

(43) 国際公開日
2007 年 6 月 21 日 (21.06.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/069710 A1

(51) 国際特許分類:

H01M 4/86 (2006.01) H01M 4/96 (2006.01)
B01J 31/28 (2006.01) H01M 8/10 (2006.01)
H01M 4/88 (2006.01)

RESEARCH) [JP/JP]; 〒1010021 東京都千代田区外神田 2 丁目 1 9 番 1 2 号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 長谷川 規史 (HASEGAWA, Norifumi) [JP/JP]; 〒1010021 東京都千代田区外神田 2 丁目 1 9 番 1 2 号 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2006/325011

(22) 国際出願日: 2006 年 12 月 15 日 (15.12.2006)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2005-363428

2005 年 12 月 16 日 (16.12.2005) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社
エクオス・リサーチ (KABUSHIKIKAISHA EQUOS

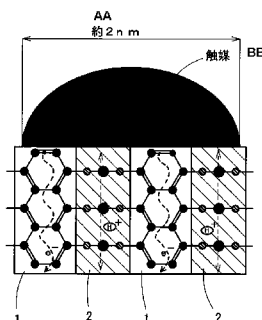
(74) 代理人: 小西 富雅, 外 (KONISHI, Tomimasa et al.); 〒4600002 愛知県名古屋市中区丸の内二丁目 1 7 番 1 2 号 丸の内エステートビル Aichi (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG,

[続葉有]

(54) Title: FUEL CELL REACTION LAYER, FUEL CELL, AND METHOD FOR PRODUCING FUEL CELL REACTION LAYER

(54) 発明の名称: 燃料電池反応層、燃料電池、燃料電池反応層の製造方法



構成元素
● 炭素 (C)
● 酸素 (O)
● リン (P)

CC
DD
EE
FF

AA ABOUT 2 nm
BB CATALYST
CC CONSTITUTIONAL ELEMENTS
DD CARBON (C)
EE OXYGEN (O)
FF PHOSPHORUS (P)

(57) Abstract: Disclosed is a fuel cell reaction layer which is excellent in durability and heat resistance while having a low operation temperature. In addition, supply of an oxygen gas to the fuel cell reaction layer is hardly disturbed. Also disclosed are a fuel cell and a method for producing such a fuel cell reaction layer. Specifically disclosed is a fuel cell reaction layer wherein a mixed conductive catalyst, which is obtained by loading a Pt catalyst onto a mixed conductive carrier wherein an electron conductor composed of carbon and a proton conductor composed of a phosphoric acid condensate are hybridized, is used. In addition, a water-repellent carbon is further blended in this fuel cell reaction layer. The mixed conductive carrier is obtained by carbonizing a polymer precursor which is obtained by mixing and copolymerizing a resorcinol and trimethyl phosphate.

(57) 要約: 耐久性や耐熱性に優れ、稼動温度も低くすることが可能であって、さらに酸素ガスの供給が阻害され難い燃料電池反応層、燃料電池及びそのような燃料電池反応層の製造方法を提供する。【構成】本発明の燃料電池反応層は、炭素からなる電子伝導体とリン酸縮合物からなるプロトン伝導体とがハイブリッドされた混合伝導性担体に、Pt 触媒を担持させた混合伝導性触媒が用いられており、さらに撥水性カーボンが混合されている。この混合伝導性担体は、レソルシノールとリン酸トリメチルと

[続葉有]



WO 2007/069710 A1



MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM,
PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, ZA, ZM, ZW.

IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

燃料電池反応層、燃料電池、燃料電池反応層の製造方法

技術分野

[0001] この発明は燃料電池反応層の改良に関する。

背景技術

[0002] 燃料電池の反応層は電解質膜と拡散層との間に形成され、電気化学反応を促進するための触媒が担持されている。例えば空気極側の反応層においては、電解質膜を通過してきたプロトンと空気極に伝達される電子とが触媒にまで伝導され、当該触媒上に拡散してきた酸素とプロトンとを結合させる。即ち、酸素とプロトンと電子の伝達ロス改善するために、当該反応層はプロトン伝導性と電子伝導性とを併せ持つ必要がある。そのため、表面に触媒を担持したカーボン粒子(電子伝導性)とプロトン伝導性を有するナフィオン(商標名;デュポン社、以下同じ)等の有機高分子材料とを混合して使用していた(図1B参照)。

[0003] しかしながら、プロトン伝導性を有する物質と、電子伝導性を有する物質とをマクロなレベルで混合したとしても、両者を完全に均一に混合することは困難である。このため、電極反応において必要とされる、反応物質、プロトン及び電子のそれぞれのパスが触媒の周囲に存在するような構造(三相界面)をとることができない部分が多くなり、ひいては電極反応をスムーズに進行させることができない。

そこで、分子構造レベルでプロトン伝導性と電子伝導性を併せ持った混合伝導体を触媒担持用担体として用いることが提案されている。このような混合伝導体では、プロトン伝導性を有する部分と、電子伝導性を有する部分とが、分子構造というミクロなレベルで極めて近接して存在しているため、反応物質、プロトン及び電子のそれぞれのパスが触媒の周囲に存在するような構造(三相界面)をとることのできない部分が少なくなり、ひいては電極反応を迅速に進行させることができる。

例えば、特許文献1～4には有機系の混合伝導体を用いた触媒担持用担体が開示されている。

また、特許文献5～8には無機系の混合伝導体を用いた触媒担持用担体が開示さ

れている。

特許文献1:特開2001－202971号公報

特許文献2:特開2001－110428号公報

特許文献3:特開2003－68321号公報

特許文献4:特開2002－536787号公報

特許文献5:特開1998－255832号

特許文献6:特開1999－335165号

特許文献7:特開2000－251533号

特許文献8:特開2000－18811号

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0004] しかし、上記有機系の混合伝導体を用いた触媒担持用担体においては、有機材料であるがゆえに耐久性や耐熱性の点で実用化までに解決すべき課題が多い。

他方、上記無機系の混合伝導体を用いた触媒担持用担体においては、その稼動温度が高温であるため(800℃程度)、例えば車両や携帯に適した小型の燃料電池には不適な場合が想定される。

常温から中温(室温～200℃)で動作する燃料電池に適応可能な触媒担持用担体であって、プロトン伝導と電子伝導を併せ持った、混合伝導性の触媒担持用担体は今だに提案されていない。

[0005] 本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意検討を重ねてきた結果、新規な混合伝導性の無機系の触媒担持用担体を見出した。すなわち、炭素からなる電子伝導体と無機材料のプロトン伝導体とから構成された混合伝導性担体である。この担体は、上記有機系の混合伝導体を用いた触媒担持用担体よりも耐久性や耐熱性に優れている。また、無機材料のプロトン伝導体を適宜選択することにより、稼動温度を上記無機系の混合伝導体を用いた触媒担持用担体より下げることができる。そして、これに触媒を担持させてなる金属担持触媒を得た。更に、当該金属担持触媒を用いて燃料電池の反応層を形成し、当該反応層を備える燃料電池を提供する。これらの発明については既に特許出願を行っている(PCT/JP2005/ 14442)。

[0006] しかし、上記発明者らの混合伝導性を有する無機系の触媒担持用担体は、水を吸着しやすいという性質を有しているため、空気極側の反応層において用いた場合、電極反応で生成した水を保持しやすく、酸素ガスの供給が妨げられるおそれがある。

[0007] 本発明は、上記問題点に鑑みなされたものであり、耐久性や耐熱性に優れ、稼動温度も低くすることが可能であって、さらに酸素ガスの供給が阻害され難い燃料電池反応層、燃料電池及びそのような燃料電池反応層の製造方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明の燃料電池反応層は、炭素からなる電子伝導体と無機材料のプロトン伝導体とから構成された混合伝導性担体に触媒を担持させた混合伝導性触媒と、撥水剤と、が混合されており、該混合伝導性担体は、有機モノマーと無機モノマーとを混合し、少なくとも有機モノマーが重合した高分子前駆体を炭化したものであることを特徴とする。

かかる混合伝導性担体は、分子構造というミクロなレベルで電子伝導を行う部分とプロトン伝導を行う部分とが混在している。このため、電極反応に必要とされる、反応物質、プロトン及び電子のそれぞれのパスが触媒の周囲に存在するような構造(三相界面)をとる部分が多くなり、電極反応を迅速に進行させることができる。また、無機材料の混合伝導性担体を用いているため、有機材料の混合伝導担体に比べて耐久性や耐熱性に優れている。さらには、プロトン伝導体の構造を選択することにより、比較的低温での稼動が可能となる。また、電子伝導体とプロトン伝導体とが強固に結合されて、水に溶けることがない。

[0009] かかる混合伝導性担体に白金若しくはその合金その他の燃料電池反応に適した触媒を担持させて混合伝導性触媒が形成される。この明細書において混合伝導性触媒とは上記混合伝導性担体に任意に選択された触媒を担持させたものをいう。その中でも、燃料電池反応に適した白金等の触媒を担持させた混合伝導性触媒を用いると、図1Aに示すように、担体表面に担持された全ての触媒に電子、プロトン及び酸素が供給される。よって、全ての触媒の利用が可能になる。かかる混合伝導性触媒を用いて燃料電池反応層を形成すれば、触媒の利用率が向上し、もって燃料電

池の反応効率が向上する。

これに対し、電子伝導性担体(カーボン粒子等)に触媒を担持した金属担持触媒と、イオン交換性樹脂(ナフィオン等)とをマクロなレベルで混合した、従来の実用タイプの燃料電池反応層においては、図1Bに示すとおり、電子伝導性担体の凹部に担持された触媒へイオン交換樹脂が接触できなくなる場合がある。このような触媒にはプロトンが供給されないので燃料電池反応に寄与できなくなる。イオン交換樹脂中のガスの移動速度は気相中と比較して著しく遅い。従って、必要以上にイオン交換樹脂で金属担持触媒を被覆をすると、ガスの供給を妨げることとなり電池性能の低下につながる。また、イオン交換樹脂は乾燥/湿潤サイクルで寸法変化を伴う。この寸法変化により担持された触媒が担体から脱落するおそれもあった。

[0010] さらに、本発明の燃料電池反応層では撥水剤が混合されているため、撥水剤の周辺に水がほとんど存在せず、ガスの移動が容易な領域が形成され、電極反応が促進される。このため、電極反応で生じた生成水によって酸素ガスの移動が阻害されやすい空気極側において、特に好適に用いることができる。

[0011] 撥水剤としては、撥水性を有する粉末を用いることができる。PTFE粉末やシリコン撥水剤等の電子伝導性を有しないものも使用できるが、電子伝導性を有する撥水剤がより好ましい。こうであれば、撥水剤自身が電子伝導のパスの役割も果たすため、酸素ガスの物質移動経路の他、電子の経路も確保されることとなり、電極反応が促進されるからである。このような電子伝導性を有する撥水剤としては、撥水性カーボン、フッ素化カーボン等が挙げられる。撥水剤の添加量は特に限定されるものではないが、白金担持密度に応じて適宜増減させることが好ましい。

[0012] 炭素からなる電子伝導体としては、図2及び図3に示すように、主鎖に炭素の二重結合、三重結合及び両者を有し、当該主鎖が電子伝導機能に寄与するタイプのほか、側鎖を介して電子を伝導させるタイプであってもよい。

さらにこのような電子伝導体は、 π 結合を有する有機モノマーを重合し、炭化して無機材料にして使用すると、電子伝導性が良好となり好適である。このような有機モノマーの代表的なものとして、アセチレン、レソルシノール、フェノール、2-フェニルフェノール、アニリン、ピロール、チオフエン、フェニルホスホン酸、フェニルシランアルコキ

シド類、ピロガロール、ジヒドロキシビフェニルを用いることができる。

また、無機材料からなるプロトン伝導体としては、リン元素を含む化合物、イオウ元素を含む化合物、カルボン酸、ホウ酸、無機固体酸を用いることができ、特にリン元素を含む化合物、リン酸、リン酸エステル、硫酸、硫酸エステル、スルホン酸、水素化酸化タングステン、水素化酸化レニウム、酸化ケイ素、酸化スズ、酸化ジルコニア、タングストリン酸、タングスト珪酸、酸化ケイ素のうち少なくとも一つを用いることができる。

[0013] この発明では、これら炭素からなる電子伝導体と無機系のプロトン伝導体とにより構成されている。電子伝導体とプロトン伝導体とが共有結合して一つの化合物とされている場合には、その共有結合によって、無機伝導体とプロトン伝導体とが強固に結合される。もって、この発明の混合伝導性担体が水に浸漬された場合においてもプロトン伝導体の脱離が殆ど生じなくなるとともに物質全体として電子伝導とプロトン伝導を行なうことが可能になる。電子伝導体とプロトン伝導体とが共有結合により固定された状態が図2及び図3に例示されている。共有結合された電子伝導体1、3とプロトン伝導体2とはその距離が非常に近接するので、図示のとおり、ナノオーダの触媒粒子（例えば白金等）に対してともに接触することができる。従って、触媒反応に必要な電子とプロトンを通りよく供給することが可能となる。

また、炭素からなる電子伝導体とプロトン伝導体とが共重合していない場合には、炭素主鎖の間にプロトン伝導体がインターカレートされるか若しくは炭素主鎖が形成する網目構造の中に包接されると考えられる。これらの場合においても、プロトン伝導体同士が近接していれば、プロトン伝導性を得られると考えられる。

このようにプロトン伝導体が炭素からなる電子伝導体に共有結合して化合物として構成されるとともに、炭素骨格間に結合、インターカレーション若しくは包接されているので、プロトン伝導体が浮遊することがないので、水が存在する場所で触媒担持用担体を使用したとしても、水によってプロトン伝導体が流れ出てしまうことがない。また物質全体として電子伝導とプロトン伝導を行うことが可能となる。即ち、水によってプロトン伝導度が低下する割合は非常に低い。

[0014] 本発明の燃料電池反応層に用いられる混合伝導性担体は、有機モノマーと無機モ

ノマーとを混合し、少なくとも有機モノマーを重合させた高分子前駆体を炭化することにより、得ることができる。

有機モノマーは、アセチレン、レソルシノール、フェノール、2-フェニルフェノール、アニリン、ピロール、チオフェン、フェニルホスホン酸、フェニルシランアルコキシド類、ピロガロール、ジヒドロキシビフェニルの少なくとも1種を用いることができる。これらの有機モノマーは π 結合を有しており、炭化によって π 結合の長い共役系を形成するため、優れた電子伝導性を呈する。

また、無機モノマーは、リン元素を含む化合物、イオウ元素を含む化合物、カルボン酸、ホウ酸、無機固体酸の内、少なくとも1種をとすることができる。これらの無機モノマーは、優れたプロトン伝導性を付与することができる。

[0015] 本発明の触媒担持用担体は次のようにして調製することができる。

すなわち、第1発明の燃料電池反応層の製造方法は、有機モノマーと、無機モノマーとを混合し、少なくとも有機モノマーを重合させて高分子前駆体を得る第一工程と、該第一工程により得た高分子前駆体を焼成して混合伝導体を得る第二工程と、該第二工程により得た混合伝導体に触媒を担持させて混合伝導性触媒を得る第三工程と、該第三工程により得た混合伝導性触媒と撥水剤とを混合した混合物を成型する第四工程とを有することを特徴とする。

[0016] 第1発明の燃料電池反応層の製造方法では、まず、第一工程において、有機モノマーと、プロトン伝導性材料となる無機モノマーとを混合し、少なくとも有機モノマーを重合させて高分子前駆体を形成する。無機モノマーがリン酸エステルの場合には、酸によって予め加水分解及び縮合をさせておくことも好ましい。

次に第二工程において、この高分子前駆体を焼成することにより、図2あるいは図3に示すように、有機ポリマー鎖が炭化して電子伝導性の π 結合共役系を形成するとともに、プロトン伝導体との間にも共有結合を形成し、このプロトン伝導体が電子伝導体の炭素主鎖を架橋する混合伝導体となると考えられる。また、無機モノマーの重合度が小さい場合、有機モノマーの重合体中に無機モノマーがインターカレーションあるいは包接によって吸着されたり、炭素からなる電子伝導体に共有結合したプロトン伝導体と、これから分離して実質的に分散状態にあるプロトン伝導体とが并存したり

すると考えられる。

このようなマイクロ構造は、触媒粒子に比べて小さいため、単一の触媒粒子周囲にプロトン及び電子のそれぞれのパスが形成される。また、十分な量の無機モノマーを配合することにより、炭素主鎖に共有結合したプロトン伝導体同士の距離が小さくなり、その間においてもプロトン伝導性が生じることとなる。

さらに、第三工程において、触媒機能を有する任意の金属を担持させて混合伝導性触媒を得る。担持の方法は特に限定されず、周知の方法が採用される。金属としては、特にPt等の貴金属が触媒活性が高くて好適である。

そして、第四工程において撥水剤を混合することにより、撥水剤周辺に水がほとんど存在せず、酸素ガスの移動が妨害されない物質移動経路が形成される。さらにこれを成型することによって、反応物質、プロトン及び電子のそれぞれのパスが触媒の周囲に存在するような構造(三相界面)が形成された燃料電池用の反応層が得られる。成型方法としては、例えば、金属担持触媒を水あるいはアルコール等に分散させ、これらが混合したペーストを作製し、このペーストを拡散層の片面へ塗布する。このようにして反応層を形成する。さらに、反応層と塗布した拡散層を電解質膜(この例ではナフィオン膜)の両面に接合することで、燃料電池を構成する単位燃料電池、即ち、単位セルを製造することができる。拡散層側にペーストを塗布して反応層を形成することもできる。ペーストにはバインダーとして、PTFEやナフィオン等を添加することもできる。

また、金属担持触媒の粉末をホットプレスすることにより、目的とする電極形状に対応するように成型して反応層を製作することもできる。

[0017] また、本発明の燃料電池反応層の別の調製法として、有機モノマーの重合体中にプロトン伝導体を分散させて重合してもよい。

すなわち、有機モノマーを重合させた後、無機モノマーをさらに加えて重合させて高分子前駆体を得る第一工程と、該第一工程により得た高分子前駆体を焼成して混合伝導体を得る第二工程と、該第二工程により得た混合伝導体に触媒を担持させて混合伝導性触媒を得る第三工程と、該第三工程により得た混合伝導性触媒と撥水剤とを混合した混合物を成型する第四工程とを有する燃料電池反応層の製造方法

である。

[0018] この製造方法によれば、第一工程において、有機モノマーを重合させた後に、無機モノマーをさらに加えて重合させて高分子前駆体を得る。有機モノマーの重合条件と、無機モノマーの重合条件が異なる場合には、こうした2段階の重合を採用することにより、有機モノマー及び無機モノマーのそれぞれの重合最適条件で重合させることにより、それぞれの重合度を高めることができ、ひいては、プロトン伝導性をより高めることができる。

[0019] また、第1発明及び第1発明と異なる上記別の燃料電池反応層の製造方法では、高分子前駆体を焼成する前にこれを加温若しくは加圧加温することが好ましい。

高分子前駆体を加温若しくは加圧加温することにより、高分子前駆体の縮合反応が促進され、焼成後のプロトン伝導体含有量が増大する。高分子前駆体を加温若しくは加圧加温する方法は特に限定されるものではなく、一般的な手法を用いることができる。

還流法を用い、沸騰状態で加温する場合、発生する蒸気を冷却液化して反応容器に戻すため、反応容器に冷却器を設置するのが望ましい。この還流法によれば、高分子前駆体の雰囲気は何ら加圧することなくその温度を上げることができる。加温の温度及び時間は高分子前駆体の特性に応じて適宜選択される。

高分子前駆体を加圧加温する方法も特に限定されるものではないが、オートクレーブを用いることが作業性等の見地から好ましい。高分子前駆体の雰囲気圧力及び温度は高分子前駆体の特性に応じて適宜選択される。

[0020] 高分子前駆体を炭化するためには、高分子前駆体を不活性雰囲気下において焼成することが好ましい。不活性雰囲気は、高分子前駆体をアルゴンガス、窒素ガスやヘリウムガス流通下におくこと、若しくは真空化におくことにより達成できる。かかる不活性雰囲気下で高分子前駆体を加熱すると有機成分が炭化して無機物となる。有機成分の主鎖が π 結合を有するものであるとき、高い電子伝導性が得られる。

加熱温度及び加熱時間は高分子前駆体の特性に応じて適宜選択される。

[0021] 当該加熱と同時に若しくは加熱後に、熱以外の高エネルギーを付加することもできる。高エネルギーとしてプラズマ照射、マイクロ波照射、超音波照射等を挙げることが

できる。

- [0022] 本発明の燃料電池反応層を用いて、燃料電池を構成することができる。すなわち、本発明の反応層と電解質膜とを積層してホットプレスを行うことにより、電解質膜を反応層で挟持するような一体成形品を作る。さらに、反応層の外側に拡散層及を接合することで、燃料電池の単位セルを作製することができる。

図面の簡単な説明

- [0023] [図1]混合伝導性触媒(A)と従来の電子伝導体担持触媒(B)の模式図である。
[図2]本発明にかかる混合伝導性触媒の構造を示す模式図である。
[図3]本発明にかかる混合伝導性触媒の構造を示す模式図である。
[図4]高分子前駆体の構造を示す模式図である。
[図5]実施例にかかる混合伝導性触媒の構造を示す模式図である。
[図6]実施例の燃料電池反応層の模式断面図である。
[図7]実施例の燃料電池単層セルの模式断面図である。
[図8]比較例1の燃料電池反応層の模式断面図である。
[図9]実施例1, 2及び比較例1における電流電圧特性を示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

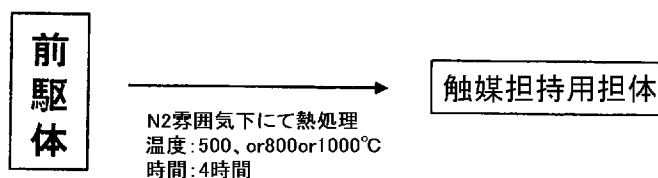
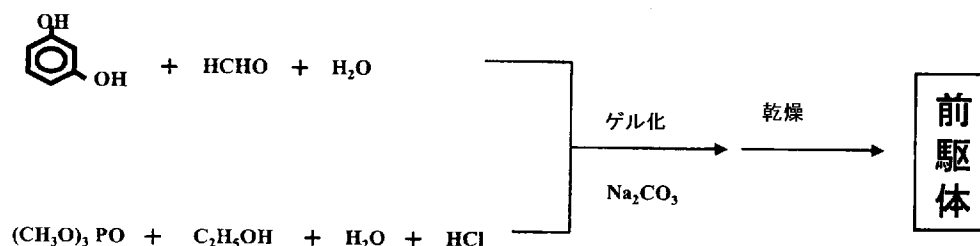
- [0024] 以下、本発明を具体化した実施1、2及び比較例1について説明する。

(実施例1)

<混合伝導性担体の調製>

まず、混合伝導性担体の製造方法を下記化学式1及び図4、図5を参照しながら説明する。

[化1]



触媒担持用担体

[0025] レソルシノール(10g)とホルムアルデヒド(13ml)を水(40ml)に溶かし、当該溶液にリン酸トリメチルを加水分解した溶液を加える。かかる溶液を Na_2CO_3 を触媒として脱水縮合させゲル化する。このゲルを 120°C の条件で乾燥することにより、前駆体を得る(図4参照)。

この前駆体を窒素雰囲気下で熱処理し(800°C)、混合伝導体を得る。この混合伝導体は、図5に示すように、グラファイト類似骨格を有する電子伝導体相7、7とリン酸基のプロトン伝導体相9が交互に並ぶ構成となる。こうして得られた混合伝導体をボールミルで粉砕し、混合伝導性担体とした。

こうして得られえられた混合伝導性担体の伝導率を測定したところ、 $1.3 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。

[0026] <混合伝導性触媒の調製>

次に、上記混合伝導性担体に、コロイド法によって白金触媒を担持させた。すなわち、塩化白金酸を用い、 40°C 下にてPtコロイド溶液を調製し、このコロイド溶液に混合伝導性担体を入れ、攪拌を行って白金粒子を混合伝導性担体に担持させる。さらに、溶液ろ過し、水洗し、さらに水素雰囲気下で熱処理を施してPt担持混合伝導性触媒を得た。

なお、コロイド法に替えて浸漬法を採用することも可能である。含漬法は次のようにして行われる。ジアミノ亜硝酸白金のメタノール溶液に粉碎した混合伝導性担体を投入し、混合後乾燥させ、更に還元処理を施す。

[0027] <酸素極側反応層の作製>

こうして得られたPt担持混合伝導性触媒を用い、次のようにして酸素極用の反応層を作成した。すなわち、Pt担持混合伝導性触媒と、撥水性炭素(Cabot社製、商品名「バルカンXC-72」)(Pt担持混合伝導性触媒に対して70wt%)と、ナフィオン(登録商標)溶液とを混合し、炭素製の網からなるガス拡散層に塗布して酸素極側反応層とした。

[0028] <水素極側反応層の作製>

一方、水素極用反応層は次のようにして作製した。すなわち、カーボンに40wt%のPtが担持された触媒を用意し、ナフィオン(登録商標)溶液と混合し、炭素製の網からなるガス拡散層に塗布して水素極側反応層とした。

[0029] <燃料電池単層セルの作製>

上記のようにして作製した酸素電極側反応層と、水素電極側反応層とでナフィオン膜を挟み、ホットプレスによって圧着させて一体とした(図6参照)。さらに、図7に示すように、その両側に酸素及び水素のガス供給路を形成し、実施例1の燃料電池単層セルを完成させた。

[0030] (実施例2)

実施例2では、酸素極側反応層の作製において、撥水性炭素(Cabot社製、商品名「バルカンXC-72」)の量をPt担持混合伝導性触媒に対して40wt%とした。他の工程は実施例1と同様であり、説明を省略する。

[0031] (比較例1)

実施例2では、撥水性炭素(Cabot社製、商品名「バルカンXC-72」)を添加しないで酸素極側反応層を作製した(図8参照)。他の工程は実施例1と同様であり、説明を省略する。

[0032] 評価

以上のようにして作製した、実施例1、実施例2及び比較例1の燃料電池単層セル

について、水素極側反応層へ水素ガスを、空気極側反応層へ空気を、大気圧にて導入し、50℃における燃料電池としての特性を測定した。

結果を図9に示す。この図から、実施例1及び実施例2の燃料電池単層セルは、比較例1に比べて電流の増加に対するセル電圧の低下が低く、出力が大きいことが分かる。これは、実施例1及び実施例2の酸素側反応層では、撥水性炭素を添加したため、酸素ガスの供給が促進され、これにより物質移動による分極が緩和されたためである。さらには、撥水性炭素の含有量が多い実施例1(70wt%)では、撥水性炭素の含有量が少ない実施例2(40wt%)よりもさらに分極が緩和されており、このことから、撥水性炭素の添加による分極の低下の効果が分かる。

また、この特性試験における作動温度は50℃であり、このような低温においてもそれぞれプロトン伝導性と電子伝導性の機能を発揮した。水の有無の状況にもよるが無加湿雰囲気では200℃までは同等の機能を奏するものと考えられる。

従来の無機系の触媒担持用担体は800℃程度の高温においてその機能を発揮したことと比べると、実施例の混合伝導性担体へ白金を担持した混合伝導性触媒が常温領域において燃料電池として機能することがわかる。

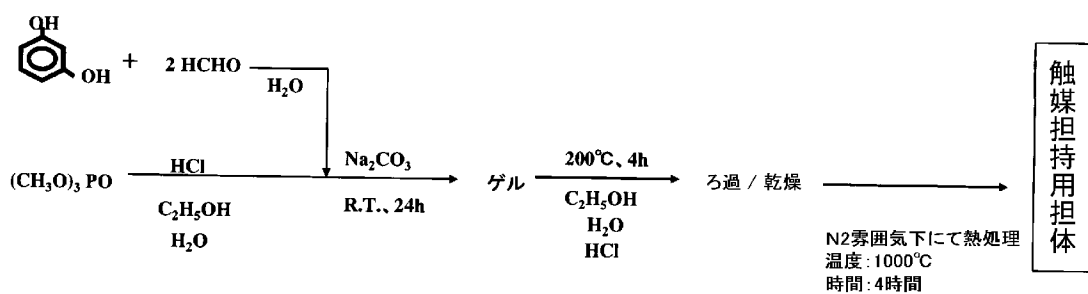
また、図5の構造から明らかなように、電子伝導体相7とプロトン伝導体相9とは共有結合で連結されているため、両者は極めて近接している。そのため、触媒粒子が微小であっても電子伝導体7とプロトン伝導体9は常に同時に触媒粒子に接触することができる。これにより、触媒反応に必要な電子とプロトンを過不足なく触媒へ供給することが可能となり、触媒の利用効率、ひいては燃料電池の効率を向上させることができる。

[0033] <混合伝導性担体の他の調製方法>

上記実施例における混合伝導性担体の調整方法に替えて、以下のような方法でも混合伝導性担体を作成することができる。

[0034] 混合伝導性担体の他の調製方法(1)

[化2]



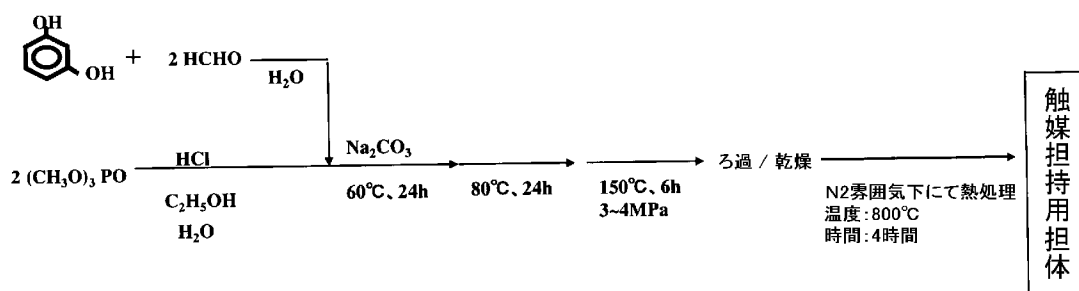
上記化学式2に示すとおり、レソルシノール(5g)を純水(20ml)に溶解し、ホルムアルデヒド(6.7ml)を添加する。リン酸トリメチル(5.2ml)を純水(3.2ml)、エタノール(10.5ml)、塩酸(124 μ l)混合溶液中で1時間攪拌し加水分解する。リン酸トリメチルの加水分解溶液をレソルシノール、ホルムアルデヒドの水溶液に加えた後、Na₂CO₃(0.47g)を添加し室温で24時間放置してゲル化する。

得られたゲルを粉砕し、リン酸トリメチル(5.2ml)、純水(3.2ml)、エタノール(10.5ml)、塩酸(124 μ l)混合溶液中でオイルバス温度200°C、4時間還流する。図12は還流装置を示す。得られた試料をろ過、乾燥し、不活性ガス雰囲気下で熱処理(1000°C、4時間)することにより、混合伝導性担体を得た。

このもののプロトン伝導度を測定した結果、 $5.6 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であり、実施例1で使用した混合伝導性担体よりプロトン伝導性に優れていた。これにより、前駆体を得るのに加温した方がプロトン伝導性を高められることが分かった。

[0035] 混合伝導性担体の他の調製方法(2)

[化3]



上記化学式3に示すとおり、レソルシノール(2g)とホルムアルデヒド(2.7ml)を純水(8ml)に溶かした溶解に、リン酸トリメチル(4.2ml)を純水(2.6ml)、エタノール(

5. 0ml)、塩酸(99 μ l)混合溶液中で1時間攪拌し加水分解した溶液を添加する。更に、 Na_2CO_3 (0.19g)を添加し室温で3時間攪拌後、60℃で24時間、更に80℃で24時間放置する。

その後、試料をオートクレーブ(内容積120cc、図13参照)中で150℃、6時間加熱する。溶媒等の自己発生圧でオートクレーブ内は3～4MPa程度まで加圧されることとなる。

得られた資料をろ過、乾燥し、不活性ガス雰囲気下で熱処理(800℃、4時間)することにより、混合伝導性担体を得た。

このもののプロトン伝導度を測定した結果、 $1.5 \times 10^{-2} \text{S/cm}$ となり、前駆体を得るのに200℃に加温した場合よりも、さらにプロトン導電性が高くなった。このことから、オートクレーブ等によって加圧すると、加温しただけの場合よりもさらにプロトン伝導性を高められることが分かった。

[0036] 混合伝導性担体の他の調製方法(3)

30ccの純水と5ccのエタノールの混合溶液にフェノール2gを溶解しホルムアルデヒド溶液3.15ccを添加する。更に、リン酸トリメチル溶液を4.89cc添加し1時間攪拌後炭酸ナトリウム0.089g添加し室温で終夜攪拌する。密封下、70℃で24時間放置後、溶媒を除去する。得られた試料を窒素ガス雰囲気下で500℃、4時間熱処理を施し、実施例の触媒担持用担体を得た。

混合伝導性担体の他の調製方法(4)

8ccの純水にピロガロール2gを溶解しホルムアルデヒド溶液2.36ccを添加する。更に、リン酸トリメチル溶液を3.65cc添加し1時間攪拌後炭酸ナトリウム0.0167g添加し室温で3時間攪拌する。密封下、50℃で24時間静置後、更に80℃で72時間静置する。得られたゲルを窒素ガス雰囲気下で800℃、4時間熱処理を施し、実施例の触媒担持用担体を得た。

混合伝導性担体の他の調製方法(5)

体積比1/1のエタノール/水混合溶液12ccにジヒドロキシビフェニルを3g溶解しホルムアルデヒド溶液4.84ccを添加する。更に、リン酸トリメチル溶液を7.49cc添加し1時間攪拌後炭酸ナトリウム0.0683g添加し室温で3時間攪拌する。密封下、50℃で24時間

静置後、更に80℃で72時間静置する。溶媒を蒸発させ、得られた試料を窒素ガス雰囲気下で500℃、4時間熱処理を施し、実施例の触媒担持用担体を得た。

混合伝導性担体の他の調製方法(6)

12ccの純水にレソルシノール3gを溶解しホルムアルデヒド溶液4.05ccを添加する。攪拌しながらリン酸水溶液0.736ccを徐々に添加する。密封下、70℃で24時間放置後、溶媒を除去する。得られた試料を窒素ガス雰囲気下で1000℃、4時間熱処理を施し、実施例の触媒担持用担体を得た。

混合伝導性担体の他の調製方法(7)

12ccの純水にレソルシノール3gを溶解しホルムアルデヒド溶液4.05ccを添加する。更に炭酸ナトリウム0.028gを添加する。密封下、50℃で24時間80℃で72時間放置後、ゲルを粉砕する。粉砕したゲルを0.1N塩酸水溶液、純水、エタノールの順で洗浄した。

50ccのエタノールに1.5gのタングストリン酸を溶かした溶液に洗浄したゲルを浸漬させる。50℃で48時間浸漬させたゲルを窒素ガス雰囲気下で700℃、4時間熱処理を施し、実施例の触媒担持用担体を得た。

混合伝導性担体の他の調製方法(8)

12ccの純水にレソルシノール3gを溶解しホルムアルデヒド溶液4.05ccを添加する。フェニルホスホン酸2.18gを体積比1/1のエタノール/純水に溶かした溶液を添加し、更に炭酸ナトリウムを0.114g添加する。室温で12時間攪拌後、密封下にて60℃24時間、80℃48時間の順で放置する。得られた試料ゲルを窒素ガス雰囲気下で800℃、4時間熱処理を施し、実施例の触媒担持用担体を得た。

- [0037] 混合伝導性担体の他の調製方法(3)～(8)の試料をボールミルで粉砕し、直径15mm、厚さ約3mmの試料を加圧成型により作製した。電子比抵抗は作製した試料を金の集電板で挟み込み直流電流を印加し、そのときの電圧から求めた。イオン伝導度は、作製した試料をナフィオン膜及び触媒層で挟み込み、ホルダを形成した、このホルダを容器へ入れて、当該容器へ60℃、湿度100%の窒素ガス若しくは水素ガスを導入し、ホルダへ電圧を印加してその応答電流から求めた。

結果を表1に示す。

[表1]

	電子比抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	プロトン伝導度 (S/CM)
調製方法 (3)	10	7.1×10^{-4}
調製方法 (4)	0.18	1.1×10^{-2}
調製方法 (5)	50	5.3×10^{-4}
調製方法 (6)	0.07	1.0×10^{-3}
調製方法 (7)	0.14	1.5×10^{-4}
調製方法 (8)	0.14	2.7×10^{-3}

[0038] 水に対する安定性は、試料0.1gを室温の純水に浸漬し、浸漬時間と試料中のリン濃度(調製方法(7)はタンゲステン濃度)を測定することにより確認した。試料中のリン濃度(調製方法(7)はタンゲステン濃度)は、浸漬後50時間以降はほぼ安定しており、200時間以上浸漬しても、初期のリン濃度(調製方法(7)ではタンゲステン濃度)を基準として調製方法(3)では45%、調製方法(4)で81%、調製方法(5)で86%、調製方法(6)で90%、調製方法(7)で95%、調製方法(8)で75%、残存することが確認できた。

[0039] この発明は、上記発明の実施の形態及び実施例の説明に何ら限定されるものではない。特許請求の範囲の記載を逸脱せず、当業者が容易に想到できる範囲で種々の変形態様もこの発明に含まれる。

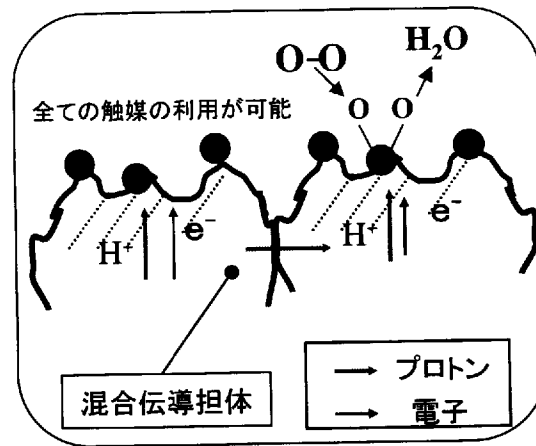
請求の範囲

- [1] 炭素からなる電子伝導体と無機材料のプロトン伝導体とから構成された混合伝導性担体に触媒を担持させた混合伝導性触媒と、撥水剤と、が混合されており、
該混合伝導性担体は、有機モノマーと無機モノマーとを混合し、少なくとも有機モノマーが重合した高分子前駆体を炭化したものである燃料電池反応層。
- [2] 前記有機モノマーは、アセチレン、レソルシノール、フェノール、2-フェニルフェノール、アニリン、ピロール、チオフェン、フェニルホスホン酸、フェニルシランアルコキシド類、ピロガロール、ジヒドロキシビフェニルの少なくとも1種であることを特徴とする請求項1に記載の燃料電池反応層。
- [3] 前記無機モノマーは、リン元素を含む化合物、イオウ元素を含む化合物、カルボン酸、ホウ酸、無機固体酸の内、少なくとも1種であることを特徴とする請求項1に記載の燃料電池反応層。
- [4] 前記電子伝導体は、炭素材料であることを特徴とする請求項1に記載の燃料電池反応層。
- [5] 前記電子伝導体は、二重結合を含む炭素の連続的な結合をもつことを特徴とする請求項1に記載の燃料電池反応層。
- [6] 前記触媒担持用担体には貴金属触媒が担持されていることを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載の燃料電池反応層。
- [7] 撥水剤は電子伝導体からなることを特徴とする請求項1記載の燃料電池反応層。
- [8] 撥水剤は炭素からなることを特徴とする請求項7記載の燃料電池反応層。
- [9] 請求項1乃至8のいずれかの燃料電池反応層を備える燃料電池。
- [10] 有機モノマーと、無機モノマーとを混合し、少なくとも有機モノマーを重合させて高分子前駆体を得る第一工程と、
該第一工程により得た高分子前駆体を焼成して混合伝導体を得る第二工程と、
該第二工程により得た混合伝導体に触媒を担持させて混合伝導性触媒を得る第三工程と、
該第三工程により得た混合伝導性触媒と撥水剤とを混合した混合物を成型する第四工程と、

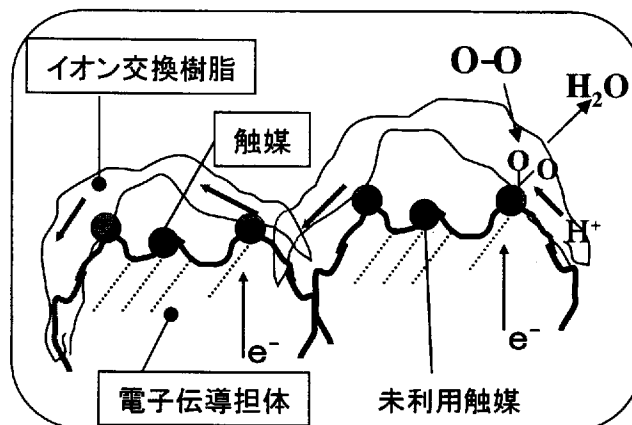
を有することを特徴とする燃料電池反応層の製造方法。

[図1]

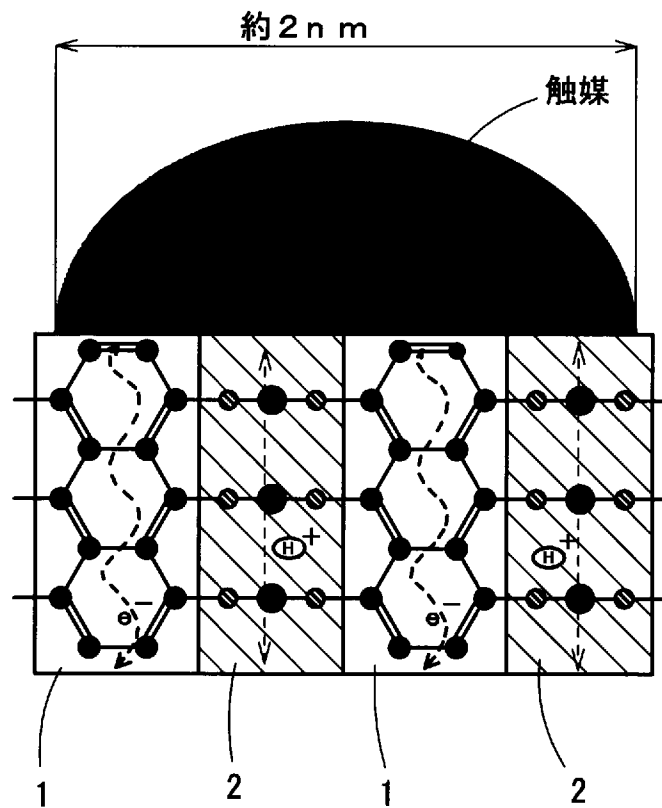
A



B



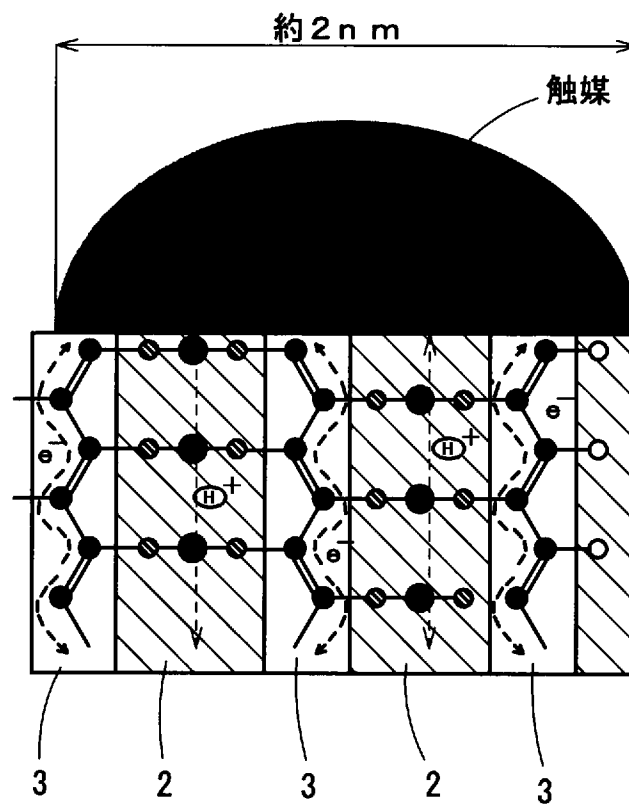
[図2]



構成元素

- 炭素 (C)
- ⊙ 酸素 (O)
- リン (P)

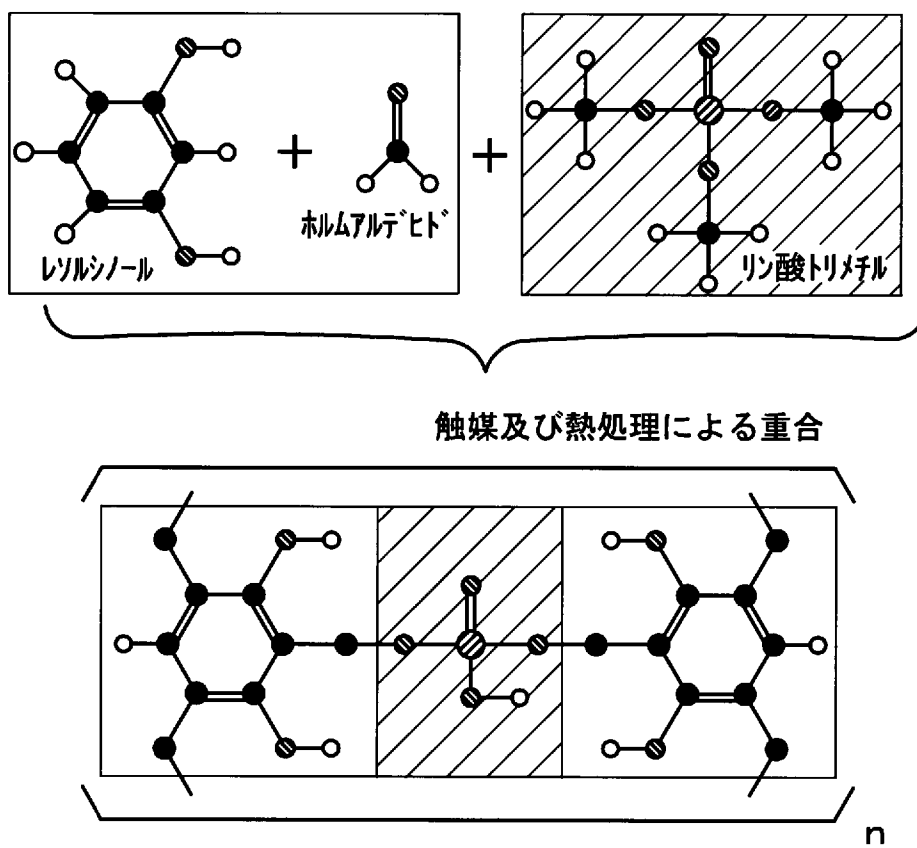
[図3]



構成元素

- 炭素 (C)
- ⊗ 酸素 (O)
- リン (P)

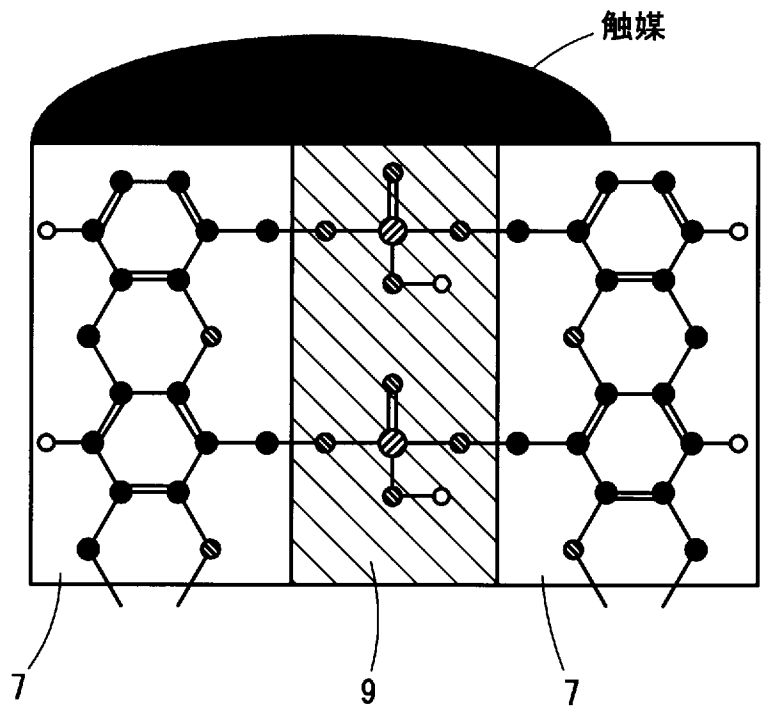
[図4]



構成元素

- 水素 (H)
- 炭素 (C)
- ⊙ 酸素 (O)
- ⊗ リン (P)

[図5]



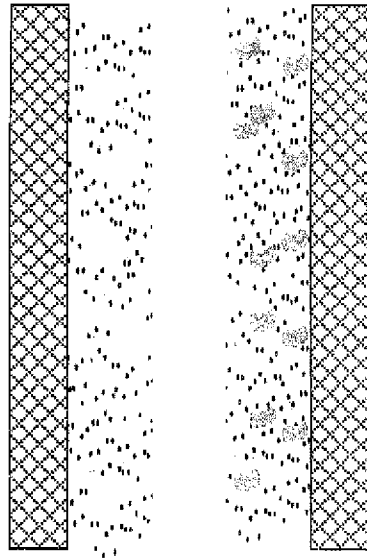
構成元素

● 炭素 (C)

○ 酸素 (O)

⊙ リン (P)

[図6]

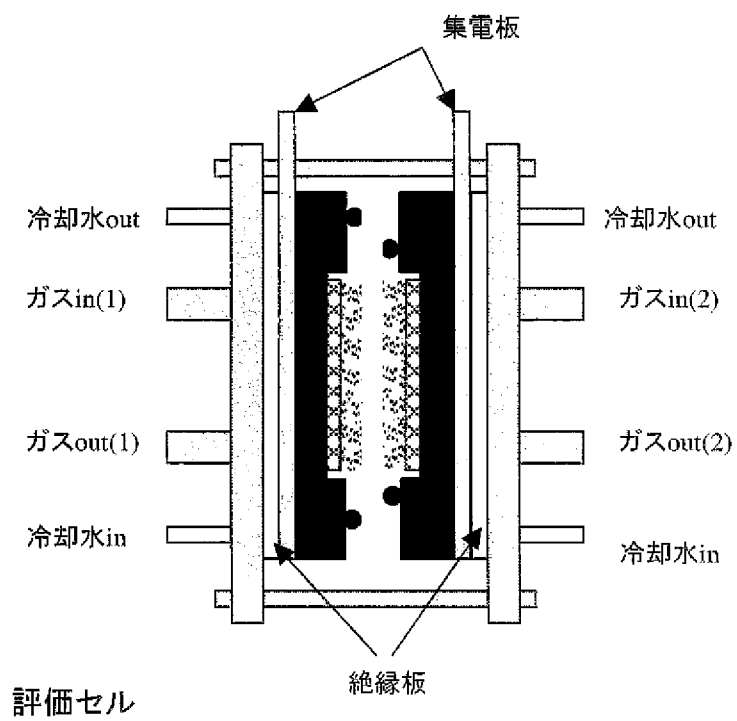


水素極

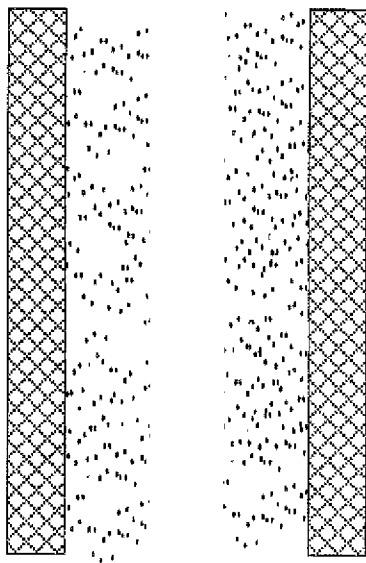
ナフィオン膜

空気極

[図7]

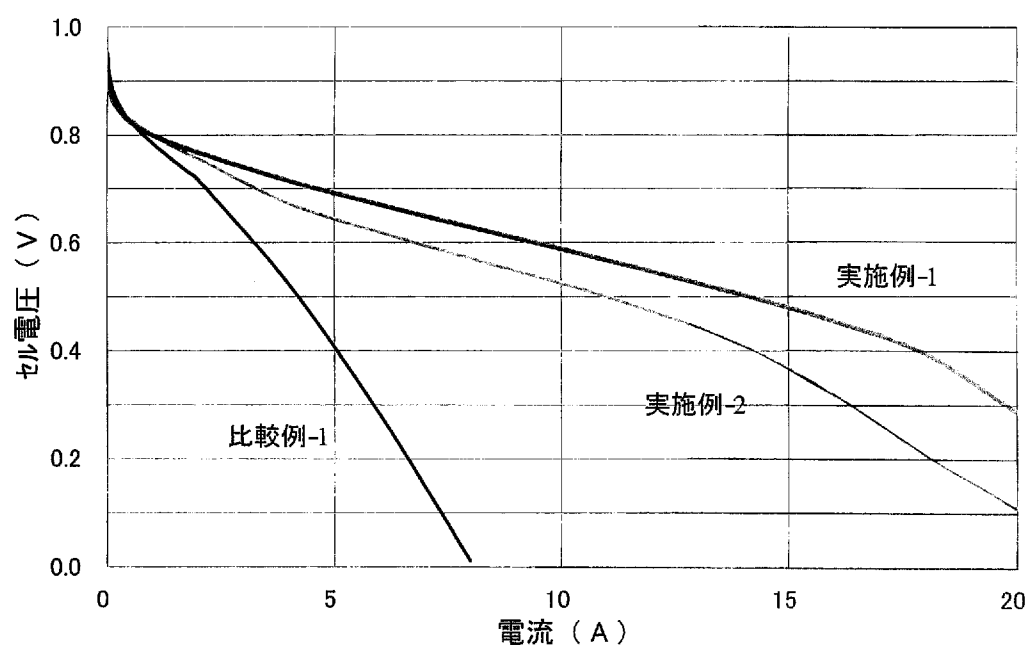


[図8]



水素極 ナフィオン膜 空気極

[図9]



燃料電池特性

条件 セル温度: 50°C 水素極 飽和湿度雰囲気 大気圧 空気極 飽和湿度 大気圧

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/325011

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/86(2006.01)i, B01J31/28(2006.01)i, H01M4/88(2006.01)i, H01M4/96(2006.01)i, H01M8/10(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M4/86, B01J31/28, H01M4/88, H01M4/96, H01M8/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2005-276746 A (Hitachi, Ltd.), 06 October, 2005 (06.10.05), Claims 1 to 10; Par. No. [0014] & US 2005/214631 A1	1-10
Y	WO 2004/102588 A1 (Equos Research Co., Ltd.), 25 November, 2004 (25.11.04), Claims 1 to 18; Par. Nos. [0004], [0008]; Figs. 1 to 4 & US 2004/227129 A1 & US 2005/104045 A1 & EP 1626414 A	1-10
A	JP 2005-294175 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 20 October, 2005 (20.10.05), (Family: none)	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
09 March, 2007 (09.03.07)

Date of mailing of the international search report
20 March, 2007 (20.03.07)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/325011

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-135671 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 26 May, 2005 (26.05.05), (Family: none)	1-10
A	JP 2005-174834 A (Nissan Motor Co., Ltd.), 30 June, 2005 (30.06.05), (Family: none)	1-10
A	JP 2004-185863 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 02 July, 2004 (02.07.04), & US 2004/115516 A1	1-10
A	JP 2003-200052 A (Toshiba Corp.), 15 July, 2003 (15.07.03), & US 2002/1770323 A1	1-10

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. H01M4/86(2006.01)i, B01J31/28(2006.01)i, H01M4/88(2006.01)i, H01M4/96(2006.01)i, H01M8/10(2006.01)i			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. H01M4/86, B01J31/28, H01M4/88, H01M4/96, H01M8/10			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 日本国公開実用新案公報 日本国実用新案登録公報 日本国登録実用新案公報 1 9 2 2－1 9 9 6年 1 9 7 1－2 0 0 7年 1 9 9 6－2 0 0 7年 1 9 9 4－2 0 0 7年			
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
Y	JP 2005-276746 A（株式会社日立製作所）2005.10.06, 請求項1～10、【0014】 & US 2005/214631 A1	1-10	
Y	WO 2004/102588 A1（株式会社エクォス・リサーチ）2004.11.25, 請求項1～18、【0004】、【0008】、図1～4 & US 2004/227129 A1 & US 2005/104045 A1 & EP 1626414 A	1-10	
A	JP 2005-294175 A（日産自動車株式会社）2005.10.20（ファミリーなし）	1-10	
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 0 9 . 0 3 . 2 0 0 7		国際調査報告の発送日 2 0 . 0 3 . 2 0 0 7	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官（権限のある職員） 須田 裕一 電話番号 03-3581-1101 内線 3477	4 X 3 5 5 8

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2005-135671 A (日産自動車株式会社) 2005. 05. 26 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2005-174834 A (日産自動車株式会社) 2005. 06. 30 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2004-185863 A (三洋電機株式会社) 2004. 07. 02 & US 2004/115516 A1	1-10
A	JP 2003-200052 A (株式会社東芝) 2003. 07. 15 & US 2002/1770323 A1	1-10