

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4707834号
(P4707834)

(45) 発行日 平成23年6月22日(2011.6.22)

(24) 登録日 平成23年3月25日(2011.3.25)

(51) Int.Cl.

F I

H O 1 M 4/86 (2006.01)

H O 1 M 4/86 H

H O 1 M 4/88 (2006.01)

H O 1 M 4/88 H

H O 1 M 4/90 (2006.01)

H O 1 M 4/88 K

H O 1 M 4/92 (2006.01)

H O 1 M 4/90 M

H O 1 M 8/10 (2006.01)

H O 1 M 4/92

請求項の数 13 (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-571099 (P2000-571099)
 (86) (22) 出願日 平成11年8月20日 (1999.8.20)
 (65) 公表番号 特表2002-525812 (P2002-525812A)
 (43) 公表日 平成14年8月13日 (2002.8.13)
 (86) 国際出願番号 PCT/DE1999/002622
 (87) 国際公開番号 W02000/013243
 (87) 国際公開日 平成12年3月9日 (2000.3.9)
 審査請求日 平成18年8月11日 (2006.8.11)
 (31) 優先権主張番号 198 38 786.5
 (32) 優先日 平成10年8月26日 (1998.8.26)
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(73) 特許権者 390039413
 シーメンス アクチエンゲゼルシャフト
 Siemens Aktiengesellschaft
 ドイツ連邦共和国 D-80333 ミュンヘン
 ヴィッテルスバッハープラッツ 2
 Wittelsbacherplatz
 2, D-80333 Muenchen, Germany
 (74) 代理人 100075166
 弁理士 山口 巖
 (74) 代理人 100133167
 弁理士 山本 浩

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 改良されたガス拡散電極、その製造方法及びガス拡散電極の疎水化方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

支持体上に被覆された電極触媒層が疎水化のために疎水化のためのポリマー A の溶液内に浸漬されることによって製造された電極触媒層を備えるガス拡散電極であって、この電極触媒層が、0.01 ~ 1 重量%である、電極触媒層を疎水化するためのポリマー A の含有量と、40 μmより小さいか又は同じである電極触媒層の様な厚みとを有している高分子電解質膜燃料電池のガス拡散電極。

【請求項 2】

支持体上に被覆された電極触媒層が疎水化のために疎水化のためのポリマー A の溶液内に浸漬されることによって製造された電極触媒層を備えるガス拡散電極であって、前記電極触媒層が金属触媒の重量に基づいて 0.01 ~ 1 重量%の、電極触媒層を疎水化するための、ポリマー A と、少なくとも 1 つの金属触媒と、高沸点の溶媒とを含むスクリーン印刷ペーストを用いたスクリーン印刷法によって製造されるガス拡散電極。

【請求項 3】

スクリーン印刷ペーストが、金属触媒としての白金黒又は白金担持カーボンと、結合剤としてのポリマー B と、高沸点の溶媒とを含んでいる請求項 2 記載のガス拡散電極。

【請求項 4】

電極触媒層におけるポリマー A の含有量がほぼゼロである (但し、ゼロを除く。) 請求項 1 乃至 3 の 1 つに記載のガス拡散電極。

【請求項 5】

支持体上に被覆された電極触媒層が疎水化のために疎水化のためのポリマー A の溶液内に浸漬されるガス拡散電極の電極触媒層の疎水化方法において、電極触媒層におけるポリマー A の含有量が 0 . 0 1 ~ 1 % である電極触媒層の疎水化方法。

【請求項 6】

電極が疎水化に続く工程で乾燥される請求項 5 記載の方法。

【請求項 7】

疎水化のためのポリマー A がアモルファステフロンである請求項 5 又は 6 記載の方法。

【請求項 8】

スクリーン印刷法で支持体上に、少なくとも 1 つの金属触媒とスクリーン印刷媒体とを含むスクリーン印刷ペーストが印刷され、支持体上に被覆された電極触媒層が疎水化のために疎水化のためのポリマー A の溶液内に浸漬され、スクリーン印刷媒体が次の第 2 の作業工程において加熱によって除去されるガス拡散電極の製造方法であって、前記ポリマー A の溶液が 0 . 0 1 ~ 1 重量 % のポリマー A を含んでいることを特徴とするガス拡散電極の製造方法。

10

【請求項 9】

スクリーン印刷媒体として高沸点の溶媒が使用されている請求項 8 記載の方法。

【請求項 10】

第 2 の作業工程において最大 4 0 0 に加熱される請求項 8 又は 9 記載の方法。

【請求項 11】

先行の作業工程において、支持体がスクリーン印刷媒体内の導電性の媒から成るカーボンペーストを印刷することによって事前に被覆される最初のスクリーン印刷が行われる請求項 8 乃至 10 の 1 つに記載の方法。

20

【請求項 12】

支持体として、既にポリマー A を含んでいる基板が使用される請求項 8 乃至 11 の 1 つに記載の方法。

【請求項 13】

請求項 1 乃至 4 の 1 つに記載のガス拡散電極を備えてなる燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、PEM（高分子電解質膜）燃料電池において使用するための改良されたガス拡散電極、その製造方法、ならびにガス拡散電極の疎水化方法に関する。

30

【0002】

高分子電解質膜燃料電池は中心部品として、電極触媒層を含む電極を両側に備えた膜から構成されている膜 - 電極ユニットを有している。電極は通常ガス透過性かつ導電性の固体の支持体（例えばカーボン布又はカーボンペーパー）を有し、これは特にポリマー懸濁液（このポリマーは以下においてはポリマー A と称され、例えば PTFE すなわちポリテトラフルオールエチレン、テフロンのようなポリマーである）で疎水化されている。この支持体上に同様に疎水化されている電極触媒層が設けられている。ポリマー A はそれゆえ支持体内にもまた電極触媒層内にも含まれている。

【0003】

40

電極触媒層を疎水化するためのポリマー A の必要な含有量は従来では大抵 20 ~ 60 重量 % であり、例えばテフロンのようなポリマー A の高い含有量は白金触媒の活性を抑制し、接触抵抗を高め、電極の多孔性を減少させ（雑誌「J. Electroanal. Chem.」、195（1985 年発行）第 81 頁 ~ 第 83 頁に掲載されたワタナベ氏の論文参照）、すなわちシステムに不利に作用する。電極触媒層を疎水化するためのポリマー A はそれゆえ“触媒抑制体”とも呼ぶことができる。

【0004】

従来知られている電極の場合、電極触媒層を疎水化するためのポリマー A の高い含有量（20 ~ 60 重量 %、金属触媒の含有量に関して）の他に、電極触媒層の厚みの均一性が同様に問題である。乾燥した触媒粉末を用いて 3 ~ 40 μm の僅かな層厚みで支持体の一様

50

な被覆をコスト的に手頃でかつ大量生産に適するやり方で可能にする適切な製造方法を提供することが必要である。

【0005】

従来の方法（雑誌「J. Electroanal. Chem.」、195（1985年発行）第81頁～第83頁に掲載されたワタナベ氏の論文、雑誌「J. Electrochem. Soc.」、142（1995年発行）第463頁～第468頁に掲載されたM. ウチダ氏の論文参照）によれば、予めPTFEで疎水化されている触媒粉末から成る乾燥した粉末混合物が同様に疎水化されている支持体上に押付けられる。その混合物を製造するために、先ずカーボン粉末がPTFE分散体と強力に混合され、その後280以上の温度で乾燥される。その際、分散体に含まれている表面活性の湿潤剤（トリトンX100）が除去される。湿潤剤は、スクリーン印刷ペーストにおけるポリマーAの高い含有量によって起る悪い加工特性を補償するために使用される。続いて、混合物が粉末化される。この方法は非常に労力が掛かり、電極触媒層を僅かな層厚みで一様な厚みに作成することは技術的に困難であり、僅かな個数でしか作成できない。さらに、この方法の欠点は、
- 電極触媒層を疎水化するためのポリマーAの高い含有量が含まれていること、
- 加工のために湿潤剤が添加され、この湿潤剤は特別に除去されねばならずしかも邪魔な残留物を残すこと、
である。

【0006】

スクリーン印刷は一樣に薄い層を作成する公知の技術である。電気化学システムを構成するためにスクリーン印刷を使用することは既に知られている。米国特許第4229290号明細書によればこのためにテフロン分散体とグラファイトと白金黒とを含むスクリーン印刷ペーストに、安定化のために50重量%以上の湿潤剤又は分散助剤“トリトンX100”が添加されねばならない。スクリーン印刷ペーストにおいて疎水化のために使用されたテフロン成分、従って形成された電極触媒層に存在するテフロン成分は約25重量%である。ペーストは60重量%のテフロンを含んでいる固体の支持体（例えばカーボンペーパー）に押付けられる。その結果、テフロンの全含有量は約85重量%になる。この方法を用いて製造された電極の欠点は、電極触媒層を疎水化するためのポリマーA（ここではテフロン）の含有量が極端に高いことの他に、湿潤剤が（触媒ペーストの）50重量%以上に添加されることである。

【0007】

本発明の課題は、従来の技術に比べて改善するために均一な層厚みを持つと共に湿潤剤を要することなく疎水化のためのポリマーAの含有量をできるだけ僅かしか含まない電極触媒層を備えたガス拡散電極、ならびにその製造方法を提供することにある。さらに、本発明の課題は、コスト的に手頃でかつ大量生産に適したガス拡散電極の疎水化方法を提供することである。最後に、本発明の課題は、このようなガス拡散電極の用途を提供することである。

【0008】

この課題は本発明によれば独立請求項に記載された構成要件によって解決される。本発明の実施態様は従属請求項に記載されている。

【0009】

本発明の対象は、電極触媒層を備え、この電極触媒層が、10重量%より小さいか又は同じである疎水化のためのポリマーAの含有量と、20 μ mより小さいか又は同じである電極触媒層の一樣な厚みとを有しているPEM燃料電池のガス拡散電極である。さらに、本発明の対象は、最大10重量%（金属触媒の含有量に関して）の含有量を有する、電極触媒層を疎水化するためのポリマーAと、少なくとも1つの金属触媒と、高沸点の溶媒とを含むスクリーン印刷ペーストを用いたスクリーン印刷法によって製造されるガス拡散電極である。最後に、本発明の対象は、スクリーン印刷法で電極及び/又は膜上に、少なくとも1つの金属触媒とスクリーン印刷媒体とを含む触媒ペーストが印刷され、スクリーン印刷媒体が次の第2の作業工程において加熱によって除去されるガス拡散電極の製造方法で

ある。さらに最後に、本発明の対象は、完全に被覆された電極が疎水化のためにポリマー A の溶液内に浸漬されるガス拡散電極の疎水化方法である。さらに、本発明の対象は、燃料電池において使用する本発明によるガス拡散電極の用途である。

【0010】

本発明の有利な実施態様によれば、電極触媒層及び／又はスクリーン印刷ペーストは電極触媒層を疎水化するためのポリマー A を（金属触媒の含有量に関して）0.01～1重量%、好ましくは0.05～0.5重量%、特に好ましくは0.075～0.2重量%、とりわけ0.1重量%含んでいる。

【0011】

本発明の有利な実施態様によれば、電極触媒層を疎水化するためのポリマー A はテフロン、とりわけ溶液内に入れることのできる、テフロンのアモルファス変体である。

10

【0012】

金属触媒として白金黒又は白金担持カーボンが用いられると好ましい。

【0013】

スクリーン印刷ペースト及び／又は触媒ペーストにおける高沸点の溶媒として、エステル及び／又はケトン及び／又はアルコール、特に好ましくはグリコール酸ブチルエステル、シクロヘキサノン及び／又はテルピネオールが使用されると好ましい。

【0014】

本発明の実施態様によれば、触媒ペーストは、金属触媒及び高沸点の溶媒の他に、さらにポリマー B、好ましくは400 まで加熱可能であるポリマーが結合剤として添加される。

20

【0015】

ガス拡散電極の実施態様では、電極触媒層において電極触媒層を疎水化するためのポリマー A の含有量はほぼゼロである。但し、ゼロは除外される。

【0016】

例えばスクリーン印刷ペースト内のポリマー A を完全に無くすことのできる方法の実施態様では、スクリーン印刷被覆工程に続いて、完成した電極触媒層の疎水化が、疎水化のためのポリマー A の溶液内に電極全体を浸漬することによって行われる。この溶液は、好ましくは0.01～1重量%、特に好ましくは0.05～0.5重量%、特に極めて好ましくは0.075～0.2重量%、とりわけ0.1重量%のポリマー A を含んでいる。溶媒が、例えばアルカンの電気化学的なフッ素化によって製造可能である完全にフッ素化された有機化合物のような過フッ素化溶媒であると好ましい。

30

【0017】

方法のこの実施態様において、疎水化に続いて、電極が別の作業工程において好ましくは20 ～120 の温度で乾燥されると有利である。

【0018】

方法の他の変形例において、支持体上には、大きな孔を塞ぎ従って完全な被覆のために必要な触媒量を減少させるために、先ず導電性の煤とスクリーン印刷媒体とから成るカーボンペーストが印刷される。これによって支持体にはカーボンを用いたスクリーン印刷被覆が一番最初に形成される。この最初のスクリーン印刷被覆の乾燥後に初めて、（著しく高価な）触媒ペーストを用いたスクリーン印刷が行われる。

40

【0019】

方法の他の実施態様によれば、ガス拡散電極におけるポリマー A の種々異なった含有量を達成するために、最初のスクリーン印刷工程のカーボンペースト及び支持体が補助的にポリマー A を含むことができる。

【0020】

ガス拡散電極におけるポリマー A の全含有量は、概念的には、“電極触媒層を疎水化するためのポリマー A ” の臨界的含有量とは区別されている。何故ならば、上述した呼び方は浸漬槽によって及び／又はスクリーン印刷ペーストによって電極触媒層上へ設けられたポリマー A の量のみと理解されるからである。ガス拡散電極におけるポリマー A の全含有

50

量（すなわち、支持体と、最初のスクリーン印刷層と、電極触媒層とにおけるポリマー A の含有量を合計して）が 20 重量%まで、好ましくは 15 重量%以下に、特に好ましくは 10 重量%以下に、極めて好ましくは 5 重量%以下に、とりわけ 3.5 重量%以下にされると有利である。

【0021】

ポリマー A としてテフロン、とりわけアモルファス状態及び/又は透明状態で存在しフッ素化された溶媒に完全に溶けることのできる変体が使用されると好ましい。その代わりにしながら他のポリマー（例えばエチレン-プロピレン共重合体）、又は他のフッ素含有ポリマー（例えば P V D F（ポリフッ化ビニリデン））も使用できる。

【0022】

電極触媒層とは、ここでは、電極の特にガス透過性かつ導電性の固体の支持体上に設けられ、触媒表面でプロトンに対する燃料の陽極酸化又は酸素の陰極還元が行われる層を言う。この電極触媒層は少なくとも 1 つの金属触媒を有しており、この金属触媒が白金黒として純粋な形で又は白金担持カーボンとして希薄化された形で触媒ペースト内で使用される白金を含有していると好ましい。電極触媒層が他の成分を含んでいないと好ましい。何故ならば、本発明の優れた実施態様によれば、加工のために触媒ペーストに添加されたスクリーン印刷媒体は、完成したすなわち被覆された電極の乾燥及び加熱によって除去されるからである。

【0023】

“電極触媒層の様な厚み”とは、従来のスクリーン印刷法によって設けられ、厚み変動が通常燃料電池電極の他の被覆技術を用いて得られる厚み変動以下である 3 ~ 40 μm の層厚みを言う。

【0024】

加工のために、スクリーン印刷ペースト（作業工程に応じて、カーボンペースト又は触媒ペーストとも称される）には、スクリーン印刷媒体としてさらに少なくとも 1 つの高沸点の溶媒（例えば、エステル、ケトン及び/又はアルコール、特にグリコール酸ブチルエステル、シクロヘキサノン及び/又はテルピネオール）が添加される。スクリーン印刷媒体として高沸点の溶媒だけが添加されるのではなく、さらに結合剤としてポリマー B（例えば、ポリビニルアルコール及び/又はポリエチレンオキシド）が添加されると好ましい。このポリマー B が特に 400 °C までの温度で加熱可能であるか、又は燃料電池運転を妨げない残留物のみを残すのならば好ましい。

【0025】

電極は、特に電極触媒層を備えた支持体を有する膜上に設けられたガス浸透性かつ導電性の層である。支持体又は基板としてカーボン布又はカーボンペーパー又は他の多孔性かつ導電性の基板が使用されると好ましい。

【0026】

以下において本発明の方法をさらに優れた実施例に基づいて詳細に説明する。

【0027】

スクリーン印刷ペーストを製造するために、カーボン粉末又は触媒粉末が、攪拌されながら、例えばテルピネオールに溶かされたポリエチレンオキシドから成るスクリーン印刷媒体内に投与された。結合剤の含有量は 0 ~ 20 重量%、好ましくは 5 ~ 15 重量%である。触媒として白金黒又は白金担持カーボンが使用された。スクリーン印刷は市販のスクリーン印刷機を用いて行われた。1 インチ当たり 100 ~ 300 メッシュ（1 cm^2 当たり約 39 ~ 118 メッシュ）のメッシュサイズを持つ 760 x 700 mm^2 の大きさの特殊鋼スクリーンが使用された。それによって 1 印刷工程当たり 6 ~ 60 μm の湿り層厚みが達成された。スクリーン印刷機の印刷可能な面積の大きさに制約されるが、1 印刷工程当たりに実際上任意の面積が被覆される。電極は印刷工程に続いて 120 °C で乾燥され、結合剤の除去のために 360 °C に加熱された。

【0028】

計量により決められた白金被覆は、触媒として純白金黒が使用される場合には 2 ~ 3 mg

10

20

30

40

50

g / cm^2 であり、触媒として白金担持カーボンが使用される場合にはカーボンの白金被覆に応じて $0.15 \sim 0.4 \text{ g} / \text{cm}^2$ である。

【0029】

疎水化のために、完全に被覆されたガス拡散電極が電極触媒層を疎水化するためのポリマーAの溶液内に浸漬され、その後乾燥された。任意の各ガス拡散電極がこのようにして後から疎水化される。

【0030】

本発明によるガス拡散電極を備えた膜 - 電極ユニットの電流 - 電圧特性においては、高電流の場合でも電圧降下が異常に小さいことが観察された。このことは、とりわけ、ポリマーAの含有量が少なくかつ湿潤剤の残留物による疎水化の損害が少ないことによって、多孔性の電極触媒層内での拡散抑制を少なくする。

10

【0031】

スクリーン印刷によるこの方法によれば、電極製造のコストが明らかに低下する。スクリーン印刷法を用いると、電極全体に亘る一様な層厚みが大形電極（例えば $36 \times 36 \text{ cm}^2$ ）の場合にも達成され、しかも大量生産時にも良好な再現性が達成される。疎水化は、要するに、工程の終わりに初めてポリマーAの溶液内に電極全部を浸すことによって行われるので、スクリーン印刷ペーストの加工特性（及び燃焼挙動）は凝固及び／又は泡形成を生じ易いポリマー懸濁液及び補助的な湿潤剤及び分散剤によって妨害されない。

【0032】

本発明によれば、電極の疎水化のために、電極触媒層におけるポリマーAの量は明らかに僅かしか必要とされない。というのは、ポリマーAは溶液から電極粒子（カーボン、白金等）の表面上に薄い膜としてのみ堆積するからである。電極触媒層がさらに電極触媒層を疎水化するためのポリマーAを、従来の $20 \sim 60$ 重量％に代わって、 $0.01 \sim 0.5$ 重量％、好ましくは $0.05 \sim 0.3$ 重量％、特に好ましくは $0.075 \sim 0.2$ 重量％、とりわけ 0.1 重量％含んでいると有利である。これによって電極触媒層及び／又は支持体におけるガス孔がポリマーAの凝集によって塞がれるのが防止される。

20

【0033】

本発明は燃料電池のガス拡散電極における従来の疎水化技術の代わりをすることができる。電極触媒層を疎水化するためのポリマーA（触媒抑制体）を電極触媒ペースト内へ導入する代わりに、完全に被覆された電極が疎水化槽内へ浸漬される。このガス拡散電極の特別な利点はポリマーAの含有量が少ないことの他に層厚みの均一性が改善されることである。何故ならば、電極触媒ペーストはスクリーン印刷法でポリマーAの添加を要することなく良好に加工できるからである。

30

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

H 0 1 M 8/10

(72)発明者 ダーツ、アルミン

ドイツ連邦共和国 デー 9 1 0 9 9 ポックスドルフ ミュールヴァイヤーシュトラッセ 5

(72)発明者 シュリッカー、バルバーラ

ドイツ連邦共和国 デー 9 1 0 5 4 ブッケンホーフ ハイデヴィンケル 5

(72)発明者 ヴァイトハス、マンフレート

ドイツ連邦共和国 デー 9 0 4 2 7 ニュルンベルク シュニークリンガー シュトラッセ 2
8 5

審査官 守安 太郎

(56)参考文献 特開平08-088011(JP,A)

特開平06-052871(JP,A)

特開平09-223503(JP,A)

特開平05-109419(JP,A)

特開平07-130376(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/86-4/96

H01M 8/02