

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基材シートの一面上に白金含有触媒層が形成された触媒層転写シートであって、前記白金含有触媒層が、(a)白金又は白金化合物触媒を担持した炭素粒子、(b)水素イオン伝導性高分子物質及び(c)エネルギー照射により水に対する濡れ性が撥水性から親水性に変化する物質を含有している、触媒層転写シート。

【請求項 2】

(c)のエネルギー照射により水に対する濡れ性が撥水性から親水性に変化する物質が、オルガノポリシロキサンである請求項 1 に記載の転写シート。

10

【請求項 3】

前記オルガノポリシロキサンが、フルオロアルキル基を含有するポリシロキサンである請求項 2 に記載の転写シート。

【請求項 4】

前記白金含有触媒層には光触媒が含有されている請求項 1 ~ 請求項 3 のいずれかに記載の転写シート。

【請求項 5】

前記白金含有触媒層は、親水性領域と撥水性領域とを有している、請求項 1 ~ 請求項 4 のいずれかに記載の転写シート。

【請求項 6】

(i)基材シートの一面上に(a)白金又は白金化合物触媒を担持した炭素粒子、(b)水素イオン伝導性高分子物質及び(c)エネルギー照射により水に対する濡れ性が撥水性から親水性に変化する物質を含有する白金含有触媒層を形成する工程、及び

20

(ii)白金含有触媒層に光触媒含有層を接触させ、光触媒含有層を通じて白金含有触媒層にエネルギーを照射する工程を備えた、請求項 5 に記載の触媒層転写シートの製造方法。

【請求項 7】

(i)基材シートの一面上に(a)白金又は白金化合物触媒を担持した炭素粒子、(b)水素イオン伝導性高分子物質、(c)エネルギー照射により水に対する濡れ性が撥水性から親水性に変化する物質及び(d)光触媒を含有する白金含有触媒層を形成する工程、及び

30

(ii)光触媒を含有する白金含有触媒層にエネルギーを照射する工程を備えた、請求項 5 に記載の触媒層転写シートの製造方法。

【請求項 8】

固体電解質膜の一面上又は両面上に白金含有触媒層が形成された電解質膜であって、前記白金含有触媒層が、(a)白金又は白金化合物触媒を担持した炭素粒子、(b)水素イオン伝導性高分子物質及び(c)エネルギー照射により水に対する濡れ性が撥水性から親水性に変化する物質を含有している、触媒層付き固体電解質膜。

【請求項 9】

(c)のエネルギー照射により水に対する濡れ性が撥水性から親水性に変化する物質が、オルガノポリシロキサンである請求項 8 に記載の固体電解質膜。

40

【請求項 10】

前記オルガノポリシロキサンが、フルオロアルキル基を含有するポリシロキサンである請求項 9 に記載の固体電解質膜。

【請求項 11】

前記白金含有触媒層には光触媒が含有されている請求項 8 ~ 請求項 10 のいずれかに記載の固体電解質膜。

【請求項 12】

前記白金含有触媒層は、親水性領域と撥水性領域とを有している、請求項 8 ~ 請求項 1

50

1のいずれかに記載の固体電解質膜。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、触媒層転写シート及び触媒層付き固体電解質膜に関する。

【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た構成からなり、水素及び酸素の電気化学反応により発電する。そのため、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、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。

10

【0003】

燃料電池は、燃料である水素ガスと酸化剤ガスである酸素により以下の反応を起こさせることにより、起電力を発生させている。

【0004】

燃料極： $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$

空気極： $2H^+ + 2e^- + (1/2)O_2 \rightarrow H_2O$

燃料電池は、発電の際に発熱を伴い、電解質膜内の温度上昇により膜内の含水量が低下し、そのためにイオン伝導性が低下する。

【0005】

燃料極は、電解質膜のドライアップを防ぐための水分保持性（親水性）と、 H_2 の吸着サイトを確保するためのある程度の撥水性を有していることが必要である。

20

【0006】

一方、空気極側では電池反応に伴って水を生成している。この水は、逆浸透により燃料極側へ水分を補給する役目を果たすが、高電流密度域での多量の水分発生等により、空気極の O_2 吸着サイトを埋めてしまいフラッディングを起こす原因となる。このため、空気極は、 O_2 の吸着サイトを確保するための撥水性を備えていることが必要となる。

【0007】

このような観点から、空気極に適度の撥水性を付与するために、例えば、電極 - 電解質膜接合体において、固体高分子電解質膜上に電極触媒層が形成されている部分と電極触媒層が形成されていない部分とを設ける方法（例えば、特許文献1等）、（2）触媒層を複数個に分割し、分割した複数の触媒層は少なくとも2種類以上の親水性の異なる材料からなり、触媒層と触媒層の隙間にはフッ素樹脂等からなる撥水剤を充填する方法（例えば、特許文献2等）等が提案されている。

30

【0008】

また、燃料極に適度の親水性を付与するために、（3）カーボンペーパー等のガス拡散層表面に酸化チタン等の光触媒性親水性層を設ける方法（例えば、特許文献3等）、（4）多孔質プレート中に酸化チタン等の親水性材料を充填する方法（例えば、特許文献4等）等が提案されている。

【0009】

しかしながら、これらの特許文献に記載されている燃料電池では、親水性及び撥水性の双方に優れるという相反する要求を同時に解決することは困難である。従って、上記（1）～（4）の方法では、所望の電池性能を備えた燃料電池を製造し得ない。

40

【特許文献1】特開平5 - 190184号公報（請求の範囲）

【特許文献2】特開2003 - 077480号公報（請求の範囲）

【特許文献3】特開2002 - 093433号公報（請求の範囲）

【特許文献4】特表2003 - 508885号公報（請求の範囲）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

50

本発明の課題は、優れた親水性及び撥水性を兼備する電極 - 電解質膜接合体を製造するための、触媒層付き固体電解質膜及び触媒層転写シートを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明者は、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねてきた。その結果、基材シート上に特定の白金含有触媒層を形成した触媒層転写シートを用い、該白金含有触媒層にエネルギーを照射して、白金含有触媒層のエネルギー照射部分を親水性に変化させた後、該転写シートの触媒層を固体電解質膜に転写することにより、所望の触媒層付き固体電解質膜が得られることを見出した。本発明は、斯かる知見に基づき完成されたものである。

【0012】

本発明は、下記1～12に示す発明を提供する。

1. 基材シートの一方面上に白金含有触媒層が形成された触媒層転写シートであって、前記白金含有触媒層が、(a)白金又は白金化合物触媒を担持した炭素粒子、(b)水素イオン伝導性高分子物質及び(c)エネルギー照射により水に対する濡れ性が撥水性から親水性に変化する物質を含有している、触媒層転写シート。

2. (c)のエネルギー照射により水に対する濡れ性が撥水性から親水性に変化する物質が、オルガノポリシロキサンである上記1に記載の転写シート。

3. 前記オルガノポリシロキサンが、フルオロアルキル基を含有するポリシロキサンである上記2に記載の転写シート。

4. 前記白金含有触媒層には光触媒が含有されている上記1～3のいずれかに記載の転写シート。

5. 前記白金含有触媒層は、親水性領域と撥水性領域とを有している、上記1～4のいずれかに記載の転写シート。

6. (i)基材シートの一方面上に(a)白金又は白金化合物触媒を担持した炭素粒子、(b)水素イオン伝導性高分子物質及び(c)エネルギー照射により水に対する濡れ性が撥水性から親水性に変化する物質を含有する白金含有触媒層を形成する工程、及び

(ii)白金含有触媒層に光触媒含有層を接触させ、光触媒含有層を通じて白金含有触媒層にエネルギーを照射する工程

を備えた、上記5に記載の触媒層転写シートの製造方法。

7. (i)基材シートの一方面上に(a)白金又は白金化合物触媒を担持した炭素粒子、(b)水素イオン伝導性高分子物質、(c)エネルギー照射により水に対する濡れ性が撥水性から親水性に変化する物質及び(d)光触媒を含有する白金含有触媒層を形成する工程、及び

(ii)光触媒を含有する白金含有触媒層にエネルギーを照射する工程

を備えた、上記5に記載の触媒層転写シートの製造方法。

8. 固体電解質膜の一方面上又は両面上に白金含有触媒層が形成された電解質膜であって、

前記白金含有触媒層が、(a)白金又は白金化合物触媒を担持した炭素粒子、(b)水素イオン伝導性高分子物質及び(c)エネルギー照射により水に対する濡れ性が撥水性から親水性に変化する物質を含有している、触媒層付き固体電解質膜。

9. (c)のエネルギー照射により水に対する濡れ性が撥水性から親水性に変化する物質が、オルガノポリシロキサンである上記8に記載の固体電解質膜。

10. 前記オルガノポリシロキサンが、フルオロアルキル基を含有するポリシロキサンである上記9に記載の固体電解質膜。

11. 前記白金含有触媒層には光触媒が含有されている上記8～10のいずれかに記載の固体電解質膜。

12. 前記白金含有触媒層は、親水性領域と撥水性領域とを有している、上記8～11のいずれかに記載の固体電解質膜。

10

20

30

40

50

【0013】

触媒層転写シート

本発明の触媒層転写シートは、基材シートの一面上に、白金含有触媒層が形成されている。該白金含有触媒層は、(a)白金又は白金化合物触媒を担持した炭素粒子、(b)水素イオン伝導性高分子物質及び(c)エネルギー照射により水に対する濡れ性が撥水性から親水性に変化する物質を含有している。

【0014】

本発明の触媒層転写シートの一実施態様を示す断面図を図1に示す。図1において、1は基材シート、2は白金含有触媒層である。

【0015】

基材シート

基材シートとしては、例えば、ポリイミド、ポリエチレンテレフタレート、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。

【0016】

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。

【0017】

更に、基材シートは、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。

【0018】

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

【0019】

従って、基材シートとしては、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。

【0020】

白金含有触媒層

白金含有触媒層(カソード触媒層及びアノード触媒層)は、(a)白金又は白金化合物触媒を担持した炭素粒子、(b)水素イオン伝導性高分子物質及び(c)エネルギー照射により水に対する濡れ性が撥水性から親水性に変化する物質を含有する。

【0021】

(a)の白金又は白金化合物触媒を担持した炭素粒子としては、公知のものを広く使用できる。白金化合物としては、例えば、ルテニウム、パラジウム、ロジウム、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。

【0022】

カソード触媒層に含まれる触媒は、通常、白金であり、アノード触媒層に含まれる触媒は、通常、上記金属と白金との合金である。

【0023】

斯かる触媒は、反応面積を大きくするために、通常、該触媒を微粉化し、これをカーボン粉、カーボンナノチューブ等に担持させている。

【0024】

(b)の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、より具体的には、炭化水素系イオン交換膜のC-H結合をフッ素で置換したパーフルオロカーボンスルホン酸系ポリマー(PFS系ポリマー)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ことで、化学的に非常に安定し、スルホ

10

20

30

40

50

ン酸基の解離度が高く、高いイオン伝導性が実現できる。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、デュボン社製の「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。

【0025】

(c)のエネルギー照射により水に対する濡れ性が撥水性から親水性に変化する物質(以下、「濡れ性変化物質」という)としては、エネルギー照射(露光)により接触する光触媒により濡れ性が変化する材料であって、且つ光触媒の作用によって劣化、分解し難い主鎖を有するものである限り、公知のものを広く使用できる。このような材料としては、例えば、オルガノポリシロキサンを挙げることができる。

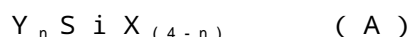
10

【0026】

オルガノポリシロキサンとしては、例えば、(1)ゾルゲル反応等によりハロゲノシラン、アルコキシシラン等を加水分解、重縮合して大きな強度を発揮するオルガノポリシロキサン、(2)撥水性及び撥油性に優れた反応性シリコーンを架橋したオルガノポリシロキサン等を挙げることができる。

【0027】

上記(1)のオルガノポリシロキサンとしては、一般式：



(ここで、Yはアルキル基、フルオロアルキル基、ビニル基、アミノ基、フェニル基又はエポキシ基を示し、Xはアルコキシ基、アセチル基又はハロゲンを示す。nは0~3の整数を示す。)

20

で表される珪素化合物の1種もしくは2種以上の加水分解縮合物又は共加水分解縮合物であるオルガノポリシロキサンであることが好ましい。

【0028】

上記Yで示される各基の炭素数は1~20の範囲内であることが好ましく、また、Xで示されるアルコキシ基は、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基等の炭素数1~4のアルコキシ基が好ましい。

【0029】

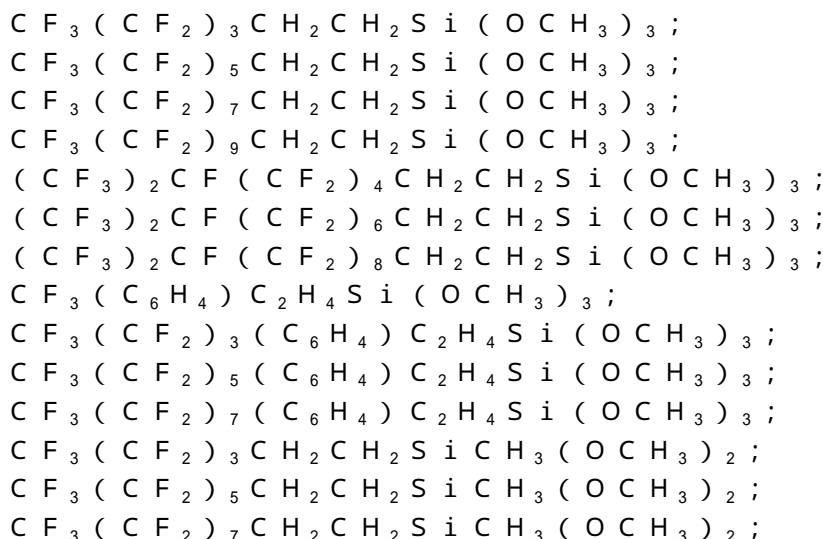
本発明においては、オルガノポリシロキサンが、フルオロアルキル基を含有するオルガノポリシロキサンであることが好ましい。

30

【0030】

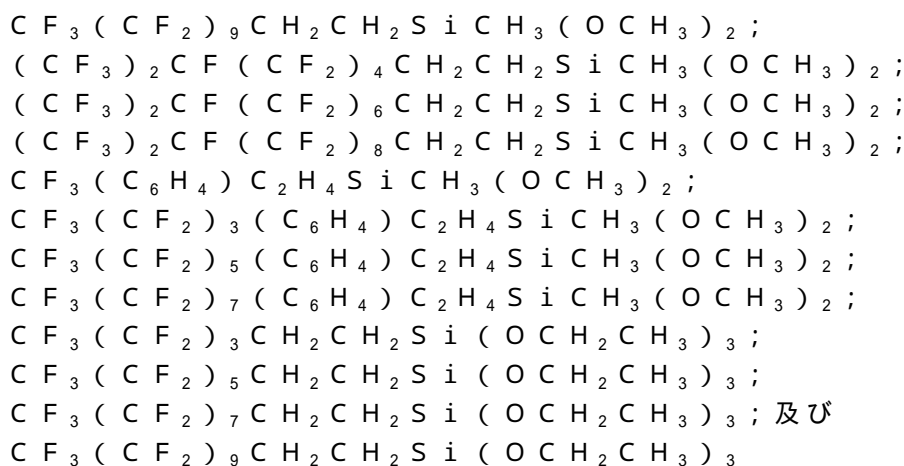
フルオロアルキル基を含有するオルガノポリシロキサンとしては、公知のフッ素系シランカップリング剤を広く使用でき、その具体例としては、例えば、下記に示すフルオロアルキルシランの1種もしくは2種以上の加水分解縮合物又は共加水分解縮合物が挙げられる。

【0031】



40

50



10

上記のようなフルオロアルキル基を含有するオルガノポリシロキサンを(c)の濡れ性変化物質として使用すると、該物質にエネルギー(光)が照射された際、該物質に接触する光触媒の作用により、フルオロアルキル基のフルオロカーボン鎖が分解除去され、Si-OH結合が形成される。その結果、白金含有触媒層のエネルギー照射部分は親水性になる。

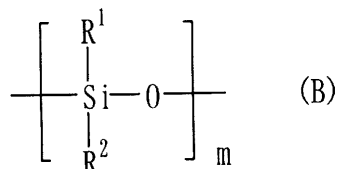
【0032】

また、上記の(2)の反応性シリコーンとしては、下記一般式で表される骨格をもつ化合物を挙げることができる。

20

【0033】

【化1】



(ここで、mは2以上の整数(好ましくは2~20の整数)を示す。R¹及びR²は、それぞれ炭素数1~10の置換もしくは非置換のアルキル基、アルケニル基、アリール基又はシアノアルキル基を示す。)

30

R¹及びR²で示されるアルケニル基の具体例としては、例えばビニル基等が、アリール基の具体例としては、例えばフェニル基、ハロゲン置換フェニル基等が挙げられる。

【0034】

R¹及びR²がメチル基である反応性シリコーンは、表面エネルギーが最も小さくなる(撥水性が最も大きくなる)ので好ましく、モル比でメチル基が60%以上であることが好ましい。また、モル比で全体の40%以下がビニル基、フェニル基又はハロゲン置換フェニル基である反応性シリコーンが好ましい。

【0035】

40

上記一般式(B)で表される反応性シリコーンの鎖末端及び/又は側鎖には、1個又は2個以上の反応性基を有する。反応性基の具体例を、以下に示す。

【0036】

【0044】

このようにして得られるフルオロアルキル基を有するオルガノポリシロキサンにおいては、このオルガノポリシロキサンを構成する珪素化合物の内、上記フルオロアルキル基を有する珪素化合物が0.01モル%以上、好ましくは0.1モル%以上含まれていることが好ましい。

【0045】

上記フルオロアルキル基を有する珪素化合物が0.01モル%以上含まれていると、触媒層上の撥水性を高くすることができ、エネルギーを照射して親水性領域とした部分との濡れ性の差異を大きくすることができるので、有利である。

【0046】

また、上記一般式(B)で表される反応性シリコーンを架橋したオルガノポリシロキサンにフッ素を含有させる場合には、一般式(B)における R^1 及び R^2 のいずれか又は両方にフルオロアルキル基等のフッ素含有基を導入すればよい。

【0047】

上記(i i)の方法で使用されるフッ素化合物は、低分子量及び高分子量のいずれでもよい。低分子量のフッ素化合物としては、例えば、フッ素系の界面活性剤等が挙げられる。高分子量のフッ素化合物としては、例えば、濡れ性変化物質との相溶性の高いフッ素樹脂等が挙げられる。

【0048】

本発明の触媒層には、更に界面活性剤を含有させることができる。使用できる界面活性剤としては、具体的には、日光ケミカルズ(株)製のNIKKOL BL、BC、BO、BBの各シリーズ等の炭化水素系界面活性剤、デュポン社製のZONYL FSN、FSO、旭硝子(株)製サーフロンS-141、145、大日本インキ化学工業(株)製メガファックF-141、144、ネオス(株)製のフタージェントF-200、F251、ダイキン工業(株)製のユニダインDS-401、402、スリーエム(株)製フロラードFC-170、176等のフッ素系ないしはシリコーン系の非イオン界面活性剤等を挙げることができる。また、非イオン界面活性剤の代わりに、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤又は両性界面活性剤を用いることもできる。

【0049】

本発明の触媒層には、上記界面活性剤の他にも、ポリビニルアルコール、不飽和ポリエステル、アクリル樹脂、ポリエチレン、ジアリルフタレート、エチレンプロピレンジエンモノマー、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリウレタン、メラミン樹脂、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、ポリアミド、ポリイミド、スチレンブタジエンゴム、クロロプレングム、ポリプロピレン、ポリブチレン、ポリスチレン、ポリ酢酸ビニル、ポリエステル、ポリブタジエン、ポリベンゾイミダゾール、ポリアクリルニトリル、ポリサルファイド、ポリイソブレン等のオリゴマーないしポリマー等を含有させることができる。

【0050】

基材シート上に触媒層を形成させるに当たっては、上記(a)~(c)成分、更に必要に応じて界面活性剤等の他の添加剤を適当な溶剤に混合、分散してペースト状にしておき、形成される触媒層が所望の層厚になるように、このペーストを公知の方法に従い電解質膜上に塗布するのがよい。

【0051】

ペースト中に配合する(a)成分、(b)成分及び(c)成分の割合は、特に制限されず広い範囲内から適宜選択することができる。(a)成分1重量部に対して、通常は、(b)成分を0.01~4重量部及び(c)成分を0.01~4重量部、好ましくは(b)成分を0.5~2重量部及び(c)成分を0.05~1重量部配合する。

【0052】

溶剤としては、例えば、各種アルコール類、各種エーテル類、各種ジアルキルスルホキシド類、水又はこれらの混合物等が挙げられる。

【0053】

10

20

30

40

50

これら溶剤の中でも、アルコール類が好ましい。アルコール類としては、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、*tert*-ブタノール等の炭素数1~4の一価アルコール、各種の多価アルコール等が挙げられる。

【0054】

ペースト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、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、インクジェット法等の一般的な方法を用いることができる。

【0055】

斯かるペーストを塗布した後、乾燥することにより、触媒層が形成される。乾燥温度は、通常40~100程度、好ましくは60~80程度である。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。

【0056】

上記ペーストに紫外線硬化型の成分（例えば、ベンゾフェノン、アセトフェノン、アントラキノン、ナフトキノン、アゾビスイソプロチロニトリル、ジフェニルスルフィド等）が含有されている場合、該ペーストに紫外線を照射して硬化処理を行うことにより、触媒層を形成させることができる。

【0057】

触媒層の厚さは、通常10~200 μ m程度、好ましくは10~100 μ m程度、より好ましくは15~50 μ m程度がよい。

【0058】

本発明において、上記濡れ性変化物質を用いることにより、該物質と接触する光触媒含有層中の光触媒の作用により、該物質に含まれる有機基の酸化、分解等により、触媒層の露光部分が親水性に変化し、未露光部との濡れ性に大きな差異を生じさせることができる。

【0059】

本発明の白金含有触媒層には、光触媒が含有されていてもよいし、含有されていなくてもよいが、光触媒の有無により、本発明転写シートの製造方法又は使用方法が異なるので、これらについて以下に説明する。

【0060】

白金含有触媒層に光触媒が含有されていない場合

本発明の転写シートは、基材シートに白金含有触媒層を積層したものであるが、白金含有触媒層が撥水性領域のみから構成されている転写シート（転写シートA）及び白金含有触媒層が親水性領域と撥水性領域とを有している転写シート（転写シートB）の2つの態様のものを包含する。

【0061】

図1は、転写シートAの一実施態様を示す断面図である。図1において、1は基材シート、2は白金含有触媒層（撥水性の白金含有触媒層）である。

【0062】

図2は、転写シートBの一実施態様を示す平面図であり、図3は該転写シートBのA-A線断面図である。図4は、転写シートBの他の一実施態様を示す断面図である。図2、図3及び図4において、1は基材シート、2は白金含有触媒層、3は親水性領域、4は撥水性領域である。

【0063】

図3に示される転写シートBにおいて、親水性領域3は、基材シート1と反対側の白金含有触媒層の表層部に形成されている。図4に示される転写シートBにおいて、親水性領域3は、基材シート1と反対側の白金含有触媒層の表層部から、基材シート1と接する側の白金含有触媒層の表層部までの全体に亘って形成されている。

【0064】

10

20

30

40

50

親水性領域と撥水性領域とを有する白金含有触媒層の形成方法について、図面を引用しつつ説明する。

【0065】

図5は、本発明の親水性領域と撥水性領域とを有する白金含有触媒層の形成方法について概略を示す図面である。

【0066】

図5(a)中のAは、基材シート1の一方面全体に撥水性の白金含有触媒層2が形成された本発明転写シートであり、Cは、基材5の一方面全体に光触媒層6が形成された積層体である。

【0067】

転写シートAの撥水性の白金含有触媒層側と積層体Cの光触媒層とが対面するように、転写シートAと積層体Cとを配置し、積層体Cの反対側から、フォトマスク7を介して転写シートAに向かって光照射する(図5(b))。

【0068】

撥水性の白金含有触媒層に、光触媒含有層を介してエネルギー照射(光照射)すると、光触媒の作用により、光照射された白金含有触媒表面層の濡れ性が変化し、該白金含有触媒層の光照射部分に親水性領域が形成される(図5(c))。

【0069】

フォトマスク7は、図5において、光を透過する部分8と光を透過しない部分9とからなっているが、図6に示すように、光を透過する層8'の一方面の一部に光遮断層9'が形成されていてもよい。

【0070】

フォトマスク7の基材としては、公知のものを広く使用できる。フォトマスクの基材としては、例えば、ステンレス板等の金属基板をエッチングして物理的に孔を形成したもの、アルミニウム等の金属箔を積層したフィルムを部分的に打ち抜いたもの、フィルムに部分的に金属蒸着や着色を施したもの等を挙げることができる。

【0071】

本発明の白金含有触媒層2は、このようにして親水性領域3と撥水性領域4とが形成されている。

【0072】

光照射時の光照射条件によっては、光照射された白金含有触媒層の表面層だけでなく、白金含有触媒層内部まで濡れ性が変化し、白金含有触媒層の表面層及び内部の全体に親水性領域が形成される(図4)。

【0073】

以上のように、白金含有触媒層に光触媒が含有されていない場合、白金含有触媒層の親水性領域は、白金含有触媒層に光触媒含有層を接触させ、光触媒含有層を通じて白金含有触媒層に光照射することにより形成される。

【0074】

光触媒含有層

本発明に用いられる光触媒含有層は、光触媒含有層中の光触媒が、接触する白金含有触媒層の濡れ性を变化させるような構成であれば、特に限定されるものではない。光触媒含有層は、光触媒とバインダーとから構成されているものであってもよいし、光触媒のみで構成されていてもよい。また、光触媒含有層表面の濡れ性は、親水性及び撥水性のいずれであっててもよい。

【0075】

光触媒含有層に含まれる光触媒としては、光半導体として知られる光触媒を広く使用でき、例えば、二酸化チタン(TiO_2)、酸化亜鉛(ZnO)、酸化スズ(SnO_2)、チタン酸ストロンチウム(SrTiO_3)、酸化タングステン(WO_3)、酸化ビスマス(Bi_2O_3)、酸化鉄(Fe_2O_3)等を挙げることができる。これら光触媒は、1種単独で又は2種以上を混合して使用される。

10

20

30

40

50

【0076】

本発明においては、バンドギャップエネルギーが高く、化学的に安定で毒性もなく、入手が容易な二酸化チタンを好適に使用できる。

【0077】

二酸化チタンには、アナターゼ型とルチル型とがあり、本発明ではいずれのタイプでも使用することができる。アナターゼ型の二酸化チタンがより好ましい。アナターゼ型二酸化チタンは励起波長が380nm以下にある。

【0078】

このようなアナターゼ型二酸化チタンとしては、より具体的には、塩酸解膠型のアナターゼ型チタニアゾル（石原産業（株）製のSTS-02（平均粒径7nm）、石原産業（株）製のST-K01）、硝酸解膠型のアナターゼ型チタニアゾル（日産化学（株）製のTA-15（平均粒径12nm））等を挙げることができる。

【0079】

光触媒の粒径が小さいほど光触媒反応が効率よく行われるので、粒径の比較的小さな光触媒を用いるのが好ましい。光触媒の平均粒径は、50nm以下が好ましく、20nm以下がより好ましい。ここで、平均粒径とは、全体の粒子径に対して累積50%に相当する粒子径をいう。

【0080】

光触媒含有層に含まれるバインダーとしては、バインダーの主骨格が上記光触媒の光励起により分解されないような高い結合エネルギーを有するものが好ましく、例えば、上記撥水性材料として用いられるオルガノポリシロキサンと同一のものを使用できる。

【0081】

また、バインダーとして無定形シリカ前駆体を用いることができる。無定形シリカ前駆体としては、一般式 SiX_4 （Xは前記に同じ）で表される珪素化合物、又はそれらの加水分解物であるシラノール、或いは、平均分子量3000以下のポリシロキサン等を好ましく例示できる。

【0082】

一般式 SiX_4 で表される珪素化合物の具体例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラ-n-プロポキシシラン、テトラ-n-ブトキシシラン等が挙げられる。

【0083】

バインダーを用いた場合の光触媒含有層中の光触媒の含有量は、通常5~60重量%、好ましくは20~40重量%の範囲である。

【0084】

光触媒のみからなる光触媒含有層の形成方法としては、例えば、光触媒が二酸化チタンの場合は、基材（例えば、石英ガラス、フォトマスク基板等）上に無定形チタニアを形成し、次いで焼成により結晶性チタニアに相変化させる方法等が挙げられる。無定形チタニアは、例えば四塩化チタン、硫酸チタン等のチタンの無機塩を加水分解及び脱水縮合するか、テトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトライソプロポキシチタン、テトラ-n-プロポキシチタン、テトラ-n-ブトキシチタン等の有機チタン化合物を酸存在下において加水分解及び脱水縮合することにより、製造される。この無定形チタニアは、次いで、400~500における焼成によってアナターゼ型チタニアに、また、600~700の焼成によってルチル型チタニアに変化する。

【0085】

また、光触媒のみからなる光触媒含有層は、例えば、スパッタリング法、CVD法、真空蒸着法等の真空製膜法を用いことにより形成することができる。真空製膜法により光触媒含有層を形成することにより、均一な膜で且つ光触媒のみを含有する光触媒含有層とすることが可能であり、これにより撥水性材料層上の濡れ性を均一に変化させることが可能であり、更に光触媒含有層が光触媒のみからなることから、バインダーを用いる場合と比較して撥水性材料層上の濡れ性を効率的に変化させることが可能となる。

10

20

30

40

50

【0086】

光触媒及びバインダーとしてオルガノポリシロキサンを含む光触媒含有層は、光触媒及びバインダーを必要に応じて他の添加剤と共に適当な溶剤中に分散して塗布液を調製し、この塗布液を基材上に塗布することにより形成することができる。使用される溶剤としては、例えば、エタノール、イソプロパノール等のアルコール系の有機溶剤が好ましい。塗布は、スピンコート、スプレーコート、ディップコート、ロールコート、ビードコート等の公知の塗布方法により行うことができる。

【0087】

また、バインダーとして紫外線硬化型の成分を含有している場合、光触媒及びバインダーを必要に応じて他の添加剤と共に適当な溶剤中に分散して塗布液を調製し、この塗布液を基材上に塗布後、これに紫外線を照射して硬化処理を行うことにより光触媒含有層を形成することができる。

10

【0088】

光触媒及びバインダーとして無定形シリカ前駆体を含む光触媒含有層は、光触媒の粒子と無定形シリカ前駆体とを非水性溶媒中に均一に分散させ、基材上に空気中の水分により加水分解させてシラノールを形成させた後、常温で脱水縮重合することにより光触媒含有層を形成できる。シラノールの脱水縮重合を100以上で行えば、シラノールの重合度を大きくでき、光触媒含有層の膜表面の強度を向上できる。

【0089】

光触媒含有層に含まれるバインダーとしては、上記で述べたバインダーを1種又は2種以上混合して使用できる。

20

【0090】

光触媒含有層には、上記光触媒、バインダーの他に、界面活性剤を含有させることができる。界面活性剤としては、具体的には、日光ケミカルズ(株)製のNICKOL BL、BC、BO、BBの各シリーズ等の炭化水素系の非イオン界面活性剤、デュポン社製のZONYL FSN、FSO、旭硝子(株)製サーフロンS-141、145、大日本インキ化学工業(株)製のメガファックF-141、144、ネオス(株)製のフタージェントF-200、F251、ダイキン工業(株)製のユニダインDS-401、402、スリーエム(株)製のフロラードFC-170、176等のフッ素系又はシリコン系の非イオン界面活性剤等を挙げることができる。また、非イオン界面活性剤の代わりに、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、両性界面活性剤を用いることもできる。

30

【0091】

光触媒含有層には、上記の界面活性剤の他にも、ポリビニルアルコール、不飽和ポリエステル、アクリル樹脂、ポリエチレン、ジアリルフタレート、エチレンプロピレンジエンモノマー、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリウレタン、メラミン樹脂、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、ポリアミド、ポリイミド、スチレンブタジエンゴム、クロロプレングム、ポリプロピレン、ポリブチレン、ポリスチレン、ポリ酢酸ビニル、ポリエステル、ポリブタジエン、ポリベンゾイミダゾール、ポリアクリルニトリル、ポリサルファイド、ポリイソブレン等のオリゴマーないしポリマー等を含有させることができる。

【0092】

光触媒含有層が光触媒のみからなる場合は、白金含有触媒層上の濡れ性の変化効率が向上し、処理時間の短縮化等のコスト面で有利である。一方、光触媒含有層が光触媒及びバインダーを含有している場合は、光触媒含有層の形成が容易であるという利点を有する。

40

【0093】

光触媒含有層6は、基材5上の全面に形成されていてもよいし(図5(a))、基材1上の全面ではなく、基材5上の一部にパターン状に形成されていてもよい(図7)。

【0094】

この光触媒含有層のパターニング方法は、特に限定されるものではないが、例えばフォトリソグラフィ法等により行うことが可能である。

【0095】

50

本発明では、光触媒含有層が形成される基材としてフォトマスク基材を用いてもよい。光触媒含有層が形成されたフォトマスク基材を用いると、本発明ガス拡散電極の製造工程を簡略化でき、有利である。この際に使用されるフォトマスク基材は、通常、フィルムに部分的に金属蒸着を施したものである。

【0096】

斯かるフォトマスク基材の一方面に光触媒層を形成させた積層体を、後述するように該積層体の光触媒層側を白金含有触媒層と接触させ、フォトマスク基材側からエネルギー（光）を照射すると、撥水性の白金含有触媒層を簡易に親水性領域及び撥水性領域を有する白金含有触媒層に変換することができる。

【0097】

光触媒含有層6が基材5上の一部にパターン状に形成されている場合には、積層体Cの基材側から基材全面に亘って光照射しても、光触媒含有層6と接する撥水性の白金含有触媒層2の部分だけ親水性領域に変換されるので、フォトマスクを使用しなくてもよい（図8）。

【0098】

光触媒含有層と撥水性材料層との接触

白金含有触媒層2に光触媒含有層6を接触させ、光触媒含有層側からエネルギー（光）を照射すると、白金含有触媒層の光触媒含有層と接触している部分の化学的性質が撥水性から親水性に変化する。

【0099】

光触媒含有層における光触媒の作用機構については、未だ解明されていないが、光の照射によって生成したキャリアが、近傍の化合物との直接反応、又は、酸素及び水の存在下で生じた活性酸素種によって、有機物の化学構造に変化を及ぼすものと考えられる。本発明においては、このキャリアが光触媒含有層と接触している白金含有触媒層中の化合物になんらかの作用をするものと推察される。

【0100】

本発明においては、エネルギー照射時に光触媒含有層と撥水性の白金含有触媒層とが接触するように配置することが重要である。

【0101】

本発明において、接触とは、実質的に光触媒の作用が撥水性の白金含有触媒層表面に及ぶような状態で配置された状態をいうこととし、実際に物理的に接触している状態の他、所定の間隔を隔てて光触媒含有層と撥水性の白金含有触媒層とが配置された状態をも含む概念とする。

【0102】

ここで、上記所定の間隔としては、具体的には、通常0.2 μm ~ 10 μm、好ましくは1 μm ~ 5 μmの範囲内である。

【0103】

光触媒含有層と白金含有触媒層表面とを所定の間隔で離して配置することにより、酸素、水及び光触媒作用により生じた活性酸素種が脱着し易くなるので、好ましい。上記範囲より光触媒含有層と白金含有触媒層との間隔を離して配置した場合は、生じた活性酸素種が濡れ性変化層に届き難くなり、濡れ性の変化速度が遅くなる場合がある。

【0104】

本発明においては、このような接触状態は、少なくとも露光の間だけ維持されていればよい。

【0105】

極めて狭い間隙を均一に形成して光触媒含有層と撥水性の白金含有触媒層とを配置する方法としては、例えばスペーサを用いる方法を挙げることができる。スペーサを用いることにより、均一な間隙を形成できると共に、スペーサが接触する部分は、光触媒の作用が白金含有触媒層表面に及ばないことから、スペーサを所望する親水性領域のパターンと同一のパターン形状とすることにより、白金含有触媒層上に所定の親水性領域パ

10

20

30

40

50

ターンを形成することができる。

【0106】

本発明においては、このようなスペーサを一つの部材として形成してもよいが、白金含有触媒層上に親水性領域を簡易に形成させる観点から、基材上に形成された光触媒含有層の表面にスペーサを形成することが好ましい。

【0107】

スペーサは、光触媒の作用が及ばないように白金含有触媒層表面を保護する作用を有していれば足りるので、照射されるエネルギーを遮蔽する機能を有していない材料から構成されていてもよい。

【0108】

接触部分へのエネルギー照射

撥水性の白金含有触媒層と光触媒含有層とが接触している状態で、光触媒含有層側からエネルギー照射が行われる。

【0109】

本発明でいうエネルギー照射（露光）とは、光触媒含有層による撥水性の白金含有触媒層表面の濡れ性を変化させることが可能ないかなるエネルギー線の照射をも含む概念であり、可視光の照射に限定されるものではない。

【0110】

通常このような露光に用いる光の波長は、400nm以下の範囲、好ましくは380nm以下の範囲から適宜設定されるが、これに限定されるものではない。

【0111】

このようなエネルギー線としては、例えば、紫外線、可視光線、赤外線その他、これらの光線よりも更に短波長又は長波長の電磁波、放射線等が挙げられる。例えば、光触媒として、アナターゼ型チタニアを用いる場合は、励起波長が380nm以下にあるので、光触媒の励起は紫外線により行うことができる。

【0112】

露光に使用される光源としては、公知のものを広く使用でき、例えば、水銀ランプ、メタルハイドランプ、キセノンランプ、エキシマランプ、その他種々の光源を挙げることができる。

【0113】

露光に際してのエネルギーの照射量は、撥水性の白金含有触媒層表面が光触媒の作用により撥水性の白金含有触媒層表面の濡れ性の変化が行われるのに十分な照射量とする。

【0114】

この際、光触媒を加熱しながら露光することにより、光触媒の感度を上昇させることが可能となり、効率的な濡れ性の変化を行うことができる点で好ましい。具体的には30～80の範囲内で加熱することが好ましい。

【0115】

使用される光触媒層が、図7に示すように基材上の一部にパターン状に形成されている場合には、これを図8に示すように白金含有触媒層2の面上に配置し、エネルギーを光触媒層を含む基材全面に亘って照射すればよい。

【0116】

使用される光触媒層が、図5に示すように基材上の全面に形成されている場合には、所望の形状を有するフォトマスクを介して、エネルギーを光触媒層に照射すればよい。或いは、フォトマスクを使用することなく、エキシマ、YAG等のレーザーを用いてパターン状に描画照射することも可能である。また、その際に、必要に応じて上述した所望の形状を有するスペーサを用いてもよい。

【0117】

エネルギーの照射方向は、上記光触媒含有層と撥水性の白金含有触媒層とが接触する部分にエネルギーが照射されるものであれば、いかなる方向から照射されてもよく、また、照射されるエネルギーも特に平行光等の平行なものに限定されない。

10

20

30

40

50

【0118】

撥水性の白金含有触媒層に、光触媒含有層を介して光照射すると、光触媒の作用により、光照射された撥水性の白金含有触媒層表面の濡れ性が変化し、該白金含有触媒層の光照射部分に親水性領域が形成される。このようにして、親水性領域と撥水性領域とを有する白金含有触媒層が製造される。

【0119】

本発明の白金含有触媒層には、複数個の親水性領域が撥水性領域を挟んで一定間隔で存在しているのが好ましい。

【0120】

白金含有触媒層に光触媒が含有されていない場合、本発明の転写シートBは、例えば、
(i)基材シートの一方面上に(a)白金又は白金化合物触媒を担持した炭素粒子、(b)水素イオン伝導性高分子物質及び(c)エネルギー照射により水に対する濡れ性が撥水性から親水性に変化する物質を含有する白金含有触媒層を形成する工程、及び
(ii)白金含有触媒層に光触媒含有層を接触させ、光触媒含有層を通じて白金含有触媒層にエネルギーを照射する工程を経て、製造される。

10

【0121】

白金含有触媒層に光触媒が含有されている場合

白金含有触媒層に含有される光触媒としては、上記で述べた光触媒をいずれも使用することができる。光触媒の含有量は、特に限定されるものではなく、広い範囲内から適宜選択できる。例えば、白金含有触媒層中の(c)成分である濡れ性変化物質1モルに対して、通常0.01~4モル程度、好ましくは0.05~2モル程度、より好ましくは0.1~1モル程度の光触媒が含有される。

20

【0122】

白金含有触媒層に光触媒が含有されている場合、フォトマスクを介して白金含有触媒層にエネルギー(光)を照射すると、撥水性の白金含有触媒層を簡易に親水性領域及び撥水性領域を有する白金含有触媒層に変換することができる。

【0123】

所望の形状を有するフォトマスクを使用すると、それに対応した形状の親水性領域を白金含有触媒層に形成させることができる。或いは、フォトマスクを使用することなく、エキシマ、YAG等のレーザーを用いてパターン状に描画照射することも可能である。また、その際に、必要に応じて上述した所望の形状を有するスペーサを用いてもよい。

30

【0124】

エネルギー照射の条件は、上記と同様でよい。

【0125】

白金含有触媒層に光触媒が含有されている場合、本発明の転写シートBは、例えば、
(i)基材シートの一方面上に(a)白金又は白金化合物触媒を担持した炭素粒子、(b)水素イオン伝導性高分子物質、(c)エネルギー照射により水に対する濡れ性が撥水性から親水性に変化する物質及び(d)光触媒を含有する白金含有触媒層を形成する工程、及び
(ii)白金含有触媒層にエネルギーを照射する工程を経て、製造される。

40

【0126】

触媒層付き固体電解質膜

本発明の触媒層付き固体電解質膜(触媒層-電解質膜積層体)は、例えば、本発明転写シートBの触媒層面が電解質膜面に対面するように転写シートBを配置し、加圧した後、該転写シートの基材を剥離することにより製造される。この操作を2回繰り返すことにより、触媒層面が電解質膜の両面に積層された触媒層-電解質膜積層体が製造される。

【0127】

作業性を考慮すると、触媒層面を電解質膜の両面に同時に積層するのがよい。この場合

50

には、例えば、本発明転写シートBの触媒層面が電解質膜の両面に対面するように転写シートBを配置し、加圧した後、該転写シートの基材を剥離すればよい。

【0128】

使用される電解質膜は、公知のものである。電解質膜の膜厚は、通常20～250 μ m程度、好ましくは20～80 μ m程度である。電解質膜の具体例としては、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。

【0129】

加圧レベルは、転写不良を避けるために、通常0.5～20Mpa程度、好ましくは1～10Mpa程度がよい。また、この加圧操作の際に、転写不良を避けるために、加圧面を加熱するのが好ましい。加熱温度は、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。

【0130】

本発明の触媒層-電解質膜積層体の一例を図9に示す。また、本発明の触媒層-電解質膜積層体の他の一例を図10に示す。

【0131】

本発明転写シートAを構成する白金含有触媒層に光触媒が含まれている場合、まず、転写シートAを用いて触媒層付き固体電解質膜を製造し、次いで所望形状のフォトマスク等を用いて触媒層付き固体電解質膜の両面をエネルギー照射することによっても、本発明の触媒層付き固体電解質膜を製造することができる。

【0132】

電極-電解質膜接合体

本発明の電極-電解質膜接合体は、触媒層-電解質膜積層体の両面に電極基材を配置し、加圧することにより製造される。

【0133】

電極基材は、公知であり、燃料極、空気極を構成する各種の電極基材を使用できる。

【0134】

加圧レベルは、通常0.1～100Mpa程度、好ましくは5～15Mpa程度がよい。この加圧操作の際に加熱するのが好ましく、加熱温度は通常120～150程度がよい。

【0135】

本発明の電極-電解質膜接合体の一例を図11に示す。

【0136】

燃料電池

本発明の燃料電池は、例えば、次のようにして製造される。

【0137】

例えば、本発明の燃料電池は、

- (1)本発明の転写シートBの触媒層面が固体電解質膜の片面又は両面に対面するように転写シートBを配置し、加圧した後、該転写シートBの基材を触媒層面から剥離することにより触媒層-電解質膜積層体を得る工程、
- (2)上記(1)工程で得られる触媒層-電解質膜積層体の両面に電極基材を配置し、加圧することにより電極-電解質膜接合体を得る工程、及び
- (3)上記(2)工程で得られる電極-電解質膜接合体を用いて燃料電池を得る工程を経て製造される。

【0138】

本発明は、上記電極-電解質膜接合体を組み込んだ燃料電池を提供する。

【発明の効果】

【0139】

本発明によれば、優れた親水性及び撥水性を兼備する触媒層付き固体電解質膜を製造するための、触媒層転写シートを提供できる。

【0140】

本発明の触媒層転写シートを用いることにより、優れた親水性及び撥水性を兼備する触媒層付き固体電解質膜並びに優れた親水性及び撥水性を兼備する電極 - 電解質膜接合体を容易に製造することができる。

【0141】

本発明の触媒層転写シートから製造される電極 - 電解質膜接合体は、優れた親水性及び撥水性を兼備し、該接合体から、所望の性能を取り出すことのできる燃料電池を製造することができる。

【実施例】

【0142】

以下に実施例を掲げて、本発明を一層明らかにする。

【0143】

実施例 1

1. 濡れ性変化物質含有ペースト組成物の調製

フルオロメチルシラン (GE 東芝シリコン (株) 製の T S L 8 2 3 3) 0 . 4 g、テトラメトキシシラン (GE 東芝シリコン (株) 製の T S L 8 1 1 4) 5 g 及び 0 . 0 5 規定塩酸 2 . 5 g を混合し、8 時間攪拌した。得られた溶液をイソプロピルアルコールを用いて 1 0 倍に希釈し、濡れ性変化物質含有ペースト組成物とした。

【0144】

2. 白金含有触媒層の形成

カソード触媒層形成用インキ (ペースト) は、白金担持触媒 (Pt : 5 0 w t %、田中貴金属工業製の T E C 1 0 E 5 0 E) 1 0 g、5 w t % ナフィオン溶液 (デュポン社製、溶剤プロパノール) 5 0 g、上記で調製した濡れ性変化物質含有ペースト組成物 2 0 g 及びイソプロパノール (和光純薬 (株) 製) 3 0 g を分散機にて攪拌混合することにより調製した。

【0145】

アノード触媒層形成用インキ (ペースト) は、白金 - ルテニウム担持触媒 (田中貴金属工業製の T E C 6 6 E 5 0) 1 0 g、5 w t % ナフィオン溶液 (デュポン社製、溶剤プロパノール) 5 0 g、上記で調製した濡れ性変化物質含有ペースト組成物 2 0 g 及びイソプロパノール (和光純薬 (株) 製) 3 0 g を分散機にて攪拌混合することにより調製した。

【0146】

ポリエチレンテレフタレートフィルム (東洋紡績製の E 3 1 2 0、厚さ 1 2 μ m) の一方面上に、スクリーン印刷にて、カソード触媒層の乾燥後の厚さが 2 0 μ m となるようにカソード触媒層形成用インキ塗布し、1 0 0 で 1 0 分間乾燥して、本発明のカソード触媒層転写シート A を製造した。

【0147】

ポリエチレンテレフタレートフィルム (東洋紡績製の E 3 1 2 0、厚さ 1 2 μ m) の一方面上に、スクリーン印刷にて、アノード触媒層の乾燥後の厚さが 2 0 μ m となるようにアノード触媒層形成用インキ塗布し、1 0 0 で 1 0 分間乾燥して、本発明のアノード触媒層転写シート A を製造した。

【0148】

3. 光触媒含有層の作成

テトラメトキシシラン (GE 東芝シリコン (株) 製の T S L 8 1 1 4) 5 g 及び 0 . 0 5 規定塩酸 2 . 5 g を混合し、2 4 時間攪拌した。得られた溶液 0 . 1 g に、光触媒無機コーティング剤 (石原産業 (株) 製の S T - K 0 1) 5 0 g を混合し、1 時間常温で攪拌した。次いでこの溶液をイソプロピルアルコールを用いて 2 倍に希釈し、光触媒含有層形成用組成物とした。

【0149】

次にフォトマスク基板 (5 0 \times 5 0 mm) を用意した。このマスクは、開口率を 8 0 % とし、開口部のパターンは、パターン幅 2 . 0 0 mm、パターンピッチを 2 . 2 5 mm と

10

20

30

40

50

した。パターンが形成されたフォトマスク基板上に、前記光触媒含有層形成用組成物をスピンコーターにより塗布し、その後、150 で10分間の乾燥処理を行うことにより、厚さ0.15 μm の光触媒含有層を形成した。

【0150】

4. 転写シートBの製造

前記3の光触媒含有層面と前記2で得られたカソード触媒層転写シートAのカソード触媒層面とを5 μm のギャップを設けて配置し、フォトマスク側から超高圧水銀ランプ(波長365 nm、30 mW/cm²)にて露光した。斯くして、カソード触媒層に、上記フォトマスクのパターンと同一パターンの親水性領域が形成された転写シートB(カソード触媒層転写シートB)を製造した。

10

【0151】

次に、前記3の光触媒含有層面と前記2で得られたアノード触媒層転写シートAのアノード触媒層面とを5 μm のギャップを設けて配置し、フォトマスク側から超高圧水銀ランプ(波長365 nm、30 mW/cm²)にて露光した。斯くして、アノード触媒層に、上記フォトマスクのパターンと同一パターンの親水性領域が形成された転写シートB(アノード触媒層転写シートB)を製造した。

【0152】

5. 触媒層付き固体電解質膜の製造

上記で製造したアノード触媒層転写シートB及びカソード触媒層転写シートBを、水素イオン伝導性電解質膜(ナフィオン117、デュポン社製、膜厚175 μm)を介して、向かい合うように配置し、温度150、プレス厚5 Mpaにてホットプレスし、アノード触媒層転写シートB及びカソード触媒層転写シートBからポリエチレンテレフタレート

20

を剥離して、本発明の触媒層付き固体電解質膜を製造した。

【0153】

6. 燃料電池セルの作成

上記5で得られた触媒層-電解質膜積層体の両面に、ガス拡散電極としてカーボンペーパー(TGP-H-090、東レ(株)製、厚さ275 μm)を配置し、サンドイッチした後、熱プレスにて触媒層付固体電解質膜とカーボンペーパーとを接合することにより、燃料電池セルを製造した。

【0154】

実施例2

1. 濡れ性変化物質含有ペースト組成物の調製

実施例1で調製した濡れ性変化物質含有ペースト組成物に、酸化チタン2gを添加混合し、濡れ性変化物質含有ペースト組成物を調製した。

30

【0155】

2. 白金含有触媒層の形成

実施例1と同様にして、本発明の転写シートAを製造した。

【0156】

3. 転写シートBの製造

フォトマスク基板(50×50 mm)を用意した。このマスクは、開口率を80%とし、開口部のパターンは、パターン幅2.00 mm、パターンピッチを2.25 mmとした。パターンが形成されたフォトマスク基板と前記2で得られたカソード触媒層転写シートAのカソード触媒層面とを5 μm のギャップを設けて配置し、フォトマスク側から超高圧水銀ランプ(波長365 nm、30 mW/cm²)にて露光した。斯くして、カソード触媒層に、上記フォトマスクのパターンと同一パターンの親水性領域が形成された転写シートB(カソード触媒層転写シートB)を製造した。

40

【0157】

次に、上記と同じフォトマスク基板と前記2で得られたアノード触媒層転写シートAのアノード触媒層面とを5 μm のギャップを設けて配置し、フォトマスク側から超高圧水銀ランプ(波長365 nm、30 mW/cm²)にて露光した。斯くして、アノード触媒層

50

に、上記フォトマスクのパターンと同一パターンの親水性領域が形成された転写シート B (アノード触媒層転写シート B) を製造した。

【0158】

4. 触媒層付き固体電解質膜の製造

上記で製造したアノード触媒層転写シート B 及びカソード触媒層転写シート B を、水素イオン伝導性電解質膜 (ナフィオン 117、デュポン社製、膜厚 175 μm) を介して、向かい合うように配置し、温度 150、プレス厚 5 Mpa にてホットプレスし、アノード触媒層転写シート B 及びカソード触媒層転写シート B からポリエチレンテレフタレート を剥離して、本発明の触媒層付き固体電解質膜を製造した。

【0159】

5. 燃料電池セルの作成

上記 4 で得られた触媒層 - 電解質膜積層体の両面に、ガス拡散電極としてカーボンペーパー (TGP-H-090、東レ(株)製、厚さ 275 μm) を配置し、サンドイッチした後、熱プレスにて触媒層付固体電解質膜とカーボンペーパーとを接合することにより、燃料電池セルを製造した。

【0160】

比較例 1

カソード触媒層形成用インキ (ペースト) 及びアノード触媒層形成用インキ (ペースト) 調製の際に、実施例 1 で調製された濡れ性変化物質含有ペースト組成物を配合しない以外は、実施例 1 と同様にして、燃料電池セルを製造した。

【0161】

比較例 2

実施例 1 で調製された濡れ性変化物質含有ペースト組成物に酸化チタンを配合しない以外は、実施例 2 と同様にして、燃料電池セルを製造した。

【0162】

試験例

実施例 1 ~ 2 又は比較例 1 ~ 2 で作成した燃料電池セルを挟み込むように、燃料供給用の流路を形成したセパレータを配置し、絶縁層を介してボルトで締め付けて評価用のスタックを作成した。次に、アノードに水素ガス、カソードに空気を供給し、初期特性を評価すると共に、1000 時間の連続運転を行い、その後の電池特性と比較した。

【0163】

その結果、実施例 1 及び実施例 2 で製造した燃料電池セルは、1000 時間運転後の電池性能の低下が殆どなく、比較例 1 及び比較例 2 で製造した燃料電池セルに比べ良好な結果を示した。

【図面の簡単な説明】

【0164】

【図 1】図 1 は、本発明の触媒層転写シート A の一実施態様を示す断面図である。

【図 2】図 2 は、本発明の触媒層転写シート B の一実施態様を示す平面図である。

【図 3】図 3 は、本発明の触媒層転写シート B の一実施態様を示す断面図である。

【図 4】図 4 は、本発明の触媒層転写シート B の一実施態様を示す断面図である。

【図 5】図 5 は、本発明の触媒層転写シート B の製造工程を示す概略図である。

【図 6】図 6 は、光触媒層が形成された基材の一実施態様を示す断面図である。

【図 7】図 7 は、本発明で使用するフォトマスクの一例を示す断面図である。

【図 8】図 8 は、本発明の触媒層転写シート B の製造工程の一例を示す図面である。

【図 9】図 9 は、触媒層 - 電解質膜積層体の一実施態様を示す断面図である。

【図 10】図 10 は、触媒層 - 電解質膜積層体の他の一実施態様を示す断面図である。

【図 11】図 11 は、電極 - 電解質膜接合体の一実施態様を示す断面図である。

【符号の説明】

【0165】

1 ... 基材シート

10

20

30

40

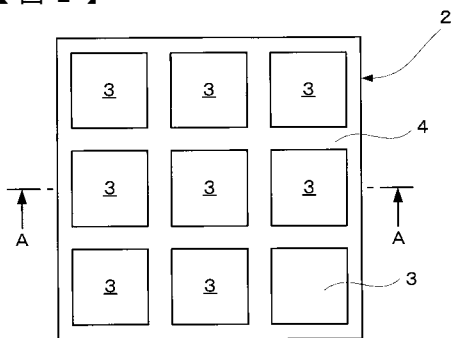
50

- 2 ... 白金含有触媒層
- 2 a ... 白金含有触媒層 (カソード)
- 2 b ... 白金含有触媒層 (アノード)
- 3 ... 親水性領域
- 4 ... 撥水性領域
- 5 ... 基材
- 6 ... 光触媒含有層
- 7 ... フォトマスク
- 8 ... 光を透過する部分
- 9 ... 光を透過しない部分
- 8' ... 光を透過する層
- 9' ... 光遮断層
- 10 ... 光
- 11 ... 電解質膜
- 12 ... ガス拡散電極

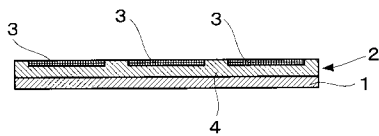
【図1】



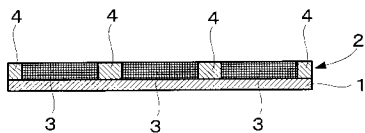
【図2】



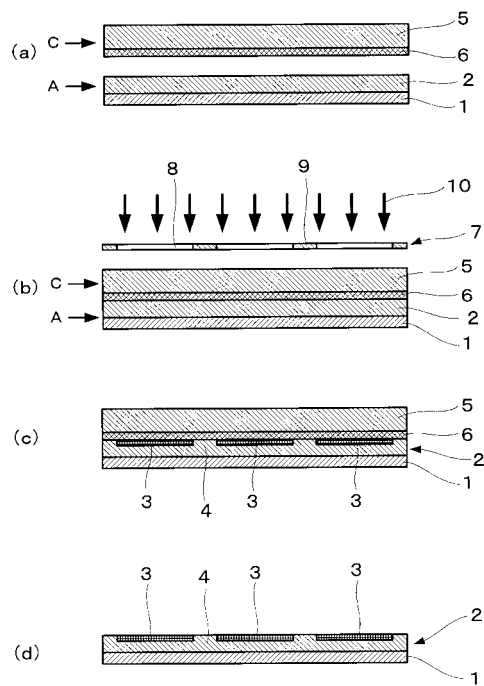
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(74)代理人 100108084

弁理士 中野 睦子

(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

Fターム(参考) 5H018 AA06 BB03 BB08 BB16 DD10 EE03 EE05 EE12 EE17

5H026 AA06 BB02 BB04 BB10 CX05 CX07 EE02 EE05 EE12 EE18