

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4433552号
(P4433552)

(45) 発行日 平成22年3月17日(2010.3.17)

(24) 登録日 平成22年1月8日(2010.1.8)

(51) Int.Cl.

F 1

| | | | | | |
|----------------|--------------|------------------|---------|-------|---|
| B 0 1 J | 31/28 | (2006.01) | B 0 1 J | 31/28 | M |
| H 0 1 M | 4/88 | (2006.01) | H 0 1 M | 4/88 | H |
| H 0 1 M | 4/96 | (2006.01) | H 0 1 M | 4/96 | K |
| H 0 1 M | 8/10 | (2006.01) | H 0 1 M | 8/10 | H |

請求項の数 3 (全 10 頁)

(21) 出願番号

特願2000-72347 (P2000-72347)

(22) 出願日

平成12年3月15日(2000.3.15)

(65) 公開番号

特開2001-259431 (P2001-259431A)

(43) 公開日

平成13年9月25日(2001.9.25)

審査請求日

平成19年3月8日(2007.3.8)

(73) 特許権者 304021440

株式会社ジーエス・ユアサコーポレーション
京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町
1番地

(72) 発明者 人見 周二

京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町
1番地 日本電池株式会社内

審査官 廣野 知子

(56) 参考文献 特開昭63-044939 (JP, A)
特開昭57-208073 (JP, A)
特開昭59-132947 (JP, A)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】複合触媒とその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

触媒粒子の表面にプロトン伝導性を有さない有孔性樹脂を備えることを特徴とする燃料電池電極用複合触媒。

【請求項2】

触媒粒子の表面に樹脂aを溶媒bに溶解した溶液cを付着させたのち、樹脂aを相分離させることを特徴とする、請求項1記載の燃料電池電極用複合触媒の製造方法。

【請求項3】

請求項1記載の燃料電池電極用複合触媒を有する電極を備えたことを特徴とする燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、複合触媒およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

固体高分子電解質型燃料電池はイオン交換膜を電解質とし、このイオン交換膜の両面に、触媒層と、導電性多孔質体を含むガス拡散層とを備えたアノードとカソードの各電極を接合して構成され、アノードに水素、カソードに酸素を供給して電気化学反応により発電する装置である。各電極で生じる電気化学反応を下記に示す。

【0003】

アノード: $H_2 \rightarrow 2 H^+ + 2 e$

カソード: $1/2 O_2 + 2 H^+ + 2 e \rightarrow H_2O$

全反応: $H_2 + 1/2 O_2 \rightarrow H_2O$

この反応式から明らかなように、各電極の反応は、反応ガス（水素または酸素）、プロトン（ H^+ ）および電子（ e ）の授受が同時に起こることができる三相界面でのみ進行する。

【0004】

燃料電池の電極は、図7に模式図を示したように、触媒粒子71と固体高分子電解質72とが混ざり合ってこれらが三次元に分布するとともに、内部に複数の細孔74が形成された多孔性の触媒層76と、導電性多孔質体77を含むガス拡散層78とよりなる。10

【0005】

ガス拡散層78は、触媒層76の表層に一定の空間を設けて、電池外部から供給される反応物質である酸素、水素を触媒層76の表層まで運ぶ流路の確保、およびカソードの触媒層で生成された水を触媒層76の表層から電池の系外に排出する流路を確保する役目を担っている。

【0006】

一方触媒層76は、触媒粒子71が電子伝導チャンネルを形成し、固体電解質72がプロトン伝導チャンネルを形成し、細孔74が触媒層76の表層まで運ばれた酸素または水素を電極の深部にまで供給し、電極（カソード）の深部で生成された水を電極の表層にまで排出するガス拡散チャンネルを形成している。そして触媒層76内にこれら3つのチャンネルが三次元的に広がり、ガス、プロトン（ H^+ ）および電子（ e ）の授受を同時に起こることのできる三相界面が無数に形成されて、電極反応の場を提供している。20

【0007】

燃料電池の触媒としては白金などの白金族金属が用いられ、図7の触媒粒子71は、白金族金属またはその合金の粒子をまたは、白金族金属またはその合金を高分散担持したカーボン粒子を示す。

【0008】

なお、図7において、73はPTFE（ポリテトラフルオロエチレン）粒子を示し、触媒層76の細孔74内および表層に撥水性を付与する役目を担う。さらに、75はイオン交換膜を示す。30

ここで、電解質として働くイオン交換膜75は、含水状態において良好なプロトン伝導度を示すため、電池内を湿潤状態に保ちながら運転する必要がある。そのため、イオン交換膜75が乾燥しないように、アノードおよびカソードに供給される水素および酸素を適度に加湿することにより、イオン交換膜の水分管理がおこなわれている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

固体高分子電解質型燃料電池では、触媒層内の細孔が酸素または水素の供給チャンネルを形成しているために、これら反応物質である供給ガスの加湿により、触媒層表層や細孔に水が溜まり、それが触媒層内へのガスの拡散を妨げるために、電池性能が十分取り出せないことがある。このために、触媒層に、適度な撥水性を付与して、水が溜まらないようにする必要がある。40

【0010】

触媒層の撥水性の付与は、触媒層内に撥水性の高いPTFE粒子を分散させることでおこなう。このような燃料電池用複合触媒層は、例えば、触媒粒子である触媒担持カーボン粒子とPTFE粒子分散溶液とを含むペーストをガス拡散層となる導電性の多孔質体基体上に製膜（一般に膜厚3～30μm）して加熱乾燥した後、固体高分子電解質溶液を触媒粒子を含むその膜に含浸させることにより作製される。

【0011】

前述のように、触媒層内には、電子伝導チャンネル、ガス拡散チャンネルおよびプロトン50

伝導チャンネルが三次元的に広がり、電子(e)ガス、およびプロトン(H⁺)の授受を同時におこなうことのできる三相界面が無数に形成されて、電極反応の場を提供している。そのために、触媒層に撥水性を付与する P T F E 粒子も触媒層内に高分散させる必要がある。

【 0 0 1 2 】

しかし、P T F E 粒子の分散性は低く、P T F E 粒子同士が凝集してガスの拡散チャンネルはもちろん、電子伝導チャンネルやプロトン伝導チャンネルを寸断させて燃料電池の出力を低下させる問題がある。

【 0 0 1 3 】

また、P T F E 粒子は、触媒粒子同士の結着剤としての役目もになうが、触媒層内に均一に分散していないために触媒層の機械強度が低く、触媒の脱離などにともなう出力の低下が問題となっている。

【 0 0 1 4 】

以上に鑑み、本発明は、上記問題の発生を防ぎながら燃料電池用電極の撥水性を改善して、燃料電池電極の高性能化を図るため、または他の電気化学装置の高性能化を図るために、複合触媒およびその製造方法を提供するものである。

【 0 0 1 5 】

【課題を解決するための手段】

本発明の燃料電池電極用複合触媒は、触媒粒子の表面にプロトン伝導性を有さない有孔性樹脂を備えることを特徴とする。そして、触媒粒子が触媒金属を坦持したカーボン粒子であることが好ましい。さらに、触媒粒子に対して 0 . 0 1 ~ 3 0 w t % の有孔性樹脂を備えることが好ましい。また、上記有孔性樹脂がフッ素樹脂であることが好ましい。

【 0 0 1 6 】

本発明の燃料電池電極用複合触媒の製造方法は、触媒粒子の表面に樹脂 a を溶媒 b に溶解した溶液 c を付着させたのち、樹脂 a を相分離させることを特徴とする。また、触媒粒子の表面に樹脂 a を溶媒 b に溶解した溶液 c を付着させたのち、前記樹脂 a に対して不溶性で、かつ溶媒 b と相溶性の溶媒 d により、溶液 c 中の溶媒 b を抽出することが好ましい。

【 0 0 1 7 】

また本発明は、上記複合触媒の製造方法において、触媒粒子が触媒金属を坦持したカーボン粒子であることが好ましく、さらに、樹脂 a がフッ素樹脂であることが好ましい。

【 0 0 1 8 】

さらに本発明は、上記複合触媒の製造方法によって、表面にフッ素樹脂を備えた触媒粒子を製作した後に、そのフッ素樹脂をフッ素化することが好ましい。

【 0 0 1 9 】

【発明の実施の形態】

つぎに、本発明に係る複合触媒の構造例を図で示しながら説明することによって、本発明についてさらに具体的に説明する。

【 0 0 2 0 】

図 2 ~ 図 6 は、本発明に係る複合触媒の構造例を示す模式図である。
これらの図に示されるように、本発明に係る複合触媒は、触媒粒子 2 1 、 3 1 、 4 1 、 5 1 、 6 1 はその表面に孔 2 3 、 3 3 、 4 3 、 5 3 、 6 3 を有する有孔性樹脂 2 2 、 3 2 、 4 2 、 5 2 、 6 2 を備えている。

【 0 0 2 1 】

そして、本発明に係る複合触媒は、図 2 、 図 3 、 図 4 のように有孔性樹脂が触媒粒子個々の表面に備えられていてよいし、図 5 、 図 6 のように二次粒子を形成した触媒粒子の表面に備えられていてよい。

【 0 0 2 2 】

有孔性樹脂は、図 2 、 図 3 、 図 5 のように多孔性の構造でも良いし、図 4 、 6 のように樹脂が網を形成した構造でもよい。さらに、孔が三次元に連通した構造を有しても良い。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 3 】

本発明に係る複合触媒は、その表面にプロトン伝導性を有さない有孔性樹脂を備えているために、撥水性と結着性とを有している。また、有孔性樹脂であるために、触媒粒子の表面を完全に覆うことがなく、触媒活性も保たれる。このため、本発明に係る複合触媒を用いた触媒層は、撥水性と機械強度が高く、燃料電池の電極に使用した場合、高出力な燃料電池を提供できる。

【 0 0 2 4 】

なお、本発明に係る複合触媒の触媒粒子は、白金、ロジウム、ルテニウム、イリジウム、パラジウム、オスニウムなどの白金族金属およびその合金などの触媒金属粒子を用いることができるが、触媒金属の単位重量あたりの触媒活性が高いことから、これらの触媒金属を担持したカーボン粒子が好ましい。

10

【 0 0 2 5 】

カーボン粒子は、カーボンブラック、アセチレンブラック、ファーネスブラック、活性炭などが好ましく、特にカーボンブラックは触媒金属が高分散することから好ましい。

【 0 0 2 6 】

さらに、触媒金属を担持したカーボン粒子からなる触媒粒子の表面に有孔性樹脂を備えることにより、触媒粒子と電解質との接触面積が減少して触媒の活性が低下しないように、有孔性樹脂の担持量は触媒粒子に対して 30 wt % 以下であることが好ましく、15 wt % 以下であることがさらに好ましい。そして、十分な撥水性と結着性が得られるように 0.01 wt % 以上であることが好ましい。なお、触媒粒子と有孔性樹脂の重量比率は、あらかじめ重量を測定した有孔性樹脂を担持した触媒粒子を、有孔性樹脂を溶解する溶媒中に浸漬し、有孔性樹脂を溶解させた後、触媒粒子のみを取り出してその重量を測定することによって求めることができる。

20

【 0 0 2 7 】

また、有孔性樹脂の多孔度は、やはり触媒粒子と電解質との接触面積が減少して触媒の活性が低下しないように、50 % 以上、さらに好ましくは 75 % 以上であることが好ましく、その孔径は、触媒粒子径の 10 % 以上、80 % 以下であることが好ましい。

【 0 0 2 8 】

本発明に係る複合触媒に備えられた有孔性樹脂は、プロトン伝導性を有する必要はなく、たとえばポリ塩化ビニル、ポリアクリロニトリル、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド等のポリエーテル、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリ塩化ビニリデン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリビニルアルコール、ポリメタクリロニトリル、ポリビニルアセテート、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンイミン、ポリブタジエン、ポリスチレン、ポリイソブレン、もしくはこれらの誘導体を、単独で、あるいは混合して用いてもよく、また、上記樹脂を構成する各種モノマーを共重合させた樹脂を用いてもよいが、好ましくは撥水性の高いフッ素樹脂、例えば三フッ化塩化エチレン共重合体 (PCTFE)、フッ化ビニリデン重合体 (PVdF)、フッ化ビニル重合体 (PVF) などの含フッ素ホモポリマーまたは、エチレン・四フッ化エチレン共重合体 (ETFE)、四フッ化エチレン・六フッ化プロピレン共重合体 (EPE)、または、フッ化ビニリデン・六フッ化プロピレン共重合体 (P(VdF-HFP)) やフッ化ビニリデン・四フッ化エチレン共重合体 (P(VdF-TFP)) などのフッ化ビニリデン共重合体などの含フッ素コポリマーが好ましいし、これらの混合物でもよい。

30

40

【 0 0 2 9 】

本発明に係る複合触媒を使用した燃料電池用電極は、上述の触媒粒子の表面に有孔性樹脂を備える複合触媒と固体高分子電解質とを含むことを特徴とし、さらに必要に応じては、従来どおり PTFE 粒子を含んでも良い。ここで、固体高分子電解質は、プロトン導電性を示す固体高分子電解質であり、たとえばイオン交換樹脂からなるものが好ましく、パーカーフルオロカーボンスルфон酸またはスチレン-ジビニルベンゼン系のスルfonyl 型イオン交換樹脂が好ましい。この電極は、触媒粒子に撥水性と結着性と付与されているために撥水性と機械強度が高く、触媒層の表層に水が溜まって細孔が覆い塞がれるのが防がれ

50

、また細孔内に水が滞ることも防がれるために、反応物質であるガスが触媒層の三相界面へスムーズに供給され、高出力な燃料電池を提供できる。

【0030】

本発明の複合触媒の製造方法は、たとえば触媒粒子の表面に樹脂aを溶媒bに溶解した溶液cを付着させたのち、樹脂aを相分離させることで得られる。なお、触媒粒子は、白金、ロジウム、ルテニウム、イリジウム、パラジウム、オスニウムなどの白金族金属およびその合金などの触媒金属粒子を用いることができるが、触媒金属の単位重量あたりの触媒活性が高いことから、これらの触媒金属を担持したカーボン粒子が好ましい。カーボン粒子は、カーボンブラック、アセチレンブラック、ファーネスブラック、活性炭などが好ましく、特にカーボンブラックは触媒金属が高分散することから好ましい。

10

【0031】

そして、触媒粒子の表面に樹脂aを溶媒bに溶解した溶液cを付着させるには、触媒粒子を溶液cに浸漬することにより、または触媒粒子に溶液cをスプレーなどで吹き付けることによりなされる。

【0032】

特に、浸漬することにより触媒粒子の表面に溶液cを付着させる時には、触媒粒子表面にある孔中または、触媒粒子の二次粒子の孔中にも溶液cを含ませるために、50 Torr以下 の減圧下で、さらに好ましくは1 Torr以下の減圧下でその浸漬工程をおこなうことが好ましい。

20

【0033】

そして、触媒粒子表面に付着した溶液cから、樹脂aを相分離させる方法としては、加熱または冷却による溶媒bの樹脂aに対する溶解度変化、溶媒bを蒸発させることによる溶液c中の樹脂aの濃度変化を利用する方法などが挙げられる。

【0034】

例えば、溶解度変化を利用する方法として、低温において樹脂aが溶媒bに溶解しにくく、温度を上昇させた場合に溶解しやすいような樹脂aと溶媒bとの組み合せにおいて、温度を上昇させて樹脂aを溶媒bに完全に溶解させた溶液cを触媒粒子表面に付着させた後、その触媒粒子の温度下げていくと、溶液c中で樹脂aと溶媒bとが分離する。このような相分離をおこした樹脂aと溶媒bとの溶液cから、溶媒bを除去することによって有孔性樹脂が表面に備えられた触媒が得られる。

30

【0035】

また、溶媒抽出法を用いることによっても有孔性樹脂が表面に備えられた触媒が得られる。これは、樹脂aを溶解した溶液cを触媒表面に付着させた後、この触媒粒子を、前記樹脂aに対して不溶性で、かつ溶媒bと相溶性のある溶媒dに浸漬し、溶液c中の溶媒bを抽出して、有孔性樹脂が表面に備えられた触媒を得るものである。

【0036】

ここで、本発明に用いる樹脂aは、たとえばポリ塩化ビニル、ポリアクリロニトリル、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド等のポリエーテル、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリ塩化ビニリデン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリビニルアルコール、ポリメタクリロニトリル、ポリビニルアセテート、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンイミン、ポリブタジエン、ポリスチレン、ポリイソブレン、もしくはこれらの誘導体を、単独で、あるいは混合して用いてもよく、また、上記樹脂を構成する各種モノマーを共重合させた樹脂を用いてもよいが、好ましくは撥水性の高いフッ素樹脂、例えば三フッ化塩化エチレン共重合体(PCTFE)、フッ化ビニリデン重合体(PVdF)、フッ化ビニル重合体(PVF)などの含フッ素ホモポリマーまたは、エチレン・四フッ化エチレン共重合体(ETFE)、四フッ化エチレン・六フッ化プロピレン共重合体(EPE)、またはフッ化ビニリデン・六フッ化プロピレン共重合体(P(VdF-HFP))やフッ化ビニリデン・四フッ化エチレン共重合体(P(VdF-TFP))などのフッ化ビニリデン共重合体などの含フッ素コポリマーが好ましいし、これらの混合物でもよい。

40

50

【0037】

樹脂aを溶解する溶媒bとしては、樹脂aを溶解するものであればよく、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等の炭酸エステル、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、エチルメチルエーテル、テトラヒドロフラン(THF)等のエーテル、メチルエチルケトン(MEK)、アセトン等のケトン、ジメチルアセトアミド、1-メチル-ピロリジノン、n-メチル-ピロリドン(NMP)、ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルスルフォキシド(DMSO)等が挙げられる。

【0038】

特に、溶解度変化を利用した相分離により有孔性樹脂が表面に備えられた触媒を得るには
10、樹脂aとしてフッ化ビニリデン重合体(PVdF)、またはフッ化ビニリデン・六フッ化プロピレン共重合体(P(VdF-HFP))やフッ化ビニリデン・四フッ化エチレン共重合体(P(VdF-TFP))などのフッ化ビニリデン共重合体などが好ましいし、これらの混合物でもよい。そして溶媒bとしては、MEK、アセトン等のケトンが好ましい。

【0039】

また、溶媒抽出法を利用した相分離により有孔性樹脂が表面に備えられた触媒を得る場合にも、樹脂aとしてフッ化ビニリデン重合体(PVdF)、またはフッ化ビニリデン・六フッ化プロピレン共重合体(P(VdF-HFP))やフッ化ビニリデン・四フッ化エチレン共重合体(P(VdF-TFP))などのフッ化ビニリデン共重合体などが好ましいし、これらの混合物でもよい。そして溶媒bとしてNMP、DMF、DMSOが好ましい。
20。そして、抽出用溶媒dとしては、水または水とアルコールの混合溶液が安価で好ましい。

【0040】

上記の方法により得られた、触媒粒子の表面に有孔性フッ素樹脂を備える複合触媒は、そのフッ素樹脂をフッ素化することにより、より高い撥水性が得られる。

【0041】

なおここで「フッ素樹脂のフッ素化」とは、フッ素樹脂に含まれる炭素原子に結合しているフッ素原子以外の原子(例えば、水素原子や塩素原子など)をフッ素原子で置換することをさす。ただし、フッ素樹脂の中には、モノマー分子中のフッ素原子以外の原子がすべてフッ素原子に置換された、ポリ四フッ化エチレンや四フッ化エチレン・六フッ化プロピレンコポリマー等があるが、これらはそれ以上フッ素化できないので、本発明の対象からは除かれる。
30

【0042】

本発明のフッ素樹脂は、フッ素樹脂の中に水素や塩素などのフッ素以外の原子含み、何らかの方法によりフッ素化が可能であるフッ素樹脂であり、三フッ化塩化エチレン共重合体(PCTFE)、フッ化ビニリデン共重合体(PVdF)、フッ化ビニル重合体(PVF)などの含フッ素ホモポリマーまたは、エチレン・四フッ化エチレン共重合体(ETFE)、エチレン・三フッ化塩化エチレン共重合体(ECTFE)、またはフッ化ビニリデン・六フッ化プロピレン共重合体(P(VdF-HFP))やフッ化ビニリデン・四フッ化エチレン共重合体(P(VdF-TFP))などのフッ化ビニリデン共重合体などの含フッ素コポリマーが好ましいし、これらの混合物でもよい。フッ素樹脂をさらにフッ素化することにより、より高い撥水性が得られる。
40

【0043】

【実施例】

以下、本発明を好適な実施例を用いて説明する。

【0044】

[実施例1]

白金担持カーボン(田中貴金属製、10V30E:Valcan XC-72に白金を30wt%担持)をHFPが5mol%のP(VdF-HFP)をNMPに溶解させたP(50

VdF-HFP) / NMP溶液(P(VdF-HFP)濃度: 2 wt%)中に1Torの減圧下で浸漬させた後、吸引ろ過により余分なPVdF/NMP溶液を取り除き、すぐに水の中に10分間浸漬して、有孔性樹脂を表面に備えた白金担持カーボン触媒Aを得た。有孔性樹脂の担持量は白金坦持カーボンに対して約2wt%であった。

【0045】

そして、触媒Aと固体高分子電解質溶液(アルドリッヂ社製、ナフィオン5wt%溶液)よりなる触媒層のペーストを、導電性多孔質体のカーボンシート(0.5mm)上に塗布して、窒素雰囲気中で120、1Hr乾燥して電極Aとした。電極Aの白金担持量は、約1.0mg/cm²となるように、ペースト作製時の触媒Aの量を調整した。

【0046】

さらに、電極Aをホットプレス(130)にてイオン交換膜(デュポン社製、ナフィオン、膜厚約50μm)の両面に接合し、燃料電池の単セルに組んでセルAを得た。

【0047】

[実施例2]

実施例1の触媒Aを、3%のフッ素ガスと97%の窒素ガスとの混合ガス雰囲気に20分間放置し、P(VdF-HFP)の有孔性フッ素樹脂をフッ素化して得られた有孔性樹脂を備えた燃料電池用複合触媒Bを得た。

【0048】

そして、触媒Bと固体高分子電解質溶液(アルドリッヂ社製、ナフィオン5wt%溶液)よりなる触媒層のペーストを、導電性多孔質体のカーボンシート(0.5mm)上に塗布して、窒素雰囲気中で120、1Hr乾燥して電極Bとした。電極Bの白金担持量は、約1.0mg/cm²となるように、ペースト作製時の触媒Bの量を調整した。

【0049】

さらに、電極Bをホットプレス(130)にてイオン交換膜(デュポン社製、ナフィオン、膜厚約50μm)の両面に接合し、燃料電池の単セルに組んでセルBを得た。

【0050】

[比較例1]

白金担持カーボン(田中貴金属製、10V30E: Valcon XC-72に白金を30wt%担持)と固体高分子電解質溶液(アルドリッヂ社製、ナフィオン5wt%溶液)とよりなるペーストに、白金担持カーボンに対して15wt%のPTFEが混入されるようPTFE粒子分散溶液(三井デュポンフロロケミカル社製、テフロン30J)を加えて十分混合した後、撥水性を付与した導電性多孔質体のカーボン電極基材(0.5mm)上に塗布して、窒素雰囲気中で120、1Hr乾燥して燃料電池用電極Cを得た。

【0051】

電極Cの白金量は、約1.0mg/cm²となるように、ペースト作製時の白金担持カーボンの量を調整した。

【0052】

さらに、電極Cをホットプレス(130)にてイオン交換膜(デュポン社製、ナフィオン、膜厚約50μm)の両面に接合し、燃料電池の単セルに組んでセルCを得た。

【0053】

これらのセルの供給ガスに酸素、水素を用いた際の電流 電圧特性を図1に示した。運転条件は、供給ガス圧はそれぞれ2.5気圧で、80の密閉水槽中でバブリングすることで加湿した。そして、セルの運転温度は75とし、各電流値での測定時の保持時間は5分とした。

【0054】

図1より、本発明によるセル(AおよびB)は、従来のセル(C)に比べて、各電流密度において出力電圧が高いことがわかった。これは本発明によれば、触媒層内に均一に撥水性を持つ有孔性のPVdFを配すことが可能となり、触媒層内に均一に反応物質である水素および酸素の確実な供給がなされるためである。とくに、P(VdF-HFP)をフッ素化することにより撥水性を高めた触媒Bを用いたセルBの出力は、Aの出力と比べても

10

20

30

40

50

高いことがわかった。

【0055】

【発明の効果】

本発明の、触媒粒子の表面にプロトン伝導性を有さない有孔性樹脂を備えることを特徴とする複合触媒によれば、反応物であるガスの触媒層内への拡散が促進されて従来の電極に比べて実際に作用する電極面積が大きくなり、燃料電池に使用することにより、高性能な燃料電池の製造が可能となる。また、本発明の製造方法によれば、高性能な複合触媒を製造することができる。

【0056】

【図面の簡単な説明】

10

【図1】セルA、B、Cの電流 電圧特性を示す図。

【図2】本発明に係る複合触媒の構造例を示す模式図。

【図3】本発明に係る複合触媒の構造例を示す模式図。

【図4】本発明に係る複合触媒の構造例を示す模式図。

【図5】本発明に係る複合触媒の構造例を示す模式図。

【図6】本発明に係る複合触媒の構造例を示す模式図。

【図7】燃料電池の電極の模式図。

【符号の説明】

2 1、3 1、4 1、5 1、6 1 触媒粒子

20

2 2、3 2、4 2、5 2、6 2 有孔性樹脂

2 3、3 3、4 3、5 3、6 3 孔

7 1 触媒粒子

7 2 固体高分子電解質

7 3 P T F E 粒子

7 4 細孔

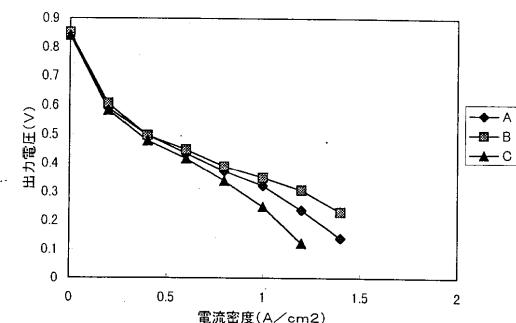
7 5 イオン交換膜

7 6 多孔性の触媒層

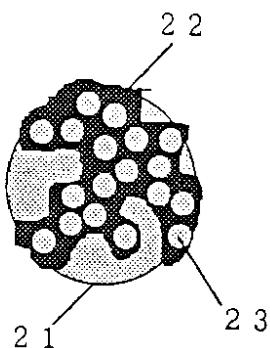
7 7 導電性多孔質体

7 8 ガス拡散層 7 8

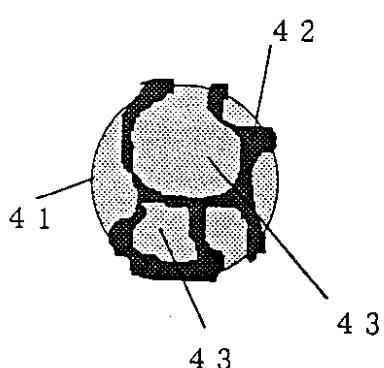
【図1】



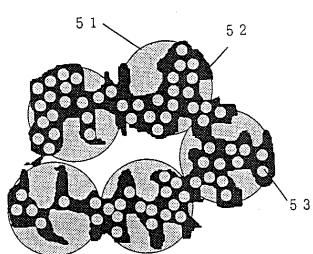
【図2】



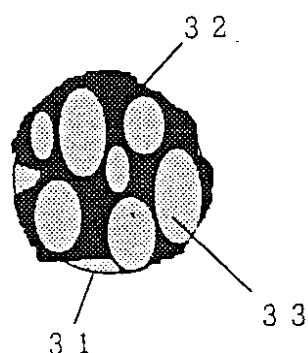
【図4】



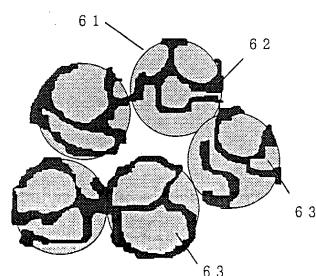
【図5】



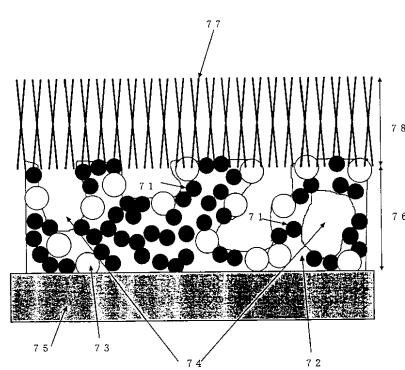
【図3】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01J 21/00-38/74

H01M 4/00-4/98, 8/00-8/24