

【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 2 部門第 1 区分

【発行日】平成23年7月7日(2011.7.7)

【公開番号】特開2009-291714(P2009-291714A)

【公開日】平成21年12月17日(2009.12.17)

【年通号数】公開・登録公報2009-050

【出願番号】特願2008-148387(P2008-148387)

【国際特許分類】

B 0 1 J 23/75 (2006.01)

H 0 1 M 4/86 (2006.01)

H 0 1 M 4/96 (2006.01)

H 0 1 M 4/90 (2006.01)

H 0 1 M 4/88 (2006.01)

H 0 1 M 8/02 (2006.01)

H 0 1 M 8/10 (2006.01)

B 0 1 J 37/08 (2006.01)

【F I】

B 0 1 J 23/74 3 1 1 M

H 0 1 M 4/86 M

H 0 1 M 4/96 M

H 0 1 M 4/90 M

H 0 1 M 4/90 X

H 0 1 M 4/88 K

H 0 1 M 8/02 E

H 0 1 M 8/10

B 0 1 J 37/08

【手続補正書】

【提出日】平成23年5月23日(2011.5.23)

【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】

基体の少なくとも一部に、気体を通過させるガス拡散機能を有する導電性領域が設けられ、

前記導電性領域に、炭素前駆体高分子を付着させて炭素化させた炭素触媒が形成されて成る

ガス拡散電極。

【請求項 2】

前記基体が、導電性材料より成る請求項 1 に記載のガス拡散電極。

【請求項 3】

前記基体が、成型物である請求項 1 又は 2 に記載のガス拡散電極。

【請求項 4】

前記基体が、カーボン、金属、無機材料、樹脂の少なくともいずれか又はこれらの組み合わせより成る請求項 1 乃至 3 のいずれか に記載のガス拡散電極。

【請求項 5】

前記炭素触媒は、窒素原子及び / 又はホウ素原子を含有する請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載のガス拡散電極。

【請求項 6】

前記炭素触媒に含まれる前記窒素原子及び / 又はホウ素原子の含有量の合計が、炭素触媒の全重量に対し 0 . 5 質量 % 以上 2 0 質量 % 以下である請求項 5 に記載のガス拡散電極。

【請求項 7】

前記炭素触媒に、遷移金属又は前記遷移金属の化合物が含まれている請求項 1 乃至 6 のいずれかに記載のガス拡散電極。

【請求項 8】

前記遷移金属が、コバルト (C o)、鉄 (F e)、マンガン (M n)、ニッケル (N i)、銅 (C u)、チタン (T i)、クロム (C r) から選ばれる少なくとも一種である請求項 7 に記載のガス拡散電極。

【請求項 9】

前記遷移金属の化合物が、塩化コバルト、酸化コバルト、フタロシアニンコバルト、塩化鉄、酸化鉄、フタロシアニン鉄から選ばれる少なくとも一種である請求項 7 に記載のガス拡散電極。

【請求項 10】

炭素前駆体高分子を調製する工程と、

前記炭素前駆体高分子を、基体の少なくともガス拡散機能を有する導電性領域に付着させる工程と、

前記炭素前駆体高分子を炭素化し、炭素触媒を形成する工程と、を含む
ガス拡散電極の製造方法。

【請求項 11】

前記基体を成型する工程と、を更に含む請求項 10 に記載のガス拡散電極の製造方法。

【請求項 12】

前記炭素前駆体高分子が、窒素原子及び / 又はホウ素原子を含有する高分子化合物である請求項 10 又は 11 に記載のガス拡散電極の製造方法。

【請求項 13】

前記炭素前駆体高分子が、一部又は全部にポリアクリロニトリル又はその共重合体が含まれる請求項 10 乃至 12 のいずれかに記載のガス拡散電極の製造方法。

【請求項 14】

前記炭素前駆体高分子に、遷移金属又は前記遷移金属の化合物を混合する工程を、更に含む請求項 10 乃至 13 のいずれかに記載のガス拡散電極の製造方法。

【請求項 15】

前記遷移金属が、コバルト (C o)、鉄 (F e)、マンガン (M n)、ニッケル (N i)、銅 (C u)、チタン (T i)、クロム (C r) から選ばれる少なくとも一種である請求項 14 に記載のガス拡散電極の製造方法。

【請求項 16】

前記遷移金属の化合物が、塩化物、酸化物、有機物、有機錯体から選ばれる少なくとも一種である請求項 14 に記載のガス拡散電極の製造方法。

【請求項 17】

前記遷移金属の化合物が、塩化コバルト、酸化コバルト、フタロシアニンコバルト、塩化鉄、酸化鉄、フタロシアニン鉄から選ばれる少なくとも一種である請求項 14 に記載のガス拡散電極の製造方法。

【請求項 18】

前記炭素前駆体高分子を炭素化する工程において、300 以上 1500 以下で熱処理する請求項 10 乃至 17 のいずれかに記載のガス拡散電極の製造方法。

【請求項 19】

前記炭素前駆体高分子を炭素化する工程の後に、窒素又はホウ素の少なくともいずれか

を導入する工程を含む請求項 10 乃至 18 のいずれかに記載のガス拡散電極の製造方法。

【請求項 20】

固体電解質と、

前記固体電解質を挟んで対向配置されたガス拡散電極と、を備え、

前記ガス拡散電極は、少なくとも一部に、炭素前駆体高分子を付着させて炭素化させることにより炭素触媒が形成されて成る

膜電極接合体。

【請求項 21】

炭素前駆体高分子を調製する工程と、

前記炭素前駆体高分子を、ガス拡散電極の少なくとも一部に付着させる工程と、

前記炭素前駆体高分子を炭素化して炭素触媒を形成する工程と、

固体電解質と、前記炭素触媒が形成されたガス拡散電極とを一体化する工程と、を含む膜電極接合体の製造方法。

【請求項 22】

基体の少なくとも一部に、炭素前駆体高分子を付着させて炭素化させることにより炭素触媒が形成されて成るガス拡散電極と、セパレータとが、一体に形成されて成る

燃料電池部材。

【請求項 23】

炭素前駆体高分子を調製する工程と、

前記炭素前駆体高分子を、ガス拡散電極を構成する基体の少なくとも一部に付着させる工程と、

前記炭素前駆体高分子を炭素化して炭素触媒を形成する工程と、

前記炭素触媒が形成されている部分の少なくとも一部を残して、前記基体をセパレータと一体化する工程と、を含む

燃料電池部材の製造方法。

【請求項 24】

固体電解質と、

前記固体電解質を挟んで対向配置されたガス拡散電極と、を備え、

前記ガス拡散電極は、前記固体電解質を挟む側に、炭素前駆体高分子を付着させて炭素化させることにより炭素触媒が形成されて成る

燃料電池。

【請求項 25】

前記ガス拡散電極の、前記炭素触媒が形成される側とは反対側に、セパレータが一体に形成されて成る請求項 24 に記載の燃料電池。

【請求項 26】

電極材と電解質とを備えた蓄電装置において、

前記電極材が、炭素前駆体高分子を付着させて炭素化することにより一体化された炭素触媒を備える

蓄電装置。

【請求項 27】

炭素前駆体高分子を付着させて炭素化することにより一体化された炭素触媒を備える電極材。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】発明の名称

【補正方法】変更

【補正の内容】

【発明の名称】ガス拡散電極及びその製造方法、膜電極接合体及びその製造方法、燃料電池部材及びその製造方法、燃料電池、蓄電装置及び電極材

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0001

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0001】

本発明は、白金や白金合金等の貴金属を担持しない炭素触媒を用いたガス拡散電極及びその製造方法、膜電極接合体及びその製造方法、燃料電池部材及びその製造方法、燃料電池、蓄電装置及び電極材に関する。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0011】

上記課題を解決するため、本発明のガス拡散電極は、基体の少なくとも一部に、気体を通過させるガス拡散機能を有する導電性領域が設けられ、この導電性領域に、炭素前駆体高分子を付着させて炭素化させた炭素触媒が形成されて成る構成とする。

炭素触媒は、広く化学反応用の触媒として使用することができ、特に、従来の白金触媒の代替として使用することができる。このように、基体の少なくとも一部に導電性領域を設け、ここに炭素触媒を形成することによって、炭素触媒と基体との接触抵抗が低減される。

そして、基体を導電性材料より構成する場合は、触媒機能を有する電極として用いることが可能となる。

また、炭素触媒を形成する基体として、気体を通過させる構造を少なくとも一部に有する材料を用いる場合は、燃料電池用の触媒機能付ガス拡散電極として好適に用いることが可能であり、その場合は燃料電池における電気伝導性の改善を図ることができる。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0012】

また、本発明のガス拡散電極の製造方法は、炭素前駆体高分子を調製する工程と、炭素前駆体高分子を、基体の少なくともガス拡散機能を有する導電性領域に付着させる工程と、炭素前駆体高分子を炭素化し、炭素触媒を形成する工程と、を含む。

このように、炭素前駆体高分子を調製して基体の少なくともガス拡散機能を有する導電性領域に付着させ、この炭素前駆体高分子を炭素化し、炭素触媒を形成することによって、基体に容易に炭素触媒を形成することができる。このとき、基体の形状によっては、基体の表面だけでなく、基体の内部の空孔等に炭素触媒を形成してもよい。そして、このように形成された炭素触媒は、基体に対して単に接触しているだけではなく、基体の材料及び炭素化の条件によって、物理的な結合、或いは化学的な結合によって、基体と比較的強固に結びつく。したがって、従来に比べて接触抵抗を低減化することができる。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0013】

本発明の膜電極接合体(MEA)は、固体電解質と、固体電解質を挟んで対向配置されたガス拡散電極と、を備える。そしてガス拡散電極は、その少なくとも一部に、炭素前駆

体高分子を付着させて炭素化させることにより炭素触媒が形成されて成る。

【手続補正 7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0014】

また、本発明の膜電極接合体の製造方法は、炭素前駆体高分子を調製する工程と、炭素前駆体高分子を、ガス拡散電極の少なくとも一部に付着させる工程と、炭素前駆体高分子を炭素化して炭素触媒を形成する工程と、固体電解質と、炭素触媒が形成されたガス拡散電極とを一体化する工程と、を含む。

【手続補正 8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0015】

本発明の燃料電池部材は、基体の少なくとも一部に、炭素前駆体高分子を付着させて炭素化させることにより炭素触媒が形成されて成るガス拡散電極と、セパレータとが、一体に形成されて成る。

【手続補正 9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0017

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0017】

本発明の燃料電池は、固体電解質と、固体電解質を挟んで対向配置されたガス拡散電極と、を備え、ガス拡散電極は、固体電解質を挟む側に、炭素前駆体高分子を付着させて炭素化させることにより炭素触媒が形成されて成る。

【手続補正 10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0018

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0018】

本発明の蓄電装置は、電極材と電解質とを備えた蓄電装置において、電極材が、炭素前駆体高分子を付着させて炭素化することにより一体化された炭素触媒を備える。

また、本発明の電極材は、炭素前駆体高分子を付着させて炭素化することにより一体化された炭素触媒を備える。

【手続補正 11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0021

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0021】

本発明によれば、触媒と、この触媒と組み合わせる他の部材との接触抵抗を低減化することが可能となる。

また、炭素前駆体高分子を付着させて炭素化させることにより形成した炭素触媒を用いて燃料電池の部品や燃料電池、又は蓄電装置を構成することによって、触媒と電極との電気伝導性を改善することができる。

【手続補正 12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0039

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0039】

遷移金属としては、周期表の3族から12族の第4周期に属する元素を用いることができ、例えば、コバルト(Co)、鉄(Fe)、マンガン(Mn)、ニッケル(Ni)、銅(Cu)、チタン(Ti)、クロム(Cr)が好ましい。

また、遷移金属化合物としては、上記遷移金属の塩、水酸化物、酸化物、窒化物、硫化物、炭素化物、錯体を用いることができ、このうち特に、塩化コバルト、酸化コバルト、フタロシアニニコバルト、塩化鉄、酸化鉄、フタロシアニン鉄が好ましい。

【手続補正 13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0040

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0040】

Co, Fe, Mn, Ni, Cu, Ti, Cr及びその化合物は、炭素触媒の触媒活性を向上させる構造を形成することに優れ、その中でも特に、Co及びFeは、触媒活性に好適な構造を形成することに優れる。

【手続補正 14】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0044

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0044】

例えば、上述のPAN-co-PMMAの不融化处理は、コートしたPAN-co-PMMAを、空气中において室温から150℃まで30分かけて昇温した後、150℃～220℃まで2時間かけて昇温し、220℃でそのまま3時間保持することにより行う。

【手続補正 15】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0064

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0064】

図11に、本実施の形態の燃料電池50における発電態様を模式的に示す。燃料電池50は、固体電解質11を挟むように、アノード電極触媒(燃料極)として機能するガス拡散電極1A、カソード電極触媒(酸化剤極)として機能するガス拡散電極1Bが接合され、その外側にセパレータ12A及び12Bが一体化されて構成される。

固体電解質11としては、上述したようにパーフルオロスルホン酸樹脂膜を代表とするフッ素系陽イオン交換樹脂膜が用いられる。

この燃料電池は、前述の膜電極接合体の両面をセパレータ12A及び12Bで挟み、ホットプレス等により密着させることにより、一体化することができる。

【手続補正 16】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0074

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0074】

〔不融化处理〕

その後、コートしたガス拡散電極を、強制循環式乾燥機内にセットした。そして、空気雰囲気下で、30分間で室温から150℃まで昇温し、続いて2時間かけて150℃から220℃まで昇温した。その後、220℃でそのまま3時間保持し、不融化を行った。

【手続補正17】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0095

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0095】

〔不融化处理〕

その後、コートしたガス拡散電極を、強制循環式乾燥機内にセットした。そして、空気雰囲気下で、30分間で室温から150℃まで昇温し、続いて2時間かけて150℃から220℃まで昇温した。その後、220℃でそのまま3時間保持し、不融化を行った。

【手続補正18】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0102

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0102】

〔不融化处理〕

その後、コートしたガス拡散電極を、強制循環式乾燥機内にセットした。そして、大気中にて、30分間で室温から150℃まで昇温し、続いて2時間かけて150℃から220℃まで昇温した。その後、220℃でそのまま3時間保持し、不融化を行った。

〔炭素化处理〕

まず、不融化处理したガス拡散電極を焼成炉に入れ、20分間窒素パージし、1.5時間かけて室温から900℃まで昇温した。この後、900℃で1時間保持し、炭素化处理を行い、触媒機能を有するガス拡散電極を作製した。

【手続補正19】

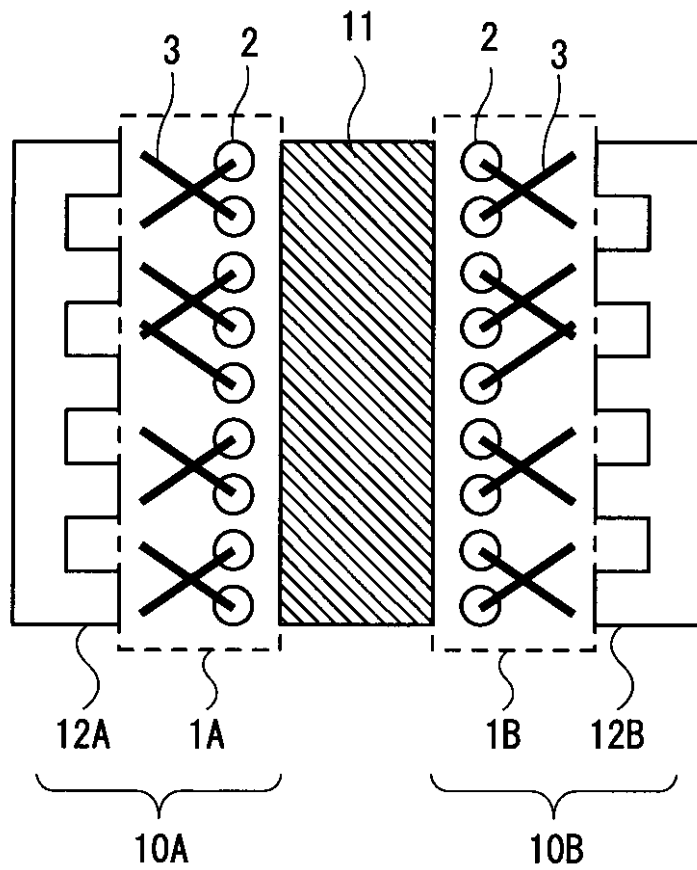
【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図10

【補正方法】変更

【補正の内容】

【図 1 0】

50

【手続補正 2 0】

【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図 1 1

【補正方法】変更

【補正の内容】

【図 11】

50