

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5150895号
(P5150895)

(45) 発行日 平成25年2月27日(2013.2.27)

(24) 登録日 平成24年12月14日(2012.12.14)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 M 8/02 (2006.01)	HO 1 M 8/02 E
HO 1 M 8/10 (2006.01)	HO 1 M 8/02 P
	HO 1 M 8/10

請求項の数 11 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2006-519378 (P2006-519378)	(73) 特許権者	304021288
(86) (22) 出願日	平成17年2月25日(2005.2.25)		国立大学法人長岡技術科学大学
(86) 国際出願番号	PCT/JP2005/003168		新潟県長岡市上富岡町1603-1
(87) 国際公開番号	W02005/088749	(74) 代理人	100076532
(87) 国際公開日	平成17年9月22日(2005.9.22)		弁理士 羽鳥 修
審査請求日	平成20年2月5日(2008.2.5)	(74) 代理人	100101292
(31) 優先権主張番号	特願2004-70247 (P2004-70247)		弁理士 松嶋 善之
(32) 優先日	平成16年3月12日(2004.3.12)	(72) 発明者	梅田 実
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		新潟県長岡市深沢町1769-1 深沢町
(31) 優先権主張番号	特願2004-216429 (P2004-216429)	(72) 発明者	山田 明文
(32) 優先日	平成16年7月23日(2004.7.23)		新潟県長岡市緑町1-38-313
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	内田 勇
前置審査			宮城県仙台市太白区八木山本町1-32-4

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 膜電極接合体及び膜電極接合体の製造方法並びに固体高分子形燃料電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

固体高分子電解質膜を有し、

前記固体高分子電解質膜をマクロ的に見たとき、該電解質膜に、電極触媒の付着領域が形成されている部位と、電極触媒が付着していない部位が存在し、

前記固体高分子電解質膜と、該電解質膜を挟んで対向する位置に形成された一对の前記電極触媒の前記付着領域によって単セルが構成されている膜電極接合体において、

前記電極触媒の前記付着領域をミクロ的に見たとき、該付着領域は前記固体高分子電解質膜におけるイオン伝導ドメインに対応する多数の表面部位と、該電解質膜におけるイオン非伝導ドメインに対応する表面部位とを含み、

前記電極触媒の前記付着領域においては、前記イオン非伝導ドメインに対応する表面部位に比較して、前記イオン伝導ドメインに対応する表面部位に多量に電極触媒が施されていることを特徴とする膜電極接合体。

【請求項2】

固体高分子電解質膜の表面をみたとき、イオン非伝導ドメインがイオン伝導ドメインを取り囲んでいる請求項1に記載の膜電極接合体。

【請求項3】

前記固体高分子電解質膜の一面に、電極触媒の付着領域が不連続に且つ多数形成されていると共に、該電解質膜の他面にも、前記付着領域に対向する位置に電極触媒の付着領域が不連続に且つ形成されており、それによって多数の単セルが形成されており、

各単セルにおける各付着領域は、イオン伝導ドメインに対応する表面部位及びイオン非伝導ドメインに対応する表面部位を含んでおり、イオン非伝導ドメインに対応する表面部位に比較してイオン伝導ドメインに対応する表面部位に多量に電極触媒が施されている請求項 1 又は 2 に記載の膜電極接合体。

【請求項 4】

前記単セル間がインタコネクタによって直列に接続されている請求項 3 に記載の膜電極接合体。

【請求項 5】

前記固体高分子電解質膜が、パーフルオロカーボンスルホン酸型樹脂、イオン性解離基を有する高分子が電界配向されてなる電界配向固体高分子イオン伝導体、又はイオン非伝導性多孔質ポリマーの細孔内にイオン導電性ポリマーが充填されてなる細孔フィリングポリマーからなる請求項 1 ないし 4 の何れかに記載の膜電極接合体。

10

【請求項 6】

請求項 1 に記載の膜電極接合体の製造方法であって、

電極触媒及び溶媒を含む噴霧液を静電噴霧法によって前記固体高分子電解質膜の表面に噴霧することを特徴とする膜電極接合体の製造方法。

【請求項 7】

電子伝導性基板上に前記固体高分子電解質膜を載置し且つ該固体高分子電解質膜に臨むように前記噴霧液を吐出するノズルを配置し、該電子伝導性基板と該ノズルとの間に電界を印加した状態下に、該ノズルから該固体高分子電解質膜に向けて該噴霧液を噴霧する請求項 6 に記載の製造方法。

20

【請求項 8】

前記噴霧液を噴霧するに先立ち、前記固体高分子膜を親水化处理しておく請求項 6 又は 7 に記載の製造方法。

【請求項 9】

請求項 1 に記載の膜電極接合体の製造方法であって、

解離プロトンを実質的に含まない固体高分子電解質膜の一面に、イオン伝導性の液を不連続に施し、

次いで電極触媒及び溶媒を含む噴霧液を静電噴霧法によって該電解質膜の表面に噴霧して、イオン伝導性の液を施した部位に選択的に電極触媒を施すことを特徴とする膜電極接合体の製造方法。

30

【請求項 10】

イオン伝導性の液が、水若しくは希酸水溶液又は低級アルコールである請求項 9 に記載の膜電極接合体の製造方法。

【請求項 11】

請求項 1 に記載の膜電極接合体と、該膜電極接合体の各面に配されたセパレータとを備えることを特徴とする固体高分子電解質形燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

40

本発明は、固体高分子電解質膜の表面に電極触媒を選択的に付着させた膜電極接合体及びその製造方法に関する。また本発明は、該膜電極接合体を備えた固体高分子電解質形燃料電池に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、固体高分子形燃料電池の研究開発が盛んに行なわれるようになってきている。その一環として高プロトン伝導性を有する固体高分子電解質の開発が、高伝導性、化学的・熱的安定性、経済性の各側面から盛んに研究されている。固体高分子形燃料電池の起源は、宇宙船ジェミニ 5 号に搭載された固体高分子形燃料電池に端を発するが、それに用いられていた固体高分子電解質の性能の低さから、それ以降はアルカリ型燃料電池にとって代

50

わられることになる。その後D u P o n t社がパーフルオロアルキルスルホン酸型高分子であるN a f i o n（登録商標）を開発し、これが持つ高いプロトン伝導性及び化学的・熱的安定性から、再度固体高分子形燃料電池の開発に拍車がかかっている。本発明者らは、更に高いプロトン伝導性及び熱的・化学的安定性を有する固体高分子電解質の提供を目的として、イオン性解離基を有する高分子が電界配向されてなる固体高分子イオン伝導体を提案している（特許文献1参照）。

【0003】

固体高分子形燃料電池の中心技術は、固体高分子電解質膜と電極とを貼り合わせた膜電極接合体（以下、M E Aともいう）と呼ばれる薄膜デバイスにある。これが燃料電池の小型軽量化に貢献し、車載用や家庭用燃料電池の実用化を牽引している。図10に示すように、現在用いられているM E A 1'においては、固体高分子電解質膜2'は一般に親水性部（イオン伝導性ドメイン）3'と疎水性部（イオン非伝導性ドメイン）4'とに相分離した構造からなる。固体高分子電解質膜2'に対して貼り合わされる電極触媒5'は該固体高分子電解質膜2'の表面に全面塗工されている。しかし、電極触媒5'の全体が電極反応に關与する訳ではなく、イオン伝導を担う親水性部3'に接する電極触媒のみが電極反応に關与し、疎水性部4'に塗工された電極触媒は反応に關与する機会に恵まれない。つまり現在のM E Aにおいては、電極反応に關与しない電極触媒が多量に用いられている。

10

【0004】

[特許文献1]特開2003-234015

20

【0005】

従って本発明は、前述した従来技術が有する種々の欠点を解消し得る膜電極接合体及びその製造方法を提供することにある。

【発明の開示】

【0006】

本発明は、固体高分子電解質膜におけるイオン非伝導ドメインに対応する表面部位に比較して、該電解質膜におけるイオン伝導ドメインに対応する表面部位に、選択的に電極触媒が施されていることを特徴とする膜電極接合体を提供することにより前記目的を達成したものである。

【0007】

また本発明は、前記膜電極接合体の好ましい製造方法として、

前記電極触媒及び溶媒を含む噴霧液を静電噴霧法によって前記固体高分子電解質膜の表面に噴霧することを特徴とする膜電極接合体の製造方法を提供するものである。

【0008】

また本発明は、解離プロトンを実質的に含まない固体高分子電解質膜の一面に、イオン伝導性の液を不連続に施し、

次いで電極触媒及び溶媒を含む噴霧液を静電噴霧法によって該電解質膜の表面に噴霧して、イオン伝導性の液を施した部位に選択的に電極触媒を施すことを特徴とする膜電極接合体の製造方法を提供するものである。

【0009】

更に本発明は、前記膜電極接合体と、該膜電極接合体の各面に配されたセパレータとを備えることを特徴とする固体高分子電解質形燃料電池を提供するものである。

【図面の簡単な説明】

【0010】

[図1] 図1は本発明の膜電極接合体の要部の断面を示す模式図である。

[図2] 図2は実施例1において使用した電解質膜の表面の走査型電子顕微鏡写真像である。

[図3] 図3はE S D法を実施する装置を示す模式図である。

[図4] 図4(a)は本発明の膜電極接合体の第2の実施形態を示す平面図であり、図4(b)は縦断面図である。

30

40

50

[図 5] 図 5 は実施例 1 で得られた M E A における電解質膜の表面の走査電子顕微鏡像である。

[図 6] 図 6 は比較例 1 で得られた M E A における電解質膜の表面の走査電子顕微鏡像である。

[図 7] 図 7 は、実施例 4 及び比較例 2 で得られたサンプルの外観及び剥離試験の結果を示す写真である。

[図 8] 図 8 は、実施例 6 で得られたサンプルの断面の走査電子顕微鏡像である。

[図 9] 図 9 は、実施例 6 で得られたサンプルの断面の白金の元素分析結果を示すチャートである。

[図 10] 図 10 は従来の膜電極接合体の要部を示す模式図である。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 1 1 】

以下本発明を、その好ましい実施形態に基づき図面を参照しながら説明する。図 1 には、本発明の膜電極接合体の要部の断面模式図が示されている。図 1 に示す M E A 1 は、固体高分子電解質膜 2 及びその表面に施された電極触媒 5 を有している。

【 0 0 1 2 】

電解質膜 2 は例えばプロトン伝導性等のイオン伝導性を有するものであり、プロトン等のイオン伝導性を有するイオン伝導ドメイン 3 と、イオン伝導性のないイオン非伝導ドメイン 4 とが互いに相分離した状態で多数存在している。イオン伝導ドメイン 3 は電極反応に関与する部位である。一方イオン非伝導ドメイン 4 は電極反応には実質的に関与しない不活性な部位である。なお図 1 では、イオン伝導ドメイン 3 及びイオン非伝導ドメイン 4 の何れもが電解質膜 2 の厚さ方向の全域に亘って延びているが、これは本発明の理解のために模式的に示したものであり、実際の電解質膜においては、電解質膜の厚さ方向の途中でイオン伝導ドメインが切れている場合もある。イオン非伝導ドメインに関しても同様である。

20

【 0 0 1 3 】

図 2 には、後述する実施例 1 において使用した電解質膜の表面の走査型電子顕微鏡像が示されている。図 2 から明らかなように、電解質膜の表面には浅く窪んだ略円形の部分が多数観察される。この窪んだ部分がイオン伝導ドメインである。またイオン伝導ドメインを取り囲む部分がイオン非伝導ドメインである。

30

【 0 0 1 4 】

図 1 に戻ると、電解質膜 2 のそれぞれの表面 6 , 6 には電極触媒 5 が施されている。ここで留意すべきことは、表面 6 の全域に亘って電極触媒 5 が施されているのではなく、イオン非伝導ドメイン 4 に対応する表面部位に比較して、イオン伝導ドメイン 3 に対応する表面部位に、選択的に電極触媒 5 が施されている点である。即ち、本実施形態の M E A 1 においては電極反応に関与する部位であるイオン伝導ドメイン 3 の表面部位に選択的に電極触媒 5 が施されている。つまり、本来必要とされている部分に選択的に電極触媒 5 が施されている。その結果、M E A の性能を低下させることなく、触媒の使用量を低減することが可能になる。現在の固体高分子形燃料電池の製造コストの約 75% が M E A の製造コストに占められていることに鑑みると、選択的に電極触媒 5 を施してその使用量を低減させることは、燃料電池の製造コストの低減に多大な寄与がある。

40

【 0 0 1 5 】

なお、図 1 においてはイオン伝導ドメイン 3 に対応する表面部位にのみ電極触媒 5 が施されており、イオン非伝導ドメイン 4 に対応する表面部位には電極触媒 5 が施されていない状態が示されている。しかし、電解質膜 2 におけるイオン伝導ドメイン 3 とイオン非伝導ドメイン 4 との相分離状態や、後述する電極触媒 5 の付着条件によっては、イオン非伝導ドメイン 4 に対応する表面部位にも電極触媒が施される場合がある。尤も、そのような場合であっても、イオン非伝導ドメイン 4 に対応する表面部位に比較して、イオン伝導ドメイン 3 に対応する表面部位に多量に電極触媒 5 が施される。

【 0 0 1 6 】

50

電解質膜 2 の構成材料としては、例えばプロトン伝導性の高分子材料であるパーフルオロカーボンスルホン酸樹脂が代表的なものとして用いられる。パーフルオロカーボンスルホン酸樹脂は化学的・熱的安定性に優れている点から好ましい。当該樹脂としては、米国 Du Pont 社製の Nafion (登録商標)、旭化成株式会社の Aciplex (登録商標)、旭硝子株式会社の Flemion (登録商標) 等が挙げられる。この他に使用可能な高分子材料としては、スルホン化ポリエーテルケトン樹脂、スルホン化ポリエーテルサルホン樹脂、スルホン化ポリフェニレンサルファイド樹脂、スルホン化ポリイミド樹脂、スルホン化ポリアミド樹脂、スルホン化エポキシ樹脂、スルホン化ポリオレフィン樹脂等が挙げられる。

【 0 0 1 7 】

電解質膜 2 の構成材料として、本発明者らが先に特開 2 0 0 3 - 2 3 4 0 1 5 号公報において提案した電界配向固体高分子イオン伝導体を用いることもできる。電界配向固体高分子イオン伝導体は、イオン性解離基を有する高分子が電界配向されたものである。そのような高分子としては、例えばカルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基などのプロトン酸基を有する単量体を用いて合成される高分子が挙げられる。該単量体としては、例えばアクリル酸、メタアクリル酸、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、マレイン酸などが挙げられる。前記電界配向固体高分子イオン伝導体には、イオン性基を有さない高分子が含まれていてもよい。そのような高分子としては、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、フッ化ビニリデン - トリフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン - ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリテトラフルオロエチレン - エチレン共重合体に代表されるフルオロアルキル高分子、ポリエチレン、ポリプロピレン、塩素化ポリエチレン、酸化ポリエチレンに代表されるアルキル高分子、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリエステルカーボネート、ポリベンズイミダゾール等主鎖に置換ないし非置換のアリーレン基を有する高分子などが挙げられる。また、前記電界配向固体高分子イオン伝導体には、イオン性解離基を有する高分子及びイオン性基を有さない高分子に加えて、これらの高分子とそれぞれ相溶する相溶剤が含まれていてもよい。該相溶剤としては公知の界面活性剤や、ポリビニルアセタール、ポリビニルブチラール、ポリビニルピロリドン等を例示することができる。また、ポリエチレングリコールメタアクリレート、ポリエチレングリコールジメタアクリレート、および必要に応じて水酸基、エステル基、アミド基、カルバモイル基、スルファモイル基などを有する単量体を共重合させてなる重合体乃至オリゴマーも使用される。

【 0 0 1 8 】

前記電界配向固体高分子イオン伝導体は、イオン性解離基を有する高分子と、必要に応じて用いられるイオン性基を有さない高分子と、必要に応じて用いられる各高分子それぞれに相溶する相溶剤とを、溶媒に溶解乃至分散した後、該溶剤を除去する工程において電界配向手段による電界配向工程を経て形成される。

【 0 0 1 9 】

電解質膜 2 の構成材料としてイオン非伝導性多孔質ポリマーの細孔内にイオン導電性ポリマーが充填されてなる細孔フィリングポリマーを用いることができる。イオン非伝導性多孔質ポリマーとしては、例えば多孔質ポリテトラフルオロエチレンや、特開平 2 0 0 4 - 1 8 5 9 7 3 号公報に記載されている結晶性ポリイミド繊維を主成分とするポリイミド不織布などが挙げられる。一方、イオン非伝導性多孔質ポリマーの細孔内に充填されるイオン導電性ポリマーとしては、例えばポリアクリル酸 - ビニルスルホン酸ナトリウム共重合体、パーフルオロカーボン系スルホン酸樹脂、ポリスチレン系スルホン酸樹脂、スルホン化ポリエーテルエーテルケトン樹脂、スルホン化ポリフェニレンスルフィド樹脂、スルホン酸基を有するポリイミド樹脂、リン酸をドーブしたポリベンズイミダゾール樹脂等が挙げられる。

【 0 0 2 0 】

イオン非伝導性多孔質ポリマーの細孔内にイオン導電性ポリマーを充填するには、例えば、イオン導電性ポリマーのモノマー溶液をイオン非伝導性多孔質ポリマーの細孔内に含

10

20

30

40

50

浸させ、その状態下に重合を行い、細孔内にイオン導電性ポリマーを生成させる方法が挙げられる。或いは、イオン非伝導性多孔質ポリマーに、イオン導電性ポリマーの溶液を含浸させ、次いで溶剤を除去することで、細孔内にイオン導電性ポリマーを充填することもできる。

【0021】

どのような種類の電解質膜2を用いる場合であっても、その厚みは本発明において臨界的ではなく、膜強度と膜抵抗とのバランスの点から適宜決定される。一般に10~200 μm 、特に30~100 μm 程度であれば十分である。溶液キャスト法によって電解質膜2を形成する場合、膜厚は溶液濃度あるいは基板上への塗布厚により制御できる。溶融状態から電解質膜2を製膜する場合、膜厚は溶融プレス法あるいは溶融押し出し法等で得た所定厚さのフィルムを、所定の倍率に延伸することで膜厚を制御できる。

10

【0022】

電極触媒5としては、当該技術分野において従来用いられてきたものと同様のものを特に制限無く用いることができる。例えば白金、金、銀、パラジウム、イリジウム、ロジウム、ルテニウム、鉄、コバルト、ニッケル、クロム、タングステン、マンガン、バナジウム、あるいはそれらの合金が挙げられる。これらの触媒の中で、特に、白金が多くの場合用いられる。触媒となる金属の粒径は、通常は10~300オングストロームである。これらの触媒はカーボン粒子等の担体に付着させた方が触媒の使用量が少なくコスト的に有利である。触媒の使用量は、0.001~10 mg/cm^2 程度であることが、コストと性能とのバランスの点から好ましい。

20

【0023】

図1には示していないが、本実施形態のMEA1においては、電解質膜2の各面に電極触媒5に加えてガス拡散層が配されており、それによって酸素極及び燃料極が形成されている。ガス拡散層は、集電機能を有する支持集電体として機能するものである。更に、電極触媒5にガスを十分に供給する機能を有するものである。ガス拡散層としては、例えばカーボンペーパーやカーボンクロス等が用いられる。具体的には、例えば表面をポリ四フッ化エチレンでコーティングした炭素繊維と、当該コーティングがなされていない炭素繊維とを1対1の割合とした糸で織成したカーボンクロスにより形成することができる。炭素繊維にコーティングされたポリ四フッ化エチレンが撥水性を呈することから、ガス拡散層の表面全体が水で覆われてることがなく、ガス拡散層は良好なガス透過性を有する。

30

【0024】

本実施形態のMEA1は、その各面にセパレータが配されて固体高分子形燃料電池となされる。セパレータは、ガス拡散層との対向面に、一方向に延びる複数個の凸部(リブ)が所定間隔をおいて形成されているものである。隣り合う凸部間は、断面が矩形の溝部となっている。この溝部は、燃料ガス及び空気等の酸化剤ガスの供給排出用流路として用いられる。燃料ガス及び酸化剤ガスは、図示しない燃料ガス供給手段及び酸化剤ガス供給手段からそれぞれ供給される。MEA1の各面に配されるそれぞれのセパレータは、それに形成されている溝部が互いに直交するように配置される。以上の構成が燃料電池の最小単位を構成しており、この構成を数十個~数百個並設してなるセルスタックから燃料電池が構成されている。

40

【0025】

次に本実施形態のMEA1の好ましい製造方法について説明する。本製造方法においては、電解質膜2に電極触媒5を施す手段として静電噴霧法(以下、ESD法ともいう)を用いることが特徴の一つである。ESD法を行う装置10の一例を模式的に図3に示す。平坦な台座11上に、各種金属を始めとする電子伝導性材料からなる基板12を載置し、その上に電解質膜2を載置する。これとは別に、電解質膜2に臨むように、電解質膜2の上方に噴霧液を吐出するノズル13を配置する。金属基板12とノズル13との間に電界を印加した状態下に、ノズル13から電解質膜2に向けて噴霧液を噴霧する。これによって、電解質膜2におけるイオン伝導ドメイン3に対応する表面部位に、選択的に電極触媒が施される。

40

【0026】

ノズル13から噴霧される噴霧液は、触媒を含む分散液である。媒体には例えば水性液が用いられる。該水性液としては、水とアルコールとの混合液や、水が用いられる。噴霧液には更にイオン伝導性を有する高分子が含まれていることが好ましい。これによって触媒の電解質膜2への付着性が良好になる。この高分子の種類に特に制限はないが、電解質膜2と同じ材質のものを用いると、触媒の付着性が一層良好になることから好ましい。

【0027】

ノズル13はその吐出口の断面積が $0.01 \sim 1 \text{ mm}^2$ 程度のものを用いることが好ましい。噴霧液は、図示しないタンクに貯蔵されており、ポンプ等の送液手段によってノズルから噴霧される。噴霧液の噴霧量は、噴霧液に含まれる触媒の濃度や、電解質膜2に施す触媒の量に応じて適宜決定すればよく、一般に $1 \sim 1000 \mu\text{l}/\text{min}$ 程度であることが好ましい。同様の理由により噴霧時間は $5 \sim 500$ 秒程度であることが好ましい。

10

【0028】

ノズル13の吐出口から電解質膜2までの距離は $5 \sim 200 \text{ mm}$ 、特に $10 \sim 100 \text{ mm}$ であることが、対象とする電解質膜2への触媒の均一塗布及び電解質膜2以外への触媒の飛散防止の点から好ましい。ノズル13と金属基板12との間に印加する電圧は直流電圧であり、その値は $5 \sim 30 \text{ kV}$ 、特に $8 \sim 20 \text{ kV}$ であることが、適切な噴霧の形成と均質な触媒の吐出の点から好ましい。図3では、ノズル13をプラスに、金属基板12をマイナスに接続した状態が例示されているが、直流電圧の印加極性は逆でもよい。

【0029】

噴霧液が噴霧されるに先立ち、電解質膜2は親水化処理（イオン伝導性の活性化処理）されることが好ましい。親水化処理によって、イオン伝導ドメインに高選択性をもって電極触媒5を施すことが可能となる。親水化処理は、例えば電解質膜2を、イオン交換水や、 $0.01 \sim 5 \text{ N}$ 程度の硫酸、塩酸、硝酸といった各種鉱酸の水溶液に所定時間（例えば $1 \sim 100$ 分間程度）浸漬させることで達成される。

20

【0030】

E S D法は大気中、室温下で行うことができる。電解質膜2への噴霧液の噴霧が終了した後は、そのままの環境下で噴霧液の媒体を乾燥除去することで、電極触媒が選択的に施された電解質膜2が得られる。その後は常法に従い、電解質膜2の各面にガス拡散層を設けてM E A 1が得られる。

30

【0031】

本製造方法によれば、電解質膜2への触媒の付着にE S D法を用いているので、電解質膜2におけるイオン伝導ドメインに選択的に触媒を付着させることができる。なお、E S D法は、金属イオンを含む溶液を吐出するノズルと金属基板との間に電界を印加して噴霧塗工することにより、加熱した基材上に金属酸化物の薄膜を形成する方法として一般的に知られている。また、カーボン薄膜を始めとする種々の薄膜作製法としても知られている。しかし、本方法のように、基材（即ち電解質膜）の伝導性部と非伝導性部とで機能性材料（本方法では貴金属系電極触媒）を塗り分ける技術として利用されることはなかった。

【0032】

次に本発明の第2の実施形態について図4(a)及び(b)を参照しながら説明する。第2の実施形態に関し、特に説明しない点については、先の実施形態に関して詳述した説明が適宜適用される。また、図4において、図1と同じ部材に同じ符号を付してある。

40

【0033】

図4(a)及び(b)に示すように、本実施形態のM E A 1は平面スタッキング方式のものである。M E A 1においては、固体高分子電解質膜2の一面に、電極触媒の付着領域7a, 7a, ・が不連続に且つ多数形成されている。これと共に、電解質膜2の他面にも、電解質膜2を挟んで付着領域7aに対向する位置に、電極触媒の付着領域7b, 7b, ・が不連続に且つ多数形成されている。なお、電極触媒の付着方法や付着条件によっては、付着領域7a, 7b以外の領域にも少量の電極触媒が付着する場合がある。尤も、そのような場合であっても、付着領域7a, 7b以外の領域に比較して、付着領域7a,

50

7 b に多量に電極触媒が施される。

【0034】

MEA 1 においては、電解質膜 2 を挟んで対向する一对の付着領域 7 a , 7 b 及び該電解質膜 2 によって単セル 8 が構成されている。MEA 1 は、このような単セル 8 を多数有している。各単セル 8 間はインタコネクタ 9 によって直列に接続されている。電解質膜 2 を挟んで対向する一对の付着領域 7 a , 7 b は同形であり、本実施形態では矩形をしている。しかし、この形状に特に制限はない。また付着領域 7 a , 7 b の面積にも特に制限はない。平面スタッキング方式のMEA がマイクロ燃料電池に適したものであることを考慮すると、一つの付着領域 7 a , 7 b の面積は $0.1 \sim 500 \text{ cm}^2$ 、特に $0.5 \sim 100 \text{ cm}^2$ であることが好ましい。

10

【0035】

平面スタッキング方式を採用する本実施形態のMEA 1 によれば、バイポーラ・セパレータを用いる必要がないことから、バイポーラ・セパレータ・スタッキング方式を採用するMEA に比較して、電池の小型軽量化、高エネルギー密度化を容易に達成することができる。

【0036】

電解質膜 2 の表裏面にそれぞれ形成された各付着領域 7 a , 7 b の要部拡大図が図 1 に相当する。即ち各付着領域 7 a , 7 b は、イオン伝導ドメイン (図 1 における符号 3) に対応する表面部位及びイオン非伝導ドメイン (図 1 における符号 4) に対応する表面部位を含んでいる。そして、イオン非伝導ドメインに対応する表面部位に比較してイオン伝導ドメインに対応する表面部位に、選択的に電極触媒が施されている。従って、本実施形態のMEA 1 においては、電解質膜 2 をマクロ的に見たときに、電解質膜 2 に、電極触媒の付着領域 7 a , 7 b が形成されている部位と、電極触媒が付着していない部位が存在している。更に、付着領域 7 a , 7 b をミクロ的に見たときに、電極触媒が付着している部位 (即ちイオン非伝導ドメインに対応する表面部位) と、電極触媒が付着していない部位 (即ちイオン非伝導ドメインに対応する表面部位) とが存在している。このように本実施形態のMEA 1 においては、電極触媒が極めて高い選択性をもって付着している。従って本実施形態のMEA 1 によれば、貴金属を含む高価な触媒の使用量を、MEA 1 の性能を低下させることなく低減することが可能になる。

20

【0037】

従来、平面スタッキング方式を採用するMEA 1 においては、隣り合う単セル間の部位、即ち平面方向において隣り合う付着領域 7 a , 7 a (及び 7 b , 7 b) 間の部位 (以下、単セル間部位という) に、エンジニアリング・プラスチックなどのイオン非伝導性材料を介在させてクロスオーバーの発生を防止していた。しかしそのような構造を有するMEA は構造が複雑となり、製造に手間と経費がかかる。これに対して本実施形態のMEA 1 によれば、一枚の電解質膜 2 のみで多数の単セルを形成することができるので、MEA の構造が複雑とならないという利点がある。また後述する製造方法を用いれば、付着領域 7 a , 7 b を選択的に形成することが容易である。クロスオーバーの発生を防止する観点及び電池の小型化の観点から、平面方向において隣り合う付着領域 7 a , 7 a (及び 7 b , 7 b) 間の距離は $1 \sim 20 \text{ mm}$ 程度、特に $2 \sim 10 \text{ mm}$ 程度であることが好ましい。もちろん、単セル間部位における電解質膜 2 の片面又は両面に、エンジニアリング・プラスチックやセラミックスなどの絶縁物を施して、単セル間部位を電子伝導性及びイオン伝導性の点から絶縁性とすることも可能であり且つ効果的であることは断るまでもない。

30

40

【0038】

次に、図 4 (a) 及び (b) に示す実施形態のMEA 1 の好ましい製造方法について説明する。先ず固体高分子電解質膜を用意する。通常の状態では入手される固体高分子電解質膜はイオン伝導性を付与する処理が施されていないドライな状態のものである。この状態の電解質膜は解離プロトンを実質的に含んでいない。本明細書において「解離プロトンを実質的に含まない」とは、全く解離プロトンを含まないことを意味するものではなく、大気中に含まれる水分が吸着されることに起因して生成する微量の解離プロトンの存在は許容

50

されることを意味する。この状態の電解質膜の一面に、イオン伝導性の液を不連続に施す。例えばマイクロシリンジを用いてイオン伝導性の液を電解質膜の一面に不連続に滴下する。この場合、例えば矩形状にイオン伝導性の液を施せば、後述するESD法によって、矩形状の付着領域が形成される。電解質膜が解離プロトンを実質的に含んでいないことを確実にするために、電解質膜を真空乾燥させてもよい。

【0039】

イオン伝導性の液としては、水若しくは希酸水溶液又は低級アルコールなどを用いることができる。これらのうち、希酸水溶液としては0.01~5N程度の硫酸、塩酸、硝酸といった各種鉱酸の水溶液が用いられる。低級アルコールとしては、C1~C4アルコール、特にメタノール、エタノールが用いられる。

10

【0040】

電解質膜にイオン伝導性の液を施す量は少量で十分であることが本発明者らの検討の結果判明した。電解質膜の種類にもよるが、1cm²当たり1~300μl程度、特に20~100μl程度の少量で、電解質膜の表面に電極触媒の付着領域を形成することができる。

【0041】

次いで、イオン伝導性の液が施された電解質膜を、先に述べたESD法に付す。ESD法を行う際には、電解質膜の面のうち、イオン伝導性の液が施された面がノズルに臨むように、該電解質膜を載置する。ESD法の諸条件については、先に述べた条件が適用される。

20

【0042】

ESD法を行うことによって、イオン伝導性の液が施された部位に選択的に電極触媒が施される。これによって電解質膜の一面に付着領域が不連続に且つ多数形成される。また、電極触媒が付与された部位にはイオン伝導性が付与される。選択的に電極触媒が施される理由は十分に解明されていない。本発明者らの推測によれば、ESD法を行うことによってイオン伝導性の液に電界が加わり、それに起因してイオン伝導性の液が電解質膜中に瞬時に浸透し、浸透した部位にイオン伝導性が付与されることが理由であると考えられる。

【0043】

電極触媒が付与された部位、即ち付着領域を微視的にみると、該付着領域中に存在するイオン伝導ドメインに対応する表面部位及びイオン非伝導ドメインに対応する表面部位のうち、イオン伝導ドメインに対応する表面部位に選択的に電極触媒が施されている。このことは、図1に示す実施形態と同様である。

30

【0044】

電解質膜にイオン伝導性の液を施してからESD法を行うまでの時間に特に制限はない。特筆すべきは、電解質膜にイオン伝導性の液を施してからESD法を行うまでの時間が数分程度の極めて短時間であっても、電極触媒を選択的に施すことができ、電極触媒を施した部位にイオン伝導性を付与し得ることである。従来、電解質膜にイオン伝導性を付与するためには、例えば酸性水溶液を用い、室温又は煮沸下に数時間ないし一昼夜程度電解質膜を浸漬させておく必要があると言われていた。これに対して、本方法によれば、極めて短時間で且つ選択的に電解質膜にイオン伝導性を付与し得る。

40

【0045】

以上の操作によって、電解質膜の一面に付着領域が不連続に且つ多数形成される。引き続き、電解質膜を表裏反転させて、再び電解質膜の他面にもESD法を行う。この場合、電解質膜の他面にイオン伝導性の液を再度施す必要はない。この理由は、先に行ったESD法によって電解質膜に既にイオン伝導性が付与されているからである。

【0046】

再度のESD法によって電解質膜の他面にも電極触媒が施される。電極触媒が施される部位は、電解質膜に既にイオン伝導性されている部位である。換言すれば、初めに行ったESD法によって電極触媒が施された部位にと対向する部位に電極触媒が施される。従っ

50

て本方法には、特別な位置決め操作を行うことなく、電解質膜を挟んで対向する同位置に電極触媒を施すことができる、即ち付着領域を形成できるという利点がある。

【実施例】

【0047】

以下、実施例により本発明を更に詳細に説明する。しかしながら本発明の範囲はかかる実施例に制限されるものではない。以下の例中、特に断らない限り「%」は「重量%」を意味する。

【0048】

[実施例1]

(1) 触媒分散液の調製

白金担持カーボン(20%Pt)に水分を加え、メノウ鉢で十分に細かくした。これにアルコール混合液(メタノール:2-プロパノール:水=1:1:1重量比)を加え混合した。さらにパーフルオロカーボンスルホン酸樹脂(DuPont社製のNafion(登録商標))の5%溶液を加えて混合し触媒分散液とした。得られた触媒分散液においては、白金担持カーボンとパーフルオロカーボンスルホン酸樹脂との重量比が1:1であった。固形分濃度は1.7%に調整した。

【0049】

(2) 電解質膜の調製

ポリアクリル酸:ポリビニルブチラール:フッ素樹脂(セントラルガラス製のセフルソフ)=3:1:6(重量比)となるように、これらをジメチルフォルムアミド15部に加熱溶解した。ガラス基板上にこの溶液を塗布した後、電界配向手段を用いて8000V/cmの外部電界を印加した。印加は溶液が指触乾燥して薄膜が形成されるまで行った。次いで、高分子薄膜が形成されたガラス基板を、真空加熱装置内で150で1時間加熱乾燥した。冷却後、高分子薄膜をガラス基板から剥離して電解質膜を得た。この電解質膜の膜厚は40μmであった。この電解質膜を、1規定の硫酸水溶液に5分間浸漬したのちイオン交換水でよく水洗して親水化処理(イオン伝導性の活性化処理)した。

【0050】

(3) ESD法

図3に示す装置10を用いてESD法を実施した。台座11上に金電極からなる金属基板12を載置し、その上に前記(2)で得られた電解質膜2を載置した。ノズル13と電解質膜2との距離は40mmに設定した。ノズル13と金属基板12との間に12kVの電界を印加した状態下、大気中、室温下で、ノズル13から電解質膜2へ向けて噴霧液を噴霧した。このとき、ノズル13をプラスにし、金属基板12をマイナスにした。噴霧液の送液速度は33.33μl/minとし、噴霧時間は15秒とした。その後、噴霧液を大気中、室温下で乾燥させた。次に電解質膜2を表裏反転させて同様の操作を行った。噴霧液を大気中、室温下で乾燥させて、電極触媒が施された電解質膜を得た。電極触媒の担持量は各面で0.03mg/cm²であった。この電解質膜の各面にガス拡散層としてのカーボンを配してMEAを得た。

【0051】

[比較例1]

実施例1において、親水化処理する前の電解質膜の各面に、触媒分散液を直接滴下した。次いでポリエチレンテレフタレート製のフィルムで表面に存する余分な分散液を摺り切り除去した。これ以外は実施例1と同様にしてMEAを得た。電極触媒の担持量は1.52mg/cm²であった。

【0052】

[性能評価]

実施例1及び比較例1で得られたMEAについて、ガス拡散層を配する前の電解質膜の表面を走査型電子顕微鏡で観察した。その結果を図5(実施例1)及び図6(比較例1)にそれぞれ示す。

【0053】

10

20

30

40

50

図5に示す電子顕微鏡像から、イオン伝導ドメインの周囲に細かな白い点が多く観察される。これは、触媒が多く付着していることによるものと考えられる。つまり、触媒がイオン非伝導ドメインを避けてイオン伝導ドメインに選択的に付着していることが判る。電子顕微鏡の観察視野をEDSによってマッピングすると、イオン伝導ドメインに対応する表面部位に、白金及び硫黄が選択的に存在することが確認された。白金は触媒に由来するものであり、硫黄は噴霧液に含まれているパーフルオロカーボンスルホン酸樹脂に由来するものである。従って、マッピングの結果は、噴霧液がイオン伝導ドメインに対応する表面部位に選択的に付着したことを意味している。

【0054】

これに対して図6においては、イオン非伝導ドメインにも粒状の触媒が多量に付着していることが判る。マッピングすると、電子顕微鏡の観察視野に全域に亘ってほぼ均一に白金及び硫黄が存在していることが確認された。このマッピングの結果は、イオン伝導ドメインとイオン非伝導ドメインとで噴霧液の塗り分けができていないことを意味している。

【0055】

[実施例2]

実施例1で調製した電解質膜と同様のものを用いた。但し、親水化処理(イオン伝導性の活性化処理)は行わなかった。この電解質膜は解離プロトンを実質的に含んでいないものであった。この電解質膜の一面に、マイクロシリンジを用いてイオン交換水を不連続に滴下した。滴下量は $80\mu\text{l}/\text{cm}^2$ とした。イオン交換水が蒸発する前に、この電解質膜に対して、ESD法を行った。噴霧液及びESD法の条件は実施例1と同様とした。但し、噴霧液の送液速度は $10\mu\text{l}/\text{min}$ とし、噴霧時間は30秒とした。その後は実施例1と同様にしてMEAを得た。このMEAにおいては、イオン交換水を滴下した部位に選択的に電極触媒が施されて付着領域が形成された。また、電解質膜を挟んで対向する同位置に同形の付着領域が形成された。

【0056】

[実施例3]

DuPont社製のNafion(登録商標)117を電解質膜として用いた。この電解質膜を一昼夜真空乾燥させた。この電解質膜は解離プロトンを実質的に含んでいないものであった。この電解質膜の一面に、マイクロシリンジを用いてイオン交換水を不連続に滴下した。滴下量は $30\mu\text{l}/\text{cm}^2$ とした。その後は実施例2と同様にしてMEAを得た。但し、噴霧液の送液速度は $20\mu\text{l}/\text{min}$ とし、噴霧時間は30秒とした。このMEAにおいては、イオン交換水を滴下した部位に選択的に電極触媒が施されて付着領域が形成された。また、電解質膜を挟んで対向する同位置に同形の付着領域が形成された。

【0057】

[実施例4及び比較例2]

DuPont社製のNafion(登録商標)117を電解質膜として用いた。この電解質膜を25mm角に切り出した。常法に基づき一規定硫酸水溶液中で電解質膜を一時間煮沸した後、純水中で一時間煮沸処理し導電性を付与した。この電解質膜の一面の中央部に、10mm角の金箔に密着させた。金箔の裏面には導線が取り付けられている。絶縁性のポリエチレンテレフタレート膜上に、金箔及び電解質膜をこの順で載置した。但し、導線は、ポリエチレンテレフタレート膜に開けたピンホールに通し、表面に露出しないようにした。導線を図3に示す電源の負極に接続した。この状態下に、静電噴霧を実施例3と同様にして行った。その結果、電解質膜のうち、金箔上に位置する領域にのみ電極触媒の付着が生じた(実施例4)。電極触媒の付着量は $1\text{mg}/\text{cm}^2$ であった。

【0058】

比較として、静電噴霧に代えて、空気圧縮型スプレー装置(タミヤ製スプレーワーク)を用いて、電解質膜のうち、金箔上に位置する領域にのみ電極触媒を付着させた(比較例2)。付着量は実施例4と同様とした。

【0059】

このようにして得られた2種のサンプルについて、電極触媒の剥離試験を次の方法で行

10

20

30

40

50

った。両サンプルを140、30分乾燥させた。次いで、両サンプルにおける電極触媒の付着面に粘着テープ（住友スリーエム製）を貼り付けた。粘着テープを剥離して、該テープに転写した電極触媒の量を目視観察した。その結果を図7に示す。図7に示す結果から明らかなように、実施例4で得られたサンプルは、比較例2で得られたサンプルに比較して電極触媒の剥離量が少ないことが判る。このことは、静電噴霧法により作製した電極触媒は電解質膜からの剥離が少なく、密着性の高い層を形成していることを意味する。

【0060】

〔実施例5及び比較例3〕

DuPont社製のNafion（登録商標）112を電解質膜として用いた。4cm角に切り出した電解質膜の両面中央部における2.2cm×2.2cmの領域に、実施例4と同様の方法によって電極触媒を付着させた（実施例5）。電極触媒の付着量は1mg/cm²であった。また比較例2と同様の方法によって電極触媒を付着させた（比較例3）。付着量は実施例5と同様とした。

【0061】

このようにして得られた2種のサンプルを140、30分乾燥させた。次いで、サンプルの各面に、ガス拡散層として、撥水处理したカーボクロス（エレクトロケム製）を配し、MEAを作製した。これらのMEAをそれぞれ、単セル（ケミックス社製PEFC S-S-J）に組み込んだ。加湿した純酸素と純水素を各々10ml/minで正極と負極に送り、60における発電特性を測定した。その結果、実施例5のサンプルは開回路電圧0.93V、最大出力120mW/cm²であったのに対し、比較例3のサンプルは開回路電圧0.92V、最大出力80mW/cm²にとどまった。このことから、静電噴霧法により電極触媒を電解質膜に付着させることで、発電特性が優れることが判る。

【0062】

〔実施例6〕

ポリカーボネートからなる厚さ約13μmの多孔質薄膜（ワットマン社製ニュークリポア）の細孔内に、Nafion（登録商標）を充填した。細孔の平均孔径は5μm、開孔率は15%であった。詳細には、まず、20重量%のNafion溶液に多孔質膜を浸漬し、超音波を照射して、細孔内にNafion溶液を満たした。その後、多孔質膜をNafion溶液から取り出し、アルコール蒸気存在下で徐々に乾燥し、最終的に真空下で140、30分乾燥して目的とする細孔内にNafionを充填させた細孔充填電解質膜を得た。その後は実施例1と同様にして、電解質膜の一面に電極触媒を付着させた。このようにして得られたサンプルの断面の走査型電子顕微鏡像を図8に示す。線分1の部分は、空孔であったところにNafionが充填されていることを示している。線分2はポリカーボネート基体部を示す。線分1及び線分2の部位に関し、膜の厚さ方向について白金の元素分析を行った。その結果を図9に示す。図9中、距離軸は図8と一致しており、距離0μmは、図8における右側の表面を意味する。図9に示す結果から明らかなように、線分1の部位においては、距離0μmの位置、即ち図8における右側の表面の位置にのみ白金が存在していることが判る。線分2の部位においては、白金は存在していない。これらの結果から、目的部位だけに電極触媒が付着していることが判る。

【0063】

〔実施例7及び比較例4〕

実施例6で作製した細孔充填電解質膜に対して、実施例5と同様の方法で電極触媒を付着させ、MEAを作製した（実施例7）。また比較例3と同様の方法で電極触媒を付着させ、MEAを作製した（比較例4）。このようにして得られた膜電極接合体について、実施例5と同様の方法で発電特性を測定した。その結果、実施例7のサンプルは開回路電圧0.92V、最大出力60mW/cm²であったのに対し、比較例4のサンプルは開回路電圧0.92V、最大出力40mW/cm²にとどまった。このことから、静電噴霧法により電極触媒を電解質膜に付着させることで、発電特性が優れることが判る。

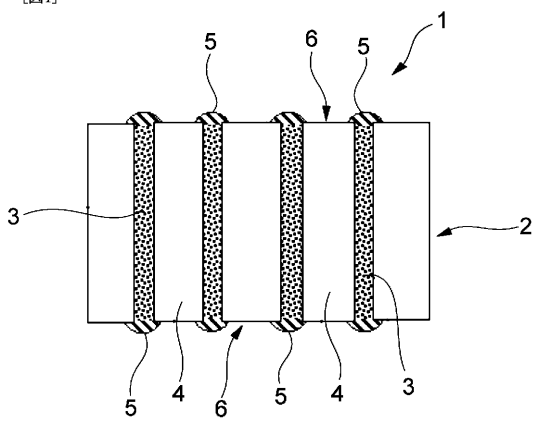
【産業上の利用可能性】

【0064】

以上、詳述した通り、本発明の膜電極接合体によれば、貴金属を含む高価な触媒の使用量を、膜電極接合体の性能を低下させることなく低減することが可能になり、固体高分子形燃料電池の低コスト化に多大に寄与する。

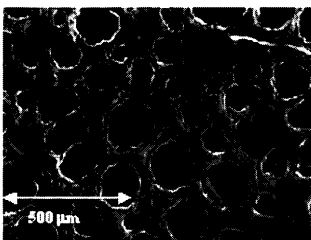
【図1】

[図1]



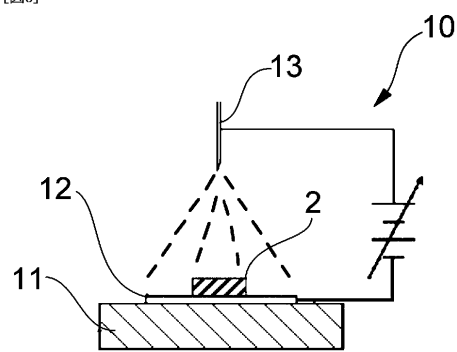
【図2】

[図2]



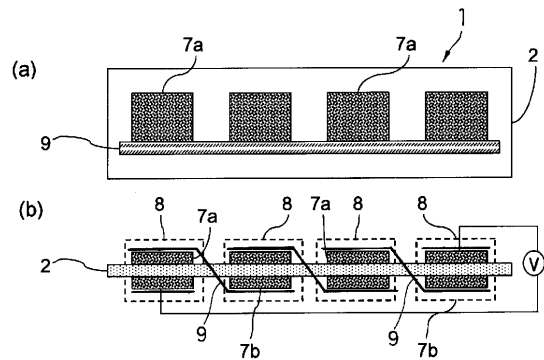
【図3】

[図3]



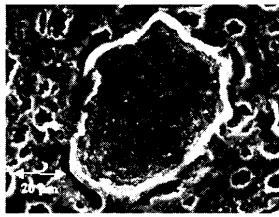
【図4】

[図4]



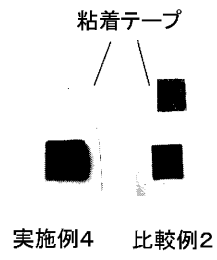
【図5】

[図5]



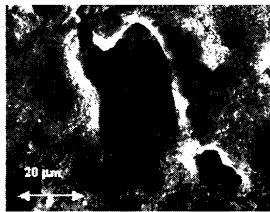
【図7】

[図7]



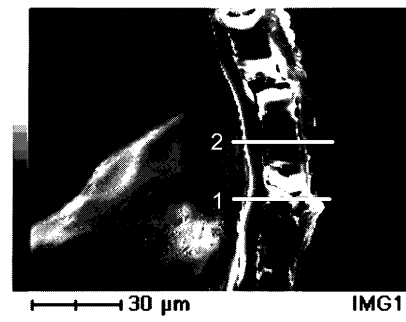
【図6】

[図6]



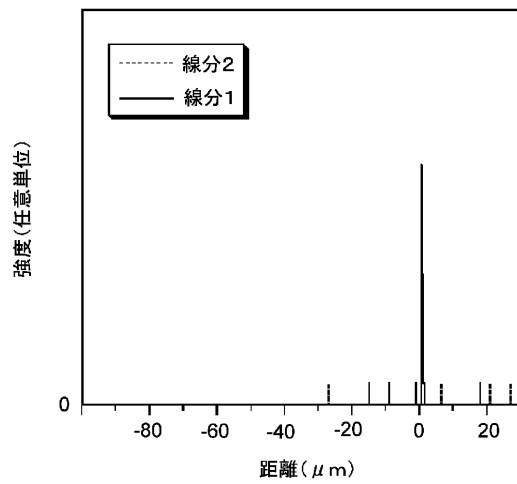
【図8】

[図8]



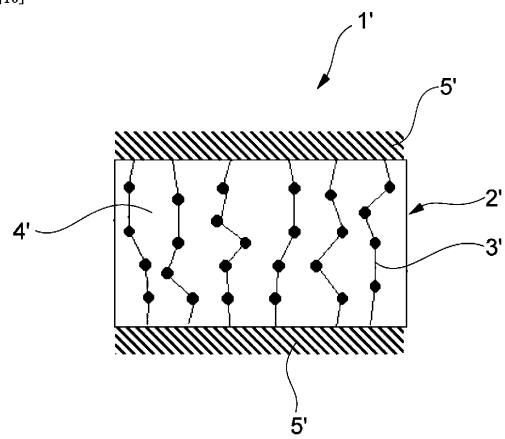
【図9】

[図9]



【図10】

[図10]



フロントページの続き

審査官 太田 一平

- (56)参考文献 特開2003-346838(JP,A)
特開2002-324557(JP,A)
特開2003-234015(JP,A)
特開平11-288728(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 8/02

H01M 8/10