

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3903562号

(P3903562)

(45) 発行日 平成19年4月11日(2007.4.11)

(24) 登録日 平成19年1月19日(2007.1.19)

(51) Int.Cl.		F I	
HO 1 M 4/86	(2006.01)	HO 1 M 4/86	M
HO 1 M 4/88	(2006.01)	HO 1 M 4/88	K
HO 1 M 8/10	(2006.01)	HO 1 M 8/10	

請求項の数 2 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願平9-370336	(73) 特許権者	304021440
(22) 出願日	平成9年12月26日(1997.12.26)		株式会社ジーエス・ユアサコーポレーショ
(65) 公開番号	特開平10-241701		ン
(43) 公開日	平成10年9月11日(1998.9.11)		京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町
審査請求日	平成16年12月21日(2004.12.21)		1番地
(31) 優先権主張番号	特願平8-357974	(72) 発明者	戸塚 和秀
(32) 優先日	平成8年12月27日(1996.12.27)		京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		日本電池株式会社内
		審査官	原 賢一
		(56) 参考文献	特開平08-180879(JP, A)
			特開平03-295172(JP, A)
		(58) 調査した分野(Int.Cl., DB名)	
			H01M 4/86-4/96, 8/10

(54) 【発明の名称】 ガス拡散電極及び固体高分子電解質膜並びにそれらの製造方法、並びにそれを用いた固体高分子電解質型燃料電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ガス拡散層と触媒層とを有する固体高分子電解質型燃料電池用のガス拡散電極において、前記触媒層は、触媒体と結着剤とイオン交換樹脂とからなる構造体と、その間の空隙とから構成され、前記触媒体はその表面に孔を有するイオン交換樹脂を備え、前記孔を有するイオン交換樹脂の孔径が0.05～5.0μmであり、かつ多孔度が40%以上であることを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池用のガス拡散電極。

【請求項2】

少なくとも触媒体から構成される触媒層前駆体に、アルコールを含有するイオン交換樹脂被覆層を形成させた後、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、そのイオン交換樹脂を固化及び多孔化することを特徴とする請求項1記載の固体高分子電解質型燃料電池用のガス拡散電極の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、固体高分子電解質型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、イオン交換膜(固体高分子電解質)の両面にガス拡散電極が配された構造を有しており、酸化剤としての例えば酸素と、燃料としての例えば水素

とを電気化学的に反応させて、電力を得る装置である。

【0003】

ガス拡散電極は触媒層とガス拡散層とからなる。この触媒層は、貴金属触媒粒子又は貴金属触媒粒子を担持したカーボン粉末等の触媒体を結着剤等で結着して形成される。結着剤としては、一般にポリテトラフルオロエチレン（PTFE）などのフッ素系の樹脂が用いられる。このフッ素系の樹脂は、触媒層に適度な撥水性を付与する撥水剤でもある。ガス拡散層としては撥水性を付与したカーボンペーパーなどが用いられる。

【0004】

この固体高分子電解質型燃料電池の特性は、ガス拡散電極の構造、とくに触媒層の構造が大きく影響する。すなわち、電極反応は、触媒層内の触媒、電解質、及び酸素又は水素の三者が共存する三相界面で進行する。しかし、この型の燃料電池では、電解質が固体であるため、この三相界面が電解質と触媒層との二次元的な界面に限定されるので、ガス拡散電極の活性が低くなってしまう。したがって、これまで様々な方法で三相界面を増大してガス拡散電極の活性を高めるための試みがなされてきた。

10

【0005】

その第1の方法は、固体高分子電解質膜の表面積を増大して触媒との接触面積を増大する方法である。例えば、特開昭58-7423号では、多孔質な固体高分子電解質膜の製造方法が提案されているが、燃料電池の特性についてはまったく記載されていない。また、特開平4-169069号では、固体高分子電解膜の表面にスパッタリング等の方法で凹凸を設ける方法が提案されている。

20

【0006】

第2の方法は、触媒層にイオン交換樹脂を添加して触媒との接触面積を増大する方法である。例えば、特公昭62-61118号、特公昭62-61119号では、触媒体にイオン交換樹脂の溶液を添加した混合物から触媒層を作製する方法が提案されている。特開平4-162365号では、触媒体の表面をイオン交換樹脂の溶液で被覆する方法が用いられている。また、特公平2-48632号や特開平6-333574号では、触媒層にイオン交換樹脂の溶液を散布又は塗布した後、乾燥して触媒層にイオン交換樹脂を付与する方法が提案されている。

【0007】

さらに、特開平7-183035号では、触媒体にイオン交換樹脂のコロイドを吸着する方法が提案されている。

30

【0008】

一方、固体高分子電解質型燃料電池の特性に影響する他の要因は、固体高分子電解質膜の伝導度である。すなわち、この燃料電池の高出力化には固体高分子電解質膜の抵抗の低減も重要な課題となっている。このため、固体高分子電解質膜を薄膜化する方法やイオン交換樹脂に含まれるスルホン酸基の量を増やす方法が提案されている。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記のような従来の方法では、触媒層のイオン交換樹脂膜自体の表面積は増大できるものの、貴金属触媒粒子を担持したカーボン粒子などの触媒体をその多孔体中や表面に形成された凹凸に充填することは困難であり、このような方法にて三相界面を増大させることはきわめて困難である。

40

【0010】

また、貴金属触媒粒子を担持したカーボン粒子などの触媒体を被覆して触媒層形成することにより、接触面積の増大をはかり三相界面の増大をさせる方法が上記のとおり開示されている。この場合には、燃料電池の性能向上のためPTFE等の撥水剤を用いて触媒体が部分的に被覆されない部分を設けたり、被覆膜を薄くかつ均一に形成させることにより、ガスの透過性を向上させることが必要不可欠となる。ところが、部分的に被覆されない部分を形成した場合には、触媒体同士の位置関係によって過度に被覆されたり、全く被覆されない部分が形成されたりし、ガス透過性能の低下や触媒の得られるべき活性が得られな

50

くなり、もって燃料電池の性能が低下してしまうといった問題がある。また、被覆膜を薄くかつ均一に形成させる場合には、その被覆膜の形成が非常に難しく、生産性に劣るといった問題がある。加えて、被覆膜が薄くなると、プロトンの伝達経路が著しく減少してしまい、もって燃料電池の性能が低下してしまうといった問題もある。

【0011】

そこで、本発明は、上記の従来課題を解決するものであり、その目的とするところは、固体高分子電解質型燃料電池において、触媒層の三相界面を増加させるとともに、酸素、水素あるいは生成水などの物質移動経路を触媒層、触媒体の全体にわたって十分に確保でき、しかもイオン伝導性を低下させないガス拡散電極及び固体高分子電解質膜並びにそれを用いた高出力な固体高分子電解質型燃料電池を提供することにある。加えて、生産性に優れ、かつ触媒体の電氣的な接触をも確保できるガス拡散電極の製造方法を提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】

第1の発明は、ガス拡散層と触媒層とを有する固体高分子電解質型燃料電池用のガス拡散電極において、前記触媒層は、触媒体と結着剤とイオン交換樹脂とからなる構造体と、その間の空隙とから構成され、前記触媒体はその表面に孔を有するイオン交換樹脂を備え、前記孔を有するイオン交換樹脂の孔径が0.05～5.0μmであり、かつ多孔度が40%以上であることを特徴とする。

【0014】

本発明においては、イオン交換樹脂がパーフロルスルホン酸樹脂であり、触媒体が貴金属粒子もしくは貴金属粒子が担持されたカーボンであることが好ましい。

【0015】

第1の発明にかかる第2の発明は、少なくとも触媒体から構成される触媒層前駆体に、アルコールを含有するイオン交換樹脂被覆層を形成させた後、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、そのイオン交換樹脂を固化及び多孔化することとを特徴とする。本発明において、被覆層とは、膜状であってもよいし、イオン交換樹脂中に触媒体が取り込まれたものであってもよい。要は触媒体の周囲にイオン交換樹脂が存在していれば足りる。

【0016】

固体高分子電解質膜 - ガス拡散電極接合体は、固体高分子電解質膜の少なくとも一方の面に第1の発明にかかる固体高分子電解質型燃料電池用のガス拡散電極を備えたことが好ましい。

【0017】

固体高分子電解質型燃料電池は、上記固体高分子電解質膜 - ガス拡散電極接合体を備えたことが好ましい。

【0018】

固体高分子電解質膜は、イオン交換樹脂を構成要素としており、かつ孔を有することが好ましい。

【0019】

本発明においては、固体高分子電解質膜の孔径が0.02～1.0μmであり、多孔度が10%以上であることが好ましい。

【0020】

本発明においては、イオン交換樹脂がパーフロルスルホン酸樹脂であることが好ましい。

【0021】

本発明においては、固体高分子電解質膜の製造方法に関し、アルコールが含有する溶媒にイオン交換樹脂を溶解させた溶液を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することにより、イオン交換樹脂を固化及び多孔化して孔を有するイオン交換樹脂膜を形成することが好ましい。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 2 】

本発明においては、固体高分子電解質型燃料電池が上記固体高分子電解質膜を備えたことが好ましい。

【 0 0 2 3 】

本発明においては、固体高分子電解質型燃料電池が上記固体高分子電解質膜と固体高分子電解質膜 - ガス拡散電極接合体とを備えたことが好ましい。

【 0 0 2 4 】

【発明の実施の形態】

まず、本発明にかかる膜の製造方法について説明する。すなわち、ある濃度のアルコールを含有する溶媒に溶解したイオン交換樹脂の溶液は、アルコール性水酸基以外の極性基を有する有機溶媒、たとえば酢酸ブチルなどの有機溶媒に浸漬することにより、溶解しているイオン交換樹脂が固化して多孔状になる。

【 0 0 2 5 】

たとえば、イオン交換樹脂の溶液として、市販のパーフロロスルホン酸樹脂の溶液である 5 w t % ナフィオン溶液（米国、アルドリッチ社）を用いることができる。このナフィオン溶液の溶媒を一部濃縮し、その濃度を様々に変えて用いることができる。この濃度を調整したナフィオン溶液をガラス板に塗布した後、そのガラス板ごと酢酸ブチルに浸漬して放置する。その後、室温で自然乾燥することにより、ガラス板上に孔を有するイオン交換樹脂膜が形成される。なお、ナフィオンはデュポン社の登録商標である。

【 0 0 2 6 】

図 1 および図 2 は、この方法で作製した孔を有するイオン交換樹脂の表面性状を示した図（電子顕微鏡写真）の一例であり、それぞれ 9 w t % および 1 3 w t % 濃度のナフィオン溶液から作製したものである。

【 0 0 2 7 】

いずれの図においても、形成された孔が連通しており、かつ三次元網目構造の多孔状イオン交換樹脂であることがわかる。なお、形成される孔の孔径や多孔度は、イオン交換樹脂の溶液の濃度によって変化する。すなわち、イオン交換樹脂の溶液の濃度が高い場合は、形成される孔の孔径と多孔度は小さく、逆に濃度が低い場合は、形成される孔の孔径と多孔度は大きくなる。

【 0 0 2 8 】

この方法を用いて本発明のガス拡散電極を作製することができる。すなわち、あらかじめ触媒体のみからなる粉体層や触媒体と結着剤とから触媒体同士を結着したもの、すなわち触媒層前駆体を作製する。この触媒層前駆体、たとえば触媒体と結着剤とから触媒体同士を結着したものでは、アルコールを含有する溶媒にイオン交換樹脂を溶解した溶液に含浸したり、その溶液を表面に塗布したりしてその溶液で触媒層前駆体に被覆層を形成した後、酢酸ブチルなどのアルコール性水酸基以外の極性基を有する有機溶媒に触媒層前駆体を浸漬することにより、被覆したイオン交換樹脂を固化及び多孔化して触媒層中の触媒体に連通する孔を有するイオン交換樹脂を形成する。触媒粉体層の場合には、前記溶液を粉体層に浸透させて被覆層を形成する。このイオン交換樹脂の溶液による被覆層は、膜状であってもよいし、イオン交換樹脂中に触媒体が取り込まれたものであってもよい。

【 0 0 2 9 】

非アルコール性水酸基の極性基を有する有機溶媒として、分子内にエステル基を有する炭素鎖の炭素数が 1 ~ 7 の有機溶媒、たとえば、ギ酸プロピル、ギ酸ブチル、ギ酸イソブチル、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基を有する炭素鎖の炭素数が 3 ~ 5 の有機溶媒、たとえば、ジプロピルエーテル、ジブチルエーテル、エチレングリ

10

20

30

40

50

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、又は分子内にケトン基を有する炭素鎖の炭素数が4～8の有機溶媒、たとえば、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、又は分子内にアミン基を有する炭素鎖の炭素数が1～5の有機溶媒、たとえば、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、たとえば、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。

10

【0030】

また、パーフロロスルホン酸樹脂の溶液として、市販のナフィオン溶液を用いて説明したが、本発明はこのナフィオン溶液に限られるものでなく、パーフロロスルホン酸樹脂の溶液であれば良い。

【0031】

次に、このガス拡散電極の第二の製造方法について説明する。

【0032】

イオン交換樹脂の溶液とこの溶液と非相溶性の第二の高分子の溶液との混合分散液を調製し、触媒体や結着剤などから形成した触媒層前駆体に塗布する方法などの手段により、混合分散液を触媒層前駆体に被覆した後、乾燥により混合分散液の溶媒を除去してイオン交換樹脂と第二の高分子とが相分離した状態の膜を形成する。この相分離した状態の膜を、イオン交換樹脂を溶解せず第二の高分子のみを溶解する溶媒に浸漬して、第二の高分子を溶出する。第二の高分子が溶出したところが孔となり触媒層中に孔を有するイオン交換樹脂が形成される。

20

【0033】

触媒層に孔を有するイオン交換樹脂を備える本発明にかかる固体高分子電解質膜 - ガス拡散電極接合体の概略断面を図4に示す。この図において、1は孔を有するイオン交換樹脂である。2は触媒体であり、カーボン粉末に触媒である貴金属例えば白金などの粒子を担持した白金担持カーボン触媒である。3は結着剤としてのポリテトラフロロエチレンである。5は触媒層であり、この触媒層5は白金担持カーボン触媒2、結着剤3および孔を有するイオン交換樹脂1とから形成される。

30

【0034】

触媒層5の白金担持カーボン触媒2と結着剤3とからなる構造体の間には、空隙8が構成されており、白金担持カーボン触媒2の表面に、孔を有するイオン交換樹脂1を備えている。4はガス拡散層であり、撥水性を付与したカーボンペーパーである。ガス拡散電極6はガス拡散層4と触媒層5から形成される。7は固体高分子電解質膜であるイオン交換膜であり、イオン交換膜7にガス拡散電極6を接合して固体高分子電解質膜 - ガス拡散電極接合体9を形成する。

【0035】

図5は、図4における、孔を有するイオン交換樹脂1の断面を拡大した説明図である。すなわち、白金担持カーボン触媒2には、図1の表面性状を示した電子顕微鏡写真で示した三次元網目構造の孔を有するイオン交換樹脂1が形成されている。この孔を有するイオン交換樹脂1は連通する孔11を備える。

40

【0036】

本発明によるガス拡散電極の製造方法としては、あらかじめ白金担持カーボン触媒2および結着剤3から形成した触媒層前駆体にイオン交換樹脂1で被覆層を形成し、ついで三次元構造の孔を形成することがより好ましい。この場合、白金担持カーボン触媒同士が接触する部分にイオン交換樹脂が介在することがなく、白金担持カーボン触媒同士の間の電気的な接触を十分に保つことができるとともに、触媒層中に電子伝達経路が十分に形成することができる。また、イオン交換樹脂が孔を有することにより、白金担持カーボン触媒が

50

過度に被覆されることなく、しかもこの孔が連通しているので、ガス透過性が高く、触媒部分への酸素や水素の供給が速やかに起こられる。さらに、イオン交換樹脂が連続な三次元網

目構造であるので、プロトン伝達経路も十分に形成される。

【0037】

よって電子伝導性、反応ガス供給性およびプロトン伝導性を十分に確保でき、触媒層の内部まで三相界面を形成することが可能となる。

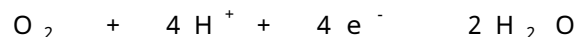
【0038】

したがって、水素極側では、



10

酸素極側では、



で示される反応が触媒層の内部でも進行することができ、実質的な反応面積が増大し、もって活性の高いガス拡散電極を得ることができる。

【0039】

加えて、本発明の効果は、以下の実施例で示されるように、孔を有するイオン交換樹脂の伝導度が大きいことにより著しく生じる。

【0040】

【実施例】

(実験1)

20

本発明になる孔を有するイオン交換樹脂の作製および伝導度の測定をおこなった。

【0041】

市販のパーフロスルホン酸樹脂の溶液である5wt%ナフイオン溶液を攪拌しながら60℃に加熱して、その溶媒の濃縮し、濃度が9wt%、13wt%および21wt%のナフイオン溶液を調製した。

【0042】

濃度9wt%のナフイオン溶液は、300#(メッシュ)のスクリーンを用いてガラス板上に塗布し、濃度13wt%および21wt%のナフイオン溶液は隙間を0.1mmに調整したドクターブレードを用いてガラス板上に塗布した。

【0043】

30

これらの塗布物は、塗布後、直ちに酢酸-n-ブチルに浸漬して15分間放置した。続いて、大気中に取り出して室温にて自然乾燥した。そして、ガラス板上に孔を有するナフイオン樹脂(イオン交換樹脂)の膜が形成された。濃度9wt%、13wt%および21wt%ナフイオン溶液から作製した孔を有するイオン交換樹脂の膜をそれぞれ多孔膜A、多孔膜Bおよび多孔膜Cとする。これらの多孔膜A、BおよびCの表面性状を示す図(電子顕微鏡写真)を図1、図2および図3にそれぞれ示す。これらの多孔膜A、BおよびCの多孔度は、それぞれ、90%、70%および40%であった。

【0044】

また、比較のために、前述の濃度9wt%、13wt%および21wt%ナフイオン溶液を前述と同様に、スクリーンおよびドクターブレードを用いてそれぞれガラス板上に塗布し、そのまま室温にて自然乾燥し、ガラス板上に膜を形成した。そして、濃度9wt%、13wt%および21wt%ナフイオン溶液から作製したイオン交換樹脂の膜をそれぞれ比較膜A、比較膜Bおよび比較膜Cとする。

40

【0045】

次に、以下に示す方法で、多孔膜A、B及びC並びに比較膜A、B及びCの伝導度を測定した。

【0046】

多孔膜A、B及びC並びに比較膜A、B及びCの6種類を、それぞれ幅1.5cm、長さ3.5cmの大きさにし、0.5mol/Lの希硫酸に一中夜浸漬した後、精製水で十分に洗浄してプロトン型にした。なお、プロトン化処理および伝導度の測定は、ガラス板と

50

一体の状態でおこなった。測定は、温度 25 のときの伝導度が $0.2 \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下の精製水に浸漬した状態でおこない、それぞれの多孔膜および比較膜の面方向の伝導度を測定した。

【0047】

測定方法は、直流 4 端子カレントインタラプタ法でおこなった。まず、電圧測定端子および電流導入端子は、直径 1 mm の白金線を用い、電圧測定端子間を 5 mm、電流導入端子間を 15 mm とした。電流導入端子に直流パルス電流を印可し、そのときの電圧測定端子間の電圧変化をオシロスコープで測定した。その設定電流と電圧変化とからそれぞれの膜の抵抗値を求め、この抵抗値と膜の厚みから伝導度を算出した。

【0048】

表 1 に比較膜 A、B および C の伝導度を示す。いずれの比較膜も伝導度は、約 $0.1 \text{ S}/\text{cm}$ を示した。

【0049】

【表 1】

比較膜 A、B および C の伝導度	
	伝導度 S/cm
比較膜 A	0.098
比較膜 B	0.100
比較膜 C	0.103

次に、表 2 に多孔膜 A、B および C の多孔度および伝導度を示す。

【0050】

【表 2】

多孔膜 A、B および C の多孔度および伝導度		
	多孔度 %	伝導度 S/cm
多孔膜 A	90	0.070
多孔膜 B	70	0.100
多孔膜 C	40	0.112

一般に伝導体においては、孔が形成されると、伝導方向と垂直な単位断面積あたりの伝導体の量は減少するのでその伝導度も減少する。例えば、伝導体の多孔度が 50 % になると、単位断面積あたりの伝導体は $1/2$ になり、見かけ上の伝導度は $1/2$ になる。つまり、多孔度が 40 % になれば、見かけ上の伝導度は孔を有しないイオン交換樹脂の 60 % になり、その伝導度は $0.06 \text{ S}/\text{cm}$ になる。

【0051】

ところが、表 1、表 2 から、イオン交換樹脂に孔を形成しても伝導度は孔の形成していないものと同程度以上の値となった。そして、多孔度を補正するとイオン交換樹脂の伝導度は 50 % 以上も向上していることがわかった。この機構の詳細は不明であるが、イオン交換

10

20

30

40

50

樹脂のプロトン伝導度は樹脂の含水量に依存することが知られており、この孔を有するイオン交換樹脂の伝導度の特異現象は多孔化にともなうイオン交換樹脂の表面積増大による水との接触面積の増大が関与しているものと推察される。

【0052】

以上のことより、触媒層の構成要素であり、触媒体の被覆物質であるイオン樹脂に孔を形成することは、ガスの透過性向上の予測のみならず、プロトン伝導性が向上するという予測もしなかった結果が得られた。

【0053】

(実施例1)

以下、本発明を一実施例にかかる製造工程を示した図6を用いて説明する。

10

【0054】

第一の工程では、予め作製しておいた触媒層前駆体にイオン交換樹脂の溶液で被覆層を形成する。ここでは塗布により被覆層を形成した。

【0055】

第二の工程では、第一の工程で塗布含浸したイオン交換樹脂の溶液が乾燥する前に、その触媒層前駆体を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する。このとき、被覆したイオン交換樹脂の溶液の固化および多孔化が生じる。

【0056】

第三の工程では、この触媒層前駆体を室温にて自然乾燥し、触媒層に、孔を有するイオン交換樹脂を備えたガス拡散電極を得る。

20

【0057】

次に、本発明にかかるガス拡散電極とそれを用いた電極接合体の作製方法を具体的に説明する。

【0058】

上記の第一の工程では、イオン交換樹脂の溶液として市販の米国アルドリッチ・ケミカル社製の5wt%ナフィオン溶液を60℃で加熱濃縮した9wt%ナフィオン溶液を用いた。

【0059】

触媒層前駆体は、白金を30wt%担持した白金担持カーボン触媒にポリテトラフルオロエチレン(PTFE)を10wt%添加して調製したペースト状の水性混合物を、撥水性が付与されたカーボンペーパーに塗布、乾燥して作製した。このガス拡散電極のサイズは5cm×5cmであり、白金付与量は0.5mg/cm²であった。

30

【0060】

この触媒層前駆体に濃度9wt%ナフィオン溶液を塗布した。塗布量はナフィオンの固形分の乾燥重量で約0.5mg/cm²であった。

【0061】

上記の第二の工程では、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、酢酸-n-ブチルを用いた。ナフィオン溶液を塗布した後、直ちに、この触媒層前駆体を酢酸-n-ブチル溶液に浸漬して15分間放置した。

【0062】

40

次の第三の工程では、酢酸-n-ブチル溶液から浸漬している触媒層前駆体を取り出して室温で自然乾燥した。このようにして触媒層に本発明になる孔を有するイオン交換樹脂を備えたガス拡散電極を作製した。このガス拡散電極をガス拡散電極Aとする。このガス拡散電極Aの触媒層の表面性状を示した図(電子顕微鏡写真)を図7に示す。黒くみえる部分が白金担持カーボン触媒であり、白くみえる部分が孔を有するイオン交換樹脂である。

【0063】

2枚のこのガス拡散電極Aで固体高分子電解質膜を挟持し、130℃、50kg/cm²で2分間プレス接合して電極接合体Aを得た。固体高分子電解質膜として米国デュポン製の商品名Nafion115を用いた。

【0064】

50

この電極接合体 A を用いて、本発明になる固体高分子電解質型燃料電池 A（以後、単に電池 A という）を作製した。

【0065】

（実施例 2）

実施例 1 と同様にして、市販の 5 w t % ナフィオン溶液から調製した 13 w t % ナフィオン溶液および実施例 1 で作製した触媒層前駆体とを用い、ガス拡散電極を作製した。触媒層に含有される白金触媒量およびナフィオン量は、実施例 1 で作製したガス拡散電極 A と同じである。このガス拡散電極を本発明になるガス拡散電極 B とする。

【0066】

また、実施例 1 と同様に、固体高分子電解質膜として米国デュポン製の商品名 N a f i o n 115 膜の両面に、2 枚のガス拡散電極 B を接合して本発明になる電極接合体 B を作製した。接合条件も同じく、130、50 k g / c m² で 2 分間のプレスをおこなった。この電極接合体 B を用いて、本発明になる固体高分子電解質型燃料電池 B（以後、単に電池 B という）を作製した。

【0067】

（実施例 3）

実施例 1 と同様にして、市販の 5 w t % ナフィオン溶液から調製した 21 w t % ナフィオン溶液および実施例 1 で作製した触媒層前駆体とを用い、ガス拡散電極を作製した。触媒層に含有される白金触媒量およびナフィオン量は、実施例 1 で作製したガス拡散電極 A と同じである。このガス拡散電極を本発明になるガス拡散電極 C とする。

【0068】

また、実施例 1 と同様に、固体高分子電解質膜として米国デュポン製の商品名 N a f i o n 115 膜の両面に、2 枚のガス拡散電極 B を接合して電極接合体 C を作製した。接合条件も同じく、130、50 k g / c m² で 2 分間のプレスをおこなった。

【0069】

この電極接合体 C を用いて、本発明による固体高分子電解質型燃料電池 C（以後、単に電池 C という）を作製した。

【0070】

ガス拡散電極 A、B および C は、被覆するナフィオン溶液の濃度を変えることで、触媒層に形成される孔を有するイオン交換樹脂の孔径を変えたものである。それらの孔径は、電子顕微鏡観察による表面性状の観察の結果、実験 1 で示した各濃度のナフィオン溶液から作製した多孔膜の孔径にほぼ準じている。すなわち、これらのガス拡散電極の触媒層が備える、触媒体を被覆する孔を有するイオン交換樹脂の孔径は 0.02 ~ 5.0 μ m であり、多孔度は 40 % 以上であることがわかった。

【0071】

（実施例 4）

本発明の第 4 の実施例にかかる製造工程をつぎに説明する。

【0072】

第一の工程では、イオン交換樹脂と非相溶性である高分子（第二の高分子とよぶ）をこの高分子を溶解する有機溶媒に溶解して、第二の高分子の溶液を調製する。

【0073】

第二の工程では、イオン交換樹脂の溶液と第二の高分子の溶液とを混合し、十分に攪拌して、混合分散液を調製する。

【0074】

第三の工程では、予め作製しておいたイオン交換樹脂を含有しない触媒層前駆体に前述の混合分散液にて被覆層を形成する。この被覆層は、膜状であってもよいし、混合分散液中に触媒体を取り込まれたものであってもよい。

【0075】

第四の工程では、触媒層前駆体に前述の混合分散液を被覆したガス拡散電極を乾燥して前述の混合分散液の溶媒を除去する。このとき溶解していたイオン交換樹脂と第二の高分子

10

20

30

40

50

は非相溶性であるから、イオン交換樹脂中に第二の高分子が分散している状態の膜を形成する。

【0076】

第五の工程では、第二の高分子のみを溶解する溶媒を用いて、イオン交換樹脂中に分散している第二の高分子を溶出して、イオン交換樹脂の膜から第二の高分子を取り除く。

【0077】

第六の工程では、この前述のガス拡散電極を乾燥して、触媒層に孔を有するイオン交換樹脂の膜が形成する。

【0078】

上記の第一の工程では、たとえば、溶媒としてテトラヒドロフラン（以後THFと略す）を第二の高分子としてポリ塩化ビニル（以後PVCと略す。）を用いて、PVCの0.5 wt % THF 溶液を調製する。 10

【0079】

上記の第二の工程では、イオン交換樹脂の溶液として米国アルドリッチ・ケミカル社製の商品名“5 % ナフィオン溶液”を用いる。この5 % ナフィオン溶液と第一の工程で調製したPVCの0.5 % THF 溶液を等量ずつ採取して、十分に攪拌混合して白濁の混合分散液を調製する。

【0080】

上記の第三の工程では、予め作製した実施例1と同じ触媒層前駆体に、前述の白濁の混合分散液を塗布する。その塗布量は、ナフィオンの固形分の乾燥重量で約0.5 mg / cm² であった。 20

【0081】

上記の第四の工程において、60 に12時間保ち、触媒層に前述の混合分散液を被覆したガス拡散電極を十分に乾燥する。

【0082】

上記の第五の工程において、前述の乾燥したガス拡散電極をTHFに浸漬して、4時間、振とうしながらPVCを溶出する。

【0083】

上記の第六の工程において、PVCを溶出した前述のガス拡散電極を乾燥する。このようにして作製したガス拡散電極を、本発明によるガス拡散電極Dとする。 30

【0084】

このガス拡散電極Dを固体高分子電解質膜に接合して電極接合体Dを得た。固体高分子電解質膜は米国デュポン製の商品名Nafion 115を用いて、2枚のガス拡散電極Dでイオン交換樹脂の膜を挟持して、130、50 kg / cm² で2分間のプレスをしてイオン交換樹脂の膜の両面に接合した。前述の電極接合体Dを用いて、本発明による固体高分子電解質型燃料電池D（以後、単に電池Dという）を作製した。

【0085】

（比較例1）

白金を30 % 担持した白金担持カーボン触媒、ポリテトラフルオロエチレンおよび5 % ナフィオン溶液からなる混合物を調製して、この混合物をPTFEにより撥水性が付与されたカーボンペーパーに塗布して、ガス拡散電極を作製した。このガス拡散電極の構成物の組成は、実施例1と同じになるようにして調製した。白金付与量は0.05 mg / cm²、ナフィオン付与量は0.5 mg / cm² である。 40

【0086】

このようにして作製した従来公知のガス拡散電極をガス拡散電極Eとする。

【0087】

このガス拡散電極Eを固体高分子電解質膜に接合して電極接合体Eを得た。ここでは、固体高分子電解質膜は米国デュポン製の商品名Nafion 115を用いて、2枚のガス拡散電極Eでイオン交換樹脂の膜を挟持して、130、50 kg / cm² で2分間のプレスをしてイオン交換樹脂の膜の両面に接合した。前述の電極接合体Eを用いて、従来公知 50

の固体高分子電解質型燃料電池 E (以後、単に電池 E という) を作製した。

【0088】

(実験2)

本発明による電池 A、B、C および D ならびに従来公知の電池 E を用い、燃料ガスとして水素ガス、酸化剤ガスとして酸素ガスを大気圧で供給し、その電流密度 - 電池電圧特性を測定した。その作動条件をつぎに示す。

【0089】

作動温度 80

酸素加湿温度 75、水素加湿温度 75

酸素利用率 50%、水素利用率 70%

10

図 8 は、本発明になる電池 A、B、C および D ならびに従来公知の電池 E の電流密度 - 電池電圧特性曲線を示す。図 8 から明らかなように、触媒体と結着剤とイオン交換樹脂とからなる構造体とその間の空隙とから構成され、触媒体はその表面に孔を有するイオン交換樹脂を備え、孔を有するイオン交換樹脂の孔径が 0.05 ~ 5.0 μm であり、かつ多孔度が 40% 以上である触媒層を備えたガス拡散電極から構成される電池 A、B、C および D は、比較用の孔を有しないイオン交換樹脂を備えた従来公知の電池 E より、高い電流密度における電池電圧の降下が小さく、優れた分極特性を有することが示された。

【0090】

また、触媒体と結着剤とイオン交換樹脂とからなる構造体とその間の空隙とから構成され、触媒体はその表面に孔を有するイオン交換樹脂を備え、孔を有するイオン交換樹脂の孔径が 0.05 ~ 5.0 μm であり、かつ多孔度が 40% 以上である触媒層を備えたガス拡散電極を用いた固体高分子電解質型燃料電池の特性は、従来公知のものより、著しく改善されることが明らかとなった。すなわち、触媒層の触媒体に孔を有するイオン交換樹脂を備えることは、固体高分子電解質型燃料電池の高出力化に効果があることが確認された。

20

【0091】

(参考例1) 孔を備えた固体高分子電解質膜の製造方法について説明する。

【0092】

第一の工程では、アルコールが含有する溶媒にイオン交換樹脂を溶解したイオン交換樹脂溶液の濃度を調整する。

30

【0093】

第二の工程では、リケイ性の優れた膜形成体に、先の工程で濃度を調整したイオン交換樹脂溶液を塗布する。

第三の工程では、イオン交換樹脂溶液を塗布した膜形成体を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、イオン交換樹脂溶液を固化および多孔化する。

【0094】

第四の工程では、先の工程の有機溶媒から膜形成体を取り出して、乾燥する。

【0095】

次に、孔を有する固体高分子電解質膜およびそれを用いた固体高分子電解質型燃料電池の作製を具体的に説明する。

40

【0096】

上記の第一の工程では、イオン交換樹脂の溶液として市販の米国アルドリッチ・ケミカル社製の 5 wt % ナフイオン溶液を 60 に加熱して溶媒を濃縮し、31 wt % ナフイオン溶液を調整した。

【0097】

上記の第二の工程では、リケイ性の優れた膜形成体として、フッ素系の高分子シートを用い、これをガラス板など平坦な面に設置して用いた。塗布方法としては、隙間を 0.15 mm に調整したドクターブレードを用いて 31 wt % ナフイオン溶液を膜形成体に塗布した。

【0098】

50

上記の第三の工程では、アルコール性水酸基以外の有機溶媒として酢酸 - n - ブチル溶液を用いて、ナフイオン溶液を塗布した膜形成体を塗布し、直ちに浸漬して20分間放置する。

【0099】

上記の第四の工程では、先の工程の酢酸 - n - ブチル溶液から膜形成体を取り出して、室温で自然乾燥し、孔を備えた固体高分子電解質膜を得た。この固体高分子電解質膜を膜Fとする。

【0100】

この孔を備えた固体高分子電解質膜である膜Fは、厚みが30 μm であり、多孔度が10%であった。電子顕微鏡による表面性状観察では、0.02 ~ 1.0 μm の孔が形成されていた。その伝導度を実験1と同様の方法で測定した結果、0.115 S/cmであった。

10

【0101】

次に、ガス拡散電極 - 固体高分子電解質膜接合体の作製方法について説明する。ガス拡散電極として直径1.5 cmの実施例2で作製した本発明になるガス拡散電極Bを、固体高分子電解質膜としては直径3.0 cmの膜Fを用いた。膜Fを2枚のガス拡散電極Bで挟持して130、50 kg/cm²で2分間プレスし、ガス拡散電極 - 固体高分子電解質膜接合体を作製した。このガス拡散電極 - 固体高分子電解質膜接合体を用いて、固体高分子電解質型燃料電池F（以後、単に電池Fという）を作製した。

【0102】

20

（参考例2）また、固体高分子電解質膜として参考例1で作製した直径3.0 cmの膜Fを用い、ガス拡散電極として直径1.5 cmの比較例1で作製した従来公知のガス拡散電極Eを用いて参考例1と同様にして膜Fを2枚のガス拡散電極Eで挟持して130、50 kg/cm²で2分間プレスし、ガス拡散電極 - 固体高分子電解質膜接合体を作製した。このガス拡散電極 - 固体高分子電解質膜接合体を用いて固体高分子電解質型燃料電池G（以後、単に電池Gという）を作製した。

【0103】

（参考例3）参考例1と同様にして、0.18 mm間隔に調整したドクターブレードを用いて、31 wt %ナフイオン溶液を膜形成体に塗布し、そのまま自然乾燥して孔を備えていない固体高分子電解質膜を作製した。この固体高分子電解質膜を膜Hとする。

30

【0104】

この膜Hは、厚みが30 μm であり、伝導度が0.101 S/cmであった。

【0105】

ガス拡散電極として直径1.5 cmの比較例1で作製したガス拡散電極Eを、固体高分子電解質膜として直径3.0 cmの膜Hを用いて参考例1と同様にして、膜Hを2枚のガス拡散電極Eで挟持して130、50 kg/cm²で2分間プレスした。そして、ガス拡散電極 - 固体高分子電解質膜接合体を作製した。このガス拡散電極 - 固体高分子電解質膜接合体を用いて、参考例3としての固体高分子電解質型燃料電池H（以後、単に電池Hという）を作製した。

【0106】

40

（実験3）参考例による電池F、電池Gおよび電池Hに、燃料として水素ガスを、酸化剤として酸素ガスを、大気圧で供給し、その電流密度 - 電池電圧特性を測定した。その作動条件をつぎに示す。

【0107】

作動温度 60

酸素加湿温度 65、水素加湿温度 65

酸素利用率 70%、水素利用率 90%

図9は、参考例による電池F、電池Gおよび電池Hの電流密度 - 電池電圧特性曲線である。図9から明らかなように、孔を備えていない固体高分子電解質膜から構成される電池Hより、孔を有する固体高分子電解質膜から構成される参考例による電池Fと電池Gは、開

50

路電圧および比較的電流密度が小さい領域 (500 mA/cm^2 以下) での電池電圧は低い、比較的電流密度が大きい領域 (500 mA/cm^2 以上) での電池電圧は高くなっている。

【0108】

これは孔を有する固体高分子電解質膜の伝導度が高く、膜抵抗が小さいためと推定される。また、60 にて寿命試験を実施したところ、参考例の電池 F と電池 G は、電池 H よりも良好な寿命特性を示した。これは孔を有する固体高分子電解質膜の水分の保持性がよいと推定される。

【0109】

したがって、孔を有する固体高分子電解質膜を用いることにより、固体高分子電解質型燃料電池の高出力密度化および長寿命化とが可能になる。

【0110】

【発明の効果】

以上のように、本発明によるガス拡散電極では、触媒層は、触媒体と結着剤とイオン交換樹脂とからなる構造体と、その間の空隙とから構成され、前記触媒体はその表面に孔を有するイオン交換樹脂を備え、前記孔を有するイオン交換樹脂の孔径が $0.05 \sim 5.0 \mu\text{m}$ であり、かつ多孔度が 40% 以上であるため、白金担持カーボン触媒が過度に被覆されることを防止でき、またその孔が三次元網目構造であるため、酸素や水素の透過性が高く、触媒体への反応ガスの供給が速やかに起こる。また、イオン交換樹脂は連続的な三次元網目構造であるので、プロトン伝達経路が十分に形成され、しかも多孔化による、イオン交換樹脂の表面積増大にともなう水との接触面積の増大によってイオン交換樹脂の伝導度が向上することができた。

【0111】

さらに、本発明になる製法によれば、触媒体同士の電氣的接触が保たれるので、電子伝達経路が十分に形成できる。また、参考例の固体高分子電解質膜では、膜の抵抗を低減し、かつ水の保持性が向上する。

【0112】

したがって、触媒層は、反応ガス供給性、プロトン伝導性および電子伝導性を十分に保ちつつ、触媒層内部まで三相界面が形成されるので、分極特性の優れた固体高分子電解質膜 - ガス拡散電極接合体を提供することができる。加えて、高出力密度の固体高分子電解質型燃料電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の孔を有するイオン交換樹脂の表面性状を示す図である。(電子顕微鏡写真)

【図2】 本発明の孔を有するイオン交換樹脂の表面性状を示す図である。(電子顕微鏡写真)

【図3】 本発明の孔を有するイオン交換樹脂の表面性状を示す図である。(電子顕微鏡写真)

【図4】 本発明にかかる固体高分子電解質 - ガス拡散電極接合体の一実施例を示す断面概略図である。

【図5】 図4にかかる孔を有するイオン交換樹脂の断面拡大説明図である。

【図6】 本発明の触媒層に孔を有するイオン交換樹脂を備えたガス拡散電極の一実施例にかかる作製工程を示す説明図である。

【図7】 本発明の孔を有するイオン交換樹脂を備えたガス拡散電極の触媒層の表面性状を示す図である。(電子顕微鏡写真)

【図8】 本発明である一実施例にかかるガス拡散電極を備えた電池 A、電池 B、電池 C および電池 D 並びに従来公知の電池 E の電流密度と電池電圧との関係を示す図である。

【図9】 参考例の固体高分子電解質膜を備えた電池 F、電池 G、電池 H の電流密度と電池電圧との関係を示す図である。

【符号の説明】

10

20

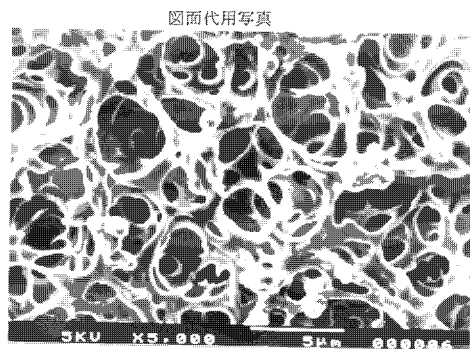
30

40

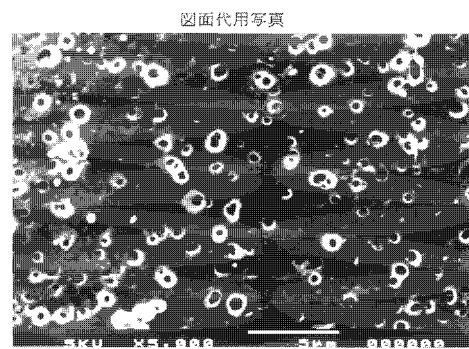
50

- 1 孔を有するイオン交換樹脂
- 2 触媒体
- 3 結着剤
- 4 ガス拡散層
- 5 触媒層
- 6 ガス拡散電極
- 7 固体高分子電解質膜
- 8 空隙
- 9 固体高分子電解質膜 - ガス拡散電極接合体
- 1 1 孔

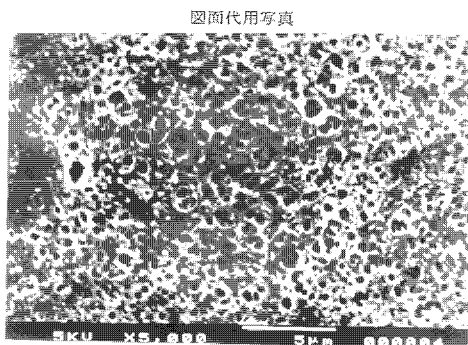
【図 1】



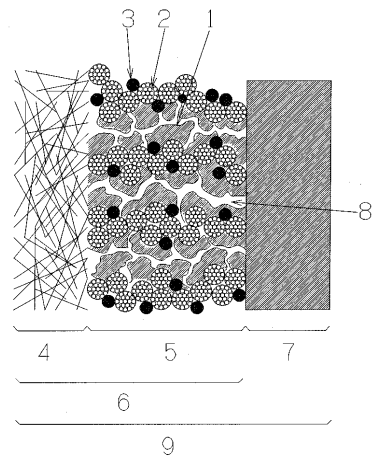
【図 3】



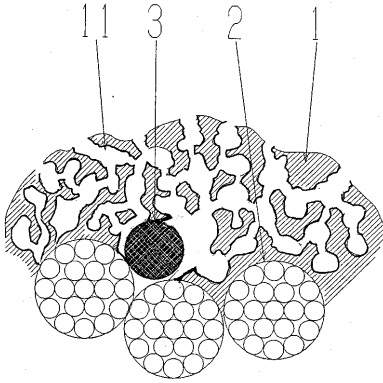
【図 2】



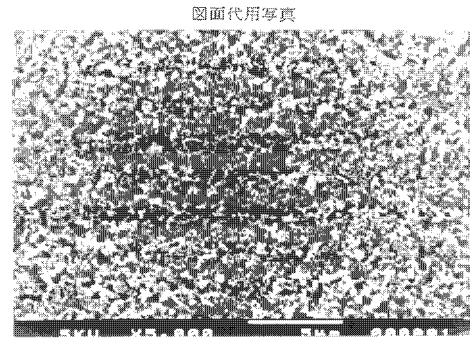
【図 4】



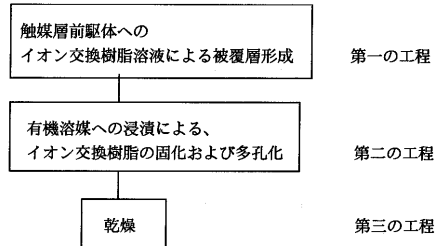
【図 5】



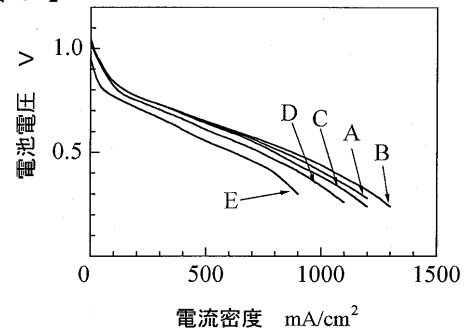
【図 7】



【図 6】



【図 8】



【図 9】

