

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第4093439号
(P4093439)

(45) 発行日 平成20年6月4日 (2008.6.4)

(24) 登録日 平成20年3月14日 (2008.3.14)

(51) Int.Cl.

F I

HO 1 M 4/88 (2006.01)

HO 1 M 8/10 (2006.01)

HO 1 M 4/88 K

HO 1 M 8/10

請求項の数 4 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平11-242132	(73) 特許権者	000005821
(22) 出願日	平成11年8月27日 (1999.8.27)		松下電器産業株式会社
(65) 公開番号	特開2001-68119 (P2001-68119A)		大阪府門真市大字門真1006番地
(43) 公開日	平成13年3月16日 (2001.3.16)	(74) 代理人	100072431
審査請求日	平成18年6月16日 (2006.6.16)		弁理士 石井 和郎
		(72) 発明者	菅原 靖
			大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
		(72) 発明者	行天 久朗
			大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
		(72) 発明者	内田 誠
			大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 高分子電解質型燃料電池用電極の製造法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

触媒粒子を分散させたインクを高分子電解質膜上または多孔質導電性電極基材上に微粒子化して吹き付けることにより多孔質触媒層を形成する工程を有し、

前記微粒子の平均粒子径が10～50 μmであり、
前記インクが、ブタノールまたは酢酸ブチルを含み、
前記インク中で前記触媒粒子が、平均粒子径1～10 μmである凝集体を形成しており、

前記工程において、ブタノールまたは酢酸ブチルの大部分が蒸発するようにインクを高分子電解質膜上または多孔質導電性電極基材上に吹き付ける、高分子電解質型燃料電池用電極の製造法。

【請求項 2】

前記触媒粒子が、貴金属を担持した炭素微粉末を含有する、請求項1記載の高分子電解質型燃料電池用電極の製造法。

【請求項 3】

前記インクが、さらに高分子電解質を含有する、請求項1または2記載の高分子電解質型燃料電池用電極の製造法。

【請求項 4】

前記インクが、さらにフッ素系樹脂で撥水处理をした炭素微粉末を含有する、請求項1～3のいずれかに記載の高分子電解質型燃料電池用電極の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、高分子電解質型燃料電池用電極の製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】

高分子電解質型燃料電池の電極としては、一般に、貴金属を担持した炭素微粉末を多孔質導電性電極基材上に配したものが用いられる。これらの電極は、貴金属を担持した炭素微粉末をイソプロピルアルコールなどの有機溶媒を用いてインク化し、これをスクリーン印刷法や転写法を用いて基材上に配することで形成されるのが一般的である。これとは別に電極触媒粉末をスラリー化して、樹脂製のシート上にドクターブレード法等を用いて配し、電極をシート化して用いる方法もある。

10

【0003】

これらの電極では、電極内でのガス拡散が妨げられないように、予めインク中に造孔材を加え、電極形成後、焼成してミクロな細孔を電極内に形成させるなどの対策がとられている。さらに、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）を担持した炭素粉末等をインク中に混合して、電極の撥水性を高める方法がとられることが多い。また、電極と高分子電解質膜との接合体としては、このようにして作製された電極と高分子電解質膜とをホットプレスなどの方法で接合したものが用いられている。

20

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

従来の電極は、電極形成後、造孔材を取り去る必要がある。しかし、造孔材を取り去るためには、形成した電極を一度焼成するかあるいは洗浄することが必要となり、電極の製造工程がより複雑になる。

【0005】

また、本来触媒層は高分子電解質膜に直接塗布することが、電極反応面積の拡大の観点から有効である。しかし、高分子電解質膜上に電極を印刷法等により形成することは、高分子電解質膜の膨潤性、膜のチャック性の観点から非常に難しい。

【0006】

【課題を解決するための手段】

30

本発明は、触媒粒子を分散させたインクを高分子電解質膜上または多孔質導電性電極基材上に微粒化して吹き付けることにより多孔質触媒層を形成する工程を有し、前記微粒子の平均粒子径が $10 \sim 50 \mu\text{m}$ であり、前記インクが、ブタノールまたは酢酸ブチルを含み、前記インク中で前記触媒粒子が、平均粒子径 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ である凝集体を形成しており、前記工程において、ブタノールまたは酢酸ブチルの大部分が蒸発するようにインクを高分子電解質膜上または多孔質導電性電極基材上に吹き付ける、高分子電解質型燃料電池用電極の製造法に関する。

【0007】

前記多孔質触媒層は、触媒粒子を分散させたインクを高分子電解質膜上または多孔質導電性電極基材上にスプレー塗布して形成することが好ましい。

40

【0008】

前記触媒粒子を分散させたインクは、貴金属を担持した炭素微粉末、貴金属を担持した炭素微粉末と高分子電解質、または貴金属を担持した炭素微粉末と高分子電解質とフッ素系樹脂で撥水处理をした炭素微粉末とを含有することが好ましい。

【0010】

【発明の実施の形態】

本発明の高分子電解質型燃料電池の電極は、高分子電解質膜の少なくとも一方の面または多孔質導電性電極基材上に形成された多孔質触媒層を具備する。前記多孔質触媒層中には、従来の電極が有する触媒層に比べ、多くの微細な孔が存在する。このため、電極反応面積が拡大され、ガスの拡散が容易となる。微細な孔の好ましい平均直径は $0.04 \sim 1 \mu$

50

mであり、触媒層の好ましい比容積は $0.04 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上、好ましくは $0.06 \text{ cm}^3/\text{g}$ 以上である。

【0011】

前記多孔質触媒層は、触媒粒子を分散させたインクを微粒子化して吹き付けることにより、高分子電解質膜上または多孔質導電性電極基材上に直接形成されることが好ましい。このときインクを平均粒子径 $10 \sim 50 \mu\text{m}$ に微粒子化して被付着面上に付着させる。

【0012】

インクを微粒子化する好ましい方法としては、インクを高分子電解質膜上または多孔質導電性電極基材上にスプレー塗布する方法が挙げられる。前記工程では、例えばスプレーノズルから触媒粒子を分散させたインクが任意の圧力で噴射される。噴射されたインクは微粒子化されているため、高分子電解質膜上または多孔質導電性電極基材上にインクが付着する前に溶剤の大部分が蒸発する。そのため、被付着面上に触媒粒子が堆積するように付着して多孔質触媒層が形成される。また、高分子電解質膜を溶剤で膨潤させることなく直接高分子電解質膜上に多孔質触媒層を形成することが可能になり、高分子電解質膜と多孔質触媒層との接合性を強くすることができる。

【0013】

スプレー塗布の条件は、溶剤の種類などによって異なるため一概にはいえないが、好適な条件は、ノズル孔径 $0.5 \sim 2 \text{ mm}$ 、霧化圧力（ノズルからの噴射圧力） $0.5 \sim 3 \text{ kgf/cm}^2$ 、ノズル高さ（被付着面とノズルとの距離） $5 \sim 30 \text{ cm}$ である。また、前記工程に用いられるインク中での触媒粒子（数個の触媒粒子とインクに混合されている高分子電解質などが絡み合っている粒子）の好ましい平均粒子径は $1 \sim 10 \mu\text{m}$ であり、インク中での触媒粒子の好ましい含有比率は $1 \sim 7$ 重量%、固形分の好ましい含有比率は $5 \sim 20$ 重量%である。また、インクの粘度は 50 P 以下が好ましい。

【0014】

触媒粒子としては、例えば貴金属を担持した炭素微粉末が好ましく用いられる。触媒粒子を分散させたインクには、触媒粒子の他に、高分子電解質、フッ素系樹脂で撥水処理した炭素微粉末、撥水剤、高分子電解質などを一緒に含有させることもできる。

【0015】

溶剤としては、噴射により気化し易い点などから、少なくともブタノールまたは酢酸ブチルを用いる。

【0016】

高分子電解質膜としては、Du Pont社製のNafion膜に代表されるパーフルオロスルホン酸膜、ヘキスト社製の炭化水素系膜などが好ましく用いられ、多孔質導電性電極基材としては、カーボンペーパー、カーボンクロス、カーボン-PTFE複合シート（カーボンとPTFEを練り合わせてシート化したもの）などが好ましく用いられ、撥水剤としては、PTFEなどのフッ素系樹脂が好ましく用いられる。

【0017】

本発明に用いられる各電極にガスを供給する流路を形成した導電性セパレータとしては、電極面に沿ってガスを供給できるものであれば従来から一般に用いられているものを特に限定なく用いることができる。また、前記電極とセパレータとを積層して得られる高分子電解質型燃料電池の形状等にも特に限定はない。

【0018】

【実施例】

次に、実施例に基づいて本発明を具体的に説明する。

【0019】

《実施例1》

25重量%白金担持カーボン粉末（平均粒子径 $100 \sim 500 \text{ nm}$ ）20g、Nafion溶液（樹脂成分5重量%、米国アルドリッチ社製）225g、溶剤としてブタノール250gおよび市販の界面活性剤（日本サーファクタント工業製のNP-10）数滴からなる混合物を、ボールミル法により混合し、触媒粒子を分散させたインクを調製した。得ら

10

20

30

40

50

れたインクを図1に示すようなスプレー塗工装置を用いて高分子電解質膜であるNafion膜（Du Pont製のNafion112）に、ノズル孔径0.5～2mm、霧化圧力0.5～3kgf/cm²、ノズル高さ5～30cmの条件でインクが平均粒子径10～50μmに微粒子化されるようにスプレー塗布して多孔質触媒層を形成し、高分子電解質膜のもう一方の面にも同様に多孔質触媒層を形成した。

【0020】

図1中、容器1にはインクが入れられ、攪拌羽根にて常時攪拌される。容器1中のインクはポンプ2によりスプレーノズル3に圧入される。スプレーノズル3から噴射されなかったインクは容器1に循環回収される。スプレーノズル3は2個のアクチュエーターにより任意の速度で2次元的に走査することが可能である。高分子電解質膜4の上には60mm角にカットされたマスキング用の枠5が配置されており、この上をスプレーノズル3がインクを微粒子化しながら移動する。

10

【0021】

両面に多孔質触媒層を形成した高分子電解質膜を、予めND-1溶液（ダイキン工業製のフッ素樹脂系撥水剤の分散液）中に浸漬後焼成する撥水处理を施し、形成された触媒層と同サイズにカットした膜厚360μmのカーボンペーパー（東レ製）で挟み、これを単電池用の電流－電圧特性測定装置にセットし、単電池を構成した。前記単電池の燃料極に水素ガスを、空気極に空気を流し、電池温度を80℃、燃料利用率を90%、空気利用率を30%に設定し、水素ガスは75℃、空気は65℃の露点になるようにガスを加湿した。得られた電池の電流－電圧特性を図2に示す。

20

【0022】

《比較例1》

実施例1で用いたのと同じインクを用いて従来から一般に行われているスクリーン印刷法により触媒層を形成した。スクリーン印刷法を用いる場合、高分子電解質膜上に印刷することは困難であるため、従来通り、前記と同じ撥水处理を施したカーボンペーパー上にインクを印刷して電極を作成した。ここでは、100メッシュのスクリーンを用いた。印刷後、電極を80℃で十分に乾燥させて溶剤を取り除いた後、2枚の電極で高分子電解質膜を挟み、実施例1と同様の単電池を構成し、同様の操作を行った。得られた電池の電流－電圧特性を図2に示す。

30

【0023】

《実施例2》

高分子電解質膜の代わりに撥水处理を施したカーボンペーパー上にインクをスプレー塗布して多孔質触媒層を形成したこと以外は、実施例1と同様の操作を行った。得られた電池の電流－電圧特性を、比較例1の結果とともに図3に示す。

【0024】

図2および図3は、本発明に係る多孔質触媒層を備えた電極を用いた電池の特性の方が、スクリーン印刷法により作成した電極を用いた電池よりも優れていることを示している。

【0025】

実施例2で得られた電極の断面および比較例1で得られた電極の断面を走査型電子顕微鏡（SEM）により観察したところ、前者の電極では、ガスの拡散が容易に行える微細な孔が触媒層全体に形成されていることが確認された。一方、後者の電極では、カーボンペーパー上に触媒層が緻密に形成されており、微細な孔が少なく、しかも電極全体に均一に形成されていないことが分かった。図4にカーボンペーパー上にスプレー塗布により形成された多孔質触媒層の断面の模式図を、図5にカーボンペーパー上にスクリーン印刷法により形成された触媒層の断面の模式図を示す。

40

【0026】

図4および図5中、13は微細な孔、14は触媒層、15はカーボンペーパーを表す。インクを微粒子化して電極を作成した場合には、図4に示すように、触媒層中にガスの拡散が容易に行える微細な孔13が電極全体に形成されており、電極構造としては最適である。これに対し、スクリーン印刷法により電極を作成した場合には、図5に示すように、触

50

媒層がカーボンペーパー上に緻密に形成されており、微細な孔 1 3 が少なく、電極全体に形成されていない。これらのことは、触媒粒子を分散させたインクを高分子電解質膜上あるいはカーボンペーパー上にスプレー塗布して作成した電極は、従来のスクリーン印刷法により作成した電極に比べて構造的にも性能的にも優れていることを示している。

【0027】

【発明の効果】

本発明の高分子電解質型燃料電池の電極が具備する多孔質触媒層中には、従来の電極が有する触媒層に比べ、多くの微細な孔が存在するため、電極反応面積が拡大され、ガスの拡散が容易となる。特に、触媒粒子を含有するインクを高分子電解質膜または多孔質導電性電極基材にスプレー塗布する場合には、高分子電解質あるいは多孔質導電性電極基材にインクが付着する前にインク中の溶剤の大部分が蒸発しやすい。したがって高分子電解質あるいは多孔質導電性電極基材上でインクの微粒子が広がりにくく、触媒粒子が堆積するように付着して多孔質触媒層が形成され、ガス拡散性の高い電極を得ることができる。また、溶剤の大部分が蒸発するため、高分子電解質膜を膨潤させることがなく、高分子電解質膜と触媒層との接合性が強くなる。

10

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の高分子電解質型燃料電池用電極を製造する際に用いるスプレー塗工装置の一例を示す概念図である。

【図2】実施例1および比較例1で製造した単電池の電流－電圧特性を示す図である。

【図3】実施例2および比較例1で製造した単電池の電流－電圧特性を示す図である。

20

【図4】カーボンペーパー上にスプレー塗布により形成された多孔質触媒層の断面の模式図である。

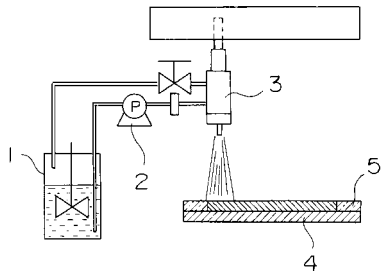
【図5】カーボンペーパー上にスクリーン印刷法により形成された触媒層の断面の模式図である。

【符号の説明】

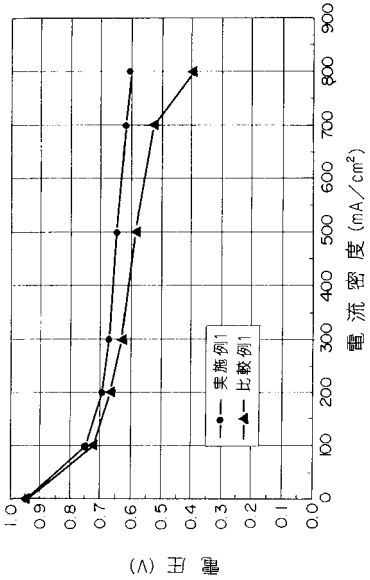
- 1 容器
- 2 ポンプ
- 3 スプレーノズル
- 4 高分子電解質膜
- 5 マスキング用の枠
- 1 3 孔
- 1 4 触媒層
- 1 5 カーボンペーパー

30

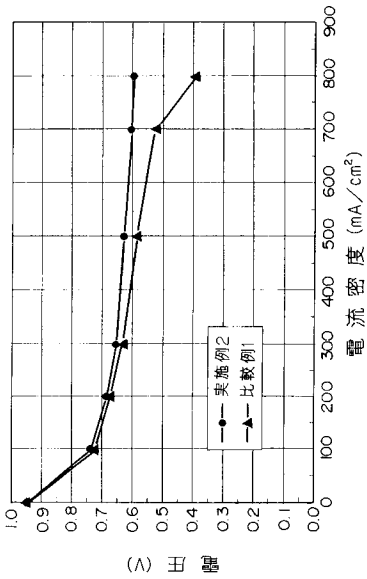
【図 1】



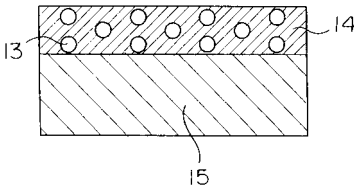
【図 2】



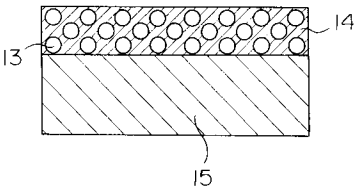
【図 3】



【図 5】



【図 4】



フロントページの続き

- (72)発明者 安本 栄一
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
- (72)発明者 神原 輝壽
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
- (72)発明者 森田 純司
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

審査官 守安 太郎

- (56)参考文献 特開平08-130020 (JP, A)
特表平09-501541 (JP, A)
特開平11-144751 (JP, A)
特開平09-283154 (JP, A)
特開平10-003929 (JP, A)
特開平10-241703 (JP, A)
特表平09-501535 (JP, A)
実表平10-507305 (JP, U)
特表2003-500822 (JP, A)
特開2001-038268 (JP, A)
特開平05-182671 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/86-4/96

H01M 8/02