

(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2008-130394
(P2008-130394A)

(43) 公開日 平成20年6月5日(2008.6.5)

(51) Int.Cl.		F I			テーマコード (参考)
HO 1 M 8/02 (2006.01)		HO 1 M 8/02	P		5 H O 2 6
HO 1 M 8/10 (2006.01)		HO 1 M 8/10			
		HO 1 M 8/02	E		

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2006-314734 (P2006-314734)	(71) 出願人	000003997 日産自動車株式会社 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地
(22) 出願日	平成18年11月21日(2006.11.21)	(74) 代理人	100072349 弁理士 八田 幹雄
		(74) 代理人	100110995 弁理士 奈良 泰男
		(74) 代理人	100114649 弁理士 宇谷 勝幸
		(74) 代理人	100129126 弁理士 藤田 健
		(74) 代理人	100130971 弁理士 都祭 正則
		(74) 代理人	100134348 弁理士 長谷川 俊弘

最終頁に続く

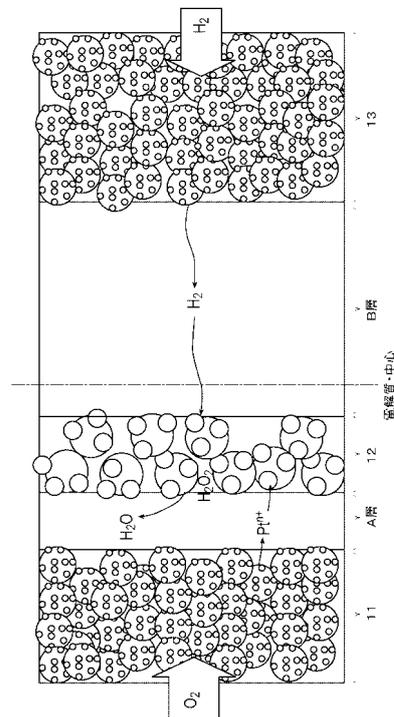
(54) 【発明の名称】 燃料電池用膜電極接合体および燃料電池

(57) 【要約】

【課題】 固体高分子電解質膜の劣化を防止または抑制することにある。

【解決手段】 燃料電池用膜電極接合体において、前記固体高分子電解質膜内に、粒子径が5 nm以上20 nm未満の貴金属を触媒成分とする触媒、または貴金属が10 μg/cm²以上62 μg/cm²以下にある触媒を含む膜劣化防止層を有する膜電極接合体、およびそれを用いた燃料電池に関する。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

固体高分子電解質膜と、前記固体高分子電解質膜を両側から挟持する燃料電極および酸化剤電極とから構成される燃料電池用膜電極接合体において、

前記固体高分子電解質膜内に、前記燃料電極または酸化剤電極に沿って配置されてなる粒子径が 5 nm 以上 20 nm 未満の貴金属を触媒成分とする触媒を含む膜劣化防止層を有することを特徴とする膜電極接合体。

【請求項 2】

固体高分子電解質膜と、前記固体高分子電解質膜を両側から挟持する燃料電極および酸化剤電極とから構成される燃料電池用膜電極接合体において、

前記固体高分子電解質膜内に、前記燃料電極または酸化剤電極に沿って配置されてなる貴金属が $10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以上 $62 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以下にある触媒を含む膜劣化防止層を有することを特徴とする膜電極接合体。

【請求項 3】

前記触媒は、白金、ルテニウム、イリジウム、パラジウムまたはこれらの混合物を含む触媒である請求項 1 または 2 記載の膜電極接合体。

【請求項 4】

前記触媒は、 $30 \mu\text{g} - \text{Pt}/\text{cm}^2$ 以上 $62 \mu\text{g} - \text{Pt}/\text{cm}^2$ 以下の白金を含む請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の膜電極接合体。

【請求項 5】

前記触媒は、電気化学的に活性な触媒表面積がガス吸着により評価された触媒表面積の 70% 以上である請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の膜電極接合体。

【請求項 6】

前記膜劣化防止層の厚みは、 $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ の範囲にある請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の膜電極接合体。

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の膜電極接合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】

本発明は、燃料電池用膜電極接合体および燃料電池に関する。

【背景技術】

【0002】

固体高分子形燃料電池に用いられる膜電極接合体は、一般に、酸化剤極触媒層と酸化剤電極基材とからなる酸化剤電極、固体高分子電解質膜、燃料極触媒層と燃料電極基材とからなる燃料電極がホットプレス法により加熱加圧して接合されて作製される。そして、膜電極接合体は、セパレータにより両側から挟持される。

【0003】

この膜電極接合体に面するセパレータの面には、流路溝がほぼ全面にわたって蛇行するように設けられる。この流路溝を通過して、酸化剤と燃料とがそれぞれ酸化剤電極と燃料電極とに供給される。通常、酸化剤としては空気または高濃度酸素が、燃料としては水素が用いられる。

【0004】

酸素または水素は固体高分子電解質膜を多少なりとも通過し、対極に達して反応しセル電圧を大きく低下させたり、反応ガスを無駄に使ってしまったりすることが起こる。対極に達して反応すると過酸化水素または OH ラジカルなどの活性種が生成され、それが固体高分子電解質膜を劣化し、燃料電池の寿命が極端に短くなるという問題がある。

【0005】

そこで、かかる問題点を解消するため、貴金属微粒子を担持する金属酸化物粒子または

10

20

30

40

50

貴金属微粒子を担持するカーボン粒子を含むクロスオーバー防止層を、固体高分子電解質層間に挟持した膜電極接合体が提案されている（例えば、特許文献1参照。）。

【0006】

かかるクロスオーバー防止層は、クロスオーバーをある程度防止することはできたが更なる改良が望まれている。

【特許文献1】特開2005-285356

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の目的は、固体高分子電解質膜の劣化を防止または抑制することにある。

10

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、固体高分子電解質膜と、前記固体高分子電解質膜を両側から挟持する燃料電極および酸化剤電極とから構成される燃料電池用膜電極接合体において、前記固体高分子電解質膜内に、前記燃料電極または酸化剤電極に沿って配置されてなる粒子径が5nm以上20nm未満の貴金属を触媒成分とする触媒を含む膜劣化防止層を有することを特徴とする膜電極接合体、に関する。

【0009】

また本発明は、固体高分子電解質膜と、前記固体高分子電解質膜を両側から挟持する燃料電極および酸化剤電極とから構成される燃料電池用膜電極接合体において、前記固体高分子電解質膜内に、前記燃料電極または酸化剤電極に沿って配置されてなる貴金属が $10\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以上 $62\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以下にある触媒を含む膜劣化防止層を有することを特徴とする膜電極接合体、に関する。

20

【0010】

さらに本発明は、前記膜電極接合体を用いた燃料電池、に関する。

【発明の効果】

【0011】

本発明の膜電極接合体によれば、固体高分子電解質膜内における過酸化水素の発生を抑制または防止することによって、膜電極接合体の耐久性を向上させることができる。

【0012】

また、本発明の燃料電池によれば、固体高分子電解質膜の劣化が抑制または防止されていることから、燃料電池の高い耐久性を示すことができる。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

本発明の膜劣化防止層について、図面を用いて説明する。

【0014】

従来、燃料電池の作動時に、酸化剤電極などに使われている白金触媒から白金が固体高分子電解質膜内に溶出し、それによって該膜内に過酸化水素が発生し、その周辺部の該膜を破壊する虞があった。その結果、電池性能が低下することが報告されている。

【0015】

それに対し、本発明では、固体高分子電解質膜内に、特定の触媒を含む膜劣化防止層を設けることを案出した。

40

【0016】

図1は本発明の膜電極接合体(MEA)に用いられる膜劣化防止層について説明する図面である。

【0017】

図1において、酸化剤電極11から固体高分子電解質膜A内に溶出した Pt^{n+} は、膜劣化防止層12で捕捉される。ここで、酸化剤極触媒層は、白金の微粒子を担持するカーボン粒子からなる。また、酸化剤電極11及び燃料電極13から固体高分子電解質膜内に漏出した酸素と水素が反応して発生した過酸化水素は、分解することが容易ではないが、

50

本発明の膜劣化防止層 12 を構成する触媒を用いることにより、分解することができる。ここで、燃料極触媒層は、白金の微粒子を担持するカーボン粒子からなる。

【0018】

図2は膜劣化防止層に用いられる白金触媒の白金の粒子径または密度と過酸化水素の分解との関係を説明する図面である。

【0019】

図2(a)において、白金21aの担持量が少ないと過酸化水素は水に還元されにくい。図2(b)において、カーボン粒子22に担持された白金21bの粒子サイズが大きくなり、白金の単位面積当りの担持量が最適化されると過酸化水素は水に還元され易い。図2(c)において、カーボン粒子22に担持された白金21cの粒子サイズが小さくなり、白金の単位面積当りの担持量が大きすぎると過酸化水素は、物理的に動きが阻害されるなどの要因で水に還元されにくい。

10

【0020】

このように、膜劣化防止層を構成する触媒は、特定の粒子サイズの貴金属を含むことが必要であり、または、単位面積当たり所定量の貴金属を含む触媒を含むことが必要であることがわかる。

【0021】

次に、膜劣化防止層についてより詳細に説明する。

【0022】

(膜劣化防止層)

20

本発明の燃料電池用膜電極接合体に用いられる固体高分子電解質膜の膜劣化防止層(クロスオーバー層ともいう)は、粒子径が5nm以上20nm未満の貴金属を触媒成分とする触媒を含む。電極から固体高分子電解質膜内に溶出した貴金属を捕捉できるため、過酸化水素の発生を抑制または防止できる。粒子径(直径)は5nm以上とすることにより、酸素1分子が4電子反応するための十分な広さを提供できる。これにより酸素から水への4電子反応が速やかに進み、過酸化水素が発生した場合にも、水に速やかに還元される。このようにして、過酸化水素の発生に基づく固体高分子電解質膜の劣化を防止することができる。20nmを超えると酸素活性が低くなってしまふからである。

【0023】

また、本発明の燃料電池用膜電極接合体に用いられる固体高分子電解質膜の膜劣化防止層は、貴金属が $10\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以上 $62\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以下である触媒を含む。表面積は、触媒の利用率と分散性を示す。高い利用率により4電子反応が進む。高い分散性により過酸化水素ができた場合、速やかに反応場に動ける広さを提供できる。

30

【0024】

前記触媒は、白金、ルテニウム、イリジウム、パラジウムまたはこれらの混合物を含む触媒であることが好ましい。なかでも、白金触媒または白金-ルテニウム触媒がより好ましい。また、白金、ルテニウムなどの触媒金属は、カーボンなどの担体に担持されていることが好ましい。

【0025】

前記触媒は、 $30\mu\text{g}-\text{Pt}/\text{cm}^2$ 以上 $62\mu\text{g}-\text{Pt}/\text{cm}^2$ 以下の白金を含むことが好ましい。白金の担持量は、 $30\mu\text{g}-\text{Pt}/\text{cm}^2$ 以上担持することにより、過酸化水素の発生の抑制および水への酸化を加速することができる。より少ない白金量で効果を得ることができる。

40

【0026】

前記触媒は、電気化学的に活性な触媒表面積がガス吸着により評価された触媒表面積の70%以上であることが好ましい。ここで、通常、ガス吸着方法が白金などのPt担持触媒の100%の表面積を示すとする。

【0027】

電気化学測定を行う際には、触媒インクの調製方法に不具合により触媒やアイオノマーの凝集により、触媒が本来利用されるべき部分が失われることがあり、これにより活性の

50

低下や過酸化水素の発生が上昇することがある。

【0028】

また、水溶液中では反応物であるプロトンや酸素が妨害されやすい。しかし、触媒インクの調製方法により触媒の分散性をよくすることでこの問題は解消できる。この許容範囲としては、70%の触媒が利用される状況を最低物性値とする。

【0029】

表面積は、触媒の利用率と分散性を示す。高い利用率により、4電子反応が進む。また、高い分散性により過酸化水素ができた場合に、速やかに反応場に動ける広さを提供できる。すなわち、固体電解質膜の劣化を防止することができる。

【0030】

なお、ガス吸着法は次の方法により行う。

【0031】

<カーボン担体上のPtの表面積の測定方法>

測定装置は、マイクロメリテックス社のパルス ケミソープ2700 (Pulse Chemisorb 2700) を用いた。

【0032】

1. 試料を減圧オープン中50℃で一晩乾燥する。2. 乾燥後、デシケーター内で室温まで冷却する。3. U字型チューブに入れたサンプル(100mg程度)に対して室温のヘリウムで10分間パージする。4. ヘリウム流通下、80℃まで30分で昇温する。5. 流通ガスを水素に切り換えて、試料温度80℃で10分間保持する。6. 流通ガスを窒素に切り換えて、試料温度30℃まで30分で降温する。7. この温度を維持し、計測器固有の操作でCO吸着量の測定を行う。得られた値を100%とする。

【0033】

前記膜劣化防止層の厚みは、0.01~1μm、より好ましくは0.5~1μmの範囲にあることが望ましい。この範囲において、固体高分子電解質膜の劣化は防止されるとともに、プロトン伝導を妨げることもないのである。

【0034】

かかる膜劣化防止層は、固体高分子電解質膜の劣化を防止できる上に、過酸化水素の発生を抑制または防止することができる。

【0035】

(膜劣化防止層の製造方法)

膜劣化防止層の製造方法の一例について説明する。

【0036】

触媒と、水と、イソプロピルアルコールを所定比率(質量)、例えば5:3:2~5:4:1の範囲で調製し、超音波で少なくとも30分攪拌して、膜劣化防止層用のインクを作製する。ここで、触媒とは、触媒金属の粒子径を前記の大きさとした以外は、燃料電池の触媒層に用いられる触媒と同じ物を用いることができる。具体例として、白金担持カーボンを挙げることができる。

【0037】

得られたインクの一部を、カーボン電極上に滴下してCV(サイクリック・ボルタメトリー)を測定する。ECA(電気化学反応エリア)がBETなどで評価した表面積の80~100%を示すようにする。

【0038】

得られたインクをテフロン(登録商標)シート上に転写して転写シートAを得る。厚みは、通常、前記範囲とする。

【0039】

このようにして、膜劣化防止層を製造することができる。

【0040】

(MEA)

固体高分子形燃料電池に用いられるMEAは、酸化剤極触媒層と酸化剤電極基材とから

10

20

30

40

50

なる酸化剤電極；固体高分子電解質膜；前記固体高分子電解質膜内に、燃料電極または酸化剤電極に沿って配置されてなる粒子径が5 nm以上20 nm未満の貴金属を触媒成分とする触媒、または貴金属が $10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以上 $62 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以下にある触媒を含む、前記固体高分子電解質膜の膜劣化防止層；燃料極触媒層と燃料電極基材とからなる燃料電極がホットプレス法により加熱加圧して接合されて作製される。

【0041】

前記膜劣化防止層は、一对の固体高分子電解質膜で挟持されている。したがって、固体高分子電解質中を対極に向かって進む酸素または水素の進行を阻止できる長さであれば特に制限されないが、該固体高分子電解質膜の一端から他端までの長さを備えることが好ましい。

10

【0042】

一对の固体高分子電解質膜は、もちろん、同一のものでも、異質のものでもよい。

【0043】

同一の固体高分子電解質膜を用いる場合に、膜劣化防止層の位置は、該膜の中央より酸化剤電極側にあることが好ましい。特に、A膜（酸化剤電極側の固体高分子電解質膜）とB膜（燃料電極側の固体高分子電解質膜）の厚みの比率は、1：100～1：2.5の範囲にあることが好ましい。このような配置とすることにより、効率的に固体高分子電解質膜内に溶解した触媒金属を捕捉し、発生する過酸化水素の発生を効率的に防止することができる。さらに、燃料極から固体高分子電解質膜に漏出した水素を捕捉することもできる。

20

【0044】

A膜およびB膜が異なる場合、たとえばA膜に水素透過率 $10^{-11} \sim 10^{-10}$ モル/cm・s・atm、B膜に水素透過率 10^{-12} モル/cm・s・atm以下の高分子膜を使用する場合には、膜劣化防止層を設置する位置は膜中央よりも燃料極側であることが好ましい。この場合、特に、A膜とB膜の厚みの比率は、100：1～10：5の範囲とすることが望ましい。

【0045】

また、A膜に水素透過率 10^{-12} モル/cm・s・atm以下、B膜に水素透過率 $10^{-11} \sim 10^{-10}$ モル/cm・s・atmの高分子膜を使用する場合には、膜劣化防止層を設置する位置は膜中央よりも燃料極側であることが好ましく、特に、A膜とB膜の厚みの比率は、1：100～5：10の範囲とすることが望ましい。

30

【0046】

このような配置とすることにより、効率的に固体高分子電解質膜内に溶解した触媒金属を捕捉し、発生する過酸化水素の発生を効率的に防止することができる。さらに、燃料極から固体高分子電解質膜に漏出した水素を捕捉することもできる。

【0047】

その他の材料としては、燃料電池の分野において公知の材料を用いる。例えば、酸化剤極触媒層としては、白金の微粒子を担持するカーボン粒子とナフィオン（デュボン（株）の登録商標）などのパーフルオロスルホン酸系固体高分子電解質から構成されるペーストから作製された酸化剤極触媒層を、酸化剤電極基材としては、カーボンペーパーを、固体高分子電解質膜としては、ナフィオンなどのパーフルオロスルホン酸系固体高分子電解質、ポリイミド系、ポリフェニレン系などの炭化水素系の固体高分子電解質を、燃料極触媒層としては、白金とルテニウムの微粒子を担持するカーボン粒子とナフィオン（デュボン（株）の登録商標）などのパーフルオロスルホン酸系固体高分子電解質から構成されるペーストから作製された燃料極触媒層を、燃料電極基材としては、カーボンペーパーを挙げることができる。

40

【0048】

このように、固体高分子電解質膜内に膜劣化防止層を設けることにより、電極から固体高分子電解質膜に溶出した貴金属を捕捉することができる上に、水素のクロスオーバーを防止または抑制でき、さらに、過酸化水素の発生を抑制または防止するとともに、過酸化

50

水素の酸化を促進することができる。ひいては、固体高分子電解質膜の劣化を抑制または防止することができる。

【0049】

(MEAの製造方法)

MEAの製造方法の一例について説明する。

【0050】

燃料極触媒層と酸化剤極触媒層の双方をテフロンシート上に作製する。燃料極触媒層上に固体高分子電解質膜を置き、ホットプレスを行ってシートBを得る。酸化剤極触媒層上に固体高分子電解質膜を乗せホットプレスを行ってシートCを得る。シートCの電解質膜上に前記転写シートAをホットプレスによって接合してシートDを得る。さらに、シートBの電解質膜側とシートDの転写シート側をあわせてホットプレスを行う。このようにして、MEAが得られる。

10

【0051】

もちろん、シートBの電解質膜上に転写シートAをホットプレスによって接合してシートDを得る。さらに、シートCの電解質膜側とシートDの転写シート側をあわせてホットプレスを行ってもよい。

【0052】

(燃料電池)

そして、前記の方法で得られたMEAは、セパレータにより両側から挟持されて燃料電池とすることができる。このようにして得られた燃料電池は、固体高分子電解質膜の劣化が防止されていることから、高い耐久性を示すことが可能である。高い耐久性を示すことから、車両用の燃料電池として用いることもできる。

20

【実施例】

【0053】

次に、本発明の実施例を記載するが、本実施例は本発明を限定するものではない。

【0054】

(実施例1：劣化防止層インクスラリーの作製及びPt担持量の影響測定およびH₂クロスオーバー量測定)

電極触媒として、白金担持カーボン触媒(Pt担持量：48.6wt%、平均Pt粒子径：5.5nm、担体カーボン：VulcanXC-72(Cabot社製))を用いた。この電極触媒の質量に対して1/2倍量の精製水を加えた後、1/10倍量のイソプロピルアルコールを加え、さらにナフィオン溶液(Aldrich社製5wt%ナフィオン(デュボン社の登録商標)含有)を加え、ナフィオンの質量が1倍量になるように調整した。混合スラリーを超音波ホモジナイザでよく分散させ、それに続いて減圧脱泡操作を加えることによってスラリーAを作製した。

30

スラリーAをマイクロピペットで、RRDE電極のGC基盤上に滴下し、滴下量をかえることによりPt担持量を変化させてH₂O₂の測定を行った。測定条件を表1に示す。

【0055】

【表 1】

測定条件	
電解液	0.1M-HClO ₄
WE	GC基盤
Ring E	白金プレート
CE	白金ワイヤ
REF	RHE
スキャン速度	10mV/s
電位掃引範囲	0.4~1.2V (対RHE)
回転数	400~1600rpm
リング電位	1.2V
温度	25℃
雰囲気	酸素

10

【0056】

得られた結果を図3、図4に示す。図3において、白金の担持量が30μg-Pt/cm²以上で過酸化水素の発生率が抑制されることが認められる。図4において、過酸化水素の発生を抑制できる担持量の依存性について、あり、なしについて確認をすることができる。

20

【0057】

(平衡電位の測定)

H型セルを用い、セルの中央部にナフィオン膜のみを隔膜としておいた場合と、ナフィオン膜でサンドイッチされたクロスオーバー層を備えた隔膜をおいた場合について測定を行った。

まず、窒素雰囲気中で平衡電位を測定し、その後、片側のセルに水素をバブリングした。測定条件を、表2に示す。

【0058】

【表 2】

測定条件	
電解液	0.1M-HClO ₄
WE	Pt基盤
CE	白金ワイヤ
REF	RHE
温度	25℃
雰囲気	窒素⇒水素導入

30

【0059】

得られた結果を、図5に示す。図5において、ナフィオン膜のみでは、水素の透過により平衡電位が低下したが、クロスオーバー層が存在する場合にはこの低下は見られなかった。

40

【0060】

(比較例1: Pt粒子サイズ系によるH₂O₂発生の測定)

電極触媒として白金担持カーボン触媒(平均Pt粒子径: 3nm-Sample A、Pt担持量: 45.6wt%、担体カーボン: Vulcan XC-72(Cabot社製))を用い、実施例1と同様の手法を用いて、劣化防止層インクスラリーを作製した。スラリーA、およびSample Aをマイクロピペットで、RRDE電極のGC基盤上に滴下し、H₂O₂の測定をおこなった。測定条件を表3に示す。

【0061】

50

【表 3】

測定条件	
電解液	0. 1 M-HC l O ₄
WE	GC基盤
R i n g E	白金プレート
CE	白金ワイヤ
REF	RHE
保持電位	0. 8 5 V (対RHE)
回転数	1 6 0 0 r p m
リング電位	1. 2 V
温度	2 5 ℃
雰囲気	酸素

10

【 0 0 6 2 】

得られた結果を図 6 に示す。図 6 において、リング電流値が経時的に増加することから、Pt 粒子径 5 nm 以下で過酸化水素の発生率が上昇することが認められる。

【 0 0 6 3 】

(実施例 2 : 劣化防止層を備えた MEA の作成)

20 μm のナフィオン膜上に、実施例 1 で作製したスラリー A をスクリーン印刷法によって所定の Pt 担持量になるように印刷し、60 で 3 時間乾燥させた。その後、劣化防止層を塗布した面上に、5 wt % N a f i o n 溶液を 5 μm になるまで同手法により印刷した。

20

なお、触媒劣化防止層の触媒の電気化学による活性表面積は 6 3 m² / g - Pt であり、CO 吸着法による表面積は 8 0 m² / g - Pt であった。膜劣化防止層の厚みは、1 μm であった。膜劣化防止層の Pt 担持量は 4 0 μg / c m² であった。

【 0 0 6 4 】

(実施例 3 及び比較例 2 ; 耐久試験結果)

(燃料電池セルの作製)

燃料電池セルの作製については、いずれについても以下のように行った。

30

Pt 担持カーボン (Pt 担持量 : 4 8 . 6 wt % 、平均 Pt 粒子径 : 3 . 5 nm 、担体カーボン : V u l c a n X C - 7 2 (C a b o t 社製)) の質量に対して 5 倍量の精製水を加えた後、0 . 5 倍量のイソプロピルアルコールを加え、さらにはナフィオン (デュボン社製、登録商標) の質量が 0 . 8 倍量になるようにナフィオン (デュボン社製、登録商標) 溶液 (A l d r i c h 社製 5 wt . % ナフィオン (デュボン社製、登録商標) 含有) を加えた。混合スラリーを超音波ホモジナイザでよく分散させ、それに続いて減圧脱泡操作を加えることによって触媒スラリーを作製した。

これをテフロンシートの片面にスクリーン印刷法によって所定の Pt 量になるように触媒スラリーを印刷し、60 で 3 時間乾燥させた。その後、触媒層を塗布した面を、実施例 2 で得られた劣化防止層 1 2 を積層してなる電解質膜 (実施例 1) またはフッ素系電解質膜のみ (比較例 2) に合わせて 1 2 0 、1 . 5 M P a で 1 0 分間ホットプレスを行うことにより、それぞれアノード及びカソード触媒層を取り付けた。このようにして作製した触媒層コート済の電解質膜の触媒層側とカーボン層コート済のカーボンペーパーのカーボン層側を貼り合わせて、実施例 4 及び比較例 2 の膜電極接合体 (MEA) を作製した。これらの MEA は、Pt 使用量を見かけの電極面積 1 c m² あたりアノードでは 0 . 3 m g 、カソードでは 0 . 5 m g とし、電極面積は 2 5 c m² とした。また、電解質膜としてナフィオン (デュボン社製、登録商標) 1 1 2 (厚さ : 約 5 0 μm) を用いた。

40

得られた MEA を、先に作製した G D L を 2 枚用いて挟んで重ねた状態とし、これをグラファイト製セパレータで挟持し、さらに金メッキしたステンレス製集電板で挟持して、評価用単セルとした。

50

【 0 0 6 5 】

(耐久試験によるセル評価 1)

作製した M E A を用いて燃料電池単セル (評価用単セル) を構成し、運転時間に対するセル電圧変化の評価を以下のような方法で行った。

燃料電池のアノード側には燃料として水素を供給し、カソード側には空気を供給した。両ガスとも供給圧力は大気圧とし、燃料電池本体の温度は 7 0 ℃ に設定し、水素利用率は 6 7 %、アノード供給ガス露点は 7 0 ℃、空気利用率は 4 0 %、カソード供給ガス露点は 5 0 ℃ として、電流密度 0 . 2 A / c m ² と 1 . 0 A / c m ² でそれぞれ 1 0 分ずつの負荷変動運転したときのセル電圧の変化を調べた。

発電特性結果として、負荷変動運転によるセル電圧の変化を図 7 に示す。この図 7 において、セル電圧は負荷変動運転の中で 0 . 2 A / c m ² 運転開始からの 9 ~ 1 0 分のセル電圧の平均値とした。図 7 に示すように、劣化防止層 1 2 を用いて形成した実施例 4 の燃料電池セル (単セル) は、劣化防止層 1 2 を用いることなく形成した比較例 2 の燃料電池セルに比して、セル電圧の低下量が著しく減少していることから、高い発電性能 (高電位) を長期間安定して保持することができることが確認できた。このことから、本発明の劣化防止層を備えた電池では、その耐久性を著しく向上させることができることがわかった。

10

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 6 6 】

【 図 1 】 本発明の M E A に用いられる膜劣化防止層について説明する図面である。

【 図 2 】 貴金属の粒子径または密度と過酸化水素の分解との関係を説明する図面である。

20

【 図 3 】 回転リングディスクによる実験結果の一例を示す図面である。

【 図 4 】 過酸化水素の発生に与える P t 担持量の影響を示す図面である。

【 図 5 】 クロスオーバー層の有無と平衡電位との関係の一例を示す図面である。

【 図 6 】 P t 粒子サイズの相違による過酸化水素の発生との関係の一例を示す図面である。

。

【 図 7 】 耐久試験結果の一例を示す図面である。

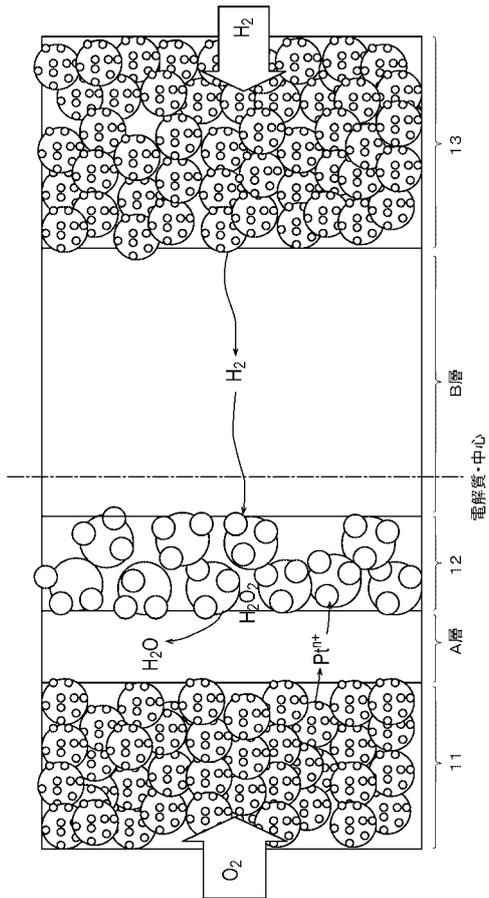
【 符号の説明 】

【 0 0 6 7 】

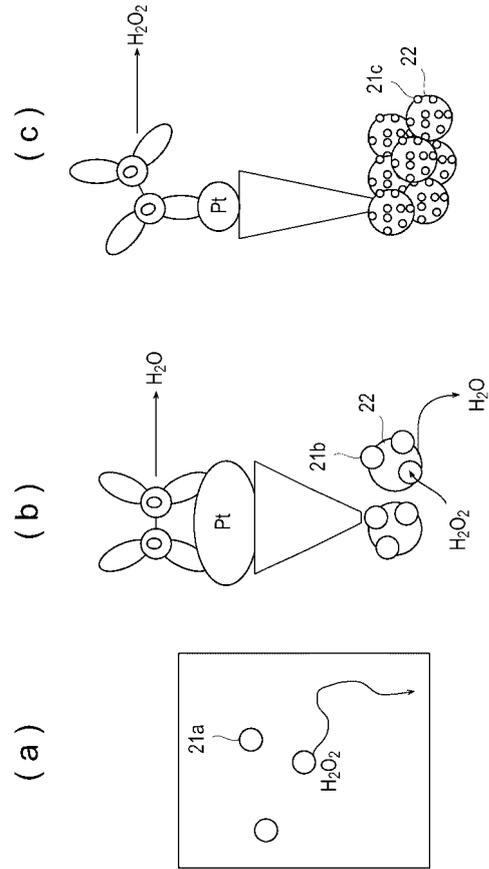
- 1 1 酸化剤電極、
- 1 2 膜劣化防止層、
- 1 3 燃料電極、
- 2 1 白金粒子、
- 2 2 カーボン粒子。

30

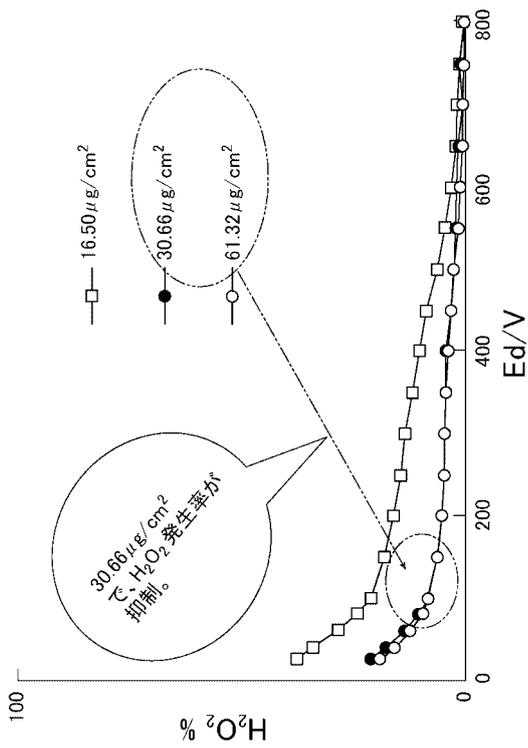
【 図 1 】



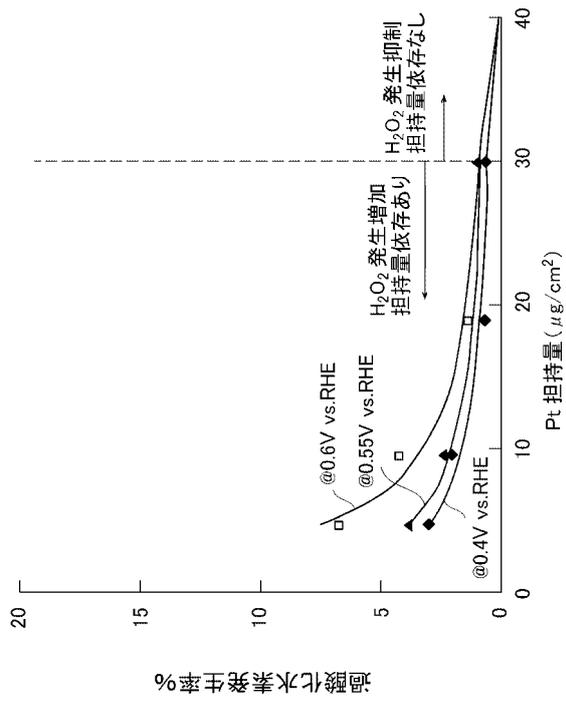
【 図 2 】



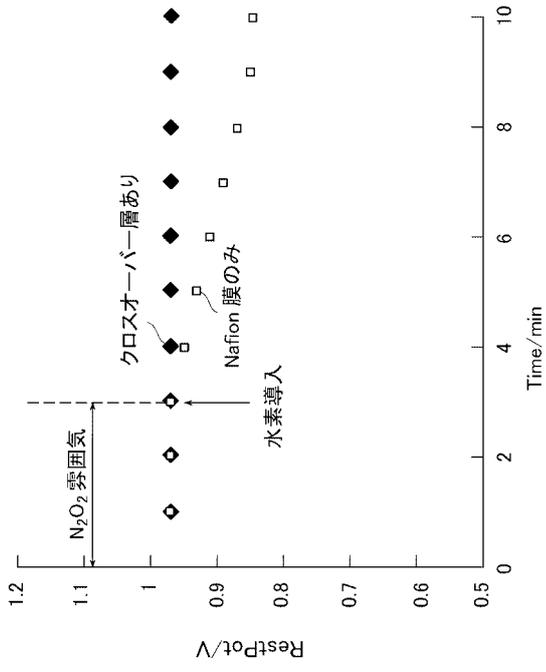
【 図 3 】



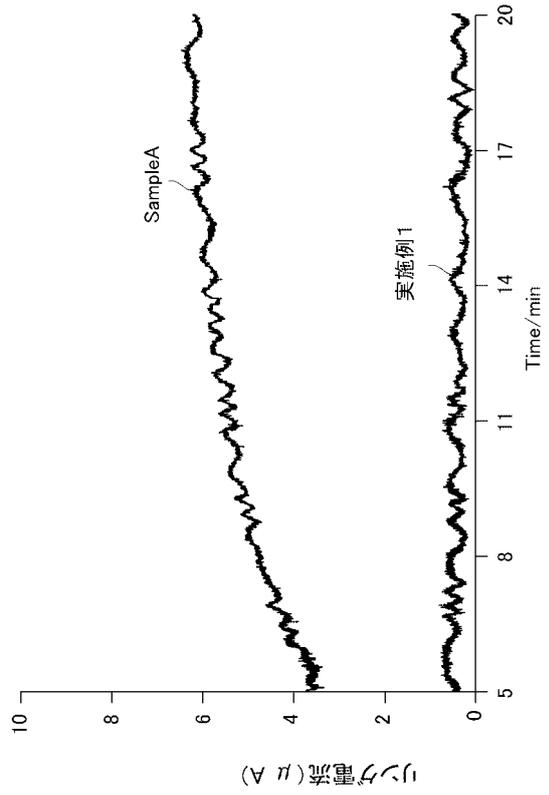
【 図 4 】



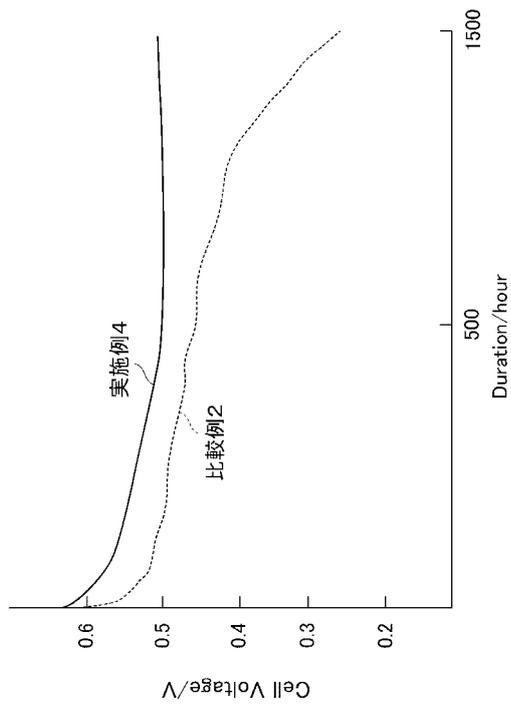
【 図 5 】



【 図 6 】



【 図 7 】



フロントページの続き

(72)発明者 金子 貴子

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内

Fターム(参考) 5H026 AA06 CX05 EE02 HH01 HH02 HH03