

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5196988号
(P5196988)

(45) 発行日 平成25年5月15日(2013.5.15)

(24) 登録日 平成25年2月15日(2013.2.15)

(51) Int.Cl.		F I		
HO 1 M 4/86	(2006.01)	HO 1 M 4/86		B
HO 1 M 8/10	(2006.01)	HO 1 M 8/10		
HO 1 M 4/88	(2006.01)	HO 1 M 4/88		K
HO 1 M 4/90	(2006.01)	HO 1 M 4/90		M

請求項の数 2 (全 30 頁)

(21) 出願番号	特願2007-330188 (P2007-330188)	(73) 特許権者	505005049
(22) 出願日	平成19年12月21日(2007.12.21)		スリーエム イノベイティブ プロパティ
(65) 公開番号	特開2009-152112 (P2009-152112A)		ズ カンパニー
(43) 公開日	平成21年7月9日(2009.7.9)		アメリカ合衆国, ミネソタ州 55133
審査請求日	平成22年11月24日(2010.11.24)		-3427, セント ポール, ポスト オ
			フィス ボックス 33427, スリーエ
			ム センター
		(74) 代理人	100099759
			弁理士 青木 篤
		(74) 代理人	100077517
			弁理士 石田 敬
		(74) 代理人	100087413
			弁理士 古賀 哲次
		(74) 代理人	100128495
			弁理士 出野 知

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インク組成物、その製造方法、そのインク組成物を用いて形成した電極触媒層及びこれらの用途

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a) (i) ウイスキー状の非導電性担体及び(ii)前記非導電性担体表面を被覆する導電性触媒材料を含む触媒粒子と、(b)水、有機溶媒及びそれらの組み合わせからなる群から選択される分散媒と、(c)イオン伝導性ポリマーとを含み、前記触媒粒子と前記イオン伝導性ポリマーとの体積比率が55 : 45 ~ 90 : 10である、インク組成物。

【請求項2】

(i) 基材上に、ウイスキー状の非導電性担体及び前記非導電性担体の表面を被覆する導電性触媒材料を含む触媒粒子を形成する工程と、

(ii) 前記触媒粒子を前記基材から剥離する工程と、

(iii) 剥離した前記触媒粒子を、イオン伝導性ポリマーを含む溶液中に分散する工程と

を有する、請求項1に記載のインク組成物を製造する方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、インク組成物、特に、固体高分子型燃料電池の電極触媒層に使用するための、触媒粒子を含むインク組成物、その製造方法、そのインク組成物を用いて形成した電極触媒層、電極触媒層を含むガス拡散層、電極触媒層を含む高分子電解質膜、膜電極接合体、及び固体高分子型燃料電池スタックなどの用途に関する。

【背景技術】

【0002】

白金あるいは白金合金などの触媒金属を、比表面積の大きいカーボンブラックなどのカーボン系導電性材料に担持させたいわゆるカーボン担持白金触媒は、広く固体高分子型燃料電池の電極として利用されている。このようなカーボン系導電性材料は、一般に、担持されている触媒金属の機械的支持を提供するだけでなく、電極触媒層内で必要とされる電子伝導性をも提供すると考えられている。しかしながら、これらの電極触媒に担体として含まれる導電性材料は、燃料電池を長時間連続運転した場合、あるいは燃料電池の起動及び停止を繰り返し行った場合に、腐食消失する場合がある。カーボン担体を用いた電極触媒に生じるそのような腐食消失の一例として、例えば自動車用途においてしばしば行われる燃料電池の起動/停止の繰り返しの際に、アノード極に部分的に空気が流入する結果、カソード極の電位をカーボン燃焼が起こる電位以上に引き上げてしまう現象などが挙げられる。導電性材料の腐食消失は、それまで担持されていた白金などの触媒金属の遊離及び/又は凝集を招き、有効電気化学表面積を減少させる結果、触媒活性が低下する場合がある。

10

【0003】

この問題を解決するために、高温処理によって表面を黒鉛化したカーボンを担体とした白金系触媒が実用化されている。この触媒を用いることによって、担体の耐腐食性はある程度改善されてはいるものの、依然として十分な水準ではない。さらに、黒鉛化度を高くすると、カーボンブラックの比表面積が小さくなるため、白金をカーボンブラック上に高度に分散できず、十分な発電特性が得られないという問題があった。

20

【0004】

例えば、特開2001-302527には、不活性ガス雰囲気下2800～2900で熱処理した、黒鉛化度の高いカーボンブラックを担体とした白金電極触媒が記載されている。これらの触媒によれば、電極触媒の担体の耐食性はある程度改善されるものの、完全なカーボンレス触媒ではないため、上述のカーボン燃焼による導電性材料の腐食消失の問題は十分に解決されていない。

【0005】

一方、例えば、米国特許出願公開2007-0082256A1及び米国特許出願公開2007-0082814A1（三元ナノ触媒及びその製造方法）には、針状のマイクロ構造担体を触媒材料で被覆して形成されたナノ構造触媒を燃料電池の高分子電解質膜に埋め込んで、膜電極接合体の電極として使用することが記載されている。このようなナノ構造触媒は、その形状のおかげで触媒材料をより有効に利用でき、触媒材料の単位質量あたりの触媒活性を向上させることができる。また、国際公開2000/70700には、アスペクト比の高い担体に担持された触媒を高密度でアノード層に含み、一方アスペクト比の低い担体に担持された触媒をアノード層と比較して低密度でカソード層に含む、ハイブリッド膜電極接合体が記載されている。このハイブリッド膜電極接合体では、アノード層は、積層転写によって高分子電解質膜に埋設された、ナノスケール構造を有する針状のPt触媒粒子から形成されているのに対し、カソード層は、カーボンを担体とした触媒粒子を分散したインク、ペースト又は分散液を用いて形成されている。

30

40

【0006】

【特許文献1】特開2001-302527号公報

【特許文献2】米国特許出願公開第2007-0082256A1号公報

【特許文献3】米国特許出願公開第2007-0082814A1号公報

【特許文献4】国際公開第2000/70700号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

現在、インク組成物を用いて作製した電極触媒において、カーボン担体を用いた電極触媒で問題となっている腐食消失を軽減する又はなくすることが非常に望まれている。

50

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、固形分として、非導電性担体及び前記非導電性担体表面を被覆する導電性触媒材料を含む触媒粒子と、イオン伝導性ポリマーとを含み、前記触媒粒子と前記イオン伝導性ポリマーとの体積比率が55：45～90：10である、インク組成物を提供する。

【0009】

また、本発明は、(i)基材上に、非導電性担体及び前記非導電性担体の表面を被覆する導電性触媒材料を含む触媒粒子を形成する工程と、(ii)前記触媒粒子を前記基材から剥離する工程と、(iii)剥離した前記触媒粒子を、イオン伝導性ポリマーを含む溶液中に分散する工程とを有する、上述のインク組成物を製造する方法を提供する。

10

【0010】

また、本発明は、非導電性担体及び前記非導電性担体表面を被覆する導電性触媒材料を含む触媒粒子とイオン伝導性ポリマーとを有する電極触媒層であって、前記触媒粒子が前記触媒層中に略均一に分散され、隣接し合う各前記触媒粒子の前記導電性触媒材料の層が相互に接している、電極触媒層を提供する。

【0011】

また、本発明は、上述のインク組成物を、ガス拡散層の1つの表面、又はイオン伝導性ポリマーを含む高分子電解質膜の少なくとも1つの表面に適用する工程と、前記インク組成物を乾燥して、前記ガス拡散層の前記表面、又は前記高分子電解質膜の前記少なくとも1つの表面に電極触媒層を形成する工程とを有する、電極触媒層の製造方法を提供する。

20

【0012】

また、本発明は、上述の電極触媒層が表面に形成された、ガス拡散層又はイオン伝導性ポリマーを含む高分子電解質膜を提供する。

【0013】

また、本発明は、上述の電極触媒層が表面に形成された、ガス拡散層又は高分子電解質膜を含んでなり、前記電極触媒層が少なくともカソード電極側に含まれる、膜電極接合体を提供する。

【0014】

また、本発明は、上述の膜電極接合体を複数積層して形成された、固体高分子型燃料電池スタックを提供する。

30

【発明の効果】

【0015】

本発明のインク組成物によれば、電極触媒層を形成する際に一般的なインク組成物の適用方法が使用できるため、非導電性担体及び前記非導電性担体表面を被覆する導電性触媒材料を含む触媒粒子とイオン伝導性ポリマーとを有する電極触媒層の形成工程を、従来から使用されている燃料電池の製造工程に容易に組み入れることができる。

【0016】

また、本発明のインク組成物及び電極触媒層によれば、インク組成物中の触媒材料密度及び/又はインク組成物の適用量を様々に調整することにより、電極触媒層中の有効領域あたりの触媒量を所望する用途に応じて調節することが容易となる。例えば、低電流密度領域において高出力を発揮することが望まれる用途では、例えば米国特許出願公開2007-0082256A1に記載されているような触媒粒子を高分子電解質膜に埋設する場合と異なり、同様の触媒粒子を用いつつも燃料電池の有効領域の触媒量を容易に増加でき、そのため所望の出力特性を備えた膜電極接合体及び固体高分子型燃料電池スタックを容易に作製できる。

40

【0017】

さらに、本発明の電極触媒層によれば、例えば、触媒粒子上の導電性触媒材料の被膜によって、必要な電気化学的触媒作用が得られるだけでなく、形成された電極触媒層に電子伝導性を付与することも可能なため、カーボンなどの導電性担体を使用した電極触媒層の有する腐食消失の問題を軽減する又はなくすことができる。従って、このような電極触

50

媒層を用いて作製した、本発明の膜電極接合体及び固体高分子型燃料電池スタックは、例えば燃料電池の起動/停止が繰り返し行われる自動車用途などにおいて、従来のカーボン担体を用いた膜電極接合体及び燃料電池スタックと比べて優れた耐久性を有している。

【0018】

加えて、本発明の電極触媒層によれば、電極触媒層に含まれる水分が凍結する可能性のある低温用途、例えば寒冷地の定置用途、自動車用途などにおいて、電極触媒層に含まれるイオン伝導性ポリマーが水分の凍結を防止しうるため、上述の米国特許出願公開第2007-0082256A1に記載されているような、触媒粒子が高分子電解質膜に埋設された電極触媒層と比べて、低温始動性に優れた燃料電池スタックを作製することができる。

10

【0019】

上述の記載は、本発明の全ての実施態様、及び本発明に関する全ての利点を開示したものとみなしてはならない。以下の図面及び詳細な説明にて、本発明の代表的な実施態様を例示する目的でより詳細に説明する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0020】

本発明のインク組成物は、非導電性担体及び前記非導電性担体の表面を被覆する導電性触媒材料の被膜を含んでなる触媒粒子と、イオン伝導性ポリマーとを含む。

【0021】

(非導電性担体及びその作製方法)

本発明で使用する非導電性担体は、任意の非導電性材料を含んでなる粒子である。非導電性担体に含まれる材料は、非導電性の、有機材料、無機材料、それらの混合物又はアロイなどであってよい。

20

【0022】

非導電性担体は、後述する触媒材料の被膜でその表面が覆われたときに、触媒粒子として使用するのに適した大きさ、形状、表面構造などの特徴を有してよい。非導電性担体の形状は、球状、楕円球状、立方形状、柱状、針状など様々であってよく、これらの形状が複数組み合わせさせた複合形状であってもよい。また、これらの形状の表面に、テクスチャ、窪み、孔などの表面構造があってもよい。触媒材料の有効利用を図るためには、担体の単位体積あたりの表面積がより大きいことが好ましく、そのような好ましい担体形状の一例としてウィスカーが挙げられる。

30

【0023】

本明細書で使用する「ウィスカー」とは主に針状のものを指すが、その形態が直線状でなくてもよい。例えば、ウィスカーの端部が、湾曲したり(bent)、巻いていたり(curl ed)、あるいは曲がっていたり(curved)してもよく、ウィスカーが全長に渡って、湾曲したり、巻いていたり、あるいは曲がっていたりしてもよい。また、ウィスカーが複数の針状突起を有する集合体、例えば複数のウィスカーが互いに接触して形成された塊状物などになっていてもよい。

【0024】

個々のウィスカー状の非導電性担体の長さ及び形状は、実質的に同じであってもよく、異なってもよいが、ウィスカー断面の平均直径が実質的に均一であるのが好ましい。本明細書における「ウィスカー断面の平均直径」とは、ウィスカーの主軸に沿った横断面寸法の平均値と定義される。ウィスカー断面の平均直径は約1 μ m以下であるのが好ましく、約100nm以下であるのがより好ましい。いくつかの実施態様における、ウィスカー断面の平均直径は、例えば、約30nm~約100nmの範囲にある。ウィスカーの主軸に沿った長さをウィスカー長さとして定義した場合に、そのウィスカー長さが約50 μ m以下であるのが好ましい。ウィスカー長さが約0.1~約5 μ mであるのがより好ましく、約0.1~約3 μ mであるのが最も好ましい。

40

【0025】

ウィスカー状の非導電性担体の平均アスペクト比は、約3以上であるのが好ましく、約

50

4以上であるのがより好ましく、約5以上であるのがさらに好ましい。また、平均アスペクト比は、約100以下であるのが好ましく、約50以下であるのがより好ましく、約20以下であるのがさらに好ましい。本明細書における「平均アスペクト比」とは、上述のウイスキー長さをウイスキー断面の平均直径で割った値を、複数の非導電性担体について平均した値である。

【0026】

後程行われる触媒材料の適用工程に良好に適合させるため、非導電性担体は、基材上に層状に配置された状態で形成されることが好ましい。例えばウイスキー状の非導電性担体は、基材上に成膜した非導電性担体材料の均一層を熱処理することによって、基材に支持された状態で形成することができる。そのような方法の一例として挙げられる、米国特許第4,812,352号及び第5,039,561号に記載されている、ウイスキー状の非導電性担体の作製方法は、(i)有機材料の蒸気を基材に堆積する、あるいは基材上で凝縮させて、有機材料の均一な薄層を形成する工程と、(ii)堆積した有機層に物理的変化を生じさせて、別個のウイスキー状の非導電性担体の密な配列を含むウイスキー状の非導電性担体の層を形成するのに十分であるが、有機層を蒸発又は昇華させるには不十分な時間及び温度で、堆積した有機層を減圧下でアニールする工程とを含む。このようにして、基材上で層状に分布して支持された状態の、別個のウイスキー状の非導電性担体を作製できる。本明細書で使用する、「別個(discrete)」とは、別々に識別される(having a separate identity) 区別された要素を意味するが、それら要素が互いに接触していてもよい。

【0027】

このような方法を用いてウイスキー状の非導電性担体を作製するのに有用な有機材料として、例えば、電子密度が広く非局在化している鎖又は環を有する平面分子が挙げられる。これらの有機材料は、一般にヘリンボーン(herringbone)配置で結晶化する。これらは、多核芳香族炭化水素及び複素環式芳香族化合物として、広義に分類することができる。

【0028】

多核芳香族炭化水素は、Morrison and Boyd, Organic Chemistry, Third Edition, Allyn and Bacon, Inc. (Boston: 1974), Chapter 31に記載されている。複素環式芳香族化合物は前記Morrison and Boyd, Chapter 31に記載されている。

【0029】

市販の好ましい多核芳香族炭化水素として、例えば、ナフタレン、フェナントレン、ペリレン、アントラセン、コロネン及びピレンが挙げられる。好ましい多核芳香族炭化水素は、N,N'-ジ(3,5-キシリル)ペリレン-3,4,9,10-ビス(ジカルボキシミド)(American Hoechst Corp., Somerset, NJより「C. I. PIGMENT RED 149」という商品名で市販)(本明細書で「ペリレンレッド」と呼ぶ)である。

【0030】

市販されている好ましい複素環式芳香族化合物として、例えば、フタロシアニン、ポルフィリン、カルバゾール、プリン及びプテリンが挙げられる。複素環式芳香族化合物の代表例として、例えば、金属非含有フタロシアニン(例えば、二水素フタロシアニン)及びその金属錯体(銅フタロシアニン)が挙げられる。

【0031】

ウイスキー状の非導電性担体を支持するための基材として有用な材料として、蒸着工程及びアニール工程の最中にかかる温度及び真空で完全性が維持されるものが挙げられる。基材は、柔軟又は剛直、平面もしくは非平面、凸状、凹状、テクスチャ加工されている、又はこれらの組み合わせであってよい。

【0032】

10

20

30

40

50

好ましい基材材料として、有機材料及び無機材料（例えば、ガラス、セラミックス、金属及び半導体）が挙げられる。好ましい無機基材材料はガラス又は金属である。好ましい有機基材材料はポリイミドである。基材は、静電荷を除去するために、10～70nmの厚さの導電性材料層で金属化されているのがより好ましい。この層が不連続であってもよい。

【0033】

代表的な有機基材としては、アニール温度で安定なもの、例えば、ポリイミドフィルム（例えば、DuPont Electronics, Wilmington, DEより商品名「KAPTON」で市販）、高温安定性ポリイミド、ポリエステル、ポリアミド及びポリアラミドが挙げられる。

10

【0034】

基材として有用な金属として、例えば、クロム、アルミニウム、コバルト、銅、モリブデン、ニッケル、白金、タンタル又はこれらの組み合わせが挙げられる。基材材料として有用なセラミックスとして、例えば、アルミナやシリカのような金属又は非金属酸化物が挙げられる。有用な無機非金属はケイ素である。

【0035】

ウィスカー状の非導電性担体を構成する有機材料は、真空蒸着、スパッタリングなどの物理気相堆積、化学気相堆積、昇華などを用いて、基材上に堆積することができる。この場合、ウィスカー状の非導電性担体の配向は、有機層堆積中の基材温度、堆積速度及び入射角に影響される。有機材料堆積中の基材の温度が十分に高い場合は、堆積した有機材料は、堆積した状態で又は引き続きアニールしたときに、不規則配向のウィスカー状の非導電性担体を形成する。堆積中の基材の温度が比較的低い場合は、アニールしたときに、堆積した有機材料が均一に配向したウィスカー状の非導電性担体を形成する傾向にある。例えば、ペリレンレッドを含有する均一に配向したウィスカー状の非導電性担体が望ましい場合、ペリレンレッドの堆積中、基材の温度を約0～約30とするのが好ましい。このようにして堆積される有機層の厚さは、典型的には、約1nm～約1μmであり、約0.03～約0.5μmであるのが好ましい。

20

【0036】

アニール工程では、有機層で被覆した基材を、減圧下にて、被覆している有機層が物理的に変化するのに十分な時間及び温度で加熱する。このようにすると、有機層が成長して、別個の配向した単結晶又は多結晶のウィスカー状の非導電性担体の密な配列を含む、ウィスカー状の非導電性担体層が形成される。ウィスカー状の非導電性担体の配向は、通常、基材の表面に対して均一である。ウィスカー状の非導電性担体は、通常、元の基材表面に対して法線方向に配向する。ここで、表面の法線方向とは、ウィスカー状の非導電性担体の基部が基材表面と接触する点において、その点に局所的な基材表面と正接する仮想面に対して垂直な線の方向として定義される。表面の法線方向は、基材表面の輪郭に沿うように見える。ウィスカー状の非導電性担体の主軸は、互いに平行であってもよく非平行であってもよい。アニール工程において基材温度が十分に低いと、ウィスカー状の非導電性担体が均一に配向する傾向がある。なお、被覆された基材をアニール工程の前に空気にさらしても、後のウィスカー状の非導電性担体の形成に影響しないため、堆積工程とアニール工程を連続して減圧下で行わなくてもよい。

30

40

【0037】

堆積した有機層を完全にウィスカー状の非導電性担体に変換するために、様々な膜厚について、最適かつ最大のアニール温度とすることができる。完全に変換する場合、各ウィスカー状の非導電性担体の最大寸法は、最初に堆積した有機層の厚さに直接比例する。ウィスカー状の非導電性担体は、別個であっても、直径オーダーの距離で離れており、好ましくは均一な直径を有している。そして、元の有機材料の全てがウィスカー状の非導電性担体に変換されて、その有機材料の質量が保存されている場合、ウィスカー状の非導電性担体の長さは最初に堆積した層の厚さに比例する。元の有機層の厚さとウィスカー状の非導電性担体の長さとの関係が有し、直径は長さとは無関係であるため、ウィスカー状の非

50

導電性担体の長さ及びアスペクト比を、ウィスカー状の非導電性担体の直径及び面積数密度 (areal number density) とは無関係に変化させることができる。例えば、有機層の厚さが約 $0.05 \sim 0.2 \mu\text{m}$ のときは、ウィスカー状の非導電性担体の長さは蒸着したペリレンレッド層の厚さの約 $10 \sim 15$ 倍であることが分かっている。ウィスカー状の非導電性担体層の表面積 (すなわち、それぞれのウィスカー状の非導電性担体の表面積の合計) は、基材に最初に堆積した有機層の表面積よりはるかに大きい。

【0038】

ウィスカー状の非導電性担体の面積数密度は、約 $10^7 \sim 10^{11}$ ウィスカー / cm^2 であるのが好ましい。ウィスカー状の非導電性担体の面積数密度が、約 $10^8 \sim 10^{10}$ ウィスカー / cm^2 であるのがより好ましい。

10

【0039】

それぞれの別個のウィスカー状の非導電性担体は、アモルファスであってもよいが、単結晶又は多結晶であるのが好ましい。このようなウィスカー状の非導電性担体層は、ウィスカー状の非導電性担体の持つ結晶的性質及び均一な配向に起因して、高い異方性特性を有している。

【0040】

具体例として、被覆している有機材料がペリレンレッド又は銅フタロシアニンである場合には、アニールは約 $160 \sim 270$ の温度で、減圧下 (約 1×10^{-3} Torr 未満) で行うのが好ましい。元の有機層をウィスカー状の非導電性担体層に変換するのに必要なアニール時間は、アニール温度に左右される。一般に、アニール時間は約 10 分 \sim 約 6 時間で十分であり、約 20 分 \sim 約 4 時間であるのが好ましい。さらに、ペリレンレッドについては、昇華して失うことなく元の有機層のすべてをウィスカー状の非導電性担体層に変換するのに最適なアニール温度は、堆積した層の厚さにより異なると考えられる。通常、元の有機層の厚さが $0.05 \sim 0.15 \mu\text{m}$ の場合、温度は $245 \sim 270$ である。

20

【0041】

(触媒材料)

本発明で使用する導電性触媒材料は、非導電性担体上に 1 層以上適用されて被膜を形成したときに、電子伝導性、機械的特性 (非導電性担体を強化及び / 又は保護する) 及び所望の触媒特性を有する機能層となる材料である。

【0042】

導電性触媒材料は、触媒作用を発揮する導電性材料であって、金属又は金属合金であるのが好ましい。そのような金属又は金属合金として、例えば、Au、Ag、Pt、Os、Ir、Pd、Ru、Rh、Sc、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zr のような遷移金属; Bi、Pd、In、Sb、Sn、Zn 及び Al のような低融点金属; W、Re、Ta、Mo のような高融点金属、並びにこれらの合金又は混合物が挙げられ、固体高分子型燃料電池では、一般的に、Pt、並びに Pt と Ru 及び / 又は Co の合金が使用される。

30

【0043】

上述したような導電性触媒材料を、例えば、米国特許第 $4,812,352$ 号及び第 $5,039,561$ 号に記載されたような従来技術を用いて非導電性担体に堆積することによって、導電性触媒材料の被膜で非導電性担体の表面を被覆できる。導電性触媒材料の堆積方法は、本技術分野で知られている任意の方法であってよく、例えば、真空蒸着、スパッタリング、昇華などの物理気相堆積、及び化学気相堆積のような乾式堆積方法; あるいは、溶液コーティング又は分散液コーティング (例えば、ディップコーティング、スプレーコーティング、スピンドコーティング、流動コーティング (すなわち、非導電性担体が基材上に層状に配置された表面に液体を注ぎ、液体をその層に流動させた後、溶剤を除去する))、浸漬コーティング (すなわち、非導電性担体が、溶液から分子を、又は分散液からコロイドもしくはその他粒子を吸着するのに十分な時間、非導電性担体を溶液に浸す)、電気めっき及び無電解めっきなどの湿式堆積方法が挙げられる。これらの中でも物理気相堆積法又は化学気相堆積法を用いるのが好ましい。導電性触媒材料を、イオンスパッタ堆積、カソードアーク堆積、蒸気凝縮、真空昇華、物理的蒸気移動、化学的蒸気移動及び

40

50

有機金属化学蒸着のような気相堆積によって堆積するのがより好ましい。

【0044】

気相堆積は、本技術分野で周知の任意の好ましい手段を用いて行なうことができる。気相堆積のために有用な装置は一般に、真空ポンプ、供給源又はターゲット、基材、及び堆積種を生成する手段を備えた真空室を含む。

【0045】

化学気相堆積法(CVD)法は、反応物質が加熱した基材上に流れて、基材の表面又はその付近で反応したときに起こる化学反応によって生成した種を真空堆積することによって、被膜を形成するのに有用である。CVDプロセスとして、例えば、プラズマCVD(plasma-assisted CVD)、光励起CVD、有機金属CVD及び関連するプロセスなどが挙げられる。

10

【0046】

物理気相堆積(PVD)法が、触媒材料を非導電性担体上に堆積して、触媒材料の被膜の形成するのに好ましい。PVD法には、一般に真空中の蒸発又はスパッタリングにより、原子もしくは分子又はこれらの組み合わせを堆積することが含まれる。PVD法は、(1)抵抗、誘導、電子線加熱、レーザービームアブレーション、直流プラズマ発生、高周波プラズマ発生、分子線エピタキシー又は同様な手段を用いることによる、蒸発又はスパッタリングによって、堆積種を生成する工程と、(2)分子流、粘性流、プラズマガス輸送などによって、前記堆積種を前記供給源から基材へと輸送する工程と、(3)基材に電気バイアスをかけることによって補助される場合のある、基材上で被膜を成長させる工程とを含んでもよい。PVDを用いると、基材温度を様々に変化させることによって、堆積した触媒材料の結晶化及び成長モードを制御することができる。

20

【0047】

スパッタリングによる物理気相堆積は、ガスイオンを電界で推進してターゲット(通常カソード)と衝撃させる場合、部分真空中(ダイオードシステムについては13.3~133Pa、マグネトロンシステムについては0.13~0.13Pa)で行なわれる。スパッタリングガスは一般にアルゴンなどの希ガスであるが、スパッタリングガスは、窒化物、酸化物及び炭化物の堆積のように、堆積膜に組み入れることの可能な反応元素を含んでもよい。前記スパッタリングガスがイオン化される時、グロー放電又はプラズマが生成する。ガスイオンは、電界又は磁界によってターゲットに向かって加速される。原子は、ターゲットから運動量移動によって放出され、真空室を横切って基材上に堆積する。ターゲットは、一般に単一の元素種であってよい。

30

【0048】

合金堆積は、多数のターゲット元素の同時蒸発、単一の合金源からの蒸発又はスパッタリング、及び予備成形された合金のペレットのフラッシュ蒸発によって行われる。本技術分野で周知の方法による合金のPVDは、多くの理由のために十分でない場合がある。合金の成分は、一般に異なった蒸気圧及びスパッター収率を有しかつ経時で変化して、ターゲット上に生成した合金がターゲット合金と同じ組成を有さないことがある。複数供給源の同時蒸発又はスパッタリング法は一般に、基材の平面に沿った合金組成の変化をもたらす。フラッシュ蒸発、パルスレーザー蒸発及び電子線蒸発は、基材上に大きなダメージを与える液滴の放出につながる可能性がある。

40

【0049】

真空堆積法による混合金属又は合金の堆積を、単一の混合触媒材料供給源を使用することによって行なってもよい。しかしながら、元素によってスパッタリング速度又は蒸発速度/昇華速度が異なるために、化学量論の制御が難しい場合がある。別の手段は、基材の同じ領域上に異なる元素の複数供給源から同時に、共堆積させることである。しかしながら、実用的な実際の設備の物理的な大きさから、到達可能な入射角が制限され、それぞれの点が供給源から様々な距離にあるため、基材全体を均一に堆積することが非常に難しい。さらに、供給源が互いに汚染し合う場合もある。

【0050】

50

混合金属又は合金を真空堆積する好ましい方法の1つは、異なる元素組成のマルチレイヤーを繰り返し堆積することである。合金又は多元素の触媒材料被覆を形成するのに多層・超薄層真空堆積法を用いることによって、前記の問題が回避される。また、材料毎に異なったスパッタリングガス条件で、例えば、ある元素については反応性スパッター堆積、別の元素については非反応性堆積によって、材料を適用することが好ましいことがある。

【0051】

堆積速度は、供給電力設定及びターゲット源と基材との間の行程距離によって制御され、一方でパス(pass)毎に堆積する量は堆積速度及びパスの時間によって制御される。したがって、供給源のターゲット電力(source target power)及びドラムスピードの組み合わせを様々にして、ターゲットの下で、パス毎に所望量を堆積できる。パス毎に堆積する量は、ドーピング濃度が 10^{15} 原子/cm²以下の準単層(submonolayer)といった少ない側から、数百の原子層といった多い側まで変化することがある。堆積した触媒材料及びスパッタリング条件に固有の薄膜成長機構によっては、触媒材料が連続的な薄膜として又は別個の複数の島として核形成する場合がある。パス毎の堆積の量は、一原子層の1/10から数百の単一層まで変化させてもよいが、1~100の単一層であるのが好ましく、5~50であるのがより好ましい。

【0052】

上述した方法を用いて触媒材料を堆積した場合、数ナノメートル、好ましくは2~10nm程度の触媒材料の微粒子が一般に形成され、非導電性担体の外側表面領域の少なくとも一部を均一に被覆する。また配向した別個のウィスカー状の非導電性担体層を有する平面基材に対して、ほぼ垂直入射で触媒材料を堆積した場合、さらにより小さい大きさの別個のナノスケール構造体がウィスカー状の非導電性担体の側面から成長することがある。このようなフラクタル状構造体の表面積は、理論上の最大値により近くなる。

【0053】

このようにして、非導電性担体及び非導電性担体の表面を被覆する導電性触媒材料の被膜を含んでなる触媒粒子を、基材上に支持された状態で形成して得ることができる。このような触媒粒子は、非導電性担体の外表面領域の少なくとも一部が、導電性触媒材料の被膜で被覆されている。導電性触媒材料の被膜の厚さは、一般に約0.2~約50nmであり、約1~約20nmであるのが好ましい。導電性触媒材料の被膜が、同一の非導電性担体上の複数部分に不連続に存在していてもよい。この導電性触媒材料の被膜が、上述したような、数ナノスケール、好ましくは2~10nm程度の触媒材料の微粒子から構成されていてよい。さらに、非導電性担体よりさらに小さい、触媒材料からなる別個のナノスケール構造体が非導電性担体の表面に備わっていてもよく、このような別個のナノスケール構造体は非導電性担体の側面に形成されることが多い。触媒粒子の寸法については、長さ(すなわち触媒粒子の主軸に沿った長さ)が一般に約50µm以下であり、約5µm以下であるのが好ましく、約1µm以下であるのがより好ましく、約0.6µm以下であるのがさらにより好ましく、平均アスペクト比(すなわち上記長さとその長さ方向に沿った横断面の平均直径の比)は少なくとも3であり、少なくとも5であるのが好ましく、少なくとも10であるのがさらに好ましい。基材上の触媒粒子の面積数密度は1µm²あたり少なくとも10であり、少なくとも20であるのが好ましい。

【0054】

(触媒粒子の剥離方法)

上述のように作製した触媒粒子を、その触媒粒子を支持する基材から剥離することにより、触媒粒子を単離して、自由流動性を有するバラバラの粉末状の触媒粒子を得ることができる。図1に、そのようにして得られた触媒粒子の走査型電子顕微鏡写真を一例として示す。支持基材からの触媒粒子の剥離は、触媒粒子の機能及び形状を実質的に損なわない任意の方法を用いて行ってよく、そのいくつかとして、例えば以下に説明するような方法を挙げることができる。

【0055】

触媒粒子を剥離する方法の1つには、触媒粒子が形成された基材に高分子膜を熱圧着し

10

20

30

40

50

てその触媒粒子を高分子膜上に転写し、その後、その高分子膜を膨潤させるが溶解しない液体中に触媒粒子が転写された高分子膜を浸すことによって、触媒粒子をその液体中に遊離させることが含まれる。

【0056】

そのような高分子膜は、熱圧着の時に、少なくとも部分的に溶融又は軟化し、触媒粒子の少なくとも一部分（例えば突出している先端部）をその膜の内部に捕らえ、その後冷却されたときに触媒粒子を基材から剥離するのに十分な強さで保持し、かつ前記液体に浸した時に、触媒粒子を解放するように膨潤する、任意の材料であってよい。そのような材料として、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、アクリル、ポリ酢酸ビニル、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、フルオロポリマー及びこれらの混合物並びに共重合体のような熱可塑性樹脂が挙げられる。また、燃料電池に使用される高分子電解質膜（PEM）を、上述の方法における高分子膜として用いてもよい。高分子膜が他の基材（backing substrate）上に支持されていてもよい。

10

【0057】

熱圧着は、ホットプレス、ラミネーターなど、触媒粒子と高分子膜とが接触した部分に所望の熱と圧力を与えることが可能な任意の適当な手段を用いて行うことができる。触媒粒子の高分子膜への転写、すなわち支持基材からの剥離は、例えば手で剥離する、あるいは支持基材の一端を固定して一定速度で引き剥がす装置を用いるなど、任意の適当な手段を用いて行うことができる。

【0058】

高分子膜を膨潤させるが溶解しない液体の選択は、使用した高分子膜の重合度、極性、含まれる官能基、架橋度などによって左右される。そのような液体は、1種類の有機溶媒又は水であってもよく、液体の極性を調節するために、複数の有機溶媒及び/又は水の混合物であってもよい。また、触媒粒子の機能及び形状を損なわないために、触媒粒子の表面にある導電性触媒材料を溶解又は腐食しない、あるいは、非導電性担体の一部が露出している場合は、非導電性担体を構成する材料を溶解しない溶媒が望ましい。例えば、高分子膜がポリエチレン、ポリプロピレンなどの炭化水素ポリマーの場合、使用可能な液体の例として、トルエン、キシレン、クロロホルムなどの有機溶媒が挙げられ、燃料電池の高分子電解質膜を使用した場合、使用可能な液体として、水/メタノールなどの水とアルコールの混合溶媒などが挙げられる。

20

30

【0059】

触媒粒子が転写された高分子膜を上述の液体に浸すことによって高分子膜が膨潤して、その結果保持されていた触媒粒子が液体中に遊離する。触媒粒子の液体中への遊離を促進するために、必要に応じて高分子膜を揺動してもよく、磁気攪拌子などを用いて液体を攪拌してもよい。揺動又は攪拌時に高分子膜を破損及び/又は断片化しないことが望ましい。

【0060】

また、触媒粒子を剥離する別の方法には、基材上に形成された触媒粒子を、固体状態の第1の材料の表面に形成した液体状態の第2の材料の薄膜中に貫入させ、その第2の材料を固化して、その触媒粒子を第2の材料の固化薄膜により把持し、その基材のみを剥離して触媒粒子を第2の材料の固化薄膜に転写し、その後固化薄膜を液化して触媒粒子を液体状態の第2の材料中に遊離させることが含まれる。

40

【0061】

第1の材料は、その表面上で、液体状態の第2の材料を流出させずに薄膜状態で保持する目的で使用されるものであって、この方法を行う温度範囲で固体状態の任意の物質又は材料が使用でき、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、アクリル、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニルなどのポリマー、鉄、アルミ、銅、その他の金属及びこれらの合金、並びにこれらの積層体などの複合体が挙げられる。第1の材料は任意の適当な形状であってよく、例えば、膜、板、トレイ、ブロックなどが挙げられ、溝、窪みなど、第2の材料と接する部分に表面形状が施されていてもよい。

50

【 0 0 6 2 】

第2の材料は、この方法を行う温度範囲で、固体状態と液体状態の間で相変換する、すなわち上述の温度範囲内に融点を有し、かつ適度な流動性を有して薄膜を形成可能な任意の材料であってよい。作業性、安全性及び触媒粒子に悪影響を及ぼさないなどの因子を考慮すると、融点が - 2 0 ~ 1 0 0 の範囲内の材料が望ましい。このような観点から最も好ましい材料は水（融点 0 ）である。

【 0 0 6 3 】

また、第1の材料と第2の材料が同一の材料であってもよい。例えば、第1の材料と第2の材料の両方が水である場合、固体状態の水、すなわち氷の表面だけを加熱して氷の表面に液体水膜を形成し、この水膜に基材に支持された触媒粒子を貫入させ、その状態で水膜を凍結させて触媒粒子を氷に固定させ、氷に固定された触媒粒子から基材だけを分離し、その後氷を融解させれば、自由流動性を有するバラバラの粉末状の触媒粒子を得ることができる。

10

【 0 0 6 4 】

液体状態の第2の材料の薄膜中への触媒粒子の貫入は、基材に支持されている触媒粒子を第2の材料の薄膜に接触させればよい。この際、液体状態の第2の材料が、別個の触媒粒子のそれぞれの上に浸透するのに十分な時間、接触させた状態で維持することが好ましい。液体状態の第2の材料の流動性が低いほど、より長時間接触状態を維持する必要がある。

【 0 0 6 5 】

第2の材料の固化は、一般的な温度調節手段を用いて、温度を下げることによって行えばよい。例えば、周囲温度を空調機などによって下げる、第1の材料を介した熱伝導を利用して第2の材料の温度を下げるなど、様々な方法が挙げられる。第2の材料を加熱することによって液体状態としている場合、加熱を停止することによって、温度を下げてよい。第1の材料が、温度調節手段と組み合わせられて、液体状態の第2の材料の保持と温度調節の両方の機能を提供してもよい。

20

【 0 0 6 6 】

第2の材料の固化時に、触媒粒子は支持基材との付着力より強い力で第2の材料の固化した薄膜に把持されて、基材のみを剥離することによって第2の材料の固化薄膜中に転写される。触媒粒子の転写、すなわち支持基材からの剥離は、例えば手で剥離する、支持基材の一端を固定して一定速度で引き剥がす装置など、任意の適当な手段を用いて行うことができる。

30

【 0 0 6 7 】

第2の材料の固化薄膜の液化は、上述した第2の材料の固化と同様の手段を用いて、固化とは反対に温度を上げることによって行うことができる。このようにして、触媒粒子を液体状態の第2の材料中に遊離させることができる。

【 0 0 6 8 】

また、触媒粒子を剥離するさらに別の方法には、触媒粒子がその上に形成された基材を、液体及びビーズと一緒に円筒型密閉容器に入れて攪拌することにより、その触媒粒子を液体中に遊離させる工程が含まれてもよい。

40

【 0 0 6 9 】

円筒型密閉容器は、一般にビーズミルと呼ばれている装置に組み込まれている容器が使用できる。その円筒型密閉容器には、内容物をビーズと一緒に攪拌するためのローターが備わっていてもよく、円筒型密閉容器自体が回転可能であってもよい。

【 0 0 7 0 】

液体は触媒粒子を溶解しない任意の溶媒であってよい。例えば、メタノール、エタノールなどのアルコール、水などが簡便に使用できる。また、ビーズは、剥離する触媒粒子の大きさに合わせて選択することが好ましく、例えば、触媒粒子の大きさが約 0 . 5 μ m の場合、約 0 . 0 3 ~ 約 2 mm であり、好ましくは約 0 . 0 3 ~ 約 0 . 5 mm である。

【 0 0 7 1 】

50

その後、触媒粒子を含む液体から触媒粒子を分離する（例えば、加熱及び／又は減圧下での液体留去、遠心分離など）ことによって、触媒粒子を単離できる。必要に応じて、触媒粒子を任意の適当な溶媒を用いて洗浄し、オープンなどの加熱手段を用いて乾燥してもよい。

【 0 0 7 2 】

（イオン伝導性ポリマー）

本発明のインク組成物に用いられるイオン伝導性ポリマーは、本技術分野で知られている適当な任意のイオン伝導性ポリマーを含んでいてよく、これらの組み合わせを含んでもよい。イオン伝導性ポリマーは固体又はゲルであるのが好ましい。本発明に有用なイオン伝導性ポリマーとして、高分子電解質及びイオン交換樹脂のようなイオン伝導性材料が挙げられる。イオン伝導性ポリマーは、プロトン伝導性イオノマーであるのが好ましい。

10

【 0 0 7 3 】

本発明に有用なイオン伝導性ポリマーとして、アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の塩又はプロトン酸と、ポリエーテル、ポリエステル又はポリイミドのような1種類以上の極性ポリマーとの複合体（complexes）、あるいはアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の塩又はプロトン酸と、前記極性ポリマーをセグメントとして含む網目又は架橋ポリマーとの複合体が挙げられる。有用なポリエーテルとして、ポリエチレングリコール、ポリエチレングリコールモノエーテル、ポリエチレングリコールジエーテル、ポリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコールモノエーテル及びポリプロピレングリコールジエーテルのようなポリオキシアルキレン；これらのポリエーテルのコポリマー、例えば、ポリ（オキシエチレン - コ - オキシプロピレン）グリコール、ポリ（オキシエチレン - コ - オキシプロピレン）グリコールモノエーテル及びポリ（オキシエチレン - コ - オキシプロピレン）グリコールジエーテル；エチレンジアミンと前記ポリオキシアルキレンとの縮合生成物；前記ポリオキシアルキレンのリン酸エステル、脂肪族カルボン酸エステル又は芳香族カルボン酸エステルのようなエステルが挙げられる。例えば、本技術分野で知られているように、ポリエチレングリコールとジアルキルシロキサン、ポリエチレングリコールと無水マレイン酸、又はポリエチレングリコールモノエチルエーテルとメタクリル酸のコポリマーは、本発明のイオン伝導性ポリマーに用いるのに十分なイオン伝導性を示す。

20

【 0 0 7 4 】

有用な複合体形成試薬としては、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、並びにプロトン酸及びプロトン酸塩が挙げられる。前記塩に有用な対イオンは、ハロゲンイオン、過塩素イオン、チオシアネートイオン、トリフルオロメタンスルホンイオン、ボロフルオロイオンなどである。そのような塩の代表例として、フッ化リチウム、ヨウ化ナトリウム、ヨウ化リチウム、過塩素酸リチウム、チオシアン酸ナトリウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、ホウ素フッ化リチウム、ヘキサフルオロリン酸リチウム、リン酸、硫酸、トリフルオロメタンスルホン酸、テトラフルオロエチレンスルホン酸、ヘキサフルオロプロタンスルホン酸などが挙げられるが、これらに限られない。

30

【 0 0 7 5 】

本発明のイオン伝導性ポリマーに使用可能なイオン交換樹脂として、炭化水素系及びフルオロカーボン系の樹脂が挙げられる。炭化水素系イオン交換樹脂として、スルホン化によりカチオン交換能を発揮する、又はクロロメチル化の後に対応する第4級アミンに変換することによりアニオン交換能を発揮する、フェノール又はスルホン酸系の樹脂；フェノール - ホルムアルデヒド、ポリスチレン、スチレン - ジビニルベンゼンコポリマー、スチレン - ブタジエンコポリマー、スチレン - ジビニルベンゼン - 塩化ビニルターポリマーなどの縮合樹脂が挙げられる。

40

【 0 0 7 6 】

フルオロカーボン系イオン交換樹脂として、テトラフルオロエチレン - パーフルオロスルホニルエトキシビニルエーテルの水和物又はテトラフルオロエチレン - ヒドロキシル化（パーフルオロビニルエーテル）コポリマーが挙げられる。例えば、燃料電池のカソードにおいて耐酸化性及び／又は耐酸性が望まれるときは、スルホン酸、カルボン酸及び／又

50

はリン酸官能性を有するフルオロカーボン系樹脂が好ましい。フルオロカーボン系樹脂は、ハロゲン、強酸及び塩基による酸化に対して一般に優れた耐酸性を示し、本発明のイオン伝導性ポリマーとして使用するのに好ましい。スルホン酸官能基を有するフルオロカーボン系樹脂の一群は、Nafion (登録商標) 樹脂 (DuPont Chemicals, Wilmington, DE, ElectroChem, Inc., Woburn, MA 及び Aldrich Chemical Co., Inc., Milwaukee, WI より入手可能) である。その他、同様の樹脂として、Flemion (登録商標) 樹脂 (Asahi Glass Co., Ltd., Tokyo, Japan)、Aciplex (登録商標) 樹脂 (Asahi Kasei Chemicals, Tokyo, Japan) なども使用できる。本発明に有用となりうるその他のフルオロカーボン系イオン交換樹脂は、アリールパーフルオロアルキルスルホニルイミドカチオン交換基を含有するオレフィンの (コ) ポリマーを含み、一般式 (I) : $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{Ar} - \text{SO}_2 - \text{N}^+ - \text{SO}_2 (\text{C}_{1+n}\text{F}_{3+2n})$ で表される。式中、 n は 0 ~ 11、好ましくは 0 ~ 3、最も好ましくは 0 であり、Ar は置換又は非置換の二価のアリール基、好ましくは単環、最も好ましくは二価のフェニル基 (ここではフェニルと呼ぶ) である。Ar は、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、インデン、フルオレン、シクロペンタジエン及びピレンなどの置換又は非置換芳香族部位を含んでいてもよく、この部位の分子量は好ましくは 400 以下、より好ましくは 100 以下である。Ar は本明細書に定義したいかなる基で置換されていてもよい。そのような樹脂の 1 つは、式 (II) : スチレニル - $\text{SO}_2\text{N}^+ - \text{SO}_2\text{CF}_3$ のスチレニルトリフルオロメチルスルホニルイミド (STSI) のラジカル重合から得られるイオン導電性材料 p-STSI である。

【0077】

(インク組成物)

インク組成物における触媒粒子及びイオン伝導性ポリマーの含有量については、固形分として含まれる、触媒粒子及びイオン伝導性ポリマーの合計体積を基準として、触媒粒子の体積パーセントが約 55 体積% ~ 約 90 体積% の範囲 (すなわち、触媒粒子の体積 : イオン伝導性ポリマーの体積 = 約 55 : 45 ~ 約 90 : 10) であるのが好ましく、約 60 体積% ~ 約 85 体積% の範囲 (すなわち、触媒粒子の体積 : イオン伝導性ポリマーの体積 = 約 60 : 40 ~ 約 85 : 15) であるのがより好ましい。

【0078】

触媒粒子の前記体積パーセントが 55 体積% 以上であると、触媒粒子の充足により、反応サイトが十分となる結果、十分な電池出力が得られる。また、触媒粒子間の電気的接触が十分に形成されることによって、電極触媒層中の電子伝導性が確保されるため、十分な電池出力が得られる。さらに、電極触媒層中で触媒粒子を取り囲むイオン伝導性ポリマーの厚さを、反応ガスが望ましい水準で拡散可能なほど十分に薄くできる。また、反応ガスの拡散に必要な細孔がイオン伝導性ポリマーにより塞がれることもなく、フラッキング現象が生じる場合もない。一方、触媒粒子の前記体積パーセントが 90 体積% 以下であれば、形成された電極触媒層中で触媒粒子のバインダー、及び高分子電解質膜やガス拡散層との接着剤としても機能しうるイオン伝導性ポリマーが、これらの機能を発揮するのに十分な量で電極触媒層中に存在するため、触媒層構造の安定性が確保されることになる。

【0079】

イオン伝導性ポリマーとしてフッ素系イオン伝導性ポリマーを使用した場合、インク組成物における触媒粒子及びフッ素系イオン伝導性ポリマーの含有量については、触媒粒子及びイオン伝導性ポリマーの合計質量を基準として、触媒粒子の質量パーセントが約 90 質量% ~ 約 98 質量% の範囲 (すなわち、触媒粒子の質量 : イオン伝導性ポリマーの質量 = 約 90 : 10 ~ 約 98 : 2) であるのが好ましく、約 91 質量% ~ 約 97 質量% の範囲 (すなわち、触媒粒子の質量 : イオン伝導性ポリマーの質量 = 約 91 : 9 ~ 約 97 : 3) であるのがより好ましい。

【0080】

10

20

30

40

50

また、インク組成物中の触媒粒子とイオン伝導性ポリマーとを合計した固形分含量は、インク組成物の全質量に対して、約1～約50質量%が好ましく、約5～約35質量%であるのがより好ましい。前記合計固形分含量が1質量%未満であると、ダイコーター、スクリーン印刷などの方法によって電極触媒層を形成する際に、所定の厚さの触媒層を得るためにインク組成物を数多く繰り返して適用することが必要となり、電極触媒層の生産効率が低下する場合がある。また、触媒粒子が沈降して、インクとしての安定性が損なわれる場合がある。また、前記合計固形分含量が50質量%を超えると、インク組成物の粘度が高くなりすぎて、インク組成物の適用時に支障をきたす場合がある。

【0081】

インク組成物は、上述の触媒粒子、イオン伝導性ポリマーに加えて、溶媒又は分散媒、さらにその他の溶媒、粘度調整剤などを含んでもよい。

10

【0082】

溶媒又は分散媒は、インク組成物の製造工程において、イオン伝導性ポリマーを溶解又は分散するために使用され、インク組成物の粘度を適宜調整するためにも使用される。溶媒又は分散媒は、必要な量のイオン伝導性ポリマーを溶解又は分散可能な任意の有機化合物及び/又は水を含んでいてよいが、インク組成物をその後の適用工程に適した粘度とし、触媒粒子を良好に分散し、かつ触媒粒子をイオン伝導性ポリマーで適切に被覆するために、炭素数が1～6のフッ素含有アルコール、炭素数が1～6のフッ素含有エーテル、及び炭素数が1～6のフッ素含有アルカンからなる群から選択される少なくとも1種のフッ素含有化合物を含むことが好ましい。

20

【0083】

前記フッ素含有化合物は、分子中にトリフルオロメチル基及び/又はクロロジフルオロメチル基と、水酸基及び/又は水素とを有していることが好ましい。上述の官能基を有するフッ素含有化合物は、電極触媒インクの粘度の調節能力に優れている。

【0084】

そのようなフッ素含有化合物の例として、以下に限られないが、例えば、2,2,2-トリフルオロエタノール、2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロパノール、2,2,3,3,4,4,4-ヘキサフルオロブタノール、1,3-ジクロロ-1,1,2,2,3-ペンタフルオロプロパン、1,1-ジクロロ-2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロパン、1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-デカフルオロペンタン、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール、1,1,1-トリクロロ-2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロパン、2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピルメチルエーテル、2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピルフルオロメチルエーテル、1,1,3,3,3-ペンタフルオロ-2-トリフルオロメチルプロピルメチルエーテルなどが挙げられる。

30

【0085】

フッ素含有化合物を溶媒又は分散媒として使用する場合、インク組成物を乾燥する際に、一部のフッ素原子は電極触媒層に残り、他の大部分は揮発する。このようにして電極触媒層中に残存するフッ素原子は、燃料電池の長時間運転に伴って電極触媒層中に蓄積した余剰水分に起因する、フラッディング現象を軽減することができる。

40

【0086】

また、溶媒又は分散媒に、炭素数が1～6のフッ素非含有アルコール、炭素数が1～6のフッ素非含有エーテル、炭素数が1～6のフッ素非含有アルカン、ジアルキルホルムアミド及びジアルキルスルホキシドからなる群から選択される少なくとも1種の有機化合物が含まれてもよい。そのような有機化合物の例として、以下に限られないが、メタノール、エタノール、n-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、1,4-ジオキサン、n-プロピルエーテル、ジメチルスルホキシドなどが挙げられる。

【0087】

溶媒又は分散媒に含まれるフッ素含有化合物及びその他の有機化合物の沸点は、インク

50

組成物に良好な塗工性及び乾燥性を付与するため、40～160 であるのが好ましく、60～120 であるのがより好ましい。

【0088】

溶媒又は分散媒がインク組成物に含まれる場合、溶媒又は分散媒の質量パーセントは、インク組成物の粘度を望ましい範囲に維持するために、インク組成物の全質量に対して、約50質量%～約99質量%であるのが好ましく、より好ましくは約65質量%～約95質量%である。また、インク組成物に溶媒又は分散媒としてイオン伝導性ポリマー以外の前記フッ素含有化合物及び前記有機化合物の両方が含まれる場合、前記フッ素含有化合物と前記有機化合物との質量比は、インク組成物の粘度を、例えば、約0.1 Pa・s～約20 Pa・sに調整するために、約50：50～約95：5の範囲であるのが好ましい

10

【0089】

また、インク組成物は、PTFE、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)又はパーフルオロアルコキシ樹脂(PFA)などの撥水剤、増粘剤、希釈剤や、アルミナ、シリカなどの無機フィラーなどの添加剤を含んでもよい。これら添加剤は、インク組成物の全質量に対して、約0.01質量%～約5質量%含まれてもよい。

【0090】

インク組成物は、触媒粒子を、イオン伝導性ポリマーを含む溶液又は分散液中に混合して分散することによって製造される。イオン伝導性ポリマーを含む溶液又は分散液に触媒粒子を添加した後の混合時間は、触媒粒子の分散性、及び溶媒又は分散媒の揮発性などに

20

【0091】

また、イオン伝導性ポリマーと溶媒又は分散媒とを混合してイオン伝導性ポリマーを含む溶液又は分散液とする際に、固体のイオン伝導性ポリマーを水及び/又はメタノール、エタノール、プロパノールなどのアルコール溶媒に予備混合した溶液を、調製してから、その予備混合した溶液を、前記溶媒又は分散媒と混合してもよい。

【0092】

このように分散して得られる、インク組成物の粘度は約0.1～20 Pa・sであってよく、約1～約20 Pa・sであるのが好ましい。インク組成物の粘度が0.1 Pa・s未満であると、触媒粒子が混合液中で凝集あるいは沈降しやすくなり、20 Pa・sを超えると、イオン伝導性ポリマーと触媒粒子とが均一に混合しにくくなり、また、インク組成物の適用時に、粘度が高すぎて作業性、適用の均一性などが低下する。前記粘度はインク組成物の温度を40～70 としたときの値である。前記粘度は、上述したようにインク組成物の成分の比率を変える、及び/又は粘度調整剤を用いることによって、適宜調整することができる。粘度測定は、例えばBrookfield粘度計を用い、適当な形状のスピンドルを組み合わせて行うことができる。

30

【0093】

(使用態様)

上述のようにして得られたインク組成物を、例えば、固体高分子電解質膜のような高分子電解質膜(PEM)又は導電性材料を含むガス拡散層(GDL)に適用することによって、非導電性担体及び非導電性担体表面を被覆する導電性触媒材料を含む触媒粒子とイオン伝導性ポリマーとを有する電極触媒層を、これらの膜又は層の上に形成することができる。図2に、電極触媒層2(この図ではカソード側として示す)が表面に設けられたGDL1の横断面図を示し、図3に、電極触媒層2及び3(すなわちカソード及びアノード側の両方)が対向する2つの表面に設けられたPEM4の横断面図を示す。図3では、電極触媒層2及び3が、PEM4の対向する2つの表面に設けられているが、当然のことながら、使用するGDLとの組み合わせに応じて、電極触媒層2又は3をPEM4の一方の表

40

50

面のみに形成してもよい。

【0094】

本発明の電極触媒層においては、触媒粒子が略均一に電極触媒層中に分散し、かつ隣接し合う各触媒粒子の導電性触媒材料の層が相互に接している。本発明の電極触媒層では、このような状態で触媒粒子が分布しているために、導電性触媒材料の層又は被膜が、電気化学的触媒作用に加えて、電子伝導性も提供できる点に特徴がある。いかなる理論に束縛されるわけではないが、各触媒粒子上の触媒材料の被膜が隣接する触媒粒子上の触媒材料の被膜と少なくとも一部で接触することによって、触媒粒子間を電子が流れる通路が形成され、そのような個々の通路が全体として外部負荷に電子を流すための通路又はネットワークを形成することによって、電子伝導性が提供されるものと考えられている。このよう
10
な仕組みに基づいて電子伝導性が提供されるならば、電子の流れる通路の形成において、電極触媒層に含まれる触媒粒子の形状及び触媒材料の被膜の性質が影響するものと思われる。詳しくは、触媒粒子の形状がその体積と比べて相対的に大きな表面積を有する、例えば細長い針状などの場合、表面積が理論的に最小に近づく球状の触媒粒子と比較して、他の触媒粒子と接触可能な点が増加する。さらに、触媒粒子の側面に、触媒材料からなる微細な構造体がさらに備わっている場合、触媒材料の表面積がより増加するため、他の触媒粒子との接触可能な点がさらに増大することになる。従って、本発明の一実施態様で電極触媒層に使用される、ウイスキー状の非導電性担体を含む触媒粒子は、一般的な従来のカーボン担体触媒粒子と比較して、電子伝導性を提供するのみに特に好都合な構造を有している。
20

【0095】

高分子電解質膜（PEM）は、インク組成物に用いられるイオン伝導性ポリマーについて上述したような、適当な任意のイオン伝導性ポリマーを含んでいてよく、これらの組み合わせを含んでもよい。また、PEMに使用するイオン伝導性ポリマーと、上述のインク組成物に含まれるイオン伝導性ポリマーとが、同じであっても異なってもよい。

【0096】

PEMはまた、上述したイオン伝導性ポリマーと組み合わせた多孔質膜材料を含む複合膜としてもよく、適当な任意の多孔質膜が使用できる。強化膜として有用な多孔質膜は、イオン伝導性ポリマーの少なくとも1種類の溶液を注入又は吸収可能な十分な多孔性と、電気化学電池の動作条件に耐える十分な強度を有する、任意の構造とすることができる。
30
好ましくは、本発明に有用な多孔質膜は、ポリオレフィン、又はハロゲン化、好ましくはフッ素化ポリ（ビニル）樹脂のような、セル内の状態に不活性なポリマーを含む。Sumitomo Electric Industries, Ltd., Tokyo, Japan製のPoreflon（登録商標）やTeratec, Inc., Feasterville, PA製のTeratex（登録商標）のような延伸膨張（expanded）PTFE膜を用いてもよい。

【0097】

本発明に有用な多孔質膜は、例えば、米国特許第4,539,256号、第4,726,989号、第4,867,881号、第5,120,594号及び第5,260,360号に記載されているような熱誘起相分離（TIPS）により作製された微多孔質フィルムを含んでいてもよい。TIPSフィルムは、間隔の空いた、不規則に分散された、等軸で不均一な形状の、多数の熱可塑性ポリマーの粒子を示し、必要に応じてポリマーの結晶化温度でポリマーと非混和性である液体で被覆されており、好ましくはフィルム、膜又はシート材料の形状である。粒子により画定される微細孔は、電解質がその中に組み込まれるのに十分な大きさであるのが好ましい。
40

【0098】

TIPSプロセスによりフィルムを作製するのに適したポリマーとして、熱可塑性ポリマー、感熱性ポリマー、及び混合ポリマーが相溶性であれば、これらのポリマーの混合物が挙げられる。超高分子量ポリエチレン（UHMWPE）のような感熱性ポリマーは、直接溶融加工できないが、溶融加工に十分なほど粘度を下げる希釈剤が存在すれば溶融加工
50

できる。

【0099】

適したポリマーとして、例えば、結晶化ビニルポリマー、縮合ポリマー及び酸化ポリマーが挙げられる。代表的な結晶化ビニルポリマーとして、例えば、高密度及び低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブタジエン、ポリ(メチルメタクリレート)のようなポリアクリレート、ポリ(フッ化ビニリデン)のようなフッ素含有ポリマーなどが挙げられる。有用な縮合ポリマーとして、例えば、ポリ(エチレンテレフタレート)及びポリ(ブチレンテレフタレート)のようなポリエステル、数多くのナイロン(登録商標)系列を含むポリアミド、ポリカーボネート、及びポリスルホンが挙げられる。有用な酸化ポリマーとして、例えば、ポリ(フェニレンオキシド)及びポリ(エーテルケトン)が挙げられる。ポリマー及びコポリマーのブレンドも本発明に有用である。本発明の強化膜として用いるのに好ましいポリマーとして、加水分解及び酸化に耐性があることから、ポリオレフィンやフッ素含有ポリマーのような結晶化ポリマーが挙げられる。好ましいポリオレフィンとして、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレンコポリマー及びポリ(フッ化ビニリデン)が挙げられる。

10

【0100】

好ましい膜は、Nafion(登録商標)117、115及び112膜をはじめとする、スルホン酸官能基を有し、当量が800~1100のフルオロカーボン系イオン交換樹脂である。好ましい使用方法の一例は以下の通りである。入手したNafion(登録商標)膜を、a)沸騰している超純水で1時間、b)沸騰している3% H_2O_2 で1時間、c)沸騰している超純水で1時間、d)沸騰している0.5Mの H_2SO_4 で1時間、e)沸騰している超高純度脱イオン水(DI) H_2O で1時間浸漬することにより前処理する。その後、Nafionは使用するまで超高純度DI水中で保管する。MEAを形成する前に、数層の清浄なリネン布の間に入れて30分間で10~20分間Nafionを乾燥する。

20

【0101】

ガス拡散層(GDL)は、反応ガスを通させながら電極から電流を集めることが可能な、任意の材料が使用できる。GDLは、ガス状反応物質及び水蒸気が触媒及び膜へと接近する細孔を提供し、外部負荷に電力を与えるために、触媒層中で生成した電流を収集する。GDLは、一般に、カーボンペーパー、あるいは、炭素や金属のような導電性材料のメッシュ又は多孔質もしくは透過性のウェブもしくは布地である。GDLは、例えばポリテトラフルオロエチレン(PTFE)などの撥水性材料を用い、本技術分野で知られている方法によって、撥水処理が施されていてもよい。好ましいGDL材料は三菱レイヨン株式会社より入手できるカーボンペーパー(U105、厚さ約240 μm)である。

30

【0102】

電極触媒層は、溶媒又は分散媒として用いたフッ素化合物などの揮発成分を含んだインク組成物を、PEM又はGDLの表面に所望の厚さで均一になるように適用し、その後乾燥して揮発成分を除去することによって、PEM又はGDLの表面上に形成される。一例として、このようにして形成された電極触媒層の横断面を、図4の走査型電子顕微鏡写真に示す。

40

【0103】

インク組成物の適用方法は、ダイコーター、スクリーン印刷、ドクターブレード、パーコーター、カーテンコーター、スプレー、ハンドブラッシング、ディップ、スプレー、インクジェットなど、従来のインク組成物を適用する技術分野において知られている手段を使用できる。また、例えば、インク組成物を、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)シートなどの支持基材上にキャスト及び乾燥して電極触媒層をその基材上に一時的に形成し、その電極触媒層をPEMと接触するように積層してホットプレスし、次にPTFEシートのみを剥離することによって、電極触媒層をPEMに接合してもよい。

【0104】

インク組成物の乾燥は、本技術分野で知られている任意の適当な方法によって行えばよ

50

く、例えば、オープンなどを用いて大気圧中で乾燥してもよく、ホットプレスなどにより加圧しながら乾燥してもよい。

【0105】

また、所望の厚さの電極触媒層が得られるまで、インク組成物の適用と乾燥を複数回繰り返してもよい。

【0106】

このようにして形成された電極触媒層の厚さは、触媒粒子の形状及び触媒材料の表面積、イオン伝導性ポリマーの種類、触媒粒子とイオン伝導性ポリマーとの配合比、あるいは所望の電圧又は出力に応じて、当業者であれば適宜決定できる。一例として、カソード電極に使用する場合、一般に約0.3~20 μm であり、約0.5~10 μm であるのが好ましく、約1~約5 μm であるのがより好ましい。0.3 μm ~20 μm の範囲では、均一な膜形成が可能であって、さらに電極触媒層を通るガス(例えば、アノード電極に供給される水素又は改質ガス、カソード電極に供給される酸素又は空気など)の拡散が比較的容易であるためである。

10

【0107】

電極触媒層中の触媒材料の分布は、電気化学的表面積/体積の比として表すことができる。電気化学的表面積/体積の比は、カナダ国特許出願第2,195,281号に記載されている、 H_2 吸着/脱着法によって求めることができる。この方法は、水素が発生する直前の電位におけるPt表面の H_2 吸着/脱着現象に基づいている。この過程では、水素の単層がPt表面に吸着し、Ptの面積1 cm^2 あたり220 μC の電荷が授受されることがよく知られている。水素の吸着/脱着ピークを積分することにより、活性表面積の幾何学的表面積に対する係数を計算することができる。

20

【0108】

本発明の電極触媒層中の、触媒材料の電気化学的表面積/体積の比は、約50~200 cm^2/mm^3 であるのが好ましく、約80~130 cm^2/mm^3 であるのがさらに好ましい。触媒材料の電気化学的表面積/体積の比が200 cm^2/mm^3 以下であると、触媒粒子の体積に対してイオン伝導性ポリマーの体積が充足し、その結果バインダーとして触媒粒子を触媒層中に十分に保持することができることになる。また、触媒材料の電気化学的表面積/体積の比が50 cm^2/mm^3 以上であると、反応サイトが充足して十分な触媒性能が得られる及び/又は電極触媒層の電子伝導性が十分なものとなる。

30

【0109】

また、電極触媒層の触媒材料の分布を、触媒材料の質量を触媒層の体積で除することにより、電極触媒層中の触媒材料の密度、すなわち質量/体積の比によって表してもよい。触媒材料の質量は、触媒材料の適用時に、非導電性担体に付着した触媒材料の質量増分から計算することができ、層の厚さは電子顕微鏡で膜の横断面を調べることによって求めることができる。

【0110】

本発明の電極触媒層中の触媒材料の密度は、約0.9~3.6 mg/mm^3 であるのが好ましく、1.4~2.3 mg/mm^3 以上であるのがさらに好ましい。触媒材料の密度が0.9 g/mm^3 以上であれば、反応サイトが充足して十分な触媒性能が得られる及び/又は電極触媒層の電子伝導性が十分なものとなる。

40

【0111】

特に、燃料電池の低電流密度領域でより高い電圧を得る、すなわちより高出力を発揮させることが必要な場合、燃料電池の有効領域の単位面積あたりの触媒粒子量(触媒材料量)を増加することが好ましい。単位面積あたりの触媒材料量を増やす方法として、例えば、インク組成物中の触媒粒子の含有量を増やす、電極触媒層の厚みを増やす、非導電性担体の形状を調節してより多くの触媒材料をその担体に担持させることなどが挙げられる。

【0112】

電極触媒層に従来のカーボン担持触媒粒子が適量含まれていてもよい。従来技術で知られている任意のカーボン担持触媒粒子が使用でき、カーボン担体粒子上の触媒材料は、

50

上述の触媒粒子の導電性触媒材料と同じであることが好ましい。また、カーボン担持触媒粒子の含有量は、上述したカーボン担体の腐食消失が実用上問題とならない範囲で適宜決定できる。カーボン担持触媒粒子を適当量使用することによって、電子伝導性をより高めることが可能な場合がある。

【0113】

本発明はさらに、PEM、カソード電極及びアノード電極、さらに必要に応じてGDLを含み、本発明の電極触媒層が少なくともカソード電極に含まれる、膜電極接合体(MEA)を提供する。図5に、膜電極接合体(MEA)の一例を分解断面図で概略的に示す。図5に示すMEAは、高分子電解質膜(PEM)4の片面に、PEM4に隣接するカソード電極触媒層2と、必要に応じてPEM4の反対側でそのカソード電極触媒層2に隣接するカソードガス拡散層1とが配置され、PEM4のもう一方の側に、PEM4に隣接するアノード電極触媒層3と、必要に応じてPEM4の反対側でそのアノード電極触媒層3に隣接するアノードガス拡散層1'とが配置されている構成を有する。これらの層を、例えば熱圧着を用いて互いに密着させることにより、MEAが形成される。本発明の一実施態様の電極触媒層を組み込んだMEAを図6に示す。本発明の電極触媒層をカソード電極に使用することにより、従来技術の触媒粒子で問題となっていた、カーボン担体の腐食による性能低下の問題を軽減することが可能になる。アノード電極には前記電極触媒層の他、一般的なMEAで使用される本技術分野で知られているアノード電極触媒層を使用できる。そのようなアノード電極触媒層は、例えば、カーボン担持白金触媒、グラファイト処理カーボン担持白金触媒などの従来のMEAで一般的に使用される触媒粒子と、Nafion(登録商標)のような上述のイオン伝導性ポリマーとを含んでもよく、これらの成分に溶媒を加えて調製した組成物を、本発明で得られるインク組成物と同様の方法で電極触媒層を形成してもよい。また、特に燃料電池の耐久性が要求される場合、アノード電極及びカソード電極の両方に、本発明で得られるインク組成物を用いて作製した電極触媒層を使用してもよい。

【0114】

MEAは、本技術分野で知られている任意の方法を用いて作製できる。上述したようにPEMの対向する2つの表面上に電極触媒層を形成した場合は、そのまま使用してもよく、あるいはそのPEMの両側をGDLで挟んで接合してもよい。一方、GDL上に電極触媒層を形成した場合は、その電極触媒層がPEMと隣接するようにPEMに接合すればよい。また、PEMとGDLの両方に電極触媒層を形成したものを適宜組み合わせ使用してMEAを作製してもよい。PEM、電極触媒層及びGDLの接合は、例えばホットプレス、ロールプレスなどを用いてもよく、特開平7-220741などに開示されているような接着剤を用いてもよい。特に、電極触媒層をGDL上に形成した場合などは、電極触媒層をPEMと十分に一体化するために、MEAの作製時に、電極触媒層とPEMとをホットプレスなどを用いて接合することが好ましい。

【0115】

上述のように作製したMEAを、車両などの移動体用電源、定置用電源などに利用可能な固体高分子型燃料電池に組み入れてもよい。本発明のインク組成物を用いて作製した電極触媒層は、様々な特性、特に耐久性に優れるため、様々な用途のMEA及び燃料電池スタックに使用できるが、起動/停止の繰り返しが必要とされる、例えば自動車用途などに特に適している。また、本発明の電極触媒層を用いると、触媒粒子の周囲にあるイオン伝導性ポリマーが水分の凍結を防止しうるため、上述の耐久性に加えて低温始動性に優れた燃料電池スタックを作製することができる。

【0116】

燃料電池は、本技術分野で知られている任意の構成を有していてもよいが、一般にMEAをセパレーター及び必要であればシール材(ガスケット)で挟持した構造を有している。MEAを挟持するセパレーターとして、緻密カーボングラファイト、炭素板などのカーボンを含む材料や、ステンレスなどの金属を含む材料など、本技術分野で知られている任意の材料が使用できる。セパレーターは、空気と燃料ガスとを分離する機能を有し、空気や

10

20

30

40

50

燃料ガスの流路となるガス流路が形成されてもよい。セパレーターの厚さ、大きさ及びガス流路の形状などは、必要とする燃料電池の出力特性などを考慮して、当業者であれば適宜決定できる。シール材は、MEA内部のガスが漏えいしないようにシールする機能を有する任意の材料であってよく、例えば、シリコン又はフルオロポリマー材料のような圧縮可能な材料で作られるのが好ましい。さらに、シール材の強度を高めることが望ましい場合、上述の材料でガラスファイバーなどの強化材を被覆した、複合シール材を使用してもよい。

【0117】

また、燃料電池を、単一のMEAを含む単セルとして使用してもよく、あるいは燃料電池からより高い所望の電圧又は出力を得られるように、セパレーターを介してMEAを複数積層して直列に接続したスタックを形成して使用してもよい。燃料電池の形状、配置及び電氣的接続などは、所望の電圧などの電池特性が得られるように、当業者であれば適宜決定できる。

【実施例】

【0118】

以下、本発明の代表的な実施例を記載するが、本願の特許請求の範囲内で、以下の実施態様の様々な変形及び変更が可能であることは、当業者にとって明らかである。

【0119】

国際公開2001/11704に記載されているような、高さ6~7 μm 、山から山の距離が10 μm のプリズム状表面形状が施された熱硬化性樹脂層を有するポリイミド基材上に、米国特許第4812352号及び第5039561号に記載の方法を用い、有機顔料C. I. Pigment Red 149、すなわちN, N'-ジ(3,5-ヘキシル)ペリレン-3,4,9,10-ビス(ジカルボキシイミド)の加熱蒸着及び真空アニール処理によって、ウイスキー状の非導電性担体を形成した。得られたウイスキー状の非導電性担体は、基材上で垂直方向に成長して層状に形成された、直径30~50nm、長さ1~2 μm 、平均アスペクト比が約5の多数のウイスキー状の粒子であり、面積数密度は約30ウイスキー/ μm^2 (約 3×10^9 ウイスキー/ cm^2)であった。

【0120】

引き続き、国際公開99/19066に記載の方法を用いて、3つの供給源を備えたマグネトロンスパッタリング装置内で、このウイスキー状の非導電性担体の表面を白金合金の薄膜で被覆し、Pt-ペリレン触媒粒子が層状に形成されたポリイミドシートを作製した。

【0121】

このPt-ペリレン触媒粒子が形成されたポリイミドシートから、以下に説明する3つの方法を用いて粉末状の触媒粒子を単離した。

【0122】

(1) Pt-ペリレン触媒粒子が形成されたポリイミドシートを、あらかじめ別のポリマーシート基材上に厚さ20 μm でキャストしたフッ素系電解質膜上に、触媒粒子層と電解質膜とを対向させて積層し、緩衝用シートの中に挟んで、その積層物をヒートラミネーターで貼り合わせた。貼り合わせた積層物からポリイミド基材のみを剥がして除去し、Pt-ペリレン触媒粒子が転写された電解質膜のシートを得た。さらに、電解質膜をポリマーシート基材から剥がして除去し、55の水/メタノール混合液中に浸漬して、その混合液を軽く攪拌することにより、Pt-ペリレン触媒粒子を混合液中に遊離させた。混合液から電解質膜を除去し、その混合液を遠心分離にかけて、触媒粒子を沈降させた。シリンジを用いて透明な上澄みを除去し、再度水/メタノール混合液を入れて、十分に攪拌した後、遠心分離及び上澄み除去を同様に行い、最後に沈降分離した触媒粒子を乾燥して粉末状にした。

【0123】

(2) ステンレス製パン中に形成した平滑な面を有する氷の表面をドライヤーで温風を送ることによって融解し、液体水の薄膜を形成した。その液面にPt-ペリレン触媒粒子

10

20

30

40

50

が形成されたポリイミドシートを、触媒粒子が水に接するように積層した。この積層物をフリーザーの中に移し、液体水を凍結させた。積層体をフリーザーから取り出し、ポリイミドシートを剥離した。これにより、Pt - ペリレン触媒粒子を氷上に転写した。触媒粒子が転写された氷面に、再びドライヤーで温風を送って氷を融解し、液体水ごと触媒粒子を単離し、さらに乾燥して粉末状にした。

【 0 1 2 4 】

(3) 円筒形のガラス容器の内側に、Pt - ペリレン触媒粒子が形成されたポリイミドシートをポリイミド面がガラス内壁と接するように調節して配置した。そのガラス容器に水とジルコニア製ビーズ(0.5 mm径)を適量入れ、円筒形ガラス容器が軸に沿って回転するように、二軸の回転台の上にセットした。ポリイミド基材上のPt - ペリレン触媒粒子は、ビーズと接触して、水中に遊離された。0.3 mmのステンレス製メッシュでビーズを分離し、さらに乾燥して粉末状にした。

10

【 0 1 2 5 】

上記(1) ~ (3)の方法で得られた触媒粒子のそれぞれについて、走査型電子顕微鏡を用いてそれらの大きさ、形状などを観察したところ、有意な違いが見られなかったため、以下の実施例では方法(1)で得られた触媒粒子を用いた。

【 0 1 2 6 】

カソード電極用インク組成物を、以下の通り調製した。

【 0 1 2 7 】

例1 (Pt - ペリレン触媒)

20

前記手順に従って得られたPt - ペリレン触媒1 gを、イオン伝導性ポリマー(商品名: Nafion DE1021 - 10%水溶液、DuPont製)0.95 gと、1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロ - 2 - プロパノール(和光純薬工業製)5.38 gと共に試薬びんに入れ、さらにジルコニア製ビーズ(0.8 mm径)3 gを入れて密封し、その試薬びんをペイントシェイカーで1時間振とうすることにより、触媒が分散されたインク組成物を調製した。

【 0 1 2 8 】

例2及び例3 (Pt - ペリレン触媒)

前記手順に従って得られたPt - ペリレン触媒1 gを、イオン伝導性ポリマー(商品名: Nafion DE1021 - 10%水溶液、DuPont製)0.6 gと、1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロ - 2 - プロパノール(和光純薬工業製)3.4 gと共に試薬びんに入れ、さらにジルコニア製ビーズ(0.8 mm径)3 gを入れて密封し、その試薬びんをペイントシェイカーで1時間振とうすることにより、触媒が分散されたインク組成物を調製した。

30

【 0 1 2 9 】

例4 (Pt - ペリレン触媒)

前記手順に従って得られたPt - ペリレン触媒1 gを、イオン伝導性ポリマー(商品名: Nafion DE1021 - 10%水溶液、DuPont製)0.35 gと、1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロ - 2 - プロパノール(和光純薬工業製)1.98 gと共に試薬びんに入れ、さらにジルコニア製ビーズ(0.8 mm径)3 gを入れて密封し、その試薬びんをペイントシェイカーで1時間振とうすることにより、触媒が分散されたインク組成物を調製した。

40

【 0 1 3 0 】

例5 (Pt - ペリレン触媒)

前記手順に従って得られたPt - ペリレン触媒1 gを、イオン伝導性ポリマー(商品名: Nafion DE1021 - 10%水溶液、DuPont製)1.07 gと、1, 1, 1, 3, 3, 3 - ヘキサフルオロ - 2 - プロパノール(和光純薬工業製)6.06 gと共に試薬びんに入れ、さらにジルコニア製ビーズ(0.8 mm径)5 gを入れて密封し、その試薬びんをペイントシェイカーで1時間振とうすることにより、触媒が分散されたインク組成物を調製した。

50

【0131】

比較例1 (Pt-ペリレン触媒)

前記手順に従って得られたPt-ペリレン触媒0.5gを、イオン伝導性ポリマー(商品名:Nafion DE1021-10%水溶液、DuPont製)0.77gと、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール(和光純薬工業製)5.60gと共に試薬びんに入れ、さらにジルコニア製ビーズ(0.8mm径)3gを入れて密封し、その試薬びんをペイントシェイカーで1時間振とうすることにより、触媒が分散されたインク組成物を調製した。

【0132】

比較例2 (Pt-ペリレン触媒)

前記手順に従って得られたPt-ペリレン触媒2gを、イオン伝導性ポリマー(商品名:Nafion DE1021-10%水溶液、DuPont製)0.2gと、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール(和光純薬工業製)2.65gと共に試薬びんに入れ、さらにジルコニア製ビーズ(0.8mm径)2gを入れて密封し、その試薬びんをペイントシェイカーで1時間振とうすることにより、触媒が分散されたインク組成物を調製した。

10

【0133】

比較例3 (カーボン担持白金触媒)

カーボン担持白金触媒(商品名:CAQ062705AB-Pt50%/C50%、エヌ・イー・ケムキャット製)1.98gを、イオン伝導性ポリマー(商品名:Nafion DE1021-10%水溶液、DuPont社製)8.88gと、純水8gとを用いた他は、例1と同様にインク組成物を調製した。

20

【0134】

比較例4 (黒鉛処理カーボン担持白金触媒)

比較例3の触媒を、グラファイト処理カーボン担持白金触媒(商品名:TEC10EA50E-Pt50%/C50%、田中貴金属工業製)に変更した以外は、比較例1と同様にインク組成物を調製した。

【0135】

比較例3のカソード電極用触媒インク組成物の材料及び配合比をそのままにして、触媒、イオン伝導性ポリマー、純水の量を、それぞれ9.9g、44.4g、40gとし、ホモジナイザー(商品名:ヒスコトロン NS-51、マイクロテック・ニチオン製)を用い、約15000rpmで30分間攪拌して、アノード電極用触媒インク組成物を調製した。

30

【0136】

イオン伝導性ポリマー(スルホン酸基当量800、Dyneon製)の40%メタノール溶液を、ダイコーターを用い、厚さ50μmのポリイミド基材(商品名:Kapton、DuPont製)に、厚さ30μm(乾燥後)になるようにキャストした後、200でアニール処理してPEMを得た。

【0137】

最初に、カーボンペーパー(商品名:U105、三菱レイヨン製)を、5%のPTFEの水性分散液に1分間浸漬し、100に設定したオープン内で20分間乾燥することにより、カーボンペーパー内部にPTFEを分散した。続いて、アセチレンブラック(商品名:デンカブラック 50%プレス、電気化学工業製)と、PTFEの水性分散液とを混合・分散し、導電性撥水層インクを作製した。この導電性撥水層インクを、上述したように作製した撥水処理されたカーボンペーパーの一方の面に、ドクターブレード法により均一に塗布し、100に設定したオープン内で20分間乾燥し、その後、320に設定したセラミック製オープン内で3分間熱焼成して、GDLを作製した。

40

【0138】

例1~5、比較例1~4のカソード電極用触媒インク組成物をハンドブラッシングにて、大きさを5cm×5cmとした上述のGDLの導電性撥水層インク側に塗布及び乾燥し

50

、カソード電極触媒層とした。例3については、例2と同じインク組成物を2回塗布及び乾燥することにより電極触媒層の厚みを大きくして、単位面積あたりの触媒粒子量（白金量）を増加させた。

【0139】

同様に、アノード電極用触媒インクを、ダイコーティングを用いて、大きさを5 cm × 5 cmとした別のGDL上に塗布し、アノード電極触媒層とした。

【0140】

上述したように作製したPEMを、このようにして得られたアノード電極触媒層およびカソード電極触媒層がPEMと隣接するように2つのGDLで挟んで、これらの触媒層がPEMと密着するように積層し、熱プレス機を用いて、138、1800 kPaで7分間熱圧着して、MEAを作製した。

10

【0141】

上述したように作製したMEAに、ガス流路付きセパレーター、シール材（ガスケット）を配置し、さらに金めっきしたステンレス製集電板で挟んで保持し、所定の面圧になるように締め付けて、固体高分子燃料電池の単セル（有効発電面積25 cm²）とした。

【0142】

< 固体高分子型燃料電池のコンディショニング手順 >

固体高分子型燃料電池の単セルを用い、その単セルを73 に温度調整し、アノード側に燃料ガスとして水素（露点72）を、流量400 s c c mで供給し、カソード側に酸化剤として空気（露点70）を、流量900 s c c mで供給しながら、電圧走査運転を電圧0.85 V ~ 0.25 Vの間で8時間行うことにより、固体高分子燃料電池のコンディショニングを行う。

20

【0143】

< 初期特性の評価 >

コンディショニング手順における、最終電流密度（A / c m²） - 電圧（V）曲線を、その単セルの初期出力特性とする。また、ポテンシオスタットをその単セルに接続し、セル温度を73 として、アノード側に水素（露点80）、カソード側に窒素（露点80）をそれぞれ流量500 s c c mで供給して、サイクリックボルタモグラム（以降、CVと呼ぶ）を測定し、カソード電極触媒の電気化学表面積を算出する。

【0144】

< 高電圧保持試験 >

様々な運転条件、あるいは繰り返される燃料電池の起動停止において起こりうる、カソードが高電位にさらされる状態でのカソード電極触媒の耐久性を評価するために、高電圧（1.5 V）保持試験を行う。燃料電池の単セルを80 に温度調節し、アノード側に水素（露点80）、カソード側に窒素（露点80）をそれぞれ500 s c c mで供給し、ポテンシオスタットを接続して、電圧を1.5 Vにして30分保持する。その後、セル温度を73 に下げてCVを測定する。さらに、アノード側の水素ガスを、露点72、流量400 s c c mに設定し、カソード側を空気（露点70、流量900 s c c m）に切り替えて、0.85 V ~ 0.25 Vの間で電圧走査運転を行う。

30

【0145】

上述のコンディショニング手順を例1 ~ 5及び比較例1 ~ 4の固体高分子燃料電池の単セルに行った。その後、初期特性の評価及び高電圧保持試験を行った結果を、表1及び図7a ~ 図7eに示す。表1には、例1 ~ 5及び比較例1 ~ 4について測定できた電極触媒層中の触媒粒子の体積パーセント及び質量パーセント、並びに電極触媒層中の白金量（mg / c m²）が示されており、高電圧保持試験による電気化学表面積の相対変化（試験前を100%とする）も示されている。

40

【0146】

図7aは、電極触媒層中の触媒粒子の体積パーセントを様々に変化させたときの初期のI - V特性を示すプロットである。比較例1（50.6体積%）を除き、いずれも良好な発電特性が得られており、例1及び2で特に優れた発電特性が得られた。また、図7bは

50

、例2（1回適用）と例3（2回適用）を比較するI-V特性のプロットであり、例3の方が低電流密度領域での電圧が高い（拡大部分参照）ことから、単位面積当たりの触媒粒子量（白金量）を増加することによって、低電流密度領域で高出力を得ることが分かる。なお、比較例2は触媒粒子の体積パーセントが高すぎて十分なイオン伝導性ポリマーが電極触媒層中に存在しなかったため、電極触媒層が滑落して形成できなかった。

【0147】

図7c、7d及び7eは、それぞれ例1、比較例3及び比較例4について、高電圧保持試験を行った場合のI-V特性の変化を示すプロットである。図7cから明らかなように、合計で90分、すなわち累積3回の高電圧保持試験を行った場合であっても、例1の単セルは電流密度（A/cm²）-電圧（V）曲線にほとんど変化が見られなかった。また、表1から分かるように、例1の電気化学表面積もほとんど変化していない。一方、比較例3及び4（図7d及び7e）では、電流密度（A/cm²）-電圧（V）曲線における性能劣化が観察され、表1から電気化学表面積も顕著に減少していることが分かる。

【0148】

【表1】

表1 カソード電極触媒層中の触媒粒子濃度、電極触媒層中の白金量、及び電気化学表面積の相対変化

	触媒粒子濃度 (体積%)	触媒粒子濃度 (質量%)	白金量 (mg/cm ²) ¹⁾	1.5V保持試験による電気化学表面積 ²⁾ の相対変化 (%、試験前を100%とする)		
				30分	60分	90分
例1	62.4	91.3	0.79	94	93	97
例2	72.4	94.3	0.65	-	-	101 ³⁾
例3	72.4	94.3	0.91	-	-	96 ³⁾
例4	81.8	96.6	0.81	-	-	98 ³⁾
例5	59.6	90.3	0.75	-	-	97 ³⁾
比較例1	50.6	86.6	0.75	-	-	-
比較例2	94.4	99.0	-	-	-	-
比較例3	95.7	65.9	0.40	8	-	-
比較例4	-	69.3	0.55	44	28	-

- 1) 比較例2では電極触媒層の滑落があったため、白金量が測定できなかった。
- 2) 電気化学的 surface area の測定誤差：±3.1%
- 3) 実施例2～5については、30分、60分経過時点での測定を省略したため、90分後のデータのみを示す。

【図面の簡単な説明】

【0149】

【図1】本発明の一実施態様において、ウイスキー状の非導電性担体を触媒材料で被覆して形成した触媒粒子の走査型電子顕微鏡写真である。

【図2】本発明の一実施態様における、電極触媒層が表面に設けられたガス拡散層（GDL）の横断面図である。

【図3】本発明の別の実施態様における、電極触媒層が対向する2つの表面に設けられた、高分子電解質膜（PEM）の横断面図である。

【図4】本発明の一実施態様のインク組成物を用いて作製した、電極触媒層の断面の走査型電子顕微鏡写真である。

【図5】膜電極接合体（MEA）の分解断面図である。

【図6】本発明の一実施態様の電極触媒層を組み込んだMEAである。

【図7 a】例1～2、4～5及び比較例1の燃料電池のI-V特性のプロットである。

【図7 b】例2及び例3の燃料電池のI-V特性のプロットである。

【図7 c】高電圧保持試験を行ったときの、例1の燃料電池のI-V特性のプロットである。

【図7 d】高電圧保持試験を行ったときの、比較例3の燃料電池のI-V特性のプロットである。

【図7 e】高電圧保持試験を行ったときの、比較例4の燃料電池のI-V特性のプロットである。

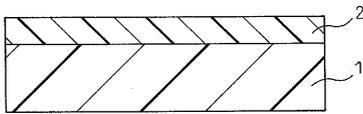
【符号の説明】

【0150】

- 1 カソードガス拡散層
- 1' アノードガス拡散層
- 2 カソード電極触媒層
- 3 アノード電極触媒層
- 4 高分子電解質膜 (PEM)

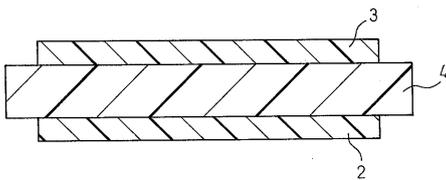
【図2】

図2



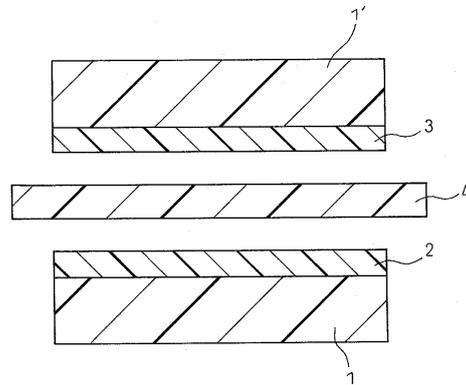
【図3】

図3



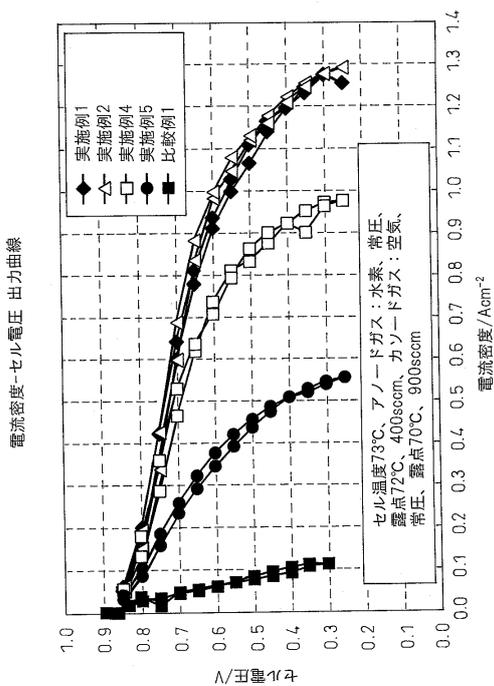
【図5】

図5



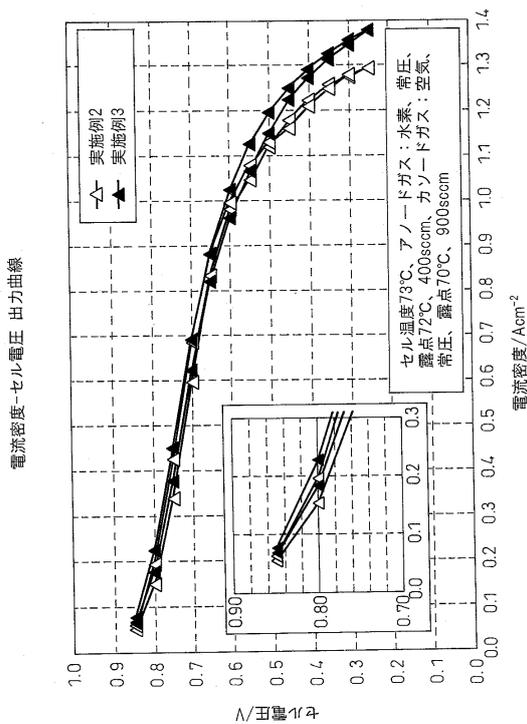
【図7a】

図7a



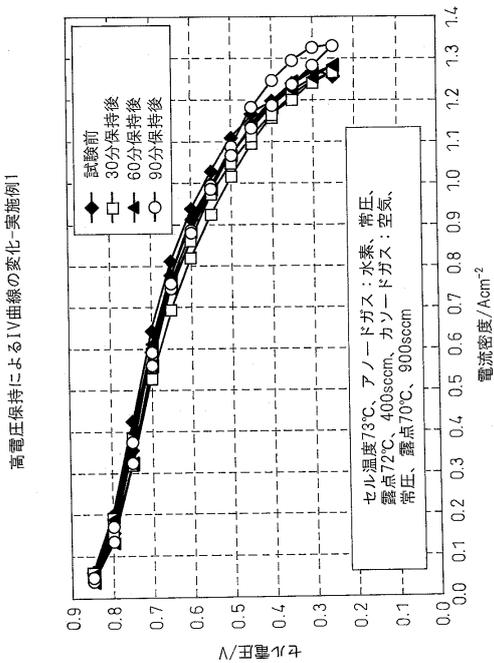
【図7b】

図7b



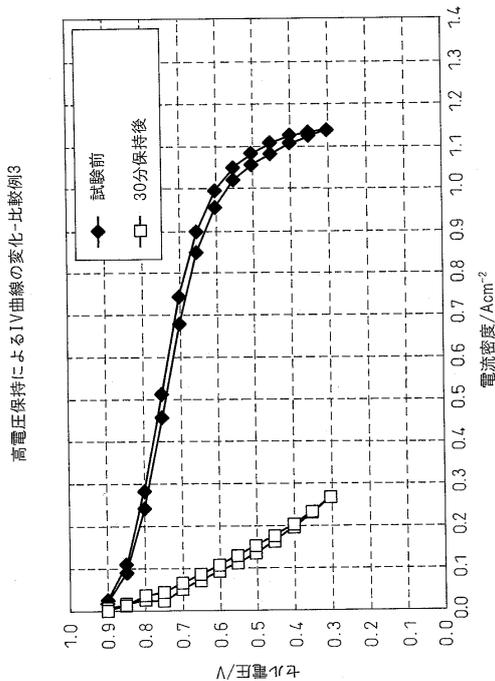
【図7c】

図7c



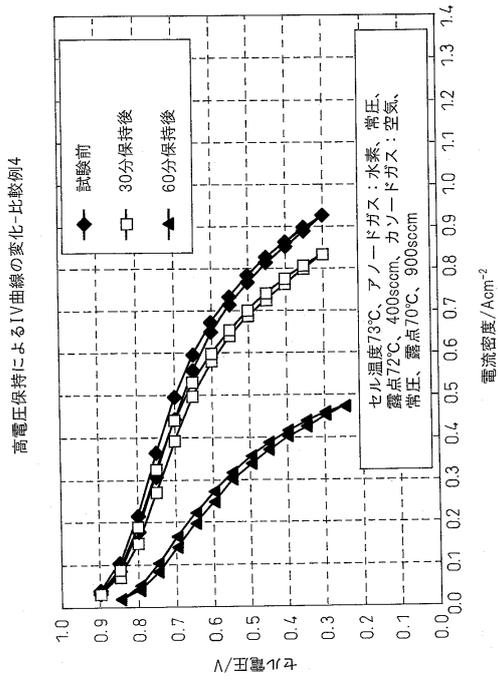
【図7d】

図7d



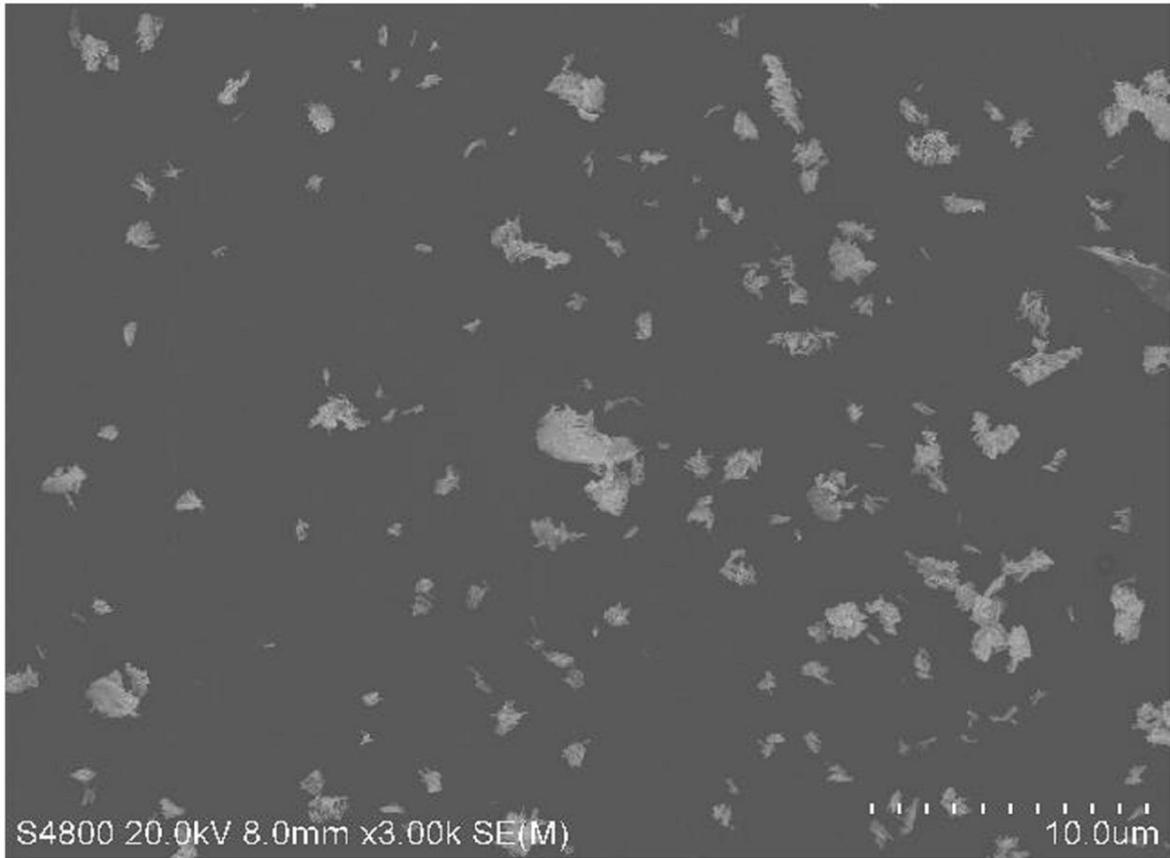
【 図 7 e 】

図7e



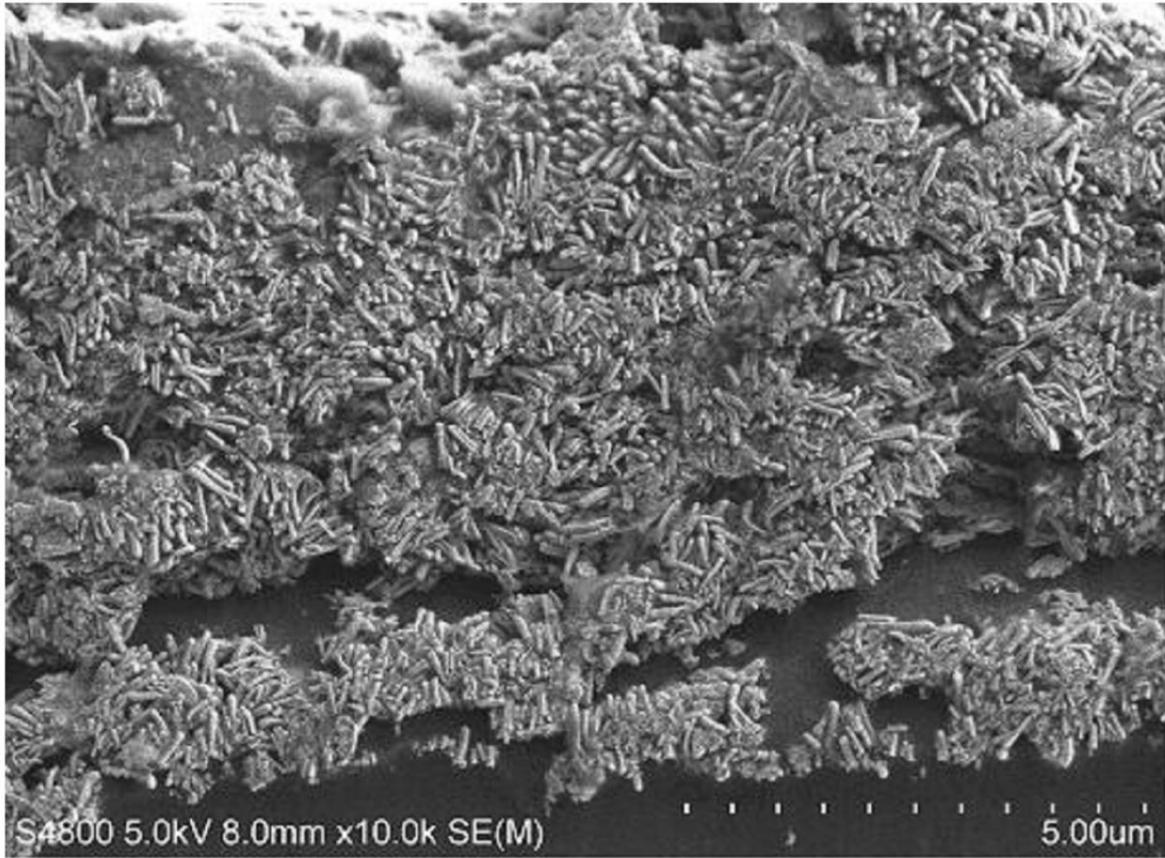
【図 1】

図 1



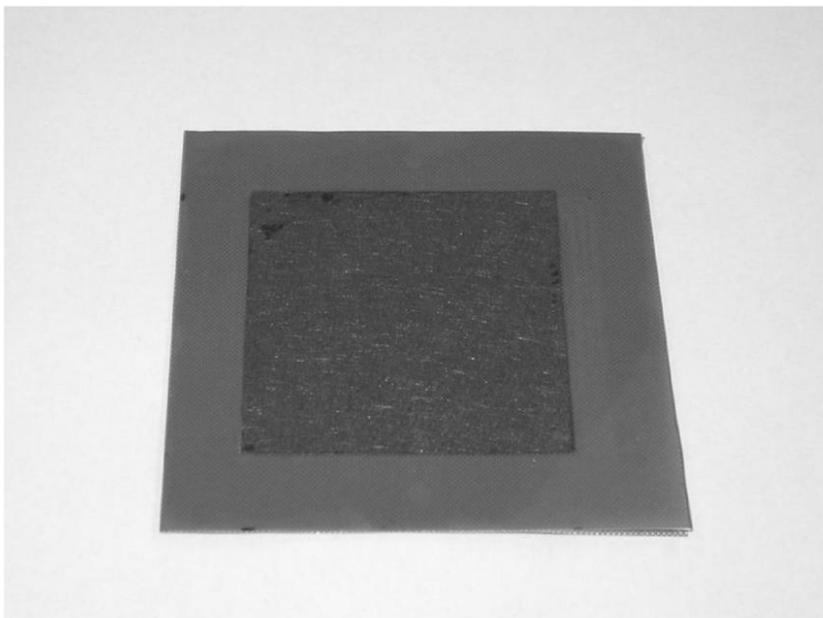
【 図 4 】

図 4



【 図 6 】

図 6



フロントページの続き

(74)代理人 100093665

弁理士 蛭谷 厚志

(74)代理人 100146466

弁理士 高橋 正俊

(72)発明者 野田 一樹

神奈川県相模原市南橋本3丁目8-8 住友スリーエム株式会社内

審査官 高木 康晴

- (56)参考文献 特開2003-123769(JP,A)
特開2003-151564(JP,A)
特開2003-109602(JP,A)
特開2006-066209(JP,A)
特開2002-246033(JP,A)
特開平07-090111(JP,A)
特開2007-005136(JP,A)
国際公開第2009/001560(WO,A1)
特表2008-523565(JP,A)
特表2009-524567(JP,A)
特開昭63-107548(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 4/86-4/98