

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4320482号
(P4320482)

(45) 発行日 平成21年8月26日 (2009. 8. 26)

(24) 登録日 平成21年6月12日 (2009. 6. 12)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 M 4/86 (2006. 01)

H O 1 M 4/86 B

H O 1 M 4/88 (2006. 01)

H O 1 M 4/88 C

H O 1 M 8/02 (2006. 01)

H O 1 M 8/02 E

H O 1 M 8/10 (2006. 01)

H O 1 M 8/10

請求項の数 4 (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平11-78889
 (22) 出願日 平成11年3月24日 (1999. 3. 24)
 (65) 公開番号 特開2000-173625 (P2000-173625A)
 (43) 公開日 平成12年6月23日 (2000. 6. 23)
 審査請求日 平成18年3月13日 (2006. 3. 13)
 (31) 優先権主張番号 特願平10-296158
 (32) 優先日 平成10年10月3日 (1998. 10. 3)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 304021440
 株式会社ジーエス・ユアサコーポレーショ
 ン
 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町
 1 番地
 (72) 発明者 人見 周二
 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町
 1 番地 日本電池株式会社内

審査官 須田 裕一

(56) 参考文献 特開平09-320611 (JP, A)
 特開平10-092440 (JP, A)
 特開平08-148153 (JP, A)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燃料電池用電極およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

固体高分子電解質と触媒粒子とを含む触媒層を有する燃料電池用電極において、触媒層の細孔相当部またはノおよび表面に、イオン交換基を有さない撥水性の有孔性樹脂を備えていることを特徴とする燃料電池用電極。

【請求項 2】

燃料電池用電極が導電性多孔質体を含むガス拡散層を備え、前記導電性多孔質体が、イオン交換基を有さない撥水性の有孔性樹脂を備えていることを特徴とする請求項 1 に記載の燃料電池用電極。

【請求項 3】

触媒層にイオン交換基を有さない撥水性の樹脂を溶媒 a に溶解した溶液を含ませた後、前記溶媒 a を、前記樹脂に対して不溶性で、かつ溶媒 a と相溶性のある溶媒 b で置換する工程を経ることを特徴とする請求項 1 に記載のイオン交換基を有さない撥水性の有孔性樹脂を備えた燃料電池用電極の製造方法。

【請求項 4】

触媒層とガス拡散層との積層体にイオン交換基を有さない撥水性の樹脂を溶媒 a に溶解した溶液を含ませた後、前記溶媒 a を、前記樹脂に対して不溶性で、かつ溶媒 a と相溶性のある溶媒 b で置換する工程を経ることを特徴とする請求項 2 に記載のイオン交換基を有さない撥水性の有孔性樹脂を備えた燃料電池用電極の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【 発明の属する技術分野 】

本発明は、燃料電池用電極およびその製造方法に関するものである。

【 0 0 0 2 】

【 従来の技術 】

固体高分子電解質型燃料電池はイオン交換膜を電解質とし、このイオン交換膜の両面に、触媒層と、導電性多孔質体を含むガス拡散層とを備えたアノードとカソードの各電極を接合して構成され、アノードに水素、カソードに酸素を供給して電気化学反応により発電する装置である。各電極で生じる電気化学反応を下記に示す。

【 0 0 0 3 】

アノード： $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}$

カソード： $1/2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

全反応： $\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

この反応式から明らかなように、各電極の反応は、活物質であるガス（水素または酸素）、プロトン（ H^+ ）および電子（ e ）の授受が同時におこなうことができる三相界面でのみ進行する。

【 0 0 0 4 】

燃料電池の電極は、図5に示されるように、触媒粒子51と固体高分子電解質52とが混ざり合ってこれらが三次元に分布するとともに、内部に複数の細孔54が形成された多孔性の触媒層56と、導電性多孔質体57を含むガス拡散層58よりなる。

【 0 0 0 5 】

ガス拡散層58は、触媒層56の表層に一定の空間を設けて、電池外部から供給される活物質である酸素、水素を触媒層56の表層まで運ぶ流路の確保、およびカソードの触媒層で生成された水を触媒層56の表層から電池の系外に排出する流路を確保する役目を担っている。

【 0 0 0 6 】

一方触媒層56は、触媒粒子51が電子伝導チャンネルを形成し、固体電解質52がプロトン伝導チャンネルを形成し、細孔54が触媒層56の表層まで運ばれた酸素または水素を電極の深部にまで供給し、電極（カソード）の深部で生成された水を電極の表層にまで排出する供給排出チャンネルを形成している。そして触媒層56内にこれら3つのチャンネルが三次元的に広がり、ガス、プロトン（ H^+ ）および電子（ e ）の授受を同時におこなうことのできる三相界面が無数に形成されて、電極反応の場を提供している。

【 0 0 0 7 】

なお、図5において、53はPTFE（ポリテトラフルオロエチレン）粒子を示し、触媒層56の細孔54内および表層に撥水性を付与する役目を担う。さらに、55はイオン交換膜を示す。

ここで、電解質として働くイオン交換膜55は、含水状態において良好なプロトン伝導度を示すため、電池内を湿潤状態に保ちながら運転する必要がある。そのため、イオン交換膜55が乾燥しないように、アノードおよびカソードに供給される水素および酸素を適度に加湿することにより、イオン交換膜の水分管理がなされている。

【 0 0 0 8 】

【 発明が解決しようとする課題 】

固体高分子電解質型燃料電池では、触媒層内の細孔が酸素または水素の供給チャンネルを形成しているために、これら活物質である供給ガスの加湿により、触媒層表層に水が溜まり、その水が細孔のガス供給の入り口を塞ぎ、細孔内へのガスの供給を妨げたり、細孔内に水が溜まり、触媒層の三相界面、特に電極深部への活物質の供給が滞り、実際に働く作用面積が減り、電池性能が十分取り出せないということがある。このために、導電性の多孔質体を含むガス拡散層および触媒層に、適度な撥水性を付与して、水が溜まらないようにしている。

【 0 0 0 9 】

導電性多孔質体への撥水性の付与は、例えば一般に用いられる炭素繊維の焼結体であるカーボンペーパー（厚み 1 . 5 mm）の場合、P T F E 粒子分散溶液にこのカーボンペーパーを浸漬させて P T F E 粒子を含ませた後、窒素雰囲気中で、約 3 5 0 、 1 5 分間焼成することで、炭素繊維表面に P T F E をコートして行っている。

【 0 0 1 0 】

一方、触媒層の撥水性の付与は、触媒粒子であるカーボン粒子担体に白金などの貴金属粒子を高分散に担持させた触媒担持カーボン粒子と固体高分子電解質溶液よりなる触媒層のペーストに P T F E 粒子分散溶液混入することによりなされる。

【 0 0 1 1 】

しかし、現状は触媒層および導電性多孔質体の撥水性は充分ではなく、電池の高出力化をはかるために、高温、加湿のガスを供給してイオン交換膜のプロトン伝導度を向上させようとするすると、かえって触媒層の細孔内および表層に水が溜まり、触媒層の三相界面、特に電極深部への活物質の供給が滞り、実際に働く作用面積が減り、電池性能が十分引き出せないという問題がある。特に、カソードでは反応に伴い水が生成するために、細孔内に水が溜まりやすい傾向にある。

【 0 0 1 2 】

これを回避するために、例えば触媒層では、触媒層を作製時に付与する P T F E 粒子分散溶液の混合比を増やして、触媒層の撥水性を高めて、細孔内および表層に水が溜まりにくくしてやればよいのだが、P T F E 粒子の電極内の体積増加分だけ、触媒担持カーボン、固体高分子電解質および細孔の占める割合が減り、電子伝導チャンネル、プロトン伝導チャンネル、酸素または水素および生成物である水の供給排出チャンネルの形成を阻害することになり、かえって電池の出力が低下するという問題がある。

【 0 0 1 3 】

また、導電性多孔質体の撥水性の付与を付与する際の P T F E 分散溶液の塗布量を増やせばよいのだが、あまり増やすと P T F E 粒子が導電性多孔質体の孔を塞ぎ、かえってガスの供給を阻害することになる。

【 0 0 1 4 】

以上に鑑み、本発明は、上記問題の発生を防ぎながら燃料電池用電極の撥水性を改善して、燃料電池電極の高性能化を図るものである。

【 0 0 1 5 】

【課題を解決するための手段】

本発明の燃料電池用電極は、固体高分子電解質と触媒粒子と有孔性樹脂とを含む触媒層を有するものである。

【 0 0 1 6 】

本願第 1 の発明の燃料電池用電極は、固体高分子電解質と触媒粒子とを含む触媒層を有する燃料電池用電極において、触媒層の細孔相当部またはノおよび表面に、イオン交換基を有さない撥水性の有孔性樹脂を備えていることを特徴とする。

【 0 0 1 7 】

本願第 2 の発明の燃料電池用電極は、請求項 1 に記載の燃料電池用電極が導電性多孔質体を含むガス拡散層を備え、前記導電性多孔質体が、イオン交換基を有さない撥水性の有孔性樹脂を備えていることを特徴とする。

【 0 0 1 8 】

この場合、導電性多孔質体は、炭素材料よりなることがより好ましい。

【 0 0 1 9 】

本願第 3 の発明は、本願第 1 の発明のイオン交換基を有さない撥水性の有孔性樹脂を備えた燃料電池用電極の製造方法において、触媒層にイオン交換基を有さない撥水性の樹脂を溶媒 a に溶解した溶液を含ませた後、前記溶媒 a を、前記樹脂に対して不溶性で、かつ溶媒 a と相溶性のある溶媒 b で置換する工程を経ることを特徴とする。

さらに、本願第 4 の発明は、本願第 2 の発明のイオン交換基を有さない撥水性の有孔性樹脂を備えた燃料電池用電極の製造方法において、触媒層とガス拡散層との積層体にイオ

10

20

30

40

50

ン交換基を有さない撥水性の樹脂を溶媒 a に溶解した溶液を含ませた後、前記溶媒 a を、前記樹脂に対して不溶性で、かつ溶媒 a と相溶性のある溶媒 b で置換する工程を経ることを特徴とする。

【 0 0 2 0 】

さらに、上記いずれの構成の電極においても、固体高分子電解質としてはイオン交換機能を有するものを用い、有孔性樹脂としてはイオン交換機能を有さない撥水性のものを用いる。そして、上記有孔性樹脂を構成する樹脂としては、フッ素樹脂がより好ましく、この中でもポリフッ化ビニリデン (P V d F) 系樹脂を用いるのが好ましい。

【 0 0 2 1 】

本願第 3 の発明は、本願第 1 の発明のイオン交換基を有さない撥水性の有孔性樹脂を備えた燃料電池用電極を製造するための方法であって、固体高分子電解質と触媒粒子とを含んでなる触媒層にイオン交換基を有さない撥水性の樹脂を溶媒 a に溶解した溶液を含ませた後、前記樹脂に対して不溶性で、かつ溶媒 a と相溶性のある溶媒 b にこれを浸漬させ、前記溶媒 a を、前記樹脂に対して不溶性で、かつ溶媒 a と相溶性のある溶媒 b で置換する工程を経るものである。

10

【 0 0 2 2 】

本願第 4 の発明は、本願第 2 の発明のイオン交換基を有さない撥水性の有孔性樹脂を備えた燃料電池用電極の製造方法である。すなわち、燃料電池用電極が、固体高分子電解質と触媒粒子を含んでなる触媒層と、導電性多孔質体とが積層されてなる構造を有する場合には、触媒層とガス拡散層との積層体にイオン交換基を有さない撥水性の樹脂を溶媒 a に溶解した溶液を含ませた後、前記樹脂に対して不溶性で、かつ溶媒 a と相溶性のある溶媒 b にこの積層体を浸漬させ、前記溶媒 a を、前記樹脂に対して不溶性で、かつ溶媒 a と相溶性のある溶媒 b で置換する工程を経るものである。

20

【 0 0 2 3 】

【発明の実施の形態】

以下、本発明に係る燃料電池用電極の構造例を図で示しながら説明することによって、本発明についてさらに具体的に説明する。図 2、3、4 は、本発明に係る燃料電池用電極の構造例を示す模式図である。

【 0 0 2 4 】

これらの図に示されるように、本発明でいう固体高分子電解質と触媒粒子を含んでなる触媒層は、触媒粒子 2 1、3 1、4 1 と固体高分子電解質 2 2、3 2、4 2 とが混ざり合っ
てこれらが三次元に分布するとともに、内部に複数の細孔 2 3、3 3、4 3 が形成された多孔性の触媒層を母体とするものであって、基本的には、触媒粒子は電子伝導チャンネルを形成し、固体電解質はプロトン伝導チャンネルを形成し、細孔は酸素または水素および生成物である水の供給排出チャンネルを形成するものである。

30

【 0 0 2 5 】

図 2 に示す燃料電池用電極は、触媒層の細孔相当部に三次元連通性の孔を多数有する有孔性樹脂 2 4 を備えるものであって、図 3 に示す燃料電池用電極は、触媒層の表面に三次元連通性の孔を多数有する有孔性樹脂 3 4 を備えるものであって、図 4 に示す燃料電池用電極は、触媒層の細孔相当部および表面に三次元連通性の孔を多数有する有孔性樹脂 4 4 を備え、触媒層および導電性の多孔質体が有孔性樹脂を備えるものである。図 2 ~ 図 4 において、有孔性樹脂としては、イオン交換基を有さない、撥水性の樹脂を用いる。

40

【 0 0 2 6 】

なお、細孔にイオン交換基を有さない撥水性の有孔性樹脂が配されることによって細孔がなくなるため、この部分を細孔相当部と呼んでいる。また、図において、2 5、3 5、4 5 はイオン交換膜を、2 6、3 6、4 6 は多孔性の導電性基材カーボン繊維の焼結体よりなるカーボン電極基材を示す。また、必要に応じては、従来通り触媒層内に P T F E 粒子を付与することもできる。

【 0 0 2 7 】

本発明によれば、触媒層の細孔相当部または / および表層に有孔性のイオン交換機能の

50

ない撥水性樹脂を配することで、細孔相当部またはノおよび表層の撥水性が高くなる。そして、これによって、触媒層の表層に水が溜まって細孔が覆い塞がれるのが防がれ、また細孔内に水が滞ることも防がれるために、活物質であるガスが触媒層の三相界面へ澱むことなく供給され、触媒層の高活性化がはかられる。

【0028】

なお、図2のように細孔内のみに、または図3のように表層のみにイオン交換基を有さない撥水性の有孔性樹脂を配しても本発明の効果は得られるが、図4のように、触媒層の母体の細孔相当部内および表層にイオン交換基を有さない撥水性の有孔性樹脂を配した方がより高活性化がはかられる。

【0029】

また、イオン交換基を有さない撥水性の有孔性樹脂は、これらの図に示されるように触媒層母体の表層の全面すべてに配してもよいが、表層の一部、またはノおよび細孔内の一部に配してもよい。

【0030】

本発明の電極において用いられる触媒粒子としては、白金、ロジウム、ルテニウム、イリジウム、パラジウム、オスニウムなどの白金族金属およびその合金粒子、またはこれらの触媒を担持した触媒担持カーボンが適しており、固体高分子電解質としては、イオン交換樹脂からなるものが好ましく、パーフルオロスルホン酸またはスチレン-ジビニルベンゼン系のスルホン酸型固体高分子電解質が好ましい。

【0031】

ここで、活物質の供給、排出がスムーズに行われるように有孔性樹脂の細孔は連続気泡が好ましい。また、孔径としては、平均孔径1μm以下、さらに好ましくは0.5μm以下であることが、有効性樹脂の多孔度は45%以上であることが、ガスの供給、水の排出などの面で好ましい。緻密な連続気泡が得られる有孔性ポリマーの製法として溶媒抽出法を用いることが好ましい。すなわち、樹脂を溶解した溶液の溶媒aを、前記樹脂に対して不溶性で、かつ溶媒aと相溶性のある溶媒bで置換することにより、樹脂を溶解した溶液中の溶媒aを抽出して、溶媒aが除去された部分が孔となって有孔性樹脂を得るものである。

【0032】

ここで、本発明に用いる有孔性樹脂は、ポリ塩化ビニル、ポリアクリロニトリル、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド等のポリエーテル、ポリアクリロニトリル、フッ化ビニリデン重合体、ポリ塩化ビニリデン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリビニルアルコール、ポリメタクリロニトリル、ポリビニルアセテート、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンイミン、ポリブタジエン、ポリスチレン、ポリイソプレン、もしくはこれらの誘導体を、単独で、あるいは混合して用いてもよく、また、上記樹脂を構成する各種モノマーを共重合させた樹脂を用いてもよいが、好ましくは撥水性の高いフッ素樹脂、例えば三フッ化塩化エチレン共重合体(PCTFE)、フッ化ビニリデン重合体(PVdF)、フッ化ビニル重合体(PVF)などの含フッ素ホモポリマーまたは、エチレン・四フッ化エチレン共重合体(ETFE)、四フッ化エチレン・六フッ化プロピレン共重合体(EPE)、フッ化ビニリデン共重合体などの含フッ素コポリマーが好ましいし、これらの混合物でもよい。

【0033】

そして、先の溶媒抽出法による有孔性フッ素樹脂作製の際に、微細で均一な孔が得られることより、PVdFホモポリマー、フッ化ビニリデン・六フッ化プロピレン共重合体(P(VdF-HFP))または、フッ化ビニリデン・四フッ化エチレン共重合体(P(VdF-TFP))などのポリフッ化ビニリデン(PVdF)系樹脂が好ましい。中でも、撥水性に優れたフッ化ビニリデン重合体(PVdF)または柔らかくて取り扱いが容易なフッ化ビニリデン・六フッ化プロピレン共重合体(P(VdF-HFP))が好ましい。

【0034】

樹脂を溶解する溶媒aとしては、樹脂を溶解するものであればよく、ジメチルホルムアミ

10

20

30

40

50

ド、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等の炭酸エステル、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、エチルメチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル、ジメチルアセトアミド、1-メチル-ピロリジノン、n-メチル-ピロリドン等が挙げられる。

【0035】

抽出用溶媒bとしては、水または水とアルコールの混合溶液が安価で好ましい。

【0036】

これらの組み合わせにおいて、ポリフッ化ビニリデン(PVdF)または、P(VdF-HFP)をn-メチルピロリドン(NMP)に溶解させたものを水または水とアルコールの混合溶液で抽出したものが、撥水性、孔径の均一性などの面で好ましい。

10

【0037】

このような本発明の燃料電池用電極は、例えば、触媒担持カーボン粒子と固体高分子電解質溶液および必要に応じてはPTFE粒子分散溶液を加えた触媒層のペーストを高分子フィルムに製膜(一般に膜厚3~30μm)した後、加熱乾燥する方法等により作製された従来の触媒層、または、カーボン粒子担体に白金などの貴金属粒子を高分散に担持させた触媒担持カーボン粒子および必要に応じてはPTFE粒子分散溶液を加えた触媒層のペーストを高分子フィルム上に製膜(一般に膜厚3~30μm)して加熱乾燥した後、固体高分子電解質溶液をこの上から塗布、含浸させる方法により作製された従来の触媒層に、樹脂を溶媒aにより溶解した溶液を、塗布または浸漬などによって含ませた後に、前記樹脂に対して不溶性で、かつ溶媒aと相溶性のある溶媒bで溶媒aを置換することにより得ることができる。

20

または、触媒担持カーボン粒子と固体高分子電解質溶液および必要に応じてはPTFE粒子分散溶液を加えた触媒層のペーストを導電性の多孔質体上に製膜(一般に膜厚3~30μm)した後、加熱乾燥する方法等により作製された従来の電極、または、カーボン粒子担体に白金などの貴金属粒子を高分散に担持させた触媒担持カーボン粒子および必要に応じてはPTFE粒子分散溶液を加えた触媒層のペーストを導電性の多孔質体上に製膜(一般に膜厚3~30μm)して加熱乾燥した後、固体高分子電解質溶液をこの上から塗布、含浸させる方法により作製された従来の電極に、樹脂を溶媒aにより溶解した溶液を、塗布または浸漬などによって含ませた後に、前記樹脂に対して不溶性で、かつ溶媒aと相溶性のある溶媒bで溶媒aを置換することにより得ることができる。

30

【0038】

特に、上記の後者の作製方法によると、固体高分子電解質と触媒粒子とを含む触媒層と、導電性多孔質体を含むガス拡散電極とを備えた燃料電池用電極において、触媒層および導電性多孔質体がイオン交換基を有さない撥水性の有孔性樹脂を含むことを特徴とするため、高い活性を持つ燃料電池用電極が期待できる。また、この場合、高い撥水性を有するフッ素樹脂を用いれば、導電性多孔質体への撥水性の付与をあらかじめ行う必要がなく、導電性多孔質体に配された有孔性樹脂がその役割を担う。

【0039】

ここで、導電性多孔質体としては、発泡ニッケル、チタン繊維焼結体などを用いることができるが、導電性、重量などの面から多孔質炭素基材が好ましく、炭素繊維の焼結体などがよい。

40

【0040】

【実施例】

以下、本発明を好適な実施例を用いて説明する。

【0041】

[実施例1]

白金担持カーボン(田中貴金属製、10V30E:Valcan XC-72に白金を30wt%担持)と固体高分子電解質溶液(アルドリッチ社製、ナフィオン5wt%溶液)よりなる触媒層のペーストを、導電性多孔質体のカーボンシート(0.5mm)上に塗布して、窒素雰囲気中で120℃、1hr乾燥して得た電極に、PVdF/NMP溶液(P

50

V d F 濃度：15 wt %) を真空含浸させた後、水の中に10分間浸漬して、燃料電池用電極Aを得た。

【0042】

電極Aは、触媒層の細孔内および表層、さらに導電性多孔質体に有効性のP V d F樹脂が配された構造をしている。

【0043】

電極Aの白金量は、約 1.0 mg/cm^2 となるように、ペースト作製時の白金担持カーボンの量を調整した。

【0044】

さらに、電極Aをホットプレス(140)にてイオン交換膜(デュボン社製、ナフィオン、膜厚約 $50 \mu\text{m}$)の両面に接合し、燃料電池の単セルに組んでセルAを得た。

【0045】

[実施例2]

白金担持カーボン(田中貴金属製、10V30E:Valcan XC-72に白金を30 wt %担持)と固体高分子電解質溶液(アルドリッチ社製、ナフィオン5 wt %溶液)よりなるペーストを、高分子フィルム(PFA)上に塗布して、約1時間自然乾燥して得た触媒層を、ホットプレス(140)にてイオン交換膜(デュボン社製、ナフィオン、膜厚約 $50 \mu\text{m}$)の両面に接合し、触媒層-イオン交換膜接合体を得た。さらに、触媒層表面にP V d F/NMP溶液(P V d F濃度：15 wt %)をはけで塗布した後、水の中に10分間浸漬して、触媒層B-イオン交換膜接合体を得た。

【0046】

触媒層Bは、主に表層に有孔性のP V d F樹脂が配された構造を有している。

【0047】

触媒層B-イオン交換膜接合体の片面の白金量は、約 1.0 mg/cm^2 となるように、ペースト作製時の白金担持カーボンの量を調整した。

【0048】

この接合体の両面にガス拡散層となる撥水性を付与した導電性多孔質体のカーボンシート(0.5 mm)をホットプレスにて接合し、燃料電池の単セルに組んでセルBを得た。

[比較例1]

白金担持カーボン(田中貴金属製、10V30E:Valcan XC-72に白金を30 wt %担持)と固体高分子電解質溶液(アルドリッチ社製、ナフィオン5 wt %溶液)およびPTFE粒子分散溶液(三井デュボンフロロケミカル社製、テフロン30J)よりなるペーストを、撥水性を付与した導電性多孔質体のカーボン電極基材(0.5 mm)上に塗布して、窒素雰囲気中で120 、1 Hr乾燥して燃料電池用電極Cを得た。

【0049】

電極Cの白金量は、約 1.0 mg/cm^2 となるように、ペースト作製時の白金担持カーボンの量を調整した。

【0050】

さらに、電極Cをホットプレス(140)にてイオン交換膜(デュボン社製、ナフィオン、膜厚約 $50 \mu\text{m}$)の両面に接合し、燃料電池の単セルに組んでセルCを得た。

【0051】

[比較例2]

白金担持カーボン(田中貴金属製、10V30E:Valcan XC-72に白金を30 wt %担持)と固体高分子電解質(アルドリッチ社製、ナフィオン5 wt %溶液)およびPTFE粒子分散溶液(三井デュボンフロロケミカル社製、テフロン30J)よりなるペーストを、高分子フィルム(PFA)上に塗布して、約1時間自然乾燥して得た電極を、ホットプレス(140)にてイオン交換膜(デュボン社製、ナフィオン、膜厚約 $50 \mu\text{m}$)の両面に接合し、触媒層D-イオン交換膜接合体を得た。

触媒層D-イオン交換膜接合体の片面の白金量は、約 1.0 mg/cm^2 となるように、ペースト作製時の白金担持カーボンの量を調整した。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 2 】

この接合体の両面にガス拡散層となる撥水性を付与した導電性多孔質体のカーボンシート（ 0 . 5 mm ）をホットプレスにて接合し、燃料電池の単セルに組んでセル D を得た。

【 0 0 5 3 】

これらのセルの供給ガスに酸素、水素を用いた際の電流 電圧特性を図 1 に示す。運転条件は、供給ガス圧は 2 気圧で、それぞれ 8 0 の密閉水槽中でバブリングすることで加湿した。そして、セルの運転温度は 7 5 とし、各電流値での測定時の保持時間は 5 分とした。

【 0 0 5 4 】

図 1 より、本発明によるセル（ A および B ）は、従来のセル（ C および D ）に比べて、各電流密度において出力電圧が高いことがわかる。特に、触媒層の細孔内および表層に有孔性の P V d F を配した A の出力は B と比べても高いことがわかる。これは本発明によれば、触媒層の細孔内および / または表層に高い撥水性を持つ有孔性の P V d F を配するために、電極の深部にまで活物質である水素および酸素の確実な供給が可能となり、従来の触媒層に比べて実際に作用する触媒層面積が大きいためである。特に、触媒層の細孔内および表層に有孔性の P V d F を配したセル A は良好な特性を示した。

10

【 0 0 5 5 】

【発明の効果】

本発明の燃料電池用電極によれば、従来の電極に比べて実際に作用する電極面積が大きくなり、高性能な燃料電池の製造が可能となる。また、本発明の製造方法によれば、高性能な燃料電池の製造が可能な電極を製造することができる。

20

【図面の簡単な説明】

【図 1】セルの電流 電圧特性を示す図。

【図 2】本発明に係る燃料電池用電極の構造を示す模式図。

【図 3】本発明に係る燃料電池用電極の構造を示す模式図。

【図 4】本発明に係る燃料電池用電極の構造を示す模式図。

【図 5】従来の燃料電池用電極の構造を示す模式図。

【符号の説明】

2 1、3 1、4 1：触媒粒子

2 2、3 2、4 2：固体高分子電解質

2 3、3 3、4 3：触媒層の細孔

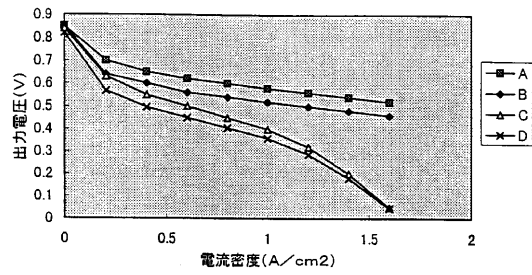
2 4、3 4、4 4：有孔性樹脂

2 5、3 5、4 5：イオン交換膜

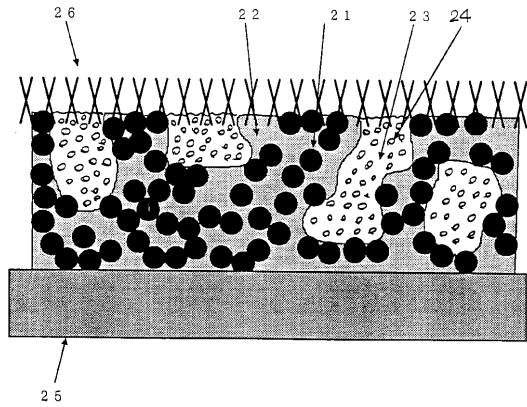
2 6、3 6、4 6：カーボン電極基材

30

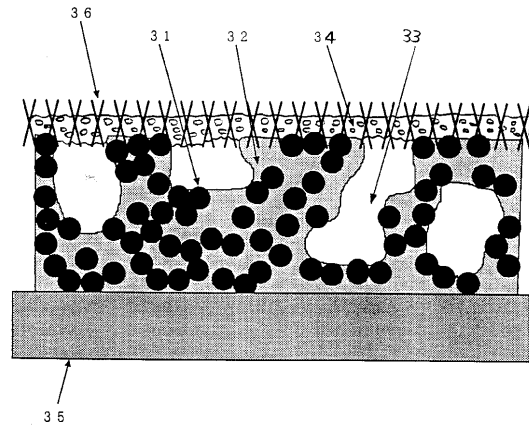
【図 1】



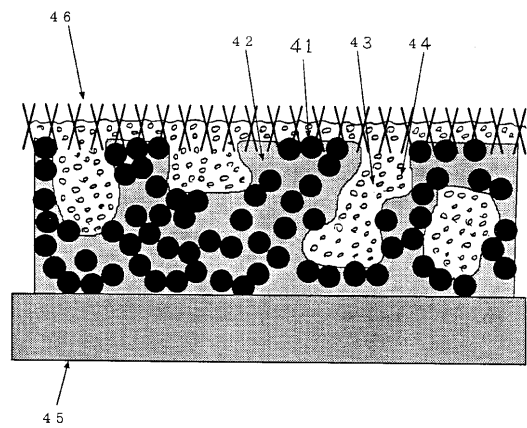
【図 2】



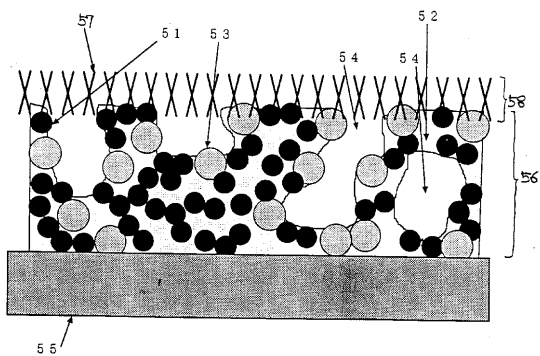
【図 3】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

H01M 4/86

H01M 4/88

H01M 8/02