

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4888237号
(P4888237)

(45) 発行日 平成24年2月29日 (2012.2.29)

(24) 登録日 平成23年12月22日 (2011.12.22)

(51) Int.Cl.

F I

HO 1 M 4/86 (2006.01)
 HO 1 M 4/90 (2006.01)
 HO 1 M 4/92 (2006.01)
 HO 1 M 8/10 (2006.01)

HO 1 M 4/86 B
 HO 1 M 4/90 B
 HO 1 M 4/92
 HO 1 M 8/10

請求項の数 8 (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2007-152502 (P2007-152502)
 (22) 出願日 平成19年6月8日 (2007.6.8)
 (65) 公開番号 特開2008-305699 (P2008-305699A)
 (43) 公開日 平成20年12月18日 (2008.12.18)
 審査請求日 平成21年12月22日 (2009.12.22)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 000002897
 大日本印刷株式会社
 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
 (74) 代理人 100065215
 弁理士 三枝 英二
 (74) 代理人 100076510
 弁理士 掛樋 悠路
 (74) 代理人 100143096
 弁理士 山岸 忠義
 (72) 発明者 吉田 安希
 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
 大日本印刷株式会社内
 (72) 発明者 弘光 礼
 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
 大日本印刷株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アノード電極の触媒層及び該触媒層を有する固体高分子型燃料電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(1) 白金ルテニウムブラック、(2) 白金触媒担持カーボン及び(3) プロトン導電性部材を含有し、且つ、(1) の白金ルテニウムブラックと(2) の白金触媒担持カーボンとの配合割合が、前者1重量部に対して後者が0.2～5重量部である、アノード電極の触媒層。

【請求項 2】

(1) 白金ルテニウムブラック、(2) 白金触媒担持カーボン及び(3) プロトン導電性部材が均一に混じり合っている、請求項1に記載の触媒層。

【請求項 3】

(2) の白金触媒担持カーボンの白金担持率が40～70重量%である、請求項1又は2に記載の触媒層。

【請求項 4】

(1) の白金ルテニウムブラックの白金ルテニウム合金含有率が50～95重量%である、請求項1～3のいずれかに記載の触媒層。

【請求項 5】

(1) の白金ルテニウムブラックは、白金ルテニウム合金及びカーボンがそれぞれ実質的に独立して存在している、請求項1～4のいずれかに記載の触媒層。

【請求項 6】

(2) の白金触媒担持カーボンは、その比表面積が50～800 m²/gである、請求項

10

20

1 ~ 5 のいずれかに記載の触媒層。

【請求項 7】

(1) の白金ルテニウムブラックと(2) の白金触媒担持カーボンとの配合割合が、前者 1 重量部に対して後者が 0.3 ~ 3 重量部である、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の触媒層。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の触媒層を有する、固体高分子型燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

10

本発明は、アノード電極の触媒層及び該触媒層を有する固体高分子型燃料電池に関する。

【背景技術】

【0002】

固体高分子型燃料電池は、他の燃料電池と比べて、軽量化、高出力密度等を達成できる観点から、様々な研究がなされている。固体高分子型燃料電池は、電解質膜としてイオン伝導性高分子電解質膜を用い、その両面に触媒層及び電極基材を順に配置し、さらにこれをセパレータで挟んだ構造をしている。

【0003】

固体高分子型燃料電池は、通常カチオン (H^+) を透過させるカチオン伝導性高分子電解質膜が使用されており、一般的にフッ素化アルキレンで構成された主鎖と末端にスルホン酸基を有するフッ素化ビニルエーテルで構成された側鎖とを有するスルホネ - ト高フッ素化ポリマーが用いられている。この種の高分子電解質膜は、適度な水分を含浸することにより、発電に十分なイオン伝導性を発揮する。

20

【0004】

固体高分子型燃料電池の 1 つである直接メタノール形燃料電池 (DMFC) においては、燃料であるメタノールのクロスオーバーの問題がある。メタノールクロスオーバーは、触媒層に存在するクラックによるところが大きく、そのためメタノールクロスオーバーの問題を解決するために、クラックを低減した触媒層の開発が進められている。例えば、特許文献 1 には、触媒層のクラックに、粒子の小さい触媒担持カーボンで作成したペースト

30

【0005】

しかしながら、特許文献 1 に開示されている触媒層は、該触媒層の電解質膜側が緻密でなく、そのためクロスオーバーの問題は、未だ解決されていない。

【特許文献 1】特開 2006 - 286477 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、直接メタノール形燃料電池 (DMFC) において、燃料であるメタノールのクロスオーバーを著しく抑制し得る固体高分子型燃料電池及び該燃料電池を構成する触媒層を提供することを課題とする。

40

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者は、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねるうち、アノード電極の触媒層を構成する触媒材料として、導電性が低くその使用が避けられていた白金ルテニウムブラックを敢えて使用し、さらに該白金ルテニウムブラックを白金触媒担持カーボンと併用することにより、上記課題を解決できるという当業者にとり予測し得ない驚くべき知見を得た。本発明は、このような知見に基づき完成されたものである。

【0008】

本発明は、下記項 1 ~ 8 に示す触媒層及び燃料電池を提供する。

50

項 1 . (1) 白金ルテニウムブラック、(2) 白金触媒担持カーボン及び(3) プロトン導電性部材を含有し、且つ、(1) の白金ルテニウムブラックと(2) の白金触媒担持カーボンとの配合割合が、前者 1 重量部に対して後者が 0 . 2 ~ 5 重量部である、アノード電極の触媒層。

項 2 . (1) 白金ルテニウムブラック、(2) 白金触媒担持カーボン及び(3) プロトン導電性部材が均一に混じり合っている、項 1 に記載の触媒層。

項 3 . (2) の白金触媒担持カーボンの白金担持率が 4 0 ~ 7 0 重量%である、項 1 又は 2 に記載の触媒層。

項 4 . (1) の白金ルテニウムブラックの白金ルテニウム合金含有率が 5 0 ~ 9 5 重量%である、項 1 ~ 3 のいずれかに記載の触媒層。

項 5 . (1) の白金ルテニウムブラックは、白金ルテニウム合金及びカーボンがそれぞれ実質的に独立して存在している、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の触媒層。

項 6 . (2) の白金触媒担持カーボンは、その比表面積が $50 \sim 800 \text{ m}^2 / \text{g}$ である、項 1 ~ 5 のいずれかに記載の触媒層。

項 7 . (1) の白金ルテニウムブラックと(2) の白金触媒担持カーボンとの配合割合が、前者 1 重量部に対して後者が 0 . 3 ~ 3 重量部である、項 1 ~ 6 のいずれかに記載の触媒層。

項 8 . 項 1 ~ 7 のいずれかに記載の触媒層を有する、固体高分子型燃料電池。

【 0 0 0 9 】

アノード電極の触媒層

本発明の触媒層は、(1) 白金ルテニウムブラック、(2) 白金触媒担持カーボン及び(3) プロトン導電性部材を含有している。

【 0 0 1 0 】

(1) の白金ルテニウムブラックは、白金ルテニウム合金がカーボンに担持されておらず、白金ルテニウム合金及びカーボンがそれぞれ実質的に独立して存在している。白金ルテニウムブラックにおける白金ルテニウム合金含有率は、5 0 ~ 9 5 重量%が好ましく、7 0 ~ 9 0 重量%がより好ましい。白金ルテニウム合金含有率が前記の数値である場合には、触媒層を薄膜化できる利点がある。

【 0 0 1 1 】

(1) の白金ルテニウムブラックを構成するカーボン材料としては、例えば、カーボンブラック等のカーボン粒子、カーボンナノチューブ、カーボンワイヤー等のカーボン繊維が挙げられる。カーボン粒子の一次粒子径は、2 0 ~ 1 0 0 nm が好ましく、3 0 ~ 5 0 nm がより好ましい。カーボン繊維の長径は、好ましくは 0 . 1 ~ 2 0 μm 、より好ましくは 1 ~ 5 μm であり、短径は、好ましくは 0 . 0 1 ~ 0 . 2 μm 、より好ましくは 0 . 0 5 ~ 0 . 1 μm であり、アスペクト比は、好ましくは 1 0 ~ 1 0 0、より好ましくは 2 0 ~ 5 0 である。カーボン粒子の一次粒子径並びにカーボン繊維の長径及び短径は、例えば、透過電子顕微鏡法により測定される。

【 0 0 1 2 】

本発明で使用される白金ルテニウムブラックは、公知であり、市販品をいずれも使用することができる。

【 0 0 1 3 】

(2) の白金触媒担持カーボンは、カーボン材料に白金触媒が担持されている。

【 0 0 1 4 】

カーボン材料は、公知であり、例えば、カーボンブラック等のカーボン粒子、カーボンナノチューブ、カーボンワイヤー等のカーボン繊維が挙げられる。カーボン粒子の一次粒子径は、2 0 ~ 1 0 0 nm が好ましく、3 0 ~ 5 0 nm がより好ましい。カーボン繊維の長径は、好ましくは 0 . 1 ~ 2 0 μm 、より好ましくは 1 ~ 5 μm であり、短径は、好ましくは 0 . 0 1 ~ 0 . 2 μm 、より好ましくは 0 . 0 5 ~ 0 . 1 μm であり、アスペクト比は、好ましくは 1 0 ~ 1 0 0、より好ましくは 2 0 ~ 5 0 である。カーボン粒子の一次粒子径並びにカーボン繊維の長径及び短径は、例えば、透過電子顕微鏡法により測定され

10

20

30

40

50

る。

【 0 0 1 5 】

カーボン材料の白金担持率は、30～80重量%が好ましく、40～70重量%がより好ましい。白金担持率が前記の数値である場合には、触媒層を薄膜化できる利点がある。

【 0 0 1 6 】

(2)の白金触媒担持カーボンの比表面積は、通常50～800m²/g、好ましくは200～700m²/gである。白金触媒担持カーボンの比表面積が前記の数値である場合には、白金担持率の高い触媒担持カーボンを得ることができる。なお、白金触媒担持カーボンの比表面積は、不活性気体(N₂)の低温低湿物理吸着によるN₂BET法により測定した。

10

【 0 0 1 7 】

本発明の触媒層に含有されるプロトン導電性部材としては、この分野で公知のものを広く使用でき、例えば、フッ素樹脂、炭化水素系樹脂等が挙げられる。フッ素樹脂としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体(FEP)、テトラフルオロエチレンパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(PFA)、ポリビニリデンフルオライド(PVDF)等が好ましい。これらは、1種単独で又は2種以上混合して使用される。

【 0 0 1 8 】

触媒層中のプロトン導電性部材の割合は、触媒層形成の容易性、燃料電池の発電性能等の観点から、触媒層の全重量に対して、通常5～60重量%、好ましくは10～50重量%である。残りは(1)の白金ルテニウムブラック及び(2)の白金触媒担持カーボンである。

20

【 0 0 1 9 】

本発明においては、(1)の白金ルテニウムブラックと(2)の白金触媒担持カーボンとを併用することが重要である。(1)の白金ルテニウムブラックと(2)の白金触媒担持カーボンとの併用割合は、本発明の効果を発現できる範囲内であればよい。例えば、(1)の白金ルテニウムブラックと(2)の白金触媒担持カーボンとの併用割合は、前者1重量部に対して後者が、通常0.2～5重量部、好ましくは0.3～3重量部である。

【 0 0 2 0 】

本発明の触媒層は、(1)白金ルテニウムブラック、(2)白金触媒担持カーボン及び(3)プロトン導電性部材が均一に混じり合っているのが好ましい。

30

【 0 0 2 1 】

触媒層の膜厚は、通常10～100μm、好ましくは15～30μmである。

【 0 0 2 2 】

触媒層 - 電解質膜積層体

本発明の触媒層 - 電解質膜積層体は、電解質膜の片面に、上記アノード電極の触媒層が形成され、他面にカソード電極の触媒層が形成されている。触媒層 - 電解質膜積層体は、電解質膜の片面に、複数個のアノード電極の触媒層(好ましくは同一形状を有する複数個のアノード電極の触媒層)が一定間隔で形成され、電解質膜の反対面に、複数個のカソード電極の触媒層(好ましくは同一形状を有する複数個のカソード電極の触媒層)が一定間隔で形成されていてもよい。

40

【 0 0 2 3 】

電解質膜は、公知のものである。電解質膜の膜厚は、通常20～250μm程度、好ましくは20～80μm程度である。電解質膜の具体例としては、デュポン社製の「Nafion」膜、旭硝子(株)製の「Flemion」膜、旭化成(株)製の「Aciple x」膜等が挙げられる。

【 0 0 2 4 】

カソード電極の触媒層としては、公知のものを広く使用できる。その膜厚は、アノード電極の触媒層と同じでよく、通常10～100μm、好ましくは15～30μmである。

【 0 0 2 5 】

50

本発明の触媒層 - 電解質膜積層体は、例えば下記に示す転写シートの触媒層面が電解質膜面に対面するように転写シートを配置し、加圧した後、該転写シートの基材を触媒層面から剥離することにより製造される。この操作を２回繰り返すことにより、触媒層面が電解質膜の両面に積層された触媒層 - 電解質膜積層体が製造される。

【００２６】

作業性を考慮すると、触媒層面を電解質膜の両面に同時に積層するのがよい。この場合には、例えば、転写シートの触媒層面が電解質膜の両面に対面するように転写シートを配置し、加圧した後、該転写シートの基材を剥離すればよい。

【００２７】

加圧レベルは、転写不良を避けるために、通常０．５～２０Ｍｐａ程度、好ましくは０．１～１０Ｍｐａ程度がよい。また、この加圧操作の際に、転写不良を避けるために、加圧面を加熱するのが好ましい。加熱温度は、電解質膜の破損、変性等を避けるために、通常２００以下、好ましくは１２０～２００程度がよい。

【００２８】

また、本発明の触媒層 - 電解質膜積層体は、電解質膜の少なくとも一方向上に、下記に示す触媒層形成用ペースト組成物を塗布し、乾燥することにより製造することができる。塗布及び乾燥条件は、上記と同じでよい。

【００２９】

触媒層形成用ペースト組成物

本発明の触媒層形成用ペースト組成物は、（Ａ）所定割合の白金ルテニウムブラック及び白金触媒担持カーボンを水に分散させた液に（Ｂ）水素イオン伝導性高分子電解質及び（Ｃ）溶剤を配合した触媒層形成用ペースト組成物である。

【００３０】

（Ａ）の白金ルテニウムブラック及び白金触媒担持カーボンの水分散液は、白金ルテニウムブラック及び白金触媒担持カーボンを水に分散させることにより得られる。白金ルテニウムブラック及び白金触媒担持カーボンを水に分散させるに当たっては、公知の方法を広く用いることができる。

【００３１】

（Ｂ）の水素イオン伝導性高分子電解質は、公知である。

【００３２】

水素イオン伝導性高分子電解質としては、例えば、パーフルオロスルホン酸系のフッ素イオン交換樹脂等、炭化水素系のイオン交換樹脂等が挙げられる。

【００３３】

パーフルオロスルホン酸系のフッ素イオン交換樹脂の具体例としては、例えば、テトラフルオロエチレンに基づく重合単位と、スルホン酸基（ $-SO_3H$ ）及びカルボン酸基（ $-COOH$ ）からなる群より選ばれた少なくとも１種の官能基を有するパーフルオロビニルエーテルに基づく重合単位とを含む共重合体等を例示することができる。

【００３４】

通常、（Ｂ）の水素イオン伝導性電解質は、電解質を５～３０重量％程度含むアルコール水溶液として使用される。

【００３５】

（Ａ）白金ルテニウムブラック及び白金触媒担持カーボンの水分散液並びに（Ｂ）水素イオン伝導性高分子電解質における固形分濃度は、通常９～２０重量％、好ましくは１０～１３重量％である。

【００３６】

上記（Ａ）成分中の固形分（白金ルテニウムブラック及び白金触媒担持カーボンの混合物）と（Ｂ）成分中の固形分（水素イオン伝導性高分子電解質）との配合割合は、前者１００重量部に対して、後者が２０～２００重量部程度、好ましくは３０～９０重量部程度である。

【００３７】

10

20

30

40

50

(C)の溶剤としては、公知のものを広く使用でき、例えば、t-ブタノール、1-ブタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、2-ブタノール等の一価アルコール、プロピレングリコール、エチレングリコール等の多価アルコール等が挙げられる。これらの溶剤は、1種単独で又は2種以上混合して使用される。

【0038】

(A)～(C)成分の混合順序は、特に制限されない。例えば、(A)成分、(B)成分及び(C)成分を順次又は同時に混合し、分散させることにより、ペースト組成物を調製できる。混合には、公知の混合手段を広く適用できる。

【0039】

上記触媒層形成用ペースト組成物は、アノード電極の触媒層の形成に使用される。

10

【0040】

カソード電極の触媒層の形成には、上記触媒層形成用ペースト組成物において、(A)白金ルテニウムブラック及び白金触媒担持カーボンの代わりに、カソード電極の触媒層に適した触媒担持カーボンを使用すればよい。

【0041】

触媒層 - 電解質膜積層体製造用転写シート

本発明の触媒層 - 電解質膜積層体製造用転写シートは、基材上に上記ペースト組成物を塗布し、乾燥することにより触媒層を形成したものである。

【0042】

触媒層は、基材の一方面に形成されていてもよく、又は基材の両面に形成されていてもよい。

20

【0043】

また、本発明の転写シートは、基材の一方面又は両面に、複数個の触媒層、好ましくは同一形状の複数個の触媒層が一定間隔で形成されていてもよい。

【0044】

基材としては、例えば、ポリイミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリパルバン酸アミド、ポリアミド(ナイロン)、ポリサルホン、ポリエーテルサルホン、ポリフェニルサルファイド、ポリエーテル・エーテルケトン、ポリエーテルイミド、ポリアリレート、ポリエチレンナフタレート等の高分子フィルムを挙げることができる。

【0045】

また、エチレンテトラフルオロエチレン共重合体(ETFE)、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体(FEP)、テトラフルオロパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(PFA)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)等の耐熱性フッ素樹脂を用いることもできる。

30

【0046】

更に、基材は、高分子フィルム以外に、アート紙、コート紙、軽量コート紙等の塗工紙、ノート用紙、コピー用紙等の非塗工紙等の紙であってもよい。また、基材は、カーボンクロス、カーボンペーパー等の炭素繊維からなるシートであってもよい。

【0047】

基材の厚さは、取り扱い性及び経済性の観点から、通常6～100μm程度、好ましくは10～50μm程度、より好ましくは15～30μm程度とするのがよい。

40

【0048】

従って、基材としては、安価で入手が容易な高分子フィルムが好ましく、ポリエチレンテレフタレート等がより好ましい。

【0049】

本発明の触媒層 - 電解質膜積層体製造用転写シートは、基材の少なくとも一方面上に、上記ペースト組成物からなる塗膜を形成することにより製造される。

【0050】

基材の少なくとも一方面上に、上記ペースト組成物からなる塗膜を形成させるに当たっては、形成される塗膜が所望の層厚になるように、上記ペースト組成物を公知の方法に従

50

い基材上に塗布するのがよい。

【0051】

ペースト組成物の塗布方法としては、特に限定されるものではなく、例えば、ナイフコーター、バーコーター、ブレードコーター、スプレー、ディップコーター、スピンコーター、ロールコーター、ダイコーター、カーテンコーター、スクリーン印刷等の一般的な方法を適用できる。

【0052】

上記ペースト組成物を塗布した後、乾燥することにより、塗膜が形成される。乾燥温度は、通常40～120 程度、好ましくは75～95 程度である。乾燥時間は、乾燥温度にもよるが、通常5分～2時間程度、好ましくは30分～1時間程度である。

10

【0053】

電極 - 電解質膜接合体

電極 - 電解質膜接合体は、上記で製造された触媒層 - 電解質膜積層体の両面に電極基材を配置し、加圧することにより製造される。

【0054】

電極基材は、公知であり、燃料極、空気極を構成する各種の電極基材を使用できる。

【0055】

加圧レベルは、通常0.1～100 Mpa程度、好ましくは5～15 Mpa程度がよい。この加圧操作の際に加熱するのが好ましく、加熱温度は通常120～150 程度でよい。

20

【0056】

固体高分子型燃料電池

本発明の固体高分子型燃料電池は、上記で製造される電極 - 電解質膜接合体により構成されている。

【発明の効果】

【0057】

本発明においては、アノード電極側の触媒層は、クラックが大幅に低減されており、DMFCにおいてメタノールクロスオーバーを格段に抑えることができる。そのため、上記触媒層を有する固体高分子型燃料電池は、メタノールを効率よく電気エネルギーに変換することができ、DMFCの高性能化を達成できる。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0058】

以下に実施例を掲げて、本発明をより一層明らかにする。

【0059】

実施例1

(1) アノード触媒層 - 電解質膜積層体製造用転写シート

白金ルテニウムブラック（白金含有量：61.2 wt %、ルテニウム含有量：31.8 wt %）1.5 g 及び白金触媒担持カーボン（白金担持量：66.8 wt %、田中貴金属工業製のTEC10E70TPM）0.5 g に、1 - ブタノール5 g、3 - ブタノール5 g、フッ素樹脂（20 wt % ナフィオンバインダー、デュポン社製）5 g 及び水5 g を加え、これらを分散機にて攪拌混合することにより、アノード触媒層形成用ペースト組成物を調製した。

40

【0060】

次に、該ペースト組成物をポリエステルフィルム（東レ製、X44、厚さ25 μm）に触媒層乾燥後の白金ルテニウム重量が3.0 mg/cm²となるように塗工し、アノード触媒層 - 電解質膜積層体製造用転写シートを作製した。

【0061】

(2) カソード触媒層 - 電解質膜積層体製造用転写シート

白金触媒担持カーボン（白金担持量：45.5 wt %、田中貴金属工業製のTEC10E50E）2 g に、1 - ブタノール15 g、3 - ブタノール2.5 g、フッ素樹脂（20

50

w t % ナフィオンバインダー、デュポン社製) 5 g 及び水 5 g を加え、これらを分散機にて攪拌混合することによりカソード触媒層形成用ペースト組成物を調製した。

【 0 0 6 2 】

次に、該ペースト組成物をポリエステルフィルム(東レ製、X 4 4、厚さ 2 5 μ m) に触媒層乾燥後の白金重量が 1 . 0 m g / c m² となるように塗工し、カソード触媒層 - 電解質膜積層体製造用転写シートを作製した。

【 0 0 6 3 】

(3) 触媒層 - 電解質膜積層体

高分子電解質膜(ナフィオン 1 1 7、デュポン社製)を 5 0 × 5 0 m m に切断後、電解質膜の片面に面積 5 c m² の正方形に切断した上記実施例 1 (1) で製造したアノード触媒層 - 電解質膜積層体製造用転写シート、他面に面積 5 c m² の正方形に切断した上記(2)で製造したカソード触媒層 - 電解質膜積層体製造用転写シートを、各々が対面するように配置し、1 3 5 、2 . 3 M P a、1 5 0 秒の条件で熱プレスすることにより、電解質の一方面上にアノード触媒層を形成し、他方面上にカソード触媒層を形成して、本発明の触媒層 - 電解質膜積層体を作製した。この時の層構造は、触媒層 / 電解質膜 / 触媒層である。

【 0 0 6 4 】

実施例 2

(1) アノード触媒層 - 電解質膜積層体製造用転写シート

白金ルテニウムブラック(白金含有量: 6 1 . 2 w t %、ルテニウム含有量: 3 1 . 8 w t %) 1 . 5 g 及び白金触媒担持カーボン(白金担持量: 5 6 . 2 w t %) 0 . 5 g に、1 - ブタノール 5 g、3 - ブタノール 5 g、フッ素樹脂(2 0 w t % ナフィオンバインダー、デュポン社製) 5 g 及び水 5 g を加え、これらを分散機にて攪拌混合することにより、アノード触媒層形成用ペースト組成物を調製した。

【 0 0 6 5 】

次に、該ペースト組成物をポリエステルフィルム(東レ製、X 4 4、厚さ 2 5 μ m) に触媒層乾燥後の白金ルテニウム重量が 3 . 0 m g / c m² となるように塗工し、アノード触媒層 - 電解質膜積層体製造用転写シートを作製した。

【 0 0 6 6 】

(2) カソード触媒層 - 電解質膜積層体製造用転写シート

上記実施例 1 の(2)で得られたカソード触媒層 - 電解質膜積層体製造用転写シートを使用した。

【 0 0 6 7 】

(3) 触媒層 - 電解質膜積層体

高分子電解質膜(ナフィオン 1 1 7、デュポン社製)を 5 0 × 5 0 m m に切断後、電解質膜の片面に面積 5 c m² の正方形に切断した上記実施例 2 (1) で製造したアノード触媒層 - 電解質膜積層体製造用転写シート、他面に面積 5 c m² の正方形に切断した上記実施例 1 (2) で製造したカソード触媒層 - 電解質膜積層体製造用転写シートを、各々が対面するように配置し、1 3 5 、2 . 3 M P a、1 5 0 秒の条件で熱プレスすることにより、電解質の一方面上にアノード触媒層を形成し、他方面上にカソード触媒層を形成して、本発明の触媒層 - 電解質膜積層体を作製した。この時の層構造は、触媒層 / 電解質膜 / 触媒層である。

【 0 0 6 8 】

実施例 3

(1) アノード触媒層 - 電解質膜積層体製造用転写シート

白金ルテニウムブラック(白金含有量: 6 1 . 2 w t %、ルテニウム含有量: 3 1 . 8 w t %) 1 . 5 g 及び白金触媒担持カーボン(白金担持量: 4 6 . 9 w t %) 0 . 5 g に、1 - ブタノール 5 g、3 - ブタノール 5 g、フッ素樹脂(2 0 w t % ナフィオンバインダー、デュポン社製) 5 g 及び水 5 g を加え、これらを分散機にて攪拌混合することにより、アノード触媒層形成用ペースト組成物を調製した。

【 0 0 6 9 】

次に、該ペースト組成物をポリエステルフィルム（東レ製、X44、厚さ25 μ m）に触媒層乾燥後の白金ルテニウム重量が3.0mg/cm²となるように塗工し、アノード触媒層 - 電解質膜積層体製造用転写シートを作製した。

【0070】

(2) カソード触媒層 - 電解質膜積層体製造用転写シート

上記実施例1の(2)で得られたカソード触媒層 - 電解質膜積層体製造用転写シートを使用した。

【0071】

(3) 触媒層 - 電解質膜積層体

高分子電解質膜（ナフィオン117、デュポン社製）を50×50mmに切断後、電解質膜の片面に面積5cm²の正方形に切断した上記実施例3(1)で製造したアノード触媒層 - 電解質膜積層体製造用転写シート、他面に面積5cm²の正方形に切断した上記実施例1(2)で製造したカソード触媒層 - 電解質膜積層体製造用転写シートを、各々が対面するように配置し、135、2.3MPa、150秒の条件で熱プレスすることにより、電解質の一方面上にアノード触媒層を形成し、他方面上にカソード触媒層を形成して、本発明の触媒層 - 電解質膜積層体を作製した。この時の層構造は、触媒層 / 電解質膜 / 触媒層である。

【0072】

比較例1

(1) アノード触媒層 - 電解質膜積層体製造用転写シート

白金ルテニウムブラック（白金含有量：61.2wt%、ルテニウム含有量：31.8wt%）2.0gに、1-ブタノール5g、3-ブタノール5g、フッ素樹脂（20wt%ナフィオンバインダー、デュポン社製）5g及び水5gを加え、これらを分散機にて攪拌混合することにより、アノード触媒層形成用ペースト組成物を調製した。

【0073】

次に、該ペースト組成物をポリエステルフィルム（東レ製、X44、厚さ25 μ m）に触媒層乾燥後の白金ルテニウム重量が3.0mg/cm²となるように塗工し、アノード触媒層 - 電解質膜積層体製造用転写シートを作製した。

【0074】

(2) カソード触媒層 - 電解質膜積層体製造用転写シート

上記実施例1の(2)で得られたカソード触媒層 - 電解質膜積層体製造用転写シートを使用した。

【0075】

(3) 触媒層 - 電解質膜積層体

高分子電解質膜（ナフィオン117、デュポン社製）を50×50mmに切断後、電解質膜の片面に面積5cm²の正方形に切断した上記比較例1(1)で製造したアノード触媒層 - 電解質膜積層体製造用転写シート、他面に面積5cm²の正方形に切断した上記実施例1(2)で製造したカソード触媒層 - 電解質膜積層体製造用転写シートを、各々が対面するように配置し、135、2.3MPa、150秒の条件で熱プレスすることにより、電解質の一方面上にアノード触媒層を形成し、他方面上にカソード触媒層を形成して、比較のための触媒層 - 電解質膜積層体を作製した。この時の層構造は、触媒層 / 電解質膜 / 触媒層である。

【0076】

実施例1～3で得られた触媒層 - 電解質膜積層体の触媒層表面顕微鏡写真及び触媒層 - 電解質膜積層体の断面の顕微鏡写真から、アノード極側の触媒層のクラックは低減しており、さらに緻密に触媒層が形成されていることが確認できた。一方、比較例1で得られた触媒層 - 電解質膜積層体の触媒表面顕微鏡写真及び触媒層 - 電解質膜積層体の断面の顕微鏡写真から、アノード極側の触媒層のクラックが多く、さらに触媒層が緻密に形成されていないことが確認された。

【0077】

10

20

30

40

50

性能評価試験

実施例 1 ~ 3 及び比較例 1 で得られた触媒層 - 電解質膜積層体を各々燃料電池セルに組み込み、それぞれの開回路電圧 (OCV) 及び最大出力密度 (P_{max}) を測定した。この時の測定条件は、セル温度 50、1 M メタノールである。

【0078】

その結果、実施例 1 で得られた触媒層 - 電解質膜積層体を組み入れた燃料電池セルの開回路電圧 (OCV) は 0.660 V であり、最大出力密度 (P_{max}) は $47.2 \text{ mW} / \text{cm}^2$ であった。実施例 2 では、開回路電圧 (OCV) は 0.661 V であり、最大出力密度 (P_{max}) は $47.2 \text{ mW} / \text{cm}^2$ 、実施例 3 では、開回路電圧 (OCV) は 0.662 V であり、最大出力密度 (P_{max}) は $46.0 \text{ mW} / \text{cm}^2$ であった。一方、比較例 1 で得られた触媒層 - 電解質膜積層体を組み入れた燃料電池セルの開回路電圧 (OCV) は 0.642 V であり、最大出力密度 (P_{max}) は $41.8 \text{ mW} / \text{cm}^2$ であった。

10

【0079】

上記試験結果から、本発明の触媒層を有する固体高分子型燃料電池は、優れた電池性能を有していることが明らかである。

【図面の簡単な説明】

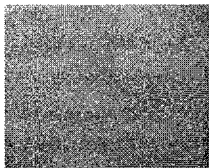
【0080】

【図 1】図 1 は、実施例 1 で得られた触媒層 - 電解質膜積層体の触媒層表面を示す顕微鏡写真 (倍率: 50 倍) である。

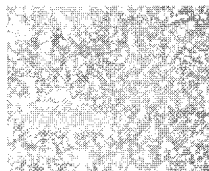
【図 2】図 2 は、比較例 1 で得られた触媒層 - 電解質膜積層体の触媒層表面を示す顕微鏡写真 (倍率: 50 倍) である。

20

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

審査官 高木 康晴

(56)参考文献 国際公開第2004/102713(WO, A1)

特開2006-202598(JP, A)

特開2006-236986(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/86 - 4/98