

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-228601

(P2005-228601A)

(43) 公開日 平成17年8月25日(2005.8.25)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/86	HO 1 M 4/86	5 HO 1 8
HO 1 M 8/10	HO 1 M 8/10	5 HO 2 6

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2004-36155 (P2004-36155)	(71) 出願人	000000011
(22) 出願日	平成16年2月13日 (2004.2.13)		アイシン精機株式会社
			愛知県刈谷市朝日町2丁目1番地
		(74) 代理人	100081776
			弁理士 大川 宏
		(72) 発明者	杉浦 未来男
			愛知県刈谷市朝日町2丁目1番地 アイシン精機株式会社内
		Fターム(参考)	5H018 AA06 AS01 DD05 DD10
			5H026 AA06

(54) 【発明の名称】 固体高分子型燃料電池

(57) 【要約】

【課題】 高い耐久性を確保できる膜 - 電極接合体を備えた固体高分子型燃料電池を提供すること。

【解決手段】 本発明の固体高分子型燃料電池は、膜 - 電極接合体を備えた固体高分子型燃料電池において、触媒層が、繊維状の導電材を有し、かつ触媒層の厚さ方向の拡散層側の端部の近傍の領域の導電材の含有量が、高分子電解質膜側の端部の近傍の領域の導電材の含有量より多いことを特徴とする。本発明の固体高分子型燃料電池は、触媒層中の繊維状の導電材が高分子電解質膜を破損しないとともに、クロスリークの発生が抑えられている。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

高分子電解質膜と、該高分子電解質膜の表面にもうけられた触媒層と、該触媒層の表面にもうけられた拡散層と、からなる膜 - 電極接合体を備えた固体高分子型燃料電池において、

該触媒層が、繊維状の導電材を有し、かつ該触媒層の厚さ方向の該拡散層側の端部の近傍の領域の該導電材の含有量が、該高分子電解質膜側の端部の近傍の領域の該導電材の含有量より多いことを特徴とする固体高分子型燃料電池。

【請求項 2】

前記触媒層は、前記高分子電解質膜側の端部の近傍で該導電材を含有しない請求項 1 記載の固体高分子型燃料電池。 10

【請求項 3】

繊維状の前記導電材は、前記触媒金属が担持されている請求項 1 記載の固体高分子型燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、高分子電解質膜、触媒層および拡散層からなる膜 - 電極接合体を備えた固体高分子型燃料電池に関し、詳しくは、高い電池性能を得ることができるとともに高分子電解質膜の損傷が抑えられた固体高分子型燃料電池に関する。 20

【背景技術】

【0002】

近年、燃料電池の開発が進められている。この燃料電池には、いくつかのタイプがあり、車両用あるいは固定用の発電システムとして、固体高分子型燃料電池の開発が進められている。

【0003】

固体高分子型燃料電池においては、以下に示した水素と酸素の電気化学反応が起こり、電気エネルギーが発生する。

【0004】

(燃料極側) $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$

(空気極側) $2H^+ + 1/2O_2 + 2e^- \rightarrow H_2O$

(全体) $H_2 + 1/2O_2 \rightarrow H_2O$

固体高分子型燃料電池は、通常は、触媒金属を有する触媒層が両面に形成された高分子電解質膜よりなる固体高分子型燃料電池用電極の触媒層のそれぞれに拡散層を接合して膜 - 電極接合体 (MEA) を形成し、これをガス流路を備えたセパレータで挟持した燃料電池セルを形成し、空気極に酸素を有する空気を燃料極に水素を供給して発電を行っている。上記電気化学反応は、燃料電池セルにおいて触媒、電解質およびガスの三者が共存する三相界面で起こると考えられている。すなわち、三相界面量が少なくなると上記電気化学反応の反応箇所が少なくなるため、燃料電池セルの電池性能が低下する。 30

【0005】

触媒層は、一般に、表面に Pt 等の触媒粒子を担持させたカーボン粒子とイオン伝導性ポリマーからなる電解質とを溶媒に混合して触媒ペーストを調製し、この触媒ペーストを、高分子電解質膜に塗布して乾燥させることにより形成している。また、触媒ペーストをフッ素樹脂シート等に塗布して乾燥させた後に高分子電解質膜に接合させることで形成することもできる。また、撥水处理等を施した拡散層に塗布・乾燥させた後に高分子電解質膜に接合させることで形成することもできる。 40

【0006】

また、触媒層には、導電性を改善する目的で導電材が含まれている。(たとえば、特許文献 1 ~ 2 参照。) この導電材としては、カーボンブラック、グラファイト、人造石墨、活性炭、炭素繊維等が用いられている。これらの導電材のうち繊維状を有する導電材は、 50

繊維のからみつきによる連続性が確保されることから、触媒層の補強効果および導電効果が特に得られる。

【 0 0 0 7 】

しかしながら、これらの導電材を触媒ペーストに混合分散しただけでは十分な電池性能が得られないという問題があった。また、繊維状の導電材を有している場合には、M E Aの製造時の拡散層の接合時に、導電材の繊維が高分子電解質膜に突き刺さるようになり、クロスリークの発生が生じる。クロスリークの発生は、燃料電池の耐久性を大幅に低下させる。

【特許文献1】特開2003-123769号公報

【特許文献2】特開2002-110178号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 8 】

本発明は上記実状に鑑みてなされたものであり、高い耐久性を確保できるM E Aを備えた固体高分子型燃料電池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】

【 0 0 0 9 】

上記課題を解決するために本発明者は繊維状の導電材を用いたM E Aについて検討を重ねた結果、触媒層中の繊維状の導電材の位置を制御することで上記課題を解決できることを見出した。

【 0 0 1 0 】

すなわち、本発明の固体高分子型燃料電池は、高分子電解質膜と、高分子電解質膜の表面にもうけられた触媒層と、触媒層の表面にもうけられた拡散層と、からなる膜-電極接合体を備えた固体高分子型燃料電池において、触媒層が、繊維状の導電材を有し、かつ触媒層の厚さ方向の拡散層側の端部の近傍の領域の導電材の含有量が、高分子電解質膜側の端部の近傍の領域の導電材の含有量より多いことを特徴とする。

【発明の効果】

【 0 0 1 1 】

本発明の固体高分子型燃料電池は、触媒層中に繊維状の導電材を有している。触媒層中で繊維状の導電材は絡み合い、高い導電性が得られる。また、触媒層中で導電材が絡み合うことで、導電材の剛性により触媒層中で補強効果が発揮される。

【 0 0 1 2 】

本発明の固体高分子型燃料電池は、触媒層の厚さ方向における導電材の含有割合が調節されている。すなわち、高分子電解質膜との当接部の近傍には少なく、拡散層との当接部の近傍には多くなるように導電材が存在している。このため、触媒層の厚さ方向に応力が加わっても、高分子電解質膜との当接面から導電材が突出しにくくなっている。これにより、本発明の固体高分子型燃料電池は、繊維状の導電材が高分子電解質膜を破損しなくなるとともに、クロスリークの発生が抑えられている。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 1 3 】

本発明の固体高分子型燃料電池は、高分子電解質膜と、高分子電解質膜の表面にもうけられた触媒層と、触媒層の表面にもうけられた拡散層と、からなる膜-電極接合体(M E A)を備えている。そして、触媒層が、繊維状の導電材を有し、かつ触媒層の厚さ方向の拡散層側の端部の近傍の領域の導電材の含有量が、高分子電解質膜側の端部の近傍の領域の導電材の含有量より多くなっている。

【 0 0 1 4 】

本発明の固体高分子型燃料電池は、触媒層中に繊維状の導電材を有する。触媒層中に繊維状の導電材を有することで、触媒層の導電性が向上する。また、繊維状の導電材は、触媒層中で繊維が絡み合い、この絡み合った導電材が補強効果を発揮するため、触媒層自身の強度が増す。

10

20

30

40

50

【0015】

そして、本発明の固体高分子型燃料電池は、触媒層の拡散層側の端部の近傍での導電材の含有量が、高分子電解質膜側の端部の近傍での導電材の含有量より多くなっている。すなわち、導電材の含有量が触媒層の厚さ方向において異なっている。そして、触媒層の厚さ方向において、高分子電解質膜側は拡散層側よりその含有量が少なくなっている。すなわち、触媒層の高分子電解質膜側には導電材が少なくなっている。このため、本発明の燃料電池のMEAにおいては高分子電解質膜と導電材との接触が生じにくくなっている。高分子電解質膜と導電材とが接触していると、MEA（およびその製造時）に厚さ方向に圧縮される応力が付与されたときに、剛性を有する導電材が高分子電解質膜に突き刺さって高分子電解質膜を損傷してその性能を低下させるとともにクロスリークを生じさせるようになる。本発明の固体高分子型燃料電池は高分子電解質膜と導電材との接触が生じにくくなっていることから、高分子電解質膜の損傷が抑えられており、高い電池性能を維持できる。

【0016】

触媒層の厚さ方向の高分子電解質膜側の導電材量は少ないことが好ましい。導電材量が少なくなることによって、導電材と高分子電解質膜との接触がより抑えられ、燃料電池の電池性能の低下が抑えられる。触媒層は、高分子電解質膜側の端部の近傍で導電材を含有しないことがより好ましい。触媒層の高分子電解質膜側の端部の近傍に導電材が含まれなくなることによって、導電材と高分子電解質膜とが接触しなくなる。これにより導電材が高分子電解質膜に突き刺さることによる燃料電池の性能の低下が発生しなくなる。

【0017】

触媒層の厚さ方向における導電材の割合の変化は、なめらかな変化であっても、段階的な変化であってもどちらでもよい。

【0018】

本発明において、触媒金属は、電気化学反応を進行させることができる触媒金属であれば特に限定されない。たとえば、白金を用いることができる。

【0019】

触媒層は、中心粒径が $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ の白金担持カーボン粒子を有し、かつ繊維状の導電材の中心粒径が $0.5 \sim 100 \mu\text{m}$ であることが好ましい。白金担持カーボン粒子は、触媒層に供給される酸素あるいは水素に電気化学反応を生じさせるための触媒としてはたらく。すなわち、カーボン粒子に担持された白金が触媒金属となる。白金担持カーボンとはこの白金粒子がカーボン粒子の表面に担持された構造を有している。白金担持カーボンの中心粒径が $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ となることで燃料電池において上記電気化学反応が進行する三相界面量が増加する。白金担持カーボンの中心粒径が $0.1 \mu\text{m}$ 未満となると触媒層が緻密になり過ぎ三相界面に必要なガスが供給されなくなり、 $10 \mu\text{m}$ を超えると白金担持カーボン粒子の細孔の内部に電解質が存在しない状態となり三相界面量が減少する。

【0020】

繊維状の導電材の中心粒径とは、繊維状の導電材の繊維の径の分布の中心径である。導電材の中心粒径が $0.5 \sim 100 \mu\text{m}$ となることで触媒層が高い導電性を確保できるとともに高い強度が得られるようになる。導電材の中心粒径が $0.5 \mu\text{m}$ 未満となると、導電材の径が短くなり、導電材としての効果（触媒層の電気抵抗の低減や補強効果）が十分に得られなくなる。また、導電材の中心粒径が $100 \mu\text{m}$ を超えると、導電材の径が長すぎ、今回の発明の触媒ペーストにおける導電材の濃度変化が十分に生じなくなる。また、一般的な触媒層の厚さが厚くとも $50 \mu\text{m}$ であることから導電材が触媒層から突出しやすくなる。より好ましい繊維状の導電材の中心粒径は、 $10 \sim 20 \mu\text{m}$ である。また、繊維状の導電材の繊維の径は、 $100 \sim 250 \text{nm}$ が好ましく、 $150 \sim 200 \text{nm}$ がより好ましい。

【0021】

繊維状の導電材は、触媒金属が担持されていることが好ましい。すなわち、導電材に触媒金属が担持されることで、十分な量で触媒金属を触媒層が有する。また、触媒金属が導

電材に担持されることで、導電材上でも電気化学反応が生じる三相界面ができ、より触媒層中の三相界面量が増加する。すなわち、電極反応が進行しやすくなる。このことは、燃料電池の電池性能を向上させる。繊維状の導電材に白金を担持するときには、担持される触媒金属重量は繊維状の導電材の重量を100wt%としたときに10wt%以下であることが好ましい。より好ましくは2～5wt%である。触媒金属担持量が2wt%未満では担持の効果が得られず、5wt%を超えると触媒金属同士の凝集が生じて白金の利用率が減少することとなる。触媒金属としては白金を用いることができる。

【0022】

繊維状の導電材は、カーボンファイバーであることが好ましい。すなわち、繊維状の導電材がカーボンよりなることで、上記効果を得ることができる。ここで、カーボンファイバーとは、繊維状を有するカーボンを示すものであり、いわゆるカーボンナノファイバーやカーボンナノチューブを含む。一般的に、カーボンナノチューブとは、直径が数ナノメートル以下、代表的には1.2～1.7ナノメートル程度のチューブ状の炭素質材料である。カーボンナノチューブには単層のチューブからなるシングルウォールカーボンナノチューブと、二つ以上の層が同心円的に重なっているマルチウォールカーボンナノチューブの二種類が知られている。また、カーボンナノファイバーとは、カーボンナノチューブのうちその直径が特に大きいものをいい、代表的にはその直径は数ナノメートル以上、巨大なものでは1マイクロメートルに達する。

10

【0023】

触媒層全体に占める繊維状の導電材の割合は、触媒担持カーボン中のカーボン重量に対して5～40wt%であることが好ましい。触媒層中に繊維状の導電材がこの含有割合で含まれることで、導電体の配合の効果が得られるようになる。繊維状の導電材の割合が5wt%未満では触媒層の導電性の向上や補強の効果が得られなくなる。また、繊維状の導電材の割合が40wt%を超えると、繊維状の導電材の表面に白金が担持しているしていないに関わらず、触媒層における白金の担持量を得ようとするとき繊維状の導電材料が多くなり過ぎ触媒層の厚さが過剰に厚くなる。触媒層の厚さが過剰に厚くなると、成膜不良が起こることにより触媒層の製造が困難となる、また、触媒層が厚くなるため高分子電解質膜の近傍にガスが拡散しにくくなったり発生したプロトンの高分子電解質膜への移動が困難になる。

20

【0024】

本発明の固体高分子型燃料電池は、MEAを構成する触媒層中の繊維状の導電材以外の部材については従来の固体高分子型燃料電池のMEAと同様とすることができる。

30

【0025】

高分子電解質膜には、デュポン社製のNafion膜に代表されるパーフルオロスルホン酸膜、ヘキスト社製の炭化水素系膜、部分フッ素系膜などの膜を用いることができる。また、高分子電解質膜は、その厚さが25～100μmであることが好ましい。

【0026】

触媒層は、白金粒子が担持されたカーボン粒子と、繊維状の導電材と、イオン導電性ポリマーからなる電解質とを溶媒に混合して調製されたペースト、もしくは白金粒子が担持された繊維状の導電材と、イオン導電性ポリマーからなる電解質とを溶媒に混合して調製されたペーストを、高分子電解質膜、ガス拡散層もしくはフッ素樹脂シートに塗布して乾燥させることで製造される。なお、ペーストには、結合剤あるいは撥水剤として、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)やポリフッカビニリデン(PVDF)を添加してもよい。触媒層は、その厚さが5～50μmであることが好ましい。

40

【0027】

拡散層は、多孔質のカーボンシートを用いることができる。拡散層は、その表面にPTFE層を形成することで撥水性を有していてもよい。拡散層は、その厚さが100～300μmであることが好ましい。

【0028】

本発明の固体高分子型燃料電池は、繊維状の導電材の含有割合が触媒層の厚さ方向で変

50

化した触媒層を形成できる製造方法であれば特に限定されるものではない。

【0029】

たとえば、触媒層が、触媒金属（白金）を有する触媒ペーストを高分子電解質膜に塗布してなるときには、繊維状の導電材の含有割合の異なる触媒ペーストを調製し、導電材の含有割合の少ない触媒ペーストを高分子電解質膜に塗布・乾燥し、その後、導電材の含有割合の多い触媒ペーストを高分子電解質膜に重ねて塗布・乾燥することで製造することができる。

【0030】

また、触媒層が、触媒金属（白金）を有する触媒ペーストを高分子電解質膜以外のフッ素樹脂シートなどの部材に塗布してなるときには、繊維状の導電材の含有割合の異なる触媒ペーストを調製し、導電材の含有割合の多い触媒ペーストをフッ素樹脂シートに塗布・乾燥し、その後、導電材の含有割合の少ない触媒ペーストをフッ素樹脂シートに重ねて塗布・乾燥することで製造することができる。

10

【0031】

これらの製造方法は、繊維状の導電材の含有割合の異なる複数の触媒ペーストを調製し、触媒ペーストの含有割合が段階的に変化するようにそれぞれの触媒ペーストを重ね塗りすることで、製造される触媒層が厚さ方向において段階的に繊維状の導電材の含有割合が変化する。

【0032】

また、別の製造方法としては、触媒層を製造するための触媒ペーストにおける触媒金属（白金）と繊維状の導電材の分散安定性を変化させておき、この触媒ペーストをガス拡散層もしくはフッ素樹脂シートに塗布して乾燥させる製造方法をあげることができる。

20

【0033】

詳しくは、固体高分子型燃料電池の製造方法は、白金粒子が担持されたカーボン粒子（白金担持カーボン）と、イオン導電性ポリマーからなる電解質と、電解質を溶解可能な溶媒と、を攪拌してカーボン粒子が均一に分散したペーストを調製する工程と、ペーストに繊維状の導電材を添加して攪拌して触媒ペーストを調製する工程と、触媒ペーストを拡散層を形成できる多孔質部材、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）あるいはフッ素樹脂シートに塗布する工程と、塗布された触媒ペーストを保持した後に乾燥する工程と、を有する。

30

【0034】

この固体高分子型燃料電池の製造方法は、触媒ペーストにおける白金担持カーボンと繊維状の導電材の分散安定性が異なる（導電材の分散安定性が低い）。触媒ペーストにおいて繊維状の導電材が沈降を生じやすくなっている。このため、塗布された触媒ペースト中において繊維状の導電材が沈降を生じ、塗布された触媒ペーストの上部においては繊維状の導電材の割合が減少し、下部においては割合が増加する。そしてこの状態で触媒ペーストが乾燥されて触媒層が形成されるため、触媒層の厚さ方向における繊維状の導電材の含有割合が傾斜した状態となる。

【0035】

固体高分子型燃料電池の製造方法において、繊維状の導電材が添加されるペーストは、白金担持カーボン、電解質および溶媒を分散粒子に機械的エネルギーを付与する攪拌方法により強分散させることで製造される。具体的には、このような攪拌方法としては、ボールミル、遊星ボールミル、三本ロール、ジェットミル、ホモジナイザー等のメディアをもつ攪拌装置を用いて行う攪拌をあげることができる。

40

【0036】

ペーストに繊維状の導電材が添加された後に行われる攪拌は、ペーストの調整時に行われる攪拌よりも弱くペーストに剪断応力を付与するだけの攪拌であり、繊維状の導電材は触媒ペースト中で弱分散する。この攪拌方法としては、モーターの回転軸の先端に取り付けられた回転羽根による攪拌、スターラーによる攪拌、ガラス棒による手攪拌等の方法をあげることができる。

50

【0037】

拡散層を形成できる多孔質部材としては、従来の燃料電池において拡散層の形成に用いられている部材を用いることができ、たとえば、撥水处理されたカーボンシートをあげることができる。

【0038】

この固体高分子型燃料電池の製造方法においては、調製された触媒ペーストは、繊維状の導電材が弱分散するための攪拌が付与され続けている。攪拌がつづくことで、調製された触媒ペーストが多孔質部材あるいはフッ素樹脂シートに塗布される以前に沈降することが抑えられる。

【0039】

触媒ペーストの粘度は、触媒ペースト中で繊維状の導電材が沈降を生じることができる粘度であれば特に限定されるものではないが、250 cP以下であることが好ましい。触媒ペーストの粘度が250 cPを超えると繊維状の導電材の沈降速度が低下して自然沈降が生じにくくなるため、製造される触媒層において繊維状の導電材の含有割合の変化が小さくなる。すなわち、触媒層の高分子電解質膜側の表面近傍の領域における繊維状の導電材の含有割合が多くなる。ただし、繊維状の導電材の沈降は生じることから、拡散層側の領域よりその含有割合は小さくなっている。なお、本発明において触媒ペーストの粘度は、後述のE型粘度計を用いて測定された値を示した。

【0040】

触媒ペーストの塗布は、従来公知の手法を用いることができる。

【0041】

多孔質部材、PTFEあるいはフッ素樹脂シートに塗布された触媒ペーストにおいては、繊維状の導電材が沈降を生じる。すなわち、多孔質部材、PTFEあるいはフッ素樹脂シートに繊維状の導電材が塗布された後に保持することで繊維状の導電材を沈降させることができる。繊維状の導電材の沈降は、触媒ペーストの粘度や分散度などにより一概に決定できるものではない。このため、塗布された触媒ペーストの保持時間は決定できるものではない。塗布された触媒ペーストの乾燥時に繊維状の導電材の沈降が生じるのであれば特に保持をしなくともよい（保持時間をゼロとすることができる）。

【0042】

多孔質部材、PTFEあるいはフッ素樹脂シートに塗布された触媒ペーストの乾燥は、従来公知の方法を用いることができる。たとえば、室温での自然乾燥や、高分子電解質膜の耐熱温度以下に加熱する加温乾燥等の方法をあげることができる。

【0043】

多孔質部材、PTFEあるいはフッ素樹脂シートに塗布された触媒ペーストが乾燥してなる触媒層は、その後、高分子電解質膜に接合される。触媒層の高分子電解質膜への接合は、触媒層の上面（繊維状の導電材含有割合が小さい側の面）が高分子電解質膜に100～160で2～10 MPaの加圧力で圧着することで行われることが好ましい。

【実施例】

【0044】

以下、実施例を用いて本発明を説明する。

【0045】

本発明の実施例として固体高分子型燃料電池用MEAを作成した。

【0046】

（実施例1）

55重量%でPtを担持したPt担持カーボン粉末（田中貴金属製、商品名：TEC10E60E）を6.3重量部、5wt%で樹脂成分を有する高分子電解質溶液（イオン交換樹脂溶液、デュポン社製、商品名：Nafion SE-5112）68.7重量部、イオン交換水25重量部、を秤量し、サンドミルを用いて十分に混合して原料ペーストを調製した。サンドミルは、φ5mmのジルコニアボールを有し、周速15m/sで2時間作動した。

10

20

30

40

50

【0047】

調製された原料ペーストからジルコニアボールを取りだした後に、気相法により合成された繊維径150nmのカーボンファイバー（昭和電工製、商品名：VGCF）0.57重量部を添加した。このとき、原料ペースト中のPt担持カーボン粉末のカーボンとカーボンファイバーとの重量比は、100：20であった。カーボンファイバーの添加後、遊星攪拌脱泡機（シンキー製）を用いて自転：600rpm/min、公転2000rpm/minで10分間攪拌脱泡した。これにより、触媒ペーストが調製された。

【0048】

調製された触媒ペーストをPTFE上にギャップが150μmのアプリータを用いて50cm²の面積に塗布し、大気雰囲気下で80℃で30分間保持し、触媒ペーストを乾燥させた。

10

【0049】

触媒ペーストが乾燥してなる乾燥物をPTFEから剥離し、高分子電解質膜（デュポン社製、商品名：Nafion 112、膜厚：50μm）と接合した。高分子電解質膜との接合は、高分子電解質膜の一方の表面と触媒ペーストの塗布時の上面（触媒ペーストの塗布時のPTFEとの当接面と背向する表面）とが積層した状態で、150℃、10MPaの加圧力で厚さ方向に加圧することでなされた。高分子電解質膜の他方の表面にも同様にして触媒ペーストの乾燥物を圧着した。なお、この高分子電解質膜への圧着は、高分子電解質膜の両面への圧着を同時に行った。すなわち、触媒ペーストの乾燥物を高分子電解質膜の両面に配した状態で加圧した。

20

【0050】

その後、積層体の両面のそれぞれに撥水处理されたカーボンシートを乾燥物のときと同様に140℃、8MPaの加圧力で加圧することで圧着した。撥水处理されたカーボンシートは、カーボンブラック（キャボット社製、商品名：バルカンXC-72R）と撥水剤（ダイキン製、商品名：ポリフロンD1）の分散溶液をカーボンシート（東レ製、商品名：TGP-H-60）に含浸させ、380℃、1時間の焼き付けを行うことで製造された。なお、撥水处理されたカーボンシートの圧着も触媒ペーストの乾燥物の高分子電解質膜への圧着と同様に、一度の加圧で両面に圧着した。

【0051】

以上の手段により本実施例のMEAが製造された。

30

【0052】

（実施例2）

触媒ペーストの塗布が撥水处理が施されたカーボンシートになされた以外は、実施例1と同様にMEAの製造が行われた。

【0053】

（比較例1）

カーボンファイバーを添加しない以外は実施例1と同様にMEAの製造を行った。

【0054】

すなわち、実施例1において調製された原料ペーストを、実施例1と同様にPTFE上にギャップが150μmのアプリータを用いて塗布し、大気雰囲気下で80℃で30分間保持し、触媒ペーストを乾燥させた。

40

【0055】

その後、実施例1と同様にして高分子電解質膜および撥水处理されたカーボンシートに圧着して本比較例のMEAが製造された。

【0056】

（比較例2）

カーボンファイバーを添加しない以外は実施例2と同様にMEAの製造を行った。

【0057】

すなわち、実施例1において調製された原料ペーストを、実施例2と同様に撥水处理されたカーボンシート上にギャップが150μmのアプリータを用いて塗布し、大気雰囲気

50

気下で 80 で 30 分間保持し、触媒ペーストを乾燥させた。

【0058】

その後、実施例 1 と同様にして高分子電解質膜に圧着して本比較例の M E A が製造された。

【0059】

(比較例 3)

実施例 1 で用いられたものと同様な材質の 55 重量%で Pt を担持した Pt 担持カーボン粉末を 6.3 重量部、5 wt %で樹脂成分を有する高分子電解質溶液 68.7 重量部、繊維径 150 nm のカーボンファイバー 0.57 重量部、イオン交換水 25 重量部、を秤量し、サンドミルを用いて十分に混合して原料ペーストを調製した。サンドミルは、 $\phi 5$ mm のジルコニアボールを有し、周速 15 m / s で 2 時間作動した。これにより本比較例の触媒ペーストが調製された。

10

【0060】

調製された触媒ペーストは、実施例 1 と同様に P T F E 上にギャップが 150 μ m のアプリケーションータを用いて塗布し、大気雰囲気気下で 80 で 30 分間保持し、触媒ペーストを乾燥させた。

【0061】

その後、実施例 1 と同様にして高分子電解質膜および撥水处理されたカーボンシートに圧着して本比較例の M E A が製造された。

【0062】

20

(比較例 4)

比較例 3 において調製された触媒ペーストを、実施例 2 と同様に撥水处理されたカーボンシート上にギャップが 150 μ m のアプリケーションータを用いて塗布し、大気雰囲気気下で 80 で 30 分間保持し、触媒ペーストを乾燥させた。

【0063】

その後、実施例 1 と同様にして高分子電解質膜に圧着して本比較例の M E A が製造された。

【0064】

(実施例 3)

Pt が表面に担持されたカーボンファイバーを用いた以外は実施例 1 と同様に M E A の製造を行った。

30

【0065】

まず、実施例 1 と同様にして原料ペーストを調製した。

【0066】

そして、実施例 1 において用いられたものと同じ気相法により合成されたカーボンファイバー (昭和電工製、商品名 : V G C F) 97 重量部、8.5 wt %で Pt を含むジニトロジアミン白金硝酸水溶液 35.3 重量部、I P A 30 重量部、を混合分散し、乾燥させる。乾燥物を水素ガス雰囲気気下で 160 2 時間保持して H₂ 還元を行った。以上の方法により 3 重量%で Pt を担持した Pt 担持カーボンファイバーが製造された。なお、Pt 担持カーボンファイバーの確認は、熱重量分析によりなされた (残分として Pt が残る)

40

【0067】

調製された原料ペーストからジルコニアボールを取り出した後に、Pt 担持カーボンファイバー 0.57 重量部を添加した。このとき、原料ペースト中の Pt 担持カーボン粉末のカーボンと Pt 担持カーボンファイバーとの重量比は、100 : 20 であった。Pt 担持カーボンファイバーの添加後、実施例 1 と同様に遊星攪拌脱泡機を用いて攪拌脱泡した。これにより、触媒ペーストが調製された。

【0068】

(評価)

(触媒ペーストの評価)

50

実施例および比較例において調製された触媒ペーストの評価として、まず、触媒ペースト中に分散している分散粒子の粒度分布を測定した。分散粒子の粒度分布の測定は、(堀場製作所製、商品名LA-500)を用いて行われた。なお、粒度分布の測定は、カーボンファイバーの粒度の測定も行った。なお、実施例1および2の触媒ペースト、比較例1および2の触媒ペーストならびに比較例3および4の触媒ペーストはそれぞれ同じ触媒ペーストであることから、実施例1、比較例1および比較例3の触媒ペーストの測定を行った。粒度分布の測定結果を図1に示した。

【0069】

実施例1の触媒ペースト中に分散した分散粒子(Pt担持カーボン粉末およびカーボンファイバー)の粒度分布は、0.7 μm 近傍と12.0 μm 近傍とに頻度線のピークが確認できる。

10

【0070】

比較例1の触媒ペースト中に分散した分散粒子(Pt担持カーボン粉末)の粒度分布は、0.7 μm 近傍に頻度線のピークが確認できる。

【0071】

比較例3の触媒ペースト中に分散した分散粒子(Pt担持カーボン粉末およびカーボンファイバー)の粒度分布は、0.7 μm 近傍と3.0 μm 近傍とに頻度線のピークが確認できる。

【0072】

カーボンファイバーの粒度分布は、図1においてCFと示されたグラフであり、12.0 μm 近傍に頻度線のピークが確認できる。

20

【0073】

図1より、実施例1の粒度分布の頻度線と、比較例1の頻度線およびカーボンファイバーの頻度線とから、実施例1の二つのピークのうち0.7 μm 近傍のピークはPt担持カーボン粉末によるピークを、12.0 μm 近傍のピークはカーボンファイバーによるピークを示している。

【0074】

また、図1においては、比較例3の頻度線においても0.6 μm の近傍と8.0 μm の近傍に二つのピークが見られる。この二つのピークのうち、0.6 μm の近傍のピークはPt担持カーボン粉末によるピークを、8.0 μm の近傍のピークはカーボンファイバーによるピークを示している。実施例1よりカーボンファイバーによるピークがずれたことは、サンドミルによる攪拌時にカーボンファイバーが微細化されたものと考えられる。

30

【0075】

つづいて、各実施例および比較例の触媒ペーストの粘度を測定した。触媒ペーストの粘度の測定は、E型粘度計(東京計器製、商品名:VISCONIC EMD)を用いて、No.34-ロータを10回転/分の条件で作動させてなされた。測定結果を表1に示した。

【0076】

【表 1】

	粘度 (m P a ・ s)
実施例 1	1 4 3
実施例 3	1 6 4
比較例 1	7 7
比較例 3	8 7

10

【 0 0 7 7 】

表 1 より、実施例 1 および 3 の触媒ペーストは、高い粘度を有することがわかる。すなわち、触媒ペーストにおいて分散粒子の沈降が適度な速度で生じるようになっている。なお、比較例 3 の触媒ペーストにおいては、カーボンファイバーの沈降が生じなかった。このことは、カーボンファイバーが触媒ペースト中に均一に分散したことによるものと考えられる。

20

【 0 0 7 8 】

(触媒層の評価)

実施例 1 の M E A の厚さ方向の断面の顕微鏡写真を撮影した。撮影された写真を図 2 に示した。

【 0 0 7 9 】

図 2 より、実施例 1 の M E A の触媒層の高分子電解質膜側には、カーボンファイバーがほとんど確認できず、拡散層側にカーボンファイバーが偏って存在している。すなわち、実施例 1 の M E A は、触媒層中のカーボンファイバーが高分子電解質膜に突き刺さらないようになっている。実施例 2 および 3 の M E A の触媒層についても確認をしたところ、実施例 1 と同様にカーボンファイバーの偏在が確認された。各実施例の M E A の断面の模式図を図 3 に示した。

30

【 0 0 8 0 】

比較例 3 の M E A の断面を確認したところ、カーボンファイバーが触媒層中に均一に分散していることが確認できた。すなわち、各比較例の M E A は、触媒層の高分子電解質膜との界面の近傍においてまでカーボンファイバーが存在していた。さらに、高分子電解質膜に一端が突き刺さったカーボンファイバーも確認された。各比較例の M E A の断面の模式図を図 4 に示した。

40

【 0 0 8 1 】

(電池特性)

まず、実施例 1 および比較例 1 , 3 の M E A のリーク電流の測定を行った。

【 0 0 8 2 】

リーク電流の測定は、 $60 \text{ N} / \text{cm}^2$ の加重が加えられた M E A の両極に 0.2 V の電圧をかけ、3 分後の電流値を記録することでなされた。測定結果を図 5 に示した。

【 0 0 8 3 】

図 5 より、実施例 1 の M E A は、触媒層にカーボンファイバーが分散していても、カーボンファイバーが含有されていない比較例 1 と同等程度のリーク電流となっている。すなわち、実施例 1 の M E A は、クロスリークがほとんど生じていない。対して、比較例 3 の

50

MEAは、大きなリーク電流が流れた。このリーク電流は、高分子電解質膜の両側に近接して存在するカーボンファイバーにより生じた。リーク電流は、MEAの耐久性（寿命）に影響を及ぼす。このため、実施例1のMEAから製造される燃料電池セルは、比較例のMEAから製造される燃料電池セルよりも長期間にわたってその電池特性を維持できることがわかる。

【0084】

つづいて、実施例および比較例のMEAの評価として、燃料電池セルを組み立て、その電流 - 電圧特性を測定した。

【0085】

実施例1～3および比較例1～4のMEAの両側にガス流路を備えたセパレータを配設してシングルセルの燃料電池セルを製造した。 10

【0086】

製造された燃料電池セルの電流 - 電圧特性を測定した。燃料極には水素ガスを空気極にはエアーを供給した。両極に供給された水素ガスおよびエアーは、いずれも60℃露点となるように加湿されている。ガスの供給時の燃料電池セルは80℃に保持され、水素ガスの利用率が90%でエアーの利用率は40%であった。測定結果を図6および7に示した。図6には実施例1, 3および比較例1, 3のMEAの電池特性を、図7には実施例2および比較例2, 4のMEAの電池特性を示した。

【0087】

図6および7より、各実施例のMEAをもつ燃料電池セルのセル電圧は、比較例のMEAをもつ燃料電池セルのセル電圧よりも高いことがわかる。また、そのセル電圧の差は、電流密度が高くなるほど大きくなっている。すなわち、各実施例のMEAから製造された燃料電池セルは各比較例のMEAから製造された燃料電池セルより高い電池性能を有している。 20

【0088】

上記したように、各実施例において製造されたMEAは、触媒層中のカーボンファイバーによる高分子電解質膜の損傷が抑えられたことで、高い電池性能と長寿命とをもつ燃料電池セルを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【0089】

【図1】実施例および比較例の触媒ペーストの分散粒子の粒度分布を示したグラフである。 30

【図2】実施例1のMEAの断面の顕微鏡写真である。

【図3】実施例のMEAの断面の模式図である。

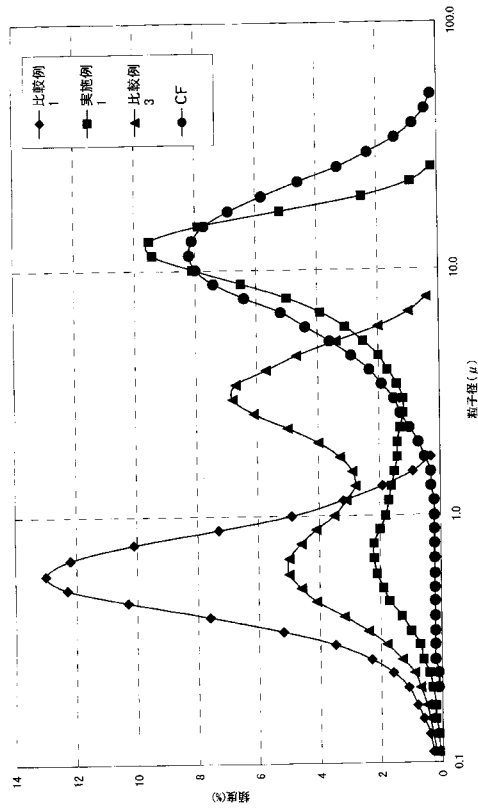
【図4】比較例のMEAの断面の模式図である。

【図5】実施例および比較例のMEAのリーク電流の測定結果を示したグラフである。

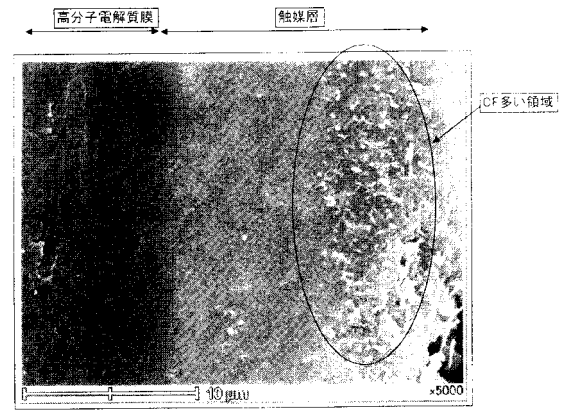
【図6】実施例1, 3および比較例1, 3のMEAをもつ燃料電池セルの電池性能の測定結果を示したグラフである。

【図7】実施例2および比較例2, 4のMEAをもつ燃料電池セルの電池性能の測定結果を示したグラフである。 40

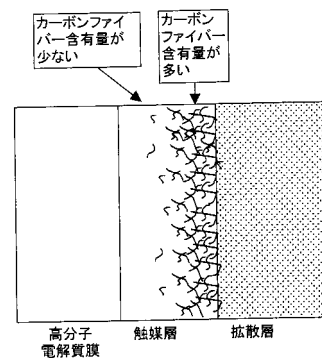
【図 1】



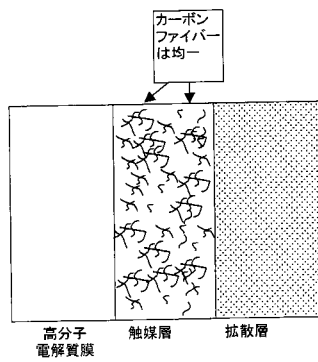
【図 2】



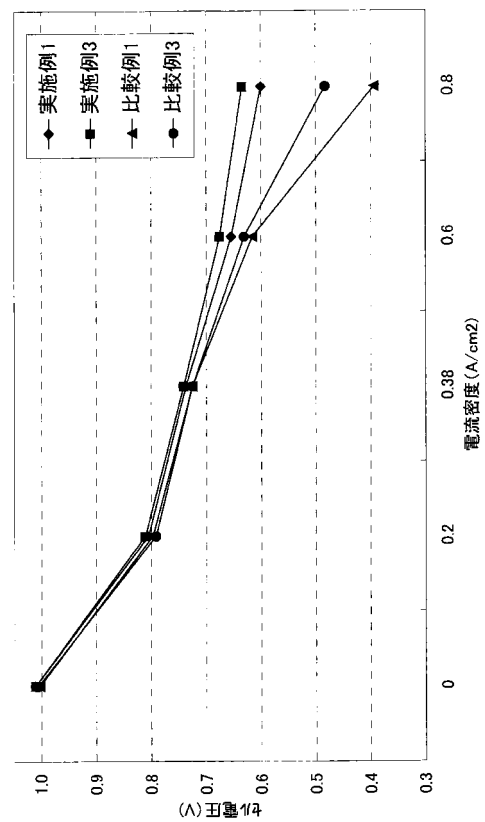
【図 3】



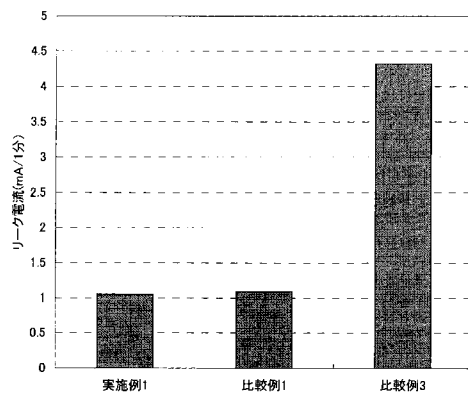
【図 4】



【図 6】



【図 5】



【図7】

