



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2007144079/09, 28.04.2006

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
28.04.2006(30) Конвенционный приоритет:
28.04.2005 JP 2005-132957

(45) Опубликовано: 27.06.2009 Бюл. № 18

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: JP 2001076734 A, 23.03.2001. RU 2003105522
A, 10.12.2004. JP 2004103384 A, 02.04.2004. JP
9167620 A, 24.08.1997.(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную
фазу: 28.11.2007(86) Заявка РСТ:
JP 2006/309356 (28.04.2006)(87) Публикация РСТ:
WO 2006/118346 (09.11.2006)

Адрес для переписки:
129090, Москва, ул.Б.Спаская, 25, стр.3,
ООО "Юридическая фирма Городисский и
Партнеры", пат.пов. А.В.Мицу, рег.№ 364

(72) Автор(ы):

ЯМАДА Казухиро (JP),
МИЯЗАКИ Казуя (JP)

(73) Патентообладатель(и):

КЭНОН КАБУСИКИ КАЙСЯ (JP)

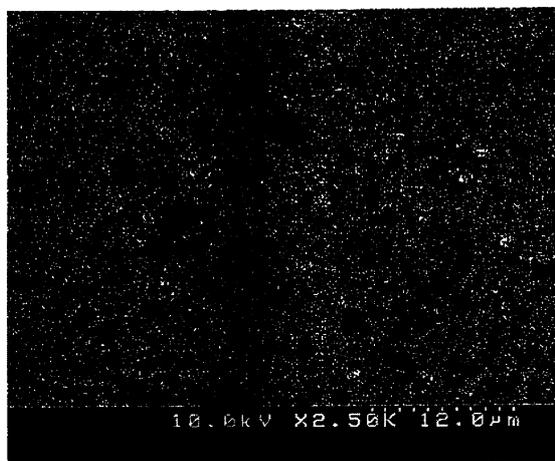
(54) ГИДРОФОБНЫЙ КАТАЛИЗАТОРНЫЙ СЛОЙ ДЛЯ ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА С
ТВЕРДЫМ ПОЛИМЕРНЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ, СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ, ТОПЛИВНЫЙ
ЭЛЕМЕНТ С ТВЕРДЫМ ПОЛИМЕРНЫМ ЭЛЕКТРОЛИТОМ И СПОСОБ ЕГО
ИЗГОТОВЛЕНИЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к гидрофобному катализаторному слою для топливного элемента с полимерным электролитом и к способу его получения, а также к топливному элементу с полимерным электролитом и к способу его изготовления. Согласно изобретению катализаторный слой для топливного элемента с полимерным электролитом образован из катализатора, полученного восстановлением оксида платины; гидрофобного агента и протонопроводящего электролита, причем

гидрофобный агент состоит главным образом из алкилсилоксана. Соединение Si, содержащее гидрофобный заместитель, приводят в контакт с оксидом платины. Соединение Si подвергается гидролизу и реакции полимеризации благодаря каталитическому действию оксида платины. После этого оксид платины восстанавливают, в результате чего получают гидрофобный катализаторный слой, несущий алкилсилоксановый полимер. Техническим результатом является увеличение коэффициента использования катализатора, низкая стоимость, стабильные характеристики

топливного элемента с полимерным электролитом. 4 н. и 3 з.п. ф-лы, 11 ил., 1 табл.



ФИГ.4

RU 2360330 C1

RU 2360330 C1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

H01M 4/86 (2006.01)*H01M 8/10* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2007144079/09, 28.04.2006**(24) Effective date for property rights:
28.04.2006(30) Priority:
28.04.2005 JP 2005-132957(45) Date of publication: **27.06.2009 Bull. 18**(85) Commencement of national phase: **28.11.2007**(86) PCT application:
JP 2006/309356 (28.04.2006)(87) PCT publication:
WO 2006/118346 (09.11.2006)

Mail address:

**129090, Moskva, ul.B.Spaskaja, 25, str.3, OOO
"Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery",
pat.pov. A.V.Mitsu, reg.№ 364**

(72) Inventor(s):

**JaMADA Kazukhiro (JP),
MIJaZAKI Kazuja (JP)**

(73) Proprietor(s):

KEhNON KABUSIKI KAJSJa (JP)

**(54) HYDROPHOBIC CATALYST LAYER FOR FUEL CELL WITH SOLID POLYMER ELECTROLYTE,
METHOD OF ITS PREPARATION, FUEL CELL WITH SOLID POLYMER ELECTROLYTE AND METHOD
OF ITS PREPARATION**

(57) Abstract:

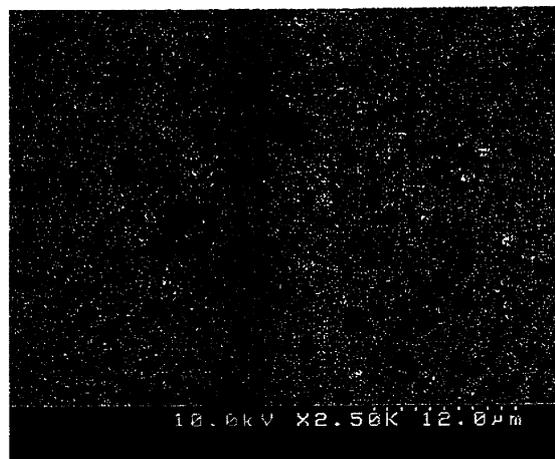
FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to hydrophobic catalyst layer designed for fuel cell with polymer electrolyte and method of its preparation, as well as to fuel cell with polymer electrolyte and method of its preparation. According to the invention, catalyst layer designed for fuel cell with polymer electrolyte is formed from: catalyst derived by reducing platinum oxide; hydrophobic agent; proton conducting electrolyte, and hydrophobic agent mainly consists of alkylsiloxane. Compound Si containing hydrophobic substituent is contacted with platinum oxide. Compound Si is exposed to hydrolysis and polymerisation by catalyst effect of platinum oxide. Thereafter, this platinum oxide is reduced, whereby hydrophobic catalyst layer containing alkylsiloxane polymer is derived.

EFFECT: increase of catalyst application

coefficient, low cost, stable characteristics of fuel cell with polymer electrolyte.

7 cl, 11 dwg, 1 tbl, 11 ex

**ФИГ.4**

Область техники

Настоящее изобретение относится к гидрофобному катализаторному слою для топливного элемента с полимерным электролитом и к способу его получения, а также к топливному элементу с полимерным электролитом и к способу его изготовления.

Уровень техники

Ожидается, что топливный элемент с полимерным электролитом будет энергогенерирующим устройством будущего, поскольку этот топливный элемент имеет высокую эффективность преобразования энергии и является чистым и бесшумным. Недавно было проведено исследование по применению топливного элемента с полимерным электролитом не только в качестве источника энергии для автомобиля, домашнего генератора или тому подобного, но и в качестве источника энергии для малогабаритного электрического устройства, например, такого как переносной телефон, персональный компьютер типа ноутбук или цифровая фото- или видекамера, поскольку топливный элемент с полимерным электролитом имеет высокую плотность энергии и может работать при низкой температуре. Топливный элемент с полимерным электролитом привлекает внимание, поскольку он может эксплуатироваться в течение длительного периода времени по сравнению с традиционной вторичной (аккумуляторной) батареей.

Топливный элемент с полимерным электролитом обладает тем преимуществом, что он может эксплуатироваться даже при рабочей температуре 100°C или ниже. С другой стороны, топливный элемент с полимерным электролитом обладает той проблемой, что напряжение элемента постепенно снижается вместе с длительностью генерирования электричества, и, в конце концов, элемент прекращает генерировать электричество.

Такая проблема является результатом так называемого «явления захлебывания», при котором вода, образовавшаяся в результате реакции, остается в промежутках катализаторного слоя, и эта вода закупоривает промежутки в катализаторном слое, препятствуя подаче используемого в качестве реагента топливного газа, так что реакция генерирования электричества прекращается. «Захлебывание» склонно иметь место, в частности, в катализаторном слое на катодной стороне, где образуется вода.

Кроме того, при практическом использовании топливного элемента с полимерным электролитом для малогабаритного электрического устройства является существенным снижение размера всей системы. В частности, в том случае, когда топливный элемент устанавливается на малогабаритное электрическое устройство, не только размер всей системы, но также и размер самого топливного элемента должен быть снижен. Соответственно, перспективным считается режим (воздушный газообмен), при котором воздух подается через воздушное отверстие к воздушному электроду посредством естественной диффузии без использования насоса, воздуходувки или тому подобного.

В таком случае образовавшаяся вода выводится наружу из топливного элемента только за счет естественного испарения, так что образовавшаяся вода остается в катализаторном слое, во многих случаях вызывая «захлебывание». Соответственно, считается, что придание катализаторному слою гидрофобности для улучшения способности к рассеянию образовавшейся воды является важным фактором, от которого зависит стабильность рабочих характеристик топливного элемента.

Известный традиционный способ выполнения катализаторного слоя гидрофобным включает смешение тонкодисперсных частиц порошка фторсодержащей смолы из политетрафторэтилена (ПТФЭ) или тому подобного в качестве гидрофобного агента

с растворителем или поверхностно-активным веществом при формировании катализаторного слоя.

Кроме того, был предложен способ, включающий обеспечение гидрофобности с распределением концентрации в направлении толщины катализаторного слоя для
5 дополнительного улучшения способности к рассеянию образовавшейся воды (JP 3245929 B), и способ, включающий выполнение части, которой придана гидрофобность, неравномерно распределенной на поверхности катализаторного слоя (JP-A-2004-171847).

Кроме того, в JP-A-2001-76734 раскрывается способ, включающий подмешивание тонкодисперсных частиц, состоящих из полидиметилсилоксана, в дополнение к тонкодисперсным частицам фторсодержащей смолы. В JP-A-2001-76734 описывается, что размер каждой из гидрофобных тонкодисперсных частиц является сравнимым с
10 размером частиц углеродного носителя и предпочтительно составляет 10 мкм или менее.

Между тем в каждом из JP-A-2006-49278 и JP 2001-51959 A раскрывается способ формирования катализаторного слоя для топливного элемента с помощью способа распыления или способа ионного осаждения.

Как описано выше, недавно был разработан подход к формированию катализаторного слоя с помощью процесса формирования пленки в вакууме, такого как способ распыления. Традиционный способ включает смешение частиц катализатора, электролита и растворителя с получением суспензии; и смешение суспензии с гидрофобными частицами, чтобы сделать эту суспензию гидрофобной. С
20 другой стороны, такой способ получения, как описанный в JP-A-2006-49278 и JP 2001-51959 A, не включает смешение гидрофобных тонкодисперсных частиц при формировании катализаторного слоя. То есть с помощью способа смешения гидрофобность не придается.

30 Раскрытие изобретения

Гидрофобные тонкодисперсные частицы, которые используются традиционно, такие как частицы, описанные в JP-A-2001-76734, не обладают ни проводимостью вообще, ни протонной проводимостью в частности, и смешиваются с и случайным образом диспергируются в частицах катализатора, электролите, частицах носителя и
35 т.п.

Соответственно, когда используются традиционные гидрофобные тонкодисперсные частицы, гидрофобность катализаторного слоя улучшается, но возникает проблема, состоящая в том, что часть этих гидрофобных тонкодисперсных частиц попадает в
40 промежуток между двумя смежными частицами катализатора или между катализатором и электролитом, так что площадь адсорбции протонов на поверхности катализатора, т.е. эффективная площадь поверхности, снижается и поэтому снижается коэффициент использования катализатора.

Кроме того, диаметр каждой из гидрофобных тонкодисперсных частиц фторсодержащей смолы, которые традиционно и широко используются в самых
45 различных областях применения, составляет от примерно 100 нм до нескольких сотен мкм, а диаметр частицы вторичного агломерата является еще большим. Даже диаметр каждой из гидрофобных частиц, описанных в JP-A-2001-76734, составляет примерно 10
50 мкм, что сравнимо с диаметром частицы углеродного носителя.

Поскольку каждая из традиционных гидрофобных частиц имеет такой размер, можно в принципе получить внутри катализаторного слоя гидрофобный промежуток, имеющий размер менее 100 нм (далее называемый «микропромежутком»). В данном

случае внутренность микропромежутка остается гидрофильной. Соответственно, когда наружная часть микропромежутка делается гидрофобной с помощью крупной гидрофобной частицы, образовавшаяся вода в некоторых случаях захватывается в этом микропромежутке. В результате возникает проблема, состоящая в том, что в микропромежутке происходит локальное «захлебывание», со снижением коэффициента использования катализатора.

Кроме того, традиционный гидрофобный агент является гранулированным. Соответственно, когда размер каждой из гидрофобных тонкодисперсных частиц является сравнимым с размером каждого из промежутков, промежутки закупориваются гидрофобными тонкодисперсными частицами, и газопроницаемость реакционного газа снижается. Соответственно, реакция в каждом из промежутков прекращается. В результате возникает проблема, состоящая в том, что коэффициент использования катализатора снижается.

Как указано выше, в уровне техники гидрофобность катализаторному слою придается недостаточным образом, но одновременно возникает проблема, состоящая в том, что имеет место снижение коэффициента использования катализатора.

В результате обычно по сравнению со случаем, когда гидрофобность не придается, напряжение топливного элемента в области высокой плотности тока увеличивается, но напряжение топливного элемента в области низкой плотности тока снижается.

Соответственно, требуется технология, направленная на достижение совместимости между приданием гидрофобности катализаторному слою и увеличением коэффициента использования катализатора.

Между тем, когда катализаторный слой формируется с помощью метода распыления или тому подобного, как показано в каждом из JP-A-2006-49278 и JP 2001-51959 A, катализаторный слой не может быть сформирован при подмешивании гидрофобных тонкодисперсных частиц, отличающихся от уровня техники, так что гидрофобность не может быть придана с помощью традиционного способа смешения. В данном случае возникает следующая проблема: даже если традиционные гидрофобные тонкодисперсные частицы фторсодержащей смолы наносятся после формирования катализаторного слоя, большинство диаметров пор катализаторного слоя составляют каждый примерно нескольких сотен нанометров и являются меньшими, чем диаметр каждой из гидрофобных тонкодисперсных частиц, так что гидрофобные частицы не диспергируются в катализаторном слое, и гидрофобность не может быть эффективно придана внутренней части катализаторного слоя.

Настоящее изобретение было создано ввиду таких обстоятельств, как описанные выше, и предлагает гидрофобный катализаторный слой для топливного элемента с полимерным электролитом, который имеет микропромежуток в катализаторном слое, внутренней части которого эффективно придана гидрофобность; и одновременно имеет увеличенную эффективную площадь поверхности и увеличенный коэффициент использования катализатора. Кроме того, настоящее изобретение может обеспечить гидрофобность и увеличение эффективной площади поверхности даже в случае катализаторного слоя, сформированного с помощью способа распыления.

Кроме того, настоящее изобретение предлагает, при низкой стоимости, топливный элемент с полимерным электролитом, обладающий свойством стабильного генерирования электричества за счет использования вышеуказанного гидрофобного катализаторного слоя, которому придана гидрофобность.

Настоящее изобретение было создано с целью решения вышеуказанных проблем. Таким образом, предметом настоящего изобретения является гидрофобный

катализаторный слой для топливного элемента с полимерным электролитом, включающий в себя катализатор; гидрофобный агент; и протонопроводящий электролит, в котором:

катализатор содержит дендритовидный катализатор, полученный восстановлением оксида платины;

гидрофобный агент состоит из соединения, имеющего атом Si, атом O и гидрофобный заместитель; и

отношение Si/Pt числа атомов Si в гидрофобном агенте к числу атомов Pt в катализаторе составляет в интервале от 0,15 до 0,25 (оба включительно).

Гидрофобный агент предпочтительно состоит из силоксанового полимера, имеющего гидрофобный заместитель.

Кроме того, гидрофобный агент предпочтительно состоит из алкилсилоксана.

Кроме того, предметом настоящего изобретения является способ получения гидрофобного катализаторного слоя для топливного элемента с полимерным электролитом, включающий в себя стадии приведение соединения Si, содержащего гидрофобный заместитель, которое вызывает гидролитическую реакцию благодаря каталитическому действию оксида платины с получением полимеризующейся группы, в контакт с оксидом платины; проведение реакции полимеризация соединения Si вблизи оксида платины с получением гидрофобного агента на поверхности оксида платины; и восстановление оксида платины после получения гидрофобного агента.

Соединением Si предпочтительно является, по меньшей мере, одно или более соединений, выбранных из группы, состоящей из

2,4,6,8-тетраалкилциклотетрасилоксана, 1,1,1,3,3,3-гексаалкилсилазана, моноалкилсилана, диалкилсилана и триалкилсилана или их смесь.

Кроме того, предметом настоящего изобретения является топливный элемент с полимерным электролитом, имеющий такой гидрофобный катализаторный слой.

Согласно настоящему изобретению гидролиз и реакция полимеризации соединения Si, содержащего гидрофобный заместитель, инициируются на поверхности оксида платины, так что гидрофобный агент образуется внутри каждой поры катализаторного слоя, в том числе внутри микропромежутка. После этого оксид восстанавливают, за счет чего коэффициент использования катализатора и способность к рассеянию образовавшейся воды могут быть одновременно улучшены.

Гидрофобный агент получают из молекулы соединения Si, меньшей, чем микропромежуток в каждой поре катализаторного слоя, по реакции полимеризации, так что достигается придание гидрофобности внутренности микропромежутка с размером 100 нм или менее, что обычно было трудным.

Кроме того, настоящее изобретение предлагает, при низкой стоимости, топливный элемент с полимерным электролитом, имеющий стабильные характеристики, за счет использования вышеуказанного катализаторного слоя с улучшенной способностью к рассеянию образовавшейся воды.

Топливный элемент с полимерным электролитом, имеющий еще более стабильные характеристики, может быть предусмотрен при низкой стоимости.

Кроме того, согласно настоящему изобретению площадь контакта между катализатором и электролитом, т.е. эффективная площадь поверхности, которая может участвовать в каталитической реакции, может быть увеличена, поэтому может быть увеличен коэффициент использования катализатора.

В результате обеспечивается одновременное достижение придания гидрофобности и увеличения коэффициента использования катализатора, что обычно было трудным.

Кроме того, увеличение коэффициента использования катализатора может снизить количество наносимого катализатора, так что может быть снижена себестоимость производства.

5 Кроме того, настоящее изобретение может обеспечить, при низкой стоимости, топливный элемент с полимерным электролитом, обладающий свойством стабильного генерирования электричества за счет использования вышеуказанного катализатора с улучшенной способностью к рассеянию образовавшейся воды и увеличенным коэффициентом использования катализатора (далее называемого 10 «гидрофобным катализатором»). Кроме того, способ получения катализаторного слоя по настоящему изобретению может реализовать катализаторный слой для топливного элемента с полимерным электролитом, при низкой стоимости, с помощью простой, недорогой и высоко воспроизводимой стадии.

15 Согласно настоящему изобретению может быть обеспечен гидрофобный катализаторный слой для топливного элемента с полимерным электролитом, в котором достигнута совместимость между улучшением способности к рассеянию образовавшейся воды и увеличением коэффициента использования катализатора в катализаторном слое.

20 Кроме того, настоящее изобретение может обеспечить, при низкой стоимости, топливный элемент с полимерным электролитом, обладающий свойством стабильного генерирования электричества за счет использования вышеуказанного гидрофобного катализаторного слоя, которому придана гидрофобность.

Краткое описание чертежей

25 На фиг.1 представлено схематичное изображение, показывающее конструкцию единичной ячейки топливного элемента с полимерным электролитом, в котором используется гидрофобный катализаторный слой по настоящему изобретению.

30 На фиг.2 представлено схематичное изображение, показывающее пример гидрофобного катализатора в гидрофобном катализаторном слое по настоящему изобретению.

На фиг.3 представлено схематичное изображение, показывающее устройство для испытания топливного элемента с полимерным электролитом.

35 На фиг.4 показана микрофотография в сканирующем электронном микроскопе (при увеличении 2500) поверхности гидрофобного катализаторного слоя из примера 1 по настоящему изобретению.

40 На фиг.5 показана микрофотография в сканирующем электронном микроскопе (при увеличении 20000) поверхности гидрофобного катализаторного слоя из примера 1 по настоящему изобретению.

На фиг.6 показана микрофотография в сканирующем электронном микроскопе (при увеличении 100000) поверхности гидрофобного катализаторного слоя из примера 1 по настоящему изобретению.

45 На фиг.7 представлен график, показывающий характеристики топливных элементов с полимерным электролитом из примера 1 и сравнительного примера 1 по настоящему изобретению.

50 На фиг.8 представлен график, показывающий изменение во времени напряжения топливных элементов с полимерным электролитом из примера 1 и сравнительного примера 1 по настоящему изобретению при выходной плотности тока 600 mA/cm^2 .

На фиг.9 представлен график, показывающий характеристики топливных элементов с полимерным электролитом из примера 2 и сравнительного примера 1 по настоящему изобретению.

На фиг.10 представлен график, показывающий изменение во времени напряжения топливных элементов с полимерным электролитом из примера 2 и сравнительного примера 1 по настоящему изобретению при выходной плотности тока 500 mA/cm^2 .

На фиг.11 представлен график, показывающий характеристики топливных элементов с полимерным электролитом из примера 3 и сравнительных примеров 2-5, 7 и 8 по настоящему изобретению.

Наилучший вариант осуществления изобретения

Далее здесь со ссылкой на чертежи будет показан и описан вариант реализации гидрофобного катализаторного слоя для топливного элемента с полимерным электролитом по настоящему изобретению при том условии, однако, что материалы, размеры, формы, расположение и т.п., описанные в данном варианте реализации, не ограничивают объем настоящего изобретения, если специально не указано обратное. То же самое справедливо для способа получения, описанного далее.

На фиг.1 представлено схематичное изображение, показывающее в разрезе пример строения единичной ячейки топливного элемента с полимерным электролитом, в котором используется гидрофобный катализаторный слой для топливного элемента с полимерным электролитом по настоящему изобретению (далее сокращено называемый как «гидрофобный катализаторный слой»). На фиг.1 ссылочная позиция 1 обозначает твердый полимерный электролит. Пара катализаторных слоев, т.е. катализаторный слой 2 на анодной стороне и катализаторный слой 3 на катодной стороне, расположены так, что твердый полимерный электролит 1 расположен сэндвичеобразно между ними.

В данном примере показан пример, в котором гидрофобный катализаторный слой по настоящему изобретению расположен только на стороне катода (воздушного электрода). Однако расположение и строение катализаторного слоя не ограничиваются вышеуказанным. Например, гидрофобный катализаторный слой по настоящему изобретению может быть расположен на каждом из обоих электродов или может быть расположен только на анодной стороне. Само собой разумеется, что ввиду того что «захлебывание» склонно иметь место в катализаторном слое на катодной стороне, где образуется вода, гидрофобный катализаторный слой по настоящему изобретению предпочтительно расположен, по меньшей мере, на катодной стороне.

Катализаторный слой 3 катодной стороны состоит из гидрофобного катализатора 4 и носителя 5 катализатора, несущего этот гидрофобный катализатор 4. Снаружи катализаторного слоя 3 катодной стороны расположены газовая прослойка 7 катодной стороны и электрод (воздушный электрод) 9 катодной стороны.

Снаружи катализаторного слоя 2 анодной стороны расположены газовая прослойка 6 анодной стороны и электрод (топливный электрод) 8 анодной стороны.

В качестве твердого полимерного электролита 1 может быть подходящим образом использован перфторуглеродный полимер, имеющий сульфогруппу.

Примером полимера перфторсульфоокислоты является Nafion (зарегистрированный товарный знак, выпускается фирмой DuPont).

Во многих случаях, когда протон H^+ движется в электролите к катодной стороне, гидрофильная часть в электролите движется при использовании молекулы воды в качестве среды. Соответственно, электролит предпочтительно выполняет функцию удерживания молекулы воды.

Твердый полимерный электролит предпочтительно выполняет функцию предотвращения прохождения непрореагировавших газов-реагентов (водорода и

кислорода) при одновременном пропускании образовавшегося на анодной стороне протона H^+ к катодной стороне и определенную функцию удерживания воды. В качестве твердого полимерного электролита может быть выбран и может быть использован любой материал из тех материалов, которые обладают такими функциями с учетом различных условий.

Каждая из газовых прослоек 6 и 7 предпочтительно выполняет следующие функции: функцию однородной и достаточной подачи топливного газа или воздуха в зону электродной реакции в катализаторном слое топливного электрода или воздушного электрода на поверхности таким образом, что электродная реакция может проводиться эффективно, функцию отвода образовавшегося в ходе электродной реакции заряда наружу из единичной ячейки и функцию эффективного выведения образовавшейся в результате реакции воды и непрореагировавшего газа наружу из единичной ячейки. В качестве каждой из газовых прослоек может предпочтительно использоваться пористое тело с электронной проводимостью, такое как углеродная ткань или углеродная бумага.

Примеры той роли, которую, как ожидается, играет носитель 5 катализатора, включают сокатализатор для улучшения каталитической активности; поддержание формы гидрофобного катализатора 4; обеспечение канала электронной проводимости; и увеличение удельной площади поверхности. В качестве носителя катализатора может предпочтительно использоваться, например, слой углеродной сажи или слой тонкодисперсных частиц золота.

Далее на фиг.2 схематически показана структура гидрофобного катализатора 4. Гидрофобный катализатор 4 состоит из катализатора 11, гидрофобного агента 12 и электролита 13. Гидрофобный агент 12 также входит в микропромежуток 14 в катализаторном слое.

В предпочтительном способе получения по настоящему изобретению гидрофобный агент 12 образуется на катализаторе 11 до того, как образуется электролит 11. Соответственно, электролит 13 покрывает гидрофобный агент 12 в некоторых местах, как показано на фиг.2.

Здесь количество гидрофобного агента 12 является таким, что отношение числа атомов Si в гидрофобном агенте к числу атомов Pt в катализаторе 11 составляет в интервале, предпочтительно, от 0,15 до 0,25 (оба включительно) или, более предпочтительно, от 0,18 до 0,22 (оба включительно).

Когда количество гидрофобного агента 12 является чрезмерно большим, эксплуатационные характеристики катализаторного слоя снижаются, поскольку (1) большинство пор катализаторного слоя закупориваются, так что свойство диффузии газов снижается, и (2) поверхность катализатора чрезмерно покрывается гидрофобным агентом 12, так что площадь контакта между электролитом и катализатором снижается.

Напротив, когда количество гидрофобного агента 12 является чрезмерно малым, катализаторный слой не может приобрести достаточную гидрофобность.

Катализатор 11 состоит из агрегата наночастиц платины, полученной восстановлением оксида платины, и имеет дендритную форму.

Использованный здесь термин «дендритный» относится к структуре, в которой большое число «хлопьевидных паутинок», каждая из которых представляет собой результат агрегации частиц катализатора, агрегируют вместе, имея при этом точки разветвления.

Одна «хлопьевидная паутинка» предпочтительно имеет длину в направлении ее

короткой стороны в интервале от 5 до 200 нм (оба включительно). Использованный здесь термин «длина в направлении короткой стороны» относится к минимальному размеру по поверхности одной хлопьевидной частички. Относительно агрегата наночастиц платины, имеющего «дендритную» форму, в настоящем изобретении применима методика, раскрытая в JP-A-2006-49278.

Каждая из наночастиц платины предпочтительно имеет диаметр примерно от 3 до 20 нм из-за высокой каталитической активности, а особенно предпочтительно имеет диаметр от 3 до 10 нм из-за большой площади поверхности.

Когда диаметр каждой из наночастиц платины составляет 20 нм или более, каталитическая активность снижается, так что эксплуатационные характеристики топливного элемента могут снизиться.

Способ получения гидрофобного каталитического слоя по настоящему изобретению характеризуется тем, что включает в себя следующие стадии: приведение соединения Si, содержащего гидрофобный заместитель, которое вызывает гидролитическую реакцию благодаря каталитическому действию оксида платины с получением полимеризующейся группы, в контакт с оксидом платины; проведение гидролиза и реакции полимеризация соединения Si вблизи оксида платины с получением гидрофобного агента на поверхности оксида платины; и восстановление оксида платины после получения гидрофобного агента.

Не является предпочтительным осуществлять стадию приведения соединения Si в контакт с оксидом платины после стадии восстановления оксида платины. Когда полученную после восстановления платину и соединение Si приводят в контакт друг с другом, гидролитическая реакция протекает с такой высокой скоростью, что в каталитическом слое получается избыточное количество алкилсилоксана, ухудшая сцепляемость с электролитом или закупоривая поры в каталитическом слое.

Кроме того, период времени для стадии приведения соединения Si в контакт с оксидом платины предпочтительно составляет в интервале 3-30 минут. Когда период времени, в течение которого соединение Si приводят в контакт с оксидом платины, является слишком малым, не может быть получен достаточный эффект контакта. Напротив, когда период времени, в течение которого соединение Si приводят в контакт с оксидом платины, является слишком большим, получается избыточное количество алкилсилоксана, ухудшая сцепляемость с электролитом или закупоривая поры в каталитическом слое, так что в некоторых случаях снижается выходная мощность топливного элемента.

В качестве оксида платины для использования на этой стадии более предпочтительно используют диоксид платины или смесь оксидов металлов, главным образом состоящую из диоксида платины, потому что катализатор 11 имеет дендритную формы, и пористость каталитического слоя увеличивается.

Кроме того, использованный здесь термин «диоксид платины» включает не только оксид, представленный химической формулой PtO_2 , но и оксид, представленный химической формулой PtO_x ($x > 2$). Даже когда используется оксид, представленный химической формулой PtO_x ($x > 2$), в способе получения по настоящему изобретению может быть достигнут эффект настоящего изобретения.

Примеры гидрофобного заместителя, используемого в настоящем изобретении, включают алкильные группы (углеродная цепь каждой из которых может быть разветвленной или может иметь двойную связь, и атом водорода каждой из которых может быть замещен атомом галогена). Особенно предпочтительно используемой может быть метильная группа.

Кроме того, соединением Si, содержащим гидрофобный заместитель, предпочтительно является соединение, выбранное из группы, состоящей из 2,4,6,8-тетраалкилциклотетрасилоксана, 1,1,1,3,3,3-гексаалкилдисилазана, моноалкилсилана, диалкилсилана и триалкилсилана или их смесь.

Общеизвестным является следующее: так как вышеуказанное соединение Si контактирует с металлом или им подобным, вызывая гидролитическую реакцию, в результате чего получается группа Si-OH, между группами Si-OH протекает реакция конденсационной полимеризации (поликонденсации) с дегидратацией, при этом получается силоксановый полимер, имеющий атом Si, атом O и гидрофобный заместитель. В данном случае алкилсилоксановый полимер получается, когда гидрофобным заместителем в соединении Si является алкильная группа.

Известно, что вышеуказанная гидролитическая реакция имеет место благодаря контакту с металлом, при этом гидролиз и реакция полимеризации протекают даже благодаря контакту с оксидом платины.

Способ получения по настоящему изобретению использует это явление. При приведении оксида платины и соединения Si в контакт друг с другом в течение соответствующего периода времени можно получить соответствующее количество алкилсилоксанового полимера в катализаторном слое, в результате чего может быть эффективно придана гидрофобность.

Когда гидролитическая реакция соединения Si вызвана контактом с платиной, существует высокая вероятность того, что скорость реакции станет настолько высокой, что за короткий период времени получается избыточное количество алкилсилоксанового полимера, что ухудшает сцепляемость с электролитом или закупоривает поры в катализаторном слое.

Соответственно, настоятельно рекомендуется, чтобы стадия приведения соединения Si в контакт с оксидом платины осуществлялась до стадии восстановления оксида платины.

Кроме того, когда 1,1,1,3,3,3-гексаалкилдисилазан или триалкилсилан используется в отдельности, число полимеризующихся групп в одной молекуле является небольшим, так что часть гидрофобных заместителей предпочтительно гидролизуют с замещением Si-OH группами с помощью такого средства, как облучение УФ-излучением, поскольку может быть ускорена реакция полимеризации.

Реакция поликонденсации с дегидратацией между группами Si-OH протекает даже при комнатной температуре, при этом более предпочтительно вводится операция нагревания катализаторного слоя после образования гидрофобного агента. В таком случае нагревание может полимеризовать неполимеризованные группы Si-OH в гидрофобном агенте, поэтому гидрофобность может быть дополнительно улучшена.

Температура во время обработки нагреванием предпочтительно является такой, что ни один из гидрофобных заместителей и никакой материал в катализаторном слое не претерпевает термического разложения, и составляет, предпочтительно, 200°C или ниже.

Обычно также важно улучшить эффективность использования катализатора, а также гидрофобность для того, чтобы получить катализаторный слой, имеющий высокие эксплуатационные характеристики. Гидрофобный катализатор 4 по настоящему изобретению характеризуется тем, что площадь адсорбции протонов на поверхности катализатора, т.е. эффективная площадь поверхности, является большей, чем в случае, когда гидрофобная обработка не осуществляется, так что коэффициент использования катализатора является высоким.

Для получения этой характеристики протонопроводящий электролит предпочтительно образуется в катализаторном слое путем введения, например, раствора полимера персульфо кислоты после образования гидрофобного агента. Протонопроводящий электролит более предпочтительно образуется после

восстановления оксида платины. Вышеуказанная процедура улучшает смачиваемость между гидрофобной частью молекулы электролита и гидрофобным агентом. Данный случай является предпочтительным, потому что смачиваемость между частью поверхности катализатора вне контакта с гидрофобным агентом и гидрофильной частью молекулы протонопроводящего электролита относительно улучшается, так что эффективная площадь поверхности в гидрофобном катализаторе 4 является большей, чем у катализатора, не подвергнутого какой-либо гидрофобной обработке.

Примеры способа получения гидрофобного катализаторного слоя по настоящему изобретению включают различные способы. В качестве примера ниже описан один пример такого способа относительно случая со строением, показанным на фиг.1. Нужно отметить, что настоящее изобретение совсем не ограничивается нижеследующим способом получения.

(1) Получение катализаторного слоя на катодной стороне

После того как Au, служащее в качестве носителя катализатора, было методом электронно-лучевого испарения сформировано в пленку на листе политетрафторэтилена (ПТФЭ) в качестве слоя, переносимого на твердый полимерный электролит, формируют пористый катализаторный слой оксида платины способом реакционного распыления.

(2) Гидрофобная обработка катализаторного слоя

Катализаторный слой, полученный в разделе (1) выше, приводят в контакт с газом соединения Si, содержащего гидрофобный заместитель, в результате чего на поверхности катализатора образуется гидрофобный агент. После этого нагреванием может быть промотирована реакция полимеризации гидрофобного агента.

Затем слой оксида платины подвергают восстановительной обработке водородом, в результате чего получают пористый катализаторный слой платина/золото. После этого соответствующее количество раствора Nafion, служащего в качестве протонопроводящего электролита, в изопропиловом спирте (ИПС) (5 мас.%, изготовитель - Wako Pure Chemical Industries, Ltd.), прикапывают на полученный катализаторный слой. После этого растворитель улетучивается в вакууме, в результате чего на поверхности катализатора образуется протонный путь.

(3) Получение катализаторного слоя на анодной стороне

Катализаторный слой платины на углеродном носителе формируют на листе ПТФЭ с использованием ракля таким же образом, как в разделе (1) выше. Толщина катализаторного слоя предпочтительно составляет в интервале 20-40 мкм.

Используемая в этом случае суспензия катализатора представляет собой продукт смешения несущего платину углерода (HiSPEC 4000, изготовитель - Jhonson Matthey), Nafion, ПТФЭ, изопропилового спирта (ИПС) и воды.

(4) Твердый полимерный электролит (Nafion 112, изготовитель - DuPont) размещают сэндвичеобразно между парой полученных ранее катализаторных слоев таким образом, что листы ПТФЭ обращены наружу, и полученный в результате сэндвич подвергают горячему прессованию. Далее листы ПТФЭ отслаивают, в результате чего пара катализаторных слоев переносится на твердый полимерный электролит. Затем электролит и пару катализаторных слоев собирают друг с другом, в результате чего

получают мембрано-электродный узел (далее сокращено называемый «МЭУ»).

(5) МЭУ размещают сэндвичеобразно между углеродной тканью (LT 1400-W, изготовитель - E-ТЕК), служащей в качестве газовой прослойки, и топливным электродом, и воздушным электродом, в результате чего получают единичную ячейку.

Способ получения катализаторного слоя по настоящему изобретению применим не только к вышеуказанному топливному элементу с полимерным электролитом, имеющему конструкцию с единичной ячейкой, но и к топливному элементу с полимерным электролитом, образованному посредством сборки в батарею множественных единичных ячеек.

Примеры

Далее настоящее изобретение будет описано подробно с помощью конкретных примеров.

Пример 1

В данном примере получают топливный элемент с полимерным электролитом в варианте реализации со строением, показанным на фиг.1.

Далее будут подробно описаны стадии изготовления топливного элемента с полимерным электролитом в соответствии с данным примером.

Стадия 1

Тонкую пленку золота, имеющую толщину 50 нм, формировали с помощью способа электронно-лучевого вакуумного испарения на листе ПТФЭ (NITFLON, изготовитель - NITTO DENKO CORPORATION) в качестве слоя, переносимого на твердый полимерный электролит. На полученной пленке формировали пористый слой оксида платины толщиной 2 мкм с помощью способа реакционного распыления. Реакционное распыление осуществляли в следующих условиях: общее давление 5 Па; отношение расхода кислорода ($Q_{O_2} / (Q_{Ar} + Q_{O_2})$) 70%; температура подложки 25°C; и ВЧ входная мощность 5,4 Вт/см².

Стадия 2

Затем пористый слой оксида платины приводили в контакт с паром 2,4,6,8-тетраметилциклотетрасилоксана (далее сокращено называемого «ТМЦТС») (с парциальным давлением 0,05 Па) при 25°C в течение 30 минут, в результате чего на поверхности оксида платины получали метилсилоксановый полимер. Затем полученный материал подвергали термообработке в атмосфере при 180°C в течение 3 часов, в результате чего промотировали поликонденсацию неполимеризованных групп Si-OH.

Стадия 3

Затем полученный катализаторный слой подвергали восстановительной обработке в атмосфере 2% H₂/He при 0,1 МПа в течение 30 минут, в результате чего на листе ПТФЭ получали пористый слой платинового катализатора. Количество платины на носителе составляло 0,85 мг/см². Краевой угол равновесного смачивания катализаторного слоя по отношению к воде в этот раз составлял 138°, и поверхность катализаторного слоя была гидрофобной.

Кроме того, использовали сканирующий электронный микроскоп для подтверждения того, что на катализаторном слое присутствовали метилсилоксановые полимеры, как показано на каждой из фиг.4-6. На каждой из фиг.4-6 темная пятнообразная часть представляет собой метилсилоксановый полимер, полученный на катализаторе.

Как можно видеть на фиг.6, метилсилоксановый полимер входит даже в микропромежутки с размером 100 нм или менее в катализаторном слое.

Нужно отметить, что метилсилоксановый полимер, показанный на фиг.6, представляет собой относительно большой участок во всех полимерах, который увеличен для облегчения понимания сути настоящего изобретения. В катализаторном слое также присутствует большое число полимеров, из которых каждый имеет размер в несколько десятков нанометров и является более мелким, чем этот участок.

Кроме того, часть кроме темной пятнообразной части, показанной на фиг.5, показывает дендритовидный катализатор, и этот катализатор имеет форму, при которой большое число хлопьевидных паутинок агрегирует вместе, имея при этом точки разветвления. Анализ в просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) подтвердил, что каждая из хлопьевидных частичек была агрегатом мелкодисперсных частиц платины, каждая из которых имеет диаметр примерно от 5 до 10 нм.

Отношение Si/Pt числа атомов Si в полученном катализаторном слое к числу атомов Pt в этом слое, измеренное с использованием сканирующего флуоресцентного рентгеновского анализатора (ZSX 100e, изготовитель - Rigaku Corporation), составляло 0,22.

После этого 5 мас.% раствор Nafion (изготовитель - Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) прикапывали на полученный катализаторный слой в количестве 8 мкл на 1 см² поверхности катализатора, и растворитель улетучивался в вакууме, в результате чего на поверхности катализатора образуется протонный путь.

Стадия 4

На данной стадии катализаторный слой платины на углеродном носителе получали в качестве катализаторного слоя с образованием пары с катализаторным слоем, полученным на описанной выше стадии 3. Катализаторный слой платины на углеродном носителе формировали на листе ПТФЭ в качестве слоя, переносимого на твердый полимерный электролит, при использовании ракля. Используемая в этом случае суспензия катализатора представляла собой продукт смешения несущего платину углерода (HiSPEC 4000, изготовитель - Johnson Matthey), Nafion, ПТФЭ, изопропилового спирта (ИПС) и воды. Количество Pt на носителе в этот раз составляло 0,35 мг/см².

Стадия 5

Твердый полимерный электролит (Nafion 112, изготовитель - DuPont) размещали сэндвичеобразно между двумя катализаторными слоями, полученными на описанных выше стадии 3 и стадии 4, и полученный сэндвич подвергали горячему прессованию при следующих условиях прессования: 8 МПа, 150°C и 1 минута. Листы ПТФЭ отслаивали, в результате чего пару катализаторных слоев переносили на твердый полимерный электролит. Затем электролит и пару катализаторных слоев собирали друг с другом.

Стадия 6

Гидрофобный катализаторный слой по настоящему изобретению определяли как катализаторный слой катодной стороны, а катализаторный слой платины на углеродном носителе определяли как катализаторный слой анодной стороны. Этот узел размещали сэндвичеобразно между углеродной тканью (LT-1400W, изготовитель - E-TEK), служащей в качестве газовой прослойки, и топливным электродом, и воздушным электродом в таком порядке, как показано на фиг.1, в результате чего была изготовлена единичная ячейка.

Оценивали характеристики единичной ячейки, изготовленной посредством вышеуказанных стадий, с использованием испытательного устройства, имеющего конструкцию, показанную на фиг.3. Испытание на электрический разряд проводили

при температуре ячейки 80°C, когда сторона анодного электрода была заполнена газообразным водородом тупиковым образом, а сторона катодного электрода была открыта для воздуха. В результате получили вольт-амперные характеристики, показанные на фиг.9.

5 Сравнительный пример 1

На фиг.7 в качестве сравнительного примера 1 показан пример, в котором был использован катализаторный слой, полученный таким же образом, как и в примере 1, за исключением того, что описанная выше стадия 2 была опущена. Количество Pt на носителе в катализаторном слое было таким же, как и в примере 1, т.е. 0,85 мг/см². Кроме того, краевой угол равновесного смачивания катализаторного слоя из сравнительного примера 1 по отношению к воде составлял 6,3°, и поверхность катализаторного слоя была гидрофильной. Кроме того, отношение Si/Pt в сравнительном примере 1 было равно 0, потому что метилсилоксан не был нанесен.

15 Сначала сравнение плотностей тока при 0,9 В в качестве области, определяемой скоростью реакции, показало, что плотность тока в примере 1 составляла 12,3 мА/см², тогда как плотность тока в сравнительном примере 1 составляла 7,6 мА/см². Далее сравнение удельных каталитических активностей, каждую из которых получали делением плотности тока на количество Pt на носителе, показало, что удельная каталитическая активность для примера 1 составляла 14,5 А/г, тогда как удельная каталитическая активность для сравнительного примера 1 составляла 8,9 А/г.

20 То есть ухудшение характеристик ячейки в случае катализаторного слоя из примера 1 вследствие активационной поляризации значительно подавляется по сравнению с катализаторным слоем из сравнительного примера 1. Данный результат показывает, что метилсилоксановый полимер примера 1 не ингибирует окислительно-восстановительную реакцию на поверхности катализатора, а скорее улучшает активность катализаторного слоя. Это, вероятно, обусловлено увеличением эффективной площади поверхности катализаторного слоя, как описано далее.

25 Кроме того, сравнение напряжений при 600 мА/см² в качестве области, определяемой скоростью диффузионной поляризации, показало, что с единичной ячейки из примера 1 было снято напряжение 0,42 В, но всего лишь примерно 0,3 В было снято с единичной ячейки из сравнительного примера 1. То есть ухудшение характеристик ячейки в случае катализаторного слоя из примера 1 вследствие диффузионной поляризации в значительной мере подавляется по сравнению с катализаторным слоем из сравнительного примера 1. Это показывает, что гидрофобный катализаторный слой из примера 1 является лучше катализаторного слоя из сравнительного примера 1 по способности к рассеянию образовавшейся воды.

30 Далее на фиг.8 показано изменение во времени напряжения, когда единичную ячейку из примера 1 заставляли непрерывно генерировать электричество при плотности тока 600 мА/см², вместе с аналогичным результатом для единичной ячейки из сравнительного примера 1.

35 Единичная ячейка, в которой использовался гидрофобный катализаторный слой из примера 1, имела напряжение 0,3 В или более даже по истечении промежутка времени 1 час и 40 минут. Напротив, напряжение единичной ячейки из сравнительного примера 1 становилось нулевым через 12 минут, и генерирование электричества прекращалось.

40 Это показывает, что гидрофобный катализаторный слой из примера 1 значительно улучшил стабильность эксплуатационных характеристик топливного элемента, потому что этот слой лучше катализаторного слоя из сравнительного примера 1 по

способности к рассеянию образовавшейся воды.

Затем при температуре ячейки 80°C проводили измерение циклической вольтаммограммы, когда водород подавали при расходе 20 станд. см³ к стороне анодного электрода, а газ N₂ подавали при расходе 40 станд. см³ к стороне катодного электрода, в результате чего определяли площадь адсорбции H⁺ на единицу площади электрода, т.е. эффективную площадь поверхности.

В то время как эффективная площадь поверхности катализаторного слоя из примера 1 на единицу площади электрода составляла 282 см², эффективная площадь поверхности катализаторного слоя из сравнительного примера 1 на единицу площади электрода составляла 208 см². Хотя гидрофобный катализаторный слой из примера 1 и катализаторный слой из сравнительного примера 1 имели одинаковое количество Pt на носителе, эффективная площадь поверхности гидрофобного катализаторного слоя из примера 1 была увеличенной по сравнению с эффективной площадью поверхности катализаторного слоя из сравнительного примера 1 на 30% или более, так что коэффициент использования катализатора значительно увеличился.

Пример 2

В данном примере топливный элемент с полимерным электролитом в варианте реализации со строением, показанным на фиг.1, изготавливали с использованием катализаторного слоя по настоящему изобретению и способа получения катализаторного слоя.

Далее будут подробно описаны стадии изготовления топливного элемента с полимерным электролитом в соответствии с данным примером.

Стадия 1

Тонкую пленку золота с толщиной 50 нм формировали с помощью способа электронно-лучевого вакуумного испарения на листе ПТФЭ (NITFLON, изготовитель - NITTO DENKO CORPORATION) в качестве слоя, переносимого на твердый полимерный электролит. На полученной пленке формировали пористый слой оксида платины толщиной 2 мкм с помощью способа реакционного распыления. Реакционное распыление осуществляли в следующих условиях: общее давление 5 Па; отношение расхода кислорода ($Q_{O_2}/(Q_{Ar}+Q_{O_2})$) 70%; температура подложки 25°C; и ВЧ входная мощность 5,4 Вт/см².

Стадия 2

Затем пористый слой оксида платины приводили в контакт с паром 1,1,1,3,3,3-гексаметилдисилазана (с парциальным давлением 105 гПа) при 50°C в течение 10 минут при облучении ультрафиолетовым излучением, в результате чего на поверхности оксида платины получали метилсилоксановый полимер. Затем полученный материал подвергали термообработке в атмосфере при 180°C в течение 3 часов, в результате чего промотировали поликонденсацию неполимеризованных групп Si-OH.

Последующие стадии (со стадии 3 по стадию 6) осуществляли таким же образом, как в примере 1, с получением в результате единичной ячейки. Количество Pt на носителе составляло 0,85 мг/см². Краевой угол равновесного смачивания катализаторного слоя по отношению к воде составлял 138°, и поверхность катализаторного слоя была гидрофобной. Кроме того, отношение Si/Pt составляло 0,18.

Оценивали характеристики единичной ячейки, изготовленной посредством вышеуказанных стадий, с использованием испытательного устройства, имеющего

конструкцию, показанную на фиг.3. Испытание на электрический разряд проводили при температуре ячейки 80°C, когда газообразный водород подавали на сторону анодного электрода, а на сторону катодного электрода подавали воздух. В результате получили вольт-амперные характеристики, показанные на фиг.9.

5 Сначала сравнение плотностей тока при 0,9 В в качестве области, определяемой скоростью реакции, показало, что плотность тока в примере 2 составляла 14,9 мА/см², тогда как плотность тока в сравнительном примере 1 составляла 7,6 мА/см². Далее сравнение удельных каталитических активностей, каждую из которых получали делением плотности тока на количество Pt на носителе, показало, что удельная каталитическая активность для примера 2 составляла 17,5 А/г, тогда как удельная каталитическая активность для сравнительного примера 1 составляла 8,9 А/г.

10 То есть ухудшение характеристик ячейки в случае катализаторного слоя из примера 2 вследствие активационной поляризации в значительной мере подавляется по сравнению с катализаторным слоем из сравнительного примера 1. Данный результат показывает, что метилсилоксановый полимер примера 2 не ингибирует окислительно-восстановительную реакцию на поверхности катализатора, а скорее улучшает активность катализаторного слоя.

20 Кроме того, сравнение напряжений при 500 мА/см² в качестве области, определяемой скоростью диффузионной поляризации, показало, что с единичной ячейки из примера 2 было снято напряжение 0,53 В, а с единичной ячейки из сравнительного примера 1 было снято всего лишь примерно 0,4 В. То есть ухудшение характеристик ячейки в случае катализаторного слоя из примера 2 вследствие диффузионной поляризации значительно подавляется по сравнению с катализаторным слоем из сравнительного примера 1. Это показывает, что гидрофобный катализаторный слой из примера 2 является лучше катализаторного слоя из сравнительного примера 1 по способности к рассеянию образовавшейся воды.

25 Далее на фиг.10 показано изменение во времени напряжения, когда единичную ячейку из примера 2 заставляют непрерывно генерировать электричество при плотности тока 500 мА/см², вместе с аналогичным результатом для единичной ячейки из сравнительного примера 1.

30 Единичная ячейка, в которой используется гидрофобный катализаторный слой из примера 2, имела напряжение 0,48 В даже по истечении промежутка времени в 50 минут. Напротив, напряжение единичной ячейки из сравнительного примера 1 становилось нулевым через 27 минут, и генерирование электричества прекращалось.

35 Это показывает, что гидрофобный катализаторный слой по настоящему изобретению значительно улучшил стабильность эксплуатационных характеристик топливного элемента, потому что этот слой лучше катализаторного слоя из сравнительного примера 1 по способности к рассеянию образовавшейся воды.

40 Затем при температуре ячейки 80°C проводили измерение циклической вольтаммограммы, когда водород подавали при расходе 20 станд. см³ к стороне анодного электрода, и газ N₂ подавали при расходе 40 станд. см³ к стороне катодного электрода, в результате чего определяли эффективную площадь поверхности.

45 В то время как эффективная площадь поверхности катализаторного слоя из примера 2 на единицу площади электрода составляла 236 см², эффективная площадь поверхности катализаторного слоя из сравнительного примера 1 на единицу площади электрода составляла 208 см². Эффективная площадь поверхности гидрофобного катализаторного слоя из примера 2 была увеличенной по сравнению с тем случаем,

когда катализатор не подвергался никакой гидрофобной обработке, на 13% или более, так что коэффициент использования катализатора значительно увеличился.

Пример 3

Стадия 1

5 Пористый слой оксида платины с толщиной 2 мкм формировали с помощью способа реакционного распыления на поверхности, состоящей из углеродных тонкодисперсных частиц углеродной ткани (LT-1400W, изготовитель - E-ТЕК) в качестве подложки для катализаторного слоя, служащей также в качестве газовой
10 прослойки. Реакционное распыление осуществляли при следующих условиях: общее давление 5 Па; отношение расхода кислорода ($Q_{O_2} / (Q_{Ar} + Q_{O_2})$) 70%; температура подложки 25°C; и ВЧ входная мощность 5,4 Вт/см².

Стадия 2

15 Затем композит из пористого слоя оксида платины и газовой прослойки приводили в контакт с паром ТМЦТС (с парциальным давлением 0,05 Па) при 25°C в течение 5 минут, в результате чего на поверхности оксида платины получали метилсилоксановый полимер. В отличие от примера 1 в примере 3 последующую термообработку не осуществляли.

Стадия 3

20 Затем полученный катализаторный слой подвергали восстановительной обработке в атмосфере 2% Н₂/Не при 0,1 МПа в течение 30 минут, в результате чего получили композит пористый слой платинового катализатора-газовая прослойка. Количество
25 платины на носителе составляло 0,85 мг/см². Краевой угол равновесного смачивания катализаторного слоя по отношению к воде в этот раз составлял 131°, и поверхность катализаторного слоя была гидрофобной.

30 После этого 5 мас.% раствор Nafion (изготовитель - Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) прикапывали на полученный катализаторный слой в количестве 8 мкл на 1 см² поверхности катализатора, и растворитель улетучивался в вакууме, в результате чего на поверхности катализатора образуется протонный путь.

Стадия 4

35 Твердый полимерный электролит (Nafion 112, изготовитель - DuPont) размещали сэндвичеобразно между гидрофобным катализаторным слоем, полученным на описанной выше стадии 3, и катализаторным слоем платины на углеродном носителе, полученным на стадии 4 примера 1, и полученный в результате сэндвич подвергали
40 горячему прессованию при следующих условиях прессования: 4 МПа, 150°C и 20 мин. Лист ПТФЭ на стороне катализаторного слоя платины на углеродном носителе отслаивали, в результате чего пару катализаторных слоев переносили на твердый полимерный электролит. Таким образом, получали МЭУ, объединенный с газовой прослойкой.

45 Последующие стадии (стадия 5 и стадия 6) осуществляли таким же образом, как и в примере 1, в результате чего изготовили единичную ячейку.

Единичную ячейку, изготовленную посредством вышеуказанных стадий, подвергали испытанию на электрический разряд таким же образом, как и в примере 1. На фиг.11 представлены результаты.

50 Кроме того, ниже описаны сравнительные примеры для примера 3. На фиг.11 представлены вольт-амперные характеристики для каждого сравнительного примера. Кроме того, для облегчения сравнения в таблице представлены плотность тока при 0,9 В, удельная каталитическая активность, значение критического тока, эффективная

площадь поверхности и отношение Si/Pt числа атомов Si к числу атомов Pt для каждого из примера 3 и сравнительных примеров.

Сравнительный пример 2

5 Единичную ячейку получали с использованием катализаторного слоя, полученного таким же образом, как и в примере 3, за тем исключением, что стадия 2 была опущена. Количество Pt на носителе в катализаторном слое было таким же, как и в примере 3, т.е. 0,84 мг/см². Кроме того, краевой угол равновесного смачивания катализаторного слоя из сравнительного примера 2 по отношению к воде составлял 6,3°, и поверхность
10 катализаторного слоя была гидрофильной.

Сравнительный пример 3

Единичную ячейку получали с использованием катализаторного слоя, полученного таким же образом, как и в примере 3, за тем исключением, что на стадии 2 вместо
15 приведения в контакт с паром ТМЦТС пористый слой оксида платины погружали в раствор дисперсии политетрафторэтилена (ПТФЭ) (Polyfron, 60 мас.%, изготовитель - DAIKIN INDUSRIES, Ltd., средний размер частиц 300 мкм), разбавленной чистой водой, чтобы иметь концентрацию 20%, и затем вынимали и сушили на воздухе при комнатной температуре.

20 Количество Pt на носителе составляло 0,84 мг/см². Краевой угол равновесного смачивания катализаторного слоя по отношению к воде составлял 146°, и поверхность катализаторного слоя была гидрофобной.

Сравнительный пример 4

25 Единичную ячейку получали с использованием катализаторного слоя, полученного таким же образом, как и в примере 3, за тем исключением, что на стадии 2 пористый слой оксида платины приводили в контакт с паром ТМЦТС (с парциальным давлением 0,05 Па) при 25°C в течение 1 минуты.

30 Количество Pt на носителе составляло 0,84 мг/см². Краевой угол равновесного смачивания катализаторного слоя по отношению к воде составлял 20°, и поверхность катализаторного слоя была гидрофильной.

Сравнительный пример 5

35 Единичную ячейку получали с использованием катализаторного слоя, полученного таким же образом, как и в примере 3, за тем исключением, что на стадии 2 пористый слой оксида платины приводили в контакт с паром ТМЦТС (с парциальным давлением 0,05 Па) при 25°C в течение 60 минут.

40 Количество Pt на носителе составляло 0,84 мг/см². Краевой угол равновесного смачивания катализаторного слоя по отношению к воде составлял 138°, и поверхность катализаторного слоя была гидрофобной.

Сравнительный пример 6

45 Катализаторный слой получали таким же образом, как и в примере 3, за исключением того, что стадию 2 осуществляли после восстановительной обработки водородом стадии 3; и на стадии 2 пористый слой оксида платины приводили в контакт с паром ТМЦТС (с парциальным давлением 0,05 Па) при 25°C в течение 3 минут.

50 Катализаторный слой подвергали горячему прессованию на твердый полимерный электролит (Nafion 112) таким же образом, как на стадии 4 примера 3. В результате имело место большое число участков, на каждом из которых катализаторный слой не мог быть перенесен на Nafion 112, и МЭУ не может быть получен.

Сравнительный пример 7

Единичную ячейку получали с использованием катализаторного слоя, полученного

таким же образом, как и в примере 3, за тем исключением, что на стадии 1 была задана толщина слоя оксида платины в примерно 1,8 мкм; стадию 2 примера 3 осуществляли после горячего прессования стадии 5 (порядок стадий был изменен); и на стадии 2 пористый слой оксида платины приводили в контакт с паром ТМЦТС (с парциальным давлением 0,02 Па) при 4°C в течение 3 минут.

Количество Pt на носителе составляло 0,71 мг/см². Краевой угол равновесного смачивания катализаторного слоя по отношению к воде составлял 138°, и поверхность катализаторного слоя была гидрофобной.

Сравнительный пример 8

Единичную ячейку получали с использованием катализаторного слоя, полученного таким же образом, как и в примере 3, за тем исключением, что на стадии 1 была задана толщина слоя оксида платины в примерно 3 мкм; стадию 2 примера 3 осуществляли после горячего прессования стадии 5 (порядок стадий был изменен); и на стадии 2 пористый слой оксида платины приводили в контакт с паром ТМЦТС (с парциальным давлением 0,05 Па) при 25°C в течение 6 минут.

Количество Pt на носителе составляло 1,1 мг/см². Краевой угол равновесного смачивания катализаторного слоя по отношению к воде составлял 138°, и поверхность катализаторного слоя была гидрофобной.

На фиг.11 и в таблице представлены результаты примера 3 и сравнительных примеров 2-5 и 7 и 8.

Эффективная площадь поверхности для каждого из сравнительных примеров 7 и 8 не определялась, поскольку посчитали трудным сравнивать эффективную площадь поверхности для каждого из сравнительных примеров 7 и 8 с эффективной площадью поверхности примера 3 ввиду большого различия в количестве Pt на носителе между каждым из сравнительных примеров 7 и 8 и примером 3. Кроме того, в каждом из сравнительных примеров 2 и 3 не наблюдается атом Si, потому что метилсилоксан не был нанесен.

| | Плотность тока при 0,9 В (мА/см ²) | Удельная каталитическая активность (А/г) | Плотность критического тока (мА/см ²) | Отношение Si/Pt | Эффективная площадь поверхности на единицу площади электрода (см ²) |
|------------------------|--|--|---|-----------------|---|
| Пример 3 | 11,5 | 13,6 | 720,5 | 0,21 | 240,1 |
| Сравнительный пример 2 | 7,2 | 8,6 | 631,3 | 0,00 | 205,4 |
| Сравнительный пример 3 | 4,0 | 4,8 | 770,0 | 0,00 | 190,0 |
| Сравнительный пример 4 | 10,4 | 12,3 | 645,7 | 0,14 | 209,4 |
| Сравнительный пример 5 | 6,4 | 7,6 | 242,5 | 0,36 | 177,4 |
| Сравнительный пример 7 | 3,3 | 4,6 | 188,4 | 0,30 | |
| Сравнительный пример 8 | 7,8 | 7,1 | 389,6 | 0,34 | |

Как можно видеть из примера 3 и таблицы, пример 3 имел наибольшую удельную активность и обеспечивал более высокое значение напряжения, чем в любом другом сравнительном примере, в широком интервале плотности тока 100-500 мА/см². Кроме того, плотность критического тока в примере 3 значительно повышена по сравнению со сравнительным примером 2.

Кроме того, как и в случае каждого из примеров 1 и 2, удельная активность и

эффективная площадь поверхности в примере 3 значительно повышена по сравнению со сравнительным примером 2, в котором гидрофобная обработка не проводилась. Эти повышения показывают, что коэффициент использования катализатора увеличивается.

5 В сравнительном примере 3 плотность критического тока была высокой, но удельная активность и напряжение вплоть до 600 mA/cm^2 значительно снижены по сравнению с примером 3. Это, вероятно, обусловлено тем, что размер тонкодисперсных частиц ПТФЭ был столь большим, как несколько сотен
10 микрометров, так что гидрофобный агент не диспергировался, и поэтому катализаторный слой невозможно было эффективно сделать гидрофобным.

Кроме того, удельная активность и напряжение вплоть до 400 mA/cm^2 в сравнительном примере 3 более значительно снижены по сравнению со
15 сравнительным примером 2, в котором гидрофобная обработка не проводилась.

То есть причиной, по которой коэффициент использования катализатора снижен в сравнительном примере 3, вероятно является следующее: хотя придание гидрофобности катализаторному слою с помощью тонкодисперсных частиц ПТФЭ было достигнуто, в катализаторном слое оказывается часть, в которой присутствует чрезмерно большое
20 количество тонкодисперсных частиц ПТФЭ, и часть, в которой присутствует чрезмерно малое количество тонкодисперсных частиц ПТФЭ, и диффузия газа в каждой из этих частей была затруднена.

Вольт-амперные характеристики в сравнительном примере 4 слегка улучшены по сравнению со сравнительным примером 2, в котором гидрофобная обработка не
25 проводилась, но хуже, чем в примере 3.

Кроме того, удельная активность в сравнительном примера 4 улучшена по сравнению со сравнительным примером 2. Однако критический ток и эффективная площадь поверхности в сравнительном примере 4 остаются сравнимыми с этими
30 характеристиками в сравнительном примере 4 и не достигли этих характеристик в примере 3.

Это, вероятно, обусловлено тем, что период времени, в течение которого пористый слой оксида платины приводили в контакт с паром ТМЦТС, был столь коротким, что катализаторному слою не могла быть придана достаточная гидрофобность.
35

Удельная активность, критический ток и эффективная площадь поверхности в сравнительном примере 5 значительно снижены по сравнению с примером 3. Это, вероятно, обусловлено тем, что период времени, в течение которого пористый слой оксида платины приводили в контакт с паром ТМЦТС, был столь длительным, что в
40 катализаторном слое получили чрезмерное количество метилсилоксанового полимера.

То есть эксплуатационные характеристики топливного элемента снижены из-за чрезмерного количества метилсилоксана вероятно потому, что (1) количество поверхности катализатора, покрытой метилсилоксаном, чрезмерно увеличено, так что поверхность контакта между Nafion в качестве электролита и катализатором снижена,
45 и (2) поры в катализаторном слое были закупорены метилсилоксаном, так что свойство диффузии газообразного кислорода снижено.

Результаты примеров 1-3 и сравнительных примеров 4 и 5 показывают, что Si/Pt отношение предпочтительно должно составлять в интервале примерно от 0,15 до 0,25
50 (оба включительно) для того, чтобы получать гидрофобный катализаторный слой, имеющий высокие эксплуатационные характеристики, при использовании структуры по настоящему изобретению. Кроме того, результаты показывают, что важно надлежащим образом регулировать период времени, в течение которого пар ТМЦТС

и оксид платины приводят в контакт друг с другом.

Как описано выше в сравнительном примере 6, МЭУ не мог быть получен из-за появления участка, где катализаторный слой был недостаточно перенесен на Nafion 112.

5 Это обусловлено тем, что скорость реакции при каждой из реакций гидролиза и полимеризации, вызванных каталитическим контактом между ТМЦТС и платиновым катализатором, была выше скорости реакции при каждой из реакций гидролиза и полимеризации, вызванных каталитическим контактом между ТМЦТС и
10 платинооксидным катализатором, так что реакция протекала чрезмерно.

То есть сцепляемость между Nafion 112 и катализаторным слоем снижена в результате получения чрезмерного количества метилсилоксанового полимера в катализаторном слое из-за контакта между платиновым катализатором, имеющим
15 высокую активность, и ТМЦТС.

Удельная активность и критический ток в каждом из сравнительных примеров 7 и 8
значительно снижены по сравнению с примером 3. В частности, каждая характеристика из плотности тока при 0,9 В, удельной активности и критического
20 тока в сравнительном примере 8 была ниже, чем в примере 3, несмотря на тот факт, что количество Pt на носителе в сравнительном примере 8 было больше, чем в примере 3.

Это обусловлено тем, что в катализаторном слое получили чрезмерное количество метилсилоксанового полимера из-за контакта между платиновым катализатором, имеющим высокую активность, и ТМЦТС, как и в случае сравнительного примера 5.

25 Кроме того, на стадиях каждого из сравнительных примеров 7 и 8 Nafion вводили после восстановления катализатора, а затем ТМЦТС приводили в контакт с полученным материалом. В данном случае гидролиз ТМЦТС проходит вблизи поверхности Pt, не покрытой Nafion, так что получение метилсилоксана
30 концентрируется поблизости. Соответственно, так называемая трехфазная поверхность раздела (поверхность раздела, где платина, Nafion и газ-реагент одновременно контактируют друг с другом) была покрыта метилсилоксаном, так что площадь этой трехфазной поверхности раздела значительно снижена. В результате
35 снижены и эксплуатационные характеристики топливного элемента.

Результаты сравнительных примеров 6, 7 и 8 показывают, что необходимо, чтобы оксид платины подвергался восстановительной обработке после того, как пар
40 ТМЦТС и оксид платины были приведены в контакт друг с другом, для того, чтобы получить гидрофобный катализаторный слой, имеющий высокие эксплуатационные характеристики, при использовании структуры по настоящему изобретению.

Как показано в приведенных выше примерах, использование гидрофобного катализаторного слоя согласно настоящему изобретению в качестве катализаторного
45 слоя для топливного элемента с полимерным электролитом обеспечивало топливный элемент, имеющий значительно улучшенную способность к рассеянию образовавшейся воды и значительно улучшенный коэффициент использования катализатора в катализаторном слое; и превосходные характеристики элемента. Кроме того, способ получения катализаторного слоя в соответствии с каждым из
50 примеров был способным реализовать топливный элемент с полимерным электролитом, имеющий стабильные характеристики при низкой стоимости, потому что этот способ являлся легким, недорогим, высоко воспроизводимым процессом.

Промышленная применимость

Гидрофобный катализаторный слой по настоящему изобретению может

использоваться в качестве катализаторного слоя для топливного элемента с полимерным электролитом, поскольку способность к рассеянию образовавшейся воды и коэффициент использования катализатора в катализаторном слое могут быть улучшены.

Кроме того, топливный элемент с полимерным электролитом, имеющий указанный катализаторный слой, может быть применен в качестве топливного элемента для малогабаритного электрического устройства, такого как переносной телефон, персональный компьютер типа ноутбук или цифровая фото- или видеокамера.

Настоящая заявка испрашивает приоритет Японской заявки на патент № 2005-132957, поданной 28 апреля 2005 г, содержание которой включено сюда посредством ссылки.

Формула изобретения

1. Гидрофобный катализаторный слой для топливного элемента с полимерным электролитом, содержащий:

катализатор;

гидрофобный агент; и протонопроводящий электролит, при этом:

катализатор содержит дендритовидный катализатор, полученный восстановлением оксида платины;

гидрофобный агент содержит соединение, имеющее атом Si, атом O и гидрофобный заместитель; и

отношение Si/Pt числа атомов Si в гидрофобном агенте к числу атомов Pt в катализаторе составляет в интервале от 0,15 до 0,25 (оба включительно).

2. Гидрофобный катализаторный слой для топливного элемента с полимерным электролитом по п.1, в котором гидрофобный агент содержит силоксановый полимер, имеющий гидрофобный заместитель.

3. Гидрофобный катализаторный слой для топливного элемента с полимерным электролитом по п.1, в котором гидрофобный агент содержит алкилсилоксан.

4. Способ получения гидрофобного катализаторного слоя для топливного элемента с полимерным электролитом, содержащий стадии:

приведение соединения Si, содержащего гидрофобный заместитель, которое вызывает гидролитическую реакцию благодаря каталитическому действию оксида платины с получением полимеризующейся группы, в контакт с оксидом платины;

проведение реакции полимеризации соединения Si вблизи оксида платины с получением гидрофобного агента на поверхности оксида платины; и восстановление оксида платины после получения гидрофобного агента.

5. Способ получения гидрофобного катализаторного слоя для топливного элемента с полимерным электролитом по п.4, в котором соединение Si, содержащее гидрофобный заместитель, содержит по меньшей мере одно или более соединений, выбранных из группы, состоящей из 2,4,6,8-тетраалкилциклотетрасилоксана, 1,1,1,3,3,3-гексаалкилдисилазана, моноалкилсилана, диалкилсилана и триалкилсилана, или их смесь.

6. Топливный элемент с полимерным электролитом, содержащий по меньшей мере: гидрофобный катализаторный слой по любому из пп.1-3; и твердый полимерный электролит.

7. Способ изготовления топливного элемента с полимерным электролитом, содержащий стадию формирования гидрофобного катализаторного слоя посредством способа получения гидрофобного катализаторного слоя для топливного элемента с

полимерным электролитом по п.4 или 5.

5

10

15

20

25

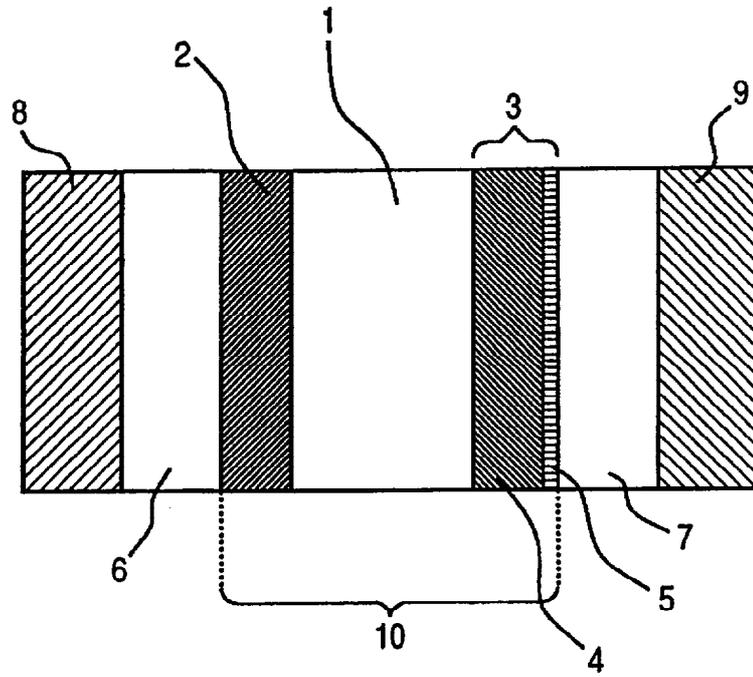
30

35

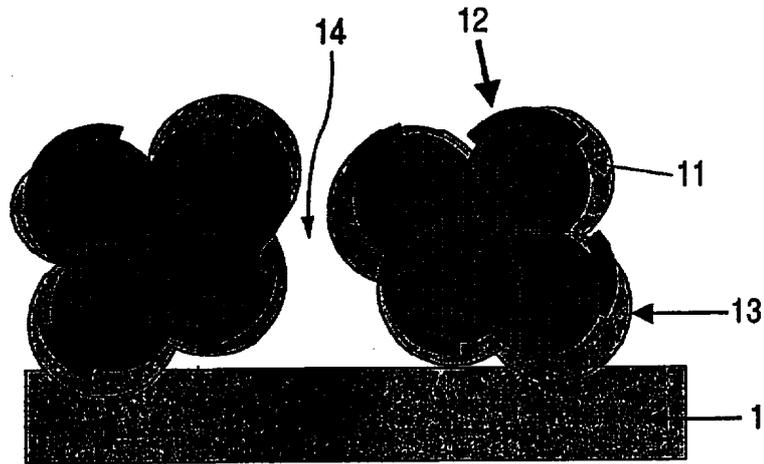
40

45

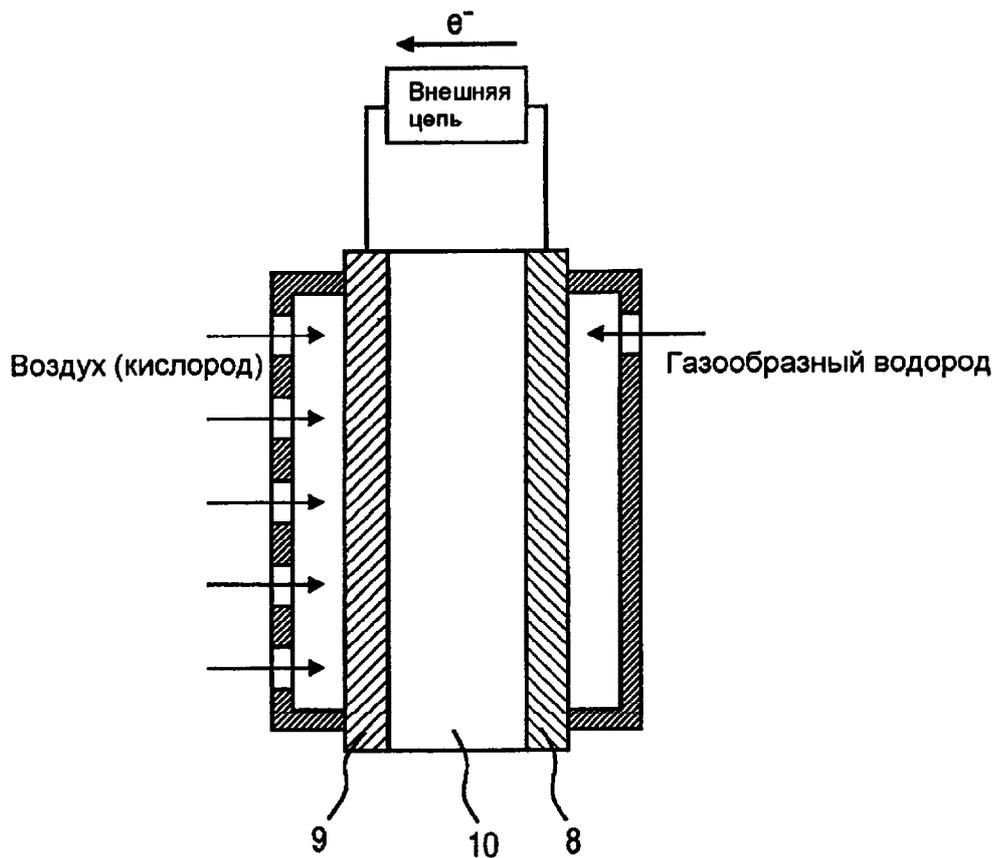
50



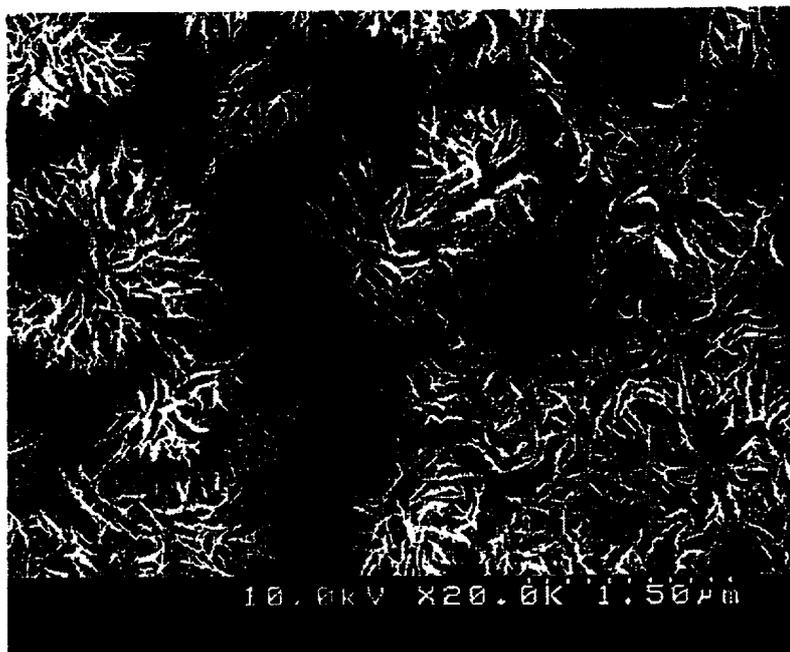
ФИГ.1



ФИГ.2



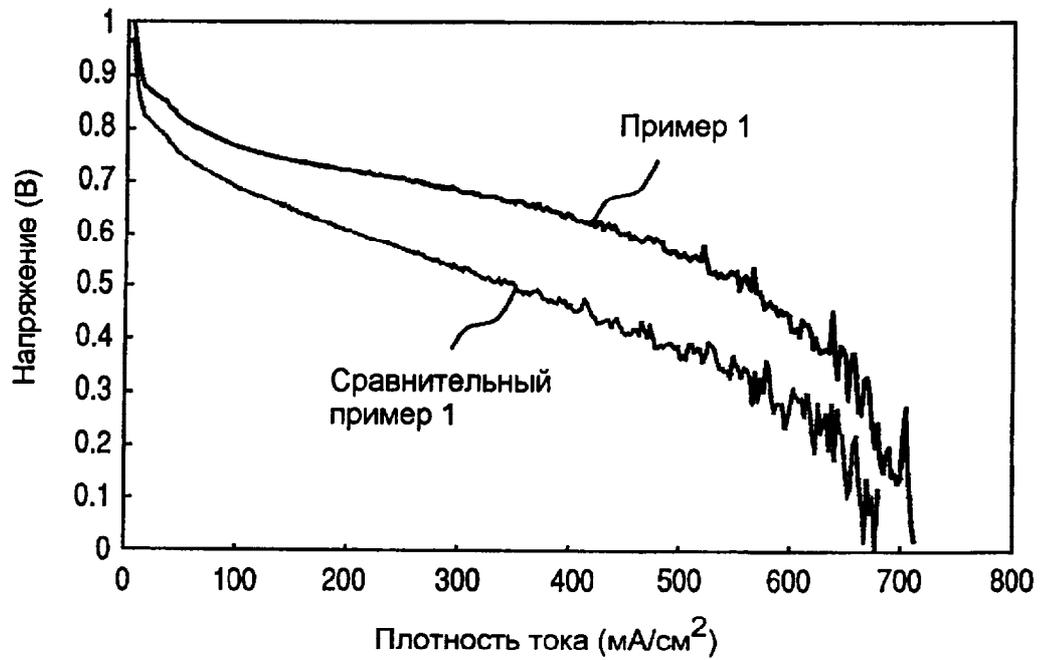
ФИГ.3



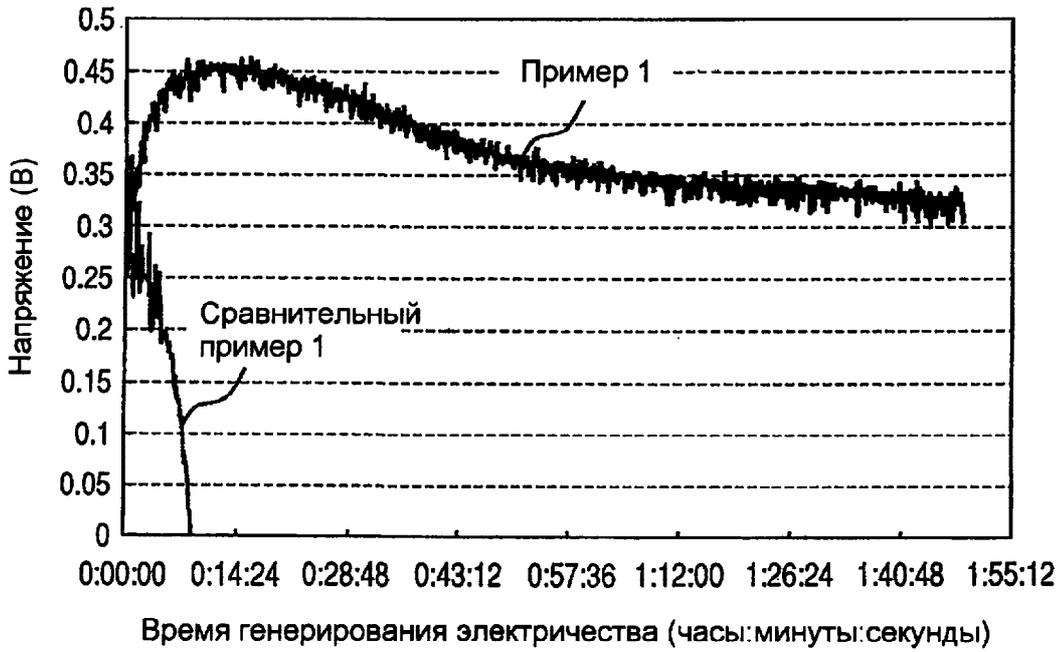
ФИГ.5



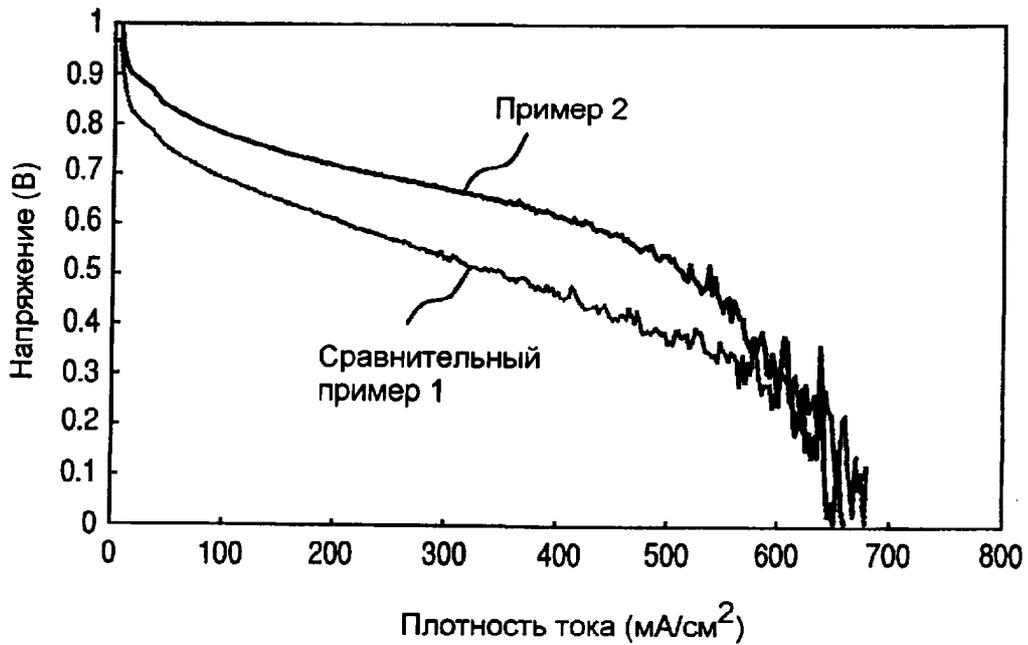
ФИГ.6



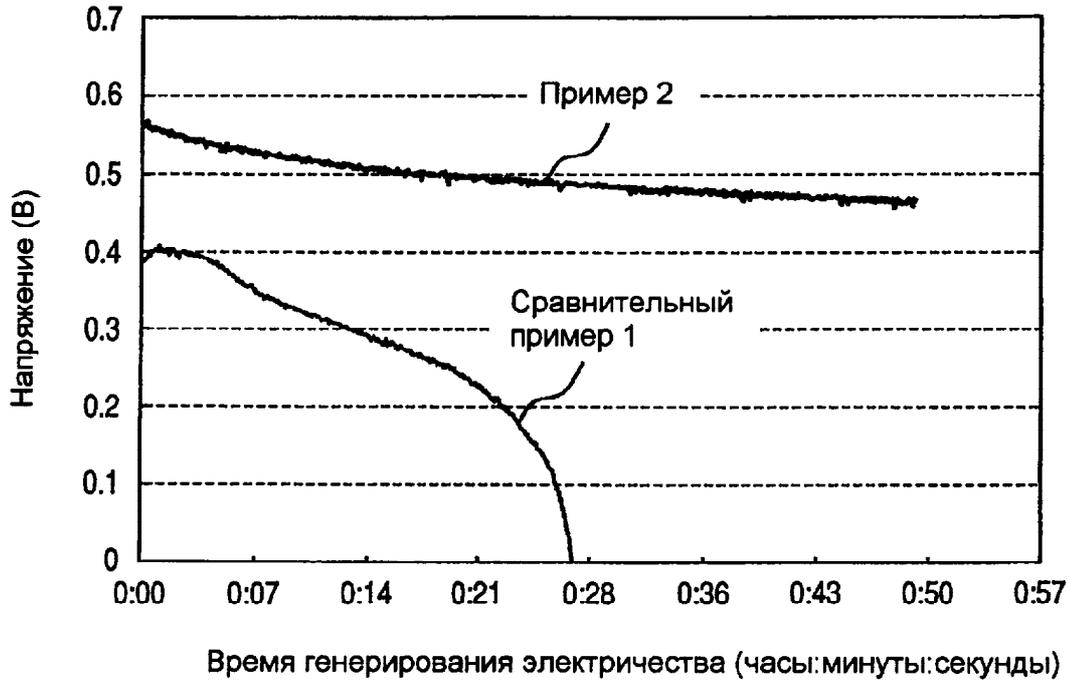
ФИГ.7



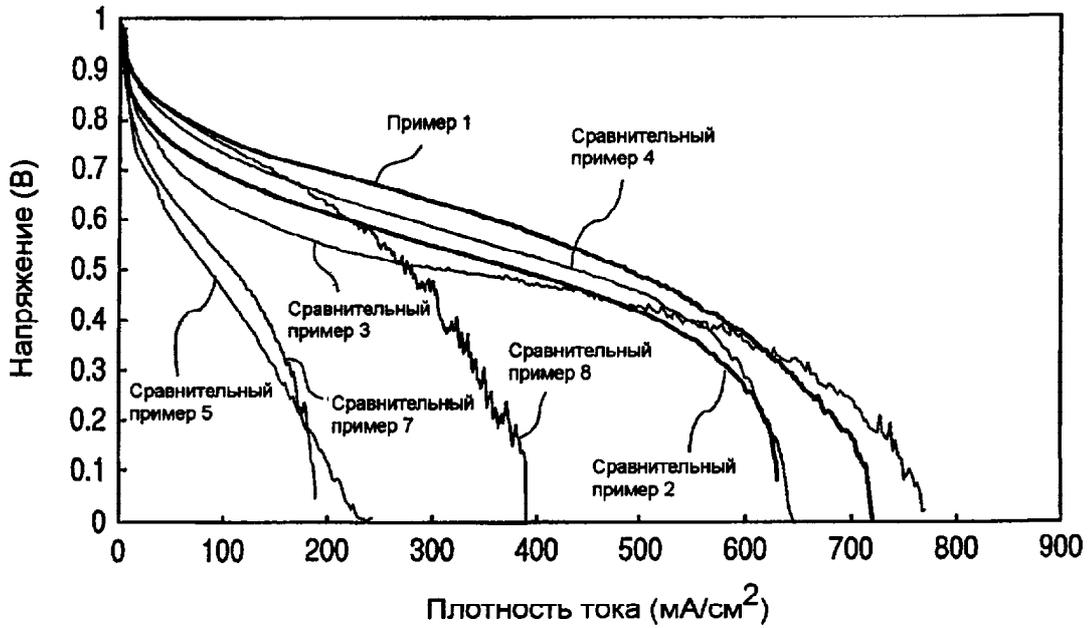
ФИГ.8



ФИГ.9



ФИГ.10



ФИГ.11