

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03823256.1

[51] Int. Cl.

H01M 4/86 (2006.01)

H01M 4/88 (2006.01)

H01M 8/10 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 12 月 2 日

[11] 授权公告号 CN 100565986C

[22] 申请日 2003.8.18 [21] 申请号 03823256.1

[30] 优先权

[32] 2002.8.16 [33] JP [31] 237229/2002

[32] 2003.2.14 [33] JP [31] 037435/2003

[86] 国际申请 PCT/JP2003/010399 2003.8.18

[87] 国际公布 WO2004/017446 日 2004.2.26

[85] 进入国家阶段日期 2005.3.29

[73] 专利权人 山口猛央

地址 日本神奈川县

[72] 发明人 山口猛央 水畑宏隆

[56] 参考文献

CN1349270A 2002.5.15

US4610938A 1986.9.9

JP2001-283865A 2001.10.12

CN1269429A 2000.10.11

审查员 刘子晓

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 张平元 赵仁临

权利要求书 14 页 说明书 17 页 附图 4 页

[54] 发明名称

燃料电池用电极及使用该电极的燃料电池,与
这些的制造方法

[57] 摘要

本发明提供一种在电极上高效率地配置三相界面、有提高的燃料电池特性的燃料电池用电极,例如固体高分子型燃料电池用电极。具体地说,本发明是在负载催化剂的多孔性电子传导性材料的表面或其附近配置质子传导性物质制的燃料电池用电极,所述表面包括细孔表面,其特征在于,使质子传导性物质前体、质子传导性单体或其等价物在表面或其附近进行结合或聚合,制得质子传导性物质。

1. 一种燃料电池用电极，包括多孔性电子传导性材料、催化剂和质子传导性物质，其中，

多孔性电子传导性材料具有平均细孔孔径为 $1\text{nm}\sim 1\mu\text{m}$ 的细孔；

上述催化剂负载在上述多孔性电子传导性材料的上述细孔内；

上述质子传导性物质配置在上述负载了催化剂的多孔性电子传导性材料的表面或其附近，其中该表面包括细孔表面；

上述质子传导性物质包含质子传导性物质前体、质子传导性单体或它们的等价物、或它们的聚合物。

2. 一种燃料电池用电极，包括多孔性电子传导性材料、催化剂和质子传导性物质，其中，

上述催化剂负载在上述多孔性电子传导性材料的上述细孔内以及材料表面上；

上述质子传导性物质包含质子传导性物质前体、质子传导性单体或它们的等价物、或它们的聚合物，并且，该质子传导性物质与上述负载了催化剂的多孔性电子传导性材料的表面或其附近结合，其中该表面包括细孔表面。

3. 按权利要求 1 所述的燃料电池用电极，其中，前述催化剂是贵金属催化剂。

4. 按权利要求 2 所述的燃料电池用电极，其中，前述催化剂是贵金属催化剂。

5. 按权利要求 1 所述的燃料电池用电极，其中，前述催化剂是 Pt 或 Pt-Ru。

6. 按权利要求 2 所述的燃料电池用电极，其中，前述催化剂是 Pt 或 Pt-Ru。

7. 按权利要求 3 所述的燃料电池用电极，其中，前述催化剂是 Pt 或 Pt-Ru。

8. 按权利要求 1 所述的燃料电池用电极，其中，前述多孔性电子传导性材料是碳系多孔性电子传导性材料。

9. 按权利要求 2 所述的燃料电池用电极，其中，前述多孔性电子传导

性材料是碳系多孔性电子传导性材料。

10. 按权利要求 3 所述的燃料电池用电极, 其中, 前述多孔性电子传导性材料是碳系多孔性电子传导性材料。

11. 按权利要求 5 所述的燃料电池用电极, 其中, 前述多孔性电子传导性材料是碳系多孔性电子传导性材料。

12. 按权利要求 8 所述的燃料电池用电极, 其特征在于, 前述碳系多孔性电子传导性材料选自炭黑、乙炔炭黑、石墨、碳纤维、碳纳米管、富勒烯、活性碳、及玻璃碳。

13. 按权利要求 9 所述的燃料电池用电极, 其特征在于, 前述碳系多孔性电子传导性材料选自炭黑、乙炔炭黑、石墨、碳纤维、碳纳米管、富勒烯、活性碳、及玻璃碳。

14. 按权利要求 10 所述的燃料电池用电极, 其特征在于, 前述碳系多孔性电子传导性材料选自炭黑、乙炔炭黑、石墨、碳纤维、碳纳米管、富勒烯、活性碳、及玻璃碳。

15. 按权利要求 11 所述的燃料电池用电极, 其特征在于, 前述碳系多孔性电子传导性材料选自炭黑、乙炔炭黑、石墨、碳纤维、碳纳米管、富勒烯、活性碳、及玻璃碳。

16. 按权利要求 2 所述的燃料电池用电极, 其中, 前述细孔的平均孔径是 $10\mu\text{m}$ 或 $10\mu\text{m}$ 以下。

17. 按权利要求 4 所述的燃料电池用电极, 其中, 前述细孔的平均孔径是 $10\mu\text{m}$ 或 $10\mu\text{m}$ 以下。

18. 按权利要求 6 所述的燃料电池用电极, 其中, 前述细孔的平均孔径是 $10\mu\text{m}$ 或 $10\mu\text{m}$ 以下。

19. 按权利要求 9 所述的燃料电池用电极, 其中, 前述细孔的平均孔径是 $10\mu\text{m}$ 或 $10\mu\text{m}$ 以下。

20. 按权利要求 12 所述的燃料电池用电极, 其中, 前述细孔的平均孔径是 $10\mu\text{m}$ 或 $10\mu\text{m}$ 以下。

21. 按权利要求 1~20 的任何一项所述的燃料电池用电极, 其中, 前述质子传导性物质, 经电池发电操作不从材料表面或其附近流出。

22. 按权利要求 1、3~20 的任何一项所述的燃料电池用电极, 其中, 前述质子传导性物质的一端与表面利用化学键进行结合。

23. 按权利要求 21 所述的燃料电池用电极, 其中, 前述质子传导性物质的一端与表面利用化学键进行结合。

24. 按权利要求 1~20 的任何一项所述的燃料电池用电极, 其中, 前述质子传导性物质具有磺酸基(-SO₃H)、磷酸基或羧基。

25. 按权利要求 21 所述的燃料电池用电极, 其中, 前述质子传导性物质具有磺酸基(-SO₃H)、磷酸基或羧基。

26. 按权利要求 22 所述的燃料电池用电极, 其中, 前述质子传导性物质具有磺酸基(-SO₃H)、磷酸基或羧基。

27. 按权利要求 1~20 的任何一项所述的燃料电池用电极, 其中, 前述质子传导性物质是具有磺酸基(-SO₃H)、磷酸基或羧基的质子传导性聚合物。

28. 按权利要求 21 所述的燃料电池用电极, 其中, 前述质子传导性物质是具有磺酸基(-SO₃H)、磷酸基或羧基的质子传导性聚合物。

29. 按权利要求 22 所述的燃料电池用电极, 其中, 前述质子传导性物质是具有磺酸基(-SO₃H)、磷酸基或羧基的质子传导性聚合物。

30. 按权利要求 24 所述的燃料电池用电极, 其中, 前述质子传导性物质是具有磺酸基(-SO₃H)、磷酸基或羧基的质子传导性聚合物。

31. 按权利要求 1~20 的任何一项所述的燃料电池用电极, 其中, 前述质子传导性物质有疏水性部位, 该物质利用其疏水性部位与表面进行疏水吸附。

32. 按权利要求 21 所述的燃料电池用电极, 其中, 前述质子传导性物质有疏水性部位, 该物质利用其疏水性部位与表面进行疏水吸附。

33. 按权利要求 22 所述的燃料电池用电极, 其中, 前述质子传导性物质有疏水性部位, 该物质利用其疏水性部位与表面进行疏水吸附。

34. 按权利要求 24 所述的燃料电池用电极, 其中, 前述质子传导性物质有疏水性部位, 该物质利用其疏水性部位与表面进行疏水吸附。

35. 按权利要求 27 所述的燃料电池用电极, 其中, 前述质子传导性物质有疏水性部位, 该物质利用其疏水性部位与表面进行疏水吸附。

36. 按权利要求 1~20 的任何一项所述的燃料电池用电极, 其中, 前述质子传导性物质是质子传导性聚合物, 该聚合物有疏水性部位, 该聚合物利用其疏水性部位与表面进行疏水吸附。

37. 按权利要求 21 所述的燃料电池用电极, 其中, 前述质子传导性物

质是质子传导性聚合物, 该聚合物有疏水性部位, 该聚合物利用其疏水性部位与表面进行疏水吸附。

38. 按权利要求 22 所述的燃料电池用电极, 其中, 前述质子传导性物质是质子传导性聚合物, 该聚合物有疏水性部位, 该聚合物利用其疏水性部位与表面进行疏水吸附。

39. 按权利要求 24 所述的燃料电池用电极, 其中, 前述质子传导性物质是质子传导性聚合物, 该聚合物有疏水性部位, 该聚合物利用其疏水性部位与表面进行疏水吸附。

40. 按权利要求 27 所述的燃料电池用电极, 其中, 前述质子传导性物质是质子传导性聚合物, 该聚合物有疏水性部位, 该聚合物利用其疏水性部位与表面进行疏水吸附。

41. 按权利要求 31 所述的燃料电池用电极, 其中, 前述质子传导性物质是质子传导性聚合物, 该聚合物有疏水性部位, 该聚合物利用其疏水性部位与表面进行疏水吸附。

42. 一种燃料电池, 其中具有权利要求 1~41 的任何一项所述的燃料电池用电极。

43. 一种固体高分子型燃料电池, 其中具有权利要求 1~41 的任何一项所述的燃料电池用电极。

44. 一种直接型甲醇固体高分子型燃料电池, 其中具有权利要求 1~41 的任何一项所述的燃料电池用电极。

45. 一种燃料电池用电极的制造方法, 以不同的顺序包括下列工序:

a) 在多孔性电子传导性材料的平均细孔孔径为 1nm~1 μ m 的细孔的表面上负载催化剂的工序;

b) 在多孔性电子传导性材料的细孔中形成质子传导性物质的工序; 以及

c) 将多孔性电子传导性材料制成集合体的工序, 从而

将质子传导性物质配置在上述负载了催化剂的多孔性电子传导性材料的细孔的表面或其附近。

46. 一种燃料电池用电极的制造方法, 包括下列工序:

a) 在多孔性电子传导性材料的平均细孔孔径为 1nm~1 μ m 的细孔的表面上负载催化剂的工序; 然后

b)在多孔性电子传导性材料的细孔中形成质子传导性物质的工序；然后，

c)将制得的多孔性电子传导性材料制成集合体的工序，从而将质子传导性物质配置在上述负载了催化剂的多孔性电子传导性材料的细孔的表面或其附近。

47. 一种燃料电池用电极的制造方法，包括下列工序：

a)在多孔性电子传导性材料的平均细孔孔径为 $1\text{nm}\sim 1\mu\text{m}$ 的细孔的表面上负载催化剂的工序；然后，

c)将制得的多孔性电子传导性材料制成集合体的工序；然后，

b)在多孔性电子传导性材料的细孔中形成质子传导性物质的工序，从而，

将质子传导性物质配置在上述负载了催化剂的多孔性电子传导性材料的细孔的表面或其附近。

48. 一种燃料电池用电极的制造方法，包括下列工序：

b)在多孔性电子传导性材料的细孔中形成质子传导性物质的工序；然后，

a)在多孔性电子传导性材料的平均细孔孔径为 $1\text{nm}\sim 1\mu\text{m}$ 的细孔的表面上负载催化剂的工序；然后，

c)将制得的多孔性电子传导性材料制成集合体的工序，从而，

将质子传导性物质配置在上述负载了催化剂的多孔性电子传导性材料的细孔的表面或其附近。

49. 一种燃料电池用电极的制造方法，包括下列工序：

b)在多孔性电子传导性材料的细孔中形成质子传导性物质的工序；然后，

c)将制得的多孔性电子传导性材料制成集合体的工序；然后，

a)在多孔性电子传导性材料的平均细孔孔径为 $1\text{nm}\sim 1\mu\text{m}$ 的细孔的表面上负载催化剂的工序，从而

将质子传导性物质配置在上述负载了催化剂的多孔性电子传导性材料的细孔的表面或其附近。

50. 一种燃料电池用电极的制造方法，包括下列工序：

c)将多孔性电子传导性材料制成集合体的工序；然后，

a)在作为该集合体的一部分的多孔性电子传导性材料的平均细孔孔径为 $1\text{nm}\sim 1\mu\text{m}$ 的细孔的表面上负载催化剂的工序；然后，

b)在多孔性电子传导性材料的细孔中形成质子传导性物质的工序，从而

将质子传导性物质配置在上述负载了催化剂的多孔性电子传导性材料的细孔的表面或其附近。

51. 一种燃料电池用电极的制造方法，包括下列工序：

c)将多孔性电子传导性材料制成集合体的工序；然后，

b)在作为该集合体的一部分的多孔性电子传导性材料的平均细孔孔径为 $1\text{nm}\sim 1\mu\text{m}$ 的细孔中形成质子传导性物质的工序；以及，

a)在多孔性电子传导性材料的细孔的表面上负载催化剂的工序，从而

将质子传导性物质配置在上述负载了催化剂的多孔性电子传导性材料的细孔的表面或其附近。

52. 一种燃料电池用电极的制造方法，其中，以不同的顺序包括下列各工序：

a)在多孔性电子传导性材料上负载催化剂的工序；

b)在负载了催化剂的多孔性电子传导性材料的表面或其附近，通过化学键使质子传导性物质的一端与该表面结合的工序，其中该表面包括细孔表面；

c)将多孔性电子传导性材料制成集合体的工序。

53. 按权利要求 45 ~ 52 的任何一项所述的方法，其中，前述 b)工序具有对多孔性电子传导性材料的表面进行改性的改性工序。

54. 按权利要求 53 所述的方法，其中，前述改性工序在所述在多孔性电子传导性材料的表面或其附近形成质子传导性物质之前设置，其中该表面包括细孔表面。

55. 按权利要求 45 ~ 51 的任何一项所述的方法，其中，形成质子传导性物质的工序为：在多孔性电子传导性材料上导入羟甲基，通过使该羟甲基与质子传导性物质前体进行反应，形成质子传导性物质。

56. 按权利要求 53 所述的方法，其中，形成质子传导性物质的工序为：在多孔性电子传导性材料上导入羟甲基，通过使该羟甲基与质子传导性物质前体进行反应，形成质子传导性物质。

57. 按权利要求 54 所述的方法, 其中, 形成质子传导性物质的工序为: 在多孔性电子传导性材料上导入羟甲基, 通过使该羟甲基与质子传导性物质前体进行反应, 形成质子传导性物质。

58. 按权利要求 45 ~ 52 的任何一项所述的方法, 其中, 催化剂是贵金属催化剂。

59. 按权利要求 53 所述的方法, 其中, 催化剂是贵金属催化剂。

60. 按权利要求 54 所述的方法, 其中, 催化剂是贵金属催化剂。

61. 按权利要求 55 所述的方法, 其中, 催化剂是贵金属催化剂。

62. 按权利要求 45 ~ 52 的任何一项所述的方法, 其中, 催化剂是 Pt 或 Pt-Ru。

63. 按权利要求 53 所述的方法, 其中, 催化剂是 Pt 或 Pt-Ru。

64. 按权利要求 54 所述的方法, 其中, 催化剂是 Pt 或 Pt-Ru。

65. 按权利要求 55 所述的方法, 其中, 催化剂是 Pt 或 Pt-Ru。

66. 按权利要求 58 所述的方法, 其中, 催化剂是 Pt 或 Pt-Ru。

67. 按权利要求 45 ~ 52 的任何一项所述的方法, 其中, 多孔性电子传导性材料是碳系多孔性电子传导性材料。

68. 按权利要求 53 所述的方法, 其中, 多孔性电子传导性材料是碳系多孔性电子传导性材料。

69. 按权利要求 54 所述的方法, 其中, 多孔性电子传导性材料是碳系多孔性电子传导性材料。

70. 按权利要求 55 所述的方法, 其中, 多孔性电子传导性材料是碳系多孔性电子传导性材料。

71. 按权利要求 58 所述的方法, 其中, 多孔性电子传导性材料是碳系多孔性电子传导性材料。

72. 按权利要求 62 所述的方法, 其中, 多孔性电子传导性材料是碳系多孔性电子传导性材料。

73. 按权利要求 67 所述的方法, 其中, 碳系多孔性电子传导性材料选自炭黑、乙炔炭黑、石墨、碳纤维、碳纳米管、富勒烯、活性碳及玻璃碳。

74. 按权利要求 52 所述的方法, 其中, 细孔的平均孔径是 $10\mu\text{m}$ 或 $10\mu\text{m}$ 以下。

75. 按权利要求 53 所述的方法, 其中, 细孔的平均孔径是 $10\mu\text{m}$ 或 $10\mu\text{m}$

以下。

76. 按权利要求 54 所述的方法,其中,细孔的平均孔径是 $10\mu\text{m}$ 或 $10\mu\text{m}$ 以下。

77. 按权利要求 55 所述的方法,其中,细孔的平均孔径是 $10\mu\text{m}$ 或 $10\mu\text{m}$ 以下。

78. 按权利要求 58 所述的方法,其中,细孔的平均孔径是 $10\mu\text{m}$ 或 $10\mu\text{m}$ 以下。

79. 按权利要求 62 所述的方法,其中,细孔的平均孔径是 $10\mu\text{m}$ 或 $10\mu\text{m}$ 以下。

80. 按权利要求 67 所述的方法,其中,细孔的平均孔径是 $10\mu\text{m}$ 或 $10\mu\text{m}$ 以下。

81. 按权利要求 73 所述的方法,其中,细孔的平均孔径是 $10\mu\text{m}$ 或 $10\mu\text{m}$ 以下。

82. 按权利要求 45 ~ 52 的任何一项所述的方法,其中,质子传导性物质,经电池发电操作不从材料表面或其附近流出。

83. 按权利要求 82 所述的方法,其中,质子传导性物质经电池发电操作不从细孔内流出。

84. 按权利要求 53 所述的方法,其中,质子传导性物质,经电池发电操作不从材料表面或其附近流出。

85. 按权利要求 84 所述的方法,其中,质子传导性物质经电池发电操作不从细孔内流出。

86. 按权利要求 54 所述的方法,其中,质子传导性物质,经电池发电操作不从材料表面或其附近流出。

87. 按权利要求 86 所述的方法,其中,质子传导性物质经电池发电操作不从细孔内流出。

88. 按权利要求 55 所述的方法,其中,质子传导性物质,经电池发电操作不从材料表面或其附近流出。

89. 按权利要求 88 所述的方法,其中,质子传导性物质经电池发电操作不从细孔内流出。

90. 按权利要求 58 所述的方法,其中,质子传导性物质,经电池发电操作不从材料表面或其附近流出。

91. 按权利要求 90 所述的方法, 其中, 质子传导性物质经电池发电操作不从细孔内流出。

92. 按权利要求 62 所述的方法, 其中, 质子传导性物质, 经电池发电操作不从材料表面或其附近流出。

93. 按权利要求 92 所述的方法, 其中, 质子传导性物质经电池发电操作不从细孔内流出。

94. 按权利要求 67 所述的方法, 其中, 质子传导性物质, 经电池发电操作不从材料表面或其附近流出。

95. 按权利要求 94 所述的方法, 其中, 质子传导性物质经电池发电操作不从细孔内流出。

96. 按权利要求 73 所述的方法, 其中, 质子传导性物质, 经电池发电操作不从材料表面或其附近流出。

97. 按权利要求 96 所述的方法, 其中, 质子传导性物质经电池发电操作不从细孔内流出。

98. 按权利要求 74 所述的方法, 其中, 质子传导性物质, 经电池发电操作不从材料表面或其附近流出。

99. 按权利要求 98 所述的方法, 其中, 质子传导性物质经电池发电操作不从细孔内流出。

100. 按权利要求 45~52 的任何一项所述的方法, 其中, 质子传导性物质的一端与表面利用化学键进行结合。

101. 按权利要求 53 所述的方法, 其中, 质子传导性物质的一端与表面利用化学键进行结合。

102. 按权利要求 54 所述的方法, 其中, 质子传导性物质的一端与表面利用化学键进行结合。

103. 按权利要求 55 所述的方法, 其中, 质子传导性物质的一端与表面利用化学键进行结合。

104. 按权利要求 58 所述的方法, 其中, 质子传导性物质的一端与表面利用化学键进行结合。

105. 按权利要求 62 所述的方法, 其中, 质子传导性物质的一端与表面利用化学键进行结合。

106. 按权利要求 67 所述的方法, 其中, 质子传导性物质的一端与表面

利用化学键进行结合。

107. 按权利要求 73 所述的方法, 其中, 质子传导性物质的一端与表面利用化学键进行结合。

108. 按权利要求 74 所述的方法, 其中, 质子传导性物质的一端与表面利用化学键进行结合。

109. 按权利要求 82 所述的方法, 其中, 质子传导性物质的一端与表面利用化学键进行结合。

110. 按权利要求 45 ~ 52 的任何一项所述的方法, 其中, 质子传导性物质具有磺酸基($-\text{SO}_3\text{H}$)、磷酸基或羧基。

111. 按权利要求 53 所述的方法, 其中, 质子传导性物质具有磺酸基($-\text{SO}_3\text{H}$)、磷酸基或羧基。

112. 按权利要求 54 所述的方法, 其中, 质子传导性物质具有磺酸基($-\text{SO}_3\text{H}$)、磷酸基或羧基。

113. 按权利要求 55 所述的方法, 其中, 质子传导性物质具有磺酸基($-\text{SO}_3\text{H}$)、磷酸基或羧基。

114. 按权利要求 58 所述的方法, 其中, 质子传导性物质具有磺酸基($-\text{SO}_3\text{H}$)、磷酸基或羧基。

115. 按权利要求 62 所述的方法, 其中, 质子传导性物质具有磺酸基($-\text{SO}_3\text{H}$)、磷酸基或羧基。

116. 按权利要求 67 所述的方法, 其中, 质子传导性物质具有磺酸基($-\text{SO}_3\text{H}$)、磷酸基或羧基。

117. 按权利要求 73 所述的方法, 其中, 质子传导性物质具有磺酸基($-\text{SO}_3\text{H}$)、磷酸基或羧基。

118. 按权利要求 74 所述的方法, 其中, 质子传导性物质具有磺酸基($-\text{SO}_3\text{H}$)、磷酸基或羧基。

119. 按权利要求 82 所述的方法, 其中, 质子传导性物质具有磺酸基($-\text{SO}_3\text{H}$)、磷酸基或羧基。

120. 按权利要求 100 所述的方法, 其中, 质子传导性物质具有磺酸基($-\text{SO}_3\text{H}$)、磷酸基或羧基。

121. 按权利要求 45 ~ 52 的任何一项所述的方法, 其中, 质子传导性物质是具有磺酸基($-\text{SO}_3\text{H}$)、磷酸基或羧基的质子传导性聚合物。

122. 按权利要求 53 所述的方法, 其中, 质子传导性物质是具有磺酸基(-SO₃H)、磷酸基或羧基的质子传导性聚合物。

123. 按权利要求 54 所述的方法, 其中, 质子传导性物质是具有磺酸基(-SO₃H)、磷酸基或羧基的质子传导性聚合物。

124. 按权利要求 55 所述的方法, 其中, 质子传导性物质是具有磺酸基(-SO₃H)、磷酸基或羧基的质子传导性聚合物。

125. 按权利要求 58 所述的方法, 其中, 质子传导性物质是具有磺酸基(-SO₃H)、磷酸基或羧基的质子传导性聚合物。

126. 按权利要求 62 所述的方法, 其中, 质子传导性物质是具有磺酸基(-SO₃H)、磷酸基或羧基的质子传导性聚合物。

127. 按权利要求 67 所述的方法, 其中, 质子传导性物质是具有磺酸基(-SO₃H)、磷酸基或羧基的质子传导性聚合物。

128. 按权利要求 73 所述的方法, 其中, 质子传导性物质是具有磺酸基(-SO₃H)、磷酸基或羧基的质子传导性聚合物。

129. 按权利要求 74 所述的方法, 其中, 质子传导性物质是具有磺酸基(-SO₃H)、磷酸基或羧基的质子传导性聚合物。

130. 按权利要求 82 所述的方法, 其中, 质子传导性物质是具有磺酸基(-SO₃H)、磷酸基或羧基的质子传导性聚合物。

131. 按权利要求 100 所述的方法, 其中, 质子传导性物质是具有磺酸基(-SO₃H)、磷酸基或羧基的质子传导性聚合物。

132. 按权利要求 110 所述的方法, 其中, 质子传导性物质是具有磺酸基(-SO₃H)、磷酸基或羧基的质子传导性聚合物。

133. 按权利要求 45~52 的任何一项所述的方法, 其中, 质子传导性物质有疏水性部位, 该物质利用其疏水性部位与表面进行疏水吸附。

134. 按权利要求 53 所述的方法, 其中, 质子传导性物质有疏水性部位, 该物质利用其疏水性部位与表面进行疏水吸附。

135. 按权利要求 54 所述的方法, 其中, 质子传导性物质有疏水性部位, 该物质利用其疏水性部位与表面进行疏水吸附。

136. 按权利要求 55 所述的方法, 其中, 质子传导性物质有疏水性部位, 该物质利用其疏水性部位与表面进行疏水吸附。

137. 按权利要求 58 所述的方法, 其中, 质子传导性物质有疏水性部位,

该物质利用其疏水性部位与表面进行疏水吸附。

138. 按权利要求 62 所述的方法, 其中, 质子传导性物质有疏水性部位, 该物质利用其疏水性部位与表面进行疏水吸附。

139. 按权利要求 67 所述的方法, 其中, 质子传导性物质有疏水性部位, 该物质利用其疏水性部位与表面进行疏水吸附。

140. 按权利要求 73 所述的方法, 其中, 质子传导性物质有疏水性部位, 该物质利用其疏水性部位与表面进行疏水吸附。

141. 按权利要求 74 所述的方法, 其中, 质子传导性物质有疏水性部位, 该物质利用其疏水性部位与表面进行疏水吸附。

142. 按权利要求 82 所述的方法, 其中, 质子传导性物质有疏水性部位, 该物质利用其疏水性部位与表面进行疏水吸附。

143. 按权利要求 100 所述的方法, 其中, 质子传导性物质有疏水性部位, 该物质利用其疏水性部位与表面进行疏水吸附。

144. 按权利要求 110 所述的方法, 其中, 质子传导性物质有疏水性部位, 该物质利用其疏水性部位与表面进行疏水吸附。

145. 按权利要求 121 所述的方法, 其中, 质子传导性物质有疏水性部位, 该物质利用其疏水性部位与表面进行疏水吸附。

146. 按权利要求 45 ~ 52 的任何一项所述的方法, 其中, 质子传导性物质是质子传导性聚合物, 该聚合物有疏水性部位, 该聚合物利用其疏水性部位与表面进行疏水吸附。

147. 按权利要求 53 所述的方法, 其中, 质子传导性物质是质子传导性聚合物, 该聚合物有疏水性部位, 该聚合物利用其疏水性部位与表面进行疏水吸附。

148. 按权利要求 54 所述的方法, 其中, 质子传导性物质是质子传导性聚合物, 该聚合物有疏水性部位, 该聚合物利用其疏水性部位与表面进行疏水吸附。

149. 按权利要求 55 所述的方法, 其中, 质子传导性物质是质子传导性聚合物, 该聚合物有疏水性部位, 该聚合物利用其疏水性部位与表面进行疏水吸附。

150. 按权利要求 58 所述的方法, 其中, 质子传导性物质是质子传导性聚合物, 该聚合物有疏水性部位, 该聚合物利用其疏水性部位与表面进行

疏水吸附。

151. 按权利要求 62 所述的方法, 其中, 质子传导性物质是质子传导性聚合物, 该聚合物有疏水性部位, 该聚合物利用其疏水性部位与表面进行疏水吸附。

152. 按权利要求 67 所述的方法, 其中, 质子传导性物质是质子传导性聚合物, 该聚合物有疏水性部位, 该聚合物利用其疏水性部位与表面进行疏水吸附。

153. 按权利要求 73 所述的方法, 其中, 质子传导性物质是质子传导性聚合物, 该聚合物有疏水性部位, 该聚合物利用其疏水性部位与表面进行疏水吸附。

154. 按权利要求 74 所述的方法, 其中, 质子传导性物质是质子传导性聚合物, 该聚合物有疏水性部位, 该聚合物利用其疏水性部位与表面进行疏水吸附。

155. 按权利要求 82 所述的方法, 其中, 质子传导性物质是质子传导性聚合物, 该聚合物有疏水性部位, 该聚合物利用其疏水性部位与表面进行疏水吸附。

156. 按权利要求 100 所述的方法, 其中, 质子传导性物质是质子传导性聚合物, 该聚合物有疏水性部位, 该聚合物利用其疏水性部位与表面进行疏水吸附。

157. 按权利要求 110 所述的方法, 其中, 质子传导性物质是质子传导性聚合物, 该聚合物有疏水性部位, 该聚合物利用其疏水性部位与表面进行疏水吸附。

158. 按权利要求 121 所述的方法, 其中, 质子传导性物质是质子传导性聚合物, 该聚合物有疏水性部位, 该聚合物利用其疏水性部位与表面进行疏水吸附。

159. 按权利要求 133 所述的方法, 其中, 质子传导性物质是质子传导性聚合物, 该聚合物有疏水性部位, 该聚合物利用其疏水性部位与表面进行疏水吸附。

160. 一种燃料电池的制造方法, 其中, 具有将权利要求 45~159 的任何一项所述的方法制得的燃料电池用电极作为阴极和/或阳极, 配置该阴极和/或阳极使之夹持电解质的工序。

161. 按权利要求 45~52 的任何一项所述的方法, 其中, 集合体是在任何一种或两种燃料电池用电极的上形成的催化剂层。

162. 按权利要求 53 所述的方法, 其中, 集合体是在任何一个或两个燃料电池用电极上形成的催化剂层。

163. 按权利要求 54 所述的方法, 其中, 集合体是在任何一个或两个燃料电池用电极上形成的催化剂层。

164. 按权利要求 55 所述的方法, 其中, 集合体是在任何一个或两个燃料电池用电极上形成的催化剂层。

165. 按权利要求 58 所述的方法, 其中, 集合体是在任何一个或两个燃料电池用电极上形成的催化剂层。

166. 按权利要求 62 所述的方法, 其中, 集合体是在任何一个或两个燃料电池用电极上形成的催化剂层。

167. 按权利要求 67 所述的方法, 其中, 集合体是在任何一个或两个燃料电池用电极上形成的催化剂层。

168. 按权利要求 73 所述的方法, 其中, 集合体是在任何一个或两个燃料电池用电极上形成的催化剂层。

169. 按权利要求 74 所述的方法, 其中, 集合体是在任何一个或两个燃料电池用电极上形成的催化剂层。

170. 按权利要求 82 所述的方法, 其中, 集合体是在任何一个或两个燃料电池用电极上形成的催化剂层。

171. 按权利要求 100 所述的方法, 其中, 集合体是在任何一个或两个燃料电池用电极上形成的催化剂层。

172. 按权利要求 110 所述的方法, 其中, 集合体是在任何一个或两个燃料电池用电极上形成的催化剂层。

173. 按权利要求 121 所述的方法, 其中, 集合体是在任何一个或两个燃料电池用电极上形成的催化剂层。

174. 按权利要求 133 所述的方法, 其中, 集合体是在任何一个或两个燃料电池用电极上形成的催化剂层。

175. 按权利要求 146 所述的方法, 其中, 集合体是在任何一个或两个燃料电池用电极上形成的催化剂层。

176. 按权利要求 160 所述的方法, 其中, 集合体是在任何一个或两个燃料电池用电极上形成的催化剂层。

燃料电池用电极及使用该电极的 燃料电池，与这些的制造方法

技术领域

本发明涉及一般燃料电池用电极例如固体高分子型燃料电池用电极，使用该电极的燃料电池例如固体高分子型燃料电池，与这些的制造方法。

技术背景

在考虑环境、能量问题的基础上，期望能量变换效率高， NO_x 或 SO_x 等排出量少的燃料电池实用化。尤其是固体高分子型燃料电池 (PEFC, Polymer Electrolyte Fuel Cell) 具有低温工作、高输出密度、发电反应中只生成水这类优异的特性。另外，期望直接使用移动性好的甲醇作为燃料的直接型甲醇燃料电池 (DMFC, Direct Methanol Polymer Fuel Cell) 实用化。

在这些燃料电池中，希望解决起因于下述电极反应的性能降低。

阳极： $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$;

阴极： $1/2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$;

总反应： $\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ 。

该问题估计可以通过将可同时进行反应物质(例如 H_2 及 O_2 等)、质子(H^+)及电子(e^-)授受的三相界面有效地配置成电极加以解决。

燃料电池的构成，一般配置阳极及阴极等各电极，使电解质形成蜂窝夹层结构，根据需要各电极有电极催化剂层。作为该电极催化剂层的制法，可以使用把负载了催化剂的炭黑及 Nafion (注册商标) 等质子传导性聚合物的混合液直接涂布在电解质上的方法(例如，参照 M.S.Wilson 等，J. Electrochem. Soc. 139 (2) (1992) 28 ~ 30)。然而，这种方法只是负载到炭黑上的催化剂的一部分被三相界面利用，没有充分发挥依赖于催化剂量性能。

另外，作为有效地配置上述三相界面的手段，例如可考虑增加电极反应的催化剂导入量。然而，催化剂一般使用 Pt 等贵金属，催化剂量增加将导致成本明显增加的问题。

此外，特开 2002-100374 号公报公开了抑制催化剂量，有效地配置在三相界面的方法。该方法公开了在炭粒子表面备有阳离子交换树脂与催化剂，该催化剂在阳离子交换树脂与炭粒子表面相接的部位附近(位置 X)配置催化剂。即，特开 2002-100374 号公报公开的方法是通过在位置 X 配置少量抑制的催化剂，有效提供三相界面的方法。然而，该方法催化剂负载位置依赖于聚合物配置位置，不能有效任意地配置两相。因此，该方法虽然有助于控制催化剂导入量，但不能更有效地控制催化剂层结构。

发明内容

因此，本发明的目的在于提供一种将三相界面有效地配置在电极上，有高燃料电池特性的燃料电池用电极，例如固体高分子型燃料电池用电极。

另外，除上述目的外，本发明的目的在于提供有该燃料电池电极的燃料电池，例如固体高分子型燃料电池。

此外，除上述目的外，本发明又一目的在于提供上述燃料电池用电极及有该电极的燃料电池的制造方法。

本发明者们潜心研究的结果，发现了以下的方法。即，如上所述，在炭黑等导电性材料上负载催化剂，在炭黑的纳米级~微米级的一次细孔内也配置催化剂。然后，在制得的负载催化剂的炭黑的表面(包括一次细孔的表面)配置含质子传导性单体的质子传导性物质前体，然后使该前体(含单体)结合或聚合，制成质子传导性物质，例如质子传导性聚合物。这样通过使经由单体等制得的质子传导性物质，例如使质子传导性聚合物与催化剂配置在一次细孔内，可以使三相界面配置在一次细孔内(换言之“微米化”)。通过使具有形成了微米化的三相界面的一次粒子或二次粒子或这些的集合体成为燃料电池用电极，可以提供有更高特性的燃料电池用电极及燃料电池。

具体地，本发明者发现了以下的发明。

<1> 一种燃料电池用电极，其是在负载了催化剂的多孔性电子传导性材料的表面或其附近配置质子传导性物质而构成的燃料电池用电极，所述表面包括细孔表面，其特征在于，前述质子传导性物质是通过质子传导性物质前体、质子传导性单体或这些的等价物在表面或其附近结合或聚合而制得。

<2> 上述<1>中的催化剂是贵金属催化剂，催化剂优选含有铂族的催化剂。

<3> 上述<1>或<2>中催化剂是 Pt 或 Pt-Ru。

<4> 上述<1>~<3>的任何一项中,多孔性电子传导性材料是碳系多孔性电子传导性材料。

<5> 上述<4>中,碳系多孔性电子传导性材料选自炭黑、乙炔炭黑、石墨、碳纤维、碳纳米管、富勒烯、活性碳及玻璃碳。

<6> 上述<1>~<5>的任何一项中,细孔的平均孔径是 $10\mu\text{m}$ 或 $10\mu\text{m}$ 以下,优选 $1\text{nm} \sim 1\mu\text{m}$,更优选是 $1\text{nm} \sim 100\text{nm}$ 。

<7> 上述<1>~<6>的任何一项中,质子传导性物质,经电池发电操作不从材料表面或其附近,尤其是不从细孔内流出。例如,质子传导性物质,不通过水从材料表面或该表面附近,尤其不从细孔内流出。

<8> 上述<1>~<7>的任何一项中,质子传导性物质利用化学键使该物质的一端与表面结合。

<9> 上述<1>~<8>的任何一项中,质子传导性物质具有磺酸基($-\text{SO}_3\text{H}$)、磷酸基或羧基。

<10> 上述<1>~<9>的任何一项中,质子传导性物质是具有磺酸基($-\text{SO}_3\text{H}$)、磷酸基或羧基的质子传导性聚合物。

<11> 上述<1>~<10>的任何一项中,质子传导性物质具有疏水性部位,该物质利用其疏水性部位与表面进行疏水吸附。

<12> 上述<11>中,质子传导性物质是质子传导性聚合物,该聚合物有疏水性部位,该聚合物利用其疏水性部位与表面进行疏水吸附。

<13> 有上述<1>~<12>任何一项的燃料电池用电极的燃料电池。

<14> 有上述<1>~<12>任何一项的燃料电池用电极的固体高分子型燃料电池。

<15> 有上述<1>~<12>任何一项的燃料电池用电极的直接型甲醇固体高分子型燃料电池。

<16> 一种燃料电池用电极,其是在负载催化剂的多孔性电子传导性材料的表面或其附近配置质子传导性聚合物而形成的燃料电池用电极,所述表面包括细孔,其特征不在于,前述质子传导性聚合物为通过在表面或其附近使质子传导性单体或其等价物聚合而制得。

<17> 上述<16>中的催化剂是贵金属催化剂,催化剂优选含有铂族的催化剂。

<18> 上述<16>或<17>中的催化剂是 Pt 或 Pt-Ru。

<19> 上述<16>~<18>的任何一项中,优选多孔性电子传导性材料是碳系多孔性电子传导性材料。

<20> 上述<19>中的碳系多孔性电子传导性材料选自炭黑、乙炔炭黑、石墨、碳纤维(カーボンファイバー)、碳纳米管(カーボンナノチューブ)、富勒烯、活性碳及玻璃碳(ガラスカーボン)。

<21> 上述<16>~<20>任何一项中,细孔的平均孔径为 10 μ m 或 10 μ m 以下,优选 1nm~1 μ m,更优选是 1nm~100nm。

<22> 上述<16>~<21>任何一项中,质子传导性聚合物通过电池发电操作,不从材料表面或其附近流出,尤其是不从细孔内流出。

<23> 上述<16>~<22>任何一项中,质子传导性聚合物利用化学键使该聚合物的一端与表面结合。

<24> 上述<16>~<23>的任何一项中,质子传导性聚合物具有疏水性部位,该聚合物利用其疏水性部位与表面进行疏水吸附。

<25> 具有上述<16>~<24>任何一项的燃料电池用电极的燃料电池。

<26> 具有上述<16>~<24>任何一项的燃料电池用电极的固体高分子型燃料电池。

<27> 具有上述<16>~<24>任何一项的燃料电池用电极的直接型甲醇固体高分子型燃料电池。

<28> 一种燃料电池用电极,其采用不同的顺序进行制造: a)在多孔性电子传导性材料上负载催化剂的工序; b)在多孔性电子传导性材料的表面或其附近形成质子传导性物质的工序,所述表面包括细孔表面; c)把多孔性电子传导性材料制成集合体的工序。

<29> 一种燃料电池用电极的制造方法,其中有: a)在多孔性电子传导性材料上负载催化剂的工序; 然后, b)在多孔性电子传导性材料的表面或其附近形成质子传导性物质的工序,所述表面包括细孔表面; 进而, c)将制得的多孔性电子传导性材料制成集合体的工序。

<30> 一种燃料电池用电极的制造方法,其中有: a)在多孔性电子传导性材料上负载催化剂的工序; 然后, c)将制得的多孔性电子传导性材料制成集合体的工序; 进而, b)在制得的多孔性电子传导性材料的表面或其附近形成质子传导性物质的工序,所述表面包括细孔表面。

<31> 一种燃料电池用电极的制造方法,其中有: b)在多孔性电子传导性材

料的表面或其附近形成质子传导性物质的工序，所述表面包括细孔表面；然后，a)在制得的多孔性电子传导性材料上负载催化剂的工序；进而，c)将制得的多孔性电子传导性材料制成集合体的工序。

<32> 一种燃料电池用电极的制造方法，其中有：b)在多孔性电子传导性材料的表面或其附近形成质子传导性物质的工序，所述表面包括细孔表面；然后，c)将制得的多孔性电子传导性材料制成集合体的工序；进而，a)在制得的多孔性电子传导性材料上负载催化剂的工序。

<33> 一种燃料电池用电极的制造方法，其中有：c)将多孔性电子传导性材料制成集合体的工序；然后，a)在作为该集合体一部分的多孔性电子传导性材料上负载催化剂的工序；进而，b)在多孔性电子传导性材料的表面或其附近形成质子传导性物质工序，所述表面包括细孔表面。

<34> 一种燃料电池用电极的制造方法，其中有：c)将多孔性电子传导性材料制成集合体的工序；然后，b)在作为该集合体一部分的多孔性电子传导性材料的表面或其附近形成质子传导性物质的工序，所述表面包括细孔表面；进而，a)在多孔性电子传导性材料上负载催化剂工序。

<35> 上述<28>~<34>任何一项中，b)工序优选有对多孔性电子传导性材料的表面进行改性的改性工序。

<36> 上述<28>~<35>中，改性工序优选设在所述的在表面或其附近配置质子传导性物质的前面，所述表面包括细孔表面。

<37> 上述<28>~<36>中，形成质子传导性物质的工序，优选通过向多孔性电子传导性材料中导入羟甲基，使该羟甲基与质子传导性物质前体反应，形成质子传导性物质。

<38> 上述<28>~<37>中，催化剂优选是贵金属催化剂，催化剂优选含有铂族的催化剂。

<39> 上述<28>~<38>中，催化剂优选是Pt或Pt-Ru。

<40> 上述<28>~<39>任何一项中，多孔性电子传导性材料优选是碳系多孔性电子传导性材料。

<41> 上述<28>~<40>中，碳系多孔性电子传导性材料优选选自炭黑、乙炔炭黑、石墨、碳纤维、碳纳米管、富勒烯、活性碳、及玻璃碳。

<42> 上述<28>~<41>中，细孔的平均孔径优选为 $10\mu\text{m}$ 或 $10\mu\text{m}$ 以下，优选 $1\text{nm}\sim 1\mu\text{m}$ ，更优选 $1\text{nm}\sim 100\text{nm}$ 。

<43> 上述<28>~<42>任何一项中,质子传导性物质,经电池发电操作不从材料表面或其附近流出,尤其是不从细孔内流出。例如,质子传导性物质,优选不通过水从材料表面或其附近流出,尤其是不从细孔内流出。

<44> 上述<28>~<43>任何一项中,质子传导性物质优选利用化学键使该物质的一端与表面键合。

<45> 上述<28>~<44>的任何一项中,质子传导性物质优选具有磺酸基(-SO₃H)、磷酸基或羧基。

<46> 上述<28>~<45>任何一项中,质子传导性物质优选是具有磺酸基(-SO₃H)、磷酸基或羧基的质子传导性聚合物。

<47> 上述<28>~<46>任何一项中,质子传导性物质优选有疏水部位、该物质利用其疏水部位与表面进行疏水吸附。

<48> 上述<28>~<47>任何一项中,质子传导性物质优选是质子传导性聚合物,该聚合物有疏水性部位,该聚合物利用其疏水性部位与表面进行疏水吸附。

<49> 一种燃料电池的制造方法,其中具有:把通过上述<28>~<48>任何一项的任何一种方法制得的燃料电池用电极作为阳极和/或阴极,配置该阳极和/或阴极使之夹持电解质的工序。

<50> 上述<28>~<49>任何一项中,集合体优选是在任何一个或两个燃料电池用电极(one or both of the electrodes for fuel cell)上所形成的催化剂层。

<51> 一种燃料电池用电极的制造方法,其采用不同的顺序进行制造: a)在多孔性电子传导性材料上负载催化剂的工序; b)在多孔性电子传导性材料的表面或其附近,质子传导性单体聚合形成质子传导性聚合物的工序,所述表面包括细孔表面; c)将多孔性电子传导性材料制成集合体的工序。

<52> 一种燃料电池用电极的制造方法,其中有: a)在多孔性电子传导性材料上负载催化剂的工序;然后, b)在多孔性电子传导性材料的表面或其附近,质子传导性单体聚合形成质子传导性聚合物的工序,所述表面包括细孔表面;进而, c)将制得的多孔性电子传导性材料制成集合体工序。

<53> 一种燃料电池用电极的制造方法,其中有: a)在多孔性电子传导性材料上负载催化剂的工序;然后, c)将制得的多孔性电子传导性材料制成集合体的工序;进而, b)在制得的多孔性电子传导性材料的表面或其附近,质子传导性单体聚合形成质子传导性聚合物工序,所述表面包括细孔表面。

<54> 一种燃料电池用电极的制造方法，其中有：b)在多孔性电子传导性材料的表面或其附近，质子传导性单体聚合形成质子传导性聚合物的工序，所述表面包括细孔表面；然后，a)在制得的多孔性电子传导性材料上负载催化剂的工序，进而c)将制得的多孔性电子传导性材料制成集合体的工序。

<55> 一种燃料电池用电极的制造方法，其中有：b)在多孔性电子传导性材料的表面或其附近，质子传导性单体聚合形成质子传导性聚合物的工序，所述表面包括细孔表面；然后，c)将制得的多孔性电子传导性材料制成集合体的工序，进而，a)在制得的多孔性电子传导性材料上负载催化剂的工序。

<56> 一种燃料电池用电极的制造方法，其中有：c)将多孔性电子传导性材料制成集合体的工序；然后，a)在作为该集合体一部分的多孔性电子传导性材料上负载催化剂的工序；进而，b)在多孔性电子传导性材料的表面或其附近，质子传导性单体聚合形成质子传导性聚合物工序，所述表面包括细孔表面。

<57> 一种燃料电池用电极的制造方法，其中有：c)将多孔性电子传导性材料制成集合体的工序；然后，b)在作为该集体一部分的多孔性电子传导性材料的表面或其附近，质子传导性单体聚合形成质子传导性聚合物的工序，所述表面包括细孔表面；进而，a)在多孔性电子传导性材料上负载催化剂工序。

<58> 上述<51>~<57>的任何一项中，b)工序优选具有对多孔性电子传导性材料的表面进行改性的改性工序。

<59> 上述<58>中，改性工序优选设在所述在表面或其附近配置质子传导性单体之前，或配置单体后形成聚合物之前，其中所述表面包括细孔表面。

<60> 一种燃料电池的制造方法，其具有采用上述<51>~<59>的任何一种方法制得的燃料电池用电极作为阳极和/或阴极，配置阳极和/或阴极使之夹持电解质的工序。

<61> 上述<51>~<60>的任何一项中，集合体优选是在任何一个或两个燃料电池用电极上形成的催化剂层。

附图说明

图 1 是表示使用炭黑作为多孔性电子传导性材料制造的燃料电池电极的模拟图。

图2是固体高分子型燃料电池的概念图。

图3是表示实施例2的MEA-1与对照1的MEA-2燃料电池的试验结果图。

图4是表示实施例3的MEA-3与对照2的MEA-4的燃料电池的试验结果(Tafel图)图。

实施方案

以下,详细地说明本发明。

本发明的燃料电池用电极,在负载催化剂的多孔性电子传导性材料的表面(含细孔表面)配置(例如被覆)质子传导性物质,例如质子传导性聚合物而制成,该质子传导性物质,例如质子传导性聚合物是使质子传导性物质前体、质子传导性单体或这些的等价物在前述的表面附近聚合制得的聚合物。

本发明的燃料电池用电极,通过使用所期望的催化剂等,阳极、阴极均适用。另外,本发明的燃料电池用电极,通过使用所期望的催化剂等,可用于各种燃料电池,例如固体高分子型燃料电池。此外,作为燃料电池的燃料没有特殊限定,可举出氢;以甲醇为代表的醇类、醚类、酮类等烃类等。使用氢作为燃料的燃料电池、使用烃类作为直接燃料的直接型燃料电池,及把烃类用氢改性的改性型燃料电池的任何一种均适用。

对本发明中使用的催化剂没有特殊限定,可使用具有所期望特性的催化剂。例如,贵金属催化剂,特别是含有铂族的催化剂体系,更具体地可以使用Pt或Pt-Ru等。此外,在使用DMFC阳极的场合,催化剂优选是Pt-Ru。

本发明使用的多孔性电子传导性材料,其导电性优选是 $100 \sim 10,000\text{S/cm}$ 。

多孔性电子传导性材料优选是碳系多孔性电子传导性材料,更优选的碳系多孔性电子传导性材料,可以举出槽法炭黑、炉法炭黑、乙炔炭黑、凯奇思(注册商标)等炭黑,石墨、碳纤维、碳纳米管、富勒烯、活性碳及玻璃碳等,但不限于这些。

多孔性电子传导性材料优选其表面积大,并具有许多三相界面的细孔。因此,多孔性电子传导性材料平均的细孔径没有特殊限定,例如,可以是 $10\mu\text{m}$ 或 $10\mu\text{m}$ 以下,优选 $1\text{nm} \sim 1\mu\text{m}$,更优选是 $1 \sim 100\text{nm}$ 。此外,作为燃

料电池用电极经常使用的炭黑的平均一次细孔径是 10 ~ 30nm, 本发明可以使用这种材料。

本发明的燃料电池用电极中具有质子传导性物质, 是通过将质子传导性物质前体、质子传导性单体或其等价物配置在上述多孔性电子传导性材料的表面(含细孔表面)附近, 进行反应制得。再者, “反应”包括各种反应, 也包括制得聚合物的各种聚合反应。

本发明中, 所谓质子传导性物质, 是指配置在多孔性电子传导性材料表面(含细孔表面)附近的, 具有磺酸基($-\text{SO}_3\text{H}$)、磷酸基或羧基的物质。质子传导性物质也包含具有上述基团的聚合物, 即质子传导性聚合物。

另外, 所谓质子传导性物质前体, 是指可形成上述“质子传导性物质”的化合物。因此, 质子传导性物质前体包含质子传导性单体或其等价物, 这些“质子传导性单体或其等价物”用语意味着质子传导性聚合物的前体。此外, 所谓质子传导性单体或其等价物, 是包含单体及与单体等价的物质的意思。所谓等价的物质意味着二聚物、三聚物等。

作为质子传导性物质前体, 可以举出具有磺酸基($-\text{SO}_3\text{H}$)、磷酸基或羧基的化合物, 以及后述的质子传导性单体。

作为具有磺酸基($-\text{SO}_3\text{H}$)、磷酸基或羧基的化合物, 可以举出亚硫酸盐(亚硫酸钠、亚硫酸钾等)等。此外, 使用炭黑等作为多孔性电子传导性材料, 使用亚硫酸盐等作为质子传导性物质前体的场合, 即在炭黑上结合 $-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ 基的场合, 可以提高该炭黑的分散性。

作为质子传导性单体, 可以是丙烯基磺酸钠(SAS)、甲基烯丙基磺酸钠(SMS)、对苯乙烯磺酸钠(SSS)、丙烯酸(AA)等; 烯丙胺、烯丙基磺酸、烯丙基膦酸、甲基烯丙基磺酸、甲基烯丙基膦酸、乙烯基磺酸、乙烯基膦酸、苯乙烯磺酸、苯乙烯膦酸、丙烯酰胺的磺酸或膦酸衍生物; 也可以是吡丙啉、甲基丙烯酸等结构中有乙烯基与磺酸、膦酸等强酸基、羧基等弱酸基, 伯、仲、叔、季胺之类的强碱基、弱碱基的单体及其酯等衍生物。还可以使用全氟磺酸等。此外, 在制成聚合物的场合, 也可以使用能形成聚环氧乙烷等有醚键的单体(例如乙二醇)等。再者, 作为单体可以使用钠盐等盐型。此时, 形成聚合物后, 也可以使这些盐变成质子型等。

另外, 当使用这些单体形成质子传导性聚合物时, 既可以只用上述单体的 1 种形成均聚物, 也可以使用 2 种以上形成共聚物。此外, 也可以使

用上述以外的单体形成共聚物。再者，当使用上述以外的单体时，使用对质子传导性不产生影响程度的这种单体是优选的。

因此，本发明的质子传导性聚合物是上述单体形成重复单元的均聚物或共聚物。再者，当为共聚物时，有时用上述单体以外的单体。

本发明的质子传导性物质，不因电池发电操作而从材料表面流出，尤其是不从细孔内流出。例如，质子传导性物质，例如质子传导性聚合物，不会因水而从材料表面，尤其是不从细孔内流出。更具体地讲，优选本发明的质子传导性物质的一端利用化学键与多孔性电子传导性材料的细孔的表面进行结合。另外，本发明的质子传导性物质有疏水性部位，且该物质利用该疏水性部位与多孔性电子传导性材料的细孔表面进行疏水吸附。在后者的情况下，作为疏水性部位没有特殊限定，可以举出有机化学中一般性的疏水性基。再者，所谓“疏水吸附”是表示周围环境为“水”或“亲水性物质”时，存在疏水基彼此之间或疏水性物质彼此之间等进行吸附倾向的用语，也称“疏水效果”，“疏溶剂效果”或“疏水结合”等。

此外，要形成本发明的质子传导性物质一端与材料表面(含细孔表面)进行结合有如下的方法。例如，使用等离子体、紫外线、电子束、 γ 射线等激发多孔性电子传导性材料，使该材料的表面(含细孔表面)生成反应开始点，通过使上述单体与该反应开始点接触制得聚合物的方法等。另外，也可以将多孔性电子传导性材料的表面改性后，使质子性传导性物质前体与该改性点进行结合。此外，还可以采用在材料表面(含细孔表面)的改性点附近配置上述单体，就地使用进行聚合反应制得聚合物的一般的聚合法后，例如使用偶联剂使制得的聚合物与多孔性电子传导性材料进行化学结合的方法。

对本发明的燃料电池用电极边参照附图边进行说明。

本发明的燃料电池用电极，可以将微米地形成的三相界面的一次粒子或二次粒子或这些的集合体制成燃料电池用电极。

图1是表示使用炭黑1作为多孔性电子传导性材料时制造的燃料电池用电极100的模拟图。图1(a)是以炭黑1为中心形成的一次粒子6的放大图。在炭黑1的细孔及表面上负载Pt催化剂3。在炭黑1的细孔及表面配置质子传导性聚合物5并使之被覆Pt催化剂3，形成一次粒子6。再者，图1中示出使用质子传导性聚合物作为质子传导性物质之一例。

图 1(b)是图 1(a)的一次粒子 6 簇化后形成二次粒子 7((b)中用虚线表示)的图。由于在一次粒子 6 的各个粒子上配置质子传导性聚合物,故在二次粒子 7 的表面及孔上也配置质子传导性聚合物。

图 1(c)是把图 1(b)的炭黑 1 的二次粒子 7 集中形成集合体 9 的图。只把集合体 9 所含的二次粒子 7 的一部分示于图 1(c)中。一般,把集合体 9 或与此相类似的形态作为燃料电池用电极使用。这样,图 1(a)的一次粒子中(微米的状态)形成三相界面,由于这些也保持在二次粒子 7 及集合体 9 中,故制得的燃料电池用电极可以有更高的特性。

本发明的燃料电池用电极,优选用于燃料电池,例如固体高分子燃料电池,最优选用于包含直接型甲醇固体高分子燃料电池或改性型甲醇固体高分子燃料电池的甲醇燃料电池。

这里,对燃料电池的构成简单地说明。

燃料电池,例如,如图 2 所示的固体高分子型燃料池 20 的概念图,有阴极 21、阳极 23 及夹在该两极中的电解质 25。

当为甲醇燃料电池时,在阳极电极侧有改性器,也可以制成改性型甲醇燃料电池。

上述本发明的燃料电池用电极可以采用如下的工序制造。

即,可以采用不同的顺序: a)在多孔性电子传导性材料上负载催化剂的工序; b)在多孔性电子传导性材料的表面附近形成质子传导性物质的工序,所述表面包括细孔; c)将多孔性电子传导性材料制成集合体的工序,制得本发明的燃料电池用电极。此外, b)工序中,当使用质子传导性单体或其等价物形成质子传导性聚合物时,可以采用以下的 b)-1)工序。即, b)-1)工序是在多孔性电子传导性材料的表面附近,质子传导性单体聚合形成质子传导性聚合物的工序,所述表面包括细孔。

更具体地讲,本发明的方法,作为其中 1 种方法提供(a→b→c): a)在多孔性电子传导性材料上负载催化剂的工序后,进行 b)在多孔性电子传导性材料的表面附近形成质子传导性物质的工序,所述表面包括细孔;进而, c)将制得的多孔性电子传导性材料制成集合体的工序。

本发明的方法,作为第 2 方案 (a→c→b) 提供: a)在多孔性电子传导性材料上负载催化剂的工序后,进行 c)将制得的多孔性电子传导性材料制成集合体的工序;进而, b)在制得的多孔性电子传导性材料的表面附近,形成

质子传导性物质的工序，所述表面包括细孔。

本发明的方法，作为第3方案 (b→a→c) 提供：b)在多孔性电子传导性材料的表面附近，形成质子传导性物质的工序后，所述表面包括细孔，经过 a)在制得的多孔性电子传导性材料上负载催化剂的工序；c)将制得的多孔性电子传导性材料制成集合体的工序。

本发明的方法，作为第4方案 (b→c→a) 提供：b)在多孔性电子传导性材料的表面附近，形成质子传导性物质后，所述表面包括细孔；经过 c)将制得的多孔性电子传导性材料制成集合体的工序；a)在制得的多孔性电子传导性材料上负载催化剂的工序。

本发明的方法，作为第5方案 (c→a→b) 提供：c)将多孔性电子传导性材料制成集合体的工序后，经过 a)在作为该集合体一部分的多孔性电子传导性材料上负载催化剂的工序；b)在多孔性电子传导性材料的表面附近，形成质子传导性物质的工序，所述表面包括细孔。

本发明的方法，作为第6方案 (c→b→a) 提供：c)将多孔性电子传导性材料制成集合体的工序后，经过 b)在作为该集合体一部分的多孔性电子传导性材料的表面附近形成质子传导性物质的工序，所述表面包括细孔，a)在多孔性电子传导性材料上负载催化剂的工序。

再者，在第1方案～第6方案中，可以采用 b)-1) 工序。

另外，上述 b)工序优选具有对多孔性电子传导性材料的表面进行改性的改性工序。改性工序可以设置在所述在表面附近配置质子传导性物质之前，其中所述表面包括细孔。此外，当采用 b)-1)工序进行上述 b)工序时，改性工序也可以在含细孔的表面附近配置质子传导性单体之前设置，或在配置单体后形成聚合物之前设置。利用该改性工序，多孔性电子传导性材料的表面与质子传导性物质，例如质子传导性聚合物可以利用化学键进行结合或促进结合。另外，利用改性工序可以促进多孔性电子传导性材料表面与质子传导性物质，例如质子传导性聚合物进行疏水吸附。

更具体地讲，当多孔性电子传导性材料为炭黑时，改性工序可以举出在该炭黑表面导入羟甲基的工序。

作为改性工序的导入羟甲基的工序后，通过使该羟甲基(-CH₂OH)与适当的质子传导性物质前体反应，可以形成有-SO₃H基的质子传导性物质。更具体地讲，通过使用亚硫酸钠作为质子传导性前体，可以形成有-CH₂SO₃H

的物质作为质子传导性物质。另外,使用质子传导性单体丙烯酰胺叔丁基磺酸(ATBS, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{H}$)作为质子传导性物质前体,可以形成作为质子传导性聚合物的聚丙烯酰胺叔丁基磺酸(PATBS)作为质子传导性物质。

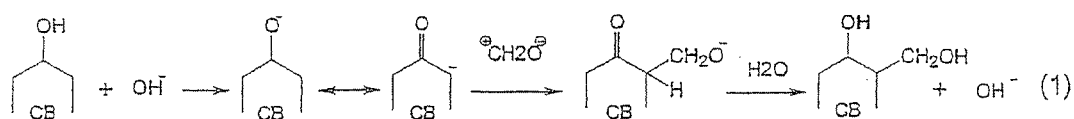
实施例

根据实施例更详细地说明本发明,但本发明不限于本实施例。

实施例 1

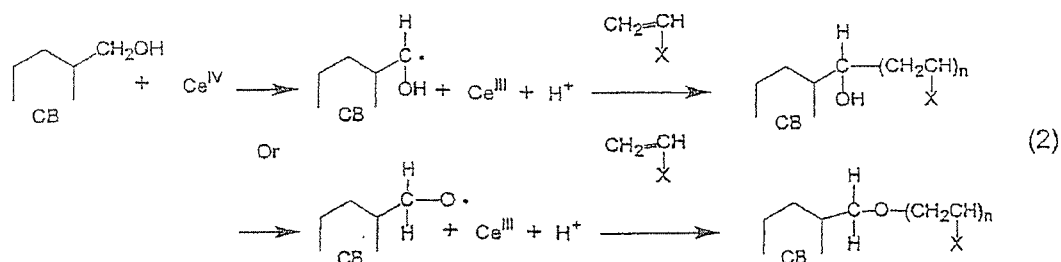
使用炭黑(XC-72(Cabot 公司制)作为多孔性电子传导性材料。此外,实际上使用的是炭黑上负载 Pt 状态的市场销售的负载 20 wt % Pt 的炭黑(XC-72(E-TEK 公司制)。

在负载 20 重量 % Pt 的炭黑上采用以下的步骤(1)导入羟甲基。



详细地讲,根据藤木等的方法(藤木一浩等,日本ゴム协会志,64(6)(1991)378-385),利用亲电子取代反应,向炭黑表面进行导入羟甲基($-\text{CH}_2-\text{OH}$)。加入载 Pt 炭黑、甲醛水溶液及氢氧化钠,边搅拌边在 70℃ 反应 24 小时。反应后过滤制得的物质(炭黑),在 100℃ 干燥,得到导入羟甲基物 A-1。

然后,采用以下的步骤(2),以羟甲基导入物 A-1 的羟甲基为基础进行质子传导性聚合物的氧化还原聚合。作为质子传导性单体,使用丙烯酰胺叔丁基磺酸(ATBS)经甲醇重结晶的结晶物。再者,以 ATBS 为重复单元的质子传导性聚合物 PATBS(聚丙烯酰胺叔丁基磺酸)具有高反应性、高磺酸基密度(4.46 mmol/g)。



详细地讲, 按照 Tsubokawa 等(N.Tsubokawa et al., J. Macromol. Sci-Chem. A,25(9)(1988)1159-1171)的方法, 在 Ce(IV)存在下, 通过氧化还原聚合, 进行聚合物接枝聚合。或在梨形烧瓶中加入羟甲基导入物 A-1 及 0.5 mol/L ATBS 单体水溶液, 再加入 0.2 mol/L Ce^{4+} 溶液, 边搅拌边在 30℃ 进行聚合。反应后, 真空干燥, 通过羟甲基使 PATBS 结合在负载了 Pt 的炭黑上, 得到结合了 PATBS 的载 Pt 炭黑 B-1。此外, 对结合了 PATBS 的载 Pt 炭黑 B-1 进行 24 小时索氏萃取, 通过除去非接枝性聚合物进行分离。

由元素分析及 FT-IR 测定的结果, 可以确认结合 PATBS 的载 Pt 炭黑 B-1, PATBS 已发生聚合。另外, 通过循环伏安分析法测定, 确认 Pt 活性得到保持。

实施例 2

使用载 49.1 重量% Pt 的凯奇思炭黑(田中贵金属公司制 Pt 在 Ketjen Black EC, Lot No. 102-0291 上负载 49.1 重量%, 以下称“TEC10E50E”), 作为多孔性电子传导性材料采用与实施例 1 大致同样的方法, 在该 TEC10E50E 上导入羟甲基, 制得导入了羟甲基的 TEC10E50E(A-2)。

把蒸馏水添加到导入了羟甲基的 TEC10E50E A-2 中进行搅拌, 再添加 PTFE 分散液(聚四氟乙烯, 60 重量%分散在水中, Aldrich 公司制)进行搅拌, 制得糊状物 D-1。采用网版印刷法把该糊状物 D-1 印刷在复写纸(东レ制)上, 干燥后制得设有催化剂前体 E-1 的电极前体 F-1。

在电极前体 F-1 的催化剂层前体 E-1 上导入 ATBS 单体溶液, 然后, 导入有铈(IV)的反应引发剂溶液, 与实施例 1 的步骤(2)同样地进行聚合反应。聚合反应后, 进行索氏萃取, 除去与催化剂层前体内的炭黑表面没有化学结合的非接枝聚合物, 得到阴极 G-1。

除阴极 G-1 外, 再准备阳极 H-1 与电解质膜 I-1。阳极 H-1 使用电极前体 F-1。而电解质膜 I-1 使用经 1N 硝酸与蒸馏水洗涤过的 Nafion 112 膜。

把电解质膜 I-1 夹在阴极 G-1 与阳极 H-1 之间, 在 130℃、2 MPa 下进行热压 1 分钟, 制得 MEA-1(MEA: membrane electrode assembly)。

对照 1

对照 1 的 MEA-2，除了与实施例 2 的 MEA-1 的阴极不同以外，制造具有同样结构的 MEA-2。即，阴极 G-2 使用具有与电极前体 F-1 有同样结构的 F-2。

表 1 中归纳了有关实施例 2 的 MEA-1 与对照 1 的 MEA-2。

表 1 实施例 2 的 MEA-1 与对照 1 的 MEA-2

	电解质膜	阳极		阴极	
		Pt 重量 (mg/cm ²)	接枝聚合	Pt 重量 (mg/cm ²)	接枝聚合
MEA-1	Nafion112	0.36	无	0.19	有*
MEA-2	Nafion112	0.48	无	0.19	无

*：形成催化剂层前体后，导入 ATBS 单体溶液，进行聚 ATBS 的接枝聚合

燃料电池发电试验-宽电流密度区域

使用 MEA-1 与 MEA-2，进行燃料电池发电试验(宽电流密度区域)。试验如下地进行。

在 PEMFC 电池(Electro Chem 公司制)中设置 MEA-1 或 MEA-2，向阳极与阴极通加湿 N₂ 气，进行 3.5 小时加湿。然后，阳极由加湿 N₂ 气切换成 H₂ 气(100 mL/分)，阴极切换成 O₂ 气(500 mL/分)，用燃料气置换电池内。然后，向电池中通电流(1000 mA/cm²)稳定后，开始 I-V 测定。I-V 测定，采用 50[mA/cm²]/30 秒对 0 ~ 1000 mA/cm² 的区域进行扫描，测定 3 小时后的值。把试验结果示于图 3。

图 3 中，○是 MEA-1、●是 MEA-2。MEA-1(○)表示比较好的发电性能。另外，若将 MEA-1(○)与 MEA-2(●)进行比较，则说明接枝聚合导入的聚-ATBS 承担催化剂层中的质子传导。

实施例 3

与实施例 2 同样制得导入羟甲基的 TEC10E50E(A-2)。在羟甲基导入物 A-2 中导入 ATBS 单体水溶液后，导入引发剂溶液，在 35℃的油浴上进行 48 小时聚合反应。反应结束后，过滤回收反应物进行干燥。此外，为了除去对炭黑表面没有化学结合的非接枝性聚合物，进行索氏萃取，制得结合

PATBS 的载 Pt 炭黑 B-2。

按以下所述在复写纸(カーボンペーパー, 东レ制)上设置催化剂层 E-2。
将结合 PATBS 的载 Pt 炭黑 B-2 与蒸馏水混合进行搅拌。然后, 加 Nafion 溶液(Nafion 全氟化离子交换树脂, 5 重量 % 溶液, 含水 15 ~ 20 %)搅拌约 30 分钟。再加入 PTFE 分散液(聚四氟乙烯 60 重量 % 分散在水中, Aldrich 公司制)进行搅拌, 制得催化剂层用液 D-2。采用网版印刷法把催化剂层用液 D-2 印刷在复写纸(东レ制)上, 干燥制得阴极 G-3。

除阴极 G-3 外, 再准备具有与阳极 H-1 与电解质膜 I-1 有同样结构的阳极与电解质膜, 与实施例 2 同样地制得 MEA-3。

对照 2

制造对照 2 的 MEA-4。对照 2 的 MEA-4 除了 Pt 重量不同以外, 具有与对照 1 的 MEA-2 同样的结构。

表 2 归纳了有关实施例 3 的 MEA-3 与对照 2 的 MEA-4。

表 2 实施例 3 的 MEA-3 与控制 2-的 MEA-4

	电解质膜	阳极		阴极	
		Pt 重量 (mg/cm ²)	接枝聚合	Pt 重量 (mg/cm ²)	接枝聚合
MEA-3	Nafion112	0.41	无	0.43	有*
MEA-4	Nafion112	0.40	无	0.43	无

*: 形成催化剂层前体前, 以炭黑粒子的状态导入 ATBS 单体溶液, 进行聚-ATBS 的接枝聚合

燃料电池发电试验-低电流密度区域

使用 MEA-3 与 MEA-4, 进行燃料电池发电试验(低电流密度区域)。试验直至 I-V 测定的开始, 与燃料电池发电试验(宽电流密度区域)同样地进行, I-V 测定按照如下进行。

I-V 测定, 通 1000 mA/cm² 的电流 10 分钟后, 采用 10[mA/cm²]/10 秒对 0 ~ 100 mA/cm² 的区域进行扫描, 测定 3 小时后的值。将试验结果绘制 Tafel 图(参照图 4)。此外, Tafel 式可写成以下的式(1)。

$$\eta=b \log_{10} i_o - b \log_{10} i$$

式(1)

图 4 中，◆是 MEA-3、●是 MEA-4。把装配得到的参数示于表 3。

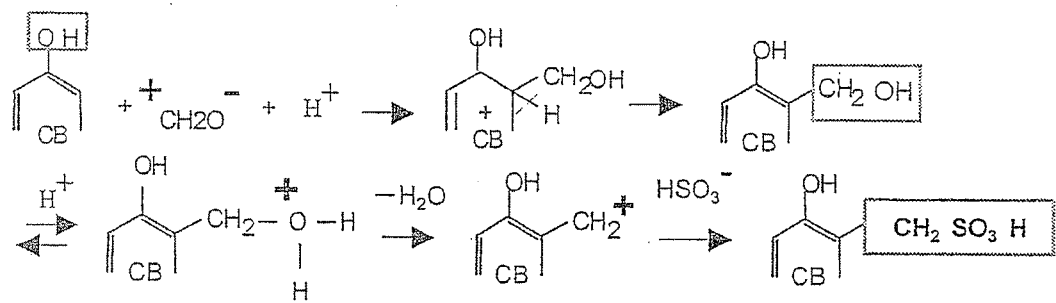
表 3 MEA-3 及 MEA-4 的 Tafel 式参数

	$\log_{10}i_o$	$-b(V/\text{dec})$	$i_o(A/\text{cm}^2)$
MEA-4	-5.82	0.079	1.5E-06
MEA-3	-5.02	0.092	9.5E-06

Tafel 图的 y 切片表示交换电流密度 i_o 。另外，交换电流密度与电极反应面积(三相界面)的大小成正比。图 4 及表 3 中，将 MEA-3(◆)与 MEA-4(●)的交换电流密度 i_o (y 切片)进行比较,可知 MEA-3(◆)大。由此暗示 MEA-3(◆)由于接枝聚合而三相界面增加，尤其是炭黑一次细孔中的催化剂 Pt 得到有效利用。而 MEA-4(●)暗示炭黑一次细孔中的催化剂 Pt 没得到有效利用。

实施例 4

与实施例 2 同样地制得导入羟甲基的炭黑 TEC10E50E(A-2)。把该导入羟甲基的炭黑 TEC10E50E(A-2)与甲醛水溶液及亚硫酸钠一起加到反应器中，在 110℃搅拌 24 小时。详细地说，进行以下所示反应，结果制得结合了甲磺基的炭黑 B-3。



使用制得的结合了甲磺基的炭黑 B-3，与实施例 3 同样，制得阴极 G-5，准备与上述阳极 H-1 及电解膜 I-1 有同样结构的阳极与电解质膜，与实施例 2 同样制得 MEA-5。观察 MEA-5 的电池性能结果，与实施例 3 同样，比对照 2 的 MEA-4 有高的性能。

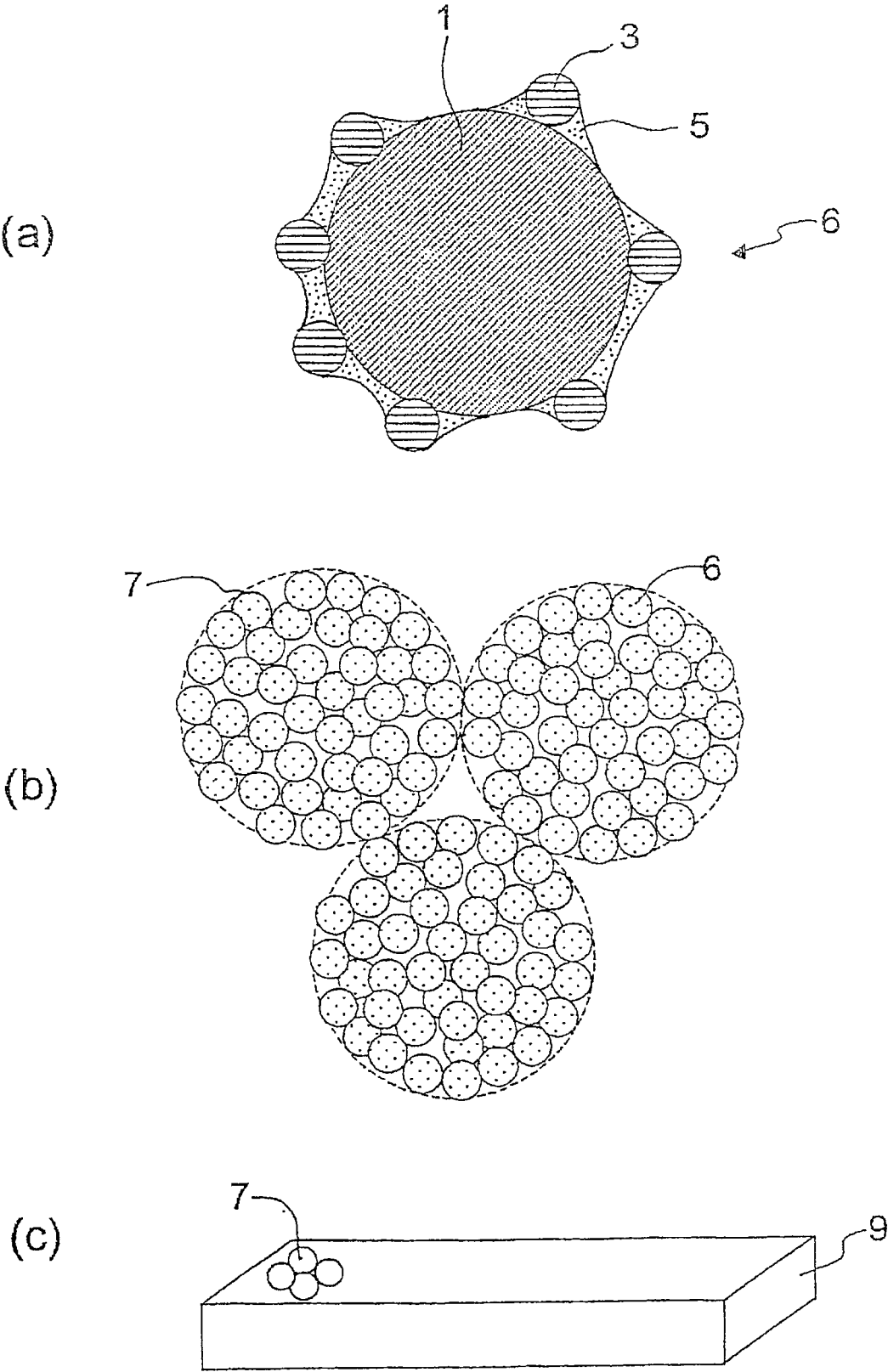


图 1

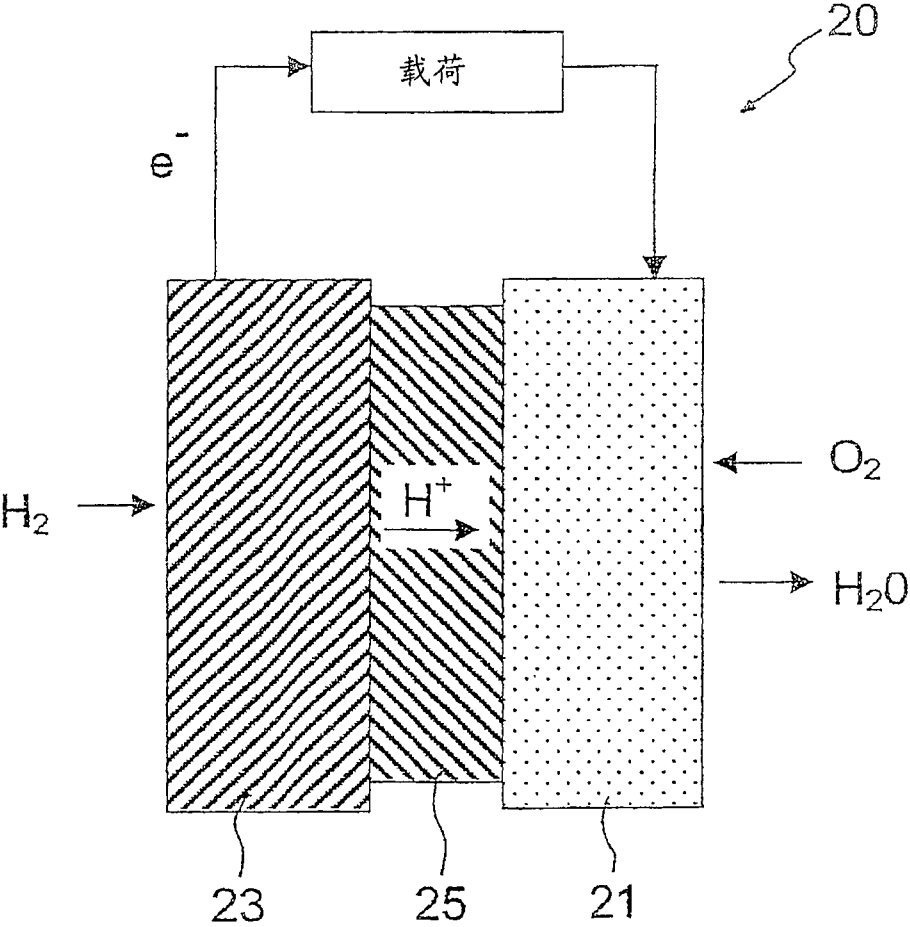


图 2

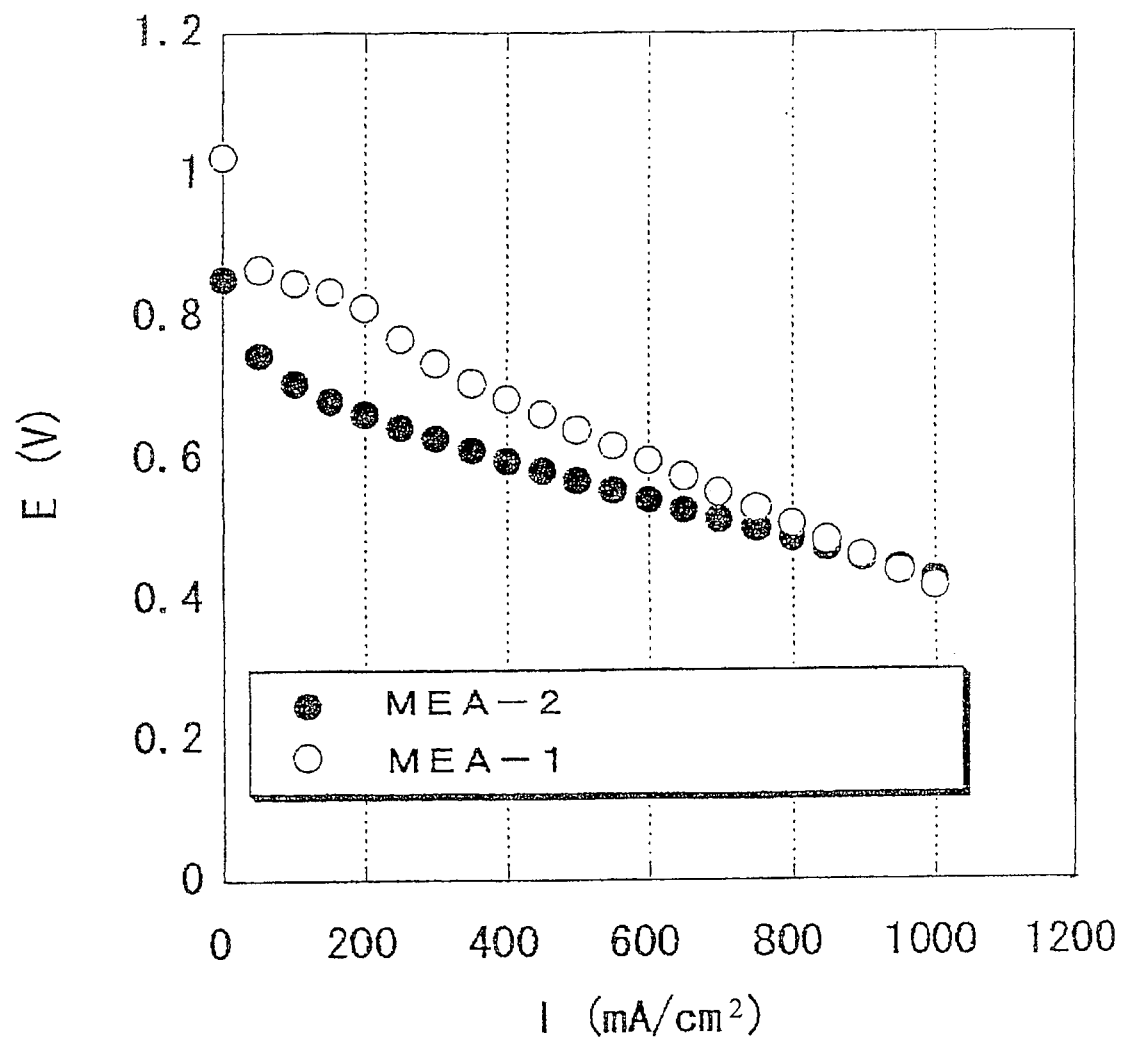


图 3

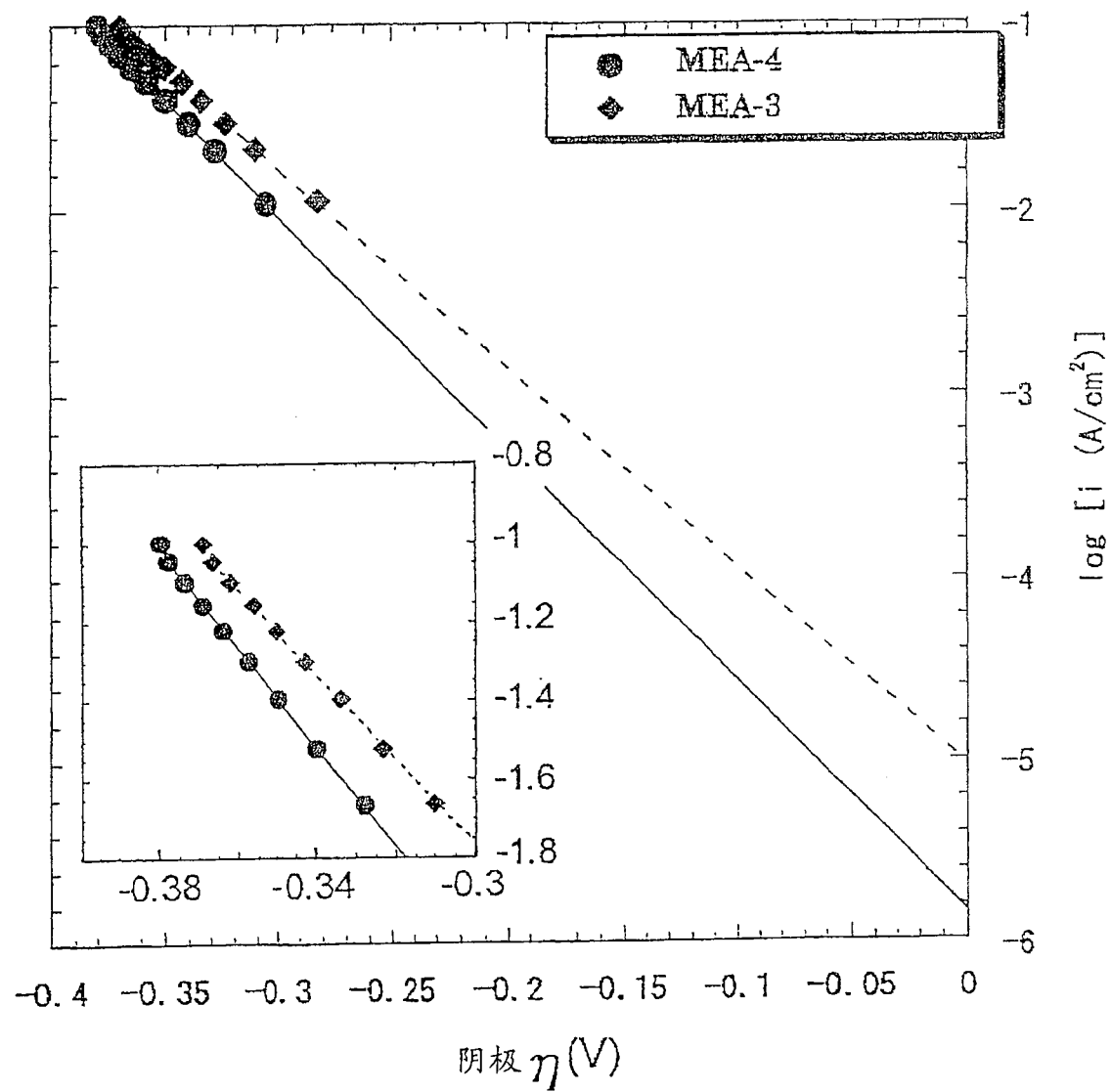


图 4