

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 7 部門第 1 区分

【発行日】平成20年11月20日(2008.11.20)

【公開番号】特開2002-246041(P2002-246041A)

【公開日】平成14年8月30日(2002.8.30)

【出願番号】特願2001-45615(P2001-45615)

【国際特許分類】

H 0 1 M 8/02 (2006.01)

H 0 1 M 4/90 (2006.01)

H 0 1 M 8/10 (2006.01)

【F I】

H 0 1 M 8/02 E

H 0 1 M 8/02 P

H 0 1 M 4/90 B

H 0 1 M 8/10

【手続補正書】

【提出日】平成20年10月3日(2008.10.3)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】発明の名称

【補正方法】変更

【補正の内容】

【発明の名称】固体高分子電解質型燃料電池用膜・電極接合体および固体高分子電解質膜

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 固体高分子電解質膜と、前記固体高分子電解質膜の両側に配置され、それぞれ触媒層およびガス拡散層を有する一対の電極と、を備え、

前記電極の前記触媒層のうちの少なくとも一方は、貴金属触媒および炭素粉末を含む触媒、第 1 高分子電解質ならびに多官能性塩基性化合物の混合物を含んでいる、固体高分子電解質型燃料電池用の膜・電極接合体。

【請求項 2】 固体高分子電解質膜と、前記固体高分子電解質膜の両側に配置され、それぞれ触媒層およびガス拡散層を有する一対の電極と、を備え、

前記固体高分子電解質膜は、第 2 高分子電解質および多官能性塩基性化合物を含んでいる、固体高分子電解質型燃料電池用の膜・電極接合体。

【請求項 3】 前記多官能性塩基性化合物は、多官能性アミンである、請求項 1 または 2 記載の固体高分子電解質型燃料電池用の膜・電極接合体。

【請求項 4】 前記多官能性塩基性化合物の主鎖部分は、フッ素置換されている、請求項 1 または 2 記載の固体高分子電解質型燃料電池用の膜・電極接合体。

【請求項 5】 前記触媒層は、前記第 1 高分子電解質に対して 0 . 1 ~ 1 0 w t % の前記多官能性塩基性化合物を含んでいる、請求項 1 記載の固体高分子電解質型燃料電池用の膜・電極接合体。

【請求項 6】 前記第 1 高分子電解質は、複数のスルホン酸基を有しており、前記複数のスルホン酸基の一部と前記多官能性塩基性化合物とが結合している、請求項 1 記載の固体高分子電解質型燃料電池用の膜・電極接合体。

【請求項 7】 前記固体高分子電解質膜は、前記第 2 高分子電解質に対して 1 ~ 10 w t % の多官能性塩基性化合物を含んでいる、請求項 2 記載の固体高分子電解質型燃料電池用の膜・電極接合体。

【請求項 8】 前記第 2 高分子電解質は、複数のスルホン酸基を有しており、前記複数のスルホン酸基の一部と前記多官能性塩基性化合物とが結合している、請求項 2 記載の固体高分子電解質型燃料電池用の膜・電極接合体。

【請求項 9】 前記複数のスルホン酸基の一部と前記多官能性塩基性化合物とが、イオン結合により結合している、請求項 6 または 8 に記載の固体高分子電解質型燃料電池用の膜・電極接合体。

【請求項 10】 高分子電解質および多官能性塩基性化合物を含んでいる、固体高分子電解質膜。

【請求項 11】 前記多官能性塩基性化合物は、多官能性アミンである、請求項 10 記載の固体高分子電解質膜。

【請求項 12】 前記多官能性塩基性化合物の主鎖部分は、フッ素置換されている、請求項 10 記載の固体高分子電解質膜。

【請求項 13】 前記固体高分子電解質膜は、前記高分子電解質に対して 1 ~ 10 w t % の多官能性塩基性化合物を含んでいる、請求項 10 記載の固体高分子電解質膜。

【請求項 14】 前記高分子電解質は、複数のスルホン酸基を有しており、前記複数のスルホン酸基の一部と前記多官能性塩基性化合物とが結合している、請求項 10 記載の固体高分子電解質膜。

【請求項 15】 前記複数のスルホン酸基の一部と前記多官能性塩基性化合物とが、イオン結合により結合している、請求項 14 記載の固体高分子電解質膜。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0001

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、固体高分子型燃料電池（以下、「PEFC」という。）に使用する固体高分子電解質膜と、これを含む膜・電極接合体に関する。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0006

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0006】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するために、本発明は、固体高分子電解質膜と、前記固体高分子電解質膜の両側に配置され、それぞれ触媒層およびガス拡散層を有する一対の電極と、を備え、前記電極の前記触媒層のうちの少なくとも一方は、貴金属触媒および炭素粉末からなる触媒体、第 1 高分子電解質ならびに多官能性塩基性化合物の混合物を含んでいる、固体高分子電解質型燃料電池用の膜・電極接合体を提供する。

この接合体において、前記多官能性塩基性化合物は多官能アミンであるのが有効である。

また、前記触媒層が、第 1 高分子電解質に対して 0 . 1 ~ 10 w t % の多官能性塩基性化合物を含むのが有効である。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0008】

さらに、本発明は、固体高分子電解質膜と、前記固体高分子電解質膜の両側に配置され、それぞれ触媒層およびガス拡散層を有する一対の電極と、を備え、前記固体高分子電解質膜は、第2高分子電解質および多官能性塩基性化合物を含んでいる、固体高分子電解質型燃料電池用の膜・電極接合体を提供する。

この場合も、前記多官能性塩基性化合物が多官能アミンであるのが有効である。

また、前記固体高分子電解質膜が、第2高分子電解質の1～10wt%の多官能性塩基性化合物を含むのが有効である。

前記多官能性塩基性化合物の主鎖部分がフッ素置換されているのも有効である。

【手続補正 7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0009】

【発明の実施の形態】

本発明に係る固体高分子電解質膜とガス拡散電極とからなる固体高分子電解質型燃料電池用の接合体は、多官能性塩基性化合物を含むことに最大の特徴を有する。

この多官能性塩基性化合物は、接合体を構成する固体高分子電解質膜および/または触媒層に含ませることができ、高分子電解質であるイオノマーのスルホン酸基の一部と結合して3次元のネットワークを形成し、イオノマーがドレイン水によってガス拡散層に流れ出にくいようにする。

これにより、ガス拡散層はガス透過性を維持し、触媒層および高分子電解質膜はプロトン伝導性を損ないにくくなるという機能を発揮する。

【手続補正 8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0010】

実施形態 1

本発明に係る固体高分子電解質膜と前記固体高分子電解質膜の両面に配した一対の電極とからなる固体高分子電解質型燃料電池用の膜・電極接合体について説明する。

触媒層に多官能性塩基性化合物を含む場合、本発明の固体高分子電解質型燃料電池用の膜・電極接合体は、固体高分子電解質膜と前記固体高分子電解質膜の両面に配した一対の電極とからなり、少なくとも一方の前記電極を、貴金属触媒と炭素粉末とからなる触媒体、高分子電解質および多官能性塩基性化合物を含む混合物からなる触媒層と、カーボンペーパー、カーボンクロスなどからなるガス拡散層とにより構成する。

図1のように、この多官能性塩基性化合物11がイオノマー12のスルホン酸基の一部と結合して3次元のネットワークを形成し、イオノマーの流出を抑制するという効果を奏する。

【手続補正 9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】 0 0 1 3

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 1 3 】

また、前記触媒層における多官能性塩基性化合物は、高分子電解質に対して 0 . 1 ~ 1 0 w t % であるのが好ましい。これは、スルホン酸などの酸基の全数の数 % 程度の置換率ならば、プロトン伝導度への影響は小さいからである。

つぎに、触媒層に塩基性表面官能基を有する炭素粉末を含む参考形態の場合、固体高分子電解質型燃料電池用の膜・電極接合体は、固体高分子電解質膜と前記固体高分子電解質膜の両側に配した一对の電極とからなり、少なくとも一方の前記電極が、貴金属触媒と塩基性表面官能基を有する炭素粉末とからなる触媒体、および高分子電解質からなる触媒層と、ガス拡散層とにより構成する。

図 2 のように、触媒層中の前記炭素粉末 2 3 の塩基性表面官能基 2 1 が、イオノマー 2 4 の一部のスルホン酸基と結合してイオノマーの流出を抑制するという効果を奏する。炭素粉末 2 3 上の塩基性表面官能基 2 1 は、イオノマーとの混合前に、例えば炭素粉末表面にあるカルボキシル基などと置換させておく。塩基性表面官能基としては、比較的マイルドな条件で酸と塩基の化学反応が起こるという観点から、アミン類であるのが好ましい。

また、前記炭素粉末上の塩基性表面官能基の数は、1 個でもよい。塩基性物質が単分子の場合は、官能基を 2 個以上有しないと架橋効果がないので、前記塩基性物質はイオノマーと共に流出してしまう。一方、塩基性物質の基質が炭素粉末の場合、炭素粉末は触媒層中で固定されているため、塩基性官能基が 1 個でもイオノマーと共に流出することはない。また、上述の作用から鑑みると、全炭素粉末の表面に塩基性官能基が存在する必要もない。また、全イオノマーと表面官能基が結合する必要もない。投錨効果により、一部のイオノマーと結合していれば、流出は充分抑制できるからである。

【手続補正 1 0】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 0 1 4

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 1 4 】

実施形態 2

高分子電解質膜に多官能性塩基性化合物を含む場合、本発明に係る固体高分子電解質型燃料電池用膜・電極接合体は、固体高分子電解質膜とこの膜の両面に配した電極とからなる接合体であって、前記固体高分子電解質膜に多官能性塩基性化合物を含む。

ここでも、上述したように、多官能性塩基性化合物が多官能性アミンであるのが好ましく、また、多官能性塩基性化合物の固体高分子電解質に対する重量は、1 ~ 1 0 w t % であるのが好ましい。スルホン酸などの酸基の置換率が低ければ、プロトン伝導度への影響も小さいからである。

【手続補正 1 1】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 0 1 7

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 1 7 】

《参考例 1》

まず、白金触媒を 2 5 重量 % 担持させた炭素微粉末 7 . 0 g、エタノール 2 0 m l、ヘキサメチレンジアミン 1 . 0 g を三口フラスコに入れ、1 0 分間還流煮沸させた。つぎに、この分散液を濾過し、濾紙の上からエタノールと水で十分に洗浄したのち乾燥させ、表面のカルボキシル基の一部をヘキサメチレンジアミンとアミド結合させた白金触媒担持炭素微粉末を得た。

この白金触媒担持炭素微粉末 6 . 0 g に n - 酢酸ブチル ($\text{CH}_3\text{COOCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$) 50 . 0 g を加え、超音波をかけながらスターラーを使用して 10 分間攪拌、分散させた。つぎに、上記の分散液に高分子電解質 (旭硝子 (株) 製の Flemion) の 9 重量 % エタノール溶液 40 . 0 g を攪拌しながら徐々に加え、高分子電解質のコロイドを触媒を担持した炭素微粉末表面に吸着させた。全ての高分子電解質溶液を添加し終えて 1 時間さらに攪拌を続け、触媒ペーストを得た。

つぎに、実施例 1 と同様にフッ素樹脂分散液 (ダイキン工業 (株) ND - 1) に浸した後 300 で焼成した (株) 東レ製のカーボンペーパー基板上に、前記触媒ペーストを約 30 μm 塗着した。

さらに、膜厚 50 μm の固体高分子電解質膜 (旭硝子 (株) 製の Flemion SH 50) の両面に上記電極を 120 ~ 140 の温度、50 ~ 70 kg/cm^2 の圧力を加えて 10 分間ホットプレスし、膜・電極接合体を作製した。

この膜・電極接合体をセパレータで挟み、単電池を組み、実施例 1 と同様な条件で 250 時間運転させたところ、電圧の初期 0 . 66 V からの低下は 0 . 04 V であった。

【手続補正 12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0018

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0018】

《実施例 2》

高分子電解質 (旭硝子 (株) 製の Flemion) 7 重量 % エタノール溶液 40 ml に、ヘキサメチレンジアミンを 0 . 05 g 混合し超音波で攪拌した後直径 12 cm のシャーレに入れ、一昼夜室温で乾燥させた後、130 で 2 時間乾燥させて、50 μ の厚さの固体高分子電解質キャスト膜を得た。これを、比較例 1 と全く同様な方法で作製した触媒層付きカーボンペーパーに挟んで膜・電極接合体を作製し、単電池を得た。

この膜・電極接合体をセパレータで挟み、単電池を組み、実施例 1 と同様な条件で 250 時間運転させたところ、電圧の初期 0 . 63 V からの低下は 0 . 05 V であった。

なお、本実施例、比較例では、触媒ペーストをカーボンペーパー基板の上に塗着しガス拡散電極を作製したが、本発明は触媒層および / または固体高分子電解質膜の組成に特徴があるので、他の作製法、例えば、白金担持炭素微粉末と高分子電解質をエタノールに分散した触媒ペーストをポリプロピレン、テフロン (登録商標) などのフィルムに一度塗ったあと固体高分子電解質膜に熱転写して膜・電極接合体を作製する方法や、直接固体高分子電解質膜に触媒ペーストを塗着する方法でも同様の効果があることは言うまでもない。

【手続補正 13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】図面の簡単な説明

【補正方法】変更

【補正の内容】

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の実施例 1 に係わる固体高分子電解質型燃料電池用膜・電極接合体の触媒層中のイオノマーと二官能アミンの相互作用を示す模式図

【図 2】

参考例 1 に係わる固体高分子電解質型燃料電池用膜・電極接合体の触媒層中のイオノマーと炭素微粉末上の塩基性官能基との相互作用を示す模式図

【図 3】

比較例 1 による膜・電極接合体の断面図