

(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2018-110052
(P2018-110052A)

(43) 公開日 平成30年7月12日(2018.7.12)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/86 (2006.01)	HO 1 M 4/86 M	5H018
HO 1 M 8/10 (2016.01)	HO 1 M 8/10	5H026
HO 1 M 4/88 (2006.01)	HO 1 M 4/88 K	
	HO 1 M 4/86 B	

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2016-256314 (P2016-256314)
(22) 出願日 平成28年12月28日 (2016.12.28)

(71) 出願人 000003193
凸版印刷株式会社
東京都台東区台東1丁目5番1号
(74) 代理人 100105854
弁理士 廣瀬 一
(74) 代理人 100116012
弁理士 宮坂 徹
(72) 発明者 盛岡 弘幸
東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内
Fターム(参考) 5H018 AA06 BB06 BB08 BB12 DD10
EE05 EE17
5H026 AA06

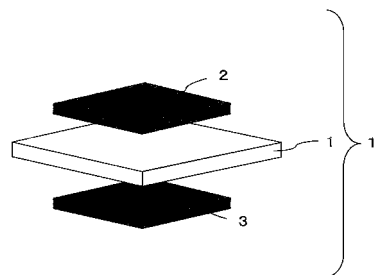
(54) 【発明の名称】 燃料電池用電極触媒層およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】電極反応で生成した水の除去を阻害せずに低加湿条件下での保水性が改善され、低加湿条件下でも高い発電性能を示す燃料電池用電極触媒層であって、低コストで製造できるものを提供する。

【解決手段】燃料電池用電極触媒層1は、触媒が担持された担体からなる触媒担持粒子と、カーボン粒子と、イオン交換容量が異なる第一の高分子電解質および第二の高分子電解質と、を含む。第一の高分子電解質のイオン交換容量は第二の高分子電解質のイオン交換容量より大きい。第一の高分子電解質は触媒担持粒子に近い位置に存在し、第二の高分子電解質は触媒担持粒子から離れた位置に存在する。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

触媒が担持された担体からなる触媒担持粒子と、カーボン粒子と、イオン交換容量が異なる第一の高分子電解質および第二の高分子電解質と、を含み、

前記第一の高分子電解質のイオン交換容量は前記第二の高分子電解質のイオン交換容量より大きく、

前記第一の高分子電解質は前記触媒担持粒子に近い位置に存在し、前記第二の高分子電解質は前記触媒担持粒子から離れた位置に存在する燃料電池用電極触媒層。

【請求項 2】

前記第一の高分子電解質のイオン交換容量は 0.9 meq/g 以上 3.0 meq/g 以下であり、前記第二の高分子電解質のイオン交換容量は 0.8 meq/g 以上 2.8 meq/g 以下である請求項 1 記載の燃料電池用電極触媒層。

10

【請求項 3】

触媒が担持された担体からなる触媒担持粒子、カーボン粒子、高分子電解質、および溶媒を含む触媒インクを製造する第一工程と、前記触媒インクを基材上に塗布して前記溶媒を乾燥させることで電極触媒層を形成する第二工程と、を含み、

前記高分子電解質として、イオン交換容量が異なる第一の高分子電解質および第二の高分子電解質を用い、前記第一の高分子電解質のイオン交換容量は前記第二の高分子電解質のイオン交換容量より大きく、

20

前記第一工程は、

前記第一の高分子電解質を含む第一の高分子電解質溶液と前記触媒担持粒子とを前記溶媒中で混合し、前記触媒担持粒子を分散させる処理を経て第一のインクを作製する工程と、

前記第二の高分子電解質を含む第二の高分子電解質溶液と前記カーボン粒子とを前記溶媒中で混合し、前記カーボン粒子を分散させる処理を経て第二のインクを作製する工程と、

前記第一のインクと前記第二のインクを混合し、前記触媒担持粒子および前記カーボン粒子を分散させる工程と、

を有する燃料電池用電極触媒層の製造方法。

【発明の詳細な説明】

30

【技術分野】**【0001】**

本発明は、燃料電池用電極触媒層とその製造方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

燃料電池は、水素を含有する燃料ガスと酸素を含む酸化剤ガスとを用いて、触媒を含む電極で水の電気分解の逆反応を起こさせ、熱と同時に電気を生み出す発電システムである。この発電システムは、従来の発電方式と比較して高効率で低環境負荷、低騒音などの特徴を有し、将来のクリーンなエネルギー源として注目されている。用いるイオン伝導体の種類によってタイプがいくつかあり、プロトン伝導性高分子膜を用いた電池は、固体高分子形燃料電池と呼ばれる。

40

【0003】

燃料電池の中でも固体高分子形燃料電池は、室温付近で使用可能なことから、車載用電源や家庭据置用電源などへの使用が有望視されており、近年、様々な研究開発が行われている。固体高分子形燃料電池は、高分子電解質膜の両面に一对の電極触媒層を配置させた膜電極接合体 (Membrane Electrode Assembly: 以下、MEA と称することがある) を、一对のセパレータ板で挟持した電池である。

一方のセパレータ板には、電極の一方に水素を含有する燃料ガスを供給するためのガス流路が形成されており、他方のセパレータ板には、電極の他方に酸素を含む酸化剤ガスを供給するためのガス流路が形成されている。

50

ここで、燃料ガスが供給される上述した他方の電極を燃料極、酸化剤ガスが供給される上述した一方の電極を空気極とする。これらの電極は、高分子電解質と白金系の貴金属などの触媒を担持したカーボン粒子とを積層してなる電極触媒層、及びガス通気性と電子伝導性とを兼ね備えたガス拡散層を備えている。また、これらの電極は、ガス拡散層がセパレータと対向するように配置されている。

【0004】

電極触媒層に対しては、燃料電池の出力密度を向上させるため、ガス拡散性を高める取り組みがなされてきた。電極触媒層中の細孔は、セパレータ板からガス拡散層を通じた先に位置し、複数の物質を輸送する通路の役割を果たす。燃料極は、酸化還元反応の場である三相界面に燃料ガスを円滑に供給するだけでなく、生成したプロトンが高い分子電解質膜内で円滑に伝導させるための水を供給する機能を果たす。空気極は、酸化剤ガスの供給と共に、電極反応で生成した水を円滑に除去する機能を果たす。

固体高分子形燃料電池では、燃料極及び空気極における物質輸送の妨げにより発電反応が停止する、いわゆる「フラディング」と呼ばれる現象を防止するため、これまで排水性を高める構成が検討されてきた（例えば、特許文献1、特許文献2、特許文献3、特許文献4参照）。

【0005】

また、固体高分子形燃料電池の実用化に向けての課題は、出力密度や耐久性の向上などが挙げられるが、最大の課題は低コスト化（コスト削減）である。

この低コスト化の手段の一つに、加湿器の削減が挙げられる。膜電極接合体の中心に位置する高分子電解質膜には、パーフルオロスルホン酸膜や炭化水素系膜が広く用いられている。そして、優れたプロトン伝導性を得るためには飽和水蒸気圧雰囲気に近い水分管理が必要とされており、現在、加湿器によって外部から水分供給を行っている。そこで、低消費電力やシステムの簡略化のために、加湿器を必要としないような、低加湿条件下であっても、十分なプロトン伝導性を示す高分子電解質膜の開発が進められている。

【0006】

しかしながら、排水性を高めた電極触媒層では、低加湿条件下において高分子電解質がドライアップするため、電極触媒層構造の最適化を行い、保水性を向上させる必要がある。これまで、低加湿条件下における燃料電池の保水性を向上させるため、例えば、電極触媒層とガス拡散層の間に、湿度調整フィルムを挟み込む方法が考案されている。

【0007】

例えば、特許文献5には、導電性炭素質粉末とポリテトラフルオロエチレンから構成された湿度調整フィルムが、湿度調節機能を示してドライアップを防止する方法が記載されている。

特許文献6には、高分子電解質膜と接する触媒電極層の表面に溝を設ける方法が記載されている。この方法では、触媒電極層の表面に0.1～0.3mmの幅を有する溝を形成することで、低加湿条件下における発電性能の低下を抑制している。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】特開2006-120506号公報

【特許文献2】特開2006-332041号公報

【特許文献3】特開2007-87651号公報

【特許文献4】特開2007-80726号公報

【特許文献5】特開2006-252948号公報

【特許文献6】特開2007-141588号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

特許文献5および6に記載された方法によれば、電極触媒層の排水性を高める（電極反

10

20

30

40

50

応で生成した水の除去を阻害しない)と同時に、電極触媒層の低加湿条件下での保水性を改善することが期待できる。しかし、これらの方法で得られた電極触媒層を用いた燃料電池には、低加湿条件下での発電性能の点で改善の余地がある。また、これらの方法は煩雑であり、電極触媒層の製造コストが高いという問題点もある。

本発明の課題は、電極反応で生成した水の除去を阻害せずに、低加湿条件下での保水性が改善され、低加湿条件下でも高い発電性能を示す燃料電池用電極触媒層であって、低コストで製造できるものを提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明の第一態様は、下記の構成(1)(2)を有する燃料電池用電極触媒層である。

(1)触媒が担持された担体からなる触媒担持粒子と、カーボン粒子と、イオン交換容量が異なる第一の高分子電解質および第二の高分子電解質と、を含む。第一の高分子電解質のイオン交換容量は第二の高分子電解質のイオン交換容量より大きい。

(2)第一の高分子電解質は触媒担持粒子に近い位置に存在し、第二の高分子電解質は触媒担持粒子から離れた位置に存在する。

【0011】

本発明の第二態様は、下記の構成(10)～(30)を有する燃料電池用電極触媒層の製造方法である。

(10)触媒が担持された担体からなる触媒担持粒子、カーボン粒子、高分子電解質、および溶媒を含む触媒インクを製造する第一工程と、触媒インクを基材上に塗布して溶媒を乾燥させることで電極触媒層を形成する第二工程と、を含む。

(20)高分子電解質として、イオン交換容量が異なる第一の高分子電解質および第二の高分子電解質を用い、第一の高分子電解質のイオン交換容量は第二の高分子電解質のイオン交換容量より大きい。

(30)第一工程は、(31)第一の高分子電解質を含む第一の高分子電解質溶液と触媒担持粒子とを溶媒中で混合し、触媒担持粒子を分散させる処理を経て第一のインクを作製する工程と、(32)第二の高分子電解質を含む第二の高分子電解質溶液とカーボン粒子とを溶媒中で混合し、カーボン粒子を分散させる処理を経て第二のインクを作製する工程と、(33)第一のインクと第二のインクを混合し、触媒担持粒子およびカーボン粒子を分散させる工程と、を有する。

【発明の効果】

【0012】

本発明の第一態様によれば、電極反応で生成した水の除去を阻害せずに、低加湿条件下での保水性が改善され、低加湿条件下でも高い発電性能を示す燃料電池用電極触媒層が提供される。本発明の第二態様によれば、第一態様の燃料電池用電極触媒層が低コストで製造できる。

【図面の簡単な説明】

【0013】

【図1】本発明の実施形態の電極触媒層を有する膜電極接合体を模式的に示す分解斜視図である。

【図2】図1の膜電極接合体を備えた固体高分子形燃料電池の構造を模式的に示す分解斜視図である。

【発明を実施するための形態】

【0014】

<実施形態>

以下に、本発明の実施形態について添付図面を参照して説明する。なお、本発明は、以下に記載の実施形態に限定されるものではなく、当業者の知識に基づいて設計の変更等の変形を加えることも可能であり、そのような変形が加えられた実施の形態も本発明の範囲に含まれるものである。

【0015】

〔膜電極接合体〕

まず、図1を用いて、本発明の実施形態の電極触媒層を有する膜電極接合体について説明する。

図1に示す膜電極接合体11は、高分子電解質膜1と、高分子電解質膜1を高分子電解質膜1の上下各面から挟持する電極触媒層2（図1中、上側に示す）及び電極触媒層3（図1中、下側に示す）とを備える。また、膜電極接合体11において、2つの電極触媒層2, 3は触媒担持粒子と高分子電解質とを備える。

2つの電極触媒層2, 3の少なくとも一方は、下記の構成(a)(b)を有する。

(a)触媒担持粒子と、カーボン粒子と、高分子電解質と、イオン交換容量が異なる第一の高分子電解質および第二の高分子電解質と、を含む。第一の高分子電解質のイオン交換容量は第二の高分子電解質のイオン交換容量より大きい。

10

(b)第一の高分子電解質は触媒担持粒子に近い位置に存在し、第二の高分子電解質は触媒担持粒子から離れた位置に存在する。

【0016】

上記構成(a)(b)を有する電極触媒層2, 3は、イオン交換容量の大きい第一の高分子電解質が触媒担持粒子に近い位置に存在することにより、低加湿条件下でも電極反応で生成した水を保持することができる。また、イオン交換容量の小さい第二の高分子電解質が触媒担持粒子から離れた位置に存在する（つまり、カーボン粒子に近い位置に存在する）ことにより、反応ガスの拡散性を高めることができる。

【0017】

20

上記構成(a)(b)を有する電極触媒層2, 3は下記の構成(c)を有することが好ましい。

(c)第一の高分子電解質のイオン交換容量は0.9 meq/g以上3.0 meq/g以下であり、第二の高分子電解質のイオン交換容量は0.8 meq/g以上2.8 meq/g以下である。

第一の高分子電解質のイオン交換容量が0.9 meq/gに満たない場合は、触媒担持粒子に近接する高分子電解質における水の保持が困難となり、触媒活性が低下する場合がある。また、第一の高分子電解質のイオン交換容量が3.0 meq/gを超える場合は、触媒担持粒子に近接する高分子電解質が水を過剰に保持し、反応ガスの拡散性の確保が困難となる場合がある。

【0018】

30

第二の高分子電解質のイオン交換容量が0.8 meq/gに満たない場合は、カーボン粒子に近接する高分子電解質における水の保持が困難となり、プロトン伝導性が低下する場合がある。また、第二の高分子電解質のイオン交換容量が3.0 meq/gを超える場合は、触媒担持粒子に近接しない高分子電解質が水を過剰に保持し、反応ガスの拡散性の確保が困難となる場合がある。

膜電極接合体11では、従来の湿度調整フィルムの適用や、電極触媒層表面への溝の形成によって低加湿化を図る場合とは異なり、界面抵抗の増大による発電特性の低下が見られない。これにより、膜電極接合体11を備える固体高分子形燃料電池によれば、従来の膜電極接合体を備えた固体高分子形燃料電池と比較して、低加湿条件下での発電特性が高くなる。

40

【0019】

〔固体高分子形燃料電池〕

次に、図2を用いて、実施形態の膜電極接合体11を備えた固体高分子形燃料電池について説明する。

図2に示す固体高分子形燃料電池12は、膜電極接合体11の電極触媒層2と対向するように配置される空気極側のガス拡散層4と、電極触媒層3と対向するように配置される燃料極側のガス拡散層5とを備える。電極触媒層2とガス拡散層4とは、空気極（カソード）6を形成する。電極触媒層3とガス拡散層5とは、燃料極（アノード）7を形成する。

【0020】

50

また、ガス流通用のガス流路 8 a , 8 b と、冷却水流通用の冷却水流路 9 a , 9 b とを備えた、導電性及び不透過性を有する材料よりなる一組のセパレータ 1 0 a , 1 0 b が、ガス拡散層 4 及び 5 の外側にそれぞれ配置される。

燃料極 7 側のセパレータ 1 0 b のガス流路 8 b からは、燃料ガスとして例えば水素ガスが供給される。一方、空気極 6 側のセパレータ 1 0 a のガス流路 8 a からは、酸化剤ガスとして例えば酸素ガスが供給される。燃料ガスの水素と、酸化剤ガスの酸素とを触媒の存在下で電極反応させることにより、燃料極と空気極の間に起電力を生じさせることができる。

固体高分子形燃料電池 1 2 は、一組のセパレータ 1 0 a , 1 0 b に、高分子電解質膜 1 と、2 つの電極触媒層 2 , 3 と、ガス拡散層 4 , 5 とが挟持されている。固体高分子形燃料電池 1 2 は単セル構造の燃料電池であるが、セパレータ 1 0 a 又はセパレータ 1 0 b を介して複数のセルを積層して固体高分子形燃料電池としても良い。

【 0 0 2 1 】

〔電極触媒層の製造方法〕

次に、上記構成 (a) (b) を有する電極触媒層 2 , 3 の製造方法を説明する。

上記構成 (a) (b) を有する電極触媒層 2 , 3 は、下記の第一工程と第二工程を含む方法で製造される。

第一工程は、触媒が担持された担体からなる触媒担持粒子、カーボン粒子、高分子電解質、および溶媒を含む触媒インクを製造する工程である。第一工程では、高分子電解質として、イオン交換容量が異なる第一の高分子電解質および第二の高分子電解質を用いる。第一の高分子電解質のイオン交換容量は第二の高分子電解質のイオン交換容量より大きい。

【 0 0 2 2 】

第一工程は、以下の三工程を有する。一つ目の工程は、第一の高分子電解質を含む第一の高分子電解質溶液と触媒担持粒子とを溶媒中で混合し、触媒担持粒子を分散させる処理を経て第一のインクを作製する工程である。二つ目の工程は、第二の高分子電解質を含む第二の高分子電解質溶液とカーボン粒子とを溶媒中で混合し、カーボン粒子を分散させる処理を経て第二のインクを作製する工程である。三つ目の工程は、第一のインクと第二のインクを混合し、触媒担持粒子およびカーボン粒子を分散させる工程である。

第二工程は、第一工程で得られた触媒インクを基材上に塗布して溶媒を乾燥させることで、電極触媒層 2 , 3 を形成する工程である。

また、電極触媒層 2 , 3 を高分子電解質膜 1 の上下各面に貼り付けることで、膜電極接合体 1 1 が得られる。電極触媒層 2 , 3 の両方が上述の方法で製造されたものであってもよいし、一方が上述の方法で製造され、他方が従来の方法で製造されたものであってもよい。

【 0 0 2 3 】

〔詳細〕

以下、電極接合体 1 1 及び固体高分子形燃料電池 1 2 について更に詳細に説明する。

高分子電解質膜 1 としては、プロトン伝導性を有するものであれば良く、フッ素系高分子電解質膜、炭化水素系高分子電解質膜を用いることができる。フッ素系高分子電解質膜の例として、デュポン社製 N a f i o n (登録商標)、旭硝子(株)製 F l e m i o n (登録商標)、旭化成(株)製 A c i p l e x (登録商標)、ゴア社製 G o r e S e l e c t (登録商標)等を用いることができる。

また、炭化水素系高分子電解質膜としては、スルホン化ポリエーテルケトン、スルホン化ポリエーテルスルホン、スルホン化ポリエーテルスルホン、スルホン化ポリスルフィド、スルホン化ポリフェニレン等の電解質膜を用いることができる。特に、高分子電解質膜 1 として、デュポン社製 N a f i o n (登録商標)系材料を好適に用いることができる。

【 0 0 2 4 】

電極触媒層 2 , 3 は、触媒インクを用いて高分子電解質膜 1 の両面に形成される。電極

10

20

30

40

50

触媒層 2, 3 用の触媒インクは、触媒担持粒子と高分子電解質と溶媒を含む。また、電極触媒層 2, 3 の少なくともいずれかに用いる触媒インクは、触媒担持粒子、カーボン粒子、イオン交換容量が異なる二種類の高分子電解質、および溶媒を含む。

触媒インクに含まれる高分子電解質としては、プロトン伝導性を有するものであれば良く、高分子電解質膜 1 と同様の材料を用いることができ、フッ素系高分子電解質、炭化水素系高分子電解質を用いることができる。フッ素系高分子電解質の例として、デュボン社製 N a f i o n (登録商標) 系材料等を用いることができる。また、炭化水素系高分子電解質としては、スルホン化ポリエーテルケトン、スルホン化ポリエーテルスルホン、スルホン化ポリエーテルスルホン、スルホン化ポリスルフィド、スルホン化ポリフェニレン等の電解質を用いることができる。特に、フッ素系高分子電解質として、デュボン社製 N a f i o n (登録商標) 系材料を好適に用いることができる。

10

【0025】

本実施形態で用いる触媒(以下、触媒粒子あるいは触媒と称することがある)としては、白金、パラジウム、ルテニウム、イリジウム、ロジウム、オスミウムの白金族元素の他、鉄、鉛、銅、クロム、コバルト、ニッケル、マンガン、バナジウム、モリブデン、ガリウムもしくはアルミニウム等の金属又はこれらの合金、酸化物もしくは複酸化物等を用いることができる。なお、ここでいう複酸化物とは2種類の金属からなる酸化物のことをいう。

【0026】

触媒粒子が、白金、金、パラジウム、ロジウム、ルテニウム、及び、イリジウムから選ばれた1種又は2種以上の金属である場合、電極反応性に優れ、電極反応を効率良く安定して行うことができる。触媒粒子が、白金、金、パラジウム、ロジウム、ルテニウム、及び、イリジウムから選ばれた1種又は2種以上の金属である場合、電極触媒層 2, 3 を備えた固体高分子形燃料電池 1 2 が高い発電特性を示すので好ましい。

20

また、上述した触媒粒子の平均粒子径は、0.5 nm 以上 20 nm 以下が好ましく、1 nm 以上 5 nm 以下がより好ましい。ここで、平均粒子径とは、カーボン粒子などの担体に担持された触媒であれば、X線回折法から求めた平均流径である。また、担体に担持されていない触媒であれば、粒度測定から求めた算術平均流径である。触媒粒子の平均粒子径が 0.5 nm 以上 20 nm 以下の範囲にある場合、触媒の活性及び安定性が向上するため好ましい。

30

【0027】

上述の触媒を担持する電子伝導性の粉末(担体)としては、一般的にカーボン粒子が使用される。カーボン粒子の種類は、微粒子状で導電性を有し、触媒におかされないものであれば限定されるものではないが、カーボンブラックやグラファイト、黒鉛、活性炭、カーボンファイバー、カーボンナノチューブ、フラーレンを用いることができる。

カーボン粒子の平均粒子径は、10 nm 以上 1000 nm 以下程度が好ましく、10 nm 以上 100 nm 以下がより好ましい。ここで、平均粒子径とは、SEM像から求めた平均流径である。カーボン粒子の平均粒子径が 10 nm 以上 1000 nm 以下の範囲にある場合、触媒の活性及び安定性が向上するため好ましい。電子伝導パスが形成されやすくなり、また、2つの電極触媒層 2, 3 のガス拡散性や触媒の利用率が向上するため好ましい。

40

なお、第二のインクに含有するカーボン粒子(触媒を担持していないカーボン粒子)としては、上述の一般的なカーボン粒子が使用される。

【0028】

触媒インクの分散媒として使用される溶媒は、触媒担持粒子や高分子電解質を浸食することがなく、高分子電解質を流動性の高い状態で溶解又は微細ゲルとして分散できるものあれば特に限定されるものではない。しかしながら、溶媒には、揮発性の有機溶媒が少なくとも含まれていることが望ましい。

触媒インクの分散媒として使用される溶媒の例として、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、イソブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、ペンタノール等のアルコール類、アセトン、メチル

50

エチルケトン、ペンタノン、メチルイソブチルケトン、ヘプタノン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、アセトニルアセトン、ジイソブチルケトン等のケトン系溶剤、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、アニソール、メトキシトルエン、ジブチルエーテル等のエーテル系溶剤、その他ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ジアセトンアルコール、1-メトキシ-2-プロパノール等の極性溶剤等を用いることができる。また、溶媒は、上述の材料のうち二種以上を混合させた混合溶媒を用いても良い。

【0029】

また、触媒インクの分散媒として使用される溶媒として、低級アルコールを用いたものは発火の危険性が高いため、低級アルコールを用いる場合は、水との混合溶媒にするのが好ましい。更に、高分子電解質となじみが良い水（親和性が高い水）が含まれていても良い。水の添加量は、高分子電解質が分離して白濁を生じたり、ゲル化したりしない程度であれば特に制限されるものではない。

触媒担持粒子を分散させるために、触媒インクに分散剤が含まれていても良い。分散剤としては、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、両性界面活性剤、非イオン界面活性剤等を挙げることができる。

【0030】

アニオン界面活性剤の例として、アルキルエーテルカルボン酸塩、エーテルカルボン酸塩、アルカノイルザルコシン、アルカノイルグルタミン酸塩、アシルグルタメート、オレイン酸・N-メチルタウリン、オレイン酸カリウム・ジエタノールアミン塩、アルキルエーテルサルフェート・トリエタノールアミン塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルサルフェート・トリエタノールアミン塩、特殊変成ポリエーテルエステル酸のアミン塩、高級脂肪酸誘導体のアミン塩、特殊変成ポリエステル酸のアミン塩、高分子量ポリエーテルエステル酸のアミン塩、特殊変成リン酸エステルのアミン塩、高分子量ポリエステル酸アミドアミン塩、特殊脂肪酸誘導体のアミドアミン塩、高級脂肪酸のアルキルアミン塩、高分子量ポリカルボン酸のアミドアミン塩、ラウリン酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム等のカルボン酸型界面活性剤、ジアルキルスルホサクシネート、スルホコハク酸ジアルキル塩、1,2-ビス(アルコキシカルボニル)-1-エタンスルホン酸塩、アルキルスルホネート、アルキルスルホン酸塩、パラフィンスルホン酸塩、
 - オレフィンスルホネート、直鎖アルキルベンゼンスルホネート、アルキルベンゼンスルホネート、ポリナフチルメタンスルホネート、ポリナフチルメタンスルホン酸塩、ナフタレンスルホネート-ホルマリン縮合物、アルキルナフタレンスルホネート、アルカノイルメチルタウリド、ラウリル硫酸エステルナトリウム塩、セチル硫酸エステルナトリウム塩、ステアリル硫酸エステルナトリウム塩、オレイル硫酸エステルナトリウム塩、ラウリルエーテル硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、油性アルキルベンゼンスルホン酸塩、
 - オレフィンスルホン酸塩等のスルホン酸型界面活性剤、アルキル硫酸エステル塩、硫酸アルキル塩、アルキルサルフェート、アルキルエーテルサルフェート、ポリオキシエチレンアルキルエーテルサルフェート、アルキルポリエトキシ硫酸塩、ポリグリコールエーテルサルフェート、アルキルポリオキシエチレン硫酸塩、硫酸化油、高度硫酸化油等の硫酸エステル型界面活性剤、リン酸(モノ又はジ)アルキル塩、(モノ又はジ)アルキルホスフェート、(モノ又はジ)アルキルリン酸エステル塩、リン酸アルキルポリオキシエチレン塩、アルキルエーテルホスフェート、アルキルポリエトキシ・リン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、リン酸アルキルフェニル・ポリオキシエチレン塩、アルキルフェニルエーテル・ホスフェート、アルキルフェニル・ポリエトキシ・リン酸塩、ポリオキシエチレン・アルキルフェニル・エーテルホスフェート、高級アルコールリン酸モノエステルジナトリウム塩、高級アルコールリン酸ジエステルジナトリウム塩、ジアルキルジチオリン酸亜鉛等のリン酸エステル型界面活性剤等が挙げられる。

【0031】

カチオン界面活性剤の例として、ベンジルジメチル{2-[2-(P-1,1,3,3

10

20

30

40

50

- テトラメチルブチルフェノキシ)エトキシ]エチル}アンモニウムクロライド、オクタデシルアミン酢酸塩、テトラデシルアミン酢酸塩、オクタデシルトリメチルアンモニウムクロライド、牛脂トリメチルアンモニウムクロライド、ドデシルトリメチルアンモニウムクロライド、ヤシトリメチルアンモニウムクロライド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロライド、ベヘニルトリメチルアンモニウムクロライド、ヤシジメチルベンジルアンモニウムクロライド、テトラデシルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、オクタデシルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、ジオレイルジメチルアンモニウムクロライド、1-ヒドロキシエチル-2-牛脂イミダゾリン4級塩、2-ヘプタデセニル-ヒドロキシエチルイミダゾリン、ステアラミドエチルジエチルアミン酢酸塩、ステアラミドエチルジエチルアミン塩酸塩、トリエタノールアミンモノステアレートギ酸塩、アルキルピリジウム塩、高級アルキルアミンエチレンオキサイド付加物、ポリアクリルアミドアミン塩、変成ポリアクリルアミドアミン塩、パーフルオロアルキル第4級アンモニウムヨウ化物等が挙げられる。

10

【0032】

両性界面活性剤の例として、ジメチルヤシベタイン、ジメチルラウリルベタイン、ラウリルアミノエチルグリシンナトリウム、ラウリルアミノプロピオン酸ナトリウム、ステアリルジメチルベタイン、ラウリルジヒドロキシエチルベタイン、アミドベタイン、イミダゾリニウムベタイン、レシチン、3-[-フルオロアルカノイル-N-エチルアミノ]-1-プロパンスルホン酸ナトリウム、N-[3-(パーフルオロオクタンスルホンアミド)プロピル]-N,N-ジメチル-N-カルボキシメチレンアンモニウムベタイン等が挙げられる。

20

【0033】

非イオン界面活性剤の例として、ヤシ脂肪酸ジエタノールアミド(1:2型)、ヤシ脂肪酸ジエタノールアミド(1:1型)、牛脂肪酸ジエタノールアミド(1:2型)、牛脂肪酸ジエタノールアミド(1:1型)、オレイン酸ジエタノールアミド(1:1型)、ヒドロキシエチルラウリルアミン、ポリエチレングリコールラウリルアミン、ポリエチレングリコールヤシアミン、ポリエチレングリコールステアリルアミン、ポリエチレングリコール牛脂アミン、ポリエチレングリコール牛脂プロピレンジアミン、ポリエチレングリコールジオレイルアミン、ジメチルラウリルアミンオキサイド、ジメチルステアリルアミンオキサイド、ジヒドロキシエチルラウリルアミンオキサイド、パーフルオロアルキルアミンオキサイド、ポリビニルピロリドン、高級アルコールエチレンオキサイド付加物、アルキルフェノールエチレンオキサイド付加物、脂肪酸エチレンオキサイド付加物、ポリプロピレングリコールエチレンオキサイド付加物、グリセリンの脂肪酸エステル、ペンタエリスリットの脂肪酸エステル、ソルビットの脂肪酸エステル、ソルビタンの脂肪酸エステル、砂糖の脂肪酸エステル等が挙げられる。

30

【0034】

上述した界面活性剤の中でも、アルキルベンゼンスルホン酸、油溶性アルキルベンゼンスルホン酸、 α -オレフィンスルホン酸、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、油溶性アルキルベンゼンスルホン酸塩、 α -オレフィンスルホン酸塩等のスルホン酸型の界面活性剤は、カーボンの分散効果、分散剤の残存による触媒性能の変化等を考慮すると、分散剤として、好適に用いることができる。

40

触媒インク中の高分子電解質の量を多くすると細孔容積は一般に小さくなる。一方、触媒インク中のカーボン粒子の量を多くすると、細孔容積は大きくなる。また、分散剤を使用すると、細孔容積は小さくなる。

【0035】

また、触媒インクは必要に応じて分散処理が行われる。触媒インクの粘度と、触媒インクに含まれる粒子のサイズとを、触媒インクの分散処理の条件によって制御することができる。分散処理は、様々な装置を採用して行うことができる。特に、分散処理の方法は限定されるものではない。例えば、分散処理としては、ボールミルやロールミルによる処理、せん断ミルによる処理、湿式ミルによる処理、超音波分散処理等が挙げられる。また、

50

遠心力で攪拌を行うホモジナイザー等を採用しても良い。細孔容積は、分散時間が長くなるのに伴い、触媒担持粒子の凝集体が破壊されて小さくなる。

【0036】

触媒インク中の固形分含有量は、多すぎると触媒インクの粘度が高くなるため、電極触媒層2及び3の表面にクラックが入りやすくなる。一方、触媒インク中の固形含有量が、少なすぎると成膜レートが非常に遅く、生産性が低下してしまう。したがって、触媒インク中の固形含有量は、1質量% (wt%) 以上50質量%以下であることが好ましい。

また、固形分は、触媒担持粒子と高分子電解質からなるが、固形分のうち、触媒担持粒子の含有量を多くすると、同じ固形分含有量でも粘度は高くなる。一方、固形分のうち、触媒担持粒子の含有量を少なくすると、同じ固形分含有量でも粘度は低くなる。したがって、固形分に占める触媒担持粒子の割合は10質量%以上80質量%以下が好ましい。

10

【0037】

また、触媒インクの粘度は、0.1cP以上500cP以下(0.0001Pa・s以上0.5Pa・s以下)程度が好ましく、5cP以上100cP以下(0.005Pa・s以上0.1Pa・s以下)がより好ましい。また触媒インクの分散時に分散剤を添加することで、粘度の制御をすることもできる。

また、触媒インクに造孔剤が含まれていても良い。造孔剤は、電極触媒層の形成後に除去することで、細孔を形成することができる。酸やアルカリ、水に溶ける物質や、ショウノウ等の昇華する物質、熱分解する物質等を挙げることができる。造孔剤が、温水で溶ける物質であれば、発電時に発生する水で取り除いても良い。

20

【0038】

酸やアルカリ、水に溶ける造孔剤としては、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、炭酸マグネシウム、硫酸マグネシウム、酸化マグネシウム等の酸可溶性無機塩類、アルミナ、シリカゲル、シリカゾル等のアルカリ水溶液に可溶性の無機塩類、アルミニウム、亜鉛、スズ、ニッケル、鉄等の酸又はアルカリに可溶性の金属類、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化アンモニウム、炭酸ナトリウム、硫酸ナトリウム、リン酸一ナトリウム等の水溶性無機塩類、ポリビニルアルコール、ポリエチレングリコール等の水溶性有機化合物類等が挙げられる。また、上述した造孔剤は1種単独であるいは2種以上を組み合わせても良いが、2種以上を組み合わせる用いることが好ましい。

触媒インクを基材上に塗布する塗布方法としては、ドクターブレード法、ディッピング法、スクリーン印刷法、ロールコーティング法等を採用することができる。

30

【0039】

電極触媒層2, 3の製造に用いる基材としては、転写シートを用いることができる。

基材として用いられる転写シートとしては、転写性が良い材質であれば良く、例えば、エチレンテトラフルオロエチレン共重合体(ETFE)、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)、テトラフルオロパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(PFA)、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)等のフッ素系樹脂を用いることができる。また、ポリイミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリアミド(ナイロン)、ポリサルホン、ポリエーテルサルホン、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテル・エーテルケトン、ポリエーテルイミド、ポリアリレート、ポリエチレンナフタレート等の高分子シート、高分子フィルムを転写シートとして用いることができる。

40

また、基材として転写シートを用いた場合には、高分子電解質膜1に溶媒除去後の塗膜である電極膜を接合した後に転写シートを剥離し、高分子電解質膜1の両面に電極触媒層2, 3を備える膜電極接合体11とすることができる。

【0040】

ガス拡散層4, 5としては、ガス拡散性と導電性とを有する材質を用いることができる。例えば、ガス拡散層4, 5として、カーボンクロス、カーボンペーパー、不織布等のポラスカーボン材を用いることができる。

セパレータ10a, 10bとしては、カーボンタイプあるいは金属タイプのもの等を用いることができる。なお、ガス拡散層4, 5とセパレータ10a, 10bはそれぞれ一体

50

構造となっても良い。また、セパレータ 10 a, 10 b もしくは電極触媒層 2, 3 が、ガス拡散層 4, 5 の機能を果たす場合は、ガス拡散層 4, 5 は省略しても良い。固体高分子形燃料電池 12 は、ガス供給装置、冷却装置等、その他付随する装置を組み立てることにより製造することができる。

以下に、本実施形態における固体高分子形燃料電池用電極触媒層の製造方法について具体的な実施例及び比較例を挙げて説明するが、本実施形態は下記の実施例及び比較例によって制限されるものではない。

【0041】

< 実施例 >

先ず、以下の方法で第一のインクを製造した。

担持密度 50 質量%である白金担持カーボン粒子（触媒担持粒子）と、イオン交換容量が 1.2 meq/g である第一の高分子電解質を含む 20 質量%高分子電解質溶液（第一の高分子電解質溶液）と、を溶媒中で混合し、遊星型ボールミルで 10 分間の分散処理を行った。

白金担持カーボン粒子は、白金触媒がカーボン粒子に担持されたものであり、カーボン粒子と第一の高分子電解質との配合比を質量比で 1 : 1 とした。溶媒は超純水と 1-プロパノールの混合溶媒であり、両者の配合比を体積比で 1 : 1 とした。インクにおける固形分含有量は 10 質量%となるように調整した。

【0042】

次に、以下の方法で第二のインクを製造した。

カーボン粒子と、イオン交換容量が 1.0 meq/g である第二の高分子電解質を含む 20 質量%高分子電解質溶液（第二の高分子電解質溶液）と、を溶媒中で混合し、遊星型ボールミルで 10 分間の分散処理を行った。

カーボン粒子と第二の高分子電解質との配合比は、質量比で 1 : 1 とした。溶媒は超純水と 1-プロパノールの混合溶媒であり、両者の配合比を体積比で 1 : 1 とした。インクにおける固形分含有量は 10 質量%となるように調整した。

次に、第一のインクと第二のインクを、質量比で第一のインク : 第二のインク = 2 : 1 となるように混合し、遊星型ボールミルで 20 分間の分散処理を行った。これにより、触媒インクが得られた。

【0043】

得られた触媒インクを、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）シートの基材上にドクターブレード法で塗布し、大気雰囲気中 80 で乾燥させた。触媒インクの塗布量は、燃料極（アノード）となる電極触媒層では白金担持量 0.1 mg/cm²とし、空気極（カソード）となる電極触媒層では白金担持量 0.3 mg/cm²となるようにそれぞれ調整した。アノードとなる電極触媒層を形成した基材およびカソードとなる電極触媒層を形成した基材を、5 cm × 5 cm にそれぞれ打ち抜き、高分子電解質膜の両面に転写温度 130、転写圧力 5.0 × 10⁶ Pa の条件で転写して、膜電極接合体を作製した。

【0044】

< 比較例 >

〔触媒インクの調整〕

担持密度 50 質量%である白金担持カーボン粒子（触媒担持粒子）と、イオン交換容量が 1.2 meq/g である第一の高分子電解質を含む 20 質量%高分子電解質溶液（第一の高分子電解質溶液）と、カーボン粒子と、イオン交換容量が 1.0 meq/g である第二の高分子電解質を含む 20 質量%高分子電解質溶液（第二の高分子電解質溶液）と、を溶媒中で混合し、遊星型ボールミルで 30 分間の分散処理を行った。

白金担持カーボン粒子のカーボン粒子（担体）と、カーボン粒子と、第一の高分子電解質と、第二の高分子電解質の配合比を、質量比で、担体 : カーボン粒子 : 第一の高分子電解質 : 第二の高分子電解質 = 2 : 1 : 2 : 1 とした。溶媒は超純水と 1-プロパノールの混合溶媒であり、両者の配合比を体積比で 1 : 1 とした。インクにおける固形分含有量は 10 質量%となるように調整した。

10

20

30

40

50

これにより、触媒インクが得られた。この触媒インクは、実施例と同じ組成であるが、実施例とは異なり、全ての成分を一度に混合、分散して得られたものである。

得られた触媒インクを、基材上に塗布した後に乾燥させることで膜電極接合体を作製した。この膜電極接合体の作製は実施例と同じ方法で行った。

【0045】

<評価>

〔発電特性〕

実施例および比較例で得られた各膜電極接合体を挟持するように、ガス拡散層としてカーボンペーパーを貼りあわせて、発電評価セル内に設置し、燃料電池測定装置を用いて電流電圧測定を行った。測定時のセル温度は80とし、運転条件は以下に示すフル加湿と低加湿を採用した。また、燃料ガスとして水素を、酸化剤ガスとして空気を用い、利用率一定による流量制御を行った。なお、背圧は50kPaとした。

10

〔運転条件〕

条件1（フル加湿）：相対湿度 アノード100%RH、カソード100%RH

条件2（低加湿）：相対湿度 アノード30%RH、カソード30%RH

【0046】

〔測定結果〕

実施例で作製した膜電極接合体は、比較例で作製した膜電極接合体よりも、低加湿の運転条件下で優れた発電性能を示した。また、実施例で作製した膜電極接合体は、低加湿の運転条件下においても、フル加湿の運転条件下と同等レベルの発電性能であった。特に電流密度0.5A/cm²付近の発電性能が向上した。実施例で作製した膜電極接合体の電流密度0.5A/cm²におけるセル電圧は、比較例で作製した膜電極接合体の電流密度0.5A/cm²におけるセル電圧と比べて0.23V高い発電特性を示した。

20

実施例で作製した膜電極接合体と比較例で作製した膜電極接合体との発電特性の結果から、実施例の膜電極接合体は保水性が高まり、低加湿の運転条件下における発電特性が、フル加湿の運転条件下と同等の発電特性を示すことが確認された。

また、フル加湿の運転条件下では、実施例で作製した膜電極接合体の電流密度0.5A/cm²におけるセル電圧は、比較例で作製した膜電極接合体の電流密度0.5A/cm²におけるセル電圧と比べて0.18V高い発電特性を示した。

実施例で作製した膜電極接合体と比較例で作製した膜電極接合体との発電特性の結果から、実施例で作製した膜電極接合体では、反応ガスの拡散性が高く、電極反応で生成した水の除去等を阻害していないことが確認された。

30

【0047】

<まとめ>

本実施形態では、低加湿条件下で高い発電特性を示す膜電極接合体11と、その製造方法、その膜電極接合体を備えてなる固体高分子形燃料電池12について説明している。

本実施形態の膜電極接合体11の電極触媒層2,3において、触媒担持粒子に近接する高分子電解質のイオン交換容量は、カーボン粒子に近接する高分子電解質のイオン交換容量よりも大きい。

【0048】

40

本実施形態に係る電極触媒層の製造方法で製造された膜電極接合体は、電極反応で生成した水の除去等を阻害せずに保水性を高め、低加湿条件下でも高い発電特性を示す。また、本実施形態に係る電極触媒層の製造方法は、上述したような膜電極接合体を効率良く経済的に容易に製造することができる。

つまり、触媒担持粒子と第一の高分子電解質溶液とを溶媒に分散させた第一の触媒インクと、カーボン粒子と第二の高分子電解質溶液とを溶媒に分散させた第二の触媒インクをそれぞれ混合させ、この触媒インクを用いて電極触媒層を形成するだけで、上述の膜電極接合体を製造することができる。

したがって、複雑な製造工程を伴うことなく製造することができると共に、上述の手順で作成した電極触媒層を用いることで保水性及び反応ガスの拡散性を共に向上させること

50

ができるため、例えば加湿器等の特別な手段を設けることなく運用することができ、コスト削減を図ることができる。

【0049】

なお、高分子電解質膜1の両面に形成される電極触媒層2, 3のうち一方のみを、第一工程により作製した触媒インクを用いた電極触媒層としてもよい。その場合、第一工程により作製した触媒インクを用いた電極触媒層を、電極反応により水が発生する空気極(カソード)側に配置することが好ましい。ただし、低加湿条件下における高分子電解質の水分保持の点から、高分子電解質膜1の両面に形成されることがより好ましい。

以上、本発明の実施形態を詳述してきたが、実際には、上記の実施形態に限られるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲の変更があっても本発明に含まれる。

10

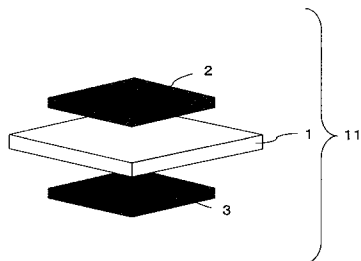
【符号の説明】

【0050】

- 1 ... 高分子電解質膜
- 2 ... 電極触媒層
- 3 ... 電極触媒層
- 4 ... ガス拡散層
- 5 ... ガス拡散層
- 6 ... 空気極(カソード)
- 7 ... 燃料極(アノード)
- 8 a, 8 b ... ガス流路
- 9 a, 9 b ... 冷却水流路
- 10 a, 10 b ... セパレータ
- 11 ... 膜電極接合体
- 12 ... 固体高分子形燃料電池

20

【図1】



【図2】

