

(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2005-26207
(P2005-26207A)

(43) 公開日 平成17年1月27日(2005.1.27)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/96	HO 1 M 4/96	5HO18
HO 1 M 4/88	HO 1 M 4/96	5HO26
HO 1 M 8/10	HO 1 M 4/88	
	HO 1 M 8/10	

審査請求 未請求 請求項の数 24 O L (全 31 頁)

(21) 出願番号	特願2004-65899 (P2004-65899)	(71) 出願人	000002174 積水化学工業株式会社 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号
(22) 出願日	平成16年3月9日(2004.3.9)	(71) 出願人	800000079 株式会社山梨ティー・エル・オー 山梨県甲府市武田四丁目4番37号
(31) 優先権主張番号	特願2003-64078 (P2003-64078)	(74) 代理人	100106596 弁理士 河備 健二
(32) 優先日	平成15年3月10日(2003.3.10)	(72) 発明者	西川 理 茨城県つくば市和台32 積水化学工業株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	渡辺 政廣 山梨県甲府市武田4-3 山梨大学クリーンエネルギー研究所内
(31) 優先権主張番号	特願2003-167479 (P2003-167479)		
(32) 優先日	平成15年6月12日(2003.6.12)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

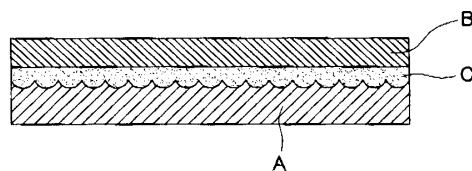
(54) 【発明の名称】 固体高分子形燃料電池用電極及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】耐熱性が高く、しかも高温でも安定的に簡易なプロセスでガス拡散性能を向上させた固体高分子形燃料電池用電極及び、その安定的な製造方法の提供。

【解決手段】多孔質導電体(A)と触媒層(B)を含む固体高分子形燃料電池用電極において、触媒層(B)は、白金をカーボンブラックに担持してなる触媒とプロトン伝導体との混合物から形成され、かつ該プロトン伝導体は、sol-gel反応による金属-酸素結合からなる架橋構造体(a)と該架橋構造と共有結合で結合した酸基を有している酸基含有構造体(b)とからなることを特徴とする固体高分子形燃料電池用電極、及びその製造方法。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

多孔質導電体 (A) と触媒層 (B) を含む固体高分子形燃料電池用電極において、触媒層 (B) は、白金をカーボンブラックに担持してなる触媒とプロトン伝導体との混合体から形成され、かつ、該プロトン伝導体は、sol-gel 反応による金属-酸素結合からなる架橋構造体 (a) と該架橋構造と共有結合で結合した酸基を有している酸基含有構造体 (b) とからなることを特徴とする固体高分子形燃料電池用電極。

【請求項 2】

触媒層 (B) 中の白金をカーボンブラックに担持してなる触媒とプロトン伝導体の比率は、触媒層と多孔質導電体 (A) とが接する接合面側で最も低く、触媒層と固体高分子膜とが接する接合面側で最も高くなる傾斜配分になっていることを特徴とする請求項 1 に記載の固体高分子形燃料電池用電極。

10

【請求項 3】

前記カーボンブラックは、BET 法で評価される比表面積が $600 \sim 1100 \text{ m}^2 / \text{g}$ のカーボンブラックであることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の固体高分子形燃料電池用電極。

【請求項 4】

前記カーボンブラックは、DBP 吸油量が $200 \sim 600 \text{ ml} / 100 \text{ g}$ であり、かつオイルファーネス法にて製造されたカーボンブラックであることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の固体高分子形燃料電池用電極。

20

【請求項 5】

触媒層 (B) は、さらに、白金を担持していないカーボンブラックを含むことを特徴とする請求項 1 に記載の固体高分子形燃料電池用電極。

【請求項 6】

前記白金を担持していないカーボンブラックは、BET 法で評価される比表面積が $10 \sim 2000 \text{ m}^2 / \text{g}$ であり、かつ DBP 吸油量が $100 \sim 600 \text{ ml} / 100 \text{ g}$ であることを特徴とする請求項 5 に記載の固体高分子形燃料電池用電極。

【請求項 7】

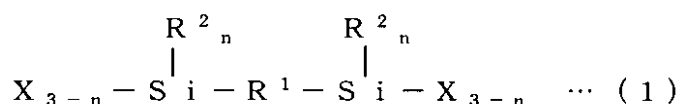
前記白金を担持していないカーボンブラックの含有比率は、白金を担持したカーボンブラックに対して $1 \sim 30$ 重量%であることを特徴とする請求項 5 に記載の固体高分子形燃料電池用電極。

30

【請求項 8】

架橋構造体 (a) は、構造式 (1) で表される構造体であることを特徴とする請求項 1 に記載の固体高分子形燃料電池用電極。

【化 1】



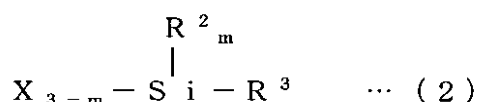
40

(式中、X は架橋に關与する - O - 結合又は OH 基であり、R¹ は炭素数 1 ~ 50 のポリメチレン鎖を表し、R² はメチル、エチル、プロピル、ブチル又はフェニル基のいずれかの基を表し、n は 0、1 又は 2 のいずれかである。)

【請求項 9】

酸基含有構造体 (b) は、構造式 (2) で示される構造体であることを特徴とする請求項 1 に記載の固体高分子形燃料電池用電極。

【化 2】



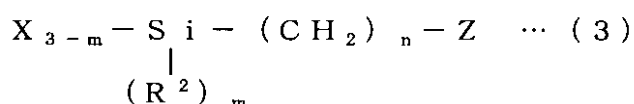
(式中、Xは架橋に關与する - O - 結合又はOH基であり、R³は炭素数1～50の酸基を含んだ有機基を表し、R²はメチル、エチル、プロピル、ブチル又はフェニル基のいずれかの基を表し、mは0、1又は2のいずれかである。)

10

【請求項10】

酸基含有構造体(b)は、構造式(3)で示される構造体であることを特徴とする請求項1に記載の固体高分子形燃料電池用電極。

【化 3】



20

(式中、Xは架橋に關与する - O - 結合またはOH基であり、R²はメチル、エチル、プロピル、ブチル又はフェニル基のいずれかの基を表し、ZはSO₃Hを表し、mは0、1又は2のいずれかであり、nは1～20の整数である。)

【請求項11】

多孔質導電体(A)と触媒層(B)を含む固体高分子形燃料電池用電極の製造方法であって、白金をカーボンブラックに担持してなる触媒と酸基含有化合物とを混合してスラリーを形成する第一の工程、第一の工程で得たスラリーに硬化性材料を混合し、ペーストにする第二の工程、第二の工程で生成したペーストを多孔質導電体(A)上に塗工してプレスする第三の工程、及び第三の工程で得たシート状物を乾燥及びプレスを行う第四の工程を含むことを特徴とする請求項1、3、4、8～10のいずれか1項に記載の固体高分子形燃料電池用電極の製造方法。

30

【請求項12】

多孔質導電体(A)と触媒層(B)を含む固体高分子形燃料電池用電極の製造方法であって、白金をカーボンブラックに担持してなる触媒と酸基含有化合物を混合してスラリーを形成する第一の工程、第一の工程で得たスラリーに硬化性材料を混合し、ペーストにする第二の工程、第二の工程で生成したペーストに、白金を担持していないカーボンブラックを添加する第二'の工程、第二'の工程で得たペーストを多孔質導電体(A)上に塗工してプレスする第三の工程、および第三の工程で得たシート状物を乾燥及びプレスを行う第四の工程を含むことを特徴とする請求項1、5～10のいずれか1項に記載の固体高分子形燃料電池用電極の製造方法。

40

【請求項13】

多孔質導電体(A)と触媒層(B)を含む固体高分子形燃料電池用電極の製造方法であって、白金をカーボンブラックに担持してなる触媒と酸基含有化合物とを混合してスラリーを形成する第一の工程、第一の工程で得たスラリーに硬化性材料を混合し、ペーストにする第二の工程、第二の工程で生成したペーストを多孔質導電体(A)上に塗工する第三の工程、第三の工程で塗工したペースト中の触媒と生成するプロトン伝導体の比率が多孔質伝導体(A)側が最も低く、反対側に徐々に増加していく傾斜配分になるように形成する第三'の工程、及び第三'の工程で得たシート状物を乾燥及びプレスを行う第四の工程を含むことを特徴とする請求項2～4、8～10のいずれか1項に記載の固体高分子形燃料電池用電極の製造方法。

50

【請求項 14】

前記第一の工程は、ボールミルによるカーボンブラックの粉碎工程を含むことを特徴とする請求項 11 ~ 13 のいずれか 1 項に記載の固体高分子形燃料電池用電極の製造方法。

【請求項 15】

前記第一の工程と前記第二の工程の間、及び前記第二の工程と前記第三の工程の間に混合物を 0 ~ 40 とする工程を含むことを特徴とする請求項 11 ~ 13 のいずれか 1 項に記載の固体高分子形燃料電池用電極の製造方法。

【請求項 16】

前記第二の工程で得られるペーストの粘度が、500 ~ 10000 cp であることを特徴とする請求項 11 ~ 13 のいずれか 1 項に記載の固体高分子形燃料電池用電極の製造方法。 10

【請求項 17】

前記第三の工程は、バーコーター又はナイフコーターを使用するドクターブレード法を用いて、塗工面を 0 ~ 40 の温度範囲に温度調整しながら塗工し、次いでロールプレスの冷間プレスを行い、厚みを均一化する方法であることを特徴とする請求項 11 ~ 13 のいずれか 1 項に記載の固体高分子形燃料電池用電極の製造方法。

【請求項 18】

前記第四の工程は、溶媒乾燥工程、冷間プレス工程、及びホットプレス工程から構成されることを特徴とする請求項 11 ~ 13 のいずれか 1 項に記載の固体高分子形燃料電池用電極の製造方法。 20

【請求項 19】

前記冷間プレス工程は、0 ~ 50 の温度下、5 ~ 20 kg/cm² の圧力で 10 ~ 60 秒間プレスする工程であることを特徴とする請求項 18 に記載の固体高分子形燃料電池用電極の製造方法。

【請求項 20】

前記ホットプレス工程は、130 ~ 200 の温度下、10 ~ 30 kg/cm² の圧力で 3 秒 ~ 10 分間プレスする工程であることを特徴とする請求項 18 に記載の固体高分子形燃料電池用電極の製造方法。

【請求項 21】

前記ホットプレス工程は、触媒層 (B) の上に多孔質板を載せてプレスすることを特徴とする請求項 18 又は 20 に記載の固体高分子形燃料電池用電極の製造方法。 30

【請求項 22】

前記第三'の工程は、第三の工程で得られた多孔質導電体 (A) 上に塗工したペースト側を下側に保持する工程であることを特徴とする請求項 13 に記載の固体高分子形燃料電池用電極の製造方法。

【請求項 23】

前記第三'の工程において、前記ペースト側に撥水性シートを接触させることを特徴とする請求項 13 に記載の固体高分子形燃料電池用電極の製造方法。

【請求項 24】

前記撥水性シートは、溶媒飛散用の複数の直径 0.05 ~ 0.2 μm の孔を有していることを特徴とする請求項 23 に記載の固体高分子形燃料電池用電極の製造方法。 40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、固体高分子形燃料電池用電極及びその製造方法に関し、さらに詳しくは、耐熱性と耐薬品性が高く、しかも高温でも安定的に機能する固体高分子形燃料電池用電極及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

固体高分子形燃料電池は、イオン伝導体すなわち電解質が固体で、かつ高分子である点 50

に特徴を有する燃料電池である。具体的には、その固体高分子電解質としてイオン交換樹脂を用い、この電解質を挟んで負極および正極の両電極を配置することにより、電気化学反応を起こさせ電気を発生させるものである。例えば、負極側に燃料の水素を、また正極側に酸素または空気を供給する。

このような燃料電池の性能を最大限に発揮させるためには、触媒層の性能の高機能化が重要であり、その技術として、様々なものが提案されている。

【0003】

例えば、イオン交換膜樹脂の内表面に触媒貴金属を析出させた後、さらにその表面に触媒金属層を成長させる方法（例えば、特許文献1参照。）が開示されており、ここでの触媒成分としては、白金その他の白金族金属が示されている。

10

また、固体高分子電解質としてスルホン化フッ素樹脂の一種であるナフィオン-117（登録商標：DuPont社製）を用いた燃料電池において、この材料と電子伝導体を用いて電極化することにより、触媒層の反応サイトを三次元化して作用面積を向上させる手法が開示されている（例えば、非特許文献1参照。）。この手法により、電解質と膜の接触面のみならず、触媒層内部の触媒も利用できるようになり、この触媒層により白金の利用率を飛躍的に向上させることができる。

さらに、溶液中に高分散させた白金担持カーボンにイオン交換樹脂を滴下させて、白金担持カーボン表面にイオン交換樹脂を被覆する触媒層を形成することで、さらなる出力向上、白金利用率の向上が図られている（例えば、非特許文献2参照。）。

【0004】

20

また、電極に用いるプロトン伝導材は、電極内で連続層を形成して触媒上で生成したプロトンを電解質膜に運ぶ役割と共に、触媒担持カーボンのバインダーとしての役割を果たしている。ここで、ナフィオン（登録商標）のような熱可塑性タイプのプロトン伝導性フッ素樹脂は、高温加湿状態で構造変化や一部溶解を起こすことが知られている。従って、これを成分に用いた触媒付き電極を用いて燃料電池を高温作動しても、安定した出力が得られず、また耐熱性、耐薬品性等における耐久性にも劣るものであった。このため、高温加湿状態でも非可逆な構造変化を起こさずプロトン伝導能とバインド機能を保持するプロトン伝導材の出現が望まれている。

【0005】

一方、固体高分子形燃料電池用電極の製造方法としては、従来、ドライ法とウエット法の2種類の方法が用いられてきた。ここで、ドライ法としては、クラウド法（例えば、特許文献2、3参照。）やカレンダー法（例えば、特許文献4参照。）、ロール法（例えば、特許文献4参照。）等が挙げられる。また、ウエット法としては、ペースト法（例えば、特許文献5参照。）、スプレー法（例えば、非特許文献3参照。）、スクリーン印刷法（例えば、特許文献6参照。）、濾過転写法（例えば、特許文献7参照。）等が良く知られている。

30

これらの中で、工業的には触媒担持カーボンブラックとプロトン伝導体を混合して塗工するウエット法として用いられているペースト法が一般的な方法である。

【0006】

また、触媒担持カーボンブラックとプロトン伝導体の混合物層において、プロトン伝導体を傾斜配分する方法が開示されている（例えば、特許文献8～10参照。）。しかし、用いられているプロトン伝導体は多孔質体ではないため、プロトン伝導体の密度の高いところも低いところも気孔率的には変化がなくガス拡散性能には何ら影響を及ぼさない。その問題を解決するために、異なるEW値を有するプロトン伝導体を用い、その含水率に傾斜配分を持たせ、生成水によるガス拡散性能低下を防止しているが、この電極を作成する作業は、異なるEW値を有するプロトン伝導体と触媒担持カーボンブラックを混合した後、乾燥し電極触媒層とする煩雑な工程を必要としていた。

40

【0007】

さらに、触媒担持カーボンブラックとプロトン伝導体からなる固体高分子形燃料電池の電極触媒層において、あらかじめPTFE（ポリテトラフルオロエチレン）で撥水化した

50

カーボンブラックを混合する電極が広く知られている。また、撥水化したデンカブラックを添加し電極の高電流密度域の性能を向上させることは公知の技術である（例えば、非特許文献2参照。）。

これは、添加したカーボンブラックがカソード生成水の排出路兼、触媒へのガス供給通路として機能したためと考えられる。しかし、この撥水化したカーボンブラックの作成工程は煩雑であり、大量入手することは困難、かつ高価であり、そのため、これを用いた電極を大量に製造することも困難、かつ高価となるという問題があった。

【0008】

【特許文献1】特公昭58-47471号公報

【特許文献2】米国特許第4,185,131号明細書

10

【特許文献3】米国特許第4,233,181号明細書

【特許文献4】米国特許第3,943,006号明細書

【特許文献5】米国特許第3,259,839号明細書

【特許文献6】米国特許第4,185,131号明細書

【特許文献7】米国特許第4,610,938号明細書

【特許文献8】特開平10-284087号公報

【特許文献9】特開平10-334923号公報

【特許文献10】特開平11-288727号公報

【非特許文献1】「電気化学」第53巻第10号(1985)、第812~817頁

【非特許文献2】J. Electrochemical Society 12(1995) 4143

20

【非特許文献3】J. Hydrogen Energy 第10巻 317頁(1985)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明の目的は、上記の従来技術の問題点に鑑み、耐熱性が高く、しかも高温で安定的に、簡易なプロセスでガス拡散性能を向上させることができる触媒層を有する固体高分子形燃料電池用電極とその安定的な製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

30

【0010】

本発明者らは、上記課題を解決するために、種々の燃料電池用電極の構成について鋭意研究を重ねた結果、触媒層のプロトン伝導体にsol-gel反応で得られる特定の架橋構造を導入することにより、高温でも構造変化などが起こらず、100以上の高温でも安定的な性能を発揮する固体高分子形燃料電池用電極が得られることを見出した。本発明は、これらの知見に基づいて完成するに至ったものである。

【0011】

すなわち、本発明の第1の発明によれば、多孔質導電体(A)と触媒層(B)を含む固体高分子形燃料電池用電極において、触媒層(B)は、白金をカーボンブラックに担持してなる触媒とプロトン伝導体との混合体から形成され、かつ、該プロトン伝導体は、sol-gel反応による金属-酸素結合からなる架橋構造体(a)と該架橋構造と共有結合で結合した酸基を有している酸基含有構造体(b)とからなることを特徴とする固体高分子形燃料電池用電極が提供される。

40

【0012】

また、本発明の第2の発明によれば、第1の発明において、触媒層(B)中の白金をカーボンブラックに担持してなる触媒とプロトン伝導体の比率は、触媒層と多孔質導電体(A)とが接する接合面側で最も低く、触媒層と固体高分子膜とが接する接合面側で最も高くなる傾斜配分になっていることを特徴とする固体高分子形燃料電池用電極が提供される。

【0013】

50

また、本発明の第3の発明によれば、第1又は2の発明において、前記カーボンブラックは、BET法で評価される比表面積が600～1100 m²/gのカーボンブラックであることを特徴とする固体高分子形燃料電池用電極が提供される。

【0014】

また、本発明の第4の発明によれば、第1～3いずれかの発明において、前記カーボンブラックは、DBP吸油量が200～600 ml/100gであり、かつオイルファーネス法にて製造されたカーボンブラックであることを特徴とする固体高分子形燃料電池用電極が提供される。

【0015】

また、本発明の第5の発明によれば、第1の発明において、触媒層(B)は、さらに、白金を担持していないカーボンブラックを含むことを特徴とする固体高分子形燃料電池用電極が提供される。

10

【0016】

また、本発明の第6の発明によれば、第5の発明において、前記白金を担持していないカーボンブラックは、BET法で評価される比表面積が10～2000 m²/gであり、かつDBP吸油量が100～600 ml/100gであることを特徴とする固体高分子形燃料電池用電極が提供される。

【0017】

また、本発明の第7の発明によれば、第5の発明において、前記白金を担持していないカーボンブラックの含有比率は、白金を担持したカーボンブラックに対して1～30重量%

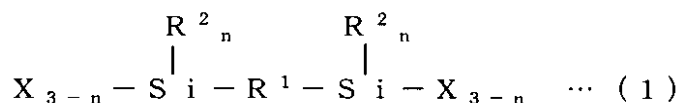
20

【0018】

また、本発明の第8の発明によれば、第1の発明において、架橋構造体(a)は、構造式(1)で表される構造体であることを特徴とする固体高分子形燃料電池用電極が提供される。

【0019】

【化1】



30

(式中、Xは架橋に關与する-O-結合又はOH基であり、R¹は炭素数1～50のポリメチレン鎖を表し、R²はメチル、エチル、プロピル、ブチル又はフェニル基のいずれかの基を表し、nは0、1又は2のいずれかである。)

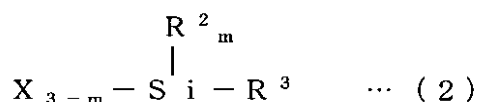
【0020】

また、本発明の第9の発明によれば、第1の発明において、酸基含有構造体(b)は、構造式(2)で示される構造体であることを特徴とする固体高分子形燃料電池用電極が提供される。

40

【0021】

【化2】



(式中、Xは架橋に關与する-O-結合又はOH基であり、R³は炭素数1～50の酸基を含んだ有機基を表し、R²はメチル、エチル、プロピル、ブチル又はフェニル基のい

50

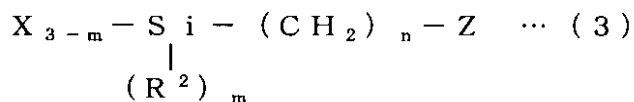
れかの基を表し、mは0、1又は2のいずれかである。)

【0022】

また、本発明の第10の発明によれば、第1の発明において、酸基含有構造体(b)は、構造式(3)で示される構造体であることを特徴とする固体高分子形燃料電池用電極が提供される。

【0023】

【化3】



10

(式中、Xは架橋に關与する-O-結合またはOH基であり、R²はメチル、エチル、プロピル、ブチル又はフェニル基のいずれかの基を表し、ZはSO₃Hを表し、mは0、1又は2のいずれかであり、nは1~20の整数である。)

【0024】

また、本発明の第11の発明によれば、第1、3、4、8~10いずれかの発明において、多孔質導電体(A)と触媒層(B)を含む固体高分子形燃料電池用電極の製造方法であって、白金をカーボンブラックに担持してなる触媒と酸基含有化合物とを混合してスラリーを形成する第一の工程、第一の工程で得たスラリーに硬化性材料を混合し、ペーストにする第二の工程、第二の工程で生成したペーストを多孔質導電体(A)上に塗工してプレスする第三の工程、及び第三の工程で得たシート状物を乾燥及びプレスを行う第四の工程を含むことを特徴とする固体高分子形燃料電池用電極の製造方法が提供される。

20

【0025】

また、本発明の第12の発明によれば、第1、5~10いずれかの発明において、多孔質導電体(A)と触媒層(B)を含む固体高分子形燃料電池用電極の製造方法であって、白金をカーボンブラックに担持してなる触媒と酸基含有化合物を混合してスラリーを形成する第一の工程、第一の工程で得たスラリーに硬化性材料を混合し、ペーストにする第二の工程、第二の工程で生成したペーストに、白金を担持していないカーボンブラックを添加する第二'の工程、第二'の工程で得たペーストを多孔質導電体(A)上に塗工してプレスする第三の工程、および第三の工程で得たシート状物を乾燥及びプレスを行う第四の工程を含むことを特徴とする固体高分子形燃料電池用電極の製造方法が提供される。

30

【0026】

また、本発明の第13の発明によれば、第2~4、8~10いずれかの発明において、多孔質導電体(A)と触媒層(B)を含む固体高分子形燃料電池用電極の製造方法であって、白金をカーボンブラックに担持してなる触媒と酸基含有化合物とを混合してスラリーを形成する第一の工程、第一の工程で得たスラリーに硬化性材料を混合し、ペーストにする第二の工程、第二の工程で生成したペーストを多孔質導電体(A)上に塗工する第三の工程、第三の工程で塗工したペースト中の触媒と生成するプロトン伝導体の比率が多孔質伝導体(A)側が最も低く、反対側に徐々に増加していく傾斜配分になるように形成する第三'の工程、及び第三'の工程で得たシート状物を乾燥及びプレスを行う第四の工程を含むことを特徴とする固体高分子形燃料電池用電極の製造方法が提供される。

40

【0027】

また、本発明の第14の発明によれば、第11~13いずれかの発明において、前記第一の工程は、ボールミルによるカーボンブラックの粉碎工程を含むことを特徴とする固体高分子形燃料電池用電極の製造方法が提供される。

【0028】

また、本発明の第15の発明によれば、第11~13いずれかの発明において、前記第一の工程と前記第二の工程の間、及び前記第二の工程と前記第三の工程の間に混合物を0

50

～ 40 とする工程を含むことを特徴とする固体高分子形燃料電池用電極の製造方法が提供される。

【0029】

また、本発明の第16の発明によれば、第11～13いずれかの発明において、前記第二の工程で得られるペーストの粘度が、500～10000cpであることを特徴とする固体高分子形燃料電池用電極の製造方法が提供される。

【0030】

また、本発明の第17の発明によれば、第11～13いずれかの発明において、前記第三の工程は、パーコーター又はナイフコーターを使用するドクターブレード法を用いて、塗工面を0～40の温度範囲に温度調整しながら塗工し、次いでロールプレスの冷間プレスを行い、厚みを均一化する方法であることを特徴とする固体高分子形燃料電池用電極の製造方法が提供される。

10

【0031】

また、本発明の第18の発明によれば、第11～13いずれかの発明において、前記第四の工程は、溶媒乾燥工程、冷間プレス工程、及びホットプレス工程から構成されることを特徴とする固体高分子形燃料電池用電極の製造方法が提供される。

【0032】

また、本発明の第19の発明によれば、第18の発明において、前記冷間プレス工程は、0～50の温度下、5～20kg/cm²の圧力で10～60秒間プレスする工程であることを特徴とする固体高分子形燃料電池用電極の製造方法が提供される。

20

【0033】

また、本発明の第20の発明によれば、第18の発明において、前記ホットプレス工程は、130～200の温度下、10～30kg/cm²の圧力で3秒～10分間プレスする工程であることを特徴とする固体高分子形燃料電池用電極の製造方法が提供される。

【0034】

また、本発明の第21の発明によれば、第18又は20の発明において、前記ホットプレス工程は、触媒層(B)の上に多孔質板を載せてプレスすることを特徴とする固体高分子形燃料電池用電極の製造方法が提供される。

【0035】

また、本発明の第22の発明によれば、第13の発明において、前記第三'の工程は、第三の工程で得られた多孔質導電体(A)上に塗工したペースト側を下側に保持する工程であることを特徴とする固体高分子形燃料電池用電極の製造方法が提供される。

30

【0036】

また、本発明の第23の発明によれば、第13の発明において、前記第三'の工程において、前記ペースト側に撥水性シートを接触させることを特徴とする固体高分子形燃料電池用電極の製造方法が提供される。

【0037】

また、本発明の第24の発明によれば、第23の発明において、前記撥水性シートは、溶媒飛散用の複数の直径0.05～0.2μmの孔を有していることを特徴とする固体高分子形燃料電池用電極の製造方法が提供される。

40

【発明の効果】

【0038】

本発明の固体高分子形燃料電池用電極は、耐熱性が高く、しかも高温で安定的に機能し、簡易なプロセスでガス拡散性能を向上させることができる触媒層を有するものであり、また、本発明の製造方法は、それを安定的に製造することができる方法であり、その工業的価値は極めて大きい。

【発明を実施するための最良の形態】

【0039】

以下、本発明の固体高分子形燃料電池用電極、その製造方法及びそれを用いた燃料電池について項目毎に詳細に説明する。

50

【0040】

1. 固体高分子形燃料電池

本発明において、固体高分子形燃料電池とは、電解質として、プロトン伝導性固体高分子膜（以下、電解質膜と呼称することがある。）を用いることを特徴とした電池であって、プロトン伝導性固体高分子膜の両側に、触媒が担持された電極を配置し、更にその両外側に燃料を供給するための構造を有する一对のセパレーターが配置され、これを単位セルとして、隣り合う複数セルを相互に連結することで、所望の電力を取り出せるよう構成された電池である。

【0041】

上記プロトン伝導性固体高分子膜は、特に限定されないが、本発明の電極の特徴を活かすためには、耐熱性のある電解質膜を用いることが好ましい。耐熱性のある電解質膜としては、例えば、芳香族環を主鎖中に有するいわゆるエンジニアリングプラスチック（代表例：ポリベンズイミダゾール）にスルホン酸やリン酸を導入したものや、酸をドーブしたシリカガラス、酸をドーブした有機無機複合体等が使用可能である。また、膜中に金属-酸素結合を含むもの、例えば、膜中にシリカ、アルミナ、酸化チタン等の金属酸化物を何らかの形で含むものが使用可能である。このようなものの例としては、ナフィオン（登録商標）などのスルホン化フッ素樹脂にシリカなどを添加した系が知られている。さらに、膜自体が金属-酸素結合、特にケイ素-酸素結合で架橋されたものも使用可能である。

【0042】

2. 燃料電池用電極

本発明の固体高分子形燃料電池電極は、上記プロトン伝導性固体高分子膜の両側に配置される、触媒が担持された燃料電池電極で、燃料電池の反応である水素の酸化反応および酸素の還元反応を行う場所である。その構成は、多孔質導電体と触媒層からなり、好ましくは多孔質導電体と触媒層の間にガス拡散層を設けた3層からなる。その構成を、図を用いて説明する。図1は上記燃料電池電極の一例を表す模式的断面図である。図1は、上記燃料電池電極が、多孔質導電体（A）の上に、ガス拡散層（C）、触媒層（B）が積層された3層構造からなることを示す。各層を以下に詳しく説明する。

【0043】

(A) 多孔質導電体

本発明の燃料電池電極において、電極を構成する多孔質導電体（A）は、集電体として、また、ガスの拡散をするための役割を担うものである。上記多孔質導電体の抵抗値は、特に限定されないが、 0.5 cm^2 以下であることが望ましく、また、ガス透過速度は、特に限定されないが、 $0.05 \text{ cm} / \text{cm} \cdot \text{Hg} \cdot \text{s}$ 以上であることが望ましい。すなわち、多孔質導電体の抵抗値が 0.5 cm^2 を超えると、高電流密度時にオーム損が起これ、その影響で出力が低下する場合がある。一方、ガス透過速度が $0.05 \text{ cm} / \text{cm} \cdot \text{Hg} \cdot \text{s}$ 未満では、水素と酸素を触媒層にスムーズに搬送することができない。なお、ガス透過速度を上記のようなレベルに維持するためには、気孔率（全体の体積と細孔部分の体積の比）は50%以上であることが望ましい。

【0044】

多孔質導電体（A）の材料としては、特に限定されるものではなく、電導性を付与したポリイミドペーパーおよびポリエステルペーパー、カーボンペーパー等の多孔質体を挙げることができ、特に炭素繊維からなるカーボンペーパー等を好ましく用いることができる。

【0045】

また、燃料電池の反応は、アノード側では、水素が酸化されプロトンと電子が生成される一方、カソード側では酸素は還元され水が生成される。これらのように、電極、特にカソード側の電極では、生成された水の影響を受け、電極を形成する微細な細孔に水が浸入してしまい、フラッドイング（生成水の目詰まり）を起こしてしまう。そのため、こうした生成水を排除する目的で、多孔質導電体（A）は撥水化されていることが好ましい。

【0046】

10

20

30

40

50

多孔質導電体 (A) を撥水化する方法としては、特に限定されるものではなく、例えば、多孔質導電体にポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 等のフッ素樹脂を含浸させる方法や、多孔質導電体自体をフッ素化する方法などが挙げられるが、特に、前者のフッ素樹脂の含浸法が好ましい。その際、使用するフッ素樹脂としては、熔融粘度の低い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樹脂) が特に好適である。FEP樹脂を用いる含浸法における撥水化は、FEP樹脂を多孔質導電体に対して、30 ~ 40 重量% の範囲内で含浸させる方法が好ましい。

【0047】

本発明の燃料電池電極の構成は、特に限定されないが、前述のように多孔質導電体 (A) と触媒層 (B) の間にガス拡散層 (C) を設けることが好ましい。ここで、ガス拡散層 (C) は、ガスの拡散性能を向上させ、かつ適度な電子伝導性と水分管理等を可能にする機能を有する。

ガス拡散層 (C) としては、特に限定されないが、撥水性材料であるポリテトラフルオロエチレン (PTFE) と電子伝導体であるカーボンブラックとの混合体から形成するのが好ましい。なお、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) は、非伝導体であり、多量に配合すると、抵抗の増加をもたらす結果となる。そのため、カーボンブラックとポリテトラフルオロエチレン (PTFE) との混合比は、好ましくは 5 : 5 ~ 7 : 3 であり、より好ましくは 6 : 4 である。また、ガス拡散層の厚みは、薄いほど抵抗値が少なく、高出力が期待できるので、多孔質導電体 (A) とガス拡散層 (C) との合計厚みを 0.3 mm 以下にすることが望ましい。また、ガス拡散層に用いるカーボンブラックは、適宜自由なものを使用することができるが、特に比表面積が 100 m² / g 以上のものが好ましい。

【0048】

(B) 触媒層

本発明の燃料電池電極において、電極を構成する触媒層 (B) は、白金をカーボンブラックに担持してなる触媒とプロトン伝導体との混合体から形成され、かつ該プロトン伝導体は、sol-gel 反応による金属 - 酸素結合からなる架橋構造体 (a) と該架橋構造と共有結合で結合した酸基を有している酸基含有構造体 (b) とからなることを特徴とする。これによって、燃料側の反応である水素をプロトン (水素イオン) と電子に分解する反応、及び酸素側での反応であるプロトン、電子及び酸素を結合させて水を形成する反応を行う。

【0049】

すなわち、アノード (燃料極) 触媒層では、燃料として水素を供給すると、白金系触媒により $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ の反応が起こり、プロトンと電子が生じ、プロトンは、電極に接触しているプロトン伝導性膜を通して反対極触媒層のカソード (酸素極) 側に供給される。また、電子は、燃料極側の電極で集電され、電気として使用された後、酸素極側に供給される。一方、酸素極側触媒層では、供給された酸素、プロトン伝導膜を通過してきたプロトン、電気として使用された電子を受け取り、 $1/2 O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 O$ の反応が起こることとなる。白金触媒は上記触媒層 (B) カソード (酸素) 極において、 $1/2 O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 O$ の反応を促進させる機能を果たすことになる。

【0050】

触媒層 (B) で用いる白金触媒としては、特に限定されるものではなく、主として白金、あるいは白金を有する貴金属合金を用いることができる。前記合金としては、白金 - ルテニウム合金、白金 - 鉄合金等が挙げられ、特に直接メタノール形燃料電池においては、白金 : ルテニウムの比率が 1 : 1 の白金 - ルテニウム合金を用いるのが好ましい。

【0051】

上記白金触媒の担持量は、特に限定されないが、担体のカーボンブラックに対して 30 重量% 以上が好ましく、50 重量% 以上がより好ましい。これによって、触媒担持量を多くし、かつ担体に高分散担持させることができるので、高性能電極を得ることができる。

【0052】

触媒層 (B) で用いる白金触媒を担持するカーボンブラックは、特に限定されないが、

白金触媒により発生した電子（電気）を外部の導体に伝導するための導電体でもあるので、白金触媒と接している必要があり、両方が一体となっていることが好ましい。

【0053】

カーボンブラックは、一般に粒子同士が融着した状態で存在している。この粒子は、1次粒子またはアグリゲートと呼ばれ、このアグリゲートが集合したものはアグロメレート（凝集体）と呼ばれ、アグロメレート間の隙間は、反応ガスや水蒸気の拡散通路、あるいは生成水の排水通路として働く（例えば、J. Electrochem. Soc. 第142巻、第2号、463頁参照。）。触媒層上のカーボンブラックのアグロメレートの一部は、ホットプレス等により電解質膜内に埋没し、強固に接合している。

【0054】

触媒層（B）で用いる担体のカーボンブラックの表面積は、特に限定されないが、表面積が大きければ高分散担持が可能となるので、BET法で評価される比表面積として、 $600 \sim 1100 \text{ m}^2 / \text{g}$ が好ましく、 $800 \text{ m}^2 / \text{g}$ 程度がより好ましい。

すなわち、電極反応の起こる領域は、電解質膜と電極の接合の近傍、膜の表面から $10 \mu\text{m}$ から $50 \mu\text{m}$ 程度の薄い部分に限定される。したがって、薄い領域内にできるだけ白金密度の高い触媒層を形成することが、電極性能を高める上での必須条件となる。そのためには、表面積の大きなカーボンブラックを用いて、沢山の量の触媒量を担持させるのが好ましい。前記比表面積が $600 \text{ m}^2 / \text{g}$ 未満では、高分散担持ができず、 $800 \text{ m}^2 / \text{g}$ 程度では強度を維持しながら、高分散担持を可能にする。一方、前記比表面積が $1100 \text{ m}^2 / \text{g}$ を超えるとカーボンブラックが崩れやすくなり好ましくない。

なお、BET法比表面積は、JIS K 6217に準拠して、脱気したカーボンブラックを液体窒素に浸せきさせ、平衡時におけるカーボンブラック表面に吸着した窒素量を測定し、その値から比表面積（ m^2 / g ）を算出する値である。

【0055】

上記カーボンブラックの空孔率の単位であるDBP吸油量は、特に限定されないが、 $200 \sim 600 \text{ ml} / 100 \text{ g}$ が好ましい。なお、DBP吸油量とは、カーボンブラックにジブチルフタレート（DBP）を吸収させた量（ $\text{ml} / 100 \text{ g}$ ）であり、カーボンブラック中のアグロメレート体積に相関する値である。すなわち、カーボンブラックのアグロメレート体積が小さい（空孔率が小さい）と、プロトン伝導体層が厚くなり、ムダな触媒が生じることになり好ましくない。

【0056】

また、前述のように燃料電池カソードにおける反応は、触媒部分で酸素、プロトン、電子を反応させ、水を形成する反応である。したがって、触媒は、燃料ガスあるいは酸素ガス、プロトン伝導性材料、電子伝導材料のいずれとも接している必要があり、それぞれの界面が形成されていることが望ましい。ここで、前述のように、カーボンブラックは、粒子同士が融着し、アグロメレートを形成しているので、このアグロメレート内にプロトン伝導体を進入させて、触媒と接触させるようにすることにより、プロトン伝導性材料、電子伝導性材料、触媒のそれぞれが接するようにするのが好ましい。

【0057】

上記カーボンブラックは、特に限定されないが、例えば、オイルファーネス法にて製造されたものであるものが好ましい。すなわち、オイルファーネス法によるカーボンブラックは、表面官能基が特に多く、プロトン伝導体とカーボンブラックとの定着性がよく、好ましい。

【0058】

触媒層（B）に用いるプロトン伝導体は、sol-gel反応による金属-酸素結合からなる架橋構造体（a）と該架橋構造と共有結合で結合した酸基を有している酸基含有構造体（b）とからなることを特徴とする。これによって、白金触媒により生成したプロトンをプロトン伝導性膜に伝導する役目を担う。

すなわち、触媒層（B）においては、前述のように、燃料極において、白金触媒は、燃料（水素ガス）と直接に接している必要がある。燃料と直接に接していないと、水素をブ

10

20

30

40

50

ロトンと電子に分解する作用を及ぼすことはできない。また、白金触媒は、電子（電気）伝導可能な導電性材料（カーボンブラック）と接している必要がある。白金触媒表面で生じた電子は、白金触媒そのものを通して白金触媒と接している導電材料（カーボンブラック）、あるいは電極へと電子を伝え、外部へと誘導される。更に、白金触媒は、触媒層中のプロトン伝導体とも接している必要がある。すなわち、白金触媒表面で生じたプロトンを触媒層中のプロトン伝導体に伝え、更にプロトン伝導性電解質膜を通じてプロトンを酸素極側に伝える必要がある。

一方、酸素極側においても、白金触媒は、電子伝導材料（カーボンブラック）と接しており、その接する部分より外部から導入される電子（電流）を得て、更にプロトン伝導性電解質膜あるいはそれと接合された触媒層中のプロトン伝導体と接した部分よりプロトンを受け取り、更に酸素と直接接した部分で酸素、プロトン、電子を反応させ、水を形成する。

10

【0059】

上記白金触媒は、燃料ガスあるいは酸素ガス、触媒層中のプロトン伝導体、電子伝導材料（カーボンブラック）のいずれとも接している必要があり、それぞれの界面が形成されている必要がある。このような界面は、三相界面と呼ばれ、プロトン伝導体 - 白金触媒からなる混合体においては、単にプロトン伝導性材料と白金触媒を接合するだけでなく、接合界面に含まれる白金触媒の三相界面が制御されている必要があり、極めて微妙なバランスを保って形成されている必要がある。

【0060】

また、燃料電池は、高温で作動できれば、よりエネルギー効率が高まり、触媒被毒の低減、冷却効率向上による冷却装置簡易化など、大きなメリットを享受できる。したがって、熱により変形するような材料であれば、三相界面が破壊されたり変性したりするため、燃料電池の反応効率に大きな打撃を与えてしまう。上記プロトン伝導体として、*so1-gel* 反応により形成された金属 - 酸素結合からなる架橋構造体（*a*）と、架橋構造体（*a*）と共有結合で結合した酸基を有している酸基含有構造体（*b*）とから構成される3次元架橋構造体を触媒層のプロトン伝導体として用いることによって、このような変形および変質を避けることができる。

20

【0061】

なお、*so1-gel* 反応とは、アルコキシシリル基などの金属アルコキシドやハロゲン化金属と酸、水との加水分解、縮合反応によって金属 - 酸素結合による3次元架橋構造体を形成する反応のことをいい、代表的には、ケイ素、チタン、ジルコニウム、アルミニウム等の金属元素と酸素とからなる金属 - 酸素結合からなる3次元架橋構造体を形成する反応を意味する。

30

【0062】

上記 *so1-gel* 反応は、アルコキシ基やハロゲンを有する金属化合物（プレカーサー）の加水分解、縮合反応である。ここで使用される金属化合物としては、金属 - 酸素結合による3次元架橋構造体を加水分解、縮合反応にて形成する化合物であれば、特に制限はないが、例えば、テトラエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラ - *n* - プロポキシシラン、テトラ - *n* - ブトキシシラン、テトラ - *t* - ブトキシシラン等のアルコキシシラン類、テトラクロロシランなどのハロゲン化シラン類、テトラ - *n* - イソプロポキシチタン、テトラ - *n* - ブトキシチタン及びその重合体などのアルコキシチタン、ジルコニア、あるいはアルミニウムの錯体、及び、アルコキシ金属、ハロゲン化金属などのアルキル化物などが挙げられる。これらの化合物の中でも、ケイ素 - 酸素結合による3次元架橋構造体を形成する化合物が、反応制御が容易で、また、安価に大量に入手が可能であり、好ましい。

40

【0063】

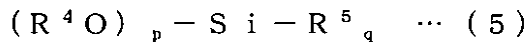
上記 *so1-gel* 反応によりケイ素 - 酸素結合からなる3次元架橋構造体を形成する好ましいプレカーサーとしては、特に限定されないが、テトラエトキシシラン、テトラメトキシシラン等のアルコキシシランが大量且つ安価に入手可能であり、反応制御が容易で

50

好ましい。また、上記アルコキシシラン化合物においては、一部をアルキル基で置換していても良く、構造式(5)、(6)で表される硬化性材料が挙げられる。

【0064】

【化4】



(式中、 R^4 は炭素数4以下のアルキル基を表し、 R^5 は炭素数が1以上の任意の有機基を表し、 p は1~3の整数、 q は1~3の整数を表し、 $p + q = 4$ であり、 q が2又は3のとき、 R^5 は異なる有機基の混合体であっても良い。)

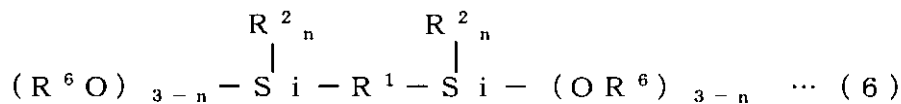
10

【0065】

上記の構造式(5)で表わされる硬化性材料の具体例としては、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、オクチルトリエトキシシラン、デシルトリエトキシシラン、ドデシルトリエトキシシラン、オクタデシルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、及びこれらのメトキシ体、プロポキシ体、ブトキシ体等が挙げられる。また、アルキル基の部分に、水酸基、スルホン酸基、ホスホン酸基等の置換基を有していてもよい。これらの硬化性材料は市販されており、容易に入手可能である。

【0066】

【化5】



(式中、 R^1 は炭素数1~50のポリメチレン鎖を表し、 R^2 はメチル、エチル、プロピル、ブチルまたはフェニルのいずれかを表し。 R^6 は炭素数4以下のアルキル基表し、 n は0、1または2の何れかである。)

30

【0067】

上記の構造式(6)で表わされる硬化性材料としては、種々のビス(加水分解性シリル)ポリメチレンが知られており、例えば、ポリメチレンがエチレン、ヘキサメチレン、オクタメチレン、ノナメチレンのものは、Gelest社より市販されている。これ以外のものも、両末端が不飽和結合となっている、例えば、1,3-ブタジエンや1,9-デカジエン、1,13-テトラデカジエンなどにヒドロシリル化反応を行うことにより、 R^1 がテトラメチレン、デカメチレン、テトラデカメチレンに対応する原料が容易に合成でき、炭素数が20までのポリメチレン鎖であればいずれも合成可能である。

【0068】

上記硬化性材料の具体例としては、ビス(トリエトキシシリル)エタン、ビス(トリエトキシシリル)ブタン、ビス(トリエトキシシリル)ヘキサン、1,8-ビス(トリエトキシシリル)オクタン、ビス(トリエトキシシリル)ノナン、ビス(トリエトキシシリル)デカン、ビス(トリエトキシシリル)ドデカン、ビス(トリエトキシシリル)テトラデカン、ビス(トリエトキシシリル)ベンゼン、及びこれらのメトキシ体、プロポキシ体、ブトキシ体等が挙げられる。これらの硬化性材料は、Gelest社より市販されており、容易に入手でき、また、相当する骨格を有し、両末端に不飽和結合を有する有機原料から、塩化白金酸触媒等を使用したヒドロシリル化反応を用いることにより、得ることができる。

40

【0069】

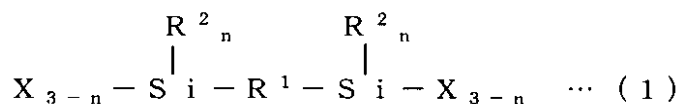
触媒層(B)におけるプロトン伝導体を構成する金属-酸素結合からなる架橋構造体(

50

a) は、特に限定されないが、前述のように金属化合物（プレカーサー）の加水分解、縮合反応の *s o l - g e l* 反応により得られる 3 次元架橋構造体であるが、有機ケイ素化合物中にアルコキシシリル基を 2 以上有するプレカーサーを用いた反応により形成される構造式 (1) で表される有機無機複合架橋構造体が好ましい。これは適度の可とう性と、適度なガスやイオンの透過性を有する。

【0070】

【化6】



10

(式中、X は架橋に関与する - O - 結合又は OH 基であり、R¹ は炭素数 1 ~ 50 のポリメチレン鎖を表し、R² はメチル、エチル、プロピル、ブチル又はフェニル基のいずれかの基を表し、n は 0、1 又は 2 のいずれかである。)

【0071】

上記構造式 (1) において、X は、架橋に関与する結合あるいは関与可能なシラノール基を示すが、これは、3、2 又は 1 のいずれかの数で、特に 3 または 2 (すなわち、n が 0 または 1) が特に好ましい。

20

【0072】

上記 R¹ は、特に限定されないが、炭素数 1 ~ 50、好ましくは 1 ~ 20、より好ましくは 10 前後、特に好ましくは 8 連鎖の直鎖のポリメチレン鎖であり、耐熱性、柔軟性、燃料ガスバリア性等の膜物性を制御する分子鎖である。すなわち、炭素原子がない場合には不安定であり、一方、炭素数が 50 を超えると架橋不十分であり、耐熱性が見込めなくなる。

また、R¹ が直鎖状のポリメチレン鎖であるので、酸による攻撃、ラジカル等による攻撃に対して安定である。直鎖状ポリメチレン鎖は、屈曲可能な構造であるために、プロトン伝導層に適度な柔軟性を付与することが可能であり、主としてポリメチレン鎖の分子長により緻密性などの調整も可能である。

30

一方、R¹ が直鎖でなく分岐がある場合には、その部分のメチン水素が、例えば、燃料電池作動時に生じる活性ラジカル等による引き抜きを受け、その結果、架橋間を結ぶ結合が切断される可能性がある。また、芳香族化合物を有している場合には、主としてベンジル位が活性点となり、分解や反応などが生じ、膜としての安定性が劣る可能性がある。芳香環を有する炭化水素材料が R¹ に含まれている場合は、ヘテロ原子を有する場合よりは安定性は高いが、長時間の使用時には分解の可能性は否定できない。

これらのポリメチレン鎖の両末端に Si - O 架橋構造を有する構造体は、燃料電池用電極における触媒層のプロトン伝導体の基本架橋構造体として極めて安定かつ有用である。

【0073】

触媒層 (B) におけるプロトン伝導体を構成する酸基含有構造体 (b) は、架橋構造体 (a) と共有結合で結合した酸基を有している。これによって、主に白金触媒で発生したプロトンプロトン伝導性膜に伝達する機能を果たす。

40

一般に、電解質膜は数 10 ミクロン程度の厚みのものが使用されるが、膜抵抗は小さいほうが良く、伝導率は 10⁻² S / cm 以上であることが望ましい。一方、触媒層中のプロトン伝導体は、電解質膜と白金触媒の間のごく短距離をプロトン伝導するため、10⁻⁴ S / cm 以上のプロトン伝導性があれば極端な抵抗増大は避けることができ、さらに 10⁻³ S / cm 以上のプロトン伝導性があれば、伝導性は十分に確保できる。

【0074】

本発明においては、触媒層 (B) に含まれるプロトン伝導体に高いプロトン伝導性を付与させるために、酸基を有している酸基含有構造体 (b) と架橋構造体 (a) を三次元架

50

橋構造体の一部として用いる。

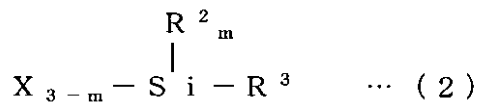
ここで、酸基は、燃料電池に供給される水、あるいは燃料電池作動時に生じる水等により、触媒層中から抽出され、散逸してしまうと、触媒層中のプロトン濃度が減少し、その結果、プロトン伝導性が低下する。したがって、酸は、イオン相互作用等で触媒層中に保持させるのではなく、長期でも安定的に触媒層中に存在させるため、共有結合で酸を固定させることが必要である。

【0075】

上記酸基を有している酸基含有構造体 (b) は、特に限定されるものではないが、金属 - 酸素結合からなる架橋構造体 (a) と同種の金属 - 酸素結合からなる架橋構造を有していることが好ましい。この中で、酸基を有し、かつ、金属 - 酸素結合によりプロトン導電体の架橋構造と結合していれば特に構造的な制約はないが、構造式 (2) で示される構造であることが好ましい。

【0076】

【化7】



(式中、Xは架橋に関与する - O - 結合又はOH基であり、R³は炭素数1～50の酸基を含んだ有機基を表し、R²はメチル、エチル、プロピル、ブチル又はフェニル基のいずれかの基を表し、mは0、1又は2のいずれかである。)

【0077】

ここでR³は、少なくとも1以上の酸基を有しており、共有結合により架橋基へと結合している。酸基としては、スルホン酸、ホスホン酸、カルボン酸、硫酸、リン酸、硼酸など、種々の酸を用いることができるが、特にpKaが低く、触媒層中のプロトン濃度を十分に確保可能で熱的にも安定なスルホン酸が好ましく用いられる。スルホン酸を共有結合により固定化すると、スルホン酸基自体は長期においても安定的に存在する。

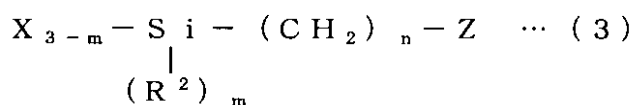
また、スルホン酸は、Si - O架橋と結合している構造を有していれば、特に限定されないが、アルキレン基、例えばメチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ヘキサメチレン基、オクタメチレン基等を介してケイ素原子と結合していることが好ましい。

【0078】

好ましい酸基含有構造体 (b) としては、構造式 (3) で示される構造体が挙げられる。

【0079】

【化8】



(式中、Xは架橋に関与する - O - 結合またはOH基であり、R²はメチル、エチル、プロピル、ブチル又はフェニル基のいずれかの基を表し、ZはSO₃Hを表し、mは0、1または2のいずれかであり、nは1～20の整数である。)

【0080】

ケイ素原子に直接スルホン基が結合したものは、加水分解されやすいため好ましくない。また、メチレン基の数は、1～20が好ましく、より好ましくは1～12であり、特に

10

20

30

40

50

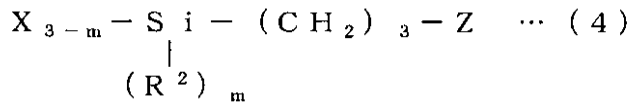
好ましくは3である。メチレン基が20を超えるのものは、プロトン伝導体の架橋密度を低下させるため好ましくない。

【0081】

したがって、特に好ましい酸基含有構造体(b)としては、構造式(4)で示される構造体が挙げられる。

【0082】

【化9】



10

(式中、Xは架橋に関与する-O-結合又はOH基であり、R²はメチル、エチル、プロピル、ブチル又はフェニル基のいずれかの基を表し、ZはSO₃Hを表し、mは0、1または2のいずれかである。)

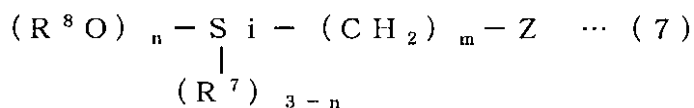
【0083】

上記のような構造式(2)~(4)で表される酸基含有構造体(b)の製造に用いる金属化合物(プレカーサー)である硬化性材料としては、構造式(7)で表す酸基含有化合物が好ましい。

【0084】

【化10】

20



(式中、R⁷はHまたは炭素数4以下のアルキル基を表し、R⁸はHまたは炭素数4以下のアルキル基を表し、ZはSO₃HまたはPO₃H₂を表し、mは1~20の整数であり、nは1~3の整数である。)

【0085】

30

式(7)において、メチレン基が3の構造体の原料となるトリヒドロキシシリルプロピルスルホン酸は、Gelest社より市販されており、入手が容易で特に好ましく用いることができる。また、臭化アリルを原料とした合成法も確立されており、入手が容易である。

【0086】

なお、硬化性材料を用いる架橋反応においては、混合時に本発明の目的を損なわない範囲内で、補強剤、柔軟化剤、界面活性剤、分散剤、反応促進剤、安定剤、着色剤、酸化防止剤、無機又は有機充填剤などの他の任意成分を添加することができる。

【0087】

上記プロトン伝導体における架橋構造体(a)と酸基含有構造体(b)との比率は、特に限定されないが、触媒層が耐熱性、柔軟性、プロトン伝導性を満足する範囲であればよい。このなかで、それぞれの構造や製造方法によっても異なるが、1:9~9:1の範囲が好ましい。すなわち、架橋構造体(a)が少なすぎると、柔軟性、耐熱性を達成できない。一方、酸基含有構造体(b)が少なすぎると、プロトン伝導性が極めて低くなってしまう。

40

【0088】

触媒層(B)は、特に限定されないが、sol-gel反応による金属-酸素結合からなる架橋構造体(a)と該架橋構造と共有結合で結合した酸基を有している酸基含有構造体(b)とから構成されるプロトン伝導体が触媒を担持するカーボンブラックが形成する細孔の中に形成されるような形をとることが好ましい。これによって、耐熱性、耐薬品性

50

が高く、しかも高温でも安定的に機能する電極を構成することができるようになる。

【0089】

ここで、電極中におけるプロトン伝導体の添加量とカーボンブラックが形成する細孔への充填率、つまり気孔率との関係は、反比例の関係になる。すなわち、プロトン伝導体を添加すればするほどプロトンを運ぶ能力であるプロトンネットワーク機能は向上するが、ガスの拡散性能は悪くなり、電気化学における物質供給不足による濃度過電圧が上昇してしまう。

【0090】

また、sol-gel反応による金属-酸素結合からなる架橋構造(a)と、該架橋構造と共有結合で結合した酸基を有している酸基含有構造体(b)とからなる架橋構成体であるプロトン伝導体においては、構成体の密度が高い(架橋構成体が密集している)ところでは気孔率が低く(空孔が小さくなり)なり、構成体の密度が低い(架橋構成体が密集していない)ところでは気孔率が高く(空孔が大きくなり)なりという特徴を有している。したがって、触媒層における気孔率を傾斜配分することにより、プロトンの移動能を制御することができる。

10

【0091】

触媒層(B)中の白金をカーボンブラックに担持してなる触媒とプロトン伝導体の比率は、特に限定されないが、触媒層と多孔質導電体(A)とが接する接合面側で最も低く、触媒層と固体高分子膜とが接する接合面側で最も高くなる傾斜配分にすることができるものが好ましい。これによって、プロトンの移動経路を短くし、オーム損を低下させることができる。例えば、触媒層(B)を多孔質導電体(A)上に設ける際、多孔質導電体と接する接合面側で、架橋構成体が薄く、気孔率が高い(ガス拡散性能が良い)部分をつくり、反対側(使用時に接合する固体高分子膜面側)には架橋構成体が濃く、気孔率が低い(ガス拡散性能が悪い)部分をつくることで、ガスの拡散性能を向上させるものが好ましい。

20

【0092】

上記の触媒層(B)中の白金をカーボンブラックに担持してなる触媒とプロトン伝導体の比率を傾斜配分した電極構成としては、例えば、模式的に示した図2に示す電極を挙げることができる。図2において、(A)は多孔質導電体、(C)は拡散層、(B)は触媒層、(B-1)は触媒層のプロトン伝導体比率が最も高い部分、(B-3)は触媒層のプロトン伝導体比率が最も低い部分である。

30

【0093】

触媒層(B)中のプロトン伝導体の比率分布は、使用時に接合する固体高分子膜面側から多孔質導電体側に向かって、5 μ mの範囲に全体のプロトン導電体の30%以上が存在することが好ましい。

【0094】

触媒層(B)は、必要に応じて、白金をカーボンブラックに担持してなる触媒とプロトン伝導体との混合体からなる触媒層に、さらに、白金を担持していないカーボンブラックを含むことを特徴とする。白金を担持していないカーボンブラックを含む電極では、白金を担持していないカーボンブラックがガスのチャンネルとして機能する。これによって、電極内のプロトン伝導体の量が多くても、濃度過電圧の上昇を防ぐことができる。

40

【0095】

すなわち、先述のように、プロトン伝導体-白金触媒からなる混合体においては、単にプロトン伝導性材料と白金触媒を接合するだけではなく、接合界面に含まれる白金触媒の三相界面が制御されている必要があり、極めて微妙なバランスを保って形成されている必要がある。また、電極中のプロトン伝導体の添加量とカーボンブラックの細孔への充填率、気孔率との関係は反比例関係になる。つまり、電極中にプロトン伝導体を添加すればするほどプロトンを運ぶ能力であるプロトンネットワーク機能は向上するが、逆に添加したプロトン伝導体が、白金担持カーボンの形成する細孔を閉塞するため、物質供給不足により、濃度過電圧が上昇してしまう。したがって、プロトンを運ぶ能力を維持しつつ、ガス

50

チャンネルを構築することが重要である。このため、白金を担持しないカーボンブラックを添加し、濃度過電圧を減少させることが好ましい。

【0096】

しかしながら、白金担持カーボンは、白金を担持する工程のため、用いることの出来るカーボンの種類が限られている。また担持に良好なカーボンが、ガスチャンネル形成に有利であるとは限らず、担持カーボンのみを用いると、ガスチャンネルの形成が不十分となる場合がある。そこで、担持するための性能を追求する必要が無く、ガスチャンネル形成に有利な無担持のカーボンブラックを加えると、ガスチャンネル形成による濃度過電圧の上昇を防ぐことが容易となり、良好な三相界面の実現、ひいては良好な発電性能を実現する電極が形成できる。

10

【0097】

図10(a)に、上記白金をカーボンブラックに担持してなる触媒とプロトン伝導体との混合体からなる触媒層(B)からなる電極の一例を示し、また、この電極に、さらに、白金を担持していないカーボンブラックを含む構成の触媒層(B)からなる電極の一例を図10(b)に示す。図10(b)において、白金を担持していないカーボンブラック18と白金担持カーボンブラック19の混合層が、イオン交換体20とカーボンペーパー21とに挟まれている。ここで、白金担持カーボンブラック19はプロトンチャンネル22として、白金を担持していないカーボンブラック18はガスチャンネル23として機能する。

【0098】

上記白金を担持していないカーボンブラックの物性は、特に限定されないが、BET法で評価される比表面積が $10 \sim 2000 \text{ m}^2 / \text{g}$ であり、かつDBP吸油量が $100 \sim 600 \text{ ml} / 100 \text{ g}$ であることが好ましい。

20

上記白金を担持していないカーボンブラックの含有比率は、特に限定されないが、白金を担持したカーボンブラックに対して好ましくは $1 \sim 30$ 重量%、より好ましくは $5 \sim 15$ 重量%である。すなわち、このカーボンブラックの含有比率が 30 重量%を超えると、触媒層の厚みが厚くなりすぎてしまい、プロトンの移動経路の増大によるオーム損の増加、ガス経路が長くなることによるガス拡散性能の低下が起こってしまう。

【0099】

3. 燃料電池用電極の製造

本発明の燃料電池用電極は、多孔質導電体(A)、好ましくは撥水処理した多孔質導電体に、必要に応じてガス拡散層(C)を設け、次いで触媒層(B)を積層して得られる。すなわち、好ましくは、予め製造したガス拡散層を設けた撥水処理した多孔質導電体上に触媒層を塗工して得られる。

30

【0100】

上記撥水処理した多孔質導電体の具体的製造方法としては、特に限定されるものではないが、例えば、導電性を付与したポリイミドペーパーおよびポリエステルペーパー、カーボンペーパー等の多孔質導電体をポリテトラフルオロエチレン、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等のフッ素系樹脂のディスパージョンに浸漬し、多孔質導電体の重量に対して、 $30 \sim 40$ 重量%のフッ素系樹脂を添加させるようにし、その後、高温で焼成することによって撥水処理多孔質導電体を製造する。

40

【0101】

次に、カーボンブラックとポリテトラフルオロエチレン(PTFE)等のフッ素系樹脂ディスパージョンを配合、混合して得られるガス拡散層のカーボンペーストを撥水処理した多孔質導電体上に塗工し、乾燥し、乾燥後、冷間プレスしてガス拡散層を積層した多孔質導電体得られる。

【0102】

触媒層(B)は、白金をカーボンブラックに担持してなる触媒とプロトン伝導体からなり、プロトン伝導体をsol-gel反応により製造する。sol-gel反応は極めて速い反応であり、上記の構造式(5)~(6)等で表される硬化性材料と構造式(7)で表される酸基含有化合物とのゲル化は、急激に起こることは良く知られている。

50

したがって、触媒層の製造を白金担持カーボンブラック、硬化性材料、酸基含有化合物を同時に混合すると、徐々に粘度が上昇し、急激にゲル化するので、次のような第一～第四の工程を経て製造する方法が好ましい。

【0103】

第一の工程は、白金をカーボンブラックに担持してなる触媒と酸基含有化合物とを混合してスラリーを形成し、担体であるカーボンブラックの表面に酸基含有化合物を修飾する工程である。カーボンブラックは、前述のように凝集性が強く、1次粒子ではなく、1次粒子が連続した状態（凝集体）の集合体として存在している。したがって、第一の工程では、この凝集した触媒担持カーボンブラックを粉碎し、アグロメレートサイズを小さくし（サイズの大きい集合体と呼ばれる形態からサイズの小さい凝集体と呼ばれる形態にし）、かつ、触媒担持カーボンブラックの表面にプロトン伝導体の原材料となる酸基含有化合物を吸着させる工程である。

10

【0104】

上記カーボンブラックを粉碎する手法としては、特に限定されるものではないが、ボールミル法や超音波分散法などを適用することができるが、特に、粉碎能力の強いボールミル法が好ましい。

上記ボールミル法は、硬い容器の中にボール及び被粉碎材料を入れ、ボールの入った容器を高速で回転させ、回転させることにより容器内のボール同士が衝突し、そこで発生する衝突エネルギーで容器内の被粉碎材料を粉碎する方法である。ここで、ボール及び容器の材質としては、硬度の高いものが好ましく、ジルコニアが特に好ましい。硬度が低いと

20

【0105】

上記粉碎の程度は、触媒担持カーボンブラックの状態を集合体の状態から凝集体の状態にまで変化するように粉碎することが好ましく、具体的には、触媒担持カーボンブラックを1 μ m以下のサイズの凝集体にするまで粉碎することが好ましい。このように粉碎することにより、カーボンブラックのアグロメレート中にプロトン伝導体を進入させることができる。

【0106】

なお、白金触媒担持カーボンブラックと酸基含有化合物との粉碎工程では、適当な溶媒を用いてもよい。溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、t-ブタノール等のアルコール類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル等のグリコールアルキルエーテル類、及び水などが使用されるが、これらに限定されるものではなく、有機物質や金属アルコキシド等の溶解、混合に使用可能であればよい。

30

【0107】

第二の工程は、第一の工程で得たスラリーに硬化性材料を混合させ、カーボンブラックの表面に吸着させた酸基含有化合物と硬化性材料とのsol-gel反応を起こさせ、ペーストを生成させる工程である。

第二の工程では、特に限定されるものではないが、例えば、ボールミル粉碎によりsol-gel反応をボールミル容器内で起こさせることが好ましい。この工程では、粉碎してカーボンブラックの集合体のサイズを変更させてはならないため、柔らかい材料からなるボールを用いての混合が好ましい。柔らかい材料としては、パラメータとして引張強度で表すことができ、引張強度が400～600kg/cm²の材料からなるボールが好ましい。このような材料としては、ナイロン(PA)、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体(ETFE)等が挙げられる。これらの中で、効果およびコスト等を勘案するとナイロンが好ましい。

40

【0108】

第二の工程で得られるペースト混合物の粘度は、特に限定されるものではないが、500～10000cpであることが好ましい。すなわち、第一の工程及び第二の工程は、s

50

sol-gel 反応の進行により反応混合物の粘度は、急激に上昇する恐れがあり、第三の工程における塗工工程を考えると、触媒ペーストの粘度は、塗工できる粘度に維持することが好ましいからである。粘度が上記範囲外であると次の工程における塗工をスムーズに行うことができない。

【0109】

したがって、粘度を上記範囲内に維持するためには、第一の工程と第二の工程の間に、混合物を0~40 に維持する手段をとることが好ましく、さらに、第二の工程と第三の工程の間においても、混合物を0~40 とする工程を含むことが好ましい。具体的には、例えば、室温状態に温度を調整する方法、恒温恒湿槽に保持する方法等が挙げられる。

【0110】

第三の工程は、第二の工程で生成したペーストを多孔質導電体上に塗工する工程である。

上記塗工する方法としては、特に限定されるものではないが、例えば、スクリーン印刷法、グラビアコート法、ドクターブレード法等が挙げられる。これらの中で、ドクターブレード法が好ましい。ドクターブレード法だけであると、電極表面に凹凸が出来てしまう可能性があり、塗工後にロールでプレスする冷間プレスを行うことが好ましい。これにより、厚みの差が0.05 μm以下に均一に塗工することができる。

上記ドクターブレード法は、パーコーター又はナイフコーターを用いて行い、塗工面は、第二の工程で述べたように、0~40 に温度制御しておくことが好ましい。

【0111】

第四の工程は、第三の工程で得たペーストを多孔質導電体上に塗工したシート状物を乾燥及びプレスを行う工程である。第四工程の乾燥及びプレスは、具体的には、溶媒を乾燥する溶媒乾燥工程、及び温度をかけて金属-酸素結合からなる架橋反応を促進、完結させるホットプレス工程とからなり、さらに厚み調整を目的とする冷間プレス工程を溶媒乾燥工程とホットプレス工程の間に介在させてもよい。

【0112】

上記冷間プレス工程では、上下から力を加えることにより、表面粗さの改善および多孔質導電体中に含有されている溶媒を除去するために行う。したがって、プレスは、第三工程で塗工したペーストの上に、溶媒を吸収するような多孔材料（例えば、濾紙、PTFEメンブレンフィルター）等載せプレスを行うことが好ましい。また、多孔材料は、表面が撥水化されていた方が、形成された電極触媒層の触媒ペーストが多孔材料に付着することなく均一な電極シートが形成できる。

なお、冷間プレス工程の条件は、特に限定されるものではないが、溶媒除去及び厚み調整を目的として行うため、積極的な温度上昇をさせないように、温度は0~50、圧力は5~20 kg/cm²、時間は10~60秒間の範囲内で行うことが好ましい。

【0113】

上記ホットプレス工程では、高温にすることにより、ペースト中の混合状態にある酸基含有化合物と硬化材料の積極的な架橋反応を進行させる工程である。

上記ホットプレス工程の条件は、特に限定されるものではないが、温度は130~200、圧力は10~30 kg/cm²、時間は3秒~10分間の範囲で行うのが好ましい。すなわち、ホットプレス工程では、あまり高い圧力および長時間で行うと電極自体が粉々になる可能性があり、適度な時間および圧力で行うことが必要である。

なお、ホットプレス工程は、電極触媒層の上下に多孔質板を挟み込みプレスする方法によるのが好ましい。すなわち、ホットプレス工程では、溶媒が急激に気化する可能性があり、プレス中に溶媒が急激に気化すると、溶媒の気化による圧力膨張により、電極表面のヒビや割れの原因になるが、多孔質板を挟み込んでプレスすることにより、気化した溶媒の逃避経路が確保され、溶媒の気化による圧力膨張により、電極表面のヒビや割れが防止出来る。

【0114】

以上の方法によって得られる本発明の触媒層は、sol-gel 反応による金属-酸素

10

20

30

40

50

結合からなる架橋構造体 (a) と該架橋構造と共有結合で結合した酸基を有している酸基含有構造体 (b) とから構成されるプロトン伝導体が触媒を担持するカーボンブラックが形成する細孔の中に形成されるような形をとり、耐熱性、耐薬品性が高く、しかも高温でも安定的に機能する電極を構成することができるようになる。

【 0 1 1 5 】

また、上記燃料電池用電極において触媒層 (B) 中の白金をカーボンブラックに担持してなる触媒とプロトン伝導体の比率が、触媒層と多孔質導電体 (A) とが接する接合面側で最も低く、触媒層と固体高分子膜とが接する接合面側で最も高くなる傾斜配分になっている電極の製造方法 (以下、傾斜配分方法という。) としては、白金をカーボンブラックに担持してなる触媒と酸基含有化合物とを混合してスラリーを形成する第一の工程、第一の工程で得たスラリーに硬化性材料を混合させ、ペーストにする第二の工程、第二の工程で生成したペーストを多孔質導電体 (A) 上に塗工する第三の工程、第三の工程で塗工したペースト中の触媒と生成するプロトン伝導体の比率が多孔質伝導体 (A) 側が最も低く、反対側に徐々に増加していく傾斜配分になるように形成する第三'の工程、及び第三'の工程で得たシート状物を乾燥及びプレスを行う第四の工程を含む製造方法を挙げることができる。

10

【 0 1 1 6 】

上記傾斜配分方法における第一の工程、第二の工程、第三の工程、第四の工程は、それぞれ、傾斜配分をしていない方法の上記第一～四の工程と同じである。

上記傾斜配分方法における第三'の工程としては、多孔質導電体上に塗工したペーストが乾燥する前に延伸分離機で回転させ、重量のあるプロトン導電体を一方に密集させる方法、濃度の異なるペーストを作成し濃度の薄いペーストから順に多孔質導電体に積層塗工する方法、多孔質導電体上にペーストを塗工後ペースト側を下側に保持する方法等が挙げられる。これらの中で、特に、簡便で効果の高いプロセスとして多孔質導電体上にペーストを塗工後ペースト側を下側に保持する方法が好ましい。

20

【 0 1 1 7 】

上記多孔質導電体上に塗工したペースト側を下側に保持する方法においては、ペーストから溶媒が抜けにくくなるため、撥水性の高いシート、例えば、PTFE製シートをペースト側に接触させる方法が好ましい。また、該撥水性シートは、溶媒飛散用の複数の直径 $0.05 \sim 0.2 \mu\text{m}$ の孔を有していることが好ましい。孔径が $0.2 \mu\text{m}$ を超えると、溶媒の蒸発が速く、プロトン導電体の *sol-gel* 反応が起きる前に溶媒が乾燥するおそれがあり、一方、孔径が $0.05 \mu\text{m}$ 未満では、乾燥が充分でなく、次工程でのプレスの際電極触媒層の割れに繋がるおそれがあり、いずれも好ましくない。

30

【 0 1 1 8 】

以上のような傾斜配分方法によって得られる触媒層 (B) は、プロトン伝導体と触媒の比率が、固体高分子膜と電極の接合面で最も高くなっており、多孔質伝導体との接合面で最も低くなる傾斜配分になっているので、より高性能な発電出力が得られる。

【 0 1 1 9 】

また、上記燃料電池用電極において白金をカーボンブラックに担持してなる触媒とプロトン伝導体との混合体に、さらに、白金を担持していないカーボンブラックを添加してなる触媒層を含む電極を製造する方法としては、白金をカーボンブラックに担持してなる触媒と酸基含有化合物とを混合してスラリーを形成する第一の工程、第一の工程で得たスラリーに硬化性材料を混合し、ペーストにする第二の工程、第二の工程で得たペーストに白金を担持していないカーボンブラックを添加する第二'の工程、第二'の工程で生成したペーストを多孔質導電体 (A) 上に塗工する第三の工程、第三の工程で得たシート状物を乾燥及びプレスを行う第四の工程を含む製造方法を挙げることができる。この方法における第一の工程、第二の工程、第三の工程、第四の工程は、それぞれ、傾斜配分をしていない方法の上記第一～四の工程と同じである。また、この製造方法としては、プロトン伝導体の傾斜配分を行う方法でも製造することができる。

40

【 実施例 】

50

【0120】

以下、本発明を実施例と比較例に基づき説明するが、本発明は、これにより何ら限定されるものではない。なお、実施例及び比較例で用いた発電性能の評価方法は以下の通りであり、プロトン伝導性電解質膜として、ナフィオン112（登録商標：DuPont社製）を用いた。

【0121】

[発電性能の評価方法]

図5に示すように、プロトン伝導性電解質膜1の両側に電極2を配置し、さらにその両側にセパレーター3を配し、集電板6で挟み込み、ボルト4により締め付け評価用燃料電池用単セルを作製し、電子負荷装置（米国スクリプナー社製「890B」）及びガス供給装置（東洋テクニカル社製「FC-GAS-1」）を用いて図6に示す要領で評価した。評価セルをアノード13とカソード14に挟み、それぞれの極に水素ガス10、酸素ガス11を希釈用の窒素ガス12と共に流量計、バブラー9を経て供給し、セルから排出されるガスは、加湿トラップ16を経て放出される。セル温度を室温から160℃まで変化させ、それぞれの温度で、電池の出力を評価した。評価の際には、セルに電子負荷装置15を接続し、徐々に抵抗をかけ、電池自体の出力（I-V特性）を測定し、最大出力、電流密度を計測した。評価温度は0～120℃とし、100℃以上の場合は、飽和水蒸気圧になるように装置内を加圧した。また、ガス流量は水素、酸素ともに200ml/minとした。

10

【0122】

実施例1

(1) 撥水カーボンペーパーの作製

撥水カーボンペーパーを図3に示す手順にしたがい作製した。図3において、予め重量測定したカーボンペーパー（東レ（株）製、TGP-H-120）を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樹脂）水溶液（ダイキン工業（株）製、ネオフロン（登録商標）ND-1）に浸漬し、溶媒を蒸発乾燥した。カーボンペーパーの重量に対して、30～35重量%のFEP樹脂が添加されるまでこれを繰り返した。さらに、イソプロパノール（以下、IPAと略称する。）中で超音波洗浄することで、中に含まれている界面活性剤を除去し、その後300℃で30分間焼成を行い撥水カーボンペーパーを作製した。

20

30

【0123】

(2) ガス拡散層付き撥水カーボンペーパーの製造

ガス拡散層付き撥水カーボンペーパーを図4に示す手順にしたがい作製した。図4において、カーボンブラック（電気化学工業（株）製、デンカブラックAB12（登録商標））に35重量%のトライトン（登録商標）溶液（ロームアンドハース社、Triton（登録商標）X-100）を加え、遊星ボールミル（FRITSCH社製、P-7）を用いて、45mlのテフロン（登録商標）製ポット中において、15mmと5mmのジルコニアビーズ30gを1136rpmで20分間、568rpmで10分間混合しカーボンペーストを作製した。次いで、このカーボンペーストと撥水材料であるポリテトラフルオロエチレン（PTFE）ディスパージョン（三井・デュポンフロロケミカル（株）製、30-J）をカーボンブラック：PTFE比で6：4になるように添加し、遊星ボールミルを用いて、45mlのテフロン（登録商標）製ポットに、15mmのジルコニアビーズ2個、5mmのジルコニアビーズ10個を入れ、1136rpmで20分間、568rpmで10分間混合してガス拡散層ペーストを得た。

40

【0124】

得られたガス拡散層ペーストを(1)で得られた撥水カーボンペーパー上にバーコーター（PKPRINT-COATINSTRUMENT社製、装置名（KCONTROLCOATER））で塗工し、60℃の乾燥機で約1時間乾燥した。乾燥後、冷間プレス（10kgf/cm²、30秒）を行い、拡散層/撥水カーボンペーパーからなる2層体を製造した。次いで、2層体に含まれるトライトン（登録商標）を除去するためにI

50

P A 中に 2 層体を浸漬し、30 分毎に I P A を交換し、4 回繰り返した後、一晩放置した。その後、ホットプレス (360、2.5 KN、3 秒) を行い、水中で急冷することによって拡散層付撥水カーボンペーパーを製造した。

【0125】

(3) 触媒層及び電極の製造

(i) 第一の工程

比表面積が $800 \text{ m}^2 / \text{g}$ で、D B P 吸油量が $365 \text{ ml} / 100 \text{ g}$ のケッチェンブラック E C (ケッチェンブラックインターナショナル製) を担体とした白金触媒担持カーボンブラック (田中貴金属 (株) 製、T E C 1 0 E 5 0 E) 2.0 g 、3 - (トリヒドロキシシリル) - 1 - プロパンスルホン酸水溶液 (アヅマック社製) 1.351 g と水 18.7 g を 45 ml 用ジルコニアポット (伊藤製作所製) に入れ、その中に 15 mm のジルコニアボールを 2 個、 5 mm のジルコニアボールを 10 個入れ、遊星ボールミル (F R I T S C H 社製、P - 7) を用いて、 1136 rpm で 2 時間混合しカーボンペースト (c p - 1) を作製した。

10

(ii) 第二の工程

得られたカーボンペースト (c p - 1) を室温 (25) に温度調整し、これに 1, 8 - ビス (トリエトキシシリル) オクタン 0.55 g を I P A に 0.55 g に溶解した溶液を加え、その中のジルコニアボールを 15 mm のナイロンボール 2 個、 5 mm のナイロンボール 10 個と入れ替え、遊星ボールミル (F R I T S C H 社製、P - 7) を用いて、 1136 rpm で 1 時間混合し、カーボンペースト (c p - 2) を作製した。

20

(iii) 第三の工程

カーボンペースト (c p - 2) を 10 に調温した恒温恒湿槽 (E S P E C S H - 240) で 30 分間保持した後、(2) で得られた拡散層付撥水カーボンペーパー上に厚み $50 \mu\text{m}$ になるようにナイフコーター (松尾産業社製) で塗工し、さらにロールプレスを行った。その際、塗工板の温度は、25 になるようにした。

(iv) 第四の工程

塗工後、オーブンで 60 1 時間乾燥した。その後、 20 での冷間プレス ($10 \text{ kg f} / \text{cm}^2$) を 30 秒間行い、続いて、 150 でのホットプレス ($20 \text{ kg f} / \text{cm}^2$) を 5 分間行って、触媒層を形成した。ホットプレスの際は、多孔質カーボンペーパーを電極触媒層の上下に挟んでプレスし、触媒層 / 拡散層付撥水カーボンペーパーからなる電極を製造した。なお、電極は、図 1 に示す層構成であり、触媒層 (B) の厚みは $80 \mu\text{m}$ 、多孔質導電体 (A) + 拡散層 (C) の厚みは、 0.36 mm であった。

30

【0126】

得られた電極を、燃料電池用単セル (E l e c t r o C h e m 社製) を用いて、電極 - 膜 - 電極の順に挟み込みボルトによりトルク $4 \text{ KN} \cdot \text{cm}$ で締め付けて、図 5 に示すような単セルを作製し、固体高分子電解質形燃料電池の性能を評価した。評価温度は $0 \sim 120$ とし、 100 以上の場合は、飽和水蒸気圧になるように加圧した。また、ガスは酸素及び水素を使用し、ガス流量は水素、酸素共に $200 \text{ ml} / \text{min}$ とした。ここで、 120 で発電した結果を電流 - 電位曲線を表す図 7 及び表 1 に示す。

なお、図 7 の電流 - 電位曲線は、燃料電池の発電の際の性能を示すものであり、一定電流密度になるように負荷を印可し、その際の電圧を測定し、横軸に電流密度 (A / cm^2)、縦軸に電圧 (mV) をプロットしたものである。測定値は、電流密度を徐々に増加させる「行き」と、電流密度を徐々に減少させる「帰り」で測定し、この「行き」と「帰り」が測定できれば、安定的に性能が発現できるものとするができる。本発明の電極を用いた燃料電池は、「行き」、「帰り」とも同じような曲線を示し、安定的に性能が発揮できることがわかる。

40

また、表 1 における最大出力密度は、電流密度 (A / cm^2) と電圧 (mV) を掛け合わせた発電出力 (mW / cm^2) の最大値であり、性能評価の重要な項目のひとつであり、大きいほどその性能が優れていることを示している。さらに、限界電流密度は、測定の際、印可できる最大の電流密度 (A / cm^2) を表し、最大出力を向上させる性能評価の

50

重要な項目のひとつであり、大きいほどその性能が優れていることを示している。本発明の電極を用いた燃料電池は、最大出力密度と限界電流密度においても優れた値を示していることが分かる。

【0127】

比較例 1

米国 E - T E K I N C 製の白金担持量 1 mg/cm^2 を用意した。ナフィオン 112 膜の上下にガス拡散電極を挟み、燃料電池用単セル (E l e c t r o C h e m 社製) に、トルク $15 \text{ Kg} \cdot \text{cm}$ の締め付け圧で挟み込みんで評価した。その結果を表 1 に示す。

【0128】

【表 1】

	硬化性材料		評価結果	
	ケイ素-酸素結合を形成する硬化性材料	硬化性材料に含まれる無機酸	最大出力密度 (mW/cm^2)	限界電流密度 (A/cm^2)
実施例 1	1,8-ビス(トリエトキシシリル)オクタン	3-(トリヒドロキシシリル)-1-プロパンスルホン酸	200	0.4
比較例 1	使用せず	使用せず	5	0.05

【0129】

実施例 2

実施例 1 の (3) において、比表面積が $800 \text{ m}^2/\text{g}$ で、DBP 吸油量が $365 \text{ ml}/100 \text{ g}$ のケッチェンブラック EC (ケッチェンブラックインターナショナル製) を担体とした白金触媒担持カーボンブラック (田中貴金属 (株) 製、TEC10E50E) の代わりに、比表面積が $68 \text{ m}^2/\text{g}$ で、DBP 吸油量が $175 \text{ ml}/100 \text{ g}$ のアセチレンブラック (電気化学工業社製) を担体とした白金触媒担持カーボンブラック (田中貴金属社製、白金担持量 30 重量%) を用いる以外は、実施例 1 と同様にして電極を製造した。その評価結果を表 2 に示す (実施例 1 の結果も併記した) 。

【0130】

比較例 2

実施例 1 の (3) の第一工程において、比表面積が $800 \text{ m}^2/\text{g}$ で、DBP 吸油量が $365 \text{ ml}/100 \text{ g}$ のケッチェンブラック EC (ケッチェンブラックインターナショナル製) を担体とした白金触媒担持カーボンブラック (田中貴金属 (株) 製、TEC10E50E) 1.0 g 、ナフィオン溶液 (アルドリッチ社製 5 重量% 溶液) 15 g 、IPA を 45 ml のジルコニアポット (伊藤製作所製) に入れ、その中に 15 mm のジルコニアボール 2 個、 5 mm のジルコニアボール 10 個を入れ、遊星ボールミル (F R I T S C H 社製、P-7) を用いて、 1136 rpm で 2 時間混合しカーボンペーストを製造した。得られたカーボンペーストを実施例 1 の (2) で得られたガス拡散層付き撥水カーボンペーパー上に $50 \mu\text{m}$ の厚さに塗工した。

得られた触媒層含有シートをオープンで 60°C 、1 時間乾燥し、その後冷間プレス 10 kg/cm^2 で 30 秒、ホットプレスを 2.5 KN で 3 秒行って、電極触媒層を得た。発電性能を評価温度 80°C 、水素、酸素ガス流量 200 ml/min で行ったが、発電は認められず、測定後のサンプルに剥離が認められた。

結果を表 2 に示す。

【0131】

10

20

30

40

【表 2】

	カーボンブラック担体	比表面積 (m^2/g)	DBP吸油量 (ml/g)	白金使用量 (mg/cm^2)	開路電圧 (mV)	最大出力 (mW/cm^2)	限界電流密度 (A/cm^2)
実施例 1	ケッチェンブラック	800	365	1.0	980	250	1
実施例 2	アセチレンブラック	68	175	1.0	960	200	0.8
比較例 2	ケッチェンブラック	800	365	1.0	960	—	—

10

20

30

40

【0132】

実施例 3

実施例 1 で得られた拡散層付き撥水カーボンペーパーを用い、次の工程で触媒層及び電極を製造した。

(i) 第一の工程

比表面積が $800 \text{ m}^2/\text{g}$ で、DBP吸油量が $365 \text{ ml}/100 \text{ g}$ のケッチェンブラック EC (ケッチェンブラックインターナショナル製) を担体とした白金触媒担持カーボンブラック (田中貴金属 (株) 製、TEC10E50E) 2.0 g 、3 - (トリヒドロキシシリル) - 1 - プロパンスルホン酸水溶液 (アヅマック社製) 1.351 g と水 18 .

50

7 g を 45 ml 用ジルコニアポット（伊藤製作所製）に入れ、その中に 15 mm のジルコニアボールを 2 個、5 mm のジルコニアボールを 10 個入れ、遊星ボールミル（FRITSCHE社製、P-7）を用いて、1136 rpm で 2 時間混合しカーボンペースト（cp-1）を作製した。

（ii）第二の工程

得られたカーボンペースト（cp-1）を室温（25℃）に温度調整し、これに 1,8-ビス（トリエトキシシリル）オクタン 0.55 g を IPA に 0.55 g に溶解した溶液を加え、その中のジルコニアボールを 15 mm のナイロンボール 2 個、5 mm のナイロンボール 10 個と入れ替え、遊星ボールミル（FRITSCHE社製、P-7）を用いて、1136 rpm で 1 時間混合し、カーボンペースト（cp-2）を作製した。

10

（iii）第三の工程

カーボンペースト（cp-2）を 10℃ に調温した恒温恒湿槽（ESPEC SH-240）で 30 分間保持した後、実施例 1 で得られた拡散層付撥水カーボンペーパー上に厚み 50 μm になるようにナイフコーター（松尾産業社製）で塗工し、さらにロールプレスを行った。その際、塗工板の温度は、25℃ になるようにした。

（iv）第三'の工程

第三の工程で得られたカーボンペーパー上のカーボンペースト側に径 0.2 μm の溶媒飛散孔を有する PTFE シートを接触させ、下向きに保持した。

（v）第四の工程

第三'の工程で得られたサンプルをオーブンで 60℃ 1 時間乾燥した。その後、20℃ での冷間プレス（10 kgf/cm²）を 30 秒間行い、続いて、150℃ でのホットプレス（20 kgf/cm²）を 5 分間行って、触媒層を形成した。ホットプレスの際は、多孔質カーボンペーパーを電極触媒層の上下に挟んでプレスし、触媒層/拡散層付撥水カーボンペーパーからなる電極を製造した。

20

得られた電極を用いて電池の性能を評価した。結果を表 3 に示す。

また、電極断面の元素分析を SEM-EDX（日本フィリップス社製）で行った。触媒層を 3 分割して各層における Si/Pt 比及び S/Pt 比を求めた。その結果を図 8 に示した。なお、実施例 1 の触媒層の元素分析結果を図 9 に参考のために示す。

【0133】

【表 3】

30

	硬化性材料		評価結果	
	ケイ素-酸素結合を形成する硬化性材料	硬化性材料に含まれる無機酸	最大出力密度 (mW/cm ²)	限界電流密度 (A/cm ²)
実施例 3	1,8-ビス(トリエトキシシリル)オクタン	3-(トリヒドロキシシリル)-1-プロパンスルホン酸	300	1.5

【0134】

図 8 及び図 9 では、多孔質導電体層（A）上に設けられた触媒層（B）を多孔質伝導体層側から B-3、B-2、B-1 に分割し、それぞれの層の Si/Pt 比、及び S/Pt 比を示した。図 8 に示す実施例 3 で得られた電極は、図 9 に示す実施例 1 で得られた電極に比べ、B-1～B-3 の各層における Si/Pt 比、及び S/Pt 比がほぼ同一の値を示し、プロトン伝導体比率が膜側で高くなるように傾斜配分されていることがわかり、その結果、最大出力が上昇したことが分かる。

40

【0135】

実施例 4

触媒層及び電極の製造において、第二の工程と第三の工程の間に下記の第二'の工程を行うこと、第三の工程で塗工後、PTFE シートと塗布面とが接するようにした得たサンプルを用いて第四の工程を行うこと以外は、実施例 1 と同様に行い、その後、得られた電

50

極を用いて電池の性能を評価した。結果を表4に示す。表4より、本発明の電極を用いた燃料電池は、最大出力密度と限界電流密度において優れた値を示していることが分かる。

【0136】

[第二'の工程]

得られたカーボンペーストを室温(25)に温度調整し、そこに白金を担持していないカーボンブラックであるケッチェンブラックEC(ケッチェンブラックインターナショナル)を添加し、その中にジルコニアボールを15mmのナイロンボール2個、5mmのナイロンボール10個と入れ替え、遊星ボールミル(FRITSCHE社製、P-7)を用いて、1136rpmで15分混合し、カーボンペースト(cp-2)を作製した。

【0137】

【表4】

	硬化性材料		評価結果	
	ケイ素-酸素結合を形成する硬化性材料	硬化性材料に含まれる無機酸	最大出力密度 (mW/cm ²)	限界電流密度 (A/cm ²)
実施例4	1,8-ヒス(トリエトキシシリル)オクタン	3-(トリヒドロキシシリル)-1-プロパンスルホン酸	300	1.8

【0138】

以上より明らかのように、本発明の固体高分子形燃料電池用電極は、耐熱性、耐久性に優れ、しかも高温でも安定的に機能し、近年注目を集めている高分子固体電解質形燃料電池の動作温度を100以上に上げることができる。この結果、発電効率の向上、触媒のCO非毒の低減を達成することができる。

【産業上の利用可能性】

【0139】

本発明の固体高分子形燃料電池用電極は、発電効率の向上、及び触媒のCO非毒の低減とともに、動作温度の向上において、熱利用によるコージェネシステムへの展開も考えられ、劇的なエネルギー効率の向上へとつなげることができる。

【図面の簡単な説明】

【0140】

【図1】本発明の電極構成を説明する図である。

【図2】本発明の他の電極構成を説明する図である。

【図3】実施例で用いた撥水カーボンペーパーの製造工程を示す図である。

【図4】実施例で用いた拡散層の製造工程を示す図である。

【図5】実施例で用いた電極のセルへの挟み方を説明する図である。

【図6】実施例で用いた燃料電池の出力を測定する装置を説明する図である。

【図7】実施例1の結果の電流-電位曲線を示す図である。

【図8】実施例3で得られた電極の触媒層の元素分析結果である。

【図9】実施例1で得られた電極の触媒層の元素分析結果である。

【図10】(a)白金をカーボンブラックに担持してなる触媒とプロトン伝導体との混合体からなる触媒層を含む電極の一例を表す図である。(b)白金をカーボンブラックに担持してなる触媒とプロトン伝導体との混合体に、さらに、白金を担持していないカーボンブラックを含む構成の電極の一例を表す図である。

【符号の説明】

【0141】

- A 多孔質導電体
- B 触媒層
- C ガス拡散層
- 1 プロトン伝導性電解質膜

10

20

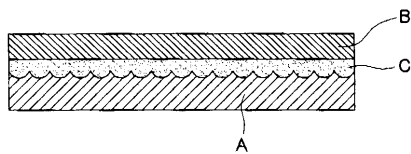
30

40

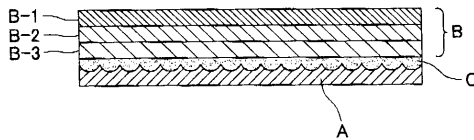
50

- 2 電極
- 3 セパレーター
- 4 挟み込み用ボルト
- 6 集電板
- 9 バブラー
- 10 水素入口
- 11 酸素入口
- 12 窒素入口
- 13 アノード
- 14 カソード
- 15 電子負荷装置
- 16 加湿トラップ
- 17 排出口
- 18 カーボンブラック
- 19 白金担持カーボンブラック
- 20 イオン交換体
- 21 カーボンペーパー
- 22 プロトンチャンネル
- 23 ガスチャンネル

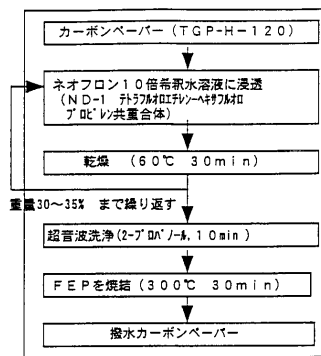
【図1】



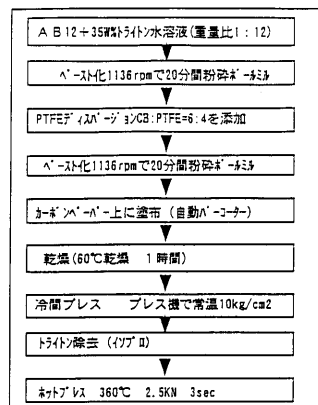
【図2】



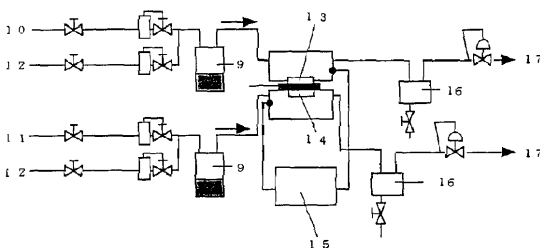
【図3】



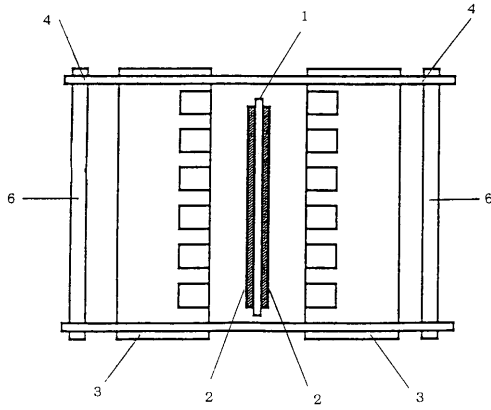
【図4】



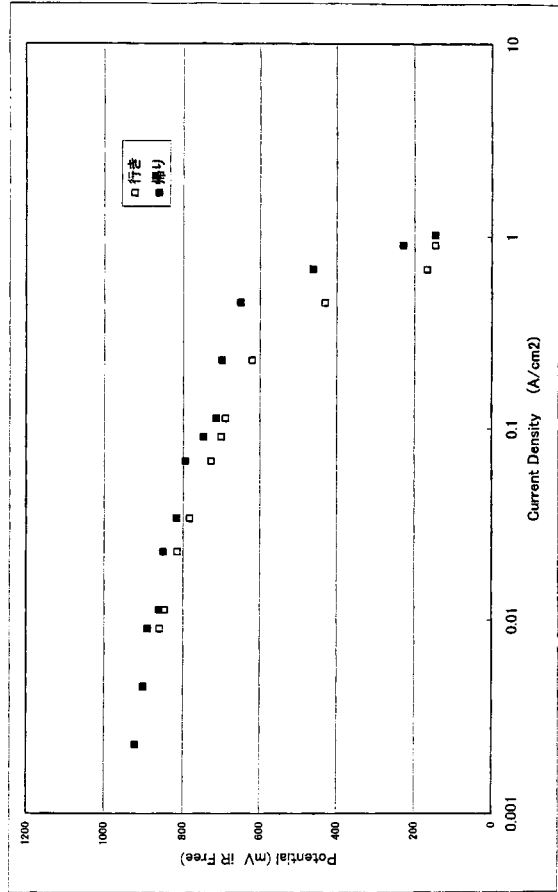
【図5】



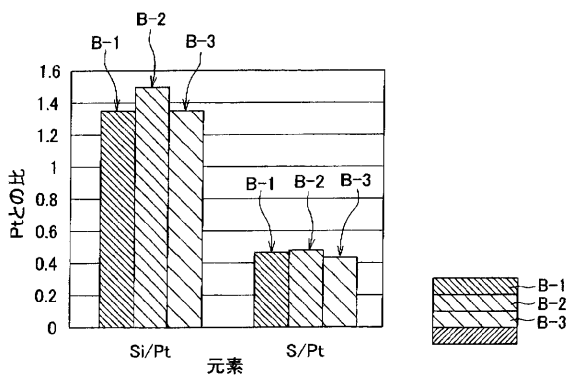
【図 6】



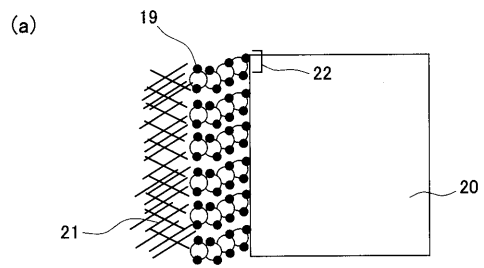
【図 7】



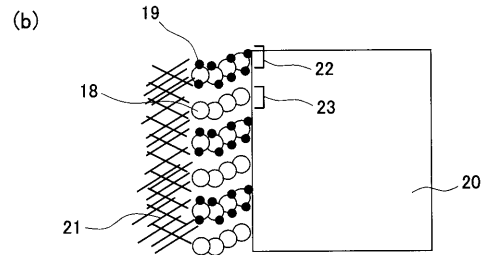
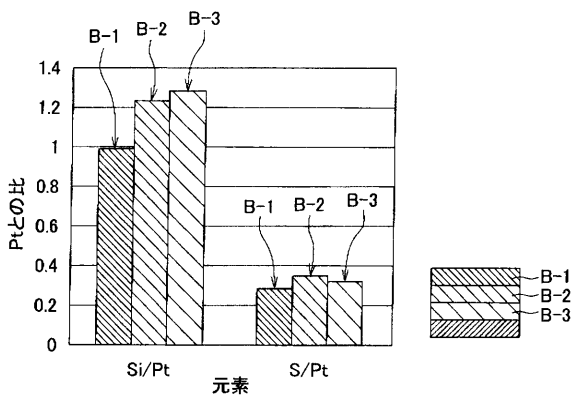
【図 8】



【図 10】



【図 9】



フロントページの続き

(72)発明者 内田 裕之

山梨県甲府市武田4 - 3 山梨大学クリーンエネルギー研究所内

(72)発明者 宮武 健治

山梨県甲府市武田4 - 3 山梨大学クリーンエネルギー研究所内

Fターム(参考) 5H018 AA06 BB03 BB06 BB08 BB11 BB12 DD05 DD06 DD08 EE03
EE08 EE16 EE17 EE19 HH00 HH02 HH03 HH04 HH05 HH08
HH09
5H026 AA06 BB02 BB03 BB04 BB06 BB08 EE02 EE05 EE17 EE18
HH00 HH02 HH03 HH04 HH05 HH08 HH09