(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2006-140107
(P2006-140107A)
(43)公開日　平成18年6月1日(2006.6.1)

| (51) Int.Cl. | | F I | | | テーマコード（参考） |
|---|---|---|---|---|---|
| **H01M 8/02** | **(2006.01)** | H01M | 8/02 | E | 5H018 |
| **H01M 4/86** | **(2006.01)** | H01M | 4/86 | B | 5H026 |
| **H01M 4/92** | **(2006.01)** | H01M | 4/92 | | |
| **H01M 4/96** | **(2006.01)** | H01M | 4/96 | B | |
| **H01M 8/10** | **(2006.01)** | H01M | 8/10 | | |

審査請求 未請求　請求項の数５　ＯＬ　（全 13 頁）

(21)出願番号　特願2004-330859 (P2004-330859)
(22)出願日　平成16年11月15日 (2004.11.15)

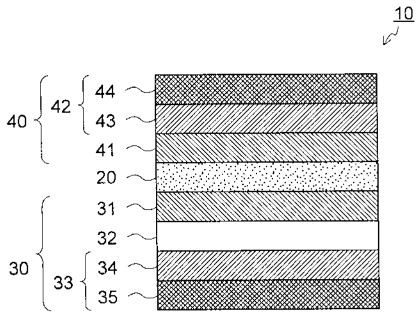
(71)出願人　000005326
本田技研工業株式会社
東京都港区南青山二丁目１番１号
(74)代理人　100106002
弁理士　正林　真之
(72)発明者　福田　薫
埼玉県和光市中央１丁目４番１号　株式会社本田技術研究所内
(72)発明者　松尾　順二
埼玉県和光市中央１丁目４番１号　株式会社本田技術研究所内

Ｆターム(参考)　5H018 AA06 AS01 BB01 BB03 BB06 BB08 BB12 DD05 DD06 DD08 EE03 EE05 EE08 EE10 EE17 HH00 HH05

最終頁に続く

(54)【発明の名称】固体高分子型燃料電池の電極構造体

(57)【要約】
【課題】　燃料の欠乏が生じても電極特性の低下を起こし難い固体高分子型燃料電池の電極構造体を提供する。
【解決手段】アノード電極３０側の触媒層３１とガス拡散層３３の間に水分解層３２を設け、触媒層３１と水分解層３２の水保持性に差を設け、水分解層３２の第２イオン伝導性物質の含水率を触媒層３１の第１イオン伝導性物質の含水率より大きくし、更に、水分解層３２には、電気分解で発生した酸素による担体の腐食を防止するために結晶性炭素繊維を含有している。
【選択図】　図１



【特許請求の範囲】
【請求項１】
アノード電極と、カソード電極と、これらの電極に挟持された高分子電解質膜と、を備えた固体高分子型燃料電池の電極構造体であって、
前記アノード電極は、前記高分子電解質膜に接する触媒層と、水分解層と、ガス拡散層が順次配置されており、
前記触媒層は、第１触媒担持粒子と第１イオン伝導性物質とを含有し、前記水分解層は、第２触媒担持粒子と第２イオン伝導性物質と結晶性炭素繊維とを含有し、
前記第２イオン伝導性物質の含水率が、前記第１イオン伝導性物質の含水率より大きい固体高分子型燃料電池の電極構造体。
【請求項２】
前記第２イオン伝導性物質の含水率と前記第１イオン伝導性物質の含水率との差が、３０～８０％である請求項１記載の固体高分子型燃料電池の電極構造体。
【請求項３】
前記第１イオン伝導性物質のイオン交換容量は、０．９ｍｅｑ／ｇ以上１．１ｍｅｑ／ｇ以下であり、前記第２イオン伝導性物質のイオン交換容量は１．５ｍｅｑ／ｇ以上２．５ｍｅｑ／ｇ以下である請求項１又は２記載の固体高分子型燃料電池の電極構造体。
【請求項４】
前記結晶性炭素繊維は、針状炭素繊維である請求項１から３いずれか記載の固体高分子型燃料電池の電極構造体。
【請求項５】
前記第１触媒担持粒子及び／又は第２触媒担持粒子の触媒金属は、白金、ルテニウム、及びこれらの合金より選択される１種以上である請求項１から４いずれか記載の固体高分子型燃料電池の電極構造体。
【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の電極構造体に関し、特に電極の耐久性を向上させた固体高分子型燃料電池の電極構造体に関する。
【背景技術】
【０００２】
近年、燃料電池は、地球温暖化や環境破壊の抑止手段として、また、資源枯渇が予想されるエネルギー問題の解決策として期待されており、研究開発が盛んに行われている。燃料電池は、水素と酸素の電気化学的な反応によりエネルギーを発生させるものであり、リン酸型燃料電池、溶融炭酸塩型燃料電池、固体電解質型燃料電池、固体高分子型燃料電池等様々な種類のものがある。これらのうち、固体高分子型燃料電池は、常温から起動が可能であるうえ小型で高出力であるため、自動車（二輪、四輪）やポータブル電源等の電力源として最も注目を浴びている。
【０００３】
この固体高分子型燃料電池は、電極構造体をその基本構成単位とし、電極構造体をセパレータで挟持した単セルを数十個～数百個組み合せてなるスタック（集合電池）として用いられる。基本構成単位である電極構造体は、アノード電極（燃料極）及びカソード電極（空気極）の二つの電極と、これら二つの電極に挟持された高分子電解質膜とから形成される。両電極は、高分子電解質膜に接して酸化・還元反応を行う触媒層と、この触媒層に接するガス拡散層とから形成される。両電極に配置される触媒層は、イオン伝導性物質と、カーボン等の電気伝導性物質に金属を担持させた触媒とから形成される。このような構成からなる固体高分子型燃料電池は、アノード電極側に水素を含む燃料を供給し、カソード電極側に酸素又は空気を供給することで発電する。
【０００４】
例えば、自動車等に燃料電池を搭載した場合には、自動車の加速変動に応じて急激な出

力変化が伴うため、これに対応してアノード電極側では水素の供給を柔軟に行う必要がある。しかしながら、燃料として供給される水素は気体状態であり、この供給量を制御する際の即応性に乏しい。そのため、燃料ガスの供給が遅れ、一時的に燃料不足の状態が電極構造体に生じる。

【０００５】

この燃料不足時には、アノード電極において、電流を維持するために、$H^+$の供給源として水の電気分解が進行し（反応式（１））、所謂逆電圧が生じる。

$2H_2O \rightarrow 4H^+ + O_2$ ・・・（１）

そして、この反応式（１）が進行している状況において、さらに燃料不足が進行すると、下記の反応式（２）が進行する。

$2H_2O + C \rightarrow 4H^+ + CO_2$ ・・・（２）

すなわち、燃料不足の状態においては、アノード電極を構成する触媒層中の担体であるカーボンブラックが腐食され、発電性能が低下する。

【０００６】

この課題の解決策として、アノード電極の触媒層に酸化ルテニウム（$RuO_2$）又は酸化イリジウム（$IrO_2$）が添加された燃料電池が提案されている（特許文献１参照）。この酸化ルテニウム又は酸化イリジウムは、水の電気分解を促進し、燃料不足により発生する逆電圧によるカーボンの酸化を抑制する効果を有する。また、担体をグラファイト化カーボン、酸化チタン（$Ti_4O_7$）のような耐酸化性に優れた担体とし、さらに触媒粒子の担持量を増加させた燃料電池が提案されている（特許文献２参照）。これによれば、担体の耐腐食性を向上させ、アノード電極構成材料の劣化を抑制することができる。

【０００７】

さらに、電極の水の保持量を増加させた燃料電池や、電極を構成する触媒層やガス拡散層における水の排出が抑制された燃料電池が提案されている（特許文献３参照）。これらの燃料電池によれば、燃料欠乏時の性能低下を最小限に抑えることができる。更に、電極触媒層とガス拡散層との間に水分解層を設けた燃料電池が提案されている（特許文献４参照）。このように水分解層を設けることにより、燃料電池反応を進行させる触媒層で水の電気分解反応が起こり難くなる。

【特許文献１】ＷＯ０１／１５２４７号公報

【特許文献２】ＷＯ０１／１５２５４号公報

【特許文献３】ＷＯ０１／１５２５５号公報

【特許文献４】特開２００４－０２２５０３号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００８】

しかしながら、特許文献１から３に開示されている燃料電池は、燃料電池反応を進行させる触媒層そのものに、水の電気分解を促進する物質を導入し、電極構造の改良を行ったものである。この場合、燃料電池反応と水の電気分解反応が同一層内で進行するため、燃料不足運転時に燃料電池反応を促進する触媒層が、水の電気分解反応により劣化するおそれがある。また、特許文献４に開示されている燃料電池では、水分解層中の水分が減少するに従い、最終的にはカーボンの腐食電位まで電位が低下する。

【０００９】

本発明は、以上のような課題に鑑みてなされたものであり、燃料の欠乏が生じた場合においても長期間に亘り電極性能の低下を起こし難い固体高分子型燃料電池の電極構造体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】

【００１０】

より具体的には本発明は以下のようなものを提供する。

【００１１】

（１）　アノード電極と、カソード電極と、これらの電極に挟持された高分子電解質膜

と、を備えた固体高分子型燃料電池の電極構造体であって、前記アノード電極は、前記高分子電解質膜に接する触媒層と、水分解層と、ガス拡散層が順次配置されており、前記触媒層は、第１触媒担持粒子と第１イオン伝導性物質とを含有し、前記水分解層は、第２触媒担持粒子と第２イオン伝導性物質と結晶性炭素繊維とを含有し、前記第２イオン伝導性物質の含水率が、前記第１イオン伝導性物質の含水率より大きい固体高分子型燃料電池の電極構造体。

【００１２】

（１）の電極構造体は、アノード電極を多層構造とし、燃料等に含まれる水の電気分解を優先的に行う水分解層を設け、かつ、水分解層と触媒層間で水保持性に差を持たせることを特徴とする。このように、アノード電極内における水分解層の第２イオン伝導性物質の含水率を触媒層の第１イオン伝導性物質の含水率より大きくすることにより、アノード電極内に残存する水分を選択的に水分解層に供給する事が可能となる。更に、水分解層に結晶性炭素繊維を含有することにより空孔を形成しやすくなる。そのため、逆電圧発生時の水の電気分解を、水分解層で効率的に行うことが可能となり、電気分解で発生する酸素を系外に排出するガス通路を確保することができる。したがって、電気分解で発生する酸素による、触媒層の触媒担持粒子の担体の腐食を効果的に防止することができる。そして、上記の水分解層と結晶性炭素繊維との相乗効果によって、燃料の欠乏が生じても電極特性の低下を起こし難い固体高分子型燃料電池の電極構造体を提供できる。

【００１３】

なお、本発明において、「結晶性炭素繊維」とは、結晶として完全性が高いウィスカー状の繊維を意味し、例えば、単結晶の真性ウィスカー、多結晶の非真性ウィスカーの他、カーボンナノチューブなども含む概念である。また、「含水率」は、｛（飽和水蒸気圧下におけるイオン伝導性物質の質量）－（イオン伝導性物質の乾燥質量）｝／（イオン伝導性物質の乾燥質量）×１００［％］により計算したものである。

【００１４】

（２）　前記第２イオン伝導性物質の含水率と前記第１イオン伝導性物質の含水率との差が、３０～８０％である（１）記載の固体高分子型燃料電池の電極構造体。

【００１５】

（２）の電極構造体で用いられる第２イオン伝導性物質の含水率と第１イオン伝導性物質の含水率との差は、３０～８０％である。含水率との差が、３０％未満の場合、水分解層と触媒層との間で水保持性に関し、充分な傾斜が得られない。そのため、触媒層においても、水の電気分解が発生し、逆電圧発生後の性能低下が著しくなる。逆に含水率との差が８０％を超えた場合、触媒層に十分な水が供給されず、初期性能が低下する。従って、（２）の電極構造体によれば、水の電気分解を水分解層で効率的に行うことが可能となり、燃料の欠乏が生じても電極特性の低下を起こし難い固体高分子型燃料電池の電極構造体を提供できる。

【００１６】

（３）前記第１イオン伝導性物質のイオン交換容量は、０．９ｍｅｑ／ｇ以上１．１ｍｅｑ／ｇ以下であり、前記第２イオン伝導性物質のイオン交換容量は１．５ｍｅｑ／ｇ以上２．５ｍｅｑ／ｇ以下である（１）又は（２）記載の固体高分子型燃料電池の電極構造体。

【００１７】

（３）の電極構造体によれば、イオン交換容量の差により、触媒層と水分解層で水保持性に差を持たせやすい。そのため、アノード電極内に残存する水分を選択的に水分解層に供給する事が可能となり、触媒層の触媒担持粒子の担体の腐食を効果的に防止することができる。

【００１８】

（４）　前記結晶性炭素繊維は、針状炭素繊維である（１）から（３）いずれか記載の固体高分子型燃料電池の電極構造体。

【００１９】

この態様によれば、結晶性炭素繊維が、針状炭素繊維であることにより、水分解層における空孔をより形成しやすくなるので、燃料欠乏時に水の電気分解で発生する酸素を系外に排出するガス通路を充分に確保でき、触媒層の触媒担持粒子の担体の腐食をより効果的に防止できる。
【００２０】
ここで、「針状炭素繊維」とは、いわゆるウィスカー繊維を意味し、例えば、Ｘ線回折測定における［００２］面の平均格子面間隔が０．３４５ｎｍ以下、繊維径が０．１μｍ以上０．５μｍ以下、繊維長が１０μｍ以上４０μｍ以下、嵩密度が０．０２ｇ／ｃｍ$^3$以上０．１０ｇ／ｃｍ$^3$以下、比表面積が５ｍ$^2$／ｇ以上２０ｍ$^2$／ｇ以下、比抵抗が０．０２５Ωｃｍ以下の物性を有する繊維が挙げられる。
【００２１】
（５）　前記第１触媒担持粒子及び／又は第２触媒担持粒子の触媒金属は、白金、ルテニウム、及びこれらの合金より選択される１種以上である（１）から（４）いずれか記載の固体高分子型燃料電池の電極構造体。
【００２２】
（５）の電極構造体で用いられる白金、ルテニウム、及びこれらの合金は、触媒活性、安定性が優れている。従って、（５）の態様の電極構造体によれば、燃料の欠乏が生じても電極特性の低下を起こし難い固体高分子型燃料電池の電極構造体を提供できる。
【発明の効果】
【００２３】
本発明によれば、燃料の欠乏が生じた場合においても、触媒層の担体の劣化を長期間に亘り防止でき、電極特性の低下を起こし難い固体高分子型燃料電池の電極構造体を提供できる。
【発明を実施するための最良の形態】
【００２４】
以下、本発明の実施形態について、図面を参照しながら説明する。
【００２５】
＜全体構成＞
図１に、本実施形態に係る固体高分子型燃料電池の基本構成単位である電極構造体１０の断面図を示す。図１に示すように、電極構造体１０は、アノード電極３０と、カソード電極４０と、これらの電極に挟持された高分子電解質膜２０と、を備えている。アノード電極３０は、高分子電解質膜２０に接する触媒層３１と、水分解層３２と、ガス拡散層３３が順次配列され形成されている。また、カソード電極４０は、高分子電解質膜２０に接する触媒層４１と、この触媒層４１に接するガス拡散層４２とから形成されている。
【００２６】
［高分子電解質膜］
高分子電解質膜２０は、高分子電解質から形成されている。具体的には、高分子骨格の少なくとも一部がフッ素化されたフッ素系高分子体、又は、高分子骨格にフッ素を含まない炭化水素系高分子体であって、イオン交換基を備えたものであることが好ましい。イオン交換基の種類は特に限定されず、用途に応じて任意に選択できる。例えば、スルホン酸、カルボン酸、ホスホン酸等のイオン交換基のうち少なくとも一種を備えた高分子電解質を用いることができる。
【００２７】
高分子骨格の少なくとも一部がフッ素化されたフッ素系高分子体であって、イオン交換基を備えた高分子電解質としては、具体的には、ナフィオン（登録商標）等のパーフルオロカーボンスルホン酸系ポリマー、パーフルオロカーボンホスホン酸系ポリマー、トリフルオロスチレンスルホン酸系ポリマー、エチレンテトラフルオロエチレン－ｇ－スチレンスルホン酸系ポリマー等が挙げられる。これらのうち、ナフィオンが好ましく用いられる。
【００２８】

高分子骨格にフッ素を含まない炭化水素系高分子体であって、イオン交換基を備えた高分子電解質としては、具体的には、ポリスルホンスルホン酸、ポリアリールエーテルケトンスルホン酸、ポリベンズイミダゾールアルキルスルホン酸、ポリベンズイミダゾールアルキルホスホン酸等が挙げられる。

【００２９】

［カソード電極の触媒層］

カソード電極の触媒層４１は、従来の一般的な触媒層と同様の構成でよく、例えば、イオン伝導性物質と、カーボン等の担体に白金等の触媒金属を担持させた触媒担持粒子（以下、単に触媒ともいう）を含有する。なお、イオン伝導性物質は、高分子電解質により形成され、高分子電解質膜２０やアノード電極の触媒層３１で用いられるものと同様の高分子電解質を用いることが好ましい。触媒としては、カーボンに白金を担持させたものの他、カーボンに白金とルテニウムの合金を担持させたＰｔ－Ｒｕ触媒等を用いることができる。

【００３０】

［アノード電極の触媒層］

アノード電極の触媒層３１は、第１イオン伝導性物質と、カーボン等の担体に白金等の触媒金属を担持させた第１触媒担持粒子とを含有する。第１イオン伝導性物質は、高分子電解質により形成され、高分子電解質膜２０やカソード電極の触媒層４１で用いられるものと同様の高分子電解質を用いることが好ましい。第１触媒担持粒子としては、カーボンに白金、ルテニウム、白金合金、ルテニウム合金のいずれかを担持させたものが好ましく、なかでも、カーボンに白金とルテニウムの合金を担持させたＰｔ－Ｒｕ触媒を用いることが好ましい。

【００３１】

触媒層３１における、第１触媒担持粒子に対する、第１イオン伝導性物質の質量比は、０．５から２．０であることが好ましい。

【００３２】

［水分解層］

水分解層３２は、カーボン等の担体に白金等の触媒金属を担持させた第２触媒担持粒子と、第２イオン伝導性物質と、結晶性炭素繊維とを含有する。この水分解層３２は、出力変動により燃料欠乏が生じた場合に、水の電気分解を優先的に効率良く行う層である。これにより、水素燃料の欠乏時において、アノード電極の触媒層３１中での水の電気分解を回避でき、優れた耐久性を有する電極構造体が得られる。

【００３３】

第２イオン伝導性物質は、高分子電解質により形成され、具体的にはポリエーテルエーテルケトン（ＰＥＥＫ）をスルホン化したものを用いることが好ましい。

【００３４】

本発明においては、水分解層に使用される第２イオン伝導性物質の含水率が、アノード電極の触媒層に使用される第１イオン伝導性物質の含水率より高いことを特徴としている。含水率はイオン伝導性物質のイオン交換容量（ＩＥＣ）に起因し、第１イオン伝導性物質のイオン交換容量は、０．９ｍｅｑ／ｇ以上１．１ｍｅｑ／ｇ以下であることが好ましい。第２イオン伝導性物質のイオン交換容量は１．５ｍｅｑ／ｇ以上２．５ｍｅｑ／ｇ以下であることが好ましく、更に好ましくは２．１ｍｅｑ／ｇ以上２．５ｍｅｑ／ｇ以下である。

【００３５】

具体的には、第１イオン伝導性物質と第２イオン伝導性物質との含水率の差は、３０～８０％であることが好ましい。含水率の差が３０％未満であると、水分解層と触媒層との間で水保持性に関し、充分な傾斜が得られず、逆電圧発生後の性能低下が著しくなる。逆に含水率との差が８０％を超えた場合、触媒層に十分な水が供給されず、初期性能が低下する。

【００３６】

第２触媒担持粒子としては、カーボンに白金、ルテニウム、白金合金、ルテニウム合金のいずれかを担持させたものが好ましく、なかでも、カーボンに白金とルテニウムの合金を担持させたＰｔ－Ｒｕ触媒を用いることが好ましい。

【００３７】

結晶性炭素繊維としては、いわゆるウィスカー繊維に代表される、結晶性を有する針状炭素繊維が好ましく用いられる。このような繊維としては、具体的には、下記の表１に示す物性を有するものが例示できる。なお、このような結晶性炭素繊維は市販品（例えば、昭和電工社製、商品名：ＶＧＣＦ）を用いてもよい。

【００３８】

【表１】

| 項目 | 範囲 | 単位 |
|---|---|---|
| 〔002〕面間隔 | 0.345≧ | nm |
| 繊維径 | 0.1～0.5 | μm |
| 繊維長 | 10～40 | μm |
| 嵩密度 | 0.02～0.10 | g/cm$^3$ |
| 真密度 | 1.8以上 | m$^2$/g |
| 比表面積 | 5～20 | m$^2$/g |
| 比抵抗 | 0.025≧ | Ωcm |
| 吸湿性 | 0.5> | % |
| 揮発分 | 0.3> | % |
| 灰分 | 0.05> | % |
| pH | 7 | ― |
| 酸化開始温度 | >550 | ℃ |

【００３９】

なお、本発明においては、第１触媒担持粒子と第２触媒担持粒子とは、同じ構成であってもよく、異なる構成であってもよい。

【００４０】

水分解層３２における、第２触媒担持粒子に対する、第２イオン伝導性物質の質量比は、０．７以上２．４以下であり、第２触媒担持粒子と結晶性炭素繊維の合計質量に対する、第２イオン伝導性物質の質量比は、０．３以上１．２以下であることが好ましい。

【００４１】

［ガス拡散層］

アノード電極側のガス拡散層３３、及び、カソード電極側のガス拡散層４２は、従来の一般的なガス拡散層と同様の構成でよく、図１の実施形態においては、アノード電極側のガス拡散層３３は、水分解層３２に接するカーボン・テフロン層３４と、このカーボン・テフロン層３４に接するカーボンペーパー層３５から形成されている。また、カソード電極側のガス拡散層４２は、触媒層４１に接するカーボン・テフロン層４３と、このカーボン・テフロン層４３に接するカーボンペーパー層４４から形成されている。

【００４２】

カーボンペーパー層３５、４４は、集電材料の多孔質の支持層であり、従来公知のカーボンペーパーを用いることができる。なお、表面に撥水処理が施されているカーボンペー

パーを用いてもよい。カーボン・テフロン層３４、４３は、テフロン（登録商標）等の粒状の撥水性樹脂と、カーボン粒子とを含有する層である。

【００４３】

＜製造方法＞

本実施形態に係る電極構造体の製造方法の一例は、次の通りである。

先ず、担体に触媒金属を担持させ、第１触媒担持粒子を得る。次に、この第１触媒担持粒子と第１イオン伝導性物質とを、上記の所定の割合で混合してアノード触媒ペーストを得る。また、従来公知の触媒担持粒子と、イオン伝導性物質とを、所定の割合で混合してカソード触媒ペーストを得る。

【００４４】

得られたアノード触媒ペースト及びカソード触媒ペーストを、それぞれテフロン（登録商標）シート等に、好ましくは、０．４ｍｇ／ｃｍ$^2$以上２ｍｇ／ｃｍ$^2$以下の塗布量となるように塗布する。これにより、アノード電極シート及びカソード電極シートが得られる。次いで、よく乾燥させたアノード電極シート及びカソード電極シートで高分子電解質膜２０を挟持し、デカール法（転写法）で転写させて、触媒層と高分子電解質膜２０との接合体（ＣＣＭ）を得る。

【００４５】

次に、カーボンペーパー上に、ポリテトラフルオロエチレン粒子とカーボンブラック粒子とを溶媒中で所定の割合で混合したペーストを、所定の割合で塗布、乾燥し、カソード電極用及びアノード電極用のガス拡散シート基材をそれぞれ得る。

【００４６】

更に、担体に触媒金属を担持させ、第２触媒担持粒子を得る。この第２触媒担持粒子と第２イオン伝導性物質と結晶性炭素繊維とを混合して水分解層ペーストを得る。次に、この第１触媒担持粒子と、第２イオン伝導性物質とを、上記の所定の割合で混合して水分解層ペーストを得る。この水分解層ペーストを、ガス拡散シート基材上に、好ましくは、０．３ｍｇ／ｃｍ$^2$以上０．５５ｍｇ／ｃｍ$^2$以下の塗布量となるように塗布後、乾燥し、水分解層を形成したアノードガス拡散層シートを得る。

【００４７】

次いで、上記の分解層を形成したアノードガス拡散性シートと、カソードガス拡散性シート（上記のガス拡散シート基材そのもの）とでＣＣＭを挟持した後、１３０℃～１６０℃のホットプレスで一体化することにより、電極構造体（ＭＥＡ）を得ることができる。

【実施例】

【００４８】

次に、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【００４９】

＜実施例１＞

［アノード電極シートの作成（アノード側触媒層の形成）］

先ず、カーボンブラック（ライオン社製、商品名：ケッチェンブラック）に、白金とルテニウムの合金（ＰｔとＲｕのモル比が１：１）を従来公知の方法で担持させ、Ｐｔ−Ｒｕ触媒を得た。このとき、担体と触媒金属との質量比は、４６：５４であった。このＰｔ−Ｒｕ触媒１０ｇと、イオン伝導性物質（デュポン社製、商品名：Ｎａｆｉｏｎ　ＤＥ２０２１）３６．８ｇと混合してアノード触媒ペーストを得た。このアノード触媒ペーストをテフロンシート上に、触媒金属量が０．１５ｍｇ／ｃｍ$^2$となるように塗布、乾燥させてアノード電極シートを得た。

【００５０】

［カソード電極シートの作成（カソード側触媒層の形成）］

先ず、白金をカーボンブラックに従来公知の方法で担持させ、白金触媒（田中貴金属工業社製、商品名：ＴＥＣ１０Ｅ５０Ｅ）を準備した。担体と触媒金属との質量比は、５０：５０であった。この白金触媒１０ｇと、イオン伝導性物質（デュポン社製、商品名：Ｎ

ａｆｉｏｎ　ＤＥ２０２０）３５ｇ、及び、結晶性炭素繊維（昭和電工社製、商品名：ＶＧＣＦ）２．５ｇ、と混合してカソード触媒ペーストを得た。このカソード触媒ペーストをテフロンシート上に、触媒金属量が０．３０ｍｇ／ｃｍ$^2$となるように塗布、乾燥させてカソード電極シートを得た。

【００５１】

［接合体ＣＣＭの作成］

上記で得られたアノード電極シート及びカソード電極シートで高分子電解質膜（デュポン社製、商品名：Ｎａｆｉｏｎ　ＤＥ２０２１）を挟持した。次いで、デカール法（転写法）、（一体化圧力４０ｋｇ／ｃｍ$^2$）で転写させ、触媒層と高分子電解質膜との接合体（ＣＣＭ）を作成した。

【００５２】

［ガス拡散層シートの作成］

テフロンディスパージョン（旭硝子社製、商品名：Ｌ１７０Ｊ）１２．０ｇとカーボンブラック（Ｃａｂｏｔ社製、商品名：バルカンＸＣ７５）１８．０ｇとを、エチレングリコール５０ｇ中で混合して下地層ペーストを得た。この下地層ペーストを、予めテフロンディスパージョン（三井デュポンケミカル社製、商品名：ＦＥＰ１２０Ｊ）で撥水化処理を行ったカーボンペーパー（東レ社製、商品名：ＴＧＰ０６０）上に、下地層ペーストが２．３ｍｇ／ｃｍ$^2$となるように塗布、乾燥させることにより層を形成し、アノード電極、カソード電極用の２枚のガス拡散層シートを作成した。

【００５３】

［水分解層の作成］

先ず、白金をカーボンブラックに従来公知の方法で担持させ、白金触媒（田中貴金属工業社製、商品名：ＴＥＣ６１Ｅ５４）を準備した。担体と触媒金属との質量比は、４６：５４であった。この白金触媒１１ｇと、ＰＥＥＫをＩＥＣ＝１．８ｍｅｑ／ｇとなるようにスルホン化したイオン伝導性物質２５.０ｇ、及び、結晶性炭素繊維（昭和電工社製、商品名：ＶＧＣＦ）２．５ｇと混合して水分解層ペーストを得た。この水分解層ペーストを、一方のガス拡散シート（アノード電極側）の下地ペースト上に、触媒金属量が０．０５ｍｇ／ｃｍ$^2$となるように塗布、乾燥させて水分解層を作成した。

【００５４】

［電極構造体（ＭＥＡ）の作成］

水分解層を形成したガス拡散シート（アノード電極側）と、水分解層を形成しないガス拡散層シート（カソード電極側）とで、カーボンペーパーが外側になるように、触媒層と高分子電解質膜との接合体（ＣＣＭ）を挟持し、ホットプレスで一体化して電極構造体（ＭＥＡ）を作成した。

【００５５】

＜実施例２＞

実施例１におけるアノード側触媒層のイオン伝導性物質をイオン伝導性物質（旭硝子社製、商品名：Ｆｌｅｍｉｏｎ　ＳＨ２０）とし、水分解層のイオン伝導性物質を、ＰＥＥＫをＩＥＣ＝２．０ｍｅｑ／ｇとなるようにスルホン化した以外は実施例１と同様の方法により、電極構造体を作成した。

【００５６】

＜実施例３＞

実施例２における水分解層のイオン伝導性物質を、ＰＥＥＫをＩＥＣ＝１．８ｍｅｑ／ｇとなるようにスルホン化した以外は実施例２と同様の方法により、電極構造体を作成した。

【００５７】

＜実施例４＞

実施例２におけるアノード側触媒層のイオン伝導性物質を、ＰＥＥＫをＩＥＣ＝１．８ｍｅｑ／ｇとなるようにスルホン化した以外は実施例２と同様の方法により、電極構造体を作成した。

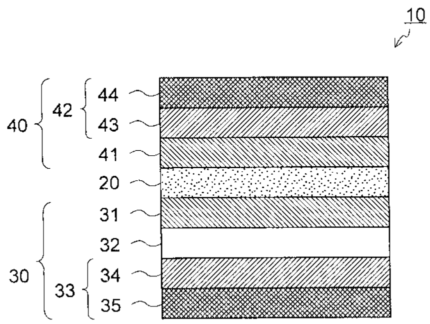
【００５８】
＜実施例５＞
実施例２における水分解層のイオン伝導性物質を、ＰＥＥＫをＩＥＣ＝２．３ｍｅｑ／ｇとなるようにスルホン化した以外は実施例２と同様の方法により、電極構造体を作成した。
【００５９】
＜実施例６＞
実施例１における水分解層のイオン伝導性物質を、ＰＥＥＫをＩＥＣ＝２．３ｍｅｑ／ｇとなるようにスルホン化した以外は実施例１と同様の方法により、電極構造体を作成した。
【００６０】
＜比較例１＞
実施例２における水分解層のＰＥＥＫをスルホン化したイオン伝導性物質をイオン伝導性物質（デュポン社製、商品名：Ｆｌｅｍｉｏｎ　ＳＨ２０）とした以外は実施例２と同様の方法により、電極構造体を作成した。（アノード側触媒層のイオン伝導性物質と同一とした。）
【００６１】
＜比較例２＞
実施例２における水分解層の白金触媒をカーボンブラック（Ｃａｂｏｔ社製、商品名：ケッチェンブラック）５ｇとした以外は実施例２と同様の方法により、電極構造体を作成した。（水分解層の触媒金属を除き、担体とイオン伝道性物質と結晶性炭素繊維とからなる層とした。）
【００６２】
＜評価＞
次に、以上の実施例１から６、比較例１、２にかかる電極構造体について、燃料遮断時の特性の変化につき検討した。なお、評価は、製造した電極構造体を一対のセパレータで挟持し、単セルとして測定した。
【００６３】
燃料遮断試験は、以下のような手順で行った。まず、アノード電極、カソード電極にそれぞれ水素ガスを流量１．０ｌ／ｍｉｎ、酸素ガスを流量１．０ｌ／ｍｉｎにて流し、その際の電圧を測定した。次に、両極のガス供給を中断し、両極に加湿窒素ガスを流量５００ｍｌ／ｍｉｎ（湿度９５％）にて供給し、０．２Ａ／ｃｍ$^{2}$の電流を２０分間強制的に流した（以下、この段階を燃料遮断試験という）。この際、燃料極の電位は１．４Ｖ以上（水の電解電位以上の電位）を保持した。この燃料遮断試験の後、再度、アノード電極、カソード電極にそれぞれ水素ガスを流量１．０ｌ／ｍｉｎ、酸素ガスを流量１．０ｌ／ｍｉｎにて流し、その際の電圧を測定した。燃料遮断試験後の特性低下の有無は、燃料遮断試験前後の電圧の差の大小により判断することとした。
【００６４】
なお、燃料遮断試験前後の性能取得条件件は、利用率：アノード５０％、カソード３０％、セル温度７０℃、加湿量：７３ＲＨ％（６３℃における湿度）、ガス圧力：アノード１００ｋＰａ、カソード１００ｋＰａの条件下で行った。
【００６５】
表２には、実施例１から６、比較例１、２の触媒層と水分解層のイオン伝導性物質の含水率、及び含水率の差、燃料遮断試験前後の電圧低下量、初期電圧を示す。
【００６６】

【表２】

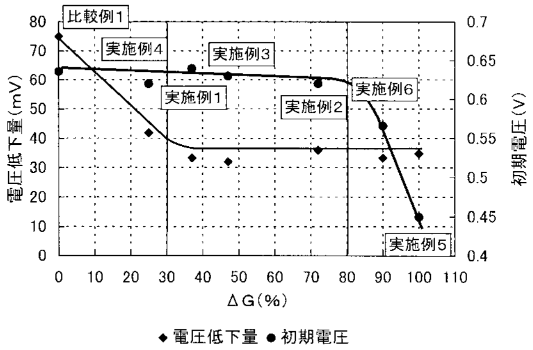
| | 触媒層含水率(%) | 水分解層含水率(%) | 含水率の差ΔG(%) | 電圧低下量(mV) | 初期電圧(V) |
|---|---|---|---|---|---|
| 実施例1 | 45 | 82 | 37 | 33.4 | 0.64 |
| 実施例2 | 35 | 107 | 72 | 36 | 0.62 |
| 実施例3 | 35 | 82 | 47 | 32 | 0.63 |
| 実施例4 | 82 | 107 | 25 | 42 | 0.62 |
| 実施例5 | 35 | 135 | 100 | 34.8 | 0.45 |
| 実施例6 | 45 | 135 | 90 | 33.4 | 0.566 |
| 比較例1 | 35 | 35 | 0 | 75 | 0.636 |
| 比較例2 | 35 | 107 | 72 | 250 | 0.62 |

【００６７】
また、図２には実施例１から６、比較例１の触媒層と水分解層のイオン伝導性物質の含水率の差と電圧低下量、初期電圧の相関を示す。図２及び表２の結果より実施例の中で比較すると、含水率の差が３０％未満であると燃料遮断試験後の性能低下が著しいことがわかる。また、含水率の差が、８０％を超えると、低加湿運転時における初期性能が低下することがわかる。
【００６８】
また、図３には、実施例１から３と比較例２の電圧低下量を示す。図３及び表２の結果より、水分解層に触媒金属を含有していない比較例２は、実施例に比べて、燃料遮断試験後の電圧低下が著しいことがわかる。
【図面の簡単な説明】
【００６９】
【図１】本発明に係る固体高分子方燃料電池を構成する電極構造体の断面図である。
【図２】実施例における、含水率の差と電圧低下量及び初期電圧の関係を示した図である。
【図３】実施例における、水分解層中の触媒金属の有無と電圧低下量の関係を示した図である。
【符号の説明】
【００７０】
１０　電極構造体
２０　高分子電解質膜
３０　アノード電極
３１　触媒層
３２　水分解層
３３　ガス拡散層
３４　カーボン・テフロン層
３５　カーボンペーパー層
４０　カソード電極
４１　触媒層
４２　ガス拡散層
４３　カーボン・テフロン層
４４　カーボンペーパー層

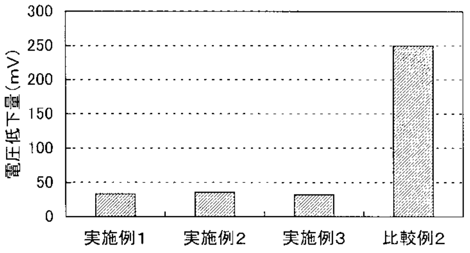
【図１】


10
40
42
44
43
41
20
30
31
32
33
34
35

【図２】


比較例1
実施例4
実施例3
実施例1
実施例2
実施例6
実施例5
電圧低下量(mV)
初期電圧(V)
ΔG(%)
◆電圧低下量 ●初期電圧

【図３】


電圧低下量(mV)
実施例1
実施例2
実施例3
比較例2

フロントページの続き

Ｆターム(参考) 5H026 AA06 CX02 CX04 EE02 EE05 EE08 EE18 HH00 HH05