

(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2007-200770
(P2007-200770A)

(43) 公開日 平成19年8月9日(2007.8.9)

(51) Int. Cl.	F I			テーマコード (参考)
HO 1 M 4/86 (2006.01)	HO 1 M 4/86	B	4 J 0 0 2	
HO 1 M 8/02 (2006.01)	HO 1 M 8/02	E	5 G 3 0 1	
HO 1 M 8/10 (2006.01)	HO 1 M 8/10		5 H 0 1 8	
CO 8 L 101/02 (2006.01)	CO 8 L 101/02		5 H 0 2 6	
HO 1 B 1/06 (2006.01)	HO 1 B 1/06	A		

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号	特願2006-19445 (P2006-19445)	(71) 出願人	000000941 株式会社カネカ 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
(22) 出願日	平成18年1月27日 (2006.1.27)	(72) 発明者	澤田 裕樹 大阪府摂津市鳥飼西5-2-23
(出願人による申告) 国等の委託研究の成果に係る特許出願 (平成17年度独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構固体高分子形燃料電池実用化戦略的技術開発委託研究、産業活力再生特別措置法第30条の適用を受ける特許出願)		(72) 発明者	黒松 秀寿 大阪府摂津市鳥飼西5-5-35
		Fターム(参考)	4J002 AA031 BB101 BB261 BB271 BC001 BP011 DA036 DA086 DA116 FB296 FD116 FD206 GQ00 5G301 CD01 CE01 5H018 AA06 AS01 AS02 BB01 BB03 BB06 BB08 BB11 BB12 BB13 DD06 DD08 EE05 EE17 HH05 5H026 AA06 CX04 EE18 HH05

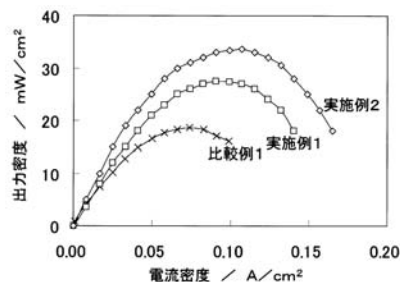
(54) 【発明の名称】 燃料電池用触媒層形成材料、それを用いた高分子電解質膜／電極接合体、およびそれを備えた燃料電池

(57) 【要約】

【課題】 直接メタノール形燃料電池の製作に用いられる触媒層形成材料には、パーフルオロ酸系の高分子電解質あるいは非フッ素系炭化水素系高分子電解質が含まれている。しかしながら、従来の非フッ素系炭化水素系高分子電解質は、非フッ素系炭化水素系高分子電解質膜以外の高分子電解質膜への適用が困難であった。さらに、前記高分子電解質は、メタノールに対する高分子電解質の膨潤の抑制が不十分であった。このことによって、前記高分子電解質を含む触媒層形成材料を用いた直接メタノール形燃料電池の発電特性は十分なものではなかった。

【解決手段】 直接メタノール形燃料電池の製作に用いられる触媒層形成材料に、少なくともスチレン系熱可塑性エラストマーにプロトン伝導性基が結合している高分子を含む高分子電解質を用いる。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

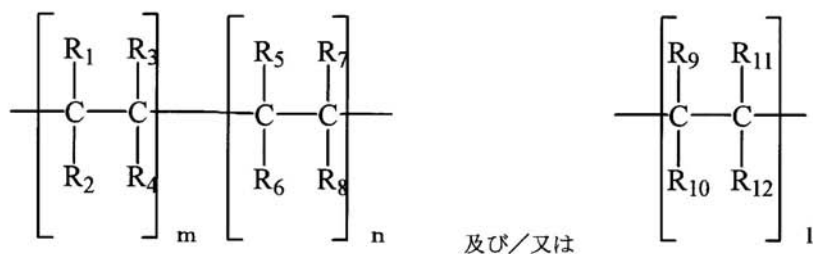
【請求項 1】

少なくとも燃料電池用触媒と高分子電解質とを含む触媒層形成材料であって、前記高分子電解質が、少なくともスチレン系熱可塑性エラストマーにプロトン伝導性基が結合している高分子を含むことを特徴とする触媒層形成材料。

【請求項 2】

前記スチレン系熱可塑性エラストマーの、スチレン骨格を有さない単量体成分の化学構造式が、下記式

【化 1】



10

(式中、 $R_1 \sim R_{12}$ は、H、低級アルキル基、および低級フルオロアルキル基からなる群から選択されるいずれか1つであり、また $R_1 \sim R_{12}$ は互いに独立で、同一であっても異なるようになっていても良い。なお、式中、 l, m, n は0以上である。)

20

で表されることを特徴とする、請求項1記載の触媒層形成材料。

【請求項 3】

前記スチレン系熱可塑性エラストマーの高分子主鎖を形成する単量体成分の比率において、スチレン骨格を有する単量体成分が10モル%以上90モル%以下であることを特徴とする請求項1～2のいずれかに記載の触媒層形成材料。

【請求項 4】

前記プロトン伝導性基が、スルホン酸基を含むことを特徴とする、請求項1～3のいずれかに記載の触媒層形成材料。

【請求項 5】

高分子電解質膜、前記膜の両側に配置された触媒層、および前記触媒層の両側に配置された拡散層を含む高分子電解質膜/電極接合体であって、前記触媒層が請求項1～4のいずれかに記載の材料を含むことを特徴とする高分子電解質膜/電極接合。

30

【請求項 6】

アノード側の触媒層が、請求項1～4のいずれかに記載の触媒層形成材料を含むことを特徴する、請求項5記載の高分子電解質膜/電極接合体。

【請求項 7】

請求項1～6のいずれかに記載の高分子電解質膜/電極接合体を備えた燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

40

【0001】

燃料電池用触媒層形成材料、それを用いた高分子電解質膜/電極接合体、およびそれを備えた燃料電池に関する。

【背景技術】

【0002】

スルホン酸基などのプロトン伝導性置換基を含有する高分子電解質は、燃料電池、湿度センサー、ガスセンサー、エレクトロクロミック表示素子などの電気化学素子の原料として使用される。これらの中でも、燃料電池は、新エネルギー技術の柱の一つとして期待されている。プロトン伝導性置換基を有する高分子電解質を使用する固体高分子形燃料電池は、低温における作動、小型軽量化が可能などの特徴から、自動車などの移動体、家庭用

50

コンジェネレーションシステム、および民間用小型携帯機器などへの適用が検討されている。特にメタノールを直接燃料に使用する直接メタノール形燃料電池は、単純な構造と燃料供給やメンテナンスの容易さ、さらには、あるいは、また、高エネルギー密度などの特徴を有し、リチウムイオン二次電池代替として、携帯電話やノート型パソコンなどの民間用小型携帯機器への応用が期待されている。

【0003】

固体高分子形燃料電池に使用されるプロトン伝導性高分子電解質としてはナフィオン（登録商標）（Nafion）に代表されるパーフルオロカーボンスルホン酸系高分子電解質が広く検討されている。パーフルオロカーボンスルホン酸系高分子電解質は、高いプロトン伝導度を有し、耐酸性、耐酸化性などの化学的安定性に優れている。しかしながら、使用原料が高く、複雑な製造工程を経るため、非常に高価であるという欠点がある。さらにメタノールなどの水素含有液体などに膨潤するので、発電特性が低下する。したがって、前記高分子電解質は、直接メタノール形燃料電池の高分子電解質として用いるのが困難である。また、その高分子電解質を高分子電解質膜として用いる場合は、発電時にクロソオーバーによる燃料の消失が懸念される。

10

【0004】

このような背景から、プロトン伝導性高分子電解質として、比較的に優れる非フッ素系炭化水素系プロトン伝導性高分子電解質を用いることが検討されている（特許文献1）。しかしながら、その高分子電解質を用いた直接メタノール形燃料電池の発電特性は十分なものではなかった。

20

【特許文献1】特開2002-164055号公報。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

特許文献1の従来技術では、例えば非フッ素系炭化水素系高分子電解質膜以外の高分子電解質膜への適用が困難であるという課題があった。本発明は、従来技術が有する上記課題に鑑みてなされるものであり、固体高分子形燃料電池、直接メタノール形燃料電池の構成材料として有用な、非フッ素系炭化水素系高分子電解質膜以外の高分子電解質膜に適用可能であるプロトン伝導性高分子電解質材料を提供することである。

【課題を解決するための手段】

30

【0006】

(1)本発明の第1は、少なくとも燃料電池用触媒と高分子電解質とを含む触媒層形成材料であって、前記高分子電解質が、少なくともスチレン系熱可塑性エラストマーにプロトン伝導性基が結合している高分子を含むことを特徴とする触媒層形成材料、である。

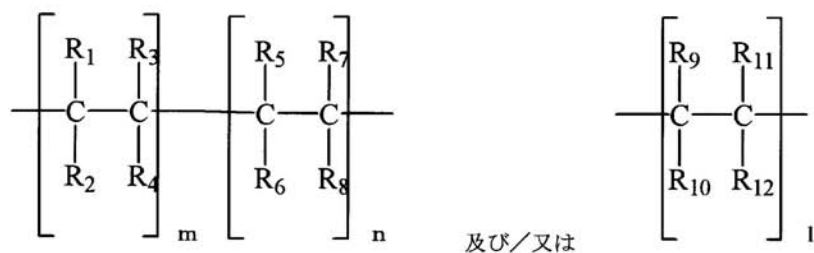
【0007】

(2)本発明の第2は、前記スチレン系熱可塑性エラストマーの、スチレン骨格を有さない単量体成分の化学構造式が、下記式

40

【0008】

【化 2】



10

(式中、 $R_1 \sim R_{12}$ は、H、低級アルキル基、および低級フルオロアルキル基からなる群から選択されるいずれか1つであり、また $R_1 \sim R_{12}$ は互いに独立で、同一であっても異なっても良い。なお、式中、 l, m, n は0以上である。)

で表されることを特徴とする(1)記載の触媒層形成材料、
である。

【0009】

(3)本発明の第3は、
前記スチレン系熱可塑性エラストマーの高分子主鎖を形成する単量体成分の比率において、スチレン骨格を有する単量体成分が10モル%以上90モル%以下であることを特徴とする(1)~(2)のいずれかに記載の触媒層形成材料、
である。

20

【0010】

(4)本発明の第4は、
前記プロトン伝導性基が、スルホン酸基を含むことを特徴とする、(1)~(3)のいずれかに記載の触媒層形成材料、
である。

【0011】

(5)本発明の第5は、
高分子電解質膜、前記膜の両側に配置された触媒層、および前記触媒層の両側に配置された拡散層を含む高分子電解質膜/電極接合体であって、前記触媒層が(1)~(4)のいずれかに記載の材料を含むことを特徴とする高分子電解質膜/電極接合、
である。

30

【0012】

(6)本発明の第6は、
アノード側の触媒層が、(1)~(4)のいずれかに記載の触媒層形成材料を含むことを特徴する、(5)記載の高分子電解質膜/電極接合体、
である。

【0013】

(7)本発明の第7は、
(1)~(6)のいずれかに記載の高分子電解質膜/電極接合体を備えた燃料電池、
である。

40

【発明の効果】

【0014】

本発明によれば、特許文献1の従来技術の課題である、非フッ素系炭化水素系高分子電解質膜以外の高分子電解質膜に適用することができる。

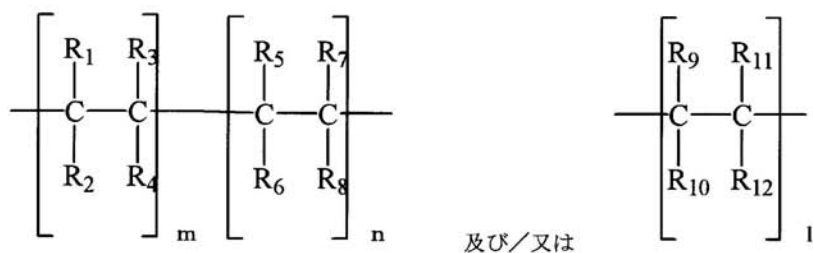
【0015】

本発明によれば、高分子電解質が、少なくともプロトン伝導性基とスチレン系熱可塑性エラストマーとを含むので、非フッ素系炭化水素系高分子電解質膜以外の高分子電解質膜に適用することができる。また、前記高分子電解質は、下記式

【0016】

50

【化3】



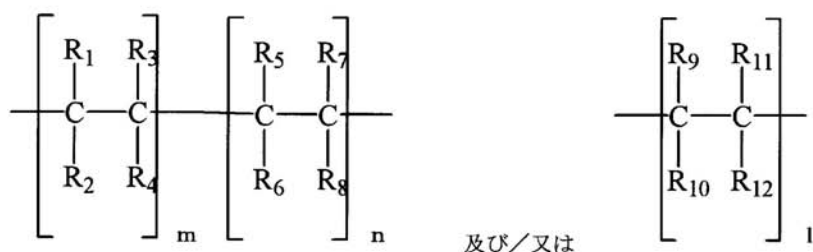
10

(式中、 $R_1 \sim R_{12}$ は、H、低級アルキル基、および低級フルオロアルキル基からなる群から選択されるいずれか1つであり、また $R_1 \sim R_{12}$ は互いに独立で、同一であっても異なっても良い。なお、式中、 l, m, n は0以上である。)

で表される単量体成分を含むので、メタノールに対する高分子電解質の膨潤を抑制することができる。また、前記高分子電解質が、下記式

【0017】

【化4】



20

(式中、 $R_1 \sim R_{12}$ は、H、低級アルキル基、および低級フルオロアルキル基からなる群から選択されるいずれか1つであり、また $R_1 \sim R_{12}$ は互いに独立で、同一であっても異なっても良い。なお、式中、 l, m, n は0以上である。)

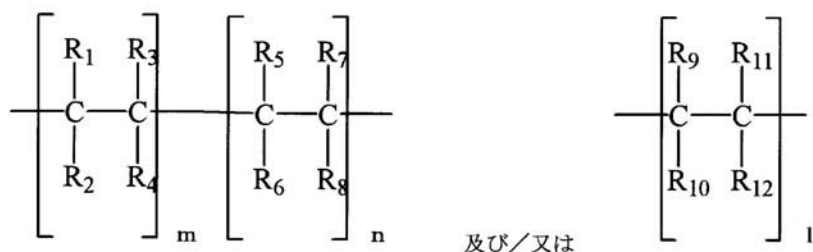
で表される単量体成分を含むので、高分子電解質の自己支持性を向上することができる。また、前記高分子電解質が、

30

下記式

【0018】

【化5】



40

(式中、 $R_1 \sim R_{12}$ は、H、低級アルキル基、および低級フルオロアルキル基からなる群から選択されるいずれか1つであり、また $R_1 \sim R_{12}$ は互いに独立で、同一であっても異なっても良い。なお、式中、 l, m, n は0以上である。)

で表される単量体成分を含むので、高分子電解質の設計の自由度を向上させることができる。

【0019】

本発明によれば、高分子電解質が、少なくともプロトン伝導性基とスチレン系熱可塑性

50

エラストマーとを含むので、メタノールに対する高分子電解質の膨潤を抑制することができる。

【0020】

本発明によれば、前記高分子電解質の高分子主鎖を形成するスチレン骨格を有する単量体成分が10モル%以上90モル%以下であるので、非フッ素系炭化水素系高分子電解質膜以外の高分子電解質膜に適用することができる。また、前記高分子電解質の高分子主鎖を形成するスチレン骨格を有する単量体成分が10モル%以上90モル%以下であるので、メタノールに対する高分子電解質の膨潤を抑制することができる。また、前記高分子電解質の高分子主鎖を形成するスチレン骨格を有する単量体成分が10モル%以上90モル%以下であるので、高分子電解質の自己支持性を向上することができる。また、前記高分子電解質の高分子主鎖を形成するスチレン骨格を有する単量体成分が10モル%以上90モル%以下であるので、高分子電解質の設計の自由度を向上させることができる。

10

【0021】

本発明によれば、高分子電解質膜、前記膜の両側に配置された触媒層、および前記触媒層の両側に配置された拡散層を含む高分子電解質膜/電極接合体に含まれる触媒層に、前記高分子電解質が含まれることによって、前記高分子電解質膜/電極接合体に含まれる高分子電解質膜は、非フッ素系炭化水素系高分子電解質膜以外の高分子電解質膜を用いることができる。また、前記高分子電解質膜、前記膜の両側に配置された触媒層、および前記触媒層の両側に配置された拡散層を含む高分子電解質膜/電極接合体に含まれる触媒層に、前記高分子電解質が含まれることによって、メタノールによる触媒層内の高分子電解質の膨潤を抑制することができるので、前記接合体を用いた燃料電池の発電特性を向上させることができる。

20

【0022】

本発明によれば、前記高分子電解質膜/電極接合体のアノード側に含まれる触媒層に前記高分子電解質が含まれることによって、メタノールによる触媒層内のアノード側の高分子電解質の膨潤を抑制することができるので、前記接合体を用いた燃料電池の発電特性を向上させることができる。

【0023】

本発明の高分子電解質を燃料電池用触媒層形成材料、その材料を用いた高分子電解質膜/電極接合体、およびその接合体を備えた燃料電池に用いることによって、高分子電解質の膨潤を抑制することができるので、本発明の燃料電池は、従来の燃料電池と比べて発電特性が向上した。

30

【発明を実施するための最良の形態】

【0024】

本発明の触媒層形成材料とは、少なくとも前記高分子電解質と前記燃料電池用触媒とを含む混合物である。

【0025】

本発明の触媒層形成材料は、上記の混合物に加えてさらに、前記触媒層形成材料に含まれる高分子電解質あるいは燃料電池用触媒の分散状態を向上させるために、前記触媒層形成材料に分散剤が含まれてもよい。前記分散剤は、特に限定されず、例えばC1-6アルコール(炭素数が、1, 2, 3, 4, 5, 6のいずれかであるアルコール)、グリセリン、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチルカーボネート、エチレンカルバメート、プロピレンカルバメート、ブチレンカルバメート、アセトン、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、1-メチル-2-ピロリドン、ジフルオロベンゼン、スルホラン、あるいは一般的な界面活性剤を単独あるいは混合して用いることができる。またその材料を用いた燃料電池の性能を向上させるために、撥水剤を加えてもよい。また、分散剤に加えてさらに、その材料を用いた燃料電池の性能を向上させるために、撥水剤を加えてもよい。その撥水剤は特に限定されずポリテトラフルオロエチレン、あるいはポリフルオロエチレンとポリフルオロプロピレンとの共重合体などを用いることができる。

40

【0026】

50

本発明の触媒層形成材料とは、少なくとも前記高分子電解質と前記燃料電池用触媒とを含む混合物であるが、前記混合物の形態は特に限定されず、固体の混合物、あるいは混合分散液であってもよいし混合溶液であってもよい。とくに、混合分散液あるいは混合溶液の場合は、取り扱いが容易であることから好ましい。前記触媒層形成材料の製作方法は、一般的なものが用いられ特に限定されないが、スターラー等を用いて混合する方法、ボールミル等で混合する方法、回転子を用いて混合する方法、超高压で噴射することによって混合する方法、あるいはホモジナイザーを用いて混合する方法などいずれか1つ以上の方法を用いることができる。

【0027】

本発明の材料で用いる高分子電解質の形態は、特に限定されず、任意の溶媒で溶解あるいは分散させた高分子電解質溶液あるいは高分子電解質分散液であることは、取り扱いが容易であるので好ましい。その高分子電解質の濃度は、1wt%以上、90wt%以下であることが好ましく、さらに1wt%以上、75wt%以下であることがより好ましく、とくに、1wt%以上、50wt%以下であることは取り扱いが容易であることから好ましい。1wt%未満では、触媒層形成材料の粘度が小さいので、触媒層の形成が困難であり、90wt%より大きい場合では、触媒層形成材料の粘度が大きいため、触媒層の形成が困難である傾向がある。前記高分子電解質を溶解させる溶液としては、特に限定されないが、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、1-メチル-2-ピロリドン、テトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、クロロホルム、塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン、シクロヘキサン、ヘキサン、あるいはエーテル等の溶媒の1または2以上で溶解あるいは分散させることが好ましい。

【0028】

本発明で用いる高分子電解質は、少なくともスチレン系熱可塑性エラストマーにプロトン伝導性基が結合している高分子を含む高分子電解質である。本発明に用いる、少なくともスチレン系熱可塑性エラストマーにプロトン伝導性基が結合している高分子を含む高分子電解質は、高分子電解質膜/電極接合体に含まれる高分子電解質膜が非フッ素系炭化水素系高分子電解質膜以外的高分子電解質膜に適用できるものが好ましい。また、本発明に用いる、少なくともスチレン系熱可塑性エラストマーにプロトン伝導性基が結合している高分子を含む高分子電解質は、メタノール等の溶液に対する膨潤を抑制できるもの、高分子電解質の自己支持性を向上することができるもの、あるいは高分子電解質の設計の自由度を向上させることができるものが好ましい。

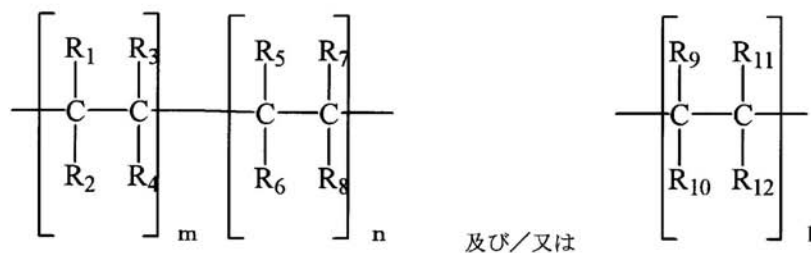
【0029】

本発明で用いる、少なくともスチレン系熱可塑性エラストマーにプロトン伝導性基が結合している高分子を含む高分子電解質は、その構造単位のスチレン骨格を有さない単量体成分の化学構造式が、

下記式

【0030】

【化6】



(式中、 $R_1 \sim R_{12}$ は、H、低級アルキル基、および低級フルオロアルキル基からなる群から選択されるいずれか1つであり、また $R_1 \sim R_{12}$ は互いに独立で、同一であっても異

10

20

30

40

50

なっている。なお、式中、 l 、 m 、 n は0以上である。)

で繰り返される単位を構成成分とする高分子化合物を列挙することができる。これらは単独または2種類以上混合して用いても良いし、あらゆる比率のランダムあるいはブロック共重合体等のブロック共重合体が制限なく採用される。前記重合体は特に制限されるものではないが工業的に入手しやすいためにトリブロック重合体が好ましい。前記スチレン系熱可塑性エラストマーとしては、特に限定されないが、例えばポリスチレン-ポリ(エチレン-ブチレン)-ポリスチレントリブロック共重合体(SEBS)、ポリスチレン-ポリ(エチレン-プロピレン)-ポリスチレントリブロック共重合体(SEPS)、ポリスチレン-ポリイソブチレン-ポリスチレントリブロック共重合体(SIBS)、ポリスチレン-ポリブタジエン-ポリスチレントリブロック共重合体(SBS)、ポリスチレン-ポリイソブレン-ポリスチレン(SIS)トリブロック共重合体、ポリスチレン-ポリ(エチレン-プロピレン)重合体(SEP)、ポリスチレン-ポリ(エチレン-エチレン-プロピレン)-ポリスチレン重合体(SEEPS)などが例示される。特に接着性の観点からポリスチレン-ポリ(エチレン-ブチレン)-ポリスチレントリブロック共重合体(SEBS)、ポリスチレン-ポリ(エチレン-プロピレン)-ポリスチレントリブロック共重合体(SEPS)、ポリスチレン-ポリイソブチレン-ポリエチレントリブロック共重合体(SIBS)が好ましい。

10

【0031】

なお、前記の低級アルキル基において、アルキル基は低級である限りにおいては一般的なものが用いられるが、直鎖である場合には、好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、あるいはペンチル基などで例示され、分岐した場合には、好ましくは2-メチルプロピル基、2-エチルプロピル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基などが例示される。

20

【0032】

なお、前記の低級フルオロアルキル基において、アルキル基の部分は低級である限りにおいては一般的なものが用いられるが、直鎖である場合には、好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、あるいはペンチル基などの少なくとも一部がフッ素基で置換された官能基で例示され、分岐した場合には、好ましくは2-メチルプロピル基、2-エチルプロピル基、2-メチルブチル基、3-メチルブチル基などの少なくとも一部がフッ素基で置換された官能基で例示される。

30

【0033】

本発明のスチレン系熱可塑性エラストマーは、芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物とを、アニオン重合、カチオン重合、配位重合、リビング重合、あるいはラジカル重合等の一般的な公知の方法によってブロック共重合したものが特に制限なく採用される。これら製造条件は一般的なものが使用可能で特に限定されるものではないが、リビングラジカル重合によって製造されたものが好適に使用される。

【0034】

本発明で用いる、少なくともスチレン系熱可塑性エラストマーにプロトン伝導性基が結合している高分子を含む高分子電解質のプロトン伝導性基は、特に限定されないが、スチレン骨格、あるいはスチレン骨格を有さない単量体成分に含まれてもよい。

40

【0035】

本発明に用いる少なくともスチレン系熱可塑性エラストマーにプロトン伝導性基が結合している高分子を含む高分子電解質のプロトン伝導性基は、特に限定されず、スルホン酸基、カルボン酸基、りん酸基、あるいはフェノール性水酸基などが例示される。これらは、単独、あるいは複数用いても良い。特にプロトン伝導性置換基の導入のしやすさや得られるプロトン伝導性高分子電解質のプロトン伝導性などを考慮するとスルホン酸基であることが好ましい。前記プロトン伝導性置換基の含有量に由来するプロトン伝導性高分子電解質のイオン交換容量は好ましくは0.1ミリ当量/gであり、より好ましくは0.3ミリ当量/g以上である。イオン交換容量が0.1ミリ当量/gよりも低い場合には、所望のプロトン伝導度を発現しない傾向がある。

50

【0036】

本発明の高分子電解質では、前記スチレン系熱可塑性エラストマーの高分子主鎖を形成する単量体成分の比率において、スチレン骨格を有する単量体成分が10モル%以上90モル%以下であることは、所望のプロトン伝導度を発現すること、メタノール等に対する膨潤が抑制されること、および高分子電解質膜/電極接合体に含まれる高分子電解質膜に非フッ素系炭化水素系高分子電解質膜以外の高分子電解質膜を適用できることから好ましい。

【0037】

本発明に用いる燃料電池用触媒とは、一般的なものが利用でき、特に限定されず、燃料電池の電極反応に対して活性な触媒が使用される。カソード側では、酸化剤（酸素や空気など）の還元能を有する触媒が使用され、具体的には、カーボンブラック、ケッチェンブラック、活性炭、カーボンナノホーン、カーボンナノチューブなどの高表面積の導電性材料に、白金などの貴金属が担持されたもの、あるいは白金ブラックなどの貴金属が使用される。さらに、あるいは、また、還元能の向上、触媒金属の安定化、あるいは長寿命化のために白金と任意の触媒金属などからなる複合あるいは合金触媒などが使用される。さらに、あるいは、またその成分が、鉄、錫、希土類元素等を用い3成分以上であってもよい。アノード側では、燃料（メタノールや水素など）の酸化能を有する触媒が使用され、具体的には、カーボンブラック、ケッチェンブラック、活性炭、カーボンナノホーン、カーボンナノチューブなどの高表面積の導電性材料に、白金などの貴金属が担持されたもの、あるいは白金ブラックなどの貴金属が使用される。さらに、あるいは、また、燃料酸化時の副生成物である一酸化炭素、アルデヒド類、カルボン酸類などによる触媒被毒を抑制するため、白金の代わりに、白金とルテニウムなどからなる複合あるいは合金触媒などが使用される。さらに、あるいは、また安定化や長寿命化のために、鉄、錫、希土類元素等を用い3成分以上であってもよい。

10

20

【0038】

本発明の高分子電解質膜/電極接合体は、高分子電解質膜、前記膜の両側に配置された触媒層、および前記触媒層の両側に配置された拡散層を含む高分子電解質膜/電極接合体である。

【0039】

本発明の一態様では、前記高分子電解質膜/電極接合体のアノード側に含まれる触媒層には、メタノールによる触媒層内のアノード側の高分子電解質の膨潤を抑制するために、前記高分子電解質が含まれることが好ましい。

30

【0040】

前記膜の両側に配置されたそれぞれの触媒層は、たとえば厚みや組成において同一である必要はなく、また適宜変更することができるが、同一であってもよい。

【0041】

前記触媒層の両側に配置されたそれぞれの拡散層は、たとえば厚みや組成において同一である必要はなく、また適宜変更することができるが、同一であってもよい。

【0042】

前記高分子電解質膜の両側に配置された触媒層は、前記膜の両側に配置されさえすればよく、前記膜と触媒層との間に、何らかの物質および/または層があってもよい。

40

【0043】

前記触媒層の両側に配置された拡散層は、前記触媒層の両側に配置されさえすればよく、前記触媒層と拡散層との間に、何らかの物質および/または層があってもよい。

【0044】

前記触媒層は、少なくとも燃料電池用触媒と高分子電解質とを含む触媒層形成材料で製作された層状の構成物である。

【0045】

前記触媒層の製作方法は、一般的なものが使用可能で特に限定されないが、前記触媒層形成材料をドクターブレードやロールコーター、スクリーン印刷、スプレーなどでポリテ

50

トラフルオロエチレン (P T F E) フィルム等の剥離フィルムあるいは拡散層上に堆積させ、乾燥して溶媒と水を除去する方法が用いられる。触媒層のひび割れを防ぐため、塗布、溶媒の除去作業は数回に繰り返して行うことも可能である。

【 0 0 4 6 】

本発明の高分子電解質膜 / 電極接合体に用いられる高分子電解質膜は、一般的なものが使用可能で特に限定されないが、パーフルオロカーボンスルホン酸高分子電解質膜などに例示されるフッ素系高分子電解質膜、あるいは非フッ素系高分子電解質膜であることが好ましい。非フッ素系高分子電解質膜は、メタノール遮断性に優れる炭化水素系高分子電解質膜であると、高濃度の液体燃料を使用できる液体燃料電池に使用でき、高エネルギー密度が得られるので好ましい。前記フッ素系炭化水素系高分子電解質膜に使用可能な非フッ素系炭化水素系高分子化合物は、一般的な非フッ素系炭化水素系高分子化合物であればよく特に限定されないが、例えばポリアクリルアミド、ポリアクリロニトリル、ポリアリールエーテルスルホン、ポリ(アリルフェニルエーテル)、ポリエチレンオキシド、ポリエーテルエーテルスルホン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルケトンケトン、ポリ塩化ビニル、ポリ(ジフェニルシロキサン)、ポリ(ジフェニルフォスファゼン)、ポリスルホン、ポリパラフェニレン、ポリビニルアルコール、ポリ(フェニルグリシジルエーテル)、ポリ(フェニルメチルシロキサン)、ポリ(フェニルメチルフォスファゼン)、ポリフェニレンオキシド、ポリフェニレンスルホキシド、ポリフェニレンスルフィドスルホン、ポリフェニレンスルホン、ポリフェニレンスルフィド、ポリベンズイミダゾール、ポリベンゾオキサゾール、ポリベンゾチアゾール、ポリ(-メチルスチレン)、ポリスチレン、スチレン - (エチレン - ブチレン) スチレン共重合体、スチレン - (エチレン - プロピレン) - スチレン共重合体、スチレン - (ポリイソブチレン) - スチレン共重合体、ポリ1,4-ピフェニレンエーテルエーテルスルホン、ポリアリーレンエーテルスルホン、ポリエーテルイミド、シアン酸エステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアミド、ポリアセタール、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、シンジオタクチックポリスチレン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルニトリルなどの非フッ素系炭化水素系高分子化合物の1以上を構成成分とし、スルホン酸基、リン酸基、カルボン酸基、フェノール性水酸基などの1種以上のプロトン伝導性置換基を含有するものである。

10

20

さらに、あるいは、また、これらの化合物を少なくとも1種類以上含むブレンド膜なども用いられる。

30

さらに、あるいは、また、これらの樹脂を多孔質膜に充填した細孔フィリング膜や、無機プロトン伝導度体(例えば、酸化タングステン水和物($W O_3 \cdot n H_2 O$)、酸化モリブデン水和物($M o O_3 \cdot n H_2 O$)、タングストリン酸、モリブドリン酸など)を炭化水素とケイ素からなる高分子ネットワークに保持した有機 - 無機複合膜なども、非フッ素系炭化水素系高分子電解質膜として用いることができる。

【 0 0 4 7 】

高分子電解質膜の厚みは、特に限定されないが、用途に応じて任意の厚みが選択可能である。前記高分子電解質膜の内部抵抗を低減することを考慮した場合、実用的な機械的強度、液体燃料および酸化剤の遮断性を有する範囲で、例えば5 μm 以上、200 μm 以下であることが好ましい。

40

【 0 0 4 8 】

本発明の高分子電解質膜 / 電極接合体に用いられる拡散層は、特に限定されないが、導電性を有するカーボン繊維の不織布(カーボンペーパー、カーボンフェルト、カーボンクロス)等を用いることができる。さらに、あるいは、また、燃料あるいは酸化剤の拡散性を制御するために、カーボン繊維の不織布の表面に少なくともカーボンと撥水剤とを含む粒子層を備えていてもよい。

【 0 0 4 9 】

発明の高分子電解質膜 / 電極接合体の製作方法は、特に限定されないが、たとえば、触媒層が形成された剥離フィルムを高分子電解質膜の両面に配置し、ホットプレス機やロー

50

ルプレス機などのプレス機を使用してホットプレスしたのちに剥離フィルムを取り除き、前記触媒層上に拡散層を配置させる方法、あるいは、触媒層が形成された拡散層をプロトン伝導性高分子膜の両面に配置し、ホットプレス機やロールプレス機などのプレス機を使用してホットプレスする方法が用いられる。前記触媒層の製作方法は、特に限定されないが、前記触媒層形成材料をドクターブレードやロールコーター、スクリーン印刷、スプレーなどでポリテトラフルオロエチレンフィルム等の剥離フィルムあるいは拡散層上に堆積させ、乾燥して溶媒と水を除去する方法が用いられる。触媒層のひび割れを防ぐため、塗布、溶媒の除去作業は数回に繰り返して行うことも可能である。

【0050】

前記ホットプレスの条件は、特に限定されないが、使用する高分子電解質膜や触媒層に含まれる高分子電解質の種類によって設定する。設定温度は、一般的には80 ~ 200であり、使用する高分子電解質膜あるいは高分子電解質のガラス転移点や軟化点以上の温度であって、さらには高分子電解質膜と高分子電解質のガラス転移点や軟化点以上の温度であることが好ましい。この範囲より大きい場合、高分子電解質中の末端基が離脱し、有効に活用されない恐れがある。一方、この範囲より小さい場合、十分な接着力がえられず、界面抵抗が増加する恐れがある。また、使用する高分子電解質膜や触媒層に含まれる樹脂成分の熱劣化や熱分解温度以下が好ましい。設定圧力は、最高圧力が0.1MPa以上20MPa以下であると、高分子電解質膜と触媒層が十分に接着するとともに、材料の特に大きな変形が無い場合、特性低下が起こらないため、好ましい。この範囲より大きい場合、触媒層が崩壊し、有効に活用されない恐れがある。一方、この範囲より小さい場合、十分な接着力がえられず、界面抵抗が増加する恐れがある。

【0051】

本発明の燃料電池は、前記高分子電解質膜/電極接合体を、燃料、並びに酸化剤を送り込む流路が形成された一对のセパレーターなどの間に挿入することにより、本発明の高分子電解質膜/電極接合体を含む燃料電池が得られる。前記セパレーターは、特に限定されず、例えばカーボングラファイトやステンレス鋼の導電性材料のものが使用できる。特にステンレス鋼などの金属製材料を使用する場合は、耐腐食性の処理を施していることが好ましい。

【0052】

本発明の燃料電池は、アノードに燃料として、特に限定されないが水素などのガス、あるいはメタノールなどの液体を用いることができ、カソードに酸化剤として、特に限定されないが、酸素あるいは空気などを用いることができる。前記カソードに供給される酸化剤は、水で加湿されていても良いが、無加湿の酸化剤を用いた場合、カソードのフラッディング現象を抑制できることから好ましい。

【実施例】

【0053】

以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更可能である。

【0054】

(合成例)

(スチレン系熱可塑性エラストマーにプロトン伝導性基が結合している高分子：s-SEPSの合成例)

メカニカルスターラーと窒素導入管、滴下ポートを取りつけた反応容器にセプトンSEPS 2007(クラレ社製、分子量約8万)を5.0gと1,2-ジクロロエタンを15gとシクロヘキサンを25gとを入れて室温で3時間攪拌した。反応器中に、滴下ポートからジクロロエタン10gに溶解させたクロロスルホン酸を0.66g加え、室温で2時間攪拌した。反応終了後、1Lのメタノール中に入れ、3回洗浄した後、水でろ液が中性になるまで、2回、1Lの水で洗浄した。得られた反応生成体は、1 Torrの真空下、90で10時間乾燥し、茶色固体を6.0gを得た。赤外分光スペクトルの145

10

20

30

40

50

0、1445、1390 cm⁻¹にスルホン酸基が観測された。その重合体のイオン交換容量：IECを算出したところ、1.22 meq/gであった。NMRによって、s-SEPSに含まれるスチレンの組成は、30モル%であった。最後に、その重合体をテトラヒドロフランに溶解させて、5wt%の溶液を調製した。

【0055】

(実施例1)

本発明のアノード側に用いる触媒層形成材料は、次の手順で製作した。純水(4.630g)に触媒粉末(SA27-13RC、エヌ・イーケムキャット株式会社、0.463g)および本実施例で調製したs-SEPS溶液(5wt%、4.123g)を加えた後に、マグネットスターラーを用いて30分攪拌することによって触媒層形成材料を製作した。前記触媒層形成材料をドクターブレードで、ポリテトラフルオロエチレンシート(500mm×500mm×0.05mm)に白金担持量1.0mg/cm²になるまで塗工した。最後に、それを50℃で乾燥させたのちに、22mm×22mmの大きさに裁断することによって、白金担持量1.0mg/cm²の本発明の触媒層形成材料を用いたアノード触媒層を製作した。

10

【0056】

カソード側に用いる触媒層形成材料は、次の手順で製作した。純水(2.500g)に触媒粉末(SA50BK、エヌ・イーケムキャット株式会社、0.250g)およびナフィオン(登録商標)溶液(5wt%、1.840g)を加えた後に、マグネットスターラーを用いて30分攪拌することによって触媒層形成材料を製作した。前記触媒層形成材料をエアブラシで、ポリテトラフルオロエチレンシート(500mm×500mm×0.05mm)に白金担持量1.0mg/cm²になるまで吹き付けた。最後に、それを50℃で乾燥させたのちに、22mm×22mmの大きさに裁断することによって、白金担持量1.0mg/cm²の本発明の触媒層形成材料を用いたカソード触媒層製作した。

20

【0057】

本発明の高分子電解質膜/電極接合体は、加熱圧接機(テスター産業株式会社)を用いて次の手順で製作した。最初に、SUS板、ポリテトラフルオロエチレンシート(1000mm×1000mm×0.05mm)、前項で製作したアノード触媒層(22mm×22mm)、高分子電解質膜(ナフィオン(登録商標)115(Nafion115、デュポン社製)、前項で製作したカソード触媒層(22mm×22mm)、ポリテトラフルオロエチレンシート(1000mm×1000mm×0.05mm)およびSUS板の順に積層した。この積層物を、150℃に加熱した加圧板に、設置した後に、50kg/cm²、5分間保持の条件で加熱圧接した。最後に、積層物を取り出した後に、触媒層上のポリテトラフルオロエチレンシートをはがしたのちに、前記触媒層上に撥水処理を施したカーボンペーパー(TGP-H-060)を配置させることによって本発明の高分子電解質膜/電極接合体を製作した。

30

【0058】

本発明の燃料電池(エレクトロケム社製)は、前項で製作した高分子電解質膜/電極接合体を用いて組み立てた。最初に、アノード側エンドプレート、ガスフロープレート、ポリテトラフルオロエチレンガスケット(0.2mm)、高分子電解質膜/電極接合体、ポリテトラフルオロエチレンガスケット(0.18mm)、ガスフロープレート、カソード側エンドプレートの順に積層した。つぎに、M3のボルトで2Nmで締め付けることによって、本発明の燃料電池を製作した。前記燃料電池の発電特性測定は、セル温度60℃、アノード側に1mol/Lのメタノール水溶液、カソード側に100%RHで加湿した空気を供給することによっておこなった。

40

【0059】

(実施例2)

実施例1と同様にして、触媒層形成材料、前記触媒層形成材料を用いた高分子電解質膜/電極接合体、および前記高分子電解質膜/電極接合体を備えた燃料電池を製作した。前記燃料電池の発電特性測定は、セル温度60℃、アノード側に1mol/Lのメタノール

50

水溶液、カソード側に無加湿の空気を供給することによっておこなった。

【0060】

(比較例1)

アノード側に用いる触媒層形成材料に含まれる高分子電解質溶液を、本実施例で調製した溶液の代わりにナフィオン溶液(5wt%、4.123g)を用いたこと以外は、実施例1と同様にして、触媒層形成材料、前記触媒層形成材料を用いた高分子電解質膜/電極接合体、および前記高分子電解質膜/電極接合体を備えた燃料電池を製作した。前記燃料電池の発電特性は、セル温度60、アノード側に1mol/Lのメタノール水溶液、カソード側に100%RHで加湿した空気を供給することによっておこなった。

【0061】

実施例1、実施例2および比較例1の発電特性の結果を、図1に示す。この図から、実施例の燃料電池は比較例の燃料電池と比べて発電特性が高いことが確認された。

【図面の簡単な説明】

【0062】

【図1】本発明実施例1、実施例2および比較例1の電流密度 出力密度曲線

10

【図1】

