[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480017995.7

[51] Int. Cl.
H01M 4/90 (2006.01)
H01M 4/86 (2006.01)
H01M 4/96 (2006.01)
H01M 4/88 (2006.01)
H01M 8/02 (2006.01)
H01M 8/10 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008 年 10 月 15 日

[11] 授权公告号 CN 100426572C

[22] 申请日 2004.6.24
[21] 申请号 200480017995.7
[30] 优先权
[32] 2003. 6.24 [33] JP [31] 179783/2003
[32] 2003. 8.26 [33] JP [31] 301226/2003
[86] 国际申请 PCT/JP2004/008889 2004.6.24
[87] 国际公布 WO2004/114444 日 2004.12.29
[85] 进入国家阶段日期 2005.12.26
[73] 专利权人 旭硝子株式会社
地址 日本东京
共同专利权人 松下电器产业株式会社
[72] 发明人 田沼敏弘
[56] 参考文献
JP2002 – 289208A 2002.10.4
JP6 – 196173A 1994.7.15
CN1329372A 2002.1.2
审查员 艾 娟
[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司
代理人 沙永生

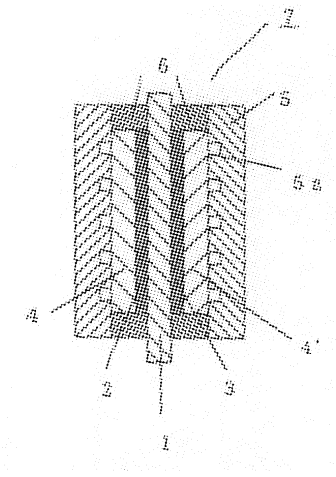
权利要求书 2 页 说明书 12 页 附图 1 页

[54] 发明名称

固体高分子型燃料电池用膜电极接合体及其制造方法

[57] 摘要

本发明是制造设置有具有催化剂层的阳极和阴极、在上述阳极和阴极之间配置的离子交换膜的固体高分子型燃料电池用膜电极接合体的制造方法，阳极和阴极的催化剂层中至少一方的制造工序包含，调制涂布液的工序和通过在基材上涂布该涂布液形成催化剂层的工序，上述涂布液含有将催化剂金属粒子负载于炭载体上而形成的催化剂粉末和离子交换树脂，作为催化剂粉末，可使用表面 OH 基和 CO 基的合计官能团的存在密度小于等于 1.6×10^{-3} (mmol/m^2) 的催化剂粉末来调制上述涂布液，上述表面 OH 基和 CO 基的合计官能团的存在密度是通过由滴定法求得的表面 OH 基和 CO 基的总摩尔数以及 BET 比表面积求得的。 具有通过该方法得到的膜电极接合体的固体高分子型燃料电池，初期的发电性能高，而且可长时间维持稳定的输出特性。



1.固体高分子型燃料电池用膜电极接合体的制造方法，它是设置有具有催化剂层的阳极和阴极、和在上述阳极和阴极之间配置的离子交换膜的固体高分子型燃料电池用膜电极接合体的制造方法，其特征在于，上述阳极的催化剂层和上述阴极的催化剂层中至少一方的制造工序包括调制涂布液的工序、和通过在基材上涂布该涂布液形成催化剂层的工序，上述涂布液含有将催化剂金属粒子负载于炭载体上而形成的催化剂粉末和离子交换树脂，使用表面的OH基和CO基的合计官能团的存在密度为 0.3～1.5×10^{-3} mmol/m^2 的催化剂粉末作为上述催化剂粉末来调制上述涂布液，上述表面的OH基和CO基的合计官能团的存在密度是通过由滴定法求得的表面OH基和CO基的总摩尔数以及BET比表面积求得的。

2.固体高分子型燃料电池用膜电极接合体的制造方法，它是设置有具有催化剂层的阳极和阴极、和在上述阳极和阴极之间配置的离子交换膜的固体高分子型燃料电池用膜电极接合体的制造方法，其特征在于，上述阳极的催化剂层和上述阴极的催化剂层中至少一方的制造工序中，在调制涂布液的工序和通过在基材上涂布该涂布液形成催化剂层的工序之后，通过实施减少催化剂粉末表面的OH基和CO基量的表面处理，使上述催化剂粉末表面的 OH 基和 CO 基的合计官能团的存在密度为0.3～1.5×10^{-3}mmol/m^2，上述涂布液中含有将催化剂金属粒子负载于炭载体上而形成的催化剂粉末和离子交换树脂，上述表面的OH基和CO基的合计官能团的存在密度是通过由滴定法求得的表面OH基和CO基的总摩尔数以及BET比表面积求得的。

3.如权利要求2所述的固体高分子型燃料电池用膜电极接合体的制造方法，其特征还在于，通过上述催化剂粉末的表面处理，使催化剂粉末的表面的OH基和CO基的总摩尔数降至小于等于该处理前的二分之一。

4.如权利要求1～3中任一项所述的固体高分子型燃料电池用膜电极接合体的制造方法，其特征还在于，上述催化剂金属粒子的平均粒径为1～60nm。

5.如权利要求1所述的固体高分子型燃料电池用膜电极接合体的制造方法，其特征还在于，通过在惰性气体气氛下于 100～800℃热处理上述催化剂粉末，使上述官能团的存在密度为0.3～1.5×10^{-3} mmol/m^2。

6.如权利要求 1 所述的固体高分子型燃料电池用膜电极接合体的制造方法，其特征还在于，上述催化剂粉末中的催化剂金属粒子和炭载体的质量比为2:8～7:

3。

7.如权利要求 1 所述的固体高分子型燃料电池用膜电极接合体的制造方法，其特征还在于，上述炭载体选自炭黑、活性炭、纳米碳管、碳纳米角中的 1 种或 1 种以上。

8.如权利要求 1 所述的固体高分子型燃料电池用膜电极接合体的制造方法，其特征还在于，上述离子交换树脂是含有基于以 $CF_2=CF-(OCF_2CFX)_m-O_p-(CF_2)_n-SO_3H$ 表示的全氟乙烯基化合物的重复单元和基于四氟乙烯的重复单元的共聚物，式中 m 表示 0～3 的整数，n 表示 1～12 的整数，p 表示 0 或者 1，X 表示氟原子或三氟甲基。

9.固体高分子型燃料电池用膜电极接合体，它是设置有具有催化剂层的阳极和阴极、和在上述阳极和阴极之间配置的离子交换膜的固体高分子型燃料电池用膜电极接合体，其特征在于，上述阳极的催化剂层以及上述阴极的催化剂层中至少一方包含催化剂金属粒子负载于炭载体上而形成的催化剂粉末和离子交换树脂，上述催化剂粉末表面的 OH 基和 CO 基的合计官能团的存在密度为 $0.3\sim1.5\times10^{-3}$ mmol/m^2，上述表面的 OH 基和 CO 基的合计官能团的存在密度是通过由滴定法求得的表面 OH 基和 CO 基的总摩尔数以及 BET 比表面积求得的。

10.如权利要求 9 所述的固体高分子型燃料电池用膜电极接合体，其特征还在于，上述催化剂金属粒子的平均粒径为 1～60nm。

固体高分子型燃料电池用膜电极接合体及其制造方法

技术领域

本发明涉及初期输出电压高，而且长时间后仍可获得高输出电压的固体高分子型燃料电池用膜电极接合体的制造方法。

背景技术

燃料电池是将作为原料的气体的反应能直接转换为电能的电池，氢·氧燃料电池，由于原理上其反应生成物只有水，因此对地球环境几乎没有影响。由于具有高离子导电性的高分子电解质膜被开发出，即使在常温也可工作且能得到高功率密度，因此伴随着近年来社会对能源、地球环境问题要求的提高，氢·氧燃料电池中的用固体高分子膜作为电解质的固体高分子型燃料电池，被希望作为电动车等移动车辆、小型热点联产系统的电源。

固体高分子型燃料电池中，通常将质子传导性的离子交换膜作为固体高分子电解质使用，由具有磺酸基的全氟化碳聚合物形成的离子交换膜的基本特性尤其优良。固体高分子型燃料电池中，在离子交换膜的两面配置气体扩散性的电极层，通过分别向阳极及阴极供给燃料含氢气的气体以及氧化剂含氧气的气体(空气等)，来实现发电。

在固体高分子型燃料电池的阴极，由于氧的还原反应是通过过氧化氢(H_2O_2)使反应进行的，因此有可能由于在催化剂层中生成的过氧化氢或者过氧化物自由基而引起电解质膜的劣化。另外，由于阴极的氧分子透过膜内到达阳极，因此在阳极氢分子和氧分子反应引起自由基的生成。特别是烃系膜作为固体高分子电解质膜时，由于对自由基缺乏稳定性，因此存在难以持久工作的问题。例如，固体高分子型燃料电池的初次实用化是作为美国的双子星宇宙飞船的电源使用的时候。那时是将苯乙烯二乙烯苯共聚物经磺化后所得的膜作为电解质膜使用，但仍存在长时间的持久问题。

对于烃系的聚合物，作为对自由基具有优良稳定性的聚合物，着眼于具有磺酸基的全氟碳聚合物，已知可以由该聚合物形成的离子交换膜作为电解质膜使用。

而且，为了提高自由基的稳定性，如下的技术公开过，即在高分子电解质膜中添加可将过氧化物自由基接触分解的过渡金属氧化物或者具有酚羟基的化合物(日本专利特开 2001-118591 号)、在高分子电解质膜中负载催化剂金属粒子分解过氧化氢的技术(日本专利特开平 06-103992 号)。但是这些技术只是在固体高分子电解质膜内添加材料的技术，而不是对过氧化氢或者过氧化物自由基的产生源催化剂层的改良。因此虽然在初期有改善的效果，但是对于长时间的持久性仍有可能出现大问题。另外成本较高也是问题之一。

发明的揭示

发明需解决的课题

近年来，固体高分子型燃料电池被期望作为汽车、住宅用市场等的电源，对其实用化的要求越来越高，因而对其的开发也正在加速。在这些用途中，由于要求其以特高效率工作，因此较好为能在更高电压下工作的同时得到长时间稳定的输出功率。另外，为了确保电解质膜的导电性，加湿电解质膜是必要的，但是从燃料电池系统整体的能效来看，常常要求低加湿或者不加湿。

因此本发明的目的是提供，当固体高分子型燃料电池实用于车载用、住宅用市场等时，可以高能效发电的同时，并具有优良持久性的固体高分子型燃料电池用膜电极接合体(由含催化剂层的电极和高分子电解质膜构成)。为此，还提供具有在发电中难生成过氧化氢或者过氧化物自由基的催化剂层的膜电极接合体的制造方法。

另外本发明也是为了提供，不论是在供给气体的加湿温度(露点)比电池温度低的低加湿或者不加湿下工作，还是在与电池温度相近的温度加湿的高加湿下工作，均能得到高发电性能，而且可持续长时间稳定发电的固体高分子型燃料电池用膜电极接合体。

解决课题的方法

本发明提供了固体高分子型燃料电池用膜电极接合体的制造方法，是设置有具有催化剂层的阳极及阴极、在上述阳极和阴极之间配置的离子交换膜的固体高分子型燃料电池用膜电极接合体的制造方法，其特征在于，在上述阳极的催化剂层和上述阴极的催化剂层中至少一方的制造工序中，含有调制涂布液的工序和在基材上涂布该涂布液形成催化剂层的工序，该涂布液中含有催化剂金属粒子负载于炭载体上而形成的催化剂粉末以及离子交换树脂，由催化剂粉末表面的 OH 基和 CO 基的总

摩尔数和 BET 比表面积求得表面的 OH 基和 CO 基的合计官能团存在密度，作为上述催化剂粉末，使用表面的 OH 基和 CO 基的合计官能团存在密度小于等于 $1.6\times10^{-3}(mmol/m^2)$的催化剂粉末调制上述涂布液。

本发明提供了固体高分子型燃料电池用膜电极接合体的制造方法，是设置有具有催化剂层的阳极及阴极、在上述阳极和阴极之间配置的离子交换膜的固体高分子型燃料电池用膜电极接合体的制造方法，其特征在于，上述阳极的催化剂层和上述阴极的催化剂层中至少一方的制造工序中，在经过调制涂布液的工序和在基材上涂布该涂布液形成催化剂层的工序之后，通过实施使上述催化剂粉末表面的 OH 基和 CO 基减少的表面处理，使上述催化剂粉末表面的 OH 基和 CO 基的合计官能团存在密度小于等于 $1.6\times10^{-3}(mmol/m^2)$，上述催化剂粉末表面的 OH 基和 CO 基的合计官能团存在密度是通过由滴定法求得的表面的 OH 基和 CO 基的总摩尔数和 BET 比表面积求得的，上述涂布液中含有催化剂金属离子负载于炭载体上而形成的催化剂粉末和离子交换树脂。

本发明提供了固体高分子型燃料电池用膜·电极接合体的制造方法，是通过先调制含有催化剂金属粒子负载于炭载体上而形成的催化剂粉末以及离子交换树脂的涂布液，再将该涂布液涂布于基材上形成催化剂层，将所得到的催化剂层作为阳极和阴极的催化剂层，使该阳极的催化剂层和该阴极的催化剂层对置，其间配置离子交换膜来制造固体高分子型燃料电池用膜·电极接合体的方法，其特征在于，上述阳极的催化剂层以及上述阴极的催化剂层中至少一方的制造工序中包括对上述催化剂粉末进行使催化剂表面的 OH 基和 CO 基的总摩尔数降至小于等于初期的二分之一的表面处理的工序以及在对上述炭载体进行使炭载体表面的 OH 基和 CO 基的总摩尔数降至小于等于初期的二分之一的表面处理之后使上述催化金属负载于上述炭载体的工序中的任一个工序，而且上述催化剂层中含有的上述催化剂金属粒子的平均粒径为 1～60mm。

本发明还提供了固体高分子型燃料电池用膜电极接合体，是设置有具有催化剂层的阳极和阴极、在上述阳极和阴极之间配置的离子交换膜的高分子型燃料电池用膜电极接合体，其特征在于，上述阳极的催化剂层以及上述阴极的催化剂层中至少一方含有催化剂金属粒子负载于炭载体上而形成的催化剂粉末和离子交换树脂，上述催化剂粉末的表面 OH 基和 CO 基的合计官能团的存在密度小于等于 1.6×10^{-3}，该表面 OH 基和 CO 基的合计官能团的存在密度是通过由滴定法求得的表面 OH 基和 CO 基的总摩尔数和 BET 比表面积求得的。

如果催化剂粉末，主要是炭载体表面的每单位面积的羧基等的 CO 基、酚羟基等的 OH 基等酸性官能团多，则催化剂表面的催化活性提高，但是由含有这种催化剂粉末的膜电极接合体组成的燃料电池，在发电时易生成过氧化氢或者过氧化物自由基，如果长时间发电则输出功率就易下降。但是对于本发明的方法，由于是使用催化剂金属粒子负载于炭载体上而形成的催化剂粉末、或者负载催化剂金属粒子的炭载体的表面的酸性官能团量少的催化剂粉末来制造膜电极接合体，，因此由所得膜电极接合体组成的燃料电池，在发电时，不易产生过氧化氢或者过氧化物自由基，即使长时间发电性能也很少劣化。

另外，为了除去在催化剂粉末的炭载体上吸附的酸性官能团，而对催化剂粉末进行热处理时，如热处理温度过高，则催化剂金属粒子发生粒子成长，导致催化活性下降，因而所得燃料电池的输出功率下降。因此通过催化剂粉末的热处理来减少炭载体表面的酸性官能团时，热处理温度较好为 100～800℃，特好为 150～500℃。用热压接合电极和膜时，虽然在 130℃进行了数分钟的热处理，但是经过这种程度的热处理未见催化剂表面的官能团量有大的变化。

另外，在膜电极接合体的催化剂层中含有的催化剂金属粒子的平均粒径较好为 1～60nm。特别是，从金属粒子不易发生由烧结等引起的粒子成长从而持久性良好的观点来看，较好为 10～60nm，特好为 20～52nm。另一方面，从金属粒子微细分散催化活性提高的角度来看，平均粒径较好为 1～20nm，特好为 2～10nm。

附图的简单说明

图 1 是本发明的固体高分子型燃料电池用膜电极接合体的实施方式的断面图。

实施发明的最佳方式

由本发明所得的固体高分子型燃料电池用膜电极接合体的一实施方式，连通夹着该接合体的隔板的断面图示于图 1。以下，根据图 1 说明膜电极接合体 7。膜电极接合体 7，由固体高分子电解质膜 1、与该电解质膜 1 的膜面紧密接合的阳极催化剂层 2 和阴极催化剂层 3、与该各催化剂层紧密接触的气体扩散层 4、4'和气体密封体 6 构成。气体扩散层 4、4'通常是由多孔性导电材料形成的，虽然也可以不设置，但是由于其可以促进气体向催化剂层扩散，而且具有集电体的功能，因而通常较好为设置。另，在本说明书中，膜电极接合体 7 具有气体扩散层 4、4'时，气体扩散层 4、4'与催化剂层 2、3 合称为电极。

将隔板 5 配置在膜电极接合体 7 的外侧，隔板 5 中形成有作为气体通路 5a 的槽。在阳极侧，通过隔板的槽，供给例如将甲醇或者天然气的燃料变性之后所得的氢气，这种变性通常必须在 250～300℃。由于如果利用此时的排热，就可以供给在高温加湿的高露点的氢气，因此阳极侧要比阴极侧更易有效系统地向系统供给充分加湿的高加湿气体。

固体高分子电解质膜 1 较好为由具有磺酸基的全氟碳聚合物形成，其具有使阳极催化剂层 2 中生成的质子沿膜厚方向向阴极催化剂层 3 选择性通过的作用。另外，固体高分子电解质膜 1 还可以使向阳极供给的氢和向阴极供给的氧不混在一起，因而具有隔膜的功能。作为该具有磺酸基的全氟碳聚合物，较好为，含有基于以 $CF_2=CF-(OCF_2CFX)_m-O_p-(CF_2)_n-SO_3H$ 表示的全氟乙烯基化合物(m 表示 0～3 的整数，n 表示 1～12 的整数，p 表示 0 或者 1，X 表示氟原子或三氟甲基。)的重复单元和基于四氟乙烯的为重复单元的共聚物。

作为上述氟乙烯基化合物的较好示例，可例举下式(i)～(iii)表示的化合物。下式中的 q 表示 1～8 的整数，r 表示 1～8 的整数，t 表示 1～3 的整数。

式 1

$CF_2=CFO(CF_2)_qSO_3H$ …(i)

$CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)O(CF_2)_rSO_3H$ …(ii)

$CF_2=CF(OCF_2CF(CF_3))_tO(CF_2)_2SO_3H$ …(iii)

阳极催化剂层 2 和阴极催化剂层 3 配置在后述气体扩散层 4、4'和固体高分子电解质膜 1 之间。阳极催化剂层 2，例如由铂和钌的合金负载于炭载体的负载催化剂和离子交换树脂构成。阴极催化剂层 3，例如由铂或铂合金负载于炭载体的负载催化剂和离子交换树脂构成。阳极催化剂层 2 和阴极催化剂层 3 是通过调制含有负载催化剂、离子交换树脂和分散介质的催化剂层形成用涂布液，在气体扩散层 4、4'或者固体高分子电解质膜 1 上涂布该涂布液，再干燥形成的。这时，气体扩散层 4、4'或者固体高分子电解质膜 1 具有作为涂布涂布液的基材的功能。此外，也可在另备的基材上涂布上述涂布液干燥形成催化剂层后，再与固体高分子电解质膜 1 层叠通过热压转移到固体高分子电解质膜上。

在此，如果是对于催化剂层形成用涂布液中所含分散介质稳定的膜，即可作为涂布催化剂层形成用涂布液的另备基材使用，可例举，聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二酯、乙烯/四氟乙烯共聚物、四氟乙烯的板材等。

本发明中使用表面OH基、CO基的总量的存在密度小于等于$1.6\times10^{-3}(mmol/m^2)$的催化剂粉末。通常市售的催化剂粉末OH基和CO基的量为$2.2\sim6.0\times10^{-3}(mmol/m^2)$。因此在制造催化剂层时必须进行用来减少催化剂粉末表面的酸性官能团量的催化剂表面处理。在本发明中既可在调制用于形成催化剂层的催化剂层形成用涂布液之前实施该表面处理，也可以在由催化剂层形成用涂布液形成催化剂层之后，作为对催化剂层的处理实施该表面处理。还可以在催化剂层外侧制造膜电极接合体之后作为对膜电极接合体的处理实施该表面处理。或者也可以在对载体炭粉末实施表面处理之后，将铂或铂合金负载于炭载体上。

实施这些表面处理时，较好为使表面处理后的催化剂粉末或炭载体的表面OH基和CO基的总摩尔数小于等于之前的二分之一，更好为小于等于之前的三分之一。

作为上述表面处理的方法，可例举如，在惰性气体中的热处理、经醇的烷氧化处理、经氢气的还原处理、经氢化铝锂、硼氢化钠等还原剂的处理、经硅烷偶联剂的处理、经氟气的处理。通过这些处理，在催化剂粉末的炭载体的表面吸附着的羧基、酚羟基等酸性官能团被除去或变为其它的官能团。

本发明中，由于每单位面积催化剂粉末表面的酸性官能团的量较少，因此对于由氢和氧生成过氧化氢的反应，催化活性较低。结果，如将由本发明方法所得的膜电极接合体组成燃料电池，则在发电时难以生成过氧化氢或过氧化物自由基，即使长时间发电性能也很少劣化。由这些观点来看，以催化剂粉末表面的OH基和CO基的合计官能团的存在密度较小者为好，更好为$0.3\sim1.5\times10^{-3}(mmol/m^2)$。如果小于等于$0.3\times10^{-3}(mmol/m^2)$，则可能存在离子交换树脂和催化剂不能紧密接合的问题。

另外，本发明中的OH基、CO基的存在密度是将由滴定法(H.P.Boehm,Angew Chew,78,617(1966))求得的催化剂表面的官能团量(mmol/g)除以由BET法求得的催化剂的比表面积(m^2/g)而得到的值。上述文献中的方法，是通过酸碱滴定求得的，称量2份0.5g的试样(催化剂粉末)，在其中分别添加50mL的0.5N Na_2CO_3溶液、0.5N NaOH溶液，并在室温静置24小时。这样反应后过滤，通过以甲基橙为指示剂，用0.05N的盐酸返滴定该滤液分别求出OH基、CO基的官能团量。另外，用NaOH溶液测定的CO基是羧基和内酯基。

另外，对于表面处理前后催化剂粉末或者炭载体的OH基和CO基的官能团量的比较，可使用质谱分别测定处理前后的粉末，并进行相对比较。

对于本发明的催化剂粉末，催化剂金属与炭载体的质量比较好为2：8～7：3，

特好为 4：6～6：4。如在该范围内，催化剂层的厚度可变薄，气体的扩散性提高，可得到良好的输出特性。如果催化剂粉末中的催化剂金属的含有比例过少，则可能不足反应必需的催化剂金属的量，催化剂金属的含量如过多，则在炭载体上催化剂金属粒子间易发生凝集，性能反而可能下降。

本发明中，作为载体在负载催化剂中使用的炭材料，可较好使用细孔发达的炭黑、活性炭、纳米碳管、碳纳米角(carbon nanohorn)等各种炭材料。在固体高分子型燃料电池中通常多使用炭黑，作为该炭黑，可例举如槽法炭黑、炉法炭黑、热裂法炭黑、乙炔黑等。另外，作为活性炭，可使用将各种含碳材料炭化，活化处理所得的各种活性炭。

本发明中，较好为将经过用来减少羧基、内酯基、酚羟基等酸性官能团的催化剂表面处理的催化剂粉末、离子交换树脂和分散介质混合，调制催化剂层形成用涂布液。然后如上述使用该涂布液形成催化剂层，作为在此使用的离子交换树脂，从耐久性的观点来看，较好为具有磺酸基的全氟碳聚合物。作为该全氟碳聚合物，可较好使用与构成固体高分子电解质膜 1 的树脂同类的聚合物，可与构成固体高分子电解质膜的树脂相同，也可以与其不同。

作为上述催化剂层形成用的涂布液的涂布方法，可使用利用涂胶机、棒式涂布机(bar coater)、模头涂布机(diecoater)等的方法、丝网印刷法、凹版印刷等。另外，在催化剂层形成用涂布液中，根据需要添加斥水剂、造孔剂、增粘剂、稀释剂等，可提高对电极反应中生成的水的排除性，可维持催化剂自身形状的稳定性，也可改善涂布时的涂布不均、提高涂布稳定性等。

对于负载催化剂金属粒子的炭载体，多环芳香族化合物的网平面构成微晶，这些微晶集合形成 1 次粒子。在该网平面的边缘部分，形成羧基、内酯基、酚羟基等各种官能团。为了在发电时，不易生成自由基，必须使催化剂表面单位面积中羧基、酚羟基等酸性官能团的数量减少。如果不进行减少催化剂表面的酸性官能团的工序，则活性部位就会残留在催化剂表面上，导致在发电时易生成过氧化物自由基，不能长期获得稳定的输出功率。

扩散层 4，4',通常是由炭纸、炭布、石墨毡等具有导电性的多孔板构成的。该气体扩散层 4、4'介于催化剂层和隔板 5 之间。作为上述气体扩散层 4、4'，也较好使用在炭纸、炭布、石墨毡上用含氟树脂进行斥水处理所得的材料等。

在设置有本发明膜·电极接合体的固体高分子型燃料电池中，向阴极供给含氧气的气体，向阳极供给含氢气的气体。具体地讲，例如在膜·电极接合体的两个电

极的外侧配置隔板，隔板中形成有作为气体通路的槽，通过在气体通路中流通气体向膜·电极接合体供给作为燃料的气体，使之发电。隔板除有金属制、炭制的以外，也有石墨和树脂的混合材料所制的，可广泛使用各种导电材料。

以下，用实施例和比较例，详细说明本发明，但本发明不仅限定于此。

〔例 1(实施例)〕

将 2.5g 催化剂(エヌ·イーケムキャット株式会社制，以下称为催化剂 1)在氩气气氛下，于 800℃进行 1 小时的热处理，该催化剂是铂负载在炭载体(比表面积 800m^2/g)上其含量占催化剂总质量的 50％的催化剂。

接着，在该经热处理的催化剂粉末 2.0g 中混入 10.2g 蒸馏水，再在该混合液中混合由 $CF_2=CF_2/CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)O(CF_2)_2SO_3H$ 共聚物(离子交换容量 1.1 毫当量/g 干燥树脂。以下称为共聚物 A)分散于乙醇所得的固体成分浓度为 9 质量％的液体 11.2g。使用均质机(商品名：ポリトロン，キネマチカ株式会社制)混合、粉碎该混合液，制成催化剂层形成用涂布液 a。

使用棒式涂布机在聚丙烯制基材膜上涂布该涂布液 a 后，在 80℃的干燥器内干燥 30 分钟，制成催化剂层 a。另外，通过测定催化剂层 a 形成前的基材单独的质量以及催化剂层 a 形成后的基材膜的质量，计算在催化剂层 a 的表面单位面积中包含的铂量，结果为 0.5mg/cm^2。

作为固体高分子电解质膜，使用由具有磺酸基的全氟碳聚合物形成的厚 30μm 的离子交换膜(商品名为：フレミオン，旭硝子株式会社制，离子交换容量 1.1 毫当量/g 干燥树脂)，在该膜的两侧分别配置在基材上形成的催化剂层 a，通过热压法转帖，形成阳极催化剂层和阴极催化剂层，制成了由固体高分子膜和催化剂层形成的电极面积为 25cm^2 的膜·催化剂层接合体。

在 2 片由厚 350μm 的炭布形成的气体扩散层之间，夹置所得到的膜·催化剂层接合体，制得膜电极接合体。组装成电池，在常压下供给氢气(利用率 70％)/空气(利用率 40％)，并在电池温度为 70℃电流密度为 0.2A/cm^2 的条件下评价固体高分子型燃料电池。阳极侧的露点为 70℃，阴极侧露点为 50℃，向电池中供给均经过加湿的氢气和空气，并测定工作初期的电池电压。结果示于表 1。进一步测定工作开始后，所经过的时间和电池电压的关系(耐久性评价)，结果如表 1 所示。

接着，除将阴极侧的露点变为 70℃以外，在与上述同样条件下测定固体高分子型燃料电池的初期电池电压。结果示于表 2。进一步测定工作开始后，所经过的时间和电池电压的关系(耐久性评价)，结果如表 2 所示。

〔例 2(比较例)〕

除将与例 1 相同的催化剂不经热处理直接使用之外，与例 1 同样调制了催化剂层形成用涂布液 b。用催化剂层形成用涂布液 b 代替催化剂层形成用涂布液 a，与例 1 同样制造催化剂层 b。并与例 1 同样测定催化剂层 b 中含有的每单位面积的铂量，结果为 0.5mg/cm^2。接着，除是用催化剂层 b 构成阳极催化剂层和阴极催化剂层之外，通过与例 1 同样操作，制得电极面积为 25cm^{2}的膜・催化剂层接合体。

使用该膜・催化剂层接合体，与例 1 同样制得膜电极接合体，并与例 1 同样在阴极侧露点不同的 2 种条件下，测定工作初期的电池电压。结果分别示于表 1、2。进一步，与例 1 同样进行持久性的评价，所得结果分别示于表 1、表 2。

〔例 3(实施例)〕

将 5.0g 与例 1 相同的催化剂均一地铺在带有回流冷却器的 500mL 的可分离的三口烧瓶的底部。用氮气将烧瓶内置换之后，添加 100g 的无水乙醇，一边加热回流乙醇，一边实施 4 小时的催化剂表面酸性官能团的乙氧化处理，处理结束后过滤分离催化剂，在氮气气氛下于 120℃干燥，得到催化剂粉末。在 2.0g 这种经乙醇处理的催化剂粉末中混入 10.2g 蒸馏水，再混入 11.2g 共聚物 A 的甲醇分散液。使用均质机(商品名：ポリトロン，キネマチカ株式会社制)混合、粉碎该混合液，制成催化剂层形成用涂布液 c。

用涂布液 c 代替涂布液 a，采用与例 1 相同的方法制造催化剂层 c。催化剂层 c 中含有的每单位面积的铂量为 0.55mg/cm^2。接着，除用催化剂层 c 代替催化剂层 a 构成阳极侧催化剂层和阴极侧催化剂层之外，通过与例 1 同样操作，制得电极面积为 25cm^{2}的膜・催化剂层接合体。

使用该膜・催化剂层接合体，与例 1 同样制得膜电极接合体，并与例 1 同样在阴极侧露点不同的 2 种条件下，测定工作初期的电池电压。结果分别示于表 1、2。进一步，与例 1 同样进行持久性的评价，所得结果分别示于表 1、表 2。

〔例 4(实施例)〕

除热处理温度为 400℃之外，其它与例 1 相同对与例 1 相同的催化剂 1 进行处理，调制得催化剂层形成用涂布液 d。用棒式涂布机将该涂布液 d 涂布在聚丙烯制的基材膜上，并在 80℃的干燥器内干燥 30 分钟制得催化剂层 d。催化剂层 d 中含有的每单位面积的铂量为 0.5mg/cm^2。接着，除用催化剂层 d 构成阳极催化剂层和阴极催化剂层之外，通过与例 1 同样操作，制得电极面积为 25cm^{2}的膜・催化剂层接合体。

使用该膜·催化剂层接合体，与例 1 同样制得膜电极接合体，并与例 1 同样在阴极侧露点不同的 2 种条件下，测定工作初期的电池电压。结果分别示于表 1、2。进一步，与例 1 同样进行持久性的评价，所得结果分别示于表 1、表 2。

〔例 5(实施例)〕

将 5.0g 与例 1 相同的催化剂均一地铺于磁制容器的底部，再放入炉内，用氮气置换炉内气体之后，使温度达到 250℃，向炉内以 10mL/分钟的速度通入氢/氮＝1/9 的混合气体 5 小时。再通过用氮气置换炉内气体，降至常温后取出催化剂粉末，就可得到经氢气还原处理的催化剂粉末。在 2.0g 该催化剂粉末中混入蒸馏水 10.2g，再混入共聚物 A 的乙醇分散液 11.2g，使用均质机(商品名：ポリトロン，キネマチカ株式会社制)混合、粉碎该混合液，制成催化剂层形成用涂布液 e。

除使用涂布液 e 代替涂布液 a 之外，通过与例 1 相同处理，调制得每单位面积的铂量为 0.55mg/cm^2 的催化剂层 e，接着，除用催化剂层 e 代替催化剂层 a 构成阳极侧催化剂层和阴极侧催化剂层之外，通过与例 1 同样操作，制得电极面积为 25cm^2 的膜·催化剂层接合体。

使用该膜·催化剂层接合体，与例 1 同样制得膜电极接合体，并与例 1 同样在阴极侧露点不同的 2 种条件下，测定工作初期的电池电压以及进行持久性的评价，所得结果分别示于表 1、表 2。

〔对催化剂表面官能团量的评价〕

为了确认本发明的催化剂粉末经处理后表面官能团的变化量，对于例 1 热处理后的催化剂粉末和例 2 不经热处理的催化剂粉末，采用滴定法(H.P.Boehm,Angew Chem,78,617(1966))测定催化剂表面的官能团量 N(mmol/g)，用 BET 法测定催化剂的比表面积 S(m^2/g)，再计算官能团的存在密度 d(mmol/m^2)。结果示于表 3。

同样，对于例 3 中经无水乙醇处理的催化剂粉末、例 4 中热处理催化剂粉末，也通过滴定酸性官能团量，测定 BET 比表面积，可同样地求得官能团的存在密度。结果示于表 3。对于例 5 的氢还原处理催化剂粉末，也进行相同的测定，结果示于表 3。

另外，各示例中，制得膜·催化剂层接合体之后，测定催化剂层中所含催化剂粉末的表面官能团的量。测定可按照上述相同方法实施。另外，对催化剂层测定官能团时，基于催化剂层中所含的具有磺酸基的树脂的 OH 基的量也被测定在内。基于磺酸基的官能团的密度可通过树脂的离子交换容量来计算。例如树脂 a 的离子交换容量为 1.1 毫当量/g 干燥树脂时，每 1g 含有 1.1mmol 的磺酸基，因此从实际的

测定量中将这部分扣除即可。

另外，用对催化剂表面的官能团进行醇烷氧化处理时，可通过自动测定滴定曲线来进行表面酸性的定量。具体地讲，在 15mL 0.5mol 的 NaCl 水溶液中分散 0.1g 的试样，求得用 NaOH 滴定直到 pH7 的滴定曲线，即可求得相对于原试样，处理试样的烷氧基被覆率以及没有被烷氧化的残留官能团的数量。

如上述，测定的催化剂层中所含催化剂粉末的 OH 基和 CO 基的量，与表 1 没有显著性差异。

〔催化剂粉末的表面处理前后的表面官能团量的变化〕

为了确认经本发明催化剂粉末的处理，表面官能团量的变化量，对于例 1 的热处理后的催化剂粉末和例 2 的不经热处理的催化剂粉末，使用红外线加热法测定质谱图。使用アルバック理工株式会社 Mila3000 型红外线加热炉以及日本电子株式会社制 JMS-AMII150 型质量分析仪。分别计算 OH 基的峰面积以及 CO 基的峰面积，并以不经热处理的催化剂粉末(例 2)中各自的峰面积作为 100，计算出例 1 中经热处理的催化剂粉末的相对比较值。结果示于表 4。

同样，也测定例 3 中经无水乙醇处理的催化剂粉末、例 4 中热处理催化剂粉末的质谱图，并计算出相对于不经处理的例 2 的催化剂粉末的相对比较值。结果示于表 4。再有，对于例 5 的氢还原处理催化剂粉末也进行相同的处理，结果如表 4 所示。

〔催化剂粉末平均粒径的测定〕

对于例 2 不经热处理的催化剂粉末，利用 X 射线衍射法从铂的(1,1,1)面的峰的半峰宽用 scherrer 式计算平均粒径，结果为 3nm。对例 1 中经热处理的催化剂粉末、例 3 中经无水乙醇处理的催化剂粉末、例 4 中热处理催化剂粉末以及例 5 中经氢还原处理的催化剂粉末，进行相同的测定，它们具有表 4 所示的平均粒径。

表 1

	初期的输出电压(V)	持久性/输出电压(V)	
		500 小时后	2000 小时后
例 1	0.71	0.71	0.70
例 2	0.72	0.63	0.48
例 3	0.73	0.71	0.69
例 4	0.72	0.70	0.68
例 5	0.73	0.71	0.70

表 2

	初期的输出电压(V)	持久性/输出电压(V)	
		500 小时后	2000 小时后
例 1	0.73	0.73	0.71
例 2	0.74	0.65	0.51
例 3	0.75	0.74	0.73
例 4	0.74	0.72	0.70
例 5	0.75	0.74	0.73

表 3

	处理方法	OH 基量 (mmol/g)	CO 基量 (mmol/g)	酸性官能团总量 (mmol/g)	BET 比表面积(m^2/g)	官能团的存在密度 (mmol/m^2) ×1000
例 1	热处理	0.14	0.04	0.18	316	0.57
例 2	不处理	0.56	0.14	0.70	308	2.27
例 3	无水乙醇	0.20	0.04	0.24	300	0.80
例 4	热处理	0.27	0.07	0.34	333	1.02
例 5	氢还原	0.11	0.03	0.14	320	0.44

表 4

	处理方法	OH 基	CO 基	平均粒径(nm)
例 1	热处理	25	22	14
例 2	不处理	100	100	3
例 3	无水乙醇处理	30	25	3
例 4	热处理	45	43	9
例 5	氢还原	20	18	7

产业利用的可能性

使用本发明的制造方法，由于可使催化剂粉末的炭载体表面的羰基、酚羟基等酸性官能团的存在密度减小，因此在催化剂层中催化剂粉末可被离子交换树脂充分覆盖。同时也可得到在发电时具有不易生成自由基的催化剂层的膜电极接合体。因此也可提供即使长时间发电也稳定的固体高分子型燃料电池用膜电极接合体。

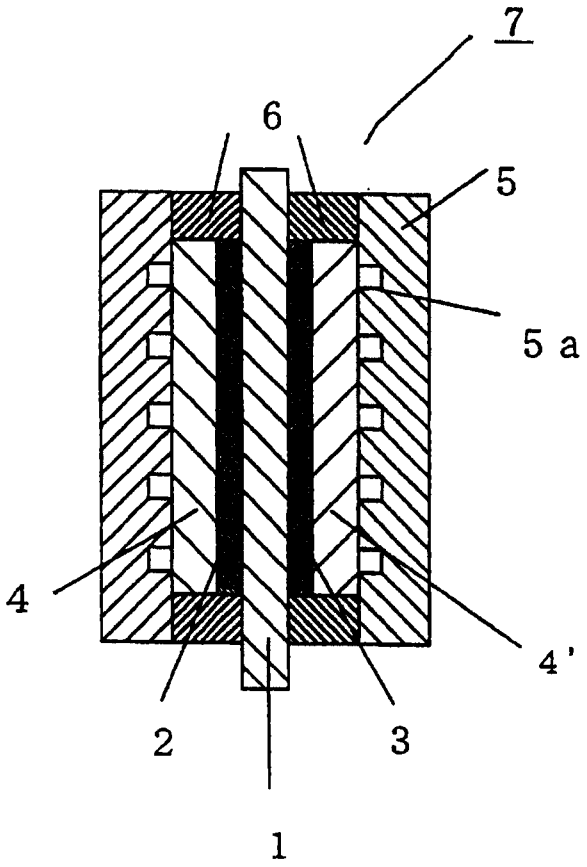


图 1