(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3584612号
(P3584612)
(45)発行日　平成16年11月4日(2004.11.4)　(24)登録日　平成16年8月13日(2004.8.13)

(51)Int.Cl.[7]	F I		
H01M 4/86	H01M	4/86	H
H01M 8/10	H01M	4/86	B
	H01M	4/86	M
	H01M	8/10	

請求項の数 6　(全 10 頁)

(21)出願番号　特願平8-157419
(22)出願日　平成8年5月30日(1996.5.30)
(65)公開番号　特開平9-320611
(43)公開日　平成9年12月12日(1997.12.12)
審査請求日　平成14年9月6日(2002.9.6)

(73)特許権者　000000044
旭硝子株式会社
東京都千代田区有楽町一丁目１２番１号
(74)代理人　100096714
弁理士　本多　一郎
(72)発明者　吉武　優
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町１１５０番地　旭硝子株式会社中央研究所内
(72)発明者　吉田　直樹
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町１１５０番地　旭硝子株式会社中央研究所内
(72)発明者　石崎　豊暁
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町１１５０番地　旭硝子株式会社中央研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】固体高分子型燃料電池およびその電極の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

触媒粉末およびイオン交換樹脂を含む多孔質ガス拡散電極の製造方法であって、イオン交換基を実質上有せず脂肪族環構造を有するパーフルオロカーボン重合体からなる溶媒可溶性含フッ素重合体の溶液を使用して、前記電極が有する細孔表面の少なくとも一部に前記含フッ素重合体が存在するように前記電極を形成することを特徴とする固体高分子型燃料電池用電極の製造方法。

【請求項２】

前記含フッ素重合体の前記電極中の含有量を０．０１～３０重量％とする請求項１記載の固体高分子型燃料電池用電極の製造方法。

【請求項３】

触媒粉末とイオン交換樹脂と前記含フッ素重合体の溶液とを混合し、得られた混合物を用いて形成する請求項１または２記載の固体高分子型燃料電池用電極の製造方法。

【請求項４】

触媒粉末とイオン交換樹脂からなる層を形成した後、該層に前記含フッ素重合体の溶液を噴霧または含浸させる請求項１または２記載の固体高分子型燃料電池用電極の製造方法。

【請求項５】

前記含フッ素重合体が、$CF_2=CFO(CF_2)_2CF=CF_2$の重合体である請求項１～４のいずれかに記載の固体高分子型燃料電池用電極の製造方法。

【請求項６】

イオン交換膜からなる固体高分子電解質膜とこの膜の両面に配した電極とからなる固体高分子型燃料電池の製造方法であって、上記電極のうちの少なくとも一方の電極を、請求項１～５のいずれかに記載の方法で作製することを特徴とする固体高分子型燃料電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、固体高分子型燃料電池およびその電極に関するものである。

【０００２】

【従来の技術】

水素・酸素燃料電池は、その反応生成物が原理的に水のみであり、地球環境への悪影響の殆どない発電システムとして注目されている。

【０００３】

現在検討されている固体高分子型燃料電池は作動温度が常温～１５０℃と低いため、排熱が燃料電池の補機動力等に有効利用しがたいという欠点を有している。これを補う意味でも固体高分子型は、特に高い出力密度が要求されている。また実用化への課題として、燃料及び空気利用率の高い運転条件でも高エネルギー効率、高出力密度が得られるような燃料電池セルの開発が要求されている。

【０００４】

【発明が解決しようとする課題】

固体高分子型燃料電池における電解質としては、化学的安定性及び導電性の点から主として超強酸であるパーフルオロカーボンスルホン酸型陽イオン交換膜が用いられている。かかる酸性電解質中では空気極において下式のように水が生成する。

$$1/2O_2 + 2H^+ + 2e \rightarrow H_2O$$

したがって、　低作動温度、高電流密度および高ガス利用率の運転条件では、水が生成する空気極において水蒸気の凝縮による電極多孔体の閉塞（フラッディング）現象が起こりやすい。長期に亘り安定な特性を得るためには、フラッディング現象が起こらないように電極の撥水性を確保することが必要である。低温で高出力密度が期待される固体高分子型燃料電池では特に重要である。

【０００５】

このためには含フッ素物質を含有させ電極に撥水性を与えることが有効であり、従来、

（１）触媒担体をフッ素化処理する方法（特開平７－１９２７３８　　号公報）や

（２）含フッ素重合体を含有させる方法（特開平５－３６４１８　　号公報）や

（３）フッ化ピッチを含有させる方法　　（特開平７－２１１３２４　　号公報）等

の方法が提案されている。このうち、（１）のようなフッ素化処理には特殊な設備や技術が必要であり、操作も面倒なものであって、直接に触媒の担体表面の改質に適用する手段としては不適切なものであった。

【０００６】

上記（３）の方法では、フッ化ピッチも製造工程中に重合反応を含む場合があり広義には重合体であるので、かかる（３）の方法は、上記（２）の方法に分類することもできる。

（２）の方法に使用される含フッ素重合体は溶媒に可溶なものと不溶なものに大別できるが、主に不溶性なものが用いられてきた。これらのものには、例えば、テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体（ＦＥＰ）、テトラフルオロエチレン／パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体（ＰＦＡ）やポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）がある。

【０００７】

これら含フッ素重合体を上記（２）の方法によって撥水化材料として適用する場合には、溶媒不溶性であることから粉体または分散液の形態で用いるしかなかった。そして、含フッ素重合体を含有する電極層を形成する手段としては、含フッ素重合体を分散液の形で電極層形成後に電極の細孔内に浸入させる（２－１）方法又は含フッ素重合体を粉体又は分

散液の形で電極を形成する他の材料とともに電極層形成時に同時に混合する（２－２）方法が考えられる。

【０００８】

燃料電池用のガス拡散電極の細孔は、電極の作製法により異なるが、通常、細孔径が０．０１μｍ～数百μｍ程度に分布する。また一般に、細孔内の撥水性が不足していると、毛細管現象により細孔径の小さなものから閉塞が起こる。従って、０．０５μｍ以上の細孔の内部に撥水性を付与することにより凝縮水による細孔の閉塞が少なく速やかな電極反応が可能であって、燃料電池特性の向上に寄与できる。上記の不溶性含フッ素樹脂の粒径は、一次粒径が小さくとも０．１μｍ程度である上、粉体として供給される場合には通常造粒されており平均粒子径は数μｍ～５００μｍ程度である。従って、不溶性含フッ素樹脂を０．０５μｍ程度の細孔内部に含浸、噴霧、濾過等の方法により電極層形成後に浸入させること、即ち（２－１）の方法の採用は困難であり、（２－２）の方法で電極層を形成するしかなかった。

【０００９】

一方、（２－２）の方法では、触媒や導電剤粉末と含フッ素重合体とを混合して電極を作製するが、触媒の担体や導電剤には通常、カーボンブラックが用いられ、その粒子サイズは０．０２～０．０５μｍである。不溶性含フッ素重合体の粒子サイズと比較すると不溶性含フッ素重合体の方が大きく、撥水化剤は粒子として不均一に電極層中に存在することとなる。従って、不溶性含フッ素重合体を撥水化剤として用いる場合には、細孔径が大きな細孔だとしても必ずしも細孔内部を均一に撥水化することは不可能であった。また、これらの含フッ素重合体は絶縁性であり、　撥水性を十分にするために撥水化剤の量を多くすることは電極の抵抗増大を招くことになる。

【００１０】

一方、溶媒に可溶性の含フッ素重合体としては、従来よりフルオロアクリレート系重合体が知られているが、該含フッ素重合体は、その一部の分解が始まると発生ラジカルの伝播によりモノマーにまで分解する傾向があり、耐酸性、耐アルカリ性の点で燃料電池用撥水化材料としては耐久性が不十分なものであった。

【００１１】

更に上記（３）の方法で用いるフッ化ピッチはフッ素系溶剤に可溶なものもあるが、分子量が高々１０００～３０００程度と比較的小さいこと、六員環平面構造であることから分子間の結合力が弱く、乾燥後の造膜性が不足して脱落しやすく耐久性は不十分なものであった。また、フッ化ピッチはアルカリ存在下では炭素原子とフッ素原子の結合が切断されやすく、この点でも十分に安定なわけではなかった。

【００１２】

【課題を解決するための手段】

本発明者は十分な撥水性を耐久性よく保持することのできる固体高分子型燃料電池用電極の製造方法について鋭意検討を行った結果、本発明を得るに至ったものであり、触媒粉末およびイオン交換樹脂を含む多孔質ガス拡散電極の製造方法であって、イオン交換基を実質上有せず脂肪族環構造を有するパーフルオロカーボン重合体からなる溶媒可溶性含フッ素重合体の溶液を使用して、前記電極が有する細孔表面の少なくとも一部に前記含フッ素重合体が存在するように前記電極を形成することを特徴とする固体高分子型燃料電池用電極の製造方法を提供するものである。

【００１３】

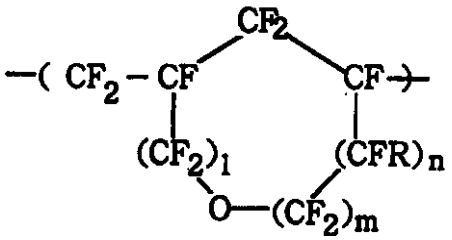
【発明の実施の形態】

本発明のガス拡散電極においては、電極に撥水性を与えるためにイオン交換基を実質上有しない溶媒可溶性含フッ素重合体が使用される。かかる含フッ素重合体は、これを溶解する溶剤が存在する可溶性含フッ素重合体であるが、なかでもかかる含フッ素重合体は、燃料電池電極反応における反応物または生成物となりうる水、アルコール等の水性溶媒に対して実質上不溶性であるのが好ましい。溶媒可溶性含フッ素重合体は、固体高分子型燃料電池の使用温度である、好ましくは常温から１５０℃で固体状態であり、スルホン酸基、

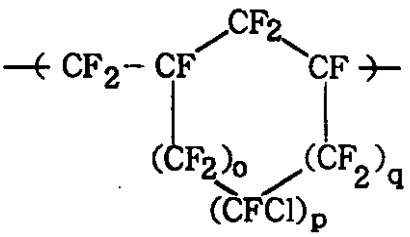
カルボン酸基などのイオン交換基は、０．１ミリ当量／ｇ乾燥樹脂以下、特には０．０５ミリ当量／ｇ乾燥樹脂以下にせしめて実質上イオン交換基を有しないものを用いる。含フッ素重合体には部分フッ素化されたものとパーフルオロ化されたものがある。

【００１４】

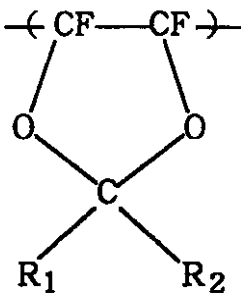
上記イオン交換基を実質上有しない溶媒可溶性含フッ素重合体の好ましい例として、本発明では分子内に脂肪族環構造を有するパーフルオロカーボン重合体を使用する。かかる重合体は、上記分子構造に起因する分子のねじれにより結晶化しにくく、フッ素系溶剤に可溶となる。かかる含フッ素重合体の例としては、次の一般式の環構造を有するもの、即ち、



（ただし、ｌは０～５、ｍは０～４、ｎは０～１、ｌ＋ｍ＋ｎは１～６、ＲはＦ又はCF_3）

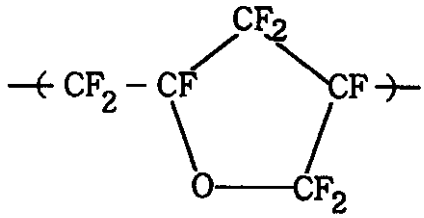


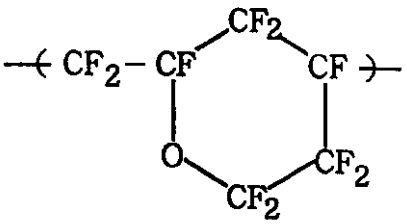
（ただし、ｏ、ｐ、ｑは０～５、ｏ＋ｐ＋ｑは１～６）

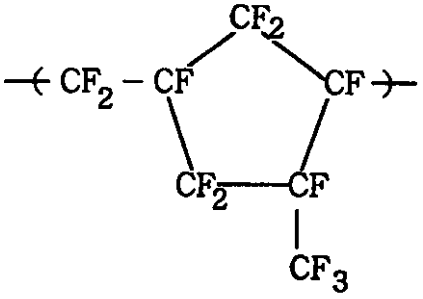


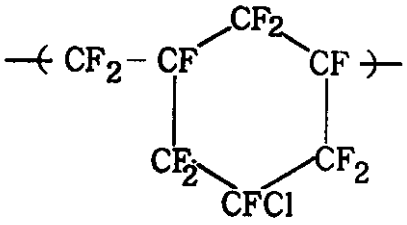
（ただし、R_1 はＦ又はCF_3、R_2 はＦ又はCF_3）

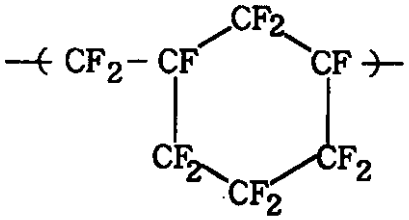
の如き環構造を有するものが挙げられる。これらの内、次の如き具体的な環構造を有する含フッ素重合体が代表的である。

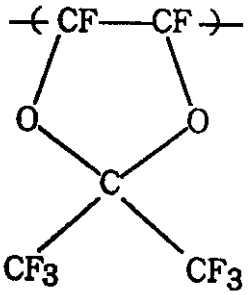


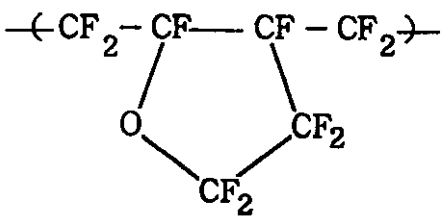


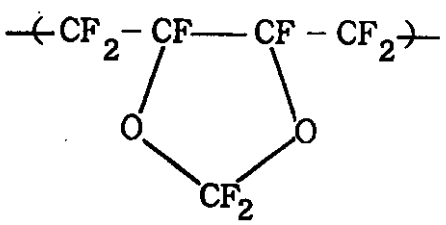


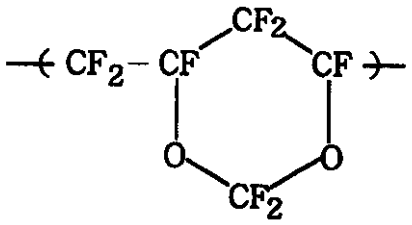












【００１５】
これらの含フッ素重合体は、例えば、パーフルオロベンゼン、トリフルオロエタン、アフルード（旭硝子社製のフッ素系溶剤）、パーフルオロ（２－ブチルテトラヒドロフラン）などに溶解され、濃度が０．０１～５０重量％の溶液が得られる。

【００１６】
イオン交換基を実質上有しない溶媒可溶性含フッ素重合体の他の例としては、非アクリル

系の部分フッ素化された重合体が挙げられる。かかる重合体としては、フルオロオレフィンと、ビニルエーテル、ビニルエステル、アリルエーテル、アリルエステル、イソプロペニルエーテル、イソプロペニルエステル、メタリルエーテル、メタリルエステル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステルから選ばれる少なくとも１種の単量体との共重合体が例示される。

【００１７】

ここで、ビニルエーテルとしては、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、フルオロアルキルビニルエーテル、パーフルオロアルキルビニルエーテルなどのアルキルビニルエーテルが例示される。ビニルエステルとしては、分岐状のアルキル基を有するベオバー１０（シエル化学社製商品名）、酢酸ビニル、酪酸ビニル、ビバリン酸ビニル、バーサチック酸ビニルなどの脂肪酸ビニルエステルが例示される。これらのビニルエーテル、ビニルエステルは、フッ素を含有していてもよい。

【００１８】

アリルエーテルとしては、エチルアリルエーテル、シクロヘキシルアリルエーテルなどのアルキルビニルエーテルが例示される。アリルエステルとしてはプロピオン酸アリル、酢酸アリルなどの脂肪酸アリルエステルが例示される。イソプロペニルエーテルとしては、メチルイソペニルエーテルなどのアルキルイソプロペニルエーテルが例示される。これらのアリルエーテルは、フッ素を含有していてもよい。

【００１９】

上記フルオロオレフィンを含有する共重合体では、フルオロオレフィンの含有割合が過度に大きくなると溶剤への溶解性が低下するため、フルオロオレフィンは好ましくは３０～７０モル％、特には４０～６０モル％含有されているのが好ましい。これらの含フッ素重合体は、ケトン類、エステル類、クロロエタン類、ベンゼン誘導体から選ばれる少なくとも一種に溶解され、濃度が３０～７０重量％にて溶解される。

【００２０】

上記のような本発明で使用される溶媒可溶性含フッ素重合体はモノマーに分解しにくいためラジカル伝播しにくく、耐酸性、耐アルカリ性を有する。また、可溶性含フッ素重合体の分子量は好ましくは数千から２万程度であり、濃度が等しい場合には分子量が大きいほど粘度が大きくなるが、特には、５０００から１万程度のものを用いることにより、含浸操作等で用いる場合の溶液浸透性を確保する一方、細孔表面への付着力も十分であり、電極の撥水性を保持することができる。

【００２１】

上記可溶性含フッ素重合体の溶液を使用し、ガス拡散電極を製造する方法としては、上記種々の方法を採用することができる。すなわち本発明の溶媒可溶性含フッ素重合体の溶液は、電極の形成時に電極を形成する他の材料である触媒粉末及びイオン交換樹脂と混合しても良いし、電極形成後に上記溶液を電極に噴霧又は含浸させても良い。さらには、該溶液は、必要ならば使用により電極の撥水性が低下した場合にも、含浸等の操作により再び撥水性を付与することができる。本発明では、可溶性含フッ素重合体が溶液の形で使用されるため、各種形成材料が如何に小さい粒径を有しようが、また電極の有する細孔径が如何に小さかろうが、溶媒が乾燥し除去された後に存在する含フッ素重合体は、電極の有する細孔の表面に存在することになる。かくして、含フッ素重合体は電極において、好ましくは０．００１～３０重量％、さらには０．０１～２０重量％存在するのが好ましい。

【００２２】

本発明の電極を使用して固体高分子型燃料電池を製造する場合、固体高分子電解質たるイオン交換膜上に電極を直接形成する手法、カーボンペーパーなどの基材上に一旦電極を層状に形成した後にこれをイオン交換膜と接合する手法、または別の平板上に電極を形成してこれをイオン交換膜に転写する手法などの様々な手法を採用できる。ガス拡散電極の形成方法としては、好ましくは、白金族金属を活性炭等に担持した触媒粉末、イオン交換樹脂、撥水剤、及び必要に応じて、造孔剤、増粘剤、希釈溶媒等との混合液を噴霧、塗布、濾過等の既存の方法を適用できる。電極をイオン交換膜と別個に形成した場合、電極のイ

オン交換膜への接合法としては、ホットプレス法、接着法（特開平７－２２０７４１、特開平７－２５４４２０）などを適用できる。

【００２３】

電極の形成に使用されるイオン交換樹脂及び固体高分子電解質たるイオン交換膜としては、フルオロカーボンスルホン酸型イオン交換樹脂が好ましく、好ましくは、$CF_2=CF_2$と$CF_2=CF-(OCF_2CFX)_m-O_p-(CF_2)_n-SO_3H$（式中、mは０～３、nは１～１２、pは０又は１、XはF又はCF_3。）との共重合体からなるパーフルオロカーボンスルホン酸型イオン交換樹脂が好ましい。

【００２４】

上記電極に対する撥水化剤には上記イオン交換基を実質上有しない含フッ素重合体が使用されるが、これとともに結着剤の役割を兼ねてＰＴＦＥ、ＦＥＰ、ＰＦＡ等が使用でき、その使用量は電極に対して好ましくは０．０１～３０重量％である。増粘剤としてはエチルセルロース、メチルセルロースやセロソルブ系のものが使用できる。電極を形成する際の希釈溶媒としては、フルオロアルカン類、フルオロトリアルキルアミン類、フルオロアルキルテトラヒドロフラン類、ケトン類、エステル類、クロロエタン類、ベンゼン誘導体が使用できる他、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類、フルオロカーボン類、ヒドロフルオロカーボン類、ヒドロクロロフルオロカーボン類、水、等も使用できる。

【００２５】

また、従来の電極と同等以上の撥水性を有する本発明の電極は、従来よりも絶縁性樹脂の使用量が少なくて済むことから薄型の電極となり、高ガス拡散性かつ低抵抗となって空気極に用いる場合はもちろんのこと、水素極に用いる場合にも有効である。

【００２６】

本発明は、ガス拡散電極に撥水性を付与する新規な方法が使用されており、従来のＰＴＦＥ等の不溶性含フッ素重合体を用いる場合に比べて、イオン交換基を実質上有しない溶媒可溶性含フッ素重合体の溶液を用いることにより電極の有する細孔の内部の触媒表面を均一に被覆することが可能である。さらには、少量の可溶性含フッ素重合体でも撥水性を付与することができる。また、本発明の含フッ素重合体の溶液は造膜性を有するために乾燥して得られる撥水性の被膜は耐久性を確保しやすい。また製造工程としては、本発明の可溶性含フッ素重合体溶液を電極中に含有させた後に乾燥するだけでよく、従来より簡便に実施することができる。また、従来の方法とも併用することが可能であり、簡単な操作で耐久性よく撥水性を付与することができる。

【００２７】

【実施例】

以下に本発明の具体的態様を実施例及び比較例によって詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されない。

【００２８】

＜実施例１＞

カーボンブラック粉末に白金を４０重量％担持した触媒、イオン交換容量が１．１ミリ当量／ｇ乾燥樹脂である$CF_2=CF_2$と$CF_2=CF-OCF_2CF(CF_3)-OCF_2CF_2SO_3H$との共重合体からなるイオン交換樹脂のエタノールを主体とする溶液および溶媒可溶性含フッ素重合体として$CF_2=CFO(CF_2)_2CF=CF_2$の重合体（分子量約１０万、溶媒はパーフルオロ（２－ブチルテトラヒドロフラン）とパーフルオロ（トリブチルアミン）の重量比１：１の混合溶媒）の溶液とを混合して触媒分散液Ａを調製した。なお、触媒分散液Ａ中の触媒（担体を含む）、イオン交換樹脂および可溶性含フッ素重合体の重量比は０．８０：０．１９：０．０１であった。また、可溶性含フッ素重合体を含まない触媒分散液Ｂ（溶液中の触媒とイオン交換樹脂の重量比は０．８０：０．２０）も同時に調製した。

【００２９】

固体高分子電解質となるイオン交換膜としてフレミオンＳ膜（旭硝子社製パーフルオロス

ルホン酸型イオン交換膜、イオン交換容量１．０ミリ当量／ｇ乾燥樹脂、膜厚８０μｍ）を使用し、該イオン交換膜に対して、空気極側に触媒分散液Ａ、水素極側には触媒分散液Ｂを、いずれも白金含有量が０．５ｍｇ／ｃｍ^2 となるように噴霧し１２０℃にて１時間乾燥することにより電極・膜接合体（電極面積１０ｃｍ^2 ）を作製した。

【００３０】

＜比較例１＞

空気極側に噴霧する触媒分散液Ａ中の撥水化剤として可溶性含フッ素重合体の代わりにＰＴＦＥ微粉末（２次粒子径２μｍ　、１次粒子径０．１μｍ　）を使用した他は実施例１と同様にして電極・膜接合体を作製した。

【００３１】

＜比較例２＞空気極側に噴霧する触媒分散液として、水素極側と同様、可溶性含フッ素重合体を含まない触媒分散液Ｂを使用した他は実施例１と同様にして電極・膜接合体を作製した。

【００３２】

これら実施例１及び比較例１、２の電極・膜接合体を測定セルに組み込み、３ａｔａ、水素／空気系、セル温度７０℃において０．６５Ｖの定電圧駆動で連続運転したところ、表１に示す結果が得られた。出力電流密度の経時的な低下は実施例１が最も少なかった。

【００３３】

【表１】

	出力電流密度 Ａ／ｃｍ^2		
	10時間後	500時間後	1000時間後
実施例１	０．８０	０．８０	０．７９
比較例１	０．８０	０．６５	０．５３
比較例２	０．８１	０．５０	０．２８

【００３４】

＜実施例２＞

カーボンブラック粉末に白金を４０重量％担持した触媒と顆粒状ＰＴＦＥとを重量比４０：２０で混練し、白金含有量が０．５ｍｇ／ｃｍ^2 となるように多孔質フィルム状に延伸した後に、イオン交換容量が１．１ミリ当量／ｇ乾燥樹脂である実施例１で使用したのと同じイオン交換樹脂溶液を１ｍｇ／ｃｍ^2 となるように含浸し、次いでＣＦ$_2$＝ＣＦＯ（ＣＦ$_2$）$_2$ＣＦ＝ＣＦ$_2$の重合体（分子量約１０万）をパーフルオロ（２－ブチルテトラヒドロフラン）とパーフルオロ（トリブチルアミン）の重量比１：１の混合溶媒で溶解して得られた０．０５重量％の溶媒可溶性含フッ素重合体溶液を０．０１ｍｇ／ｃｍ^2 となるように含浸し１２０℃にて１時間乾燥することにより、拡散電極Ａを作製した。同時に可溶性含フッ素重合体溶液を含浸させない他は同様に実施して拡散電極Ｂを作製した。次いで実施例１で使用したのと同じイオン交換膜に対し、空気極側には上記拡散電極Ａを、水素極側には上記拡散電極Ｂをそれぞれ１５０℃、１０ｋｇ／ｃｍ^2 圧にてホットプレスし電極・膜接合体（電極面積１０ｃｍ^2 ）を作製した。

【００３５】

＜比較例３＞

水素極側、空気極側とも可溶性含フッ素重合体を含浸しない拡散電極Ｂを用いる以外は実

施例２と同様にして電極・膜接合体を作製した。

【００３６】

実施例２および比較例３の電極・膜接合体を測定セルに組み込み、３ａｔａ、水素／空気系、セル温度７０℃において０．６５Ｖの定電圧駆動で連続運転したところ、表２に示す結果が得られた。出力電流密度の経時的な低下は実施例２の方が少なかった。

【００３７】

【表２】

	出力電流密度 A／cm^2		
	10時間後	500時間後	1000時間後
実施例２	０．７２	０．７１	０．７１
比較例３	０．７２	０．５０	０．４０

【００３８】

【発明の効果】

本発明の方法を用いることによりガス拡散電極に対し簡便かつ均一に耐久性よく撥水性を付与することが可能であり、本発明の電極を用いることにより出力特性の経時劣化の少ない固体高分子型燃料電池が得られる。

フロントページの続き

(72)発明者　寺園　真二
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町１１５０番地　旭硝子株式会社中央研究所内

審査官　守安　太郎

(56)参考文献　特開平０６－２６０１８５（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－３２６３６１（ＪＰ，Ａ）
特公昭４４－００１８４１（ＪＰ，Ｂ１）

(58)調査した分野(Int.Cl.^{7}，ＤＢ名)
H01M4/86ー98