

(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2017-117751

(P2017-117751A)

(43) 公開日 平成29年6月29日(2017.6.29)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1M 4/88 (2006.01)	HO 1M 4/88 K	5H018
HO 1M 8/10 (2016.01)	HO 1M 8/10	5H026
HO 1M 4/86 (2006.01)	HO 1M 4/86 M	5H126

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2015-255060 (P2015-255060)	(71) 出願人	000003193 凸版印刷株式会社 東京都台東区台東1丁目5番1号
(22) 出願日	平成27年12月25日 (2015.12.25)	(74) 代理人	100105854 弁理士 廣瀬 一
		(74) 代理人	100116012 弁理士 宮坂 徹
		(72) 発明者	盛岡 弘幸 東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内
		Fターム(参考)	5H018 AA06 BB06 BB08 DD10 HH04 HH05 5H026 AA06 5H126 BB06

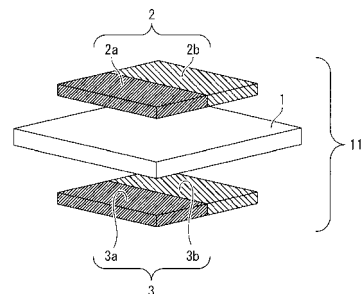
(54) 【発明の名称】 膜電極接合体の製造方法及び膜電極接合体、並びに固体高分子形燃料電池

(57) 【要約】

【課題】 低加湿条件下でも高い発電特性を示す膜電極接合体を得る。

【解決手段】 溶媒として水を含む第1の触媒インク及び溶媒として水を含む第2の触媒インクを、第1の触媒インクにおける水の比率と第2の触媒インクにおける水の比率との比が1.2:1以上5:1以下の範囲となるように調製して作製し、第1の触媒インク及び第2の触媒インクをそれぞれ塗布して乾燥させることにより、細孔を有する第1の電極触媒部及び第2の電極触媒部を形成し、高分子電解質膜の少なくとも一方の面に、第1の電極触媒部と第2の電極触媒部とを高分子電解質膜の平面方向において隣接させて電極触媒層を形成することで、膜電極接合体を製造する。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

高分子電解質膜を一对の電極触媒層で挟持した膜電極接合体の製造方法であって、
溶媒として水を含む第 1 の触媒インク及び溶媒として水を含む第 2 の触媒インクを、前記第 1 の触媒インクにおける水の比率と前記第 2 の触媒インクにおける水の比率との比が 1 . 2 : 1 以上 5 : 1 以下の範囲となるように調製して作製する触媒インク作製工程と、
前記第 1 の触媒インクを塗布して乾燥させることにより、細孔を有する第 1 の電極触媒部を形成する第 1 の電極触媒部形成工程と、
前記第 2 の触媒インクを塗布して乾燥させることにより、細孔を有する第 2 の電極触媒部を形成する第 2 の電極触媒部形成工程と、
前記高分子電解質膜の少なくとも一方の面に、前記第 1 の電極触媒部と、前記高分子電解質膜の平面方向において前記第 1 の電極触媒部に隣接する前記第 2 の電極触媒部とを有する電極触媒層を形成する電極触媒層形成工程と、
を備える、
膜電極接合体の製造方法。

10

【請求項 2】

前記触媒インク作製工程において、溶媒中水が 1 5 質量 % 以上 9 0 質量 % 以下含まれるように前記第 1 の触媒インク及び前記第 2 の触媒インクを作製する
請求項 1 に記載の膜電極接合体の製造方法。

20

【請求項 3】

前記触媒インク作製工程において、前記第 1 の触媒インク及び前記第 2 の触媒インクの少なくとも一方の溶媒として、アルコール類を混合する
請求項 1 又は 2 に記載の膜電極接合体の製造方法。

【請求項 4】

高分子電解質膜と、
細孔を有し、前記高分子電解質膜の一方の面に設けられた第 1 の電極触媒層と、
細孔を有し、前記高分子電解質膜の他方の面に前記第 1 の電極触媒層と対向するように設けられた第 2 の電極触媒層と、
を備え、

30

前記第 1 の電極触媒層及び前記第 2 の電極触媒層の少なくとも一方は、第 1 の電極触媒部と、前記高分子電解質膜の平面方向において前記第 1 の電極触媒部に隣接して設けられた第 2 の電極触媒部とを有し、

水銀圧入法で求められる細孔の円筒近似による換算値で、前記第 2 の電極触媒部の直径 1 . 0 μm 以下の細孔の細孔容積から前記第 1 の電極触媒部の直径 1 . 0 μm 以下の細孔の細孔容積を減算した値が、0 . 1 mL / g 以上 1 . 0 mL / g 以下である
膜電極接合体。

【請求項 5】

高分子電解質膜と、
細孔を有し、前記高分子電解質膜の一方の面に設けられた第 1 の電極触媒層と、
細孔を有し、前記高分子電解質膜の他方の面に前記第 1 の電極触媒層と対向するように設けられた第 2 の電極触媒層と、
を備え、

40

前記第 1 の電極触媒層及び前記第 2 の電極触媒層の少なくとも一方は、第 1 の電極触媒部と、前記高分子電解質膜の平面方向において前記第 1 の電極触媒部に隣接して設けられた第 2 の電極触媒部とを有し、

水銀圧入法で求められる細孔の円筒近似による換算値で、前記第 2 の電極触媒部の直径 1 . 0 μm 以下の細孔の細孔容積から前記第 1 の電極触媒部の直径 1 . 0 μm 以下の細孔の細孔容積を減算した値が、0 . 1 mL / g 以上 1 . 0 mL / g 以下である膜電極接合体を備える、
固体高分子形燃料電池。

【請求項 6】

50

前記膜電極接合体を挟持し、前記第 1 の電極触媒層及び前記第 2 の電極触媒層に対してそれぞれガスを供給するガス流路を有する一对のセパレータを備え、

前記第 1 の電極触媒部は、前記ガス流路の上流側に位置し、前記第 2 の電極触媒部は、前記ガス流路の下流側に位置する、請求項 5 に記載の固体高分子形燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、膜電極接合体とその製造方法及びその膜電極接合体を備えてなる固体高分子形燃料電池に関する。

【背景技術】

【0002】

燃料電池は、水素を含有する燃料ガスと酸素を含む酸化剤ガスとを用いて、触媒を含む電極で水の電気分解の逆反応を起こさせ、熱と同時に電気を生み出す発電システムである。この発電システムは、従来の発電方式と比較して高効率で低環境負荷、低騒音などの特徴を有し、将来のクリーンなエネルギー源として注目されている。用いるイオン伝導体の種類によってタイプがいくつかあり、プロトン伝導性高分子膜を用いた電池は、固体高分子形燃料電池と呼ばれる。

【0003】

燃料電池の中でも固体高分子形燃料電池は、室温付近で使用可能なことから、車載用電源や家庭据置用電源などへの使用が有望視されており、近年、様々な研究開発が行われている。固体高分子形燃料電池は、高分子電解質膜の両面に一对の電極触媒層を配置させた膜電極接合体（Membrane Electrode Assembly：以下、MEA と称することがある）を、一对のセパレータ板で挟持した電池である。一方のセパレータ板には、電極の一方に水素を含有する燃料ガスを供給するためのガス流路が形成されており、他方のセパレータ板には、電極の他方に酸素を含む酸化剤ガスを供給するためのガス流路が形成されている。ここで、燃料ガスが供給される上述した他方の電極を燃料極、酸化剤ガスが供給される上述した一方の電極を空気極とする。これらの電極は、高分子電解質と白金系の貴金属などの触媒物質を担持したカーボン粒子とを積層してなる電極触媒層、及びガス通気性と電子伝導性とを兼ね備えたガス拡散層を備えている。また、これらの電極は、ガス拡散層がセパレータと対向するように配置されている。

【0004】

ここで、電極触媒層に対しては、燃料電池の出力密度を向上させるため、ガス拡散性を高める取り組みがなされてきた。電極触媒層中の細孔は、セパレータ板からガス拡散層を通じた先に位置し、複数の物質を輸送する通路の役割を果たす。燃料極は、酸化還元反応場である三相界面に燃料ガスを円滑に供給するだけでなく、生成したプロトンを高分子電解質膜内で円滑に伝導させるための水を供給する機能を果たす。空気極は、酸化剤ガスの供給と共に、電極反応で生成した水を円滑に除去する機能を果たす。固体高分子形燃料電池では、燃料極及び空気極における物質輸送の妨げにより発電反応が停止する、いわゆる「フラディング」と呼ばれる現象を防止するため、これまで排水性を高める構成が検討されてきた（例えば、特許文献 1、特許文献 2、特許文献 3、特許文献 4 参照）。

【0005】

また、固体高分子形燃料電池の実用化に向けての課題は、出力密度や耐久性の向上などが挙げられるが、最大の課題は低コスト化（コスト削減）である。

この低コスト化の手段の一つに、加湿器の削減が挙げられる。膜電極接合体の中心に位置する高分子電解質膜には、パーフルオロスルホン酸膜や炭化水素系膜が広く用いられている。そして、優れたプロトン伝導性を得るためには飽和水蒸気圧雰囲気に近い水分管理が必要とされており、現在、加湿器によって外部から水分供給を行っている。そこで、低消費電力やシステムの簡略化のために、加湿器を必要としないような、低加湿条件下であっても、十分なプロトン伝導性を示す高分子電解質膜の開発が進められている。

【0006】

10

20

30

40

50

しかしながら、排水性を高めた電極触媒層では、低加湿条件下において高分子電解質がドライアップするため、電極触媒層構造の最適化を行い、保水性を向上させる必要がある。これまで、低加湿条件下における燃料電池の保水性を向上させるため、例えば、電極触媒層とガス拡散層の間に、湿度調整フィルムを挟み込む方法が考案されている。

【0007】

例えば、特許文献5には、導電性炭素質粉末とポリテトラフルオロエチレンから構成された湿度調整フィルムが、湿度調節機能を示してドライアップを防止する方法が考案されている。

特許文献6には、高分子電解質膜と接する触媒電極層の表面に溝を設ける方法が考案されている。触媒電極層の表面に0.1～0.3mmの幅を有する溝を形成することで、低加湿条件下における発電性能の低下を抑制する方法が考案されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開2006-120506号公報

【特許文献2】特開2006-332041号公報

【特許文献3】特開2007-87651号公報

【特許文献4】特開2007-80726号公報

【特許文献5】特開2006-252948号公報

【特許文献6】特開2007-141588号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

しかしながら、これらの特許文献に記載された膜電極接合体は、満足できる発電性能を備えていないという問題があった。また、製造方法が煩雑でありコストが高いという問題があった。

そこで、本発明にあつては、低加湿条件下でも高い発電特性を示す膜電極接合体及びその膜電極接合体の製造方法、並びに固体高分子形燃料電池を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明の一態様に係る膜電極接合体の製造方法は、高分子電解質膜を一对の電極触媒層で挟持した膜電極接合体の製造方法であつて、溶媒として水を含む第1の触媒インク及び溶媒として水を含む第2の触媒インクを、前記第1の触媒インクにおける水の比率と前記第2の触媒インクにおける水の比率との比が1.2:1以上5:1以下の範囲となるように調製して作製する触媒インク作製工程と、前記第1の触媒インクを塗布して乾燥させることにより、細孔を有する第1の電極触媒部を形成する第1の電極触媒部形成工程と、前記第2の触媒インクを塗布して乾燥させることにより、細孔を有する第2の電極触媒部を形成する第2の電極触媒部形成工程と、前記高分子電解質膜の少なくとも一方の面に、前記第1の電極触媒部と、前記高分子電解質膜の平面方向において前記第1の電極触媒部に隣接する前記第2の電極触媒部とを有する電極触媒層を形成する電極触媒層形成工程と、を備えることを特徴とする。

【0011】

また、本発明の一態様に係る膜電極接合体は、高分子電解質膜と、細孔を有し前記高分子電解質膜の一方の面に設けられた第1の電極触媒層と、細孔を有し前記高分子電解質膜の他方の面に前記第1の電極触媒層と対向するように設けられた第2の電極触媒層と、を備え、前記第1の電極触媒層及び前記第2の電極触媒層の少なくとも一方は、第1の電極触媒部と、前記高分子電解質膜の平面方向において前記第1の電極触媒部に隣接して設けられた第2の電極触媒部とを有し、水銀圧入法で求められる細孔の円筒近似による換算値で、前記第2の電極触媒部の直径1.0μm以下の細孔の細孔容積から前記第1の電極触媒部の直径1.0μm以下の細孔の細孔容積を減算した値が、0.1mL/g以上1.0

10

20

30

40

50

m L / g 以下であることを特徴とする。

【 0 0 1 2 】

また、本発明の一態様に係る固体高分子形燃料電池は、高分子電解質膜と、細孔を有し前記高分子電解質膜の一方の面に設けられた第 1 の電極触媒層と、細孔を有し、前記高分子電解質膜の他方の面に前記第 1 の電極触媒層と対向するように設けられた第 2 の電極触媒層と、を備え、前記第 1 の電極触媒層及び前記第 2 の電極触媒層の少なくとも一方は、第 1 の電極触媒部と、前記高分子電解質膜の平面方向において前記第 1 の電極触媒部に隣接して設けられた第 2 の電極触媒部とを有し、水銀圧入法で求められる細孔の円筒近似による換算値で、前記第 2 の電極触媒部の直径 1 . 0 μ m 以下の細孔の細孔容積から前記第 1 の電極触媒部の直径 1 . 0 μ m 以下の細孔の細孔容積を減算した値が、0 . 1 m L / g 以上 1 . 0 m L / g 以下である膜電極接合体を備えることを特徴とする。

10

【発明の効果】

【 0 0 1 3 】

本発明の一態様によれば、低加湿条件下でも高い発電特性を示す膜電極接合体及びその膜電極接合体の製造方法、並びに固体高分子形燃料電池を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 4 】

【図 1】本発明の実施形態に係る膜電極接合体の構造を模式的に示す分解斜視図である。

【図 2】本発明の実施形態に係る固体高分子形燃料電池の構造を模式的に示す分解斜視図である。

20

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 5 】

< 実施形態 >

以下に、本発明の実施形態について添付図面を参照して説明する。なお、本発明は、以下に記載の実施形態に限定されるものではなく、当業者の知識に基づいて設計の変更等の変形を加えることも可能であり、そのような変形が加えられた実施の形態も本発明の範囲に含まれるものである。

【 0 0 1 6 】

〔膜電極接合体〕

まず、本実施形態に係る膜電極接合体 1 1 について説明する。

30

図 1 は、本実施形態に係る膜電極接合体 1 1 の構成を模式的に示す分解斜視図である。図 1 に示すように、膜電極接合体 1 1 は、高分子電解質膜 1 と、高分子電解質膜 1 を高分子電解質膜 1 の上面から挟持する第 1 の電極触媒層 2 (図 1 中、上側に示す) 及び第 2 の電極触媒層 3 (図 1 中、下側に示す) とを備える。また、膜電極接合体 1 1 において、第 1 の電極触媒層 2 及び第 2 の電極触媒層 3 の少なくとも一方は、触媒物質担持粒子と高分子電解質とを備える。更に、膜電極接合体 1 1 の第 1 の電極触媒層 2 及び第 2 の電極触媒層 3 は、それぞれ高分子電解質膜 1 の平面方向に 2 分割されている。より詳細には、図 1 中、上側に示す第 1 の電極触媒層 2 は、ガスの入口側に位置する第 1 の電極触媒部 2 a と、ガスの出口側に位置する第 2 の電極触媒部 2 b とを有する。同様に、図 1 中、下側に示す第 2 の電極触媒層 3 は、ガスの入口側に位置する第 1 の電極触媒部 3 a と、ガスの出口側に位置する第 2 の電極触媒部 3 b とを有する。

40

【 0 0 1 7 】

膜電極接合体 1 1 の第 1 の電極触媒層 2 及び第 2 の電極触媒層 3 は、それぞれ、複数の物質を輸送する通路の役割を果たす細孔を有している。膜電極接合体 1 1 では、水銀圧入法で求められる細孔の円筒近似による換算値で、ガスの入口側に設ける第 1 の電極触媒部 2 a (又は 3 a) の細孔の細孔容積が、ガスの出口側に設ける第 2 の電極触媒部 2 b (又は 3 b) の細孔の細孔容積よりも小さいことが好ましい。言い換えると、ガスの上流側の第 1 の電極触媒部 2 a (又は 3 a) の細孔の容積よりも、ガスの下流側の第 2 の電極触媒部 2 b (又は 3 b) の細孔の容積が大きくなっていることが好ましい。ここで、「細孔容積」とは、水銀圧入法で求められる、細孔の円筒近似による換算での直径 1 . 0 μ m 以下

50

の細孔それぞれの容積の合計の値をいう。

【0018】

膜電極接合体11では、ガスの入口側に設ける第1の電極触媒部2a、3aを、ガスの出口側に設ける第2の電極触媒部2b、3bと比較して密な構造にすることによって、ガスの入口側に設ける第1の電極触媒部2a、3aで保水性を高め、ガスの出口側に設ける第2の電極触媒部2b、3bで水の除去を促進している。このように、膜電極接合体11は、電極反応で生成した水の排水性と低加湿条件下における保水性を両立している。

膜電極接合体11では、従来の湿度調整フィルムの適用や、電極触媒層表面への溝の形成によって低加湿化を図る場合と異なり、界面抵抗の増大による発電特性の低下が見られない。このことより、従来の膜電極接合体を備えた固体高分子形燃料電池に比べ、膜電極接合体11を備える固体高分子形燃料電池は、低加湿条件下でも高い発電特性を示すという顕著な効果を奏する。

10

【0019】

また、第2の電極触媒部2b（又は3b）の直径1.0μm以下の細孔の細孔容積と、第1の電極触媒部2a（又は3a）の直径1.0μm以下の細孔の細孔容積との差分の値が、水銀圧入法で求められる細孔の円筒近似による換算値で、0.1mL/g以上1.0mL/g以下であることが好ましい。上述した細孔の容積の差分の値が0.1mL/gに満たない場合にあっては、電極反応で生成した水の排水性と低加湿条件下における保水性を両立することが困難となる場合がある。また、上述した細孔の容積の差分の値が1.0mL/gを超える場合にあっては、電極反応で生成した水の排水性と低加湿条件下における保水性を両立することが困難となる場合がある。

20

【0020】

なお、膜電極接合体11において、第1の電極触媒層2及び第2の電極触媒層3の分割数は2つ（例えば第1の電極触媒部2a及び第2の電極触媒部2b、第1の電極触媒部3a及び第2の電極触媒部3b）に限定されるものではない。第1の電極触媒層2及び第2の電極触媒層3の分割数は3つ以上であっても良い。第1の電極触媒層2及び第2の電極触媒層3の分割数を3つ以上にする場合、第1の電極触媒層2及び第2の電極触媒層3における、水銀圧入法で求められる細孔の円筒近似による換算値での直径1.0μm以下の細孔の細孔容積が、ガスの上流側からガスの下流側に、段階的に変化する。言い換えると、電極触媒層の分割数が3つ以上であっても、第1の電極触媒層2及び第2の電極触媒層3のガスの上流側の領域の細孔容積よりも、ガスの下流側の領域の細孔容積が大きくなるように、各領域の細孔容積を変化させる。

30

【0021】

また、膜電極接合体11において、高分子電解質膜1の両面に形成される第1の電極触媒層2及び第2の電極触媒層3のうち的一方のみが、異なる細孔容積を有する2以上の電極触媒部に分割されていても良い。この場合、異なる細孔容積を有する2以上の電極触媒部に分割された電極触媒層は、電極反応により水が発生する空気極（カソード）側に（すなわち図1、2中に示す第1の電極触媒層2として）配置されることが好ましい。但し、低加湿条件下における高分子電解質膜1の水分保持の点から、異なる細孔容積を有する2以上の電極触媒部に分割された電極触媒層は、高分子電解質膜1の両面に形成されることが、より好ましい。

40

【0022】

〔固体高分子形燃料電池〕

次に、本実施形態に係る固体高分子形燃料電池12について説明する。

図2は、本実施形態に係る固体高分子形燃料電池12を模式的に示す分解斜視図である。固体高分子形燃料電池12は、膜電極接合体11の第1の電極触媒層2と対向するように配置される空気極側のガス拡散層4と、第2の電極触媒層3と対向するように配置される燃料極側のガス拡散層5とを備える。第1の電極触媒層2とガス拡散層4とは、空気極（カソード）6を形成する。第2の電極触媒層3とガス拡散層5とは、燃料極（アノード）7を形成する。また、ガス流通用のガス流路8（8a、8b）と、冷却水流通用の冷却

50

水流路 9 (9 a , 9 b) とを備えた、導電性及び不透過性を有する材料よりなる一組のセパレータ 10 (10 a 、 10 b) が、ガス拡散層 4 及び 5 の外側にそれぞれ配置される。燃料極 7 側のセパレータ 10 b のガス流路 8 b からは、燃料ガスとして例えば水素ガスが供給される。一方、空気極 6 側のセパレータ 10 a のガス流路 8 a からは、酸化剤ガスとして例えば酸素ガスが供給される。燃料ガスの水素と、酸化剤ガスの酸素とを触媒の存在下で電極反応させることにより、燃料極と空気極の間に起電力を生じさせることができる。

【 0 0 2 3 】

ここで、セパレータ 10 a は、ガス流路 8 a の形成方向 (ガスが流れる方向) が第 1 の電極触媒層 2 の分割方向 (第 1 の電極触媒部 2 a 及び第 2 の電極触媒部 2 b の境界の方向) と略直交するように配置される。また、セパレータ 10 b は、ガス流路 8 b の形成方向 (ガスが流れる方向) が第 2 の電極触媒層 3 の分割方向 (第 1 の電極触媒部 3 a 及び第 2 の電極触媒部 3 b の境界の方向) と略直交するように配置される。これにより、第 1 の電極触媒層 2 は、第 1 の電極触媒部 2 a がガス流路 8 a の上流側に位置し、第 1 の電極触媒部 2 a の細孔容積よりも大きい細孔容積を有する第 2 の電極触媒部 2 b がガス流路 8 a の下流側に位置するように配置される。同様に、第 2 の電極触媒層 3 は、第 1 の電極触媒部 3 a がガス流路 8 b の上流側に位置し、第 1 の電極触媒部 3 a の細孔容積よりも大きい細孔容積を有する第 2 の電極触媒部 3 b がガス流路 8 b の下流側に位置するように配置される。

10

【 0 0 2 4 】

固体高分子形燃料電池 1 2 は、一組のセパレータ 10 a 、 10 b に、高分子電解質膜 1 と、第 1 の電極触媒層 2 及び第 2 の電極触媒層 3 と、ガス拡散層 4 及び 5 とが挟持されている。固体高分子形燃料電池 1 2 は単セル構造の燃料電池であるが、セパレータ 10 a 又は 10 b を介して複数のセルを積層して固体高分子形燃料電池としても良い。

20

【 0 0 2 5 】

〔膜電極接合体の製造方法〕

次に、本実施形態に係る膜電極接合体 1 1 の製造方法の一例について説明する。

本実施形態に係る膜電極接合体 1 1 の製造方法は、以下の各工程を含む。なお、本実施形態に係る膜電極接合体 1 1 の製造方法では、膜電極接合体 1 1 の第 1 の電極触媒層 2 が、第 1 の電極触媒部 2 a 及び第 2 の電極触媒部 2 b を有し、第 2 の電極触媒層 3 が、第 1 の電極触媒部 3 a 及び第 2 の電極触媒部 3 b を有している。

30

【 0 0 2 6 】

(第 1 工程)

水を含む溶媒に触媒を担持した粒子及び高分子電解質を分散させて第 1 の触媒インク及び第 2 の触媒インクを調製する工程

(第 2 工程)

第 1 の触媒インクを塗布し、乾燥させることにより、第 1 の電極触媒部 (第 1 の電極触媒層 2 における第 1 の電極触媒部 2 a 、 第 2 の電極触媒層 3 における第 1 の電極触媒部 3 a) を形成する工程

(第 3 工程)

第 2 の触媒インクを塗布し、乾燥させることにより、第 2 の電極触媒部 (第 1 の電極触媒層 2 における第 2 の電極触媒部 2 b 、 第 2 の電極触媒層 3 における第 2 の電極触媒部 3 b) を形成する工程

40

【 0 0 2 7 】

(第 4 工程)

高分子電解質膜 1 の少なくとも一方の面に、第 1 の電極触媒部及び第 2 の電極触媒部 (第 1 の電極触媒部 2 a 及び第 2 の電極触媒部 2 b 、 第 1 の電極触媒部 3 a 及び第 2 の電極触媒部 3 b) を有する電極触媒層を形成する工程

なお、第 1 工程は触媒インク作製工程に対応し、第 2 工程は第 1 の電極触媒部形成工程に対応する。また、第 3 工程は、第 2 の電極触媒部形成工程に対応し、第 3 工程は、電極

50

触媒層形成工程に対応する。また、以下、第1の触媒インク、第2の触媒インクを限定しない場合には、「触媒インク」と記載する。

【0028】

上述した第1工程及び第2工程において、第1の触媒インク及び第2の触媒インクを、水を含む溶媒を用いて調製する。これにより、撥水性のあるガス拡散層4への第1の触媒インクの浸透及び撥水性のあるガス拡散層5への第2の触媒インクの浸透を抑制することができる。このとき、触媒インクに含まれる水の比率を大きくすることで、撥水性のあるガス拡散層4、5への触媒インクの浸透を好適に抑制することができ、触媒の利用率を向上させることができる。

一方、触媒インクに含まれる水の比率が小さい場合、触媒インクはガス拡散層4、5に浸透する。ガス拡散層4、5内に浸透して形成された電極触媒部は、ガスや生成水の輸送を阻害し、触媒の利用率を低くする要因となる。

【0029】

第1の電極触媒部(2a, 3a)及び第2の電極触媒部(2b, 3b)は、触媒を担持した粒子と高分子電解質とを溶媒に分散させた触媒インクを基材に塗布して塗膜を形成し、該塗膜中の溶媒を除去することにより形成される。このとき、第1の電極触媒部と第2の電極触媒部をそれぞれ形成する工程において、第1の触媒インクに含まれる水の比率と、第2の触媒インクに含まれる水の比率とが異なるように第1の触媒インク及び第2の触媒インクを調製する。これにより、細孔容積の異なる電極触媒部を形成することができる。

【0030】

例えば、触媒インクに含まれる水の比率が大きい場合、水の比率が小さい場合と比較して、形成される第1の電極触媒層2及び第2の電極触媒層3の細孔容積が小さくなる。また、触媒インクに含まれる水の比率が小さい場合、水の比率が大きい場合と比較して、形成される第1の電極触媒層2及び第2の電極触媒層3の細孔容積が大きくなる。

このため、第1工程において、第1の電極触媒部(2a, 3a)を形成するための第1の触媒インクに含まれる水の比率が、第2の電極触媒部(2b, 3b)を形成するための第2の触媒インクに含まれる水の比率よりも大きくなるように調製する。これにより、第3工程で形成される第2の電極触媒部(2b, 3b)の細孔容積を、第2工程で形成される第1の電極触媒部(2a, 3a)の細孔容積よりも大きくすることができる。

【0031】

また、上述した触媒インクに含まれる水の比率の調製に加えて、第2工程及び第3工程における触媒インクの塗工速度を変化させることで、細孔容積を調整することができる。触媒インクの塗工速度を遅くすることで、第1の電極触媒部(2a, 3a)、第2の電極触媒部(2b, 3b)の細孔容積を大きく形成することができる。

本実施形態では、第2の電極触媒部(2b, 3b)の直径 $1.0\mu\text{m}$ 以下の細孔の細孔容積容積から第1の電極触媒部(2a, 3a)の直径 $1.0\mu\text{m}$ 以下の細孔の細孔容積を減算した差分の値が、水銀圧入法で求められる細孔の円筒近似による換算値で、 0.1mL/g 以上 1.0mL/g 以下となるように、触媒インクに含まれる水の量を調製する。

【0032】

上述した細孔の容積の差分の値が 0.1mL/g に満たない場合は、電極反応で生成した水の排水性と低加湿条件下における保水性とを両立することが困難となる場合がある。また、上述した細孔の容積の差分の値が 1.0mL/g を超える場合であっても、電極反応で生成した水の排水性と低加湿条件下における保水性とを両立することが困難となる場合がある。

【0033】

このために、第1の電極触媒部(2a, 3a)を形成するための触媒インクに含まれる水の比率と、第2の電極触媒部(2b, 3b)を形成するための触媒インクに含まれる水の比率の比率を、 $1.2:1$ 以上 $5:1$ 以下の範囲内とすることが好ましい。すなわち、第2の触媒インクに含まれる水の比率に対する第1の触媒インクに含まれる水の比率が、

1.2以上5以下の範囲内であることが好ましい。第2の触媒インクに含まれる水の比率に対する第1の触媒インクに含まれる水の比率が1.2未満の場合、第2の電極触媒部と第1の電極触媒部との細孔の容積の差分の値が0.1 mL/gに満たなくなる。また、第2の触媒インクに含まれる水の比率に対する第1の触媒インクに含まれる水の比率が5を超える場合、第2の電極触媒部と第1の電極触媒部との細孔の容積の差分の値が1.0 mL/gを超えてしまう。

【0034】

〔詳細〕

以下、本実施形態に係る膜電極接合体11及び固体高分子形燃料電池12について更に詳細に説明する。

(高分子電解質膜)

高分子電解質膜1としては、プロトン伝導性を有するものであれば良く、フッ素系高分子電解質膜、炭化水素系高分子電解質膜を用いることができる。フッ素系高分子電解質膜の例として、デュボン社製Nafion(登録商標)、旭硝子(株)製Flemion(登録商標)、旭化成(株)製Aciplex(登録商標)、ゴア社製Gore Select(登録商標)等を用いることができる。また、炭化水素系高分子電解質膜としては、スルホン化ポリエーテルケトン、スルホン化ポリエーテルスルホン、スルホン化ポリエーテルエーテルスルホン、スルホン化ポリスルフィド、スルホン化ポリフェニレン等の電解質膜を用いることができる。特に、高分子電解質膜1として、デュボン社製Nafion(登録商標)系材料を好適に用いることができる。

【0035】

(第1の電極触媒層及び第2の電極触媒層)

第1の電極触媒層2及び第2の電極触媒層3は、触媒インクを用いて高分子電解質膜1の両面に形成される。触媒インクは、少なくとも高分子電解質及び溶媒を含む。

上述の触媒インクに含まれる高分子電解質としては、プロトン伝導性を有するものであれば良く、高分子電解質膜1と同様の材料を用いることができ、フッ素系高分子電解質、炭化水素系高分子電解質を用いることができる。フッ素系高分子電解質の例として、デュボン社製Nafion(登録商標)系材料等を用いることができる。また、炭化水素系高分子電解質としては、スルホン化ポリエーテルケトン、スルホン化ポリエーテルスルホン、スルホン化ポリエーテルスルホン、スルホン化ポリスルフィド、スルホン化ポリフェニレン等の電解質を用いることができる。特に、フッ素系高分子電解質として、デュボン社製Nafion(登録商標)系材料を好適に用いることができる。なお、第1の電極触媒層2及び第2の電極触媒層3と、高分子電解質膜1との密着性を考慮すると、触媒インクに含まれる高分子電解質には高分子電解質膜1と同一の材料を用いることが好ましい。

【0036】

本実施形態で用いる触媒物質(以下、触媒粒子あるいは触媒と称することがある)としては、白金、パラジウム、ルテニウム、イリジウム、ロジウム、オスミウムの白金族元素の他、鉄、鉛、銅、クロム、コバルト、ニッケル、マンガン、バナジウム、モリブデン、ガリウムもしくはアルミニウム等の金属又はこれらの合金、酸化物もしくは複酸化物等を用いることができる。触媒粒子が、白金、金、パラジウム、ロジウム、ルテニウム、及び、イリジウムから選ばれた1種又は2種以上の金属である場合、電極反応性に優れ、電極反応を効率良く安定して行うことができる。触媒粒子が、白金、金、パラジウム、ロジウム、ルテニウム、及び、イリジウムから選ばれた1種又は2種以上の金属である場合、第1の電極触媒層2及び第2の電極触媒層3を備えた固体高分子形燃料電池12が高い発電特性を示すので好ましい。

【0037】

また、上述した触媒粒子の平均粒子径は、0.5 nm以上20 nm以下が好ましく、1 nm以上5 nm以下がより好ましい。ここで、平均粒子径とは、カーボン粒子などの担体に担持された触媒であれば、X線回折法から求めた平均粒径をいう。また、平均粒子径とは、担体に担持されていない触媒であれば、粒度測定から求めた算術平均粒径をいう。触

10

20

30

40

50

媒粒子の平均粒子径が0.5 nm以上20 nm以下の範囲にある場合、触媒の活性及び安定性が向上するため好ましい。

【0038】

上述の触媒物質を担持する電子伝導性の粉末としては、一般的にカーボン粒子が使用される。カーボン粒子の種類は、微粒子状で導電性を有し、触媒におかされないものであれば限定されるものではないが、カーボンブラックやグラファイト、黒鉛、活性炭、カーボンファイバー、カーボンナノチューブ、フラーレンを用いることができる。

カーボン粒子の平均粒子径は、10 nm以上1000 nm以下程度が好ましく、10 nm以上100 nm以下がより好ましい。ここで、平均粒子径とは、SEM (Scanning Electron Microscope: 走査型電子顕微鏡) 像から求めた平均粒径をいう。カーボン粒子の平均粒子径が10 nm以上1000 nm以下の範囲にある場合、触媒の活性及び安定性が向上するため好ましい。電子伝導パスが形成されやすくなり、また、第1の電極触媒層2及び第2の電極触媒層3のガス拡散性や触媒の利用率が向上するため好ましい。

10

【0039】

触媒インクの分散媒として使用される溶媒は、少なくとも水を含んでいる。また、溶媒は、水と共に、触媒物質担持粒子や高分子電解質を浸食することがなく、高分子電解質を流動性の高い状態で溶解又は微細ゲルとして分散できる材料を含んでいてもよい。溶媒は、揮発性の有機溶媒を含んでいることが望ましい。触媒インクに含まれる水の比率は、溶媒中15質量%以上90質量%以下の範囲とすることが好ましい。これにより、触媒インクの安全性を向上させるとともに、第1の電極触媒層2及び第2の電極触媒層3にクラックが発生することを防止することができる。

20

【0040】

触媒インクの分散媒として使用される有機溶媒の例として、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、イソブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、ペンタノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、ペンタノン、メチルイソブチルケトン、ヘプタノン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、アセトニルアセトン、ジイソブチルケトン等のケトン系溶剤、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、アニソール、メトキシトルエン、ジブチルエーテル等のエーテル系溶剤、その他ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ジアセトンアルコール、1-メトキシ-2-プロパノール等の極性溶剤等を用いることができる。また、溶媒は、上述の材料のうち二種以上を混合させた混合溶媒を用いても良い。

30

【0041】

なかでも、触媒インクは、溶媒として、水とともにアルコール類を含むことが好ましい。溶解度パラメータ (Solubility Parameter: SP値) が大きい水にSP値の低いアルコール類を混合することで、触媒インク溶液であるゲル化アイオノマー溶液の溶媒成分のSP値を低くすることができるためである。なお、触媒インクの有機溶媒として低級アルコールを用いた場合、触媒インクの安全性が低下するおそれがある。しかしながら、溶媒が有機溶媒 (低級アルコール) と水との混合溶媒である場合、安全性の低下を防止することができる。

40

また、触媒物質担持粒子を分散させるために、触媒インクに分散剤が含まれていても良い。分散剤としては、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、両性界面活性剤、非イオン界面活性剤等を挙げることができる。

【0042】

アニオン界面活性剤の例として、アルキルエーテルカルボン酸塩、エーテルカルボン酸塩、アルカノイルザルコシン、アルカノイルグルタミン酸塩、アシルグルタメート、オレイン酸・N-メチルタウリン、オレイン酸カリウム・ジエタノールアミン塩、アルキルエーテルサルフェート・トリエタノールアミン塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルサルフェート・トリエタノールアミン塩、特殊変成ポリエーテルエステル酸のアミン塩、高

50

級脂肪酸誘導体のアミン塩、特殊変成ポリエステル酸のアミン塩、高分子量ポリエーテルエステル酸のアミン塩、特殊変成リン酸エステルのアミン塩、高分子量ポリエステル酸アミドアミン塩、特殊脂肪酸誘導体のアミドアミン塩、高級脂肪酸のアルキルアミン塩、高分子量ポリカルボン酸のアミドアミン塩、ラウリン酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム等のカルボン酸型界面活性剤、ジアルキルスルホサクシネート、スルホコハク酸ジアルキル塩、1, 2 - ビス(アルコキシカルボニル) - 1 - エタンスルホン酸塩、アルキルスルホネート、アルキルスルホン酸塩、パラフィンスルホン酸塩、
 - オレフィンスルホネート、直鎖アルキルベンゼンスルホネート、アルキルベンゼンスルホネート、ポリナフチルメタンスルホネート、ポリナフチルメタンスルホン酸塩、ナフタレンスルホネート - ホルマリン縮合物、アルキルナフタレンスルホネート、アルカノイルメチルタウリド、ラウリル硫酸エステルナトリウム塩、セチル硫酸エステルナトリウム塩、ステアリル硫酸エステルナトリウム塩、オレイル硫酸エステルナトリウム塩、ラウリルエーテル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、油溶性アルキルベンゼンスルホン酸塩、
 - オレフィンスルホン酸塩等のスルホン酸型界面活性剤、アルキル硫酸エステル塩、硫酸アルキル塩、アルキルサルフェート、アルキルエーテルサルフェート、ポリオキシエチレンアルキルエーテルサルフェート、アルキルポリエトキシ硫酸塩、ポリグリコールエーテルサルフェート、アルキルポリオキシエチレン硫酸塩、硫酸化油、高度硫酸化油等の硫酸エステル型界面活性剤、リン酸(モノ又はジ)アルキル塩、(モノ又はジ)アルキルホスフェート、(モノ又はジ)アルキルリン酸エステル塩、リン酸アルキルポリオキシエチレン塩、アルキルエーテルホスフェート、アルキルポリエトキシ・リン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、リン酸アルキルフェニル・ポリオキシエチレン塩、アルキルフェニルエーテル・ホスフェート、アルキルフェニル・ポリエトキシ・リン酸塩、ポリオキシエチレン・アルキルフェニル・エーテルホスフェート、高級アルコールリン酸モノエステルジナトリウム塩、高級アルコールリン酸ジエステルジナトリウム塩、ジアルキルジチオリン酸亜鉛等のリン酸エステル型界面活性剤等が挙げられる。

10

20

30

40

50

【0043】

カチオン界面活性剤の例として、ベンジルジメチル{2 - [2 - (P - 1, 1, 3, 3 - テトラメチルブチルフェノキシ)エトキシ]エチル}アンモニウムクロライド、オクタデシルアミン酢酸塩、テトラデシルアミン酢酸塩、オクタデシルトリメチルアンモニウムクロライド、牛脂トリメチルアンモニウムクロライド、ドデシルトリメチルアンモニウムクロライド、ヤシトリメチルアンモニウムクロライド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロライド、ベヘニルトリメチルアンモニウムクロライド、ヤシジメチルベンジルアンモニウムクロライド、テトラデシルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、オクタデシルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、ジオレイルジメチルアンモニウムクロライド、1 - ヒドロキシエチル - 2 - 牛脂イミダゾリン4級塩、2 - ヘプタデセニル - ヒドロキシエチルイミダゾリン、ステアラミドエチルジエチルアミン酢酸塩、ステアラミドエチルジエチルアミン塩酸塩、トリエタノールアミンモノステアレートギ酸塩、アルキルピリジウム塩、高級アルキルアミンエチレンオキサイド付加物、ポリアクリルアミドアミン塩、変成ポリアクリルアミドアミン塩、パーフルオロアルキル第4級アンモニウムヨウ化物等が挙げられる。

【0044】

両性界面活性剤の例として、ジメチルヤシベタイン、ジメチルラウリルベタイン、ラウリルアミノエチルグリシンナトリウム、ラウリルアミノプロピオン酸ナトリウム、ステアリルジメチルベタイン、ラウリルジヒドロキシエチルベタイン、アミドベタイン、イミダゾリニウムベタイン、レシチン、3 - [- フルオロアルカノイル - N - エチルアミノ] - 1 - プロパンスルホン酸ナトリウム、N - [3 - (パーフルオロオクタンスルホンアミド)プロピル] - N, N - ジメチル - N - カルボキシメチレンアンモニウムベタイン等が挙げられる。

【0045】

非イオン界面活性剤の例として、ヤシ脂肪酸ジエタノールアミド(1:2型)、ヤシ脂

脂肪酸ジエタノールアミド(1:1型)、牛脂肪酸ジエタノールアミド(1:2型)、牛脂肪酸ジエタノールアミド(1:1型)、オレイン酸ジエタノールアミド(1:1型)、ヒドロキシエチルラウリルアミン、ポリエチレングリコールラウリルアミン、ポリエチレングリコールヤシアミン、ポリエチレングリコールステアリルアミン、ポリエチレングリコール牛脂アミン、ポリエチレングリコール牛脂プロピレンジアミン、ポリエチレングリコールジオレイルアミン、ジメチルラウリルアミンオキサイド、ジメチルステアリルアミンオキサイド、ジヒドロキシエチルラウリルアミンオキサイド、パーフルオロアルキルアミンオキサイド、ポリビニルピロリドン、高級アルコールエチレンオキサイド付加物、アルキルフェノールエチレンオキサイド付加物、脂肪酸エチレンオキサイド付加物、ポリプロピレングリコールエチレンオキサイド付加物、グリセリンの脂肪酸エステル、ペンタエリスリットの脂肪酸エステル、ソルビットの脂肪酸エステル、ソルビタンの脂肪酸エステル、砂糖の脂肪酸エステル等が挙げられる。

10

【0046】

上述した界面活性剤の中でも、アルキルベンゼンスルホン酸、油性アルキルベンゼンスルホン酸、 α -オレフィンスルホン酸、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、油性アルキルベンゼンスルホン酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩等のスルホン酸型の界面活性剤は、カーボンの分散効果、分散剤の残存による触媒性能の変化等を考慮すると、分散剤として、好適に用いることができる。

【0047】

触媒インクに含まれる高分子電解質の量を多くすると細孔容積は一般に小さくなる。一方、触媒インクに含まれるカーボン粒子の量を多くすると、細孔容積は大きくなる。また、分散剤を使用すると、細孔容積は小さくなる。

20

また、触媒インクは必要に応じて分散処理が行われる。触媒インクの粘度と、触媒インクに含まれる粒子のサイズとを、触媒インクの分散処理の条件によって制御することができる。分散処理は、様々な装置を採用して行うことができる。特に、分散処理の方法は限定されるものではない。例えば、分散処理としては、ボールミルやロールミルによる処理、せん断ミルによる処理、湿式ミルによる処理、超音波分散処理等が挙げられる。また、遠心力で攪拌を行うホモジナイザー等を採用しても良い。細孔容積は、分散時間が長くなるのに伴い、触媒物質担持粒子の凝集体が破壊されて小さくなる。

【0048】

触媒インク中の固形分含有量は、多すぎると触媒インクの粘度が高くなるため、第1の電極触媒層2及び第2の電極触媒層3の表面にクラックが入りやすくなる。一方、触媒インク中の固形分含有量が、少なすぎると成膜レートが非常に遅く、生産性が低下してしまう。したがって、触媒インク中の固形分含有量は、1質量%(wt%)以上50質量%以下であることが好ましい。また、固形分は、触媒物質担持粒子と高分子電解質からなるが、固形分のうち、触媒物質担持粒子の含有量を多くすると、同じ固形分含有量でも粘度は高くなる。一方、固形分のうち、触媒物質担持粒子の含有量を少なくすると、同じ固形分含有量でも粘度は低くなる。したがって、固形分に占める触媒物質担持粒子の割合は10質量%以上80質量%以下が好ましい。また、触媒インクの粘度は、0.1cP以上500cP以下(0.0001Pa·s以上0.5Pa·s以下)程度が好ましく、5cP以上1000cP以下(0.005Pa·s以上0.1Pa·s以下)がより好ましい。また触媒インクの分散時に分散剤を添加することで、粘度の制御をすることもできる。

30

40

【0049】

また、触媒インクに造孔剤が含まれていても良い。造孔剤は、電極触媒層の形成後に除去することで、細孔を形成することができる。酸やアルカリ、水に溶ける物質や、ショウノウ等の昇華する物質、熱分解する物質等を挙げることができる。造孔剤が、温水で溶ける物質であれば、発電時に発生する水で取り除いても良い。

【0050】

酸やアルカリ、水に溶ける造孔剤としては、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、炭酸マグネシウム、硫酸マグネシウム、酸化マグネシウム等の酸可溶性無機塩類、アルミナ、シリ

50

カゲル、シリカゾル等のアルカリ水溶液に可溶性の無機塩類、アルミニウム、亜鉛、スズ、ニッケル、鉄等の酸又はアルカリに可溶性の金属類、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化アンモニウム、炭酸ナトリウム、硫酸ナトリウム、リン酸ナトリウム等の水溶性無機塩類、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール等の水溶性有機化合物類等が挙げられる。また、上述した造孔剤は1種単独であるいは2種以上を組み合わせる用いても良いが、2種以上を組み合わせる用いることが好ましい。

【0051】

第1の電極触媒層2及び第2の電極触媒層3を形成する際に触媒インクが塗布される基材としてガス拡散層4, 5が用いられた場合には、第1の電極触媒層2及び第2の電極触媒層3は、高分子電解質膜の両面に接合される。また、基材として転写シート(図示せず)が用いられた場合には、第1の電極触媒層2及び第2の電極触媒層3は、高分子電解質膜の両面に転写して接合される。また、基材として高分子電解質膜1が用いられてもよい。この場合には、高分子電解質膜1の両面に直接触媒インクを塗布し、高分子電解質膜1の両面に直接電極触媒層を直接形成する。

触媒インクを基材上に塗布する塗布方法としては、ドクターブレード法、ディッピング法、スクリーン印刷法、ロールコーティング法等を採用することができる。

【0052】

第1の電極触媒層2及び第2の電極触媒層3の製造に用いる基材としては、転写シートを用いることができる。

基材として用いられる転写シートとしては、転写性が良い材質であれば良く、例えば、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)等のフッ素系樹脂を用いることができる。また、ポリイミド、ポリエチレンテレフタレート、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、ポリフェニレンサルファイド、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シート、高分子フィルムを転写シートとして用いることができる。また、基材として転写シートを用いた場合には、高分子電解質膜1に溶媒除去後の塗膜である電極膜を接合した後に転写シートを剥離し、高分子電解質膜1の両面に第1の電極触媒層2及び第2の電極触媒層3を備える膜電極接合体11とすることができる。

【0053】

(ガス拡散層)

ガス拡散層4, 5としては、ガス拡散性と導電性とを有する材質を用いることができる。例えば、ガス拡散層4, 5として、カーボンクロス、カーボンペーパー、不織布等のポラスカーボン材を用いることができる。

また、ガス拡散層4, 5は、触媒インクを塗布する基材として用いることもできる。ガス拡散層4, 5を触媒インクを塗布する基材として用いた場合、第1の電極触媒層2及び第2の電極触媒層3を高分子電解質膜1に接合した後に、基材として用いたガス拡散層4, 5を剥離する必要は無い。

【0054】

ガス拡散層4, 5を触媒インクが塗布される基材として用いる場合には、触媒インクをガス拡散層4, 5に塗布する前に、予めガス拡散層4, 5上に目処め層(図示せず)を形成しても良い。目処め層は、触媒インクがガス拡散層4, 5の内部に染み込むことを防止するために形成される層である。目処め層を形成した場合、触媒インクの塗布量が少ない場合でも触媒インクが目処め層上に堆積して三相界面が形成される。目処め層は、例えば、フッ素系樹脂溶液にカーボン粒子を分散させ、フッ素系樹脂の融点以上の温度で焼結させることにより形成することができる。フッ素系樹脂としては、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)等を用いることができる。

【0055】

(セパレータ)

セパレータ10(10a, 10b)としては、カーボンタイプあるいは金属タイプのもの等を用いることができる。なお、ガス拡散層4, 5とセパレータ10(10a, 10b)とはそれぞれ一体構造となっても良い。また、セパレータ10(10a, 10b)は、ガス拡散層4, 5の機能を有していてもよい。この場合、ガス拡散層4, 5は省略しても良い。

【0056】

固体高分子形燃料電池12は、ガス供給装置、冷却装置等、その他付随する装置を組み立てることにより製造することができる。

以下、本実施形態における固体高分子形燃料電池用電極触媒層の製造方法について具体的な実施例及び比較例を挙げて説明する。なお、本実施形態は、以下の実施例及び比較例によって制限されるものではない。

【0057】

<実施例1>

〔第1の触媒インクの調製〕

白金担持量が50質量%である白金担持カーボン触媒(商品名:TEC10E50E、田中貴金属工業製)と、20質量%高分子電解質溶液(商品名:Nafion(登録商標)、デュポン社製)とを溶媒中で混合し、遊星型ボールミルで分散処理を行った。このとき、分散時間を30分間とし、第1の触媒インクを調製した。調製した第1の触媒インクの出発原料の組成比は、カーボン担体:高分子電解質を質量比で1:1とした。第1の触媒インクの溶媒は、超純水と1-プロパノールとの混合溶媒とし、第1の触媒インクに含まれる溶媒における水の比率は90質量%とした。また、第1の触媒インクにおける固形分含有量は12質量%とした。

【0058】

〔第2の触媒インクの調製〕

白金担持量が50質量%である白金担持カーボン触媒(商品名:TEC10E50E、田中貴金属工業製)と、20質量%高分子電解質溶液(商品名:Nafion(登録商標)、デュポン社製)とを溶媒中で混合し、遊星型ボールミルで分散処理を行った。このとき、分散時間を30分間とし、第2の触媒インクを調製した。調製した第2の触媒インクの出発原料の組成比は、カーボン担体:高分子電解質を質量比で1:1とした。第2の触媒インクの溶媒は、超純水と1-プロパノールとの混合溶媒とし、第2の触媒インクに含まれる溶媒における水の比率は50質量%とした。また、第2の触媒インクにおける固形分含有量は12質量%とした。

すなわち、実施例1では、第1の触媒インクに含まれる水の比率と、第2の触媒インクに含まれる水の比率が90:50(1.8:1)となるように調製した。

【0059】

〔基材〕

転写シートである、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)シートを基材として用いた。

【0060】

〔基材上への電極触媒層の形成方法〕

ドクターブレード法により、上述した第1の触媒インクを基材上に塗布し、大気雰囲気中80℃で乾燥させ、第1の電極触媒部を形成した。同様に、上述した第2の触媒インクを基材上に塗布し、大気雰囲気中80℃で乾燥させ、第2の電極触媒部を形成した。このとき、第1の触媒インク及び第2の触媒インクの塗布量は、白金担持量 0.2 mg/cm^2 となるようにそれぞれ調製した。

得られた第1の電極触媒部及び第2の電極触媒部の細孔容積を水銀ポロシメータで測定した。その結果、ガスの入口側に設けられた第1の電極触媒部の直径 $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下の細孔の細孔容積よりも、ガスの出口側に設けられた第2の電極触媒部の直径 $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下の細孔容積が大きくなり、その差分の値は 0.19 mL/g であった。

【0061】

〔膜電極接合体の作製〕

第1の電極触媒部が形成された基材、及び第2の電極触媒部が形成された基材を、それぞれ縦5 cm × 横2.5 cmにそれぞれ打ち抜いた。高分子電解質膜（商品名：Nafion（登録商標）、デュポン社製）上に、第1の電極触媒部をガス流路の上流側、第2の電極触媒部をガス流路の下流側に隣接して配置し、縦5 cm × 横5 cmの電極触媒層とした。

このような、第1の電極触媒部及び第2の電極触媒部を備える電極触媒層を高分子電解質膜の両面に配置し、温度130、圧力 6.0×10^8 Paの条件でホットプレスを行い、膜電極接合体を形成した。

【0062】

< 比較例1 >

〔触媒インクの調製〕

実施例1の第1の触媒インクと同様にして、比較例1の触媒インクを調製した。

〔基材〕

実施例1と同様にポリテトラフルオロエチレン（PTFE）シートを基材として用いた。

【0063】

〔基材上への電極触媒層の形成方法〕

実施例1の第1の電極触媒部と同様に、ドクターブレード法により電極触媒部を形成した。

〔膜電極接合体の作製〕

第1の触媒インクの塗布、乾燥により電極触媒部が形成された基材を面積 25 cm^2 （縦5 cm × 横5 cm）の正方形に打ち抜き、高分子電解質膜の両面に対面するように電極触媒部を配置した。続いて、温度130、圧力 6.0×10^8 Paの条件でホットプレスを行い、膜電極接合体を得た。すなわち、比較例1では、第1の触媒インクのみで1つの電極触媒層を形成することにより、ガスの上流側と下流側とで細孔容積の違いが生じないようにして電極触媒層を形成した。

【0064】

< 比較例2 >

〔触媒インクの調製〕

実施例1の第2の触媒インクと同様にして、比較例2の触媒インクを調製した。

〔基材〕

実施例1と同様にポリテトラフルオロエチレン（PTFE）シートを基材として用いた。

【0065】

〔基材上への電極触媒層の形成方法〕

実施例1の第1の電極触媒部と同様に、ドクターブレード法により電極触媒部を形成した。

〔膜電極接合体の作製〕

第2の触媒インクの塗布、乾燥により電極触媒部が形成された基材を面積 25 cm^2 （縦5 cm × 横5 cm）の正方形に打ち抜き、高分子電解質膜の両面に対面するように電極触媒部を配置した。続いて、温度130、圧力 6.0×10^8 Paの条件でホットプレスを行い、膜電極接合体を得た。すなわち、比較例2では、第2の触媒インクのみで1つの電極触媒層を形成することにより、ガスの上流側と下流側とで細孔容積の違いが生じないようにして電極触媒層を形成した。

【0066】

< 評価 >

〔発電特性〕

実施例1並びに比較例1及び比較例2で作製した膜電極接合体を挟持するように、ガス拡散層として用いるカーボンペーパーを貼りあわせ、発電評価セル内に設置した。燃料電

10

20

30

40

50

池測定装置を用いて、セル温度 80 とし、以下に示す 2 つの運転条件で電流電圧測定を行った。燃料ガスとして水素、酸化剤ガスとして空気を用い、利用率一定による流量制御を行った。なお、背圧は 100 kPa とした。

〔運転条件〕

1. フル加湿：相対湿度 アノード 100% RH、カソード 100% RH
2. 低加湿：相対湿度 アノード 40% RH、カソード 40% RH

【0067】

〔測定結果〕

実施例 1 で作製した膜電極接合体は、比較例 1 及び比較例 2 で作製した膜電極接合体よりも、低加湿の運転条件下で優れた発電性能を示した。また、実施例 1 で作製した膜電極接合体は、低加湿の運転条件下においても、フル加湿の運転条件下と同等レベルの発電性能を発揮した。特に、電圧 0.7 V 付近の発電性能が向上した。実施例 1 で作製した膜電極接合体は、比較例 1 で作製した膜電極接合体と比べて 1.7 倍の発電特性を示した。また、実施例 1 で作製した膜電極接合体は、比較例 2 で作製した膜電極接合体と比べて 2.0 倍の発電特性を示した。

10

【0068】

実施例 1 で作製した膜電極接合体の発電特性と、比較例 1 及び 2 で作製した膜電極接合体の発電特性との結果から、第 1 の電極触媒部の細孔容積よりも第 2 の電極触媒部の細孔容積を大きくした膜電極接合体は発電特性が向上することが確認された。実施例 1 で作製した膜電極接合体では、保水性が高まり、低加湿の運転条件下における発電特性が、フル加湿の運転条件下と同等の発電特性を示すことが確認された。

20

【0069】

また、フル加湿の運転条件下では、実施例 1 で作製した膜電極接合体は、比較例 1 で作製した膜電極接合体と比べて 1.7 倍の発電特性を示した。また、実施例 1 で作製した膜電極接合体は、比較例 2 で作製した膜電極接合体と比べて 1.4 倍の発電特性を示した。実施例 1 で作製した膜電極接合体の発電特性と、比較例 1 及び比較例 2 で作製した膜電極接合体の発電特性との結果から、実施例 1 で作製した膜電極接合体では、反応ガスの拡散性、電極反応で生成した水の除去等を阻害していないことが確認された。

【0070】

<まとめ>

本実施形態は、低加湿条件下で高い発電特性を示す膜電極接合体とその製造方法及びその膜電極接合体を備えてなる固体高分子形燃料電池に関するものである。

30

本実施形態に係る膜電極接合体は、高分子電解質膜を一对の電極触媒層で挟持した膜電極接合体である。ここで、本実施形態に係る膜電極接合体は、高分子電解質膜と、細孔を有し高分子電解質膜の一方の面に設けられた第 1 の電極触媒層と、細孔を有し高分子電解質膜の他方の面に第 1 の電極触媒層と対向するように設けられた第 2 の電極触媒層とを備えている。

【0071】

そして、本実施形態に係る膜電極接合体は、第 1 の電極触媒層及び前記第 2 の電極触媒層の少なくとも一方が、第 1 の電極触媒部と、高分子電解質膜の平面方向において第 1 の電極触媒部に隣接して設けられた第 2 の電極触媒部とを有している。水銀圧入法で求められる細孔の円筒近似による換算値で、第 2 の電極触媒部の直径 1.0 μm 以下の細孔の細孔容積から第 1 の電極触媒部の直径 1.0 μm 以下の細孔の細孔容積を減算した値が、0.1 mL/g 以上 1.0 mL/g 以下とされる。

40

また、本実施形態に係る固体高分子形燃料電池は、上述の膜電極接合体を備えている。

【0072】

上述した膜電極接合体の製造方法は、溶媒として水を含む第 1 の触媒インク及び溶媒として水を含む第 2 の触媒インクを、第 1 の触媒インクにおける水の比率と第 2 の触媒インクにおける水の比率との比が 1.2 : 1 以上 5 : 1 以下の範囲となるように調製して作製する。そして、電極触媒層を構成する第 1 の電極触媒部及び第 2 の電極触媒部は、上述の

50

第 1 の触媒インク及び第 2 の触媒インクを塗布、乾燥して形成される。

また、上述した膜電極接合体の製造方法は、触媒インク作製工程において、溶媒中水が 15 質量%以上 90 質量%以下含まれるように第 1 の触媒インク及び第 2 の触媒インクを作製する。

さらに、上述した膜電極接合体の製造方法は、触媒インク作製工程において、第 1 の触媒インク及び第 2 の触媒インクの少なくとも一方の溶媒として、アルコール類を混合する。

【 0 0 7 3 】

このため、本実施形態に係る膜電極接合体は、電極反応で生成した水の除去等を阻害せずに保水性を高め、低加湿条件下でも高い発電特性を示す。また、本実施形態に係る膜電極接合体の製造方法は、上述したような膜電極接合体を効率良く経済的に容易に製造することができる。

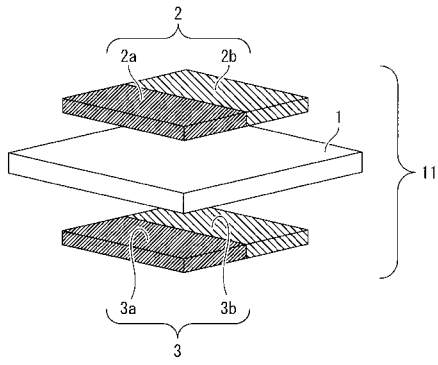
以上、本発明の実施形態を詳述してきたが、実際には、上記の実施形態に限られるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲の変更があっても本発明に含まれる。

【 符号の説明 】

【 0 0 7 4 】

- | | | |
|------------------|------------|----|
| 1 | 高分子電解質膜 | |
| 2 | 電極触媒層 | |
| 2 a | 第 1 の電極触媒部 | |
| 2 b | 第 2 の電極触媒部 | 20 |
| 3 | 電極触媒層 | |
| 3 a | 第 1 の電極触媒部 | |
| 3 b | 第 2 の電極触媒部 | |
| 4 | ガス拡散層 | |
| 5 | ガス拡散層 | |
| 6 | 空気極 (カソード) | |
| 7 | 燃料極 (アノード) | |
| 8 , 8 a , 8 b | ガス流路 | |
| 9 , 9 a , 9 b | 冷却水流路 | |
| 10 , 10 a , 10 b | セパレータ | 30 |
| 11 | 膜電極接合体 | |
| 12 | 固体高分子形燃料電池 | |

【 図 1 】



【 図 2 】

