

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3919818号
(P3919818)

(45) 発行日 平成19年5月30日(2007.5.30)

(24) 登録日 平成19年2月23日(2007.2.23)

(51) Int. Cl.	F I
H O 1 M 4/86 (2006.01)	H O 1 M 4/86 M
C 2 5 B 9/16 (2006.01)	C 2 5 B 9/00 Q
H O 1 M 8/10 (2006.01)	H O 1 M 8/10

請求項の数 20 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平9-520175	(73) 特許権者	マグネートーモータ、ゲゼルシャフト、 フュール、マグネートモトリシェ、テヒ ニク、ミット、ベシュレンクテル、ハフツ ング
(86) (22) 出願日	平成8年11月28日(1996.11.28)		
(65) 公表番号	特表2000-500910(P2000-500910A)		
(43) 公表日	平成12年1月25日(2000.1.25)		
(86) 国際出願番号	PCT/EP1996/005276		
(87) 国際公開番号	W01997/020359		
(87) 国際公開日	平成9年6月5日(1997.6.5)		
審査請求日	平成15年10月14日(2003.10.14)	(74) 代理人	ドイツ連邦共和国シュタルンベルク、ペテ ルスブルナー、シュトラーセ、2
(31) 優先権主張番号	19544323.3		
(32) 優先日	平成7年11月28日(1995.11.28)	(74) 代理人	弁理士 佐藤 一雄
(33) 優先権主張国	ドイツ(DE)		
		(74) 代理人	弁理士 小野寺 捷洋
		(74) 代理人	弁理士 中村 行孝

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 重合体電解質メンブラン燃料電池用のガス拡散電極

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

導電性であり、疎水性であり、ガス透過性である、重合体電解質メンブラン燃料電池ガス拡散電極（1、1'）であって、炭化された繊維からなり、 60 g/m^2 までの質量一面積比を有する少なくとも1枚の炭素繊維不織布（3、3'）を含んでなり、前記炭素繊維不織布がカーボンブラックおよびポリテトラフルオロエチレンで均質に含浸され、含浸した状態で少なくとも 300°C の温度で焼結されていることを特徴とするガス拡散電極。

【請求項 2】

1～4枚の炭素繊維不織布を含んでなることを特徴とする、請求項1に記載の重合体電解質メンブラン燃料電池ガス拡散電極（1、1'）。

【請求項 3】

触媒活性層（4、4'）を含んでなることを特徴とする、請求項1または2に記載の重合体電解質メンブラン燃料電池ガス拡散電極（1、1'）。

【請求項 4】

触媒活性層（4、4'）が、導電性およびイオン伝導性物質を含んでなり、導電性物質の濃度が、層に対して直角に、炭素繊維不織布からの距離が増加するにつれて減少し、イオン伝導性物質の濃度が増加することを特徴とする、請求項3に記載の重合体電解質メンブラン燃料電池ガス拡散電極（1、1'）。

【請求項 5】

触媒活性層（4、4'）が、炭素担体上の少なくとも1種の貴金属触媒および少なくとも

1種のイオン伝導性重合体を含んでなることを特徴とする、請求項3または4に記載の重合体電解質メンブラン燃料電池ガス拡散電極（1、1'）。

【請求項6】

導電性グリッド（2、2'）により補強されていることを特徴とする、請求項1～5のいずれか1項に記載の重合体電解質メンブラン燃料電池ガス拡散電極（1、1'）。

【請求項7】

グリッド（2、2'）が、メッシュ開口部が0.4～0.8mmで、ワイヤゲージが0.12～0.28mmのニッケル正方形メッシュ織物であることを特徴とする、請求項6に記載の重合体電解質メンブラン燃料電池ガス拡散電極（1、1'）。

【請求項8】

重合体電解質メンブラン（5）、少なくとも1個のガス拡散電極（1、1'）およびそれらの間に配置された触媒活性層（4、4'）を含んでなるメンブランおよび電極のユニットであって、ガス拡散電極が、請求項1～7のいずれか1項に記載の重合体電解質メンブラン燃料電池ガス拡散電極（1、1'）であることを特徴とするメンブランおよび電極のユニット（6、6'）。 10

【請求項9】

アノード（1）、カソード（1'）、アノードとカソードの間に配置された重合体電解質メンブラン（5）を含んでなる重合体電解質燃料電池（8）であって、電極（1、1'）の少なくとも一方が、請求項1～7のいずれか1項に記載のガス拡散電極として設計されていることを特徴とする重合体電解質メンブラン燃料電池。 20

【請求項10】

下記の工程を含んでなる、重合体電解質メンブラン燃料電池（8）用の重合体電解質メンブラン燃料電池ガス拡散電極（1、1'）の製造法。

- a) カーボンブラックおよび少なくとも1種の液体の懸濁液を製造する工程、
- b) ポリテトラフルオロエチレンおよび少なくとも1種の液体の懸濁液を用意する工程、
- c) 工程a) および工程b) で形成された懸濁液を十分に混合する工程、
- d) 工程c) で製造された混合物で、 60 g/m^2 までの質量一面積比を有する炭化された炭素繊維不織布を均質に含浸させる工程、
- e) 含浸された炭素繊維不織布を乾燥させる工程、
- f) 含浸された炭素繊維不織布を少なくとも 300°C の温度で焼結させる工程。 30

【請求項11】

工程d) およびe) を1回または数回繰り返すことを特徴とする、請求項10に記載の方法。

【請求項12】

少なくとも1枚の焼結した炭素繊維不織布を500バールまでの圧力および 400°C までの温度でプレスすることを特徴とする、請求項10または11に記載の方法。

【請求項13】

含浸された炭素繊維不織布の乾燥を室温より高い温度で行なうことを特徴とする、請求項10～12のいずれか1項に記載の方法。

【請求項14】

カーボンブラックおよび少なくとも1種の液体の懸濁液に、表面張力を下げるための少なくとも1種の薬剤を加えることを特徴とする、請求項10～13のいずれか1項に記載の方法。 40

【請求項15】

ポリテトラフルオロエチレンおよびカーボンブラックが1：10～1：1の質量比で使用されることを特徴とする、請求項10～14のいずれか1項に記載の方法。

【請求項16】

被覆操作が下記の工程を含んでなり、

- a) 炭素担体上の貴金属触媒をイオン伝導性重合体と溶液または懸濁液中で十分に混合する工程、 50

b) 工程 a) で形成された懸濁液をガス拡散電極 (1、1') の表面上に塗布する工程、
c) 塗布した層を乾燥させる工程、
使用されるガス拡散電極 (1、1') が、請求項 1 または 2 に記載の重合体電解質メン
بران燃料電池ガス拡散電極であることを特徴とする、ガス拡散電極 (1、1') の表面を
触媒活性層で被覆する方法。

【請求項 17】

工程 a) で製造された懸濁液を塗布する前に、懸濁液の液体の一部を蒸発させることを特
徴とする、請求項 16 に記載の方法。

【請求項 18】

工程 b) および c) を 1 回または数回繰り返すことを特徴とする、請求項 16 または 17 10
に記載の方法。

【請求項 19】

異なった濃度の炭素担体上の貴金属触媒およびイオン伝導性重合体を使用することを特徴
とする、請求項 18 に記載の方法。

【請求項 20】

a) 触媒活性被覆を有する、または有していない、 H^+ 形態の重合体電解質メンブラン (5) を製造する工程、
b) 重合体電解質メンブラン (5) が触媒被覆されている場合には、請求項 1 または 2 に
記載のガス拡散電極 (1、1') を、重合体電解質メンブラン (5) の片側または両側に
配置するか、または重合体電解質メンブラン (5) が触媒被覆されていない場合には、請 20
求項 3～5 のいずれか 1 項に記載のガス拡散電極 (1、1') を、重合体電解質メンブラン (5) の片側または両側に配置する工程、
c) ガス拡散電極 (1、1') およびメンブラン (5) の組み立てたものを 500 パール
までの圧力および 250℃までの温度でプレスする工程、
を含んでなる、メンブランおよび電極のユニット (6、6') の製造法。

【発明の詳細な説明】

本発明は、重合体電解質メンブラン燃料電池、特に燃料電池または電解電池用のガス拡散
電極、燃料電池または電解電池用のガス拡散電極の製造法、ガス拡散電極を触媒活性層で
被覆する方法、およびメンブランおよび電極のユニットの製造法に関するものである。
重合体電解質メンブラン燃料電池では、ガス拡散マツトを電極として重合体電解質メン 30
برانと電流コレクター、例えば双極板、の間に使用する。このマツトには、メンブラン中
で生じた電流を消散させる機能があり、反応ガスを触媒層に拡散させなければならない。
その上、ガス拡散電極は、反応過程で形成された水がガス拡散電極の細孔に充満するのを
阻止するために、少なくともメンブランに面した層が疎水性でなければならない。多くの
用途、例えば航空宇宙、では、電池積層の構築に使用される材料が軽量であり、あまり場
所を取らないことがさらに重要である。材料を安価に製造できることが常に大事である。
これまで、その様なガス拡散電極には、 116 g/m^2 の密度から得られるグラファイト化さ
れた織物のマツトが使用されている。グラファイト化された織物のガス拡散マツトは、酸
素を、特に低圧下で空気から O_2 を十分に拡散させないことが多く、その上、比較的重い 40
になる。

本発明の目的は、安価に製造でき、軽量であり、酸素を、特に大気圧より僅かに高い圧力
下の空気から、良く拡散させ、さらに必要な高導電性を示し、疎水性であるガス拡散電極
を提供することである。

本発明の別の目的は、その様なガス拡散電極を含んでなる重合体電解質メンブラン燃料電
池を提供することである。

本発明のもう一つの目的は、その様なガス拡散電極の製造法を示すことである。

本発明の別の目的は、ガス拡散電極を触媒活性層で被覆する方法を提供することである。

本発明のさらに別の目的は、メンブラン電極ユニットの製造法を示すことである。

これらの目的は、請求項 1 に記載のガス拡散電極、請求項 10 に記載の重合体電解質メン 50

ブラン燃料電池、請求項 11 に記載のガス拡散電極の製造法、請求項 19 に記載のガス拡散電極の被覆方法、および請求項 24 に記載のメンブランおよび電極ユニットの製造法により達成される。本発明の有利な実施態様はそれぞれの従属請求項に記載されている。

図 1 は、重合体電解質メンブラン燃料電池を示すものである。

本発明のガス拡散電極は、燃料電池、特に重合体電解質メンブラン燃料電池、および重合体電解質メンブラン電解電池に適當である。重合体電解質燃料電池では、本発明のガス拡散電極は、アノードとして、ならびにカソードとして使用できるのに対し、電解電池では、酸素側では酸化が起こることがあるので、水素側でのみ使用できる。本発明のガス拡散電極は、燃料ガスとして水素を、酸化剤として酸素を使用し、0.5 バール未満、好ましくは 0.1 バール未満、の低圧で運転される重合体電解質メンブラン燃料電池に特に有利に使用することができる。運転圧差は約 10 ミリバールオーダーが特に好ましい。

本発明のガス拡散電極用の出発材料としては、好ましくは炭化繊維の、非常に軽量の炭素繊維不織布が使用される。質量一面積比が 60 g/m^2 まで、一般的に 30 g/m^2 、である炭化炭素繊維不織布が特に適當である。炭化した炭素繊維は、製造に必要な温度が著しく低いので、グラファイト化された繊維よりもはるかに安価な経費で製造することができる。

本発明のガス拡散電極の製造には、カーボンブラックおよび少なくとも 1 種の液体から懸濁液、例えば Vulcan XC 72 および水の懸濁液、を先ず製造する。表面張力を下げるために、添加剤、例えばイソプロパノール、を加えるとよい。その様な添加剤は、カーボンブラックの濡れ性を改善し、したがってカーボンブラックと懸濁液の液体の混和性を改善するので、懸濁液を製造し易くする。この液体を、PTFE を少なくとも 1 種の液体、好ましくは水、に入れた懸濁液と強く混合する。PTFE およびカーボンブラックは、好ましくは 1:10 ~ 1:1 の質量比で使用する。計量されたカーボンブラックに対して 25 ~ 40 % の PTFE が一般的である。この混合物で炭素繊維不織布を含浸させるか、または炭素繊維不織布が実質的に均質に含浸される様に、この混合物を炭素繊維不織布に均一に塗布する。その後、炭素繊維不織布を乾燥させるが、乾燥に必要な温度は、使用する液体の種類により異なる。原則的に、室温よりも高い温度、例えば主として水性の懸濁液の場合には約 110 °C またはそれ以上、で乾燥させるのが有利とある。炭素繊維不織布の含浸および乾燥は、1 回または数回繰り返すことができる。こうして含浸した炭素繊維不織布を最後に少なくとも 200 °C の温度で焼結させる。好ましくは、焼結は約 300 °C ~ 400 °C の温度で 30 分間行なう。

こうして得られた炭素繊維不織布の電極は、特に均質で、多孔質で軽量であるが、それにも関わらず機械的に非常に安定している。これまで使用されているグラファイト化された織物よりも酸素の拡散性が良く、グラファイト化された織物と比較して軽量であるために、燃料電池全体の重量を下げるのに貢献する。さらに、重要なファクターは、グラファイト化された織物と比較して本発明のガス拡散電極の製造工程における節約であり、炭素繊維不織布の製造に必要な温度はグラファイト化された織物の場合よりも低いので、エネルギーおよびコストが節約される。本発明のガス拡散電極は、そのカーボンブラックとポリテトラフルオロエチレンの比率のために、必要とされる高い導電性を有し、疎水性である。

ここで、上記の様にして製造されるガス拡散電極を重合体電解質メンブラン燃料電池に導入することができる。電極は触媒活性層を含まないので、触媒で被覆されたメンブランを使用する必要がある。あるいは、本発明のガス拡散電極を触媒で被覆することも可能である。触媒作用層はガス透過性である必要があり、導電性ならびに H^+ イオン伝導性を有し、無論、所望の反応に触媒作用をおよぼさなければならない。これらの特性は、イオン伝導性物質、例えばナフィオン重合体および貴金属触媒、の混合物を含有する非常に薄い層で得られる。使用する好ましい貴金属触媒は、炭素担体上の白金である。非常に好ましい白金装填量は、ガス拡散電極 1 cm^2 あたり約 0.2 mg である。炭素担体上白金のナフィオンに対する質量比は、一般的に 2:1 ~ 4:1 である。炭素担体は導電性で多孔質であるので、触媒作用層の十分な導電性およびガス透過性が確保される。重合体は同時に層のためのバインダーとしても作用する。約 20 μm のオーダーの小さな層厚により、電子、 H^+

10

20

30

40

50

イオンおよびガスのための短い輸送経路が確保される。

本発明により、ガス拡散電極は触媒活性層で次の様に被覆される。すなわち炭素担体上の貴金属触媒、例えば20%Pt、80%C、をイオン伝導性重合体と、溶液または懸濁液中で強く混合する。イオン伝導性重合体としては、例えばアルコールおよび水に溶解したナフイオンを使用することができる。懸濁液は、適当な液体、例えば水、で希釈することができる。この触媒および重合体の懸濁液をガス拡散電極の表面上に塗布し、次いで塗布した層を乾燥させる。ほとんどの場合、懸濁液を塗布する前に、僅かに高い温度でアルコールの部を蒸発させるのが有利である。アルコールの一部を蒸発させることにより、懸濁液の表面張力を増加させるのに役立つ。表面張力が低すぎる場合、含浸された炭素繊維不織布に懸濁液が染み透る危険性がある。しかし、目的は含浸した炭素繊維不織布の表面上に薄い触媒層を得ることである。

10

触媒活性層は、例えばスプレー塗布、スクリーン印刷、またはブラシ塗布により塗布することができる。触媒活性層の特に良好な密着性は、塗布および乾燥の工程を1回または数回繰り返すことにより得られる。この様にして、層中の亀裂形成も信頼性良く避けることができる。触媒活性層は、その厚さ全体にわたって均質である必要はなく、むしろほとんどの場合、層に対して直角に導電性およびイオン伝導性物質の濃度が傾斜している方が好ましい。層を幾つかの段階で塗布する場合、それぞれの炭素および重合体の懸濁液の適当な濃度を選択することにより、最終的に炭素繊維不織布上では炭素濃度が高いが、メンブランに面した側では重合体濃度が高い層を容易に得ることができる。触媒活性層中で異なった濃度の電子およびイオンに適合する限り、そのような導電性炭素およびイオン伝導性重合体の分布が有利である。例えば、アノードを見た時、炭素繊維不織布から触媒活性層の中を通る燃料ガスは、その層を通して重合体電解質メンブランに向かう経路上で累進的にイオン化されるので、触媒活性層のメンブランに近い部分におけるイオン濃度、したがってイオン伝導性物質の必要性は、炭素繊維不織布に隣接する部分よりも高い。しかし、電子の濃度、したがって導電性炭素の必要性は、メンブランに近い部分でより低い、これは、放出された電子の総量がこれらの部分を通過するのではなく、それぞれの部分になお残されている中性のままのガスがイオン化する際に放出される電子だけが通過するためである。これと同様に、酸化ガスは触媒活性層中で、その層を通る経路上で電子を吸収することにより累進的にイオン化されるので、ここでも、イオン濃度はメンブランに近い部分でより高く、電子濃度はメンブランから遠い部分でより低い。

20

30

この方法は、すべての非触媒作用ガス拡散電極で利用できる。

ガス拡散電極は、導電性グリッドにより補強されることができる。グリッドには、メッシュ開口部が0.4~0.8mmで、ワイヤゲージが0.12~0.28mmのニッケル正方形メッシュ織物が特に適している。ニッケルは、燃料電池中の条件に対して化学的に不活性であり、含浸した炭素繊維不織布に対して、例えばステンレス鋼よりも、著しく低い境界抵抗を有する限り、好ましい材料である。燃料電池を組み立てる際、グリッドは、ガス拡散電極の、メンブランと反対の側に設置する。グリッドの機能は、ガス拡散電極から電流を非常に良く消散させ、同時に電極をメンブランに対して均一に押し付けることにある。必要であれば、数枚の炭素繊維不織布を含浸してから組み合わせ、焼結させてガス拡散電極を形成させることもできる。数枚の含浸した炭素繊維不織布を互いに重ね合わせて使用することにより、グリッドおよび／または電流コレクタの、例えば双極板の部分がメンブランを圧迫して損傷させる危険性が低下する。一般的に、2~3枚の含浸した炭素繊維不織布を互いに組み合わせる。5枚以上の炭素繊維不織布を互いに重ね合わせて使用すると、ガスを最早十分に拡散させず、それ自体がU-I-characteristicにおけるフェルトになる。含浸された炭素繊維不織布同士の良い密着性を得るには、所望の数の含浸および焼結した不織布を、好ましくは500バールまでの圧力および400℃までの温度をかけながら、プレスするとよい。代表的な条件は、約200バールの圧力および約140℃の温度である。プレス後にその様なガス拡散電極の表面を触媒で被覆するのが最も良い。

40

本発明のガス拡散電極を重合体電解質メンブランと組み合わせ、メンブランおよび電極のユニットを形成させることができる。ガス拡散電極が触媒活性層を有するか否かにより、

50

触媒活性層を有する、または有していないメンブランを使用する必要がある。メンブランおよび電極のユニットを製造するには、1または数枚の含浸した炭素繊維不織布からなるものでよいガス拡散電極を、その H^+ 形態で存在する重合体電解質メンブランの片側に配置し、次いで500バールまでの圧力および250℃までの温度でプレスする。代表的な条件は、約200バールの圧力および約125℃の温度である。ガス拡散電極が触媒活性層を含む場合、触媒活性層がメンブランと接触する様にしてメンブラン上にプレスしなければならない。アノードおよびカソードの両方をこの様にして製造できる様に、メンブランの両側にこれを行なうことができる。その様なプレスにより、メンブラン上の触媒層と炭素繊維不織布との間、または炭素繊維不織布上の触媒層とメンブランとの間、の電氣的接触が、それらを緩く留める場合と比較して、著しく改良される。メンブランおよび電極のユニットを重合体電解質メンブラン燃料電池の中に設置する前に、メンブランと反対側のガス拡散電極を、グリッドの追加により補強することができる。

10

本発明のガス拡散電極を備えた燃料電池の特に好ましい実施態様を図1に示す。アノード1およびカソード1'は、含浸した炭素繊維不織布3および3'で構成されている。アノード1およびカソード1'は、それらの重合体電解質メンブラン5に面した側で、それぞれ触媒層4および4'を有する。アノード1およびカソード1'は、重合体電解質メンブラン5と共に、メンブランおよび電極のユニット6および6'をそれぞれ構成している。アノード1およびカソード1'は、それらのメンブランと反対の側で、導電性グリッド2および2'によりそれぞれ補強されている。双極板7および7'がアノードおよびカソード側でそれぞれ電池を閉じ込めている。

20

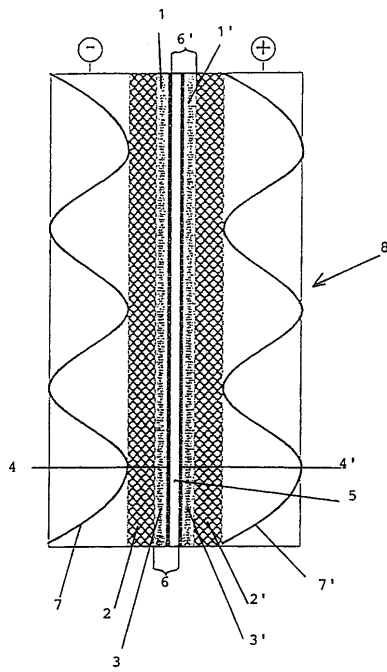
本発明のガス拡散電極の製造例：

45gのカーボンブラック（Vulcan XC 72）を450mlの水および495mlのイソプロパノールに分散させる。この懸濁液を32.17gのPTFE懸濁液（水性懸濁液中60%のHostaflon繊維）と十分に混合する。得られた混合物を炭化した炭素繊維不織布（30g/m²）上にブラシで均一に塗布し、次いで不織布を約70℃の温度で乾燥させる。ブラシ塗布および乾燥を2回繰り返す。最後の乾燥工程の後、含浸した炭素繊維不織布を400℃で約30分間焼結させる。こうして、Vulcan XC 72およびHostaflonで均一に含浸した炭素繊維不織布が得られる。

ガス拡散電極を触媒活性層で被覆する例：

炭素担体上の貴金属触媒0.6g（20%Pt、80%C）を4.0gの5%ナフィロン溶液（ナフィロンを低級脂肪族アルコールおよび水に溶解）および10.0gの水と十分に混合する。その後、そこに含まれているアルコール2gを50℃で蒸発させ、懸濁液の表面張力を増加させる。この懸濁液を含浸した炭素繊維不織布の上にスプレーした後、80℃で乾燥させる。スプレーおよび乾燥工程を2回繰り返す。これによって、触媒被覆したガス拡散電極が得られる。この様に製造したガス拡散電極は、グラファイト化された織物よりも酸素を良く拡散させ、そのカーボンブラック含有量のために高い導電性を示し、そのPTFE含有量のために疎水性である。さらに、この電極は安価に製造でき、非常に均質であり、これまで知られている、カーボンブラックを含むグラファイト化した織物よりも質量一面積比が小さい。

30



フロントページの続き

- (72)発明者 アルトゥール、コシャニー
ドイツ連邦共和国ベキング、リンデンベルク、56
- (72)発明者 クリスチャン、ルーカス
ドイツ連邦共和国プラネグ、プラネゲルシュトラッセ、11アー
- (72)発明者 トーマス、シュベジンガー
ドイツ連邦共和国キルヒロート、ニーダージッヒドルフ、ツール、フェーレ、8

審査官 守安 太郎

- (56)参考文献 特開平06-020710 (JP, A)
特表平10-513006 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01M 8/02
H01M 4/86 - 4/96