはまだ不十分である。電圧降下の原因としては、触媒電極やその周辺部材の構造等による活性化過電圧、燃料電池の構成部材や電力を取り出す集電部の抵抗による抵抗過電圧、反応ガスの水素及び酸素の供給や反応により生成する水の影響による濃度過電圧等が挙げられる。これらの電圧降下を削減して出力電力を向上させること、さらに主要な触媒金属である白金の使用量を大幅に低減することが重要な課題となる。

10

## 【0004】

このため、燃料電池の電解質膜のプロトン伝導性を高めることにより出力電力を向上させることが検討されている(例えば、特許文献1~3参照。)。燃料電池の電解質膜としては、一般にナフィオンに代表されるパーフルオロアルキレンスルホン酸系高分子化合物等のフッ素系樹脂膜やスルホン化ポリエーテルエーテルケトンの非フッ素系樹脂膜が提案されている。また、電池内にはプロトン伝導ネットワークを形成するため電解質膜と同じプロトン伝導性材料が含まれている。これらのプロトン伝導性材料はイオン伝導性に優れ、特定の温度領域で $10^{-3} \sim 10^{-1} \text{ S/cm}$ のプロトン伝導率を示すものが開発されている。しかしながら、室温から100を超る広範囲にわたる温度領域で、安定して $10^{-1} \text{ S/cm}$ 以上の高プロトン伝導率を示す電解質膜はまだ開発されていない。

20

## 【0005】

一般に無機材料は有機材料より耐熱性に優れ、無機材料の中にはリン酸縮合型のシリカガラスのように高伝導率を示すものが知られている。このような無機材料の特性を利用して、プロトン伝導性の高い材料が提案されている。例えば、金属水酸化物に硫酸を担持することにより室温から100を超る広い温度範囲で高伝導率を示すプロトン伝導性材料が開示されている(特許文献4参照。)。しかし、このような無機材料からなるプロトン伝導性材料は極めて脆いため、燃料電池の膜・電極接合体(MEA)として用いる場合、燃料電池に加わる応力等により容易に破損するという問題が生じる。

30

## 【0006】

## 【特許文献1】

特開2002-203568号公報

## 【特許文献2】

特開2001-64417号公報

## 【特許文献3】

特開平8-264190号公報

## 【特許文献4】

特開2002-216537号公報

40

## 【0007】

## 【発明が解決しようとする課題】

従って本発明の目的は、プロトン伝導性に優れたプロトン伝導性材料、プロトン伝導性及び機械的強度に優れた膜・電極接合体、及び電圧降下が少なく触媒金属量を低減することができる燃料電池を提供することである。

## 【0008】

## 【課題を解決するための手段】

上記目的に鑑み鋭意研究の結果、本発明者らは、硫酸担持金属酸化物のプロトン伝導性に着目し、イオン交換基を有する高分子化合物と硫酸担持金属酸化物を複合化することによ

50

りプロトン伝導性に優れ、機械的強度の高いプロトン伝導性膜が得られること、このプロトン伝導性膜を電解質膜として用いるとともに、電極内のプロトン伝導成分に硫酸担持金属酸化物を用いることにより、電圧降下が低減され、出力電力の高い燃料電池が得られることを発見し、本発明に想到した。

【0009】

すなわち、本発明のプロトン伝導性材料は、イオン交換基を有する高分子化合物と、硫酸担持金属酸化物とを含むことを特徴とする。

【0010】

前記硫酸担持金属酸化物の硫酸分の硫黄(S)と、担体である金属水酸化物及び/又は金属酸化物を構成する金属元素(M)とのモル比S/Mが0.0001~1.5であるのが好ましく、0.01~1であるのが特に好ましい。前記硫酸担持金属酸化物は、ジルコニウム、チタン、鉄、錫、シリコン、アルミニウム、モリブデン、及びタングステンからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素を含むのが好ましい。また、プロトン伝導性材料に含まれる硫酸担持金属酸化物の量は、プロトン伝導性材料の質量を100質量%としたときに、0.5~50質量%であるのが好ましい。

10

【0011】

電解質膜の両面に触媒電極が形成された本発明の膜・電極接合体は、電解質膜及び/又は触媒電極に上記プロトン伝導性材料を用いる。電解質膜に上記プロトン伝導性材料を用いる場合、硫酸担持金属酸化物は電解質膜の少なくとも一方の面に偏在している構造とすることができる。触媒電極に上記プロトン伝導性材料を用いる場合、触媒電極は触媒粒子、ガス拡散層、及び上記プロトン伝導性材料を含む。触媒電極に含まれる硫酸担持金属酸化物は、触媒電極の電解質膜と接する面に偏在している構造とすることができる。上記膜・電極接合体を用いた燃料電池は発電時の電圧降下が低減され、出力電力を向上させることが可能である。

20

【0012】

【発明の実施の形態】

[1] プロトン伝導性材料

(1) 硫酸担持金属酸化物

硫酸担持金属酸化物は金属水酸化物及び/又は金属酸化物からなる担体に硫酸が担持したものである。ここで、硫酸担持金属酸化物の硫酸(SA)とは、 $H_2SO_4$ 及びその化合物に限られず、 $SO$ 、 $S_2O_3$ 、 $SO_2$ 、 $SO_3$ 、 $S_2O_7$ 、 $SO_4$ 、これらの酸化イオンを含む化合物(酸、塩等)、及びこれらの混合物を意味する。

30

【0013】

担体となる金属水酸化物及び/又は金属酸化物は、硫酸を担持することにより固体酸となるものであればよい。中でも硫酸担持金属酸化物 $SA/M \times O_y$ の酸強度が大きいジルコニウム、チタン、鉄、錫、シリコン、アルミニウム、モリブデン、及びタングステンの各酸化物を用いるのが好ましい。これらは単独で用いても2種以上を併用してもよい。

【0014】

プロトンの解離度は酸強度として表現でき、固体酸の酸強度はHammettの酸度関数 $H_0$ として表され、硫酸の場合 $H_0$ は-11.93である。本発明において固体超強酸性とは $H_0 < -11.93$ の範囲内となる性質のものをいう。高プロトン伝導率を示す硫酸担持金属酸化物は、固体超強酸性を発現する金属元素と硫酸との組み合わせが好ましく、金属元素としては、ジルコニウム、チタン、鉄、錫、シリコン及びアルミニウムからなる群から選ばれた金属元素が好ましい(K. Arata 等による「ジャーナル・オブ・ジ・アメリカン・ケミカル・ソサイエティ(Journal of the American Chemical Society)」, 1979年, 第101巻, p. 6439~)。

40

【0015】

本発明に用いる硫酸担持金属酸化物は、好ましくは金属酸化物及び/又は金属水酸化物と硫酸との反応により合成される化合物である。ただし、硫酸担持金属酸化物の合成法はこ

50

れに限るものではない。硫酸と金属酸化物又は金属水酸化物との反応を進行させるため300以上、好ましくは500以上で熱処理を施す。熱処理を施すことにより、その熱処理温度までは耐熱性が向上し、固体電解質の使用温度領域が広がる。

#### 【0016】

硫酸担持金属酸化物の硫酸分に由来する硫黄(S)と、担体である金属水酸化物及び/又は金属酸化物を構成する金属元素(M)とのモル比S/Mは、0.0001~1.5が好ましく、0.001~1がより好ましく、0.01~1の範囲内がさらに好ましい。0.01以下では担持の効果が低くなる場合があり、また1を超えるとプロトン伝導率の向上が見られないおそれがある。

#### 【0017】

プロトン伝導性材料に用いる硫酸担持金属酸化物としては、2種以上の元素からなる硫酸担持金属酸化物であってよい。この場合複合金属酸化物の硫酸担持物、又は硫酸担持金属酸化物の混合物でもよい。

10

#### 【0018】

硫酸担持金属酸化物は金属酸化物粒子(セラミックス粒子)に硫酸を担持することにより製造することができる。例えば、酸化ジルコニウム $ZrO_2$ にCaO、 $Y_2O_3$ 等を添加して作製したセラミックス粒子を硫酸処理することにより、韌性に優れたプロトン伝導性固体電解質粒子を製造することができる。

#### 【0019】

##### (2) 高分子化合物

本発明で用いる高分子化合物はイオン交換基を有する高分子化合物であり、公知のプロトン伝導性高分子化合物であってよい。例えば、パーフルオロアルキレンスルホン酸系高分子化合物(ナフィオン等)、スルホン化ポリエーテルエーテルケトン系高分子化合物、スルホン化ポリアリーレン系高分子化合物、スルホン化ポリエーテル系高分子化合物、スルホン化ポリスルフィド系高分子化合物、スルホン化ポリエーテルスルホン系高分子化合物、スルホン化ポリスルホン系高分子化合物、スルホン化ポリエーテルイミド系高分子化合物、スルホン化ポリベンズイミダゾール系高分子化合物等が挙げられる。これらは2種以上の混合物であってよい。

20

#### 【0020】

##### (3) 製造方法

本発明のプロトン伝導性材料は、上記のイオン交換基を有する高分子化合物と硫酸担持金属酸化物をミキサー等で混合して作製する。プロトン伝導性膜とする場合には、イオン交換基を有する高分子化合物を適当な溶媒に溶解し、これに硫酸担持金属酸化物粒子を添加し、十分に攪拌して均一に分散させた後支持体等に塗布して製膜するか、イオン交換基を有する高分子化合物と硫酸担持金属酸化物粒子を均一に混合した後、加熱し、軟らかくなった状態でスリットから押し出すことにより製膜することができる。硫酸担持金属酸化物粒子の含有量は、プロトン伝導性材料100質量%に対し0.5~50質量%であるのが好ましく、2~10質量%であるのがより好ましい。0.5質量%未満ではプロトン伝導性が向上せず、50質量%を超えるとプロトン伝導性材料が脆くなる。硫酸担持金属酸化物粒子は平均粒子径が0.01~5 $\mu m$ が好ましく、0.05~1 $\mu m$ がより好ましい。0.01 $\mu m$ 未満では硫酸担持金属酸化物粒子の製造が困難であり、5 $\mu m$ を超えると均一なプロトン伝導性が得られない。

30

40

#### 【0021】

##### [2] 膜・電極接合体

図1に示すように膜・電極接合体1は、触媒電極(アノード極12及びカソード極13)と電解質膜11から構成される。触媒電極は、ガス拡散層12a, 13aと触媒層12b, 13bとからなり、ガス拡散層12a, 13a上に、カーボンブラックに白金粒子又は白金合金粒子を担持してなる触媒粒子が塗布され、触媒層12b, 13bが形成される。膜・電極接合体1は、電解質膜11の両側に触媒層12b, 13bが対向するようにアノード極12とカソード極13をホットプレスして作製するか、適当な支持体に触媒層12

50

b, 13bを塗設したものを電解質膜11に転写しながら圧着した後、ガス拡散層(多孔質導電材料)12a, 13aで挟み込んで作製する。

#### 【0022】

膜・電極接合体1は、電解質膜11及び/又は触媒電極12, 13に本発明のプロトン伝導性材料を用いる。電解質膜11に用いる場合、プロトン伝導性を向上させる観点からは、硫酸担持金属酸化物が電解質膜11の少なくとも一方の面に偏在する構造であるのが好ましい。また、電解質膜11は単層に限られず、異なる膜を積層した複層膜であってもよい。複層膜の場合、例えば硫酸担持金属酸化物を含有する膜を触媒電極12, 13と接する面に用いた複層膜とすることができる。本発明のプロトン伝導性材料を電解質膜11以外の触媒電極12, 13に添加しても、電解質膜11に用いた場合と同様にプロトン伝導性を向上させることができる。その場合、硫酸担持金属酸化物は、少なくとも触媒電極の電解質膜と接する面に偏在しているのが好ましい。

10

#### 【0023】

##### [3] 燃料電池

図2は、膜・電極接合体をセパレータに組み付けた燃料電池の一例を示す。アノード極側のセパレータ21には燃料ガス流路21aが形成され、カソード極側のセパレータ23には酸化剤ガス流路23aが形成されている。またセパレータの裏側には燃料電池を冷却するための冷媒流路21b, 23bが形成されている。シール性を確保するため、電解質膜11の外縁部をセパレータ21, 23で挟圧して、各種供給ガスの混合が生じない構造になっている。各セパレータの周辺部には、シール性を有する枠材22が取り付けられており、電解質膜外縁部はシール性を有する枠材22により挟持され、これによりセパレータとの間で十分なガスシール性が確保される。燃料電池のアノード極12に水素等のガス燃料が供給され、カソード極13に酸素、空気等の酸化剤ガスが供給され、電気化学的反応の進行により電気エネルギーが発生する。燃料電池は、通常図2に示す単位燃料電池が複数積層され、燃料電池スタックとして使用される。

20

#### 【0024】

##### 【実施例】

本発明を以下の実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はそれらに限定されるものではない。

#### 【0025】

##### 実施例1

##### (1) 硫酸担持金属酸化物の作製

濃硫酸(96%)0.5gに蒸留水を加え、総質量100gの硫酸水溶液を調製した。この硫酸水溶液に酸化ジルコニウム $ZrO_2$ を20g添加し、3時間攪拌しスラリーを作製した。このスラリーを室温から5/分の昇温速度で100まで加熱し、100で3時間保持することにより水を除去した。次に1/分の昇温速度で200まで加熱し200で3時間保持することにより、白色の粉末を得た。この段階での質量減少はほとんどが水の揮発によるものであった。この白色の粉末をさらに1/分の昇温速度で500まで加熱し、500で3時間保持することにより、硫酸分の硫黄(S)と担体の酸化ジルコニウムを構成する金属元素Zrとのモル比S/Zrが0.005である硫酸担持ジルコニア( $SA/ZrO_2$ )の白色粉末を得た。得られた白色粉末の平均粒径は0.07 $\mu m$ であった。

40

#### 【0026】

##### (2) 電解質膜(プロトン伝導性膜)の作製

プロトン伝導性材料100質量%に対し、(1)で得られた硫酸担持ジルコニア( $SA/ZrO_2$ )の含有量が5質量%となるように、スルホン化ポリエーテルエーテルケトンの溶液に硫酸担持ジルコニア( $SA/ZrO_2$ )を加え、均一に分散するまでスターラーを用いて十分に混合した。得られた分散液をアプリケーションを用いてガラス板上に塗布し、乾燥して厚さ23 $\mu m$ の膜を作製した。

#### 【0027】

50

## (3) 膜・電極接合体の作製

質量比で4:6のカーボンブラック及びポリテトラフルオロエチレン(PTFE)粒子をエチレングリコールに均一に分散させてなるスラリーをカーボンペーパーの片面に塗布し、乾燥させて下地層を形成し、カーボンペーパーと下地層からなるガス拡散層を作製した。得られたガス拡散層の下地層上に触媒ペーストをスクリーン印刷し、減圧乾燥してアノード極とカソード極を作製した。触媒ペーストはカーボンブラック(ファーンズブラック)に白金粒子を白金/カーボンの質量比が1:1になるように担持して触媒粒子とし、プロトン伝導成分としてナフィオン(デュポン社製)を使用し、ナフィオンの溶液中に触媒粒子を均一に混合して作製した。次に(2)で得られた電解質膜をアノード極及びカソード極で挟んだ後、150℃で10分間ホットプレスし、膜・電極接合体を作製した。

10

【0028】

## (4) 燃料電池の作製

(1)で得られた膜・電極接合体を、外縁部にシリコン系液状シール材(枠材)が塗布された一对のセパレータで挟んで圧着した。セパレータのアノード極側に燃料ガス(水素ガス)を供給するための流路、及びカソード極側に酸化剤ガス(空気)を供給するための流路を設けた。

【0029】

## (5) 評価

得られた燃料電池を用い、電流密度を変化させたときのセル電位及びIRロスの変化を測定した。発電条件はセル出口圧力を大気圧、相対湿度をアノード、カソードともに50%RH、セル温度を80℃とした。結果を図3及び表1に示す。

20

【0030】

実施例2

カソード電極のプロトン伝導成分のナフィオンにS/Zrモル比が0.005の硫酸担持ジルコニアをプロトン伝導成分100質量%に対して5質量%になるように添加した以外、実施例1と同様にして燃料電池を作製した。実施例1と同様にして評価した結果を図3に示す。

【0031】

実施例3~8

硫酸担持ジルコニア(SA/ZrO<sub>2</sub>)のS/Zrモル比をそれぞれ0.03、0.1、0.5、0.9、1.4及び2とした以外、実施例1と同様にして燃料電池を作製した。実施例1と同様にして測定した電流密度600 mA/cm<sup>2</sup>におけるセル電位及びIRロスを表1に示し、S/Mモル比(S/Zrモル比)に対するセル電位の変化を図4に示す。

30

【0032】

実施例9~15

硫酸担持金属酸化物をそれぞれSA/TiO<sub>2</sub>、SA/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SA/SnO<sub>2</sub>、SA/SiO<sub>2</sub>、SA/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SA/MoO<sub>3</sub>、及びSA/WO<sub>3</sub>とし、S/Mモル比を0.5とした以外実施例1と同様にして燃料電池を作製した。実施例1と同様にして測定した電流密度600 mA/cm<sup>2</sup>におけるセル電位及びIRロスを表2に示し、硫酸担持金属酸化物の種類とセル電位との関係を図5に示す。

40

【0033】

実施例16~22

プロトン伝導性材料100質量%に対し、硫酸担持ジルコニア(SA/ZrO<sub>2</sub>)の含有量がそれぞれ0.5、1、2、10、30、45及び52質量%となるように、スルホン化ポリエーテルエーテルケトンに硫酸担持ジルコニア(SA/ZrO<sub>2</sub>)を加えた以外、実施例1と同様にして燃料電池を作製した。実施例1と同様にして測定した電流密度600 mA/cm<sup>2</sup>におけるセル電位及びIRロスを表3に示し、硫酸担持ジルコニア(SA/ZrO<sub>2</sub>)の含有量に対するセル電位の変化を図6に示す。

【0034】

50

### 実施例 2 3

実施例 1 と同様にして、厚さ  $5\ \mu\text{m}$  のスルホン化ポリエーテルエーテルケトンと硫酸担持ジルコニア ( $\text{SA}/\text{ZrO}_2$ ) からなる電解質膜を作製した。作製した電解質膜 2 枚の間に厚さ  $15\ \mu\text{m}$  のスルホン化ポリエーテルエーテルケトン膜を挟んで積層し、加熱ロールで加圧・加熱して厚さ  $23\ \mu\text{m}$  の複合膜を作製した。得られた複合膜を用い、実施例 1 と同様にして燃料電池を作製した。実施例 1 と同様にして測定した電流密度  $600\ \text{mA}/\text{cm}^2$  におけるセル電位及び IR ロスを表 4 に示す。

【0035】

### 実施例 2 4

カソード電極のプロトン伝導成分のナフィオンに S / Zr モル比が 0.5 の硫酸担持ジルコニア ( $\text{SA}/\text{ZrO}_2$ ) をプロトン伝導成分 100 質量% に対して 5 質量% になるように添加した以外、実施例 5 と同様にして燃料電池を作製した。実施例 1 と同様にして測定した電流密度  $600\ \text{mA}/\text{cm}^2$  におけるセル電位及び IR ロスを表 4 に示す。

10

【0036】

### 実施例 2 5

電解質膜として厚さ  $23\ \mu\text{m}$  のスルホン化ポリエーテルエーテルケトン膜を用い、カソード電極のプロトン伝導成分のナフィオンに S / Zr モル比が 0.5 の硫酸担持ジルコニアをプロトン伝導成分 100 質量% に対して 5 質量% になるように添加した以外、実施例 5 と同様にして燃料電池を作製した。実施例 1 と同様にして測定した電流密度  $600\ \text{mA}/\text{cm}^2$  におけるセル電位及び IR ロスを表 4 に示す。

20

【0037】

### 比較例 1

電解質膜としてスルホン化ポリエーテルエーテルケトンを使用した以外、実施例 1 と同様にして燃料電池を作製した。実施例 1 と同様にして評価した結果を図 3 及び表 1 に示す。

【0038】

### 比較例 2

プロトン伝導性材料として、プロトン伝導性材料 100 質量% に対して酸化ジルコニア ( $\text{ZrO}_2$ ) が 5 質量% となるようにスルホン化ポリエーテルエーテルケトンに対して酸化ジルコニア ( $\text{ZrO}_2$ ) を混合したのを用いた以外、実施例 1 と同様にして燃料電池を作製した。実施例 1 と同様にして測定した電流密度  $600\ \text{mA}/\text{cm}^2$  におけるセル電位及び IR ロスを表 1 に示す。

30

【0039】

【表 1】

例 No.	セル電位 (mV) 600 mA/cm <sup>2</sup>	IR ロス (mV)	硫酸担持 金属酸化物	S/M 比	含有量 (wt%)
実施例 1	470	80	SA/ZrO <sub>2</sub>	0.005	5
実施例 3	590	80	SA/ZrO <sub>2</sub>	0.03	5
実施例 4	630	80	SA/ZrO <sub>2</sub>	0.1	5
実施例 5	640	80	SA/ZrO <sub>2</sub>	0.5	5
実施例 6	630	80	SA/ZrO <sub>2</sub>	0.9	5
実施例 7	470	80	SA/ZrO <sub>2</sub>	1.4	5
実施例 8	460	80	SA/ZrO <sub>2</sub>	2	5
比較例 1	440	80	なし	—	0
比較例 2	430	80	ZrO <sub>2</sub>	0	5

10

20

【 0 0 4 0 】

【 表 2 】

例 No.	セル電位 (mV) 600 mA/cm <sup>2</sup>	IR ロス (mV)	硫酸担持 金属酸化物	S/M 比	含有量 (wt%)
実施例 5	640	80	SA/ZrO <sub>2</sub>	0.5	5
実施例 9	620	80	SA/TiO <sub>2</sub>	0.5	5
実施例 10	600	80	SA/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5	5
実施例 11	590	80	SA/SnO <sub>2</sub>	0.5	5
実施例 12	610	80	SA/SiO <sub>2</sub>	0.5	5
実施例 13	590	80	SA/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.5	5
実施例 14	540	80	SA/MoO <sub>3</sub>	0.5	5
実施例 15	590	80	SA/WO <sub>3</sub>	0.5	5

30

40

【 0 0 4 1 】

【 表 3 】

例 No.	セル電位 (mV) 600 mA/cm <sup>2</sup>	IR ロス (mV)	硫酸担持 金属酸化物	S/M 比	含有量 (wt%)
比較例 1	440	80	なし	—	0
実施例 16	460	80	SA/ZrO <sub>2</sub>	0.5	0.5
実施例 17	490	80	SA/ZrO <sub>2</sub>	0.5	1
実施例 18	590	80	SA/ZrO <sub>2</sub>	0.5	2
実施例 19	620	80	SA/ZrO <sub>2</sub>	0.5	10
実施例 20	600	80	SA/ZrO <sub>2</sub>	0.5	30
実施例 21	490	80	SA/ZrO <sub>2</sub>	0.5	45
実施例 22	—	—	SA/ZrO <sub>2</sub>	0.5	52

10

【 0 0 4 2 】

【 表 4 】

例 No.	セル電位 (mV) 600 mA/cm <sup>2</sup>	IR ロス (mV)	膜の構成
実施例 5	640	80	単層膜(膜のみに SA/ZrO <sub>2</sub> 含有)
実施例 23	620	80	複層膜(膜のみに SA/ZrO <sub>2</sub> 含有)
実施例 24	600	80	膜と電極に SA/ZrO <sub>2</sub> 含有
実施例 25	590	80	電極のみに SA/ZrO <sub>2</sub> 含有

20

30

【 0 0 4 3 】

( 評価 )

図 3 に示すように、硫酸担持金属酸化物として硫酸担持ジルコニア (SA/ZrO<sub>2</sub>) を電解質膜に用いた場合 (実施例 1)、及び硫酸担持ジルコニア (SA/ZrO<sub>2</sub>) を電解質膜と触媒電極に用いた場合 (実施例 2) は、硫酸担持金属酸化物を添加しなかった場合 (比較例 1) に比較し、IR ロスがほぼ同じであるのに対し、セル電位は低電流域から高電流域まで高い値を示した。これは硫酸担持ジルコニアを添加した場合の活性化過電圧 (膜と電極との界面での抵抗) が小さいことによる。また、表 1 に示すように硫酸担持ジルコニア (SA/ZrO<sub>2</sub>) を S/M モル比が 0.005 ~ 2 の範囲で用いた場合 (実施例 1 ~ 8)、硫酸担持金属酸化物を添加しなかった場合 (比較例 1) や金属酸化物 (ZrO<sub>2</sub>) のみ (S/M モル比 0) を添加した場合 (比較例 2) に比較し、高いセル電位を示した。

40

【 0 0 4 4 】

表 2 に示すように硫酸担持金属酸化物の金属酸化物として ZrO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SnO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MoO<sub>3</sub> 及び WO<sub>3</sub> を用いた場合、いずれも高いセル電位を示した。これらの金属酸化物を担体として用いることにより高いプロトン伝導性が得られることがわかる。

【 0 0 4 5 】

表 3 に示すようにプロトン伝導性材料の質量を 100 質量%としたときに、硫酸担持ジルコニア (SA/ZrO<sub>2</sub>) の含有量が 0.5 ~ 45 質量%の範囲で高いセル電位を示した

50

(実施例 16 ~ 21)。なお、硫酸担持ジルコニア (SA / ZrO<sub>2</sub>) の含有量が 50 質量 % を超えると成膜が困難になるため、実施例 22 ではセル電圧を測定できなかった。

【0046】

表 4 に示すように、膜・電極接合体は、電解質膜 (単層膜又は複層膜) のみに硫酸担持金属酸化物を含有する構成 (実施例 23)、触媒電極のみに硫酸担持金属酸化物を含有する構成 (実施例 25)、及び電解質膜と触媒電極の両方に硫酸担持金属酸化物を含有する構成 (実施例 24) のいずれも高いセル電圧を示した。

【0047】

【発明の効果】

上記の通り、本発明のプロトン伝導性材料は、イオン交換基を有する高分子化合物と硫酸担持金属酸化物とを含むので、高いプロトン伝導性を有する。そのため燃料電池に用いた場合に、電圧降下を削減し出力電力を向上させることが可能である。

10

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の膜・電極接合体 (MEA) の一例を示す概略断面図である。

【図 2】本発明の膜・電極接合体 (MEA) を一対のセパレータで挟持した状態を示す概略断面図である。

【図 3】実施例 1、2 及び比較例 1 の燃料電池を用いたときの電流密度に対するセル電位及び IR ロスの変化を示すグラフである。

【図 4】実施例 3 ~ 8 の燃料電池を用いたときの硫酸担持ジルコニア (SA / ZrO<sub>2</sub>) の S / Zr モル比に対するセル電位の変化を示すグラフである。

20

【図 5】実施例 9 ~ 15 の燃料電池を用いたときの硫酸担持金属酸化物の種類とセル電位との関係を示すグラフである。

【図 6】実施例 16 ~ 22 の燃料電池を用いたときの硫酸担持ジルコニア (SA / ZrO<sub>2</sub>) の含有量に対するセル電位の変化を示すグラフである。

【符号の説明】

1・・・膜・電極接合体 (MEA)

11・・・電解質膜

12・・・アノード電極

12a・・・ガス拡散層

12b・・・触媒層

30

13・・・カソード電極

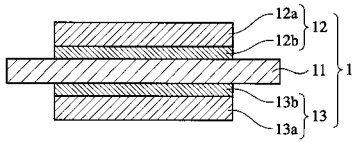
13a・・・ガス拡散層

13b・・・触媒層

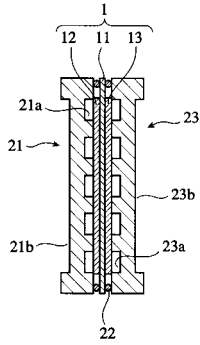
21, 23・・・セパレータ

22・・・シール材 (枠材)

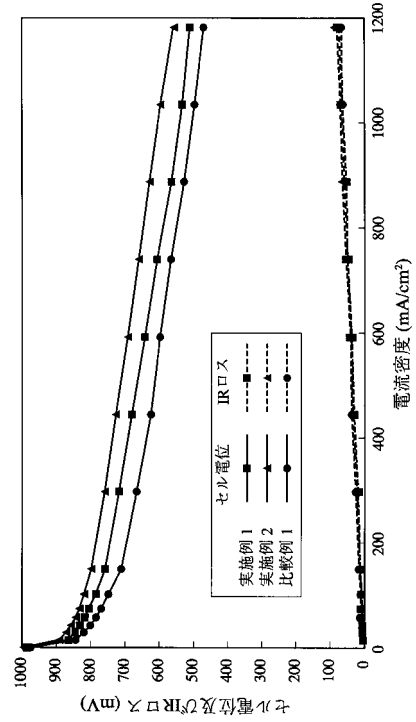
【 図 1 】



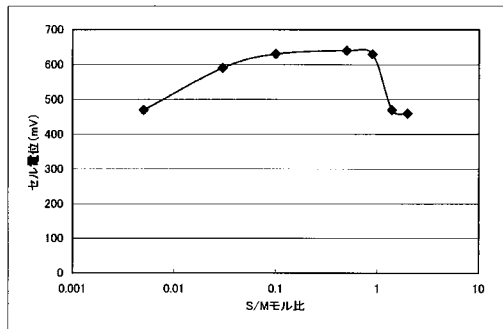
【 図 2 】



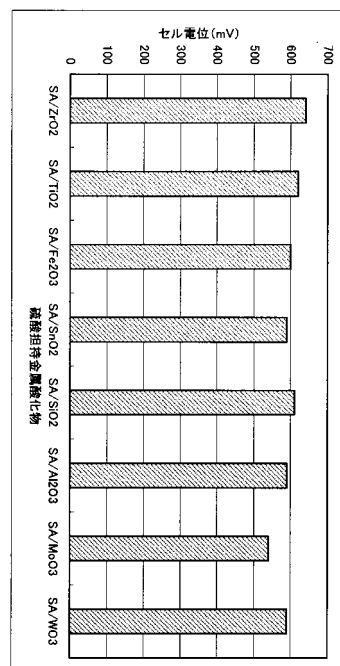
【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】

