

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4117430号
(P4117430)

(45) 発行日 平成20年7月16日(2008.7.16)

(24) 登録日 平成20年5月2日(2008.5.2)

(51) Int.Cl.

F I

H O 1 M 4/86 (2006.01)

H O 1 M 4/86

B

H O 1 M 8/10 (2006.01)

H O 1 M 8/10

請求項の数 2 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平11-36395
 (22) 出願日 平成11年2月15日(1999.2.15)
 (65) 公開番号 特開2000-235859(P2000-235859A)
 (43) 公開日 平成12年8月29日(2000.8.29)
 審査請求日 平成18年1月16日(2006.1.16)

(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 戸塚 和秀
 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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガス拡散電極及びそれを備えた燃料電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

触媒層とガス拡散層とを備えたガス拡散電極において、上記触媒層が三次元連通性の孔を有する多孔質電解質 A とその孔中に触媒と電解質 B を含む微多孔性集合体を備えた構造であり、上記多孔質電解質 A のイオン交換容量がその孔中の電解質 B のイオン交換容量より大きいことを特徴とするガス拡散電極。

【請求項 2】

請求項 1 に記載のガス拡散電極を備えることを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池

。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、固体高分子電解質型燃料電池のガス拡散電極およびそれを備えた燃料電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

固体高分子電解質型燃料電池は、アノードに燃料として例えば水素を、またカソードに酸化剤として例えば酸素を供給して、電気化学的に反応させて電力を得る電気化学装置である。アノードおよびカソードはガス拡散電極であり、電解質膜の一方の面にアノードを、もう一方の面にカソードを接合してガス拡散電極 - 電解質膜接合体を構成する。

【 0 0 0 3 】

ガス拡散電極はガス拡散層と触媒層とからなり、アノードおよびカソードの触媒層は白金族金属の金属粒子あるいはこれらの粒子を担持したカーボン粒子などを触媒として備えており、ガス拡散層は撥水性を有する多孔質なカーボンペーパーなどが用いられる。このガス拡散電極 - 電解質膜接合体をガス供給流路が形成されたガス不透過性の一对のセパレータで挟持して基本単位となる単電池を構成する。この単電池を複数個積層して固体高分子電解質型燃料電池を構成する。

【 0 0 0 4 】

固体高分子電解質型燃料電池を作動させると、次のような電気化学反応が進行する。

【 0 0 0 5 】

アノード： $2\text{H}_2 \rightarrow 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$

カソード： $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

一般的に酸素と水素とを反応させる燃料電池において、酸素の還元反応の活性化過電圧が大きいことが高い電流密度での電圧の低下の原因のひとつであるので、電極に白金族金属などの触媒を付与して活性化過電圧の低減がはかられる。

【 0 0 0 6 】

固体高分子電解質膜を備える固体高分子電解質型燃料電池において、カソードおよびアノードの電気化学反応はカソードやアノードに含まれる触媒と電解質と反応物質とで形成される、いわゆる三相界面で進行する。したがって、これらの燃料電池を高出力にするためには、触媒と電解質との接触面積を増大することが要求される。

【 0 0 0 7 】

固体高分子電解質型燃料電池を高出力にするために、電解質膜の表面に凹凸を設けて、触媒を含む電極、特に電極中の触媒層と電解質膜の接触面積を増大する方法が考案された。そのひとつは、固体高分子電解質膜の表面積を増大して電極との接触面を増大させる方法である。例えば、特開平 3 1 5 8 4 8 6 号では凹凸を有するロールを用いる方法、特開平 4 1 6 9 0 6 9 号ではスパッタリングを用いる方法、特開平 4 2 2 0 9 5 7 号ではプラズマエッチングを用いる方法や、特開平 6 2 7 9 6 0 0 号では布を埋め込んだ後に引き剥がす方法によって固体高分子電解質膜の表面に凹凸を設ける方法が提案されている。

【 0 0 0 8 】

あるいは、固体高分子電解質膜の表面に孔を設けて、電解質膜と触媒層との接触面を増大する方法がある。例えば、特開昭 5 8 7 4 3 2 号では、電解質を溶解する分散媒体を小滴に結晶化させた後これを取り除く方法、特開昭 6 2 1 4 6 9 2 6 号では粒子を埋め込んだ後にこれを取り除く方法あるいは、特開平 5 1 9 4 7 6 4 号には低分子有機材料を混合した後これを取り除く方法が提案されている。

【 0 0 0 9 】

もうひとつは、電解質膜の表面に白金族金属を担持して、電解質と触媒との接触界面を増大させる方法である。例えば、特公昭 5 9 - 4 2 0 7 8 号や特公平 2 - 4 3 8 3 0 号では電解質の表面に無電解メッキを施す方法が提案されている。

【 0 0 1 0 】

さらに、触媒層に電解質を添加して触媒と電解質との接触面を増大させる方法がある。例えば、特公平 2 7 3 9 8 号では触媒と電解質の溶液と P T F E などのフッ素樹脂の混合物から電極を作製する方法や、特公平 2 7 3 9 9 号では電解質で被覆した触媒と P T F E などのフッ素樹脂から電極作製する方法が提案されている。また、U S P 5 2 1 1 9 8 4 号では、触媒と電解質の溶液との混合物から電極を作製する方法が提案されている。

【 0 0 1 1 】

【 発明が解決しようとする課題 】

上記のような、ロールを用いる方法、スパッタリングを用いる方法、プラズマエッチングを用いる方法あるいは布を用いる方法では、凹凸を設ける処理工程が煩雑であり、生産性に劣ることや、形成された凹凸が粗くて電極との界面の接触面積を増大させるには不十分

10

20

30

40

50

であるという問題があった。

【0012】

結晶化した分散媒体、埋め込んだ粒子あるいは混合した低分子有機材料を取り除くことにより孔を形成する方法では、分散媒体、粒子あるいは低分子有機材料を完全に取り除くことは困難であり、これらの残留物は電解質膜と電極との接触の妨げとなり、電極活性の低下の原因となる。あるいは、これらの残留物は電解質膜と電極間のイオン伝導の妨げとなる。また、これらを取り除く工程において施される加熱や溶媒処理により電解質の劣化がおこり、イオン伝導性が低下する。上記の理由により、これらの電解質膜を用いた燃料電池の性能が低下するという問題があった。

【0013】

無電解メッキなどの方法で電解質膜の表面に形成される白金族金属は、表面積が小さく触媒としての活性は低く、この方法による触媒活性の向上は不十分であった。

【0014】

触媒と電解質とからなる触媒層に関して、そのプロトン伝導性が低くプロトン移動の抵抗が大きいこと、あるいはプロトン移動の抵抗に起因する電圧の低下の影響が小さい部分は電解質膜の近傍にあることが、J. Electrochem. Soc., 140, 3513 (1993)で指摘されている。このような触媒層では、触媒量を増加するとその触媒層の厚みも増大するので、高い電流密度では触媒層のプロトン移動の抵抗に起因する電圧の低下の影響が大きくなる。

【0015】

つまり、触媒量の増加による活性化過電圧が減少する効果と、触媒層の厚みの増加による抵抗過電圧が増大する効果とは二律背反の関係にある。このために、触媒量の増加の割には特性の向上が大きいという問題があった。

【0016】

【課題を解決するための手段】

本発明は上記の課題を解決するものであり、その目的は、触媒層中の触媒量を増加することにより、電極反応が進行するいわゆる三相界面を多く形成して活性化過電圧を減少させ、かつその触媒層のプロトン伝導性を向上してプロトンの移動の抵抗に起因する電圧の降下を抑制し、さらに触媒層に適度な孔を形成すること、および触媒層中の三相界面を形成する電解質中への反応物質の溶解度を高めることにより、濃度過電圧を減少させ、高出力な燃料電池を提供することにある。

【0017】

固体高分子電解質型燃料電池の電解質には、パーフロロスルホン酸樹脂のようなプロトン導電性を有するイオン交換樹脂が用いられ、触媒層中では触媒が電解質としてのイオン交換樹脂で被覆されており、反応物質がその電解質中に溶解し、拡散することによって供給され、触媒と電解質と反応物質が接触するいわゆる三相界面を形成する。

【0018】

一般に、電解質としてのイオン交換樹脂は、イオン交換容量が大きければプロトン伝導性が高く、逆にイオン交換容量が小さければ反応物質の溶解度が高いという特性がある。この特性を用いて、触媒層中に含まれる電解質のプロトン伝導性と反応物質の供給性とを機能別に向上させることにより、触媒層全体としてのプロトン伝導性および反応物質の供給性の両立をはかる。

【0019】

すなわち、触媒層中に、イオン交換容量が比較的大きくプロトン伝導性の高い樹脂で三次元連通性の孔を有する多孔質電解質を形成してプロトン伝導性を向上させ、多孔質電解質の孔中にイオン交換容量が比較的小さく反応物質の溶解度の大きい樹脂で被覆した触媒を備えて、いわゆる三相界面への反応物質の供給性を向上する。

【0020】

第一の発明は、触媒層とガス拡散層とを備えたガス拡散電極において、触媒層が三次元連通性の孔を有する多孔質電解質Aとその孔中に触媒と電解質Bを含む微多孔性集合体を備

10

20

30

40

50

えた構造であり、その多孔質電解質 A のイオン交換容量がその孔中の電解質 B のイオン交換容量より大きいことを特徴とするガス拡散電極である。

【 0 0 2 1 】

第一の発明において、多孔質電解質 A とその孔中の電解質 B とが、共にパーフロロスルホン酸樹脂であることが好ましい。

【 0 0 2 2 】

第二の発明は、第一の発明のガス拡散電極を備えることを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池である。

【 0 0 2 3 】

【発明の実施の形態】

本発明になるガス拡散層の触媒層において、三次元連通性の孔を有する多孔質電解質 A はプロトン伝導の経路を形成し、その孔中に含まれた触媒と電解質 B はいわゆる三相界面を形成する。触媒層中のプロトン伝導の経路を形成する多孔質電解質 A はプロトン伝導性が高いので、触媒層のプロトン伝導度が向上する。また、触媒層中において触媒を被覆し、三相界面を形成する電解質 B は比較的反応物質の溶解度が大きいので、反応サイトへの酸素や水素などの反応物質の供給性が向上する。

【 0 0 2 4 】

三次元連通性の孔を有する多孔質電解質 A においては、電解質 A が三次元網目状の骨格構造を形成し、同時に、厚み方向および面方向に三次元的に連通した孔が形成されている。多孔質電解質 A は、三次元的に微細孔が形成されているので、その表面積は極めて大きい。このために、多孔質電解質 A と、その孔中に備えられた触媒を被覆する電解質 B との間のプロトンの授受がおこなわれる接触面積が多くなる。よって、反応に参与するプロトンは、プロトン伝導性が高い多孔質電解質 A を移動することになり、プロトン伝導性の低い電解質 B の部分での移動が最小限になるので、プロトンの移動による電圧低下を防止できる。

【 0 0 2 5 】

本発明になるガス拡散電極の触媒層において、三次元連通性の孔を有する多孔質電解質 A の孔中に備えられた触媒と電解質 B を含む微多孔性集合体は、たとえば P T F E などの撥水性粒子やカーボンあるいは金属などの導電性粒子を含んでもよく、要は、その孔中に少なくとも触媒と電解質 B を含む微多孔性集合体が備わっていればよい。触媒は、白金族金属やその合金あるいはそれらの酸化物、またはカーボンなど導電性を有する担体に白金族金属やその合金あるいはそれらの酸化物を担持したものをを用いることができる。

【 0 0 2 6 】

本発明になるガス拡散電極の製造工程の一例を図 2 に示す。製造工程は五工程に分けることができる。第一工程では、プロトン伝導性の高いすなわちイオン交換容量が大きいイオン交換樹脂を用いて三次元連通性の孔を有する多孔質電解質 A を形成する。第二工程では、白金担持カーボン触媒などの触媒を、反応物質の溶解度が大きいすなわちイオン交換容量が小さいイオン交換樹脂からなる電解質 B を含む溶液に分散させた触媒分散物を調製する。第三工程では、三次元連通性の孔を有する多孔質電解質 A に触媒分散物を塗布する。第四工程では、圧迫を加えるなどの方法により、その触媒分散物を三次元連通性の孔を有する多孔質電解質 A の孔中の内部に充填して、その孔中に触媒と電解質 B とを含む微多孔性集合体を備える。第五工程では、ガス拡散層として撥水性を付与したカーボンペーパーを接合してガス拡散電極を作製する。

【 0 0 2 7 】

つぎに、本発明になるガス拡散電極の具体的な作製方法の一例について説明する。

【 0 0 2 8 】

第一工程において、アルコール類を含有する溶媒に電解質 A を溶解した溶液を、燃料電池の電解質膜 C の少なくとも一方の面に塗布したのち、アルコール性水酸基以外の極性基を有する有機溶媒に浸漬して、三次元連通性の孔を有する多孔質電解質 A を作製される。

【 0 0 2 9 】

10

20

30

40

50

アルコール類を含有する溶媒に電解質 A を溶解した溶液は、パーフロロスルホン酸樹脂を水とアルコールの混合溶媒に溶解したものである。この混合溶媒に使用するアルコールとしては、炭素数が 4 以下のメタノール、エタノール、1 - プロパノール、2 - プロパノール、1 - ブタノール、2 - ブタノールあるいはこれらの混合物を用いることができる。

電解質 A を溶解した溶液を燃料電池の電解質膜 C へ付与する方法としては、スプレー、ドクターブレード法、スクリーン印刷法など従来公知の方法を用いた塗布や含浸などの方法を用いることができる。

【 0 0 3 0 】

燃料電池の電解質膜 C としては、プロトン導電性を有する高分子膜を用いることができ、例えばパーフロロスルホン酸樹脂膜を用いることができる。

10

【 0 0 3 1 】

アルコール性水酸基以外の極性基を有する有機溶媒としては、分子内にアルコキシカルボニル基を有する炭素鎖の炭素数が 1 ~ 7 の有機溶媒、例えば、ぎ酸プロピル、ぎ酸ブチル、ぎ酸イソブチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸アリル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸ペンチル、酢酸イソペンチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、アクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸イソブチル、酪酸メチル、イソ酪酸メチル、酪酸エチル、イソ酪酸エチル、メタクリル酸メチル、酪酸プロピル、イソ酪酸イソプロピル、酢酸 2 - エトキシエチル、酢酸 2 - (2 エトキシエトキシ) エチル等の単独若しくは混合物、又は分子内にエーテル結合を有する炭素鎖の炭素数が 3 ~ 5 の有機溶媒、例えば、ジプロピルエーテル、ジブチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、テトラヒドロフラン等の単独若しくは混合物、又は分子内にカルボニル基を有する炭素鎖の炭素数が 4 ~ 8 の有機溶媒、例えば、メチルブチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルヘキシルケトン、ジプロピルケトン等の単独若しくは混合物、又は分子内にアミノ基を有する炭素鎖の炭素数が 1 ~ 5 の有機溶媒、例えば、イソプロピルアミン、イソブチルアミン、ターシャルブチルアミン、イソペンチルアミン、ジエチルアミン等の単独若しくは混合物、又は分子内にカルボキシル基を有する炭素鎖の炭素数が 1 ~ 6 の有機溶媒、例えば、プロピオン酸、吉草酸、カプロン酸、ヘプタン酸等の単独若しくは混合物、又はこれらの組み合わせから得られるものを用いることができる。ただし、三次元連通性の孔を有する多孔質電解質 A を形成するために用いるアルコール性水酸基以外の極性基を有する有機溶媒は、アルコキシカルボニル基を有するものが好ましい。

20

30

【 0 0 3 2 】

第二工程において、触媒を分散媒に分散し、これに電解質 B を溶解した溶液を加えて十分に混合して触媒分散物を調製する。分散媒としては、水や炭素数が 4 以下のアルコールたとえばメタノール、エタノール、1 - プロパノール、2 - プロパノール、1 - ブタノール、2 - ブタノールあるいはこれらの混合物を用いることができる。

【 0 0 3 3 】

電解質 B を溶解した溶液は、パーフロロスルホン酸樹脂を水とアルコールの混合溶媒に溶解したものである。その混合溶媒のアルコールとしては炭素数が 4 以下のメタノール、エタノール、1 - プロパノール、2 - プロパノール、1 - ブタノール、2 - ブタノールあるいは混合物を用いることができる。

40

【 0 0 3 4 】

電解質 B として使用するパーフロロスルホン酸樹脂のイオン交換容量は、第一工程で作製した三次元連通性の孔を有する多孔質電解質 A のイオン交換容量をより小さい。

【 0 0 3 5 】

第三工程において、第二工程で調製した触媒分散物を、第一工程で作製した三次元連通性の孔を有する多孔質電解質 A の表面に塗布する。この工程は、例えばスプレー、ドクターブレード法、スクリーン印刷法などの塗布する方法、沈殿法や含浸法など従来公知の方法などを用いることができる。

50

【 0 0 3 6 】

第四工程において、触媒分散物が付与された三次元連通性の孔を有する多孔質電解質 A に圧迫を加えるなどの方法により、三次元連通性の孔を有する多孔質電解質 A の孔中に触媒分散物を充填し、その孔中に触媒と電解質 B を含む微多孔性集合体を備えた触媒層を形成する。圧迫は、例えば平間プレスあるいはロールプレスなど方法により、加えることができる。このとき、多孔質電解質 A の孔中は、触媒と電解質 B を含む微多孔性集合体で完全に充填されることなく、適度な空隙が形成されてもよい。

【 0 0 3 7 】

第五工程において、ガス拡散層を接合して本発明のガス拡散電極を作製する。ガス拡散層としては、例えば撥水性を付与したカーボンペーパーやカーボン粉末を撥水性を有する P T F E などのフッ素系樹脂を結着剤としてシート状に形成したものをを用いることができる。

10

【 0 0 3 8 】

本発明の一例として、燃料電池の電解質膜 C の片面に本発明になるガス拡散電極を備えたガス拡散電極電解質膜接合体の断面の模式図を図 1 に示す。図 1 において、1 は第 1 の触媒層、2 は三次元連通性の孔を有する多孔質電解質 A、3 は触媒と電解質 B を含む微多孔性集合体である。触媒と電解質 B を含む微多孔性集合体 3 は、三次元連通性の孔を有する多孔質電解質 A の孔中に含まれている。2 の三次元連通性の孔を有する多孔質電解質 A を構成するイオン交換樹脂のイオン交換容量は、3 の触媒と電解質 B を含む多孔性集合体の電解質 B を構成するイオン交換樹脂のイオン交換容量よりも大きい。4 は第 1 のガス拡散層、5 は第 1 のガス拡散電極である。第 1 のガス拡散層 4 としては、たとえば撥水性を有するカーボンペーパーを用いることができる。第 1 のガス拡散電極 5 は、第 1 の触媒層 1 に第 1 のガス拡散層 4 が接合されたものである。

20

【 0 0 3 9 】

6 は燃料電池の電解質膜 C であり、片面に本発明の第 1 のガス拡散電極 5、他面に第 2 のガス拡散電極 9 を備える。第 2 のガス拡散電極 9 は、第 2 の触媒層 7 に第 2 のガス拡散層 8 を接合したものである。第 2 の触媒層 7 は、例えば触媒と電解質からなる触媒分散物から構成され、第 2 のガス拡散層 8 は、例えば第 1 のガス拡散層 4 と同じ材質で構成される。

【 0 0 4 0 】

燃料電池の電解質膜 C (6) の両面に第 1 のガス拡散電極 5 あるいは第 2 のガス拡散電極 9 を備えたもの、または電解質膜 C (6) の片面に第 1 のガス拡散電極 5 を、他面に第 2 のガス拡散電極 9 を備えたものが、ガス拡散電極電解質膜接 1 0 である。

30

【 0 0 4 1 】

図 3 は、三次元連通性の孔を有する多孔質電解質 A の孔中に含まれた触媒と電解質 B からなる微多孔性集合体を拡大した模式図である。図 3 において、1 1 はカーボン担体、1 2 は触媒、1 3 は電解質 B である。カーボン担体 1 1 としては、例えばカーボンブラックなどが用いられ、触媒 1 2 としては、例えば白金などの白金族金属もしくはそれらの合金の微細粉末、白金黒粉末などを用いることもできる。カーボン担体 1 1 に白金が触媒として担持されたものは、いわゆる白金担持カーボン触媒である。電解電解質 B (1 3) は触媒を被覆しており、触媒の表面およびその近傍に被膜状に形成されて、結着剤のはたらきを有し、電気化学反応が進行するいわゆる三相界面を形成する。電解質 B (1 3) としては、三次元連通性の孔を有する多孔質電解質 A よりもイオン交換容量が小さく、ガス透過性が高いイオン交換樹脂が用いられる。

40

【 0 0 4 2 】

〔 実施例 1 〕

本発明になるガス拡散電極の製造方法の実施例に基いて説明する。

【 0 0 4 3 】

第一工程：燃料電池の電解質膜 C の片面に、三次元連通性の孔を有する多孔質電解質 A の層を形成する工程。

50

【0044】

イオン交換容量が $1.11(\text{m}\cdot\text{eq}/\text{g}\cdot\text{dry resin})$ のパーフロロスルホン酸樹脂 20 g とエタノールと水の混合溶媒（エタノール：水＝ $9:1$ 、重量比） 100 g を混合し、金属製の密閉容器に入れ、 240°C に加熱し、パーフロロスルホン酸樹脂を混合溶媒に溶解して、溶液Eを調製した。

【0045】

次に、燃料電池の電解質膜Cとしてのナフィオン115膜を精製水で3回洗浄した後、 3% 過酸化水素水で1時間煮沸して脱脂処理し、精製水で数回洗浄し、さらに 0.5 M の硫酸で1時間煮沸してプロトン化処理し、精製水で数回洗浄し、精製水中に保管した。その後、ナフィオン115膜をエタノール中に10分間浸漬してエタノール処理を施し、十分に膨潤させた。ナフィオン115膜をエタノールから取り出し、ろ紙を用いて膨潤状態のナフィオン115膜の表面に存在する余剰のエタノールを拭き取った。

10

【0046】

次に、ナフィオン115膜の片面に溶液Eをスプレーして、溶液Eの塗布層を形成した。このナフィオン115膜を酢酸ブチルに10分間浸漬した後取り出して室温で乾燥して、片面に三次元連通性の孔を有する多孔質電解質Aの層を形成したナフィオン115膜を得、これを精製水中に保管した。三次元連通性の孔を有する多孔質電解質A層の部分は直径 3.5 cm で厚みは約 $6\text{ }\mu\text{m}$ であった。

【0047】

第二工程：触媒分散物Mの調製工程。

20

【0048】

イオン交換容量が $0.91(\text{m}\cdot\text{eq}/\text{g}\cdot\text{dry resin})$ のパーフロロスルホン酸樹脂 5 g とエタノールと水の混合溶媒（エタノール：水＝ $9:1$ 、重量比） 95 g を混合し、金属製の密閉容器に入れ、 240°C に加熱し、パーフロロスルホン酸樹脂を混合溶媒に溶解して、溶液Fを調製した。

【0049】

つぎに、白金を $30\text{ wt}\%$ 担持した白金担持カーボン触媒 1.5 g に、 13 ml の溶液Fを攪拌しながら徐々に加え、 30 分間攪拌した。さらに攪拌しながら 60°C に加熱し、分散媒（エタノールと水の混合溶媒）に対してパーフロロスルホン酸樹脂の固形分の重量が $15\text{ wt}\%$ になるまで濃縮して、エタノールと水の混合溶媒中にパーフロロスルホン酸樹脂と白金担持カーボン触媒が分散した、触媒分散物Mを調製した。

30

【0050】

第三工程：三次元連通性の孔を有する多孔質電解質Aの孔中に触媒分散物Mを塗布する工程。

【0051】

第一工程で作製した、片面に三次元連通性の孔を有する多孔質電解質Aの層を形成したナフィオン115膜を、多孔質電解質Aの層を形成した面が上面になるようにガラス平板上に配置した。隙間を $15\text{ }\mu\text{m}$ に調整したドクターブレードを用いて、第二工程で作製した触媒分散物Mを多孔質電解質Aの層に塗布した。次に、多孔質電解質Aの層に塗布した触媒分散物Mの塗布部分を直径 3 cm の円形状に残し、不要の触媒分散物Mを除去して、電解質膜触媒分散物塗布体を形成した。

40

【0052】

一方、離型紙に触媒層を形成した離型紙触媒分散物塗布体を作製した。イオン交換容量が $1.11(\text{m}\cdot\text{eq}/\text{g}\cdot\text{dry resin})$ のパーフロロスルホン酸樹脂 5 g とエタノールと水の混合溶媒（エタノール：水＝ $9:1$ 、重量比） 95 g を混合し、金属製の密閉容器に入れて、 240°C に加熱して、パーフロロスルホン酸樹脂を混合溶媒に溶解して、溶液Gを調製した。次に、白金を $30\text{ wt}\%$ 担持した白金担持カーボン触媒 1.5 g に、 13 ml の溶液Gを攪拌しながら徐々に加えて 30 分間攪拌した。さらに攪拌しながら 60°C に加熱し、分散媒（エタノールと水の混合溶媒）に対してパーフロロスルホン酸樹脂の固形分の重量が $18\text{ wt}\%$ になるまで濃縮して、エタノールと水の混合溶媒中にパー

50

フロロスルホン酸樹脂と白金担持カーボン触媒が分散した触媒分散物Nを調製した。スクリーン塗布により、離型紙としての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シートに触媒分散物Nを塗布し、離型紙触媒分散物塗布体を作製し、直径3cmの円形状に裁断した。

【0053】

第四工程：三次元連通性の孔を有する多孔質電解質Aの孔中に触媒分散物Mを充填する工程。

【0054】

第三工程で作製した電解質膜触媒分散物塗布体と離型紙触媒分散物塗布体を、電解質膜触媒分散物塗布体の触媒分散物Mを塗布しないナフィオン115の面と離型紙触媒分散物塗布体の触媒分散物Nを塗布した面が向かい合うように積層した。この状態で、250kg/cm²、135℃、5分間、加熱圧接して圧迫を加えた。すると離型紙触媒層分散物塗布体の触媒層が離型紙からナフィオン115膜に転写された。また、電解質膜触媒分散物塗布体の触媒分散物Mを塗布した面では、加熱圧迫により三次元連通性の孔を有する多孔質電解質Aの孔中に触媒分散物Mが充填されて、その孔中に触媒と電解質Bとを含む微多孔性集合体を備えた触媒層が形成された。このようにして、ナフィオン115膜の片面に本発明の三次元連通性の孔を有する多孔質電解質Aとその孔中に触媒と電解質Bとを含む微多孔性集合体を備えた触媒層、他面に触媒分散物Nからなる触媒層を備えた触媒層電解質膜接合体を作製した。

【0055】

この触媒層電解質膜接合体において、三次元連通性の孔を有する多孔質電解質Aのイオン交換容量は1.11(meq/g·dry resin)であり、三次元連通性の孔を有する多孔質電解質Aの孔中に含まれた微多孔性集合体中の電解質Bのイオン交換容量は0.91(meq/g·dry resin)とした。すなわち、三次元連通性の孔を有する多孔質電解質Aのイオン交換容量の方が、その孔中に備えられた微多孔性集合体中の電解質Bのイオン交換容量より大きかった。この触媒層電解質膜接合体を、本発明の触媒層電解質膜接合体Sとした。

【0056】

第五工程：ガス拡散層の接合。

【0057】

ガス拡散層としての、ポリテトラフルオロエチレンの分散液を含浸して乾燥したのち、400℃で焼成して撥水性を付与した、厚さ0.2mm、直径3cmに裁断したカーボンペーパーを、触媒層電解質膜接合体Sの両側に配置して、加熱圧接(120kg/cm²、135℃、5分間)により一体に接合して、ガス拡散電極電解質膜接合体Tを作製した。

【0058】

このガス拡散電極電解質膜接合体Tを、ガス供給路が形成された金属製のセパレータで挟持し、カソード側に本発明の触媒層を配して固体高分子電解質型燃料電池Xを構成した。

【0059】

〔比較例〕

比較例として、触媒層が三次元連通性の孔を有する多孔質電解質Aと、その孔中に触媒と電解質Bを含む微多孔性集合体を備えた構造とし、多孔質電解質Aのイオン交換容量と微多孔性集合体中の電解質Bのイオン交換容量とが同じである、触媒層とガス拡散層とを備えたガス拡散電極を、次のような五工程によって作製した。

【0060】

第一工程では、実施例1の第一工程で使用したパーフロロスルホン酸樹脂の溶液Eを用いて、実施例1の第一工程と同様の脱脂処理・プロトン化処理・エタノール処理を施したナフィオン115膜の片面に、三次元連通性の孔を有する多孔質電解質Aの層を形成した。多孔質電解質A層の部分は直径3.5cm、厚みは約6μmであった。

【0061】

第二工程では、実施例1の第三工程と同様にして、エタノールと水の混合溶媒中にパーフ

10

20

30

40

50

ロロスルホン酸樹脂と白金担持カーボン触媒が分散した、触媒分散物Nを調製した。

【0062】

第三工程では、実施例1の第三工程と同様にして、第一工程で作製した片面に三次元連通性の孔を有する多孔質電解質Aの層を形成したナフィオン115膜の多孔質電解質Aの層に、第二工程で作製した触媒分散物を塗布した。次に、多孔質電解質Aの層に塗布した触媒分散物Nの塗布部分を直径3cmの円形状に残し、不要の触媒分散物Nを除去して、電解質膜触媒分散物塗布体を形成した。

【0063】

一方、実施例1の第三工程と同様にして、離型紙としてのテトラフロロエチレン-ヘキサフロロプロピレン共重合体シートに触媒分散物Nを塗布して、離型紙触媒分散物塗布体を作製し、直径3cmの円形状に裁断した。

10

【0064】

第四工程では、第三工程で作製した電解質膜触媒分散物塗布体と離型紙触媒分散物塗布体を、電解質膜触媒分散物塗布体の触媒分散物Nを塗布しないナフィオン115の面および離型紙触媒分散物塗布体の触媒分散物Nを塗布した面が向かい合うように積層した。この状態で、 250 kg/cm^2 、135、5分間、加熱圧接して圧迫を加えた。すると離型紙触媒層分散物塗布体を積層した面では、触媒層が離型紙から電解質膜に転写された。また、電解質膜触媒分散物塗布体の触媒分散物Nを塗布した面では、加熱圧迫により三次元連通性の孔を有する多孔質電解質Aの孔中に触媒分散物Mが充填されて、その孔中に触媒と電解質Bとを含む微多孔性集合体を備えた触媒層が形成された。このようにして、ナフィオン115膜の片面に三次元連通性の孔を有する多孔質電解質Aとその孔中に触媒と電解質Bとを含む微多孔性集合体を備えた触媒層、他面に触媒分散物Nからなる触媒層を備えた、触媒層電解質膜接合体Vを作製した。触媒層電解質膜接合体Vにおいては、多孔質電解質Aと電解質Bのイオン交換容量が同じとした。

20

【0065】

第五工程では、撥水性を有するカーボンペーパーを直径3cmに裁断し、触媒層電解質膜接合体Vの両側に、加熱圧接(120 kg/cm^2 、135、5分間)により一体に接合して、ガス拡散電極電解質膜接合体Wを作製した。

【0066】

このガス拡散電極電解質膜接合体Wを、ガス供給路が形成された金属製のセパレータで挟持し、カソード側に多孔質電解質を備える触媒層を配して比較用の固体高分子電解質型燃料電池Yを構成した。

30

【0067】

アノードに純水素をカソードに空気をそれぞれ 2 kg/cm^2 Gに加圧し、空気と水素は60に設定したバブラー式の加湿器を用いて加湿して供給し、電池の温度が65での固体高分子電解質型燃料電池Xおよび固体高分子電解質型燃料電池Yの電流-電圧特性を測定した。その結果を図4に示す。

【0068】

図4から、本発明になるガス拡散電極をカソードに配した固体高分子電解質型燃料電池Xは、比較用の固体高分子電解質型燃料電池Yよりも高い電流密度おける電池電圧の低下が小さく高出力であった。

40

【0069】

このことから、触媒層とガス拡散層とを備えたガス拡散電極において、三次元連通性の孔を有する多孔質電解質Aとその孔中に触媒と電解質Bとを含む微多孔性集合体を備えた触媒層では、多孔質電解質Aのイオン交換容量が微多孔性集合体中の電解質Bのイオン交換容量より大きいことは、固体高分子電解質型燃料電池の高出力化に有効であることを示された。

【0070】

すなわち、図2と図3から、ガス拡散電極電解質膜接合体Tとガス拡散電極電解質膜接合体Wは、その触媒層に三次元連通性の孔を有する多孔質電解質A(2)が形成されている

50

ために、そのプロトン伝導性は向上する。さらに、ガス拡散電極電解質膜接合体 T は、触媒層の触媒を被覆する電解質 B (1 3) にイオン交換容量の小さいパーフロロスルホン酸樹脂を用いて反応物質の溶解度を増大することにより、三相界面への反応ガスの供給性が向上して、高い電流密度でも濃度過電圧に起因する電池電圧の低下が少なくなるものである。

【 0 0 7 1 】

【発明の効果】

本発明になるガス拡散電極は、イオン交換容量が大きくプロトン伝導性の高い樹脂を用いてプロトン伝導経路として三次元連通性の孔を有する多孔質電解質を形成し、三次元連通性の孔を有する多孔質電解質よりもイオン交換容量が小さく反応物質の溶解度が大きい樹脂を用いて、多孔質電解質の孔中の触媒を被覆して三相界面を形成することにより、触媒層におけるプロトン伝導性の向上、三相界面の増大および反応物質の供給性の向上がはかれる。このために、電極の活性化過電圧、抵抗過電圧および濃度過電圧を低減することができ、出力密度が高い固体高分子電解質型燃料電池を提供することができる。

【 0 0 7 2 】

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明になるガス拡散電極電解質膜接合体の断面の模式図。

【図 2】本発明になるガス拡散の製造工程を示すフロー図。

【図 3】三次元連通性の孔を有する多孔質電解質 A の孔中に備えられた触媒と電解質 B とを含む微多孔性集合体の拡大模式図。

【図 4】本発明になるガス拡散電極をカソードに配した固体高分子電解質型燃料電池 X および比較用の固体高分子電解質型燃料電池 Y の電流 - 電圧特性を示す図。

【符号の説明】

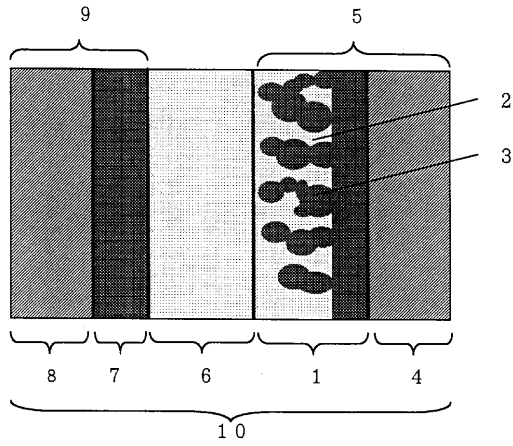
- 1 第 1 の触媒層。
- 2 三次元連通性の孔を有する多孔質電解質 A。
- 3 触媒と電解質 B を含む微多孔性集合体
- 4 第 1 のガス拡散層
- 5 第 1 のガス拡散電極
- 6 燃料電池の電解質膜 C
- 7 第 2 の触媒層
- 8 第 2 のガス拡散層
- 9 第 2 のガス拡散電極
- 1 0 ガス拡散電極電解質膜接合体
- 1 1 カーボン担体
- 1 2 触媒
- 1 3 電解質 B

10

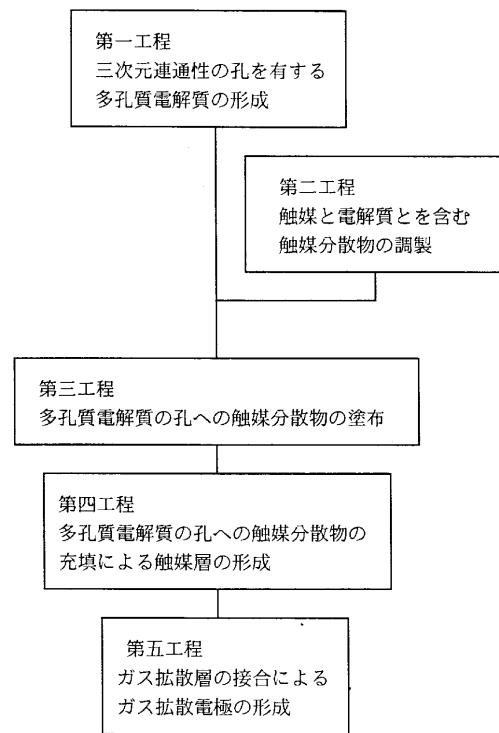
20

30

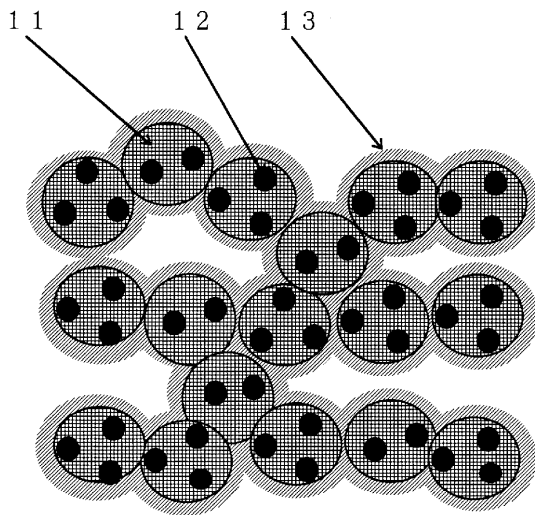
【図 1】



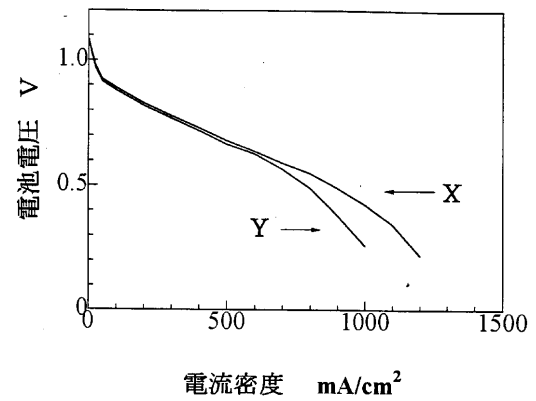
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平 07 - 2 5 4 4 1 9 (J P , A)
特開平 10 - 2 4 1 7 0 1 (J P , A)
特開平 11 - 1 2 6 6 1 5 (J P , A)
特開平 07 - 1 3 5 0 0 4 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 2 0 8 1 5 1 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
H01M 4/86 - 4/88