

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3888233号

(P3888233)

(45) 発行日 平成19年2月28日(2007.2.28)

(24) 登録日 平成18年12月8日(2006.12.8)

(51) Int. Cl.

F I

HO 1 M 4/88 (2006.01)

HO 1 M 4/88 K

HO 1 M 8/10 (2006.01)

HO 1 M 4/88 Z

HO 1 M 8/10

請求項の数 19 (全 25 頁)

(21) 出願番号	特願2002-165826 (P2002-165826)	(73) 特許権者	000003207
(22) 出願日	平成14年6月6日(2002.6.6)		トヨタ自動車株式会社
(65) 公開番号	特開2003-163011 (P2003-163011A)		愛知県豊田市トヨタ町1番地
(43) 公開日	平成15年6月6日(2003.6.6)	(74) 代理人	100083091
審査請求日	平成17年4月18日(2005.4.18)		弁理士 田淵 経雄
(31) 優先権主張番号	特願2001-281382 (P2001-281382)	(72) 発明者	加治 敬史
(32) 優先日	平成13年9月17日(2001.9.17)		愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	村手 政志
			愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内
		審査官	原 賢一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燃料電池電極の製造方法と製造装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

粉末状の電極材料を所定パターンでドラム上に塗布し、  
前記ドラム上の電極材料を転写を1回以上行って目標の膜に転写し、  
転写された電極材料を前記膜に定着させる、  
燃料電池電極の製造方法であって、  
前記ドラムとは別の、表面の少なくとも一部がメッシュで形成されたスクリーンドラムと、  
該スクリーンドラム内に配置されたスキージとを設けておき、  
前記電極材料をドラム上に塗布する際に、  
前記スクリーンドラムに入れた前記電極材料を、スキージによって押さえつけることにより、  
前記スクリーンドラムのメッシュ部位を通過させて前記ドラム上に塗布する、燃料電池電極の製造方法。

10

【請求項2】

表面の少なくとも一部がメッシュで形成されたスクリーンドラムに入れた粉末状の電極材料を、  
前記スクリーンドラム内に配置されたスキージによって押さえつけることにより、  
前記スクリーンドラムのメッシュ部位を通過させて目標とする膜上へ所定パターンで直接塗布し、  
塗布された電極材料を前記膜に定着させる、  
燃料電池電極の製造方法。

【請求項3】

20

前記転写された電極材料の前記膜への前記定着が、所定の圧力と所定の熱をもって行われる請求項 1 または請求項 2 記載の燃料電池電極の製造方法。

【請求項 4】

前記電極材料の前記膜上への塗布を複数回実行し、電極の構成を厚さ方向に変化させる請求項 1 または請求項 2 記載の燃料電池電極の製造方法。

【請求項 5】

前記電極材料のドラムへの塗布、前記ドラムから目標の膜への電極材料の転写、前記転写電極材料の膜への定着、が不活性ガス雰囲気内で行われる請求項 1 または請求項 2 記載の燃料電池電極の製造方法。

【請求項 6】

前記転写された Pt を担持させたカーボン粉末からなる粉末状の電極材料を前記膜に定着させた後に、  
定着された前記 Pt 担持カーボン粉末の電極材料上に電解質からなり乾燥後に電極材料の一部となる液状バインダーを塗布し、  
塗布した液状バインダーを乾燥させる、  
請求項 1 または請求項 2 記載の燃料電池電極の製造方法。

【請求項 7】

前記 Pt を担持させたカーボン粉末からなる粉末状の電極材料をドラム上に塗布する工程において、前記 Pt 担持カーボン粉末の電極材料に予め電解質からなるバインダーをまぶしておき、あるいは前記 Pt 担持カーボン粉末の電極材料に予め電解質からなる粉体バインダーを混合しておく請求項 1 記載の燃料電池電極の製造方法。

【請求項 8】

前記電極材料が該電極材料粉末を収納する容器内で、振動または流動されている請求項 1 記載の燃料電池電極の製造方法。

【請求項 9】

前記スクリーンドラムに、ドラム全面にメッシュを形成しておき、  
前記電極材料をドラム上に塗布する際に、  
前記ドラムの表面を所定パターンで帯電させ、  
前記スクリーンドラムに入れた前記電極材料を、前記スキージによって押さえつけることにより、前記ドラムの所定パターンの帯電部位に塗布する、  
請求項 1 記載の燃料電池電極の製造方法。

【請求項 10】

前記スクリーンドラムに、所定パターン部位にメッシュを形成しておき、  
前記電極材料をドラム上に塗布する際に、  
前記ドラムの表面全面を帯電させ、  
前記スクリーンドラムに入れた前記電極材料を、前記スキージによって押さえつけることにより、該スクリーンドラムの前記所定パターン部位に形成したメッシュを通して、前記ドラムに塗布する、  
請求項 1 記載の燃料電池電極の製造方法。

【請求項 11】

前記スクリーンドラムに、所定パターン部位にメッシュを形成しておき、前記ドラムは非帯電としておき、  
前記電極材料をドラム上に塗布する際に、  
前記スクリーンドラムに入れた前記電極材料を、前記スキージによって押さえつけかつ静電を印加することにより、該スクリーンドラムの前記所定パターン部位に形成したメッシュを通して、前記ドラムに塗布する、  
請求項 1 記載の燃料電池電極の製造方法。

【請求項 12】

粉末状の電極材料を供給する電極材料供給装置と、  
供給された電極材料が表面に所定パターンで塗布され該塗布された電極材料を目標の膜に

10

20

30

40

50

転写するドラムと、  
 転写された電極材料を前記目標の膜に定着させる定着装置と、  
 を有する燃料電池電極の製造装置であって、  
 前記ドラムとは別の、かつ、前記ドラムに電極材料を塗布するための、表面の少なくとも一部がメッシュで形成されたスクリーンドラムと、  
 該スクリーンドラム内に配置された、前記スクリーンドラム内の電極材料を押さえつけるスキージと、  
 を有する燃料電池電極の製造装置。

【請求項 13】

粉末状の電極材料を供給し該電極材料を目標の膜に直接所定パターンで塗布する電極材料供給・塗布装置と、  
 塗布された電極材料を前記目標の膜に定着させる定着装置と、  
 を有する燃料電池電極の製造装置であって、  
 前記電極材料供給・塗布装置が、表面の少なくとも一部がメッシュで形成されたスクリーンドラムと、  
 該スクリーンドラム内に配置された、前記スクリーンドラム内の電極材料を押さえつけるスキージと、  
 を有する燃料電池電極の製造装置。

【請求項 14】

前記電極材料が、触媒物質を担持したカーボン粉末と電解質粉末を混合したもの、または触媒物質を担持したカーボン粉末の表面に電解質をコーティングしたもの、を主成分とする、粉末状材料である請求項 12 または請求項 13 記載の燃料電池電極の製造装置。

【請求項 15】

前記定着装置より前記膜の送り方向上流側に位置する装置が不活性ガス雰囲気中に配設されている請求項 12 または請求項 13 記載の燃料電池電極の製造装置。

【請求項 16】

前記定着装置より前記膜の送り方向下流に設けられたバインダー供給装置およびその下流に設けられた乾燥部とをさらに有する請求項 12 または請求項 13 記載の燃料電池電極の製造装置。

【請求項 17】

前記スクリーンドラムのドラム全面にメッシュが形成されており、  
 前記ドラムが感光体ドラムから構成されており、  
 さらに、前記感光体ドラムを帯電する帯電ローラと、前記感光体ドラムを所定パターンで帯電させる投光装置とを、有している、請求項 12 記載の燃料電池電極の製造装置。

【請求項 18】

前記スクリーンドラムは所定パターン部位にメッシュが形成されており、  
 さらに、前記ドラムを帯電する帯電ローラを有している、請求項 12 記載の燃料電池電極の製造装置。

【請求項 19】

前記スクリーンドラムは所定パターン部位にメッシュが形成されており、  
 前記ドラムは非帯電ドラムからなり、前記スキージは前記スクリーンドラムに入れた前記電極材料に静電気を印加するスキージからなる、請求項 12 記載の燃料電池電極の製造装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、固体高分子電解質型燃料電池の電極の製造方法と製造装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

固体高分子電解質型燃料電池は、イオン交換膜からなる電解質膜とこの電解質膜の一面

10

20

30

40

50

に配置されたアノードおよび電解質膜の他面に配置されたカソードとからなる膜 - 電極アッセンブリ (MEA: Membrane-Electrode Assembly) と、アノード、カソードに燃料ガス (水素) および酸化ガス (酸素、通常は空気) を供給するための流体流路を形成するセパレータとを複数重ねてセル積層体とし、セル積層体のセル積層方向両端に、ターミナル (電極板)、インシュレータ、エンドプレートを設置し、セル積層体をセル積層方向に締め付け、セル積層体の外側でセル積層方向に伸びる締結部材 (たとえば、テンションプレート) にて固定したスタックからなる。アノード、カソードは触媒層を有する。触媒層とセパレータとの間には拡散層が設けられる。

固体高分子電解質型燃料電池では、アノード側では、水素を水素イオンと電子にする反応が行われ、水素イオンは電解質膜中をカソード側に移動し、カソード側では酸素と水素イオンおよび電子 (隣りのMEAのアノードで生成した電子がセパレータを通してくる、またはセル積層体の一端のセルのアノードで生成した電子が外部回路を通してくる) から水を生成する反応が行われる。

アノード側:  $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$

カソード側:  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- + (1/2)\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

電解質膜には、通常、厚さが10~100 $\mu\text{m}$ 程度のものが用いられる。

触媒層は、それぞれ1~10 $\mu\text{m}$ 程度の厚さで、電解質膜の両面、あるいは拡散層 (カーボンペーパー、カーボクロスからなる) の片面に塗布されている。

電解質膜に電極 (アノード、カソード) 材料を塗布する方法としては、従来、

(i) 印刷、ローラーコート、スプレー等により直接塗布する湿式塗布方法と、

(ii) 予めポリテトラフルオロエチレンシート等に塗布した触媒層を熱転写 (ホットプレス) で電解質膜に付着させシートを除去する方法がある。

(iii) また、特殊な塗布方法として、特開平3-295168号公報は、燃料電池の電極材料を電解質膜全面に静電気により付着させる方法を開示している。

#### 【0003】

##### 【発明が解決しようとする課題】

しかし、従来の直接塗布にはつぎの(i)、(ii)の問題があった。

(i) 直接塗布方法は、湿式塗布で、カーボン粉末に貴金属を付着させた電極材料をイソプロピルアルコール・エタノール・キシレン等の溶剤に溶解または懸濁させて塗布するので、溶剤が電解質膜を変質させたり、膨潤・収縮させて塗布された電極層にクラックを発生させやすい。

また、溶剤との混練条件によってはカーボン粉末の小塊が残ったりしてムラが発生し、塗布部位に均一塗布することが難しい。

また、任意の形状の電極や、所定形状中の各部位において濃度等構成を変えた電極を作ることできない。

(ii) 予めシートに塗布しておいて電解質膜に転写する湿式塗布方法では、転写の工程が必要で、工程が増加し、かつ、複雑になり、コストアップを招く。また、任意の形状の電極や、所定形状中の各部位において濃度等構成を変えた電極を作ることできない。

(iii) また、特開平3-295168号公報の方法は、乾式塗布のため、従来の湿式塗布における溶剤の電解質膜の攻撃、膨潤・収縮による電極のクラック発生などの問題は除去できるが、任意の形状の電極や、所定形状中の各部位における濃度や、電極厚さ方向に組成を変えた電極を作ることできないという問題がある。

本発明の目的は、乾式で電極を作ることができ、かつ、任意の形状の電極や、所定形状中の各部位において濃度等を変えた電極を作ることができる、燃料電池電極の製造方法と製造装置を提供することにある。

本発明のもう一つの目的は、上記の目的に加え、さらに電極厚さ方向にも組成を変えた電極を作ることができる燃料電池電極の製造方法と製造装置を提供することにある。

#### 【0004】

##### 【課題を解決するための手段】

上記目的を達成する本発明はつぎの通りである。

10

20

30

40

50

(方法1) 粉末状の電極材料を所定パターンでドラム上に塗布し、  
前記ドラム上の電極材料を転写を1回以上行って目標の膜に転写し、  
転写された電極材料を前記膜に定着させる、  
燃料電池電極の製造方法であって、  
前記ドラムとは別の、表面の少なくとも一部がメッシュで形成されたスクリーンドラムと、  
該スクリーンドラム内に配置されたスキージとを設けておき、  
前記電極材料をドラム上に塗布する際に、  
前記スクリーンドラムに入れた前記電極材料を、スキージによって押さえつけることにより、  
前記スクリーンドラムのメッシュ部位を通過させて前記ドラム上に塗布する、燃料電池電極の製造方法。

10

ドラムへの電極材料の塗布には、静電方式と、スクリーン+スキージ方式があるが、本発明の、  
ドラムへの電極材料の塗布は、スクリーン+スキージ方式である。

(方法2) 表面の少なくとも一部がメッシュで形成されたスクリーンドラムに入れた粉末状の電極材料を、  
前記スクリーンドラム内に静止・配置されたスキージによって押さえつけることにより、  
前記スクリーンドラムのメッシュ部位を通過させて目標とする膜上へ直接所定パターンで塗布し、  
塗布された電極材料を前記膜に定着させる、  
燃料電池電極の製造方法。

膜への電極材料の直接塗布は、スクリーン+スキージ方式である。

(方法3) 前記電極材料の前記膜上への塗布を複数回実行し、電極の構成を厚さ方向に変化させる(方法1)または(方法2)の燃料電池電極の製造方法。

20

(装置1) 粉末状の電極材料を供給する電極材料供給装置と、  
供給された電極材料が表面に所定パターンで塗布され該塗布された電極材料を目標の膜に転写するドラムと、

転写された電極材料を前記目標の膜に定着させる定着装置と、

を有する燃料電池電極の製造装置であって、

前記ドラムとは別の、かつ、前記ドラムに電極材料を塗布するための、表面の少なくとも一部がメッシュで形成されたスクリーンドラムと、  
該スクリーンドラム内に配置された、前記スクリーンドラム内の電極材料を押さえつけるスキージと、

30

を有する燃料電池電極の製造装置。

ドラムへの電極材料の塗布には、静電複写方式と、スクリーン+スキージ方式があるが、  
本発明の、ドラムへの電極材料の塗布は、スクリーン+スキージ方式である。

(装置2) 粉末状の電極材料を供給し該電極材料を目標の膜に直接所定パターンで塗布する電極材料供給・塗布装置と、

塗布された電極材料を前記目標の膜に定着させる定着装置と、

を有する燃料電池電極の製造装置であって、

前記電極材料供給・塗布装置が、表面の少なくとも一部がメッシュで形成されたスクリーンドラムと、  
該スクリーンドラム内に配置された、前記スクリーンドラム内の電極材料を押さえつけるスキージと、

40

を有する燃料電池電極の製造装置。

膜への電極材料の直接塗布は、スクリーン+スキージ方式である。

【0005】

上記本発明の(方法1)~(方法3)の燃料電池電極の製造方法および(装置1)、(装置2)の燃料電池電極の製造装置では、ドラムまたは膜に所定パターンで電極材料を塗布するので(上記方法では、ドラムからいったん中間媒体膜に転写し中間媒体膜から膜に転写する場合を含む)、所定パターンをコントロールすることにより、任意形状の電極や、所定形状中の各部位において濃度等を変えた電極を作ることができる。また、粉末状の電極材料の、ドラムまたは膜への塗布であるため、乾式法であり、従来の湿式塗布におけ

50

る溶剤の電解質膜の攻撃、膨潤・収縮による電極のクラック発生などの問題が除去される。

上記本発明の（方法 3）の燃料電池電極の製造方法では、電極材料粉末の膜上への塗布を複数回実行し、電極構成を厚さ方向に変えるので、三次元的に膜構造を変えることができる。

#### 【 0 0 0 6 】

##### 【 発明の実施の形態 】

以下に、本発明の燃料電池電極の製造方法および燃料電池電極の製造装置を図 1 ~ 図 2 4 を参照して、説明する。

図中、図 1、図 2 は燃料電池を示し、本発明の何れの実施例にも適用される。

10

図 3 ~ 図 1 7 は静電複写方式を示している。図 3 ~ 図 9 はそれぞれ参考例 1 ~ 7 を示し、図 1 0、図 1 1 は参考例 8 を示し、図 1 2 ~ 図 1 7 は参考例 9 ~ 1 4 を示す。

図 1 8 ~ 図 2 1 はスクリーン + スキージ方式を示している。図 1 8 ~ 図 2 1 は本発明の実施例 1 ~ 実施例 4 を示している。

図 2 3、図 2 4 は本発明に適用される粉末状電極材料を示す。

本発明の複数の実施例と参考例とに共通するまたは類似する構成要素には、本発明の複数の実施例と参考例とにわたって同じ符号を付してある。

#### 【 0 0 0 7 】

まず、本発明の複数の実施例と参考例とに共通する構成要素の構成、作用を、図 1、図 2、図 3（静電複写式）、図 1 8（スクリーン + スキージ方式）、図 2 1（スクリーン + スキージ方式で、かつ膜に直接塗布）、図 2 2、図 2 3 を参照して、説明する。

20

本発明の燃料電池電極の製造方法および製造装置によって製造された電極を有する燃料電池は、固体高分子電解質型燃料電池 1 0 である。本発明の燃料電池 1 0 は、たとえば燃料電池自動車に搭載される。ただし、自動車以外に用いられてもよい。

#### 【 0 0 0 8 】

固体高分子電解質型燃料電池 1 0 は、図 1、図 2 に示すように、イオン交換膜からなる電解質膜 1 1 とこの電解質膜 1 1 の一面に配置されたアノード 1 4 および電解質膜 1 1 の他面に配置されたカソード 1 7 とからなる膜 - 電極アッセンブリ（MEA：Membrane-Electrode Assembly）と、アノード、カソードに燃料ガス（水素）および酸化ガス（酸素、通常は空気）を供給するための燃料ガス流路 2 7、酸化ガス流路 2 8 を形成するセパレータ 1 8 とを複数重ねてセル 1 9 の積層体とし、セル積層体のセル積層方向両端に、ターミナル 2 0（電極板）、インシュレータ 2 1、エンドプレート 2 2 を配置し、セル積層体をセル積層方向に締め付け、セル積層体の外側でセル積層方向に延びる締結部材（テンションプレート 2 4）、ボルト 2 5 にて固定したスタック 2 3 からなる。アノード 1 4、カソード 1 7 は触媒層 1 2、1 5 を有する。触媒層 1 2、1 5 とセパレータ 1 8 との間には拡散層 1 3、1 6 が設けられる。セパレータ 1 8 には、セルを冷却するための冷媒（通常、冷却水）が流れる冷媒流路 2 6 も形成されている。

30

#### 【 0 0 0 9 】

触媒層 1 2、1 5 からなる電極 1 4、1 8 は、電解質膜 1 1 の両面に塗布形成されるか、あるいは拡散層 1 3、1 6 の片面に塗布形成される。電極材料は、カーボン粉末に触媒貴金属（たとえば、Pt）を担持させたものと、電解質とを含む。電極材料は、導電性を有するが、非磁性である。そして、非磁性である点において、コピー機のトナーと異なる。

40

#### 【 0 0 1 0 】

本発明の燃料電池電極の製造装置 1 は、図 3 と図 8 に示すように、粉末状の電極材料 1 2 P（1 5 P）を供給する電極材料供給装置 3 3、3 4（4 1、4 2）と、供給された電極材料 1 2 P（1 5 P）が表面に所定パターンで塗布され該塗布された電極材料 1 2 P（1 5 P）を目標の膜 1 1（1 3、1 6）に転写するドラム 3 0 と、転写された電極材料 1 2 P（1 5 P）を目標の膜 1 1（1 3、1 6）に定着させる定着装置 3 5 と、を有する。ドラム 3 0 上への電極材料 1 2 P（1 5 P）の塗布は、静電塗布の場合と非静電塗布の場合

50

合を含む。

あるいは、本発明の燃料電池電極の製造装置 1 は、図 2 1 に示すように、粉末状の電極材料 1 2 P ( 1 5 P ) を供給し電極材料 1 2 P ( 1 5 P ) を目標の膜 1 1 ( 1 3、1 6 ) に直接所定パターンで塗布する電極材料供給・塗布装置 4 1、4 2 と、塗布された電極材料 1 2 P ( 1 5 P ) を目標の膜 1 1 ( 1 3、1 6 ) に定着させる定着装置 3 5 と、を有するものから構成されてもよい。ここで、直接塗布とは、図 3 のようなドラム 3 0 を介して塗布するものでないということである。

【 0 0 1 1 】

ドラム 3 0 を介して塗布する場合の、燃料電池電極の製造装置 1 は、図 3 ~ 図 1 7 に示すような静電複写方式の塗布装置を含むか、または図 1 8 ~ 図 2 0 に示すようなスクリーン+スキージ方式の塗布装置を含む。

10

【 0 0 1 2 】

静電複写方式の場合は、燃料電池電極の製造装置 1 は、図 3 に示すように、電極材料粉末 1 2 P、1 5 P を収容している容器 3 3 から電極材料粉末 1 2 P ( 1 5 P ) をドラム 3 0 表面に供給する材料供給ローラー 3 4 と、ドラム 3 0 を構成する感光体ドラムと、ドラム 3 0 位置より膜 1 1 ( 1 3、1 6 ) の送り方向下流に設けられた、定着装置 3 5 を構成する定着ローラーと、感光体ドラム 3 0 表面を帯電させる帯電ローラー 3 1 と、感光体ドラム 3 0 に投光し(光はたとえばレーザー光)所定パターン(この所定パターン部位に電極層が形成される)以外の部分を除電する投光装置 3 2 (レーザー光が投光された部位が除電される)と、感光体ドラム 3 0 との間に目標の膜 1 1 ( 1 3、1 6 ) を通し膜 1 1 ( 1 3、1 6 ) を感光体ドラム 3 0 に圧接するもう一つのドラム 3 0 B またはローラーと、を有する。容器 3 3 および材料供給ローラー 3 4 は、電極材料供給装置を構成している。

20

【 0 0 1 3 】

スクリーン+スキージ方式の場合は、燃料電池電極の製造装置 1 は、図 1 8 に示すように、ドラム 3 0 とは別の、表面の少なくとも一部(全部である場合と一部である場合を含む)がメッシュで形成されたスクリーンドラム 4 1 と、スクリーンドラム 4 1 内に静止・配置された、スクリーンドラム 4 1 内の電極材料 1 2 P ( 1 5 P ) を押さえつけるスキージ 4 2 と、を有する。スクリーンドラム 4 1 のメッシュの目は、電極材料粉末 1 2 P ( 1 5 P ) の粒子の大きさに合わせてあり、粒子がスキージ 4 2 で押された時にメッシュを通して粒子を通過させる。

30

【 0 0 1 4 】

静電複写方式の場合も、スクリーン+スキージ方式の場合も、目標の膜は燃料電池の電解質膜 1 1 または拡散層 1 3、1 6 のシートである。

また、静電複写方式の場合も、スクリーン+スキージ方式の場合も、電極材料 1 2 P ( 1 5 P ) は、触媒物質(たとえば、Pt)を担持したカーボン粉末 4 5 と電解質粉末 4 6 を混合したもの(図 2 3)、または触媒物質を担持したカーボン粉末 4 5 の表面に電解質 4 6 をコーティングしたもの(図 2 4)、を主成分とする、粉末状材料である。また、スクリーン+スキージ方式の場合、電極材料 1 2 P ( 1 5 P ) はゾル状(鉛状)であってもよい。

また、静電複写方式の場合も、スクリーン+スキージ方式の場合も、転写された電極材料 1 2 P ( 1 5 P ) を膜 1 1 ( 1 3、1 6 ) に定着する装置は、互いに圧接された加熱された一对のドラム 3 5 からなる。一对のドラム 3 5 の間に膜 1 1 ( 1 3、1 6 ) が通過されて、電極材料 1 2 P ( 1 5 P ) が膜 1 1 ( 1 3、1 6 ) に定着される。

40

【 0 0 1 5 】

静電複写方式の場合も、スクリーン+スキージ方式の場合も、定着装置 3 5 および定着装置 3 5 より膜の送り方向上流側に位置する装置は、不活性ガス雰囲気 3 6 中に配設されている。静電複写方式の場合は、感光体ドラム 3 0、帯電ローラー 3 1、材料供給ローラー 3 4、感光体ドラム 3 0 に圧接するもう一つのドラム 3 0 A またはローラー 3 0 B を備えた電極材料転写部と、定着ローラー 3 5 を備えた定着部とは、不活性ガス雰囲気 3 6 中に配設されている。スクリーン+スキージ方式の場合、スクリーンドラム 4 1 およびス

50

キージ４２を備えた電極材料塗布部と、ドラム３０からなる転写部と、定着ローラー３５を備えた定着部とは、不活性ガス雰囲気３６中に配設されている。

不活性ガスは、たとえば窒素である。不活性ガス雰囲気３６中に配設するのは、加熱雰囲気（たとえば、定着ローラー３５を加熱する場合は５０～１５０に加熱する）で塗布が行われるので、カーボン粉末の発火のおそれを皆無にして、万全の安全性を期するためである。

#### 【００１６】

静電複写方式の場合も、スクリーン＋スキージ方式の場合も、本発明の燃料電池電極の製造装置１は、電極材料粉末１２Ｐ、１５Ｐがバインダーをまぶせられたり、バインダー粒子を混合されていてもよい。あるいは、電極材料粉末１２Ｐ、１５Ｐがバインダーをまぶせられたり、バインダー粒子を混合されていない場合には、定着ローラー３５より膜１１の送り方向下流に設けられたバインダー供給装置３７およびその下流に設けられた乾燥部４０とをさらに有してもよい。バインダー供給装置３７はバインダー塗布部を構成する。電極材料粉末１２Ｐ、１５Ｐがバインダーをまぶせられたりバインダー粒子を混合されている場合は、バインダー供給装置３７および乾燥部４０を設けなくてもよい。乾燥部４０は常温～１５０までの温度を有し、バインダーを乾燥させる。

#### 【００１７】

本発明の燃料電池電極の製造方法は、図３と図１８に示すように、粉末状の電極材料１２Ｐ（１５Ｐ）を所定パターンでドラム３０上に塗布し、ドラム３０上の電極材料１２Ｐ（１５Ｐ）を転写を１回以上行って（「１回以上行う」には、ドラム３０からいったん中間媒体膜に転写し該中間媒体膜から目標の膜に転写する場合を含む。）目標の膜１１（１３、１６）に転写し、転写された電極材料１２Ｐ（１５Ｐ）を膜１１（１３、１６）に定着させる、工程を有する。ドラム３０上への電極材料１２Ｐ（１５Ｐ）の塗布は、静電塗布の場合と非静電塗布の場合を含む。

あるいは、本発明の燃料電池電極の製造方法は、図２１に示すように、表面の少なくとも一部がメッシュで形成されたスクリーンドラム４１に入れた粉末状の電極材料１２Ｐ（１５Ｐ）を、前記スクリーンドラム内に静止・配置されたスキージ４２によって押さえつけることにより、スクリーンドラム４１のメッシュ部位を通過させて目標の膜１１（１３、１６）上へ所定パターンで直接塗布し、塗布された電極材料１２Ｐ（１５Ｐ）を膜１１（１３、１６）に定着させる、工程を有する。ここで、直接塗布とは、図３のようなドラム３０を介して塗布するものでないということである。

#### 【００１８】

ドラム３０を介して塗布する場合の、燃料電池電極の製造方法は、図３～図１７に示すような静電複写方式の塗布方法を含むか、または図１８～図２１に示すようなスクリーン＋スキージ方式の塗布方法を含む。

#### 【００１９】

静電複写方式の場合は、燃料電池電極の製造方法は、図３に示すように、電極材料１２Ｐ（１５Ｐ）をドラム３０上に塗布する際に、ドラム３０の表面を所定パターンで帯電させ、電極材料１２Ｐ（１５Ｐ）をドラム３０に供給してドラムの帯電部位に静電気にて吸着させる工程を含む。

さらに詳しくは、静電複写方式の場合、燃料電池電極の製造方法は、図３に示すように、ドラム３０を感光体ドラムから構成し、感光体ドラム３０に接触する帯電ローラ３１を設け、感光体ドラム３０の表面に投光する投光装置３２を設けておき、ドラム３０の表面を所定パターンで帯電させる際に、帯電ローラ３１を感光体ドラム３０に接触させて感光体ドラム表面全面を帯電させ、感光体ドラム表面に投光装置３２から所定パターン以外の部分に投光して所定パターン以外の部分を除電し、所定パターン部位を帯電させたままとする、工程を含む。

そして、所定パターン部位に電極材料粉末１２Ｐ、１５Ｐを静電気にて保持させる。コピー機の場合は磁力で粉末をドラム上に保持させるが、本発明では静電気で感光体ドラム３０上に電極材料粉末１２Ｐ、１５Ｐを保持させる。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 2 0 】

スクリーン+スキージ方式の場合は、燃料電池電極の製造方法は、図 1 8 に示すように、ドラム 3 0 とは別の、表面の少なくとも一部がメッシュで形成されたスクリーンドラムと 4 1 と、スクリーンドラム 4 1 内に静止・配置されたスキージ 4 2 とを設けておき、電極材料 1 2 P ( 1 5 P ) をドラム 3 0 上に塗布する際に、スクリーンドラム 4 1 に入れた電極材料 1 2 P ( 1 5 P ) を、スキージ 4 2 によって押さえつけることにより、スクリーンドラム 4 1 のメッシュ部位を通過させてドラム 3 0 上に塗布する工程を含む。スクリーンドラム 4 1 のメッシュの目は、電極材料粉末 1 2 P ( 1 5 P ) の粒子の大きさに合わせてあり、粒子がスキージ 4 2 で押された時にメッシュを通して粒子を通過させる。塗布は、静電塗布および非静電塗布を含む。

10

## 【 0 0 2 1 】

装置で説明したと同様、方法においても、静電複写方式の場合も、スクリーン+スキージ方式の場合も、目標の膜は燃料電池の電解質膜 1 1 または拡散層 1 3、1 6 のシートである。

## 【 0 0 2 2 】

また、静電複写方式の場合も、スクリーン+スキージ方式の場合も、電極材料 1 2 P ( 1 5 P ) は、触媒物質(たとえば、Pt)を担持したカーボン粉末 4 5 と電解質粉末 4 6 を混合したもの(図 2 3)、または触媒物質を担持したカーボン粉末 4 5 の表面に電解質 4 6 をコーティングしたもの(図 2 4)、を主成分とする、粉末状材料である。

静電複写方式の場合、電極材料粉末 1 2 P ( 1 5 P ) は分級されて粉末サイズを揃えられており、電極材料粉末を収納する容器 3 3 内で、振動または流動されて固まらないようにされている。振動の場合は、超音波または高周波電流をかけられて振動され、流動の場合は下から気体を送りこんで流動される。

20

スクリーン+スキージ方式の場合は、電極材料 1 2 P ( 1 5 P ) はゾル状(飴状)であってもよい。

## 【 0 0 2 3 】

また、静電複写方式の場合も、スクリーン+スキージ方式の場合も、互いに圧接された加熱された対をなすドラム 3 5 の間に膜 1 1 ( 1 3、1 6 ) を通過させて、転写された電極材料 1 2 P ( 1 5 P ) が膜 1 1 ( 1 3、1 6 ) に定着される。圧力は 4 M P a 以上で、コピー機の場合の圧力の約 1 0 倍であり、温度は 5 0 ~ 1 5 0 が望ましい。1 5 0 以上では膜 1 1 が温度でダメージを受け、5 0 以下では加熱の効果が少ないからである。8 0 ~ 1 2 0 程度が好ましい。

30

## 【 0 0 2 4 】

静電複写方式の場合は、電極材料 1 2 P ( 1 5 P ) のドラム 3 0 への静電塗布、膜 1 1 ( 1 3、1 6 ) への転写、定着は不活性ガス雰囲気 3 6 中で行われる。スクリーン+スキージ方式の場合は、電極材料 1 2 P ( 1 5 P ) のスクリーンドラム 4 1 およびスキージ 4 2 によるドラム 3 0 または膜 1 1 ( 1 3、1 6 ) への塗布、および定着ローラー 3 5 による定着は、不活性ガス雰囲気 3 6 中で行われる。

不活性ガスは、たとえば窒素である。不活性ガス雰囲気 3 6 中に配設するのは、加熱雰囲気(たとえば、定着ローラー 3 5 を加熱する場合は 5 0 ~ 1 5 0 に加熱する)で塗布が行われるので、カーボン粉末の発火のおそれを皆無にして、万全の安全性を期するためである。

40

## 【 0 0 2 5 】

また、静電複写方式の場合も、スクリーン+スキージ方式の場合も、転写された所定パターンの電極材料粉末 1 2 P ( 1 5 P ) を膜 1 1 ( 1 3、1 6 ) に定着ローラー 3 5 にて定着させる工程の後に、定着された電極材料粉末上に液状バインダー 3 8 を塗布する工程と、塗布した液状バインダーを乾燥させる工程を、設けてもよい。液状バインダー 3 8 はローラー 3 9 塗布してもよいし、スプレー塗布してもよい。これらの工程を設けるのは、電極材料粉末 1 2 P ( 1 5 P ) の膜 1 1 ( 1 3、1 6 ) への定着をより完全にするためである。

50

ただし、電極材料粉末 1 2 P ( 1 5 P ) を感光体ドラム 3 0 上に所定パターンをもって塗布する工程において、電極材料粉末 1 2 P ( 1 5 P ) に予めバインダーをまぶしておき、あるいは電極材料粉末 1 2 P ( 1 5 P ) に予め粉体バインダーを混合しておく場合は、定着工程で電極材料粉末 1 2 P ( 1 5 P ) が膜 1 1 ( 1 3、1 6 ) に十分に定着するので、上記の液状バインダー 3 8 塗布工程とその乾燥工程は設けなくてもよい。

【 0 0 2 6 】

また、静電複写方式の場合も、スクリーン+スキージ方式の場合も、電極材料粉末 1 2 P ( 1 5 P ) の膜 1 1、( 1 3、1 6 ) 上への塗布を複数回実行し、電極構成を厚さ方向に変えてもよい。

【 0 0 2 7 】

つぎに、上記の本発明の複数の実施例と参考例に共通な構成の作用を説明する。本発明の燃料電池電極の製造方法および製造装置では、ドラム 3 0 または膜 1 1、( 1 3、1 6 ) に所定パターンで電極材料を塗布するので、所定パターンをコントロールすることにより、任意形状の電極や、所定形状中の各部位において濃度等を変えた電極を作ることができる。

【 0 0 2 8 】

さらに詳しくは、静電複写方式の場合は、感光体ドラム 3 0 表面全面を帯電させ、レーザ光投光の際、電極材料を塗布しない部分だけにパターン露光してその部分を除電し、静電気を帯電している部分のみに電極材料粉末 1 2 P、1 5 P を付着させ、それを電解質 1 1 または拡散層 1 3、1 6 からなる膜に転写することにより、露光のパターンと該露光パターンの各部位での強弱のコントロールで任意の形状の電極 1 2、1 5 や、所定形状中の各部位において濃度等を変えた電極 1 2、1 5 を作ることができる。

すなわち、パターン露光のため、任意の形状の電極 1 4、1 7 が得られ、かつその形状の中においても、電極濃度(コピーで言えば濃淡)を変えることができる。たとえば、セパレータの溝(ガス流路)に対応する部分は電極材料粉末を高濃度で形成し、セパレータのリブ(ガス流路でない部分)で拡散層を介して圧接される部分は電極材料粉末を低濃度で形成することができ、高価な触媒貴金属の塗布量を低減できる。また、ガスは下流にいく程低濃度になるので、それに合わせて電極材料粉末の塗布濃度を変えることができ、流路に沿って均一な発電とすることにも寄与できる。従来はこのようなセル面内でパターンや濃度を変えることはできないが、本発明ではコピーと同じように変えることが容易にできる。

スクリーン+スキージ方式の場合は、スクリーンドラム 4 1 のメッシュ部のパターンを選択することにより、上記と同様の作用を得ることができる。

【 0 0 2 9 】

また、粉末状の電極材料 1 2 P ( 1 5 P ) を用いた乾式塗布法であるため、従来の湿式塗布における溶剤の電解質膜の攻撃、膨潤・収縮による電極のクラック発生などの問題が除去される。

【 0 0 3 0 】

また、電極材料粉末 1 2 P、1 5 P を電極材料粉末収納容器 3 3 内で、振動または流動(気体を下から供給して粉末を浮動・流動させる)させる場合は、カーボン粉末 1 2 P、1 5 P が固まって小塊を形成することがなく、良質のトナーを供給でき、膜 1 1 (、1 3、1 6 ) 上の塗布パターンが良質かつ鮮明なものとなる。

【 0 0 3 1 】

また、定着ローラー 3 5 による電極材料粉末 1 2 P ( 1 5 P ) の膜 1 1 (、1 3、1 6 ) への定着が所定の圧力と所定の熱をもって行われる。圧力はコピー機の場合の圧力よりは大きい(数倍以上)であり、確実な定着が行われる。温度は、1 5 0 以下(約 5 0 ~ 1 5 0 )で行われるので、膜 1 1 (、1 3、1 6 ) にダメージを与えない。

【 0 0 3 2 】

また、電極材料粉末 1 2 P ( 1 5 P ) のドラム 3 0 への塗布、ドラム 3 0 から膜 1 1 (、1 3、1 6 ) への転写、転写電極材料粉末 1 2 P ( 1 5 P ) の膜 1 1 (、1 3、1 6 )

10

20

30

40

50

への定着、の各工程が不活性ガス雰囲気 36 内で行われるので、カーボン粉体を含む電極材料が加熱雰囲気にあるにかかわらず、燃焼せず、安全である。

【0033】

電極材料粉末収納容器 33 内の電極材料粉末 12P (15P) がバインダーが仮定着のために最低限しかまぶされておらず、あるいはバインダー粒子が仮定着のために最低限しか混合されていない場合、電極材料粉末の膜への定着工程の後に、定着された電極材料粉末上に液状バインダー 38 を塗布し、塗布した液状バインダー 38 を乾燥させる工程を設けることにより、こすっても電極形状がくずれたり、剥がれたりすることを防止できる。

電極材料粉末収納容器 33 内の電極材料粉末 12P (15P) に予めバインダーをまぶしておき、あるいは電極材料粉末 12P (15P) に予め粉体バインダーを混合しておく場合は、定着工程の後にバインダー塗布工程とバインダー乾燥工程を設ける必要がなく、工程が簡素化される。

10

【0034】

また、静電複写方式の場合も、スクリーン+スキージ方式の場合も、電極材料粉末 12P (15P) の膜 11、(13、16) 上への塗布を複数回実行することにより、電極構成を厚さ方向に変えることができ、三次元的に電極構造を変えることができる。

【0035】

つぎに、本発明の各実施例と各参考例に特有な構成、作用を説明する。

参考例 1 (ドラムに塗布後膜に転写、ドラムへの塗布は複写方式)

参考例 1 では、図 3 に示すように、膜 11 の両面に電極材料粉末 12P、15P が塗布され、触媒層 12、15 が形成される。

20

膜 11 (または 13、16) は、上から下へと送られる。

電極材料粉末収納容器 33 内の電極材料粉末 12P、15P はバインダーをまぶされておらず、あるいはバインダー粒子が混合されていないので、定着工程の後にバインダー塗布工程とバインダー乾燥工程が設けられている。

参考例 1 の作用については、バインダー 37 は湿式塗布であり、全面塗布でよく、触媒も含まないので、コスト上、問題ない。

【0036】

参考例 2 (ドラムに塗布後膜に転写、ドラムへの塗布は複写方式)

参考例 2 では、図 4 に示すように、膜 11 (または 13、16) の片面に電極材料粉末 12P (15P) が塗布され、触媒層 12 (15) が形成される。

30

膜 11 (または 13、16) は、水平に送られる。

電極材料粉末収納容器 33 内の電極材料粉末 12P (15P) はバインダーをまぶされておらず、あるいはバインダー粒子が混合されていないので、定着工程の後にバインダー塗布工程とバインダー乾燥工程が設けられている。

参考例 2 の作用については、バインダー 37 はロール 39 による湿式塗布であり、全面塗布でよく、触媒も含まないので、コスト上、問題ない。

【0037】

参考例 3 (ドラムに塗布後膜に転写、ドラムへの塗布は複写方式)

参考例 3 では、図 5 に示すように、膜 11 (または 13、16) の片面に電極材料粉末 12P (15P) が塗布され触媒層 12 (15) が形成される。

40

膜 11 (または 13、16) は、水平に送られる。

電極材料粉末収納容器 33 内の電極材料粉末 12P (15P) はバインダーをまぶされているか、あるいはバインダー粒子が混合されているので、定着工程の後にバインダー塗布工程は設けられていない。バインダー乾燥工程が設けられているが、この工程は除去してもよい。

参考例 3 の作用については、バインダー 37 塗布工程がないので、工程の簡素化がはかれる。

【0038】

参考例 4 (ドラムに塗布後膜に転写、ドラムへの塗布は複写方式)

50

参考例 4 では、図 6 に示すように、膜 1 1 (または 1 3、1 6) の片面に電極材料粉末 1 2 P (1 5 P) が塗布され触媒層 1 2 (1 5) が形成される。

膜 1 1 (または 1 3、1 6) は、水平に送られる。

電極材料粉末収納容器 3 3 内の電極材料粉末 1 2 P (1 5 P) はバインダーが仮定着のために最低限しかまぶされておらず、あるいはバインダー粒子が仮定着のために最低限しか混合されていないので、定着工程の後にバインダー塗布工程とバインダー乾燥工程が設けられている。

参考例 4 の作用については、バインダー 3 7 塗布はスプレーノズル 3 9 A からのスプレーであり、全面塗布でよく、触媒も含まないので、コスト上、問題ない。

【0039】

参考例 5 (ドラムに塗布後膜に転写、ドラムへの塗布は複写方式)

参考例 5 では、図 7 に示すように、膜 1 1 (または 1 3、1 6) の片面に電極材料粉末 1 2 P (1 5 P) が塗布され触媒層 1 2 (1 5) が形成される。

膜 1 1 (または 1 3、1 6) は、上から下に送られる。

電極材料粉末収納容器 3 3 内の電極材料粉末 1 2 P (1 5 P) はバインダーをまぶされているか、あるいはバインダー粒子が混合されているので、定着工程の後にバインダー塗布工程は設けられていない。バインダー乾燥工程が設けられているが、この工程は除去してもよい。

参考例 5 の作用については、バインダー 3 7 塗布工程がないので、工程の簡素化がはかれる。

【0040】

参考例 6 (ドラムに塗布後膜に転写、ドラムへの塗布は複写方式)

参考例 6 では、図 8 に示すように、膜 1 1 (または 1 3、1 6) の片面に電極材料粉末 1 2 P (1 5 P) が塗布され触媒層 1 2 (1 5) が形成される。

膜 1 1 (または 1 3、1 6) は、上から下に送られる。

電極材料粉末収納容器 3 3 内の電極材料粉末 1 2 P (1 5 P) はバインダーが仮定着のために最低限しかまぶされておらず、あるいはバインダー粒子が仮定着のために最低限しか混合されていないので、定着工程の後にバインダー塗布工程とバインダー乾燥工程が設けられている。

参考例 6 の作用については、バインダー 3 7 はロール 3 9 による湿式塗布であり、全面塗布でよく、触媒も含まないので、コスト上、問題ない。

【0041】

参考例 7 (ドラムに塗布後膜に転写、ドラムへの塗布は複写方式)

参考例 7 では、図 9 に示すように、膜 1 1 (または 1 3、1 6) の片面に電極材料粉末 1 2 P (1 5 P) が塗布され触媒層 1 2 (1 5) が形成される。

膜 1 1 (または 1 3、1 6) は、下から上に送られる。

電極材料粉末収納容器 3 3 内の電極材料粉末 1 2 P (1 5 P) はバインダーが仮定着のために最低限しかまぶされておらず、あるいはバインダー粒子が仮定着のために最低限しか混合されていないので、定着工程の後にバインダー塗布工程とバインダー乾燥工程が設けられている。

参考例 7 の作用については、バインダー 3 7 塗布はスプレーノズル 3 9 A からのスプレーであり、全面塗布でよく、触媒も含まないので、コスト上、問題ない。

【0042】

参考例 8 (ドラムに塗布後膜に転写、ドラムへの塗布は複写方式)

参考例 8 では、図 10 に示すように、膜 1 1 の両面に電極材料粉末 1 2 P、1 5 P が塗布され触媒層 1 2、1 5 が形成される。

膜 1 1 は、上から下に送られる。

電極材料転写工程とその定着工程が膜送り方向に複数回実行される。図示例は 2 回実行される場合を示し、第 1 回目の電極材料転写部、その定着部、第 2 回目の電極材料転写部、その定着部、膜送り方向に順に設けられて、実行される。

10

20

30

40

50

各電極材料転写部における塗布パターンは、形状、濃度を、互いに変えてもよい。そうすることによって、塗布パターンの形状、濃度、厚さ、厚さ方向組成、等を三次元に变化させることができる。

また、電極材料粉末収納容器 33 内の電極材料粉末 12P、15P はバインダーが仮定着のために最低限しかまぶされておらず、あるいはバインダー粒子が仮定着のために最低限しか混合されていないので、最終の定着工程の後にバインダー塗布工程とバインダー乾燥工程が設けられている。バインダー塗布はたとえばロールコートによる。

参考例 8 の作用については、複数回塗布を実行し、各回塗布でパターン、濃度、組成、厚さの少なくとも一つを変化させたので、触媒層構成を厚さ方向を含み、三次元に变化させることができる。

10

#### 【0043】

図 11 は、触媒層 12、15 の種々の構成例を示す。

図 11 の (イ) は、触媒層を厚み方向に複数層に形成し、各層で順に組成を変えた場合を示す。これによって、触媒層の組成が厚み方向に変わる。

図 11 の (ロ) は、触媒層を厚み方向に複数層に形成し、各層で順に形状を変えた場合を示す。これによって、触媒層の全厚がパターン内で変わる。

図 11 の (ハ) は、触媒層をセル面内を一方向に複数に区画し、各区画を各電極材料転写部で塗布し、かつ各区画で塗布濃度、塗布厚みを順に異ならせた場合である。これによって、セル面内方向に触媒層の構成が順に変わる。

図 11 の (ニ) は、触媒層をセル面内をもう一つの方向 (図 11 のハと直交方向) に複数に区画し、各区画を各電極材料転写部で塗布し、かつ各区画で塗布濃度、塗布厚みを順に異ならせた場合である。これによって、セル面内方向 (図 11 のハと直交方向) に触媒層の構成が順に変わる。

20

図 11 の (ホ) は、触媒層をセル面内を一方向に複数に区画し、各区画を各電極材料転写部で塗布し、かつ各区画で塗布濃度、塗布厚みを一端から中央にかけて順に異ならせる (濃くする) とともに中央から他端にかけて順に異ならせた (薄くした) 場合である。これによって、セル面内方向に触媒層の構成が端部と中央部とで変わる。

図 11 の (ヘ) は、触媒層をセル面内を斜め方向に複数に区画し、各区画を各電極材料転写部で塗布し、かつ各区画で塗布濃度、塗布厚みを順に異ならせる場合である。これによって、セル面内方向に触媒層の構成が斜め方向に順に変わる。

30

#### 【0044】

参考例 9 (ドラムに塗布後膜に転写、ドラムへの塗布は複写方式)

参考例 9 では、図 12 に示すように、膜 11 (または 13、16) の片面に電極材料粉末 12P (15P) が塗布され、触媒層 12 (15) が形成される。触媒層 12 (15) は、膜送り方向に複数設けた電極材料転写部で、複数回、形成される。

膜 11 (または 13、16) は、水平に送られる。

電極材料粉末収納容器 33 内の電極材料粉末 12P (15P) はバインダーが仮定着のために最低限しかまぶされておらず、あるいはバインダー粒子が仮定着のために最低限しか混合されていないので、定着工程の後にバインダー塗布工程とバインダー乾燥工程が設けられている。

40

参考例 9 の作用については、バインダー 37 はロール 39 による湿式塗布であり、全面塗布でよく、触媒も含まないので、コスト上、問題ない。

#### 【0045】

参考例 10 (ドラムに塗布後膜に転写、ドラムへの塗布は複写方式)

参考例 10 では、図 13 に示すように、膜 11 (または 13、16) の片面に電極材料粉末 12P (15P) が塗布され、触媒層 12 (15) が形成される。触媒層 12 (15) は、膜送り方向に複数設けた電極材料転写部で、複数回、形成される。

膜 11 (または 13、16) は、水平に送られる。

電極材料粉末収納容器 33 内の電極材料粉末 12P (15P) はバインダーをまぶされているか、あるいはバインダー粒子が混合されているので、定着工程の後にバインダー塗布

50

工程は設けられていない。バインダー乾燥工程が設けられているが、この工程は除去してもよい。

参考例 10の作用については、バインダー 37 塗布工程がないので、工程の簡素化がはかれる。

【0046】

参考例 11 (ドラムに塗布後膜に転写、ドラムへの塗布は複写方式)

参考例 11では、図 14 に示すように、膜 11 (または 13、16) の片面に電極材料粉末 12 P (15 P) が塗布され、触媒層 12 (15) が形成される。触媒層 12 (15) は、膜送り方向に複数設けた電極材料転写部で、複数回、形成される。

膜 11 (または 13、16) は、水平に送られる。

電極材料粉末収納容器 33 内の電極材料粉末 12 P (15 P) はバインダーが仮定着のために最低限しかまぶされておらず、あるいはバインダー粒子が仮定着のために最低限しか混合されていないので、定着工程の後にバインダー塗布工程とバインダー乾燥工程が設けられている。

参考例 11の作用については、バインダー 37 塗布はスプレーノズル 39 A からのスプレーであり、全面塗布でよく、触媒も含まないので、コスト上、問題ない。

【0047】

参考例 12 (ドラムに塗布後膜に転写、ドラムへの塗布は複写方式)

参考例 12では、図 15 に示すように、膜 11 (または 13、16) の片面に電極材料粉末 12 P (15 P) が塗布され、触媒層 12 (15) が形成される。触媒層 12 (15) は、膜送り方向に複数設けた電極材料転写部で、複数回、形成される。

膜 11 (または 13、16) は、上から下に送られる。

電極材料粉末収納容器 33 内の電極材料粉末 12 P (15 P) はバインダーをまぶされているか、あるいはバインダー粒子が混合されているので、定着工程の後にバインダー塗布工程は設けられていない。バインダー乾燥工程が設けられているが、この工程は除去してもよい。

参考例 12の作用については、バインダー 37 塗布工程がないので、工程の簡素化がはかれる。

【0048】

参考例 13 (ドラムに塗布後膜に転写、ドラムへの塗布は複写方式)

参考例 13では、図 16 に示すように、膜 11 (または 13、16) の片面に電極材料粉末 12 P (15 P) が塗布され、触媒層 12 (15) が形成される。触媒層 12 (15) は、膜送り方向に複数設けた電極材料転写部で、複数回、形成される。

膜 11 (または 13、16) は、上から下に送られる。

電極材料粉末収納容器 33 内の電極材料粉末 12 P (15 P) はバインダーが仮定着のために最低限しかまぶされておらず、あるいはバインダー粒子が仮定着のために最低限しか混合されていないので、定着工程の後にバインダー塗布工程とバインダー乾燥工程が設けられている。

参考例 13の作用については、バインダー 37 はロール 39 による湿式塗布であり、全面塗布でよく、触媒も含まないので、コスト上、問題ない。

【0049】

参考例 14 (ドラムに塗布後膜に転写、ドラムへの塗布は複写方式)

参考例 14では、図 17 に示すように、膜 11 (または 13、16) の片面に電極材料粉末 12 P (15 P) が塗布され、触媒層 12 (15) が形成される。触媒層 12 (15) は、膜送り方向に複数設けた電極材料転写部で、複数回、形成される。

膜 11 (または 13、16) は、下から上に送られる。

電極材料粉末収納容器 33 内の電極材料粉末 12 P (15 P) はバインダーが仮定着のために最低限しかまぶされておらず、あるいはバインダー粒子が仮定着のために最低限しか混合されていないので、定着工程の後にバインダー塗布工程とバインダー乾燥工程が設けられている。

10

20

30

40

50

参考例 14 の作用については、バインダー 37 塗布はスプレーノズル 39 A からのスプレーであり、全面塗布でよく、触媒も含まないので、コスト上、問題ない。

【0050】

実施例 1 (ドラムに塗布後膜に転写、ドラムへの塗布はスクリーン+スキージ方式)

本発明の実施例 1 では、図 18 に示すように、電極材料粉末 12 P (15 P) の粒子に合わせたメッシュで形成された全面メッシュでできたスクリーンドラム 41 と、電極材料粉末 12 P (15 P) を均し、押さえつけることによりドラム 30 に塗布するためのスキージ 42 が設けられている。電極材料粉末 12 P (15 P) はスクリーンドラム 41 のメッシュを通過してドラム 30 上に塗布される。静電はあってもなくてもよい。静電がある場合は、ドラム 30 は感光体ドラムから構成され、帯電ローラ 31 で全面が帯電され、ドラム 30 にレーザー光等を投光し投光した部分を除電し、投光した部分以外の部分を帯電したままとする。そして、電極材料粉末 12 P (15 P) はスクリーンドラム 41 の帯電した部分に所定パターンで塗布される。ドラム 30 上に塗布された電極材料 12 P (15 P) はドラム 30 から膜 11 (または 13、16) に転写され、触媒層 12 (15) が形成される。定着は膜 11 (または 13、16) を対をなす加熱ローラ 35 間に通すことにより行われる。定着部とそれより上流の塗布部は不活性雰囲気内に保たれる。

膜 11 (または 13、16) は、図示例では下から上に送られているが、送り方向は上下方向でもよい。

本発明の実施例 1 の作用については、ドラムへの塗布はスクリーン+スキージ方式であり、ドラム 30 に塗布された電極材料はメッシュを通過した粒子であるため、サイズが揃っており、カーボン粉末の小塊が塗布されるような不具合は生じない。また、スクリーンドラム 41 は回転しているので、スクリーンドラム 41 内での電極材料 12 P (15 P) の流動性は良好である。

【0051】

実施例 2 (ドラムに塗布後膜に転写、ドラムへの塗布はスクリーン+スキージ方式)

本発明の実施例 2 では、図 19 に示すように、電極材料粉末 12 P (15 P) の粒子に合わせたメッシュで形成された、塗布する電極形状に合ったメッシュパターンが設定されているスクリーンドラム 41 と、電極材料粉末 12 P (15 P) を均し、押さえつけることによりドラム 30 に塗布するためのスキージ 42 が設けられている。スクリーンドラム 41 内の電極材料粉末 12 P (15 P) はスクリーンドラム 41 の電極形状のパターンで形成されたメッシュを通してドラム 30 上に塗布される。静電はあってもなくてもよい。静電がある場合は、ドラム 30 は帯電ドラムから構成され、帯電ローラ 31 で全面が帯電される。そして、電極材料はドラム 30 の電極形状に合ったパターンをもつメッシュ部から該メッシュを通して帯電ドラム上 30 の所定パターンで塗布される。ドラム 30 上に塗布された電極材料 12 P (15 P) はドラム 30 から膜 11 (または 13、16) に転写され、触媒層 12 (15) が形成される。定着は膜 11 (または 13、16) を対をなす加熱ローラ 35 間に通すことにより行われる。定着部とそれより上流の塗布部は不活性雰囲気内に保たれる。

本発明の実施例 2 の作用については、ドラムへの塗布はスクリーン+スキージ方式であり、ドラム 30 に塗布された電極材料はメッシュを通過した粒子であるため、サイズが揃っており、カーボン粉末の小塊が塗布されるような不具合は生じない。また、スクリーンドラム 41 は回転しているので、スクリーンドラム 41 内での電極材料 12 P (15 P) の流動性は良好である。

【0052】

実施例 3 (ドラムに塗布後膜に転写、ドラムへの塗布はスクリーン+スキージ方式)

本発明の実施例 3 では、図 20 に示すように、電極材料粉末 12 P (15 P) の粒子に合わせたメッシュで形成された、塗布する電極形状に合ったメッシュパターンが設定されているスクリーンドラム 41 と、電極材料粉末 12 P (15 P) を均し押さえつけかつ電極材料粉末 12 P (15 P) に静電を印加してドラム 30 に塗布するためのスキージ 42 が設けられている。スクリーンドラム 41 内の電極材料粉末 12 P (15 P) はスクリーン

10

20

30

40

50

ドラム 4 1 の電極形状のパターンで形成されたメッシュを通してかつスキージ 4 2 によって静電を印加されてドラム 3 0 上に所定パターンで塗布される。ドラム 3 0 上に塗布された電極材料 1 2 P ( 1 5 P ) はドラム 3 0 から膜 1 1 ( または 1 3 、 1 6 ) に転写され、触媒層 1 2 ( 1 5 ) が形成される。定着は膜 1 1 ( または 1 3 、 1 6 ) を対をなす加熱ローラ 3 5 間に通すことにより行われる。定着部とそれより上流の塗布部は不活性雰囲気内に保たれる。

本発明の実施例 3 の作用については、ドラムへの塗布は、静電を印加された電極材料粉末 1 2 P ( 1 5 P ) の、スクリーン + スキージ方式であり、ドラム 3 0 に塗布された電極材料はメッシュを通過した粒子であるため、サイズが揃っており、カーボン粉末の小塊が塗布されるような不具合は生じない。また、スクリーンドラム 4 1 は回転しているので、スクリーンドラム 4 1 内での電極材料 1 2 P ( 1 5 P ) の流動性は良好である。

10

#### 【 0 0 5 3 】

実施例 4 ( 膜に直接塗布、膜への塗布はスクリーン + スキージ方式 )

本発明の実施例 4 では、図 2 1 に示すように、電極材料粉末 1 2 P ( 1 5 P ) の粒子に合わせたメッシュで形成された、塗布する電極形状に合ったメッシュパターンが設定されているスクリーンドラム 4 1 と、電極材料粉末 1 2 P ( 1 5 P ) を均し押さえつけてドラム 3 0 に塗布するためのスキージ 4 2 が設けられている。膜 1 1 ( または 1 3 、 1 6 ) は、スクリーンドラム 4 1 より上流側で帯電ドラム 3 1 により全面に静電が付与されている。スクリーンドラム 4 1 内の電極材料粉末 1 2 P ( 1 5 P ) はスクリーンドラム 4 1 の電極形状のパターンで形成されたメッシュを通して膜 ( または 1 3 、 1 6 ) に直接、所定パターンで塗布される。定着は膜 1 1 ( または 1 3 、 1 6 ) を対をなす加熱ローラ 3 5 間に通すことにより行われる。定着部とそれより上流の塗布部は不活性雰囲気内に保たれる。本発明の実施例 4 の作用については、ドラムへの塗布はスクリーン + スキージ方式であり、膜 1 1 ( または 1 3 、 1 6 ) に塗布された電極材料はメッシュを通過した粒子であるため、サイズが揃っており、カーボン粉末の小塊が塗布されるような不具合は生じない。また、スクリーンドラム 4 1 は回転しているので、スクリーンドラム 4 1 内での電極材料 1 2 P ( 1 5 P ) の流動性は良好である。

20

#### 【 0 0 5 4 】

実施例 5 ( 裏当てフィルムによる膜の補強 )

本発明の実施例 5 では、図 2 2 に示すように、膜 1 1 ( または 1 3 、 1 6 ) を裏当てフィルム 4 3 によって補強し、電極材料 1 2 P ( 1 5 P ) の塗布後裏当てフィルム 4 3 を膜 1 1 ( または 1 3 、 1 6 ) からはがす。その他は本発明の他の実施例と同じである。図 2 2 は本発明の他の実施例として、たとえば図 1 8 の実施例 ( ただし、図 1 8 の実施例に限定されるものではない ) を用いた場合を示している。

30

電極材料塗布部の上流で、膜 1 1 ( または 1 3 、 1 6 ) の電極材料を塗布すべき面と反対面に裏当てフィルム 4 3 を沿わせて膜 1 1 ( または 1 3 、 1 6 ) を補強し、補強した状態で膜 1 1 ( または 1 3 、 1 6 ) の片面 ( 裏当てフィルムが当てられた面と反対側の面 ) に電極材料を塗布し、対をなす加熱ドラム 3 5 間に通して定着させる。ついで、加熱ドラム 3 5 より下流に位置する一对のドラム 4 4 の一つのドラムに沿わせて裏当てフィルム 4 3 をはがすとともに、反対側の面 ( 電極材料が塗布された面 ) に、一对のドラム 4 4 のもう一つのドラムに沿わせて新たにフィルム 4 3 を供給し、膜 1 1 ( または 1 3 、 1 6 ) に沿わせて膜 1 1 ( または 1 3 、 1 6 ) を補強し、補強した状態でさらに下流の電極材料塗布部に送って、該下流の電極材料塗布部で膜 1 1 ( または 1 3 、 1 6 ) の他面 ( 電極材料が塗布されていない側の面 ) に電極材料を塗布する。ついで、対をなす加熱ドラム間を通して定着させ、それより下流のドラム位置で、フィルム 4 3 をはがす。裏当てフィルム 4 3 は、PTFE やポリエチレン等、電気絶縁性をもったフィルムを使用することが、電荷を確実に保持する点から、望ましい。

40

裏当てフィルム 4 3 を膜 1 1 ( または 1 3 、 1 6 ) に沿わせる作用は、膜 1 1 ( または 1 3 、 1 6 ) を補強できること、静電的な塗着効率をあげることである。

#### 【 0 0 5 5 】

50

## 【発明の効果】

請求項 1 ~ 1.1 の燃料電池電極の製造方法および請求項 1.2 ~ 1.9 の燃料電池電極の製造装置によれば、ドラムまたは膜に所定パターンで電極材料を塗布するので（上記方法では、ドラムからいったん中間媒体膜に転写し中間媒体膜から膜に転写する場合を含む）、所定パターンを適宜に選定することにより、任意形状の電極や、所定形状中の各部位において濃度等を変えた電極を作ることができる。また、粉末状の電極材料の、ドラムまたは膜への塗布であるため、乾式法であり、従来の湿式塗布における溶剤の電解質膜の攻撃、膨潤・収縮による電極のクラック発生などの問題が除去される。

請求項 1 の燃料電池電極の製造方法および請求項 1.2、1.4 の燃料電池電極の製造装置によれば、電極材料を所定パターンでドラム上に塗布するので、任意形状の電極を作ることができる。また、乾式法の塗布のため、従来の湿式塗布における溶剤の電解質膜の攻撃、膨潤・収縮による電極のクラック発生などの問題を除去できる。

請求項 2 の燃料電池電極の製造方法および請求項 1.3、1.4 の燃料電池電極の製造装置によれば、電極材料を目標とする膜上へ所定パターンで直接、スクリーン + スキージを用いて塗布するので、任意形状の電極を作ることができる。また、乾式法または最小限の溶剤分（ゲル（飴状））を塗布するため、従来の湿式塗布における溶剤の電解質膜の攻撃、膨潤・収縮による電極のクラック発生などの問題を除去できる。

請求項 3 の燃料電池電極の製造方法によれば、定着が所定の圧力と所定の熱をもって行われるが、圧力はコピー機の場合の圧力よりはるかに大（数倍以上）のため定着が十分に行われ、温度は 150 以下で行われるので、膜にダメージを与えない。

請求項 4 の燃料電池電極の製造方法によれば、静電気による電極材料粉末の膜上への塗布を複数回実行し、電極構成を厚さ方向に変えるので、三次元的に膜構造を変えることができる。

請求項 5 の燃料電池電極の製造方法および請求項 1.5 の燃料電池電極の製造装置によれば、電極材料のドラムへの塗布、ドラムから膜への転写、転写電極材料粉末の膜への定着、の各工程が不活性ガス雰囲気内で行われるので、カーボン粉末を含む電極材料が加熱雰囲気にあるにもかかわらず、安全である。

請求項 6 の燃料電池電極の製造方法および請求項 1.6 の燃料電池電極の製造装置によれば、電極材料粉末の膜への定着工程の後に、定着された電極材料粉末上に液状バインダーを塗布し、塗布した液状バインダーを乾燥させる工程を設けたので、こすっても電極形状がくずれたり、剥がれたりすることを防止できる。

請求項 7 の燃料電池電極の製造方法によれば、電極材料粉末に予めバインダーをまぶしておき、あるいは電極材料粉末に予め粉末バインダーを混合しておくので、定着工程の後にバインダー塗布工程とバインダー乾燥工程を設ける必要がなく、工程が簡素化される。

請求項 8 の燃料電池電極の製造方法によれば、電極材料粉末は電極材料粉末収納容器内で、振動または流動（気体を下から供給して粉末を浮動・流動させる）させるので、カーボン粉末が固まることがなく、良質のトナーを供給でき、膜上の塗布パターンが良質かつ鮮明なものとなる。

請求項 1、9 ~ 1.1 の燃料電池電極の製造方法（スクリーン + スキージ方式）および請求項 1.2、1.7 ~ 1.9 の燃料電池電極の製造装置（スクリーン + スキージ方式）によれば、スクリーンドラム内の電極材料をスクリーンドラムのメッシュを通過させてドラム表面に所定パターンで塗布するので、所定パターンを選定する（ドラムの帯電パターンを選定したり、あるいはスクリーンドラムのメッシュのパターンを選定したり）ことにより、任意のパターンの電極を形成することができる。

## 【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の燃料電池電極の製造方法で製造された電極をもつ燃料電池の全体正面図である。

【図 2】 図 1 の燃料電池のモジュールの拡大断面図である。

【図 3】 参考例 1 の燃料電池電極の製造方法を実施する燃料電池電極の製造装置の側面図である。

10

20

30

40

50

【図 4】 参考例 2 の燃料電池電極の製造方法を実施する燃料電池電極の製造装置の側面図である。

【図 5】 参考例 3 の燃料電池電極の製造方法を実施する燃料電池電極の製造装置の側面図である。

【図 6】 参考例 4 の燃料電池電極の製造方法を実施する燃料電池電極の製造装置の側面図である。

【図 7】 参考例 5 の燃料電池電極の製造方法を実施する燃料電池電極の製造装置の側面図である。

【図 8】 参考例 6 の燃料電池電極の製造方法を実施する燃料電池電極の製造装置の側面図である。

10

【図 9】 参考例 7 の燃料電池電極の製造方法を実施する燃料電池電極の製造装置の側面図である。

【図 10】 参考例 8 の燃料電池電極の製造方法を実施する燃料電池電極の製造装置の側面図である。

【図 11】 (イ) ~ (ハ) は、複数回塗布による電極の種々の三次元構成を示す図である。

【図 12】 参考例 9 の燃料電池電極の製造方法を実施する燃料電池電極の製造装置の側面図である。

【図 13】 参考例 10 の燃料電池電極の製造方法を実施する燃料電池電極の製造装置の側面図である。

20

【図 14】 参考例 11 の燃料電池電極の製造方法を実施する燃料電池電極の製造装置の側面図である。

【図 15】 参考例 12 の燃料電池電極の製造方法を実施する燃料電池電極の製造装置の側面図である。

【図 16】 参考例 13 の燃料電池電極の製造方法を実施する燃料電池電極の製造装置の側面図である。

【図 17】 参考例 14 の燃料電池電極の製造方法を実施する燃料電池電極の製造装置の側面図である。

【図 18】 本発明の実施例 1 の燃料電池電極の製造方法を実施する燃料電池電極の製造装置の側面図である。

30

【図 19】 本発明の実施例 2 の燃料電池電極の製造方法を実施する燃料電池電極の製造装置の側面図である。

【図 20】 本発明の実施例 3 の燃料電池電極の製造方法を実施する燃料電池電極の製造装置の側面図である。

【図 21】 本発明の実施例 4 の燃料電池電極の製造方法を実施する燃料電池電極の製造装置の側面図である。

【図 22】 本発明の実施例 5 の燃料電池電極の製造方法を実施する燃料電池電極の製造装置の側面図である。

【図 23】 本発明の何れの実施例にも適用可能な電極材料粉末の一例の拡大図である。

【図 24】 本発明の何れの実施例にも適用可能な電極材料粉末のもう一例の拡大図である。

40

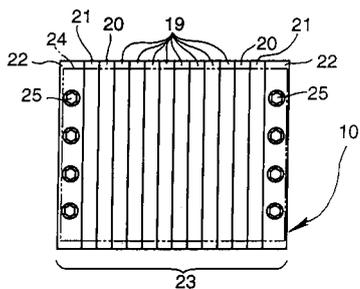
【符号の説明】

- 1 燃料電池電極製造装置
- 10 (固体高分子電解質型)燃料電池
- 11 電解質膜
- 12 触媒層
- 12P 電極材料粉末(アノード用)
- 13 拡散層
- 14 電極(アノード、燃料極)
- 15 触媒層

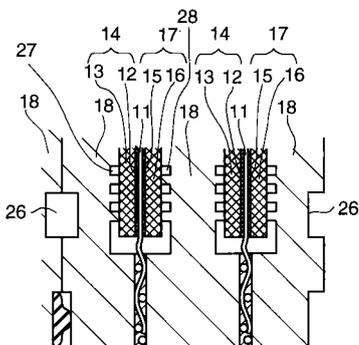
50

1 5 P	電極材料粉末 (カソード用)	
1 6	拡散層	
1 7	電極 (カソード、空気極)	
1 8	セパレータ	
1 9	セル	
2 0	ターミナル	
2 1	インシュレータ	
2 2	エンドプレート	
2 3	スタック	
2 4	テンションプレート	10
2 5	ボルト	
3 0	感光体ドラム	
3 0 A	対向ドラム	
3 0 B	対向ローラー	
3 1	帯電ローラー	
3 2	投光装置 (レーザ光投光手段)	
3 3	電極材料収容装置	
3 4	電極材料粉末供給ローラー	
3 5	定着ローラー	
3 6	不活性ガス雰囲気	20
3 7	バインダー塗布ユニット	
3 8	バインダー	
3 9	バインダー塗布ローラー	
3 9	バインダースプレーノズル	
4 0	乾燥部	
4 1	スクリーンドラム	
4 2	スキージ	
4 3	裏当てフィルム	
4 4	裏当てフィルムのはがしまたは添設用のローラー	
4 5	P t 担持のカーボン粉末	30
4 6	電解質粉末	

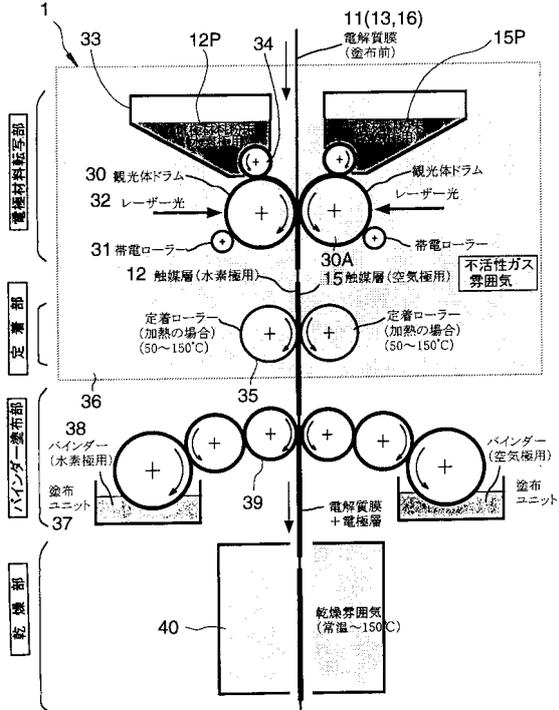
【図1】



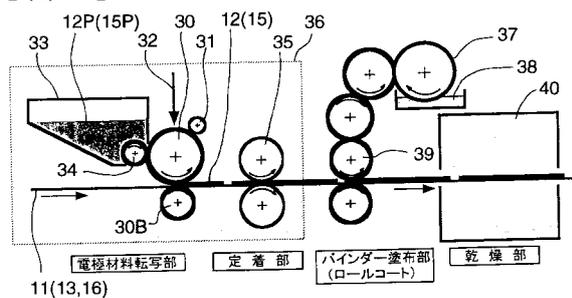
【図2】



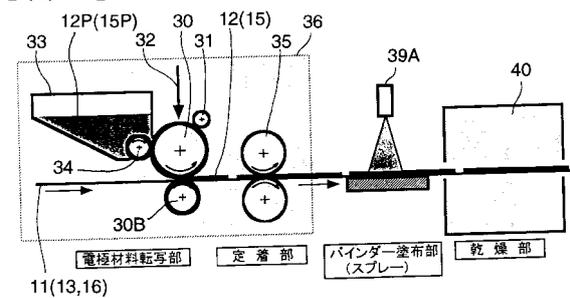
【図3】



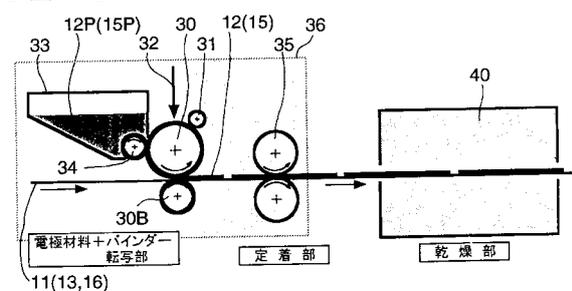
【図4】



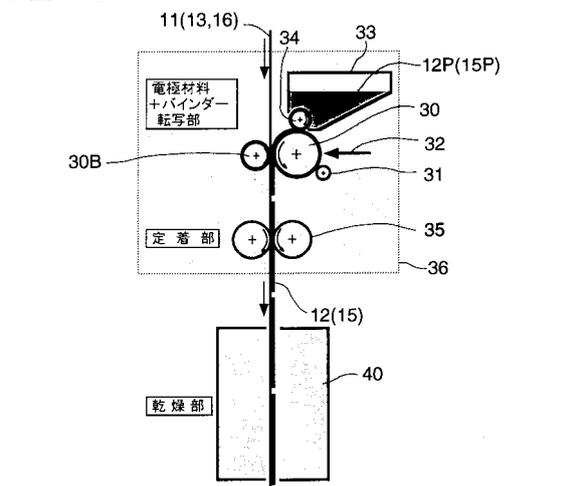
【図6】



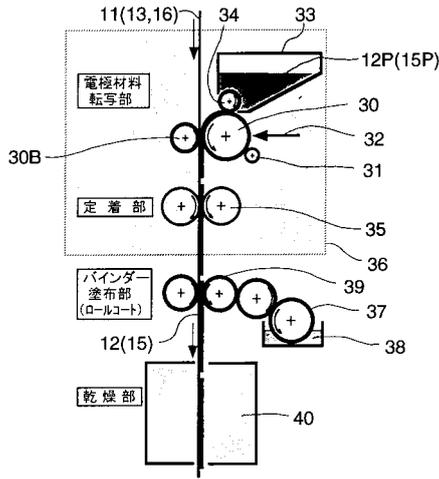
【図5】



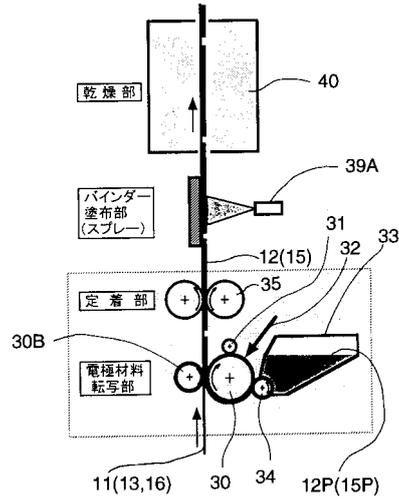
【図7】



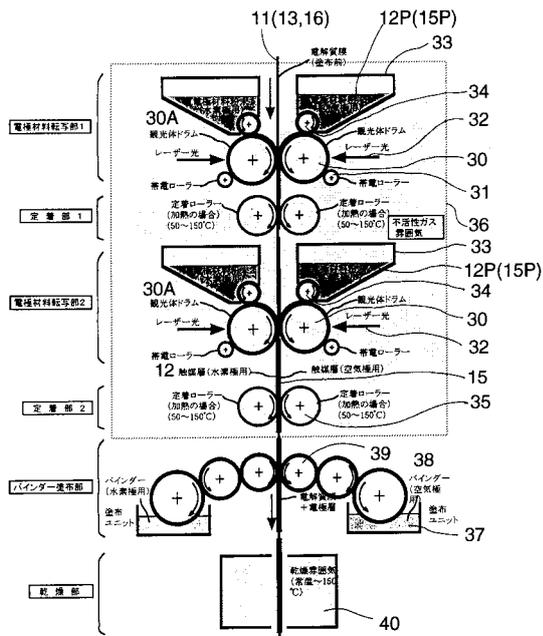
【 図 8 】



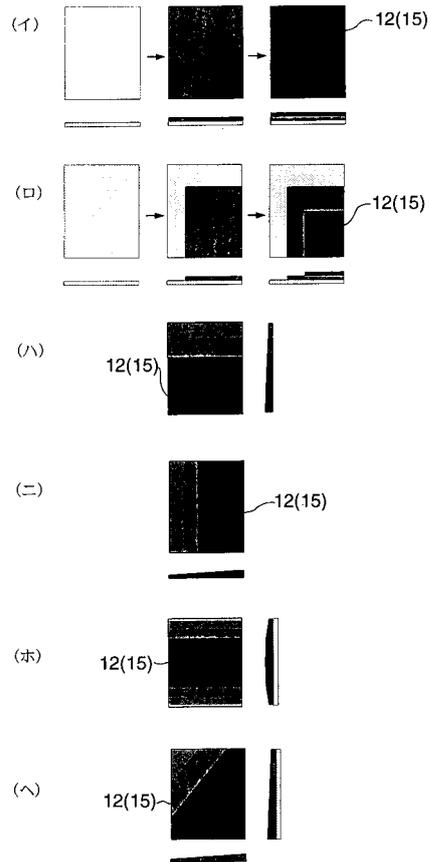
【 図 9 】



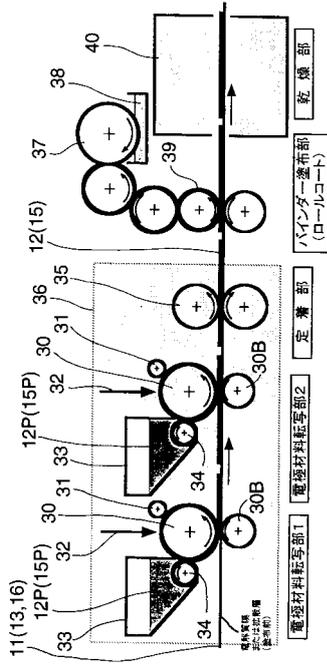
【 図 10 】



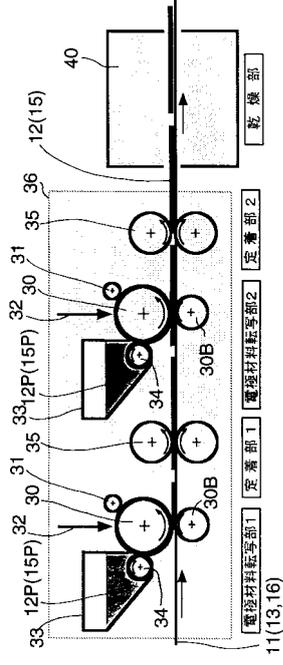
【 図 11 】



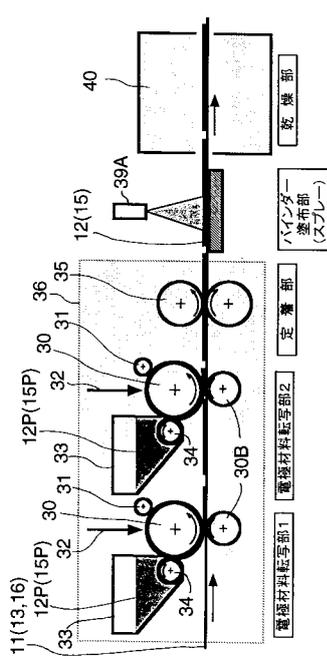
【 図 1 2 】



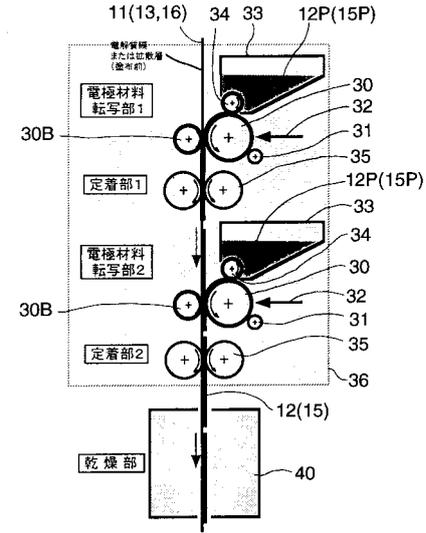
【 図 1 3 】



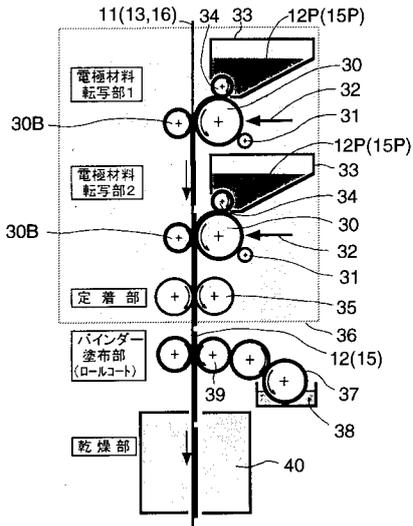
【 図 1 4 】



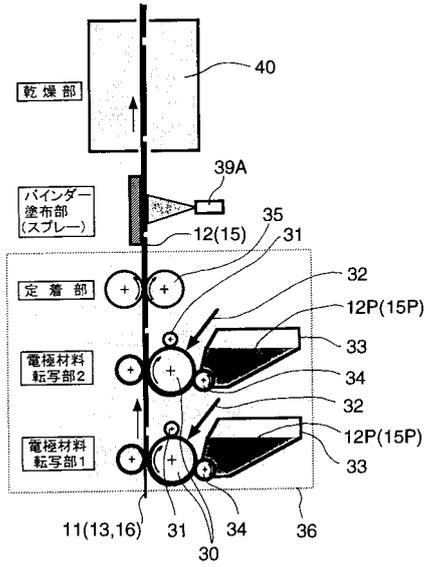
【 図 1 5 】



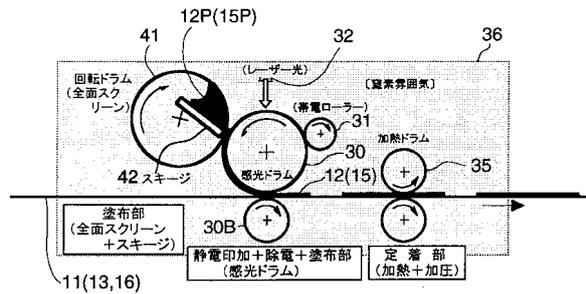
【図16】



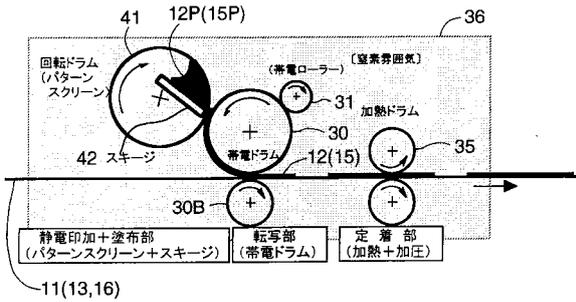
【図17】



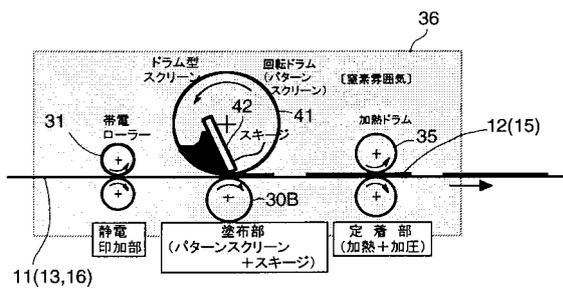
【図18】



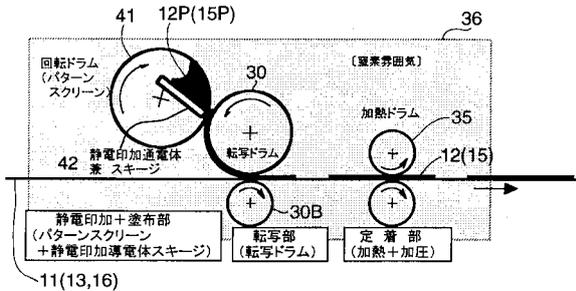
【図19】



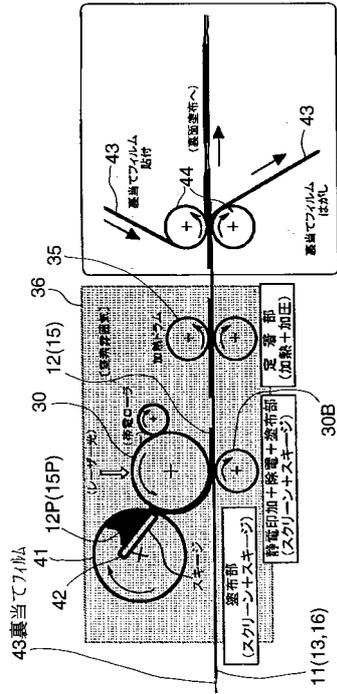
【図21】



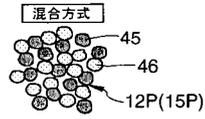
【図20】



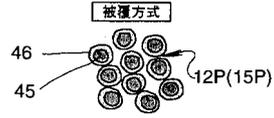
【 図 2 2 】



【 図 2 3 】



【 図 2 4 】



---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平11-288728(JP,A)  
特開昭60-000468(JP,A)  
特開2001-223142(JP,A)  
特開2002-367616(JP,A)  
国際公開第01/022514(WO,A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)  
H01M 4/86-4/96,8/10