

(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2010-3684

(P2010-3684A)

(43) 公開日 平成22年1月7日(2010.1.7)

(51) Int.Cl.		F I			テーマコード (参考)
HO 1 M 4/86	(2006.01)	HO 1 M 4/86		H	5 H O 1 8
HO 1 M 8/10	(2006.01)	HO 1 M 8/10			5 H O 2 6
HO 1 M 4/88	(2006.01)	HO 1 M 4/88		K	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2009-121008 (P2009-121008)	(71) 出願人	000001007
(22) 出願日	平成21年5月19日 (2009. 5. 19)		キヤノン株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2008-135690 (P2008-135690)		東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(32) 優先日	平成20年5月23日 (2008. 5. 23)	(74) 代理人	100090538
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		弁理士 西山 恵三
		(74) 代理人	100096965
			弁理士 内尾 裕一
		(72) 発明者	山田 和弘
			東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
		Fターム(参考)	5H018 AA06 BB03 BB16 BB17 DD08
			EE03 EE16 HH05
			5H026 AA06 BB02 BB10 CC01 CX05
			EE02 EE17 HH05

(54) 【発明の名称】 触媒層および膜電極接合体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 長時間にわたって耐水性が良い触媒層および膜電極接合体の製造方法を提供することを目的とする。

【解決手段】 本発明は、1) 少なくとも白金酸化物を含む触媒前駆体層の表面に、S i と、該S i と結合している - O H または該S i と結合しており加水分解により - O H となる基と、疎水性基と、を有するS i 化合物を付与する工程と、2) 前記S i 化合物が付与された触媒前駆体層の表面に、金属原子と該金属原子と結合している - O H または前記金属原子と結合しており加水分解により - O H となる基とを有する金属化合物と、プロトン伝導性高分子電解質と、を含む混合物を付与する工程と、3) 前記混合物が付与された触媒前駆体層を還元する工程と、を有することを特徴とする触媒層の製造方法に関する。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

1) 少なくとも白金酸化物を含む触媒前駆体層の表面に、Si と、該 Si と結合している - OH または該 Si と結合しており加水分解により - OH となる基と、疎水性基と、を有する Si 化合物を付与する工程と、

2) 前記 Si 化合物が付与された触媒前駆体層の表面に、金属原子と該金属原子と結合している - OH または前記金属原子と結合しており加水分解により - OH となる基とを有する金属化合物と、プロトン伝導性高分子電解質と、を含む混合物を付与する工程と、

3) 前記混合物が付与された触媒前駆体層を還元する工程と、

を有することを特徴とする触媒層の製造方法。

10

【請求項 2】

前記金属化合物がメタロキサン重合体であることを特徴とする請求項 1 に記載の触媒層の製造方法。

【請求項 3】

前記 2) の工程の混合物を、

I) 前記金属化合物と前記プロトン伝導性高分子電解質とを含む溶液であり前記プロトン伝導性高分子電解質の濃度が 5 . 0 ~ 2 0 w t % の溶液を作製する段階と、

II) 前記溶液を希釈する段階と、

によって形成することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の触媒層の製造方法。

20

【請求項 4】

膜電極接合体の製造方法であって、

請求項 1 の 1) ~ 3) の工程に加えて、

前記 2) の工程の後かつ 3) の工程の前に、もしくは 3) の工程の後に、前記混合物が付与された触媒前駆体層を高分子電解質膜の表面に転写もしくは接合させる工程を有することを特徴とする膜電極接合体の製造方法。

【請求項 5】

i) 少なくとも白金酸化物を含む触媒前駆体層の表面に、Si と、該 Si と結合している - OH または該 Si と結合しており加水分解により - OH となる基と、疎水性基と、を有する Si 化合物を付与する工程と、

ii) 前記触媒前駆体層を還元して触媒構造体 (a) を得る工程と、

iii) 前記触媒構造体 (a) の表面に、金属原子と該金属原子と結合している - OH または前記原子と結合しており加水分解により - OH となる基とを有する金属化合物と、プロトン伝導性高分子電解質と、を含む混合物を付与する工程と、
を有することを特徴とする触媒層の製造方法。

30

【請求項 6】

前記金属化合物がメタロキサン重合体であることを特徴とする請求項 5 に記載の触媒層の製造方法。

【請求項 7】

前記 iii) の工程の混合物を、

一) 前記金属化合物と前記プロトン伝導性高分子電解質とを含む溶液であり前記プロトン伝導性高分子電解質の濃度が 5 . 0 ~ 2 0 w t % の溶液を作製する段階と、

二) 前記溶液を希釈する段階と、

によって形成することを特徴とする請求項 5 または 6 に記載の触媒層の製造方法。

40

【請求項 8】

膜電極接合体の製造方法であって、

請求項 5 に記載の i) ~ iii) の工程に加えて、

iii) の工程の後に、前記混合物が付与された触媒前駆体層を高分子電解質膜の表面に転写もしくは接合させる工程を有することを特徴とする膜電極接合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】**

50

【 0 0 0 1 】

本発明は、触媒層および膜電極接合体の製造方法に関するものである。

【 背景技術 】

【 0 0 0 2 】

特許文献 1 には、多孔質白金酸化物からなる構造体に、白金酸化物の触媒作用で加水分解反応を起こし、重合可能基を生成する疎水性置換基を有する Si 化合物を接触させ、その後白金酸化物を還元する方法が記載されている。これにより、触媒層にメチルシロキサンなどからなる疎水剤を簡便に添加することができる。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

10

【 0 0 0 3 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 0 6 - 3 3 2 0 4 1 号 公 報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 4 】

しかしながら、特許文献 1 に記載の多孔質触媒層における長時間の耐水性は十分とまでは言えず、更なる改善が望まれていた。

【 0 0 0 5 】

そこで、本発明は、長時間にわたって耐水性が良い触媒層および膜電極接合体の製造方法を提供することを目的とする。

20

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 6 】

本発明は、

1) 少なくとも白金酸化物を含む触媒前駆体層の表面に、Si と、該 Si と結合している - OH または該 Si と結合しており加水分解により - OH となる基と、疎水性基と、を有する Si 化合物を付与する工程と、

2) 前記 Si 化合物が付与された触媒前駆体層の表面に、金属原子と該金属原子と結合している - OH または前記金属原子と結合しており加水分解により - OH となる基とを有する金属化合物と、プロトン伝導性高分子電解質と、を含む混合物を付与する工程と、

3) 前記混合物が付与された触媒前駆体層を還元する工程と、

30

を有することを特徴とする触媒層の製造方法である。

【 0 0 0 7 】

また、別の本発明は、

膜電極接合体の製造方法であって、

前記 1) ~ 3) の工程に加えて、

前記 2) の工程の後かつ 3) の工程の前に、もしくは 3) の工程の後に、前記混合物が付与された触媒前駆体層を高分子電解質膜の表面に転写もしくは接合させる工程を有することを特徴とする膜電極接合体の製造方法である。

【 0 0 0 8 】

また、別の本発明は、

40

i) 少なくとも白金酸化物を含む触媒前駆体層の表面に、Si と、該 Si と結合している - OH または該 Si と結合しており加水分解により - OH となる基と、疎水性基と、を有する Si 化合物を付与する工程と、

ii) 前記触媒前駆体層を還元して触媒構造体 (a) を得る工程と、

iii) 前記触媒構造体 (a) の表面に、金属原子と該金属原子と結合している - OH または前記原子と結合しており加水分解により - OH となる基とを有する金属化合物と、プロトン伝導性高分子電解質と、を含む混合物を付与する工程と、

を有することを特徴とする触媒層の製造方法である。

【 0 0 0 9 】

また、別の本発明は、

50

膜電極接合体の製造方法であって、
前記 i) ~ i i i) の工程に加えて、

i i i) の工程の後に、前記混合物が付与された触媒前駆体層を高分子電解質膜の表面に転写もしくは接合させる工程を有することを特徴とする膜電極接合体の製造方法である。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、触媒層表面に存在する疎水剤の流出を防止し、長時間にわたって耐水性が良い触媒層および膜電極接合体の製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】固体高分子型燃料電池セルを示す模式図である。

【図2】本発明の第1を示すフロー図である。

【図3】本発明の第2を示すフロー図である。

【図4】実施例1～8および比較例1の燃料電池セルの評価装置を示す模式図である。

【図5】実施例7及び比較例1の燃料電池セルの電圧—電流密度特性を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0012】

以下、図面を参照して、好適な実施の形態を例示的に詳しく説明する。なお、以下の説明では、燃料電池が固体高分子型燃料電池である場合を例にとって説明する。

【0013】

はじめに、単セル構造の固体高分子型燃料電池の構成について説明する。

【0014】

図1は、単セル構造の固体高分子型燃料電池の断面構成を表す模式図の一例である。図1において、1は固体高分子電解質膜であり、固体高分子電解質膜1を挟んで一対の触媒層（すなわち、アノード側触媒層2およびカソード側触媒層3）が配置される。そして、アノード側触媒層2に接してアノード側ガス拡散層4が配置され、カソード側触媒層3に接してカソード側ガス拡散層5が配置される。また、アノード側ガス拡散層4に接してアノード側集電体6およびカソード側ガス拡散層5に接してカソード側集電体7が各々配置される。また、8は、固体高分子電解質膜1が有する2つの主面に、各々アノード側触媒層2およびカソード側触媒層3が配置された膜電極接合体である。ここで、固体高分子電解質膜1が有する2つの主面とは、固体高分子電解質膜1が有する対向する2つの面のうち最も面積が大きい面のことである。

【0015】

固体高分子電解質膜1は、アノード側で生成したプロトン（ H^+ ）をカソード側に伝達する機能（プロトン伝導機能）を有する高分子電解質膜であり、プロトン伝導性基を有する高分子化合物からなる。このような高分子電解質膜の例としては、Nafion（登録商標、デュポン社製）などのスルホン酸基を有するパーフルオロカーボン重合体、スルホン化もしくはリン酸化された芳香族ポリエーテルケトン、ポリスルホンなどが挙げられる。

【0016】

アノード側触媒層2およびカソード側触媒層3は、燃料電池反応の反応場としての機能を有する。本発明によって得られる触媒層は、アノード側触媒層2もしくはカソード側触媒層3のいずれかに用いても良いし、アノード側触媒層2およびカソード側触媒層3の両方に用いても良い。しかしながら、生成水が滞留しやすいことからすれば、少なくともカソード側触媒層3には本発明によって得られる触媒層が配置されることが好ましい。なお、本発明によって得られる触媒層が、前記アノード触媒層2もしくはカソード触媒層3のいずれか一方のみに用いられる場合、他方の触媒層としては、白金黒、白金担持カーボンなどを用いることができる。

【0017】

10

20

30

40

50

アノード側ガス拡散層４およびカソード側ガス拡散層５は、膜電極接合体８に酸素もしくは燃料を供給する役割を有する。アノード側ガス拡散層４およびカソード側ガス拡散層５は、複数のサブレイヤーで構成されていることが好ましい。複数のサブレイヤーで構成されている場合は、アノード側ガス拡散層４およびカソード側ガス拡散層５が有するサブレイヤーのうち膜電極接合体８と接触するサブレイヤーがその他のサブレイヤーと比較して孔の平均径が小さいことが好ましい。具体的には、ガス拡散層を２つのサブレイヤーで構成する場合、図１に示したように、アノード側ガス拡散層４およびカソード側ガス拡散層５のうちの膜電極接合体８と接触するサブレイヤー９の孔の平均径を、アノード側ガス拡散層４およびカソード側ガス拡散層５を構成するその他のサブレイヤー１０の平均径よりも小さくすることが好ましい。

10

【００１８】

なお、以降は、アノード側ガス拡散層４およびカソード側ガス拡散層５が有するサブレイヤーのうち膜電極接合体８と接触するサブレイヤーがその他のサブレイヤーと比較して孔の平均径が小さい場合、膜電極接合体８と接触するサブレイヤーをマイクロポーラスレイヤー（ＭＰＬ）と呼ぶ場合がある。

【００１９】

ＭＰＬとしては、例えば、ＰＴＦＥをバインダーとして用いた炭素微粒子などを用いることができる。炭素微粒子の例としては、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、気相成長によって形成される繊維状カーボン、カーボンナノチューブなどが挙げられる。

20

【００２０】

アノード側ガス拡散層４及びカソード側ガス拡散層５を構成するサブレイヤーの内、ＭＰＬ以外の部分には、カーボンクロスやカーボンペーパー、多孔質金属などを用いることができる。したがって、アノード側ガス拡散層４及びカソード側ガス拡散層５は、ＭＰＬとこれらを積み重ねて、２つ以上のサブレイヤーからなる構造のガス拡散層として用いることもできる。なお、サブレイヤーに金属材料を用いる場合には、耐酸化性に優れた材料を用いることが好ましい。具体的にはＳＵＳ３１６Ｌ、ニッケルクロム合金、チタンなどを用いることができる。ニッケルクロム合金の多孔質金属の例としては、例えば、富山住友電工社製のセルメット（登録商標）などを用いることができる。また、これらのいずれかの材料が金で被覆されたものであっても良い。

30

【００２１】

アノード側集電体６およびカソード側集電体７は、金属やカーボンなどの導電性材料により形成されており、燃料電池反応により生成した電子を外部へ取り出す機能を有する。したがって、集電体６および７は、アノード側ガス拡散層４およびカソード側ガス拡散層５に接触して配置され、外部へ出力を取り出すための端子を有する。集電体の材質としてはチタン、カーボン、ステンレス鋼（ＳＵＳ）、金で被覆したＳＵＳ、カーボンで被覆したＳＵＳ、金で被覆したアルミニウム、カーボンで被覆したアルミニウムなどを用いることができる。

【００２２】

なお、このようにして作製した単セルを複数スタックした燃料電池を作製することも可能である。

40

【００２３】

次に、本発明の第一について説明する。なお、本発明の第一を示すフロー図を図２に示す。

【００２４】

本発明の第一は、

１）少なくとも白金酸化物を含む触媒前駆体層の表面に、Ｓｉと、該Ｓｉと結合している－ＯＨまたは該Ｓｉと結合しており加水分解により－ＯＨとなる基と、疎水性基と、を有するＳｉ化合物を付与する工程と、

２）前記Ｓｉ化合物が付与された触媒前駆体層の表面に、金属原子と該金属原子と結合している－ＯＨまたは前記金属原子と結合しており加水分解により－ＯＨとなる基とを有

50

する金属化合物と、プロトン伝導性高分子電解質と、の混合物を付与する工程と、

3) 前記混合物が付与された触媒前駆体層を還元する工程と、
を有することを特徴とする触媒層の製造方法である。

【0025】

以下、各工程について説明する。

【0026】

1) の工程について

1) の工程において、少なくとも白金酸化物を含む触媒前駆体層は、少なくとも白金酸化物を含む多孔質体であることが好ましく、樹枝状形状を有していることが更に好ましい。ここで、樹枝状形状とは、棒状あるいはフレーク(薄片)状の組織が、分岐点を有して集まった構造を示す。なお、後の3)の工程によって得られる樹枝状形状を有する触媒層の断面を電子顕微鏡などで観察すると、棒状の構造体やフレーク状の構造体が複数集合することによって枝分かれした樹木のように見える。1つの棒状あるいはフレーク状組織は、その短手方向の長さが5nm以上200nm以下であることが好ましい。なお、ここで短手方向の長さとは、1つの棒状の構造体あるいはフレーク状の構造体の仮想投影面内における最小の寸法を意味する。

10

【0027】

なお、樹枝状形状を有する白金酸化物に関しては、例えば、特開2006-49278号公報に開示されている技術を本発明に適用することが可能である。

【0028】

また、白金酸化物は PtO_x で表すことができる。その際の x の範囲は、2以上であれば良いが、白金酸化物の形状を樹枝状形状とする場合、現実的には、 x の上限は2.5と考えられる。

20

【0029】

少なくとも白金酸化物を含む触媒前駆体層を形成する場合には、反応性スパッタなどのスパッタ法や反応性イオンプレーティング法などの反応性気相法を用いることが好ましい。触媒前駆体層を形成する際は上記のような O/Pt 比を満たすように成膜条件(成膜圧力、ターゲットに印加するRFパワー、成膜時の酸素分圧など)を適宜調節する。

【0030】

触媒前駆体層は、基板に形成した後に高分子電解質膜表面に転写しても良いし、ガス拡散層に形成した後で、ガス拡散層と触媒前駆体層を高分子電解質膜表面に接合させても良い。また、高分子電解質膜の表面に形成しても良い。

30

【0031】

触媒前駆体層を基板に形成した後に高分子電解質膜表面に転写して膜電極接合体を形成する場合、転写工程は、後に説明する工程2)の後で、かつ工程3)の前もしくは3)の工程の後に行うことが好ましい。これは、工程2)の後に行うことにより、工程2)で添加するプロトン伝導性高分子電解質が高分子電解質膜と触媒前駆体層との密着性を高める働きをするからである。なお、触媒前駆体層を高分子電解質膜の表面に転写する場合は、転写に加えて接合を行うことが好ましい。

【0032】

基板に形成した後に高分子電解質膜表面に転写する場合、触媒層を固体高分子電解質膜の表面に接触させた状態でホットプレスを行って接合させることが好ましい。この際、ホットプレスは、触媒層と高分子電解質膜が剥離しないような条件で行う。具体的には、温度は130~150、加圧時間は1~30分、圧力は1~40MPaの範囲とすることが好ましい。なお、転写を行う際は、触媒層と固体高分子電解質膜を接合させた後に転写基板を剥離する。また、ホットプレスを行なう場合、基板には耐熱温度が130以上の材料を用いることが好ましい。耐熱温度が130以上の材料からなる基板を用いると、転写後にホットプレスを行う際に、プロトン伝導性高分子電解質のガラス転移温度(Nafion(登録商標)では130)以上の温度で行うことが可能となるからである。また、耐熱温度が高い材料を用いると、気相成膜時に基板の損傷が起こりにくい。

40

50

【 0 0 3 3 】

このような材料としては、例えば、P T F E、ポリカーボネート、ポリイミドなどの耐熱温度が高い樹脂シートを用いることができる。なお、ポリカーボネートまたはポリイミドのシートを用いる場合には、シートを多層構造とし、触媒層成膜面にフッ素樹脂やフルオロシランなどからなる離型層を形成することが望ましい。

【 0 0 3 4 】

触媒前駆体層を形成したガス拡散層を高分子電解質膜表面に接合させる場合も、接合工程は、2)の工程の後で、かつ3)の工程の前もしくは3)の工程の後に行うことが好ましい。触媒前駆体層を形成したガス拡散層を高分子電解質膜表面に接合させる場合、ガス拡散層としては、カーボン粒子やカーボン繊維などのカーボン担体や該カーボン担体を樹脂シートの表面に層状に存在させたものであっても良い。また、前記カーボン担体はカーボクロソやカーボンペーパーの表面に存在させたものでも良い。

10

【 0 0 3 5 】

また、触媒前駆体層を、基板表面に形成せずに、高分子電解質膜の表面に形成する場合は、上述したような触媒前駆体層の高分子電解質膜への転写工程または接合工程は不要である。

【 0 0 3 6 】

前記触媒前駆体層に1)の工程では、S i と、該S i と結合している - O H または該S i と結合しており加水分解により - O H となる基と、疎水性基と、を有するS i 化合物を付与する。

20

【 0 0 3 7 】

本発明のS i 化合物は、S i を有し、該S i に結合している - O H または該S i に結合しており加水分解により - O H となる基と、疎水性基と、を有する。

【 0 0 3 8 】

S i 化合物がS i - O H を有する（言い換えれば、S i に結合している - O H を有する）場合の - O H もしくは加水分解によって形成されたS i - O H の - O H は、 - O H 同士で起こる脱水縮合反応によって重合されて、触媒前駆体表面に、疎水性基と、S i とO とが交互に結合した骨格（シロキサン骨格）とを有するシロキサン重合体（以下、疎水剤と呼ぶ場合がある）が形成される。

【 0 0 3 9 】

30

なお、S i 化合物が、S i と結合しており加水分解により - O H となる基を有する場合、S i と結合しており加水分解により - O H となる基は、プロトン伝導性高分子電解質に含まれる酸、触媒前駆体層の白金酸化物、白金酸化物に含まれる白金などを触媒として加水分解されて - O H となる。

【 0 0 4 0 】

ここで、S i と結合しており加水分解により - O H となる基とは、 - H 、 - O R （R : 炭素数が1以上6以下のアルキル基）、 - C l などが挙げられる。

【 0 0 4 1 】

疎水性基の例としては、アルキル基、フルオロアルキル基などが挙げられる。なお、ここでのアルキル基は、炭素鎖が分岐していても良いし、二重結合を有していても良い。

40

【 0 0 4 2 】

このようなS i 化合物としては、S i を有し、該S i に結合している - O H または該S i に結合しており加水分解により - O H となる基と、疎水性基とを有していれば、モノマーであっても良く、オリゴマーであっても良く、ポリマーであっても良い。したがって、上記基を有するシロキサン重合体またはアルキルシランであっても良い。S i 化合物のより具体的な材料としては、2, 4, 6, 8 - テトラアルキルシクロテトラシロキサン、1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサアルキルジシラザン、モノアルキルシラン、ジアルキルシラン、トリアルキルシラン、ポリアルキルハイドロジェンシロキサン、2, 4, 6, 8 - テトラアルキルテトラアルコキシシクロテトラシロキサン、モノアルキルトリアルコキシシラン、ジアルキルジアルコキシシラン、トリアルキルモノアルコキシシラン、ポリアル

50

キルアルコキシシロキサン、2, 4, 6, 8 - テトラアルキルテトラクロロシクロテトラシロキサン、モノアルキルトリクロロシラン、ジアルキルジクロロシラン、トリアルキルモノクロロシラン、ポリアルキルクロロシロキサン、などが挙げられる。これらの化合物のアルキル基は、H原子の一部または全部をF原子で置換したフルオロアルキル基であっても良い。

【0043】

Si化合物を触媒前駆体層の表面に付与する方法としては、Si化合物の溶液中に触媒前駆体層を浸漬する方法や前記溶液を触媒前駆体層に滴下・刷毛塗り・噴霧法などで塗布する方法、CVDによる方法（特開2006-332041、特表1999-510643、特開2006-164575に記載）など、公知の方法を用いることができる。

10

【0044】

また、Siと、該Siと結合している-OHまたは該Siと結合しており加水分解により-OHとなる基と、疎水性基と、を有するSi化合物は、Si/Ptモル比が0.1~0.25となる量で付与することが好ましい。

【0045】

これは、少なすぎると触媒層空孔内の疎水性が低下して触媒層がフラッキングを起こしやすくなる場合があり、多すぎると触媒反応表面積が小さくなって、触媒利用率が低下してしまう場合があるからである。

【0046】

特開2006-332041に記載のように、Si/Ptモル比を0.1~0.25として、原料ガスに2, 4, 6, 8 - テトラメチルシクロテトラシロキサンを使用し、室温でCVDを行う場合、例えば、白金酸化物からなる触媒前駆体層と原料ガスとの接触時間は3~5分とすることが好ましい。

20

【0047】

2)の工程について

2)の工程では、1)の工程によって得られたSi化合物が付与された触媒前駆体層の表面に、金属原子と該金属原子と結合している-OHまたは前記金属原子と結合しており加水分解により-OHとなる基とを有する金属化合物と、プロトン伝導性高分子電解質と、を含む混合物を付与する。

【0048】

Si化合物と同様、金属原子と結合している-OHもしくは加水分解によって形成された金属原子と結合しているOHは、触媒前駆体層の表面に付与されたSi化合物もしくは触媒前駆体層の表面に形成されたシロキサン重合体の-OHと-OH同士で起こる脱水縮合反応によって結合する。ここで、前記金属原子としては、Al、Si、Ti、Zr、W、Nb、Taのうちのいずれかであることが好ましい。なお、金属化合物は、各々異なる金属原子を有する複数種類の化合物から構成されていても良い。また、金属原子と結合しており加水分解により-OHとなる基としては、-H、-OR（R：炭素数が1以上6以下のアルキル基）、-Clなどが挙げられる。

30

【0049】

金属化合物は、モノマーであっても良く、オリゴマーもしくはポリマーであっても良い。また、βスズ構造のケイ素は金属であるので、金属化合物としてSi化合物を用いることもできる。

40

【0050】

金属化合物がモノマーであり、金属原子に結合している-OHを有する場合には、混合物中で、金属原子に結合している-OH同士が脱水縮合反応によって重合されて、金属原子とOとが交互に結合したメタロキサン結合を骨格とするメタロキサン重合体が形成される。また、前記金属化合物がモノマーであり、加水分解により-OHとなる基を有する場合、加水分解により-OHとなる基は、プロトン伝導性高分子電解質などの混合物に含まれる酸、触媒前駆体層に含まれる白金酸化物、白金酸化物に含まれる白金などを触媒として加水分解されて-OHとなる。そして、-OH同士が脱水縮合反応によって重合されて

50

、メタロキサン結合を骨格とするメタロキサン重合体が形成される。

【 0 0 5 1 】

また、金属化合物が、ポリマーである場合には、ポリマーはメタロキサン結合を骨格とするメタロキサン重合体である。さらに、前記金属化合物がオリゴマーである場合には、混合物中で、オリゴマーが有する金属原子と結合している - O H もしくは加水分解によって形成された金属原子と結合している - O H 同士が結合し、メタロキサン結合を骨格とするメタロキサン重合体となる。

【 0 0 5 2 】

メタロキサン重合体もしくは形成されたメタロキサン重合体と前述した S i 化合物から形成されたシロキサン重合体は、両者の有する - O H 同士の脱水縮合によって結合する。なお、ここでは、メタロキサン重合体とシロキサン重合体が結合すると記載している。しかしながら、金属化合物と S i 化合物が結合して重合体が形成されていても良いし、金属化合物とシロキサン重合体とが結合して重合体が形成されていても良いし、金属化合物から形成されるメタロキサン重合体と S i 化合物が結合して重合体が形成されていても良い。

10

【 0 0 5 3 】

プロトン伝導性高分子電解質と金属化合物とを混合して、生成水によって流されにくいプロトン伝導性高分子電解質と金属化合物との密着性を高めた後に、S i 化合物もしくは S i 化合物から形成されるシロキサン重合体と金属化合物とを結合させることで、シロキサン重合体が触媒構造体（触媒前駆体が還元されることによって形成される構造体）の表面から流れにくくなる。

20

【 0 0 5 4 】

なお、混合物を作製する際は、金属化合物溶液を作製し、前記金属化合物溶液とプロトン伝導性高分子電解質溶液とを混合して混合物（好ましくは混合液）を作製することが好ましい。

【 0 0 5 5 】

金属化合物溶液は、一般的なゾルゲル法を用いて作製することができる。すなわち、I P A (i s o p r o p y l a l c o h o l) 等の溶媒中に、前記金属のアルコキシドやアセチルアセトナート、必要に応じて、水、触媒（酸など）などを加え攪拌して作製する。この際、前記金属化合物の濃度に特に限定は無いが、5 ~ 1 5 w t % とすることが、溶液の取扱い上好ましい。

30

【 0 0 5 6 】

次に、作製した金属化合物溶液と、プロトン伝導性高分子電解質溶液と混合して混合物を作製し攪拌する。この際、金属化合物は、金属化合物が混合物中で分散できる範囲の濃度で混合される。例えば、金属化合物としてシロキサンを用いる場合には 4 . 0 w t % 以下とすることが好ましい。

【 0 0 5 7 】

また、前記混合物を作製する際は、金属化合物溶液とプロトン伝導性高分子電解質溶液とを混合して、金属化合物を含み、プロトン伝導性高分子電解質の濃度が 5 . 0 ~ 2 0 w t % の溶液を作製する段階と、前記溶液を希釈する段階と、を経て混合物が作製されることが好ましい。

40

【 0 0 5 8 】

なお、希釈する際は、プロトン伝導性高分子電解質が触媒中に均一に分散する濃度に希釈することが好ましく、具体的には、0 . 5 ~ 3 . 0 w t % とすることが好ましい。

【 0 0 5 9 】

プロトン伝導性高分子電解質としては、N a f i o n （登録商標、デュボン社製）などのスルホン酸基を有するパーフルオロカーボン重合体、スルホン化もしくはリン酸化された芳香族ポリエーテルケトン、ポリスルホンなどが挙げられる。

【 0 0 6 0 】

また、混合物中のプロトン伝導性高分子電解質と触媒前駆体層中の P t との重量比は、

50

触媒前駆体層中の Pt に対してプロトン伝導性高分子電解質が 6 . 0 ~ 8 . 0 w t % となるよう、混合物の濃度及び触媒前駆体層への付与量を調整することが好ましい。

【 0 0 6 1 】

作製した混合物は、Si 化合物が付与された触媒前駆体層の表面に付与される。

【 0 0 6 2 】

混合物が触媒構造体層の表面に付与された後は風乾することが好ましい。

【 0 0 6 3 】

3) の工程について

3) の工程では、2) の工程で混合物が付与された触媒前駆体層を還元して触媒層を得る。

【 0 0 6 4 】

混合物が付与された触媒前駆体層を還元する方法としては、水素ガスによる還元でも良く、還元剤溶液による還元でも良く、電気化学的な還元でも良い。なお、本発明の第一ではプロトン伝導性高分子電解質を含む混合物を付与した後で還元を行うことにより、還元後に得られる触媒層の触媒構造体が触媒前駆体層と同様の形を維持しやすい。

【 0 0 6 5 】

次に、本発明の第 2 について説明する。また、本発明の第 2 を示すフロー図を図 3 に示す。

【 0 0 6 6 】

本発明の第 2 は、

i) 少なくとも白金酸化物を含む触媒前駆体層の表面に、Si と、該 Si と結合している - O H または該 Si と結合しており加水分解により - O H となる基と、疎水性基と、を有する Si 化合物を付与する工程と、

i i) 前記触媒前駆体層を還元して触媒構造体 (a) を得る工程と、

i i i) 前記触媒構造体 (a) の表面に、Al、Si、Ti、Zr、W、Nb、Ta のうちのいずれかの原子と該原子と結合している - O H または前記原子と結合しており加水分解により - O H となる基とを有する金属化合物と、プロトン伝導性高分子電解質と、を含む混合物を付与する工程と、

を有することを特徴とする触媒層の製造方法である。

【 0 0 6 7 】

本発明の第 2 は、本発明の第 1 の 2) の工程と 3) の工程の順番を入れ替えた以外は本発明の第 1 と同様である。

【 0 0 6 8 】

なお、高分子電解質膜表面に触媒層を転写もしくは接合して膜電極接合体を形成する場合、i i i) の工程の後に行うことが好ましい。

【 0 0 6 9 】

また、i i i) の工程の混合物は、

一) 前記金属化合物と前記プロトン伝導性高分子電解質とを含む溶液であり前記プロトン伝導性高分子電解質の濃度が 5 . 0 ~ 2 0 w t % の溶液を作製する段階と、

二) 前記溶液を希釈する段階と、

によって形成することが好ましい。なお、希釈する際は、プロトン伝導性高分子電解質が触媒中に均一に分散する濃度に希釈することが好ましく、具体的には、0 . 5 ~ 3 . 0 w t % とすることが好ましい。

【 0 0 7 0 】

また、本発明の第 1 および第 2 に記載の製造方法によって得られる触媒層にフッ素重合体からなる被覆層を形成しても良い。そのような場合、フッ素重合体は、得られた触媒層の表面の表面積の 9 0 % 以上を覆う被覆層であることが好ましい。

【 実施例 】

【 0 0 7 1 】

次に、具体的な実施例を示し、本発明を詳細に説明する。

10

20

30

40

50

【 0 0 7 2 】

(実施例 1)

本実施例は、図 3 に示す本発明の第 2 の触媒層の製造方法を用いて、図 4 に示した構成からなる固体高分子型燃料電池を作製した例である。

【 0 0 7 3 】

以下、製造工程を詳細に説明する。

【 0 0 7 4 】

(工程 1)

まず、触媒前駆体層の形成を行った。

【 0 0 7 5 】

P T F E シート (日東電工製、ニトフロン : 以下、「基板」という場合もある) の表面に、P t (4 N) ターゲットを用いた R F 反応性スパッタリング法によって触媒前駆体層である P t O x 層を厚さ 2 μ m に成膜した。反応性スパッタ装置は、アルバック社製の C S - 2 0 0 を使用した。ここで反応性スパッタは、全圧 5 P a 、酸素ガス 1 0 0 % 、基板ヒーター温度 4 0 の条件で行った。具体的には P t ターゲットへの R F (1 3 . 5 6 M H z の高周波) の投入パワーは 5 . 4 W / c m ² という条件にて行った。

【 0 0 7 6 】

(工程 2)

特開 2 0 0 6 - 3 3 2 0 4 1 に記載の公知技術に従い、P t O x 層の表面に S i 化合物を付与してシロキサン重合体からなる疎水剤を形成した。すなわち、(工程 1) で得られた触媒前駆体層を、2 , 4 , 6 , 8 - テトラメチルテトラシクロシロキサンの蒸気と、室温 (蒸気圧約 1 . 2 k P a) 、密閉容器中で、4 分間接触させることによって、P t O x の表面に適量の疎水剤を形成した。触媒前駆体中の S i / P t モル比は、0 . 1 0 であった。

【 0 0 7 7 】

(工程 3)

続いて、得られた P t O x 層を 2 % H ₂ / H e 雰囲気にて 3 0 分間曝して還元処理を行い、P T F E シートの表面に樹枝状形状を有する触媒構造体 (a) を得た。P t 担持量は 0 . 6 m g / c m ² であった。

【 0 0 7 8 】

(工程 4)

金属化合物であるケイ酸エチル (キシダ化学製) 6 . 2 質量部、水 2 . 2 質量部、希塩酸 (0 . 1 m o l / g) 0 . 0 2 質量部、I P A 1 3 . 8 質量部を混合し、攪拌して、金属化合物溶液であるシロキサン溶液を作製した。このシロキサン溶液を室温にて 2 時間攪拌した後、プロトン伝導性高分子電解質溶液である 1 % ナフィオン溶液 (シグマアルドリッチ製 5 % ナフィオン分散溶液を I P A で希釈したもの) と混合し、その後 2 4 時間攪拌して混合溶液を得た。この際、シロキサン重合体の量がナフィオンの 4 w t % となるように混合した。

【 0 0 7 9 】

(工程 5)

その後、(工程 3) で得られた触媒構造体 (a) に、(工程 4) で得られた混合溶液を触媒面積 1 c m ² 当たり 8 μ l 滴下し、真空中にて溶媒を揮発させることで、触媒層を形成した。

【 0 0 8 0 】

(工程 6)

アノード側触媒層を作成するため、P T F E シートの表面に、ドクターブレード法にて白金担持カーボン層を P t 担持量が 0 . 3 m g / c m ² になるように形成した。ここで、使用する触媒スラリーは、白金担持カーボン (J o h n s o n M a t t h e y 製、H i S P E C 4 0 0 0) 1 質量部、ナフィオン 0 . 0 7 質量部、I P A 1 質量部、水 0 . 4 質量部の混練物である。

10

20

30

40

50

【 0 0 8 1 】

(工 程 7)

触媒層が内側になるようにして、(工 程 5) 及び (工 程 6) で作成した触媒層付き P T F E シートで、固体高分子電解質膜 (D u p o n t 製 N a f i o n 1 1 2 、厚さ 5 0 μ m) を挟み、4 M P a 、1 5 0 、1 0 m i n なるプレス条件でホットプレスを行った。その後、アノード側及びカソード側の両触媒層から P T F E シートを剥離して P T F E シートを除去することにより、M E A を得た。この M E A は、カソード側触媒層が本発明によって製造された触媒層であり、アノード側触媒層が白金担持カーボン触媒層である。

【 0 0 8 2 】

(比 較 例 1)

実施例 1 において、(工 程 4) を行わなかったこと以外は、すべて同様にして M E A を作製した。触媒中の S i / P t モル比は、0 . 1 1 であった。P t 担持量は 0 . 6 m g / c m ² であった。

10

【 0 0 8 3 】

(実 施 例 2)

実施例 1 の (工 程 4) において、シロキサン溶液とプロトン伝導性高分子電解質溶液とを混合する際、プロトン伝導性高分子電解質溶液の濃度を 3 % とした。混合・攪拌後にプロトン伝導性高分子電解質の濃度が 1 % となるよう更に I P A で希釈した。それ以外の工程は、すべて実施例 1 と同様にして M E A を作製した。触媒層中の S i / P t モル比は、0 . 1 0 であった。P t 担持量は 0 . 6 m g / c m ² であった。

20

【 0 0 8 4 】

(実 施 例 3)

実施例 1 の (工 程 4) において、シロキサン溶液とプロトン伝導性高分子電解質溶液とを混合する際、プロトン伝導性高分子電解質溶液の濃度を 5 % とした。混合・攪拌後にプロトン伝導性高分子電解質の濃度が 1 % となるよう I P A で希釈した。それ以外の工程は、すべて実施例 1 と同様にして M E A を作製した。触媒層中の S i / P t モル比は、0 . 1 1 であった。P t 担持量は 0 . 6 m g / c m ² であった。

【 0 0 8 5 】

(実 施 例 4)

実施例 1 の (工 程 4) において、シロキサン溶液とプロトン伝導性高分子電解質溶液とを混合する際、プロトン伝導性高分子電解質溶液の濃度を 7 % とした。濃度 7 % のプロトン伝導性高分子電解質溶液は、和光純薬工業製 2 0 % ナフィオン分散溶液を I P A で 7 % に希釈したものを使用した。混合・攪拌後に、プロトン伝導性高分子電解質の濃度が 1 % となるよう更に I P A で希釈した。それ以外の工程は、すべて実施例 1 と同様にして M E A を作製した。触媒層中の S i / P t モル比は、0 . 1 0 であった。P t 担持量は 0 . 6 m g / c m ² であった。

30

【 0 0 8 6 】

(実 施 例 5)

実施例 1 の (工 程 4) において、シロキサン溶液とプロトン伝導性高分子電解質溶液とを混合する際、プロトン伝導性高分子電解質溶液の濃度を 1 0 % とした。濃度 1 0 % のプロトン伝導性高分子電解質溶液は、和光純薬工業製 2 0 % ナフィオン分散溶液を I P A で 1 0 % に希釈したものを使用した。混合・攪拌後に、プロトン伝導性高分子電解質の濃度が 1 % となるよう更に I P A で希釈した。それ以外の工程は、すべて実施例 1 と同様にして M E A を作製した。触媒層中の S i / P t モル比は、0 . 1 0 であった。P t 担持量は 0 . 6 m g / c m ² であった。

40

【 0 0 8 7 】

(実 施 例 6)

実施例 1 の (工 程 4) において、シロキサン溶液とプロトン伝導性高分子電解質溶液とを混合する際、プロトン伝導性高分子電解質溶液の濃度を 1 5 % とした。濃度 1 5 % のプロトン伝導性高分子電解質溶液は、和光純薬工業製 2 0 % ナフィオン分散溶液を I P A で

50

15%に希釈したものを使用した。混合・攪拌後に、プロトン伝導性高分子電解質の濃度が1%となるよう更にIPAで希釈した。それ以外の工程は、すべて実施例1と同様にしてMEAを作製した。触媒層中のSi/Ptモル比は、0.12であった。Pt担持量は 0.6 mg/cm^2 であった。

【0088】

(実施例7)

実施例1の(工程4)において、シロキサン溶液とプロトン伝導性高分子電解質溶液とを混合する際、プロトン伝導性高分子電解質溶液濃度を20%とした。濃度20%のプロトン伝導性高分子電解質溶液には、和光純薬工業製20%ナフィオン分散溶液を使用した。混合・攪拌後に、プロトン伝導性高分子電解質の濃度が1%となるよう更にIPAで希釈した。それ以外の工程は、すべて実施例1と同様にしてMEAを作製した。触媒層中のSi/Ptモル比は、0.13であった。Pt担持量は 0.6 mg/cm^2 であった。

10

【0089】

(実施例8)

実施例7において、触媒前駆体層の還元工程の順序を変更し、図2に示す本発明の第1の触媒層の製造方法の手順に従って触媒層を作製した。

【0090】

(実施例1~8及び比較例1の評価)

実施例1~8及び比較例1で作製したMEAを、蛍光X線分析(X-ray-Fluorescence Analysis以下、XRFと略す)にて分析し、疎水剤の構成元素であるSi量を測定した。分析装置にはZSX1009e(株式会社リガク製)を用いた。

20

【0091】

その後、MEAを50℃の温水中に4日間浸漬保管する試験を行った。次にMEAを風乾し、再度XRFにてSi量を測定した。このMEA中の触媒層は長時間水に接触した経歴を有するので、温水浸漬試験の前後でのSi量を比較することで、疎水剤流出量を測定することができる。

【0092】

なお、プロトン伝導性高分子電解質内にもシロキサン重合体が分散されているが、MEA中では疎水剤と重合して一体となっていると考えられるので、浸漬前後でのSi量比較においては、疎水剤とシロキサン重合体を区別する意味は無いと考えられる。

30

【0093】

実施例1~7及び比較例1のMEAの試験前後でのSi量の残存率を、シロキサン重合体添加時のイオノマ-濃度とともに、表1に示す。Si量の残存率は、各MEAの試験後のSi量を試験前のSi量で除して算出した。

【0094】

【表 1】

	シロキサン溶液と混合する時のイオノマ - 濃度 (w t %)	S i / P t 試験前	劣化試験後の S i 残存率 (%)
比較例 1	—	0.11	33%
実施例 1	1	0.1	59%
実施例 2	3	0.1	56%
実施例 3	5	0.11	68%
実施例 4	7	0.1	67%
実施例 5	10	0.1	66%
実施例 6	15	0.12	87%
実施例 7	20	0.13	93%

【0095】

表 1 から判るように、比較例 1 では試験後に 1 / 3 の S i しか残っておらず、疎水剤の流出が起こっていた。これに対して、実施例 1 ~ 7 では比較例 1 より多くの S i が残留しており、疎水剤の流出が大幅に抑制されていた。このようにイオノマ - 中にシロキサンを添加したことで、疎水剤の流出を抑制できることが確認できた。さらに、シロキサン重合体添加時のイオノマ - 濃度が高いほど、S i 残存率が高くなることがわかった。

【0096】

S i 残存率が最も高かった実施例 7 の M E A (試験前の状態) と、最も低かった比較例 1 で得られた M E A (試験前の状態) を、各々、M E A 8 として、アノード側ガス拡散層 4、カソード側ガス拡散層 5、並びにアノード側集電体 6、カソード側集電体 7 によって、図 4 のような順で挟んで燃料電池単セルを形成した。なお、カソード側ガス拡散層 5 には、M P L とサプレイヤーで構成されるカーボクロス 1 3 (E - T E K 製、L T 1 2 0 0 - W) と発泡金属 1 2 とからなるガス拡散層を用いた。また、アノード側ガス拡散層 4 には、カソード側ガス拡散層 5 に用いたカーボクロス 1 3 を用いた。そして、アノード側集電体 6 にはスリットを設け、水素ガスが自由に通過できるようにした。

【0097】

更に、実施例 7 及び比較例 1 の温水浸漬後の M E A を用いて、同様に、燃料電池単セルを作製した。

【0098】

なお、ガス拡散層 4、5 の周囲は O リング 1 1 でシールしてある。そして各燃料電池単セルそれぞれに、図 4 に示したように電子負荷装置及び水素ガス配管を接続し、燃料電池の電流掃引試験を行い発電特性の評価を行った。またアノード側集電体 6 は水素ガスをデッドエンドで 0 . 1 5 M P a で充填し、カソード側集電体 7 は空気に開放した。また、発電特性の評価は、電池温度 2 5 、外部環境の相対湿度を 1 0 0 % で行った。なお電流掃引速度 (スweepレート) は 1 m A / c m ² / 秒とした。

【0099】

この条件ではアノード側がデッドエンドであるので、アノード側からの水分蒸発が抑制されている。さらにカソード側の空気湿度は 1 0 0 % R H であるので、カソード側からの水分蒸発も小さい状態となっている。すなわち、この条件ではセル外への水分移動が抑制されているので、カソード触媒層でのフラiddینگが起こり易い。さらに測定時の電流値のスweepレートが小さく、それだけ測定時の発電時間が長くなり多くの水が生成されるので、高電流密度において触媒層でのフラiddینگが起こり易い。このようにフラiddینگが起こり易い条件で、実施例 7 と比較例 1 の M E A によるセル発電特性を比較すると、各 M E A のカソード触媒層における物質拡散性の差が大きな差となって発電特性に

現れるので、疎水剤の流出による発電特性への効果を判断しやすい。

【 0 1 0 0 】

各セルの電圧—電流密度特性の結果を図 5 に示す。0 . 4 V における、実施例 7 の試験前の電流密度は $420 \text{ mA} / \text{cm}^2$ で、比較例 1 ($475 \text{ mA} / \text{cm}^2$) より小さかったものの、試験後では、実施例 7 の電流密度は $413 \text{ mA} / \text{cm}^2$ と、比較例 1 ($157 \text{ mA} / \text{cm}^2$) より大きくなった。

【 0 1 0 1 】

これは実施例 7 では、試験後も 93 % の疎水剤が残存しているため、触媒層の疎水性が十分に維持されているからであると推測される。比較例 1 では浸漬試験により疎水剤の 2 / 3 が流出してしまったため、触媒層の疎水性が低下し、フラッディングが起こり易くなったと推測される。

10

【 0 1 0 2 】

0 . 4 V における電流密度の、試験前後での差を比較すると、比較例 1 では $318 \text{ mA} / \text{cm}^2$ であったのに対し、実施例 7 は $7 \text{ mA} / \text{cm}^2$ であり、発電特性の劣化が大幅に抑制されていた。

【 0 1 0 3 】

実施例 8 で作製した触媒層では、実施例 7 と同様な結果が得られた。

【 符号の説明 】

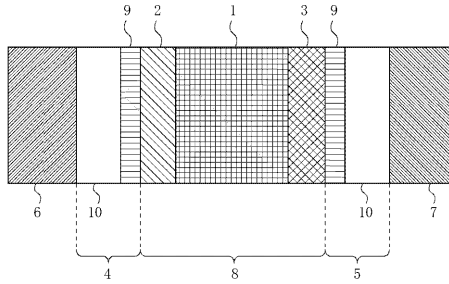
【 0 1 0 4 】

- 1 固体高分子電解質膜
- 2 アノード側触媒層
- 3 カソード側触媒層
- 4 アノード側ガス拡散層
- 5 カソード側ガス拡散層
- 6 アノード側電極
- 7 カソード側電極
- 8 M E A (膜電極接合体)
- 9 M P L
- 10 ガス拡散基材
- 11 オリングシール
- 12 発泡金属
- 13 カーボンプクロス

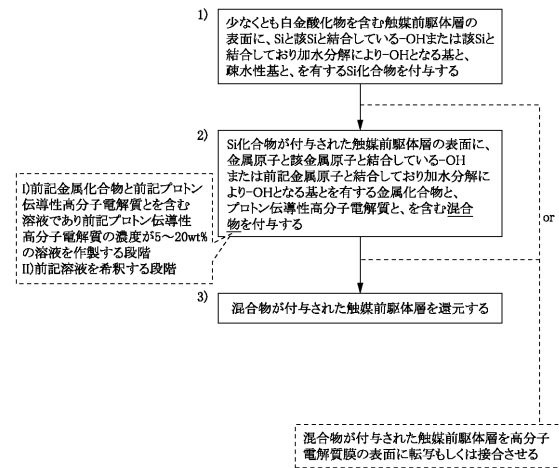
20

30

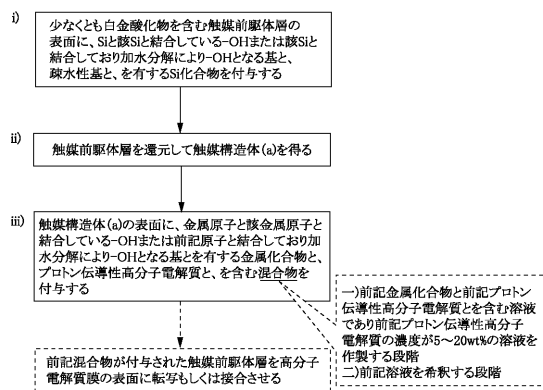
【図 1】



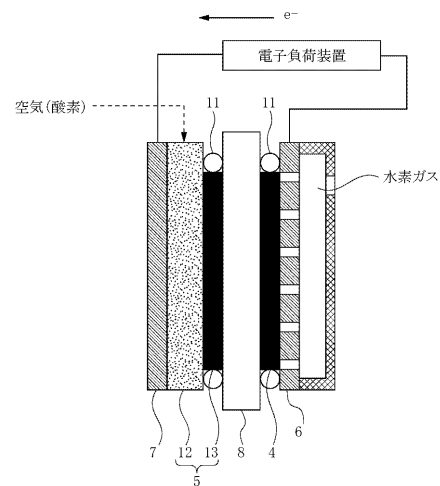
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【図 5】

