

(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2007-157671

(P2007-157671A)

(43) 公開日 平成19年6月21日(2007.6.21)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/88 (2006.01)	HO 1 M 4/88 K	4 G 1 6 9
HO 1 M 4/96 (2006.01)	HO 1 M 4/96 B	5 HO 1 8
HO 1 M 8/02 (2006.01)	HO 1 M 8/02 E	5 HO 2 6
HO 1 M 8/10 (2006.01)	HO 1 M 8/10	
BO 1 J 37/02 (2006.01)	BO 1 J 37/02 3 O 1 D	
審査請求 未請求 請求項の数 10 書面 (全 9 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2005-380720 (P2005-380720)	(71) 出願人	502435889
(22) 出願日	平成17年12月2日 (2005.12.2)		学校法人長崎総合科学大学
			長崎県長崎市網場町 5 3 6
		(72) 発明者	奥村 典男
			長崎市網場町 5 3 6 長崎総合科学大学内
		(72) 発明者	阿南 悠太
			長崎市網場町 5 3 6 長崎総合科学大学内
		(72) 発明者	杉田 勝
			長崎市網場町 5 3 6 長崎総合科学大学内
		(72) 発明者	山邊 時雄
			長崎市網場町 5 3 6 長崎総合科学大学内
		F ターム (参考)	4G169 AA03 AA08 BA08B BB02B BC75B
			CC32 EC29 FA06 FB23 FB79
			5H018 AA02 AA06 AS02 AS03 EE03
			EE05 EE17 HH02
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燃料電池用触媒担持方法および燃料電池

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】燃料電池用触媒電極触媒表面積を大きくすることにより、固体高分子型燃料電池の発電効率を向上する方法を提供する。

【解決手段】燃料電池用触媒を担持固定する触媒担持基板に微小触媒凝集体(ドットパターン触媒)が分散されており、ドットパターン触媒を該基板に5平方センチメートル当り10-500ドット作製することにより、ドットパターン触媒の占有面積を5%以上50%以下とする、あるいは該基板上に三次元的にドットパターン触媒が分散されている燃料電池用触媒担持固定方法。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

燃料電池用触媒を担持固定するにおいて触媒担持基板に二次元的に微小触媒凝集体（ドットパターン触媒）が分散されている燃料電池用触媒担持固定方法

【請求項 2】

燃料電池用触媒を担持固定するにおいて触媒担持基板に微小触媒凝集体（ドットパターン触媒）を 5 平方センチメートル当り 10 ドット内至 500 ドット作製することにより、微小触媒凝集体（ドットパターン触媒）の占有面積が 5 % 以上 50 % 以下である請求項 1

【請求項 3】

燃料電池用触媒を担持固定するにおいて触媒担持基板上に三次元的に微小触媒凝集体（ドットパターン触媒）が分散されている燃料電池用触媒担持固定方法 10

【請求項 4】

当該基板が、電子伝導層である請求項 1 および請求項 3

【請求項 5】

当該基板が、高分子電解質である請求項 1 および請求項 3

【請求項 6】

当該電子伝導層が炭素もしくは炭素化合物からなる請求項 4

【請求項 7】

当該炭素もしくは炭素化合物が複層多環芳香族炭化水素集合体である請求項 6

【請求項 8】

請求項 1 または請求項 3 に記載された方法を用いて構成された燃料電池用電極および当該電極製造方法 20

【請求項 9】

請求項 1 または請求項 3 に記載された方法を用いて構成された燃料電池用電極と燃料電池用高分子電解質との電極電解質複合体および当該電極電解質複合体製造方法

【請求項 10】

請求項 1 または請求項 3 に記載された方法を用いて構成された燃料電池および当該燃料電池製造方法

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

30

【0001】

本発明は、燃料極および酸化剤極およびこれら両極に挟まれた固体高分子電解質より構成される燃料電池構造に関するものであり、燃料極においては燃料例えば水素をプロトンと電子に分離するための触媒を炭素構造集合体または高分子電解質に担持させるための担持固定の方法に関するものであり、およびその燃料電池触媒電極形成方法に関するものである。

酸化剤極においては酸化剤例えば酸素と電子と電解質膜を通過して供給されるプロトンから水を合成するため触媒を炭素構造集合体または高分子電解質に担持させるための担持固定の方法に関するものであり、およびその燃料電池触媒電極形成方法に関するものである。

40

【0002】

近年エネルギー分野において地球温暖化の防止が全地球規模で要望されており、炭酸ガスの削減も地球規模で努力されている。近年の発電技術の改善、原子力発電所の世界的な抑止、交通機関としての自動車の増産、その自動車の駆動させるガソリンエンジンまたはディーゼルエンジンの燃焼原料の炭化水素の燃焼に伴う炭酸ガス排出の増加、さらに自動車用燃料の元になる石油の枯渇など現状および近い将来における地球規模のエネルギーと環境対策とは密接に関連しており、新たなエネルギー源特に環境面に問題を起こしにくい水素燃料とそれを使用した燃料電池が脚光を浴びてきている。水素を燃料極から供給し、空気を酸化剤極から供給することにより、燃料極の触媒上で水素はプロトンと電子に分離され、プロトンは電解質膜を経由して酸化剤極に到達し、酸化剤極の触媒上でプロトンと電

50

子と外部から供給された酸素により水を生成する。この一連の流れにおいて電子は外部負荷を経由してきており電流が発生し、外部の負荷を駆動させることが出来しかも排出されるのは水であり極めて環境面において優れている。さらに燃料として水素ではなくメタノール等のアルコールを使用するダイレクトメタノール型燃料電池も検討されている。

【背景技術】

【0003】

上記に説明した燃料極あるいは酸化剤極において、触媒表面における反応条件を最適化すること、より具体的には触媒の選択または配合、また触媒が触媒層に最適に担持させて触媒の表面反応を高効率にすることには困難を極めている。

今までにもそのために、触媒物質の表面積を大きくさせることが研究されておりそのためには触媒粒子の粒子径を小さくさせることおよび均一に担持体に分散させる必要がある。 10

従来、触媒金属塩を溶液にし、炭素粒子と混合し触媒粒子を炭素表面に担持させ、高温で還元処理して触媒担持炭素を形成する方法が用いられている。

【0004】

この作製法を使用するにしても相当に原料から最終生成物までの各工程を検討して実施すべきであり、炭素粒子の構造の検討、還元処理条件例えば処理温度などを十分に検討しておくべきである。しかし触媒金属の表面積を大きくしかつ担持体への均一な分散を図るためには、微細な炭素分子と触媒との分子的結合を考慮するための炭素構造の最適化という化学的最適化とともに触媒を物理的機械的に担持固定させる方法すなわち二次元的平面に均一に触媒を分散させることが重要であり、さらに精度よくこの二次元的触媒担持固定位置を三次元的に保持することが出来れば極めて薄膜の層の中に三次元的に触媒を分散配置させることが出来る。 20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明は固体高分子電解質と触媒物質を担持させた炭素または炭素化合物の集合体を含む燃料電池用触媒電極複合体およびそれを形成させる方法である。優先的に考慮すべきは、ナノテクノロジーによる炭素または炭素化合物集合体と触媒との化学的結合を論ずる前に、その以前に物理的かつ機械的に触媒を平面的にかつ可能であれば三次元的に触媒を分散させて固着させる方法とその方法により作製された触媒担持電極についてである。前記触媒物質の物理的固定を三次元的に高精度に位置制御されたスクリーン印刷等により転写する方法を特徴とする燃料電池用触媒電極に関するものである。 30

【0006】

本発明に係る燃料電池用触媒電極においては、主に物理的触媒固定方法について説明し、本来触媒が機能すべきナノテクノロジーの基盤となるべき触媒の固定をマクロ的に可能な限り解決しようとして説明する。

そもそもスクリーン印刷技術とは印刷装置とそれを取り扱う職人的技能に依存している部分が多く、平均的な印刷における位置精度に優れていること、多層印刷が可能であること、表面の凹凸の少ないこと、印刷表面に損傷を付けないこと、連続的印刷が可能であること等を特徴として長年使用されてきた。その結果、印刷された製品は、当該燃料電池用電極の触媒固着の分野で申せば、界面の密着性がよい、均一な界面が形成される、電子伝導性のよい低抵抗電極の形成が出来、電極複合体の内部と外部とのシール力がよい密閉構造が可能となり、さらに多層構造を平面的な印刷手法により複合体化可能などの成果が報告されており、従来の特許公開公報にも数多く記載されてきた。 40

【0007】

当該発明者達は、鋭意研究した結果、スクリーン印刷の装置と技能を使用しながらも、スクリーン印刷装置の三次元的な位置精度を応用することにより、炭素または炭素化合物系拡散層または固体高分子電解質を基板とし、当該基板の上に極めて微小な位置に平面的に均一にスクリーン印刷方法により触媒を転写すること、具体的には触媒を担持させた炭素または炭素化合物粒子を結着用の樹脂および溶剤と混合攪拌した塗布液をスクリーン布に極 50

めて微小に開きパターン（ドット）加工したスクリーンマスクを介在させて当該基板に転写するスクリーン印刷方法である。

【0008】

さらに、当該基板上に、高位置精度スクリーン印刷装置により、極めて微小な開きパターン（ドット）を加工したマスクスクリーンを介在させて触媒担持粒子を含めた塗布液を転写させる。

さらに、上記の極めて微小な空きパターン（ドット）と平面的（二次元的）に異なる位置に同じく微小な空きパターン（ドット）を加工したマスクスクリーンを介在させて触媒担持粒子を含めた塗布液を基板上に転写させる。

そうして、このようにして転写された複数の基板を作製することが可能となり、これらの複数の平面的（二次元的）に異なるドットに触媒を担持させた基板を重ね合わせ、圧着させ三次元的に異なる位置（ドット）に触媒を分散させ担持固定させることが出来、高分子電解質の直側の層に三次元的に触媒を緻密に分散させることが可能となる。

10

【0009】

作製された単層または重ね合せた複層の触媒層を燃料極または酸化剤極に採用して、燃料極、高分子電解質および酸化剤極を密着させて固体高分子電解質電極複合体を作製した。

【0010】

前記作製した固体高分子電解質電極複合体の燃料極に水素ガスを供給し、酸化剤極に酸素を供給し前記電極体即ち固体高分子型燃料電池を駆動させて、当該燃料電池に直結している燃料電池発電効率測定装置のデータを計測した。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

以下に本発明の具体的構成について説明する。

【0012】

本発明の説明には燃料電池の構成を説明する必要性があり、特に燃料電池用触媒電極の全体構成における必要性を説明する。触媒電極と固体高分子電解質膜接合体は水素等の燃料の供給を行う燃料極、酸素等の酸化剤の供給を行う酸化剤極およびこれら両電極により挟まれた高分子電解質膜により構成される。ここにおいて触媒電極は燃料極の拡散層に存在し、一方酸化剤極においては同じく拡散層に存在する。電気化学的説明を行うと、燃料極においては、外部から供給を受ける水素は、拡散層における触媒表面においてプロトンと電子に分離される。電子は外部に電流として取り出されて負荷を駆動させる。ここにプロトンは燃料極から高分子電解質膜を経由して水クラスターと共に酸化剤極の触媒表面に到達する。酸化剤極の触媒表面において外部から供給される酸素と電解質膜を経由してきたプロトンと負荷を駆動させて経由してきた電子が集まり化学反応して水が生成する。

30

【0013】

以上に説明したように燃料極における触媒および酸化剤極における触媒はいずれも燃料電池の最も重要な部分を占めており、燃料極の触媒層においては、水素がプロトンと電子に分離される反応即ち分離効率を制御しており、酸化剤極においては、プロトンと酸素と電子から水が生成する反応効率を制御している。

40

【0014】

以上に説明したように、燃料極および酸化剤極における触媒層をどのように構成させるか、さらに詳細に申せば単位容積あたりに触媒をいかに少ない量を充填し、しかも触媒効率をいかに最高に維持するかにかかっており、そのためには燃料極においては、水素ガスの拡散層に触媒を担持させて効率よく分散させるか、および酸化剤極においては、電解質膜に密着した酸化剤極の触媒層すなわち酸素ガスの拡散層を経由してきたところに位置つけられるところに触媒を担持させていかに効率よく分散させるか、そのような触媒担持の効率的な分散性に燃料電池の電流取り出しの効率が依存しているということが出来る。

【0015】

従来、各種の構造の炭素が上に述べた触媒の分散の担持体として検討されてきた。各種炭

50

素には、活性炭のような従来から他の用途に多用されしかも極めて比表面積の大きい性質を持っているためにその広い表面に触媒を各種結着剤を用いて付着させたり、またはその他の物理的な方法で触媒を固着させたりしてきた。一方最近の報告においては、各種のカーボンナノチューブやカーボンナノホーンやその他のナノカーボン構造を触媒担持体として使用されつつある。これらのナノカーボンは製造効率がまだ低くそのために極めてコスト高であり従って触媒担持体としては触媒の高価であるとともにさらに高価な触媒担持電極となる。

【0016】

例えば、信州大学が開発した積層状カーボンナノチューブにおいては、このカーボンナノチューブの外側および内側に触媒を担持させている。報告された情報によればこのカーボンナノチューブは底の抜けたコップ状をしておりコップ状が複数に積層された集合体を形成している。担持方法としては、このコップ状積層集合体を任意の長さ、数ミクロンから数百ナノメートルに粉碎し、触媒金属の入った溶液に混合し、その後還元処理して過すれば触媒を担持させたカーボンナノチューブが作製できる。触媒原料溶液の濃度および浸漬時間を変えることにより触媒金属の量と触媒濃度を最適化することが出来る。

10

【0017】

例えば、NECが開発したいがくり状カーボンナノチューブは、一般にカーボンナノホーンと呼ばれているが、角状をしておりその円錐状のカーボンナノホーンが集合体として存在しており、その直径は10nmから100nm程度であり、それを構成する各々カーボンナノホーンは2nm程度の直径であり長さは概30から50nmである。このカーボンナノホーンのエッジに触媒を担持させ、燃料電池用触媒電極に使用することが報告されている。

20

【0018】

上記のような触媒と担持体である炭素または炭素化合物集合体とのナノテクノロジーによる化学的結合と分散による触媒の効率を高めるための技術とともに、もう一方の機械的物理的なマクロな平面的（二次元的）および三次元的な分散技術も次第に開発されて来た。当該発明に属する技術はこの機械的物理的な触媒分散の技術であり、すでに開発されている三次元的に高位置精度を制御可能なスクリーン印刷装置と極めて微小な空きパターン（ドット）を備えたスクリーンメッシュを介在させて予め触媒を担持させた炭素または炭素化合物粒子と結着剤としてのナフィオン溶液および酢酸ブチル等の溶剤から組成された塗布液を基板に転写させて、さらに転写された基板を加熱乾燥させて基板に固着させる。すなわち、触媒を基板上に極めて微小な多数の位置に担持させることが可能となる。ここに、基板とは、電子伝導層を兼ねた拡散層であり、普通には各種炭素または炭化水素集合体で組成されたカーボンペーパーであるか、または、フッ素樹脂等で組成され普通高分子電解質膜と称されるフィルムであり、ナフィオンフィルム（米国デュポン社製）などである。

30

【0019】

さらに、改めてスクリーン印刷に使用する極めて微小に開きパターン（ドット）を具備したスクリーンメッシュを使用するにあたり、二次元的に異なる位置に微小パターン（ドット）を具備したスクリーンメッシュを使用して、触媒を転写させて、これらの触媒を担持させた基板を貼り合わせすることにより、極めて薄い基板に三次元的に異なる位置に微小に分散させた触媒を担持させることが可能となった。

40

【0020】

さらに燃料電池の性能を高めるためには電解質膜に十分な水分を供給する必要がある。ドットのパターンを変化させ各パターンにおける発電効率を測定し、その結果から最適な水分供給流路をもったドットパターンを知ることにも出来る。このことにより、電池性能を高めることが出来る。

【実施例】

【0021】

以下に本発明に係る燃料電池用触媒電極およびそれを用いた燃料電池を実施例によりさら

50

に具体的に説明するが本発明はこれらに限定されない。

【実施例 1】

【0022】

固体高分子のアルコール溶液として 5 % ナフイオン溶液を使用した。

これを、固体高分子電解質量が 0.1 から 0.4 mg / cm² となるように酢酸ブチルと混合攪拌し固体高分子電解質分散溶液を作製した。白金を担持させた炭素粒子 (Electrochem 社製) の粉末を上記の高分子電解質の分散液に添加させて触媒塗布液を作製した。別に高い位置精度を持つスクリーン印刷装置 (蒲田製作所社製) を用意し、さらにスクリーンの 100 メッシュ布を選定して、スクリーン印刷用に極めて微小な開パターン (ドット) を加工したマスクを使用して、触媒塗布液を固体高分子電解質フィルム (米 10
国デュボン社製) に転写して、水平に保ちながら 120 度オープンにて乾燥させ、白金触媒を固体高分子電解質上の炭素粒子の上に均一に分散させ、担持固定させた。当該固体高分子電解質フィルム (触媒・炭素粒子固着済) の裏側を

再度上記触媒塗布液により上記工程により白金触媒を固体高分子電解質フィルム上の炭素粒子の上に均一に分散させ担持固着させた。この触媒・固体高分子電解質・触媒構造物の両面に炭素素材で組成された 0.2 mm 拡散層 (三菱レイヨン社製) を圧着させ、その外側に電極を形成させた。拡散層の一方 (水素極) に、水素ガスを、60 cc / 分にて供給し、一方 (酸素極) に酸素ガスを 240 cc / 分にて供給した。この実験における電力発生量は、0.65 ワットであった。

【実施例 2】

【0023】

実施例 1 で使用した触媒担持粒子を用いて燃料電池用電極および燃料電池を作製した。

面積 5 cm² カーボンペーパーの上に 320 個のドットパターン触媒凝集体を高精度スクリーン印刷方法を使用し、100 メッシュのスクリーンを使用して触媒厚み 50 ミクロンに塗布し、各ドットの直径を制御することにより、カーボンペーパー表面に占める触媒の占有面積を変化させ、占有面積が 30 % (ドット直径 0.773 ミリメートル) および占有面積 50 % (ドット直径 0.998 ミリメートル) および 70 % (30 % の場合とは逆にドット直径 0.773 ミリメートル部分の触媒を全面塗布触媒から抜く) と変化させ水素流量を 60 CC / 分および酸素流量 240 CC / 分として、これらカーボンペーパーに塗布した触媒と担持カーボンペーパー構成物を触媒層として水素電極層と触媒層と高分子 30
電解質層と触媒層と酸素電極層を一体化させて燃料電池構造を作製し、水素および酸素供給に伴う I - V 特性を測定しさらに各電流値 (アンペア) における発電量 (ワット) を測定算出した。

各専有面積 30 % および 50 % および 70 % における白金触媒量を計算して単位面積当たりの白金触媒量と発電効率 (ワット) と比較した。使用した白金触媒は含有量 20 重量 % のエレクトロケム社製である。

これらの結果を [表 1] および [表 2] および [表 3] に示す。

【表 1】

占有面積 (%)	膜厚み (ミクロン)	エレクトロケム社品塗布量 (ミリグラム/ 5 平方センチ)	白金触媒量 (ミリグラム/平方センチ)
30	50	12.25	0.49
50	50	18.35	0.734
70	50	23.15	0.926

10

20

30

40

【表 2】

負荷電流 (A) に対する出力電圧 (V) の関連

占有面積 (%)	負荷電流 (A)	1.0	2.0	2.5	3.0	3.5
30		0.6	0.45	0.37	0.27	0.18
50		0.53	0.40	0.34	0.26	0.18
70		0.55	0.38	0.29	0.19	0.11

10

【表 3】

触媒占有面積と単位面積の白金触媒量と発電効率の関連

触媒占有面積 (%)	単位面積の白金触媒量 ミリグラム/平方センチ	発電量 ワット
30	0.49	0.94
50	0.734	0.85
70	0.925	0.75

20

【実施例 3】

【0024】

実施例 2 に使用したエレクトロケム社製触媒製品（白金触媒 20 重量％）を使用し実施例 2 と同様に塗布することにより塗布膜厚み 20 ミクロンの触媒ドットパターンを作製した。さらにこのドットパターン触媒層を水素電極および酸素電極および高分子電解質とともに燃料電池構造を構成し水素および酸素を供給することにより発電を行った。その結果を [表 4] および [表 5] および [表 6] に示す。

【表 4】

30

占有面積 (%)	塗布膜厚み (ミクロン)	白金触媒量 ミリグラム/平方センチ
50	20	0.29
70	20	0.37

【表 5】

負荷電流 (A) に対する出力電圧 (V) の関連

占有面積 (%)	負荷電流 (A)	0.2	0.4	0.6	0.9	1.0	1.2
50		0.13	0.23	0.29	0.34	0.28	0.13
70		0.12	0.21	0.27	0.31	0.24	0.13

40

【表 6】

触媒占有面積と単位面積の白金触媒量と発電効率の関連

触媒占有面積 (%)	単位面積の白金触媒量 ミリグラム/平方センチ	発電量 ワット
50	0.29	0.306
70	0.37	0.279

【発明の効果】

【0025】

10

以上に説明したように本発明によれば、電子伝導層である炭素または炭素化合物層に平面的かつ三次元的に位置精度を高度化したスクリーン印刷手法等を使用し、触媒を炭素または炭素化合物からなる電子伝導層に平面的かつ三次元的に微小ドットパターンに担持固定させることが出来、触媒活性が高くかつ触媒使用量が低減可能な燃料電池用触媒電極およびそれを使用した燃料電池構が構成可能となる。

フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
B 0 1 J 23/42 (2006.01)		B 0 1 J 37/02	3 0 1 C	
		B 0 1 J 23/42	M	

F ターム(参考) 5H026 AA02 AA06 EE02 EE05 EE18 HH02