

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6066989号  
(P6066989)

(45) 発行日 平成29年1月25日(2017.1.25)

(24) 登録日 平成29年1月6日(2017.1.6)

(51) Int.Cl.	F 1
HO 1 M 4/86	(2006.01)
HO 1 M 4/88	(2006.01)
HO 1 M 8/02	(2016.01)
HO 1 M 8/10	(2016.01)
HO 1 M	4/86
HO 1 M	4/88
HO 1 M	8/02
HO 1 M	8/10

請求項の数 10 (全 25 頁)

(21) 出願番号	特願2014-502312 (P2014-502312)
(86) (22) 出願日	平成25年2月27日 (2013.2.27)
(86) 国際出願番号	PCT/JP2013/055141
(87) 国際公開番号	W02013/129478
(87) 国際公開日	平成25年9月6日 (2013.9.6)
審査請求日	平成27年11月6日 (2015.11.6)
(31) 優先権主張番号	特願2012-44209 (P2012-44209)
(32) 優先日	平成24年2月29日 (2012.2.29)
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)

(73) 特許権者	000003182 株式会社トクヤマ 山口県周南市御影町1番1号
(74) 代理人	110001494 前田・鈴木国際特許業務法人
(72) 発明者	渡辺伸 山口県周南市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内
(72) 発明者	福田憲二 山口県周南市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内
(72) 発明者	井上文恵 山口県周南市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】触媒電極層、及びその製造方法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

芳香族ビニル化合物と共にジエン化合物との共重合体、又は該共重合体の共役ジエン部分を水素添加することによって主鎖中の2重結合を部分的に或いは全て飽和させた共重合体の少なくとも一部の芳香環に4級塩基型陰イオン交換基を導入し、かつ、少なくとも一部の該4級塩基型陰イオン交換基が架橋構造を形成してなる陰イオン伝導性エラストマー、及び

## 電極用の触媒

を含むことを特徴とする触媒電極層。

## 【請求項2】

前記共重合体における前記芳香族ビニル化合物の割合が、5~80質量%である請求項1に記載の触媒電極層。

## 【請求項3】

温度40℃、湿度90%RHにおける前記陰イオン伝導性エラストマーの含水率が、1~90%である請求項1に記載の触媒電極層。

## 【請求項4】

架橋構造を形成する4級塩基型陰イオン交換基が、第4級アンモニウム基、及びアルキレン基を有することを特徴とする請求項1に記載の触媒電極層。

## 【請求項5】

ガス拡散層上、又は陰イオン交換膜上に請求項1に記載の触媒電極層を形成してなる積

層体。

【請求項 6】

請求項 5 に記載の積層体を有する固体高分子型燃料電池。

【請求項 7】

芳香族ビニル化合物と共にジエン化合物との共重合体、又は該共重合体の共役ジエン部分を水素添加することによって主鎖中の 2 重結合を部分的に或いは全て飽和させた共重合体の少なくとも一部の芳香環に 4 級化剤と反応し得る基を導入した陰イオン伝導性エラストマー前駆体、及び電極用の触媒を含む触媒電極前駆体層と、多官能性 4 級化剤とを接触させることにより、4 級化剤と反応し得る基と多官能性 4 級化剤とを反応させて該陰イオン伝導性エラストマー前駆体を 4 級塩基型陰イオン交換基により架橋することを特徴とする請求項 1 に記載の触媒電極層の製造方法。 10

【請求項 8】

前記芳香族ビニル化合物の割合が、5 ~ 70 質量 % である請求項 7 に記載の触媒電極層の製造方法。

【請求項 9】

芳香環に導入する 4 級化剤と反応し得る基がハロゲン原子含有基であり、多官能性 4 級化剤がアルキレンジアミン化合物であることを特徴とする請求項 7 に記載の触媒電極層の製造方法。

【請求項 10】

芳香族ビニル化合物と共にジエン化合物との共重合体、又は該共重合体の共役ジエン部分を水素添加することによって主鎖中の 2 重結合を部分的に或いは全て飽和させた共重合体の少なくとも一部の芳香環に 4 級化剤と反応し得る基を導入した陰イオン伝導性エラストマー前駆体、及び電極用の触媒を含む触媒電極前駆体層を、ガス拡散層上、又は陰イオン交換膜上に形成した後、該触媒電極前駆体層と多官能性 4 級化剤とを接触させることを特徴とする請求項 5 に記載の積層体の製造方法。 20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、新規な触媒電極層、及び該触媒電極層の製造方法に関する。また、本発明は、該触媒電極層を有する新規な積層体、及び該積層体を含む新規な固体高分子型燃料電池に関する。 30

【背景技術】

【0002】

燃料電池は、燃料の化学エネルギーを電力として取り出す発電システムであり、アルカリ型、リン酸型、溶融炭酸塩型、固体電解質型、固体高分子型など、幾つかの形式の燃料電池が提案、検討されている。これらの中でも、固体高分子型燃料電池は、特に作動温度が低いため、定置型電源や車載用途などの中小型の低温作動型燃料電池として期待されている。

【0003】

この固体高分子型燃料電池は、イオン交換樹脂等の固体高分子を電解質として用いた燃料電池である。該固体高分子型燃料電池は、図 1 に示されるように、それぞれ外部と連通する燃料流通孔 2 および酸化剤ガス流通孔 3 を有する電池隔壁 1 内の空間を、固体高分子電解質膜 6 の両面にそれぞれ燃料室側触媒電極層 4 および酸化剤室側触媒電極層 5 が接合した接合体で仕切って、燃料流通孔 2 を通して外部と連通する燃料室 7、および酸化剤ガス流通孔 3 を通して外部と連通する酸化剤室 8 が形成された基本構造を有している。そして、このような基本構造の固体高分子型燃料電池では、前記燃料室 7 に燃料流通孔 2 を通して水素ガスあるいはアルコール等の液体からなる燃料を供給すると共に酸化剤室 8 に酸化剤ガス流通孔 3 を通して酸化剤となる純酸素や空気等の酸素含有ガスを供給し、更に燃料室側触媒電極層と酸化剤室側触媒電極層間に外部負荷回路を接続することにより、次のような機構により電気エネルギーを発生させている。 40

## 【0004】

固体高分子電解質膜6としては、反応場がアルカリ性となり貴金属以外の金属が使用できるという点で、陰イオン交換膜を用いることが検討されている。この場合、燃料室に水素あるいはアルコール等を供給し、酸化剤室に酸素および水を供給することにより、酸化剤室側触媒電極層5において該電極内に含まれる触媒と該酸素および水とが接触して水酸化物イオンが生成する。この水酸化物イオンは、上記アニオン交換膜からなる固体高分子電解質膜6（陰イオン交換膜）内を伝導して燃料室7に移動し、燃料室側触媒電極層4で燃料と反応して水を生成することになるが、これに伴って該燃料室側触媒電極層4で生成した電子を、外部負荷回路を通じて酸化剤室側触媒電極層5へと移動させて、この反応のエネルギーを電気エネルギーとして利用する。

10

## 【0005】

このような固体高分子型燃料電池が広く一般的に使用されるには、高い出力を発揮し、耐久性をより一層向上させる必要がある。高い出力を得るためにには、固体高分子型燃料電池の動作温度を高くすることが考えられるが、動作温度を高くすると、触媒電極層を形成している陰イオン交換樹脂におけるイオン交換基の劣化、触媒電極層の剥がれなどが生じ易くなる。その結果、固体高分子型燃料電池としての耐久性が低下してしまう場合があった。

## 【0006】

以上のような問題点を解決するため、本発明者等は、架橋構造を有する触媒電極層（例えば、特許文献1、2参照）の提案を行っている。この方法は、ハロゲン原子を有する有機基が導入されたイオン交換樹脂の前駆体、多官能性4級化剤、及び電極用の触媒を含む触媒電極形成用組成物から触媒電極層を形成する際に、該ハロゲン原子と多官能性4級化剤とを反応させて架橋構造を有する触媒電極層とする方法である。特許文献2には、この方法を活用してイオン交換膜と触媒電極層とを架橋構造により結合させることができている。これらの方法によれば、触媒電極層とイオン交換膜との接合性に優れ、耐久性に優れた接合体を得ることができる。

20

## 【0007】

しかしながら、これらの方針においては、触媒電極層を形成する際に架橋構造を構成するため、触媒電極形成用組成物に含まれる多官能性4級化剤の配合量にどうしても架橋度が依存してしまう。つまり、触媒電極層を形成する際に架橋度が決定するため、様々な架橋度の触媒電極層を形成するためには、その都度、多官能性4級化剤の配合量を変えた触媒電極形成用組成物を準備する必要があった。

30

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0008】

【特許文献1】特開2003-86193号公報

【特許文献2】国際公開第WO2007/072842パンフレット

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0009】

固体高分子型燃料電池は、今後、様々な分野での使用が期待されている。そして、固体高分子型燃料電池の運転条件はその用途に応じて当然異なるため、その運転条件に最適な固体高分子型燃料電池（触媒電極層）を形成する必要がある。そのため、架橋度の異なる触媒電極層を容易に製造することができれば、様々な用途に適した固体高分子型燃料電池の製造を簡便化することが可能となる。

40

## 【0010】

したがって、本発明の目的は、耐久性に優れ、かつ架橋度の調整が容易である触媒電極層を提供することにある。さらには、該触媒電極層の形成方法、該触媒電極層と陰イオン交換膜とが接合した積層体及び積層体の製造方法、並びに該積層体を含む固体高分子型燃料電池を提供することにある。

50

**【課題を解決するための手段】****【0011】**

本発明者等は、上記課題を解決するため、鋭意検討を行った。その結果、耐久性と生産性のバランスを考慮すると、特定の組成であって、かつ架橋構造をする陰イオン伝導性エラストマー、及び電極用の触媒からなる触媒電極層が上記課題を解決できることを見出した。

**【0012】**

また、本発明者等は、触媒電極層を形成するに際し、触媒電極層の形成と同時に架橋構造を形成するだけではなく、触媒電極層の前駆体層を後から多官能性4級化剤により架橋（以下、この架橋については、「後架橋」とする場合もある）することができれば生産性を向上できると考えた。そして、触媒電極層のマトリックスとなる高分子材料や、架橋剤、イオン交換基等の種類を検討したところ、特定の組成を有する共重合体にハロゲン原子含有基を導入した陰イオン伝導性エラストマー前駆体、及び電極用の触媒からなる触媒電極層前駆体に、多官能性4級化剤を接触させることにより、上記課題が解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

10

**【0013】**

即ち、第一の本発明は、芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物との共重合体、又は該共重合体の共役ジエン部分を水素添加することによって主鎖中の2重結合を部分的に或いは全て飽和させた共重合体の少なくとも一部の芳香環に4級塩基型陰イオン交換基を導入し、かつ、少なくとも一部の該4級塩基型陰イオン交換基が架橋構造を形成してなる陰イオン伝導性エラストマー、及び電極用の触媒を含むことを特徴とする触媒電極層である。

20

**【0014】**

第一の本発明において、優れた性能を發揮し、耐久性と生産性とをより一段向上した触媒電極層とするためには、前記共重合体における芳香族ビニル化合物の割合が5～80質量%であることが好ましい。また、架橋構造を形成する4級塩基型陰イオン交換基が、第4級アンモニウム基、及びアルキレン基を有することが好ましい。さらに、温度40℃、湿度90%RHにおける前記イオン伝導性エラストマーの含水率が1～90%であることが好ましい。

**【0015】**

第二の本発明は、ガス拡散層上、又は陰イオン交換膜上に前記記載の触媒電極層を形成してなる積層体であり、

30

第三の本発明は、前記積層体を有する固体高分子型燃料電池である。

**【0016】**

さらに、第四の本発明は、芳香族ビニル化合物と共役ジエン化合物との共重合体、又は該共重合体の共役ジエン部分を水素添加することによって主鎖中の2重結合を部分的に或いは全て飽和させた共重合体の少なくとも一部の芳香環に「4級化剤と反応し得る基」を導入した陰イオン伝導性エラストマー前駆体、及び電極用の触媒を含む触媒電極前駆体層と、多官能性4級化剤とを接触させることにより、「4級化剤と反応し得る基」と多官能性4級化剤とを反応させて該陰イオン伝導性エラストマー前駆体を4級塩基型陰イオン交換基により架橋することを特徴とする前記触媒電極層の製造方法である。

40

**【0017】**

第四の本発明では、陰イオン伝導性エラストマー前駆体の芳香環に導入した「4級化剤と反応し得る基」と多官能性4級化剤とが反応することにより、陰イオン交換基と架橋構造を形成するものである。

**【0018】**

そのため、「4級化剤と反応し得る基」を有する陰イオン伝導性エラストマー前駆体と多官能性4級化剤とは、一方が末端にハロゲン原子を有する化合物で、他方が対応する有機基として孤立電子対を持つ原子を有する化合物である。そして、両者は前記両原子においてオニウム塩を形成することにより、陰イオン交換基を形成すると共に両陰イオン交換基間に架橋構造を形成する。

50

**【0019】**

また、前記したところから理解できるように、陰イオン伝導性エラストマー前駆体と多官能性4級化剤とは互いに結合してイオン交換基を形成するものであるから、両者は互いに異なる原子を持つことが必要である。そのため、陰イオン伝導性エラストマーが末端にハロゲン原子を有する場合には多官能性4級化剤が対応する官能基として孤立電子対を持つ原子を有する化合物であることが必要である。逆に前記陰イオン伝導性エラストマー前駆体が孤立電子対を持つ原子を有する化合物である場合には、多官能性4級化剤が対応する官能基としてハロゲン原子を有することが必要となる。

**【0020】**

その中でも、第四の本発明においては、芳香環に導入する4級化剤と反応し得る基がハロゲン原子含有基であり、多官能性4級化剤がアルキレンジアミン化合物であることが好みしい。10

**【発明の効果】****【0021】**

本発明の触媒電極層は、固体高分子型燃料電池の触媒電極層として優れた触媒性能、耐久性、接合性を有する。そのため、本発明の触媒電極層を備えた固体高分子型燃料電池は、耐久性に優れ、より高い温度での使用が可能となる。

**【0022】**

さらに、本発明の方法に従えば、触媒電極層前駆体を後架橋することで触媒電極層を形成することができるため、架橋度の異なる触媒電極層を容易に形成できる。その結果、様々な用途に適用した固体高分子型燃料電池を効率よく生産できるようになり、その工業的利用価値は非常に高い。20

**【図面の簡単な説明】****【0023】**

【図1】本図は、固体高分子型燃料電池の構造の一例を示す図である。

**【発明を実施するための形態】****【0024】**

本発明は、芳香族ビニル化合物と共にジエン化合物との共重合体、又は該共重合体の共役ジエン部分を水素添加することによって主鎖中の2重結合を部分的に或いは全て飽和させた共重合体（以下、これら共重合体を「スチレン系エラストマー」とする場合もある）の少なくとも一部の芳香環に4級塩基型陰イオン交換基を導入し、かつ、該4級塩基型陰イオン交換基の少なくとも一部が架橋構造を形成してなる陰イオン伝導性エラストマー、及び電極用の触媒を含むことを特徴とする触媒電極層である。30

**【0025】**

本発明の触媒電極層は、前記陰イオン導電性エラストマーと電極用の触媒とを含む。そして、この陰イオン伝導性エラストマーは、芳香族ビニル化合物と共にジエン化合物との共重合体、又は該共重合体の共役ジエン部分を水素添加することによって主鎖中の2重結合を部分的に或いは全て飽和させた共重合体の少なくとも一部の芳香環に4級塩基型陰イオン交換基を導入し、かつ、該4級塩基型陰イオン交換基の少なくとも一部が架橋構造を形成してなる。40

**【0026】**

なお、「4級塩基型陰イオン交換基が架橋構造を形成する」とは、スチレン系エラストマーの芳香環どうしを4級塩基型陰イオン交換基で結合していることを指す。

**【0027】**

この陰イオン導電性エラストマーは、芳香族ビニル化合物と共にジエン化合物との共重合体、又は該共重合体の共役ジエン部分を水素添加することによって主鎖中の2重結合を部分的に或いは全て飽和させた共重合体の少なくとも一部の芳香環にハロゲン原子含有基を導入した陰イオン伝導性エラストマー前駆体と、多官能性4級化剤とを反応させて得ることができる。

先ず、ベース樹脂である共重合体（スチレン系エラストマー）について説明する。

50

## 【0028】

(共重合体：スチレン系エラストマー)

この陰イオン導電性エラストマーを構成する前記共重合体は、芳香族ビニル化合物と共にジエン化合物との共重合体、又は該共重合体の共役ジエン部分を水素添加することによって主鎖中の2重結合を部分的に或いは全て飽和させた共重合体である。

## 【0029】

この共重合体は、特に制限されるものではないが、ヤング率が1～300 MPa、好ましくは20～250 MPa、さらに好ましくは30～200 MPaである柔軟なポリマーであることが好ましい。以下、この共重合体をまとめてスチレン系エラストマーとする場合もある。このヤング率は、粘弾性測定装置で測定した25における値である。

10

## 【0030】

該スチレン系エラストマーは、芳香族ビニル化合物と共にジエン化合物とのランダム共重合体であってもよいし、ブロック共重合体であってもよい。中でも、後述する後架橋を実施する場合には、ブロック共重合体が好ましい。ブロック共重合体の場合にはブロックの形態として、ジブロック共重合体、トリブロック共重合体、マルチブロック共重合体等が挙げられ、これらの中ではトリブロック共重合体が好ましい。

## 【0031】

スチレン系エラストマーを構成する芳香族ビニル化合物としては、スチレン、-メチルスチレン、クロルメチルスチレン、プロモブチルスチレン、ビニルピリジン、ビニルイミダゾール、ビニルオキサゾリン、ビニルベンジルジメチルアミン、ビニルナフタレン等が挙げられる。クロルメチルスチレン、プロモブチルスチレン、ビニルピリジン、ビニルイミダゾール、ビニルオキサゾリン、ビニルベンジルジメチルアミンを使用した場合には、共役ジエンと共に重合することにより、そのまま陰イオン伝導性エラストマー前駆体とすることができる。また、ハロゲン原子含有基を後から導入する場合には、ハロゲン原子含有基の導入のし易さ、該ハロゲン原子含有基と多官能性4級化剤との反応のし易さ等を考慮すると、スチレン、-メチルスチレンが好ましい。

20

## 【0032】

共役ジエン化合物としては、ブタジエン、イソプレン、クロロブレン、1,3-ペンタジエン、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン等が挙げられる。

## 【0033】

30

該スチレン系エラストマーにおいて、芳香族ビニル化合物単位の含有率は特に限定されないが、5～80質量%が好ましく、10～50質量%がより好ましい。芳香族ビニル化合物単位の含有率が上記範囲を満足することにより、下記に詳述する多官能性4級化剤の導入が容易になる。なお、本発明の効果を阻害しない範囲で芳香族ビニル化合物、及び共役ジエン化合物以外のモノマーを配合することもできる。

## 【0034】

スチレン系エラストマーの数平均分子量は5000～30万が好ましく、1万～20万がより好ましく、2～15万が特に好ましく、3～13万が最も好ましい。上記ブロック共重合体やランダム共重合体の共役ジエン部分に水素添加する場合には、水素添加率は80%以上が好ましく、特に90%以上100%以下であることが好ましい。

40

## 【0035】

該スチレン系エラストマーは、芳香族ビニル化合物と共にジエン化合物と、アニオン重合、カチオン重合、配位重合、ラジカル重合等の公知の方法によって共重合することにより得られる。特に、リビングアニオン重合によって製造されたスチレン系エラストマーが好ましい。スチレン系エラストマーの具体例としては、ポリスチレン-ポリブタジエン-ポリスチレントリブロック共重合体(SBS)、ポリスチレン-ポリイソプレン-ポリスチレントリブロック共重合体(SIS)が挙げられる。また、SBS、SIS等をそれぞれ水素添加したポリスチレン-ポリ(エチレン-ブチレン)-ポリスチレントリブロック共重合体(SEBS)、ポリスチレン-ポリ(エチレン-プロピレン)-ポリスチレントリブロック(SEPS)共重合体が挙げられる。

50

## 【0036】

(陰イオン伝導性エラストマー前駆体)

本発明において、陰イオン伝導性エラストマー前駆体とは、前記スチレン系エラストマーの芳香環に「4級化剤と反応し得る基」を有するポリマーである。そして、この陰イオン伝導性エラストマー前駆体は、「4級化剤と反応し得る基」の種類によって2種類に分けることができる。1つは、「4級化剤と反応し得る基」がハロゲン原子であるハロゲン原子含有エラストマーであり、他方は、「4級化剤と反応し得る基」が孤立電子対を持つ原子である孤立電子対含有エラストマーである。

## 【0037】

(ハロゲン原子含有エラストマー)

10

ハロゲン原子含有エラストマーは、スチレン系エラストマーを重合する際にハロゲン原子を有するモノマー、例えば、クロロメチルスチレンをモノマーに使用した場合には、得られる重合体がそのまま陰イオン伝導性エラストマー前駆体(ハロゲン原子含有エラストマー)となる。また、ハロゲン原子を有さないモノマーを使用した場合には、得られるスチレン系エラストマーにハロゲン原子含有基を導入することにより陰イオン伝導性エラストマー前駆体とすることができます。

## 【0038】

スチレン系エラストマーにハロゲン原子含有基を導入する方法は、特に制限されるものではなく、公知の方法を採用すればよい。具体的には、スチレンの芳香環をホルムアルデヒドと反応させた後にハロゲン化する方法、スチレンの芳香環をハロゲノメチルエーテルと反応させる方法、スチレンの芳香環をハロゲン化した後にグリニア反応によりアルキル基を与え、さらにアルキル鎖末端をハロゲン化する方法等である。

20

## 【0039】

スチレン系エラストマーに導入されるハロゲン原子含有基の割合は、所望とする陰イオン伝導性エラストマーのイオン交換容量、架橋度(密度)に応じて適宜決定すればよい。中でも、芳香族ビニル化合物単位の含有率が5~80質量%、好ましくは10~50質量%であるスチレン系エラストマーを使用した場合には、その芳香環の50~100モル%、さらに好ましくは80~100モル%に、ハロゲン原子が導入されることが好ましい。

## 【0040】

また、1つの芳香環にハロゲン原子含有基が2つ以上導入されていてもよい。例えば、芳香環に2つ以上のハロゲン原子を有するモノマーを出発物質とすることにより、その構造に応じた陰イオン伝導性エラストマー前駆体を製造することができる。

30

## 【0041】

(孤立電子対含有エラストマー)

孤立電子対含有エラストマーは、分子内に少なくとも一つ存在する窒素、硫黄、酸素、リン、セレン、錫、ヨウ素、アンチモン等の孤立電子対を持つ原子に少なくとも一つの有機残基が結合し、該原子に陽イオン型の原子又は原子団が配位してカチオン(オニウムイオン)を形成するものであれば特に限定されることはなく、各種のものが使用できる。

## 【0042】

なお、上記孤立電子対を持つ原子としては形成されるイオン交換樹脂の有用性の観点から窒素、リン、又は硫黄であるのがよく、特に窒素であるのが好ましく、かつ高い架橋密度を得ることができるという観点から、上記のような孤立電子対を持つ原子を分子内に複数有する孤立電子対含有高分子有機化合物を用いるのが好適である。

40

## 【0043】

この孤立電子対含有エラストマーは、スチレン系エラストマーを重合する際に、ビニルピリジン、ビニルイミダゾール、ビニルオキサゾリン、ビニルベンジルジメチルアミンをモノマーに使用した場合には、得られる重合体がそのまま陰イオン伝導性エラストマー前駆体(孤立電子対含有エラストマー)となる。また、孤立電子対を持つ原子を有さないモノマーを使用した場合には、得られるスチレン系エラストマーに孤立電子対を持つ原子を有する置換基を導入してもよい。

50

## 【0044】

スチレン系エラストマーに導入される孤立電子対を持つ原子の割合は、所望とする陰イオン伝導性エラストマーのイオン交換容量、架橋度（密度）に応じて適宜決定すればよい。中でも、芳香族ビニル化合物単位の含有率が5～70質量%、好ましくは10～50質量%であるスチレン系エラストマーを使用した場合には、その芳香環の50～100モル%、さらに好ましくは80～100モル%に、孤立電子対を持つ原子を有する基が導入されることが好ましい。

## 【0045】

また、1つの芳香環に孤立電子対を持つ原子が2つ以上導入されていてもよい。例えば、芳香環に2つ以上の孤立電子対を有する基を含むモノマーを出発物質とすることにより、その構造に応じた陰イオン伝導性エラストマー前駆体を製造することができる。10

## 【0046】

前記ハロゲン原子含有エラストマー、又は孤立電子対含有エラストマーのような陰イオン伝導性エラストマー前駆体を、多官能性4級化剤により架橋することにより、陰イオン伝導性エラストマーとすることができます。そして、本発明の触媒電極層は、陰イオン伝導性エラストマー前駆体、多官能性4級化剤、及び電極用の触媒から構成することができる。。

## 【0047】

（多官能性4級化剤）

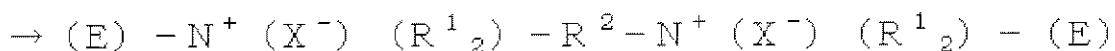
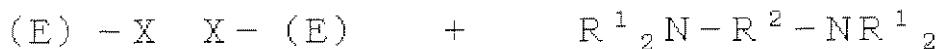
架橋構造を有する陰イオン伝導性エラストマーは、前記陰イオン伝導性エラストマー前駆体の「4級化剤と反応し得る基」と多官能性4級化剤とを反応させることにより合成できる。つまり、陰イオン伝導性エラストマー前駆体の「4級化剤と反応し得る基」と多官能性4級化剤とが反応し、4級塩基型陰イオン交換基による架橋構造を形成した陰イオン伝導性エラストマーを得ることができる。この多官能性4級化剤とは、4級化剤と反応し得る基（ハロゲン原子含有基、又は孤立電子対を持つ原子を有する基）と反応して陰イオン交換基を形成する基を複数有する化合物である。20

## 【0048】

以下に、ハロゲン原子含有エラストマーと多官能性4級化剤としてアルキレンジアミン化合物を使用した場合の反応機構について示す。

## 【0049】

## 【化1】

化1

## 【0050】

ここで、Eは陰イオン伝導性エラストマー（ハロゲン原子含有エラストマー）、XはEの芳香環に結合したハロゲン原子、R<sup>1</sup>はアルキル基であり、R<sup>2</sup>はアルキレン基であり、Nは窒素原子を示す。40

## 【0051】

この多官能性4級化剤は、陰イオン伝導性エラストマーがハロゲン原子含有エラストマーである場合と孤立電子対含有エラストマーである場合とでそれぞれ異なる。

## 【0052】

先ず、陰イオン伝導性エラストマーがハロゲン原子含有エラストマーである場合に使用する多官能性4級化剤について説明する。

## 【0053】

10

20

30

40

50

## (ハロゲン原子含有エラストマー用 多官能性4級化剤)

この多官能性4級化剤としては、含窒素化合物として2以上のアミノ基を有する化合物、含リン化合物としてビス(ジメチルホスフィノ)プロパンやビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン等の2以上のホスフィノ基を有する化合物、含硫黄化合物としてビス(メチルチオ)メタンやビス(フェニルチオ)メタン等の2以上のチオ基等を有する化合物が挙げられるが、好ましくはジアミン、トリアミン、テトラアミン、特に好ましくはジアミンが用いられる。

## 【0054】

ジアミン、トリアミン、テトラアミンのポリアミン化合物は、例えば、引用文献2(国際公開第WO2007/072842パンフレット)に記載された化合物を使用することができます。中でも、すべてが3級アミンであるアルキレンジアミン化合物、芳香族ジアミン化合物、また、すべてが3級アミンであるアルキルトリアミン化合物、芳香族トリアミン化合物、さらに4つ以上の3級アミンを有するアルキルアミンを骨格とする高分子等が挙げられる。

## 【0055】

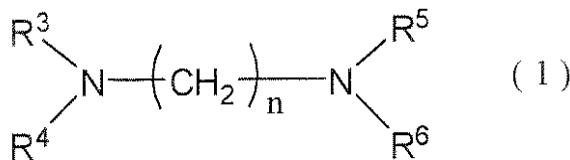
これらのポリアミン化合物の中でも、架橋構造形成後の化学的安定性が良好であり、かつ適度な柔軟性を有することからアルキレンジアミン化合物を使用することが好ましい。

## 【0056】

このアルキレンジアミン化合物としては、下記式(1)で示される化合物が挙げられる。

## 【0057】

## 【化2】

化2

## 【0058】

式中、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、及びR<sup>6</sup>は、それぞれ、炭素数1~4のアルキル基であり、好ましくはメチル基であり、

nは1~15の整数であり、好ましくは2~8の整数である。

## 【0059】

具体的なアルキレンジアミン化合物についても、引用文献2(国際公開第WO2007/072842パンフレット)に記載の化合物が挙げられる。これらの化合物のうち、特にN,N,N',N'-テトラメチル-1,4-ブタンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチル-1,6-ヘキサンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチル-1,8-オクタンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチル-1,10-デカンジアミンを好適に用いることができる。

次に、陰イオン伝導性エラストマーが孤立電子対含有エラストマーである場合に使用する多官能性4級化剤について説明する。

## 【0060】

## (孤立電子対含有エラストマー用 多官能性4級化剤)

この多官能性4級化剤としては、2以上のハロゲノ基を有する化合物、好ましくはジハロゲノ化合物、トリハロゲノ化合物、テトラハロゲノ化合物、特に好ましくはジハロゲノ化合物が用いられる。

## 【0061】

これら多官能性4級化剤については、引用文献2(国際公開第WO2007/072842パンフレット)に記載の化合物が挙げられる。

10

20

30

40

50

## 【0062】

(その他の4級化剤)

本発明においては、多官能性4級化剤のみで陰イオン伝導性エラストマー前駆体を架橋することができるが、単官能性4級化剤と多官能性4級化剤とを組み合わせることもできる。この単官能性4級化剤は、4級化剤と反応し得る基(ハロゲン原子含有基、又は孤立電子対を持つ原子を有する基)と反応して陰イオン交換基を形成する基を1つ有する化合物である。この単官能性4級化剤も、当然のことながら、ハロゲン原子含有エラストマー用に使用するものと、孤立電子対含有エラストマー用に使用するものとで異なる。

## 【0063】

(ハロゲン原子含有エラストマー用 単官能性4級化剤)

10

この単官能性4級化剤としては、3級アミンであるトリアルキルアミン、芳香族アミン等が用いられる。中でも、炭素数が1~4のアルキル基を有するトリアルキルアミン、フェニル基を有する芳香族アミンを使用することが好ましい。具体的には、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、ジエチルメチルアミン、ジプロピルメチルアミン、ジブチルメチルアミン、フェニルジメチルアミン、フェニルジエチルアミン等が挙げられる。

## 【0064】

(孤立電子対含有エラストマー用 単官能性4級化剤)

この単官能性4級化剤としては、アルキルハロゲン化合物が挙げられる。中でも、炭素数1~2のアルキル基を有するアルキルハロゲン化合物が好ましく、具体的には、ヨウ化メチル、臭化メチル、塩化メチル、ヨウ化エチル、臭化エチル、塩化エチル等のアルキルハロゲン化合物が挙げられる。また、ベンジルクロライドのような芳香族基を有するハロゲン化合物も使用できる。

20

## 【0065】

(陰イオン伝導性エラストマー)

本発明において、陰イオン伝導性エラストマーは、前記陰イオン伝導性エラストマー前駆体、前記多官能性4級化剤、及び必要に応じて前記単官能性4級化剤を反応させて得られるものである。

## 【0066】

この陰イオン伝導性エラストマーは、分子中の芳香環に4級塩基型陰イオン交換基を導入し、かつ、少なくとも一部の該4級塩基型陰イオン交換基が架橋構造を形成してなる。この4級塩基型陰イオン交換基としては、陰イオン伝導性において強塩基性基である4級アンモニウム基や4級ピリジニウム基が好適である。そのため、4級塩基型陰イオン交換基を形成する4級化剤と反応し得る基、又は孤立電子対を持つ原子を有する基は、1~3級アミノ基、ピリジル基、イミダゾール基、ホスホニウム基、スルホニウム基が挙げられるが、1~3級アミノ基、ピリジル基が好ましい。

30

## 【0067】

この陰イオン伝導性エラストマーは、優れた耐久性、接合性を発揮するためには、下記の実施例で詳細に説明する含水率の測定方法において、温度40℃、湿度90%RHにおける含水率が1~90%となることが好ましく、さらには10~60%となることが好ましい。

40

## 【0068】

この含水率は、架橋度と相関があり、架橋度が高いと低い値になり、架橋度が低いと高い値になる。陰イオン伝導性エラストマー前駆体と、多官能性4級化剤、及び単官能性4級化剤の配合割合を変えて製造される各陰イオン伝導性エラストマーの含水率(温度40℃、湿度90%RH)を測定して、含水率と多官能性4級化剤の配合割合との検量線を作成すれば、架橋度、すなわち、多官能性4級化剤の使用割合を求めることができる。そして、この検量線を作成すれば、温度40℃、湿度90%RHにおける触媒電極層の含水率を測定することにより、架橋度を求めることができる。そのため、下記に後述する後架橋の方法により触媒電極層を形成した場合においても、温度40℃、湿度90%RHにおける

50

る触媒電極層の含水率を測定することにより、架橋度（多官能性4級化剤の使用割合）を求めることが可能となる。つまり、触媒電極層に含まれる電極用の触媒は含水率の値に殆ど影響を与えないため、触媒電極層の含水率を測定することにより、架橋度を求めることができる。

#### 【0069】

なお、この検量線は、使用する各成分（陰イオン伝導性エラストマー前駆体、多官能性4級化剤、単官能性4級化剤）に応じて作成すればよい。

#### 【0070】

このような観点から求めた架橋度（多官能性4級化剤の使用割合）は、陰イオン伝導性エラストマー前駆体における4級化剤と反応し得る基の全モル数（Bm）に対して、多官能性4級化剤における該基と反応する基の全モル数（Fm）の比率（Fm/Bm）が0.005～0.30となることが好ましい。この範囲を満足することにより、耐久性、接合性を向上することができ、セル電圧を高くすることができる。耐久性、接合性、及びセル電圧向上の効果を考慮すると、架橋度（Fm/Bm）は、0.01～0.25となることがより好ましく、0.01～0.20となることがさらに好ましく、0.02～0.20となることが特に好ましい。

10

#### 【0071】

本発明で使用する陰イオン伝導性エラストマーは、部分的あるいは全て飽和させた共役ジエン化合物の部分を有し、この部分が疎水性を維持する。そのため、該陰イオン伝導性エラストマーは、架橋度が低くても、水に難溶であるため、水による流出、脱落のおそれがない。そのため、該陰イオン伝導性エラストマーは、架橋度を低くすることにより柔軟性を維持することもでき、物理的な強度を保つことができる。

20

#### 【0072】

この陰イオン伝導性エラストマーは、特に制限されるものではないが、良好なイオン伝導性を付与し、電気的な効率をより高めるためには、イオン交換容量が0.5～10mmol/gであることが好ましく、さらに、1～8mmol/gであることが好ましい。この陰イオン交換容量は、形成される触媒電極層から測定により求めることができる。

#### 【0073】

なお、前記含水率、イオン交換容量は、多官能性4級化剤、及び単官能性4級化剤の種類、配合割合によって調整することができる。

30

#### 【0074】

架橋度（Fm/Bm）は、前記の通り、0.005～0.30となることが好ましく、0.01～0.25となることがより好ましく、0.01～0.20となることがさらに好ましく、0.02～0.20となることが特に好ましい。多官能性4級化剤と、単官能性4級化剤とを併用して陰イオン伝導性エラストマーとする場合には、陰イオン伝導性エラストマー前駆体における4級化剤と反応し得る基の内、架橋に関わっていない基（多官能性4級化剤と反応していない基）が単官能性4級化剤と反応していることが好ましい。つまり、陰イオン伝導性エラストマー中の単官能性4級化剤と反応した基のモル数をSmとした場合、Fm+Sm=Bmとなることが好ましい。

40

#### 【0075】

##### （電極用の触媒）

この電極用の触媒は、公知の触媒を使用することができる。例えば、水素の酸化反応及び酸素の還元反応を促進する白金、金、銀、パラジウム、イリジウム、ロジウム、ルテニウム、スズ、鉄、コバルト、ニッケル、モリブデン、タンゲステン、バナジウム、あるいはそれらの合金等の金属粒子が制限なく使用できるが、触媒活性が優れていることから白金族触媒を用いるのが好適である。

#### 【0076】

なお、これら触媒となる金属粒子の粒径は、通常、0.1～100nm、より好ましくは0.5～10nmである。粒径が小さいほど触媒性能は高くなるが、0.5nm未満のものは、作製が困難であり、100nmより大きいと十分な触媒性能が得にくくなる。ま

50

た、これら触媒は、予め導電剤に担持させてから使用してもよい。導電剤としては、電子導電性物質であれば特に限定されるものではないが、例えば、ファーネスブラック、アセチレンブラック等のカーボンブラック、活性炭、黒鉛等を単独または混合して使用するが一般的である。これら触媒の含有量は、触媒電極層をシート状とした状態における単位面積当たりの金属重量で、通常  $0.01 \sim 10 \text{ mg/cm}^2$  、より好ましくは  $0.1 \sim 5 \text{ mg/cm}^2$  である。

#### 【0077】

また、必要に応じて添加する結着剤としては、各種熱可塑性樹脂が一般的に用いられるが、好適に使用できる熱可塑性樹脂を例示すれば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン - パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、スチレン・ブタジエン共重合体、アクリロニトリル・ブタジエン共重合体等が挙げられる。該結着剤の含有量は、上記電極触媒層の 5 ~ 25 重量 % であることが好ましい。また、結着剤は、単独で使用してもよいし、2種類以上を混合して使用してもよい。

#### 【0078】

次に、この触媒電極層の形成方法について説明する。

#### 【0079】

##### (触媒電極層の形成方法)

本発明において、触媒電極層は、前記スチレン系エラストマーの芳香環に4級塩基型陰イオン交換基を導入し、かつ、少なくとも一部の該4級塩基型陰イオン交換基が架橋構造を形成してなる陰イオン伝導性エラストマー、及び電極用の触媒を含んでなる。

#### 【0080】

本発明において、触媒電極層は、陰イオン伝導性エラストマー前駆体、多官能性4級化剤、及び電極用の触媒を含む触媒電極層成形用組成物から直接製造することができる。例えば、該触媒電極層形成用組成物をロール成形や、押出成形することにより、触媒電極層を形成することができる。また、さらに溶媒を含む該触媒電極層形成用組成物を何らかの基材（例えば、陰イオン交換膜、又は多孔性カーボンペーパー等からなるガス拡散層）上に塗布し、溶媒を乾燥して触媒電極層を形成することもできる。

#### 【0081】

本発明において、触媒電極層の厚みは、特に制限されるものではなく、使用する用途に応じて適宜決定すればよい。一般的には、 $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$  であることが好ましく、さらに、 $0.5 \sim 20 \mu\text{m}$  であることが好ましい。

#### 【0082】

##### (後架橋による触媒電極層の形成方法)

また、本発明の方法によれば、触媒電極層は、以下の方法で製造することもできる。具体的には、前記陰イオン伝導性エラストマー前駆体、及び電極用の触媒を含む触媒電極前駆体層を形成し、該触媒電極前駆体層と多官能性4級化剤とを接触させることにより、該陰イオン伝導性エラストマー前駆体を4級塩基型陰イオン交換基により架橋して触媒電極層を形成することができる。この方法（後架橋方法）によれば、同じ種類の触媒電極前駆体層を多く製造し、それぞれの触媒電極層に濃度の異なる多官能性4級化剤含有液を接触させ、触媒電極層中の多官能性4級化剤の含有量を変えることにより、架橋度の異なる様々な触媒電極層を形成することが可能となる。

#### 【0083】

本発明の触媒電極層が上記方法で形成できる理由は明らかではないが、以下のように推定している。即ち、使用するスチレン系エラストマーの組成が、後架橋を可能にしているものと考えられる。該スチレン系エラストマーは、芳香族ビニル化合物と共にジエン化合物との共重合体からなるため、ポリマー鎖中に柔軟で運動性のよい部分を有する。そのため、多官能性4級化剤が、芳香環のハロゲン原子含有基と接触し易い状態となる。そして、一旦形成した触媒電極前駆体層に多官能性4級化剤を接触させても、触媒電極前駆体層中の該陰イオン伝導性エラストマー前駆体と多官能性4級化剤とが容易に反応するものと

10

20

30

40

50

考えられる。その結果、4級塩基型陰イオン交換基により架橋された陰イオン伝導性エラストマーが形成され、本発明の触媒電極層を製造できるものと考えられる。このような作用に特に優れると考えられるため、スチレン系エラストマーは、ブロック共重合体であることが好ましく、芳香族ビニル化合物単位の含有率が5～80質量%であることが好ましく、30～70質量%がより好ましい。

#### 【0084】

一方、従来の架橋構造を有するマトリックス樹脂は、芳香族ビニル化合物によりポリマー鎖の大部分を形成していた。そのため、触媒電極層を形成する際、即ち、触媒電極形成用組成物が陰イオン伝導性ポリマー前駆体（ハロゲン原子含有基を有するポリマー）と多官能性4級化剤を含まなければ、架橋構造が形成できなかったものと考えられる。

10

#### 【0085】

##### （触媒電極前駆体層の形成）

後架橋により触媒電極層を形成するためには、以下の方法を採用すればよい。先ず、触媒電極前駆体層を形成する方法について説明する。例えば、前記陰イオン伝導性エラストマー前駆体、電極用の触媒を含む触媒電極前駆体層用組成物をロール成形や押出成形することにより、触媒電極前駆体層を形成することができる。

#### 【0086】

また、さらに溶媒を含んだ触媒電極前駆体層用組成物を基材に塗布し、溶媒を乾燥することにより、触媒電極前駆体層を形成することもできる。前記溶媒としては、特に制限されるものではなく、テトラヒドロフラン、クロロホルム、ジクロロメタン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、1-プロパノール、トルエン、ベンゼン、酢酸エチル、アセトンなどの単独溶液または混合溶液が使用できる。

20

#### 【0087】

溶媒を含む触媒電極前駆体層用組成物は、何らかの基材に塗布して層が形成できるよう配合とすればよい。具体的には、陰イオン伝導性エラストマー前駆体と電極用の触媒との合計固形分が100質量部として、溶媒1～20質量部とすることが好ましい。

#### 【0088】

触媒電極前駆体層用組成物を塗布する基材は、特に制限されるものではない。例えば、ガラスのような無機材料からなる基材上に、該触媒電極前駆体層用組成物を塗布することもできる。このような場合、基材と触媒電極前駆体層とを分離し、得られた触媒電極前駆体層を陰イオン交換膜上に積層し、プレス等を行い、接合すればよい。

30

#### 【0089】

また、固体高分子型燃料電池とする場合には、前記触媒電極前駆体層用組成物を、陰イオン交換膜上に塗布することもできるし、触媒電極層を支持する支持層、例えば、多孔質基材上に塗布することもできる。支持層に塗布したものは、乾燥して陰イオン交換膜と接合すればよい。

#### 【0090】

基材として陰イオン交換膜を使用する場合、公知の陰イオン交換膜を使用することができる。中でも、炭化水素系陰イオン交換膜を使用することが好ましい。具体的には、クロルメチルスチレン-ジビニルベンゼン共重合体、ビニルビリジン-ジビニルベンゼン等の共重合体をアミノ化、アルキル化等の処理により所望の陰イオン交換基を導入したイオン交換樹脂を充填した膜が挙げられる。これらの陰イオン交換樹脂膜は、一般的には、熱可塑性樹脂製の織布、不織布、多孔膜等を基材により支持されているが、ガス透過性が低く、薄膜化が可能であることから該基材としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルベンゼン等のポリオレフィン樹脂、ポリテトラフルオロエチレン、ポリ(テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン)、ポリフッ化ビニリデン等のフッ素系樹脂等の熱可塑性樹脂製多孔膜からなる基材を用いるのが好適である。また、これら炭化水素系陰イオン交換膜の膜厚は、電気抵抗を低く抑える観点及び支持膜として必要な機械的強度を付与する観点から、通常5～200μmの厚みを有するものが好ましく、より好ましくは8～150μmの厚みを有するものである。

40

50

**【 0 0 9 1 】**

また、この陰イオン交換膜には、触媒電極層との密着性をより向上させるために、例えば、前記陰イオン伝導性エラストマーからなる接合層を積層していくてよい。この接合層の厚みは、 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ であることが好ましい。

**【 0 0 9 2 】**

また、前記基材としては、前記の通り、触媒電極層を支持し、ガス拡散層として使用できる多孔質膜も使用できる。この多孔質基材は、特に制限されるものではないが、カーボン製の多孔質膜が好ましく、例えば、カーボン纖維織布、カーボンペーパー等が使用できる。この支持層の厚みは、 $50 \sim 300 \mu\text{m}$ が好ましく、その空隙率は $50 \sim 90\%$ であることが好ましい。本発明において、後架橋により触媒電極層を形成する場合には、このカーボン製多孔質膜を使用することが好ましい。その理由としては、触媒電極前駆体層を形成した後、該触媒電極前駆体層と多官能性4級化剤とを接触させるが、カーボン製多孔質膜は膨潤等の変形を起こすことがないためである。10

**【 0 0 9 3 】**

触媒電極前駆体層の厚みは、特に制限されるものではなく、目的とする触媒電極層の厚みになるように調整すればよい。触媒電極層と触媒電極前駆体層との厚みは、ほぼ同じであるため、触媒電極前駆体層の厚みは、 $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ であることが好ましく、さらに、 $0.5 \sim 20 \mu\text{m}$ であることが好ましい。

**【 0 0 9 4 】**

次に、後架橋の好適な方法について説明する。20

**【 0 0 9 5 】****(後架橋の好適な方法)**

先ず、ガス拡散層として機能する支持層(カーボン製多孔質膜)、または固体高分子電解質膜(陰イオン交換膜)上に、前記触媒電極前駆体層用組成物を塗布する。次いで、溶媒を乾燥し、カーボン製多孔質膜上に触媒電極前駆体層を形成する。さらに、該触媒電極前駆体層と多官能性4級化剤とを接触させることにより、触媒電極前駆体層中の陰イオン伝導性エラストマー前駆体を4級塩基型陰イオン交換基により架橋する。

**【 0 0 9 6 】**

この際、使用する材料としては、前記に説明した通りの触媒電極前駆体層用組成物、多官能性4級化剤を使用することが好ましい。中でも、以下の配合割合で触媒電極前駆体層と多官能性4級化剤とを接触させることが好ましい。30

**【 0 0 9 7 】**

触媒電極前駆体層と多官能性4級化剤との接触は、特に制限されるものではなく、必要に応じて溶媒に希釈した多官能性4級化剤中に前記触媒電極前駆体層を浸漬させる方法、多官能性4級化剤を前記触媒電極前駆体層にスプレーする方法等が挙げられる。中でも、浸漬させる方法を採用することが好ましい。

**【 0 0 9 8 】**

浸漬させる条件は、使用するスチレン系エラストマー、多官能性4級化剤や、架橋度の程度に応じて適宜決定すればよいが、例えば、 $10 \sim 50$ 、 $4 \sim 48$ 時間浸漬せねばよい。また、浸漬に際しては、溶媒を使用することもできるが、この溶媒としては、4級化剤と反応し得る基、又は孤立電子対を持つ原子を有する基と反応しない溶媒、たとえばテトラヒドロフラン、アセトン、トルエン等が挙げられる。ただし、多官能性4級化剤が液体の場合には、溶媒を使用する必要はない。40

**【 0 0 9 9 】**

本発明の方法によれば、架橋度の変更を容易にすることができます。そのため、触媒電極前駆体層と多官能性4級化剤とを接触する際に、単官能性4級化剤を使用することもできる。

**【 0 1 0 0 】**

この後架橋において、多官能性4級化剤の使用量(仕込み量)は、使用する多官能性4級化剤、「4級化剤と反応し得る基」の種類、所望とする架橋度、イオン交換容量等に応50

じて適宜決定すればよい。具体的には、多官能性4級化剤の全官能基(4級化剤と反応し得る基と反応する全基)のモル数をn1とすると、陰イオン伝導性エラストマー前駆体が有する4級化剤と反応し得る基1モルに対して、n1は0.01~10モルであることが好ましく、さらに、0.01~2モルであることが好ましい。さらに、多官能性4級化剤の使用量(仕込み量)は、使用する多官能性4級化剤と「4級化剤と反応し得る基」との反応性などを考慮の上、前述した架橋度(Fm/Bm)を満足するように適宜調整することが好ましい。

#### 【0101】

また、後架橋において、単官能性4級化剤を使用する場合には、触媒電極前駆体層に、多官能性4級化剤と単官能性4級化剤との混合物を接触させる方法、単官能性4級化剤を接触させた後、多官能性4級化剤を接触させる方法、及び多官能性4級化剤を接触させた後、単官能性4級化剤を接触させる方法の何れの方法を採用してもよい。10

#### 【0102】

また、単官能性4級化剤の使用量は、所望する架橋度により、共に用いる多官能性4級化剤との比率を考慮して決定すればよい。実際に反応させた際の架橋度は、多官能性4級化剤に含まれる官能基の数、および、単官能性4級化剤と多官能性4級化剤との反応性の差等により決まるため、所望する架橋度とするためには、単官能性4級化剤と多官能性4級化剤との比率を変えて数回試行した後に決定することが好ましい。そして、この試行結果と下記に詳述する含水率とは相関があることから、含水率と多官能性4級化剤との使用割合との検量性を作成すれば、形成された触媒電極層から多官能性4級化剤の使用割合を推定することができる。なお、触媒電極層には電極用の触媒が含まれるが、該触媒の配合量が分かる場合にはその配合量を勘案して含水率を求めることにより、陰イオン伝導性エラストマーの含水率を求めることができ、さらに、多官能性4級化剤の使用割合を推定できる。また、該触媒の配合量が不明である場合には、触媒電極層の灰分が触媒の配合量と一致するため、灰分を測定すればよい。20

#### 【0103】

ただし、多官能性4級化剤、及び必要に応じて使用する単官能性4級化剤の使用量は、その合計量が、陰イオン伝導性エラストマー前駆体が有する4級化剤と反応し得る基に対して、等量以上とすることが好ましい。

#### 【0104】

なお、以上のような後架橋による触媒電極層の形成においても、前記陰イオン伝導性エラストマーの欄にて説明した通り、温度40℃、湿度90%RHにおける触媒電極層(陰イオン伝導性エラストマー)の含水率は、1~90%とすることが好ましく、さらに10~60%とすることが好ましい。また、該触媒電極層(陰イオン伝導性エラストマー)のイオン交換容量は、0.5~10mmol/gとすることが好ましく、さらに、1~8mmol/gとすることが好ましい。これらの要件を満足するように、多官能性4級化剤、単官能性4級化剤の種類、使用割合を適宜調節することが好ましい。

#### 【0105】

触媒電極前駆体層と多官能性4級化剤とを接触させた後は、洗浄操作により、過剰の多官能性4級化剤を除去すればよい。30

#### 【0106】

さらに、対イオンがハロゲン原子の場合には、水酸イオン、重炭酸イオン、炭酸イオン等に変換することもできる。変換方法は特に制限されるものではなく、公知の方法を採用することができる。対イオンの変換後は、洗浄により過剰のイオンを除去すればよい。

#### 【0107】

(固体高分子型燃料電池)

上記のようにして作製した、ガス拡散層として機能する支持層(カーボン製多孔質膜)、又は固体高分子電解質膜(陰イオン交換膜)の上に形成された触媒電極層を用いれば、例えば図1に示す構成にて固体高分子型燃料電池を組み立てることができる。

#### 【0108】

50

20

30

40

50

すなわち、ガス拡散層として機能する支持層上に触媒電極層を形成させた場合には、これを2枚用いて、触媒電極層が形成された側にてイオン交換膜を挟む。これにより図1の4、5、6が組み合わされた状態を実現できる。あるいは、イオン交換膜の両面に直接触媒電極層を形成させた場合には、それをそのまま、あるいはガスの拡散性を良子にするためにガス拡散層として機能する支持体（カーボン製多孔質膜）を上に重ねることにより、使用することができる。

#### 【0109】

以下は、図1の構成を例とし、水素燃料の場合を例として述べる。燃料室側に加湿した水素ガスを、空気極側に加湿した酸素または空気を供給することにより、発電することが出来る。それぞれの流量には最適値が存在するため、一定の負荷をかけたときの電圧値あるいは電流値を測定し、それらが最も大きくなるよう設定することができる。加湿は、イオン交換膜及び触媒電極層が乾燥しイオン伝導度が低下するのを防ぐために行うが、これもまた同様にして最適化することができる。燃料電池内の反応温度を高くするほど、高出力が得られるが、温度が高ければイオン交換膜、触媒電極層の劣化も促進されるため、通常室温～100℃以下の温度で用いられる。10

#### 【0110】

一般に触媒電極層には、触媒、イオン伝導性樹脂を含んでなる。イオン伝導性樹脂は水分の存在下で熱を加えられることにより膨潤変形も起き、それが燃料、酸化剤ガスの拡散を抑制するために、燃料電池出力を低下させるという問題点もあった。本発明の触媒電極層は、陰イオン伝導性エラストマー同士が架橋されるため、このような膨潤変形が起きにくいと考えられる。そのため、高温下でも出力性能を低下させることなく使用できるという特徴も有する。20

#### 【実施例】

#### 【0111】

以下に実施例を用いて本発明を詳細に説明するが、本発明は、これら実施例に限定されるものではない。

#### 【0112】

（陰イオン伝導性エラストマー前駆体1の合成方法）  
ポリスチレン-ポリ(エチレン-ブチレン)-ポリスチレン共重合体(25%におけるヤング率30 MPa、数平均分子量30,000、芳香族(スチレン)含有量30質量%、水素添加率99%)であるスチレン系エラストマー20gを1000mLのクロロホルムに溶解し、クロルメチルエチルエーテル100g、無水塩化スズSnCl<sub>4</sub>100gを氷冷下で添加した後、100℃で3時間反応させた。次に、大量のメタノールを用いて重合物を沈殿させた後に分離し、真空乾燥によりクロルメチル化された陰イオン伝導性エラストマー前駆体1を得た。30

#### 【0113】

（基準サンプルの作製）  
多官能性4級化剤としてN,N,N',N'-テトラメチル-1,6-ブタンジアミンを使用し、单官能性4級化剤としてトリメチルアミン(<sup>13</sup>C同位体のもの)を使用した。これら4級化剤の配合割合を表1のように変えた混合溶液中に、前記陰イオン伝導性エラストマー前駆体を浸漬させて、検量線作成用の触媒電極層を種々作製した。その結果を表1に示す。なお、含水率、イオン交換容量の測定は、下記の積層体を測定した際と同様の方法で実施した。40

#### 【0114】

【表1】

陰イオン伝導性 エラストマー 前駆体	単官能性4級化剤	多官能性4級化剤	40°C、90%RH の含水率 (%)	イオン 交換容量 (mmol/g)	架橋度
陰イオン伝導性 エラストマー 前駆体1	$^{13}\text{C}$ -トリメチルアミン 30%水溶液 18.6g(0.1 mol)	$\text{N},\text{N},\text{N},\text{N}'$ -テトラメチルアミノ- 1,6-ヘキサンジアミン 1.7g(0.01 mol)	29	1.7	0.006
陰イオン伝導性 エラストマー 前駆体1	$^{13}\text{C}$ -トリメチルアミン 30%水溶液 18.6g(0.1 mol)	$\text{N},\text{N},\text{N},\text{N}'$ -テトラメチルアミノ- 1,6-ヘキサンジアミン 8.6g(0.05 mol)	26	1.7	0.02
陰イオン伝導性 エラストマー 前駆体1	$^{13}\text{C}$ -トリメチルアミン 30%水溶液 18.6g(0.1 mol)	$\text{N},\text{N},\text{N},\text{N}'$ -テトラメチルアミノ- 1,6-ヘキサンジアミン 17.2g(0.1 mol)	23	1.7	0.08
陰イオン伝導性 エラストマー 前駆体1	$^{13}\text{C}$ -トリメチルアミン 30%水溶液 9.3g(0.05 mol)	$\text{N},\text{N},\text{N},\text{N}'$ -テトラメチルアミノ- 1,6-ヘキサンジアミン 17.2g(0.1 mol)	17	1.7	0.14
陰イオン伝導性 エラストマー 前駆体1	$^{13}\text{C}$ -トリメチルアミン 30%水溶液 1.9g(0.01 mol)	$\text{N},\text{N},\text{N},\text{N}'$ -テトラメチルアミノ- 1,6-ヘキサンジアミン 17.2g(0.1 mol)	10	1.7	0.20
陰イオン伝導性 エラストマー 前駆体1	トリメチルアミン 30%水溶液 18.6g(0.1 mol)	---	41	1.7	0

## 【0115】

表1に示すように4級化剤の配合比率を変えて本発明の触媒電極層を作製すると、多官能性4級化剤の比率が大きいほど、含水率が小さくなつた。イオン交換容量はいずれの場合も、同じであった。そのため、この含水率の差は、多官能性4級化剤による架橋構造の多寡によると考えられる。すなわち、多官能性4級化剤の比率により、架橋度がコントロールできることが示された。

## 【0116】

また、架橋度は、作製された上記触媒電極層の $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルにて知ることができる。単官能性4級化剤としてここでは、 $^{13}\text{C}$ 同位体を含むトリメチルアミンを使

用したため、 $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルにより含有されるトリメチルアミンの量が定量できる。単官能性4級化剤であるトリメチルアミン( $^{13}\text{C}$ 同位体)のみを用いて作製した触媒電極層から得られたトリメチルアミンのピーク面積を1とし、それぞれの触媒電極層を測定したときに得られたピーク面積をPとすれば、架橋度 =  $1 - P$ として算出することができる(他の炭素原子に由来する $^{13}\text{C}$ は微量であるため、ここでは0とした)。得られた架橋度を表1に併せて示した。

### 【0117】

#### 実施例1

(積層体の作製方法:イオン交換膜上に触媒電極前駆体層を積層した後、積層体とする方法)

陰イオン伝導性エラストマー前駆体1を1gとりクロロホルム100mlに溶解し、触媒(一次粒径30~50nmのカーボン粒子上に、粒径2~10nmの白金粒子が担持されたもの)2gを加えて分散させ、触媒電極前駆体層用組成物を調製した。これを、陰イオン交換膜(陰イオン交換容量が1.8mmol/g、25における含水率が25質量%、乾燥膜厚は28μm、外寸40mm角)の上に23mm四方(約5cm<sup>2</sup>)にて塗布後、乾燥させ膜電極接合体中間体(陰イオン交換膜/触媒電極前駆体層の積層構造)を得た。該膜電極接合体中間体を、単官能性4級化剤(トリエチルアミン30%水溶液17.7g(トリエチルアミン0.1mol))と多官能性4級化剤(N,N,N',N'-テトラメチルアミン-1,6-ヘキサンジアミン1.7g(0.01mol))の混合溶液中に浸漬した。48時間後に取り出し、洗浄、乾燥し積層体を得た。得られた積層体において、触媒電極層の厚みは、5μmであった。

### 【0118】

(含水率の測定方法:温度40、湿度90%RHにおける含水率)

得られた積層体をバキュームオーブンに入れ、50、10mmHgの減圧下にて12時間乾燥し、その重量を測定した(W1とする)。さらにこのガス拡散電極を40、90%RHに調湿したグローブボックス中に12時間静置して水分を吸収させた後に、その重量を測定した(W2とする)。また、同様の操作で、積層体と同一面積の陰イオン交換膜のみの減圧乾燥後の重量(W3とする)、90%RH調湿後の重量(W4)を測定した。

このとき、含水率は、次式により求めた。

$$\text{含水率} = (W_2 - W_4 - (W_1 - W_3)) \div (W_1 - W_3)$$

### 【0119】

(イオン交換容量の測定方法)

作製した積層体を1(mol/l)のHCl水溶液に10時間以上浸漬して塩素イオン型とした後、1(mol/l)のNaNO<sub>3</sub>水溶液で硝酸イオン型に置換させ、遊離した塩素イオンをイオンクロマトグラフ(ICS-2000、日本ダイオネクス社製)で定量した。分析条件は以下のとおりである。

分析カラム: Ion Pac AS-17(日本ダイオネクス社製)

溶離液: 35 (mmol/L) KOH水溶液 1ml/min

カラム温度: 35

この時の定量値をA(mol)とする。次に、同じ積層体を1(mol/l)HCl水溶液に4時間以上浸漬し、60で5時間減圧乾燥させその重量を測定した。この時の重量をW2(g)とする。

### 【0120】

また、積層体と同じ面積の陰イオン交換膜を1(mol/l)のHCl水溶液に10時間以上浸漬して塩素イオン型とした後、1(mol/l)のNaNO<sub>3</sub>水溶液で硝酸イオン型に置換させ、遊離した塩素イオンをイオンクロマトグラフ(ICS-2000、日本ダイオネクス社製)で定量した。この時の定量値をB(mol)とする。同じ陰イオン交換膜を1(mol/l)HCl水溶液に4時間以上浸漬し、60で5時間減圧乾燥させその重量を測定した。この時の重量をW2(g)とする。

10

20

30

40

50

上記測定値に基づいて、イオン交換容量は次式により求めた。

$$\text{イオン交換容量} = (A - B) \times 1000 / (W_1 - W_2) [\text{mmol/g - 乾燥重量}]$$

#### 【0121】

##### (燃料電池セルの組み立て方法)

23mm角(約5cm<sup>2</sup>)に切断したカーボン製多孔質膜(東レ株式会社製 HGP-H-060、厚みは200μm)を2枚用いて、上記積層体の両面にある触媒電極層に一枚ずつ積層し、膜電極接合体(MEA)とした。このMEAを図1に示す燃料電池セルに組み込んだ。

#### 【0122】

##### (発電出力試験方法)

10

燃料ガスとして50%RHに加湿した水素 100ml/minを、酸化剤ガスとして50%RHに加湿した空気 200ml/minを、燃料電池セルに供給した。燃料電池セルの温度は50℃とした。このセルから500mAの電流を取り出したときの電圧値を測定した。

#### 【0123】

##### (発電耐久性試験方法)

燃料ガスとして80%RHに加湿した水素 100ml/minを、酸化剤ガスとして80%RHに加湿した空気 200ml/minを、燃料電池セルに供給した。燃料電池セルの温度は80℃とした。また、この状態で、電圧値が初期の1/2となるまでの時間を測定した。

20

#### 【0124】

以上の測定結果(含水率、イオン交換容量、発電出力試験(セル電圧)、発電耐久性試験(耐久時間))の結果を表2に示す。

#### 【0125】

##### 実施例2～6

陰イオン伝導性エラストマー前駆体1および、表2に示した単官能性4級化剤、多官能性4級化剤を用いて積層体を作製した以外は、実施例1と同様の操作を行った。積層体における触媒電極層の厚みは、実施例1と同じであった。得られた積層体の含水率を測定後、燃料電池セルに組み込み、出力試験、耐久試験を実施例1と同様の方法で評価を行った。これら測定結果を表2に示す。

30

#### 【0126】

これら実施例1～6の結果から以下のことが確認された。

#### 【0127】

先ず、4級化剤の比率を変えることにより含水率が変化し、その値は多官能性4級化剤が多いほど小さくなかった。これは、陰イオン伝導エラストマーの架橋度が、多官能性4級化剤が多いほど、大きくなったためである。

#### 【0128】

発電時のセル電圧は、架橋構造を形成しているものは、架橋構造を形成していないものよりも高くなかった(比較例1参照)。これは、架橋構造を形成することにより、触媒電極層の膨潤を抑制するため、燃料ガスあるいは酸化剤ガスが触媒表面に到達し易くなり、発電に必要な反応が良好に進むためであると考えられる。ただし、架橋度が高くなり過ぎると、非架橋のもの(比較例1)よりも高い値を示すが、セル電圧が、若干、低下する傾向にある(実施例1～5と実施例6との比較)。これは、架橋構造が多く含まれることにより、柔軟性が低下し、イオン交換膜表面の凹凸に沿った接触ができない部分が生じると考えられる。その結果として接触面積が小さくなり、イオン伝導の抵抗が増大したためと推定された。

40

#### 【0129】

また、80℃の高温下における耐久時間は、架橋度が大きいほど、長くなった。架橋構造を密に形成することにより、変形、分解等の劣化が起きにくくなかったことを反映したと考えられた。

50

**【 0 1 3 0 】****比較例 1**

表 2 に示した陰イオン伝導性エラストマー前駆体、及び単官能性 4 級化剤を用い、実施例 1 と同様の操作を行なった。その結果を表 2 に示した。陰イオン伝導性エラストマー前駆体と単官能性 4 級化剤とからなる陰イオン伝導性エラストマーと触媒とを含む層の厚みは、実施例 1 と同じであった。

**【 0 1 3 1 】**

含水率は、多官能性 4 級化剤を使用する場合に比べて大きかった。架橋構造を有さないためと考えられる。また、500 mA で発電したときのセル電圧は、実施例 1 ~ 6 に較べて小さかった。これは、架橋構造を有さないことにより、エラストマーが膨潤し、燃料ガスあるいは酸化剤ガスが、触媒表面に到達するのを抑制したため、発電に必要な反応の進行が抑制されたためと考えられる。10

**【 0 1 3 2 】**

さらに、架橋構造を有さない比較例 1 では、架橋構造を有する実施例 1 ~ 6 に較べ、耐久時間は短かった。発電中には触媒電極層に水が供給されるため、膨潤すると考えられる。架橋構造を有さない場合には、膨潤により触媒電極層が変形し、燃料ガスまたは酸化剤ガスが触媒表面に到達しにくくなると考えられる。

**【 0 1 3 3 】**

【表2】

陰イオン伝導性エラストマー前駆体		4級化剤混合物の組成		40°C、90%RHの含水率(%)	イオン交換容量(mmol/g)	500mA発電時セル電圧(V)	耐久時間(時間)
実施例1	陰イオン伝導性エラストマー前駆体1	単官能性4級化剤 トリメチルアミン 30%水溶液 1.7g(0.1 mol)	多官能性4級化剤 $N,N,N',N'$ -テトラメチルアミン-1,6-ヘキサンジアミン 1.7g(0.01 mol)	30	1.7	0.60	92
実施例2	陰イオン伝導性エラストマー前駆体1	トリメチルアミン 30%水溶液 1.7g(0.1 mol)	$N,N,N',N'$ -テトラメチルアミン-1,6-ヘキサンジアミン 8.6g(0.05 mol)	25	1.7	0.61	125
実施例3	陰イオン伝導性エラストマー前駆体1	トリメチルアミン 30%水溶液 1.7g(0.1 mol)	$N,N,N',N'$ -テトラメチルアミン-1,6-ヘキサンジアミン 17.2g(0.1 mol)	22	1.7	0.61	155
実施例4	陰イオン伝導性エラストマー前駆体1	トリメチルアミン 30%水溶液 8.9g(0.05 mol)	$N,N,N',N'$ -テトラメチルアミン-1,6-ヘキサンジアミン 17.2g(0.1 mol)	17	1.7	0.61	160
実施例5	陰イオン伝導性エラストマー前駆体1	トリメチルアミン 30%水溶液 1.8g(0.01 mol)	$N,N,N',N'$ -テトラメチルアミン-1,6-ヘキサンジアミン 17.2g(0.1 mol)	10	1.7	0.60	162
実施例6	陰イオン伝導性エラストマー前駆体1	トリメチルアミン 30%水溶液 0.8g(0.005 mol)	$N,N,N',N'$ -テトラメチルアミン-1,6-ヘキサンジアミン 17.2g(0.1 mol)	5	1.7	0.55	145
比較例1	陰イオン伝導性エラストマー前駆体1	トリメチルアミン 30%水溶液 1.7g(0.1 mol)	使用しない	38	1.7	0.53	32

10

20

30

40

【表3】

	スチレン系エラストマー				
	構造組成	ヤング率(MPa, 25°C)	数平均分子量	芳香族含有量(質量%)	水素添加率(%)
陰イオン伝導性エラストマー前駆体②	ポリスチレンー ポリ(エチレンーブタジエン)ー ポリスチレン	55	89,000	30	100
陰イオン伝導性エラストマー前駆体③	ポリスチレンー ポリ(エチレンーブタジエン)ー ポリスチレン	80	60,000	45	98
陰イオン伝導性エラストマー前駆体④	ポリスチレンー ポリ(エチレンーブタジエン)ー ポリスチレン	200	300000	12	95
陰イオン伝導性エラストマー前駆体⑤	ポリスチレンー ポリ(エチレンーブロビレン)ー ポリスチレン	120	100,000	38	100
陰イオン伝導性エラストマー前駆体⑥	ポリスチレンー ポリブタジエンー ポリスチレン	150	150,000	22	90

10

20

## 【0136】

## 実施例7～12

表4に示した陰イオン伝導性エラストマー前駆体を1gとりクロロホルム100mLに溶解し、触媒(一次粒径30～50nmのカーボン粒子上に、粒径2～10nmの白金粒子が担持されたもの)2gを加えて分散させ、触媒電極前駆体層用組成物を調製した。これを、外寸23mm角に切断した2枚のカーボン製多孔質膜(東レ株式会社製 HGP-H-060、厚みは200μm:ガス拡散層)の上に塗布後、乾燥させガス拡散電極中間体(カーボン製多孔質膜/触媒電極前駆体層の積層構造)を得た。ガス拡散電極中間体を、表4に示した単官能性4級化剤および多官能性4級化剤の混合物10mL中に浸漬した。48時間後に取り出し、洗浄、乾燥し積層体を得た。積層体における触媒電極層の厚みは、実施例1と同じであった。

30

## 【0137】

陰イオン交換膜の代わりに、ここで使用したカーボン製多孔質膜(ガス拡散層)を使う以外は上記含水率の測定方法と同じ操作を行い、得られた積層体の含水率の測定を行なった。また、陰イオン交換膜の代わりにここで使用したカーボン製多孔質膜(ガス拡散層)を使う以外は、上記イオン交換容量測定法と同じ操作を行い、得られた積層体のイオン交換容量を測定した。

40

## 【0138】

この積層体2枚の間に、陰イオン伝導性エラストマーおよび触媒が存在する側を内側にして陰イオン交換膜をはさみ膜電極接合体(MEA)とし、燃料電池セルに組み込んだ。上記発電出力試験方法、発電耐久性試験方法にしたがい、性能評価を行なった。その結果をあわせて表4に示した。

## 【0139】

触媒電極前駆体層用組成物を塗布する基材として、陰イオン交換膜ではなくガス拡散層として機能するカーボン製多孔質膜を使用した場合にも、燃料電池としたときに良好に動作する触媒電極層、積層体を得ることができた。

## 【0140】

【表4】

	陰イオン伝導性エラストマー前駆体	単官能性4級化剤	多官能性4級化剤	40°C、90%RHの含水率(%)	イオノ/交換容量(mmol/g)	500mA発電時のセル電圧(V)	耐久時間(時間)
実施例7	陰イオン伝導性エラストマー前駆体2	トリメチルアミン30%水溶液 17.7g(0.1 mol)	N,N,N,N'-テトラメチルアミン-1,4-ブタジニアミン 14.4g(0.1 mol)	24	1.8	0.62	153
実施例8	陰イオン伝導性エラストマー前駆体2	トリエチルアミン 10.1g(0.1 mol)	N,N,N,N'-テトラメチルアミン-1,8-オクタジニアミン 20.0g(0.1 mol)	18	1.5	0.55	147
実施例9	陰イオン伝導性エラストマー前駆体3	トリメチルアミン30%水溶液 17.7g(0.1 mol)	N,N,N,N'-テトラメチルアミン-1,6-ヘキサンジニアミン 17.2g(0.1 mol)	58	3.5	0.65	161
実施例10	陰イオン伝導性エラストマー前駆体4	トリメチルアミン30%水溶液 17.7g(0.1 mol)	N,N,N,N'-テトラメチルアミン-1,2-エチレンジニアミン 11.6g(0.1 mol)	12	1.2	0.53	142
実施例11	陰イオン伝導性エラストマー前駆体5	ジエチルメチルアミン 8.7g(0.1 mol)	N,N,N,N'-テトラメチルアミン-1,6-ヘキサンジニアミン 17.2g(0.1 mol)	35	2.4	0.63	125
実施例12	陰イオン伝導性エラストマー前駆体6	トリメチルアミン30%水溶液 17.7g(0.1 mol)	N,N,N,N'-テトラメチルアミン-1,6-ヘキサンジニアミン 17.2g(0.1 mol)	18	1.4	0.53	111

## 【符号の説明】

## 【0141】

1 ; 電池隔壁

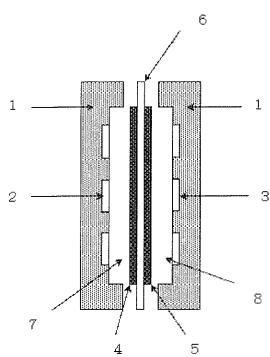
2 ; 燃料流通孔

3 ; 酸化剤ガス流通孔

4 ; 燃料室側触媒電極層(ガス拡散層を含む)

- 5 ; 酸化剤室側触媒電極層（ガス拡散層を含む）  
6 ; 固体高分子電解質（陰イオン交換膜）  
7 ; アノード室  
8 ; カソード室

【図1】



---

フロントページの続き

審査官 守安 太郎

(56)参考文献 国際公開第2007/072842 (WO, A1)

特開2003-086193 (JP, A)

特開2002-367626 (JP, A)

特開平11-273695 (JP, A)

特開平09-223513 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/86

H01M 4/88

H01M 8/02