

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第7部門第1区分

【発行日】平成17年12月2日(2005.12.2)

【公開番号】特開2005-26207(P2005-26207A)

【公開日】平成17年1月27日(2005.1.27)

【年通号数】公開・登録公報2005-004

【出願番号】特願2004-65899(P2004-65899)

【国際特許分類第7版】

H 0 1 M 4/96

H 0 1 M 4/88

H 0 1 M 8/10

【F I】

H 0 1 M 4/96 M

H 0 1 M 4/96 B

H 0 1 M 4/88 K

H 0 1 M 8/10

【手続補正書】

【提出日】平成17年10月17日(2005.10.17)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【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、白金を導電性材料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、s o l - g e l 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)中の白金を導電性材料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。

【請求項3】

触媒層(B)は、さらに、白金を担持していない導電性材料を含む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】

前記白金を担持していない導電性材料の含有比率は、白金を担持した導電性材料に対して、1～30重量%であることを特徴とする請求項3に記載の固体高分子形燃料電池用電極。

【請求項5】

前記導電性材料は、カーボンブラックであることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の固体高分子形燃料電池用電極。

【請求項6】

前記白金を担持するカーボンブラックは、B E T 法で評価される比表面積が600～1100 m<sup>2</sup> / g のカーボンブラック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】

前記白金を担持するカーボンブラックは、DBP吸油量が200～600ml/100gのカーボンブラックであることを特徴とする請求項5又は6に記載の固体高分子形燃料電池用電極。

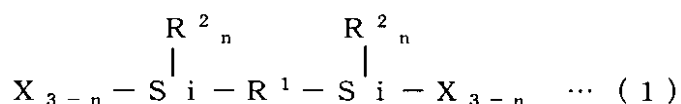
【請求項 8】

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10～2000m<sup>2</sup>/gであり、かつDBP吸油量が100～600ml/100g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 9】

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】

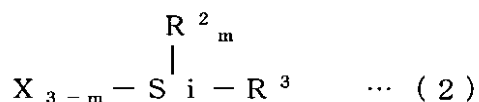


(式中、Xは架橋に關与する-O-結合又はOH基であり、R<sup>1</sup>は炭素数1～50のポリメチレン鎖を表し、R<sup>2</sup>はメチル、エチル、プロピル、ブチル又はフェニル基のいずれかの基を表し、nは0、1又は2のいずれかである。)

【請求項 10】

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】

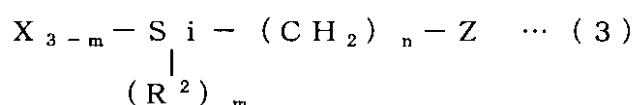


(式中、Xは架橋に關与する-O-結合又はOH基であり、R<sup>3</sup>は炭素数1～50の酸基を含んだ有機基を表し、R<sup>2</sup>はメチル、エチル、プロピル、ブチル又はフェニル基のいずれかの基を表し、mは0、1又は2のいずれかである。)

【請求項 11】

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】



(式中、Xは架橋に關与する-O-結合またはOH基であり、R<sup>2</sup>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SO<sub>3</sub>H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 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、白金を導電性材料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、5、6、7、9～11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、白金を導電性材料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に、白金を担持していない導電性材料を添加する第二'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、3～11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14】

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、白金を導電性材料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1、2、5～7、9～11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】

前記第一の工程は、ボールミルによる導電性材料の粉碎工程を含むことを特徴とする請求項12～14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12～14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17】

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請求項12～14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請求項12～14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19】

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12～14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20】

前記冷間プレス工程は、0～50の温度下、5～20kg/cm<sup>2</sup>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19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、 $130 \sim 200$  の温度下、 $10 \sim 30 \text{ kg/cm}^2$  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19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22】

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19又は21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14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14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25】

前記撥水性シートは、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を特徴とする請求項24に記載の固体高分子形燃料電池用電極の製造方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正の内容】

【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、白金を導電性材料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。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正の内容】

【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)中の白金を導電性材料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。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0013】

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、触媒層(B)は、さらに、白金を担持していない導電性材料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。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0014】

また、本発明の第4の発明によれば、第3の発明において、前記白金を担持していない導電性材料の含有比率は、白金を担持した導電材料に対して、1～30重量%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。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0015】

また、本発明の第5の発明によれば、第1～4のいずれかの発明において、前記導電性材料は、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。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0016】

また、本発明の第6及び7の発明によれば、第5の発明において、前記白金を担持するカーボンブラックは、BET法で評価される比表面積が $600 \sim 1100 \text{ m}^2 / \text{g}$ であり、DBP吸油量が $200 \sim 600 \text{ ml} / 100 \text{ g}$ 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。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0017

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0017】

また、本発明の第8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 $10 \sim 2000 \text{ m}^2 / \text{g}$ 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固体高分子形燃料電池用電極が提供される。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0018

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0018】

また、本発明の第9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。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0020

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0020】

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(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。

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0022

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0022】

また、本発明の第11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。

【手続補正12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0024

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0024】

また、本発明の第12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の製造方法であって、白金を導電性材料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第1、5、6、7、9～11のいずれかの発明の固体高分子形燃料電池用電極の製造方法が提供される。

【手続補正13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0025

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0025】

また、本発明の第13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の製造方法であって、白金を導電性材料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に、白金を担持していない導電性材料を添加する第二'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第1、3～11のいずれかの発明の固体高分子形燃料電池用電極の製造方法が提供される。

【手続補正14】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0026

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0026】

また、本発明の第14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の製造方法であって、白金を導電性材料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第1、2、5～7、9～11のいずれかの発明の固体高分子形燃料電池用電極の製造方法が提供される。

【手続補正15】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0027

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0027】

また、本発明の第15の発明によれば、第12～14のいずれかの発明において、前記第一の工程は、ボールミルによる導電性材料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。

【手続補正16】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0028

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0028】

また、本発明の第16の発明によれば、第12～14の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0～40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。

【手続補正17】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0029

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0029】

また、本発明の第17の発明によれば、第12～14の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。

【手続補正18】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0030

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0030】

また、本発明の第18の発明によれば、第12～14の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。

【手続補正19】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0031

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0031】

また、本発明の第19の発明によれば、第12～14の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。

【手続補正20】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0032

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0032】

また、本発明の第20の発明によれば、第19の発明において、前記冷間プレス工程は、 $0 \sim 50$  の温度下、 $5 \sim 20 \text{ kg/cm}^2$  の圧力で $10 \sim 60$  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。

【手続補正21】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0033

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0033】

また、本発明の第21の発明によれば、第19の発明において、前記ホットプレス工程は、 $130 \sim 200$  の温度下、 $10 \sim 30 \text{ kg/cm}^2$  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。

【手続補正22】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0034

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0034】

また、本発明の第22の発明によれば、第19又は21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。

【手続補正23】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0035

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0035】

また、本発明の第23の発明によれば、第14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。

【手続補正24】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0036

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0036】

また、本発明の第24の発明によれば、第14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。

【手続補正25】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0037

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0037】

また、本発明の第25の発明によれば、第24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0.05～0.2 μm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。