

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5123565号
(P5123565)

(45) 発行日 平成25年1月23日(2013.1.23)

(24) 登録日 平成24年11月2日(2012.11.2)

(51) Int.Cl.	F I
H O 1 M 4/90 (2006.01)	H O 1 M 4/90 X
H O 1 M 4/86 (2006.01)	H O 1 M 4/86 B
C 2 5 B 11/03 (2006.01)	H O 1 M 4/86 M
C 2 5 B 11/08 (2006.01)	C 2 5 B 11/03
C 2 5 B 1/16 (2006.01)	C 2 5 B 11/08 A
請求項の数 8 (全 13 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号 特願2007-135661 (P2007-135661)	(73) 特許権者 390014579
(22) 出願日 平成19年5月22日(2007.5.22)	ベルメレック電極株式会社
(65) 公開番号 特開2008-293698 (P2008-293698A)	神奈川県藤沢市遠藤2023番15
(43) 公開日 平成20年12月4日(2008.12.4)	(73) 特許権者 504180239
審査請求日 平成22年1月20日(2010.1.20)	国立大学法人信州大学
特許法第30条第1項適用 平成18年11月23日の	長野県松本市旭三丁目1番1号
電気化学会電解化学技術委員会主催による第30回電解	(74) 代理人 100098707
技術討論会	弁理士 近藤 利英子
	(74) 代理人 100135987
	弁理士 菅野 重慶
	(74) 代理人 100161377
	弁理士 岡田 薫
	(74) 代理人 100169812
	弁理士 阿部 寛志
	最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガス拡散電極とその製造方法、及び当該ガス拡散電極を用いる燃料電池及び食塩電解セル

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

多孔性基材、該多孔性基材に担持された触媒及び疎水性材料を含んで成るガス拡散電極において、前記触媒が、I r と S r の酸化物であることを特徴とするガス拡散電極。

【請求項2】

多孔性基材が弁金属繊維または粉末、またはそれらの焼結体から成り、または、表面がそれらの金属で被覆されている請求項1記載のガス拡散電極。

【請求項3】

触媒が粒子として多孔性基材上に担持されている請求項1記載のガス拡散電極。

【請求項4】

触媒粒子の代表的寸法が1～100nmである請求項3に記載のガス拡散電極。

【請求項5】

触媒を層状にして多孔性基材上に形成した請求項1記載のガス拡散電極。

【請求項6】

多孔性基材、該多孔性基材に担持された触媒及び疎水性材料を含んで成るガス拡散電極の製造方法において、S r と I r の金属イオンを含む溶液から、熱分解法、錯体重合法及び共沈法から選択される方法により前記溶液から金属イオンを、I r と S r の酸化物として前記多孔性基材上に析出させることを特徴とするガス拡散電極の製造方法。

【請求項7】

請求項1～5までのいずれか1項に記載の電極を用いることを特徴とする燃料電池。

10

20

【請求項 8】

請求項 1 ～ 5 までのいずれか 1 項に記載の電極を用いることを特徴とする食塩電解セル。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ガス拡散電極とその製造方法、及び当該ガス拡散電極を用いる燃料電池及び食塩電解セルに関し、より詳細には高価な白金触媒を使用せずに従来とほぼ同等の電解性能を有するガス拡散電極とその製造方法、及び当該ガス拡散電極を用いる燃料電池及び食塩電解セルに関する。

10

【背景技術】

【0002】

〔燃料電池〕

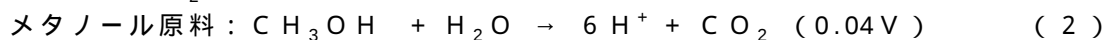
燃料電池は化学エネルギーを電気エネルギーに変換可能なクリーンかつ高効率な発電システムである。水素や有機炭素原料の酸化反応と、空気中の酸素還元反応を組み合わせることにより、その起電力から電気エネルギーを得るものであり、特に低温型1960年代の宇宙用電池としての実用化で注目された後、最近、燃料電池自動車、小型可搬電源、家庭用電源として再び注目されている。最近の技術進展に関しては、「燃料電池技術とその応用」（テクノシステム社(2001)）、「電極触媒科学の新展開」（北海道大学図書刊行会(2001)）などの書籍に詳しい。

20

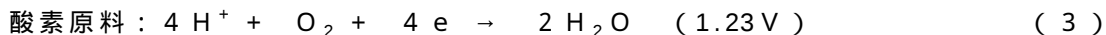
【0003】

代表的な燃料電池の電池反応式は以下のとおりである。

アノード酸化反応：



カソード還元反応：



原料は水素、メタノールが汎用されるが、エタノール、エチレングリコールなどの他の有機物質も利用可能である。

30

【0004】

〔触媒の劣化問題〕

水素酸化、メタノール酸化のアノード触媒、及び、酸素還元のカソード触媒として、白金などの貴金属が一般的に使用される。水素アノード触媒では、原料水素に含まれるCOなどの吸着物質が触媒特性に影響を与えるため、各種除去装置により原料中の混入率は10ppm以下に制御されている。メタノール燃焼電池では、反応過程においてメタノール酸化で生じるCOなどの吸着による性能劣化が生じる。また、COが存在しない場合でも、長時間の使用により、触媒金属のシンタリングが進行し、性能が劣化することが報告されている。

【0005】

〔触媒特性の発現機構〕

40

白金などの単体触媒ではこのような欠点があるため、2元系、多元系の触媒が開発され、優れた特性を発揮することが古くから報告されている。

代表的な組成としてPt-Ru合金触媒がCO耐性に優れていることはよく知られており、2～3nmの粒子サイズを有するPt-Ru触媒をカーボン上に分散させた場合に、合金化によるCO耐性向上が確認されている。その原因としては、2元化として添加された触媒に吸着した酸素種が、主触媒である白金表面の吸着種COと反応して、CO₂となる反応を促進する機構(Bifunctional mechanism)の発現や、過電圧の小さいCO₂が生成し得ない電位(或いはCOが除去されない電位)においても合金効果が生じることから、合金化により表面電子エネルギーレベルが変化し、COとの結合を弱めるように作用する機構(Intrinsic mechanism)などが提案されている(参考：J. Applied Electrochem. 31, 325-334

50

(2001))。

【 0 0 0 6 】

[合金触媒関連特許文献]

合金触媒及びその製法について、これまでに多くの特許技術が開示されている。

米国特許3428490号明細書には、金属合金を冶金的に製作し、これを酸洗浄して合金化しない金属を溶解することで3次的に面積の大きい触媒を作製できることが開示されている。

【 0 0 0 7 】

特開平 2 -061961号公報には白金-鉄-銅からなる3元系触媒とその高温熱処理による製法が開示されている。特開平 2 -111440号公報には白金-ルテニウムの開示が、特開平 2 -111 10 452号公報では白金-スズ成分の開示がある。

特開平 5 -047389号公報にも合金化の技術が開示されている。特開平 6 -246161号公報には酸素を微量添加した不活性雰囲気での焼成方法が開示されている。特開平10-069914号公報には合金化としての熱処理技術が開示されている。

【 0 0 0 8 】

特開2001-052718号公報には、炭素-白金の合金化処理で白金の格子定数は減少し、触媒活性が増加するが、格子サイズを安定化するような処理方法について開示している。特開20 03-226901号公報には不活性雰囲気下でのアルコールによる加熱還流による製法が開示されている。特開2003-363734号公報には、電池の耐久性を維持しつつ電池を高出力化することが 20 できる白金と鉄とを含有する燃料電池用カソード触媒が記載され、鉄が不可欠な成分となっている。

金属(合金含む)超微粉末を製造する方法として、気相化学反応法、液相還元析出法などが一般的である。前者では金属化合物を気化し、不活性雰囲気での熱分解法や、水素ガスによる気相還元法が主流となっている。

【 0 0 0 9 】

[酸化物触媒関連特許文献]

酸化物を用いるガス拡散電極についても、多くの公知文献がある。

特開2003-380985号公報及び特開2004-89734号公報、特開2004-89734号公報及び特開2003-384272号公報には、いずれも酸素還元反応で、耐腐食性の高い導電性金属酸化物を用いた触媒金属担体に触媒金属が担持されてなる金属担持触媒を含有する触媒層を有することを 30 特徴とする高分子型燃料電池用触媒担持電極が開示されている。しかしながら触媒が酸化物であることは開示されていない。

【 0 0 1 0 】

特開2001-568577号公報及び特開2002-501565号公報には、エアロゾルから粒子を形成する触媒製法が開示され、カーボン複合電極触媒粉末などの電極触媒粉末は良好に制御された微細構造およびモルフォロジーを有する。本方法には、約400・C以下のような比較的低温にエアロゾルを加熱することにより、前駆体のエアロゾルから粒子を形成することができる。しかしながら微粒子状態のカーボンを担体としているため、後述のカーボン材料の抱える問題が残っている。

特開2004-151927号公報には、逆ミセル溶液に触媒成分を溶解して平均粒子径が1 ~ 10nm の金属粒子を得て、これを導電性カーボン粒子に担持させることが開示されている。熱処理によって貴金属の結晶成長を促進し、または遷移金属を貴金属に固溶して合金化する工程を含むため、導電性カーボン粒子の表面に貴金属粒子や貴金属合金粒子が担持された電極触媒を簡便に得ることができる。該方法は、金属粒子を酸化処理する工程を更に含ませることも容易であり、貴金属粒子や貴金属合金粒子の表面に酸化物皮膜を形成した電極触媒とすることもできる。しかしながら、これもカーボン担体を使用することが前提である。

【 0 0 1 1 】

特開2001-401421号公報には、特殊な形態成分を有する酸化物触媒として、有機金属錯体を経由して製造されたコロンバイト型、イルメナイト型、オリビン型、ナコシン型などの 50

金属酸化物が開示されている。

また特開2004-172694号公報には、固体高分子型燃料電池の空気極の電極反応において、反応生成物として発生する過酸化水素(H_2O_2)を接触分解することができる、例えばMn、Ru、Ni、Crなどの金属の酸化物を導電性担体であるカーボン材料上に担持させた触媒層を電極触媒に重ねて設置することが開示されているが、カーボンを担体とするため、過酸化水素の発生と、これによる電極の劣化が防止できない。

【0012】

電気化学的に酸素還元を行うと、過酸化水素を含む活性な酸素化学種が発生することが知られている。これらの量は微量であっても、触媒、導電性担体やフッ素樹脂、イオン交換膜の劣化を加速し、最終的には電池、電解性能の劣化（電極材料の消耗による触媒の脱落、導電性の低下、疎水性の低下）を促進する。白金触媒では4電子還元が進行するため、このような問題は起きにくい、高価な触媒であるため、通常担体（カーボン微粒子）上に形成させる際に下地層が露出しやすく、活性が劣るカーボンとはいえ、その露出面が増加し一部の酸素を還元しうするため、上記活性酸素種を生じ、問題となっている（参考文献：Electrochemical and Solid State Lett., 7, A474-A476(2004)、Phys. Chem. Chem. Phys., 6, 2891-2894(2004)）。

10

【0013】

以上述べた従来技術を踏まえると、燃料電池用触媒として、高性能（安定）かつ安価な成分とその製造技術の開発が重要であるにもかかわらず、現実的には、白金触媒以外の利用例は乏しく、触媒活性と耐食性の両面で、白金系触媒に匹敵する新規な触媒からなるガス拡散電極の開発が望まれている。

20

【0014】

〔食塩電解などの工業電解におけるガス拡散電極〕

近年、ガス拡散電極を工業電解に利用することが検討され始めている。例えば、酸素還元反応を行なうための疎水性陰極が過酸化水素の電解製造装置に利用されている。又、アルカリ製造や酸、アルカリ回収プロセスでは、陽極での酸素発生の代替として水素酸化反応（水素陽極）、或いは陰極での水素発生の代替として酸素還元反応（酸素陰極）を、ガス拡散電極を用いて行い、消費電力の低減を図っている。亜鉛採取等の金属回収、亜鉛メッキの対極としても水素陽極による減極が可能であることが報告されている。

【0015】

30

工業用原料として重要である水酸化ナトリウム（苛性ソーダ）及び塩素は主として食塩電解法により製造されている。

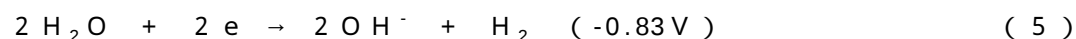
従来の電解方法における陽極、陰極反応はそれぞれ式（1）及び（2）の通りであり、理論分解電圧は2.19Vとなる。

【0016】

陽極反応



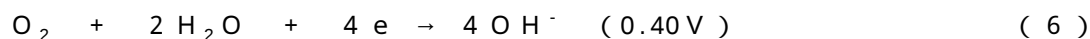
陰極反応



40

【0017】

陰極で水素発生反応を行わせる代わりに酸素陰極を用いれば、反応は式（6）の通りになり、理論的には1.23V、実用的電流密度範囲でも0.8V程度の槽電圧を低減することができ、水酸化ナトリウム1トン当たり700kWhの電力原単位の低減が期待できる。



【0018】

1980年代からガス拡散電極を利用する食塩電解プロセスの実用化が検討されているが、このプロセスを実現させるためには高性能かつ該電解系における十分な安定性を要する酸素陰極の開発が不可欠である。

食塩電解での酸素ガス陰極の経緯については、「食塩電解酸素陰極に関する国内外の状

50

況」、ソーダと塩素、第45巻、85(1994)に詳しい。

これらの工業電解系は燃料電池の場合と比較して、操業条件が過酷であるために、ガス拡散電極の寿命や性能が十分に得られないという問題点がある。特に過酸化水素の生成に起因する劣化の問題が解決されていない。

【0019】

白金に替わる安価な触媒の検討は以前から行われており、アルカリ領域では、スピネル型、ペロブスカイト型、パイロクロア型の酸化物や二酸化マンガン(特に γ -MnOOHが最良)などが優れている。金属キレート錯体も高活性であり、Ni、CO、Feイオンを中心金属とするポルフィリン、フタロシアニンなどの配位錯体は特に検討が進んでいる。これらを熱処理した触媒も活性が向上することが報告されている(参考文献: Electrochemical Hydrogen Technologies, ELSEVIER, (1990))。

特開平8-302493号公報では、白金-カーボン粒子に代わって銀触媒単体粒子が安定で、触媒価格の面で実用性が高いことを開示している。しかしながら、電解性能として、また、耐食性、安定性の観点から改良の余地があった。

以上述べた従来技術を踏まえると、食塩電解用ガス拡散電極触媒としても、高性能(安定)かつ安価な触媒成分とその製造技術の開発が重要であることが示唆される。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0020】

このように燃料電池用にしても食塩電解用にしても従来のガス拡散電極は、白金を不可欠な触媒成分としているため、高価にならざるをえずしかも白金の消耗が大きい、実操業を行う際の大きな障害となっている。

PEFC用の非白金系カソード触媒として、Ir、Ru、錯体、活性炭、各種金属酸化物などが検討されてきたが、触媒活性と耐食性の両面で、白金系触媒に替わり得るものは未開発であった。

従って本発明は前述の従来技術の問題点を解消し、比較的安価な触媒金属を使用して従来とほぼ同等の電極活性を有するガス拡散電極とその製造方法、及び当該ガス拡散電極を用いる燃料電池及び食塩電解セルを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0021】

本発明は、多孔性基材、該多孔性基材に担持された触媒及び疎水性材料を含んで成るガス拡散電極において、前記触媒が、IrとSrの酸化物であることを特徴とするガス拡散電極である。前記多孔性基材は弁金属製としても良い。これらのガス拡散電極は燃料電池用や食塩電解セル用として使用できる。

【0022】

以下本発明を詳細に説明する。

本発明のガス拡散電極は、その触媒金属として白金を使用せず、Srと、Ru及びIrから選ばれる1種以上の金属及び/又は金属化合物を使用する。白金を使用しないため安価にガス拡散電極を製造でき、白金を使用する従来のガス拡散電極に匹敵する性能を有するガス拡散電極が得られる。

単成分系であると、触媒粒子が大きい、電気伝導率が小さい、比表面積が小さい、などの欠点が生じるため、本発明では採用しない。

【0023】

前記多孔性基材として弁金属繊維または粉末、またはそれらの焼結体、または、表面がこれらの金属で被覆された構造体を使用でき、カーボン製多孔性基材と異なり、耐久性が高く、過酷な条件での使用が可能になる。

このガス拡散電極は燃料電池や食塩電解セルの電極としても使用可能である。触媒中に燃料電池触媒で常用されているカーボン粉末を使用しないため、特に燃料電池における活性酸素の発生が抑制され、電解性能が長期に亘って安定に作動する。

【発明の効果】

【 0 0 2 4 】

以上のように、本発明のガス拡散電極では、白金を除く、2種以上の金属成分からなる触媒を使用する。

従来技術では、酸性電解質中での酸素還元を用いる電極触媒は、主に白金あるいは白金合金であるが、白金は高価であるばかりでなく、作動につれて消耗もする

これに対し本発明のガス拡散電極は、高価かつ消耗の大きい白金を使用しない。本発明で使用する金属は白金に比して一桁以上安価であり、酸素過電圧は白金よりもやや劣るものの、安定性があり実用性が高い。従って安価に製造でき実用的の高いガス拡散電極が提供でき、ガス拡散電極の利用を促進し、エネルギー節減に寄与するものと期待される。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 2 5 】

以下に本発明のガス拡散電極の各要素に関し詳細に説明する。

【 0 0 2 6 】

[触媒とその製法]

触媒金属の組み合わせとしては $\text{Ir} - \text{Sr}$ がある。

本発明の電極触媒に含まれる金属組成比は、2成分の場合、モル比で1 : 9 ~ 9 : 1の範囲にあることが好ましい。この比率以外の範囲では成分の複合化による触媒の高活性及び機械的、化学的安定性が得られない。これらの金属イオンを含む化合物としては、塩化物、硝酸塩、硫酸塩、炭酸塩、有機錯体などが好ましく、特に、後述の熱分解後に原料塩の成分が残留しない点で、硝酸塩、有機錯体が好ましい。

【 0 0 2 7 】

これらの金属イオンを含む溶液を調製する場合、溶媒としては水、アルコール、それらの混合溶液が好ましい。

上記化合物を溶解させた溶液を熱分解する場合、焼成温度として300 ~ 600 °C に制御された雰囲気炉またはスプレードライアー内にて前記溶液を噴霧し、焼成時間10 ~ 60分で、微小の触媒粒子を製造し、これをサイクロン式の捕集装置等で回収することが好ましい。

【 0 0 2 8 】

また、錯体重合法で調製することも可能であり、代表的な製法としては、各金属のクエン酸錯体を生成させ、それにエチレングリコールを加えてポリエステル化し、さらに、それを空气中で350 °C 程度の低温で良好に固溶した多元系金属酸化物を合成する。

また、各金属塩の溶液から金属種を同時に沈殿させる、共沈法による合成も可能である。

前記触媒の代表的寸法（全粒子の90%以上）は1 ~ 100 nmであり、製造雰囲気は、大気中とすることが好ましい。

触媒は、金属酸化物の形態で多孔性基材上に形成又は担持される。

【 0 0 2 9 】

[触媒の形態]

本発明のガス拡散電極は、多孔性基材と該多孔性基材に担持された触媒及び疎水性材料を含むが、その形態は2種類に大別される。2種類の形態を図1及び図2に示す。

図1に示す形態は、多孔性基材の表面に、多数の触媒粒子と多数の疎水性粒子を電解質を介して担持した例である（以下第1形態ともいう）。

図2に示す形態は、多孔性基材表面全体に層状に触媒を被覆し、この触媒層に多数の疎水性粒子を電解質を介して担持した例である（以下第2形態ともいう）。

【 0 0 3 0 】

[触媒スラリー]

第1形態のガス拡散電極の製造の場合、前記触媒粒子と水、有機溶剤等の溶媒とからなり、高分子電解質、フッ素樹脂微粒子を添加した塗料を調製することが好ましい。触媒粉末、フッ素樹脂微粒子、繊維焼結体などで出来た三次元的なガス流通通路を兼ねた疎水性かつ多孔性材料の内部及び外表面に塗料を塗布して120 ~ 370 °C で乾燥、焼成することによって触媒を形成した反応層を有するガス拡散電極が得られる。触媒粉末のバインダーとして

10

20

30

40

50

高分子固体電解質成分を用いると接触面積が増大し性能向上が期待できる。本塗料を用いて、後述の多孔性材料や高分子電解質膜に上記塗料を塗付する方法などもある。

【0031】

[多孔性基材]

第1形態の場合、電極基材としてカーボンから成るクロス、繊維焼結体等の多孔性材料を用いることが好ましい。基材はガス、液の供給、除去のため、適度の多孔性を有しかつ十分な電導性を保つことが好ましい。厚さ0.01～5mm、空隙率が30～95%、代表的孔径としては0.001～1mmが好ましい。カーボンのクロスは数 μm の細かいカーボン繊維を数百本の束とし、これを織布としたものであるが、気液透過性に優れた材料であり好ましく使用できる。カーボンペーパーはカーボン原料繊維を製紙法にて薄膜の前駆体とし、これを焼結したものであるが、これも使用に適する材料である。上記基材材料の表面は一般的に疎水性であり、酸素ガスの供給の観点からは好ましい材料である。

10

【0032】

電極用多孔性基材として高導電性材料の使用が好ましい。前記カーボン材料は導電性ではあるが、金属に比較すれば劣っており、 $1\text{m}\Omega\text{cm}$ 以下にすることは困難である。性能を改善する目的で、プレス加工を施すことができる。プレス加工は、カーボン材料を圧縮することによって全体の導電性を高めるとともに、圧力を加えて使用した際の導電性変化を低減させ、かつ、触媒と基体の接合度が向上することにより導電性向上に寄与する。

また、基体および触媒層の圧縮、及び触媒と基体の接合度の向上によって、原料酸素ガスの供給能力も向上する。プレス加工装置としては、ホットプレス、ホットローラーなどの公知の装置を利用できる。プレスは、室温～360℃にて、圧力1-50 kgf/cm^2 で行うことが望ましい。

20

【0033】

[多孔性基材への触媒形成]

第2形態の場合は、触媒スラリーを作製せずに多孔性基材に直接触媒成分を形成する。この場合、多孔性基材として、チタンなどの弁金属繊維、粉末、それらの焼結体で形成され、または表面が弁金属で被覆された空孔を有する構造体を使用することが好ましい。弁金属繊維、粉末、それらの焼結体としては、市販されている材料がそのまま使用できる。構造体への弁金属皮膜の製法は電気めっき、無電解めっき、CVD、蒸着などの公知の手法が選択できる。

30

これらの方法で得られる電極は、熱分解による金属酸化物の形成により、触媒酸化物との結合力が格段に向上するため、より安定な電極性能を得ることができる。

【0034】

触媒は実質的に第1形態と同じ仕様が好ましい。

塗布、乾燥、焼成は数回に分けて実施すると、均質な触媒層が得られるので特に好ましい。触媒を形成させた多孔性基材は通常親水性であり、ガス拡散性を向上させるために、疎水性材料を塗布し固着する。疎水性材料としては、フッ化ピッチ、フッ化黒鉛、フッ素樹脂が好ましく、特に耐久性のあるフッ素樹脂を200℃から400℃の温度において焼成して使用することは均一かつ良好な性能を得るために好ましい方法である。フッ素成分の粉末の粒径は0.005～1 μm が好ましい。

40

【0035】

[燃料電池]

イオン交換膜燃料電池においては、イオン交換膜の特性が重要であるが、イオン交換膜として化学的安定性に優れたものには、ポリパーフルオロスルホン酸を成膜したものが知られており、例えば米国デュポン社製：商品名ナフィオン、旭硝子(株)製：商品名フレミオン、旭化成ケミカルズ(株)製：商品名アシプレックス等がある。最近では、酸化耐性の優れた膜、PBIなどの炭化水素系膜でも高耐食性、メタノールなどの有機原料の透過防止性に優れた市販品もあり、利用可能である。

【0036】

燃料電池として作動させるために、作製したガス拡散電極に高分子固体電解質膜を積層

50

して圧着する必要がある。この工程は膜が可塑性になる温度に加熱して圧着するのが好ましい。前記触媒は、前記したとおり、高分子固体電解質膜に直接形成することも可能であり、この場合にはガス供給層として疎水性の多孔性材料を挟んで触媒を形成した膜と一体化すればよい、加熱の際の好ましい温度は膜の材質により異なるが、圧着時に膜材質が、軟化若しくは半溶融状態になり、かつ分解温度より低い温度が好ましく、パーフルオロスルホン酸系の高分子電解質膜では100～150で行なうことが好ましい。上記電極を2枚用意し反応層側を内側にして電解質を挟む構造（膜－電極接合体、MEA）とする。

【0037】

この両側からそれぞれ燃料と酸化剤を供給する。水素の供給量は理論量の1～2.2倍程度が良い。原料である水素ガスは天然ガス、石油改質で生成した水素ガスを利用してもよいが、CO混入率は少ない方がいい。通常の燃料電池用触媒では10ppmが許容される。供給ガスは必要に応じて湿潤処理を施す。

酸素の供給量は理論量の1～2倍程度が良い。原料である酸素ガスとしては空気を用いるか、市販のポンプを利用してよいが、空気またはPSA装置により空気から濃縮された酸素を用いてもよい。一般に酸素濃度が大きいほど、大きい電流密度を流すことができる。

【0038】

電極の外側にはこれに電流を供給し、ガスの供給、排出を行うための集電体を配置する。集電体としては黒鉛、チタン、ステンレスなどの良伝導性かつ耐食性があり、溝加工を施すか、代わりに同材料のメッシュやルーバーを形成した空孔を有する材料を用いることができる。

2枚の給電体により膜－電極接合体と集電体を重ねて挟み込むことで電池セルが構成される。給電体には、電流を供給し、ガスの供給、排出を行うための溝などの開口部がある。

【0039】

次に燃料電池の構造につき説明する。

図3は、本発明のガス拡散電極を使用した燃料電池を例示する概略断面図である。

高分子固体電解質として機能するイオン交換膜1の両面には、それぞれガス拡散電極である板状の酸素極（カソード）2及び水素極（アノード）3がそれぞれの反応層側を内側にしてイオン交換膜1に密着し、両極でイオン交換膜1を密着状態で挟む構造（膜－電極接合体、MEA）となっている。

【0040】

両極2、3は、Srと、Ru及びIrから選ばれる1種以上の金属や金属酸化物などの触媒粒子を疎水性樹脂などのバインダーとともにカーボンペーパーなどの電極基体に被覆し焼成して構成されている。

前記酸素極2及び水素極3のそれぞれのイオン交換膜1とは反対面の周縁には、額縁状の酸素極用ガスケット4と水素極用ガスケット5が密着している。当該酸素極用ガスケット4と水素極用ガスケット5のそれぞれの内縁側には、多孔性の酸素極用集電体6と水素極用集電体7が、酸素極2及び水素極3に接触するように設置されている。

前記酸素極用ガスケット4には、イオン交換膜に向かう側に複数の凹面が形成された酸素極フレーム8の周縁が接触し、この酸素極フレーム8と酸素極2間に酸素極室9が形成されている。

【0041】

他方、前記水素極用ガスケット5には、イオン交換膜に向かう側に複数の凹面が形成された水素極フレーム10の周縁が接触し、この水素極フレーム10と水素極3間に水素極室11が形成される。

12は酸素極フレーム8の上部に横向きに開口された酸素ガス供給口、13は酸素極フレーム8の下部に横向きに開口された未反応酸素ガス及び生成水取出口、14水素極フレーム10の上部に横向きに開口された水素ガス供給口、15は水素極フレーム10の下部に横向きに開口された未反応水素ガス取出口である。

【0042】

このような構成から成る燃料電池の酸素極 2 及び水素極 3 にそれぞれ酸素含有ガスと燃料の水素を供給する。水素の供給量は理論量の 1 ~ 2 倍程度が良い。原料である水素ガスは天然ガス、石油改質で生成した水素ガスを利用してもよいが、CO 混入率はできるだけ少なくし、10ppm 程度まで許容される。供給ガスは必要に応じて湿潤処理を施す。酸素の供給量も理論量の 1 ~ 2 倍程度が良い。一般に酸素濃度が大きいほど、大きい電流密度で電流を流すことができる。

【 0 0 4 3 】

前記ガス供給により、水素極側で水素が水素イオンと電子に解離する。この電子が水素極端子から外部負荷に供給されてエネルギー付与を行った後、酸素極端子を通して酸素極に達し、供給される酸素及び水素極からイオン交換膜を透過してくる水素イオンと反応して水を生成する。

10

使用する酸素極 2 及び水素極 3 の触媒は、白金以外の 2 種以上の金属や金属酸化物であり、安価で、耐久性に優れ、触媒活性が長期間維持される。

【 0 0 4 4 】

[食塩電解]

ガス拡散電極は、前記燃料電池と場合と同様に製造できる。本発明のガス拡散電極は、安価で、耐久性に優れるため、過酷な条件で使用される食塩電解セルでも好適に使用できる。

【 0 0 4 5 】

食塩電解でガス拡散電極を使用する場合、イオン交換膜としてはフッ素樹脂系の膜が耐食性の面から最適である。陽極は D S E、D S A と呼ばれるチタン製の不溶性電極であり、膜と密着して用いることができるよう多孔性であることが好ましい。前記ガス拡散電極と膜を密着させる必要がある場合には前もってそれらを機械的に結合させておくか、或いは電解時に圧力を与えておけば十分である。圧力は 0.05 ~ 30kgf/cm² が好ましい。電解条件としては、温度は 60 ~ 95 °C が好ましく、電流密度は 10 ~ 100A/dm² が好ましい。酸素供給量は 4 電子還元において理論的に消費される量の 1.05 ~ 2 倍が好適である。必要に応じて酸素ガスは加湿する。加湿方法としてはセル入口に 70 ~ 95 °C に加温された加湿装置を設け、酸素ガスを通すことで自由に制御できる。現在市販されている膜の性能では、陽極水の濃度を 150 ~ 200g/L に保つと加湿する必要がない。一方新規に開発された膜では加湿する必要がない。水酸化ナトリウム濃度は 25 ~ 40wt% が適当であるが、基本的には膜の特性によって決まる。

20

30

【 0 0 4 6 】

次に本発明によるガス拡散電極の製造及び使用等に関する実施例を説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【 0 0 4 7 】

[実施例 1 及び参考例 1]

次の 2 種類の金属酸化物から成る混合物層を、下記のようにチタン棒表面に形成し、更に電極性能を評価した。

Ir : Sr = 1 : 1 (モル比) (実施例 1)

Ru : Sr = 1 : 1 (モル比) (参考例 1)

40

【 0 0 4 8 】

2 成分系触媒それぞれについて、エチレングリコール (和光純薬、一級) を溶媒として、50 g-金属/L の硝酸水溶液を調製した。チタン棒 (φ : 1 . 5 mm) に前記水溶液を塗布し、焼成時間 1 0 分 → 乾燥時間 1 0 分での塗布・焼成工程を 5 回繰り返して金属酸化物の混合物層を形成し、電極とした。

【 0 0 4 9 】

[比較例 1]

Ir、Ru それぞれを単独に含む 50 g-金属/L の硝酸水溶液を調製し、実施例 1 と同様にして 2 種類の酸化物電極を作製した。

【 0 0 5 0 】

50

実施例 1 (1 種類)、参考例 (1 種類) 及び比較例 1 (2 種類) の電極の性能を評価した。電解条件は、電解液が 0.5 M の H_2SO_4 とした。電位走査範囲 1 . 2 ~ 0 . 2 V の範囲で、走査速度を 5 mV / s として各電極の電圧と電流の関係を測定し、その結果を図 4 に示した。いずれも酸素還元電流が観察され、酸素の還元能を有することが確認された。Ir 単独成分の電極 (2) と Ir - Sr 成分の電極 (1) では、後者で顕著な電流増加が観察された。また、Ru 単独成分の電極 (4) と Ru - Sr 成分の電極 (3) では、後者で顕著な電流増加が観察された。

【 0 0 5 1 】

[実施例 2]

実施例 1 及び参考例 1 の組成を有する 2 つの溶液を、電気炉中 4 5 0 で空気を循環しながら噴霧し、1 5 分間熱分解後、サイクロン装置に送入し、生成した酸化物触媒粉末を回収した。E P M A 分析の結果、それぞれイリジウムとストロンチウム、ルテニウムとストロンチウムの酸化物が主成分であることを確認した。

10

該触媒と界面活性剤を微量添加した水溶媒に、イオン交換樹脂液及びフッ素樹脂微粒子を添加したスラリーを調製し、炭素繊維製の多孔性織布基材の上に塗布し触媒を形成した酸素ガス拡散電極 (カソード) を作製した。触媒量は 1 0 g / m² となるようにした。対極の水素アノードとしては、市販の Pt / C 触媒付きガス拡散電極 (商品名 E L A T、E - T E K 社製) を用いた。電極面積は 2 0 c m² であった。

【 0 0 5 2 】

多孔性の 2 枚の電極の間隙に、高分子固体電解質ナフィオン 112 を挟み、130 にて 5 分間のホットプレスを実施し一体化した。ニッケル発泡体をそれぞれの集電体として電極の裏側に設置し、溝加工を施した黒鉛製の給電体に挟み、セルを組立てた。

20

水素及び酸素を各電極室に毎分 10 m l 供給した。温度を 90 とし、電圧と電流の関係を測定したところ、20 A の電流でセル電圧は Ir - Sr 成分の電極で 0.55 V、Ru - Sr 成分の電極では 0.45 V であった。

【 0 0 5 3 】

[比較例 2]

酸素ガス拡散電極 (カソード) の触媒として、酸化ルテニウム触媒を調製し、使用したこと以外、実施例 2 と同様にガス拡散電極の電池試験を実施したところ、20 A の電流でセル電圧 0.4 V が得られた。

30

【 0 0 5 4 】

[比較例 3]

アノード、カソード共に白金触媒を有する市販の Pt / C 触媒付きガス拡散電極 (商品名 E L A T、E - T E K 社製) を用いて、実施例 2 と同様にガス拡散電極製造及び電池試験を実施したところ、20 A の電流でセル電圧は 0.58 V であった。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 5 5 】

【 図 1 】 本発明のガス拡散電極の第 1 形態を示す概略図。

【 図 2 】 同じく第 2 形態を示す概略図。

【 図 3 】 本発明のガス拡散電極を使用した燃料電池を例示する概略断面図。

40

【 図 4 】 実施例 1、参考例 1 及び比較例 1 におけるガス拡散電極の電圧と電流の関係を示すグラフ。

【 符号の説明 】

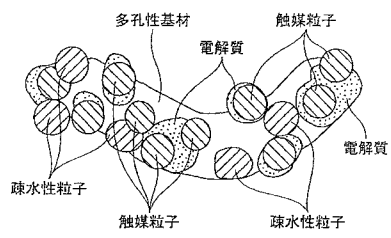
【 0 0 5 6 】

- 1 イオン交換膜
- 2 酸素極
- 3 水素極
- 6 酸素極用集電体
- 7 水素極用集電体
- 9 酸素極室

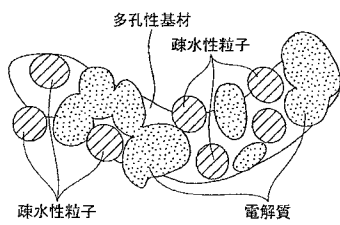
50

11 水素極室

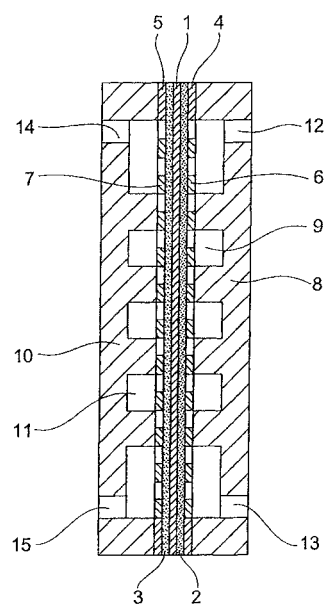
【図 1】



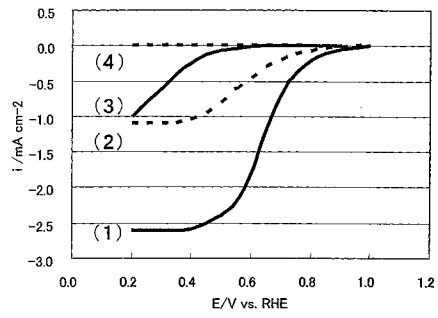
【図 2】



【図 3】



【図 4】



酸素還元特性 (1) 実施例 1 (Ir-SrOx)、(2) 比較例 1 (IrO₂)
 (3) 参考例 1 (Ru-SrOx)、(4) 比較例 1 (RuO₂)

 フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
 H 0 1 M 8/10 (2006.01) C 2 5 B 1/16
 H 0 1 M 8/10

(74)代理人 100079614

弁理士 鈴木 敏弘

(72)発明者 高須 芳雄

長野県上田市常田 3 丁目 1 5 番 1 号 国立大学法人信州大学繊維学部内

(72)発明者 杉本 渉

長野県上田市常田 3 丁目 1 5 番 1 号 国立大学法人信州大学繊維学部内

(72)発明者 吉永 典裕

長野県上田市常田 3 丁目 1 5 番 1 号 国立大学法人信州大学繊維学部内

(72)発明者 大堀 恭輔

長野県上田市常田 3 丁目 1 5 番 1 号 国立大学法人信州大学繊維学部内

審査官 高木 康晴

(56)参考文献 特開 2 0 0 7 - 1 1 2 6 9 6 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H 0 1 M 4 / 8 6

H 0 1 M 4 / 8 8

H 0 1 M 4 / 9 0

H 0 1 M 4 / 9 6