

(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2010-272222

(P2010-272222A)

(43) 公開日 平成22年12月2日(2010.12.2)

| (51) Int.Cl. | | | F I | | | テーマコード(参考) | | |
|--------------|------|-----------|-------|------|---|------------|--|--|
| HO 1M | 8/02 | (2006.01) | HO 1M | 8/02 | E | 5H018 | | |
| HO 1M | 4/88 | (2006.01) | HO 1M | 4/88 | K | 5H026 | | |
| HO 1M | 8/10 | (2006.01) | HO 1M | 8/10 | | | | |
| HO 1M | 4/86 | (2006.01) | HO 1M | 4/86 | B | | | |

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2009-120681 (P2009-120681)
 (22) 出願日 平成21年5月19日 (2009.5.19)

(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 110000408
 特許業務法人高橋・林アンドパートナーズ
 (72) 発明者 羽場 靖洋
 東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内
 (72) 発明者 直井 克巧
 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 BB08 BB12 DD06 EE18
 5H026 AA06 BB04 BB08 CX05 EE19

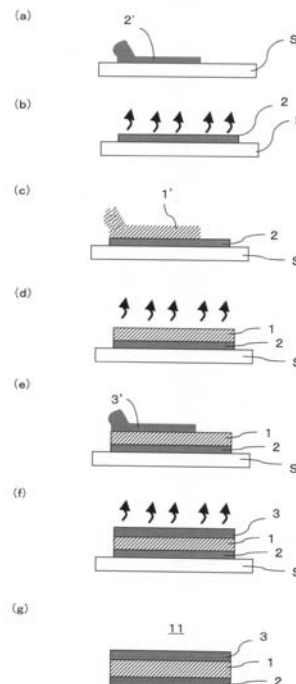
(54) 【発明の名称】 膜電極接合体及びその製造方法並びに固体高分子形燃料電池

(57) 【要約】

【課題】 アノード側の第1の電極触媒層及びカソード側の第2の電極触媒層と高分子電解質膜との接合性を保ちつつ、製造タクトが短く、第1の電極触媒層、第2の電極触媒層のガス拡散性、排水性及び膜電極接合体のイオン伝導性を向上させ、発電特性が良好な膜電極接合体及びその製造方法並びに固体高分子形燃料電池を提供する。

【解決手段】 基材上に、触媒担持粒子と高分子電解質と溶媒を含む第1の触媒インクを塗布し塗膜を形成し、形成した塗膜中の溶媒を除去し、第1の電極触媒層を形成し、第1の電極触媒層上に、高分子電解質と溶媒を含む電解質インクを塗布し、塗膜を形成し、形成した塗膜中の溶媒を除去し、高分子電解質膜を形成し、高分子電解質膜上に、触媒担持粒子と高分子電解質と溶媒を含む第2の触媒インクを塗布し塗膜を形成し、形成した塗膜中の溶媒を除去し、第2の電極触媒層を形成することを特徴とする膜電極接合体の製造方法。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

高分子電解質膜の両面を一对の電極触媒層で挟持した膜電極接合体の製造方法であって

、
 基材上に、触媒担持粒子と高分子電解質と溶媒を含む第 1 の触媒インクを塗布し塗膜を形成し、形成した塗膜中の溶媒を除去し、第 1 の電極触媒層を形成し、

前記第 1 の電極触媒層上に、前記高分子電解質と前記溶媒を含む電解質インクを塗布し、塗膜を形成し、形成した前記塗膜中の前記溶媒を除去し、高分子電解質膜を形成し、

前記高分子電解質膜上に、前記触媒担持粒子と前記高分子電解質と前記溶媒を含む第 2 の触媒インクを塗布し塗膜を形成し、形成した前記塗膜中の前記溶媒を除去し、第 2 の電極触媒層を形成することを特徴とする膜電極接合体の製造方法。

10

【請求項 2】

前記第 1 の触媒インクに含まれる前記高分子電解質と、前記電解質インクに含まれる前記高分子電解質と、前記第 2 の触媒インクに含まれる前記高分子電解質が同一の材料であることを特徴とする請求項 1 に記載の膜電極接合体の製造方法。

【請求項 3】

前記第 1 の電極触媒層をアノード側に用い、前記第 2 の電極触媒層をカソード側に用いることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の膜電極接合体の製造方法。

【請求項 4】

請求項 1 乃至請求項 3 のいずれかに記載の膜電極接合体の製造方法により製造されたことを特徴とする膜電極接合体。

20

【請求項 5】

請求項 4 に記載の膜電極接合体が一对のガス拡散層で挟持され、さらに、前記ガス拡散層は一对のセパレータで挟持されることを特徴とする固体高分子形燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、膜電極接合体及びその製造方法並びに膜電極接合体を備えてなる固体高分子形燃料電池に関するものである。特に、発電特性が向上した膜電極接合体及びその製造方法並びに膜電極接合体を備えてなる固体高分子形燃料電池に関する。

30

【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を、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、イオン伝導性高分子膜を用いたものは、固体高分子形燃料電池と呼ばれる。

【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、車搭載源や家庭据置用電源などへの使用が有望視され、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、膜電極接合体 (Membrane and Electrolyte Assembly; 以下、「MEA」という場合がある。) と呼ばれる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接合体を、一方の電極触媒層に水素を含有する燃料ガスを供給し、他方の電極触媒層に酸素を含む酸化剤ガスを供給するためのガス流路を形成した一对のセパレータ板で挟持した電池である。ここで、燃料ガスを供給する電極を燃料極、酸化剤を供給する電極を空気極と呼んでいる。これらの電極は、白金系の貴金属などの触媒物質を担持したカーボン粒子と高分子電解質を積層してなる電極触媒層とガス通気性と電子伝導性を兼ね備えたガス拡散層からなる。

40

【0004】

50

このような固体高分子形燃料電池の性能を向上させるために従来から様々な膜電極接合体の製造方法が検討され、様々な方法が知られている。具体的には、例えば、触媒インクをイオン交換膜上に塗布することにより触媒層を形成して電極とし、電極とイオン交換膜をホットプレス等の熱処理により接合して膜電極接合体を作製する方法。また、イオン交換膜の他に別途用意した基材フィルム上に触媒層を形成し、その後、触媒層上にイオン交換膜を積層してホットプレスすることにより触媒層をイオン交換膜上に転写する方法。また、触媒能を有するガス拡散性の電極シートを作製し、該電極シートをイオン交換膜と接合する方法。また、触媒層をイオン交換膜上に形成したもの（ハーフセル）2組を作製し、それぞれのイオン交換膜側の面を対向させ圧着して膜電極接合体を作製する方法。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】特開2003-197218号公報

【特許文献2】特開2004-47489号公報

【特許文献3】特開2005-294123号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、上述した方法で製造される膜電極接合体は、イオン交換膜と電極触媒層を接合する際に、ホットプレス等の熱圧着により作製されるため、その工程がボトルネックとなってしまう、タクト時間が長くなり、結果として生産効率を低下させてしまう課題があった。また、タクト時間を短くするために高圧力・高温にする手法もあるが、触媒層が圧密化し拡散性・排水性を損ね、高分子電解質膜を熱劣化させ、イオン導電性及び機械強度を損ねる可能性がある。

【0007】

上述の塗工法の中でも主に採用されている触媒インクをガス拡散層上に塗工することにより電極触媒層を形成する方法では、通常、ガス拡散層は多孔質なカーボンペーパー又はカーボンフェルトからなっているため、電極触媒層とイオン交換膜とをホットプレスで接合する際に、ガス拡散層の表面に突き出たカーボン繊維の凹凸部の一部が電極触媒層、更にはイオン交換膜にまで食い込むことでガスリークが生じ易くなり、MEAの閉回路電圧が低下したり、アノードとカソードが短絡したりする恐れがあった。その為、この方法では、例えば、厚さが20 μ m以下の薄いイオン交換膜を用いて膜電極接合体を作製することは困難であった。

【0008】

また、一般的にカーボンペーパー及びカーボンフェルトの表面粗さは触媒層の厚みに比べ大きく、結果として触媒層と電解質膜との接合性が悪くなり、イオン伝導性が悪くなるという問題があった。

【0009】

一方、基材上に第1の電極触媒層を作製し、次に高分子電解質膜を作製し、最後に第2の電極触媒層を作製する逐次積層型のMEAは、製造におけるタクト時間が短くなり、生産効率が高くなり、製造コストが低い。しかし、第1の電極触媒層に対し高分子電解質膜が浸透混合する現象が起きてしまい、第1の電極触媒層をカソードに用いた膜電極接合体は、特に高出力下において、ガス拡散性及び排水性が悪くなる現象が起きてしまう課題があった。

【0010】

本発明は、アノード側の第1の電極触媒層及びカソード側の第2の電極触媒層と高分子電解質膜との接合性を保ちつつ、製造タクトが短く、第1の電極触媒層、第2の電極触媒層のガス拡散性、排水性及び膜電極接合体のイオン伝導性を向上させ、発電特性が良好な膜電極接合体及びその製造方法並びに固体高分子形燃料電池を提供することである。

【課題を解決するための手段】

10

20

30

40

50

【 0 0 1 1 】

本発明の請求項 1 に係る発明は、高分子電解質膜の両面を一对の電極触媒層で挟持した膜電極接合体の製造方法であって、基材上に、触媒担持粒子と高分子電解質と溶媒を含む第 1 の触媒インクを塗布し塗膜を形成し、形成した塗膜中の溶媒を除去し、第 1 の電極触媒層を形成し、第 1 の電極触媒層上に、高分子電解質と溶媒を含む電解質インクを塗布し、塗膜を形成し、形成した塗膜中の溶媒を除去し、高分子電解質膜を形成し、高分子電解質膜上に、触媒担持粒子と高分子電解質と溶媒を含む第 2 の触媒インクを塗布し塗膜を形成し、形成した塗膜中の溶媒を除去し、第 2 の電極触媒層を形成することを特徴とする膜電極接合体の製造方法としたものである。

【 0 0 1 2 】

本発明の請求項 2 に係る発明は、第 1 の触媒インクに含まれる高分子電解質と、電解質インクに含まれる高分子電解質と、第 2 の触媒インクに含まれる高分子電解質が同一の材料であることを特徴とする請求項 1 に記載の膜電極接合体の製造方法としたものである。

【 0 0 1 3 】

本発明の請求項 3 に係る発明は、第 1 の電極触媒層をアノード側に用い、第 2 の電極触媒層をカソード側に用いることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の膜電極接合体の製造方法としたものである。

【 0 0 1 4 】

本発明の請求項 4 に係る発明は、請求項 1 乃至請求項 3 のいずれかに記載の膜電極接合体の製造方法により製造されたことを特徴とする膜電極接合体としたものである。

【 0 0 1 5 】

本発明の請求項 5 に係る発明は、請求項 4 に記載の膜電極接合体が一对のガス拡散層で挟持され、さらに、ガス拡散層は一对のセパレータで挟持されることを特徴とする固体高分子形燃料電池としたものである。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 6 】

本発明によれば、アノード側の第 1 の電極触媒層及びカソード側の第 2 の電極触媒層と高分子電解質膜との接合性を保ちつつ、製造タクトが短く、第 1 の電極触媒層、第 2 の電極触媒層のガス拡散性、排水性及び膜電極接合体のイオン伝導性を向上させ、発電特性が良好な膜電極接合体及びその製造方法並びに固体高分子形燃料電池を提供することができる。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 1 7 】

【 図 1 】 (a) ~ (g) は、本発明の実施の形態に係る膜電極接合体の製造方法の工程を示す概略断面図である。

【 図 2 】 本発明の実施の形態に係る固体高分子形燃料電池を示す概略分解模式図である。

【 図 3 】 実施例及び比較例の電流電圧測定データを示す比較図である。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 8 】

以下に、本発明の実施の形態に係る膜電極接合体 (M E A) 1 1 及び固体高分子形燃料電池 1 3 について説明する。なお、本発明の実施の形態は、以下に記載する実施の形態に限定されうるものではなく、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実施の形態の範囲に含まれうるものである。

【 0 0 1 9 】

図 1 (a) ~ (g) は、本発明の実施の形態に係る膜電極接合体 (M E A) 1 1 の製造方法の工程を示す概略断面図である。図 1 (g) に示すように、本発明の実施の形態に係る膜電極接合体 (M E A) 1 1 は、高分子電解質膜 1 と、高分子電解質膜 1 の一方の面に第 1 の電極触媒層 (アノード) 2 と、高分子電解質膜 1 の他方の面に第 2 の電極触媒層 (カソード) 3 を備えている。本発明の実施の形態に係る膜電極接合体 1 1 は、第 1 の電極

10

20

30

40

50

触媒層 2 を固体高分子形燃料電池 1 3 のアノード側に用いて、第 2 の電極触媒層 3 を固体高分子形燃料電池 1 3 のカソード側に用いることで、内部抵抗が低く、撥水性に優れた膜電極接合体 1 1 を形成することができる。

【 0 0 2 0 】

次に、図 1 (a) ~ (g) を参照して、本発明の実施の形態に係る膜電極接合体 1 1 の製造方法について詳細に説明する。

【 0 0 2 1 】

まず、図 1 (a) に示すように、基材 S 上に、触媒物質を担持したカーボン粒子と高分子電解質とを分散溶媒に分散した第 1 の触媒インク 2 ' を作製、塗布し、第 1 の電極触媒層 2 を作製する。

【 0 0 2 2 】

本発明の実施の形態で用いる触媒物質としては、白金やパラジウム、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、アルミニウム、チタン、ジルコニア、タンタルなどの金属又はこれらの合金、またはこれらの酸化物、複酸化物、窒化物、炭化物、炭窒化物等が使用できるが特に限定しない。上述した触媒物質の粒径は、0 . 5 nm 以上 2 0 nm 以下が好ましく、更に好ましくは、1 nm 以上 5 nm 以下が良い。触媒物質の粒径が 2 0 nm を超えると、触媒の活性が低下してしまう。一方、触媒物質の粒径が 0 . 5 nm を未満だと、触媒の安定性が低下してしまう。

【 0 0 2 3 】

触媒物質は、導電性を持つ担体に担持させて用いることが好ましい。導電性をもつ担体は、特に制限されず公知のものが使用できる。代表的なものとしてはカーボン粒子があり、具体的にはカーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、カーボンナノチューブ、フラーレン、固体酸凝集体等の炭素粒子等が挙げられ、この中から一つ以上選べばよい。導電性を持つ粒子の粒径は、1 0 nm 以上 1 0 0 0 nm 以下が好ましく、更に好ましくは、1 0 nm 以上 1 0 0 nm 以下が良い。導電性を持つ粒子の粒径が 1 0 nm 未満だと、電子伝導パスが形成されにくくなってしまい、1 0 0 0 nm を超えると、触媒層のガス拡散性及び触媒の利用率が低下してしまう。

【 0 0 2 4 】

本発明の実施の形態で用いられる高分子電解質は、プロトン伝導性を有するものであれば限定されない。プロトン伝導性を持つものとしては、パーフルオロ型のスルホン酸膜、例えば、製品名としてナフィオン (N a f i o n 、デュポン社の登録商標) 、フレミオン (旭硝子社の登録商標) 、アシプレックス (旭化成社の登録商標) 等の高分子電解質を使用できる。また、スルホン化された P E E K (ポリエーテルエーテルケトン) や P E S (ポリエーテルスルホン) 、 P I (ポリイミド) などの炭化水素電解質も使用できる。

【 0 0 2 5 】

第 1 の触媒インク 2 ' の分散媒として使用される溶媒は、触媒粒子や高分子電解質を侵食することなく、高分子電解質の流動性の高い状態で溶解または微細ゲルとして分散できるものであれば特に限定しない。しかし、揮発性の液体有機溶媒が少なくとも含まれることが望ましく、特に限定されるものではないが、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などのケトン系溶剤、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が使用される。また、これらの溶剤のうち二種以上を混合させたものを使用できる。

【 0 0 2 6 】

10

20

30

40

50

また、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く、このような溶媒を用いる際は水との混合溶媒にするのが好ましい。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限定しない。

【0027】

本発明の実施の形態に係るインクの混合方法としては、攪拌脱泡機や遊星ボールミルをはじめとする公知の方法が挙げられ、特に限定しない。溶媒が触媒により溶存酸素により酸化されることがあるため、インクの分散は不活性ガス下で行うのが好ましいが特に限定しない。

【0028】

本発明の実施の形態に係る第1の触媒インク2'中の触媒担持した導電性粒子とプロトン伝導性を有する高分子とを含めた固形分は、全溶媒に対し、5wt%~45wt%が好ましい。第1の触媒インク2'の固形分がこの範囲外である場合、インクとしての安定性に欠け、インクの印刷性が悪化してしまう。

【0029】

本発明の実施の形態に係る第1の触媒インク2'の粘度は50mPa・s~800mPa・s程度が好ましい。第1の触媒インク2'の固形分と粘度は印刷方法によって調整すればよく、この範囲であればよい。

【0030】

本発明の実施の形態に係る第1の触媒インク2'には、適宜造粘材、分散剤を混ぜても構わない。カーボンの分散剤として好適なのは、スルホン酸基が導入された無定形炭素である固体酸が代表的に挙げられるが特に限定しない。

【0031】

本発明の実施の形態に係る第1の触媒インク2'の混合方法としては、遊星ボールミル、ビーズミル、ホモジナイザをはじめとする公知の方法が挙げられるが特に限定しない。溶媒が触媒または溶存酸素により酸化されるため、第1の触媒インク2'の分散は不活性ガス下で行うのが好ましいが、大気雰囲気下で混合しても特に構わない。

【0032】

本発明の実施の形態に係る第1の触媒インク2'の塗工方法としては、スプレー法、スクリーン印刷法、ドクターブレード法、グラビア印刷法、ダイコート法、インクジェット法等既存の塗布方法が挙げられるが特に限定しない。

【0033】

第1の電極触媒層2を塗工する基材Sとしては、例えば、金属板、カーボンのモールド材、ガラス板、カーボンペーパー、フィルム、樹脂板など挙げることができる。

【0034】

基材Sに用いる金属板、カーボンのモールド材、ガラス板としては、単体、合金、多孔質体などその状態を問わない。表面に親水処理などの処理が施してあっても構わない。これらの材料に流路を掘るなどしてセパレータとして用いるものに塗工しても構わない。

【0035】

基材Sに用いるカーボンペーパーとしては、電気伝導性、ガス拡散性が良好であればその種類を問わない。塗工表面にフッ素樹脂等に分散させたカーボン粒子を塗工するなど、その表面や全体に撥水処理、親水処理などの処理を施してあっても構わない。

【0036】

基材Sに用いるフィルムとしては、特に限定しないが、ポリイミド、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリパルバン酸アラミド、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、ポリアクリレート、ポリエチレンナフタレート等の炭化水素系や、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)等の耐熱性フッ素系樹脂またはフィルムを用いることもできる。

10

20

30

40

50

【0037】

基材Sとしては、中心線平均粗さ R_a が小さいものが好ましい。具体的には、 $5\mu\text{m}$ 以下が好ましく、より好ましくは $1\mu\text{m}$ 以下とするのが良い。この理由は、中心線平均粗さ R_a が $5\mu\text{m}$ より大きいと、第1の電極触媒層2、第2の電極触媒層、高分子電解質膜1が平滑に安定に塗工できなくなってしまうためである。

【0038】

次に、図1(b)に示すように、第1の電極触媒層2を乾燥させる。

【0039】

第1の電極触媒層2の乾燥は、残留溶剤が $10\text{wt}\%$ 以下まで減少している状態であることが好ましい。第1の電極触媒層の残留溶剤が $10\text{wt}\%$ を超えると、第1の電極触媒層2と高分子電解質膜1とが過度に混合してしまうためである。

10

【0040】

第1の電極触媒層2、第2の電極触媒層3、及び高分子電解質膜1の乾燥は、温風乾燥、IR(Infrared Rays)乾燥等種々挙げられるが特に限定されない。乾燥温度、乾燥速度は特に限定しないが、高分子電解質の劣化を招かない温度以下であれば良い。特に高分子電解質としてナフィオン(登録商標)を用いる場合、 100 以下が好ましく、選択する高分子電解質により最適な乾燥温度を用いる。

【0041】

次に、図1(c)に示すように、第1の電極触媒層2上に、高分子電解質が分散媒に分散された液を電解質インク1'として塗工し、高分子電解質膜1を作製する。

20

【0042】

本発明の実施の形態で用いられる電解質インク1'には、第1の触媒インク2'で用いた高分子電解質と同等のものを用いることが好ましい。

【0043】

本発明の実施の形態で用いられる高分子電解質溶液の粘度は、 $100\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $200\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以下が好ましい。高分子電解質溶液の粘度が $100\text{mPa}\cdot\text{s}$ 未満であると第1の電極触媒層2内の細孔に入り込みやすく、過度にガス拡散性が低下してしまうためである。高分子電解質溶液の粘度が $200\text{mPa}\cdot\text{s}$ を超えると高分子電解質の塗工性を欠いてしまう。

【0044】

次に、図1(d)に示すように、高分子電解質膜1を乾燥させる。

30

【0045】

高分子電解質膜1の乾燥時間は、生産効率を高めるため、短い方が好ましい。具体的には、 10 分以下が望ましい。また、第2の電極触媒層3と高分子電解質膜1との過度な混合を防ぐため、第1の電極触媒層2の残留溶剤を $5\text{wt}\%$ 以下まで減少させるのが良い。

【0046】

次に、図1(e)に示すように、高分子電解質膜1上に、触媒物質を担持したカーボン粒子と、高分子電解質とを分散溶媒に分散させた第2の触媒インク3'を塗工し、第2の電極触媒層3を形成する。

【0047】

本発明の実施の形態で用いる第2の触媒インク3'は、第1の触媒インク2'と比較して固形分が高い方が好ましい。第2の触媒インク3'が第1の触媒インク2'より固形分が低いと、図1(d)に示す工程で作製した高分子電解質膜1に溶剤が付着した直後は膨潤し、その溶剤が揮発すると収縮するためである。これにより、第1の電極触媒層2、第2の電極触媒層3及び高分子電解質膜1自体にマイクロクラックが発生したり、膜電極接合体11に、しわが発生したりするためである。マイクロクラックまたはしわが発生した膜電極接合体11を用いると、供給ガスのリークが発生して、電池特性の劣化を招くなどの問題がある。そのため、高分子電解質膜1の膨潤、収縮が少ない固形分が第1の触媒層インク2'より高い第2の触媒インク3'が好ましい。

40

【0048】

50

本発明の実施の形態においては、第1の触媒インク2'に含まれる高分子電解質と、電解質インク1'に含まれる高分子電解質と、第2の触媒インク3'に含まれる高分子電解質とが同一の材料であることが好ましい。同一の材料を用いることにより、高分子電解質膜1の一方の面の第1の電極触媒層2と、高分子電解質膜1の他方の面の第2の電極触媒層3との接合性が良く、内部抵抗の低い膜電極接合体11を作製することができる。

【0049】

次に、図1(f)に示すように、第2の電極触媒層3を乾燥させる。

【0050】

第2の電極触媒層3の乾燥は、湿潤な環境下で乾燥させるのが好ましい。急激に第2の電極触媒層3を乾燥させてしまうと、第2の電極触媒層3上にクラックが発生するためである。

10

【0051】

最後に、図1(g)に示すように、基材Sを剥離して、第1の電極触媒層2、高分子電解質膜1、第2の電極触媒層3を備える膜電極接合体11を作製する。なお、基材Sとして後述するガス拡散層やセパレータを用いた場合には、基材Sを膜電極接合体11から剥離する必要がない。

【0052】

上述した製造方法を用いて作製した膜電極接合体11は、ホットプレス等の熱圧着する工程を用いないため、高分子電解質膜1を熱劣化させることなく、かつ容易に20μm以下の厚みにすることができ、内部抵抗が低くすることができる。

20

【0053】

次に、本発明の実施の形態に係る逐次積層型膜電極接合体(MEA)11を用いた固体高分子形燃料電池13について説明する。

【0054】

図2は、本発明の実施の形態に係る固体高分子形燃料電池を示す概略分解模式図である。図2に示すように、本発明の実施の形態に係る固体高分子形燃料電池13は、膜電極接合体11の第1の電極触媒層2及び第2の電極触媒層3と対向して空気極側ガス拡散層4及び燃料極側ガス拡散層5が配置される。これによりそれぞれの空気極(カソード)6及び燃料極(アノード)7が構成される。そしてガス流通用のガス流路8を備え、相対する主面に冷却水流通用の冷却水流路9を備えた導電性でかつ不透過性の材料よりなる1組のセパレータ10が配置される。燃料極7側のセパレータ10のガス流路8からは、酸化剤ガスとして、例えば酸素を含むガスが供給される。そして、燃料ガスの水素と酸素ガス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ることができる。

30

【0055】

図2に示すように、固体高分子形燃料電池13は一組のセパレータ10に高分子電解質膜1、第1の電極触媒層2、第2の電極触媒層3、空気極側ガス拡散層4、燃料極側ガス拡散層5が挟持された。いわゆる単セル構造の固体高分子形燃料電池13であるが、本発明の実施の形態にあつては、セパレータ10を介して複数のセルを積層して燃料電池とすることができる。

40

【0056】

また、ガス拡散層としては、ガス拡散性と導電性とを有する材質のものを用いることができる。具体的にはガス拡散層としてはカーボンクロス、カーボンペーパー、不織布などのポラスカーボン材を用いることができる。ガス拡散層は基材として用いることもできる。このとき、接合工程後にガス拡散層である基材を剥離する必要は無い。

【0057】

また、ガス拡散層を基材Sとして用いる場合には、第1の電極触媒層用の触媒インクを塗布する前に、予め、ガス拡散層上に目処め層を形成させてもよい。目処め層は、触媒インクがガス拡散層の中に染み込むことを防止する層であり、触媒インクの塗布量が少ない場合でも目処め層上に堆積して三相界面を形成する。このような目処め層は、例えばフッ

50

素系樹脂溶液にカーボン粒子を分散させ、フッ素系樹脂の融点以上の温度で焼結させることにより形成することはできる。フッ素系樹脂としては、ポリテトラフルオロエチレン (P T F E) 等が利用できる。

【 0 0 5 8 】

また、セパレータ 1 0 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、ガス拡散層とセパレータ 1 0 は一体構造となっても構わない。また、セパレータ 1 0 もしくは電極触媒層が、ガス拡散層の機能を果たす場合にはガス拡散層は省略されていても構わない。

【 実施例 】

【 0 0 5 9 】

以下、本発明を実施例により詳細に説明するが本発明はこれらに限定されるものではない。

【 0 0 6 0 】

(触媒インクの作製)

白金担持カーボン触媒と、 2 0 質量 % の高分子電解質溶液であるナフィオン (登録商標、 D u p o n 社製) とを溶媒中で混合し、遊星型ボールミルで分散処理を行った。ボールミルのポット、ボールにはジルコニア製のものを用いた。

【 0 0 6 1 】

出発原料の組成比を白金担持カーボンと高分子電解質であるナフィオン (商標登録、 D u p o n 社製) とが、質量比で 2 : 1 とした触媒インクを調整した。

【 0 0 6 2 】

溶媒には、エタノールとメタノールとを体積比で 1 : 1 とした。また、固形分含有量は 1 0 質量 % とした。

【 0 0 6 3 】

(基材 S)

テフロン (登録商標) フィルムを下地基材 S として用いた。

【 0 0 6 4 】

(第 1 の電極触媒層 2 の膜厚の確認)

プレート上にテフロン (登録商標) フィルム基材 S を固定し、刃とテフロン (登録商標) フィルム基材 S との隙間を 1 2 5 μm に設定したドクターブレードによりテフロン (登録商標) フィルム基材 S 上に上述した触媒インクを塗布し、 7 0 $^{\circ}\text{C}$ に設定したオープン内で 5 分間乾燥させることで第 1 の電極触媒層 2 を作製した。第 1 の電極触媒層 2 の膜厚は、約 8 μm であった。

【 0 0 6 5 】

(高分子電解質膜 1 の膜厚の確認)

プレート上に第 1 の電極触媒層 2 が形成されたテフロン (登録商標) フィルム基材 S を固定し、刃とテフロン (登録商標) フィルム基材 S との隙間を 2 8 7 μm に設定したドクターブレードによりテフロン (登録商標) フィルム基材 S 上に高分子電解質の溶液を塗布し、 8 0 $^{\circ}\text{C}$ に設定した真空オープン内で 6 0 分間乾燥させることで高分子電解質膜 1 を作製した。高分子電解質膜 1 の膜厚は、約 2 5 μm であった。

【 0 0 6 6 】

(第 2 の電極触媒層 3 の作製)

プレート上に高分子電解質膜 1 と第 1 の電極触媒層 2 が形成されたテフロン (登録商標) フィルム基材 S を固定し、刃とテフロン (登録商標) フィルム基材 S の隙間を 2 8 7 μm に設定したドクターブレードにより上述した触媒インクを塗布し、 6 0 $^{\circ}\text{C}$ に設定したオープン内で 5 分間乾燥させることで第 2 の電極触媒層 3 を作製した。

【 0 0 6 7 】

上記のようにして作製した膜電極接合体 1 1 の第 1 の電極触媒層 2 をアノード (燃料極) に用いた。セル温度 8 0 $^{\circ}\text{C}$ 、水素流量 2 0 0 $\text{m l} / \text{m i n}$ 、酸素流量 1 0 0 $\text{m l} / \text{m i n}$ 、加湿条件はアノード及びカソード (空気極) とともに 8 0 $^{\circ}\text{C}$ (フル加湿) で測定した。測

10

20

30

40

50

定結果を図3の破線に示す。

【0068】

[比較例]

実施例と同様に作製した膜電極接合体11の第1の電極触媒層2をカソードに用いた。セル温度80、水素流量200ml/min、酸素流量100ml/min、加湿条件はアノード及びカソードともに80（フル加湿）で測定した。測定結果を図3の実線に示す。

【0069】

図3は、実施例と比較例で作製した膜電極接合体11の電流電圧測定データを示す比較図である。図3の縦軸は電位(V)を示し、横軸は電流密度($A \cdot cm^{-2}$)を示している。図3に示す電流電圧測定データより、実施例の第1の電極触媒層2を固体高分子形燃料電池13のアノード(燃料極)7に用いることで、ガス拡散性及び排水性の高い膜電極接合体11を高い製造効率で作製できる。

10

【産業上の利用可能性】

【0070】

本発明は、電気自動車、携帯電話、自動販売機、水中ロボット、潜水艦、宇宙船、水中航走体、水中基地用電源等に用いる固体高分子形燃料電池に利用できる。

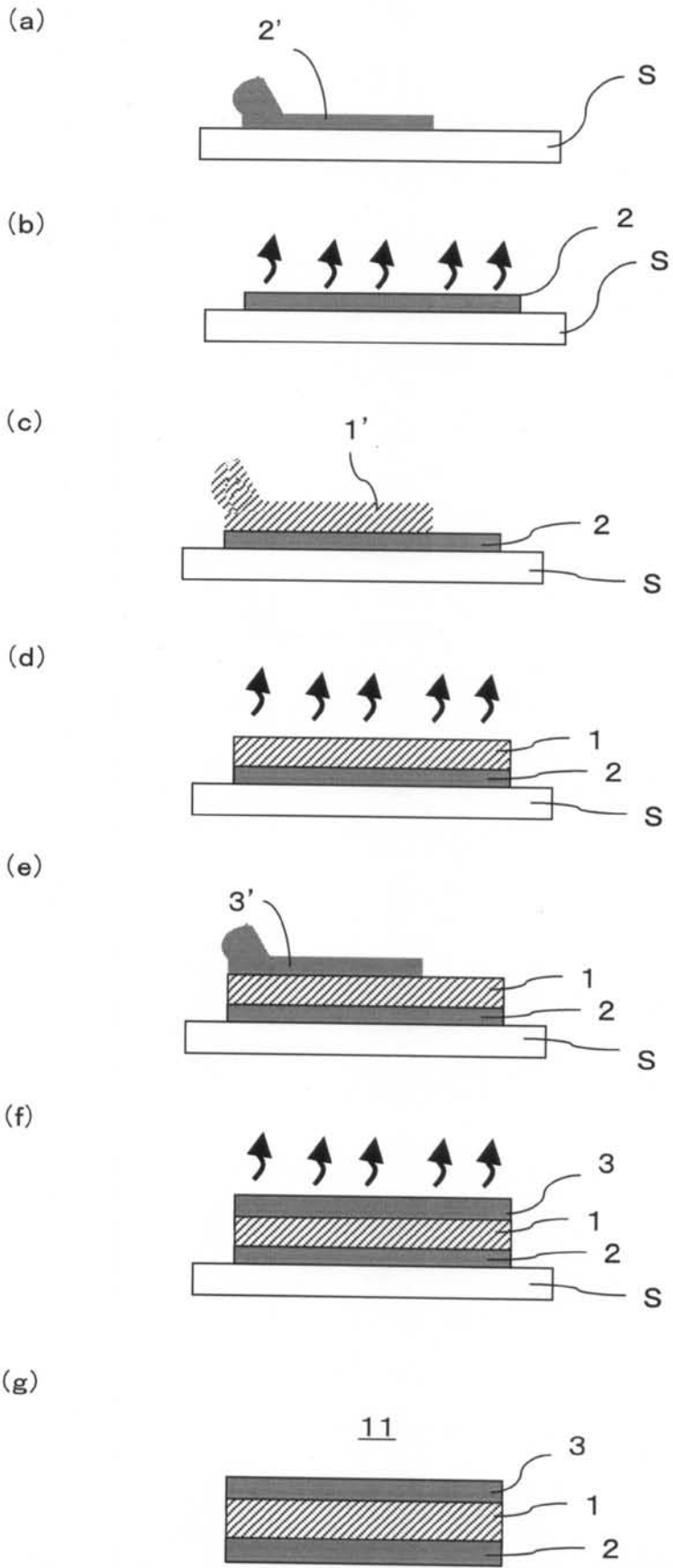
【符号の説明】

【0071】

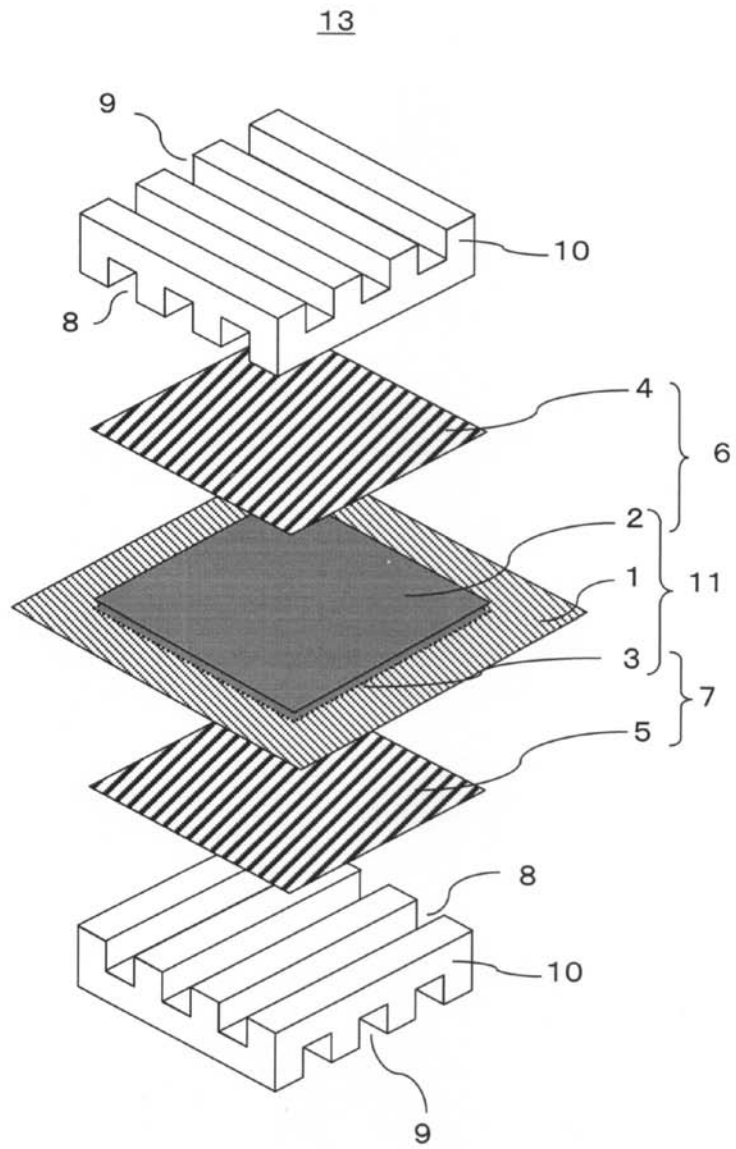
1...高分子電解質膜、2...第1の電極触媒層、3...第2の電極触媒層、4...空気極側ガス拡散層、5...燃料極側ガス拡散層、6...空気極(カソード)、7...燃料極(アノード)、8...ガス流路、9...冷却水流路、10...セパレータ、11...膜電極接合体、13...固体高分子形燃料電池

20

【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】

