

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5885007号
(P5885007)

(45) 発行日 平成28年3月16日(2016.3.16)

(24) 登録日 平成28年2月19日(2016.2.19)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 M 4/88 (2006.01)	HO 1 M 4/88 K
HO 1 M 4/86 (2006.01)	HO 1 M 4/86 M
HO 1 M 4/96 (2006.01)	HO 1 M 4/88 C
HO 1 M 8/10 (2016.01)	HO 1 M 4/96 B
	HO 1 M 8/10

請求項の数 2 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2014-551943 (P2014-551943)	(73) 特許権者 000003997 日産自動車株式会社 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地
(86) (22) 出願日 平成25年11月15日(2013.11.15)	
(86) 国際出願番号 PCT/JP2013/080904	(74) 代理人 100102141 弁理士 的場 基憲
(87) 国際公開番号 W02014/091870	(72) 発明者 堀部 哲史 日本国神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内
(87) 国際公開日 平成26年6月19日(2014.6.19)	
審査請求日 平成27年2月25日(2015.2.25)	(72) 発明者 桑田 茂昌 日本国神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内
(31) 優先権主張番号 特願2012-270237 (P2012-270237)	(72) 発明者 児玉 一史 日本国神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内
(32) 優先日 平成24年12月11日(2012.12.11)	
(33) 優先権主張国 日本国(JP)	

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燃料電池用電極シートの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 8】

炭素材料とバインダを含むインクを保持シートに塗布して焼成し、微細多孔質シートを形成する工程と、

上記微細多孔質シートに触媒を含むインクを塗布し、乾燥する工程を含み、

上記微細多孔質シートを保持シートから剥がした後に、触媒を含むインクを塗布することを特徴とする燃料電池用電極シートの製造方法。

【請求項 9】

請求項 8 に記載の方法により製造された燃料電池用電極シートを固体高分子電解質膜に積層することを特徴とする膜電極接合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、微細多孔質層(MPL: Micro Porous Layer)と、この上に形成された触媒層を備え、固体高分子形燃料電池(PEFC)に用いられる燃料電池用電極シートの製造方法、さらには、このような電極シートを用いた膜電極接合体(MEA: Membrane Electrode Assembly)の製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

プロトン伝導性固体高分子膜を用いた固体高分子形燃料電池は、例えば固体酸化物形燃料電池や熔融炭酸塩形燃料電池など、他のタイプの燃料電池と比較して低温で作動することから、自動車などの移動体用の動力源としても期待されており、その実用も始まっている。

【0003】

固体高分子形燃料電池に使用されるガス拡散電極は、高分子電解質膜と同種あるいは異種のイオン交換樹脂（高分子電解質）で被覆された触媒担持カーボン微粒子を含有する電極触媒層と、この触媒層に反応ガスを供給すると共に触媒層に発生する電荷を集電するガス拡散層から成るものである。そして、このようなガス拡散電極の触媒層の側を高分子電解質膜に対向させた状態で接合することによって膜電極接合体（MEA：Membrane Electrode Assembly）が形成され、このような膜電極接合体の複数個をガス流路を備えたセパレータを介して積層することにより固体高分子形の燃料電池が構成される。

10

【0004】

このような固体高分子形燃料電池に用いられるガス拡散層においては、当該ガス拡散層と触媒層との間の電気抵抗を下げると共に、ガスの流れを良くするための中間層として、ガス拡散層の触媒層側に、炭素材料などの導電性物質を主体とする微細多孔質層を備えたものが知られている。

【0005】

このような固体高分子形燃料電池の製造方法として、特許文献1には、ガス拡散層に、撥水層形成用組成物を塗布して撥水層を形成し、この撥水層及び／又は固体高分子電解質膜に触媒電極層を形成したのち、上記ガス拡散層と電解質膜とを上記撥水層及び触媒電極層を挟むように熱圧着することが開示されている。

20

なお、上記ガス拡散層はカーボン繊維から成るものであり、撥水層形成用組成物は、フッ素系樹脂などの撥水性材料と、カーボンブラックなどの導電性材料と、繊維状炭素などの形状保持材料を含み、これによって形成される撥水層は微細多孔質層に相当する。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】日本国特開2007-273457号公報

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、上記特許文献1に記載の製造方法においては、固体高分子電解質膜とガス拡散層との熱圧着に際して、ガス拡散層が圧縮変形されるため、過大な圧力を負荷する必要があり、カーボン繊維が食い込むことによって、電解質膜の損傷が生じたりすることがある。また、高い圧力や熱を負荷するために装置が大型化し、製造コストのアップ要因となるという問題があった。

【0008】

本発明は、固体高分子形燃料電池の製造における上記課題に着目してなされたものであって、その目的とするところは、固体高分子電解質膜と触媒層とを低圧力で接合することができ、電解質膜の損傷の防止と工程の簡略化が可能な電極シートの製造方法を提供することにある。また、このような電極シートを用いて成る膜電極接合体（MEA）の製造方法を提供することにある。

40

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者は、上記目的の達成に向けて鋭意検討を繰り返した結果、微細多孔質層上に触媒層を備えた電極シートを用いることによって、上記目的の達成が可能であることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0011】

50

そして、本発明の燃料電池用電極シートの製造方法は、炭素材料とバインダを含むインクを保持シートに塗布して焼成し、微細多孔質シートを形成する工程と、得られた微細多孔質シートに触媒を含むインクを塗布し、乾燥する工程を含み、微細多孔質シートを保持シートから剥がした後に、触媒を含むインクを塗布することを特徴としている。

さらに、本発明の膜電極接合体の製造方法においては、固体高分子電解質膜に、保持シートから剥がした状態の電極シートを積層するようにしている。

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、微細多孔質層と触媒層とをシート状に一体化することによって燃料電池用電極シートとしたことで、固体高分子電解質膜に触媒層及び微細多孔質層を低圧力で接合することができ、電解質膜の損傷が防止され、工程や製造設備の簡略化が可能になる。

10

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】本発明による燃料電池用電極シートの製造方法の一例を説明する工程図である。

【図2】本発明外の膜電極接合体の製造方法の一例を概略的に説明する斜視図である。

【発明を実施するための形態】

【0014】

以下、燃料電池用電極シートについて、これに用いる材料や製造方法、さらに、当該燃料電池用電極シートを用いた膜電極接合体や、膜接合体の製造方法と共に、さらに具体的に説明する。なお、本明細書において、「%」は特記のない限り質量百分率を表すものとする。

20

【0015】

燃料電池用電極シートは、鱗片状黒鉛とバインダを含む微細多孔質層上に触媒層を備えたもの、あるいは、炭素材料とバインダを含み、厚さが20～200 μm の微細多孔質層上に、触媒層を備えたものである。なお、微細多孔質層中に鱗片状黒鉛が含まれる場合であっても、当該微細多孔質層の厚さは、20～200 μm の範囲であることが望ましいことは言うまでもない。

すなわち、微細多孔質層の厚さが20 μm に満たない場合は、シートとしての自立性が得られず、触媒層の形成や、固体高分子電解質膜への積層の支障をきたすことがある。また、200 μm を超えると、電池としての内部抵抗が増大する傾向があることによる。

30

【0016】

また、上記微細多孔質層は、電解質膜側とセパレータ側で求められる特性が必ずしも同じではないため、それぞれの側に適した特性を付与するという観点から、多層構造であることが望ましい。

【0017】

燃料電池用電極シートに用いられる材料として、微細多孔質層を構成する材料には、鱗片状黒鉛を含む炭素材料とバインダが用いられる。

【0018】

鱗片状黒鉛は、結晶性が高く、アスペクト比（平均平面直径D/厚さH）が高いところの形状をなし、本発明において鱗片状黒鉛とは、厚さHが0.05～1 μm 、上記アスペクト比が10～1000程度のものを意味する。

40

鱗片状黒鉛は、微細多孔質層の厚さ方向及び面方向のガス透過性向上と、面方向の抵抗低減（導電性向上）に寄与する。当該鱗片状黒鉛の平均平面直径は、レーザー回折・散乱法により測定され、偏平な面方向の平均直径を表し、5～50 μm のものが好適であり、微細多孔質層の厚さに影響を及ぼすことなく、導電性とガス透過性を向上させることができる。すなわち、平均平面径が5 μm よりも小さいとガス透過性向上に寄与することができず、50 μm よりも大きくなると導電材混入の効果が十分に得られなくなる傾向が認められる。

【0019】

50

これ以外の炭素材料としては、オイルファーネスブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、サーマルブラック、チャンネルブラック等のカーボンブラック、小径の鱗片状黒鉛、炭素繊維などを用いることができ、導電パス材として機能する。その平均粒径としては、10 nm以上、5 μm未満とすることが好ましい。

【0020】

これらの中では、分散性に優れ、生産性を向上させることができることから、アセチレンブラックを使用することが望ましい。

この場合におけるアセチレンブラックの配合量については、ガス透過性向上と導電性向上をより確実に両立させる観点から、微細多孔質層中における含有量を5～25%とすることが望ましい。すなわち、アセチレンブラックの含有量が5%よりも少ないと接触面積が稼げず、抵抗が下らない一方、25%よりも多くなると、小径粒が空孔を埋めてしまうため、ガス透過性が悪化する傾向がある。

【0021】

上記炭素材料と共に用いられるバインダとしては、上記炭素材料同士を結着して微細多孔質層の強度を確保する機能を有するものであって、撥水剤としての機能を兼ね備えていることが望ましい。

このようなバインダとしては、主にPTFE（ポリテトラフルオロエチレン）が用いられるが、この他に、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（PFA）等を適用することもできる。

【0022】

燃料電池用電極シートにおいて、上記微細多孔質層上に形成される触媒層は、白金又は白金合金をカーボン（オイルファーネスブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、サーマルブラック、チャンネルブラック等のカーボンブラック、黒鉛、活性炭等）に担持したものに、パーフルオロスルホン酸系電解質溶液や炭化水素系電解質溶液を混入して形成する。なお、必要に応じて、撥水剤や増孔剤を添加することも可能である。

なお、微細多孔質層上に形成される触媒層の厚さは、1～20 μm、さらには3～15 μm程度であることが望ましい。

【0023】

燃料電池用電極シートは、炭素材料とバインダを含むインク（MPLインク）を保持シートに塗布し、焼成することによって微細多孔質シートを形成する工程と、これにより得られた微細多孔質シートに触媒を含むインク（触媒インク）を塗布し、乾燥する工程によって製造することができる。

【0024】

このとき、上記保持シートとしては、塗布したMPLインクや触媒インクの乾燥や焼成処理に耐えうる耐熱性と化学的安定性を備えているものであれば特に限定されず、例えばポリイミド、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリスルホン、ポリテトラフルオロエチレン等から成る厚さ10～100 μm程度のフィルムが用いられる。なお、これらのうち、ポリイミドフィルムを好適に用いることができる。

【0025】

図1は、このような燃料電池用電極シートの製造工程の一例を示すものであって、まず、図に示すように、ガラス板状に載置された基材（保持シート）上に、この例では手動アプリケーションによってMPLインクを塗布する。そして、必要に応じて自然乾燥ののち、2層目、あるいはそれ以上にMPLインクを塗布したのち、乾燥し、焼成したのち、形成された微細多孔質層を保持シートから剥離することによって、微細多孔質層が得られる。

【0026】

次に、得られた微細多孔質層の上に、例えばスプレーガンによって、上記した触媒層成分を含む触媒インクを塗布し乾燥することによって、微細多孔質層シートの上に、触媒層を備えた燃料電池用電極シートが得られる。

そして、固体高分子電解質膜の両側に、上記燃料電池用電極シートを触媒層側を内側に

10

20

30

40

50

して挟持した状態に接合することによって、膜電極接合体が得られる。

【0027】

なお、上記した電極シートの製造方法においては、上記保持シートを微細多孔質層が形成されたのち、剥離して、その上に触媒層を形成する例を示した。

すなわち、上記したように、微細多孔質シートを形成したのち保持シートを剥がし、保持シートのない独立した状態の微細多孔質シートに触媒インクを塗布できる。

【0028】

膜電極接合体は、固体高分子電解質膜の両面に、上記した燃料電池用電極シートを積層したものである。

本発明において使用する固体高分子電解質膜としては、一般的に使用されているパーフルオロスルホン酸系電解質膜の他、炭化水素系電解質膜を適用することもできる。

【0029】

パーフルオロスルホン酸系電解質膜としては、例えば、ナフィオン（登録商標、デュポン社製）、アシプレックス（登録商標、旭化成株式会社製）、フレミオン（登録商標、旭硝子株式会社製）等のパーフルオロカーボンスルホン酸系ポリマー、パーフルオロカーボンホスホン酸系ポリマー、トリフルオロスチレンスルホン酸系ポリマー、エチレンテトラフルオロエチレン - g - スチレンスルホン酸系ポリマー、エチレン - テトラフルオロエチレン共重合体、ポリビニリデンフルオリド - パーフルオロカーボンスルホン酸系ポリマーなどが挙げられる。

【0030】

一方、炭化水素系高分子電解質としては、例えば、スルホン化ポリエーテルスルホン（S - P E S）、スルホン化ポリアリールエーテルケトン、スルホン化ポリベンズイミダゾールアルキル、ホスホン化ポリベンズイミダゾールアルキル、スルホン化ポリスチレン、スルホン化ポリエーテルエーテルケトン（S - P E E K）、スルホン化ポリフェニレン（S - P P P）などを挙げることができる。

【0031】

固体高分子電解質膜の厚さは、得られる燃料電池の特性を考慮して適宜決定すればよく、特に制限されるものではないが、通常は5 ~ 300 μm程度である。高分子電解質膜の厚さがこのような数値範囲内であれば、製膜時の強度や使用時の耐久性及び使用時の出力特性のバランスが適切なものとなる。

【0032】

膜電極接合体は、例えば、上記方法によって製造され、微細多孔質層と触媒層が一体的に重ねられたシート状をなし、保持シートを剥がした状態の燃料電池用電極シートを触媒層が内側となるように固体高分子電解質膜に積層することによって製造することができる。

【0034】

図2は、本発明外の製造方法の概要を示すものであって、図に示すように、ロール状に巻かれた固体高分子電解質膜2の一端側を引き出し、その両側から、同じくロール状に巻かれ、保持シートSに支持された状態の電極シート3を触媒層3bが内側となるように押し当てる。

そして、転写手段であるローラRによって加圧することによって、電極シート3の微細多孔質層3aと共に触媒層3bが電解質膜2に接合され、ローラRの出口側において保持シートSを電極シート3から引き剥がすことによって、膜電極接合体1を得ることができる。

【0035】

本発明の方法によれば、触媒層と電解質膜との接合時には、触媒層と微細多孔質層とは既に接合されているので、これらの接合に際して、高い圧力を負荷する必要がなく、電解質膜の損傷が防止できると共に、製造設備や工程の簡略化によって、生産効率の向上が可能になる。

【実施例】

【0036】

以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例のみに限定されないことは言うまでもない。

【0037】

〔実施例1〕

(1) 微細多孔質シートの作製

微細多孔質層形成用のMPLインクとして、平均平面直径 $15\mu\text{m}$ 、厚さ $0.1\mu\text{m}$ 、比表面積 $6\text{m}^2/\text{g}$ の鱗片状黒鉛と、一次粒径 40nm 、比表面積 $37\text{m}^2/\text{g}$ のアセチレンブラック(導電パス材)と、バインダとしてのPTFEをそれぞれ 61.25% 、 8.75% 、 30% の割合で含むMPLインクを調製した。

次いで、得られたMPLインクを厚さ $25\mu\text{m}$ のポリイミドフィルムから成る耐熱性保持シート上に塗布して、 80°C で乾燥した後、 330°C で焼成を行なった。そして、保持シートから剥がすことによって、厚さ $60\mu\text{m}$ の微細多孔質シートを得た。

【0038】

(2) 触媒インクの調製

導電性担体としてのカーボンブラック(ケッチェンブラックEC)に、白金を触媒成分として担持した触媒担持体TEC10E50E(田中貴金属製、白金含有率 46% 、比表面積 $314\text{m}^2/\text{g}$) 7g 、高分子電解質分散液であるナフィオン(登録商標、デュポン社製)分散液D-2020(イオン交換容量 $1.0\text{mmol}/\text{g}$ 、電解質含有率 20%) 15.3g (導電性担体質量を1としたときの高分子電解質の質量比は 0.9)、イオン交換水 78.3g 、1-プロパノール 48.6g をビーズミルを用いて分散混合することによって、触媒インクを得た。

【0039】

(3) 微細多孔質シートへの触媒インクの塗布

上記(1)により得られた微細多孔質シートの一方の面に、スプレー方式の塗布装置を用いて、上記(2)で得られた触媒インクを $5\text{cm}\times 2\text{cm}$ の大きさでそれぞれ塗布し、乾燥させることにより触媒層を形成し、燃料電池用電極シートとした。

このときの触媒層の厚さは、アノードで $2\sim 3\mu\text{m}$ 、カソードでは $10\mu\text{m}$ とした。

【0040】

(4) MEAの作製

固体高分子電解質膜として、DuPont社製Nafion(登録商標)NR211を用い、この電解質膜の両面に、上記(3)により得られた燃料電池用電極シートをその触媒層が接するようにそれぞれ接合し、膜電極接合体を作製した。このときの接合は、 150°C 、 10min 、 0.8MPa の条件のホットプレスによって行った。

次に、PTFEで撥水処理(10%)した厚さ $200\mu\text{m}$ のカーボンペーパーとホットプレス(80°C 、 0.8MPa 、 10分)して接合し、カーボンペーパー付きの膜電極接合体を得た。

【0041】

〔比較例1〕

(1) 触媒転写シートの作製

実施例1と同じ触媒インクを $5\text{cm}\times 2\text{cm}$ の大きさでアノード用、カソード用それぞれPTFEシートに同様に塗布して、乾燥することにより触媒層用の転写シートを作製した。

【0042】

(2) MEAの作製

上記(1)により得られた転写シートを用いて、上記実施例と同様の固体高分子電解質膜、すなわちDuPont社製Nafion(登録商標)NR211の両面に触媒層を転写し、膜電極接合体を作製した。なお、このときの転写は 150°C 、 10min 、 0.8MPa の条件で行った。

【0043】

(3) GDLの接合

上記(2)により転写された膜電極接合体に、市販品のGDL(SGLカーボン社製25BCH)をそれぞれ接合し(80、10min、0.8MPa)、比較例の膜電極接合体を得た。

【0044】

上記比較例においては、触媒層形成用の転写シートを固体高分子電解質膜に転写し、さらにその上に、GDLを接合するようにしている。

これに対し、本発明の実施例においては、微細多孔質層と触媒層とがシート状に一体化された電極シートを利用したことから、触媒用転写シートの基材や、微細多孔質シートの接合工程が不要になり、材料及び工数の省力化によって、コストの低減が可能なる。

10

【0045】

一方、上記実施例1及び比較例1により得られた膜電極接合体(アクティブエリア:5cm×2cm)から成る小型単セルを用いて、 H_2/O_2 、80、200kPa_aの条件で発電評価を行なった。

そして、アノード及びカソード共に相対湿度が40%RHの場合(乾燥条件)及び90%RH(湿潤条件)における $2A/cm^2$ での電圧値と抵抗値を測定した結果、実施例、比較例とも、ほぼ同等の電圧値、抵抗値を示し、性能差は殆ど認められないことが判明した。

【0046】

以上、本発明を若干の実施形態及び実施例によって説明したが、本発明はこれらに限定

20

されるものではなく、本発明の要旨の範囲内で種々の変形が可能である。

【0047】

日本国特願2012-270237号(出願日:2012年12月11日)の全内容は、ここに援用される。

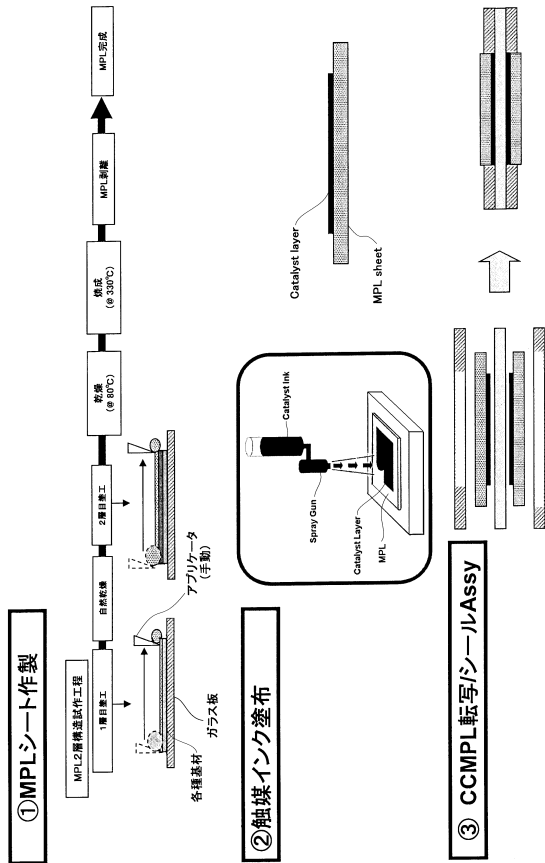
【符号の説明】

【0048】

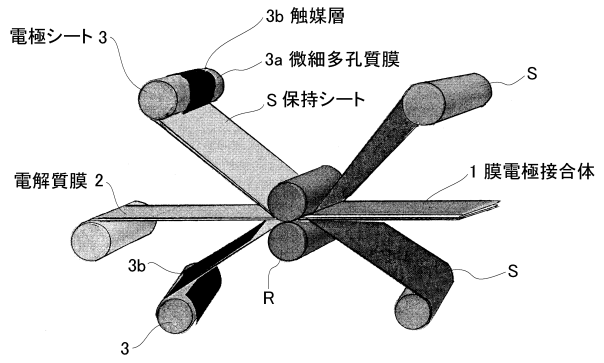
- 1 膜電極接合体(MEA)
- 2 固体高分子電解質膜
- 3 燃料電池用電極シート
- 3a 微細多孔質層(微細多孔質シート)
- 3b 触媒層
- S 保持シート

30

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 山本 將也
日本国神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内

審査官 藤原 敬士

(56)参考文献 特開2010-251290(JP,A)
特開2010-251291(JP,A)
特開2006-092990(JP,A)
国際公開第2011/074327(WO,A1)
特開2006-339124(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M	4/86	-	4/88
H01M	4/96		
H01M	8/10		