

(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2009-295341

(P2009-295341A)

(43) 公開日 平成21年12月17日(2009.12.17)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/86 (2006.01)	HO 1 M 4/86 B	5H018
HO 1 M 8/02 (2006.01)	HO 1 M 8/02 E	5H026
HO 1 M 4/88 (2006.01)	HO 1 M 4/88 K	5H027
HO 1 M 8/10 (2006.01)	HO 1 M 8/10	
HO 1 M 8/04 (2006.01)	HO 1 M 8/04 X	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2008-145926 (P2008-145926)  
 (22) 出願日 平成20年6月3日 (2008.6.3)

(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 110000028  
 特許業務法人明成国際特許事務所  
 (72) 発明者 池田 晃一郎  
 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 内山 智暁  
 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 久米井 秀之  
 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 膜電極接合体、および、燃料電池

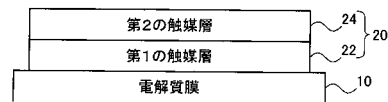
(57) 【要約】

【課題】膜電極接合体の低温環境下における耐久性、および、燃料電池の低温始動性を向上させる。

【解決手段】膜電極接合体100の少なくとも一方の触媒電極20は、第1の触媒層22と第2の触媒層24とを備える。第1の触媒層22、および、第2の触媒層24は、それぞれ、触媒（例えば、白金）とカーボンとアイオノマ（例えば、ナフィオン）とを含む。そして、第2の触媒層24におけるカーボンに対するアイオノマの重量比を、第1の触媒層22におけるカーボンに対するアイオノマの重量比よりも小さい値であって、0.4~0.75とする。

【選択図】 図1

100



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

電解質膜の両面に触媒電極を接合した膜電極接合体であって、  
 少なくとも一方の前記触媒電極は、触媒とカーボンとアイオノマとを含む第 1 および第 2 の触媒層を備え、  
 前記第 2 の触媒層における前記カーボンに対する前記アイオノマの重量比は、0.4 ~ 0.75 である、  
 膜電極接合体。

## 【請求項 2】

請求項 1 記載の膜電極接合体であって、  
 前記第 1 の触媒層は、前記電解質膜と前記第 2 の触媒層との間に配置されている、  
 膜電極接合体。

10

## 【請求項 3】

請求項 2 記載の膜電極接合体であって、  
 前記第 2 の触媒層における前記カーボンに対する前記アイオノマの重量比は、前記第 1 の触媒層における前記カーボンに対する前記アイオノマの重量比よりも小さい、  
 膜電極接合体。

## 【請求項 4】

請求項 3 記載の膜電極接合体であって、  
 前記第 2 の触媒層のイオン交換当量は、前記第 1 の触媒層のイオン交換当量よりも小さい、  
 膜電極接合体。

20

## 【請求項 5】

請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載の膜電極接合体を備える燃料電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、燃料電池に用いられる膜電極接合体、および、膜電極接合体を備える燃料電池に関するものである。

## 【背景技術】

30

## 【0002】

燃料ガスと酸化剤ガスとの電気化学反応によって発電する燃料電池がエネルギー源として注目されている。この燃料電池は、プロトン伝導性を有する電解質膜の両面に触媒電極を接合した膜電極接合体を備えている。そして、従来、膜電極接合体の構造について、種々の技術が提案されている（例えば、下記特許文献 1 ~ 4 参照）。

## 【0003】

【特許文献 1】特開 2005 - 190749 号公報

【特許文献 2】特開 2006 - 236631 号公報

【特許文献 3】特開 2006 - 244840 号公報

【特許文献 4】特開平 9 - 245802 号公報

40

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0004】

ところで、燃料電池は、一般に、屋外で使用されることが多く、様々な温度環境下に晒される。このため、膜電極接合体の触媒電極には、温度変化による膨張・収縮によって比較的大きな応力が作用し、触媒電極の劣化、損傷を招く。このような不具合は、膜電極接合体が、燃料電池による発電時に上記電気化学反応によって生成された生成水が触媒電極の内部で凍結して膨張する氷点下の低温環境下に繰り返し晒される場合に特に顕著である。また、燃料電池を氷点下の低温環境下で始動（以下、低温始動と呼ぶ）し、生成水が触媒電極の内部で凍結すると、燃料ガスや酸化剤ガスの拡散経路が閉塞され、燃料電池の低

50

温始動性の低下を招く。つまり、従来、膜電極接合体の低温環境下（氷点下）における耐久性、および、燃料電池の低温始動性が悪かった。

【0005】

しかし、上記特許文献に記載された技術では、膜電極接合体の低温環境下における耐久性、および、燃料電池の低温始動性については考慮されておらず、膜電極接合体の構造について、改善の余地があった。

【0006】

本発明は、上述の課題を解決するためになされたものであり、膜電極接合体の低温環境下における耐久性、および、燃料電池の低温始動性を向上させることを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、上述の課題の少なくとも一部を解決するために以下の形態又は適用例として実現することが可能である。

【0008】

[適用例1] 電解質膜の両面に触媒電極を接合した膜電極接合体であって、少なくとも一方の前記触媒電極は、触媒とカーボンとアイオノマとを含む第1および第2の触媒層を備え、前記第2の触媒層における前記カーボンに対する前記アイオノマの重量比は、0.4～0.75である、膜電極接合体。

【0009】

適用例1の膜電極接合体では、第2の触媒層を第1の触媒層の応力緩和層として機能させて、第1の触媒層の劣化、損傷を抑制することができる。したがって、膜電極接合体の低温環境下における耐久性を向上させることができる。また、本願発明者は、第2の触媒層におけるカーボン(C)に対するアイオノマ(I)の重量比(I/C)を、0.4～0.75とした場合に、燃料電池の低温始動時の発電継続時間、すなわち、発電開始から生成水が触媒電極の内部で凍結して発電不能になるまでの時間が長くなるのに対し、第2の触媒層におけるカーボン(C)に対するアイオノマ(I)の重量比(I/C)を、0.4～0.75以外とした場合には、燃料電池の低温始動時の発電継続時間があまり変わらない、あるいは、短くなってしまうことを実験的に見出した。つまり、適用例1の膜電極接合体によって、膜電極接合体の低温環境下における耐久性、および、燃料電池の低温始動性を向上させることができる。なお、本適用例の膜電極接合体において、第2の触媒層は、応力緩和の観点から、第2の触媒層のバルク強度または降伏強度が、第1の触媒層よりも低くなるようにすることが好ましい。また、本適用例の触媒電極の構造は、少なくとも、燃料電池による発電時に生成水が生成されるカソード側の触媒電極に適用すると効果が高い。

【0010】

[適用例2] 適用例1記載の膜電極接合体であって、前記第1の触媒層は、前記電解質膜と前記第2の触媒層との間に配置されている、膜電極接合体。

【0011】

なお、本適用例の膜電極接合体において、第1の触媒層と電解質膜との接合強度が、第1の触媒層のバルク強度よりも大きくなるようにすることが好ましい。こうすることによって、第1の触媒層と電解質膜との剥離を抑制することができる。

【0012】

[適用例3] 適用例2記載の膜電極接合体であって、前記第2の触媒層における前記カーボンに対する前記アイオノマの重量比は、前記第1の触媒層における前記カーボンに対する前記アイオノマの重量比よりも小さい、膜電極接合体。

【0013】

触媒層において、カーボンに対するアイオノマの重量比を低くすると、その気孔率が高くなり、カーボンに対するアイオノマの重量比を高くすると、その気孔率が低くなる。適用例3の膜電極接合体では、第2の触媒層における気孔率を第1の触媒層における気孔率よりも高くすることができるので、第2の触媒層から第1の触媒層へのガス拡散性を向上

10

20

30

40

50

させ、燃料電池の発電性能を向上させることができる。

【0014】

[適用例4] 適用例3記載の膜電極接合体であって、前記第2の触媒層のイオン交換当量は、前記第1の触媒層のイオン交換当量よりも小さい、膜電極接合体。

【0015】

適用例3の膜電極接合体における触媒電極の構造をカソード側の触媒電極に適用することによって、第1の触媒層から第2の触媒層へのプロトン伝導性を向上させ、燃料電池の発電性能を向上させることができる。

【0016】

本発明は、上述した種々の特徴を必ずしも全て備えている必要はなく、その一部を省略して構成することもできる。また、本発明は、上述の膜電極接合体としての構成の他、上述の膜電極接合体を備える燃料電池の発明として構成することもできる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

以下、本発明の実施の形態について、実施例に基づき以下の順序で説明する。

A．第1実施例：

B．第2実施例：

C．変形例：

【0018】

A．第1実施例：

図1は、本発明の第1実施例としての膜電極接合体100の断面構造を模式的に示す説明図である。この膜電極接合体100は、燃料ガス（例えば、水素）と酸化剤ガス（例えば、空気）との電気化学反応によって発電を行う燃料電池に用いられる。ここでは、膜電極接合体100の断面構造の一部を示した。

【0019】

ところで、燃料電池は、一般に、屋外で使用されることが多く、様々な温度環境下に晒される。このため、膜電極接合体の触媒電極には、温度変化による膨張・収縮によって比較的大きな応力が作用し、触媒電極の劣化、損傷を招く。このような不具合は、膜電極接合体が、燃料電池による発電時に上記電気化学反応によって生成された生成水が触媒電極の内部で凍結して膨張する氷点下の低温環境下に繰り返し晒される場合に特に顕著である。また、燃料電池を低温始動し、生成水が触媒電極の内部で凍結すると、燃料ガスや酸化剤ガスの拡散経路が閉塞され、燃料電池の低温始動性の低下を招く。つまり、従来、膜電極接合体の低温環境下（氷点下）における耐久性、および、燃料電池の低温始動性が悪かった。そこで、本実施例の膜電極接合体100には、膜電極接合体の低温環境下における耐久性、および、燃料電池の低温始動性を向上させるための改良が施されている。

【0020】

膜電極接合体100は、プロトン伝導性を有する電解質膜10の両面に触媒電極20を接合することによって構成されている。本実施例では、電解質膜10として、固体高分子型の電解質膜（例えば、ナフィオン（ナフィオンは登録商標））を用いるものとした。電解質膜10として、他の電解質膜を用いるものとしてもよい。

【0021】

触媒電極20は、第1の触媒層22と、第2の触媒層24とを備えている。そして、これらは、図示するように、電解質膜10側から、第1の触媒層22、第2の触媒層24の順に形成されている。なお、第1の触媒層22と電解質膜10とは、第1の触媒層22と電解質膜10との接合強度が、第1の触媒層22のバルク強度よりも大きくなるように接合されている。こうすることによって、第1の触媒層22と電解質膜10との剥離を抑制することができる。

【0022】

第1の触媒層22、および、第2の触媒層24は、それぞれ、触媒とカーボンとアイオノマトを含んでいる。そして、これらは、触媒としての白金を担持したカーボンと、電解

10

20

30

40

50

質溶液としてのナフィオン分散溶液（ナフィオンは登録商標）と、アルコールと、水とを調合してなる触媒インクを塗布することによって、それぞれ形成されている。

【0023】

なお、本実施例では、第1の触媒層22におけるカーボン（C）に対するアイオノマ（I）の重量比（I/C）は、 $I/C = 1.0$ であり、第2の触媒層24におけるカーボン（C）に対するアイオノマ（I）の重量比（I/C）は、第1の触媒層22におけるカーボンに対するアイオノマの重量比よりも小さく、 $I/C = 0.5$ であるものとした。触媒層において、I/Cの値を低くすると、その気孔率が高くなり、I/Cの値を高くすると、その気孔率が低くなる。本実施例の膜電極接合体100では、第2の触媒層24における気孔率が第1の触媒層22における気孔率よりも高いので、第2の触媒層24から第1の触媒層22へのガス拡散性を向上させ、燃料電池の発電性能を向上させることができる。また、第2の触媒層24のバルク強度を第1の触媒層22のバルク強度よりも低くし、第2の触媒層24を第1の触媒層22の応力緩和層として機能させて、第1の触媒層22の劣化、損傷を抑制することができる。また、第1の触媒層22、および、第2の触媒層24のイオン交換当量（EW：Equivalent Weight）は、ともに、 $EW = 1000$ であるものとした。以下、第2の触媒層24におけるカーボン（C）に対するアイオノマ（I）の重量比（I/C）を、 $I/C = 0.5$ とした他の理由について説明する。

10

【0024】

図2は、第2の触媒層24におけるカーボン（C）に対するアイオノマ（I）の重量比（I/C）を変化させた膜電極接合体100を燃料電池に適用して、 $-30$ （ $^{\circ}\text{C}$ ）の低温環境下で、電流値が1（A）の発電を行ったときの発電継続時間（発電開始から生成水が触媒電極20の内部で凍結して発電不能になるまでの時間）の変化を示す説明図である。

20

【0025】

図から分かるように、第2の触媒層24におけるI/Cを、 $I/C = 0.4 \sim 0.75$ 以外とした場合には、燃料電池の発電継続時間があまり変わらない、あるいは、短くなるのに対し、 $I/C = 0.4 \sim 0.75$ とした場合には、燃料電池の発電継続時間が長くなること分かる。このような実験結果から、本実施例の膜電極接合体100では、第2の触媒層24におけるI/Cを、 $I/C = 0.5$ とした。

【0026】

以上説明した第1実施例の膜電極接合体100によれば、膜電極接合体100の低温環境下における耐久性、および、燃料電池の低温始動性を向上させることができる。

30

【0027】

B．第2実施例：

図3は、本発明の第2実施例としての膜電極接合体100Aの断面構造を模式的に示す説明図である。ここでは、膜電極接合体100Aの断面構造の一部を示した。

【0028】

第2実施例の膜電極接合体100Aは、プロトン伝導性を有する電解質膜10の両面に触媒電極20Aを接合することによって構成されている。第2実施例の膜電極接合体100Aにおいても、第1実施例の膜電極接合体100と同様に、電解質膜10として、固体高分子型の電解質膜を用いるものとした。

40

【0029】

触媒電極20Aは、第1の触媒層22と、第2の触媒層24Aとを備えている。そして、これらは、図示するように、電解質膜10側から、第1の触媒層22、第2の触媒層24Aの順に形成されている。そして、第1の触媒層22におけるカーボン（C）に対するアイオノマ（I）の重量比（I/C）は、 $I/C = 1.0$ であり、第2の触媒層24Aにおけるカーボン（C）に対するアイオノマ（I）の重量比（I/C）は、第1の触媒層22におけるカーボンに対するアイオノマの重量比よりも小さく、 $I/C = 0.5$ であるものとした。また、第1の触媒層22のイオン交換当量（EW：Equivalent Weight）は、 $EW = 1000$ であり、第2の触媒層24Aのイオン交換容量（EW）は、第1の触媒層22のイオン交換当量よりも小さく、 $EW = 700$ であるものとした。

50

## 【 0 0 3 0 】

図 4 は、第 1 実施例の膜電極接合体 1 0 0、および、第 2 実施例の膜電極接合体 1 0 0 A を燃料電池に適用したときの、温度が 8 0 ( )、相対湿度が 1 0 0 ( % R H ) の環境下での発電特性を示す説明図である。

## 【 0 0 3 1 】

図から分かるように、第 1 実施例の膜電極接合体 1 0 0 を燃料電池に適用したときよりも、第 2 実施例の膜電極接合体 1 0 0 A を燃料電池に適用したときの方が発電特性に優れている。

## 【 0 0 3 2 】

以上説明した第 2 実施例の膜電極接合体 1 0 0 A によっても、第 1 実施例の膜電極接合体 1 0 0 と同様に、膜電極接合体 1 0 0 A の低温環境下における耐久性、および、燃料電池の低温始動性を向上させることができる。さらに、第 2 実施例の膜電極接合体 1 0 0 A では、第 2 の触媒層 2 4 A のイオン交換当量を、第 1 の触媒層 2 2 のイオン交換当量よりも小さくすることによって、カソード側の第 1 の触媒層 2 2 から第 2 の触媒層 2 4 A へのプロトン伝導性を第 1 実施例の膜電極接合体 1 0 0 よりも向上させ、燃料電池の発電性能を向上させることができる。

10

## 【 0 0 3 3 】

C . 変形例 :

以上、本発明のいくつかの実施の形態について説明したが、本発明はこのような実施の形態になんら限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲内において種々なる態様での実施が可能である。例えば、以下のような変形が可能である。

20

## 【 0 0 3 4 】

C 1 . 変形例 1 :

上記実施例では、第 2 の触媒層 2 4 , 2 4 A におけるカーボンに対するアイオノマの重量比を、 $I / C = 0 . 5$  としたが、本発明は、これに限られず、 $I / C = 0 . 4 \sim 0 . 7 5$  の値とすればよい。

## 【 0 0 3 5 】

C 2 . 変形例 2 :

上記実施例では、第 1 の触媒層 2 2 におけるカーボンに対するアイオノマの重量比を、 $I / C = 1 . 0$  としたが、本発明は、これに限られず、第 1 の触媒層 2 2 に要求される特性に基づいて、任意に設定可能である。なお、第 1 の触媒層 2 2 におけるカーボンに対するアイオノマの重量比は、第 2 の触媒層 2 4 , 2 4 A による応力緩和の観点から、第 2 の触媒層 2 4 , 2 4 A におけるカーボンに対するアイオノマの重量比よりも大きいことが好ましい。

30

## 【 0 0 3 6 】

C 3 . 変形例 3 :

上記第 2 実施例では、第 2 の触媒層 2 4 A のイオン交換当量を  $E W = 7 0 0$  としたが、本発明は、これに限られず、第 1 の触媒層 2 2 のイオン交換当量よりも小さい任意の値とすることができる。ただし、カソード側の第 2 の触媒層 2 4 A のイオン交換当量は、プロトン伝導性の観点からは、できるだけ小さくすることが好ましいが、イオン交換当量を小さくすると、バルク強度が低くなるので、プロトン伝導性とバルク強度とを考慮して決定される。

40

## 【 図面の簡単な説明 】

## 【 0 0 3 7 】

【 図 1 】本発明の第 1 実施例としての膜電極接合体 1 0 0 の断面構造を模式的に示す説明図である。

【 図 2 】第 2 の触媒層 2 4 におけるカーボン ( C ) に対するアイオノマ ( I ) の重量比 (  $I / C$  ) を変化させた膜電極接合体 1 0 0 を燃料電池に適用して、- 3 0 ( ) の低温環境下で、電流値が 1 ( A ) の発電を行ったときの発電継続時間の変化を示す説明図である。

50

【図3】本発明の第2実施例としての膜電極接合体100Aの断面構造を模式的に示す説明図である。

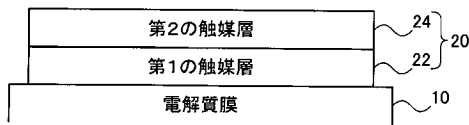
【図4】第1実施例の膜電極接合体100、および、第2実施例の膜電極接合体100Aを燃料電池に適用したときの、温度が80( )、相対湿度が100(%RH)の環境下での発電特性を示す説明図である。

【符号の説明】

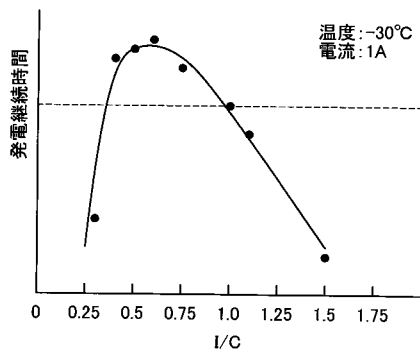
【0038】

- 100, 100A ... 膜電極接合体
- 10 ... 電解質膜
- 20, 20A ... 触媒電極
- 22 ... 第1の触媒層
- 24, 24A ... 第2の触媒層

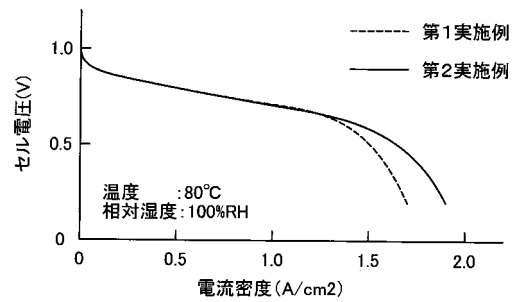
【図1】  
100



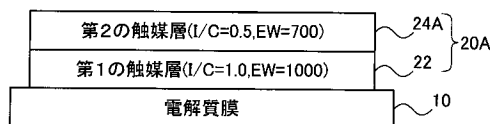
【図2】



【図4】



【図3】  
100A



フロントページの続き

Fターム(参考) 5H018 AA06 AS01 DD08 EE03 EE05 EE18 HH04 HH05  
5H026 AA06 CX04 EE05 EE18 HH00 HH03 HH05  
5H027 AA06 KK31