

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4578941号
(P4578941)

(45) 発行日 平成22年11月10日(2010.11.10)

(24) 登録日 平成22年9月3日(2010.9.3)

| | | | | | |
|--------------|------|-----------|--------|------|---|
| (51) Int.Cl. | | F I | | | |
| HO 1 M | 4/88 | (2006.01) | HO 1 M | 4/88 | C |
| HO 1 M | 4/96 | (2006.01) | HO 1 M | 4/96 | B |
| HO 1 M | 8/10 | (2006.01) | HO 1 M | 8/10 | |

請求項の数 11 (全 15 頁)

| | | | |
|-----------|-------------------------------|-----------|---------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2004-326621 (P2004-326621) | (73) 特許権者 | 000005326 |
| (22) 出願日 | 平成16年11月10日(2004.11.10) | | 本田技研工業株式会社 |
| (65) 公開番号 | 特開2006-139947 (P2006-139947A) | | 東京都港区南青山二丁目1番1号 |
| (43) 公開日 | 平成18年6月1日(2006.6.1) | (74) 代理人 | 100106002 |
| 審査請求日 | 平成18年11月28日(2006.11.28) | | 弁理士 正林 真之 |
| 前置審査 | | (72) 発明者 | 松尾 順二 |
| | | | 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会 |
| | | | 社本田技術研究所内 |
| | | (72) 発明者 | 福田 薫 |
| | | | 埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会 |
| | | | 社本田技術研究所内 |
| | | 審査官 | 原 賢一 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体高分子型燃料電池の電極構造体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

高分子電解質膜の両面に、当該高分子電解質膜に接する触媒層を備える電極を形成する固体高分子型燃料電池用の電極構造体の製造方法であって、

前記電極構造体を形成する工程は、

触媒担持粒子と、イオン伝導性物質と、結晶性炭素繊維とを含む触媒組成物を得る組成物製造工程と、

前記触媒組成物からなる触媒層を前記高分子電解質膜上の少なくとも一方に形成する触媒層形成工程と、を含み、

前記組成物製造工程に用いる前記触媒担持粒子は、溶媒中で当該触媒担持粒子を解砕した後に前記溶媒を乾燥させる前処理工程を経たものであり、

前記前処理工程前の前記触媒担持粒子は、当該触媒担持粒子の担体を熱処理して黒鉛化させた後に、触媒金属を担持させたものであり、

前記前処理工程は、前処理後の前記触媒担持粒子のメジアン径を0.35 μmから0.5 μmの範囲となるように行う工程である固体高分子型燃料電池の電極構造体の製造方法

【請求項2】

前記前処理工程は、前処理後の前記触媒担持粒子のメジアン径を0.4 μmから0.5 μmの範囲とし、前処理前後の触媒担持粒子のメジアン径の減少率を20～50%の範囲となるように行う請求項1記載の固体高分子型燃料電池の電極構造体の製造方法。

10

20

【請求項 3】

前記前処理工程は、前処理後の1～10 μmの触媒担持粒子の残存率が15～30%の範囲であり、前処理後の10 μm以上の触媒担持粒子の残存率が0%となるように行う請求項1又は2記載の固体高分子型燃料電池の電極構造体の製造方法。

【請求項 4】

前記前処理工程における前記溶媒として、水、又は、水とアルコールの混合溶液を用いる請求項1から3いずれか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】

前記前処理工程における前記乾燥は、常温から150 の温度条件下、真空又は不活性ガス中で、含溶媒率が1%以下となるように行う請求項1から4いずれか記載の固体高分子型燃料電池用電極の製造方法。

10

【請求項 6】

前記担体はカーボンブラックである請求項1から5いずれか記載の固体高分子型燃料電池の電極構造体の製造方法。

【請求項 7】

前記熱処理を1500～3200 の間で行う請求項1から6いずれか記載の固体高分子型燃料電池の電極構造体の製造方法。

【請求項 8】

前記熱処理前後における、前記触媒担持粒子のBET比表面積の減少率は、35%から90%である請求項1から7いずれか記載の固体高分子型燃料電池の電極構造体の製造方法。

20

【請求項 9】

前記熱処理後における、前記触媒担持粒子のX線回折測定における[002]面の平均格子面間隔は、0.338 nmから0.355 nmであり、2 / degreeで22から24の間に1つ以上のピークを有する請求項1から8いずれか記載の固体高分子型燃料電池の電極構造体の製造方法。

【請求項 10】

前記結晶性炭素繊維は、針状結晶である請求項1から9いずれか記載の固体高分子型燃料電池の電極構造体の製造方法。

【請求項 11】

30

高分子電解質膜の両面に、当該高分子電解質膜に接する触媒層を備える電極を形成してなる固体高分子型燃料電池用の電極構造体であって、

前記触媒層は、触媒担持粒子と、イオン伝導性物質と、結晶性炭素繊維とを含み、

前記触媒担持粒子は、溶媒中で当該触媒担持粒子を解砕した後に前記溶媒を乾燥させる前処理工程を経たものであり、

前記前処理工程前の前記触媒担持粒子は、当該触媒担持粒子の担体を熱処理して黒鉛化させた後に、触媒金属を担持させたものであり、

前記前処理工程は、前処理後の前記触媒担持粒子のメジアン径を0.35 μmから0.5 μmの範囲となるように行う工程である固体高分子型燃料電池の電極構造体。

【発明の詳細な説明】

40

【技術分野】

【0001】

本発明は、固体高分子型燃料電池の電極構造体の製造方法に関するものであって、特に黒鉛化触媒を用いた高出力の固体高分子型燃料電池の製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

燃料電池は、水素ガスを燃料ガスとし、水素と酸素の電気化学的な反応によりエネルギーを発生させるものである。燃料電池にはリン酸型燃料電池、熔融炭酸塩型燃料電池、固体電解質型燃料電池、固体高分子型燃料電池等様々な種類のものがあるが、このうち固体高分子型燃料電池は、常温から起動可能であり、小型で高出力の作動が可能のため、自動

50

車（二輪、四輪）やポータブル電源等の電力源として有望視されている。このような固体高分子型燃料電池を実際に使用する際は、燃料電池の基本単位である電極構造体をセパレータで挟んだものを単セルとし、これを数十個から数百個組み合わせてなるスタック（集合電池）として用いている。

【0003】

単セルの構成としては、拡散層と触媒層とを備えたアノード電極及びカソード電極と、これらに挟持された高分子電解質膜とからなる電極構造体（MEA）と、この電極構造体を挟持するセパレータとからなるものが一般的である。

【0004】

このうち触媒層は、触媒金属が担体に担持された触媒担持粒子を含んでいる。そして、この触媒層の耐久性を向上させる手段として、担体をあらかじめ高温熱処理をすることにより、触媒担体の耐久性を向上させることが開示されている。また、触媒担体としては通常、カーボンが使用されているが、カーボンに高温で熱処理を施し、黒鉛化させることによって触媒層の撥水性及び耐食性が向上することも開示されている（例えば、特許文献1～4参照）。

10

【0005】

しかしながら、カーボンを高温熱処理により黒鉛化した場合、その過程でカーボン粒子の焼結が起こり、直径が10 μ m以上の大きく、かつ、硬い凝集体が形成される。このような凝集体は、触媒化後電極構造体を形成する際に、高分子電解質膜を変形させて耐久性を低下させてしまったり、電極触媒層の厚さが不均一になり発電効率を低下させてしまったりする。

20

【特許文献1】特開2000-268828号公報

【特許文献2】特開2001-357857号公報

【特許文献3】特開2002-015745号公報

【特許文献4】特開2003-036859号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかし、上記の特許文献1から4には、触媒層において、黒鉛化処理したカーボンと、造孔剤である結晶性炭素繊維とを組み合わせることは開示されていない。このような組合せによって細孔容積を増加させ高い発電性能を得ようとする場合、黒鉛化処理したカーボンと結晶性炭素繊維との混合後に解砕処理を行うと、粗大粒子の解砕と同時に炭素繊維の解砕まで進行させてしまうため、所望する造孔効果が得られず結果として電極層の細孔容積が減少してしまうという問題がある。逆に分散時の粉砕力を弱くすることで上記細孔減少を抑制することは可能であるが、その場合、触媒粗大粒子の解砕が不十分となってしまう。

30

【0007】

上記の課題に鑑み、本発明は、黒鉛化（熱処理）カーボンを触媒担体とした燃料電池電極構造体において、触媒層の炭素の焼結による粗大粒がなく、かつ、触媒層の細孔容積が減少しない、固体高分子型燃料電池用の電極構造体の製造方法を提供することを目的とする。

40

【課題を解決するための手段】

【0008】

より具体的には本発明は以下のようなものを提供する。

【0009】

(1) 高分子電解質膜の両面に、当該高分子電解質膜に接する触媒層を備える電極を形成する固体高分子型燃料電池用の電極構造体の製造方法であって、前記電極構造体を形成する工程は、触媒担持粒子と、イオン伝導性物質と、結晶性炭素繊維とを含む触媒組成物を得る組成物製造工程と、前記触媒組成物からなる触媒層を前記高分子電解質膜上の少なくとも一方に形成する触媒層形成工程と、を含み、前記組成物製造工程に用いる前記触

50

媒担持粒子は、溶媒中で当該触媒担持粒子を解砕した後に前記溶媒を乾燥させる前処理工程を経たものである固体高分子型燃料電池の電極構造体の製造方法。

【0010】

(1)の発明によれば、前記電極構造体を形成する工程を、組成物製造工程と、触媒層形成工程と、からなるものとし、組成物製造工程に用いる触媒担持粒子に、解砕による前処理工程を施したことによって、触媒担持粒子の粒径を小さくすることができるため、電極を作成して電解質膜に転写する際に電解質膜を傷つけることがなくなる。また、触媒担持粒子の粒径が小さくなくても使用する触媒担持粒子の総量は変化しないことから、電極層形成時の細孔容積も減少しない。これにより、優れた発電性能及び耐久性を実現できる燃料電池を提供できる。

10

【0011】

また、触媒層に結晶性炭素繊維を添加することによって、熱処理により触媒担持粒子の表面積が減少しても電極層中の細孔容積を増加させることができる。さらに、結晶性炭素繊維を添加したことにより、電極抵抗が低下して発熱量が減少するため、カーボン等の触媒担体への過剰な熱エネルギーの付与が抑制され、酸化腐食反応の進行を抑制できる。

【0012】

なお、「触媒担持粒子」とは、触媒を担持した粒状物をいい、「イオン伝導性物質」とは、高分子電解質をいう。「結晶性炭素繊維」とは、結晶として完全性が高いウイスキー状の繊維を意味し、例えば、単結晶の真性ウイスキー、多結晶の非真性ウイスキーの他、カーボンナノチューブなども含む概念である。

20

【0013】

また本発明に係る燃料電池は、アノード電極及びカソード電極と、これらに挟持された高分子電解質膜とからなる電極構造体と、このそれぞれの電極構造体を挟持するセパレータと、を積層したものである。セパレータは、個々の電極構造体をアノード電極側又はカソード電極側から挟持するものであることが好ましいが、ひとつのセパレータがアノード電極と、隣接する電極構造体のカソード電極に対向する形状を採っていてもよい。

【0014】

(2) 前記前処理工程は、前記触媒担持粒子を所定の割合で所定の粒度となるように解砕する工程である(1)に記載の固体高分子型燃料電池の電極構造体の製造方法。

【0015】

(2)の発明によれば、触媒担持粒子を所定の粒度まで解砕したことによって、触媒担持粒子の粒径を、より小さくすることができる。これにより、より優れた発電性能及び耐久性を実現できる燃料電池を提供できる。

30

【0016】

(3) 前記前処理工程は、前処理後の前記触媒担持粒子のメジアン径を0.4 μmから0.5 μmの範囲とし、前処理前後の触媒担持粒子のメジアン径の減少率を20~50%の範囲となるように行う(1)又は(2)に記載の固体高分子型燃料電池の電極構造体の製造方法。

【0017】

(3)の発明によれば、前処理工程を、触媒担持粒子のメジアン径及びメジアン径の減少率を上記範囲となるようにしたことによって、電極の細孔を形成する際に、より高い発電性能が発現できるような所望の細孔分布・容積を得ることができる。また、電解膜と電極層を結合する際、電極膜にダメージを与えることなく整粒できる。ここで「メジアン径」とは、砥粒の累積が50%に相当する粒子径をいう。

40

【0018】

(4) 前記前処理工程は、前処理後の1~10 μmの触媒担持粒子の残存率が15~30%の範囲であり、前処理後の10 μm以上の触媒担持粒子の残存率が0%となるように行う(1)から(3)いずれか記載の固体高分子型燃料電池の電極構造体の製造方法。

【0019】

(4)の発明によれば、前処理工程を、前処理後の1~10 μmの触媒担持粒子の残存

50

率が15～30%の範囲であり、前処理後の10 μ m以上の触媒担持粒子の残存率が0%となるように行う工程としたことによって電解膜と電極層を接合する際に、膜に対してダメージを与えない範囲で触媒担持粒子の整粒をすることができる。

【0020】

(5) 前記前処理工程における前記溶媒として、水、又は、水とアルコールの混合溶液を用いる(1)から(4)いずれか記載の固体高分子型燃料電池用電極の製造方法。

【0021】

(5)の発明によれば、溶媒として、水、又は、水とアルコールの混合溶液を用いたことによって、前処理工程において触媒担持粒子を解砕する際に、溶媒と触媒金属の反応により、担体が燃焼してしまうことを防ぐことが可能となる。これによって、触媒金属の劣化を抑制することができる。

10

【0022】

(6) 前記前処理工程における前記乾燥は、常温から150の温度条件下、真空又は不活性ガス中で、含溶媒率が1%以下となるように行う(1)から(5)いずれか記載の固体高分子型燃料電池用電極の製造方法。

【0023】

(6)の発明によれば、乾燥温度を150としたことによって、乾燥時に触媒金属の酸化反応による燃焼を抑制することができる。また、含溶媒率を1%以下としたことによって、電極ペーストを作成する際に、触媒担持粒子の含水による秤量誤差をなくすることができる。

20

【0024】

(7) 前記前処理工程前の前記触媒担持粒子は、当該触媒担持粒子の担体を熱処理して黒鉛化させた後に、触媒金属を担持させたものである(1)から(6)いずれかに記載の固体高分子型燃料電池の電極構造体の製造方法。

【0025】

(7)の発明によれば、前処理工程前の前記触媒担持粒子を、触媒担持粒子の担体を熱処理して黒鉛化させた後に、触媒金属を担持させたものとしたことによって、高温の熱処理により触媒金属が溶融し担体に付着することを防ぐことが可能となる。これによって、触媒担持粒子の比表面積が大きい状態で保つことが可能となり、優れた発電性能及び耐久性を有する燃料電池を提供することができる。

30

【0026】

(8) 前記担体はカーボンブラックである(7)に記載の固体高分子型燃料電池の電極構造体の製造方法。

【0027】

(8)の発明によれば、担体を、カーボンブラックとしたことによって、触媒担持粒子の比表面積をより大きくすることが可能となる。これによって、より優れた発電性能及び耐久性を有する燃料電池を提供することができる。

【0028】

(9) 前記熱処理を1500～3200の間で行う(7)又は(8)記載の固体高分子型燃料電池の電極構造体の製造方法。

40

【0029】

(9)の発明によれば、カーボンブラックの黒鉛化開始温度は約2500前後であるため、熱処理温度を1500から3000としたことによって、カーบอนを完全に黒鉛化させることなく、熱処理を進行させることが可能となる。

【0030】

(10) 前記熱処理前後における、前記触媒担持粒子のBET比表面積の減少率は、35%から90%である(7)から(9)いずれか記載の固体高分子型燃料電池の電極構造体の製造方法。

【0031】

(10)の発明によれば、熱処理によるカーボンブラックの比表面積の減少率を、35

50

%から90%としたことにより、発生するガスや水をより効率良く排出することが可能となる。これによって、より優れた発電性能及び耐久性を有する燃料電池を提供することができる。

【0032】

(11) 前記熱処理後における、前記触媒担持粒子のX線回折測定における[002]面の平均格子面間隔は、0.338nmから0.355nmであり、2 / degreeで22から24の間に1つ以上のピークを有する(7)から(10)いずれか記載の固体高分子型燃料電池の電極構造体の製造方法。

【0033】

(11)の発明によれば、X線回折測定における測定結果を上記の範囲とすることで、上記(10)の発明の比表面積の減少率を得ることができ、その結果、高い発電性能及び耐久性を得ることができる。なお、完全な黒鉛の場合、[002]面の平均格子面間隔は0.335nmである。

【0034】

(12) 前記結晶性炭素繊維は、針状結晶である(1)から(11)いずれか記載の固体高分子型燃料電池の電極構造体の製造方法。

【0035】

(12)の発明によれば、結晶性炭素繊維を針状結晶としたことによって、触媒層中の細孔分布や細孔容積を容易に調整することが可能となる。

【0036】

(13) 高分子電解質膜の両面に、当該高分子電解質膜に接する触媒層を備える電極を形成してなる燃料電池用の電極構造体であって、前記触媒層は、触媒担持粒子と、イオン伝導性物質と、結晶性炭素繊維とを含み、前記触媒担持粒子は、溶媒中で当該触媒担持粒子を解砕した後に前記溶媒を乾燥させたものである固体高分子型燃料電池の電極構造体。

【発明の効果】

【0037】

本発明に係る固体高分子型燃料電池の電極構造体の製造方法によれば、電極構造体を形成する工程を、組成物製造工程と、触媒層形成工程と、からなるものとし、組成物製造工程に用いる触媒担持粒子に、解砕による前処理工程を施したことによって、熱処理により凝集した触媒担持粒子をペーストに使用することがなくなる。また、結晶性炭素繊維を添加することによって、熱処理により触媒担持粒子の表面積が減少しても電極層中の細孔容積を増加させることができる。これによって、電極触媒層の撥水性及び耐食性が向上し、固体高分子型燃料電池の発電性能が向上する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0038】

以下、本発明の実施形態について、図面を参照しながら説明する。

【0039】

〔全体構成〕

図1に、本実施形態に係る固体高分子型燃料電池の基本構成単位である電極構造体10の断面図を示す。図1に示すように、電極構造体10は、アノード電極30と、カソード電極40と、これらの電極に挟持された高分子電解質膜20と、を備えている。アノード電極30は、高分子電解質膜20に接する触媒層31と、この触媒層31に接するガス拡散層32とから形成されている。また、カソード電極40は、高分子電解質膜20に接する触媒層41と、この触媒層41に接するガス拡散層42とから形成されている。

【0040】

〔電極構造体の製造方法〕

本実施形態に係る電極構造体10の製造方法は、触媒担持粒子に前処理を施す前処理工程と、結晶性炭素繊維とイオン伝導物質を添加して触媒組成物を製造する組成物製造工程と、触媒層を形成する触媒層形成工程と、からなる。以下、その製造方法に沿って説明す

10

20

30

40

50

る。

【0041】

[前処理工程]

まず、担体（本実施形態においては、カーボンブラック）に所定温度で熱処理を施し、黒鉛化させる。次に、このカーボンブラックを、水やアルコール等、解砕時に触媒金属と反応が発生しないような溶媒中で解砕する。解砕は、カーボンブラックのメジアン径が、 $0.4\ \mu\text{m}$ から $0.5\ \mu\text{m}$ の範囲になるまで行う。なお、解砕後の解砕カーボンブラック中の粒子径が $1\sim 10\ \mu\text{m}$ である粒子の残存率は $15\sim 30\%$ の範囲であり、 $10\ \mu\text{m}$ 以上の粒子の残存率は 0% であることが好ましい。次いで、解砕後カーボンブラックを、常温 ~ 150 の間で、真空又は不活性ガス中で溶媒含有率が 1% 以下となるまで乾燥させる。なお、触媒金属は、始めからカーボンに担持されていてもよい。

10

【0042】

<触媒担持粒子の担体>

本実施形態では担体にカーボンブラックを用いている。炭素の黒鉛化開始温度は約 2500 前後であるため、熱処理温度が 2500 未満であると、結晶化が進行しないので好ましくなく、 3000 を超えると、結晶化が進みすぎ、比表面積の減少に伴う細孔容積の減少が起こるので好ましくない。

【0043】

また、担体のメジアン径は、 $0.4\sim 0.5\ \mu\text{m}$ の範囲（レーザー回折粒度分布測定）であり、解砕処理前後でのメジアン径減少率が $20\sim 50\%$ の範囲である。また、担体の $1\sim 10\ \mu\text{m}$ の触媒粒子残存率が $15\sim 30\%$ の範囲であり、さらに $10\ \mu\text{m}$ の触媒粒子残存率が 0% である。

20

【0044】

また、担体は、熱処理前の比表面積が $300\ \text{m}^2/\text{g}$ 以上 $1600\ \text{m}^2/\text{g}$ 以下であり、熱処理後の比表面積が $160\ \text{m}^2/\text{g}$ 以下であり、かつ、熱処理前後の比表面積の減少率が 80% 以上であることが好ましい。なお、比表面積の測定は、従来公知のBET多点法又は1点法によって測定できる。

【0045】

また、熱処理後の担体の[002]面間隔は $0.338\sim 0.355\ \text{nm}$ であり、 $2/\text{degree}$ が $22\sim 24$ の間に一つ又は二つの結晶化ピークが存在する。

30

【0046】

[組成物製造工程]

前処理工程を経た解砕カーボンブラックに、触媒金属粉末、結晶性炭素繊維及びイオン伝導物質を混合して触媒ペーストを得る。

【0047】

<触媒担持粒子の触媒金属>

触媒金属は貴金属であれば特に限定されず、従来公知の金、白金、白金合金などが使用可能であるが、白金又は白金合金が好ましい。白金合金としては、白金-ルテニウム(Pt-Ru)合金などが好ましく例示できる。

【0048】

触媒担持粒子の全質量に対する前記貴金属の担持率は $40\sim 60$ 質量%であることがこのましい。また、当該担持後の白金又は白金合金の粒子サイズが $2\ \text{nm}$ 以上 $5\ \text{nm}$ 以下であり、比表面積が $75\sim 100\ \text{m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。更に、X線回折測定における $2/\text{degree}$ で $24\sim 28$ の間に一つ又は二つの結晶化ピークを有することがより好ましい。更に、白金又は白金合金を担持した際の金属表面積が $40\sim 120\ \text{m}^2/\text{g}\cdot\text{metal}$ であることが好ましい。

40

【0049】

触媒担持粒子の製造方法としては、例えば、白金の塩として塩化白金酸の水溶液（アルコール等の溶媒を含んでもよい）中に、解砕カーボンブラックを分散させる。ここで、触媒金属として白金合金を使用する場合は、上記液中に白金と合金化させる金属を含む化合

50

物を溶解又は分散させておく。次に、所定の温度で加熱攪拌を行い、白金を含む化合物又は白金と上記金属を含む化合物をカーボン粉末に吸着させる。必要に応じて、溶液中のpHをアルカリ側に調整し、カーボン粉末に吸着させる化合物を水酸化物としてもよい。さらにろ過、洗浄、乾燥を適宜行った後、水素ガス等により還元処理を施し、次いでヘリウム、アルゴン、窒素等の不活性ガス雰囲気下で熱処理を行うことにより担持触媒が得られる。

【0050】

<結晶性炭素繊維>

結晶性炭素繊維としては、いわゆるウイスキー繊維に代表される、結晶性を有する針状炭素繊維が好ましく用いられる。このような繊維としては、具体的には、下記の表1に示す物性を有するものが例示できる。なお、このような結晶性炭素繊維は市販品（例えば、昭和電工社製、商品名：V G C F）を用いてもよい。

【0051】

【表 1】

| 項目 | 範囲 | 単位 |
|----------|--------------|------------------------|
| [002]面間隔 | $0.345 \geq$ | nm |
| 繊維径 | 0.1~0.5 | μm |
| 繊維長 | 10~40 | μm |
| 嵩密度 | 0.02~0.10 | g/cm^3 |
| 真密度 | 1.8 以上 | m^2/g |
| 比表面積 | 5~20 | m^2/g |
| 比抵抗 | $0.025 \geq$ | Ωcm |
| 吸湿性 | 0.5 > | % |
| 揮発分 | 0.3 > | % |
| 灰分 | 0.05 > | % |
| pH | 7 | — |
| 酸化開始温度 | >550 | $^{\circ}\text{C}$ |

【0052】

この結晶性炭素繊維は、触媒担持粒子に対して20~60重量%の割合で混合することが好ましい。これによって、触媒層41中に適度の細孔が形成される。20質量%未満では、細孔の形成が不十分であり、反応により生じる水を触媒層から効果的に排出できないので好ましくない。

【0054】

<イオン伝導性物質>

イオン伝導性物質は、高分子電解質により形成され、高分子電解質膜20と同様の高分子電解質を用いることが好ましい。高分子電解質としては、具体的には、高分子骨格の少なくとも一部がフッ素化されたフッ素系高分子体、又は、高分子骨格にフッ素を含まない

炭化水素系高分子体であって、イオン交換基を備えたものであることが好ましい。イオン交換基の種類は特に限定されず、用途に応じて任意に選択できる。例えば、スルホン酸、カルボン酸、ホスホン酸等のイオン交換基のうち少なくとも一種を備えた高分子電解質を用いることができる。

【 0 0 5 5 】

高分子骨格の少なくとも一部がフッ素化されたフッ素系高分子体であって、イオン交換基を備えた高分子電解質としては、具体的には、ナフィオン（登録商標）等のパーフルオロカーボンスルホン酸系ポリマー、パーフルオロカーボンホスホン酸系ポリマー、トリフルオロスチレンスルホン酸系ポリマー、エチレンテトラフルオロエチレン - g - スチレンスルホン酸系ポリマー等が挙げられる。これらのうち、ナフィオンが好ましく用いられる。

10

【 0 0 5 6 】

高分子骨格にフッ素を含まない炭化水素系高分子体であって、イオン交換基を備えた高分子電解質としては、具体的には、ポリスルホン酸、ポリアリールエーテルケトンスルホン酸、ポリベンズイミダゾールアルキルスルホン酸、ポリベンズイミダゾールアルキルホスホン酸等が挙げられる。

【 0 0 5 7 】

[触媒層形成工程]

本発明に係る触媒層 4 1 は、上記の工程によって得られた触媒ペーストをテフロンシート等に塗布して得られる。これにより、カソード電極シートが得られる。次いで、よく乾燥させたカソード電極シートで高分子電解質膜 2 0 を挟持し、デカル法（転写法）で転写させて、触媒層と高分子電解質膜 2 0 との接合体（CCM）を得る。最後に、別途、カーボンペーパー上にポリテトラフルオロエチレン等とカーボンブラックとを溶媒中で混合したペーストを塗布、乾燥して作成した一对のガス拡散層シートで CCM を挟持した後、130 ~ 160 のホットプレスで一体化することにより、電極構造体（MEA）が得られる。

20

【 0 0 5 8 】

また、本発明に係る高分子電解質膜 2 0 は、高分子電解質から形成されている。具体的には、イオン伝導性物質と同一の物質で構成されていることが好ましい。

【 0 0 5 9 】

なお、カソード電極の触媒層 4 1 とガス拡散層 4 2 との間には、水保持層が配置されていることが好ましい。この水保持層を設けることにより、低加湿条件下における水保持性を高めることができ、出力変動による発電性能の変動を低減することができる。水保持層の具体例としては、例えば、イオン伝導性物質、カーボンブラック、及び、結晶性炭素繊維等から形成された水保持層が挙げられる。

30

【 0 0 6 0 】

[アノード電極側の構造]

[アノード電極の触媒層]

アノード電極の触媒層 3 1 は、従来の一般的な触媒層と同様の構成でよく、イオン伝導性物質と、カーボン等の担体に白金等の金属を担持させた触媒を含有する。なお、イオン伝導性物質は、高分子電解質により形成され、高分子電解質膜 2 0 やカソード電極の触媒層 4 1 で用いられるものと同様の高分子電解質を用いることが好ましい。触媒としては、カーボンに白金を担持させたものの他、カーボンに白金とルテニウムの合金を担持させた Pt - Ru 触媒等を用いることができる。

40

【 0 0 6 1 】

なお、アノード電極の触媒層 3 1 とガス拡散層 3 2 との間には、水分解層が配置されていることが好ましい。この水分解層は、出力変動により燃料欠乏が生じた場合に、水の電気分解を優先的に効率良く行う層である。このため、燃料欠乏時において、アノード電極の触媒層 3 1 中での水の電気分解を回避でき、優れた耐久性を有する電極構造体を得られる。水分解層の具体例としては、例えば、イオン伝導性物質、貴金属合金触媒、及び、結

50

晶性炭素繊維から形成された水分解層が挙げられる。

【 0 0 6 2 】

[ガス拡散層]

アノード電極側のガス拡散層 3 2 及びカソード電極側のガス拡散層 4 2 は、従来の一般的なガス拡散層と同様の構成であってよく、アノード電極側とカソード電極側とは、全く同様の構成であってよい。アノード電極側であれば、燃料の水素ガスが触媒層 3 1 に均等に到達できるように、カソード電極側であれば、酸素ガスを含有する空気が触媒層 4 1 に均等に到達できるようなものであることが好ましい。具体的には、アノード電極側のガス拡散層 3 2 は、触媒層 3 1 に接するカーボン・テフロン層 3 3 と、このカーボン・テフロン層 3 3 に接するカーボンペーパー層 3 4 から形成されている。また、カソード電極側のガス拡散層 4 2 は、触媒層 4 1 に接するカーボン・テフロン層 4 3 と、このカーボン・テフロン層 4 3 に接するカーボンペーパー層 4 4 から形成されている。

10

【 0 0 6 3 】

カーボンペーパー層 3 4、4 4 は、集電材料の多孔質の支持層であり、従来公知のカーボンペーパーを用いることができる。なお、表面に撥水処理が施されているカーボンペーパーを用いてもよい。カーボン・テフロン層 3 3、4 3 は、テフロン（登録商標）等の粒状の撥水性樹脂と、カーボン粒子とを含有する層である。

【 0 0 6 4 】

ガス拡散層 3 2、4 2 は上記の構成には限定されず、アノード電極側のガス拡散層 3 2 は、燃料の水素ガスが触媒層 3 1 に均等に到達できるような構成であればよい。カソード電極側のガス拡散層 4 2 は、酸素ガスを含有する空気が触媒層 4 1 に均等に到達できる構成であればよい。また、アノード電極側とカソード電極側のガス拡散層は異なる構成でもよく、同一の構成でもよい。

20

【 実施例 】

【 0 0 6 5 】

[実施例 1 : 試料 1 の製造]

< カソード電極の作成 >

カーボンブラックと白金の質量比を 1 : 1 としたカーボンブラック（商品名：ケッチェンブラック EC、Cabot 社製）を、2800 の熱処理により黒鉛化させ、 d_{002} が 0.344 nm である粉末を得た後、この黒鉛化担体触媒を、触媒粉末と水の質量比率が 1 : 1 となるように調整した後、ビーズミルを用いて 2 分間解砕した。

30

【 0 0 6 6 】

その後、この解砕物と、20% ナフィオン溶液（商品名：DE2020、DuPont 社製）35 g と、針状炭素繊維（商品名：VGC F、昭和電工製）1.7 g と、を 3 次元振動攪拌装置で混合し、カソード電極ペーストを作成した。このカソード触媒ペーストをテフロン（FEP）シート上に白金を 0.5 mg/cm^2 となるように塗布、乾燥させ電極シート A とした。

【 0 0 6 7 】

< アノード電極の作成 >

イオン導電性ポリマー（デュボン社製 Nafion SE2021）40 g、カーボンブラック粉末（Cabot 社製 ケッチェンブラック）1 g に触媒粉末 Pt-Ru 合金粉末 10 g を純水と 1-プロパノールとに混合し、アノード触媒ペーストを作成した。このアノード触媒ペーストを FEP シート上に触媒金属量として 0.15 mg/cm^2 となるように塗布、乾燥させ電極シート B とした。上述の電極シート A と電極シート B との間に高分子電解質膜を挟みデカール法（転写法）を用いて転写させ、触媒層との接合体（CCM）を作成した。

40

【 0 0 6 8 】

< カソードガス拡散層の作成 >

カーボンペーパー（東レ社製 TGP-H-060）にテフロンディスパーション（三井デュボンケミカル社 FEP120J）で撥水化処理を行い、次いでカーボンブラック

50

(Cabot社製 バルカンVC72R) 12gとフルオン170J(旭CIC社製) 18gとをエチレングリコールに混合した下地層ペースト1をこの上に塗布、乾燥させた。さらに、カーボンブラック(ライオン社製 ケッチェンブラックEC) 5gと高分子電解質(Dupont社製 DE2020) 35gと気相成長性炭素繊維(昭和電工社製 VGCF) 2.5gとをN-メチルピロリドン(NMP) 150gで混合した下地層ペースト2を塗布、乾燥させることによりガス拡散層シートAを作成した。

【0069】

<アノードガス拡散層の作成>

カーボンペーパー(東レ社製 TGP-H-060)にテフロンディスパーション(三井デュポンケミカル社製 FEP120J)で撥水化処理を行い、カーボンブラック(Cabot社製 バルカンVC72R) 12gとフルオン170J(旭CIC社製) 18gとをエチレングリコールに混合した下地層ペースト1をこの上に塗布、乾燥させた。さらに、カーボンブラック(ライオン社製 ケッチェンブラックEC) 5gと高分子電解質(Dupont社製 DE2020) 35gと気相成長性炭素繊維(昭和電工社製 VGCF) 2.5gとをN-メチルピロリドン(NMP) 150gで混合した下地層ペースト2を塗布、乾燥させることによりガス拡散層シートBを作成した。

10

【0070】

<電極構造体MEAの作成>

上記ガス拡散層シートA及びガス拡散層シートBで膜と触媒層との接合体(CCM)を挟み込み、140℃で圧力30kg/cm²にてデカル法により、電解膜に転写し、膜-電極複合体(MEA)を作製した。

20

【0071】

[実施例2: 試料2の製造]

ビーズミルを用いた解砕時間を8分にした以外は、実施例1と同様の方法でMEAを作製した。

【0072】

[比較例3: 試料3の製造]

ビーズミルを用いた解砕時間を0.5分にした以外は、実施例1と同様の方法でMEAを作製した。

【0073】

[比較例1: 比較試料1の製造]

<カソード電極の作成>

カーボンブラックと白金の質量比を1:1としたカーボンブラック(商品名:ケッチェンブラックEC、Cabot社製)を、2800℃の熱処理により黒鉛化させ、 d_{002} が0.344nmである粉末を得た後、この黒鉛化担体触媒を、触媒粉末と水の質量比率が1:1となるように調整した。なお、ビーズミルでの解砕は行わなかった。

30

【0074】

その後、この解砕物と、20%ナフィオン溶液(商品名:DE2020、Dupont社製) 35gと、針状炭素繊維(商品名:VGCF、昭和電工製) 1.7gと、をボールミルで10分間混合し、カソード電極ペーストを作成した。このカソード触媒ペーストをテフロン(FEP)シート上に白金を0.5mg/cm²となるように塗布、乾燥させ電極シートCとした。

40

【0075】

アノード電極及びガス拡散層等は実施例1と同様の方法で作成した。

【0076】

[比較例2: 比較試料2の製造]

ボールミルでの混合時間を120minとした以外は比較例1と同様の方法でMEAを作製した。

【0077】

次に、以上の実施例1及び2、比較例1~3の電極構造体の物性について検討した。な

50

お、評価は、製造した電極構造体を一對のセパレータで挟持し、単セルとして行った。

表2は、上記黒鉛化担体触媒のレーザー回折粒度分布測定での解砕後のメジアン径、1 μm 以上10 μm 未満の粒子残存率、及び10 μm 以上の粗大粒子の残存率を示した表である。端子電圧は、セル温度70、ガス利用率50%、相対湿度70%圧力100Kpaの条件で測定した。

【0078】

【表2】

| | 解砕処理 | 触媒粉末の粒度分布 | | | 1A/cm ² 時の端子電圧 | 発電耐久到達時間 |
|------|------|-------------------------|--|----------------------------|---------------------------|----------|
| | | メジアン径 (μm) | 1 μm ~10 μm 粒子残存率(%) | 10 μm 超粒子残存率(%) | 初期性能 | H |
| 実施例1 | 有り | 0.45 | 27 | 0 | 0.665 | 2000 |
| 実施例2 | 有り | 0.35 | 12 | 0 | 0.48 | 1600 |
| 比較例3 | 有り | 0.69 | 40 | 5 | 0.662 | 800 |
| 比較例1 | 無し | 0.72 | 45 | 10 | 0.664 | 500 |
| 比較例2 | 無し | 0.72 | 45 | 10 | 0.51 | 440 |

10

【図面の簡単な説明】

【0079】

【図1】本発明に係る固体高分子型燃料電池を構成する単セルの断面図である。

【符号の説明】

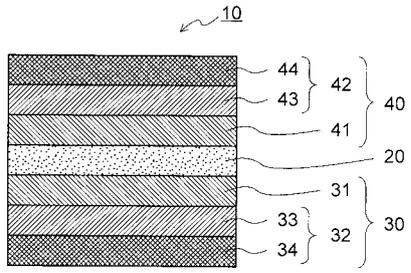
【0080】

- 10 電極構造体
- 20 高分子電解質膜
- 30 アノード電極
- 31 触媒層
- 32 ガス拡散層
- 33 カーボン・テフロン層
- 34 カーボンペーパー層
- 40 カソード電極
- 41 触媒層
- 42 ガス拡散層
- 43 カーボン・テフロン層
- 44 カーボンペーパー層

20

30

【図 1】



フロントページの続き

(56)参考文献 国際公開第01/092151(WO, A1)
特表2004-507341(JP, A)
国際公開第01/099216(WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/86 - 4/96, 8/02, 8/10