

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4940657号
(P4940657)

(45) 発行日 平成24年5月30日(2012.5.30)

(24) 登録日 平成24年3月9日(2012.3.9)

(51) Int.Cl.	F I
H O 1 M 4/86 (2006.01)	H O 1 M 4/86 M
H O 1 M 8/10 (2006.01)	H O 1 M 4/86 B
	H O 1 M 8/10

請求項の数 7 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2005-379382 (P2005-379382)	(73) 特許権者	591261509
(22) 出願日	平成17年12月28日(2005.12.28)		株式会社エクス・リサーチ
(65) 公開番号	特開2007-179951 (P2007-179951A)		東京都千代田区外神田2丁目19番12号
(43) 公開日	平成19年7月12日(2007.7.12)	(74) 代理人	110001117
審査請求日	平成20年9月29日(2008.9.29)		特許業務法人ばてな
		(72) 発明者	塚本 宏樹
			東京都千代田区外神田2丁目19番12号
			株式会社エクス・リサーチ内
		(72) 発明者	白石 剛一
			東京都千代田区外神田2丁目19番12号
			株式会社エクス・リサーチ内
		審査官	佐藤 知絵

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燃料電池用電極

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

電解質側に位置し、導電性粒子に触媒が担持された触媒担持導電性粒子と電解質とを有する触媒層と、非電解質側に位置し、ガスを拡散する拡散層とを有する燃料電池用電極において、

前記触媒層と前記拡散層との間には、前記触媒担持導電性粒子と前記電解質とを有し、該触媒層よりも低い含有率で前記触媒を有し、該触媒層よりも厚く、かつ該触媒層よりも積算細孔容積が大きい副触媒層が設けられていることを特徴とする燃料電池用電極。

【請求項 2】

前記副触媒層は、前記触媒担持導電性粒子と、前記電解質と、多孔質導電性粒子とから構成されている請求項 1 記載の燃料電池用電極。

10

【請求項 3】

前記多孔質導電性粒子は、カーボンブラック、活性炭、カーボンエアロゲル及びカーボンナノチューブの少なくとも 1 種からなる請求項 2 記載の燃料電池用電極。

【請求項 4】

前記多孔質導電性粒子は、前記触媒層中の前記触媒担持導電性粒子より平均粒径が大きく、該触媒層中の該触媒担持導電性粒子より平均細孔径が大きい請求項 2 又は 3 記載の燃料電池用電極。

【請求項 5】

前記副触媒層は、直径 1 nm ~ 1 μm の細孔の合計の容積が電極面積 1 cm² 当り 0 .

20

3 μ l 以上であり、厚さが 6 μ m 以上である請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項記載の燃料電池用電極。

【請求項 6】

前記副触媒層は、前記触媒層から前記拡散層まで段階的又は連続的に前記触媒の前記含有率及び空孔率が変化している請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項記載の燃料電池用電極。

【請求項 7】

前記触媒層の前記積算細孔容積と前記副触媒層の該積算細孔容積との合計が電極面積 1 cm^2 当り 0.5 μ l 以上であり、厚さが 10 μ m 以上である請求項 6 記載の燃料電池用電極。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0001】

本発明は燃料電池用電極に関する。

【背景技術】

【0002】

燃料電池スタックは、図 8 に示すように、複数のセル 10 が積層されてなる。各セル 10 は、セパレータ 12、膜電極接合体 (MEA: Membrane Electrode Assembly) 11 及びセパレータ 12 によって構成されており、隣り合うセル 10 はセパレータ 12 を共通にしている。

【0003】

20

各膜電極接合体 11 は、ナフイオン (登録商標、Nafion (Du pont 社製)) 等の固体高分子膜からなる電解質膜 11a と、この電解質膜 11a の一面に接合されて酸化ガスが供給されるカソード極 11b と、電解質膜 11a の他面に接合されて燃料が供給されるアノード極 11c とを有している。

【0004】

各セパレータ 12 は、各膜電極接合体 11 を間に挟んで積層され、個々が各カソード極 11b 側に酸化ガス流路 12b を形成するとともに、各アノード極 11c 側に燃料流路 12c を形成するようになっている。燃料電池スタックに供給される酸化ガスは各セル 10 の全ての酸化ガス流路 12b を流通するようになり、燃料電池スタックに供給される燃料は各セル 10 の全ての燃料流路 12c を流通するようになっている。

30

【0005】

一般的なカソード極 11b は、図 9 に示すように、電解質膜 11a 側に位置し、カーボン粒子に触媒が担持された触媒担持カーボンと電解質とを有する触媒層 1b と、電解質膜 11a の逆側に位置し、酸化ガスを拡散する拡散層 2b とを有している。また、アノード極 11c は、電解質膜 11a 側に位置し、触媒担持カーボンと電解質とを有する触媒層 1c と、非電解質側に位置し、燃料ガスを拡散する拡散層 2c とを有している。

【0006】

また、特許文献 1 に記載されているように、低温環境下において、燃料電池システムを容易に起動できるようにしたカソード極 11b は、図 10 に示すように、電解質膜 11a 側に位置し、触媒担持カーボンと多孔質導電性粒子と電解質とを有する水分散触媒層 3a と、電解質膜 11a の逆側に位置し、酸化ガスを拡散する拡散層 2b とを有している。水分散触媒層 3a は、多孔質導電性粒子を含んでいるため、図 9 に示す一般的な触媒層 1b よりも積算細孔容積が大きく、水を分散させることができる。

40

【0007】

このカソード極 11b は、およそ以下のように製造される。まず、基材及び水分散触媒層用ペーストを用意する。基材は、カーボクロス、カーボンペーパー、カーボンフェルト等の導電性及びガス透過性のある板状のものである。水分散触媒層用ペーストは、導電性粒子としてのカーボン粒子に触媒としての白金を担持してなる触媒担持カーボンと、多孔質導電性粒子としてのカーボンブラックと、電解質溶液との分散液である。

【0008】

50

そして、基材の一面に水分散触媒層用ペーストを塗布し、水分散触媒層 3 a を形成する。基材の他の部分が拡散層 2 となる。こうして、カソード極 1 1 b が得られる。

【 0 0 0 9 】

また、特許文献 1 には、図 1 1 に示すように、電解質膜 1 1 a 側に位置し、触媒担持カーボンと電解質とを有する触媒層 3 b と、電解質膜 1 1 a の逆側に位置し、酸化ガスを拡散する拡散層 2 b と、触媒層 3 b と拡散層 2 b との間に設けられた水分散層 3 c とからなるカソード極 1 1 b も開示されている。この水分散層 3 c は、触媒層 3 b よりも積算細孔容積が大きく、水を分散させるものである。

【 0 0 1 0 】

このカソード極 1 1 b は、およそ以下のように製造される。まず、基材、触媒層用ペースト及び水分散層用ペーストを用意する。触媒層用ペーストは、触媒担持カーボン及び電解質溶液の分散液である。水分散層用ペーストは、多孔質導電性粒子としてのカーボンブラックと電解質溶液との分散液である。

10

【 0 0 1 1 】

そして、基材の一面に水分散層用ペーストを塗布し、水分散層 3 c を形成する。この後、水分散層 3 c 上に触媒層用ペーストを塗布し、触媒層 3 b を形成する。基材の他の部分が拡散層 2 b となる。こうして、カソード極 1 1 b が得られる。

【 0 0 1 2 】

このように得られたカソード極 1 1 b は電解質膜 1 1 a 及びアノード極 1 1 c とともに膜電極接合体 1 1 とされ、膜電極接合体 1 1 はセパレータ 1 2 とともに燃料電池スタックとされる。

20

【 0 0 1 3 】

こうして、得られた燃料電池スタックにおいては、酸化ガス流路 1 2 b に供給される酸化ガスと、燃料流路 1 2 c に供給される燃料との電気化学反応により、起電力を生じる。

【 0 0 1 4 】

これらのカソード極 1 1 b を用いた燃料電池スタックにおいては、水分散触媒層 3 a 又は水分散層 3 c が発電に伴って生成される生成水及び残留する水を分散するため、低温環境下において、水が凍結することによる酸化ガス流路の閉塞を防ぐことができる。このため、この燃料電池スタックは、低温環境下においても、発電に伴う自己の発熱によって暖機が促進され、長時間にわたって発電を継続することが可能になる。

30

【 0 0 1 5 】

また、この燃料電池スタックでは、水の凍結を防止するための加熱を抑制できるため、省エネルギー化及び省スペース化により、例えば自動車への搭載性の向上と燃料電池システムの効率の向上とを実現することもできる。

【 0 0 1 6 】

【特許文献 1】特開 2 0 0 5 - 1 7 4 7 6 8 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 7 】

しかし、発明者らの試験結果によれば、従来の水分散触媒層 3 a 又は水分散層 3 c を有するカソード極 1 1 b を燃料電池スタックに用いた場合、低温起動性は向上するものの、通常時の性能が低下しやすい。このため、燃料電池スタックの発電面積を大きくしたり、膜電極接合体等の積層数を増やしたりすれば、燃料電池スタックが大型化し、例えば自動車への搭載性及び効率が損なわれてしまう。

40

【 0 0 1 8 】

本発明は、上記従来の実情に鑑みてなされたものであって、低温起動性の向上と、通常時の性能向上とを両立し得る燃料電池システムを提供することを解決すべき課題としている。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 9 】

50

第1発明の燃料電池用電極は、電解質側に位置し、導電性粒子に触媒が担持された触媒担持導電性粒子と電解質とを有する触媒層と、非電解質側に位置し、ガスを拡散する拡散層とを有する燃料電池用電極において、

【0020】

前記触媒層と前記拡散層との間には、前記触媒担持導電性粒子と前記電解質とを有し、該触媒層よりも低い含有率で前記触媒を有し、該触媒層よりも厚く、かつ該触媒層よりも積算細孔容積が大きい副触媒層が設けられていることを特徴とする。

【0021】

通常時の性能を高めるためには、電解質近傍にカソード極の反応場を設けることが好ましい。アノード極で発生するプロトン(H^+)の移動距離が短くなることで、イオン抵抗を小さくすることができるからである。第1発明の燃料電池用電極では、触媒の含有率の小さい副触媒層を触媒層と拡散層との間に形成している。これにより、電解質から副触媒層までの距離を電解質から触媒層までの距離より遠くして、副触媒層のイオン抵抗を触媒層のイオン抵抗より大きくするとともに、副触媒層における触媒の含有率を触媒層より小さくすることで、副触媒層の反応性を触媒層の反応性より低くしている。そのため、カソード極の反応は、電解質に近く、触媒の含有率の高い触媒層で主に行われることとなる。さらに、副触媒層では、反応に伴う生成水量が少ないため、フラッディングが起き難く、触媒層への酸化ガスの供給が妨げられない。以上より、触媒層は、低温特性を確保すべく形成した副触媒層の影響を受けることなく、高い性能を確保できる。

【0022】

また、副触媒層は、触媒層よりも厚く、かつ触媒層よりも積算細孔容積が大きい。このため、副触媒層は、大きな容積によって、生成水及び残留する水をより好適に分散するため、低温環境下において、水が凍結することによる酸化ガス流路の閉塞を安定して防ぐことができる。このため、この電極を用いた燃料電池スタックでは、低温環境下において、発電に伴う自己の発熱によって確実に暖機が促進され、長時間にわたって発電を継続することが可能になる。

【0023】

したがって、この電極によれば、燃料電池システムの低温起動性の向上と、通常時の性能向上とを両立することができる。

【0024】

また、この電極を用いた燃料電池スタックでは、発電面積を必要以上に大きくしたり、膜電極接合体等の積層数を必要以上に増やしたりしなくても、優れた性能を発揮できることから、例えば自動車への搭載性の向上と燃料電池システムの効率の向上とを安定して実現することもできる。

【0025】

なお、特開平5-251086号公報には、触媒の含有率、撥水性、気孔率及び電解質濃度に勾配を設けた電極が開示されている。触媒の含有率は、電解質膜側が高く、セパレータ側が低くされている。撥水性は、電解質膜側が強く、セパレータ側が弱くされている。気孔率は、電解質膜側がセパレータ側以上とされている。また、電解質濃度は、電解質膜側がセパレータ側以上とされている。

【0026】

また、特開平6-150944号公報には、触媒の含有率に勾配を設けた電極が開示されている。触媒の含有率は、電解質膜側が高く、セパレータ側が低くされている。

【0027】

しかしながら、これらの電極は、勾配を設けた部分がセパレータに向かって触媒の含有率が低く、その部分が触媒層よりも厚く、かつその部分が触媒層よりも積算細孔容積が大きいものではないため、生成水及び残留する水を必ずしも好適に分散することができない。これに対し、第1発明の電極は、上記構成により、生成水及び残留する水を好適に分散することができる。

【0028】

10

20

30

40

50

前記副触媒層は、前記触媒担持導電性粒子と、前記電解質と、多孔質導電性粒子とから構成され得る。これにより、副触媒層の大きな積算細孔容積を確実に実現し、第1発明の作用効果を容易に実現することができる。前記多孔質導電性粒子は、カーボンブラック、活性炭、カーボンエアロゲル及びカーボンナノチューブの少なくとも1種からなり得る。そして、前記多孔質導電性粒子は、前記触媒層中の前記触媒担持導電性粒子より平均粒径が大きく、該触媒層中の該触媒担持導電性粒子より平均細孔径が大きいものであることが好ましい。この場合、多孔質導電性粒子同士の間隙及び多孔質導電性粒子内の細孔により、副触媒層の大きな積算細孔容積を確実に実現し、第1発明の作用効果を容易に実現することができる。

【0029】

10

また、前記副触媒層に用いられる前記触媒担持導電性粒子は、前記触媒層に用いられる該触媒担持導電性粒子よりも、前記触媒の担持密度が低いものであり得る。この場合、前記副触媒層中の前記触媒担持導電性粒子の平均粒径が大きく、かつ平均細孔径が大きいものであることが好ましい。この場合も、触媒担持導電性粒子同士の間隙により、副触媒層の大きな積算細孔容積を確実に実現し、第1発明の作用効果を容易に実現することができる。

【0030】

発明者らの試験結果によれば、前記副触媒層は、直径1nm～1μmの細孔の合計の容積が電極面積1cm²当たり0.3μl以上であり、厚さが6μm以上であることが好ましい。

20

【0031】

前記副触媒層は、前記触媒層から前記拡散層まで段階的又は連続的に前記触媒の前記含有率及び空孔率が変化しているものであり得る。この場合、生成水及び残留する水が段階的又は連続的に拡散層に好適に分散することから、第1発明の作用効果がより顕著になる。前記触媒層の前記積算細孔容積と前記副触媒層の該積算細孔容積との合計が電極面積1cm²当たり0.5μl以上であり、厚さが10μm以上であることが特に好ましい。

【0032】

第1発明の電極は、例えば以下の第2～4発明の製造方法によって製造可能である。

【0033】

第2発明の燃料電池用電極の製造方法は、導電性及びガス透過性のある板状の基材と、導電性粒子に触媒を担持してなる触媒担持導電性粒子と、多孔質導電性粒子と、電解質溶液とを用意し、該触媒担持導電性粒子及び該電解質溶液の第1触媒ペーストと、該触媒担持導電性粒子、該多孔質導電性粒子及び該電解質溶液の第2触媒ペーストとを用意する準備工程と、

30

【0034】

該基材の一面に該第2触媒ペーストを塗布する第2触媒ペースト塗布工程と、

【0035】

該第2触媒ペースト塗布工程後、該基材の一面に該第1触媒ペーストを塗布し、燃料電池用電極を得る第1触媒ペースト塗布工程とを備えていることを特徴とする。

【0036】

40

第2発明の製造方法によれば、触媒層と拡散層との間に副触媒層を設けた電極を製造することができる。

【0037】

第2触媒ペーストは、多孔質導電性粒子及び電解質溶液の無触媒ペーストを予め用意し、触媒担持導電性粒子及び電解質溶液の第1触媒ペーストとこの無触媒ペーストとを混合することにより得ることもできる。

【0038】

塗布には、スクリーン印刷、スプレー法、インクジェット法等の手段を採用し得る。

【0039】

第2発明の製造方法において、前記準備工程では、前記触媒担持導電性粒子、前記多孔

50

質導電性粒子及び該電解質溶液を含み、該触媒担持導電性粒子と該多孔質導電性粒子とが所定の配合をなす中間ペーストを用意し、

【0040】

前記第2触媒ペースト塗布工程と前記第1触媒ペースト塗布工程との間に、前記基材の一面に該中間ペーストを塗布する中間ペースト塗布工程を備えていることができる。

【0041】

この場合、中間ペーストにおける配合を調整することにより、副触媒層における触媒の含有率及び空孔率を変化させることができる。

【0042】

前記中間ペーストは、前記触媒担持導電性粒子と前記多孔質導電性粒子とが段階的に前記触媒の含有率及び空孔率が変化している複数のものであり、

10

【0043】

前記中間ペースト塗布工程では、前記第2触媒ペースト塗布工程から前記第1触媒ペースト塗布工程までの間、該含有率が低く、かつ該空孔率の大きい該中間ペーストから順次塗布することができる。

【0044】

この場合、副触媒層における触媒の含有率及び積算細孔容積を段階的に変化させることができる。

【0045】

第3発明の燃料電池用電極の製造方法は、導電性及びガス透過性のある板状の基材と、導電性粒子に触媒を担持してなる触媒担持導電性粒子と、多孔質導電性粒子と、電解質溶液とを用意し、該触媒担持導電性粒子及び該電解質溶液の触媒ペーストと、該多孔質導電性粒子及び該電解質溶液の無触媒ペーストとを用意する準備工程と、

20

【0046】

該触媒ペーストの吹き付け量と該無触媒ペーストの吹き付け量とを調整しながら、該基材の一面に該触媒ペーストを第1ノズルによって吹き付けるとともに該無触媒ペーストを第2ノズルによって吹き付け、燃料電池用電極を得る塗布工程とを備えていることを特徴とする。

【0047】

この際、初めのうちは無触媒ペーストの吹き付け量が多く、かつ触媒ペーストの吹き付け量が少なく、徐々に無触媒ペーストの吹き付け量を減らしながら触媒ペーストの吹き付け量を増し、後半には触媒ペーストの吹き付け量が多く、かつ無触媒ペーストの吹き付け量が少なくなるようにする。

30

【0048】

第3発明の製造方法によれば、触媒層と拡散層との間に触媒の含有率及び積算細孔容積を連続的に変化させた副触媒層を設けた電極を製造することができる。また、後半に触媒ペーストだけを吹き付ければ、触媒層まで連続的に変化させた電極を製造することができる。

【0049】

また、第4発明の燃料電池用電極の製造方法は、導電性及びガス透過性のある板状の基材と、導電性粒子に触媒を担持してなる触媒担持導電性粒子と、多孔質導電性粒子と、電解質溶液とを用意し、該触媒担持導電性粒子及び該電解質溶液の第1触媒ペーストと、該触媒担持導電性粒子、該多孔質導電性粒子及び該電解質溶液の第2触媒ペーストとを用意する準備工程と、

40

【0050】

該第1触媒ペーストの吹き付け量と該第2触媒ペーストの吹き付け量とを調整しながら、該基材の一面に該第1触媒ペーストを第1ノズルによって吹き付けるとともに該第2触媒ペーストを第2ノズルによって吹き付け、燃料電池用電極を得る塗布工程とを備えていることを特徴とする。

【0051】

50

この際、初めのうちは第 2 触媒ペーストの吹き付け量が多く、かつ第 1 触媒ペーストの吹き付け量が少なく、徐々に第 2 触媒ペーストの吹き付け量を減らしながら第 1 触媒ペーストの吹き付け量を増し、後半には第 1 触媒ペーストの吹き付け量が多く、かつ第 2 触媒ペーストの吹き付け量が少なくなるようにする。

【 0 0 5 2 】

第 4 発明の製造方法によっても、触媒層と拡散層との間に触媒の含有率及び積算細孔容積を連続的に変化させた副触媒層を設けた電極を製造することができる。また、後半に第 1 触媒ペーストだけを吹き付ければ、触媒層まで連続的に変化させた電極を製造することができる。

【 0 0 5 3 】

なお、転写法で触媒層等を形成する場合には、上記と逆の順序で塗布することとなる。

【発明を実施するための最良の形態】

【 0 0 5 4 】

以下、第 1 ~ 4 発明を具体化した実施例 1 ~ 5 を図面を参照しつつ説明する。

【実施例 1】

【 0 0 5 5 】

実施例 1 は第 1、2 発明を具体化したものである。まず、図 1 (A) に示すように、基材 2 0 としてのカーボנקロスと、カーボン粒子に白金を担持してなる P t 担持カーボンと、多孔質導電性粒子としてのカーボンブラックと、電解質溶液 (Aldrich 製 5 % 濃度 Naf ion 溶液 (溶媒の主成分は水及び有機溶媒)) とを用意した。

【 0 0 5 6 】

P t 担持カーボンは、平均一次粒径が 3 0 n m、細孔容積基準のメディアン細孔直径が 2 . 4 μ m のカーボン粒子に白金を含有率 3 0 ~ 8 0 質量 % で担持したものである。カーボンブラックは、平均一次粒径が 3 0 n m、細孔容積基準のメディアン細孔直径が 2 5 μ m のものである。

【 0 0 5 7 】

そして、P t 担持カーボンと電解質溶液との質量比が 0 . 1 ~ 0 . 5 程度となるように両者を添加、混合し、第 1 触媒ペーストとした。

【 0 0 5 8 】

また、カーボンブラックと電解質溶液との質量比が 0 . 3 ~ 1 . 2 程度となるように両者を添加、混合し、無触媒ペーストとした。第 1 触媒ペーストと無触媒ペーストとを質量比 2 : 1 ~ 1 : 1 0 の割合で混合し、第 2 触媒ペーストとした。

【 0 0 5 9 】

そして、まず基材 2 0 の一面に第 2 触媒ペーストを塗布、乾燥し、副触媒層 2 2 を形成した。

【 0 0 6 0 】

次いで、基材 2 0 のその一面に第 1 触媒ペーストを塗布、乾燥し、触媒層 2 3 を形成した。こうして、燃料電池用カソード極 3 1 を得た。

【 0 0 6 1 】

得られたカソード極 3 1 は、電解質膜 1 1 a 側に位置する触媒層 2 3 と、触媒層 2 3 に隣接する副触媒層 2 2 と、副触媒層 2 2 に隣接する拡散層 2 1 とからなる。

【 0 0 6 2 】

このカソード極 3 1 は、図 8 に示すように、従来と同様に電解質膜 1 1 a 及びアノード極 1 1 c とともに膜電極接合体 1 1 とされ、膜電極接合体 1 1 はセパレータ 1 2 とともにセル 1 0 とされる。

【 0 0 6 3 】

こうして、得られた実施例 1 のセル 1 0 においては、酸化ガス流路 1 2 b に供給される酸化ガスと、燃料流路 1 2 c に供給される燃料との電気化学反応により、起電力を生じる。

【 0 0 6 4 】

10

20

30

40

50

この際、図 1 (B) に示すように、カソード極 3 1 では、触媒層 2 3 における触媒の含有率を V_{ca} 、副触媒層 2 2 における触媒の含有率を V_{cb} とすると、副触媒層 2 2 における触媒の含有率 V_{cb} は触媒層 2 3 における触媒の含有率 V_{ca} より低い ($V_{cb} < V_{ca}$)。これにより、電解質膜 1 1 a から副触媒層 2 2 までの距離を電解質膜 1 1 a から触媒層 2 3 までの距離より遠くして、副触媒層 2 2 のイオン抵抗を触媒層 2 3 のイオン抵抗より大きくするとともに、副触媒層 2 2 における触媒の含有率を触媒層 2 3 より小さくすることで、副触媒層 2 2 の反応性を触媒層 2 3 の反応性より低くしている。そのため、カソード極 3 1 の反応は、電解質膜 1 1 a に近く、触媒の含有率の高い触媒層 2 3 で主に行われることとなる。さらに、副触媒層 2 2 では、反応に伴う生成水量が少ないため、フラッシングが起き難く、触媒層 2 3 への酸化ガスの供給が妨げられない。以上より、触媒層 2 3 は、低温特性を確保すべく形成した副触媒層 2 2 の影響を受けることなく、高い性能を確保できる。

10

【 0 0 6 5 】

また、触媒層 2 3 の厚さを d_a 、副触媒層 2 2 の厚さを d_b とすると、副触媒層 2 2 の厚さ d_b は触媒層 2 3 の厚さ d_a より大きい ($d_b > d_a$)。さらに、触媒層 2 3 の積算細孔容積を V_{pa} 、副触媒層 2 2 の積算細孔容積を V_{pb} とすると、副触媒層 2 2 の積算細孔容積 V_{pb} は触媒層 2 3 の積算細孔容積 V_{pa} より大きい ($V_{pb} > V_{pa}$)。このため、副触媒層 2 2 は、大きな容積によって、生成水及び残留する水をより好適に分散するため、低温環境下において、水が凍結することによる酸化ガス流路 1 2 b の閉塞を安定して防ぐことができる。このため、このカソード極 3 1 を用いた燃料電池スタックでは、低温環境下において、発電に伴う自己の発熱によって確実に暖機が促進され、長時間にわたって発電を継続することが可能になる。

20

【 0 0 6 6 】

したがって、このカソード極 3 1 によれば、燃料電池システムの低温起動性の向上と、通常時の性能向上とを両立することができる。

【 0 0 6 7 】

また、このカソード極 3 1 を用いた燃料電池スタックでは、発電面積を必要以上に大きくしたり、膜電極接合体 1 1 等の積層数を必要以上に増やしたりしなくても、優れた性能を発揮できることから、例えば自動車への搭載性の向上と燃料電池システムの効率の向上とを安定して実現することもできる。

30

【 0 0 6 8 】

(評価 1)

実施例 1 の実施品 1、2 と比較例 1、2 について、性能の比較を行った。比較例 1 は上記特許文献 1 における従来品であり、比較例 2 は上記特許文献 1 の実施例 1 である図 1 0 に示す実施品である。これらの触媒層又は副触媒層の Pt 担持量 (mg/cm^2)、積算細孔容積 ($\mu l/cm^2$)、厚さ (μm) 並びに空孔及び触媒 Pt の各体積比率 ($vol\%$) を表 1 に示す。また、常温における $0.7 A/cm^2$ での通常性能 (mV) と、 $-20^\circ C$ における $0.1 A/cm^2$ での発電継続時間 (秒) とも表 1 に示す。

【 0 0 6 9 】

【表 1】

	比較例 1	比較例 2	実施品 1		実施品 2	
	触媒層	触媒層	触媒層	副触媒層	触媒層	副触媒層
Pt担持量(mg/cm ²)	0.39	0.40	0.29	0.20	0.38	0.12
細孔容積(μl/cm ²)	0.26	1.15	0.20	1.55	0.26	0.33
厚さ(μm)	5	22	4	30	5	6
体 積 比 率	48.6	53.1	48.6	51.7	48.6	51.4
	3.3	0.9	3.3	0.3	3.3	0.9
性 能	656	624	638		665	
	8	54	62		29	

【0070】

なお、細孔分布を調べる細孔直径の範囲は1nm～1μmとした。そして、細孔直径30nm～1μmの範囲の細孔は、ポアサイザ9320（マイクロメリティクス社製）を使用して、水銀圧入法により測定した。また、細孔直径30nm以下の範囲の細孔は、オム

10

20

30

40

50

ニソープ 360 (コールター社製) を使用して、窒素吸着法により測定した。なお、窒素吸着法では、細孔直径 2 nm 以下の範囲の細孔は M P 法による吸着等温線から、細孔直径 2 nm ~ 30 nm の範囲の細孔は B J H 法による脱着等温線から計算により求めた。

【0071】

表 1 より、実施品 1、2 のカソード極 31 によれば、燃料電池システムの低温起動性の向上と、通常時の性能向上とを両立できることがわかる。

【0072】

また、実施品 1、2 のカソード極 31 から、カーボンブラックは、Pt 担持カーボンより平均粒径が大きく、Pt 担持カーボンより平均細孔径が大きいものであるため、カーボンブラック同士の間隙及びカーボンブラック内の細孔により、副触媒層 22 の大きな積算細孔容積を確実に実現していることが伺える。

10

【0073】

さらに、実施品 2 のカソード極 31 から、副触媒層 22 は、直径 1 nm ~ 1 μ m の細孔の合計の容積が 0.3 μ l / cm² 以上であり、厚さが 6 μ m 以上であることが好ましいことがわかる。

【0074】

(評価 2)

また、図 2 (A) に示すように、実施品 1 の膜電極接合体 11 について、特定部分を SEM (走査型電子顕微鏡) 写真とし、図 2 (B) に示すように、写真中に B - B 線で示す部分の白金の含有率を EDX (エネルギー分散形蛍光 X 線分析装置) によって求めた。図 2 (B) より、副触媒層 22 における触媒の含有率 V_{cb} は触媒層 23 における触媒の含有率 V_{ca} より低い ($V_{cb} < V_{ca}$) ことがわかる。

20

【実施例 2】

【0075】

実施例 2 は、複数の中間ペーストを用い、図 3 (A) に示すカソード極 32 を得たものである。各中間ペーストは、実施例 1 の第 1 触媒ペースト及び第 2 触媒ペーストを 2 : 1 ~ 1 : 10 の割合で混合したものである。

【0076】

基材 20 の一面に各中間ペーストを順次塗布した。この際、含有率が低く、かつ空孔率の大きい中間ペーストから塗布を行った。そして、基材 20 に各中間ペーストが塗布され、乾燥した副触媒層 22a ~ 22e を形成した。

30

【0077】

次いで、基材 20 のその一面に第 1 触媒ペーストを塗布、乾燥し、触媒層 23 を形成した。こうして、燃料電池用カソード極 32 を得た。

【0078】

得られたカソード極 32 は、電解質膜 11a 側に位置する触媒層 23 と、触媒層 23 に隣接する副触媒層 22a ~ 22e と、副触媒層 22a に隣接する拡散層 21 とからなる。

【0079】

このカソード極 32 では、図 3 (B) に示すように、触媒層 23 における触媒の含有率を V_{ca} 、副触媒層 22e における触媒の含有率を V_{cb1} 、副触媒層 22d における触媒の含有率を V_{cb2} 、副触媒層 22c における触媒の含有率を V_{cb3} 、副触媒層 22b における触媒の含有率を V_{cb4} 、副触媒層 22a における触媒の含有率を V_{cb5} とすると、副触媒層 22e における触媒の含有率 V_{cb1} は触媒層 23 における触媒の含有率 V_{ca} より低く、副触媒層 22d における触媒の含有率 V_{cb2} は副触媒層 22e における触媒の含有率 V_{cb1} より低く、副触媒層 22c における触媒の含有率 V_{cb3} は副触媒層 22d における触媒の含有率 V_{cb2} より低く、副触媒層 22b における触媒の含有率 V_{cb4} は副触媒層 22c における触媒の含有率 V_{cb3} より低く、副触媒層 22a における触媒の含有率 V_{cb5} は副触媒層 22b における触媒の含有率 V_{cb4} より低い ($V_{cb5} < V_{cb4} < V_{cb3} < V_{cb2} < V_{cb1} < V_{ca}$)。

40

【0080】

50

また、触媒層 2 3 の厚さを d_a 、副触媒層 2 2 e の厚さを d_{b1} 、副触媒層 2 2 d の厚さを d_{b2} 、副触媒層 2 2 c の厚さを d_{b3} 、副触媒層 2 2 b の厚さを d_{b4} 、副触媒層 2 2 a の厚さを d_{b5} とすると、副触媒層 2 2 a ~ 2 2 e の合計の厚さ d_b は触媒層 2 3 の厚さ d_a より大きい ($d_b > d_a$)。

【0081】

さらに、触媒層 2 3 の積算細孔容積を V_{pa} 、副触媒層 2 2 e の積算細孔容積を V_{pb1} 、副触媒層 2 2 d の積算細孔容積を V_{pb2} 、副触媒層 2 2 c の積算細孔容積を V_{pb3} 、副触媒層 2 2 b の積算細孔容積を V_{pb4} 、副触媒層 2 2 a の積算細孔容積を V_{pb5} とすると、副触媒層 2 2 a ~ 2 2 e の合計の積算細孔容積 V_{pb} は触媒層 2 3 の積算細孔容積 V_{pa} より大きい ($V_{pb} = V_{pb1} + V_{pb2} + V_{pb3} + V_{pb4} + V_{pb5} > V_{pa}$)。

10

【0082】

他の構成は実施例 1 と同様である。このカソード極 3 2 では、生成水及び残留する水が段階的に拡散層 2 1 に好適に分散する。他の作用効果は実施例 1 と同様である。

【実施例 3】

【0083】

実施例 3 は第 1、3 発明を具体化したものである。図 4 に塗布装置を示すように、水平面内で X 軸及び Y 軸方向に移動可能なテーブル 6 上には、基材 2 0 が載置されている。そして、実施例 1 の第 1 触媒ペーストの吹き付け量と、実施例 1 の無触媒ペーストの吹き付け量とを調整しながら、基材 2 0 の一面に第 1 触媒ペーストを第 1 ノズル 4 によって吹き付けるとともに、無触媒ペーストを第 2 ノズル 5 によって吹き付ける。この際、テーブル 6 の移動によって塗布位置を調整する。なお、第 1 ノズル 4 及び第 2 ノズル 5 の移動によって塗布位置を調整することも可能である。

20

【0084】

この際、初めのうちは、無触媒ペーストの吹き付け量が多く、かつ第 1 触媒ペーストの吹き付け量が少なくなるようにする。例えば、無触媒ペーストの吹き付け量と第 1 触媒ペーストの吹き付け量とが 10 : 1 になるようにする。これにより、無触媒ペーストと第 1 触媒ペーストとが気中で混合されて基材 2 0 に塗布される。なお、乾燥処理は、清浄な温風又は熱風に基材 2 0 等を当てたり、テーブル 6 を加熱したりすることにより行う。

【0085】

30

そして、徐々に無触媒ペーストの吹き付け量を減らしながら第 1 触媒ペーストの吹き付け量を増す。例えば、無触媒ペーストの吹き付け量と第 1 触媒ペーストの吹き付け量とが 5 : 1 になるようにする。

【0086】

引き続き、徐々に無触媒ペーストの吹き付け量を減らしながら第 1 触媒ペーストの吹き付け量を増す。例えば、無触媒ペーストの吹き付け量と第 1 触媒ペーストの吹き付け量とが 1 : 5 になるようにする。

【0087】

後半には第 1 触媒ペーストの吹き付け量が多く、かつ無触媒ペーストの吹き付け量が少なくなるようにする。例えば、無触媒ペーストの吹き付け量と第 1 触媒ペーストの吹き付け量とが 1 : 10 になるようにする。こうして、カソード極 3 3 を得た。

40

【0088】

得られたカソード極 3 1 は、図 5 (A) 及び (B) に示すように、触媒層 2 3 と拡散層 2 1 との間に含有率及び空孔率を連続的に変化させた副触媒層 2 2 f が設けられている。

【0089】

触媒層 2 3 における触媒の含有率を V_{ca} 、副触媒層 2 2 f における触媒の含有率を V_{cb} とすると、副触媒層 2 2 f における触媒の含有率 V_{cb} は触媒層 2 3 における触媒の含有率 V_{ca} より低い ($V_{cb} < V_{ca}$)。

【0090】

また、触媒層 2 3 の厚さを d_a 、副触媒層 2 2 f の厚さを d_b とすると、副触媒層 2 2

50

fの厚さ d_b は触媒層23の厚さ d_a より大きい($d_b > d_a$)。さらに、触媒層23の積算細孔容積を V_{pa} 、副触媒層22fの積算細孔容積を V_{pb} とすると、副触媒層22fの積算細孔容積 V_{pb} は触媒層23の積算細孔容積 V_{pa} より大きい($V_{pb} > V_{pa}$)。

【0091】

他の構成は実施例1と同様である。このカソード極33では、生成水及び残留する水が連続的に拡散層21に好適に分散する。他の作用効果は実施例1と同様である。

【実施例4】

【0092】

実施例2と同様の製造方法により、図6に示すカソード極34を製造することも可能である。

【0093】

得られたカソード極34は、図6(A)及び(B)に示すように、副触媒層24a~24eから触媒層24fまで含有率及び積算細孔容積を段階的に変化させており、副触媒層24a~24eと触媒層24fとが一体化している。

【0094】

このカソード極34では、触媒層24fにおける触媒の含有率を V_{c1} 、副触媒層24eにおける触媒の含有率を V_{c2} 、副触媒層24dにおける触媒の含有率を V_{c3} 、副触媒層24cにおける触媒の含有率を V_{c4} 、副触媒層24bにおける触媒の含有率を V_{c5} 、副触媒層24aにおける触媒の含有率を V_{c6} とすると、副触媒層24eにおける触媒の含有率 V_{c2} は触媒層24fにおける触媒の含有率 V_{c1} より低く、副触媒層24dにおける触媒の含有率 V_{c3} は副触媒層24eにおける触媒の含有率 V_{c2} より低く、副触媒層24cにおける触媒の含有率 V_{c4} は副触媒層24dにおける触媒の含有率 V_{c3} より低く、副触媒層24bにおける触媒の含有率 V_{c5} は副触媒層24cにおける触媒の含有率 V_{c4} より低く、副触媒層24aにおける触媒の含有率 V_{c6} は副触媒層24bにおける触媒の含有率 V_{c5} より低い($V_{c6} < V_{c5} < V_{c4} < V_{c3} < V_{c2} < V_{c1}$)。

【0095】

また、触媒層24fの厚さを d_1 、副触媒層24eの厚さを d_2 、副触媒層24dの厚さを d_3 、副触媒層24cの厚さを d_4 、副触媒層24bの厚さを d_5 、副触媒層24aの厚さを d_6 とすると、副触媒層24a~24e及び触媒層24fの合計の厚さは $20\mu\text{m}$ より大きい($d_1 + d_2 + d_3 + d_4 + d_5 + d_6 > 20(\mu\text{m})$)。

【0096】

さらに、触媒層24fの積算細孔容積を V_{p1} 、副触媒層24eの積算細孔容積を V_{p2} 、副触媒層24dの積算細孔容積を V_{p3} 、副触媒層24cの積算細孔容積を V_{p4} 、副触媒層24bの積算細孔容積を V_{p5} 、副触媒層24aの積算細孔容積を V_{p6} とすると、副触媒層24a~24e及び触媒層24fの合計の積算細孔容積は $1.0(\mu\text{l}/\text{cm}^2)$ より大きい($V_{p1} + V_{p2} + V_{p3} + V_{p4} + V_{p5} + V_{p6} > 1.0(\mu\text{l}/\text{cm}^2)$)。

【0097】

他の構成は実施例1と同様である。このカソード極34では、生成水及び残留する水が段階的に拡散層21に好適に分散する。他の作用効果は実施例1と同様である。

【実施例5】

【0098】

実施例5は第1、4発明を具体化したものである。図4の塗布装置を用い、初めのうちは第2触媒ペーストの吹き付け量が多く、かつ第1触媒ペーストの吹き付け量が少なく、徐々に第2触媒ペーストの吹き付け量を減らしながら第1触媒ペーストの吹き付け量を増し、後半には第1触媒ペーストだけを吹き付ける。こうして、図7に示すカソード極35を得た。

【0099】

得られたカソード極 3 5 は、図 7 (A) 及び (B) に示すように、副触媒層を一体にした触媒層 2 4 g が含有率及び空孔率を連続的に変化させている。

【 0 1 0 0 】

触媒層 2 4 g における触媒の含有率 V_c は、電解質膜 1 1 a 側が高く、拡散層 2 1 側が低い (V_c (拡散層側) < V_c (電解質膜側))。

【 0 1 0 1 】

また、触媒層 2 4 g の厚さ d は $20 \mu m$ より大きい ($d > 20 (\mu m)$)。さらに、触媒層 2 4 g の積算細孔容積 V_p は $1.0 (\mu l / cm^2)$ より大きい ($V_p > 1.0 (\mu l / cm^2)$)。

【 0 1 0 2 】

他の構成は実施例 1 と同様である。このカソード極 3 5 では、生成水及び残留する水が連続的に拡散層 2 1 に好適に分散する。他の作用効果は実施例 1 と同様である。

【 0 1 0 3 】

以上において、本発明を実施例 1 ~ 5 に即して説明したが、本発明は上記実施例 1 ~ 5 に制限されるものではなく、その趣旨を逸脱しない範囲で適宜変更して適用できることはいうまでもない。

【産業上の利用可能性】

【 0 1 0 4 】

本発明は、電気自動車等の移動用電源、屋外据え置き用電源、ポータブル電源等の燃料電池システムに利用可能である。

【図面の簡単な説明】

【 0 1 0 5 】

【図 1】図 (A) は実施例 1 のカソード極を電解質膜とともに示す模式の部分拡大断面図であり、図 (B) はそのカソード極における電解質膜からの距離と触媒の含有率との関係等を示すグラフである。

【図 2】図 (A) は実施例 1 のカソード極を電解質膜とともに示す 2000 倍の SEM 写真であり、図 (B) はそのカソード極における触媒の含有率を示すグラフである。

【図 3】図 (A) は実施例 2 のカソード極を電解質膜とともに示す模式の部分拡大断面図であり、図 (B) はそのカソード極における電解質膜からの距離と触媒の含有率との関係等を示すグラフである。

【図 4】実施例 3 のカソード極の製造方法を示す塗布装置の側面図である。

【図 5】図 (A) は実施例 3 のカソード極を電解質膜とともに示す模式の部分拡大断面図であり、図 (B) はそのカソード極における電解質膜からの距離と触媒の含有率との関係等を示すグラフである。

【図 6】図 (A) は実施例 4 のカソード極を電解質膜とともに示す模式の部分拡大断面図であり、図 (B) はそのカソード極における電解質膜からの距離と触媒の含有率との関係等を示すグラフである。

【図 7】図 (A) は実施例 5 のカソード極を電解質膜とともに示す模式の部分拡大断面図であり、図 (B) はそのカソード極における電解質膜からの距離と触媒の含有率との関係等を示すグラフである。

【図 8】セルの模式断面図である。

【図 9】一般的なカソード極を電解質膜とともに示す模式の部分拡大断面図である。

【図 10】従来のカソード極を電解質膜とともに示す模式の部分拡大断面図である。

【図 11】従来のカソード極を電解質膜とともに示す模式の部分拡大断面図である。

【符号の説明】

【 0 1 0 6 】

1 1 a ... 電解質膜

2 3、2 4 f、2 4 g ... 触媒層

2 1 ... 拡散層

3 1、3 2、3 3、3 4、3 5 ... 燃料電池用カソード極

10

20

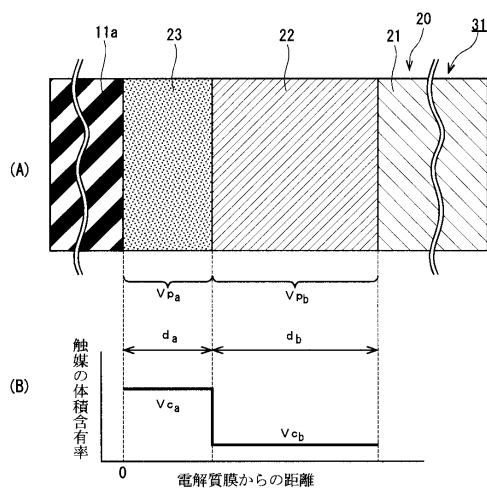
30

40

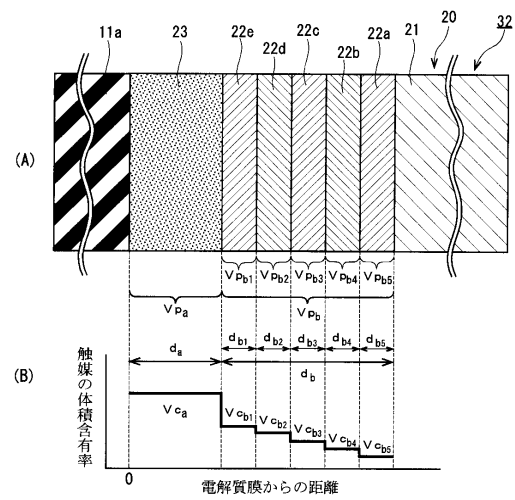
50

22、22a～22e、22f、24a～24e…副触媒層
 20…基材
 4、5…ノズル

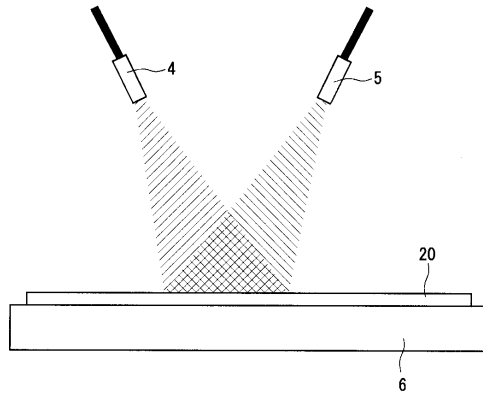
【図1】



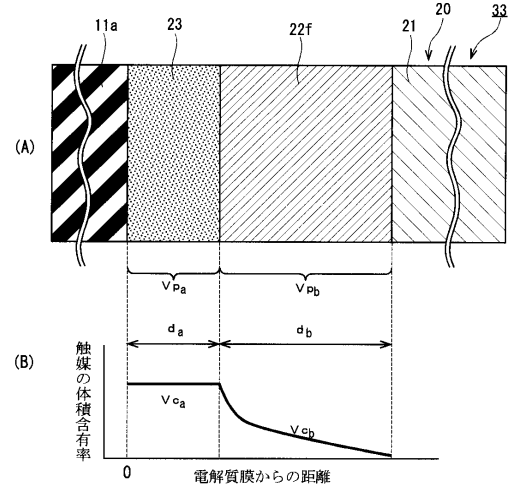
【図3】



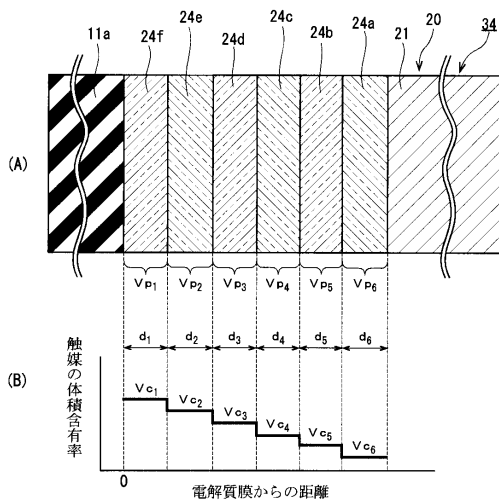
【図 4】



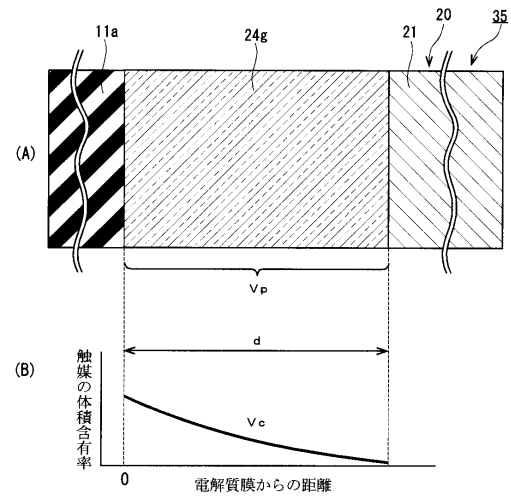
【図 5】



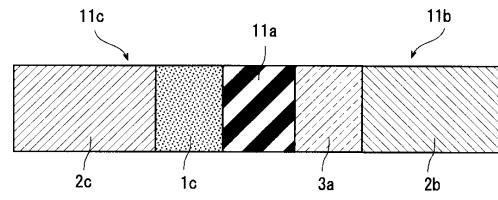
【図 6】



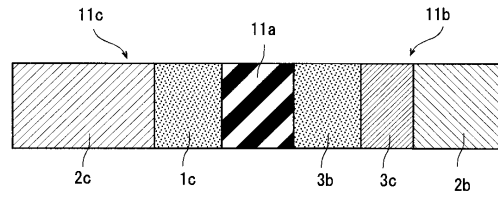
【図 7】



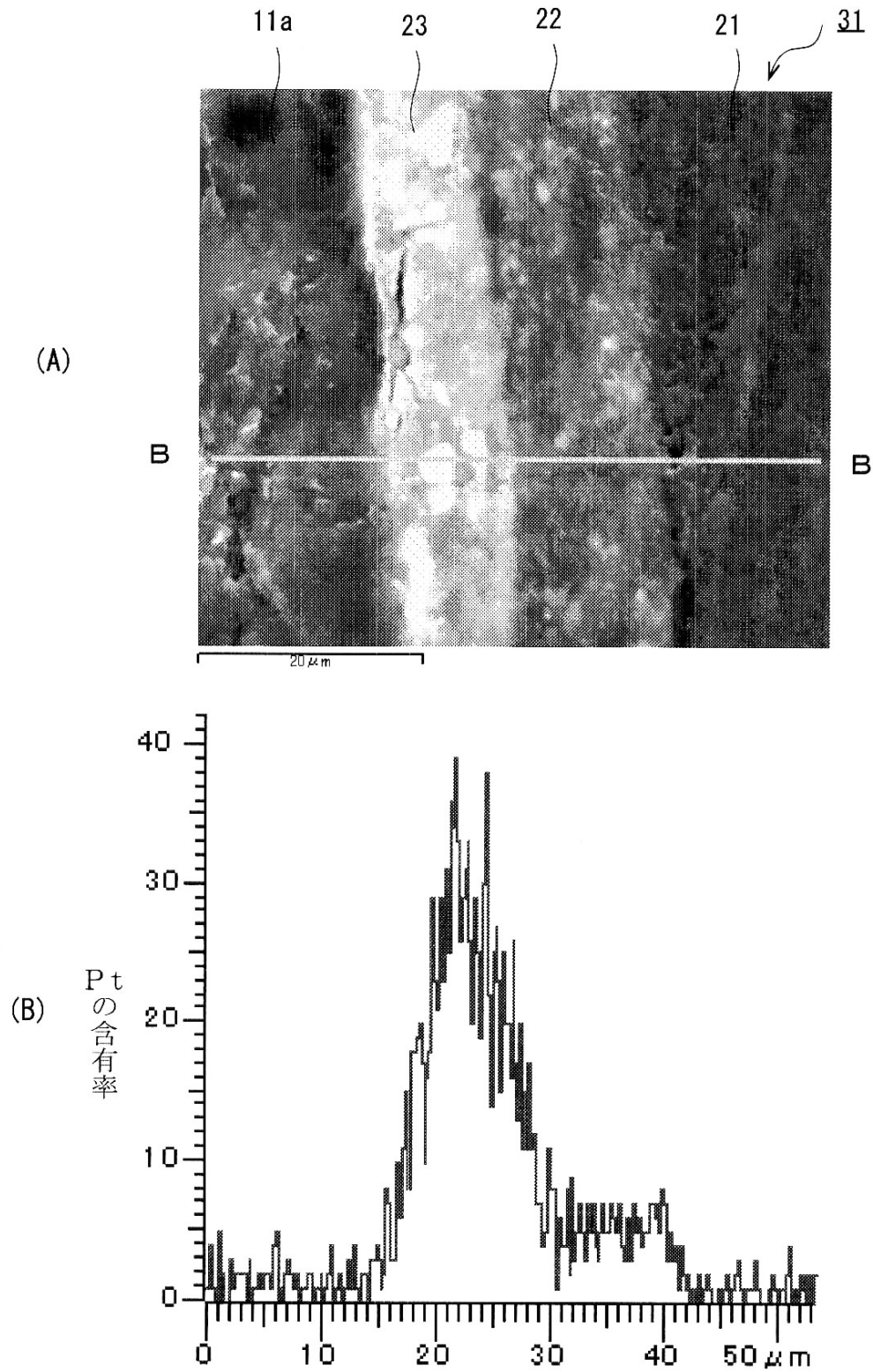
【 図 1 0 】



【 図 1 1 】



【図 2】



フロントページの続き

(56)参考文献 国際公開第2004/095603(WO,A1)

特開平9-245801(JP,A)

特開2004-192950(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)

H01M 4/86

H01M 8/10