

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004 年 1 月 29 日 (29.01.2004)

PCT

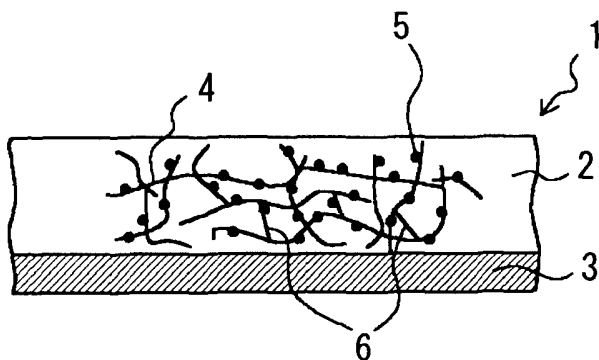
(10) 国際公開番号  
WO 2004/010525 A1

- (51) 国際特許分類: H01M 8/02, 4/86, 4/88, 8/10
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/009257
- (22) 国際出願日: 2003 年 7 月 22 日 (22.07.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2002-212364 2002 年 7 月 22 日 (22.07.2002) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): ソニー株式会社 (SONY CORPORATION) [JP/JP]; 〒141-0001 東京都品川区北品川6丁目7番35号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 須藤 業 (SUDO, Go) [JP/JP]; 〒141-0001 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP). 香取 健二 (KATORI, Kenji) [JP/JP]; 〒141-0001 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP). 山浦 潔 (YAMAURA, Kiyoshi) [JP/JP]; 〒141-0001 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 中村 友之 (NAKAMURA, Tomoyuki); 〒105-0001 東京都港区虎ノ門1丁目2番3号 虎ノ門第一ビル9階 三好内外特許事務所内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書

[続葉有]

(54) Title: CATALYST ELECTRODE, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, ELECTROCHEMICAL DEVICE, AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 触媒電極及びその製造方法、並びに電気化学デバイス及びその製造方法



(57) Abstract: A catalyst electrode which has excellent durability, is free from dissolution and peeling, and can be used for long without undergoing a decrease in properties; a process for producing the electrode; and an electrochemical device. The catalyst electrode (1) has a catalyst layer (2) comprising an electrolyte comprising a solid polymer such as polytetrafluoroethylene (4) and catalyst particles (5) such as platinum, the solid polymer electrolyte having a crosslinked structure. The process for producing the catalyst electrode comprises forming a catalyst layer comprising a solid polymer and a catalyst, irradiating the layer with a radiation to crosslink the solid polymer and bond side chains to the solid polymer, and incorporating ionizable functional groups into the side

chains. The electrochemical device comprises a negative electrode (22), a positive electrode (24), and an ion conductor (20) sandwiched between the two electrodes, at least one of the two electrodes being a catalyst electrode having a catalyst layer (18) which has the same constitution as described above.

(57) 要約: 耐久性に優れ、溶解や剥離を発生せず、特性を低下させることなくかつ長期的に使用することができる触媒電極及びその製造方法、並びに電気化学デバイス及びその製造方法である。ポリテトラフルオロエチレン(4)等の固体高分子からなる電解質とPt等の触媒粒子(5)とを含有する触媒層(2)を有し、前記固体高分子電解質が架橋構造を有している、触媒電極(1)。固体高分子と触媒とを含有する触媒層を形成し、放射線を照射して、前記固体高分子を架橋しつつ前記固体高分子に側鎖を結合し、更に前記側鎖にイオン解離性の官能基を導入する、触媒電極の製造方法。負極(22)と、正極(24)と、これらの両電極間に挟持されたイオン伝導体(20)とからなり、前記両電極のうちの少なくとも一方が前記と同様の触媒層(18)を有する触媒電極である、電気化学デバイス、及びその製造方法。

WO 2004/010525 A1



---

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明細書

触媒電極及びその製造方法、並びに電気化学デバイス及びその製造方法

## 5 技術分野

本発明は、触媒電極及びその製造方法、並びに電気化学デバイス及びその製造方法に関するものである。

## 背景技術

- 10 従来、固体高分子型燃料電池の電解質としては、N a f i o n (D u P o n t 社製) に代表されるパーフルオロスルホン酸樹脂 (Perfluorosulfonate-ionomer (P F S I)) が用いられている。
- 例えば、アノードとカソード間のプロトン伝導を行いかつ反応ガスが直接混合することを防止するための隔膜としては、P F S I をアルコール
- 15 (エタノールやイソプロパノールなど) などに溶解した後にキャストして乾燥・熱処理したものや、分子内のスルホン酸基がナトリウムなどのカチオンと結合した樹脂を融点以上で直接シート形状に加工した後に、カチオンを水素に置換したものなどが用いられている。

- また、実際の反応を行う触媒層においては、ガス、固体電解質及び触
- 20 媒が互いに接する三相界面の形成が重要であるため、P F S I を溶解した溶液と触媒を混合し、これを電解質膜に直接塗布したり、テフロン (登録商標) (ポリテトラフルオロエチレン (P T F E)) シートなどに塗布したものを電解質膜に転写するなどして形成している。

- 以上のようにしてP F S Iを用いて形成されたM E A (Membrane
- 25 and Electrode Assembly) において、イオン伝導体及び触媒層の耐久性は、P F S I の耐久性に依存している。

しかしながら、上述したような P F S I を用いて形成されてなる燃料電池では、P F S I がアルコールや水を溶媒として溶解することから、長時間の運転のみならず短時間の運転でも高温条件下や燃料としてメタノールを用いた場合には P F S I が膨潤、溶解することがあった。これ  
5 によって、燃料電池を構成する M E A から P F S I が剥離或いは流出し、これが原因となって特性低下が見られた。特に、触媒層内部における P F S I の流出及び剥離は反応面積を低下させ、大幅な特性低下を招く。

一方、触媒とポリテトラフルオロエチレン ( P T F E ) から燃料電池用の電極を形成する方法が、特開 2 0 0 1 - 5 7 2 1 6 号などにおいて、  
10 リン酸型燃料電池の電極作製方法として提案されている。

第 4 図は、触媒とポリテトラフルオロエチレン ( P T F E ) から形成された従来の電極の概略断面図である。第 4 図に示すように、電極 1 1 は、集電体 1 3 上に触媒層 1 2 が形成されており、触媒層 1 2 は、P T F E 1 4 と白金等の触媒粒子 1 5 とから形成されている。

15 しかしながら、従来の P T F E 1 4 及び触媒粒子 1 5 からなる触媒層 1 2 を有する電極 1 1 は、触媒層 1 2 内部のイオン伝導パスの確保、機械的強度や熱的安定性において、なお改善すべき点がある。

そこで、本発明は上述したような問題点を解決するためになされたものであり、その目的は、耐久性に優れ、溶解や剥離を発生せず、特性を  
20 低下させることなくかつ長期的に使用することができる触媒電極及びその製造方法、並びに電気化学デバイス及びその製造方法を提供することにある。

発明の開示

即ち、本発明は、固体高分子からなる電解質と触媒とを含有する触媒層を有し、前記固体高分子電解質が架橋構造を有している、触媒電極に係るものである。

また、固体高分子と触媒とを含有する触媒層を形成し、放射線を照射して、前記固体高分子を架橋しかつ前記固体高分子に側鎖を結合し、更に前記側鎖にイオン解離性の官能基を導入する、触媒電極の製造方法に係るものである。

また、第1極と、第2極と、これらの両電極間に挟持されたイオン伝導体とからなり、前記両電極のうちの少なくとも一方が、架橋構造を有する固体高分子からなる電解質と触媒とを含有する触媒層を有している、電気化学デバイスに係るものである。

さらに、第1極と、第2極と、これらの両電極間に挟持されたイオン伝導体とからなる電気化学デバイスを製造する方法であって、

固体高分子と触媒とを含有する触媒層を形成し、放射線を照射して、前記固体高分子を架橋しかつ前記固体高分子に側鎖を結合し、更に前記側鎖にイオン解離性の官能基を導入して、前記両電極のうちの少なくとも一方を構成する触媒層を得る工程を有する、電気化学デバイスの製造方法に係るものである。

上述したように、燃料電池等の電気化学デバイスの電極には、電解質およびバインダーとして、固体高分子電解質であるP F S Iが主として用いられている。このP F S Iは、電極に導入されている際に分子同士の結合が分子間力や静電気力に依存しながらバインダーとして機能しているため、この結合が溶媒との親和力と比較して十分に強くないような条件下では、アルコールや水に溶解してしまう。そして、P F S Iがアルコールや水に溶解する条件下では、P F S Iの剥離や流出が生じてデバイスの特性が低下してしまう。

これに対し、本発明は、前記触媒層を形成し、前記放射線を照射して、前記固体高分子を架橋しかつ前記固体高分子に側鎖を結合し、更に前記側鎖に前記イオン解離性の官能基を導入している。前記固体高分子電解質の前記架橋構造は、共有結合であるので、溶媒との親和力と比較して

5 も十分に強固な結合である。

従って、本発明によれば、前記固体高分子電解質が前記架橋構造を有しており、前記架橋は共有結合であり、溶媒との親和力と比較しても十分に強固な結合であるので、上記したP F S Iのように剥離や流出が発生することなく、耐久性に優れており、またイオン伝導パスを安定に形成でき、機械的強度や熱的安定性も向上し、特性を低下させずかつ長期

10 的に使用することができる。

#### 図面の簡単な説明

- 第1図は、本発明の実施の形態による触媒電極の概略断面図である。
- 15 第2図は、同、触媒電極を用いた燃料電池の概略断面図である。
- 第3図は、同、触媒電極を用いた水素製造装置の概略断面図である。
- 第4図は、従来例による触媒電極の概略断面図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

- 20 本発明に基づく触媒電極は、前記固体高分子に、イオン解離性の官能基を有する側鎖が結合されていることが望ましく、例えば、前記固体高分子としてはポリテトラフルオロエチレン、前記イオン解離性の官能基としてはスルホン酸基、また、前記側鎖としてはポリスチレングラフト側鎖を用いることが望ましい。
- 25 この場合、高温下にて前記触媒層に前記放射線を照射して前記固体高分子の前記架橋を行い、しかる後に前記触媒層に室温下にて前記放射線

を照射して前記固体高分子に前記側鎖を結合し、更にこの側鎖に前記イオン解離性の官能基を導入して、本発明に基づく触媒電極を得ることができる。なお、ガンマ線に代えて電子線や重イオンビームを照射してもよい。

- 5      具体的には、まず、300～365℃、酸素分圧10 Torr（約1333 Pa）以下の不活性ガス中又は減圧下で、5～300 kGyの前記放射線としての例えばガンマ線を前記触媒層に照射して、前記固体高分子としての例えばポリテトラフルオロエチレンを架橋する。

上記のような高温照射で生成した前記架橋構造を有する前記固体高分子としての前記ポリテトラフルオロエチレンは、ポリテトラフルオロエチレン鎖同士が分岐鎖を介して結合した長鎖分岐型の架橋構造を有しており、分岐鎖の絡み合いや分岐鎖末端での結合によりできているのが望ましい。

- ここで、前記放射線の照射温度や線量を上記の範囲内で適宜選択することによって、前記ポリテトラフルオロエチレンの前記架橋構造の特性を変えることができる。例えば、200 kGyの線量を選べば、5 kGy照射の場合よりも長鎖分岐の数の多いもの、即ち、耐久性のより大きなものを得ることができる。これは、長鎖分岐数が多いことによる分岐の絡み合いや分岐同士の化学的な結合によって、強度の高い、耐久性に
- 15      優れたものを得ることができるためである。

- 次いで、室温、不活性ガス中で5～100 kGyの前記放射線としての例えばガンマ線を照射し、スチレンモノマー及び溶媒の沸点以下の温度範囲、通常40～60℃でスチレン単独、又はスチレンモノマーをベンゼンなどの溶媒で希釈した溶液中でグラフト反応させて、前記側鎖としての例えばポリスチレングラフト側鎖を結合する。酸素の存在はグラフト反応を阻害するため、これら一連の操作はアルゴンガスや窒素ガス
- 25

などの不活性ガス中で、また、アルゴン或いは窒素ガスで液中の酸素を除去した状態で行う必要がある。グラフト量は、線量（活性種の数）に比例し、線量の高い方がより多くのグラフト側鎖を生成する。

- 5 温度 40～60℃で 1～24 時間反応させた後、反応溶液中から前記架橋構造を有しかつ前記側鎖が結合された前記固体高分子を取り出し、40℃のトルエン中に 12 時間浸漬してスチレン及びスチレンポリマーを抽出除去する。この後、40℃で真空乾燥する。

- 10 上述した前記側鎖の結合方法によれば、予め 300～365℃の温度で前記ポリテトラフルオロエチレンに前記放射線を照射し、前記ポリテトラフルオロエチレンに長鎖分岐と分岐末端での結合を導入して前記架橋を行い、その後、さらに室温付近で前記放射線を照射してスチレンのグラフトを行うので、前記架橋による前記ポリテトラフルオロエチレンの優れた耐久性を保持したままの状態、グラフト率を著しく増加することができる。

- 15 そして、上記のポリスチレングラフト側鎖にスルホン酸基を導入して、前記固体高分子電解質を形成することができる。スルホン酸化の条件は、室温～60℃、2～24 時間、テトラクロロメタン、クロロホルム、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、1,1,2,2-テトラクロロエタンなどを溶媒として用い、0.2～0.5 mol/l のクロルスルホン酸を反応させる。所定時間反応後、試料を取り出し、十分に水洗いして溶媒及び未反応クロルスルホン酸を除去する。この時に加水分解が起こり、スルホン酸基が生成し、前記固体子分子電解質となる。
- 20

- 25 前記イオン解離性の官能基は、解離によってプロトン、ナトリウムイオン、カリウムイオン等を放出しうる基であって、上記のスルホン酸基が好ましいが、その他にもカルボン酸基、リン酸基等が挙げられる（以下、同様）。

また、前記固体高分子は、上記のポリテトラフルオロエチレンが好ましいが、その他にもポリフルオロアルコキサイド等が挙げられる（以下、同様）。

また、前記触媒は、上記の白金が好ましいが、その他にも白金とルテニウム、鉄、ニッケル、コバルトなどとの合金等が挙げられる（以下、同様）。また、後述する水素製造装置としてはニッケルや酸化イリジウムなども用いることができる。

第1図は、本発明に基づく触媒電極1の概略断面図である。第1図に示すように、本発明に基づく触媒電極1は、触媒層2を多孔性の集電体3上に形成し、一体化したガス拡散性触媒電極として構成することができる。

触媒層2は、前記固体高分子としてのポリテトラフルオロエチレン4と白金等の触媒粒子5とを含有している。前記ガス拡散性触媒電極に対して前記放射線を照射することによって、ポリテトラフルオロエチレン4に架橋6を形成し、また図示省略したが、このポリテトラフルオロエチレンに前記イオン解離性の官能基を有する前記側鎖を結合することができる。

本発明に基づく触媒電極1によれば、ポリテトラフルオロエチレン4の架橋6は共有結合であり、これは溶媒との親和力と比較しても十分に強固な結合であるので、ポリテトラフルオロエチレン4の剥離や流出が発生することなく、耐久性に優れており、イオン伝導パスの確保、機械的強度や熱的安定性も向上し、特性を低下させずかつ長期的に使用することができる。

本発明に基づく触媒電極は、燃料電池又は水素製造装置として構成されている電気化学デバイスに適用することができる。

例えば、第1極と、第2極と、これらの両電極間に挟持されたイオン伝導体とからなる基本的構造体において、前記第1極及び第2極のうち少なくとも一方に本発明に基づく触媒層又は触媒電極を適用することができる。

- 5 前記イオン伝導体は、従来からイオン交換膜として用いられている材料であればいずれのものも使用可能であるが、特に、架橋構造を有する固体電解質からなるものを用いるのが好ましい。

- この固体電解質は、スルホン酸基等のイオン解離性の官能基を有する側鎖が結合された固体高分子からなる電解質であることが好ましい。前  
10 記側鎖としては、例えばポリスチレングラフト側鎖が挙げられ、また、前記固体高分子としては、例えばポリテトラフルオロエチレンが挙げられる。

- 本発明に基づく電気化学デバイスの製造方法としては、予め、上述した一連の操作及び反応によって本発明に基づく触媒電極を製造してから、  
15 この触媒電極の前記触媒層に接して前記イオン伝導体を配置すればよい。

- また、これに代えて、特に、上述したような前記イオン伝導体としてスルホン酸基等の前記イオン解離性の官能基を有する前記側鎖が結合されたポリテトラフルオロエチレンを用いる場合、前記両電極間に前記イオン伝導体の前駆体であるポリテトラフルオロエチレンを挟持した状態  
20 で前記放射線を照射することが好ましい。

- 第2図は、例えば、本発明に基づく触媒電極を用いた具体例の燃料電池を示す。ここで、第2図中の触媒層18は、前記固体高分子としての例えばポリテトラフルオロエチレンと白金等の前記触媒粒子とを含有しており、前記ポリテトラフルオロエチレンは前記架橋構造を有し、また  
25 スルホン酸基等の前記イオン解離性の官能基を有する前記側鎖としてのポリスチレングラフト側鎖が結合されている。

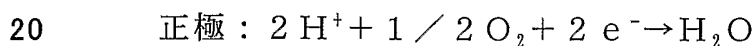
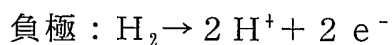
そして、本発明に基づく触媒電極は、触媒層 18 と、多孔性のガス拡散性集電体としての例えばカーボンシート 19 とからなる多孔性のガス拡散性触媒電極として構成されている。また、本発明に基づく触媒電極を用いた第 1 極と、第 2 極との間には、イオン伝導部 20 が挟着されている。

イオン伝導部 20 は、スルホン酸基等の前記イオン解離性の官能基を有する前記側鎖としてのポリスチレングラフト側鎖が結合された架橋構造のポリテトラフルオロエチレンから構成されている。

この燃料電池は、互いに対向する、端子 21 付きの、本発明に基づく触媒電極を用いた負極（燃料極又は水素極） 22、及び端子 23 付きの、本発明に基づく触媒電極（但し、これは必ずしも正極に用いる必要はない。）を用いた正極（酸素極） 24 を有し、これらの両極間にイオン伝導部 20 が挟着されている。

使用時には、負極 22 側では  $H_2$  流路 25 中に水素が通される。燃料（ $H_2$ ）が流路 25 を通過する間に水素イオンを発生し、イオン伝導部 20 を通過して正極 24 側へ移動し、そこで  $O_2$  流路 26 を通る酸素（空気）と反応し、これにより所望の起電力が取り出される。

ここで、各電極における反応を以下に示す。



この燃料電池の製造方法としては、予め、上述した一連の操作及び反応によって本発明に基づく触媒電極を製造し、これとは別に、前記イオン伝導体を形成しておき、この触媒電極の前記触媒層に接して前記イオン伝導体を配置して前記燃料電池を製造してよい。

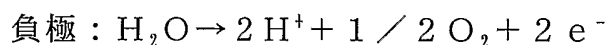
これに代えて、特に、上述したように前記イオン伝導体としてスルホン酸基等の前記イオン解離性の官能基を有する前記側鎖が結合されたポ

リテトラフルオロエチレンを用いる場合は、放射線照射前の前記触媒層を有する前記ガス拡散性触媒電極を前記第1極及び／又は前記第2極とし、前記両電極間に前記イオン伝導体の前駆体であるポリテトラフルオロエチレンを挟持した状態で前記放射線を照射することが好ましい。

- 5      かかる燃料電池は、本発明に基づく触媒電極が前記第1極及び第2極を構成しており、前記固体高分子電解質が前記架橋構造を有しており、前記架橋は共有結合であり、溶媒との親和力と比較しても十分に強固な結合であるので、剥離や流出が発生することなく、耐久性に優れており、イオン伝導パスの確保、機械的強度や熱的安定性も向上し、特性を低下
- 10      させずかつ長期的に使用することができる。

第3図には、上記第1極及び前記第2極に、例えば本発明に基づく触媒電極を用いた具体例の水素製造装置を示す。

ここで、各電極における反応を以下に示す。



- 15      正極：  $2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 \uparrow$

必要な理論電圧は、1.23V以上となる。

- 第3図中の触媒層18'は、前記固体高分子としての例えばポリテトラフルオロエチレンと白金等の前記触媒粒子とを含有しており、ポリテトラフルオロエチレンは前記架橋構造を有し、また前記イオン解離性の
- 20      官能基としての例えばスルホン酸基を有する前記側鎖としてのポリスチレングラフト側鎖が結合されている。

- そして、本発明に基づく触媒電極は、触媒層18'と、多孔性のガス拡散性集電体としての例えばカーボンシート19'とからなる多孔性のガス拡散性触媒電極として構成されている。また、本発明に基づく触媒
- 25      電極を用いた第1極と、第2極との間には、イオン伝導部20'が挟着されている。

この水素製造装置は、使用時には、負極 2 2' 側では水蒸気又は水蒸気含有大気が供給され、この水、水蒸気又は水蒸気含有大気は負極 2 2' 側にて分解され、酸素ガス、電子及びプロトン（水素イオン）を発生し、この発生した電子及びプロトンが正極 2 4' 側へ移動し、この正極 2 4' 側にて水素ガスへと転化し、これにより所望の水素ガスが生成される。

かかる水素製造装置は、本発明に基づく触媒電極が前記第 1 極及び第 2 極のうち少なくとも一方を構成しており、前記固体高分子電解質が前記架橋構造を有しており、前記架橋は共有結合であり、溶媒との親和力と比較しても十分に強固な結合であるので、剥離や流出が発生することなく、耐久性に優れており、イオン伝導パスの確保、機械的強度や熱的安定性も向上し、特性を低下させずかつ長期的に使用することができる。

前記イオン伝導部に、前記イオン解離性の官能基を有する前記側鎖が結合されたポリテトラフルオロエチレンから構成されているイオン伝導体を例示したが、この他にも一般的なナフィオン（デュポン社製のパーフルオロスルホン酸樹脂）などが挙げられる。

以下、実施例に基づいて本発明を具体的に説明する。

白金微粒子を 20 ～ 40 w t % カarbon微粒子に担持した触媒を純水に超音波ホモジナイザーなどを用いて、触媒の二次粒子径が少なくとも 1 μm 未満になるまで分散した。

この触媒分散液に P T F E ディスパーション（30 J；三井デュポン等）を P T F E / カarbon比が 0.5 ～ 1.2 となるように添加し、触媒と P T F E 粒子の混合が十分になるまで超音波ホモジナイザーなどで分散した。

この懸濁液に硝酸などの酸を添加し、pH を 3 未満に調整することで、触媒及び P T F E 粒子を凝集させ、白金密度が 0.5 ～ 3.0 m g / c

m<sup>2</sup>になるようにカーボンペーパー上に塗布し、濾過することで分散媒を除去した。

- この触媒・P T F E塗布カーボンペーパーを乾燥させた後、窒素雰囲気中、240～300℃で30分間焼成し、P T F Eディスパージョン
- 5 に添加されていた界面活性剤等の不純物を除去した。

- 得られた触媒・P T F E塗布カーボンペーパー2枚を用いて、触媒・P T F Eの塗布物が付着した面をP T F Eシート（厚さ10～100μm程度）に接触させるようにして挟み込み、窒素雰囲気中、350℃程度で5～30kg/cm<sup>2</sup>程度のプレスを行いながら10分間焼成した。
- 10 こうして得られた多層体（カーボンペーパー／触媒・P T F E層／P T F Eシート／触媒・P T F E層／カーボンペーパー）のP T F Eに340℃近傍で<sup>60</sup>Coを線源としてガンマ線を70kGy照射し、P T F Eをラジカル架橋重合させた。

- このP T F Eを架橋させた多層体に、更にガンマ線を室温で30kGy照射し、ラジカル活性点を生じさせ、この状態でスチレンモノマーのベンゼン希釈溶液中に浸漬し、前記活性点から60℃でスチレンをグラフトし、側鎖を結合した。
- 15

- この多層体を0.3Mクロロ硫酸に浸漬し、50℃で15時間スルホン化を行ったところ、前記触媒層及び前記イオン伝導体の構成高分子を共に、共通の工程によって、架橋構造を有するP T F Eにスチレンスルホン酸をグラフトしてなる架橋高分子化し、容易にMEAを作製することができた。
- 20

以上に説明した実施例は、本発明の技術的思想に基づいて種々に変形が可能である。

例えば、前記固体高分子としてポリテトラフルオロエチレンを、前記イオン解離性の官能基としてスルホン酸基を、また前記側鎖としてポリスチレングラフト側鎖を例に挙げて説明したが、これらに限定されない。

また、前記燃料電池や前記水素製造装置等の本発明に基づく電気化学  
5 デバイスにおいて、その形状、構成、材質等は本発明を逸脱しない限り、適宜選択可能である。

上述したように、本発明によれば、前記触媒層を形成し、前記放射線を照射して、前記固体高分子を架橋しかつ前記固体高分子に側鎖を結合し、更に前記側鎖に前記イオン解離性の官能基を導入している。前記固  
10 体高分子電解質の前記架橋構造は、共有結合であるので、溶媒との親和力と比較しても十分に強固な結合である。

従って、前記固体高分子電解質が前記架橋構造を有しており、前記架橋は共有結合であり、溶媒との親和力と比較しても十分に強固な結合であるので、従来のように剥離や流出が発生することなく、耐久性に優れ  
15 ており、イオン伝導パスの確保、機械的強度や熱的安定性も向上し、特性を低下させずかつ長期的に使用することができる。

## 請求の範囲

1. 固体高分子からなる電解質と触媒とを含有する触媒層を有し、前記固体高分子電解質が架橋構造を有している、触媒電極。
- 5 2. 前記固体高分子に、イオン解離性の官能基を有する側鎖が結合されている、請求の範囲第1項に記載した触媒電極。
3. 前記イオン解離性の官能基がスルホン酸基であり、前記側鎖がポリスチレングラフト側鎖である、請求の範囲第2項に記載した触媒電極。
4. 前記固体高分子がポリテトラフルオロエチレンである、請求の範囲第1項に記載した触媒電極。
- 10 5. 固体高分子と触媒とを含有する触媒層を形成し、放射線を照射して、前記固体高分子を架橋しかつ前記固体高分子に側鎖を結合し、更に前記側鎖にイオン解離性の官能基を導入する、触媒電極の製造方法。
6. 高温下にて前記触媒層に放射線を照射して前記固体高分子の前記架橋を行い、しかる後に前記触媒層に室温下にて放射線を照射して前記固体高分子に前記側鎖を結合し、更にこの側鎖に前記イオン解離性の官能基を導入する、請求の範囲第5項に記載した触媒電極の製造方法。
- 15 7. 前記側鎖としてポリスチレングラフト側鎖を結合し、更に前記ポリスチレングラフト側鎖に、前記イオン解離性の官能基としてスルホン酸基を導入する、請求の範囲第6項に記載した触媒電極の製造方法。
- 20 8. 300～365℃、10 Torr（約1333 Pa）以下で5～300 kGyの放射線を照射することによって前記固体高分子を架橋し、室温、不活性ガス中で5～100 kGyの放射線を照射することによって前記側鎖を結合する、請求の範囲第6項に記載した触媒電極の製造方法。
- 25

9. 前記放射線としてガンマ線を用いる、請求の範囲第8項に記載した触媒電極の製造方法。

10. 前記固体高分子としてポリテトラフルオロエチレンを用いる、請求の範囲第5項に記載した触媒電極の製造方法。

5 11. 第1極と、第2極と、これらの両電極間に挟持されたイオン伝導体とからなり、前記両電極のうちの少なくとも一方が、架橋構造を有する固体高分子からなる電解質と触媒とを含有する触媒層を有している、電気化学デバイス。

10 12. 前記固体高分子に、イオン解離性の官能基を有する側鎖が結合されている、請求の範囲第11項に記載した電気化学デバイス。

13. 前記イオン解離性の官能基がスルホン酸基であり、前記側鎖がポリスチレングラフト側鎖である、請求の範囲第12項に記載した電気化学デバイス。

15 14. 前記固体高分子がポリテトラフルオロエチレンである、請求の範囲第11項に記載した電気化学デバイス。

15. 前記イオン伝導体が架橋構造を有する固体電解質からなる、請求の範囲第11項に記載した電気化学デバイス。

20 16. 前記固体電解質が、イオン解離性の官能基を有する側鎖が結合された固体高分子からなる電解質である、請求の範囲第15項に記載した電気化学デバイス。

17. 前記イオン解離性の官能基がスルホン酸基であり、前記側鎖がポリスチレングラフト側鎖である、請求の範囲第16項に記載した電気化学デバイス。

25 18. 前記固体高分子がポリテトラフルオロエチレンである、請求の範囲第16項に記載した電気化学デバイス。

19. 燃料電池として構成されている、請求の範囲第11項に記載した電気化学デバイス。

20. 水素製造装置として構成されている、請求の範囲第11項に記載した電気化学デバイス。

5 21. 第1極と、第2極と、これらの両電極間に挟持されたイオン伝導体とからなる電気化学デバイスを製造する方法であって、

固体高分子と触媒とを含有する触媒層を形成し、放射線を照射して、前記固体高分子を架橋しかつ前記固体高分子に側鎖を結合し、更に前記側鎖にイオン解離性の官能基を導入して、前記両電極のうちの少なくとも一方を構成する触媒層を得る工程を有する、電気化学デバイスの製造方法。

22. 高温下にて前記触媒層に放射線を照射して前記固体高分子の前記架橋を行い、しかる後に前記触媒層に室温下にて放射線を照射して前記固体高分子に前記側鎖を結合し、更にこの側鎖に前記イオン解離性の官能基を導入して前記触媒層を得る、請求の範囲第21項に記載した電気化学デバイスの製造方法。

23. 前記側鎖としてポリスチレングラフト側鎖を結合し、更に前記ポリスチレングラフト側鎖に、前記イオン解離性の官能基としてスルホン酸基を導入する、請求の範囲第22項に記載した電気化学デバイス製造方法。

24. 300～365℃、10 Torr（約1333 Pa）以下で5～300 kGyの放射線を照射することによって前記固体高分子を架橋し、室温、不活性ガス中で5～100 kGyの放射線を照射することによって前記側鎖を結合する、請求の範囲第22項に記載した電気化学デバイスの製造方法。

25. 前記放射線としてガンマ線を用いる、請求の範囲第24項に記載した電気化学デバイスの製造方法。
26. 前記固体高分子としてポリテトラフルオロエチレンを用いる、請求の範囲第21項に記載した電気化学デバイスの製造方法。
- 5 27. 前記イオン伝導体として架橋構造を有する固体電解質を用いる、請求の範囲第21項に記載した電気化学デバイスの製造方法。
28. 前記固体電解質として、イオン解離性の官能基を有する側鎖が結合された固体高分子からなる電解質を用いる、請求の範囲第27項に記載した電気化学デバイスの製造方法。
- 10 29. 前記イオン解離性の官能基をスルホン酸基とし、前記側鎖をポリスチレングラフト側鎖とする、請求の範囲第28項に記載した電気化学デバイスの製造方法。
30. 前記固体高分子としてポリテトラフルオロエチレンを用いる、請求の範囲第28項に記載した電気化学デバイスの製造方法。
- 15 31. 前記両電極間に前記イオン伝導体を挟持した状態で前記放射線を照射する、請求の範囲第21項に記載した電気化学デバイスの製造方法。

1/2

Fig.1

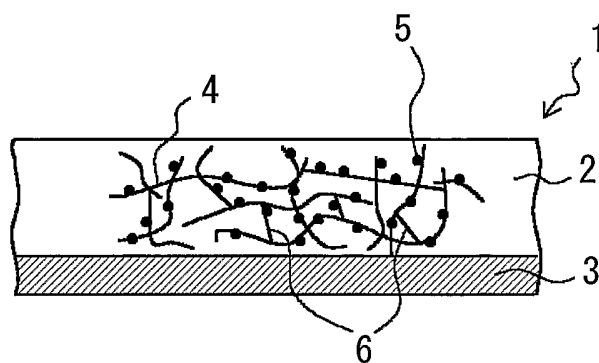
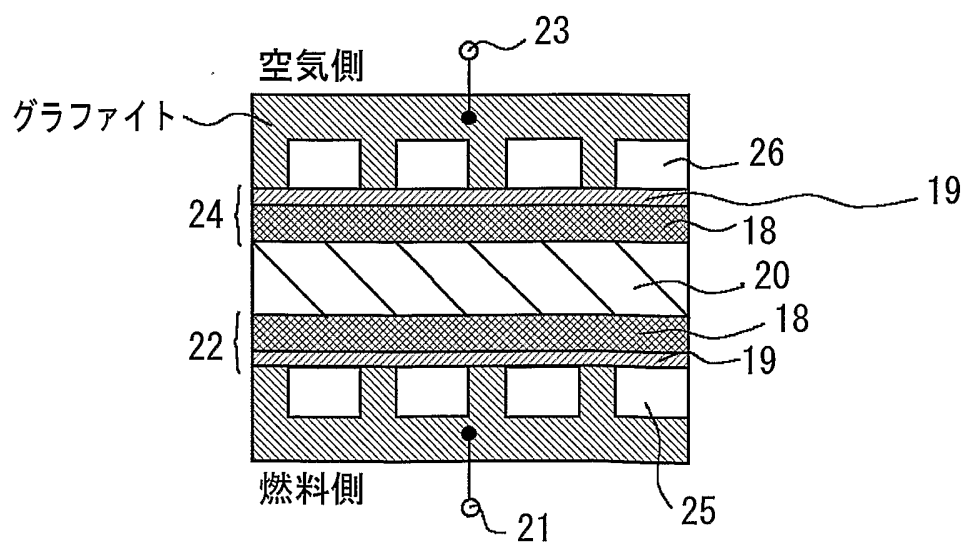


Fig.2



2/2

Fig.3

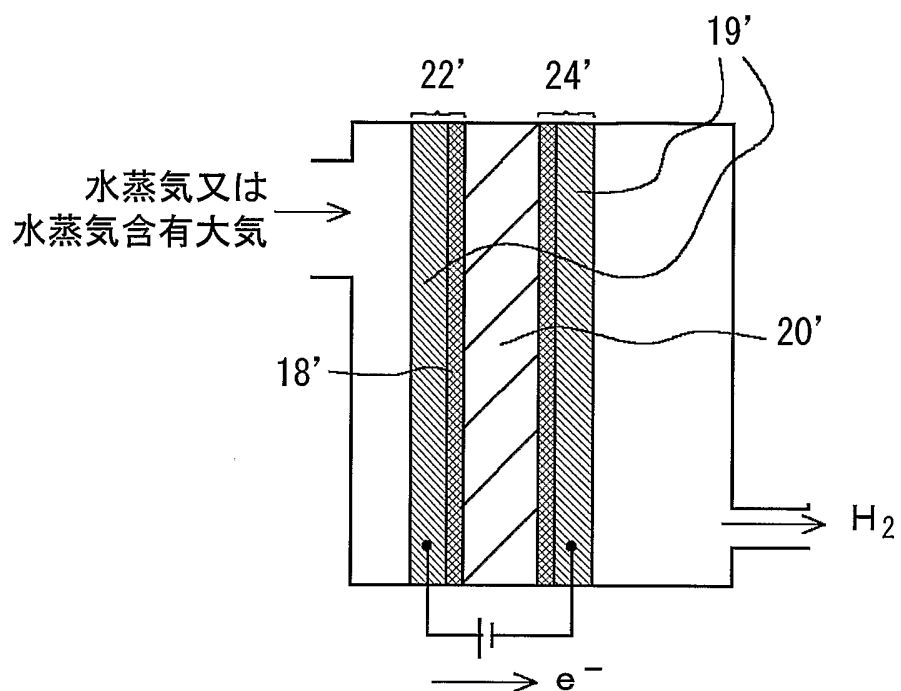
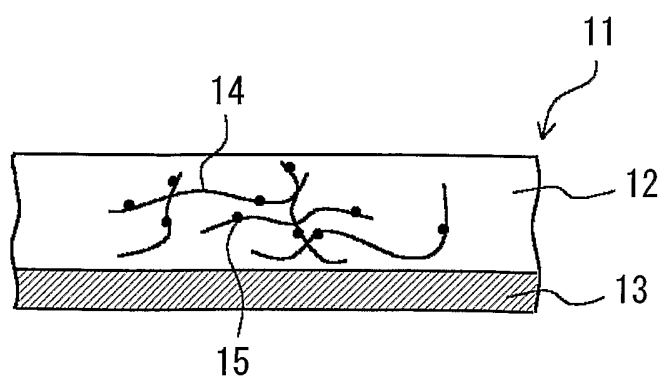


Fig.4



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP03/09257

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> H01M8/02, H01M4/86, H01M4/88, H01M8/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> H01M8/02, H01M4/86, H01M4/88, H01M8/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

|                           |           |                            |           |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho       | 1922-1996 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2003 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2003 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2003 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                            | Relevant to claim No. |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X         | JP 2001-348439 A (Japan Atomic Energy Research Institute),<br>18 December, 2001 (18.12.01),<br>(Family: none) | 1-31                  |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

|                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                                                                                                  |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| * Special categories of cited documents:                                                                                                                                | "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention                                              |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance                                                                | "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone                                                                     |
| "E" earlier document but published on or after the international filing date                                                                                            | "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art |
| "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) | "&" document member of the same patent family                                                                                                                                                                                                    |
| "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means                                                                                            |                                                                                                                                                                                                                                                  |
| "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed                                                                  |                                                                                                                                                                                                                                                  |

Date of the actual completion of the international search  
17 October, 2003 (17.10.03)

Date of mailing of the international search report  
04 November, 2003 (04.11.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01M8/02, H01M4/86, H01M4/88, H01M8/10

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01M8/02, H01M4/86, H01M4/88, H01M8/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003年

日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                  | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
|-----------------|----------------------------------------------------|------------------|
| X               | JP 2001-348439 A(日本原子力研究所)2001.12.18, 全文 (ファミリーなし) | 1-31             |

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

17.10.03

国際調査報告の発送日

04.11.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

高木 康晴

4X

9275

電話番号 03-3581-1101 内線 3477