

(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2019-83085

(P2019-83085A)

(43) 公開日 令和1年5月30日 (2019.5.30)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 M 4/86 (2006.01)	H O 1 M 4/86 B	4 K O 1 1
H O 1 M 8/10 (2016.01)	H O 1 M 8/10	4 K O 2 1
H O 1 M 4/88 (2006.01)	H O 1 M 4/88 K	5 H O 1 8
H O 1 M 8/02 (2016.01)	H O 1 M 8/02 P	5 H O 2 6
C 2 5 B 9/10 (2006.01)	C 2 5 B 9/10	5 H 1 2 6
審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 19 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2016-53396 (P2016-53396)
 (22) 出願日 平成28年3月17日 (2016.3.17)

(71) 出願人 000003182
 株式会社トクヤマ
 山口県周南市御影町1番1号
 (72) 発明者 古屋 博敏
 山口県周南市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内
 (72) 発明者 渡辺 伸
 山口県周南市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内
 Fターム(参考) 4K011 AA11 AA23 AA30 AA48 BA01
 DA01
 4K021 AA01 BA02 DB05 DB16 DB18
 DB19 DB20 DB31 DB36 DB43
 DB53
 5H018 AA06 BB08 BB12 EE17
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電極触媒層形成用ペースト及びその製造方法、並びに膜-電極触媒層接合体、ガス拡散電極、固体高分子型燃料電池及び固体高分子型水電解セルの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 本発明の目的は、固体高分子型燃料電池や固体高分子型水電解セルにおいて、印刷時や乾燥時の温度や湿度を制御することなく簡便な方法で、かつ、組成を複雑にする複数の溶剤等を添加することなく、ひび割れ、剥離のない電極触媒層を得ることである。

【解決手段】 触媒を担持した触媒担持カーボン粉末、水、親水性有機溶媒、固体高分子電解質を含む電極触媒層形成用ペーストであって、水8～20質量%、親水性有機溶媒60～82質量%、水と親水性有機溶媒との合計の含有量が78～90質量%である電極触媒層形成用ペーストを用いて、固体高分子型燃料電池や固体高分子型水電解セルの電極触媒層を形成する。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

触媒を担持した触媒担持カーボン粉末、水、親水性有機溶媒、固体高分子電解質を含む電極触媒形成用ペーストであって、水 8 ～ 20 質量%、親水性有機溶媒 60 ～ 82 質量%、水と親水性有機溶媒との合計の含有量が 78 ～ 90 質量%であることを特徴とする電極触媒層形成用ペースト。

【請求項 2】

前記固体高分子電解質が、炭化水素系であることを特徴とする、請求項 1 に記載の電極触媒層形成用ペースト。

【請求項 3】

固体高分子型燃料電池の電極触媒層用である請求項 1 又は 2 に記載の電極触媒層形成用ペースト。

【請求項 4】

固体高分子型水電解セルの電極触媒層用である請求項 1 又は 2 に記載の電極触媒層形成用ペースト。

【請求項 5】

請求項 1 又は 2 に記載の電極触媒層形成用ペーストを、固体高分子電解質膜上に塗布することにより膜－電極触媒層接合体を形成することを特徴とする、膜－電極触媒層接合体の製造方法。

【請求項 6】

固体高分子電解質膜が炭化水素系である、請求項 5 に記載の膜－電極触媒層接合体の製造方法。

【請求項 7】

請求項 5 又は 6 に記載の膜－電極触媒層接合体の製造方法により膜－電極触媒層接合体を製造した後、該膜－電極触媒層接合体を用いて固体高分子型燃料電池を製造する、固体高分子型燃料電池の製造方法。

【請求項 8】

請求項 5 又は 6 に記載の膜－電極触媒層接合体の製造方法により膜－電極触媒層接合体を製造した後、該膜－電極触媒層接合体を用いて固体高分子型水電解セルを製造する、固体高分子型水電解セルの製造方法。

【請求項 9】

請求項 1 又は 2 に記載の電極触媒層形成用ペーストを、ガス拡散層上に塗布することによりガス拡散電極を形成することを特徴とする、ガス拡散電極の製造方法。

【請求項 10】

請求項 9 に記載のガス拡散電極の製造方法によりガス拡散電極を製造した後、該ガス拡散電極を用いて固体高分子型燃料電池を製造する、固体高分子型燃料電池の製造方法。

【請求項 11】

請求項 9 に記載のガス拡散電極の製造方法によりガス拡散電極を製造した後、該ガス拡散電極を用いて固体高分子型水電解セルを製造する、固体高分子型水電解セルの製造方法。

【請求項 12】

請求項 1 又は 2 に記載の電極触媒層形成用ペーストの製造方法であって、

(I) 触媒を担持する触媒担持カーボン粉末を水に分散させる工程

(II) 固体高分子電解質を親水性有機溶媒に溶解させる工程

(III) 触媒担持カーボン粉末が分散した水と、固体高分子電解質を溶解した親水性有機溶媒とを混合する工程

(IV) 水と親水性有機溶媒の含有量を、水 8 ～ 20 質量%、親水性有機溶媒 60 ～ 82 質量%、水と親水性有機溶媒との合計の含有量が 78 ～ 90 質量%に調整する工程を含むことを特徴とする、電極触媒層形成用ペーストの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、固体高分子型燃料電池または固体高分子型水電解セルの電極触媒層の電極触媒層形成用ペースト及びその製造方法、並びに膜－電極触媒層接合体、ガス拡散電極、固体高分子型燃料電池及び固体高分子型水電解セルの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

固体高分子型燃料電池は、イオン交換樹脂等の固体高分子を電解質として用いた燃料電池である。該固体高分子型燃料電池の基本構造を図1に示す。図中、(1)は電池隔壁、(2)は燃料ガス流通孔、(3)は酸化剤ガス流通孔、(4)は燃料室側ガス拡散電極層、(5)は酸化剤室側ガス拡散電極層、(6)は固体高分子電解質膜を示す。固体高分子電解質膜として陽イオン交換膜を用いた固体高分子型燃料電池においては、燃料室(7)では、供給された水素ガスからプロトン(水素イオン)と電子が生成し、このプロトンは固体高分子電解質膜(6)内を伝導し、他方の酸化剤室(8)に移動し、空気又は酸素ガス中の酸素と反応して水を生成する。この時、燃料室側ガス拡散電極(4)で生成した電子は、外部負荷回路を通じて酸化剤室側ガス拡散電極(5)へと移動することにより電気エネルギーが得られる。

10

【0003】

固体高分子型水電解セルは、イオン交換樹脂等の固体高分子を電解質として用いることを特徴とする、水を電気分解して水素、酸素を得るためのセルである。図1に示す固体高分子型燃料電池と同じ構成のセルが用いられる。固体高分子電解質膜として陽イオン交換膜を用いる場合には、図1の酸化剤室に水を供給し、燃料室側ガス拡散電極層と酸化剤室側ガス拡散層の間に、酸化剤室側ガス拡散層が高い電位となるように電圧を印加する。酸化剤室では水が酸化され、プロトンと酸素が生成する。プロトンは固体高分子電解質膜(6)を移動し、燃料室側ガス拡散電極層にて電子を受け取って水素となる。このようにして、水から水素、酸素を得ることができる。

20

【0004】

固体高分子電解質膜には一般的に陽イオン交換膜が用いられる。陽イオン交換膜の中でもプロトン伝導性電解質膜が多く用いられている。プロトン伝導性電解質膜としては、化学的な安定性に優れることから、パーフルオロカーボンスルホン酸樹脂膜が主に使用されている。

30

【0005】

固体高分子電解質膜としてプロトン伝導性電解質膜を用いた場合、反応場が酸性となり触媒として高価な貴金属を用いる必要がある。これに対して、反応場がアルカリ性となり触媒として貴金属以外の安価な金属が使用できるという点で、固体高分子電解質膜として陰イオン交換膜を用いることが検討されている。この場合、燃料室に水素あるいはアルコール等を供給し、酸化剤室に酸素および水を供給することにより、酸化剤室側ガス拡散電極層において該電極内に含まれる触媒と該酸素および水とが接触して水酸化物イオンが生成する。この水酸化物イオンは、陰イオン交換膜内を伝導して燃料室に移動し、燃料室側ガス拡散電極で燃料と反応して水を生成する。この時、燃料室側ガス拡散電極で生成した電子は、外部負荷回路を通じて酸化剤室側ガス拡散電極へと移動することにより電気エネルギーが得られる。

40

【0006】

固体高分子型燃料電池の場合と同じく、触媒に安価な貴金属が使用できるという点から、固体高分子型水電解セルにおいても、固体高分子電解質膜として陰イオン交換膜を用いることが検討されている。この場合、燃料室に水を供給し、酸化剤室側ガス拡散層と燃料室側ガス拡散層の間に、酸化剤室側ガス拡散層が高い電位となるように電圧を印加する。燃料室側では水が還元され水素と水酸イオンが発生する。水酸イオンは固体高分子電解質膜を移動し、酸化材質側ガス拡散層で酸化されて酸素と水を生成する。

【0007】

50

ガス拡散電極層は、電極触媒層とガス拡散層（Gas Diffusion Layer、GDL）が積層されて成る。固体高分子電解質膜の両面にガス拡散電極層を接合したものを膜－電極接合体（Membrane Electrode Assembly、MEA）と呼ぶ。

【0008】

膜－電極接合体の構成方法としては、さらに別の方法がある。それを示せば以下のとおりである。固体高分子電解質の両面に電極触媒層を積層し、膜－電極触媒層接合体（Catalyst Coated Membrane、CCM）を作製する。この膜－電極触媒層接合体の両面にガス拡散層を積層することにより、膜－電極接合体を得ることができる。

【0009】

電極触媒層は、触媒である白金等の金属粒子を担持させたカーボンブラック等の触媒担持カーボン粉末及び固体高分子電解質を含んでいる。電極触媒層は、一般に、固体高分子電解質膜の表面に電極触媒層形成用ペーストを適用することで形成される。電極触媒層形成用ペーストは一般的に、触媒担持カーボン粉末及び固体高分子電解質を含む混合物からなる。

【0010】

電極触媒層形成用ペーストにおいて固体高分子電解質は、触媒担持カーボン粉末と均一に混合するために、有機溶剤に溶解あるいは分散させて用いられるのが一般的であり、電極触媒層形成用ペーストは触媒担持カーボン粉末及び固体高分子電解質に加えて、溶媒を含有する。電極触媒層形成用ペーストに用いる固体高分子電解質は、形成された電極触媒層中の触媒担持カーボン粉末同士の接着、電極触媒層と固体高分子電解質膜との接合、さらに電極触媒層から固体高分子電解質膜へのイオン伝導、のために含有されている。電極触媒層形成用ペーストに用いる固体高分子電解質としては、スルホン酸基、テトラアルキルアンモニウム構造を有する官能基を持つ高分子化合物等が用いられる。

【0011】

これら固体高分子電解質膜と固体高分子電解質を含む電極触媒層形成用ペーストとを用いて膜－電極触媒層接合体を得る方法は、以下の通りである。電極触媒層形成用ペーストを調製して、固体高分子電解質膜に直接印刷するスクリーン印刷法、噴霧器を用いて固体高分子電解質膜に塗布する方法である。

【0012】

電極触媒層形成用ペーストとしては、種々の組成のものが既に提案されている（例：特許文献1）。特許文献1には、2.6mgのペルフルオリネーテッドスルホン酸N A F I O N（登録商標）溶液（重量％でN A F I O N（登録商標）ポリマ5％、イソプロピルアルコール50％、メタノール25％および水20％）、390mgの1－メトキシ2－プロパノール、2mlのイソプロパノール、V U L C A N（登録商標）カーボン支持体の20％白金を有する487.9mgの触媒からなるペーストが記載されている。

【0013】

この電極触媒層形成用ペーストを使用した場合、触媒の分散時には有機溶媒が触媒表面で酸化反応を起こし発熱や、それによる触媒シンタリングを伴う場合が多い。そのため、ペースト調整の作業性や量産性の低下、電極触媒の性能低下が起こっている。

【0014】

また、固体高分子電解質膜への電極触媒層形成用ペーストの印刷後に、固体高分子電解質膜と電極触媒層形成用ペースト中の固体高分子電解質の溶媒による膨潤率が異なるため乾燥収縮率が異なることを原因として、形成した電極触媒層に大きなひび割れおよび剥離が生じるという不具合がある。その結果、均一な電極触媒層を形成することが困難である。

【0015】

以上の様な問題点を解決するため、特許文献2においては、少なくとも（1）電極触媒層の膜厚、（2）貴金属触媒を担持した炭素の種類、（3）ペーストの溶媒の乾燥速度、に着目することで電極触媒層のひび割れ占有面積を25％以下に制御する方法を提案している。しかしながら、完全にひび割れ等の劣化を抑えることは出来ていない。

【0016】

特許文献3においては、水より沸点が高く、水溶液としたときに所定の温度以下で共沸する共沸溶剤を水と共に添加した、電極触媒層のひび割れ、剥離が無く、良好な乾燥性となる電極触媒層形成用ペーストを提案している。しかしながら、共沸溶剤の添加や粘度調整などの工程が増えており、作業性が低下している。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0017】

【特許文献1】特表平9-501535号公報

【特許文献2】国際公開第2003/077336号パンフレット

10

【特許文献3】特開2001-266901号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0018】

特許文献1、特許文献2及び特許文献3に記載された方法では、ひび割れ、剥離の発生や作業性に関する問題が完全に解決されなかった。よって、本発明の目的は、印刷時や乾燥時の温度や湿度を制御することなく簡便な方法で、かつ、組成を複雑にする複数の溶剤等を添加することなく、ひび割れ、剥離のない電極触媒層を得ることである。

【課題を解決するための手段】

【0019】

20

本発明者等は、課題を解決するため、鋭意検討を行った。その結果、水と親水性有機溶媒の含有量を制御した電極触媒層形成用ペーストを調製し、使用することで、ひび割れ、剥離のない電極触媒層が形成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0020】

すなわち、第一の本発明は、電極触媒層の形成に用いる、触媒を担持した触媒担持カーボン粉末、水、親水性有機溶媒、固体高分子電解質を含む電極触媒層形成用ペーストであって、水8～20質量%、親水性有機溶媒60～82質量%、水と親水性有機溶媒との合計の含有量が78～90質量%であることを特徴とする電極触媒層形成用ペーストである。

【0021】

30

前記固体高分子電解質は、低コストで製造することができ、また分解した際のフッ素イオンの溶出による環境への悪影響の恐れが無いことから、炭化水素系であることが好ましい。

【0022】

また、第一の本発明の電極触媒形成用ペーストは、固体高分子型燃料電池と固体高分子型水電解セルの何れの電極触媒層の形成にも用いることができる。

【0023】

第二の本発明は、第一の本発明の電極触媒層形成用ペーストを、固体高分子電解質膜上に塗布することにより膜-電極触媒層接合体を形成することを特徴とする、膜-電極触媒層接合体の製造方法である。

40

【0024】

固体高分子電解質膜は、前記固体高分子電解質同様、炭化水素系であることが好ましい。

【0025】

第三の本発明は、第二の本発明の膜-電極触媒層接合体の製造方法により膜-電極触媒層接合体を製造した後、該膜-電極触媒層接合体を用いて固体高分子型燃料電池を製造する、固体高分子型燃料電池の製造方法である。

【0026】

第四の本発明は、第二の本発明の膜-電極触媒層接合体の製造方法により膜-電極触媒層接合体を製造した後、該膜-電極触媒層接合体を用いて固体高分子型水電解セルを製造

50

する、固体高分子型水電解セルの製造方法である。

【0027】

第五の本発明は、第一の本発明の電極触媒層形成用ペーストを、ガス拡散層上に塗布することによりガス拡散電極を形成することを特徴とする、ガス拡散電極の製造方法である。

【0028】

第六の本発明は、第五の本発明のガス拡散電極の製造方法によりガス拡散電極を製造した後、該ガス拡散電極を用いて固体高分子型燃料電池を製造する、固体高分子型燃料電池の製造方法である。

【0029】

第七の本発明は、第五の本発明のガス拡散電極の製造方法によりガス拡散電極を製造した後、該ガス拡散電極を用いて固体高分子型水電解セルを製造する、固体高分子型水電解セルである。

【0030】

第八の本発明は、第一の本発明の電極触媒層形成用ペーストの製造方法であって、
(I) 触媒を担持する触媒担持カーボン粉末を水に分散させる工程
(II) 固体高分子電解質を親水性有機溶媒に溶解させる工程
(III) 触媒担持カーボン粉末が分散した水と、固体高分子電解質溶解した親水性有機溶媒とを混合する工程
(IV) 水と親水性有機溶媒の含有量を、水8～20質量%、親水性有機溶媒60～82質量%、水と親水性有機溶媒との合計の含有量が78～90質量%に調整する工程、を含むことを特徴とする、電極触媒層形成用ペーストの製造方法である。

【発明の効果】

【0031】

本発明の電極触媒層形成用ペーストを用いることにより、大気中において温度、湿度、乾燥速度等を制御することなく、ひび割れ、剥離がない均一で良好な電極触媒層を形成することができる。そのため、本発明の電極触媒層形成用ペーストを用いて製造される膜—電極触媒層接合体やガス拡散電極を用いた固体高分子型燃料電池及び固体高分子型水電解セルの性能のばらつきを極めて小さくすることができる。更に、生成あるいは供給される燃料や水による電極触媒層の変形や脱落を生じにくいため、固体高分子型燃料電池及び固体高分子型水電解セルの性能低下を防止することができる。

【0032】

また、溶媒の組成が複雑になることもないため単純な工程で調製できる。更に、本発明の電極触媒層形成用ペーストを用いることにより作業性が改善され電極触媒層の形成工程の効率が良くなる。よって、本発明の電極触媒層形成用ペーストを用いると、膜—電極触媒層接合体、ガス拡散電極、固体高分子型燃料電池及び固体高分子型水電解セルを効率よく製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【0033】

【図1】本図は、固体高分子型燃料電池の基本構造を示す概念図である。

【図2】本図は、実施例1により作製された電極触媒層の状態を示す図面代用写真である。

【図3】本図は、比較例4により作製された電極触媒層の状態を示す図面代用写真である。

【発明を実施するための形態】

【0034】

(電極触媒層形成用ペースト)

本発明の電極触媒層形成用ペーストは、固体高分子型燃料電池に用いる電極触媒層の形成に用いられる。ここで、電極触媒層とは、水素などの燃料ガスが反応するアノードおよび、酸素や空気などの酸化剤ガスが反応するカソードの両方を意味し、その使用が特に

10

20

30

40

50

方の電極に限定されるものではない。本発明の電極触媒形成用ペーストは、アノードおよびカソードの両方の電極触媒層の製造に好適に使用することができる。

【0035】

本発明の電極触媒層形成用ペーストは、触媒を担持した触媒担持カーボン粉末、水、親水性有機溶媒、固体高分子電解質を含んでなる。

【0036】

(触媒を担持した触媒担持カーボン粉末)

本発明で使用する触媒を担持した触媒担持カーボン粉末は、触媒担持カーボンに触媒を担持したものである。触媒には後述する触媒が用いられ、その表面で水素、アルコールなどの燃料電池用燃料と水酸イオンが、あるいは酸素と水が反応し、電子と水、水酸イオン等

10

【0037】

(触媒)

触媒としては、公知の燃料電池または水電解セルで使用されるものが、何ら制限なく使用可能であり、水素などの燃料の酸化反応、酸素の還元反応または水の電気分解にかかわる反応を促進する金属粒子であれば特に制限されるものではない。例えば、白金、金、銀、パラジウム、イリジウム、ロジウム、ルテニウム、スズ、鉄、コバルト、ニッケル、モリブデン、タングステン、バナジウム、あるいはそれらの合金が挙げられる。これらの触媒の中では、水素、酸素に対する触媒活性が優れている点で白金が好適である。また、固体高分子電解質として陰イオン交換樹脂を用いる場合には、鉄、コバルト、ニッケルなどの遷移金属も酸素の還元反応または水の還元反応により生じる水酸イオンによる溶解が無い、または非常に少ないため、性能の劣化が少なく好適である。

20

【0038】

触媒に用いる金属粒子の粒径は、通常、0.1~100nm、より好ましくは0.5~10nmである。一般に粒径が小さいほど触媒性能が高くなるが、その作製の容易さから、0.5nm以上の粒径が好ましく、また比表面積を大きくし十分に大きな触媒性能が得られることから100nm以下の粒径が好適である。

【0039】

触媒の含有量は、ペースト中において通常は1~30質量%、好ましくは2~15質量%、より好ましくは3~10質量%で用いられる。含有量をこの範囲に保つことにより、塗布後の電極触媒層内に好適な量の触媒を含有させることができる。電極触媒層において好適な触媒の量を示せば、燃料の酸化反応、酸素の還元反応または水の電気分解にかかわる反応が十分に促進されることを勘案し、通常0.01~10mg/cm²、より好ましくは、0.1~6.0mg/cm²である。さらに好ましくは、0.2mg/cm²以上が好ましく、燃料電池出力性能が飽和しない5.0mg/cm²以下の触媒の含有量が好適である。

30

【0040】

(触媒担持カーボン粉末)

触媒担持カーボン粉末は、導電剤の役割を果たすものである。電子伝導性物質であれば、公知の燃料電池または水電解セルで使用されるものが、何ら制限なく使用可能であり、特に限定されるものではない。例えば、ファーンズブラック、アセチレンブラック等のカーボンブラック、活性炭、黒鉛等を単独または混合して使用するのが一般的である。その形状は不定形であるが、平均粒径として1~1000nm、好ましくは5~100nm、より好ましくは10~50nmのものが用いられる。好ましい粒径の触媒担持カーボンを用いることにより、多くの触媒粒子を担持しつつ良好な電子伝導性を得ることができる。

40

【0041】

触媒の触媒担持カーボン粉末への担持量は、触媒担持カーボン粉末の全質量に対して、10質量%~90質量%、好適には20質量%~80質量%であるのが好ましい。さらに好適な範囲を示せば、触媒活性が十分になる30質量%以上が好ましく、触媒の節約とい

50

う観点と電極触媒層の電子導電が十分に行われる70質量%以下が好適である。

【0042】

ペースト中の触媒を担持した触媒担持カーボン粉末の含有量は、ペーストの粘度に大きく影響する。ペーストの粘度を適切な範囲に保つことにより、不均一な塗布や、塗布後の滲みがなく好適な電極触媒層を得ることができる。その好ましい範囲を示せば、ペースト中に2~20質量%、さらに好ましい範囲としては5~15質量%である。

【0043】

(水)

本発明の電極触媒層形成用ペーストでは、膜-電極触媒層接合体を作製したときの電極触媒層のひび割れ、剥離を防ぐために、水が親水性有機溶媒と共に、ある範囲の含有量にて添加される。また、触媒を親水性有機溶媒と接触させたときの発火を防ぐという副次的な効果もある。

【0044】

本発明で使用する水には、固体高分子電解質のイオン伝導を妨げるイオンが除去された水であれば特に制限されるものではなく、イオン交換水(IEW)、超純水、蒸留水、脱イオン水(DIW)、などの単独溶液または混合溶液が使用できる。不純物としてイオンが含まれていた場合、燃料電池特性または水電解セル特性に影響を与える可能性があるため、電気伝導率が0.1以上の水(井戸水など)は、使用することができない。

【0045】

ペースト中に含有される水は、そのペースト中の含有量が8~20質量%の範囲で用いられ、好ましくは8~18質量%である。水の量をこの範囲に保つことにより、ひび割れ、剥離を防止することができる。

【0046】

その機構は明らかではないが、以下のように推定される。ペーストを固体高分子電解質膜に塗布後に、有機溶媒が乾燥するが水はペースト中の固体高分子電解質内に残存するため、急激な収縮が起きない。そのため、固体高分子電解質膜、ペースト中の固体高分子電解質は応力を分散させつつ、やや時間をかけて乾燥する。よって両者の収縮率に大きな差が生じることが無く、ひび割れ、剥離を防止することができる。

【0047】

水が多い場合には、有機溶媒の乾燥と共に固体高分子電解質の析出が始まるため、均一な電極触媒層を形成することができない。また、水が少ない場合には、上記の防止効果が発現しないため好ましくない。

【0048】

(親水性有機溶媒)

本発明の電極触媒層形成用ペーストに用いる親水性有機溶媒とは、電極触媒層を形成させるときの温度にて水に任意の割合で溶解する有機溶媒であり、公知の燃料電池または固体高分子型水電解セルの電極触媒層形成用ペーストで使用されるものが、何ら制限なく使用可能である。親水性有機溶媒であることから、電極触媒層形成後に、その表面が親水性となり、燃料電池または固体高分子型水電解セルの運転時に生成あるいは供給する水が円滑に移動することができる。また、乾燥速度が十分に早く、印刷後のペーストが流れ出す等の不具合が起きる恐れが無いことから、親水性有機溶媒は水よりも沸点が低いことが好ましい。好ましい親水性有機溶媒として例えば、テトラヒドロフラン、メタノール、エタノール、1-プロパノール、アセトンなどを単独でまたは混合して使用できる。なかでも、その溶解性の高さと乾燥の速さから、テトラヒドロフラン、1-プロパノールが好適に用いられる。

【0049】

ペースト中の親水性有機溶媒の含有量には、固体高分子電解質を安定に溶解状態に保つための、好適な範囲が存在し、ペースト中に60~82質量%の範囲であり、好ましくは70~80質量%である。その含有量が少ないと、固体高分子電解質を溶解させることができない。また、含有量が多い場合には、相対的に水の量が少なくなるため、ひび割れや

10

20

30

40

50

剥離が生じる。そのため、親水性有機溶媒の量は、水の含有量とともに好的な範囲とする必要がある。

【0050】

その好適な範囲を水と親水性有機溶媒の質量%にて示せば、ペースト中に水8～20質量%、親水性有機溶媒60～82質量%、水と親水性有機溶媒との合計の含有量が78～90質量%である。好ましい範囲を示せば、ペースト中に水8～18質量%、親水性有機溶媒70～80質量%、水と親水性有機溶媒との合計の含有量が80～88質量%である。

【0051】

(固体高分子電解質)

本発明の固体高分子電解質は、燃料室側ガス拡散電極層と酸化剤室側ガス拡散電極層の電極触媒層内にて触媒表面から固体高分子電解質膜までイオンを伝導させる固体状の物質である。

【0052】

固体高分子電解質として、プロトンあるいは水酸イオンのイオン伝導性を示すものであれば一般に知られているものを用いることができるが、陽イオン交換樹脂、陰イオン交換樹脂が、良好な性能を与えるために好適に用いられる。

【0053】

(陽イオン交換樹脂)

陽イオン交換樹脂とは、陽イオン交換基を有する樹脂であり、樹脂内をプロトンが伝導できるのであれば、特に限定されるものではない。陽イオン交換基としては、スルホン酸基、カルボン酸基、ホスホン酸基などが挙げられ、このうちプロトン伝導性に優れる強酸性基であるスルホン酸基が特に望ましい。

【0054】

陽イオン交換基の含有量は、電極触媒層に良好なイオン伝導性を付与する観点から、陽イオン交換容量が0.1～5.0 mmol/g、好適には、0.5～3.0 mmol/gであるのが好ましい。尚、プロトン伝導性樹脂が、非架橋性のものである場合には、陽イオン交換容量が高いと水に可溶となり、変形することがあるため、0.5～1.5 mmol/gであるのが好ましい。

【0055】

陽イオン交換樹脂としては、公知の陽イオン交換樹脂を制限なく用いることができる。代表的なものとしては、炭化水素系陽イオン交換樹脂、フッ素系陽イオン交換樹脂がある。炭化水素系陽イオン交換樹脂の例を挙げれば、以下の炭化水素系樹脂に陽イオン交換基を導入したものである。すなわち、炭化水素系樹脂としては、ポリスチレン、ポリ- α -メチルスチレンなどのスチレン系樹脂、ポリエーテルエーテルケトン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリベンズイミダゾール、ポリオキサゾール、ポリフェニレンオキサイド、ポリスルフィドなどのエンジニアリングプラスチック、スチレン系樹脂などが例示される。

【0056】

また、フッ素系陽イオン交換樹脂には、高分子中の水素原子が全てフッ素原子に置換された全フッ素系陽イオン交換樹脂と部分的に水素原子がフッ素原子に置換された部分フッ素系陽イオン交換樹脂がある。市販されているフッ素系陽イオン交換樹脂には陽イオン交換基がスルホン酸であるNafion (デュボン社製)、Flemion (旭硝子社製)、Aciplex (旭化成ケミカルズ社製)などが例示される。

【0057】

近年ではフッ素系陽イオン交換樹脂に替わり、フッ素原子を有しない炭化水素系陽イオン交換樹脂が開発され用いられることがある。炭化水素系陽イオン交換樹脂は、原料が安価であるため低いコストで製造できるだけでなく、フッ素系陽イオン交換樹脂の欠点である、分解時にフッ素イオンを生成し環境に悪影響を及ぼすことが無いというメリットを有する。

10

20

30

40

50

【0058】

(陰イオン交換樹脂)

陰イオン交換樹脂は、陰イオン交換基を有する樹脂であり、水酸イオンを伝導するものであれば特に限定されるものではない。その好適に用いられる例を示せば、特開2002-367626号公報に挙げられるものがある。例えば、炭化水素系または、フッ素系陰イオン交換樹脂がある。炭化水素系の樹脂としては、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂などが、フッ素系の樹脂としては、パーフルオロカーボン系樹脂などが挙げられる。

【0059】

また、陰イオン交換基の場合には、1～3級アミノ基、4級アンモニウム基、ピリジル基、イミダゾール基、ホスホニウム基、4級ピリジニウム基などが挙げられ、一般的に、強塩基性である4級アンモニウム基や4級ピリジニウム基が好適である。

10

【0060】

陰イオン交換樹脂の陰イオン交換容量の好適に用いられる範囲を示せば、0.3～1.0 mmol/gであり、1.0～5.0 mmol/gであることが好ましく、1.2～4.0 mmol/gであることが特に好ましい。

【0061】

また、陰イオン交換樹脂の陰イオン交換基の対イオンは、 OH^- 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} のいずれか、あるいはこれらの混合系であることが、陰イオン交換樹脂のイオン伝導性を高めることができることから好適である。対イオンを前記イオン形にするための操作の安全性や得られる陰イオン交換樹脂の化学的安定性を高められる点で、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} が対イオンとして最も好ましい。

20

【0062】

陰イオン交換樹脂は、優れた耐久性、接合性を発揮するといった観点から、一般に温度40℃、湿度90%RHにおける含水率が1～90%であるものが用いられる。

【0063】

本発明の電極触媒層形成用ペーストに用いる陰イオン交換樹脂は、公知の燃料電池または水電解セルで使用されるものが、何ら制限なく使用可能である。一般には、入手の容易さや、その製造コストの低さから、炭化水素系陰イオン交換樹脂が好適に用いられる。

【0064】

ペースト中の固体高分子電解質の含有量は、被覆による触媒表面の反応の妨害が少なく、かつイオン伝導を良好に保つために、一般に1～20質量%の範囲で使用される。その好適な範囲を示せば2～10質量%であり、さらに好適な範囲を示せば3～5質量%である。

30

【0065】

(その他の成分)

電極触媒層形成用ペーストには、その他の成分として上記成分の他に、本発明の固体高分子電解質の溶解度を増しペーストの作成を容易にするために非親水性有機溶媒が、電極触媒層を形成した際の電子伝導性を高めるために触媒が担持されていないカーボン粉末等が含まれていても良い。非親水性有機溶媒としてはクロロホルム、ジクロロメタン、トルエン、ベンゼン、酢酸エチルなどを挙げることができる。非親水性有機溶媒は一般に単独では固体高分子電解質を溶解しないことが多いが、親水性有機溶媒と混合することにより、その溶解度を増すことがある。非親水性有機溶媒を用いる場合は、非親水性有機溶媒と親水性溶媒をあらかじめ混合し、そののちに固体高分子電解質と混合し溶解させることができる。

40

【0066】

(電極触媒層形成用ペーストの製造方法)

電極触媒層形成用ペーストの製造方法は、特に限定されることなく、公知の方法を用いることができる。その例を挙げれば以下の通りである。

【0067】

触媒を担持した触媒担持カーボン粉末に水を加えて混練する。これを、あらかじめ固体

50

高分子電解質を溶解した親水性有機溶媒と混合し、内容物を十分に分散させるために、超音波照射器などを用いて分散させる。触媒を担持した触媒担持カーボン粉末を親水性有機溶媒と直接混合すると、急激に親水性有機溶媒の酸化反応が起きて、発熱、発火の危険性がある。そのため、触媒を担持した触媒担持カーボン粉末は、まず水と混合することが望ましい。あるいは、触媒担持カーボン粉末をあらかじめ窒素などの不活性ガス気流下に置き触媒表面を不活性ガス雰囲気にしてから、不活性ガス内にて親水性有機溶媒と直接混合することもできる。

【0068】

本発明の電極触媒形成用ペーストは、水8～20質量%、親水性有機溶媒60～82質量%を含んでおり、水と親水性有機溶媒との合計の含有量が78～90質量であることを特徴とする。水と親水性有機溶媒がこれらの含有量にあることにより、固体高分子電解質が急激な収縮をすることなく触媒電極層を形成することができる。そのため、ひび割れや剥離の無い電極触媒層を形成することができる。また、水と親水性有機溶媒の合計の含有量がこの範囲にあることにより、電極触媒形成用ペーストは適切な粘度となるため、印刷時にペーストの流出や、あるいは高粘度を原因とする掠れや不均一を防ぐことができる。

【0069】

本発明の電極触媒形成用ペーストは、触媒を担持した触媒担持カーボン粉末にペーストとしての必要量の水を加えて混練し、これをあらかじめペーストとして必要量の親水性有機溶媒に固体高分子電解質を溶解した親水性有機溶媒と混合して製造すればよい。しかし、通常、固体高分子電解質は溶解度がそれほど高くなく、必要量以上の親水性有機溶媒に溶解させることが多い。そのため、触媒担持カーボン粉末に水を加えて混練し、これをあらかじめ固体高分子電解質を溶解した親水性有機溶媒と混合した後、余分な親水性有機溶媒を除去する。その際、親水性有機溶媒と共に水も減少してしまうことがあるため、水及び親水性有機溶媒の含有量を調整する必要がある。

【0070】

ペースト中の水および親水性有機溶媒の含有量を調整する方法としては、特に制限なく公知の方法を用いることができる。その好適に用いられる例を示せば以下の通りである。

【0071】

水の含有量を増やす場合には、ペーストを乳鉢等に入れ、水を滴下しながら混練することにより行うことができる。水の含有量を減らす場合には、ペーストを乳鉢等に入れ、混練しながら加温することにより行うことができる。加温する場合の温度は親水性有機溶媒の沸点を越えないことが望ましく、一般には40℃程度で行われる。また、この操作により親水性有機溶媒の含有量も減少するため、親水性有機溶媒を適宜滴下することが望ましい。

【0072】

親水性有機溶媒の含有量を増やす場合には、同様に親水性有機溶媒を滴下しながら混練することにより行うことができる。また、親水性有機溶媒の含有量を減らす場合には、室温中で乳鉢等の中にて混練することにより行うことができる。

【0073】

ペースト中の水、親水性有機溶媒の含有量は、ガスクロマトグラフィー、¹H NMR測定等の公知の方法により測定することができる。

【0074】

(電極触媒層、膜－電極接合体の形成方法)

本発明において、電極触媒層は、基材となるものに電極触媒層形成用ペーストを適用することで形成される。基材としては、特に制限されるものではないが、例えば、固体高分子電解質膜、又は多孔性カーボンペーパーなどからなるガス拡散層が挙げられる。

【0075】

本発明において基材として用いる固体高分子電解質膜は、固体高分子型燃料電池や固体高分子型水電解セルの燃料室側ガス拡散電極層及び酸化剤室側ガス拡散電極層の電極触媒層内にて生成あるいは反応により消費される、プロトン、あるいは水酸イオンを伝導させ

るために用いられる。また、両室の燃料、水、ガスを隔てる機能も併せ持つ。

【0076】

このような固体高分子電解質膜としては、プロトンあるいは水酸イオンのイオン伝導性を示すものであれば一般に知られているものを用いることができるが、陽イオン交換樹脂、陰イオン交換樹脂が、良好な性能を与えるために好適に用いられる。陽イオン交換樹脂、陰イオン交換樹脂については本発明の固体高分子電解質を用いることができ、これらを膜状に成形したものが用いられる。これらのイオン交換樹脂を膜状に成形させる方法としては公知のものを制限なく用いることができるが、例を示せば以下のものがある。固体高分子電解質に熱を加え柔軟性を発現させたうえで、圧力を加えて平坦化し膜状物とする方法、固体高分子電解質を溶液化した後に平面上に流延し、溶媒を揮発させて膜状物とする方法、固体高分子電解質の高分子単量体(モノマー)を多孔質の膜状基材に含浸させたのちに、これを加熱等により重合し、膜状物を得る方法、などである。陽イオン交換樹脂、陰イオン交換樹脂共に、炭化水素系高分子から成るもの、フッ素系高分子から成るものの2つに分類されることが多い。そのコストが重視される場合には、炭化水素系高分子から成る陽イオン交換樹脂、陰イオン交換樹脂が、また、耐久性が重視される場合にはフッ素系高分子から成る陽イオン交換樹脂、陰イオン交換樹脂が、固体高分子電解質膜の構成材料として適用される。また、固体高分子電解質膜と電極触媒層の密着性が良好となることから、両者は同じ材質となるよう選択される。すなわち固体高分子電解質膜が炭化水素系高分子から成る場合には、電極触媒層形成用ペーストに用いられる固体高分子電解質は炭化水素系が用いられる。

【0077】

固体高分子電解質膜にスクリーン印刷、スプレーによる塗布などにより電極触媒層形成用ペーストを適用して電極触媒層を形成させることにより、膜-電極触媒層接合体を作製する。膜-電極触媒層接合体の電極触媒層にガス拡散層を接合することにより、膜-電極接合体を作製できる。

【0078】

ガス拡散層にスクリーン印刷、スプレーによる塗布などを適用して電極触媒層を形成させたものは、ガス拡散層-電極触媒層接合体(Gas Diffusion Electrode、GDE)と呼ばれる。ガス拡散層としては、多孔性カーボンペーパーあるいは多孔性カーボンクロスなどが一般に用いられる。イオン交換膜の両面にガス拡散層-電極触媒層接合体を接合することにより膜-電極接合体が作製される。

【0079】

電極触媒層の厚みは、特に制限されるものではなく、使用する用途に応じて適宜決定すればよい。一般的には、0.1~500 μ mであることが好ましく、さらに、0.5~100 μ mであることが好ましい。

【0080】

上記の接合方法としては、単に両者を重ね合わせ数MPa以下の圧力を数分間加える方法、さらに50℃~200℃程度の温度下にて数MPa以下の圧力を数分間加える方法などの、公知の方法を用いることができる。

【0081】

膜-電極触媒層接合体、ガス拡散層-電極触媒層接合体の製造方法は、特に限定されることなく、公知の方法を用いることができる。一般的に用いられるスクリーン印刷を例に挙げれば以下の通りである。

【0082】

任意の面積、形状の穴が開いたマスクを固体高分子電解質膜(イオン交換膜など)、あるいはガス拡散層(多孔性カーボンペーパーなど)上に設置し、調製した電極触媒層形成用ペーストを、ドクターブレードにてスクリーン印刷をする。

【0083】

本発明の電極触媒層形成用ペーストを用いることにより、印刷時の温度、湿度等を特に調整することなく、一般的な室温、湿度、すなわち5℃~30℃、20%RH~70%RH

Hの環境下でスクリーン印刷、スプレーによる塗布等を行うことができる。乾燥は、室温下にて大気中に静置することにより行い、送風、温度調整等は行わない。

【0084】

このように、本発明の電極触媒層形成用ペーストを用いることにより、大気中において温度、湿度、乾燥速度等を制御することなく、ひび割れ、剥離がない均一で良好な電極触媒層を形成することができる。

【0085】

(固体高分子型燃料電池)

膜－電極触媒層接合体、またはガス拡散層－電極触媒層接合体を用いて固体高分子膜－電極接合体を製造する。これを用いれば、例えば、図1に示す構成にて固体高分子型燃料電池を組み立てることができる。

10

【0086】

すなわち、ガス拡散層－電極触媒層接合体を形成させた場合には、これを2枚用いて、電極触媒層が形成された面をイオン交換膜側にしてイオン交換膜を挟む。これにより図1の4、5、6が組み合わされた状態を実現できる。あるいは、膜－電極触媒層接合体を形成させた場合には、それをそのまま、あるいはガスの拡散性を良好にするためにガス拡散層(カーボンペーパーなど)を上重ねることにより、使用することができる。

【0087】

以下は、図1の構成を例とし、水素燃料の場合を例として述べる。燃料室側に加湿した水素ガスを、酸化剤室側に加湿した酸素ガスまたは空気を供給することにより、発電することが出来る。それぞれのガスの流量には最適値が存在するため、一定の負荷をかけたときの電圧値あるいは電流値を測定し、それらがもっとも大きくなるよう設定することができる。ガスの加湿は、イオン交換膜及び電極触媒層が乾燥しイオン伝導度が低下するのを防ぐために行うが、これもまた同様にして最適化することができる。燃料電池内の反応温度を高くするほど、高出力が得られるが、温度が高ければイオン交換膜、電極触媒層の劣化も促進されるため、通常室温～100℃以下の温度で用いられる。

20

【0088】

(固体高分子型水電解セル)

固体高分子型水電解セルも上記の固体高分子型燃料電池と全く同じ構成で製造することができる。固体高分子電解質膜として陰イオン交換膜を用いる場合には、燃料室側に水を供給し、燃料室側ガス拡散電極層と酸化剤側ガス拡散電極層の間に、酸化剤側ガス拡散電極層が高い電位となるように電圧を印加することにより、燃料室側ガス拡散電極層より水素を、酸化剤室側ガス拡散電極層から酸素を得ることができる。

30

【実施例】

【0089】

以下に実施例を用いて本発明を詳細に説明するが、本発明は、これら実施例に限定されるものではない。

【0090】

実施例1(電極触媒層の大きさと乾燥速度の影響)

電極触媒層形成用ペーストを調整し、陰イオン交換膜の両面にスクリーン印刷法を用いて塗布を行った。作製した膜－電極触媒層接合体を目視で確認し、電極触媒層のひび割れ、および、剥離の発生の有無を確認した。

40

【0091】

白金を担持した触媒担持カーボン粉末(一次粒径30～50nmの高比表面積カーボン粒子に、粒径2～10nmの白金粒子が50質量%担持されたもの)0.5gをメノウ乳鉢に秤量後、表1に示した量のイオン交換水を滴下し、混練した。3質量%の固体高分子電解質溶液をサンプル瓶に8.2g秤量し、混練した試料をサンプル瓶に加えた。固体高分子電解質としては、スチレン－エチレンブチレン－スチレントリブロック共重合体のスチレンユニットを、ベンジルトリメチルアンモニウム化したアニオン交換樹脂を用いた。固体高分子電解質溶液の溶媒は1-プロパノールであり、これが本発明の親水性有機溶媒

50

である。その後、超音波照射による分散を30分間行い、さらに引き続きスターラーを用いて約12時間攪拌を行った。攪拌した後、親水性有機溶媒を揮発させるために、メノウ乳鉢にペーストを流し入れた。ペーストを数分間混練することによって親水性有機溶媒を揮発させることにより、その含有量を調整し、電極触媒層形成用ペーストを製造した。含有量は、約1分おきにペーストの入ったメノウ乳鉢の重量を測定し、その重量変化から親水性有機溶媒の含有量を求めることにより確認しながら調整した。このときのペースト中の水および親水性有機溶媒である1-プロパノールの重量%を表1に示した。水の含有量が8質量%、親水性有機溶媒の含有量が82質量%であり、水と親水性有機溶媒との合計の含有量が90質量%であった。水および親水性有機溶媒の含有量は、熱伝導型検出器(TCD)を検出器とするガスクロマトグラフにより測定した。

10

【0092】

電極触媒層形成用ペーストを、表1に示した大きさの穴(23mm×23mm)を有するステンレス製のマスクとドクターブレードにより、陰イオン交換膜(株式会社トクヤマ製 A201:炭化水素系、陰イオン交換容量1.8mmol/g、25℃における含水率33質量%、乾燥膜厚28μm)の上にスクリーン印刷した。その後、表1に示す条件(25℃、0.5時間)にて乾燥させた。乾燥速度は、乾燥前後の重量変化を測定することにより求めた値である。さらに約12時間室温にて静置乾燥後、裏面も同様に塗布し、乾燥させ、膜-電極触媒層接合体を得た。得られた膜電極接合体の表面を目視観察し、その結果を表1に記載した。表記は以下の通りである。

【0093】

20

- :ひび割れ・剥離とも無し。
- △:ひび割れ・剥離のいずれかが認められた。
- ×:ひび割れ・剥離とも認められた。

【0094】

実施例1により得られた触媒電極層の状態を示す画像を図2に示した。

【0095】

実施例2～9(電極触媒層の大きさと乾燥速度の影響)

表1に示す条件とした以外は実施例1と同様の操作にて電極触媒層を調製し、膜-電極触媒層接合体を得た。

【0096】

30

いずれの印刷面積、乾燥条件、水と親水性有機溶媒(1-プロパノール)の含有量においても、本発明の電極触媒層形成用ペーストと製造方法を用いることにより、電極触媒層には、ひび割れ、剥離ともに発生しなかった。

【0097】

【表 1】

	加えた 水の量 (g)	水 (質 量%)	1-プロパ ノール (質 量%)	水と親水性 有機溶媒の 合計 (質量%)	マスクの穴 の大きさ (mm × mm)	マスクの 厚み (μm)	乾燥温 度 (℃)	乾燥速度 (mg/cm ² · min)	目視観 察の結 果
実施例 1	0.8	8	82	90	23×23	60	25	16	○
実施例 2	0.5	11	73	84	23×23	60	60	96	○
実施例 3	0.4	8	78	86	23×23	100	25	17	○
実施例 4	1.3	20	60	80	23×23	100	60	88	○
実施例 5	1	15	65	80	50×50	100	40	40	○
実施例 6	0.6	8	82	90	50×50	100	25	16	○
実施例 7	0.5	8	70	78	50×50	100	25	15	○
実施例 8	1	18	60	78	50×50	200	10	10	○
実施例 9	0.8	18	62	80	3×60	100	25	15	○

10

【0098】

20

実施例10～14（親水性有機溶媒の種類の影響）

親水性有機溶媒として、表2に示すものを使用する以外は、実施例1と同様の操作にて電極触媒層を調製し、膜－電極触媒層接合体を得た。なおマスクの厚みは100 μmとした。

【0099】

【表 2】

	水 (質 量%)	親水性有機溶媒の種類	親水性有機溶 媒 (質量%)	マスクの穴 の大きさ (mm × mm)	乾燥温 度 (℃)	乾燥速度 (mg/cm ² · min)	目視観 察の結 果
実施例 10	8	テトラヒドロフラン	82	23×23	25	20	○
実施例 11	10	テトラヒドロフラン、エタノール混合溶媒(体積比1:1)	78	80×80	40	10	○
実施例 12	12	1-プロパノール、アセトン混合溶媒(体積比1:1)	78	80×80	60	18	○
実施例 13	10	メタノール	80	23×23	25	24	○
実施例 14	10	アセトン	80	23×23	25	27	○

30

【0100】

40

実施例15～18（固体高分子電解質溶液濃度の影響）

マスクの厚みを100 μmとし、固体高分子電解質溶液の濃度を表3に示す値にした以外は、実施例1と同様の操作を行った。

【0101】

【表 3】

	加えた 水の量 (g)	固体高分子電 解質溶液の濃 度 (質量%)	水 (質 量%)	1-プロパ ノール (質 量%)	水と親水性 有機溶媒の 合計 (質量%)	マスクの穴 の大きさ (mm × mm)	乾燥温 度 (℃)	目視観 察の結 果
実施例 15	0.5	2	8	82	90	23×23	25	○
実施例 16	0.5	3	11	73	84	23×23	60	○
実施例 17	0.5	7	20	60	80	23×23	25	○
実施例 18	0.5	10	8	82	90	23×23	25	○

10

【0102】

実施例1～18の結果より、固体高分子電解質の濃度にかかわらず、本発明の電極触媒形成用ペースを用いることにより、剥離、ひび割れの無い電極触媒層を製造できることが示された。

【0103】

比較例1～7

表4に示した条件を用い、実施例1と同様の操作を行った。水の質量%、1-プロパノールの質量%、または、水と1-プロパノールの質量%の和が本発明の範囲より外れると、ひび割れの発生、剥離の発生が認められた。

20

【0104】

比較例4により製造された電極触媒層の状態を示す画像を図3に示した。

【0105】

【表 4】

	加えた 水の量 (g)	水 (質 量%)	1-プロパ ノール (質 量%)	水と親水性 有機溶媒の 合計(質 量%)	マスクの穴 の大きさ (mm × mm)	マスクの 厚み (μm)	乾燥温 度 (℃)	乾燥速度 (mg/cm ² · min)	目視観 察の結 果
比較例 1	0.5	10	82	92	23×23	60	25	16	△
比較例 2	0.5	9	68	77	23×23	60	25	16	△
比較例 3	0.5	7	82	89	23×23	60	25	16	△
比較例 4	0.3	4	65	69	23×23	60	25	16	×
比較例 5	1.3	20	59	79	23×23	60	25	16	△
比較例 6	0.5	7	82	89	23×23	60	60	89	×
比較例 7	1.3	20	50	70	23×23	100	25	17	△

30

40

【0106】

実施例1～18および比較例1～7の結果より、本発明の電極触媒層形成用ペーストおよび製造方法はひび割れ、剥離を生じることなく、良好な触媒電極層を製造できることが示された。

【符号の説明】

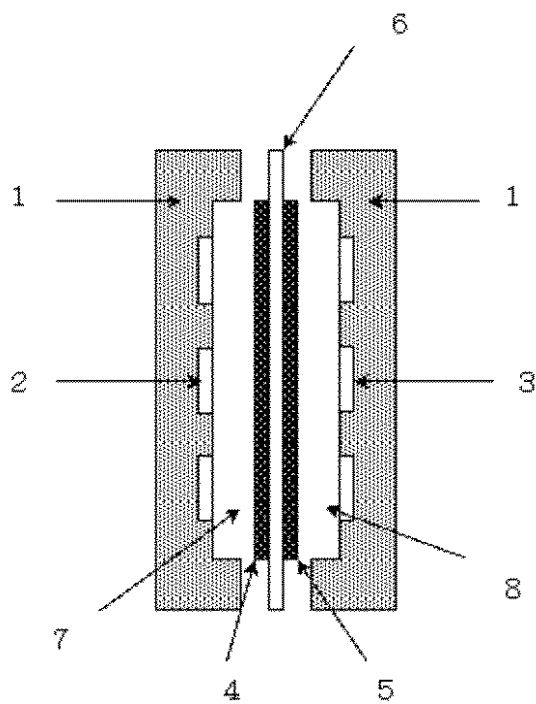
【0107】

- 1：電池隔壁
- 2：燃料ガス流通孔
- 3：酸化剤ガス流通孔
- 4：燃料室側ガス拡散電極層

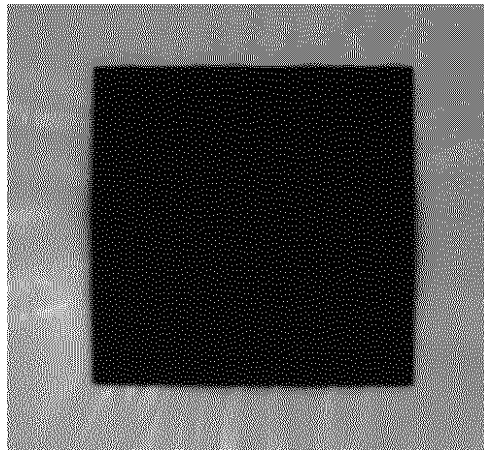
50

- 5：酸化剤室側ガス拡散電極層
- 6：固体高分子電解質膜（陰イオン交換膜）
- 7：燃料室
- 8：酸化剤室

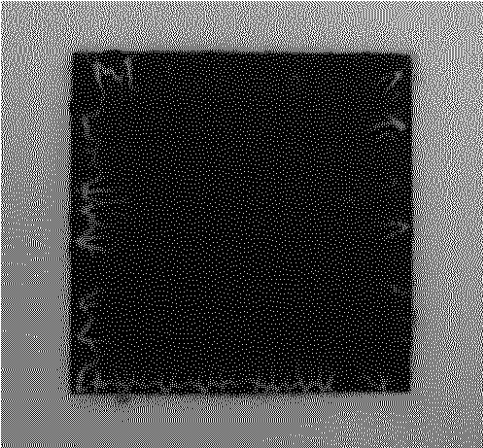
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<i>C 2 5 B 9/00 (2006.01)</i>	C 2 5 B 9/00	A
<i>C 2 5 B 1/10 (2006.01)</i>	C 2 5 B 1/10	
<i>C 2 5 B 11/03 (2006.01)</i>	C 2 5 B 11/03	

F ターム (参考) 5H026 AA06 CX05 EE18
5H126 AA05 BB06 FF05 GG18