

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5693125号
(P5693125)

(45) 発行日 平成27年4月1日(2015.4.1)

(24) 登録日 平成27年2月13日(2015.2.13)

(51) Int.Cl.			F I		
HO 1 M	8/02	(2006.01)	HO 1 M	8/02	E
HO 1 M	8/10	(2006.01)	HO 1 M	8/02	P
BO 1 J	23/10	(2006.01)	HO 1 M	8/10	
BO 1 J	27/18	(2006.01)	BO 1 J	23/10	M
HO 1 B	1/06	(2006.01)	BO 1 J	27/18	M

請求項の数 11 (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2010-225647 (P2010-225647)	(73) 特許権者	000107387
(22) 出願日	平成22年10月5日(2010.10.5)		日本ゴア株式会社
(65) 公開番号	特開2012-79621 (P2012-79621A)		東京都港区港南1丁目8番15号
(43) 公開日	平成24年4月19日(2012.4.19)	(74) 代理人	100099759
審査請求日	平成25年9月20日(2013.9.20)		弁理士 青木 篤
		(74) 代理人	100077517
			弁理士 石田 敬
		(74) 代理人	100087413
			弁理士 古賀 哲次
		(74) 代理人	100128495
			弁理士 出野 知
		(74) 代理人	100093665
			弁理士 蛭谷 厚志
		(74) 代理人	100144417
			弁理士 堂垣 泰雄

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体高分子形燃料電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

高分子電解質膜と該電解質膜の両側に配置された電極層と該電極層の該電解質膜とは反対側に配置されたガス拡散層とを含む膜電極接合体、該膜電極接合体の周囲に配置されたガスシール材、およびこれらを挟持するセパレータから構成される燃料電池であって、担体に固定化された過酸化分解触媒を含んでなる燃料電池において、

前記担体が三次元網目構造を有する包接化合物、又は層状化合物であり、前記過酸化分解触媒は、前記三次元網目構造を有する包接化合物の細孔内、又は前記層状化合物の層間構造内に固定化されている燃料電池。

【請求項2】

前記担体が、リン酸基、ホスホン酸基、またはカルボン酸基の少なくとも一つを含む、請求項1に記載の燃料電池。

【請求項3】

前記担体の粒径が0.001μm以上、20μm以下である、請求項1～2のいずれか1項に記載の燃料電池。

【請求項4】

包接化合物は三次元網目構造を有する無機化合物である、請求項1～3のいずれか1項に記載の燃料電池。

【請求項5】

包接化合物は三次元網目構造を有するリン酸ジルコニウムである、請求項1～4のいずれ

10

20

か 1 項に記載の燃料電池。

【請求項 6】

層状化合物は層間構造を有する粘土鉱物又は無機化合物である、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の燃料電池。

【請求項 7】

層状化合物は層間構造を有するリン酸ジルコニウムである、請求項 1 ~ 3 または 6 のいずれか 1 項に記載の燃料電池。

【請求項 8】

前記触媒は、セリウム、マンガン、タングステン、ジルコニウム、チタン、バナジウム、イットリウム、ランタン、ネオジウム、ニッケル、コバルト、銀、ルテニウム、クロム、イリジウム、プラチナ、パラジウム、ロジウム、モリブデン、鉄の少なくとも一つを含む、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の燃料電池。

10

【請求項 9】

前記触媒はセリウムである、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の燃料電池。

【請求項 10】

前記触媒は前記電解質膜、前記電極層、前記ガス拡散層、前記ガスシール材、あるいは前記セパレータの少なくとも一つ、または、それらの間に配置される、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の燃料電池。

【請求項 11】

前記電解質膜は、スルホン酸基を有するフッ素系高分子を含み、且つ補強層にて補強されている、請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の燃料電池。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、燃料電池に関し、特に過酸化物分解触媒を担体に固定化して含んでなる燃料電池に係る。

【背景技術】

【0002】

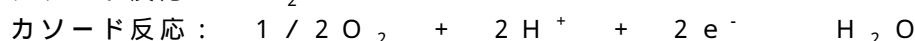
近年、ノート型パソコン、携帯電話、PDA等の携帯電子機器の高機能化に伴い、そのような機器の消費電力が増大しつつある。現在、このような携帯電子機器の電源の主流はリチウムイオン二次電池であるが、そのエネルギー密度を近年の消費電力の増大に追従させることができず、携帯電子機器の高機能化の妨げになっている。

30

【0003】

リチウムイオン二次電池に代わる高エネルギー密度の次世代電源としてとして、固体高分子形燃料電池が注目されている。固体高分子形燃料電池は、多数の単セルをスタック（積層）することによって構成される。図1に単セルの典型的な構造を示す。図1において、高分子電解質膜（イオン交換膜）10が両側からアノード用触媒層20およびカソード用触媒層21で挟まれており、さらにこれら触媒層20、21は両側からアノードガス拡散層40およびカソードガス拡散層41（ガス拡散層は多孔質支持層、炭素繊維質集電層ともいう）で挟まれており、これらガス拡散層40、41の外側は、セパレータ60、61によって形成されるガス流路（燃料ガス流路50、酸素含有ガス流路51）に向けて開放されている。流路50から導入された燃料ガス（ H_2 等）は、アノードガス拡散層40を通過し、アノード用触媒層20に到達する。ここで燃料ガスは、下記に示すアノード反応により電子を放出しながらプロトン（ H^+ ）を生成する。このプロトンは高分子電解質膜10を通過し、カソード用触媒層21に到達する。ここでプロトンは、下記に示すカソード反応により電子を受け取って H_2O を生成する。下記は、燃料ガスが水素の場合、アノード反応およびカソード反応である。

40



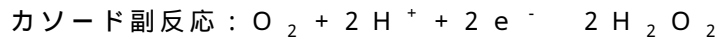
【0004】

50

燃料としては水素や水素化ホウ素ナトリウムなどの水素含有物質またはメタノールやエタノールなどのアルコールやその他有機物資の燃料がある。中でもメタノールは体積エネルギー密度が高く、液体であり持ち運びも容易であるから小型携帯機器用途に適している。メタノールを燃料とする場合、通常、アノードではメタノールと水を反応させるので、アノードにはメタノール水溶液が供給される。

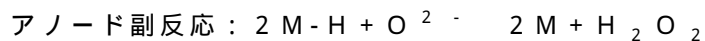
【0005】

実際の燃料電池では上記の主反応の他に副反応が起こる。その代表的なものが過酸化水素 (H_2O_2) の生成である。その生成のメカニズムについては必ずしも完全に理解されているわけではないが、考えられるメカニズムは次のようである。すなわち、過酸化水素の生成はアノード、カソードのどちらでも起こりうるものであるが、例えば、カソードでは、酸素の不完全還元反応により次式によって過酸化水素が生じると考えられる。



【0006】

また、アノードでは、ガス中に不純物としてあるいは意図的に混ぜることによって入っている酸素、もしくはカソードで電解質にとけ込みアノードに拡散してきた酸素が反応に関与すると考えられ、その反応式は上述のカソード副反応と同一か、もしくは次式で表されると考えられる。

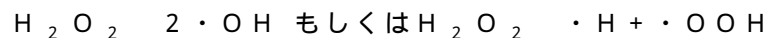


【0007】

ここにMは、アノードに用いられている触媒金属を示し、M-Hはその触媒金属に水素が吸着した状態を示す。通常触媒金属には白金 (Pt) 等の貴金属が用いられる。

【0008】

そして、これらの電極上で発生した過酸化水素は、電極から拡散等のため遊離し、電解質中に移動する。この過酸化水素は酸化力の強い物質で、電解質を構成する多くの有機物を酸化する。その詳しいメカニズムは必ずしも明らかになっていないが、多くの場合、過酸化水素がラジカル化し、生成した過酸化水素ラジカルが酸化反応の直接の反応物質になっていると考えられる。すなわち、次に示されるような反応で発生したラジカルが、電解質の有機物から水素を引き抜いたり、他の結合を切断したりすると考えられる。ラジカル化する原因は、必ずしも明らかでないが、重金属イオンとの接触が触媒作用を有していると考えられている。このほか、熱、光等でもラジカル化すると考えられる。



【0009】

電極層で生成する過酸化物による高分子電解質膜の劣化を防止するため、いくつかの提案がされている。

【0010】

特許文献1は、電極層で生成する過酸化物による高分子電解質膜の劣化を防止するために、過酸化物を接触分解する触媒能を有する遷移金属酸化物、特に酸化マンガン、酸化ルテニウム、酸化コバルト、酸化ニッケル、酸化クロム、酸化イリジウムまたは酸化鉛を高分子電解質膜中に分散配合させた、固体高分子電解質を提案している。

【0011】

特許文献2は、固体高分子形燃料電池のスルホン酸基含有高分子電解質膜の過酸化水素または過酸化物ラジカルに対する耐性を高めるため、該高分子電解質膜に難溶性セリウム化合物の微粒子を添加し混合した固体高分子形燃料電池用電解質膜を提案している。

【0012】

特許文献3は、過酸化水素または過酸化物ラジカルに対する耐久性を向上させ、かつ、電解質膜の機械的強度を高めるため、セリウムイオンまたはマンガンイオンを含有する高分子電解質膜を多孔質膜等で補強した固体高分子形燃料電池用電解質膜を提案している。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0013】

【特許文献1】特開2001-118591号公報

【特許文献2】特開2006-107914号公報

【特許文献3】特開2007-95433号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

特許文献1～3はいずれも、過酸化水素を分解する物質（セリウム等）を電解質膜に含ませることにより、電極層で生成する過酸化物を分解することを提案している。しかしながら、電解質膜に含まれる過酸化水素を分解する物質は、初期的には過酸化物分解効果を奏するものの、燃料電池を運転する間に過酸化物分解効果が低下し、また発電性能が低下する問題があった。これは、過酸化水素を分解する物質がイオンとして解離し、解離したイオンが電解質膜と塩を形成することにより、過酸化物分解効果が低下し、また電解質のイオン伝導性を低下させるためと考えられる。さらに、解離したイオンが電解質膜中に存在する加湿水や生成水によって、燃料電池内で移動、又は系外へ排出されて、過酸化物分解効果が低下することも考えられる。このように、特許文献1～3の提案には、長期的な耐久性に不安が残る。

10

【0015】

本発明は、過酸化物分解触媒を担体に固定化することで、長期的な耐久性を向上させた燃料電池を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

20

【0016】

本発明により以下の態様が提供される。

(1) 高分子電解質膜と該電解質膜の両側に配置された電極層と該電極層の該電解質膜とは反対側に配置されたガス拡散層とを含む膜電極接合体、該膜電極接合体の周囲に配置されたガスシール材、およびこれらを挟持するセパレータから構成される燃料電池であって、

担体に固定化された過酸化物分解触媒を含んでなる燃料電池。

【0017】

(2) 前記担体が三次元構造又は層間構造を有し、該構造に前記触媒が固定される(1)に記載の燃料電池。

30

【0018】

(3) 前記担体が包接化合物又は層状化合物である、(1)または(2)に記載の燃料電池。

【0019】

(4) 前記担体が、リン酸基、ホスホン酸基、またはカルボン酸基の少なくとも一つを含む、(1)～(3)のいずれか一つに記載の燃料電池。

【0020】

(5) 前記担体の粒径が0.001 μ m以上、20 μ m以下である、(1)～(4)のいずれか一つに記載の燃料電池。

【0021】

40

(6) 包接化合物は三次元網目構造の細孔を有し、該細孔内に前記触媒が固定される(3)～(5)のいずれか一つに記載の燃料電池。

【0022】

(7) 包接化合物は三次元網目構造を有する無機化合物である、(3)～(6)のいずれか一つに記載の燃料電池。

【0023】

(8) 包接化合物は三次元網目構造を有するリン酸ジルコニウムである、(3)～(7)のいずれか一つに記載の燃料電池。

【0024】

(9) 層状化合物は層間構造を有し、該層間構造内に前記触媒が固定化される請求項(

50

3) ~ (5) のいずれか 1 つに記載の燃料電池。

【0025】

(10) 層状化合物は層間構造を有する粘土鉱物又は無機化合物である、(3) ~ (5)、または(9)のいずれか 1 つに記載の燃料電池。

【0026】

(11) 層状化合物は層間構造を有するリン酸ジルコニウムである、(3) ~ (5)、(9)または(10)のいずれか 1 つに記載の燃料電池。

【0027】

(12) 前記触媒は、セリウム、マンガン、タングステン、ジルコニウム、チタン、バナジウム、イットリウム、ランタン、ネオジウム、ニッケル、コバルト、銀、ルテニウム、クロム、イリジウム、プラチナ、パラジウム、ロジウム、モリブデン、鉄の少なくとも一つを含む、(1) ~ (11)のいずれか 1 つに記載の燃料電池。

10

【0028】

(13) 前記触媒はセリウムである、(1) ~ (12)のいずれか 1 つに記載の燃料電池。

【0029】

(14) 前記触媒は前記電解質膜、前記電極層、前記ガス拡散層、前記ガスシール材、あるいは前記セパレータの少なくとも一つ、または、それらの間に配置される、(1) ~ (13)のいずれか 1 つに記載の燃料電池。

【0030】

20

(15) 前記電解質膜は、スルホン酸基を有するフッ素系高分子を含み、且つ補強層にて補強されている、(1) ~ (14)のいずれか 1 つに記載の燃料電池。

【図面の簡単な説明】

【0031】

【図1】典型的な固体高分子形燃料電池(単セル)の概略斜視図である。

【図2】本発明および比較例の電池の発電性能を比較したグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0032】

本発明の燃料電池は、担体に固定化された過酸化物分解触媒を含んでなる。

【0033】

30

過酸化物分解触媒としては、従来公知の物質が挙げられ、固体高分子形燃料電池の運転中に生成する過酸化物、特に過酸化水素、を速やかに分解するものであれば特に限定はされない。そのような過酸化物分解触媒の例として、セリウム、マンガン、タングステン、ジルコニウム、チタン、バナジウム、イットリウム、ランタン、ネオジウム、ニッケル、コバルト、銀、ルテニウム、クロム、イリジウム、プラチナ、パラジウム、ロジウム、モリブデン、鉄からなる群より選ばれた遷移元素または希土類元素を含む化合物が挙げられる。

【0034】

過酸化物分解触媒は、セリウム、またはセリウムを含む化合物、であることが好ましい。過酸化物分解触媒の添加量は、過酸化物分解触媒が添加される母材材料の質量に対して、一般には0.01 ~ 80質量%、好ましくは0.03 ~ 50質量%、より好ましくは0.05 ~ 10質量%の範囲内になるように設定する。過酸化物分解触媒はイオン伝導性が低いため、その添加量が80質量%より多くなると固体高分子電解質複合膜のイオン伝導性を阻害することとなり望ましくない。また、電子伝導性が低い過酸化物分解触媒は触媒層や拡散層、セパレータなどの電子輸送を阻害することとなり望ましくない。反対に、過酸化物分解触媒の添加量が0.01質量%より少ないと、過酸化物を分解する触媒能が低下し、所期の目的が達成できない。

40

【0035】

担体は、過酸化物触媒を分散して保持するものである。触媒は、触媒の寸法を微小にして、触媒表面積、すなわち反応面積を広くすることが有利である。しかし、触媒(金属)

50

は、触媒だけで存在する場合、凝集して大粒子化しやすい。そのため、触媒を担体に保持して、触媒の凝集を防ぐことが行われている。また、担体は、担体自身を多孔質の成形物体として、担持される触媒にとって望ましい物理形状を与えることもできる。

【0036】

過酸化物分解触媒の担体への固定は、担体表面への固定のみならず、担体構造中への固定も含む。担体表面に固定された過酸化物分解触媒は、電気浸透水や逆拡散水による過酸化物分解触媒の移動を抑制しきれない場合がある。その結果、過酸化物分解触媒が担体から遊離して、電解質と塩を形成し、イオン伝導性の低下や又はスタック内での移動や系外への排出が起こることがある。担体構造中への過酸化物分解触媒の固定化により、電気浸透水や逆拡散水による過酸化物分解触媒の移動が抑制される。これによって過酸化物分解触媒が電解質と塩を形成して、イオン伝導性の低下やスタック内での移動や系外へ排出されることが抑制される。

10

【0037】

担体に過酸化物分解触媒を固定化することで、燃料電池が、低温から高温、低加湿から高加湿条件であっても、過酸化物分解触媒が担体から遊離して、電解質膜と塩を形成し、電解質のイオン伝導性を低下させたり、系外へ排出されたりする問題が生じず、より長期的な耐久性を向上させることができる。

【0038】

担体は、三次元構造又は層間構造を有していてもよい。この三次元構造又は層間構造に過酸化物分解触媒を固定化することが可能である。より、具体的には、担体は、包接化合物及び/又は層状化合物であってもよい。包接化合物、層状化合物としてSi、Zr、Ti、Fe、Al、Bi、Pd、Sn、Pb、Nb、Ceなどを含む化合物が挙げられるが、特に記載した化合物に限定されるものではない。また一部の元素が別の元素と置換することや組成比に関しても特に限定されない。包接化合物、層状化合物のそれぞれについて、さらに詳しく説明する。

20

【0039】

包接化合物とは、少なくとも二種の分子が適当な条件下で組み合わせさせて結晶ができるとき、一方の分子がトンネル形、層状または三次元網目構造をつくり(包接格子という)、その隙間に他方の分子が入りこんだ構造の化合物である。すなわち、包接化合物は、過酸化物分解触媒を包接することにより固定化することが可能である。例えば、包接化合物は三次元網目構造の細孔を有し、この細孔内に過酸化物分解触媒を固定してもよい。

30

包接化合物として、従来公知の化合物が使用できる。包接化合物は、有機化合物または無機化合物のいずれであってもよい。有機化合物の場合、錯体を形成して、すなわち、有機化合物を配位子として、過酸化物分解触媒を固定化させてもよい。無機化合物の場合、三次元網目構造を有する無機化合物であって、三次元構造を構成するプロトン、金属イオン、水分子等を、過酸化物分解触媒と交換配置させることにより、過酸化物分解触媒を固定化させてもよい。

上記のような有機化合物とは、例えば、デオキシコール酸と脂肪酸からできるコレイン酸、ヨウ素デンプン、尿素アダクト、シクロデキストリン等である。また、上記のような無機化合物とは、リン酸ジルコニウム、リン酸チタン、特にNASICON型(Na Superionic Conductor)リン酸ジルコニウム、NASICON型リン酸チタン、あるいはゼオライトなどのケイ酸塩等である。ただし、本発明の包接化合物は、これらに限定されるものではない。

40

包接化合物や層状化合物は、燃料電池の環境内を考慮すると、耐酸性、耐熱性、耐溶解性などに優れていることが好ましい。化学耐性などを考慮すると、概して、無機化合物であることがより好ましい。好ましい包接化合物の一例は、三次元網目構造を有するリン酸ジルコニウムである。これは、リン酸ジルコニウムが、耐水性、耐酸性、耐薬品性、耐熱性等の点で優れているためである。

【0040】

層状化合物とは、原子が共有結合などによって強く結合して密に配列した面がファン・

50

デル・ワールス力など弱い結合力によって平行に積み重なった構造を有する化合物である。層状化合物を構成する平面上の分子層の間に、他の原子や分子を挿入（インターカレーション）し、層間化合物として挟み込むことができる。すなわち、層状化合物は層間構造を有し、この層間構造内に過酸化水素分解触媒を固定化することが可能である。過酸化水素分解触媒を層間内に固定化することによって、過酸化水素分解触媒の移動を抑制し、燃料電池の長期的な耐久性を向上させることができる。

層状化合物として、従来公知の化合物が使用できる。層状化合物は、粘土状鉱物または無機化合物のいずれであってもよい。粘土状鉱物とは、例えば、カオリナイト、ハロイサイト、モンモリロナイト、イライト、パーミキュライト、クロライト、スメクタイト等である。無機化合物とは、例えば、層状チタン酸（層状リン酸チタン）、層状ニオブ酸、層状ケイ酸、層状タングステン酸、層状タンタル酸、層状ジルコニウム（層状リン酸ジルコニウム）、層状セリウム（層状リン酸セリウム）、層状スズ（層状リン酸スズ）、層状アルミニウム酸（層状リン酸アルミニウム）、層状鉄化合物、層状ケイ酸等である。

好ましい層状化合物の一例は、層状リン酸ジルコニウムである。これは、層状リン酸ジルコニウムが、耐熱性、耐薬品性、耐放射線性に優れ、高い交換能を有する等の理由による。

【0041】

担体は、リン酸基、ホスホン酸基、またはカルボン酸基の少なくとも一つを含んでもよい。これらの基は、スルホン酸基より弱酸性基である。スルホン酸基は、電解質膜等における高分子電解質として使用し、電解質膜等にプロトン伝導性をもたらすことができるものである。ただし、スルホン酸基は、過酸化水素分解触媒イオンと塩を形成して、プロトン伝導性が低下することがある。前記スルホン酸基より弱酸性基、スルホン酸基、および過酸化水素分解触媒イオンが共存する場合、過酸化水素分解触媒イオンと前記弱酸性基とからなる塩を形成することが可能となる。このため、過酸化水素分解触媒イオンとスルホン酸基との塩の形成が低減する。これにより、スルホン酸基の塩形成によるプロトン伝導性の低下を抑制することが可能である。

担体の全てに過酸化水素分解触媒が固定化されていてもよく、また担体の一部のみで過酸化水素分解触媒が固定化され、過酸化水素分解触媒が固定化された担体と固定化されていない担体が混合していてもよい。

【0042】

担体の粒径は、好ましくは $0.001\ \mu\text{m}$ 以上であり、より好ましくは $0.01\ \mu\text{m}$ 以上である。担体の粒径は、好ましくは $20\ \mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは $10\ \mu\text{m}$ 以下である。粒径がこの範囲より小さすぎると過酸化水素分解触媒を担体に固定（例えば包接または層間固定）するのが困難になることがある。一方、粒径がこの範囲より大きすぎると担体の比表面積が小さすぎることがある。特に、本発明は、担体構造中に過酸化水素分解触媒を固定化してから燃料電池構成部材及び/又は該構成部材間に配置または含有させる為、過酸化水素分解触媒を燃料電池構成部材及び/又は該構成部材間に直接（担体に担持せずに）配置または含有させる場合よりも、過酸化水素分解触媒と過酸化水素が接する面積が小さくなる懸念がある。そのため、過酸化水素分解触媒を保持した担体の粒径を小さくし、担体の表面積を大きくして、担持された触媒の過酸化水素分解効果を高めることが望ましい。

【0043】

過酸化水素分解触媒を固定化又はインターカレートする方法は特に限定されず、従来公知の方法が使用できる。

包接化合物に過酸化水素分解触媒を固定化する場合、たとえばNASICON型リン酸ジルコニウムと金属硝酸塩($\text{M}(\text{NO}_3)_n$)を混合した後、 $100\sim 200$ 程度で乾燥させる。その後、 $400\sim 800$ 程度で熱処理をする。これにより容易にNASICON型リン酸ジルコニウムの H^+ と過酸化水素分解触媒の M^{n+} がイオン交換し、過酸化水素分解触媒を固定化することができる。必要に応じて結晶性などを変えることもでき、熱処理をしなくても構わないし、熱処理温度を 100 以上に上げてても構わない。その他の具体的作製方法としてはゾル-ゲル法にて作製することもできる。

10

20

30

40

50

また、NASICON型リン酸ジルコニウム、NASICON型リン酸ジルコニウムに固定化する方法として、詳細は特開2004-286739号に記載されている。

【0044】

層状化合物に過酸化物分解触媒を固定化する場合、イオン交換性のある層状化合物であれば、過酸化物分解触媒が分散した溶液中で反応させ、固定化することができる。また、イオン半径の大きい過酸化物分解触媒の場合、有機化合物（アミン系化合物やアルコールなど）を層間にインターカレートし、層間を広げた後に過酸化物分解触媒を層間に固定化させることもできる。さらには、層を剥離し、過酸化物分解触媒を層上に固定化した後、積層することで作製することもできる。層状化合物を作製する際に、過酸化物分解触媒を同時に添加して作製することもできる。

10

さらに過酸化物分解触媒をインターカレートした後、例えば、300 以上で焼成することにより、過酸化物分解触媒を酸化物とすることもできる。

【0045】

担体に固定化された過酸化物分解触媒は、燃料電池の構成部材及び/または構成部材間に配置または含有させることができる。燃料電池の構成部材とは、電解質膜、電極層、ガス拡散層、ガスシール材、セパレータ等である。

【0046】

本発明における電解質膜について説明する。本発明における電解質膜の材質は特に限定されず、従来公知の電解質膜を使用することができる。炭化水素系化合物のみ/または無機高分子化合物のみの電解質膜でもよい。望ましくは、電解質膜は、電解質膜自体の化学的耐久性の面からフッ素系高分子化合物を含有しているものである。フッ素系高分子化合物は、フルオロカーボン構造（ $-CF_2-$ 、 $-CFCl-$ ）構造の他、クロロカーボン構造（ CCl_2 ）やその他の構造（例えば、 O 、 S 、 $C(=O)$ 、 $N(R)$ ）等。但し「R」はアルキル基）を備えていてもよい。また、電解質膜を構成する高分子の分子構造は、特に限定されるものではなく、直鎖状又は分岐状のいずれであっても良く、あるいは環状構造を備えていても良い。さらに、フッ素系高分子化合物は、高分子鎖内にC-H結合とC-F結合の双方を含む部分フッ素系化合物であってもよい。あるいは、高分子鎖内にC-H結合を含まない全フッ素系化合物であっても良い。

20

【0047】

部分フッ素系化合物としては、高分子鎖のいずれかにスルホン酸基等の電解質基が導入されたポリスチレン グラフト エチレンテトラフルオロエチレン共重合体、ポリスチレン グラフト ポリテトラフルオロエチレン等、及びこれらの誘導体が好適な一例として挙げられる。

30

【0048】

また、全フッ素系化合物としては、側鎖にスルホン酸基を有するパーフルオロポリマーであるデュボン社製ナフィオン（登録商標）、旭化成(株)製アシプレックス(商標登録)、旭硝子(株)フレミオン（登録商標）等、及びこれらの誘導体が好適な一例として挙げられる。

【0049】

電解質膜は、フッ素系高分子化合物のみからなるものに限定されない。そのため、電解質膜は、高分子鎖内にC-H結合を含み且つC-F結合を含まない炭化水素系高分子化合物と、フッ素系高分子化合物との混合物でもよい。また、電解質膜は、無機高分子化合物とフッ素系高分子化合物との混合物でもよい。もちろん、電解質膜は、フッ素系高分子化合物のみの電解質でもよい。

40

【0050】

炭化水素系化合物としては、高分子鎖のいずれかにスルホン酸基等の電解質基が導入されたポリアミド、ポリアセタール、ポリエチレン、ポリプロピレン、アクリル系樹脂、ポリエステル、ポリサルホン、ポリエーテル等、及びこれらの誘導体(脂肪族炭化水素系電解質)、高分子鎖のいずれかにスルホン酸基等の電解質基が導入されたポリスチレン、芳香環を有するポリアミド、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリエステル、ポリサルホン

50

、ポリエーテルイミド、ポリエーテルスルホン、ポリカーボネート等、及びこれらの誘導体(部分芳香族炭化水素系電解質膜)、高分子鎖のいずれかにスルホン酸基等の電解質基が導入されたポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルケトン、ポリサルフェレンエーテル、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリエステル、ポリフェニレンサルフィド等、及びこれらの誘導体(全芳香族炭化水素系電解質)、等が好適な一例として挙げられる。

【0051】

無機高分子化合物としては、シロキサン系やシラン系の有機珪素高分子化合物が挙げられ、特にアルキルシロキサン系の有機珪素高分子化合物が好ましい。具体的には、ポリジメチルシロキサンや グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。

10

【0052】

電解質膜を補強するために、シート状多孔質補強材を補強層として用いてもよい。シート状多孔質補強材としては、電解質膜を補強することができ、かつ、その個別具体的な用途において発揮すべき作用効果を損なわないものであれば、公知の材料のいずれを使用してもよい。例えば、シート状多孔質補強材として、特許文献3(特開2007-95433公報)に記載の、織布、不織布、多孔膜または多孔シートを適宜使用することができる。本発明において、固体高分子電解質複合膜を補強して固体高分子形燃料電池に用いる場合、シート状多孔質補強材として延伸多孔質PTFEを用いることが好ましい。延伸多孔質PTFEとしては、空孔率が35%以上、好ましくは50~97%であるものを用いることが好ましい。空孔率が35%未満であると、高分子電解質の含浸量が少なくなることにより、例えば固体高分子形燃料電池用途では発電性能が不十分となる。反対に、空孔率が97%を超えると、固体高分子電解質膜の補強効果が不十分となる。延伸多孔質PTFEの平均孔径は、一般に0.01~50 μ m、好ましくは0.05~15 μ m、より好ましくは0.1~3 μ mの範囲内である。平均孔径が0.01 μ m未満であると、補強すべき高分子電解質を補強材へ含浸することが困難なことがある。反対に、平均孔径が50 μ mを超えると、固体高分子電解質膜の補強効果が不十分となる。また、延伸多孔質PTFEの膜厚は、一般に1~30 μ m、好ましくは2~20 μ mの範囲内である。膜厚が1 μ m未満であると、固体高分子電解質膜の補強効果が不十分なことがある。反対に、膜厚が30 μ mを超えると、固体高分子電解質膜の補強効果は既に十分であり、燃料電池セルの厚みが大きくなりすぎるというデメリットが生じ得る。

20

30

【0053】

電解質膜の補強材として、特許文献 特開2009-64777公報に記載されるように、過酸化分解触媒をシート状多孔質補強材の表面又は細孔内表面に含有させたもの、を用いてもよい。本発明により、過酸化分解触媒は、担体に固定化されたものとしてすることができる。また特許文献WO2008/026666の記載に従ってシート状多孔質補強材を作製する際に、事前に、本発明の担体に固定化された過酸化分解触媒を原材料と混合し、シート状多孔質補強材を作製してもよい。

【0054】

上記の電解質膜中に、担体に固定化した過酸化分解触媒を含有させることができる。過酸化分解触媒を含有させる場所、方法は特に限定されることなく、従来公知の場所、方法が使用できる。均一に分散させ、含有させることができる一方、所望の場所にのみ含有するように調整することもできる。例えば二層以上の陽イオン交換膜(積層膜)であって、その全ての層ではなく少なくとも一層が過酸化分解触媒を含んでいればよい。例えば、過酸化水素又は過酸化ラジカルは概してカソード側において生成されやすく、カソード側に存する高分子電解質が劣化しやすいため、カソード側の電解質層のみに過酸化分解触媒を含有させることもできる。また、特にアノード側について過酸化水素又は過酸化ラジカルに対する耐久性を高める必要がある場合、アノード側の電解質層のみに過酸化分解触媒を含有させることもできる。

40

【0055】

また電解質膜のアノード側からカソード側に向けて分解触媒の濃度勾配を付加すること

50

もできるし、電解質膜中の中央から端にかけて分解触媒濃度を薄くすることや、または濃くすることもできる。

濃度勾配を付加する方法は、特に限定されず、従来公知の方法が使用できる。たとえば、高分子電解質樹脂溶液中に過氧化物分解触媒が分散した溶液を準備し、順次、過氧化物分解触媒の濃度が異なる溶液で層を形成することで電解質膜中に濃度勾配を付加することができる。

また、分解触媒の濃度が異なる電解質膜を複数作製し、貼り合わせることで電解質膜中に濃度勾配を付加することもできる。

【0056】

さらに、電解質膜の特定の場所のみに過氧化物分解触媒層を含有させてもよい。例えば、金属担持カーボン触媒を含有した層、過氧化物分解触媒を含有した層、および電解質のみの層から電解質膜を形成してもよい。

金属担持カーボン触媒は、アノード側から高分子電解質膜をクロスオーバーしてくる水素を酸化して水に転化することができ、高分子電解質膜の湿潤に必要な水分を自己供給することができる。また、水素のクロスオーバーを阻止することによりセル電圧の低下を防止することもできる。水素を酸化することができる触媒としては、白金、金、パラジウム、ロジウム、イリジウムおよびルテニウムから選ばれた少なくとも1種の金属をカーボンの粉末または繊維に担持させた金属担持カーボン触媒が挙げられる。金属担持カーボン触媒を含有する層は、上述の高分子電解質膜に上記金属担持カーボン触媒を添加することにより調製することができる。金属担持カーボン触媒の添加量は、高分子電解質に対して0.01～80質量%の範囲内とすればよい。

より具体的には、カソード側からアノード側に向かって、まず電解質のみの層を形成し、次に金属担持カーボン触媒を含有した層、過氧化物分解触媒を含有した層、電解質のみの層を順に積層して、電解質膜を形成してもよい。また金属担持カーボン触媒と過氧化物分解触媒を混合した一層を設けることもできる。このとき、金属担持カーボン触媒を含有した層は電解質膜の断面方向において中央付近からカソード側に設けることが好ましい。というのは、クロスオーバーしてくる水素と酸素の分圧に由来し、より金属担持カーボン触媒がカソード電極反応 ($1/2 O_2 + 2 H^+ + 2 e^- \rightarrow H_2 O$) を促進し、過酸化物の生成を抑制することができる。さらに副生成物として過酸化物が生じても、過氧化物分解触媒により過酸化物が分解して、他の層への過酸化物の移動を抑制するからである。

【0057】

上記の製造方法にて作製した過氧化物分解触媒を含有する電解質をアノード側、カソード側の電極用電解質として使用することもできる。アノード側、カソード側のどちらでも構わないし、両側に使用することもできる。これにより、電極用電解質の劣化を抑制することができる。というのは、カソードにおける酸素の還元反応の一部は過酸化水素を経由して反応が進行し、カソード触媒層中で生成する過酸化水素又は過酸化ラジカルによって電極用電解質の劣化を引き起こす可能性があるが、過氧化物分解触媒が過酸化水素又は過酸化ラジカルを分解し劣化を抑制するからである。

【0058】

このように、電極層、特に電極用触媒層中に、担体に固定化した過氧化物分解触媒を含有させることができる。

【0059】

本発明における電極層（アノード、カソード）について説明する。電極層は、それぞれ、アノード用またはカソード用の触媒および、担体としての導電材から形成される。必要に応じて、電極層は、添加剤、電解質等を含んでもよい。この電極層中に、担体に固定化した過氧化物分解触媒を含有させることができる。

【0060】

電極用触媒としては、従来公知の触媒が使用でき、特に限定されるものではない。具体的には、電極用触媒は、白金、ルテニウム、イリジウム、コバルト、ロジウム、パラジウム、カーボンアロイらが挙げられ、特に金属単体に限定するものではない。例えば、電極

10

20

30

40

50

用触媒は、白金 ルテニウム合金、白金 イリジウム合金、白金 コバルト合金等でもよい。

【 0 0 6 1 】

触媒用担体の導電材としても、従来公知の導電性物質が使用でき、特に限定されるものではない。

【 0 0 6 2 】

粒子状の導電性物質は、導電性を有するものであれば特に制限されないが、正極電位および負極電位において化学的に安定なものが好ましく、中でも、粒子状の導電性物質として、カーボン粒子が好ましく使用される。かようなカーボン粒子としては、例えば、カーボンブラック、グラファイト、膨張黒鉛などの従来公知の材料が適宜採用されうる。なかでも、電子伝導性に優れ、比表面積が大きいことから、オイルファーネスブラック、チャンネルブラック、ランプブラック、サーマルブラック、アセチレンブラックなどのカーボンブラックが好ましく用いられうる。かようなカーボン粒子は、市販品を用いることができ、キャボット社製バルカンXC-72、バルカンP、ブラックパールズ880、ブラックパールズ1100、ブラックパールズ1300、ブラックパールズ2000、リーガル400、ライオン社製ケッチェンブラックEC、三菱化学社製#3150、#3250などのオイルファーネスブラック、電気化学工業社製デンカブラックなどのアセチレンブラック等が挙げられる。またカーボンブラックのほか、天然の黒鉛、ピッチ、コークス、ポリアクリロニトリル、フェノール樹脂、フラン樹脂などの有機化合物から得られる人工黒鉛や炭素、活性炭などであってもよい。また、耐食性などを向上させるために、前記カーボン粒子に黒鉛処理などの加工を行ってもよいし、チタニアなどを担体として使用してもよい。

10

20

【 0 0 6 3 】

添加剤として、電極層中に導電性補助材や空孔率、撥水性などを設けるため、炭素繊維状の物質や撥水材を電極層に添加してもよい。

【 0 0 6 4 】

電解質を、電極層に含有させてもよい。電解質は、バインダーとして触媒を固定し、またアノード酸化反応で生じたプロトンを運ぶ役割も果たすことができる。電解質は、上述した電解質膜に用いることができる電解質を使用することができ、特に限定されるものではない。電解質を触媒層中に含有させる方法は、特に制限されない。例えば、触媒層中の電解質として触媒と混合して存在させてもよく、触媒用担体（カーボン等）と混合して存在させてもよく、または（カーボン等の代りに）触媒用担体として利用してもよい。または、これらの方法を組み合わせて使用してもよい。また、電解質は、アノード、カソード触媒層中のいずれかのみに含有させてもよい。すなわち、触媒層が電解質を含む場合、電解質が、アノード、カソード触媒層の両方に含有される必要はない。

30

【 0 0 6 5 】

触媒層中の電解質に、過酸化水素分解触媒を含有させてもよい。その方法は、前述の電解質膜中に、担体に固定化した過酸化水素分解触媒を含有させる方法と同様である。触媒層中に含まれた過酸化水素分解触媒は、燃料電池反応で生じた過酸化水素又は過酸化ラジカルを分解し、触媒層の構成物質、例えば触媒、導電材、電解質等の劣化を抑制することができる。

40

【 0 0 6 6 】

ガス拡散層中に、担体に固定化した過酸化水素分解触媒を含有させることができる。ガス拡散層は、導電性および通気性を有するシート材料であり、従来公知のガス拡散層が使用でき、特に限定されるものではない。具体的にはカーボンペーパー、カーボン織布、カーボン不織布、カーボンフェルト、ポラスメタル等の通気性導電性基材に必要に応じて撥水処理かつ/又は親水処理を施し、保水性を有するマイクロポラス層（MPL）が設けられたものが挙げられる。導電性基材のみ又はMPLのみをガス拡散層として用いてもかまわない。また、導電性基材、又はMPLとして炭素系粒子とフッ素系樹脂から得られた多孔性シートを用いることもできる。例えば、多孔性シートとして、カーボンブラックを

50

、ポリテトラフルオロエチレンをバインダーとしてシート化して得られたものを用いることができる。ガス拡散層の厚さは、一般に10～500 μm、好ましくは100～250 μmの範囲内にあることが好適である。

【0067】

マイクロポラス層とは、多孔質であってその孔径がマイクロメートルオーダーのものであり、炭素などの導電性材料と撥水材から形成されており、必要に応じて電解質などの親水性材料を含んでいても構わない。マイクロポラス層は、特に限定されず、従来公知のものが使用できる。例えば、マイクロポラス層は、多孔質でシート状の自立可能なものでもよく、または多孔質基材に導電性インクを直接塗布し作製したのもよい。多孔質シートの作製方法としては特開昭57-30270号公報、特開2006-252948号公報に記載されている。

10

【0068】

多孔質基材も特に限定されず、従来公知のものが使用でき、炭素系の導電性多孔質基材であってもよく、または金属多孔質体(ポラスメタル)などを使用してもよい。又は非導電性多孔質基材に導電性材料を含浸させて使用してもよいし、導電性基材に導電性材料を含浸させて使用してもよい。

【0069】

導電性材料は、導電性基材を形成したり、マイクロポラス層に含まれるものであり、ファースブラック、ランプブラック、サーマルブラック、アセチレンブラックなどのカーボンブラック類、及びグラファイト、活性炭、金属系などが使用でき、これらは単独で用いてもよく2種以上を混合してもよい。好ましい導電性炭素質粉末は、アセチレンブラック又はその混合物である。アセチレンブラック又はその混合物は、導電性、撥水性、および化学的安定性に優れている。

20

【0070】

撥水材および/又は親水材は、導電性材料を結着してフィルム化するために使用されるものでもよい。

【0071】

撥水材としてフッ素樹脂を用いてもよい。フッ素樹脂は、導電性炭素質粉末の表面を覆って疎水性(撥水性)を与えることができる点でも好適である。フッ素樹脂として、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、テトラフルオロエチレンの共重合体(6フッ化ポリプロピレンなどのフッ素原子含有モノマー、エチレンなどのフッ素原子を含有しないモノマーなどとの共重合体など)、ポリビニリデンフルオライド樹脂、ポリクロロトリフルオロエチレン樹脂などが使用でき、これらは単独で用いてもよく2種以上を混合してもよい。好ましいフッ素樹脂は、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)である。これは、PTFEが、撥水性に優れており、化学的に安定なためである。

30

【0072】

親水性材料としては、電解質膜に用いることができる電解質であれば特に限定されない。親水性材料を用いることにより、ガス拡散層に保水性をもたらすことができる。また、酸化物や活性炭、ゼオライトなどの従来公知の材料を添加して使用でき、特に限定されない。また親水処理として、例えばコロナ処理など物理的に処理することもでき、従来公知の方法が使用でき、特に限定されていない。

40

【0073】

ガス拡散層中に、担体に固定化した過酸化分解触媒を含有させる方法、含有させる箇所は特に限定されない。具体的には、固定化された過酸化分解触媒を撥水材や親水材と混合し、導電性基材への撥水処理時やMPL形成時にガス拡散層に含有させてもよい。また、多孔質シート作製時に炭素系粒子、フッ素系樹脂に加えて固定化された過酸化分解触媒を添加し、多孔質シートに含有させてもよい。導電性基材とマイクロ層の間に含有させてもよい。ガス拡散層中に含まれた過酸化分解触媒は、燃料電池反応で生じた過酸化水素又は過酸化ラジカルを分解し、ガス拡散層の構成物質、例えば導電性基材、MPL、多孔質シート等の劣化を抑制することができる。

50

【 0 0 7 4 】

ガスシール材やセパレータに、担体に固定化した過酸化物分解触媒を含有させることができる。ガスシール材やセパレータを説明する前に、膜電極接合体（MEA）について説明する。MEAとは、高分子電解質膜の片面にアノード用触媒層を、その反対面にカソード用触媒層を配置して一体化したもの、またはこれにガス拡散層を組み合わせたものである。MEAの外側には、これを機械的に固定するとともに、隣接するMEAを互いに電氣的に直列に接続するための導電性のセパレータが配置される。さらに、供給する燃料ガスおよび酸化剤ガスが外部に漏洩したり、二種類のガスが互いに混合したりしないように、ガスシール材およびガスケットが配置される。セパレータのMEAと接触する部分には、電極面に反応ガスを供給し、生成ガスや余剰ガスを運び去るためのガス流路が形成される。10
 実用の燃料電池では、アノードとカソードが所定の側にくるようにMEAとセパレータ板および冷却部を交互に10～100セル積層した後、集電板と絶縁板を介して端板でこれを挟み、締結ボルトで両端から固定する。

【 0 0 7 5 】

ガスシール材やセパレータに、担体に固定化した過酸化物分解触媒を含有させる方法、含有させる箇所は特に限定されない。具体的には、固定化された過酸化物分解触媒を撥水材や親水材と混合し、ガスシール材やセパレータに塗布してもよい。なお、ここでの撥水材や親水材は、前述したガス拡散層で用いられるものと同じであってもよい。また、ガスシール材やセパレータ形成時に、固定化された過酸化物分解触媒を含有させてもよい。担体に固定化した過酸化物分解触媒を含有させる箇所は均一に含有させても構わないし、濃度勾配を付与しても、例えば、ガスシール材と電解質膜が接触する箇所のみ、セパレータのリップ部のみなどの一部のみ含有させても構わない。ガスシール材やセパレータ中に含まれた過酸化物分解触媒は、燃料電池反応で生じた過酸化水素又は過酸化ラジカルを分解し、ガスシール材やセパレータの劣化、さらにはガスシール材やセパレータと接触する電解質膜や電極層、拡散層の劣化も抑制することができる。20

【 実施例 】

【 0 0 7 6 】

実施例 1

高分子電解質膜の調製（実施例 1）

過酸化物分解触媒としてセリウムを用意し、三次元網目構造を有するNASICON型リン酸ジルコニウム（ $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3$ ）中にセリウムを固定化させた物質（セリウム担持リン酸ジルコニウム 平均粒径：1 μm ）を用意した。固定化は以下のようにして行った。NASICON型リン酸ジルコニウム（ $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3$ ）に硝酸セリウム $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液をモル比で1：0.3になるように添加、混合した。その後、110℃で乾燥を行った。加えて、600度で4時間熱処理後、ボールミルで粉碎し、純水で十分に不純物を取り除くように洗浄し、NASICON型リン酸ジルコニウム中にセリウムが固定化された過酸化物分解触媒を作製した。30

セリウム（Ce）含有量が高分子電解質に対して0.2質量%となるように、担体に固定化された過酸化物分解触媒としてセリウム担持リン酸ジルコニウムを用意した。高分子電解質として、スルホン酸基を有するパーフルオロカーボン共重合体〔 $\text{CF}_2=\text{CF}_2/\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{SO}_3\text{H}$ 共重合体：イオン交換容量1.25ミリ当量/g〕を50g用意し、これを蒸留水50gおよびエタノール150gに溶かして高分子電解質樹脂溶液（固形分濃度20質量%）を調製した。次いで、室温において、セリウム担持リン酸ジルコニウム0.5gと上記電解質樹脂溶液250gとを混合し、スターラーで均一になるように十分攪拌した。ここで、セリウム担持リン酸ジルコニウム中の20%がセリウムであるので、セリウム（Ce）含有量が高分子電解質に対して0.2質量%（0.1g（セリウム）/50g（電解質）=0.2%）とされている。得られた混合分散液を離型フィルム（エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体（ETFE）フィルム）上に塗布法で塗工した。次いで、その塗膜（分散液）の上に、補強材として厚さ10 μm の延伸多孔質PTFE膜（ジャパンゴアテックス社製、空孔率70%、平均孔径0.2 40
50

μm 、引張り強さ 30MPa 、目付け量 $6.5\text{g}/\text{m}^2$)を接触させ、延伸多孔質PTFE膜に分散液を含浸させた含浸膜を作製した。次いで、得られた含浸膜をオープンにて 140°C 、5分間乾燥した。その後、その含浸膜の上に同じセリウム担持リン酸ジルコニウムを含んだ高分子電解質樹脂溶液を塗布し、同様にオープンにおいて乾燥させることにより、延伸多孔質PTFE膜で補強された膜厚 $20\mu\text{m}$ の高分子電解質膜を得た。

【0077】

実施例2

過酸化水素分解触媒としてセリウムを用意し、層状構造を有するリン酸ジルコニウム中にセリウムを固定化させた物質(セリウム担持層状リン酸ジルコニウム 平均粒径： $1\mu\text{m}$)を用意した。

10

作製法としては層状構造を有するリン酸ジルコニウムに硝酸セリウム $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液をモル比で $1:3$ になるように添加し、 70°C で5日間攪拌した。その後、固相のみ取り出し、純水で十分に洗浄し、 60°C で乾燥させ、層間にセリウムが固定化されたセリウム担持層状リン酸ジルコニウムを作製した。

実施例1と同様に、セリウム(Ce)含有量が高分子電解質に対して 0.2% となるように、高分子電解質としてスルホン酸基を有するパーフルオロカーボン共重合体の高分子電解質樹脂溶液と混合し、延伸多孔質PTFE膜で補強された膜厚 $20\mu\text{m}$ の高分子電解質膜を得た。

【0078】

実施例3

20

過酸化水素分解触媒としてセリウムを用意し、層状構造を有するスメクタイト中にセリウムを固定化させた物質(セリウム担持層状スメクタイト 平均粒径： $3\mu\text{m}$)を用意した。

作製法としては層状構造を有するスメクタイトに硝酸セリウム $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液をモル比で $1:3$ になるように添加し、 70°C で5日間攪拌した。その後、固相のみ取り出し、純水で十分に洗浄し、 60°C で乾燥させ、層間にセリウムが固定化されたセリウム担持層状スメクタイトを作製した。

実施例1と同様に、セリウム(Ce)含有量が高分子電解質に対して 0.2% となるように、高分子電解質としてスルホン酸基を有するパーフルオロカーボン共重合体の高分子電解質樹脂溶液と混合し、延伸多孔質PTFE膜で補強された膜厚 $20\mu\text{m}$ の高分子電解質膜を得た。

30

【0079】

比較例1

高分子電解質膜の調製(比較例1)

過酸化水素分解触媒として酸化セリウム(粒径： $0.2\mu\text{m}$)を用意した。ただし、この過酸化水素分解触媒は、担体中に固定化されていない。この過酸化水素触媒を、実施例1と同様に、セリウム(Ce)含有量が高分子電解質に対して 0.2% となるように、高分子電解質としてスルホン酸基を有するパーフルオロカーボン共重合体の高分子電解質樹脂溶液と混合し、延伸多孔質PTFE膜で補強された膜厚 $20\mu\text{m}$ の高分子電解質膜を得た。

40

【0080】

比較例2

高分子電解質膜の調製(比較例2)

過酸化水素分解触媒としてリン酸セリウムを用意した。ただし、この過酸化水素分解触媒も、担体中に固定化されていない。この過酸化水素触媒を、実施例1と同様に、セリウム(Ce)含有量が高分子電解質に対して 0.2% となるように、高分子電解質としてスルホン酸基を有するパーフルオロカーボン共重合体の高分子電解質樹脂溶液と混合し、延伸多孔質PTFE膜で補強された膜厚 $20\mu\text{m}$ の高分子電解質膜を得た。

【0081】

膜電極接合体(MEA)の作製

50

上記で作製した高分子電解質膜を10cm×10cmの大きさに切り出し、その両面に、電極層(5cm×5cm)のPRIMEA5580[PRIMEA(登録商標):ジャパンゴアテックス社製]を配置した。次いで、ホットプレス法(130℃、6分間)により各電極層を高分子電解質膜へ転写し、アノード電極層、高分子電解質膜およびカソード電極層からなる膜電極接合体(MEA)を作製した。

【0082】

膜電極接合体(MEA)の評価

上記MEAを、52mm×52mmのCNW10A[CARBEL(登録商標):ジャパンゴアテックス社製]からなる2枚のガス拡散層の間に挟みこみ、これを発電用セルに組み込み、加速試験として開回路試験(OCV試験)を実施した。OCV試験は常圧で行い、水素/空気をそれぞれアノード側/カソード側に0.1L/分の流量で供給した。セル温度は120℃とし、アノードガスとカソードガスの露点はそれぞれ85℃として発電を行わずに開回路状態で運転し、100時間経過時における排出水中のフッ素イオン濃度を測定することで、高分子電解質膜の劣化程度を比較した。具体的には、OCV試験の100時間経過後において、セル中のガス排出口から排出水をアノード側とカソード側から共に10時間トラップしてフッ素イオン濃度測定用の排出水を採取し、これをイオンクロマトグラフィー(日本ダイオネクス社製DX-320)にかけてフッ素イオン濃度を測定した。これらの測定結果を下記表1に示す。

【0083】

【表1】

表1

	フッ素イオン溶出量 (相対値)
実施例1	0.2
実施例3	0.3
比較例1	1.0
比較例2	0.2

【0084】

実施例1、3(本発明)では、フッ素イオン溶出量が比較例に比べて小さくなっている。これは、固定化された過酸化分解触媒が過酸化水素又は過酸化ラジカルを分解し続け、電解質に含まれるフッ素成分の溶出量が小さくなったと考えられる。

【0085】

また、過酸化分解触媒の溶出などによる長期耐久性を検討するため、模擬的に低電流から高電流の負荷サイクルを繰り返した。負荷サイクル条件は、開回路電圧、0.6V、0.4Vと各10秒保持し、これを1サイクルとして10000サイクル行った。水素/空気をそれぞれアノード側に0.5L/分、カソード側2.0L/分の流量で供給した。セル温度は80℃とし、アノードガスとカソードガスの露点はそれぞれ80℃とした。誘導結合プラズマ発光分光(ICP発光分光)(リガク社製CIROUS MARKII)測定にて、MEA中のセリウム量を定量することにより、過酸化分解触媒の残存割合を算出した。また、残存割合の算出として、負荷サイクル試験前後でのMEA中のセリウム量を定量し比較評価した。MEAの分析前処理は、灰化法にて行った。これらの測定結果を下記表2に示す。

【0086】

【表 2】

表 2

	過酸化分解触媒残存率 (相対値)
実施例 1	1.5
実施例 2	1.3
実施例 3	1.3
比較例 1	1.0
比較例 2	1.3

10

【0087】

実施例 1、2、3（本発明）では、セリウム残存量が比較例に比べて大きくなっている。これは、過酸化分解触媒が三次元構造網目構造または層状構造中に固定されているため、10000サイクルの長期耐久試験後でも、MEAに含まれるセリウム残存量が大きかったと考えられる。

比較例 2 では本発明（実施例 1）ほどの耐久性は確認できなかったが、実施例 2、3 程度の耐久性（過酸化分解触媒残存率）を確認することができた。

また、発電性能に関して、実施例 1、3 は共に比較例 1 と同等の性能を確認した。しかしながら、比較例 2 では初期から比較例 1 よりも発電性能が低下していることを確認した。

20

これは固定化されていないリン酸セリウム中のリンが電気浸透水や逆拡散水によってスタック内を移動、又は系外へ排出し、電極層中の触媒を被毒したと考えられる。さらには、リンが移動することで、解離したセリウムイオンが電解質膜と塩を形成することにより、電解質のイオン伝導性を低下させるためとも考えられる。

これらの評価結果を図 2 に示す。

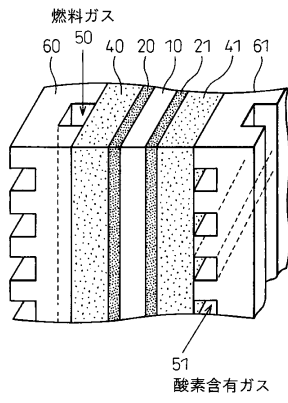
発電性能の評価方法は、アノード側 / カソード側にそれぞれ水素（利用率 80%） / 空気（利用率 40%）を供給することにより測定した。その際、セル温度、アノード側の露点およびカソード側の露点はそれぞれ 80 に設定した。また、供給する水素および空気はそれぞれ加湿した。

30

性能の比較に関しては、比較例 1 の $0.5 \text{ A} / \text{cm}^2$ と $1.0 \text{ A} / \text{cm}^2$ 時のセル電圧を各々 1.0（相対値）として、各実施例の電圧値と比較評価した。

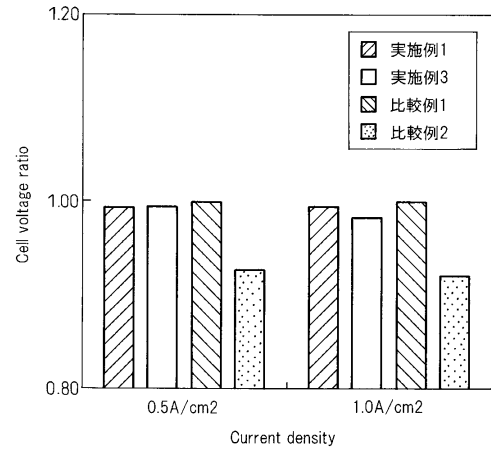
【 図 1 】

図 1



【 図 2 】

図 2



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 M 8/02 S
H 0 1 B 1/06 A

(72)発明者 高根 朋幸
東京都世田谷区赤堤1丁目4番6号 ジャパンゴアテックス株式会社内
(72)発明者 松浦 奈央子
東京都世田谷区赤堤1丁目4番6号 ジャパンゴアテックス株式会社内

審査官 守安 太郎

(56)参考文献 特表2005-538508(JP,A)
特開2005-353408(JP,A)
特開2009-064777(JP,A)
特開2006-261004(JP,A)
特開2008-081750(JP,A)
特開2008-204894(JP,A)
特開平09-253487(JP,A)
特開2009-163914(JP,A)
特開2002-203577(JP,A)
特開2004-185990(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H 0 1 M 8 / 0 2
H 0 1 M 4 / 8 6
H 0 1 M 4 / 8 8
H 0 1 M 4 / 9 0