

(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2016-221448

(P2016-221448A)

(43) 公開日 平成28年12月28日(2016.12.28)

(51) Int.Cl.			F I			テーマコード (参考)		
<b>BO1J</b>	<b>23/745</b>	<b>(2006.01)</b>	BO1J	23/745	M	4G169		
<b>HO1M</b>	<b>8/02</b>	<b>(2016.01)</b>	HO1M	8/02	E	5HO18		
<b>HO1M</b>	<b>8/10</b>	<b>(2016.01)</b>	HO1M	8/10		5HO26		
<b>HO1M</b>	<b>4/86</b>	<b>(2006.01)</b>	HO1M	8/02	Z			
			HO1M	4/86	M			

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2015-109444 (P2015-109444)  
 (22) 出願日 平成27年5月29日 (2015.5.29)

(71) 出願人 000002967  
 ダイハツ工業株式会社  
 大阪府池田市ダイハツ町1番1号  
 (74) 代理人 100103517  
 弁理士 岡本 寛之  
 (74) 代理人 100149607  
 弁理士 宇田 新一  
 (72) 発明者 小俣 卓也  
 滋賀県蒲生郡電王町大字山之上3000番  
 地 ダイハツ工業株式会社 滋賀テクニカ  
 ルセンター内  
 (72) 発明者 朝澤 浩一郎  
 滋賀県蒲生郡電王町大字山之上3000番  
 地 ダイハツ工業株式会社 滋賀テクニカ  
 ルセンター内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 過酸化水素分解触媒および燃料電池

(57) 【要約】

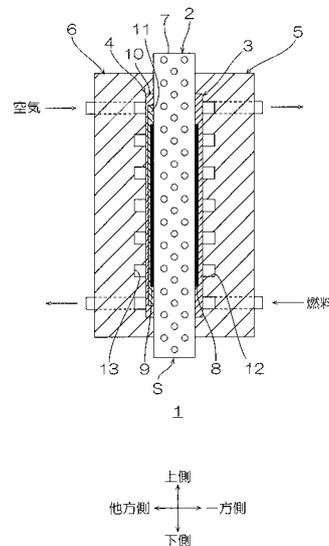
【課題】 高い過酸化水素分解活性を得ることができながら、低コスト化を図ることができる過酸化水素分解触媒、および、高コスト化を抑制しつつ、副生した過酸化水素による劣化を防止することができる燃料電池を提供すること。

【解決手段】

電解質膜7、電解質膜7の一方面に形成されるアノード8、および、電解質膜7の他方面に形成されるカソード9を有する膜電極接合体2と、膜電極接合体2の一方側に配置されるアノード側セパレータ5と、膜電極接合体2の他方側に配置されるカソード側セパレータ6とを備える燃料電池1において、カソード9とカソード側セパレータ6との間に、鉄に配位子が配位したFe錯体、および、マンガンに配位子が配位したMn錯体の少なくともいずれか一方を含有する原料錯体の焼成体を含む多孔質層11(過酸化水素分解触媒層)を配置する。

【選択図】 図1

図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

鉄に配位子が配位した F e 錯体、および、マンガんに配位子が配位した M n 錯体の少なくともいずれか一方を含有する原料錯体の焼成体を含むことを特徴とする、過酸化水素分解触媒。

## 【請求項 2】

電解質膜、前記電解質膜の一方面に形成されるアノード、および、前記電解質膜の他方面に形成されるカソードを有する膜電極接合体と、

前記膜電極接合体の一方側に配置されるアノード側セパレータと、

前記膜電極接合体の他方側に配置されるカソード側セパレータと、

前記カソードと前記カソード側セパレータとの間に配置される多孔質層とを備え、

前記多孔質層は、鉄に配位子が配位した F e 錯体、および、マンガんに配位子が配位した M n 錯体の少なくともいずれか一方を含有する原料錯体の焼成体を含むことを特徴とする、燃料電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、過酸化水素分解触媒、および、車両などに搭載される燃料電池に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

従来、車両などに搭載される燃料電池として、水素ガスなどの気体燃料や、メタノール、ジメチルエーテル、ヒドラジンなどの液体燃料を使用する燃料電池が知られている。

## 【0003】

このような燃料電池は、電解質層と、電解質層の両側にそれぞれ積層されるアノードおよびカソードとを備える単位セルが複数積層されたスタック構造として構成されている。

## 【0004】

より具体的には、例えば、アニオン交換膜からなる電解質層と、電解質層を挟んで対向配置される燃料側電極および酸素側電極とを備え、燃料側電極には燃料側流路を介して燃料が供給され、また、酸素側電極には酸素側流路を介して酸素が供給される燃料電池が、

提案されている（例えば、特許文献 1 参照）。

## 【0005】

このような燃料電池では、酸素側電極での酸素還元反応において、過酸化水素が副生する酸素還元反応が生じる場合がある。この場合、副生した過酸化水素により、燃料電池の部材が劣化するおそれがある。

## 【0006】

過酸化水素を分解する触媒としては、例えば、白金触媒が知られている（例えば、非特許文献 1 参照）。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0007】

【特許文献 1】特開 2010 - 225471 号公報

## 【非特許文献】

## 【0008】

【非特許文献 1】Electrochemistry Communications 1 (1999) 614 - 617

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0009】

しかし、非特許文献 1 に示されるような白金触媒は、貴金属であり、高価である。その

10

20

30

40

50

ため、副生した過酸化水素を分解するために白金触媒を用いると、燃料電池の低コスト化を図ることが困難である。

【0010】

そこで、本発明の目的は、白金触媒と同等の過酸化水素分解活性を得ることができながら、低コスト化を図ることができる過酸化水素分解触媒、および、高コスト化を抑制しつつ、副生した過酸化水素による劣化を防止することができる燃料電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明は、

[1] 鉄に配位子が配位したFe錯体、および、マンガんに配位子が配位したMn錯体の少なくともいずれか一方を含有する原料錯体の焼成体を含むことを特徴とする、過酸化水素分解触媒、

[2] 電解質膜、前記電解質膜の一方面に形成されるアノード、および、前記電解質膜の他方面に形成されるカソードを有する膜電極接合体と、前記膜電極接合体の一方側に配置されるアノード側セパレータと、前記膜電極接合体の他方側に配置されるカソード側セパレータと、前記カソードと前記カソード側セパレータとの間に配置される多孔質層とを備え、前記多孔質層は、鉄に配位子が配位したFe錯体、および、マンガんに配位子が配位したMn錯体の少なくともいずれか一方を含有する原料錯体の焼成体を含むことを特徴とする、燃料電池

である。

【発明の効果】

【0012】

本発明の過酸化水素分解触媒によれば、白金のような貴金属を使用することなく、鉄に配位子が配位したFe錯体、および、マンガんに配位子が配位したMn錯体の少なくともいずれか一方を含有する原料錯体の焼成体を含む。

【0013】

そのため、白金触媒と同等の過酸化水素分解活性を得ることができながら、過酸化水素分解触媒の低コスト化を図ることができる。

【0014】

また、本発明の燃料電池によれば、鉄に配位子が配位したFe錯体、および、マンガんに配位子が配位したMn錯体の少なくともいずれか一方を含有する原料錯体の焼成体を含む多孔質層（すなわち、過酸化水素分解触媒層）が、カソードとカソード側セパレータとの間に配置されている。

【0015】

そのため、カソードにおいて副生した過酸化水素を、カソード側セパレータに作用する前に、多孔質層において効率よく分解することができる。

【0016】

その結果、白金のような貴金属を過酸化水素分解触媒として使用する場合と比べて、高コスト化を抑制しつつ、副生した過酸化水素による劣化を防止することができる。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】図1は、本発明の燃料電池の一実施形態を示す概略構成図である。

【図2】図2は、図1に示す燃料電池の分解斜視図である。

【図3】図3は、実施例1、2および比較例1、2の過酸化水素分解活性を示すグラフである。

【図4】図4は、実施例3および比較例3の開回路電圧を示すグラフである。

【図5】図4は、実施例3および比較例3の過酸化水素発生量を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0018】

10

20

30

40

50

## 1. 燃料電池

燃料電池 1 は、通常、複数の燃料電池セル S が積層されたスタック構造として構成されているが、図 1 においては、図解しやすいように 1 つの燃料電池セル S のみを示している。

### 【0019】

燃料電池 1 は、燃料成分と水とを含む液体燃料が直接供給される直接液体燃料形燃料電池であり、アニオン交換型燃料電池として構成されている。

### 【0020】

燃料成分としては、例えば、分子中に水素原子を含有する含水素液体燃料が挙げられ、具体的には、メタノールなどのアルコール類、ジメチルエーテルなどのアルキル基を有するエーテル類、ヒドラジン類などが挙げられ、好ましくは、アルコール類およびヒドラジン類が挙げられ、さらに好ましくは、ヒドラジン類が挙げられる。

10

### 【0021】

また、液体燃料には、例えば、水酸化カリウムなどのアルカリ金属の水酸化物が、適宜の割合で添加される。

### 【0022】

燃料電池セル S は、図 1 および図 2 に示すように、膜電極接合体 2、燃料拡散シート 3、空気拡散シート 4、アノード側セパレータ 5、および、カソード側セパレータ 6 を有している。

20

### 【0023】

膜電極接合体 2 は、電解質膜 7、アノード 8、および、カソード 9 を備えている。

### 【0024】

電解質膜 7 は、アニオン交換型の固体高分子電解質膜から形成されている。

### 【0025】

アノード 8 は、電解質膜 7 の厚み方向一方側の表面に、薄層として積層されている。アノード 8 は、例えば、燃料酸化触媒を担持した触媒担体を含有している。なお、アノード 8 は、触媒担体を用いずに、燃料酸化触媒から、直接形成することもできる。

### 【0026】

燃料酸化触媒としては、特に制限されず、例えば、白金族元素（ルテニウム（Ru）、ロジウム（Rh）、パラジウム（Pd）、オスミウム（Os）、イリジウム（Ir）、白金（Pt））、鉄族元素（鉄（Fe）、コバルト（Co）、ニッケル（Ni））などの周期表第 8 ~ 10（VIIII）族元素や、例えば、銅（Cu）、銀（Ag）、金（Au）などの周期表第 11（IB）族元素などが挙げられる。これらのうち、好ましくは、ニッケル、コバルト、白金が挙げられ、より好ましくは、ニッケルが挙げられる。また、これらは、単独使用または 2 種以上併用することができる。

30

### 【0027】

アノード 8 に用いられる触媒担体としては、例えば、カーボン粒子などが挙げられる。

### 【0028】

アノード 8 を形成するには、例えば、燃料酸化触媒をバインダーとともに溶媒に分散させて得られるインクを、電解質膜 7 の一方面に塗布し、乾燥する。なお、このように、アノード 8 を電解質膜 7 の一方面に直接形成する場合、バインダーとしては、電解質膜 7 との親和性を考慮して選択される。例えば、電解質膜 7 が、アニオン交換型の固体高分子電解質膜である場合、アニオン交換樹脂をバインダーとすることができる。

40

### 【0029】

アノード 8 において、燃料酸化触媒の担持量は、例えば、 $0.05 \text{ mg/cm}^2$  以上、好ましくは、 $0.1 \text{ mg/cm}^2$  以上であり、例えば、 $10 \text{ mg/cm}^2$  以下、好ましくは、 $5 \text{ mg/cm}^2$  以下である。

### 【0030】

カソード 9 は、電解質膜 7 に対してアノード 8 の反対側、すなわち、電解質膜 7 の厚み方向他方側の表面に、薄層として積層されている。カソード 9 は、酸素還元触媒を含有す

50

る。

【0031】

また、酸素還元触媒としては、例えば、導電性高分子とカーボンとからなる複合体（以下、この複合体を「カーボンコンポジット」という。）に、遷移金属が担持されている材料が挙げられる。

【0032】

遷移金属としては、例えば、スカンジウム（Sc）、チタン（Ti）、バナジウム（V）、クロム（Cr）、マンガン（Mn）、鉄（Fe）、コバルト（Co）、ニッケル（Ni）、銅（Cu）、イットリウム（Y）、ジルコニウム（Zr）、ニオブ（Nb）、モリブデン（Mo）、テクネチウム（Tc）、ルテニウム（Ru）、ロジウム（Rh）、パラジウム（Pd）、銀（Ag）、ランタン（La）、ハフニウム（Hf）、タンタル（Ta）、タングステン（W）、レニウム（Re）、オスミウム（Os）、イリジウム（Ir）、白金（Pt）、金（Au）などが挙げられる。これらの遷移金属は、単独使用または2種以上併用することができる。

10

【0033】

導電性高分子としては、例えば、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアセチレン、ポリビニルカルバゾール、ポリトリフェニルアミン、ポリピリジン、ポリピリミジン、ポリキノキサリン、ポリフェニルキノキサリン、ポリイソチアナフテン、ポリピリジンジイル、ポリチエニレン、ポリパラフェニレン、ポリフルラン、ポリアセン、ポリフラン、ポリアズレン、ポリインドール、ポリジアミノアントラキノンなどが挙げられる。これらの導電性高分子は、単独使用または2種以上併用することができる。

20

【0034】

また、酸素還元触媒としては、例えば、後述する過酸化水素還元触媒と重複するものもあるが、遷移金属に配位子が配位した遷移金属錯体の焼成体が挙げられる。

【0035】

遷移金属としては、例えば、上記したカーボンコンポジットに用いられる遷移金属と同じ遷移金属が挙げられる。遷移金属としては、好ましくは、鉄が挙げられる。すなわち、酸素還元触媒としては、好ましくは、鉄に配位子が配位したFe錯体の焼成体が挙げられる。

【0036】

遷移金属に配位する配位子としては、例えば、フェナントロリン（例えば、1,10-フェナントロリン）、サルコミン、ナイカルバジン、ピロール、ポルフィリン、テトラメトキシフェニルポルフィリン、ジベンゾテトラアザヌレン、フタロシアニン、コリン、クロリン、または、これらの誘導体が挙げられる。

30

【0037】

配位子としては、好ましくは、フェナントロリン、サルコミン、ナイカルバジン、または、これらの誘導体が挙げられ、より好ましくは、フェナントロリン、ナイカルバジンが挙げられる。

【0038】

酸素還元触媒は、例えば、後述する過酸化水素還元触媒と同様の方法で得ることができる。

40

【0039】

なお、カソード9は、酸素還元触媒の他に、例えば、オイルファーネスブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラックなどのカーボンブラック、例えば、黒鉛、炭素繊維などのカーボン粒子を含有することもできる。

【0040】

カソード9は、例えば、上記したアノード8の形成と同様に形成することができる。

【0041】

カソード9において、酸素還元触媒の担持量は、例えば、 $0.05 \text{ mg/cm}^2$ 以上、好ましくは、 $0.1 \text{ mg/cm}^2$ 以上であり、例えば、 $10 \text{ mg/cm}^2$ 以下、好ましく

50

は、 $5 \text{ mg} / \text{cm}^2$  以下である。

【0042】

燃料拡散シート3は、アノード8の厚み方向一方向に接触するように、膜電極接合体2の厚み方向一方側に積層されている。燃料拡散シート3は、液体燃料を通過させるための細孔を有している。

【0043】

燃料拡散シート3の材料としては、例えば、カーボンペーパー、カーボンクロス、炭素繊維不織布などが挙げられ、好ましくは、カーボンクロスが挙げられる。また、燃料拡散シート3は、必要によりフッ素処理されていてもよい。

【0044】

空気拡散シート4は、膜電極接合体2の厚み方向他方側に積層されている。空気拡散シート4は、空気を通過させるための細孔を有している。空気拡散シート4は、基材10と、多孔質層11とを備えている。

【0045】

基材10の材料としては、例えば、上記した燃料拡散シート3の材料と同じ材料が挙げられる。

【0046】

多孔質層11は、基材10の厚み方向一方向に形成されている。多孔質層11は、カソード9の厚み方向他方面に接触する。多孔質層11は、過酸化水素分解触媒を含有する。

【0047】

過酸化水素分解触媒は、鉄に配位子が配位したFe錯体、および、マンガんに配位子が配位したMn錯体の少なくともいずれか一方を含有する原料錯体の焼成体を含む。

【0048】

過酸化水素分解触媒は、好ましくは、鉄に配位子が配位したFe錯体の焼成体、マンガんに配位子が配位したMn錯体の焼成体、または、鉄に配位子が配位したFe錯体の焼成体とマンガんに配位子が配位したMn錯体との混合物の焼成体からなり、より好ましくは、鉄に配位子が配位したFe錯体の焼成体からなる。

【0049】

配位子としては、例えば、上記した酸素還元触媒に用いられる配位子と同じ配位子が挙げられる。

【0050】

配位子としては、好ましくは、フェナントロリン、サルコミン、ナイカルバジン、または、これらの誘導体が挙げられ、より好ましくは、フェナントロリン、ナイカルバジンが挙げられる。

【0051】

原料錯体の焼成体を得るには、まず、原料錯体を調製する。

【0052】

原料錯体を調製するには、特に制限されず、公知の方法を採用することができる。

【0053】

例えば、鉄の塩（例えば、硫酸塩、硝酸塩、塩化物、りん酸塩などの無機塩、例えば、酢酸塩、しゅう酸塩などの有機酸塩など）と、配位子とを、例えば、水、アルコール、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、ハロゲン化炭化水素、ニトリル類などの公知の溶媒中で混合することにより、Fe錯体を製造することができる。

【0054】

また、Fe錯体と同様の方法により、Mn錯体を製造することができる。

【0055】

次いで、過酸化水素分解触媒を得るには、原料錯体を焼成する。

【0056】

原料錯体を焼成するには、例えば、不活性ガス（例えば、窒素ガス、アルゴンガスなど）や、還元ガス（例えば、窒素ガスおよび水素ガスの混合ガス）雰囲気下において、原料

10

20

30

40

50

錯体を加熱する。

【0057】

焼成するときの不活性ガスの流量は、原料錯体 1 g あたり、例えば、10 mL / 分以上、好ましくは、15 mL / 分以上であり、例えば、40 mL / 分以下である。

【0058】

また、焼成温度は、例えば、400 以上、好ましくは、600 以上であり、また、例えば、1000 以下である。焼成時間は、例えば、1 時間以上であり、また、例えば、10 時間以下、好ましくは、5 時間以下である。

【0059】

これにより、原料錯体の焼成体を得ることができる。

10

【0060】

そして、多孔質層 11 を形成するには、例えば、過酸化水素分解触媒をバインダーとともに溶媒に分散させて得られるインクを、基材 10 の厚み方向一方向に塗布し、乾燥した後、熱処理する。バインダーとしては、例えば、ポリテトラフルオロエチレンや、四フッ化エチレン・六フッ化プロピレン共重合体などのフッ素樹脂が挙げられる。

【0061】

熱処理は、例えば、80 ~ 120 で、30 ~ 90 分間、次いで、200 ~ 300 で、30 ~ 90 分間、次いで、300 ~ 400 で、30 ~ 90 分間、不活性ガス（例えば、窒素）雰囲気下で、行なう。基材 10 に塗布されたインクを乾燥および熱処理することにより、多孔質層 11 に細孔を形成することができる。

20

【0062】

アノード側セパレータ 5 は、燃料拡散シート 3 の厚み方向一方向に接触するように、膜電極接合体 2 の厚み方向一方側に対向配置されている。アノード側セパレータ 5 は、ガス不透過性の導電性材料から形成されている。アノード側セパレータ 5 は、燃料流路 12 を有している。

【0063】

燃料流路 12 は、アノード側セパレータ 5 の厚み方向他方向に形成されている。燃料流路 12 は、アノード側セパレータ 5 の厚み方向他方向から厚み方向一方へ凹む凹溝であり、幅方向に折り返されながら、上下方向に延びる葛折り形状に形成されている。燃料流路 12 は、燃料拡散シート 3 に向かい合っている。

30

【0064】

カソード側セパレータ 6 は、空気拡散シート 4 の基材 10 の厚み方向他方向に接触するように、膜電極接合体 2 の厚み方向他方向側に対向配置されている。すなわち、カソード側セパレータ 6 とカソード 9 との間には、多孔質層 11 が介在されている。カソード側セパレータ 6 は、ガス不透過性の導電性材料から形成されている。カソード側セパレータ 6 は、空気流路 13 を有している。

【0065】

空気流路 13 は、カソード側セパレータ 6 の厚み方向一方向に形成されている。空気流路 13 は、カソード側セパレータ 6 の厚み方向一方向から厚み方向他方向へ凹む凹溝であり、幅方向に折り返されながら、上下方向に延びる葛折り形状に形成されている。空気流路 13 は、空気拡散シート 4 の基材 10 に向かい合っている。

40

【0066】

なお、複数の燃料電池セル S が積層されたスタック構造として構成される場合には、アノード側セパレータ 5 の厚み方向一方向には、隣りの膜電極接合体 2 のカソード 9 に向かい合う空気流路 13 が形成される。また、カソード側セパレータ 6 の厚み方向他方向には、隣りの膜電極接合体 2 のアノード 8 に向かい合う燃料流路 12 が形成される。

## 2. 発電

次いで、燃料電池 1 における発電について説明する。

【0067】

図 1 に示すように、燃料電池 1 の燃料流路 12 に液体燃料が供給されると、燃料流路 1

50

2 に供給された液体燃料は、燃料拡散シート 3 と接触しながら燃料流路 1 2 内を下側から上側へ流れる。このとき、燃料流路 1 2 内を流れる液体燃料は、燃料拡散シート 3 の細孔を通過して、アノード 8 に供給される。

【 0 0 6 8 】

なお、アノード 8 に供給された液体燃料の一部は、電解質膜 7 を透過し、カソード 9 に漏出する（クロスリーク）。これにより、液体燃料に含まれる水がカソード 9 に供給される。

【 0 0 6 9 】

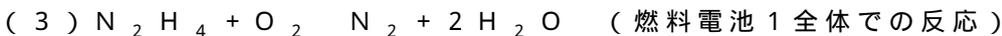
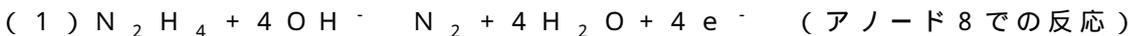
また、外部からの空気は、燃料電池 1 の空気流路 1 3 に供給される。

【 0 0 7 0 】

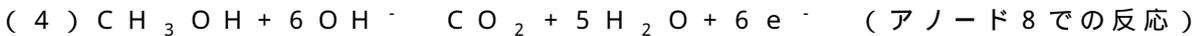
空気流路 1 3 に供給された空気は、空気流路 1 3 内を上側から下側へ流れる。このとき、空気流路 1 3 内を流れる空気は、空気拡散シート 4 の基材 1 0 の細孔、および、多孔質層 1 1 を通過して、カソード 9 に供給される。

【 0 0 7 1 】

これにより、燃料電池 1 では、燃料成分がヒドラジンである場合には、下記反応式 ( 1 ) ~ ( 3 ) で表される電気化学反応が生じ、発電が行なわれる。



また、燃料成分がメタノールである場合には、下記反応式 ( 4 ) ~ ( 6 ) で表される電気化学反応が生じ、発電が行なわれる。



これらの反応により、燃料成分 (  $\text{N}_2 \text{H}_4$  または  $\text{CH}_3 \text{OH}$  ) が消費されるとともに、水 (  $\text{H}_2 \text{O}$  ) およびガス (  $\text{N}_2$  または  $\text{CO}_2$  ) が生成され、起電力 (  $\text{e}^-$  ) が発生する。

### 3 . 作用効果

本発明の過酸化水素分解触媒によれば、白金のような貴金属を使用することなく、鉄に配位子が配位した Fe 錯体、および、マンガんに配位子が配位した Mn 錯体の少なくともいずれか一方を含有する原料錯体の焼成体を含む。

【 0 0 7 2 】

そのため、後述する実施例で示すように、白金触媒を同等の過酸化水素分解活性を得ることができながら、過酸化水素分解触媒の低コスト化を図ることができる。

【 0 0 7 3 】

また、上記した発電において、カソード 9 では、上記 ( 2 )、( 5 ) に示す酸素還元反応とともに、副反応として、下記 ( 7 ) に示すように、過酸化水素の発生を伴う酸素還元反応が起こる場合がある。



ここで、上記 ( 7 ) に示す副反応は、炭素によって、選択的に促進される傾向にある。

【 0 0 7 4 】

また、液体燃料に水酸化カリウムなどのアルカリ性の電解質が含まれていると、液体燃料がクロスリークによってカソード 9 や空気拡散シート 4 の多孔質層 1 1 に漏出したときに、上記 ( 7 ) に示す副反応が、さらに促進される傾向にある。

【 0 0 7 5 】

そのため、カソード 9 や多孔質層 1 1 に炭素が含まれていると、上記 ( 7 ) に示す副反応が促進され、副生した過酸化水素が、カソード側セパレータ 6 等の周辺の部材に作用して、周辺の部材を劣化させるおそれがある。

【 0 0 7 6 】

しかし、本発明の燃料電池 1 によれば、鉄に配位子が配位した Fe 錯体、および、マンガんに配位子が配位した Mn 錯体の少なくともいずれか一方を含有する原料錯体の焼成体

10

20

30

40

50

を含む多孔質層 1 1 (すなわち、過酸化水素分解触媒層) が、カソード 9 とカソード側セパレータ 6 との間に配置されている。

【0077】

そのため、カソード 9 において副生した過酸化水素を、カソード側セパレータ 6 等の周辺の部材に作用する前に、多孔質層 1 1 において効率よく分解することができる。

【0078】

その結果、白金のような貴金属を過酸化水素分解触媒として使用する場合と比べて、燃料電池 1 の高コスト化を抑制しつつ、副生した過酸化水素によって、カソード側セパレータ 6 等の部材が劣化することを防止することができる。

【0079】

なお、上記した実施形態において、液体燃料の代わりに、水素ガスなどを用いることもできる。

【実施例】

【0080】

次に、本発明を、実施例および比較例に基づいて説明するが、本発明は、下記の実施例によって限定されるものではない。なお、「部」および「%」は、特に言及がない限り、質量基準である。また、以下の記載において用いられる配合割合(含有割合)、物性値、パラメータなどの具体的数値は、上記の「発明を実施するための形態」において記載されている、それらに対応する配合割合(含有割合)、物性値、パラメータなど該当記載の上限値(「以下」、「未満」として定義されている数値)または下限値(「以上」、「超過」として定義されている数値)に代替することができる。

【0081】

1. 過酸化水素分解活性の評価

<実施例 1 >

Fe フェナントロリン系触媒 5 mg に、25 ppm 過酸化水素水溶液 20 ml を加え、25 で攪拌した。

【0082】

時間経過に伴う過酸化水素濃度の変化を、過酸化水素試験紙(菱江化学社製)により測定した。結果を図 3 に示す。

<実施例 2 >

Fe フェナントロリン系触媒の代わりに、Fe ナイカルバジン系触媒(NPC-2000、Pajarito 社製)を使用した以外は、実施例 1 と同様にして、時間経過に伴う過酸化水素濃度の変化を測定した。結果を図 3 に示す。

<比較例 1 >

Fe フェナントロリン系触媒の代わりに、Pt 担持カーボン触媒(TEC10E60E、田中貴金属製)を使用した以外は、実施例 1 と同様にして、時間経過に伴う過酸化水素濃度の変化を測定した。結果を図 3 に示す。

<比較例 2 >

Fe フェナントロリン系触媒の代わりに、ケッチェンブラックを使用した以外は、実施例 1 と同様にして、時間経過に伴う過酸化水素濃度の変化を測定した。結果を図 3 に示す。

【0083】

2. 燃料電池の性能評価

(1) 燃料電池の作製

<実施例 3 >

(1-1) アノードの形成

Ni 担持カーボン触媒(Cataler 社製) 0.15 g と、溶媒(テトラヒドロフランと 1-プロピルアルコールとの質量比 1:1 での混合物) 1.5 g とを超音波処理により、25 で 10 分間分散した。

【0084】

10

20

30

40

50

次いで、得られた混合物に、2質量%アニオン交換樹脂溶液（溶媒：テトラヒドロフランと1-プロピルアルコールとの質量比1：1での混合物）1.0gを加えた。

【0085】

次いで、25℃で3分間超音波で分散することにより、アノード用インクを調製した。

【0086】

得られたアノード用インクを、アニオン交換膜（電解質膜）の一方面を被覆するように、スプレー法により塗布した。

【0087】

その後、25℃で乾燥することにより、アノードを形成した。

【0088】

アノードの触媒担持量は、 $2.6 \text{ mg/cm}^2$ であった。

(1-2)カソードの形成

Feナイカルバジン系触媒（NPC-2000、Pajarito社製）0.03gと、ケッチェンブラック0.02gとを、溶媒（テトラヒドロフランと1-プロピルアルコールとの質量比1：1での混合物）1.5gに、超音波処理により、25℃で10分間分散した。

【0089】

得られた混合物に、2質量%アニオン交換樹脂溶液（溶媒：テトラヒドロフランと1-プロピルアルコールとの質量比1：1での混合物）1.0gを加えた。

【0090】

そして、25℃で3分間超音波で分散することにより、カソード用インクを調製した。

【0091】

得られたカソード用インクを、アニオン交換膜の他方面（アノードが形成される表面と反対側の表面）を被覆するように、スプレー法により塗布した。

【0092】

その後、25℃で乾燥することにより、カソードを形成した。

【0093】

カソードの触媒担持量は、 $1.0 \text{ mg/cm}^2$ であった。

(1-3)多孔質層の形成

Feナイカルバジン系触媒（NPC-2000、Pajarito社製）0.2gに、溶媒（水+1-プロパノール（1：3質量比））1.5g、40質量%PTFE（ポリテトラフルオロエチレン）溶液0.12g、40質量%FEP（四フッ化エチレン・六フッ化プロピレン共重合体）溶液0.12gを加え、超音波処理により、25℃で60分間分散した。

【0094】

得られたインクを、導電性多孔質体のカーボンシート（空気拡散シート）の一方の表面を被覆するように、ドクターブレードにより塗布した。

【0095】

その後、塗布されたインクを、25℃で乾燥した後、100℃で60分間、260℃で60分間、360℃で60分間、窒素雰囲気下で熱処理を行なった。

【0096】

熱処理後、5MPaでコールドプレスすることで、カーボンシート（空気拡散シート）に多孔質層を形成した。多孔質層の触媒担持量は、 $5.0 \text{ mg/cm}^2$ であった。

(1-4)燃料電池セルの組み立て

アノードおよびカソードが形成された膜電極接合体のアノードにカーボンシート（燃料拡散シート）を接合するとともに、カソードに多孔質層付きカーボンシート（空気拡散シート）を接合した。

【0097】

得られた接合体にシール材を取り付け、アノード側セパレータとカソード側セパレータとで挟み込むことにより、燃料電池セルを組み立てた。

10

20

30

40

50

< 比較例 3 >

多孔質層の形成（上記（1 - 3）参照）において、Fe ナイカルバジン系触媒に代えて、ケッチェンブラックを用いた以外は、実施例 3 と同様にして、燃料電池セルを得た。

（2）性能評価

（2 - 1）開回路電圧の測定

実施例 3 および比較例 3 で得られた燃料電池セルについて、開回路電圧を、電子負荷（Scribner 社製）により測定した。

【0098】

なお、測定時には、アノードに、水加ヒドラジン 1 mol / dm<sup>3</sup> ・ 1 N 水酸化カリウム水溶液を、1.2 mL / min の速度で供給し、カソードに、25 の飽和加湿空気を 0.1 L / min の速度で供給した。燃料電池セルのセル運転温度は 60 とした。結果を、図 4 に示す。

10

（2 - 2）過酸化水素発生量の測定

開回路電圧の測定するときのカソード側の廃液を採取し、過酸化水素試験紙（菱江化学社製）により、廃液中の過酸化水素発生量を測定した。結果を、図 5 に示す。

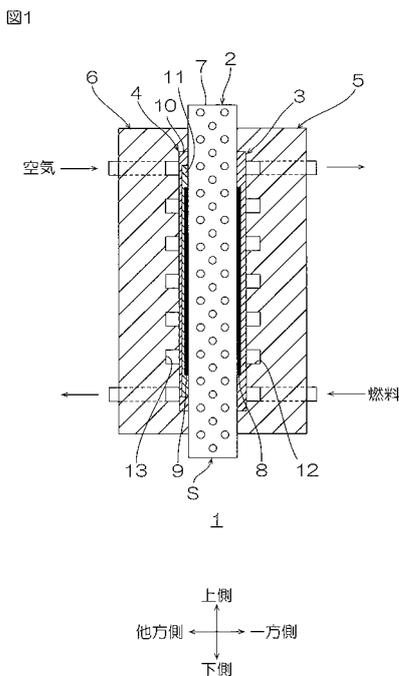
【符号の説明】

【0099】

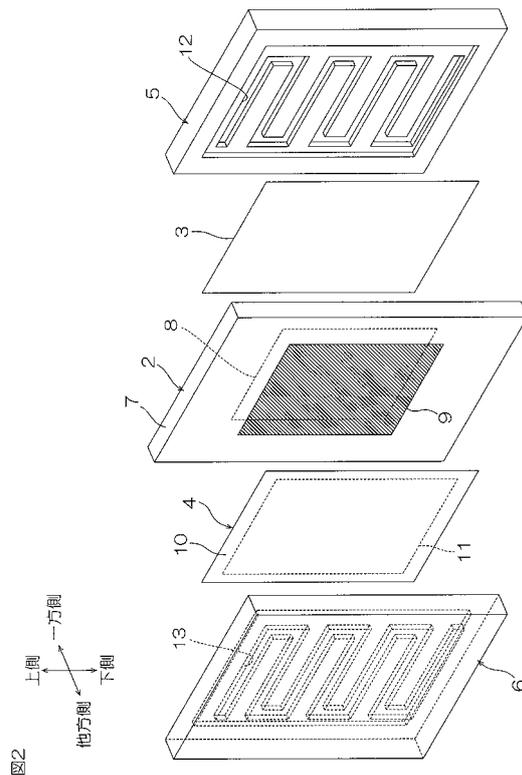
- 1 燃料電池
- 2 膜電極接合体
- 5 アノード側セパレータ
- 6 カソード側セパレータ
- 7 電解質膜
- 8 アノード
- 9 カソード
- 11 多孔質層

20

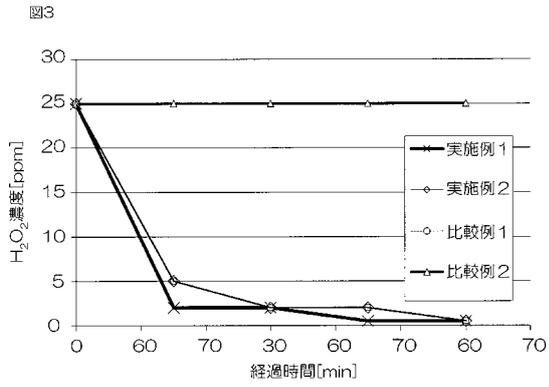
【図 1】



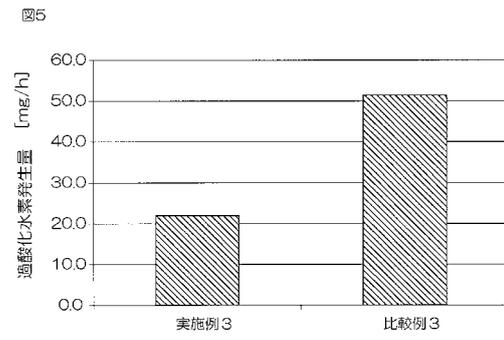
【図 2】



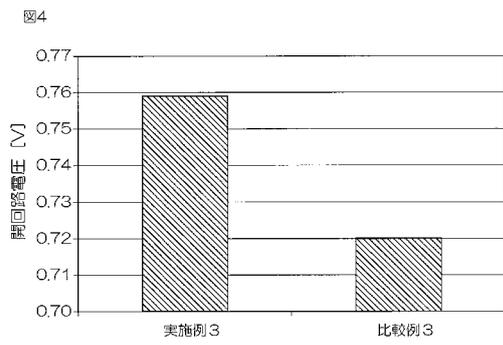
【 図 3 】



【 図 5 】



【 図 4 】



## フロントページの続き

- (72)発明者 高野 葵  
滋賀県蒲生郡竜王町大字山之上3000番地 ダイハツ工業株式会社 滋賀テクニカルセンター内
- (72)発明者 西野 英里子  
滋賀県蒲生郡竜王町大字山之上3000番地 ダイハツ工業株式会社 滋賀テクニカルセンター内
- (72)発明者 山口 進  
滋賀県蒲生郡竜王町大字山之上3000番地 ダイハツ工業株式会社 滋賀テクニカルセンター内
- (72)発明者 田中 裕久  
滋賀県蒲生郡竜王町大字山之上3000番地 ダイハツ工業株式会社 滋賀テクニカルセンター内
- Fターム(参考) 4G169 AA02 AA03 BA08B BA27C BC62A BC66A BC66B CA04 CA05 CA10  
CC32 FA01 FA02 FB23 FB34 FB36  
5H018 AA07 DD08 EE02 EE11 EE16  
5H026 AA08 CC03 CC10 CX01 CX05 EE02 EE11 EE17