

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5570878号
(P5570878)

(45) 発行日 平成26年8月13日 (2014. 8. 13)

(24) 登録日 平成26年7月4日 (2014. 7. 4)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 M 4/86 (2006.01)	HO 1 M 4/86 B
HO 1 M 8/10 (2006.01)	HO 1 M 8/10
HO 1 M 4/88 (2006.01)	HO 1 M 4/88 K

請求項の数 2 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2010-130491 (P2010-130491)	(73) 特許権者	000004293
(22) 出願日	平成22年6月7日 (2010. 6. 7)		株式会社ノリタケカンパニーリミテド
(65) 公開番号	特開2011-258357 (P2011-258357A)		愛知県名古屋市西区則武新町3丁目1番36号
(43) 公開日	平成23年12月22日 (2011. 12. 22)	(74) 代理人	100085361
審査請求日	平成25年1月18日 (2013. 1. 18)		弁理士 池田 治幸
		(74) 代理人	100147669
			弁理士 池田 光治郎
		(72) 発明者	渡邊 慶樹
			愛知県名古屋市西区則武新町三丁目1番36号 株式会社ノリタケカンパニーリミテド内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体高分子形燃料電池用の触媒層および触媒ペースト

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

固体高分子形燃料電池を構成するための触媒層であって、
 触媒を担持した触媒担持微粒子と、プロトン伝導性材料とを含み、
該プロトン伝導性材料は、一般式 $Zr(HP0_4)_{2-X}(O_3PC_6H_4SO_3H)_X \cdot nH_2O$ で表され、且つ
該一般式において nは正の数であり Xは $0 < X \leq 2$ であるリン酸スルホフェニルホスホン酸
ジルコニウムのみから成り、

前記触媒層に含まれる固形分の全体積に対する前記リン酸スルホフェニルホスホン酸ジルコニウムの固形分の体積割合は7～70 vol%の範囲内である

ことを特徴とする固体高分子形燃料電池用の触媒層。

10

【請求項 2】

請求項1に記載の固体高分子形燃料電池用の触媒層を製造するための触媒ペーストであって、

前記リン酸スルホフェニルホスホン酸ジルコニウムと前記触媒担持微粒子と1種類以上の分散媒とを含む

ことを特徴とする触媒ペースト。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、固体高分子形燃料電池を構成するための触媒層及びその触媒層を製造するた

20

めの触媒ペーストに関する。

【背景技術】

【0002】

固体高分子形燃料電池はプロトン伝導性を有する高分子電解質膜を用いることを特徴としており、水素等の燃料ガスと酸素等の酸化ガスを電気化学的に反応させることにより起電力を得る電源装置である。固体高分子形燃料電池は低温域で駆動し、自動車等の移動体用の発電装置や自家発電装置として利用される。

【0003】

このような固体高分子形燃料電池は、水素イオン（プロトン）を選択的に伝導する高分子電解質膜を有しており、貴金属系触媒を担持したカーボン微粒子（カーボン粉末）を主成分とする触媒層とガス拡散電極基材とを有する1対のガス拡散電極が上記触媒層側を内側にして、上記高分子電解質膜の両面に接合された構造となっている。この高分子電解質膜と1対のガス拡散電極とを有する接合体は、膜－電極接合体(Membrane Electrode Assembly: 以下、MEA)と呼ばれている。MEAの両外側には燃料ガスまたは酸化ガスが供給され、且つ、生成ガスと過剰ガスを排出することを目的としたガス流路を形成するセパレータが設置されている。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2004-185990号公報

20

【特許文献2】特開2005-011697号公報

【特許文献3】特開2006-147478号公報

【特許文献4】特表2005-520291号公報

【特許文献5】特許第4283857号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

固体高分子形燃料電池を構成する触媒層においては、反応活性点が多く存在し、且つ、生成したプロトンや電子のパスが十分に形成されていることが望ましい。そのため、多くの場合、触媒層は、触媒を担持した触媒担持カーボン微粒子とこれを被覆するパーフルオロスルホン酸プロトン交換樹脂とを含んで構成される。しかしながら、触媒層の高いプロトン伝導性を確保するためには、上記パーフルオロスルホン酸プロトン交換樹脂の使用条件として十分な加湿が必要であることから、その使用条件を満たすことは、システムが複雑化してコストが上昇する一因になる。また、発電効率の向上、排熱の有効利用、および白金触媒のCO被毒の軽減の観点から100～150℃の中温運転が要求されているが、上記パーフルオロスルホン酸プロトン交換樹脂は耐熱性が低く、使用温度が80℃以下に限られるという問題がある。

30

【0006】

これに対して、例えば、高い保水能力を有するリン酸ジルコニウムを触媒層に用いることが提案されている(例えば特許文献1を参照。)。これにより、低加湿条件であっても長期間に亘って出力を十分に維持できる。しかしながら、リン酸ジルコニウムだけではプロトン伝導性が不十分であったものと考えられるが、触媒層にはプロトン交換樹脂(プロトン伝導樹脂)も同時に使用されているため、この技術では、前記中温運転の要求には応えていない。すなわち、固体高分子形燃料電池の運転温度に関する課題が解決されていない。

40

【0007】

また、電解質膜および触媒層にリン酸ジルコニウムを用いることが提案されている(例えば特許文献2を参照。)。これにより、プロトン交換樹脂に対するOHラジカルの攻撃が抑制されるため、その耐久性が高められるので、燃料電池の性能を維持して長時間運転が可能となる。しかしながら、この技術においても、触媒層にプロトン交換樹脂が使用され

50

ていることから、前記中温運転の要求には応えていない。

【0008】

また、パーフルオロアルキレンスルホン酸系高分子化合物等のイオン伝導性を有する高分子化合物（樹脂）とリン酸ジルコニウムとを複合化した電解質膜を用いることが提案されている（例えば特許文献3を参照。）。この技術によれば、従来よりも高い90℃で運転可能で、低湿度下においても良好な発電特性が得られる。しかしながら、触媒層には上記高分子化合物が用いられているので、触媒層の耐熱性が低く、前記中温運転の要求には応えていない。

【0009】

また、リン酸ジルコニウムよりもプロトン伝導性の高いリン酸スルホフェニルホスホン酸ジルコニウム（ZrPSP）を電解質膜中に分散させることが提案されている（例えば特許文献4を参照。）。この技術によれば、電解質膜は中温かつ低湿条件下でも良好なプロトン伝導性を示し、且つ低いメタノール透過率を示す。しかしながら、触媒層については、固体高分子形燃料電池の運転温度に関する課題が残っている。

【0010】

また、リン酸スルホフェニルホスホン酸ジルコニウムを分散させたアイオノマーを、触媒を担持したガス拡散電極へ浸漬することが提案されている（例えば特許文献5を参照。）。この技術によれば、130℃で良好な発電特性を得ることができる。これは、親水性のリン酸スルホフェニルホスホン酸ジルコニウムの保水力に注目した技術である。しかしながら、この場合にもアイオノマーとしてナフィオン（登録商標）のようなプロトン交換樹脂が用いられているため、更なる高温での運転例えば150℃程度での運転は困難であり、耐久性に問題があるものと考えられる。

【0011】

上述したように、従来から提案されている技術を見る限り、中温（100～150℃）で且つ低湿環境で運転される固体高分子形燃料電池に適した触媒層は未だ開発されていないという課題があった。

【0012】

本発明は、以上の事情を背景として為されたものであって、その目的は、上記中温で且つ低湿環境下における固体高分子形燃料電池の運転において、良好な発電性能を得ることが可能な触媒層を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0013】

斯かる目的を達成するための本発明の要旨とするところは、（a）固体高分子形燃料電池を構成するための触媒層であって、（b）触媒を担持した触媒担持微粒子と、プロトン伝導性材料とを含み、（c）該プロトン伝導性材料は、一般式 $Zr(HPO_4)_{2-X}(O_3PC_6H_4SO_3H)_X \cdot nH_2O$ で表され、且つその一般式において nは正の数であり Xは $0 < X \leq 2$ であるリン酸スルホフェニルホスホン酸ジルコニウムのみから成り、（d）前記触媒層に含まれる固形分の全体積に対する前記リン酸スルホフェニルホスホン酸ジルコニウムの固形分の体積割合は7～70vol%の範囲内であることにある。

【発明の効果】

【0014】

このようにすれば、前記プロトン伝導性材料を専ら構成する前記リン酸スルホフェニルホスホン酸ジルコニウムは、前記中温（100～150℃）で且つ低湿環境下であっても十分に高いプロトン伝導性を有するので、触媒層のプロトン伝導性を高めるためにパーフルオロスルホン酸プロトン交換樹脂などの耐熱性の低い有機高分子材料を触媒層に用いる必要がない。そして、上記リン酸スルホフェニルホスホン酸ジルコニウムは上記有機高分子材料と比較して十分に耐熱性が高い。従って、上記中温で且つ低湿環境下における固体高分子形燃料電池の運転において良好な発電性能を得ることが可能な触媒層を提供することができる。なお、上記発電性能は、例えば、固体高分子形燃料電池の開放電圧（OCV）や所定電圧における電流密度（単位は例えば「mA/cm²」）で表される。その発電性能は

、上記開放電圧が高いほど発電性能は高く、また、上記電流密度が高いほど発電性能は高いと評価される。

また、前記触媒層に含まれる固形分の全体積に対する、前記リン酸スルホフェニルホスホン酸ジルコニウムの固形分の体積割合は7～70 vol%の範囲内である。すなわち、7 vol%以上且つ70 vol%以下の範囲内である。これにより、その体積割合がその範囲外である場合と比較して、固体高分子形燃料電池の発電性能を一層高くすることが可能である。

【0016】

ここで、好適には、前記固体高分子形燃料電池用の触媒層を製造するための触媒ペーストは、前記リン酸スルホフェニルホスホン酸ジルコニウムと前記触媒担持微粒子と1種類以上の分散媒とを含む。このようにすれば、その触媒ペーストを用いて、前記中温で且つ低湿環境下における固体高分子形燃料電池の運転において良好な発電性能を得ることが可能な触媒層を製造することが可能である。

10

【0017】

また、本発明の前記触媒ペーストを使用するに際しては、例えばガス拡散電極上に塗布し、乾燥処理を施すことで触媒層を形成することができるが、このとき、塗布量は、例えば、所望の触媒担持量が得られるように定めればよい。また、このようにして触媒層を形成した後、2枚の触媒層付き電極を高分子電解質膜を挟んで積層し、加圧しつつ加熱することで平板形のMEAが得られる。なお、本発明に係る触媒ペーストまたは触媒層が用いられるMEAは平板形に限られず、円筒形などでも差し支えない。

20

【0018】

また、本発明に係る触媒ペーストまたは触媒層は、種々の固体高分子電解質膜が用いられた固体高分子形燃料電池に適用され、固体高分子電解質膜の材質は特に限定されない。

【図面の簡単な説明】

【0019】

【図1】本発明の一実施例である平板型のMEAの断面構造を示す図である。

【図2】図1の触媒層を製造するための触媒ペーストの製造方法のうち、リン酸スルホフェニルホスホン酸ジルコニウム（ZrPSPP）ゲル懸濁液の合成工程を説明するための工程図である。

【図3】図2の工程で得られたZrPSPPゲル懸濁液を用いて調製される触媒ペーストの調製工程を説明するための工程図である。

30

【図4】図3の工程で調製された触媒ペーストを用いてMEAを製造する製造工程を説明するための工程図である。

【図5】図1の触媒層に用いられるZrPSPPのプロトン伝導率を測定するための試験サンプルを作製する工程を示した工程図である。

【図6】図5の工程で得られた試験サンプルについてのプロトン伝導率を測定した試験結果を示した図である。

【図7】図3の工程でZrPSPP導入量を変化させて、触媒層のZrPSPP導入量とMEAの発電特性（I-V曲線）との関係性を評価した結果を示す図である。

【図8】図3の工程で滴下されて添加されるプロトン伝導性材料を変更して、触媒層に含まれるプロトン伝導性材料の種類とMEAの発電特性との関係性を評価した結果を示す図である。

40

【図9】図8の評価に用いた試験サンプルであるMEAに対して行ったサイクリックボルタメトリーの測定結果であるサイクリックボルタモグラムを表した図である。

【発明を実施するための形態】

【0020】

以下、本発明の一実施例を図面を参照して詳細に説明する。なお、以下の実施例において図は適宜簡略化或いは変形されており、各部の寸法比および形状等は必ずしも正確に描かれていない。

【実施例】

【0021】

50

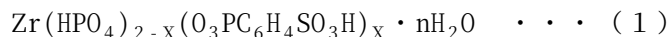
図１は、本発明の一実施例である平板型の膜－電極接合体１０（以下、「MEA１０」という）の断面構造を示す図である。MEA１０は、固体高分子形燃料電池の単電池の中心部を構成する部材であり、図１に示すように、薄い平板層状の電解質膜１２と、この電解質膜１２を挟むように一体的に貼り合わされた一対のガス拡散電極２２，２４とから構成されている。そして、その一対のガス拡散電極２２，２４は、触媒層１４，１６とガス拡散電極用基材１８，２０とを層状に有し、触媒層１４，１６を内側にして、すなわち、触媒層１４，１６を電解質膜１２側にして、その電解質膜１２の一面および他面にそれぞれ接合されている。

【００２２】

上記の電解質膜１２は、固体高分子電解質層であり、例えばNafion(デュポン社の登録商標)等のプロトン伝導性高分子から成るもので、例えば２０～２００μmの範囲内、例えば５０μm程度の厚さ寸法を備えている。

【００２３】

上記の触媒層１４，１６は、例えば球状の炭素粉末に白金等の貴金属系触媒を担持させた触媒担持微粒子であるPt担持カーボンブラック(以下、Pt/Cという)と、下記式(１)で表されるプロトン伝導性材料であるリン酸スルホフェニルホスホン酸ジルコニウム(以下、「ZrPSPP」と略することがある。)とから構成されて成る多孔質層である。上記触媒担持微粒子の担体は、その構成材料や形状に特に限定はなく、カーボンの他に導電性金属酸化物、耐食性金属等も用いることができ、粒子状の他に繊維状のもの等も用い得るが、本実施例では、レーザ回折・散乱法で測定される平均粒子径が３０nm程度のカーボン粒子である。Pt/Cは、例えば田中貴金属工業(株)から市販されているものが用いられている。



[上記式(１)において、nは正の数、 $0 < x \leq 2$ である。]

【００２４】

また、触媒層１４，１６中には、固形分の比率としてリン酸スルホフェニルホスホン酸ジルコニウム(ZrPSPP)が７～７０vol%の範囲内、例えば２７vol%程度の割合で含まれている。上記固形分とは室温(２０℃程度)での固形分を意味し、本実施例では、Pt/CとZrPSPPとが触媒層１４，１６の構成材料であるので、Pt/Cと水(H₂O)を取り除いたZrPSPPとが触媒層１４，１６の固形分である。なお、触媒層１４，１６には、Nafion(登録商標)等の樹脂すなわち耐熱性の低い有機高分子材料は何ら含まれていない。また、これら触媒層１４，１６の厚さ寸法は、例えば５０μm程度である。

【００２５】

上記のガス拡散電極用基材１８，２０は、その厚み(膜厚)に限定は無いがそれぞれ３８０μm程度の厚さ寸法を備えた炭素繊維紙(カーボンペーパー)から成るもので、厚み方向に容易に気体が流通し得る多孔質層である。この炭素繊維紙は、例えば東レ(株)から燃料電池用として市販されているものが用いられている。

【００２６】

以上のように構成されたMEA１０は、例えば、ガス拡散電極２２，２４間の電圧を０．４Vとしたときの電流密度が４３０～７００mA/cm²と十分に高い電池特性を有している。また、上述したように触媒層１４，１６に耐熱性の低い有機高分子材料が含まれていないことから、その触媒層１４，１６を用いてMEA１０を構成すれば、上記有機高分子材料の劣化や、低加湿環境下や中温域運転の制限等を緩和することが可能である。すなわち、耐熱性の低い有機高分子材料を含まない触媒層１４，１６では、十分な電池特性の確保を可能としつつ、その有機高分子材料が触媒層１４，１６に用いられる場合の不都合が回避される。

【００２７】

図２および図３は、上記のMEA１０を製造するに際して、触媒層１４，１６を製造するための触媒ペーストCTPの製造方法(調製方法)を説明する工程図である。すなわち、図２は、図３に示す工程で用いられるZrPSPPゲル懸濁液の合成工程を説明するための工程図であり、図３は、そのZrPSPPゲル懸濁液を用いて調製される触媒ペーストCTPの調製工

10

20

30

40

50

程を説明するための工程図である。また、図4は、図3の工程で調製された触媒ペーストCTPを用いてMEA10を製造する製造工程を説明するための工程図である。なお、この図2～図4に示す工程と同一の工程により、後述する試験サンプルとしてのMEA10も製造される。

【0028】

図2では、先ず、原料1であるフェニルホスホン酸と原料2である三酸化硫黄とが用意され、工程S1において、それらフェニルホスホン酸と三酸化硫黄とが混合され攪拌される。例えばこの工程S1の混合工程では、120℃で沸騰状態が維持されつつ、マグネチックスターラーを用いて200～500rpmの範囲内たとえば400rpm程度の回転速度で回転子を回転させることにより4時間混合・攪拌される。このとき混合処理と併せて、混合液中から水分が無くならないようにするため、蒸発する水分を冷却して還流させる還流処理が行われる。次いで、工程S2では、工程S1にて混合された混合液が室温にまで冷却される。その結果、スルホフェニルホスホン酸が得られる。なお、以下に説明する図2および図3における混合処理でも、上記工程S1と同様にして、マグネチックスターラーを用いて同程度の回転速度で混合・攪拌がなされる。

【0029】

次いで、原料3である85%リン酸と原料4である精製水とが更に添加され、工程S3では、それが110℃にまで加熱される。そして、原料5である0.25M塩化酸化ジルコニウム水溶液がピペット等によりゆっくりと滴下されて添加されつつ混合処理が継続されると共に、上記110℃の温度が維持される。滴下終了後、工程S4では、その0.25M塩化酸化ジルコニウム水溶液が添加された混合液が、18時間程度に定められている所定時間にわたって110℃で維持されて混合・攪拌される。その混合・攪拌と併せて、前記工程S1と同様に前記還流処理が行われる。次いで、上記所定時間の経過後に、工程S5において、室温にまで冷却される。

【0030】

次いで、工程S6においては、工程S5を経た混合液が精製水で洗浄される。例えば、その洗浄では、上記混合液が濾過された後に過剰なリン酸が精製水で洗い流される。続く工程S7においては、その洗浄された混合液に対する遠心分離が10000rpmの回転速度で10分間にわたって行われ、その遠心分離によりZrPSPPGelが水と分離されて得られる。この工程S6から工程S7までの工程は、例えば8サイクル繰り返して行われる。この図2の工程を経た後に攪拌され懸濁液化されることにより、図3の工程で用いられるZrPSPPGel懸濁液が得られる。なお、図2の工程で混合される各材料の調合量は、例えば、フェニルホスホン酸が11gであり、三酸化硫黄が14gであり、85%リン酸が4.04gであり、精製水が75mlであり、0.25M塩化酸化ジルコニウム水溶液が28mlである。

【0031】

次に図3に移り、原料6であるPt/C触媒と原料7である精製水と原料8である分散媒（溶媒）としてのイソプロパノールとが用意され、工程T1においてそれらが30分間にわたって混合・攪拌される。次いで、工程T2においては、工程T1で得られたペーストの入った容器に対して超音波洗浄器により超音波振動を例えば3分間与えることにより、粒子の分散が行なわれる。続いて、その超音波振動を与えられたペーストが2分間程度にわたって混合・攪拌される。工程T2では、上記超音波洗浄器による処理と上記混合・攪拌とが交互に、例えば5サイクル繰り返される。そして、原料9である図2の工程により合成されたZrPSPPGel懸濁液がピペット等によりゆっくりと滴下されて添加されつつ混合処理が継続される。滴下終了後、工程T3では、混合・攪拌が30分間継続される。

【0032】

次いで、工程T4においては、前記工程T2と同様の処理がなされる。すなわち、工程T3を経て得られたペーストの入った容器に対して超音波洗浄器により超音波振動を例えば3分間与えることにより、粒子の分散が行なわれる。続いて、その超音波振動を与えられたペーストが2分間程度にわたって混合・攪拌される。工程T4では、上記超音波洗浄

器による処理と上記混合・攪拌とが交互に、例えば5サイクル繰り返される。このようにして工程T4が終了すると、Pt/CとZrPSPPゲルとが一様に分散したPt/C-ZrPSPPペーストである触媒ペーストCTPが得られる。なお、図3の工程で混合される各材料の調合量は、例えば、Pt/C触媒が0.5gであり、精製水が1gであり、イソプロパノールが3.5gであり、上記触媒ペーストCTPに含まれる固形分の比率としてリン酸スルホフェニルホスホン酸ジルコニウムが7～70vol%の範囲内である。

【0033】

次に図4に移り、触媒塗布工程P1においては、図3の工程で得られた触媒ペーストCTPが、例えばスクリーン印刷によって、ガス拡散電極用基材18, 20であるカーボンペーパーの片面にそれぞれ塗布される。このとき、例えば、塗布面積は20mm×20mmであり、塗布量はPt量0.25mg/cm²に相当する量である。

10

【0034】

続く乾燥工程P2においては、触媒ペーストCTPが塗布されたカーボンペーパーを、例えば室温で一晩乾燥させる。次に、ホットプレス工程P3では、それぞれ触媒層14, 16が設けられた2枚のカーボンペーパーの間に、それら触媒層14, 16を内側にしてNafion等から成る電解質膜12が挟まれて、ホットプレスが施される。そのホットプレスは、例えば、温度130℃程度、圧力5MPa程度、加熱加圧時間1分間程度で行われる。これにより、前記MEA10が得られる。

【0035】

次に、本発明に係る触媒層14, 16の性能評価を行うために実施したZrPSPPのプロトン伝導率測定試験について説明する。図5は触媒層14, 16に用いられるZrPSPPのプロトン伝導率を測定するための試験サンプルを作製する工程を示した工程図である。

20

【0036】

図5示すように、ZrPSPPの試験サンプルは、図2の工程S1～S7と同一の工程を経て得られる。但し、図2では工程S7の終了後にZrPSPPゲル懸濁液が攪拌されるが、図5に示す上記試験サンプルの製造工程では、工程S7の終了後に、攪拌されずに十分に長い時間にわたって白色沈殿が行われ、その沈殿物が80℃で粉末になるまで乾燥される。これにより得られた粉末はZrPSPP粉末である。そして、上記試験サンプルとしてのペレットが、その乾燥された粉末を圧力50kPaで1分間加圧することにより作製される。上記ペレットの重量は250mgとし直径は12mmとした。図5に示す上記試験サンプルの製造工程において混合される原料1～5は、下記表1に示す通りであり、その原料1～5の種類は図2の工程で混合されたものと同一である。

30

【0037】

【表1】

原料	品名	メーカー
1 フェニルホスホン酸	フェニルホスホン酸	和光純薬
2 三酸化硫黄	三酸化硫黄	和光純薬
3 リン酸(85%)	リン酸	和光純薬
4 精製水	精製水	和光純薬
5 0.25M塩化酸化ジルコニウム水溶液	塩化酸化ジルコニウム八水和物	和光純薬

40

【0038】

また、図5に示す上記試験サンプルの製造工程においては複数種類のZrPSPPの試験サンプルが作製されており、それらの原料の調合量は下記表2に示す通りであり、具体的には、各試験サンプルZrPSPP(5)～ZrPSPP(60)の間で、原料3である85%リン酸の調合量が4.04～48.51gの範囲内で異なり、原料4である精製水の調合量が50～75ml

50

の範囲内で異なる。下記表 2 の [] 内には、0.25 M 塩化酸化ジルコニウム水溶液に含まれるジルコニウム (Zr) を 1 とした場合におけるモル比が表示されている。下記表 2 に示すように、サンプル名のカッコ内の数値はリン酸のモル比と同一である。また、下記表 2 の右側の欄に示すように、工程 S 4 において混合・攪拌される前記所定時間すなわち還流時間は、何れの試験サンプルでも 18 時間であって短時間であるので、何れの試験サンプル ZrPSPP(5)～ZrPSPP(60) でも ZrPSPP は略非晶質となっている。また、下記表 2 に示す各試験サンプル ZrPSPP(5)～ZrPSPP(60) に含まれる ZrPSPP の組成はそれぞれ、前記式 (1) における X の値が下記表 3 に示す値となっている。この表 3 に示す X の値は、各試験サンプルに含まれる硫黄 (S) の含有量を ICP 発光分光分析によって測定し、その測定した硫黄の含有量から算出されたものである。

【0039】

【表 2】

サンプル名	調合(g, [モル比(Zrを1とする)])					還流時間(h)
	フェニル ホスホン酸	三酸化 硫黄	リン酸	精製水	塩化酸化 ジルコ ニウム 水溶液	
ZrPSPP(5)	11[10]	14[24]	4.04[5]	75ml	28ml[1]	18
ZrPSPP(10)	11[10]	14[24]	8.08[10]	75ml	28ml[1]	18
ZrPSPP(20)	11[10]	14[24]	16.17[20]	70ml	28ml[1]	18
ZrPSPP(30)	11[10]	14[24]	24.25[30]	60ml	28ml[1]	18
ZrPSPP(40)	11[10]	14[24]	32.34[40]	60ml	28ml[1]	18
ZrPSPP(60)	11[10]	14[24]	48.51[60]	50ml	28ml[1]	18

【表 3】

	ZrPSPP(5)	ZrPSPP(10)	ZrPSPP(20)	ZrPSPP(30)	ZrPSPP(40)	ZrPSPP(60)
x	1.36	1.17	1.13	1.03	0.81	0.75

【0040】

前記試験サンプル ZrPSPP(5)～ZrPSPP(60) にはそれぞれ、その両面に銀ペーストを塗布して電極を形成し、各試験サンプルのインピーダンス R を測定した。そして、サンプル厚さ d および電極面積 S を予め測定しておき、下記式 (2) を用いてインピーダンス R とサンプル厚さ d と電極面積 S とに基づきプロトン伝導率 σ を算出した。なお、インピーダンス R の測定にはインピーダンスアナライザ (ソーラートロン社製 SI1260) を用いた。

$$\sigma = d / (R \times S) \quad \dots (2)$$

【0041】

図 6 は、前記プロトン伝導率測定試験の試験結果、すなわち、前記試験サンプル ZrPSPP(5)～ZrPSPP(60) についてのプロトン伝導率を測定した試験結果を示した図である。図 6 (a) は、試験温度 70℃ の測定環境 (試験環境) において相対湿度 (Humidity) を 30～95% の範囲内で変化させたときのプロトン伝導率 (Proton conductivity) を示しており、図 6 (b) は、試験温度 70℃ で相対湿度 30%、95%、及び試験温度 150℃ で無加湿状態のそれぞれの測定環境において測定したプロトン伝導率を示している。図 6 (a) に示す試験では、試験サンプル ZrPSPP(5)～ZrPSPP(60) と対比するため、従来から

プロトン交換樹脂として使われているNafion、非晶質（amorphous）のリン酸ジルコニウム、および結晶化したリン酸ジルコニウムのそれぞれの試験サンプルを、ZrPSPPの試験サンプルと同様にして作製し試験に加えている。図6（a）中に記載の「reflux8h」とはリン酸ジルコニウム（以下、「ZrP」と略することがある。）の製造工程における加熱還流時間が8時間であるという意味であり、すなわちそのZrPが結晶化していることを意味する。図6（b）の横軸は、試験サンプル名であるZrPSPP(5)～ZrPSPP(60)のカッコ内の数値を示している。なお、本実施例の試験に用いられるリン酸ジルコニウムは、具体的には、 α -リン酸ジルコニウムである。

【0042】

次に、図2および図3に示す工程から得られた触媒ペーストCTPを用いて作製したMEA10の発電試験について説明する。この発電試験に用いた触媒ペーストCTPの合成条件は、前記表2のZrPSPP(5)と同一であるので、その触媒ペーストCTPに含まれるZrPSPPの組成は、 $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_{0.64}(\text{O}_3\text{PC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H})_{1.36}$ である。

【0043】

図3の工程で用いられた各原料6～9は、下記表4に示す通りであり、ZrPSPPゲル懸濁液におけるZrPSPP導入量を除いて図3の説明で前述したものと同一とした。下記表4に記載の乾燥ZrPSPPとは、ZrPSPPは前記式（1）に示すように水（ H_2O ）を含有するので、その水（ H_2O ）を取り除いたZrPSPPという意味である。ZrPSPPゲル中の上記乾燥ZrPSPPについてはTG-DTAによって確認した。また、上記ZrPSPP導入量（単位はvol%）とは、触媒層14，16に含まれる固形分の全体積に対する、ZrPSPPの固形分すなわち上記乾燥ZrPSPPの体積割合である。

【0044】

【表4】

原料	品名	メーカー	調合(g)
6 Pt/C触媒 (白金担持カーボン)	燃料電池用触媒 TEC10E50E lot: 108-2021	田中貴金属工業	0.5
7 精製水	精製水	和光純薬	1
8 イソプロパノール(溶媒)	2-プロパノール	和光純薬	3.5
9 ZrPSPPゲル懸濁液	図2のプロセスで得たもの	乾燥ZrPSPPが	0-70vol%

【0045】

この発電試験に用いる試験サンプルとしてのMEA10は、前述した図4に示す工程によって作製した。その際、ガス拡散電極用基材18，20に用いたカーボンペーパー、および、電解質膜12に用いたNafion膜は下記表5の通りである。

【0046】

【表5】

材料	品名	メーカー
カーボンペーパー	TGP-H-120	東レ (lot:SHF-1086B)
Nafion®膜	NR212	Dupont

【0047】

上記発電試験では、MEA10の発電特性の測定とサイクリックボルタンメトリー（C

10

20

30

40

50

V) の測定とを行った。上記発電特性の測定には、東陽テクニカ社製の燃料電池評価装置 PEM Test 8900を使用した。その際の試験条件は、試験サンプルである M E A 1 0、加湿槽、アノードガス、及びカソードガスの温度がそれぞれ 7 0 °C であり、アノード側の水素流量が 0. 2 L/min であり、カソード側の空気流量が 1. 5 L/min である。

【0048】

また、上記サイクリックボルタンメトリーの測定には、北斗電工社製のポテンシオスタット HR-5000 を使用した。その際の試験条件は、電位引掃範囲が 0. 0 5 ~ 1. 1 6 V であり、電位引掃速度が 5 0 mV/s である。

【0049】

また、図 7 は、前記発電特性の測定結果を示す第 1 の図であり、すなわち、ZrPSPP 導入量と試験サンプルである M E A 1 0 の発電特性 (I-V 曲線) との関係を評価した結果を示す図である。各試験サンプルは、触媒層 1 4, 1 6 における ZrPSPP 導入量が 0 ~ 7 0 vol% の範囲内で相互に異なる M E A 1 0 である。

【0050】

そして、下記表 6 は、図 7 に示されたデータの一部を抽出してまとめた表である。具体的に下記表 6 には、各試験サンプルの発電特性における O C V (開放電圧) と、電圧が 0. 6 V である場合の電流密度 (Current density、単位は mA/cm²) と、電圧が 0. 4 V である場合の電流密度とが、上記 ZrPSPP 導入量毎にそれぞれ記載されている。

【0051】

【表 6】

ZrPSPP 導入量 (vol%)	0	7	17	27	45	60	70
OCV(V)	0.960	0.990	0.988	0.993	0.954	0.915	0.891
電流密度(0.6V) (mA/cm ²)	60	230	230	430	270	360	170
電流密度(0.4V) (mA/cm ²)	230	700	780	920	810	790	430

【0052】

また、図 8 は、前記発電特性の測定結果を示す第 2 の図であり、すなわち、触媒層 1 4, 1 6 に含まれるプロトン伝導性材料の種類と M E A 1 0 の発電特性との関係を評価した結果を示す図である。図 8 の凡例において、「none」とは触媒層 1 4, 1 6 にプロトン伝導性材料が含まれない試験サンプル (M E A) を表しており、「ZrP」とは触媒層 1 4, 1 6 にプロトン伝導性材料として ZrP が用いられた試験サンプルを表しており、「ZrPSPP」とは触媒層 1 4, 1 6 にプロトン伝導性材料として ZrPSPP が用いられた試験サンプルを表している。図 8 で ZrP と表示した試験サンプルは触媒層 1 4, 1 6 における ZrP 導入量が 2 7 vol% である。また、ZrPSPP と表示した試験サンプルは触媒層 1 4, 1 6 における ZrPSPP 導入量が 2 7 vol% であり、すなわち、前記表 6 に記載の ZrPSPP 導入量が 2 7 vol% の試験サンプルと同一である。上記 ZrP 導入量とは、触媒ペースト製造工程で導入される材料が異なる以外は ZrPSPP 導入量と同じ意味である。

【0053】

そして、下記表 7 は、前記表 6 と同じ項目、すなわち、O C V、電圧 0. 6 V での電流密度、及び電圧 0. 4 V での電流密度について、図 8 に示されたデータの一部を抽出してまとめた表である。下記表 7 の触媒層の材料欄には、図 8 の試験サンプルの名称 (none, ZrP, ZrPSPP) がカッコ書きで記載されている。なお、試験サンプル none, ZrP は、その触媒ペースト調製方法に関しては ZrPSPP ゲル懸濁液を用いない点を除き図 3 の通りであり、

MEA作製方法に関しては図4の通りである。

【0054】

【表7】

触媒層の材料	Pt/C (none)	Pt/C- ZrP[27vol%] (ZrP)	Pt/C- ZrPSPP[27vol%] (ZrPSPP)
OCV(V)	0.960	0.942	0.993
電流密度(0.6V) (mA/cm ²)	60	210	430
電流密度(0.4V) (mA/cm ²)	230	720	920

10

【0055】

また、図9は、前記サイクリックボルタンメトリーの測定結果であるサイクリックボルタモグラムを表した図である。図9では、縦軸に電流密度が示され、横軸に基準電位である可逆水素電極（RHE）に対する電圧が示されている。図9の試験サンプルは、図8のものと同じであり、図9の凡例にカッコ書きで図8における試験サンプルの名称（none, ZrP, ZrPSPP）が記載されている。サイクリックボルタンメトリーの測定では、試験サンプルであるMEA10の触媒層14、16中の全白金表面積に対する電気化学的活性表面積（以下、「EAS」と略することがある。）の割合すなわち白金利用率を算出した。具体的には、まず、得られたサイクリックボルタモグラム（図9）の50～500mVに現れる水素脱着ピーク面積から、下記式（3）を用いて白金（Pt）のEASを算出した。そして、その算出した白金のEASと全白金表面積とから、下記式（4）を用いて白金利用率を算出した。ここで、下記式（3）及び式（4）において、 S_{Pt} は白金のEASを示しており、 Q_{des} は水素脱着電荷すなわち前記水素脱着ピーク面積を示しており、 Q_H は白金表面の電荷（ $=210\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ）を示しており、 S_{ALL} は全白金表面積を示している。また、下記式（4）の全白金表面積 S_{ALL} は白金粒子が全て直径3nmの球体であると仮定して算出した値である。このようにして算出した白金利用率を各試験サンプルについてまとめたものが下記表8である。下記表8の触媒層の材料欄には、図8の試験サンプルの名称（none, ZrP, ZrPSPP）がカッコ書きで記載されている。

20

30

$$S_{Pt} = Q_{des} / Q_H \quad \cdots (3)$$

$$\text{白金利用率}(\%) = (S_{Pt} / S_{ALL}) \times 100 \quad \cdots (4)$$

【0056】

【表8】

触媒層の材料	Pt/C (none)	Pt/C- ZrP[27vol%] (ZrP)	Pt/C- ZrPSPP[27vol%] (ZrPSPP)
Pt利用率	7%	28%	32%

40

【0057】

上述したプロトン伝導率測定試験において、図6(a)に示すように、ZrPSPPは広い組成範囲および広い湿度範囲にわたって良好なプロトン伝導率を示しており、例えば、試験サンプルZrPSPP(5)のプロトン伝導率は、温度70℃で相対湿度30%と95%とにおい

50

て、それぞれ $1.3 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ と $9.2 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ とであった。また、図 6 (b) に示すように、全ての試験サンプル ZrPSPP(5)~ZrPSPP(60) において ZrPSPP は、温度 150°C で且つ無加湿であっても良好なプロトン伝導率を示しており、例えば、温度 150°C で且つ無加湿での試験サンプル ZrPSPP(5) のプロトン伝導率は $2.5 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ とであった。この値は、温度 70°C で十分な加湿を行ったときのリン酸ジルコニウム (ZrP) のプロトン伝導率に匹敵する。

【0058】

また、上述した M E A 1 0 の発電試験における発電特性の評価結果から、図 7 および前記表 6 に示すように、ZrPSPP を触媒層 1 4, 1 6 に用いた試験サンプルでは、ZrPSPP 導入量が 7~70 vol% という広い範囲で良好な発電特性、具体的には電圧 0.4 V において電流密度 300 mA/cm^2 以上という発電特性が得られることが確認された。特に、M E A 1 0 は、ZrPSPP 導入量 27 vol% において最も良好な出力特性を示し、このときの電圧 0.6 V, 0.4 V における電流密度はそれぞれ 430 mA/cm^2 , 920 mA/cm^2 であった。また、前記表 7 から判るように、ZrPSPP 導入量が 27 vol% である試験サンプルは、ZrPSPP に替えて ZrP を導入したもの及びプロトン伝導性材料を触媒層 1 4, 1 6 に用いていないものと比較して、良好な発電特性を示した。

【0059】

また、サイクリックボルタンメトリーの評価結果から、前記表 8 に示すように、ZrPSPP 導入量が 27 vol% である試験サンプルは、ZrPSPP に替えて ZrP を導入したもの及びプロトン伝導性材料を触媒層 1 4, 1 6 に用いていないものと比較して、前記白金利用率が高くなっており、ZrPSPP が触媒層 1 4, 1 6 に導入されたことにより上記白金利用率が向上したことが確認された。

【0060】

以上、説明した評価結果から考察すると、図 6 (a) (b) に示すように、ZrPSPP は、試験サンプルの全ての組成範囲および全ての試験条件 (相対湿度) で、プロトン伝導率が ZrP に対して高かった。その理由としては、ZrPSPP のスルホ基のプロトンが「P-OH」のプロトンよりも解離し易いことと、層間が広がることにより結晶水を蓄え易くなったことが挙げられる。

【0061】

また、図 7 および前記表 6 から、触媒層 1 4, 1 6 における ZrPSPP 導入量は 7~70 vol% の範囲内であることが適当であることがわかった。この ZrPSPP 導入量の範囲において、ZrPSPP が触媒層 1 4, 1 6 中に反応活性点およびプロトンパスを十分に形成し、なおかつ触媒層 1 4, 1 6 の電子伝導およびガス拡散が良好に保たれたと考えられる。また、上記 ZrPSPP 導入量が 70 vol% よりも多い場合には、触媒層 1 4, 1 6 中の ZrPSPP が多くなり過ぎることに起因して触媒層 1 4, 1 6 の電子伝導度の低下およびガス拡散の悪化の影響が大きくなり、水のフラッディングが生じるために、M E A 1 0 の発電性能が著しく低下するものと考えられる。なお、前記表 6 に示す評価結果からすると、上記 ZrPSPP 導入量は、M E A 1 0 の一層高い発電性能を得るためには 7~60 vol% の範囲内であることがより好ましく、更に好ましくは 17~45 vol% の範囲内である。

【0062】

また、図 8 および前記表 7 から、ZrPSPP が触媒層 1 4, 1 6 に用いられることで、他の材料 (例えば ZrP) と比較して M E A 1 0 の良好な発電特性が得られることが判った。このことは、前記表 8 に示すように触媒層 1 4, 1 6 が Pt/C のみである場合よりも前記白金利用率が大きく向上したことから、ZrPSPP により触媒層 1 4, 1 6 中に反応活性点が多く形成されたためであると考えられる。

【0063】

また、図 8 および前記表 7 において、触媒層 1 4, 1 6 の材料が Pt/C-ZrPSPP である M E A 1 0 は、触媒層 1 4, 1 6 の材料が Pt/C-ZrP である M E A 1 0 よりも優れた発電特性を示している。これは、図 6 に ZrPSPP のプロトン伝導性が ZrP と比較して格段に高いことが示されていることから判るように、M E A 1 0 内で生成されたプロトンが、ZrPSPP の

高いプロトン伝導性に起因して円滑に運ばれたことを示している。

【0064】

このような評価結果から、ZrPSPPをプロトン伝導性材料として有する触媒層14, 16を用いたMEA10すなわち固体高分子形燃料電池(P E F C)が、優れた発電特性を示すことが見出された。これによって、触媒層14, 16にNafion等の樹脂を使う必要がなくなり、低湿度での中温運転が可能となる。また、触媒層14, 16が上記樹脂を含まなくなることで、その樹脂の劣化によるMEA10の性能低下を防止することや触媒層14, 16を製造するための触媒ペーストCTPの安定化等も可能になるものと予想される。

【0065】

本実施例によれば、触媒層14, 16は、一般式が前記式(1)であり且つその式(1)においてnは正の数でありXは $0 < X \leq 2$ であるリン酸スルホフェニルホスホン酸ジルコニウムと、貴金属系触媒を担持した触媒担持微粒子とを含むので、触媒層14, 16のプロトン伝導性を高めるためにパーフルオロスルホン酸プロトン交換樹脂などの耐熱性の低い有機高分子材料を触媒層14, 16に用いる必要がない。そして、上記リン酸スルホフェニルホスホン酸ジルコニウムは上記有機高分子材料と比較して十分に耐熱性が高い。従って、100～150℃程度の中温で且つ低湿環境下における固体高分子形燃料電池の運転において良好な発電性能を得ることが可能な触媒層を提供することができる。なお、上記固体高分子形燃料電池の発電性能は、例えば、MEA10の開放電圧(OCV)や所定電圧における電流密度で表される。その発電性能は、上記開放電圧が高いほど発電性能は高く、また、上記電流密度が高いほど発電性能は高いと評価される。

【0066】

また、本実施例によれば、触媒層14, 16に含まれる固形分の全体積に対する、前記リン酸スルホフェニルホスホン酸ジルコニウムの固形分の体積割合は7～70vol%の範囲内である。すなわち、触媒層14, 16における前記ZrPSPP導入量は7～70vol%の範囲内である。従って、上記体積割合(ZrPSPP導入量)がその範囲外である場合と比較して、MEA10の発電性能を一層高くすることが可能である。

【0067】

また、本実施例によれば、触媒層14, 16を製造するための触媒ペーストCTP、すなわち図3の工程を経て得られる触媒ペーストCTPは、前記リン酸スルホフェニルホスホン酸ジルコニウムと前記触媒担持微粒子と1種類以上の分散媒(溶媒)とを含む。従って、上記触媒ペーストCTPを用いて、前記中温で且つ低湿環境下における固体高分子形燃料電池の運転において良好な発電性能を得ることが可能な触媒層14, 16を製造することが可能である。

【0068】

以上、本発明の実施例を図面に基づいて詳細に説明したが、これはあくまでも一実施形態であり、本発明は当業者の知識に基づいて種々の変更、改良を加えた態様で実施することができる。

【0069】

例えば、前述の本実施例において、図2および図3における各混合工程では、マグネチックスターラーを用いて混合処理がなされているが、他の混合装置を用いて混合処理がなされても差し支えない。また、その混合処理時の回転子の回転速度は適宜設定されるものである。

【0070】

また、前述の本実施例において、図3に示す工程で分散媒としてイソプロパノールが用いられているが、用いられる分散媒は1種類である必要はなく、複数種類の分散媒が用いられて触媒ペーストCTPが製造されても差し支えない。

【0071】

また、前述の本実施例の図1において、ZrPSPPをプロトン伝導性材料として備える触媒層14, 16はMEA10の両方のガス拡散電極22, 24に備えられているが、ZrPSPPをプロトン伝導性材料として備える触媒層がガス拡散電極22, 24の何れか一方にだけ

備えられたMEAの構成も考え得る。

【 0 0 7 2 】

また、前述の本実施例において、触媒層 14、16 は、ZrPSPP と Pt/C とから構成されているが、MEA10 の中温運転を可能とする耐熱性を有していれば他の構成材料を含んでも差し支えない。

【符号の説明】

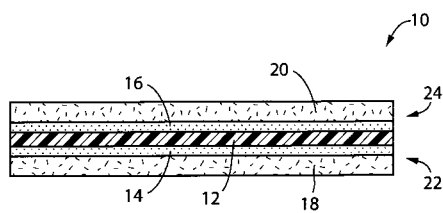
【 0 0 7 3 】

1 0 : M E A

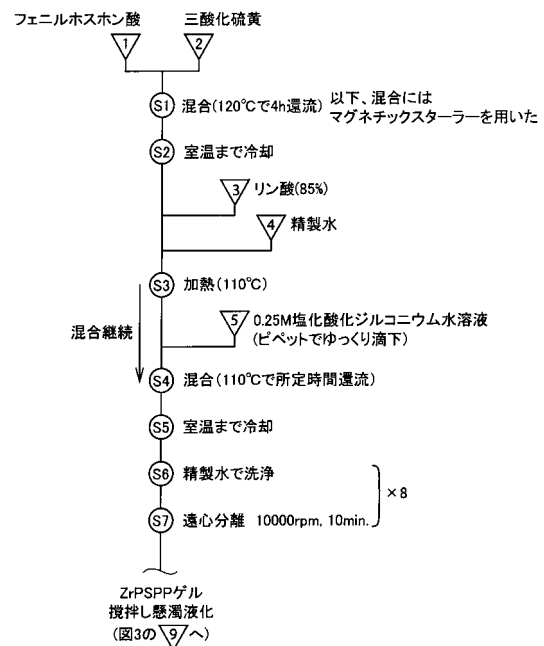
1 4, 1 6 : 触媒層

10

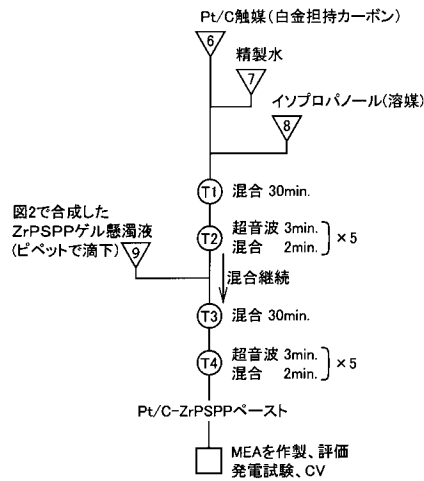
【図 1】



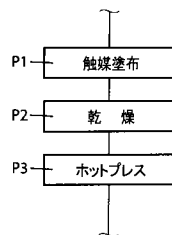
【図 2】



【図 3】

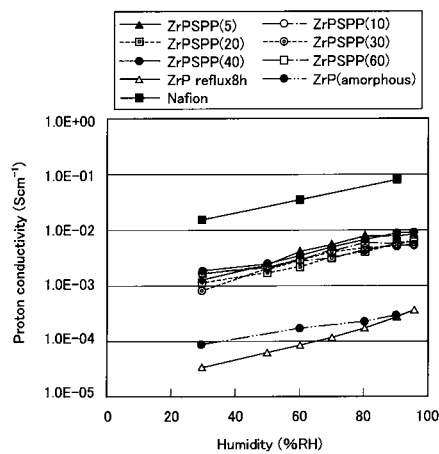


【図 4】

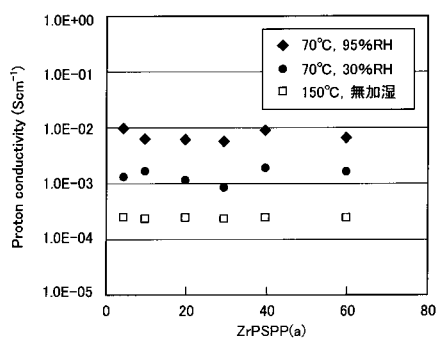


【図 6】

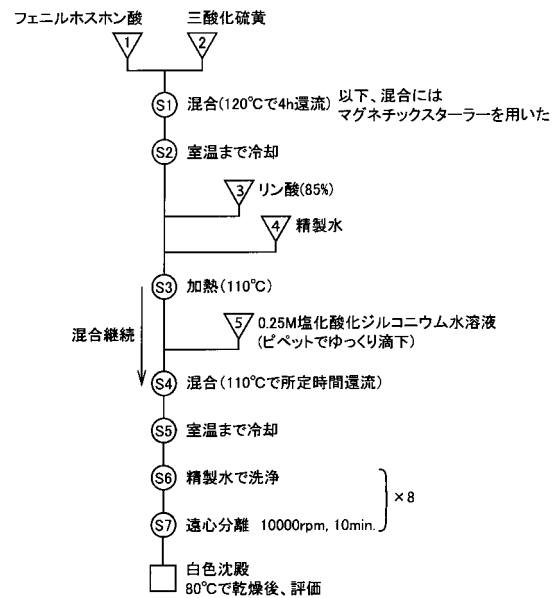
(a)



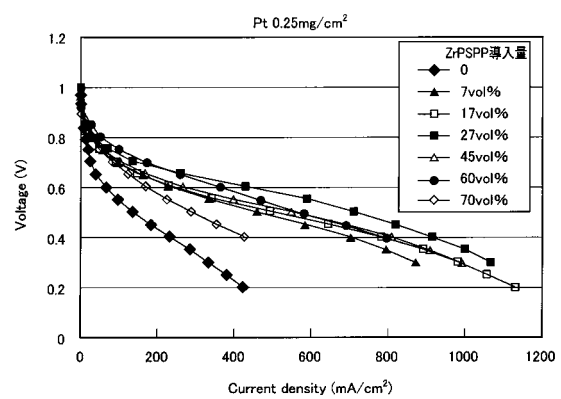
(b)



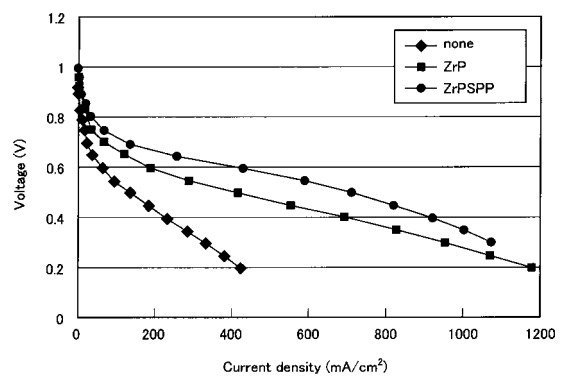
【図 5】



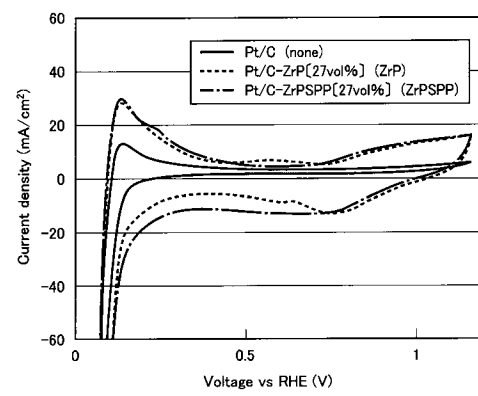
【図 7】



【図 8】



【図 9】



フロントページの続き

(72)発明者 ジー・エム・ア Nilクマル

愛知県名古屋市西区則武新町三丁目1番36号 株式会社ノリタケカンパニーリミテド内

(72)発明者 吉川 大士

愛知県名古屋市西区則武新町三丁目1番36号 株式会社ノリタケカンパニーリミテド内

審査官 田中 永一

(56)参考文献 特開2007-200906 (JP, A)

特開2007-095585 (JP, A)

特表2005-527545 (JP, A)

Vitezslav ZIMA et al., Synthesis and characterization of new zirconium 4-sulfophenylphosphonates, Solid State Ionics, 2010年 6月 3日, vol.181, p.705-713

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/86 — 4/98

H01M 8/00 — 8/24