

(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2007-242447

(P2007-242447A)

(43) 公開日 平成19年9月20日(2007.9.20)

(51) Int. Cl.	F I			テーマコード (参考)
HO 1 M 8/02 (2006.01)	HO 1 M	8/02	E	5HO18
HO 1 M 8/10 (2006.01)	HO 1 M	8/10		5HO26
HO 1 M 4/86 (2006.01)	HO 1 M	4/86	H	
	HO 1 M	4/86	M	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2006-64041 (P2006-64041)
 (22) 出願日 平成18年3月9日(2006.3.9)

(71) 出願人 000002897
 大日本印刷株式会社
 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
 (74) 代理人 100065215
 弁理士 三枝 英二
 (74) 代理人 100076510
 弁理士 掛樋 悠路
 (74) 代理人 100105821
 弁理士 藤井 淳
 (72) 発明者 弘光 礼
 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
 大日本印刷株式会社内

最終頁に続く

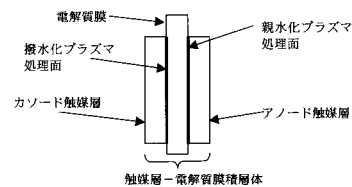
(54) 【発明の名称】 触媒層-電解質膜積層体及びその製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 親水基が十分形成され、フラッドイング又はドライアップを防止し、電池特性を向上させることが可能な固体高分子形燃料電池の新規な触媒層-電解質膜積層体及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 本発明の触媒層-電解質膜積層体は、電解質膜の片面に触媒層が積層されてなる固体高分子形燃料電池用触媒層-電解質膜積層体であって、電解質膜と接している触媒層表面が、大気圧プラズマ法により親水基を付与されていることを特徴とする。この触媒層-電解質膜積層体は、水蒸気の下で触媒層転写シートに大気圧プラズマ法による処理を行う第1工程、第1工程で得られた触媒層転写シートを電解質膜の片面又は両面に熱プレスする第2工程、を備えた製造方法によって製造される。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

電解質膜の片面に触媒層が積層されてなる固体高分子形燃料電池用触媒層 - 電解質膜積層体であって、

電解質膜と接している触媒層表面が、大気圧プラズマ法により親水基を付与されている親水性触媒層 - 電解質膜積層体。

【請求項 2】

前記親水基がヒドロキシル基である、請求項 1 に記載の親水性触媒層 - 電解質膜積層体。

【請求項 3】

電解質膜の片面に触媒層が積層されてなる固体高分子形燃料電池用触媒層 - 電解質膜積層体であって、

電解質膜と接している触媒層表面が、大気圧プラズマ法により撥水性を有する官能基を付与されている撥水性触媒層 - 電解質膜積層体。

【請求項 4】

前記撥水性を有する官能基がフルオロアルキル基である、請求項 3 に記載の撥水性触媒層 - 電解質膜積層体。

【請求項 5】

電解質膜の両面に触媒層が積層されてなる固体高分子形燃料電池用触媒層 - 電解質膜積層体であって、

1) アノード側の触媒層では、電解質膜と接している触媒層表面が、大気圧プラズマ法により親水基を付与されており、

2) カソード側の触媒層では、電解質膜と接している触媒層表面が、大気圧プラズマ法により撥水性を有する官能基を付与されている、

親水性撥水性触媒層 - 電解質膜積層体。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の触媒層 - 電解質膜積層体を具備する、固体高分子形燃料電池。

【請求項 7】

電解質膜と接している触媒層表面に親水基が付与されている触媒層 - 電解質膜積層体の製造方法であって、

水蒸気存在下で触媒層転写シートに大気圧プラズマ法による処理を行う第 1 工程、

第 1 工程で得られた触媒層転写シートを電解質膜の片面又は両面に熱プレスする第 2 工程、

を備えた親水性触媒層 - 電解質膜積層体の製造方法。

【請求項 8】

電解質膜と接している触媒層表面に撥水性を有する官能基を付与されている触媒層 - 電解質膜積層体の製造方法であって、

含フッ素ガス雰囲気下、又は含フッ素ガスと希ガスとの混合ガス雰囲気下で触媒層転写シートに大気圧プラズマ法による処理を行う第 1 工程、

第 1 工程で得られた触媒層転写シートを電解質膜の片面又は両面に熱プレスする第 2 工程、

を備えた撥水性触媒層 - 電解質膜積層体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、触媒層 - 電解質膜積層体及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

燃料電池は、電解質膜の両面に触媒層を配置し、水素と酸素の電気化学反応により発電するシステムであり、発電時に発生するのは水のみである。燃料電池は、従来の内燃機関と異なり、二酸化炭素等の環境負荷ガスを発生しないために次世代のクリーンエネルギーシステムとして注目されている。

【0003】

固体高分子形燃料電池は、電解質膜として水素イオン伝導性高分子電解質膜を用い、その両面に触媒層を配置し、次いでその両面に電極基材を配置し、更にこれをセパレータで挟んだ構造をしている。電解質膜の両面に触媒層を配置したものは触媒層 - 電解質膜積層体と、また、更にその両面に電極基材を配置したものは電極 - 電解質膜接合体と称されている。

【0004】

電気化学反応は、三相界面と呼ばれる電解質と反応ガスと触媒との界面で起こると考えられている。その反応の阻害要因として、燃料電池運転中に、カソード（酸化剤極）側で生成した水により触媒表面が覆われ、反応ガスが触媒表面に到達できない現象（いわゆるフラッディング）がある。このフラッディングの有効な解決方法としては、カソードに撥水性を付与し、生成水を速やかに排出することが一般的に知られている（特許文献1～3）。

【0005】

他方、アノード（燃料極）側では、プロトンがアノードからカソードへ移動する際にアノード側の電解質膜中の水もプロトンと同時に移動してしまうため、アノード側の電解質膜の水が減少し、プロトン伝導を妨げる現象（いわゆるドライアップ）が生じる。このドライアップの有効な解決方法としてはアノードに親水性を付与することが一般的に知られている（特許文献4）。

【0006】

例えば、撥水性を付与する方法として、特許文献1及び2では、電極としてカーボンペーパー又はカーボン繊維体からなる多孔質材料を用い、カーボンブラック、黒鉛等の導電性材料とバインダー兼撥水材料であるフッ素樹脂とを混合した層を形成する方法を提案している。

【0007】

特許文献3では、カーボンブラック、カーボンペーパー等の導電性炭素質材料を、エタノールの存在下でシランカップリング剤と混合する撥水処理方法、及び環状シリコンオイルに分散しながらシランカップリング剤と混合する撥水処理方法を提案している。

【0008】

しかしながら、特許文献1及び2の方法では、撥水材料の量が多いと電気抵抗が大きくなるため十分な導電性を保てない。逆に撥水材料が少ないと十分な撥水性を得ることができずにガスの透過の妨げとなる。その結果、電池性能の低下を引き起こすおそれがある。また、特許文献3の場合、カーボンブラック等の炭素質材料をアルコール又は液状シリコンに分散するため、炭素質材料全体に抵抗物が被覆し、電気抵抗が大きくなる。また、撥水性の物質としては炭素質材料表面の官能基と反応しやすいシランカップリング剤のような特定の物質に限定される。

【0009】

一方、親水性を付与する方法としては、特許文献4に、触媒炭素粒子の表面にプラズマを照射し、触媒炭素粒子の表面に親水基を形成後、イオン交換樹脂と該触媒炭素粒子を含む塗工液をガス拡散層上または電解質膜上に塗布し、触媒層を形成する方法が提案されている。

10

20

30

40

50

【0010】

しかしながら、この方法では粉体の状態で触媒炭素粒子にプラズマ照射を行うため、粒子に均一にプラズマを照射することができず、親水基の形成が十分ではない。また、粉体状態でのプラズマ放電等でスパークした場合、粉塵爆発の虞があり、粉塵爆発の防止措置として大掛かりな装置が必要である。これらにより、工業的に効率よく十分に親水処理された炭素粒子を得られない問題がある。

【特許文献1】特開平10-261421

【特許文献2】特開2001-43865

【特許文献3】特開2000-239704

【特許文献4】特開2004-185900

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

このように、フラッシング又はドライアップを防止し、電池特性を向上させる技術が切望されているものの、未だ不十分である。

【0012】

従って、本発明は、電池特性が優れた固体高分子形燃料電池用の触媒層 - 電解質膜積層体を提供することを主な目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明者は、上記従来技術の問題点に鑑み、鋭意研究を重ねた結果、特定の構成を有する触媒層 - 電解質膜積層体を用いることによって上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

20

【0014】

すなわち、本発明は、下記に示す触媒層 - 電解質膜積層体及びその製造方法に係る。

【0015】

項1. 電解質膜の片面に触媒層が積層されてなる固体高分子形燃料電池用触媒層 - 電解質膜積層体であって、

電解質膜と接している触媒層表面が、大気圧プラズマ法により親水基を付与されている親水性触媒層 - 電解質膜積層体。

30

【0016】

項2. 前記親水基がヒドロキシル基である、上記項1に記載の親水性触媒層 - 電解質膜積層体。

【0017】

項3. 電解質膜の片面に触媒層が積層されてなる固体高分子形燃料電池用触媒層 - 電解質膜積層体であって、

電解質膜と接している触媒層表面が、大気圧プラズマ法により撥水性を有する官能基を付与されている撥水性触媒層 - 電解質膜積層体。

【0018】

項4. 前記撥水性を有する官能基がフルオロアルキル基である、上記項3に記載の撥水性触媒層 - 電解質膜積層体。

40

【0019】

項5. 電解質膜の両面に触媒層が積層されてなる固体高分子形燃料電池用触媒層 - 電解質膜積層体であって、

1) アノード側の触媒層では、電解質膜と接している触媒層表面が、大気圧プラズマ法により親水基を付与されており、

2) カソード側の触媒層では、電解質膜と接している触媒層表面が、大気圧プラズマ法により撥水性を有する官能基を付与されている、

親水性撥水性触媒層 - 電解質膜積層体。

【0020】

50

項 6 . 上記項 1 ~ 5 のいずれかに記載の触媒層 - 電解質膜積層体を具備する、固体高分子形燃料電池。

【 0 0 2 1 】

項 7 . 電解質膜と接している触媒層表面に親水基が付与されている触媒層 - 電解質膜積層体の製造方法であって、

水蒸気の存在下で触媒層転写シートに大気圧プラズマ法による処理を行う第 1 工程、

第 1 工程で得られた触媒層転写シートを電解質膜の片面又は両面に熱プレスする第 2 工程、

を備えた親水性触媒層 - 電解質膜積層体の製造方法。

【 0 0 2 2 】

項 8 . 電解質膜と接している触媒層表面に撥水性を有する官能基を付与されている触媒層 - 電解質膜積層体の製造方法であって、

含フッ素ガス雰囲気下、又は含フッ素ガスと希ガスとの混合ガス雰囲気下で触媒層転写シートに大気圧プラズマ法による処理を行う第 1 工程、

第 1 工程で得られた触媒層転写シートを電解質膜の片面又は両面に熱プレスする第 2 工程、

を備えた撥水性触媒層 - 電解質膜積層体の製造方法。

【 0 0 2 3 】

1 . 親水性触媒層 - 電解質膜積層体

第 1 発明の親水性触媒層 - 電解質膜積層体は、

電解質膜の片面に触媒層が積層されてなる固体高分子形燃料電池用触媒層 - 電解質膜積層体であって、

電解質膜と接している触媒層表面が、大気圧プラズマ法により親水基を付与されていることを特徴とする。

【 0 0 2 4 】

(1) 電解質膜

電解質膜は、水素イオン伝導性のものであれば特に制限されず、公知のものが使用できる。例えばパーフルオロスルホン酸系のフッ素イオン交換樹脂；リン酸基、スルホン酸基等を導入した炭化水素系樹脂などが挙げられる。これらの中でもパーフルオロスルホン酸系のフッ素イオン交換樹脂が好ましい。具体例としては、デュポン社製の「Nafion」膜、旭硝子（株）製の「Flemion」膜、旭化成（株）製の「Aciplex」膜、ゴア（Gore）社製の「Gore Select」膜等が挙げられる。電解質膜の膜厚は、通常 2 0 μ m ~ 2 5 0 μ m 程度、好ましくは 2 0 μ m ~ 8 0 μ m 程度である。

【 0 0 2 5 】

(2) 親水基が付与されている触媒層（親水性触媒層）

本発明の親水基が付与されている触媒層（以下、「親水性触媒層」ともいう。）は、触媒層の少なくとも一方の表面に大気圧プラズマ法により親水基が付与されているものである。

【 0 0 2 6 】

触媒層（大気圧プラズマ法による処理がなされていない触媒層、すなわち、未処理触媒層）は、触媒担持炭素粒子及び水素イオン伝導性高分子電解質を含んでいる限り限定的でなく、公知又は市販のものが使用できる。

【 0 0 2 7 】

触媒担持炭素粒子に担持している触媒粒子は、例えば白金及び白金化合物等が挙げられる。白金化合物としては、例えば、ルテニウム、パラジウム、ニッケル、モリブデン、イリジウム、鉄等からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の金属と白金との合金等が挙げられる。触媒粒子の粒子径としては通常 0 . 1 n m ~ 2 0 n m 程度であり、好ましくは 0 . 5 n m ~ 1 0 n m 程度、更に好ましくは 1 n m ~ 5 n m 程度である。

【 0 0 2 8 】

担持体である炭素粒子としては、例えばアセチレンブラック、ケッチェンブラック、フ

10

20

30

40

50

ァーネスブラック、活性炭、カーボンナノチューブ、フラーレン等を使用できる。

【0029】

炭素粒子の比表面積は限定的でなく、通常は $50\text{ m}^2/\text{g} \sim 1500\text{ m}^2/\text{g}$ 程度、より好ましくは $500\text{ m}^2/\text{g} \sim 1300\text{ m}^2/\text{g}$ 程度である。この範囲とすることにより、触媒活性を向上させ、より一層高い出力密度の電池が得ることができる。

【0030】

一般的には、カソード触媒層として用いられる場合の触媒粒子は白金であり、アノード触媒層として用いられる場合の触媒粒子は上述した合金が好ましい。

【0031】

水素イオン伝導性高分子電解質としては、例えば、パーフルオロスルホン酸系のフッ素イオン交換樹脂等が挙げられる。電気陰性度の高いフッ素原子を導入する事で化学的に非常に安定し、スルホン酸基の乖離度が高く、高いイオン導電性が実現できる。このような水素イオン伝導性高分子電解質の具体例としてはデュポン社製の「Nafion」、旭硝子(株)製の「Flemion」、旭化成(株)製の「Aciplex」、ゴア(Gore)社製の「Gore Select」等が挙げられる。

10

【0032】

水素イオン伝導性高分子電解質の配合割合は、触媒担持炭素粒子1重量部に対して、通常0.3~3重量部程度、好ましくは0.4~2重量部程度である。

【0033】

触媒層の厚さは限定的でないが、それぞれ通常 $1\text{ }\mu\text{m} \sim 80\text{ }\mu\text{m}$ 程度、好ましくは $10\text{ }\mu\text{m} \sim 60\text{ }\mu\text{m}$ 程度である。

20

【0034】

触媒層の白金の担持量は、それぞれ通常 $0.1\text{ mg}/\text{cm}^2 \sim 1.3\text{ mg}/\text{cm}^2$ 程度である。これにより、より一層高い出力密度を達成できる。

【0035】

本発明の親水性触媒層は、上記未処理触媒層に大気圧プラズマ法により親水性を付与されたものである。すなわち、本発明の親水性触媒層は、少なくとも一方の表面(外層面)に親水基を有する構造を採用する。これらは、例えば、後述する大気圧プラズマ法で製造される。

【0036】

親水基としては、例えば、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アミノ基等が挙げられる。この中でも、より親水性が良好である観点から、ヒドロキシル基が最も好ましい。

30

【0037】

上記親水性触媒層と水との接触角は、好ましくは $70^\circ \sim 120^\circ$ 程度である。上記接触角は、接触角測定装置(協和界面化学社製、型番CAX-150型)を用いて測定するものである。なお、上記接触角は、被測定対象物の当該平面な層表面上に純水を一定量(一滴程度)滴下させ、一定時間(10秒程度)経過後顕微鏡又はCCDカメラを用いて水滴形状を目視にて観察することにより、求めたものである。

【0038】

(3) 親水性触媒層 - 電解質膜積層体

本発明の親水性触媒層 - 電解質膜積層体は、上記電解質膜と、親水性触媒層の大気圧プラズマ法により親水基を付与された表面とが接するように、積層されている。

40

【0039】

すなわち、本発明の親水性触媒層 - 電解質膜積層体は、固体電解質膜に接する表面(外層部)に親水基(親水性を有する領域)が付与されているため、電解質膜(プロトンの移動場所)により近い場所に親水性が付与されている。また、大気圧プラズマ法によって付与されているため、均一に表面に親水基が形成されている。

【0040】

これらの構造により、アノード極側に優れた親水性能が発揮し、アノード極側の水を十分に保持し(保湿効果が良好であり)、電解質膜のドライアップをより効果的に防止でき

50

る。従って、本発明の親水性触媒層 - 電解質膜積層体を用いて製造された燃料電池は優れた電池性能を発揮する。

【0041】

2. 撥水性触媒層 - 電解質膜積層体

第2発明の撥水性触媒層 - 電解質膜積層体は、

電解質膜の片面に触媒層が積層されてなる固体高分子形燃料電池用触媒層 - 電解質膜積層体であって、

電解質膜と接している触媒層表面が、大気圧プラズマ法により撥水性を有する基を付与されていることを特徴とする。

【0042】

(1) 電解質膜は上述したものが挙げられる。

10

【0043】

(2) 撥水基が付与されている触媒層 (撥水性触媒層)

本発明の撥水性を有する官能基が付与されている触媒層 (以下、「撥水性触媒層」ともいう。) は、触媒層の少なくとも一方の表面に大気圧プラズマ法により親水基が付与されているものである。

【0044】

触媒層 (大気圧プラズマ法による処理がなされていない触媒層、すなわち、未処理触媒層) は、上述したものが挙げられる。

【0045】

本発明の撥水性触媒層は、上記未処理触媒層に大気圧プラズマ法により撥水性を有する官能基 (撥水性含有基) を付与されたものである。すなわち、本発明の撥水性触媒層は、少なくとも一方の表面 (外層面) に撥水性を有する構造を採用する。これらは、例えば、後述する大気圧プラズマ法で製造される。

20

【0046】

撥水性含有基としては、例えば、炭素数1~20 (好ましくは4~20) のフルオロアルキル基、炭素数1~20 (好ましくは4~20) のアルキル基等が挙げられる。この中でも、より撥水性が良好である観点から、炭素数4~20のフルオロアルキル基が最も好ましい。

【0047】

上記撥水性触媒層と水との接触角は、好ましくは130~150°程度である。

30

【0048】

(3) 撥水性触媒層 - 電解質膜積層体

本発明の撥水性触媒層 - 電解質膜積層体は、上記電解質膜と、撥水性触媒層の大気圧プラズマ法により撥水性を有する官能基を付与された表面とが接するように、積層されている。

【0049】

すなわち、固体電解質膜に接する表面 (外層部) に撥水性含有基 (撥水性を有する領域) が付与されているため、電解質膜により近い場所に撥水性が付与されている。また、大気圧プラズマ法によって付与されているため、均一に表面に撥水性含有基が形成されている。

40

【0050】

これらの構造により、カソード極で発生する水を効率的に触媒層を通じて電池外へと排除でき (排水効果が良好であり)、フラッシングを効果的に阻止でき、カソード電池反応を速やかに進めることが可能となる。従って、本発明の撥水性触媒層 - 電解質膜積層体を用いて製造された燃料電池は優れた電池性能を発揮する。

【0051】

3. 親水性撥水性触媒層 - 電解質膜積層体

第3発明の親水性撥水性触媒層 - 電解質膜積層体は、

電解質膜の両面に触媒層が積層されてなる固体高分子形燃料電池用触媒層 - 電解質膜積層

50

体であって、

1) 負極側の触媒層では、電解質膜と接している触媒層表面が、大気圧プラズマ法により親水基を付与されており、

2) 正極側の触媒層では、電解質膜と接している触媒層表面が、大気圧プラズマ法により撥水性を有する官能基を付与されている。

【0052】

すなわち、電解質膜に、上述した第1発明の親水性触媒層及び第2発明の撥水性触媒層を、親水基が付与された表面及び撥水性を有する官能基が付与された表面が電解質膜にそれぞれ接するように積層されたものである。なお、撥水性触媒層はカソード(酸化剤極)側に、親水性触媒層はアノード(燃料極)側に形成することが好ましい。

10

【0053】

このような構造を採用することにより、両触媒層が有する機能(保湿効果及び撥水効果)が相乗的に発揮され、より一層優れた電池性能を有することとなる。

【0054】

4. 親水性触媒層 - 電解質膜積層体の製造方法

第1製造発明である親水性触媒層 - 電解質膜積層体の製造方法は、

電解質膜と接している触媒層表面に親水基が付与されている触媒層 - 電解質膜積層体の製造方法であって、

水蒸気の存在下で触媒層転写シートに大気圧プラズマ法による処理を行う第1工程、

第1工程で得られた触媒層転写シートを電解質膜の片面又は両面に熱プレスする第2工程、

20

を備えることを特徴とする。

【0055】

第1工程

触媒層転写シートは、転写基材上に触媒層が形成されたものであり、例えば、触媒層形成用ペースト組成物を転写基材上に塗布し、乾燥することにより、製造される。

【0056】

触媒層は、転写基材の一方面に形成されていてもよく、又は転写基材の両面に形成されていてもよい。

【0057】

触媒層転写シートは、例えば、(1)触媒担持炭素粒子の水分散液、(2)水素イオン伝導性高分子電解質及び(3)粘度調整用の溶剤を含む触媒層形成用ペースト組成物を用いて転写基材上に触媒層を形成したものである。

30

【0058】

(1)触媒担持炭素粒子及び(2)水素イオン伝導性高分子電解質は、上述したものが使用できる。

【0059】

(3)粘度調整用の溶剤としては、例えば、各種アルコール、各種エーテル、各種ジアルキルスルホキシド、水又はこれらの混合物が挙げられる。これらの溶剤の中でも、アルコールが好ましい。アルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、s-ブタノール、t-ブタノール等の炭素数1~4の一価アルコール、プロピレングリコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリン等の多価アルコール等が挙げられる。これらの溶剤は単独で用いてもよいし、二種以上を混合して用いてもよい。

40

【0060】

触媒層形成用ペースト組成物中に含まれる上記(1)~(3)成分の割合は、限定されるものではなく、広い範囲内で適宜選択され得る。

【0061】

例えば、触媒層形成用ペースト組成物中に、(1)の触媒担持炭素粒子を1重量部に対して、(2)成分が0.3~3重量部(好ましくは0.4~2重量部)、(3)成分が5

50

～50重量部程度（好ましくは10～25重量部）含まれているのがよく、残りが水である。水の割合は、通常、触媒担持炭素粒子に対して、等重量～10倍重量である。

【0062】

触媒層形成用ペースト組成物は、上記（1）～（3）成分を混合することにより、製造される。（1）～（3）成分の混合順序は、特に制限されない。例えば、（1）成分、（2）成分、及び（3）成分を順次又は同時に混合し、分散させることにより、触媒層形成用ペースト組成物を調製できる。混合には、公知の混合手段を広く適用できる。

【0063】

転写基材としては、例えば、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フィルムを挙げることができる。

【0064】

また、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）等の耐熱性フッ素樹脂を用いることもできる。

【0065】

更に、転写基材は、高分子フィルム以外に、アート紙、コート紙、軽量コート紙等の塗工紙、ノート用紙、コピー用紙等の非塗工紙等の紙であってもよい。また、転写基材は、カーボクロス、カーボンペーパー、カーボンフェルト等の炭素繊維からなるシートであってもよい。

【0066】

転写基材の厚さは、取り扱い性及び経済性の観点から、通常6 μ m～100 μ m程度、好ましくは10 μ m～50 μ m程度、より好ましくは15 μ m～30 μ m程度とするのがよい。

【0067】

従って、転写基材としては、安価で入手が容易な高分子フィルムが好ましく、ポリエチレンテレフタレート等がより好ましい。

【0068】

ペースト組成物の塗布方法としては、特に限定されるものではなく、例えば、ナイフコーター、バーコーター、ブレードコーター、スプレー、ディップコーター、スピンコーター、ロールコーター、ダイコーター、カーテンコーター、スクリーン印刷等の一般的な方法を適用できる。

【0069】

本発明ペースト組成物を塗布した後、乾燥することにより、塗膜が形成される。乾燥温度は、通常40～120程度、好ましくは75～95程度である。

【0070】

塗膜面の到達温度が、105以上になると、乾燥工程での発火する可能性が著しく上がり危険であるため、到達温度が85以上、105未満が好ましい。

【0071】

乾燥時間は、乾燥温度にもよるが、通常5分～2時間程度、好ましくは30分～1時間程度である。

【0072】

塗膜の膜厚は、通常10 μ m～50 μ m程度、好ましくは15 μ m～30 μ m程度がよい。

【0073】

大気圧プラズマ法

本発明では、水蒸気の存在下で触媒層転写シートに大気圧プラズマ法による処理を行う。これにより、触媒層の表面に、親水基を均一に付与できる。

10

20

30

40

50

【0074】

大気圧プラズマ法は大気圧力（プラズマチャンパー内の圧力が700～900 Torr程度）下で行う限り特に制限されず、常法に従って行えばよい。

【0075】

チャンパー内の雰囲気は水蒸気が含まれている限り特に限定的でなく、大気中、希ガス雰囲気中等で行えばよい。

【0076】

希ガス雰囲気下で行う場合、用いる希ガスとしては、He、Ne、Ar、Kr、Xe及びRnが挙げられるが、この中でも、He又はArが好ましい。この場合、水蒸気を希ガス雰囲気中に含ませる必要があるが、この方法としては、例えば、水溶液中に上記希ガス等を通す（パブリング）方法、水溶液表面に上記希ガス等を通させる方法等が挙げられる。

10

【0077】

温度としては、例えば60～120 程度、好ましくは75～105 程度とすればよい。

【0078】

プラズマ処理の条件としては、例えば、電圧の周波数が1 kHz～50 kHz程度、放電電力密度が1 Wmin/m²～300 Wmin/m²程度とすればよい。

【0079】

第2工程

第2工程は、上記第1工程で得られた触媒層転写シートを電解質膜の片面又は両面に熱プレスすることを特徴とする。

20

【0080】

これにより、電解質膜の片面に触媒層が積層されてなり、かつ電解質膜と接している触媒層表面に親水基を付与されている親水性触媒層-電解質膜積層体を製造できる。

【0081】

熱プレスは、常法に従って行うことができる。加圧レベルは、転写不良を避けるために、通常0.5 Mpa～20 Mpa程度、好ましくは1 Mpa～10 Mpa程度がよい。この加圧操作の差異に、さらに転写不良を避けるために加圧面を加熱することが好ましい。加圧温度は、電解質膜の破損、変性等を避けるために通常200 以下、好ましくは150 以下がよい。これら条件を適宜変更することにより、電解質膜に埋没する触媒層の深さを適宜調節することができる。

30

【0082】

5. 撥水性触媒層-電解質膜積層体の製造方法

第2製造発明である撥水性触媒層-電解質膜積層体の製造方法は、

電解質膜と接している触媒層表面に撥水性を有する官能基が付与されている触媒層-電解質膜積層体の製造方法であって、

含フッ素ガス雰囲気下、又は含フッ素ガスと希ガスとの混合ガス雰囲気下で触媒層転写シートに大気圧プラズマ法による処理を行う第1工程、

第1工程で得られた触媒層転写シートを電解質膜の片面又は両面に熱プレスする第2工程、

40

を備えることを特徴とする。

【0083】

第1工程で使用する触媒層転写シートは第1製造発明で上述したものが挙げられる。

【0084】

大気圧プラズマ法

第2製造発明では、含フッ素ガスの存在下で触媒層転写シートに大気圧プラズマ法による処理を行う。これにより、触媒層の表面に、撥水性を有する官能基を均一に付与できる。

【0085】

50

大気圧プラズマ法は大気圧力（プラズマチャンバー内の圧力が700～900 Torr程度）下で行う限り特に制限されず、常法に従って行えばよい。

【0086】

チャンバー内の雰囲気は、フッ素ガスを含んでいる限り限定的でない。含フッ素ガスとしては、フッ化水素、フッ化炭素、フッ化ケイ素、フッ化窒素、フッ化硫黄等が挙げられる。具体的には、例えば、4フッ化炭素（ CF_4 ）、6フッ化炭素（ C_2F_6 ）、6フッ化プロピレン、8フッ化シクロブタン等の炭素数1～4のフッ化炭素；6フッ化硫黄（ SF_6 ）等のフッ化硫黄等が挙げられる。これらの中でも、安全面から、4フッ化炭素、6フッ化炭素、6フッ化プロピレン、8フッ化シクロブタン等が好ましい。

【0087】

上記含フッ素ガスのほか、珪酸ガス等のガスも用いることができる。

【0088】

上記含フッ素ガス等は、通常希ガスと混合してチャンバーに流入させる。希ガスとしては、上記第1製造方法で上述したものが挙げられるが、この中でも、He又はArが好ましい。

【0089】

希ガスと混合する場合、混合ガス中の含フッ素ガス等の配合割合は限定的でないが、例えば、少なくとも10モル%程度以上、好ましくは10～25モル%程度とすればよい。

【0090】

プラズマ処理の温度、条件等は、上記第1製造方法と同様にすればよい。

【0091】

第2工程

第2工程は、上記第1工程で得られた触媒層転写シートを電解質膜の片面又は両面に熱プレスすることを特徴とする。

【0092】

熱プレスする方法は、上記第1製造方法で上述したのと同様である。

【0093】

なお、第1製造方法の第1工程で得られた触媒層転写シートを電解質膜の一方面に熱プレスし、当該電解質膜の他方面に第2製造方法の第2工程で得られた触媒層転写シートを熱プレスすれば、第3発明の親水性撥水性触媒層 - 電解質膜積層体を製造できる。

【0094】

固体高分子形燃料電池

本発明の固体高分子形燃料電池は、上記の第1～3発明のいずれかの触媒層 - 電解質膜積層体を具備していればよい。

【0095】

例えば、第1～3発明のいずれかの触媒層 - 電解質膜積層体の両側に公知のカーボンペーパーを熱プレスし、さらに公知のセパレータを挟持することにより製造できる。

【発明の効果】

【0096】

第1及び3発明の親水性触媒層 - 電解質膜積層体を用いると、ドライアップが生じにくい固体高分子形燃料電池が製造できる。

【0097】

第2及び3発明の親水性触媒層 - 電解質膜積層体を用いると、フラッディングが生じにくい固体高分子形燃料電池が製造できる。

【0098】

よって、これらの固体高分子形燃料電池は優れた電池性能を発揮する。

【0099】

第1及び2製造発明によれば、大掛かりな装置を必要とせず容易にドライアップ及びフラッディングを阻止できる優れた触媒層 - 電解質膜積層体を製造できる。

【発明を実施するための最良の形態】

10

20

30

40

50

【0100】

下記に実施例及び比較例を挙げて、本発明をより具体的に説明する。なお、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。

【0101】

実施例1（親水性触媒層 - 電解質膜積層体）

触媒活性成分として白金ルテニウム合金を炭素粒子に担持した触媒担持粒子10g（PtRu53.3wt%、田中貴金属工業製 TEC61E54）と、5wt% Nafion 溶液（Dupont社製、溶剤：2-プロパノール）100gとを分散機にて攪拌混合することにより、触媒層形成用ペースト（燃料極用）を調整した。

【0102】

次いで、PETフィルム（E3120、東洋紡績（株）製、厚さ12 μ m、）上に、上記で調整した触媒作製用ペーストそれぞれを、ドクターブレードにより乾燥後の厚さが20 μ mとなるように塗布した。これを大気中90 $^{\circ}$ Cで30分乾燥させることにより、触媒層転写シート（燃料極用）を作製した。

【0103】

この触媒層転写シートに大気圧プラズマ法による処理を行った。水蒸気は、内部が飽和水蒸気圧（加湿温度80 $^{\circ}$ C）となったバブラー方式の加湿装置（ラウンドサイエンス製、RMG型）内部に、アルゴンガスを通させることにより、供給した。当該水蒸気を含んだアルゴンガスのプラズマ装置チャンバー内への流量は0.1NLM、チャンバー内の全圧は760Torr、周波数は40kHz、放電電力密度は100W \cdot min/m²とした。

【0104】

プラズマ処理後の触媒層表面に水を滴下し、当該触媒層表面と水との接触角を接触角計CAX-150型を用いて測定したところ、115 $^{\circ}$ であった。

【0105】

これを電解質膜（厚さ50 μ m、デュポン社製、製品名：ナフィオン112）に温度150 $^{\circ}$ C、圧力5Mpaの条件で5分間熱プレスすることにより、第1発明の親水性触媒層 - 電解質膜積層体を製造した。

【0106】

実施例2（撥水性触媒層 - 電解質膜積層体）

白金担持カーボン10g（商品名：TEC10E50E、田中貴金属工業製）、及び5wt% Nafion 溶液（商品名：Nafion SE20042、Dupont社製）100gとを、1-プロパノールのアルコール溶媒100g中にて混合することにより、触媒層形成用ペースト（酸化剤極用）を調整した。

【0107】

次いで、PETフィルム（E3120、東洋紡績（株）製、厚さ12 μ m、）上に、上記で調整した触媒作製用ペーストそれぞれを、ドクターブレードにより乾燥後の厚さが20 μ mとなるように塗布した。これを大気中90 $^{\circ}$ Cで30分乾燥させることにより、触媒層転写シート（酸化剤極用）を作製した。

【0108】

この触媒層転写シートに大気圧プラズマ法による処理を行った。プラズマ処理の条件として、アルゴンガスの流量は0.3NLM、CF₄ガスの流量は0.1NLM、チャンバー内の全圧は760Torr、周波数は40kHz、放電電力密度は100W \cdot min/m²とした。

【0109】

プラズマ処理後の触媒層表面に水を滴下し、当該触媒層表面と水との接触角を接触角計CAX-150型を用いて測定したところ、135 $^{\circ}$ であった。

【0110】

これを電解質膜（厚さ50 μ m、デュポン社製、製品名：ナフィオン112）に温度150 $^{\circ}$ C、圧力5Mpaの条件で5分間熱プレス熱プレスすることにより、第2発明の撥水性触媒層 - 電解質膜積層体を製造した。

10

20

30

40

50

【0111】

実施例3（親水性撥水性触媒層 - 電解質膜積層体）

実施例1で製造したプラズマ処理された触媒層転写シート及び実施例2で製造したプラズマ処理された触媒層転写シートを電解質膜（厚さ50 μ m、デュポン社製、製品名：ナフィオン112）の両側に挟持し、実施例1と同様の条件下で熱プレスすることにより、第3発明の親水性撥水性触媒層 - 電解質膜積層体を製造した。これを図1及び表1に示す。

【0112】

【表1】

	カソード(酸化剤極側)	アノード(燃料極側)
実施例3	プラズマ処理有	プラズマ処理有
比較例1	プラズマ処理無	プラズマ処理無
比較例2	PTFE有	プラズマ処理無

10

【0113】

比較例1

大気圧プラズマ処理しない触媒層 - 電解質膜積層体を用いてそれぞれ燃料極側及び酸化剤極側に熱プレスした以外は実施例3と同様に製造し、これを比較例1とした。

【0114】

比較例2

実施例2で作製した触媒層ペースト（酸化剤極用）にポリテトラフルオロエチレンのディスパーション（ダイキン工業（株）製、製品名：ポリフロンD-1）を1重量%含む比重1.15のコロイダルカーボンの分散液を10g加え混合した。次いで、PETフィルム（E3120、東洋紡績（株）製、厚さ12 μ m、）上に、上記で調整した触媒作製用ペーストをドクターブレードにより乾燥後の厚さが20 μ mとなるように塗布した。これを大気雰囲気中90 $^{\circ}$ で30分乾燥させることにより、撥水処理した触媒層を作製し、電解質膜（厚さ50 μ m、デュポン社製、製品名：ナフィオン112）の一方の面に実施例3と同様の条件で熱プレスすることにより積層した。

20

【0115】

他方の面には実施例1で製造した触媒層転写シートのプラズマ処理していない段階のものを燃料極側として実施例1と同様の条件下で熱プレスすることにより、積層した。これを比較例2とした。

30

【0116】

試験例

実施例3及び比較例1～2の触媒層 - 電解質膜積層体の両面にそれぞれカーボンペーパー（「TGP-H-090」、東レ製）を積層し、さらにセパレータを挟持し、固体高分子形燃料電池を製造した。これらの電池特性の測定結果を図2に示す。

【図面の簡単な説明】

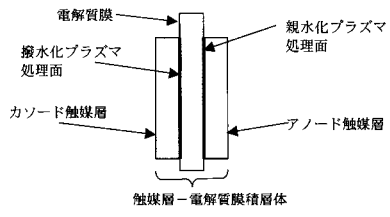
【0117】

【図1】図1は、実施例3の親水性撥水性触媒層 - 電解質膜積層体の概略図を示す。

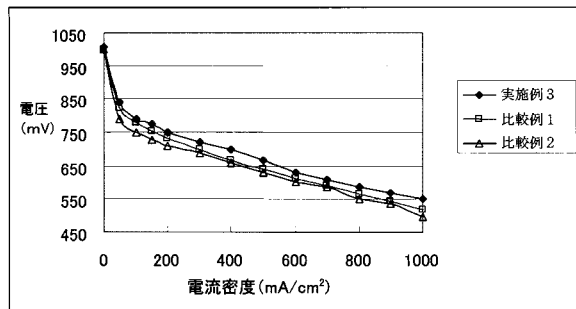
40

【図2】図2は、実施例3及び比較例1～2の触媒層 - 電解質膜積層体を用いた燃料電池の電池特性の測定結果を示す。

【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

F ターム(参考) 5H018 AA06 AS01 BB00 BB01 BB03 BB08 BB12 DD06 DD08 EE02
EE03 EE05 EE07 EE08 EE10 EE17 EE18
5H026 AA06 BB00 BB01 BB02 CX04 EE18 EE19 HH03