

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第7部門第1区分

【発行日】平成20年11月27日(2008.11.27)

【公開番号】特開2008-4298(P2008-4298A)

【公開日】平成20年1月10日(2008.1.10)

【年通号数】公開・登録公報2008-001

【出願番号】特願2006-170409(P2006-170409)

【国際特許分類】

H 01 M 4/86 (2006.01)

H 01 M 4/96 (2006.01)

H 01 M 4/88 (2006.01)

H 01 M 8/10 (2006.01)

【F I】

H 01 M 4/86 M

H 01 M 4/96 B

H 01 M 4/88 K

H 01 M 8/10

【手続補正書】

【提出日】平成20年10月15日(2008.10.15)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

イオン伝導性物質と電子伝導性物質と触媒活性物質とを含む触媒層を備える燃料電池用電極であって、前記電子伝導性物質の一次粒子の細孔径が6nm以下の細孔中に前記イオン伝導性物質が存在しないことを特徴とする燃料直接形燃料電池用電極。

【請求項2】

前記6nm以下の細孔以外において、前記触媒層の気孔部が5%以下であることを特徴とする、請求項1に記載の燃料直接形燃料電池用電極。

【請求項3】

触媒活性物質の平均粒径が50μm以下であることを特徴とする請求項1または2に記載の燃料直接形燃料電池用電極。

【請求項4】

電子伝導性物質がカーボン材料である請求項1～3のいずれかに記載の燃料直接形燃料電池用電極。

【請求項5】

カーボン材料が、賦活処理を施したカーボンブラックまたは活性炭であることを特徴とする請求項4に記載の燃料直接形燃料電池用電極。

【請求項6】

燃料が液体であることを特徴とする、請求項1～5のいずれかに記載の燃料直接形燃料電池用電極。

【請求項7】

イオン伝導性物質と電子伝導性物質と触媒活性物質とを含む触媒層を備える燃料電池用電極を製造する方法であって、イオン伝導性物質をガラス転移温度以上に加熱することにより融解し、触媒層中の気孔部を減少させる工程を含む、燃料直接形燃料電池用電極の製

造方法。

【請求項 8】

請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の燃料直接形燃料電池用電極を備える膜電極接合体。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の燃料直接形燃料電池用電極を備える燃料直接形燃料電池。

【請求項 10】

請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の燃料直接形燃料電池用電極が搭載されたことを特徴とする電子機器。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【発明の詳細な説明】

【発明の名称】燃料直接形燃料電池用電極およびその製造方法、ならびにそれを用いた膜電極接合体、燃料直接形燃料電池、電子機器

【技術分野】

【0001】

本発明は、燃料直接形燃料電池用電極およびその製造方法、ならびにそれを用いた膜電極接合体、燃料直接形燃料電池、電子機器に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、ノートPC、小型液晶テレビ、小型CDプレイヤー、小型DVDプレイヤーなどの小型携帯機器の普及、屋外作業用・レジャー用エネルギー源需要の高まりに伴い、長時間使用可能な携帯および可搬型電源が渴望されている。このような状況の中、メタノール、エタノールなどの液体を燃料とした燃料直接形燃料電池に注目が集められるようになった。これらの液体燃料はエネルギー密度が高く、長時間電源を構築する上で有効である。

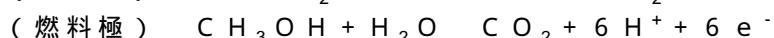
【0003】

たとえば、高分子電解質形燃料電池は、高分子固体電解質膜の一方の面に燃料極（負極）を設け、他方の面に空気極（正極）を設けた、膜電極接合体（Membrane Electrode Assembly : M E A）を基本構造とする。ここで、図6は、一般的な膜電極接合体51を模式的に示す断面図である。膜電極接合体51において、燃料極52および空気極53は、通常、触媒層54, 55とガス拡散層56, 57とを備え、触媒層54, 55が電解質膜58に隣接する構成とされている。このような構成を備える燃料電池における反応機構は、燃料極52にメタノールなどの燃料が供給され、空気極53に空気などの酸化剤が供給されると、燃料極52で発生した水素イオン（プロトン）が電解質膜58を介して空気極53へ移動し、空気極53で水になるという電気化学的反応を利用して電気エネルギーが取り出される。

【0004】

燃料電池の電極反応は、電極触媒上で進行し、たとえば、メタノール・酸素燃料電池の場合、以下の反応となる。

【0005】



ここで、各電極の反応は、反応物質であるメタノールや酸素、電子およびプロトンの授受を行なうことができる、触媒活性物質とイオン伝導性物質と電子伝導性物質とが形成する三相界面でのみ進行する。したがって、触媒活性物質が反応の場として機能するためには、触媒活性物質は、電子伝導性物質とイオン伝導性物質の両方に接していなければならない。そのため、高分子電解質形燃料電池の触媒層において、触媒活性物質とイオ

ン伝導性物質と電子伝導性物質とが形成する三相界面の大きさは、電池の放電性能を左右する最も重要な因子の1つである。

【0006】

近年では、三相界面面積を増やすために、電子伝導性物質の一次粒子における孔径数ナノの細孔をどのように活用するかについて、検討が行なわれるようになった。一般的に、触媒層を形成するためのイオン伝導性物質には、パーカルオロカーボンスルホン酸アイオノマーの高分子電解質液が用いられている。しかしこの溶液は高分子電解質のアイオノマーが、液中に溶解しているものではなく、分散しているものである。そのため前記アイオノマーは、物理的な自立性を維持するため約1000の重合度を有しており、電子伝導性物質の一次粒子の孔径数ナノの細孔内には侵入できない。そのため従来技術においては、一般的に30～50の粒径である触媒活性物質は、一次粒子の細孔内にも担持されるが、前記アイオノマーは一次粒子の細孔内には侵入できないため、この細孔内では三相界面が形成されず、触媒利用効率が低かった。

【0007】

この課題を解決するための手段として、特許第3690651号（特許文献1）では、アイオノマーの重合度を低くすることによりアイオノマーのサイズを小さくして、電子伝導性物質の一次粒子にある細孔内にアイオノマー（イオン伝導性物質）を導入し、細孔内を反応場として活用することにより、三相界面を増加させた。特許文献1では、アイオノマーは電子伝導性物質に吸着させるため、物理的な自立性を持たせる必要はないと考え、重合度を低くしている。

【0008】

特許文献1に開示された技術は、新たに電子伝導性物質の一次粒子にある細孔中をも、反応場として活用することを可能とした。しかしながらこの構造では、一次粒子の細孔内では気孔部の孔径が数nmオーダーであり、一次粒子の細孔外での触媒層中の気孔部は、孔径が数十nm～数十μmオーダーとなっていた。ここで、気孔部は、溶媒揮発後に形成される孔（空隙部）を指す。溶媒はイオン伝導性物質として用いられる高分子電解質液に含まれ、さらに触媒ペースト作製時にも通常用いられる。なお以後の記載においては、一次粒子の細孔内の気孔部を「一次粒子気孔部」、一次粒子の細孔外での触媒層中の気孔部を「複次粒子気孔部」と定義する。

【0009】

図7は、電子伝導性物質として一般的に用いられる、炭素粒子の構成を概念的に示した図である。図7に示すように、炭素粒子は、一次粒子61が融着状に結合するアグリゲート構造（凝集体）62、または、単に物理的に二次的に絡み合って生じるアグロメレート構造（集合体）を有し、ストラクチャーを形成する。ストラクチャーとは、アグリゲート構造62がさらに凝集した、アグロメレート粒子63と呼ばれる粒子状の構造物と定義される。なおこのアグロメレート粒子63の細孔64が、上述した複次粒子気孔部であり、その孔径が数十nm～数十μmオーダーである。

【0010】

触媒層内において、気孔部は、燃料の供給および生成物の排出パスとして機能するが、孔径が大きく異なる場合、相対的に大きな気孔部から小さな気孔部へのパスは、有効に機能しない。そのため特許文献1に開示された構造では、局所的な燃料の不足および生成物の滞留などが生じていた。

【0011】

ここで、図8は、従来の触媒層の構造を概念的に示す図である。図8に示すように、従来の触媒層は、イオン伝導性物質71、電子伝導性物質72および触媒活性物質73で構成される。従来の触媒層の構造では、電子伝導性物質72のアグロメレート粒子の細孔など、触媒層マトリクスに複次粒子気孔部74を有する。図8に示す構造を有する触媒層において、イオン伝導性物質71は、アノードの反応において生成するプロトンの移動経路となる。また、電子伝導性物質72は電子伝導のパスとなる。さらに、触媒活性物質73は、反応をより少ないエネルギーにて進行させる役割を有する。電子伝導性物質72の

アグロメレート粒子の細孔中に形成される複次粒子気孔部 7 4 は、燃料および生成物の主要な拡散パスとなる。

【 0 0 1 2 】

さらに、従来においては、触媒層としても、ガス拡散性、イオン伝導性、電子伝導性のいずれか 1 つを向上させる取り組みが広く行なわれてきた。

【 0 0 1 3 】

触媒層のガス拡散性の改善例としては、P T F E (ポリテトラフルオロエチレン)などの撥水性粒子を混合する方法や触媒層内の複次粒子気孔部の割合を制御する試みが行なわれてきた。たとえば、特開平 5 - 3 6 4 1 8 号公報 (特許文献 2) には、P T F E 粉末と触媒とを担持した炭素粉末を、高分子電解質溶液に分散・混練して触媒層を作製する技術が開示されている。しかしながら、P T F E 粉末は、触媒層のイオン伝導経路を分断する化合物であるため、特許文献 2 に開示された技術には、電池性能の低下を招くといった性能上の問題があった。

【 0 0 1 4 】

また特開 2 0 0 2 - 1 1 0 2 0 2 号公報 (特許文献 3) には、複次粒子気孔部の孔径が 1 0 ~ 3 0 μm の総容積の割合を、触媒層中の全気孔部容積に対し 2 0 ~ 6 0 % とすることで、許容される範囲の機械的強度を持たせ、ガス拡散性を改善させた技術が開示されている。しかしながら、特許文献 3 に開示された技術のように、複次粒子気孔部の容積の割合を調節した場合、ガス拡散性の向上に伴い、イオン伝導性を低下させる懸念があった。何故なら、気孔部はイオン伝導性を有していないため、気孔部の割合の増加に伴い、触媒層に含まれるイオン伝導性物質の体積の割合は減少する。それ故、これらの従来技術は、本質的な改善手段とはいえないかった。

【 0 0 1 5 】

一方、触媒層中のイオン伝導性を改善する試みについても従来、検討が行なわれている。一般的には、改善内容は、(1) 触媒活性物質を担持した電子伝導性物質と、イオン伝導性物質との混合比を変えること、ならびに、(2) 電解質膜 - 触媒層間の密着性を向上させ界面抵抗を低減すること、の二つに大別される。前者の混合比を変える手法については前記と同様、ガス拡散性とイオン伝導性とがトレードオフの関係となるため、本質的に有効な手段であるとは言い難い。後者についてはイオン伝導性改善の一例として有効な手段であるが、触媒層の表面近傍の改善に限定されており、触媒層構造としては未だ不十分なものであった。

【特許文献 1】特許第 3 6 9 0 6 5 1 号

【特許文献 2】特開平 5 - 3 6 4 1 8 号公報

【特許文献 3】特開 2 0 0 2 - 1 1 0 2 0 2 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 6 】

これまでの触媒層の構造設計は、燃料が気体、液体に関わらず同様の構造となっており、触媒層の多孔質構造の制御によるガス拡散性の改善に力点が置かれていた。この触媒層中の気孔部の割合を制御する点は重要であるが、従来の触媒層の設計概念では、燃料の供給および生成物の排出を気孔部で担い、イオン伝導をイオン伝導性物質で担うものと役割が分離されて設計がなされていた。そのため物質拡散とイオン伝導は、気孔部とイオン伝導性物質との触媒層中の体積分率によりトレードオフの関係となってしまい、そのライン上にて最適値を見出すという手法の繰り返しがあった。この手法では当然、気孔部が形成される位置はランダムとなるため、有效地に作用しない気孔部が多数存在してしまうだけでなく、三相界面も十分に形成できなかった。有效地に活用されない気孔部は、燃料や排出物が滞留する箇所となるだけでなく、イオン伝導および電子伝導のネットワークを寸断している場合もあった。

【 0 0 1 7 】

また物質拡散、イオン伝導の両方の抵抗成分となる触媒層抵抗を低減するには、物質や

イオンの移動距離が短くなるため、触媒層厚はできるだけ薄いことが好ましい。この観点から、たとえイオン伝導性物質の量を一定にしたまま、物質拡散性の向上のために気孔部体積分率を増やしても、結局トレードオフの関係となることが理解される。これらの要因により、従来の燃料電池用電極の実際の触媒利用率は20～60%程度に留まっており、本来の発電能力を発揮できなかった。

【0018】

本発明は、上記課題を解決するためになされたものであり、その目的とするところは、イオン伝導率および三相界面率が高く、クロスオーバー抑制に適した触媒層を形成することにより、損失抵抗の低減および触媒利用率の向上を達成し、低コストで出力特性に優れる燃料電池、およびそれに用いる電極、その製造方法、ならびに、当該電極を備えた電子機器を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0019】

本発明の燃料直接形燃料電池用電極は、イオン伝導性物質と電子伝導性物質と触媒活性物質とを含む触媒層を備え、電子伝導性物質の一次粒子の細孔径が6nm以下の細孔中にイオン伝導性物質が存在しないことを特徴とする。

【0020】

ここにおいて、触媒層が、電子伝導性物質の一次粒子の細孔径が6nm以下の細孔中以外の領域に気孔部を有しないことが好ましい。

【0021】

本発明の燃料直接形燃料電池用電極において、触媒活性物質の平均粒径が50μm以下であることが好ましい。

【0022】

また本発明の燃料直接形燃料電池用電極において、電子伝導性物質がカーボン材料であることが好ましく、当該カーボン材料が賦活処理を施したカーボンブラックまたは活性炭であることがより好ましい。

【0023】

本発明は、イオン伝導性物質と電子伝導性物質と触媒活性物質とを含む触媒層を備える燃料電池用電極を製造する方法であって、イオン伝導性物質をガラス転移温度以上に加熱することにより融解し、触媒層中の気孔部を減少させる工程を含む、燃料直接形燃料電池用電極の製造方法も提供する。

【0024】

また本発明は、上述した本発明の燃料直接形燃料電池用電極を備える膜電極接合体、燃料直接形燃料電池、ならびに電子機器をも提供する。

【発明の効果】

【0025】

本発明によれば、イオン伝導率および三相界面率が高く、クロスオーバー抑制に適した構造の触媒層を備える燃料直接形燃料電池用電極およびその製造方法が提供される。このような本発明の燃料直接形燃料電池用電極を用いることで、損失抵抗の低減および触媒利用率の向上を達成し、低コストで出力特性に優れる膜電極接合体、燃料直接形燃料電池ならびに電子機器を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0026】

図1は、本発明の燃料直接形燃料電池用電極における触媒層1を概念的に示す断面図であり、図2および図3はそれぞれ図1を一部拡大して示す図である。本発明の燃料直接形燃料電池用電極は、図1に示すように、イオン伝導性物質2と電子伝導性物質3と触媒活性物質4とを含む触媒層1を基本的に備え、図2および図3に示すように、電子伝導性物質3の一次粒子の細孔径が6nm以下の細孔中にはイオン伝導性物質2が存在しないことを特徴とするものである。ここで、イオン伝導性物質2が存在しない電子伝導性物質3の一次粒子の細孔の細孔径が6nm以下であることは、触媒粒子を20μm以上に制御してい

ること、一次粒子気孔部の入り口付近が一次粒子気孔部内部よりも反応性が高いと考えられること、ならびに、製造工程が（1）電子伝導性物質への触媒粒子担持、（2）触媒粒子担持済みの電子伝導性物質とイオン伝導性物質の混練という順序であることから結論付けることができる。すなわち、触媒粒子担持後では、一次粒子気孔部の入り口は広くとも3 nm程度のサイズとなっているため、イオン伝導性物質は侵入できないものと考えられる。

【0027】

本発明の燃料直接形燃料電池用電極は、図2に示すように上記細孔径の細孔中にイオン伝導性物質2を存在させずに触媒活性物質4を担持する電子伝導性物質3の一次粒子が、図3に示すようにアグリゲート構造（凝集体）5を一部形成し、さらに一部がアグロメレート構造（集合体）を形成して、図1に示すような触媒層1が形成されてなる。さらに、本発明における触媒層1は、図1に示すように、電子伝導性物質3のアグロメレート構造にある細孔などで構成されるマトリクスはイオン伝導性物質2で埋められ、電子伝導性物質3の一次粒子の細孔径が6 nm以下の細孔中以外の領域（すなわち、アグロメレート粒子の細孔内部）に気孔部を有しないことが好ましい。ここで「気孔部」は、上述したとおり、触媒層作製時に溶媒の揮発により形成される空隙部を指す。このような本発明の燃料直接形燃料電池用電極の構造は、従来技術において図8を参照して上述した、電子伝導性物質のアグロメレート粒子の細孔内に気孔部が設けられた構造とは明確に異なる特徴的な構造である。このように触媒層1における電子伝導性物質3の一次粒子の細孔径が6 nm以下の細孔中以外の領域に気孔部を有しないことは、たとえば仕込み量から算出される最密充填時の膜厚値と実際に作製された触媒層の膜厚値とを比較することにより確認することができる。なお、既に公知となっている細孔径10～30 μmの細孔容積の割合が全細孔容積に対し20%以上はないと、ガス拡散性に乏しくなるという事実（特許文献3を参照）を鑑みると、本発明における触媒層中の細孔径が6 nmより大きい細孔の容積は、全細孔容積に対し20%未満であることが好ましく、5%以下であることがより好ましい。

【0028】

本発明では、従来技術（特許文献3）ではトレードオフ関係になっていた気孔部とイオン伝導性物質との触媒層中の体積分率について、気孔部が少ない場合で特性の向上を確認している。

【0029】

この要因については定かではないが、以下のように考えている。本発明の構造にて気孔部を減少させた場合、三相界面の形成が十分に促進される。この三相界面面積の増加が、本発明の構造の特異的な効果であり、出力特性の向上に寄与したのではないかと考えている。

【0030】

本発明では、電子伝導性物質のアグロメレート粒子の細孔の活用法に重要な特徴がある。図1に示す構造を備える本発明における触媒層1は、図8に示した従来の触媒層とは、燃料供給および生成物の排出バスが異なる。すなわち、本発明における触媒層1において、イオン伝導性物質2は、アノードの反応において生成するプロトンの移動経路だけでなく、液体燃料の物質拡散バスとなる。勿論、図8に示した従来の触媒層においても、イオン伝導性物質2は液体燃料の物質拡散バスになり得るが、気孔部が多数形成されているため主要な経路にはならない。

【0031】

本発明における触媒層1では、電子伝導性物質3のアグリゲート構造は電子伝導のバスだけでなく、生成物（二酸化炭素など）の排出バスにもなる。すなわち、図2に示すように、本発明における触媒層1では、電子伝導性物質3の一次粒子では、触媒活性物質4の表面上にて反応により発生した生成物（気体）は、イオン伝導性物質2中ではなく、一次粒子内にある細孔3a内へと排出される。そして電子伝導性物質3は、図3に示すように、一次粒子が球状および鎖状に三次元的に連なりアグリゲート構造5を形成しているので、一次粒子の細孔3a内に排出された気体は、三次元的に連続してネットワークを形成し

た細孔3a内を拡散し、最終的には触媒層の上面部および側面部から系外に排出されることになる。これに対し、図8に示した従来の触媒層では、電子伝導性物質の一次粒子の細孔は、生成物の排出バスとしては機能し得ない。従来の触媒層ではアグロメレート構造内により大きな孔径の気孔部を有し、相対的に小さな孔径の経路では機能できいためである。このように本発明の燃料直接形燃料電池用電極は、上述したように燃料の供給バスと生成物の排出バスとを分離したことが、概念として新しい。

【0032】

本発明における触媒層1では、上述したように、生成物の排出バスは、電子伝導性物質の一次粒子にある細孔およびその一次粒子が連なって形成されるアグリゲート粒子の細孔ネットワークになる。本発明は、排出バスを一次粒子の細孔のみに限定することで、気体の逃げ道となる気孔部の孔径分布を、数nmという極めて狭い範囲に限定したことが特徴である。さらに生成物の排出が、反応場から外気への流れであること、本発明における触媒層の構造が成立する重要な要素となっている。

【0033】

上述した構造を備える触媒層1では、燃料供給は、イオン伝導性物質2中の拡散のみとなる。そのため、本発明の燃料直接形燃料電池用電極において十分な燃料供給を実現するためには、三相界面での燃料消費を考慮した上で、終端濃度を0以上に設計すればよい。この設計を実現するために調節可能なパラメータは、触媒層の厚みと燃料濃度（初期濃度）の二つとなる。本発明では、燃料供給がイオン伝導性物質2中の拡散のみとなるため、気孔部を有する従来の触媒層と比較すると、当然物質拡散性は低くなる。そのため、本発明では、触媒層の厚みを薄くするか、または、燃料濃度を濃くするか、のいずれかの手段が必要となる。ただし、触媒層の厚みには十分な発電を行なうことができるだけの触媒を含有させる必要があるため、触媒層の厚みを単純に薄くすることは容易ではない。そのため、本発明では、燃料濃度を濃くすることが必要とされる。

【0034】

このため、本発明は、燃料直接形燃料電池に用いられるものであって、燃料としては、メタノール、エタノール、ジエチルエーテルなどの液体燃料を用いることが好ましい。気体燃料を用いた場合、気体燃料は相対的に体積エネルギー密度（単位体積あたりの水素原子数）が低いため、上述した構造の触媒層1に適用するために満足できる燃料濃度とはすることは困難であると考えられるためである。これに対し、体積エネルギー密度が相対的にはるかに高い液体燃料を用いると、十分に燃料供給し得るような燃料濃度の調節が可能となる。

【0035】

具体的には、所望の厚みに形成した触媒層を備える電極を用いた膜電極接合体（MEA）を作製し、数種類の燃料濃度にて発電特性を調べることで、燃料濃度の調節が可能となる。得られた発電特性のデータから、所望の電流値とした際でも燃料供給は十分であるか、クロスオーバーの影響が許容範囲内に抑えられているかを確認してやればよい。

【0036】

上述したような構造の触媒層1を備える本発明の燃料直接形燃料電池用電極によれば、図8に示したような触媒層と比較して、触媒層中のイオン伝導を大幅に向上させることができる。イオン伝導性の向上には、材料のイオン伝導度および触媒層中に含まれるイオン伝導性物質の比率のいずれかを向上させることが必要となる。図1に示した本発明における触媒層1の構造は、従来、燃料拡散バスとして利用していた複次粒子気孔部をイオン伝導性物質で置き換えた構成となるので、図8に示したような従来の触媒層と同じ体積であるにもかかわらず、イオン伝導性物質2の比率を大幅に高めることができる。そのため本発明では、燃料濃度という外部因子にて、物質拡散性を維持したまま、イオン伝導性物質の比率を上げることが可能となった。これは、従来の改善法のようなトレードオフライン上での最適化ではないため、本質的に触媒層構造を改善できるという格別の効果がある。

【0037】

また本発明における触媒層では、好ましくは上述したようにアグロメレート構造の細孔内に気孔部が形成されないものであるが、これにより、触媒活性物質4を担持した電子伝導性物質3とイオン伝導性物質2との接触度合いの不均一性が解消される。このため、三相界面の増加も達成することができ、三相界面が増加されることで触媒利用率が向上され、さらに出力特性の向上に大きく寄与する。

【0038】

本発明の燃料直接形燃料電池用電極は、さらにクロスオーバーを抑制する効果も發揮し得るものである。ここで、クロスオーバーとは、燃料直接形燃料電池において、高濃度燃料を用いた場合に、供給された燃料が燃料極で消費されずに、未反応のまま空気極にまで到達してしまう現象と定義され、特性を低下させる大きな要因である。本発明における触媒層1では、上述のように、燃料供給はイオン伝導性物質2中の拡散のみで行なわれるが、クロスオーバーの抑制の効果はこれに起因するものである。通常、イオン伝導性物質2中の拡散は、拡散係数と濃度勾配により支配される。さらに濃度勾配は、触媒層の厚み、初期濃度（触媒層の拡散層側の最表面での濃度）、終端濃度（触媒層の電解質膜側の最表面での濃度）により決められる。本発明では、上述したように、三相界面での燃料消費量を考慮した上で、終端濃度が0に近くなるような定量的な設計が可能であり、これによって電解質膜に到達する燃料濃度を制御できるため、クロスオーバーが抑制される。本発明は、このような観点からも、出力特性の向上が認められるとともに、高濃度燃料の使用が可能であるため、機器の小型化にも貢献する。

【0039】

本発明における触媒層1では、上述したように好ましくは電子伝導性物質3のアグロメレート構造内の細孔などの触媒層のマトリクスがイオン伝導性物質2で埋められることで気孔部が形成されない構造であるため、触媒層の機械的強度も向上されるという利点がある。さらに本発明では、従来は形成されていた気孔部の体積分だけ触媒層1の厚みを薄く設計することも可能である。触媒層の厚みを薄くすることは、触媒層中の物質拡散、イオン伝導のパスを短くすることに繋がり、これによって触媒層の抵抗損失を低減させることができ、出力特性の向上が実現される。

【0040】

本発明の燃料直接形燃料電池用電極におけるイオン伝導性物質2は、アノードの反応において生成するプロトンの移動経路となるだけでなく、液体燃料の物質拡散バスにもなるものである。このようなイオン伝導性物質としては、当分野において従来より広く用いられているイオン伝導性物質を特に制限なく用いることができ、中でもフッ素系または炭化水素系のイオン伝導性物質が好ましく、フッ素系のイオン伝導性物質が特に好ましい。具体的には、パーカルオロスルホン酸ポリマーのイオン交換樹脂であるナフィオン（デュポン社製）を好適に用いることができる。

【0041】

本発明における触媒層中のイオン伝導性物質2の含有率については、特に制限されるものではないが、電子伝導性物質3に対し0.1以上（質量比）であることが好ましく、0.5以上（質量比）であることがより好ましい。イオン伝導性物質2の含有率が電子伝導性物質3に対し0.1（質量比）未満である場合には、三相界面の形成割合が低く、触媒が有効に利用されない傾向にある。なお、触媒層中のイオン伝導性物質2の含有率は、たとえば電子伝導性物質とイオン伝導性物質の混練時の仕込み比、キャストするイオン伝導性物質量を調節することにより制御でき、容易に算出することが可能である。

【0042】

本発明の燃料直接形燃料電池用電極における電子伝導性物質3は、電子伝導バスとなるだけでなく、図2に示すように孔径数ナノの細孔を無数に有し、上述したように反応生成物（二酸化炭素など）の排出バスにもなるものである。このような電子伝導性物質3としては、当分野において従来より電子伝導性物質として広く用いられてきた材料を特に制限されることなく用いることができるが、表面積が大きく、孔径数ナノの細孔を無数に有していることから、カーボン材料を用いることが好ましい。また、その中でも特に表面積が

大きく数ナノの細孔を多く有することが好ましいため、アセチレンブラック、ケッテンブラックなどのカーボンブラックに賦活処理を施したもの、または活性炭がより好ましい。ただし、上述したように電子伝導性物質3の一次粒子の細孔3aは生成物（二酸化炭素など）の排出パスとなるため、高電流密度領域（200mA/cm²以上）まで電流を上げるような燃料電池に用いる場合には、活性炭や賦活処理を施したカーボンブラックなどに代表される一次粒子にある細孔の総容積が大きいもの（具体的には、総容積が0.1mL/g以上のもの）を用いることが好ましい。ここで、一次粒子にある細孔の総容積は BET比表面積および水銀圧入法による測定結果などにより、判断される。数ナノオーダーの細孔容積の総和がカーボンブラックと同等以上であれば、電子伝導性物質3として半導体や金属粒子を使用することもできる。

【0043】

本発明における触媒層中の電子伝導性物質3の含有率については、特に制限されるものではないが、電子伝導性物質3の含有率が低すぎると、触媒層の単位体積内にある触媒量が少なくなるため、十分な特性が引き出せない傾向にあり、また電子伝導性物質3の含有率が高すぎると、イオン伝導性物質との量的なバランスが悪く、十分な特性を引き出せない傾向にある。なお、触媒層中の電子伝導性物質3の含有率は、たとえば電子伝導性物質とイオン伝導性物質との混練時の仕込み比により制御でき、容易に算出することが可能である。

【0044】

また本発明の燃料直接形燃料電池用電極における触媒活性物質は、反応をより少ないエネルギーにて進行させる役割を有するものであり、このような触媒活性物質としては、白金、白金ヒルテニウム、金、レニウム、スズなどとの合金、ロジウム、パラジウム、イリジウム、オスミウム、ルテニウム、スズ、レニウム、金、銀、ニッケル、コバルトおよびその合金などの当分野における通常の触媒金属材料を特に制限なく用いることができるが、白金または白金系合金（たとえば白金-ルテニウム、白金-スズなど）が好ましい。

【0045】

本発明に用いられる触媒活性物質4の粒径は、コストなどの観点より重量あたりの表面積を大きくし、触媒重量あたりの活性を高くしたいため、50以下であることが好ましい。さらに本発明においては、図1に示すように電子伝導性物質3の一次粒子における細孔径6nm以下の細孔3aには担持させないため、触媒活性物質4の粒径は20以上であることがより好ましい。上述したように、本発明では、好ましくは電子伝導性物質3として一次粒子にある細孔の容積が大きいものを用いる。一般的に触媒活性物質4は、還元析出およびコロイド吸着などにより触媒担体となる電子伝導性物質3に担持される。その際、反応場としては、電子伝導性物質3の平坦部と比較して、電気化学的に不安定なエッジ部においてより優先的に反応が起こる。そのため、上述したように好ましくは粒径が50以下（より好ましくは粒径が20以上）の触媒活性物質4を用いることで、図2に示すような構造となり、少なくとも細孔径が6nm以下の細孔では、入り口付近にのみ選択的に担持され、細孔3aの内部には触媒活性物質4が侵入できない。また、粒径が20以上の触媒活性物質4は、発電後の触媒活性物質4の凝集を防ぐことができる観点からも好適である。なお、燃料直接形燃料電池用電極における触媒活性物質4の粒径は、たとえば透過型電子顕微鏡にて得られた像から実測する方法やX線回折分析により得られたデータによりシェラーの式を用いることにより見積もることができる。触媒活性物質4の粒径は、反応時間、反応温度、反応時の溶液状態（対流などの雰囲気制御）にて制御することができ、定性的には核発生を促し、核成長を抑えるように、作製時のパラメータを制御してやればよい。

【0046】

本発明における触媒層中の触媒活性物質4の含有率については、特に制限されるものではないが、電子伝導性物質3に対し0.1～0.8（質量比）の範囲内であることが好ましく、0.3～0.8（質量比）の範囲内であることがより好ましい。触媒活性物質4の含有率が電子伝導性物質3に対し0.1（質量比）未満である場合には、触媒量が少なく

所望の出力特性が得られにくい傾向にある。また現行の技術では、電子伝導性物質3に対する触媒活性物質4の含有率を0.8(質量比)よりも大きくすることは困難である。なお、触媒層中の触媒活性物質4の含有率は、たとえば触媒活性物質担持前後の重量変化から算出することができ、また、熱重量分析装置を用いて担持体を燃焼させる手法から仕込み量、燃焼後残量を調べることによっても算出することができる。

【0047】

本発明は、燃料直接形燃料電池用電極の製造方法も提供するものである。上述したような構造の触媒層1を備える本発明の燃料直接形燃料電池用電極は、その製造方法は特に制限されるものではないが、本発明の製造方法によって製造されたものであることが好ましい。本発明の製造方法は、イオン伝導性物質をガラス転移温度以上に加熱することにより融解し、触媒層中の気孔部を減少させる工程を含むことを特徴とする。本発明の製造方法では、このような工程を含むのであれば他の工程は特に制限されるものではなく、燃料電池用の電極を製造する従来の方法における各工程を適宜組み合わせることができる。以下、本発明の燃料直接形燃料電池用電極の製造方法について詳細に説明する。

【0048】

たとえます、触媒活性物質4を担持させた電子伝導性物質3およびイオン伝導性物質を含む触媒ペーストを調製し、この触媒ペーストを拡散層や電解質膜上に塗布後、イオン伝導性物質を所定量その上にキャストし、乾燥させて層状に形成する。触媒ペーストの塗布方法としては、従来と同様にスクリーン印刷法、ドクターブレード法、ロールコーラー法などを用いることができる。

【0049】

その後、層状物中に含まれるイオン伝導性物質をガラス転移点以上に加熱する。具体的には、たとえば燃料極側の触媒層をホットプレスによって、少なくともイオン伝導性物質のガラス転移温度以上に加熱した状態で加圧してイオン伝導性物質を圧縮、融解させる。これによって、図1に示したように、アグロメレート構造の細孔内に気孔部が形成されない触媒層1を形成することができる。図4は、本発明の燃料直接形燃料電池用電極の製造方法におけるホットプレス時の材料構成を模式的に示す図である。たとえば、上述のようにして層状物11を拡散層12(カーボンペーパーまたはカーボンクロス)上に塗布後、これを挟みこむようにして、層状物11と接する側に炭化水素系樹脂製の膜13を配置するとともに拡散層12側にPET(ポリエチレンテレフタレート)製のシート14を配置する。なお、膜13およびシート14の材料選択は、層状物11および拡散層12が付着しないものであれば特に制限されるものではなく、ホットプレス法に一般的に用いられる材料が適用可能である。図4に示す例では、さらに膜13およびシート14の外側に、たとえばPTFE(ポリテトラフルオロエチレン)製のシート15を配置する。このような材料構成にて、本発明の製造方法における気孔部を低減させる工程の一例である、上述したようなホットプレスを好適に行なうことができる。

【0050】

前記気孔部の有無および減少度合いの評価には、イオン伝導性物質のキャスト工程前後の触媒層の重量変化をまず測定する。次に、イオン伝導性物質キャスト前の触媒層厚とイオン伝導性物質キャスト、ホットプレスの二つの工程を経た後の触媒層厚に変化がないことを確認する。なおホットプレス時のスペーサ厚を調節することで、触媒層の厚みは同じにできる。これら二つの結果より、気孔部の有無および減少度合いを総合的に判断できる。たとえば、触媒層厚に変化がないにも関わらず、触媒層重量の増加が確認されれば、触媒層中の気孔部は減少しているといえる。さらには数種類のデータを収集すれば、半定量的な気孔部の減少度合いの見積りも可能となる。

【0051】

本発明は、上述した本発明の燃料直接形燃料電池用電極を備える膜電極接合体も提供するものである。本発明の膜電極接合体は、上述したような構造の触媒層を備える電極を用いてなること以外は、燃料極、空気極の2つの電極を固体電解質膜上に設け、その上にさらに拡散層を備えてなる一般的な構造(図6を参照)にて実現される。本発明の電極は、

燃料極、空気極のうち少なくとも燃料極に用いられることが好ましいが、燃料極と空気極の両方に用いられてもよい。本発明の膜電極接合体に用いる固体高分子電解質膜、拡散層としては特に制限されるものではなく、当分野において従来より広く用いられている固体高分子電解質膜、拡散層を適宜用いることができる。

【0052】

また本発明は、上述した本発明の燃料直接形燃料電池用電極を備える燃料直接形燃料電池や電子機器をも提供する。このような本発明の燃料直接形燃料電池や電子機器は、本発明の燃料直接形燃料電池用電極を用いてなることで、損失抵抗の低減および触媒利用率の向上を達成し、低コストで出力特性に優れるものである。なお、本発明の電子機器としては、たとえば充電器、ノートパソコン、携帯用ゲーム機器などを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0053】

以下、実施例および比較例を挙げて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0054】

<実施例1>

ケッテンブラック粉末を賦活処理した電子伝導性物質に、触媒活性物質としての粒径30の白金-ルテニウム合金粒子を、コロイド担持手法を用いて50重量%担持させた。この触媒活性物質を担持させた電子伝導性物質に対し、イオン伝導性物質としてのパーカルオロスルホン酸ポリマーのイオン交換樹脂であるナフィオン（デュポン社製）のアルコール溶液（ナフィオン含量20重量%、アルドリッヂ社製）、粘度調整としての無機溶媒（純水など）、および有機溶媒（イソプロピルアルコールなど）を、よく混合しペースト状にして触媒ペーストを作製した。

【0055】

上記で作製した触媒ペーストを、燃料極側の触媒層を形成するため、22.5mm角サイズの電極基材としての拡散層（カーボンペーパー）表面に、スクリーン印刷にて均一に塗布し、乾燥機にて60、15分間乾燥させた。次に、気孔部が形成されない触媒層を形成するため、上記乾燥後の層状物に上述したナフィオン（デュポン社製）の溶液をさらに所定量キャストした。その後、図4に示したように、PTFEシート15、触媒層の付着を避けるための炭化水素系膜13、拡散層の付着を避けるためのPETシート14を配置し、層状物11を塗布した拡散層12をホットプレス法により加圧、加熱（130）し、キャストさせたナフィオン（デュポン社製）を圧縮、融解することにより、気孔部を形成しないように電子伝導性物質のアグロメレート構造の空孔内にイオン伝導性物質を浸させ、燃料極触媒層を作製した。

【0056】

空気極の触媒ペーストは、触媒担持物質としてTEC10E50E（46.5重量%Pt/ケッテンブラック、田中貴金属工業株式会社製）を用い、上述した燃料極用の触媒ペーストと同様、触媒担持物質、イオン伝導性物質としてのパーカルオロスルホン酸ポリマーのイオン交換樹脂であるナフィオン（デュポン社製）のアルコール溶液（ナフィオン含量20重量%、アルドリッヂ社製）、粘度調整としての無機溶媒（純水など）および有機溶媒（イソプロピルアルコールなど）を所定量計りとり、よく混合しペースト状とすることで作製した。上記で作製した空気極用の触媒ペーストを、22.5mm角サイズの電極基材としての拡散層（カーボンペーパー）表面に、スクリーン印刷にて均一に塗布し、乾燥機にて60、15分間乾燥させ、空気極触媒層を作製した。

【0057】

次に、上述のようにして作製した2枚の電極である燃料極および空気極を、イオン交換膜としてのナフィオン117膜（デュポン社製）の両面に、それぞれ触媒層側が前記ナフィオン117膜（デュポン社製）に面するようにホットプレスにて接合し、膜電極接合体（MEA）を作製した。

【0058】

<比較例1>

実施例1と同様に作製した燃料極用の触媒ペーストを、拡散層（カーボンペーパー）表面にスクリーン印刷にて均一に塗布し、乾燥機にて60、15分間乾燥させて燃料極触媒層を作製した（すなわち、気孔部を低減させる工程を行なわなかった）こと以外は実施例1と同様にして、膜電極接合体を作製した。

【0059】

<実施例2>

触媒担持物質としてTEC66E50（49.7重量%、Pt-Ru/ケッテンブラック、田中貴金属工業株式会社製）を用いたこと以外は実施例1と同様にして燃料極用の触媒ペーストを作製した。このような触媒担持物質を含む触媒ペーストを用いたこと以外は、実施例1と同様にして燃料極触媒層、空気極触媒層を作製し、膜電極接合体を作製した。

【0060】

<比較例2>

実施例2と同様に、触媒担持物質としてTEC66E50（49.7重量% PtRu/ケッテンブラック、田中貴金属工業株式会社製）を用いて燃料極用の触媒ペーストを作製し、拡散層（カーボンペーパー）表面にスクリーン印刷にて均一に塗布し、乾燥機にて60、15分間乾燥させて燃料極触媒層を作製した（すなわち、気孔部を低減させる工程を行なわなかった）こと以外は実施例1と同様にして、膜電極接合体を作製した。

【0061】

<評価試験>

上述のようにして作製した実施例1、2、比較例1、2の膜電極接合体を、燃料電池容器（サイズ：縦50mm、横100mm、高さ100mm）に収容して、燃料電池単セルを形成した。この後、正極に空気、負極にメタノール（3M）を供給して発電させ、電流と電圧との関係を調べた。図5は、実施例1、2および比較例1、2で得られた電圧-電流特性を示すグラフであり、縦軸は電圧（V）、横軸は電流密度（mA・cm⁻²）である。

【0062】

今回開示された実施の形態、実施例および比較例は全ての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は上記した説明ではなくて特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内での全ての変更が含まれることが意図される。

【図面の簡単な説明】

【0063】

【図1】本発明の燃料直接形燃料電池用電極における触媒層1を概念的に示す断面図である。

【図2】図1を一部拡大し、電子伝導性物質の一次粒子を概念的に示す図である。

【図3】図1を一部拡大し、電子伝導性物質のアグリゲート構造を概念的に示す図である。

【図4】本発明の燃料直接形燃料電池用電極の製造方法におけるホットプレス時の材料構成を模式的に示す図である。

【図5】実施例1、2および比較例1、2で得られた電圧-電流特性を示すグラフであり、縦軸は電圧（V）、横軸は電流密度（mA・cm⁻²）である。

【図6】一般的な膜電極接合体を模式的に示す断面図である。

【図7】電子伝導性物質として一般的に用いられる、炭素粒子の構成を概念的に示した図である。

【図8】従来の触媒層の構造を概念的に示す図である。

【符号の説明】

【0064】

1 触媒層、2 イオン伝導性物質、3 電子伝導性物質、3a 細孔、4 触媒活性

物質、5 電子伝導性物質のアグリゲート構造、11 層状物、12 拡散層、13 炭化水素系樹脂製の膜、14 PET 製のシート、15 PTFE 製のシート。