

(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2005-235437

(P2005-235437A)

(43) 公開日 平成17年9月2日(2005.9.2)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/86	HO 1 M 4/86 M	5 HO 1 8
HO 1 M 4/90	HO 1 M 4/90 M	5 HO 2 6
HO 1 M 4/92	HO 1 M 4/90 X	
HO 1 M 8/10	HO 1 M 4/92	
	HO 1 M 8/10	
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 10 頁)		

(21) 出願番号 特願2004-40103 (P2004-40103)

(22) 出願日 平成16年2月17日 (2004.2.17)

(71) 出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1

番地の1

(71) 出願人 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 100081776

弁理士 大川 宏

(72) 発明者 竹下 朋洋

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1

番地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72) 発明者 三浦 房美

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1

番地の1 株式会社豊田中央研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体高分子型燃料電池用電解質膜電極接合体および固体高分子型燃料電池

(57) 【要約】

【課題】 電池内で生成された過酸化物を効率よく分解し、電極および電解質膜の劣化抑制効果が高い固体高分子型燃料電池用電解質膜電極接合体を提供する。

【解決手段】 固体高分子型燃料電池用電解質膜電極接合体を、イオン導電性を有する電解質膜と、該電解質膜の両側に設けられた一対の電極と、を備えて構成し、該一対の電極の少なくとも一方に、過酸化物を分解する過酸化物分解触媒を濃度差をつけて配置する。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

イオン導電性を有する電解質膜と、該電解質膜の両側に設けられた一对の電極と、を備え、

前記一对の電極の少なくとも一方に、過酸化物を分解する過酸化物分解触媒が濃度差をもって配置されることを特徴とする固体高分子型燃料電池用電解質膜電極接合体。

【請求項 2】

前記過酸化物分解触媒は、前記電極の厚さ方向に濃度差をもって配置される請求項 1 に記載の固体高分子型燃料電池用電解質膜電極接合体。

【請求項 3】

前記過酸化物分解触媒は、前記電解質膜側に向かって濃度値が増加するよう配置される請求項 2 に記載の固体高分子型燃料電池用電解質膜電極接合体。

【請求項 4】

前記電解質膜と前記過酸化物分解触媒が配置された電極との界面付近における該過酸化物分解触媒の濃度は、1 w t % 以上 8 w t % 以下である請求項 3 に記載の固体高分子型燃料電池用電解質膜電極接合体。

【請求項 5】

前記一对の電極は、水素を含む燃料ガスが供給される燃料極と、酸素を含む酸化剤ガスが供給される酸素極と、からなり、

該酸素極に前記過酸化物分解触媒が配置される請求項 1 に記載の固体高分子型燃料電池用電解質膜電極接合体。

【請求項 6】

前記過酸化物分解触媒は、金属、金属酸化物、金属リン酸塩、金属フッ化物、大環状金属錯体から選ばれる一種以上である請求項 1 に記載の固体高分子型燃料電池用電解質膜電極接合体。

【請求項 7】

前記過酸化物分解触媒は、Ru、Ag、RuO₂、WO₃、CeO₂、Fe₃O₄、CePO₄、CrPO₄、AlPO₄、FePO₄、CeF₃、FeF₃、フェーポルフィリン、コーポルフィリン、ヘム、カタラーゼから選ばれる一種以上である請求項 1 に記載の固体高分子型燃料電池用電解質膜電極接合体。

【請求項 8】

請求項 1 に記載の固体高分子型燃料電池用電解質膜電極接合体を備えた固体高分子型燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、固体高分子型燃料電池に関し、特に固体高分子型燃料電池に用いられる電解質膜電極接合体に関する。

【背景技術】

【0002】

ガスの電気化学反応により電気を発生させる燃料電池は、発電効率が高く、排出されるガスがクリーンで環境に対する影響が極めて少ない。そのため、近年、発電用、低公害の自動車用電源等、種々の用途が期待されている。

【0003】

なかでも、固体高分子型燃料電池は、80℃程度の低温で作動させることができ、大きな出力密度を有する。固体高分子型燃料電池は、通常、プロトン導電性のある高分子膜を電解質とする。電解質となる高分子膜（電解質膜）の両側にそれぞれ燃料極、酸素極となる一对の電極が設けられ電解質膜電極接合体（MEA）が構成される。この電解質膜電極接合体をセパレータで挟持した単セルが発電単位となる。そして、水素や炭化水素等の燃料ガスを燃料極に、酸素や空気等の酸化剤ガスを酸素極にそれぞれ供給し、ガスと電解質

10

20

30

40

50

と電極との三相界面における電気化学反応により発電を行う。

【0004】

しかし、固体高分子型燃料電池は、長期間の運転により、電池性能が低下してしまうという問題を有する。電池性能の低下の原因としては、例えば、電解質膜や電極の劣化が挙げられる。固体高分子型燃料電池の運転時には、酸素極において、水素と酸素とから水が生成される。しかし、運転条件等によっては、酸素極における酸素の還元が2電子反応で止まってしまい、過酸化水素 (H_2O_2) が生成されることがある。生成された過酸化水素は、例えば、金属イオン等の存在下でラジカル分解する。その過酸化水素ラジカルにより、電解質膜や電極が損傷を受け劣化すると考えられる。

【0005】

また、電解質膜の多くは、炭化水素系材料あるいはフッ素系材料からなる高分子膜である。従来、フッ素系電解質膜は、過酸化水素等の過酸化物によりほとんど損傷を受けないと考えられてきた。しかし、種々検討を重ねた結果、フッ素系電解質膜であっても、過酸化物により損傷を受ける場合があるということがわかった。この場合、過酸化物によりC-F結合が分解されるため、フッ酸等が生じる問題がある。

【0006】

過酸化物による電解質膜等の劣化を抑制し、燃料電池の耐久性を向上させる試みとして、例えば、ルテニウム、マンガン、コバルト等の金属、若しくはそれらの酸化物等を、電解質膜や電極に含有させることが提案されている（例えば、特許文献1、2参照。）。

【特許文献1】特開2001-118591号公報

【特許文献2】特開2003-123777号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、上記特許文献1、2に示された手法では、含有させる金属及びその酸化物として、資源量が少なく高価な金属を用いる。そのため、資源の確保、コストの面において、実用化には問題がある。また、過酸化物の分解効果を向上させるべく、上記金属や酸化物の含有量を増加させると、電池反応が阻害されてしまうという問題もある。さらにまた、固体高分子型燃料電池の運転時には、電池内部は80℃程度の高温下、酸性雰囲気等の過酷な環境となる。このような高温かつ酸性の条件下では、含有させた金属や酸化物は溶出し易い。それ故、過酸化物の分解効果を持続させることは難しい。

【0008】

本発明は、このような実状に鑑みてなされたものであり、過酸化物を分解する過酸化物分解触媒を多量に用いることなく、電池内で生成された過酸化水素等の過酸化物を効率良く分解することができる固体高分子型燃料電池用電解質膜電極接合体を提供することを課題とする。また、その電解質膜電極接合体を用いることにより、長期間運転した場合でも、電池性能が低下し難い固体高分子型燃料電池を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明の固体高分子型燃料電池用電解質膜電極接合体は、イオン導電性を有する電解質膜と、該電解質膜の両側に設けられた一对の電極と、を備え、前記一对の電極の少なくとも一方に、過酸化物を分解する過酸化物分解触媒が濃度差をもって配置されることを特徴とする。

【0010】

本発明の電解質膜電極接合体では、電解質膜の両側にそれぞれ燃料極、酸素極となる一对の電極が配置される。この燃料極および酸素極の少なくとも一方に、過酸化物分解触媒が含まれる。

【0011】

電極において、過酸化物分解触媒は濃度差をもって配置される。ここで、「濃度差をもつ」とは、電極において過酸化物分解触媒の濃度は一定ではなく、電極の領域によって酸

10

20

30

40

50

化物分解触媒の濃度が異なることを意味する。濃度差は、電極の厚さ方向にあってもよく、電極の面方向にあってもよい。

【0012】

例えば、過酸化化物分解触媒を、過酸化化物が多く生成すると予想される領域には、その濃度が高くなるよう配置し、そうでない領域には、その濃度が低くなるよう配置する。このように配置することで、過酸化化物分解触媒を増量することなく、効果的に過酸化化物を分解することができる。また、過酸化化物分解触媒を、電解質膜と電極との界面付近に、その濃度が高くなるよう配置すると、生成した過酸化化物の電解質膜への拡散を、効果的に抑制することができる。

【0013】

このように、本発明の電解質膜電極接合体では、電極に配置される過酸化化物分解触媒の濃度分布を調整することにより、過酸化化物の生成、拡散状態に応じて、過酸化化物を効率的に分解、無害化することができる。それ故、使用する過酸化化物分解触媒が少量であっても、電極および電解質膜の劣化抑制効果は高い。また、本発明の電解質膜電極接合体は、少量の過酸化化物分解触媒で、効率良く過酸化化物を分解することができるため、コスト面でも実用的である。

【0014】

本発明の固体高分子型燃料電池は、上記本発明の電解質膜電極接合体を備えることを特徴とする。すなわち、本発明の固体高分子型燃料電池では、運転時に過酸化化物が生成しても、過酸化化物は過酸化化物分解触媒により速やかに分解される。そのため、運転時における電解質膜や電極の劣化が少なく、長期間運転した場合でも電池性能の低下は少ない。

【発明の効果】

【0015】

本発明の固体高分子型燃料電池用電解質膜電極接合体では、一对の電極の少なくとも一方に、過酸化化物を分解する過酸化化物分解触媒が濃度差をもって配置される。そのため、過酸化化物の生成、拡散状態に応じて、過酸化化物を効率的に分解、無害化することができる。したがって、本発明の電解質膜電極接合体を備えた固体高分子型燃料電池では、電極や電解質膜の劣化が少なく、長期間運転した場合でも電池性能の低下は少ない。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

以下に、本発明の固体高分子型燃料電池用電解質膜電極接合体および固体高分子型燃料電池の実施形態を説明する。なお、本発明の固体高分子型燃料電池用電解質膜電極接合体および固体高分子型燃料電池は、下記の実施形態に限定されるものではない。本発明の固体高分子型燃料電池用電解質膜電極接合体および固体高分子型燃料電池は、本発明の要旨を逸脱しない範囲において、当業者が行い得る変更、改良等を施した種々の形態にて実施することができる。

【0017】

〈固体高分子型燃料電池用電解質膜電極接合体〉

本発明の電解質膜電極接合体は、イオン導電性を有する電解質膜と、該電解質膜の両側に設けられた一对の電極と、を備え、前記一对の電極の少なくとも一方に、過酸化化物を分解する過酸化化物分解触媒が濃度差をもって配置される。

【0018】

一般に、一对の電極、つまり、燃料極および酸素極は、それぞれ触媒層と拡散層とから構成される。触媒層は、電気化学反応の反応場であり、カーボンに担持された白金等の電極触媒と高分子電解質とを含む。拡散層は、触媒層への反応ガスの供給と、触媒層との間で電子の授受を行う役割を果たし、カーボクロス等の多孔質材料からなる。電解質膜の両表面には、それぞれ各電極の触媒層が形成され、各々の触媒層の表面には、拡散層が積層される。

【0019】

この場合、過酸化化物分解触媒は、電極を構成する触媒層に配置されることが望ましい。

10

20

30

40

50

過酸化合物分解触媒を触媒層に配置することで、生成した過酸化合物を速やかに分解することができることに加え、隣接する電解質膜への過酸化合物の拡散も効果的に抑制することができる。

【0020】

また、過酸化合物分解触媒は、燃料極および酸素極のいずれか一方に配置されていてもよく、あるいは両方に配置されていてもよい。特に、生成した過酸化合物を速やかに分解するという観点から、過酸化合物分解触媒を酸素極に配置することが望ましい。

【0021】

過酸化合物分解触媒は、電極において濃度差をもって配置される。濃度差は、電極の厚さ方向であってもよく、電極の面方向であってもよい。濃度差の付け方は、特に限定されるものではなく、過酸化合物の生成、拡散状態に応じて、適宜調整すればよい。例えば、電極の厚さ方向あるいは面方向において、濃度が段階的に変化するよう、濃度差を階段状につけてもよく、濃度が略連続的に変化するような濃度勾配をもたせてもよい。また、ある領域にのみ過酸化合物分解触媒を配置して、過酸化合物分解触媒を配置しない他の領域との濃度差をつけてもよい。

【0022】

なかでも、過酸化合物分解触媒を電極の厚さ方向に濃度差をもって配置することが望ましい。この場合、電解質膜側に向かって濃度値が増加する態様がより望ましい。電極の電解質膜側に過酸化合物分解触媒を多く配置することで、電解質膜への過酸化合物の拡散を、より効果的に抑制することができる。

【0023】

また、上記態様において、電解質膜と電極との界面付近における過酸化合物分解触媒の濃度は、過酸化合物分解触媒の種類や、供給されるガスの加湿の程度にもよるが、1wt%以上であることが望ましい。1wt%未満の場合には、過酸化合物の分解効果および電解質膜への拡散抑制効果が小さいからである。3wt%以上であるとより好適である。一方、電極における電気化学反応への影響を考慮すると、過酸化合物分解触媒の濃度は、8wt%以下であることが望ましい。5wt%以下であるとより好適である。これら過酸化合物分解触媒の濃度値は、過酸化合物分解触媒を電極の触媒層に配置した場合には、触媒層の全体重量を100wt%とした場合の過酸化合物分解触媒の重量割合である。

【0024】

電極における過酸化合物分解触媒の濃度差の有無は、例えば、電極をSIMS（二次イオン質量分析装置）により測定することで、あるいは、電極断面をEPMA（電子線マイクロアナリシス法）により測定することで、確認することができる。

【0025】

過酸化合物分解触媒は、過酸化合物を分解する触媒作用を有するものであれば、特に限定されるものではない。例えば、金属、金属酸化物、金属リン酸塩、金属フッ化物、大環状金属錯体等が挙げられる。これらから選ばれる一種を単独で用いるか、あるいは二種以上を併用すればよい。なかでも、金属としてはRu、Ag等、金属酸化物としてはRuO₂、WO₃、CeO₂、Fe₃O₄等、金属リン酸塩としてはCePO₄、CrPO₄、AlPO₄、FePO₄等、金属フッ化物としてはCeF₃、FeF₃等、大環状金属錯体としてはフェーポルフィリン、コーポルフィリン、ヘム、カタラーゼ等が好適である。特に、過酸化合物の分解性能が高いという理由から、RuO₂、CePO₄を用いるとよい。

【0026】

本発明の電解質膜電極接合体の作製方法は、特に限定されるものではないが、例えば、以下の方法により簡便に作製することができる。

【0027】

第一の方法は、触媒層を形成するための触媒インクに、過酸化合物分解触媒を混合する方法である。まず、電極触媒と高分子電解質とを水やアルコール等の溶媒に分散させた触媒インクに、過酸化合物分解触媒を適宜混合し、過酸化合物分解触媒の濃度の異なる種々の触媒インクを調製する。次いで、調製した種々の触媒インクを、ドクターブレード法、スプレ

10

20

30

40

50

一法、スピンコート法等により電解質膜の表面に重ね塗りし、厚さ方向に過酸化水素分解触媒濃度の異なる触媒層を、電解質膜表面に形成する。

【0028】

また、上記調製した種々の触媒インクを、P T F E製シートの表面に重ね塗りし、厚さ方向に過酸化水素分解触媒濃度の異なる触媒層を、該シート表面に形成する。次いで、シート表面に形成された触媒層を、電解質膜の表面にホットプレス等により圧着する。圧着後、シートを剥離して、厚さ方向に過酸化水素分解触媒濃度の異なる触媒層を、電解質膜表面に形成する。

【0029】

第二の方法は、触媒層形成用粉末に、過酸化水素分解触媒を混合する方法である。まず、電極触媒と高分子電解質とからなる触媒層形成用粉末に、過酸化水素分解触媒を適宜混合し、過酸化水素分解触媒の濃度の異なる種々の触媒層形成用粉末を調製する。次いで、調製した種々の触媒層形成用粉末を、金属製支持体に順次静電塗布し、あるいは、コロナ放電等により順次付着させ、厚さ方向に過酸化水素分解触媒濃度の異なる触媒層を、金属製支持体表面に形成する。次いで、金属製支持体表面に形成された触媒層を、電解質膜の表面にホットプレス等により圧着する。圧着後、金属製支持体を剥離して、厚さ方向に過酸化水素分解触媒濃度の異なる触媒層を、電解質膜表面に形成する。

【0030】

第三の方法は、加水分解処理、湿式通電処理、スパッタ法、C V D（化学気相成長法）等により、過酸化水素分解触媒を電極の触媒層に配置する方法である。例えば、過酸化水素分解触媒として、金属酸化物、金属リン酸塩、金属フッ化物を用いる場合、加水分解処理では、まず、過酸化水素分解触媒を構成する金属の塩を水に溶解した金属塩水溶液を、触媒層と接触させる。次いで、その触媒層に酸溶液を接触させて加水分解すればよい。なお、金属塩は、水への溶解度が高い塩として、硝酸塩、硫酸塩、塩化物等が好適である。また、過酸化水素分解触媒として、金属を用いる場合、該金属の塩を水に溶解した金属塩水溶液を、触媒層と接触させる。そして、その触媒層に過酸化水素、ヒドラジン、ビタミンC、蔗糖等の還元剤を接触させて、金属に還元すればよい。

【0031】

湿式通電処理では、電解質膜の表面に触媒層が形成された電解質膜電極接合体前駆体を電解用電極の少なくとも一方として、過酸化水素分解触媒を構成する金属の塩を含む所定の溶液中で通電することにより、該前駆体表面に過酸化水素分解触媒を析出させればよい。

【0032】

以上説明した方法等により、過酸化水素分解触媒を含む触媒層を電解質膜の表面に形成した後、拡散層となるカーボクロス等を、両極それぞれの触媒層の表面にホットプレス等により圧着し、電解質膜電極接合体とすればよい。

【0033】

なお、本発明の電解質膜電極接合体では、電解質膜の種類は特に限定されるものではない。例えば、全フッ素系スルホン酸膜、全フッ素系ホスホン酸膜、全フッ素系カルボン酸膜、含フッ素炭化水素系グラフト膜、全炭化水素系グラフト膜、全芳香族膜等を用いることができる。また、P T F E、ポリイミド等の補強材を含む、機械的特性を強化した複合高分子膜を用いてもよい。特に、耐久性等を考慮した場合には、全フッ素系の高分子膜を用いることが望ましい。なかでも、電解質としての性能が高いという理由から、全フッ素系スルホン酸膜を用いることが望ましい。全フッ素系スルホン酸膜の一例として、「ナフィオン」（登録商標、デュポン社製）、「アシプレックス」（登録商標、旭化成株式会社製）、「フレミオン」（登録商標、旭硝子株式会社製）等が挙げられる。

【0034】

〈固体高分子型燃料電池〉

本発明の固体高分子型燃料電池は、上記本発明の電解質膜電極接合体を備える。例えば、本発明の電解質膜電極接合体を、セパレータを介して複数個積層させて構成すればよい。電解質膜電極接合体を挟持するセパレータとしては、集電性能が高く、酸化水蒸気雰囲気

気下でも比較的安定な焼成カーボン、成形カーボンや、ステンレス材料の表面に貴金属や炭素材料を被覆したもの等を用いればよい。

【実施例】

【0035】

上記実施形態に基づいて、電極の触媒層に、厚さ方向に濃度差をもつよう過酸化物分解触媒を配置して、電解質膜電極接合体を作製した。作製した電解質膜電極接合体を用いて電池反応を行い、電解質膜および電極の劣化の程度を調査した。以下、順に説明する。

【0036】

〈電解質膜電極接合体の作製〉

(1) 実施例1の電解質膜電極接合体

過酸化物分解触媒として CePO_4 を用い、電解質膜電極接合体（以下、適宜「MEA」と称す。）を作製した。まず、 CePO_4 を含まない触媒インクを調製した。カーボンに担持された白金触媒（Pt/C触媒、白金担持率60wt%）に、蒸留水、エタノール、プロピレングリコール、ナフィオン溶液（22wt%、デュポン社製）を加え、超音波ホモジナイザーで混合して、触媒インクとした。次いで、調製した触媒インクを、テフロン（登録商標、デュポン社製、以下同じ。）製のシート表面に、ドクターブレード法により塗布した。その後、室温で乾燥させて溶媒を除去し、シート表面に、過酸化物分解触媒を含まない過酸化物分解触媒非含有層を形成した。過酸化物分解触媒非含有層の厚さは、約10 μm であった。

【0037】

次に、上記触媒インクに、所定量の CePO_4 粉末を混合し、 CePO_4 濃度が1wt%、3wt%、5wt%となる3種類の触媒インクを調製した。これら3種類の触媒インクを、 CePO_4 濃度の低い順に、上記過酸化物分解触媒非含有層の表面にスプレー塗布、乾燥させて、厚さ方向に CePO_4 濃度の異なる過酸化物分解触媒含有層を形成した。触媒インクの塗布は、各々の濃度につき5回ずつ行い、合計15回行った。過酸化物分解触媒含有層の厚さは、約10 μm であった。

【0038】

過酸化物分解触媒非含有層と過酸化物分解触媒含有層とが形成された上記シートを、電解質膜（商品名「ナフィオン」、登録商標、デュポン社製、膜厚50 μm 、以下同じ。）の一方の表面に、圧力約4.9MPa、温度約120℃でホットプレスした。その後、シートのみを剥離して、電解質膜の表面に、電解質膜側に向かって CePO_4 の濃度値が増加する触媒層を形成した。この電解質膜と触媒層との接合体を実施例1のMEAとした。なお、本実施例1のMEAにおいて、触媒層は、過酸化物分解触媒非含有層と過酸化物分解触媒含有層とから構成される。

【0039】

(2) 実施例2の電解質膜電極接合体

過酸化物分解触媒として RuO_2 を用い、MEAを作製した。まず、実施例1のMEAの作製と同様にして、 RuO_2 を含まない触媒インクを調製した。調製した触媒インクを、テフロン製のシート表面に、塗布、乾燥して、シート表面に、過酸化物分解触媒を含まない過酸化物分解触媒非含有層を形成した。過酸化物分解触媒非含有層の厚さは、約10 μm であった。

【0040】

次に、過酸化物分解触媒非含有層の表面に、Ru錯体（ $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ ）水溶液（Ruとして0.05wt%）を滴下した。その後、0.1Mのリン酸水溶液中で加水分解し、蒸留水で洗浄した。これより、シート表面には、過酸化物分解触媒非含有層の表面近傍に RuO_2 が固定された触媒層が形成された。

【0041】

この触媒層が形成されたシートを、電解質膜の一方の表面に、圧力約4.9MPa、温度約120℃でホットプレスした。その後、シートのみを剥離して、電解質膜の表面に、電解質膜との界面付近に RuO_2 を含む触媒層を形成した。この電解質膜と触媒層との接

10

20

30

40

50

合体を実施例 2 の M E A とした。なお、触媒層の断面を、E P M A により測定したところ、 RuO_2 は、触媒層と電解質膜との界面付近に固定されていることが確認された。

【0042】

(3) 比較例の電解質膜電極接合体

実施例 1 の M E A の作製で調製した触媒インク ($CePO_4$ 濃度: 3 wt %) を用いて触媒層を形成した。すなわち、 $CePO_4$ 濃度が 3 wt % の触媒インクを、テフロン製のシート表面にスプレー塗布、乾燥させて、厚さ方向に $CePO_4$ 濃度が一定の触媒層を形成した。触媒インクの塗布は 15 回行い、触媒層全体で添加された $CePO_4$ 量を、実施例 1 の M E A と同じとした。形成された触媒層の厚さは、約 10 μm であった。

【0043】

触媒層が形成された上記シートを、電解質膜の一方の表面に、圧力約 4.9 MPa、温度約 120 $^{\circ}C$ でホットプレスした。その後、シートのみを剥離して、電解質膜の表面に、一定の濃度で $CePO_4$ が含まれる触媒層を形成した。この電解質膜と触媒層との接合体を比較例の M E A とした。

【0044】

〈電解質膜等の劣化調査〉

作製した各 M E A を、耐久試験用のセルに組み込んだ。すなわち、M E A の両側に、ガス流路が形成されたカーボン製のセパレータを配置して、それを SUS 製の支持体で保持した。そして、触媒層が形成された方の電極 (酸素極) に加湿した空気を、他方の電極 (燃料極) に加湿した水素をそれぞれ供給して、24 時間作動させた。空気および水素の加湿温度は 90 $^{\circ}C$ 、流量は 100 ml/min、セルの作動温度は 90 $^{\circ}C$ とした。

【0045】

セル作動中に、酸素極および燃料極から排出された水を回収した。回収水中のフッ化物イオン (F^-) 濃度を、イオンクロマト装置 P I A - 1000 (株式会社島津製作所製) にて測定し、フッ化物イオン溶出速度 ($\mu g / (cm^2 \cdot hr)$) を求めた。フッ化物イオン溶出速度は、単位時間、単位電極面積当たりに溶出されたフッ化物イオン量であり、各電極からの回収水の量と、回収水中のフッ化物イオン濃度とから算出される。フッ化物イオン溶出速度は、電解質膜および電極の劣化の程度を示す指標となる。つまり、フッ化物イオン溶出速度が大きいほど、電解質膜等の劣化が進行していることを示す。

【0046】

図 1 に、各 M E A におけるフッ化物イオン溶出速度の測定結果を示す。図 1 に示すように、触媒層に過酸化物分解触媒の濃度差がある実施例 1、2 の M E A では、フッ化物イオン溶出速度は 0.1 $\mu g / (cm^2 \cdot hr)$ 以下と小さくなった。これに対して、過酸化物分解触媒の濃度差がない比較例の M E A では、フッ化物イオン溶出速度が 0.15 $\mu g / (cm^2 \cdot hr)$ と大きくなった。特に、実施例 1 の M E A と比較例の M E A とを比較すると、同じ量の過酸化物分解触媒を使用しても、濃度差をつけて配置した実施例 1 の M E A の方が、電解質膜等の劣化抑制効果が高いことがわかる。また、実施例 2 の M E A のように、過酸化物分解触媒を、電極と電解質膜との界面付近に配置すると、電解質膜等の劣化抑制効果が高いことがわかる。

【0047】

以上より、電極に過酸化物分解触媒が濃度差をもって配置された本発明の M E A では、電解質膜および電極の劣化が進行し難いことが確認できた。したがって、本発明の M E A を用いれば、長期間運転した場合でも電池性能の低下の少ない固体高分子型燃料電池を経済的に実現できる。

【図面の簡単な説明】

【0048】

【図 1】実施例 1、2 および比較例の M E A におけるフッ化物イオン溶出速度の測定結果を示す。

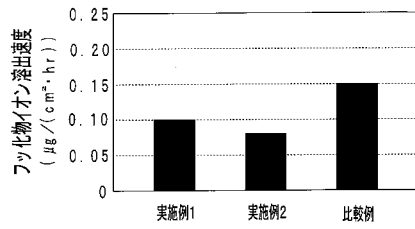
10

20

30

40

【図 1】



フロントページの続き

- (72)発明者 森本 友
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1 番地の1 株式会社豊田中央研究所内
- (72)発明者 小林 雅史
愛知県豊田市トヨタ町1 番地 トヨタ自動車株式会社内
- (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
- (72)発明者 竹内 仙光
愛知県豊田市トヨタ町1 番地 トヨタ自動車株式会社内
- Fターム(参考) 5H018 AA06 AS03 DD10 EE03 EE12
5H026 AA06