

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3650567号
(P3650567)

(45) 発行日 平成17年5月18日(2005.5.18)

(24) 登録日 平成17年2月25日(2005.2.25)

(51) Int.Cl.⁷

H O 1 M 4/96

H O 1 M 8/10

F I

H O 1 M 4/96

M

H O 1 M 8/10

請求項の数 13 (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2000-108982 (P2000-108982)	(73) 特許権者	590001407
(22) 出願日	平成12年4月11日(2000.4.11)		ゼネラル・モーターズ・コーポレーション
(65) 公開番号	特開2000-311694 (P2000-311694A)		GENERAL MOTORS CORP
(43) 公開日	平成12年11月7日(2000.11.7)		ORATION
審査請求日	平成12年4月11日(2000.4.11)		アメリカ合衆国ミシガン州48265-3
(31) 優先権主張番号	09/290206		000, デトロイト, ピー・オー・ボックス
(32) 優先日	平成11年4月12日(1999.4.12)		ス 300, ルネッサンス・センター 3
(33) 優先権主張国	米国(US)		00, メール・コード 482-シー23
前置審査			-ピー21
		(74) 代理人	100089705
			弁理士 社本 一夫
		(74) 代理人	100076691
			弁理士 増井 忠武
		(74) 代理人	100075270
			弁理士 小林 泰
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気化学電池用の積層電極

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(a) 多孔性基材及びテトラフルオロエチレンポリマーを含む集電体シート；

(b) プロトン導電性材料及びカーボン粒子を含むバリヤ層；及び

(c) プロトン導電性材料及びカーボン粒子を含む触媒層；

を含む電極構造体であって、

(i) バリヤ層は集電体シートと触媒層との間にあり；

(i i) バリヤ層は触媒を含まないか又は触媒粒子を含み；

(i i i) 触媒層は20：80の重量比で触媒粒子とカーボン粒子を含み；

(i v) バリヤ層の触媒粒子対カーボン粒子の重量比は、5：95よりも小さく；

(v) プロトン導電性材料は触媒層の30～35重量パーセントを構成し、触媒及びカーボン粒子が残余を構成する、前記電極構造体。

【請求項2】

バリヤ層は、プロトン導電性材料及びカーボン粒子からなり、触媒を含まないか又は触媒粒子を含む、請求項1に記載の電極構造体。

【請求項3】

バリヤ層は触媒を含まず、触媒層はカーボン粒子とカーボン粒子との間及びその中の多数の孔を画定する内部及び外部表面を有するカーボン粒子、カーボン粒子の内部及び外部表面に担持された触媒粒子、並びにカーボン粒子及び触媒粒子と混じり合っているプロトン導電性材料を含む、請求項1に記載の電極構造体。

10

20

【請求項 4】

カーボン粒子が 1 立方センチメートル当たり 0 . 1 グラム以下の密度を特徴とする、請求項 3 に記載の電極構造体。

【請求項 5】

カーボン粒子が水中のカーボンスラリーにおいて 6 ~ 9 の範囲の pH を有することを特徴とする、請求項 1 に記載の電極構造体。

【請求項 6】

カーボン粒子が水中のカーボンスラリーにおいて 6 ~ 9 の範囲の pH を有すること特徴とする、請求項 3 に記載の電極構造体。

【請求項 7】

カーボン粒子が 5 ナノメートルを超える平均孔半径を特徴とする、請求項 3 に記載の電極構造体。

【請求項 8】

カーボン粒子が 5 ナノメートルを超える平均孔半径を特徴とする、請求項 1 に記載の電極構造体。

【請求項 9】

触媒層の触媒粒子充填量が電極表面積 1 cm^2 当たり 0 . 3 0 m g 未満であり、バリア層の触媒充填量が触媒層の充填量未満である、請求項 1 に記載の電極構造体。

【請求項 10】

(a) 多孔性基材及びテトラフルオロエチレンポリマーを含む集電体シート ;
(b) プロトン導電性材料及びカーボン粒子を含むバリア層 ; 及び
(c) プロトン導電性材料及びカーボン粒子を含む触媒層 ;
を含む電極構造体であって、

(i) バリア層は集電体シートと触媒層との間にあり ;

(i i) バリア層は触媒を含まないか又は触媒粒子を含み ;

(i i i) 触媒層は触媒粒子を含み ;

(i v) バリア層の触媒粒子対カーボン粒子の重量比は、5 : 9 5 よりも小さく、触媒層の触媒粒子対カーボン粒子の重量比よりも小さく ;

(v) 集電体がテトラフルオロエチレンポリマーを含浸したカーボンシートを含み、カーボンシートとテトラフルオロエチレンポリマーを合わせた 1 0 0 重量部をベースとして 5 部以下をテトラフルオロエチレンポリマーが構成する、前記電極構造体。

【請求項 11】

含浸前に、カーボンシートが 8 ~ 1 2 m i l の厚さ及び 0 . 3 ~ 0 . 3 5 g / c c の密度を有する、請求項 10 に記載の電極構造体。

【請求項 12】

バリア層のカーボン粒子と触媒層のカーボン粒子とが同一のタイプである、請求項 1 に記載の電極構造体。

【請求項 13】

バリア層のカーボン粒子及び触媒層のカーボン粒子が pH、孔径、粒径及び B E T 表面積のひとつ以上により識別することができる、請求項 1 に記載の電極構造体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電気化学電池 (electrochemical cell) で使用するための電極に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

電気化学電池は、種々の用途、特に燃料電池として操作する際の用途に望ましい。燃料電池は、内部燃焼エンジンを置換するために電動装置を含む多くの用途に提案されてきた。ある一つの燃料電池デザインでは、カソードとアノードとの間でイオン交換させるために固体ポリマー電解質 (S P E) 膜またはプロトン交換膜 (P E M) を使用している。燃料

10

20

30

40

50

電池では気体燃料及び液体燃料が便利である。これらの例としては水素及びメタノールが挙げられるが、水素が好ましい。水素は燃料電池のアノードに供給される。酸素（空気として）は電池の酸化剤であり、電池のカソードに供給される。燃料供給電極に面する膜表面に燃料を配分し易くするために、電極は（例えば、編グラファイト、グラファイト化シート若しくはカーボン紙などの）多孔質導電性材料から形成される。典型的な燃料電池は、米国特許第5,272,017号及び同第5,316,871号明細書(Swathirajanら)に記載されている。

【0003】

燃料電池の重要な特徴としては、電気化学反応が起きる反応面、かかる反応を触媒作用する触媒、イオン導電性媒体、及び質量輸送媒体(mass transport media)が挙げられる。燃料電池により生じる電力コストは触媒のコストに一部依存する。慣用の電極では高価な金属触媒の利用率が比較的低いこともあって、燃料電池により生じる電力コストは競合するもう一つの発電コストよりも非常に高い。けれども水素は環境的に許容可能であり、水素燃料電池は効率的であるため、水素 - ベースの燃料電池から発生した電力が望ましい。従って、燃料電池を電力発生に関してより魅力的にするために、燃料電池アセンブリにおける触媒利用率の改善が望まれている。また、燃料電池で生成した水の移動及び反応体のガス分散の改善も望まれている。

【0004】

【課題を解決するための手段】

一態様においては、集電体(current collector)シート、第1の電極層、及び第2の電極層を含む電極構造体を提供する。第1の電極層は集電体シートと第2の電極層との間にある。第1の層はカーボン粒子の第1の群を含み、第2の層はカーボン粒子の第2の群を含む。第1の層は触媒を含まない(uncatalyzed)か、超微粉碎触媒粒子の第1の群を含み(catalyzed)、第2の層は超微粉碎触媒粒子の第2の群を含む。第1の層の触媒粒子対カーボン粒子の重量比は、第2の層の重量比未満である。

【0005】

一態様では、それぞれのカーボン粒子の群は、カーボン粒子の中及びカーボン粒子とカーボン粒子との間の多数の孔(plethora of pores)を画定する内部及び外部表面をもつ複数のカーボン粒子を含む。超微粉碎触媒粒子はカーボン粒子の内部及び外部表面上に担持される。

【0006】

別の態様では、第1の層は触媒を含まず、第2の層はカーボン粒子の内部及び外部表面に担持された超微粉碎触媒粒子を有するカーボン粒子を含む。

【0007】

好ましくは、カーボン粒子の第1の群は、1立方センチメートル当たり0.1グラム以下の密度を特徴とし、これは1グラム当たり少なくとも約10立方センチメートルの容積/グラムに相当する。望ましくは、カーボン粒子の第2の群は約6～約9の範囲のpHを特徴とする。好ましくは、それぞれのカーボン粒子の群は約6～約9の範囲のpHを特徴とする。望ましくは、カーボン粒子の第2の群は、5ナノメートルを超える平均孔半径を特徴とする。さらに、それぞれの層は、カーボン粒子及び触媒粒子と混じったプロトン導電性材料を含む。

【0008】

望ましくは、第2の層の触媒粒子充填量は電極表面積1cm²当たり約0.30mg未満である。第1の層の触媒充填量は第2の層の触媒充填量未満であり、望ましくは約0.15mg/cm²以下のオーダーであり、好ましくは約0.02mg/cm²以下のオーダーである。

【0009】

ひとつの態様では、第2の層は約20:80の重量比で触媒粒子とカーボン粒子とを含む。プロトン導電性材料は前記第2の層の30～35重量%を構成し、触媒粒子及びカーボン粒子は残余を構成する。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 0 】

一態様では、電気化学電池で使用するための上記改良電極構造体を製造する方法を提供する。電極の第1の層は、プロトン - 導電性材料、カーボン粒子の第1の群及び最も好ましくは触媒粒子を含む混合物を形成することにより製造する。混合物を集電体シートに適用してフィルムを形成する。電極の第2の層は、第1の層の上に第2の層を形成することにより製造し、前記第2の層はプロトン - 導電性材料、カーボン粒子の第2の群、及び触媒粒子を含む。第2の層のカーボン粒子に対する触媒粒子の重量は第1の層の重量よりも多い。本発明の方法により触媒利用率が非常に高く触媒充填量が非常に少ない電極を製造できるので、従来法により製造した電極と比較して安価に製造することができる。

【 0 0 1 1 】

10

固体ポリマープロトン導電性材料の電解質膜と、該電解質膜のどちらの側にも配置された第1及び第2の電極とを有する電気化学電池用の電解質と電極の結合構造体の製造法も提供する。少なくとも一つの電極は上記の本発明の方法により形成する。本発明の方法により製造した電極を第2の層が膜に面するように電解質膜の第1の表面上に配置する。第2の電極は膜の反対面に配置し、得られた構造体を加熱及び圧縮して電極を膜に接着させる。本発明の方法の好ましい態様では、粒子が幾らか膜の中に少なくとも部分的に埋め込まれるようにアセンブリを圧縮荷重及び高温に暴露して電極を膜に接着させ、これにより反応が起きる触媒部位へのプロトンの連続路を提供する。

【 0 0 1 2 】

カーボン粒子の第1及び第2の群は同一であるか、または異なる。即ち、これらは同じ特徴を有するか、少なくともひとつの特徴的な点で異なってもよい。いずれの層もが触媒を含む場合には、それぞれの層の触媒は同一でも異なってもよい。

20

【 0 0 1 3 】

電極、膜電極アセンブリ、及び上記燃料電池系の記載から解るように、本発明により触媒利用率が改善され、水の取り扱い（処理）が改善される。

【 0 0 1 4 】

本発明の目的は、新規電極及び新規膜電極アセンブリを提供することである。本発明の別の目的は、電極及び優れた電極を含むアセンブリの製造法を提供することである。好都合には、本発明の膜 / 電極アセンブリは、予想外に低い触媒充填量で比較的高い発電量を提供する。

30

【 0 0 1 5 】

これら及び他の目的、特徴及び好都合な点は、好ましい態様、請求の範囲及び添付図面の記載を参照することにより明らかになるだろう。

【 0 0 1 6 】

【 発明の実施の形態 】

ひとつの態様では、電極材料の第1及び第2の層と集電体シートとを含む電極構造体を提供する。これらの層は一緒になって触媒利用率を高め、水の取り扱いを改善する。この積層配置はカソードに特に有用である。電極構造体について詳細に記載する前に、まず電極を含む電池について記載することとする。

【 0 0 1 7 】

40

図1には、電池内に膜電解質と電極の結合アセンブリ（MEA）12を含む電気化学電池10が組み立てられていない状態で絵画的に示されている。電気化学電池10は燃料電池として組み立てられる。しかしながら、本明細書中で記載する本発明は、一般的に電気化学電池に適用可能である。電気化学電池10は、ステンレススチール端板14、16、ガスを散布し易くするための開口部22、24を備えたグラファイトブロック18、20、ガスカート26、28、それぞれ接続部31、33を備えたカーボンシート集電体30、32と、膜電解質及び電極アセンブリ（MEA）12を含む。グラファイトブロック、ガスカート及び集電体、即ち、18、26、30と20、28、32の二つのセットはそれぞれガス及び電流輸送手段36、38と呼ぶ。アノード接続部31及びカソード接続部33は、他の燃料電池を含んでいてもよい外部回路と連結するために使用する。

50

【 0 0 1 8 】

電気化学電池 1 0 は、その一方が燃料供給源 3 7 から供給される燃料であり、他方が供給源 3 9 から供給される酸化剤である気体反応体で操作する。供給源 3 7、3 9 からの気体はそれぞれの気体と電流輸送手段 3 6 及び 3 8 を通って M E A 1 2 の反対側に拡散する。

【 0 0 1 9 】

図 2 は本発明のアセンブリ 1 2 の略図を示す。図 2 を参照すると、多孔質電極 4 0 は燃料側でアノード 4 2 を、酸素側でカソード 4 4 を形成する。アノード 4 2 は固体ポリマー電解質 (S P E) 膜 4 6 によってカソードと隔てられている。S P E 膜 4 6 は、燃料電池 1 0 における反応を容易にするためにイオン輸送を提供する。ひとつの配置例では、本発明の電極は、そのようなプロトン移動のために本質的に連続的にポリマーを接触させておくために、電極とイオモノマー膜とを密着させることによってより効果的にプロトンが移動する。電極は膜の中に挿入されているか、少なくとも一部埋め込まれているのが好ましい。従って、電池 1 0 の M E A 1 2 は、間隔のあいた第 1 及び第 2 の対向面 5 0、5 2 と、その面 5 0、5 2 の間の厚み、即ち中間層領域 5 3 を備えた膜 4 6 とを有する。それぞれの電極 4 0、即ちアノード 4 2 とカソード 4 4 は、面 5 0、5 2 の対応する部分で膜 4 6 にしっかりと接着される。

【 0 0 2 0 】

一態様では、それぞれの電極 4 0 (アノード 4 2、カソード 4 4) はさらに、膜 4 6 のそれぞれの側に第 1 及び第 2 のテフロンコート (ポリテトラフルオロエチレンコーティング化、含浸させた；ここで、テフロンは登録商標) グラファイトシート 8 0、8 2 を含む (図 3)。アノード活性材料は膜の第 1 の面 5 0 と第 1 のシート 8 0 との間に配置され、カソード活性材料は第 2 の面 5 2 と第 2 のシート 8 2 との間に配置される。

S P E 膜

本発明の固体ポリマー電解質 (S P E) 膜 4 6 は、イオン導電性材料として当業界で公知である。そのような S P E 膜はポリマー電解質膜 (P E M) とも呼ばれる。典型的な S P E 膜は米国特許第 4, 2 7 2, 3 5 3 号、同第 3, 1 3 4, 6 9 7 号及び同第 5, 2 1 1, 9 8 4 号に記載されている。

【 0 0 2 1 】

S P E 膜またはシートはイオン交換樹脂膜である。樹脂はそのポリマー構造中にイオン基を包含し；そのイオン成分はポリマーマトリックスによって固定又は保持され、少なくとも一つの他のイオン成分はその固定された成分と静電的に結びついた可動性の置換可能なイオンである。好適な条件下で他のイオンと置換する可動性イオンの能力により、これらの材料にイオン交換性を与えることができる。

【 0 0 2 2 】

イオン交換樹脂は、その成分の一つがイオン成分を含む、該成分の混合物を重合することによって製造することができる。カチオン交換、プロトン導電性樹脂の大まかな一つの種類としてはいわゆるスルホン酸カチオン交換樹脂がある。このスルホン酸膜では、カチオンイオン交換基はスルホン化によってポリマー主鎖に付けられている水和スルホン酸基である。

【 0 0 2 3 】

これらのイオン交換樹脂を膜又はシートに形成することも当業界で公知である。好ましい種類は、その全体の膜構造がイオン交換特性をもつパーフルオロ化スルホン酸ポリマー電解質である。これらの膜は、市販されており、市販のスルホン化パーフルオロカーボン、プロトン導電性膜の典型例としては、商品名ナフィオン (N a f i o n : 登録商標) のもとに E. I. DuPont de Nemours & Co. の市販品がある。別に Dow Chemical により開発されたものもある。そのようなプロトン導電性膜は、構造： $C F_2 = C F O C F_2 C F_2 S O_3 H$ 、 $C F_2 = C F O C F_2 C F (C F_3) O C F_2 S O_3 H$ 、及び $- C F_2 C F_2 C F (O R X) C F_2 C F_2 -$ (式中、X は $S O_3 H$ または $C O_2 H$ である) のモノマーによって特徴付けることができる。ナフィオン (登録商標) はフルオロポリマー、特にパーフルオロ化カルボン酸又はスルホン酸モノマー単位を含むコポリマーである。ナフィオン (登録商標) ポリマー

10

20

30

40

50

及びポリマー膜は、スルホン酸基又はカルボン酸基を含むパーフルオロ化モノマーとテトラフルオロエチレンとのコポリマーから製造したナフィオン（登録商標）ポリマーである。本発明に関しては、パーフルオロ化スルホン酸コポリマーが好ましい。

【0024】

本発明により例示される電気化学燃料電池10では、膜46は可動性イオンとして H^+ イオンを有する、カチオン透過性のプロトン導電性膜であり；燃料ガスは水素（または改質油）であり、酸化剤は酸素又は空気である。全体の電池反応は水素の水への酸化であり、アノード42及びカソード44でのそれぞれの反応は、 $H_2 = 2H + 2e$ （アノード）及び $\frac{1}{2} O_2 + 2H^+ + 2e = H_2O$ （カソード）である。

【0025】

水素を燃料ガスとして使用するため、全体の電池反応の生成物は水である。通常、生成物の水は、酸素側の電極40であるカソード44では受け入れられない。一般に、水は単に流れたりまたは蒸発によって消える。しかしながら、水が形成したらその水を集め、電池から運び出すための手段も所望により提供することができる。電池内での水の処理は、電気化学的燃料電池を長期間にわたってうまく操作するためには重要である。水処理操作法及びこれに関連する電池のデザインについては、本明細書中、その全体がそれぞれ参照として含まれる米国特許第5,272,017号（以後、第'017号と呼ぶ）及び同第5,316,871号（以後、第'871号と呼ぶ）に記載されている。本発明はさらに燃料電池操作時の水処理を改善し、効果的な電極利用率、電極と膜との間の効果的なプロトン移動、及び良好なガス拡散などの他の特徴にも関する。これらの特徴は少なくとも部分的に本発明の改良された電極デザインにより高められる。

電極

本発明の電極は、集電体と、電池反応に関与する電極活性材料とを含む。燃料電池の電気化学反応は、プロトン導電性イオノマー、触媒、導電性カーボン及び気体反応体の間の界面領域で起きる。従って、高い触媒利用率とするためには、触媒部位がプロトン交換膜、気体反応体、及び導電性カーボンと密接するように電極を設計しなければならない。

【0026】

慣用の電極は、本明細書中、上記の如く参照として含まれる米国特許第5,272,017号及び同第5,316,871号に記載の慣用法により製造することができる。これは図2及び図3のアノードにより例示される。そのような状況では触媒含有カーボン粒子(catalyzed carbon particle)を製造し、次いでキャストリング溶媒を含む溶液中でプロトン導電性バインダーと混合する。溶液をテフロンコートグラファイトシート（ここで、テフロンは登録商標）80に適用し、キャストリング溶媒を蒸発させ、触媒含有カーボン粒子とバインダーとを含む残存層を膜と接触させ、これに熱プレスする。ここで触媒含有カーボン粒子60は膜46と密接し、これに接着する。本明細書中に記載されるように、触媒含有カーボン粒子の若干量が少なくとも部分的に膜46内に埋め込まれるのが好ましい。

【0027】

図4は、カーボン粒子上に担持された超微粉碎触媒粒子62のついた触媒含有カーボン粒子60の拡大絵画図を示す。プロトン導電性材料64は粒子と混ざり合う。

【0028】

本発明の新規電極の構成は、カソードとして使用するものとして本明細書中に記載されているが、これに限定されるものではない。本発明の新規電極はアノードとしてもカソードとしても使用可能であると考えられ、カソードとして使用する場合に特に都合がよいことが本明細書中に示されている。本発明の電極は、集電体シート82、第1の電極層70及び第2の電極層72を含む。第1の電極層70は集電体シート82と第2の層72との間である。第1の電極層はカーボン粒子60の第1の群を含み、第2の層はカーボン粒子60の第2の群を含む。第1及び第2の群のカーボン粒子は同一種のカーボン粒子であってもよく、表に示されているような同一物理的特性を有していてもよい。別の態様では、第1及び第2の群のカーボン粒子は異なるタイプのカーボン粒子であり、異なる特徴を有す

10

20

30

40

50

る。特徴については表 2 に定義されている。

【 0 0 2 9 】

一態様では、第 1 の群のカーボン粒子は触媒を含まない (図 3)。別の態様では、第 1 の層を形成する第 1 の群のカーボン粒子は触媒を含む (図 2)。触媒 6 2 は超微粉碎触媒粒子の形態であり、通常、以下詳細に記載するように金属粒子である。いずれの態様においても、第 2 の層 7 2 は超微粉碎触媒粒子 6 2 を含む。第 1 及び第 2 の層の触媒粒子 6 2 とカーボン粒子 6 0 の相対量は、第 1 の層 7 0 の触媒粒子対カーボン粒子の重量比が第 2 の層 7 2 の重量比未満であるように選択する。第 1 の層が全く触媒粒子を含まず、第 2 の層が触媒を含む場合には、この条件を満たすことは明らかである。触媒粒子がいずれの層にも含まれる場合には、第 2 の層の触媒粒子対カーボン粒子の重量比は第 1 の層の重量比より大きい。

10

【 0 0 3 0 】

一態様では、第 1 の層のカーボン粒子は多数の孔を画定する複数の内部及び外部表面を含み；超微粉碎触媒粒子はカーボン粒子の内部及び外部表面上に担持されている (図 4)。第 1 の層を形成するためにプロトン導電性材料 6 4 と混合する前に、カーボン粒子 6 0 に触媒粒子 6 2 を担持するのが好ましい。

【 0 0 3 1 】

一態様では、第 2 の層は第 1 の層と本質的に同一方法により形成する。即ち、カーボン粒子に触媒粒子を担持し、次いで触媒含有カーボン粒子をプロトン導電性材料と混合する。次いでこの混合物を第 1 の層に適用して第 2 の層を形成する。

20

【 0 0 3 2 】

触媒粒子は、好ましくは金属性、金属または合金である。最も好ましいものは貴金属触媒、例えば、プラチナ (Pt) 及びパラジウム (Pd) である。さらに、合金化するために他の比較的安定な金属を使用することもできる。例えば、チタン、ルテニウム、ロジウム、タングステン、錫またはモリブデンなどを使用することもできる。

【 0 0 3 3 】

本発明は、少なくとも第 1 及び第 2 の層を有する多層電極を形成する方法を提供する。第 1 の層はプライマリー層 (primary layer) とも呼ばれ、第 2 の層はメイン層 (main layer) とも呼ばれる。電極構造体の製造法は、 (a) 集電体シート 8 2 を提供し； (b) プロトン導電性材料 6 4、カーボン粒子 6 0 の第 1 の群、場合により触媒粒子 6 2 を含む第 1 の層 7 0 を該シート上に形成し；次いで (c) プロトン導電性材料 6 4、カーボン粒子 6 0 の第 2 の群、及び触媒粒子 6 2 を含む第 2 の層 7 2 を第 1 の層の上に形成する、各段階を含む。第 2 の層のカーボン粒子に対する触媒粒子の重量は第 1 の層の重量を超える。上記方法に従った一態様では、段階 (a) はプロトン導電性材料、カーボン粒子の第 1 の群、並びにカーボン粒子上及びカーボン粒子中に担持された超微粉碎触媒粒子の第 1 の群の第 1 の混合物を形成し；次いで第 1 の混合物を集電体の表面に適用し、該混合物から第 1 のフィルムを形成することにより実施する。

30

【 0 0 3 4 】

一態様では、段階 (c) は、プロトン導電性材料、カーボン粒子の第 2 の群、カーボン粒子上及びカーボン粒子中に担持された超微粉碎触媒粒子の第 2 の群の第 2 の混合物を形成し；次いで第 2 の混合物を第 1 の層に適用することにより実施する。

40

【 0 0 3 5 】

膜電極アセンブリは、膜のそれぞれの表面に多層電極と対 - 電極を適用し、次いで膜に電極を接着するのに十分な温度及び圧縮荷重で熱 - プレスすることにより製造する。高温熱 - プレス時に軟化する膜の中に電極の粒子の少なくとも一部を少なくとも部分的に埋め込むのが好ましい。

【 0 0 3 6 】

特に、アノード 4 2 の活性材料をテフロンコートグラファイトシート (ここで、テフロンは登録商標) 8 0 に適用する。次いで、シート 8 0 上に支持されたアノード活性材料側を膜 4 6 の第 1 の面 5 0 と接触する。シート 8 2 上のカソード 4 4 の多層活性材料を膜 4 6

50

の第2の表面52と接触する。膜46を軟化させ、粒子の少なくとも一部を膜内に少なくとも部分的に埋め込むのに十分な時間、温度及び圧縮荷重で加熱しながらシート80、82を膜に熱プレスし、これにより第1及び第2の電極42、44を形成する。埋め込まれた粒子または挿入された粒子は膜のそれぞれの表面に少なくとも部分的に設置されるが、粒子はその表面より下に配置されたり膜に分散されたりすることは全くない。

【0037】

加圧しながら加熱する段階は、約250～約1000ポンド/平方インチの圧縮荷重及び約280°F(130℃)～約320°F(160℃)の温度で約1～約5分間実施する。約300°F(約150℃)の温度、約1～約2分間で約500ポンド/平方インチの圧縮荷重が効果的であることが知見された。圧縮荷重は経時で変化しても良い。即ち、より軽い荷重でより長時間であっても良く、より重い荷重でより短時間であっても良い。

10

【0038】

加圧下で電極を膜に埋め込むことにより、膜電極アセンブリの一方から他方へプロトン導電性材料の連続路を提供することができる。プロトン導電性材料に触媒及びカーボン粒子を密に混合することによって、反応が起きる触媒部位にプロトン用の連続路が提供される。この方法により、電極で膜に隣接する触媒粒子の相対的に最適な利用率が得られる。

【0039】

アノードとカソードメイン(第2の)層を形成するプロトン導電性材料と触媒粒子及びカーボン粒子との割合は、100部をベースとして、プロトン導電性材料が30～約70部であり、残余は触媒粒子及びカーボン粒子である。触媒粒子とカーボン粒子との割合は、100重量部をベースとして触媒粒子は約20部以下であり、残余はカーボン粒子である。カソードプライマリー層(第1の層)は触媒を含まないか、より少量の触媒粒子を含む。量は触媒粒子0.02mg/cm²のオーダーである。これは、触媒粒子約5重量部及びカーボン粒子95重量部に対応する。

20

【0040】

一態様では、カソードはプロトン導電性材料と混じったカーボン粒子を含む第1の層を含み;或いは第1の層は0.02mg/cm²(5重量パーセントプラチナ)のオーダーの少量のプラチナで残余はカーボンであるように触媒を含有するカーボン粒子を含む。この層は通常、40重量パーセントのプロトン導電性材料(ナフィオン(登録商標))を含み、残余は、60重量パーセントのオーダーのカーボンまたは触媒含有カーボンである。この層は通常、約10～約13ミクロンの厚さを有する。第2の層は20重量パーセントのプラチナの触媒含有カーボン粒子を含有する。メイン層中のナフィオン(登録商標)対触媒含有カーボンとの重量比はナフィオン(登録商標)(プロトン導電性材料)30～35重量パーセント及び触媒含有カーボン65～70重量パーセントである。カーボンと水から構成されるスラリーのpHは約6～9を示すのが望ましい。好ましくは、pHは6.5を超え、約6.5～9である。平均孔径は5ナノメートルを超える半径に等しいのが好ましい。これはメソポア及びミクロポアのいずれもの平均孔径を表す。プライマリー(第1の層)とメイン(第2の層)を支持する集電体は0.3～0.35g/cm²のオーダーの密度を有するのが好ましい。

30

【0041】

【実施例】

本実施例では、膜電極アセンブリ(MEA)12を製造した。アノードは慣用手段により製造し、カソード電極は本発明の改良法により製造した。いずれの場合にも集電体にはカーボン紙を使用し、電極の活性材料成分を支持した。本実施例では、ナフィオン(登録商標)及びテフロン(Teflon;登録商標)のいずれをも使用した。ナフィオン(登録商標)膜及びナフィオン(登録商標)溶液は、それぞれ、Dupont and Solution Technologyから入手した。ナフィオン(登録商標)はDupontの商標である。テフロン(登録商標)もDupontの商標である。

40

カーボンシート処理

Spectra Corp. Lawrence, MA製の8～11mil厚さで0.26g/cc～0.7g/cc

50

cの密度のSpectra Carb (SC)カーボンシートを入手した。棚に水平方向にカーボン紙を置き、よく攪拌したテフロン(登録商標)/水混合物中にカーボン紙と棚とを2分間浸漬することによりカーボン紙をコーティングした。DuPont製のテフロン(登録商標)30B溶液1部(容積)と脱イオン水24部(容積)とを混合することによりテフロン(登録商標)懸濁液を製造した。120で15~20分間シートを乾燥した後、カーボン紙を間接加熱室中、320で15分間及び380で30~60分間焼結した。シートの特フロン(登録商標)含有量はテフロン(登録商標)処理の前後でシートを秤量することにより計算した。カーボン紙の特フロン(登録商標)分布は電子顕微鏡分析を使用して測定した。シートの上部は底部側よりも高いテフロン(登録商標)含量を有していたことが観察された。

10

MEA製造

カーボン紙をテフロン(登録商標)でコーティングした後、高テフロン(登録商標)含量側を二重積層電極構造体のコーティング用を選択した。触媒スラリーがカーボンシートに浸透しないようにプライマリー層はバリヤ層からなっていた。プライマリーカーボン/バリヤ層用のスラリーは、密なスラリーを形成するために超音波浴中で2~3分間、5w/o Pt、10g脱イオン水及び13.4gナフィオン(登録商標)溶液(5%溶液、Solution Technology)と1gアセチレンブラック(AB)とを混合することにより製造した。ブラシ、ドクターブレードまたはスプレーガンを使用してテフロン(登録商標)コートカーボンシートの上部にABスラリーの層を適用した後、シートをヒートランプ下、100で15分間乾燥した。乾燥フィルムは触媒充填量0.02mg/cm²、ナフィオン(登録商標)充填量40w/o及びカーボンブラック充填量60w/oであった。TEM研究より、プライマリー層は10~13µmの厚さであることが判明した。

20

【0042】

カソード触媒をメイン触媒層(第2の層)に担持させるために、異なる特性を持つ9種類のカーボン担体について評価した。アノード触媒の担体は慣用法により製造したVulcan XC-72Rであった。カソード触媒に使用したカーボンは、入手したまま及び熱処理形のいずれをも使用した。熱処理はアルゴン中、1000で1時間実施した。カーボンにプラチナ(Pt)触媒を担持した。触媒は、ヘキサクロロプラチナ酸(Johnson Matthey)の水溶液をカーボン/水混合物に添加し、続いて1時間攪拌することによって製造した。次いで過剰量のホウ水素化ナトリウムをカーボンスラリーに滴下添加することにより、Pt(IV)を金属状態に還元した。混合物をさらに1時間攪拌した後、1M硫酸を添加することにより溶液のpHを約7.0に調節した。最終的にプラチナを充填したカーボン混合物を濾過し、水で十分に洗浄し、空气中、100で一晩乾燥した。次いでプラチナ含有カーボンと5w/oナフィオン(登録商標)溶液(Solution Technology, Inc., Mendenhall, Pennsylvania)と十分混合することによりスラリーを製造した。プライマリー層(第1の層)で予めコーティングしたカーボンシートにこの触媒スラリーを適用した。触媒スラリーはブラッシングにより適用し、電極を100で1時間乾燥した。十分に乾燥したカーボンシートをそれぞれの層の適用前後で秤量することによりPt充填量を計算した。MEAを製造するために、Dow実験膜またはナフィオン(登録商標)112膜を2つの電極の間にサンドイッチし、MEAを500~1000lb/平方インチで300°Fで1.5~2.0分間熱プレスした。

30

40

MEA評価

25cm²の活性電極面積を有する膜電極アセンブリをグラファイト製単一電池テスト取付具(Electrochem, Inc)内に設置した。IBM PCベースのデータ取得装置及び制御システムを使用して、電池電位または電流、温度、圧力、ガスのマスフロー及び反応ガスの湿分(humidification)を制御したGlobe-Tech燃料電池試験ステーションにより単一電池を操作した。MEAを調節するために、電池を80及び30psig圧力で反応体として水素/酸素で1A/cm²で24時間操作した。電流-電圧曲線は、80及び種々のガス圧で反応体としてH₂/空気を使用して記録した。反応体化学量論量は空気に関しては2.5~3であり、H₂に関しては1.2~1.5であった。それぞれの試

50

験の終了時、上記の如くカソードのPt触媒の電気化学的に活性な表面積を測定するために、MEAの環状ボルタンモグラム(cyclic voltammogram; CV)を記録した。

実験結果

集電体処理の効果

テフロン(登録商標)などの耐水剤(wet-proofing agent)を充填した後、集電体及びガス拡散器としてグラファイトシートを使用した。カーボンシート中のテフロン(登録商標)充填量を変えることに加えて、カーボンシートの密度も変えた。20w/o Pt(Vulcan XC-72Rカーボン上に担持)を触媒として使用し、ナフィオン(登録商標)112膜とPt充填量0.28mg/cm²/電極でMEAを製造した。図5は、燃料電池性能における集電体のテフロン(登録商標)含量の変動効果を示す。テフロン(登録商標)充填量が高くなるにつれて、電池の性能は低電流密度へと低下した。マトリックス中に高レベルの非導電性テフロン(登録商標)ポリマーがあるため電極抵抗率の上昇も副次的な効果として知見される。電極の疎水性を高めるためにテフロン(登録商標)を添加するので、疎水性が増加して反応部位から水を除去するのが難しいようである。これにより、テフロン(登録商標)含量の増加に連れて種々の電圧での電流の急激な低下を起こす電極のフローディング(flooding)が起きる。4w/o(重量パーセント)の最低グラファイト紙テフロン(登録商標)含量で、この一連の実験における最高の燃料電池性能(0.6Vにおいて820mA/cm²)が得られた。即ち、テフロン(登録商標)4重量パーセント及びグラファイト紙96重量パーセントである。

【0043】

メイン触媒層をコーティングする前にグラファイトシートにプライマリーカーボン層を適用する効果を図6に示す。膜界面近くのメイン触媒層の密度を高めることによりプライマリー層によって燃料電池性能が改善し易くなる。触媒スラリーはグラファイトシートを貫通しないため、プライマリーカーボン層(第1の層)は以下に示すような優れた性能を示す低密度カーボンシートを使用するための重要な役割を果たす。

【0044】

PEM燃料電池性能における0.26g/cc~0.7g/ccの範囲のカーボンシート集電体の密度効果について研究し、結果を図7に示す。質量輸送が限定されているため、電圧が急激に低下した電流密度が紙の密度からをはっきりと確定した。より低い密度シートはより多孔性なので、マクロ多孔度(macroporosity)により高い電流密度においてさえも水の除去が容易である。紙の密度が0.7から0.26g/ccへ減少するにつれて、2つの効果が知見された。第1に、0.26g/ccに低下する前に0.6Vにおける電流密度は、0.33g/ccにおいて0.62A/cm²から1A/cm²に増加した。4w/oの最適レベルから8w/oもの高いテフロン(登録商標)含量に増加しているのにもかかわらず、0.33g/ccの密度で電池性能においてこのような改善が知見された。溶液中に一定のテフロン(登録商標)濃度を有するスラリーから低密度でより多くのテフロンを取り込むため、紙密度が減少するのに連れてテフロン(登録商標)含量は4から11.7w/oに増加した。テフロン(登録商標)含量が増加したので、紙密度0.33g/ccにおいて0.6Vの電流密度で最大となっただけでなく、第2に、電流-電圧曲線の直線領域での最大電流密度(急激に低下する前)は、0.26g/ccの最低密度で0.6A/cm²から1.8A/cm²もの高さに増加した。かくして、0.3~0.35g/ccの集電体密度はカソード用途に関して最適であると考えられる。

メイン触媒層におけるナフィオン(登録商標)含量の効果

電解質と全ての触媒粒子とを確実によく接触させておくために、触媒層にはそのマトリックス中にプロトン導電性ナフィオン(登録商標)ポリマーが必要である。しかしながら、ナフィオン(登録商標)が過剰量であると水が滞留し、その結果触媒部位がフローディングを起こすため、ナフィオン(登録商標)量を最適化しなければならない。図8は、PEM燃料電池性能におけるカソードナフィオン(登録商標)含量の効果を示す。この一連の実験では社内で製造した20w/o Pt/Vulcan XC-72R触媒、テフロン(登録商標)含量19w/oのグラファイト紙(10ミル、0.42g/cc、Spec

t r a C o r p 製)を使用した。20w/oから30w/o(重量パーセント)にナフィオン(登録商標)含量が上昇すると燃料電池性能が大きく改善したが、さらに上昇すると電池性能は減少した。

【0045】

ナフィオン(登録商標)充填量の効果を説明するために、プラチナ触媒の実質表面積を電気化学水素吸着法により測定し、その結果を表1に示す。ナフィオン(登録商標)充填量が30w/o未満のときは、ナフィオン(登録商標)含量が上昇すると実質Pt表面積も増加することが知見される。その結果、プロトン-導電性電解質への触媒部位の接近性(accessibility)が高まる。実際のPt充填量の違いを考慮し、全Pt充填量を使用してPt表面積、幾何学的表面積及び絶対電気化学的面積を標準化した。表1から、20から0w/oにナフィオン(登録商標)含量が増加すると標準化した表面積が57%増加するので、燃料電池性能が大きく増加したことの説明となることがわかる。30w/o以上にナフィオン(登録商標)充填量が増加しても実質面積はほんの少ししか増加しないので、電極水処理における過剰のナフィオン(登録商標)の悪影響により燃料電池性能には効果はなかった。

【0046】

ナフィオン(登録商標)はバインダーであり、メイン層または触媒層(第2の層)とカーボンシートとの間には優れた結合が必要であるため、プライマリー層(第1の層)にはより多いナフィオン(登録商標)充填量が必要であると考えられた。プライマリー層におけるナフィオン(登録商標)充填量が30~35%に低下すると、メイン層または触媒層(第2の層)に亀裂が知見された。プライマリー層中30%ナフィオン(登録商標)で実施した実験では燃料電池性能も低かった。

メイン触媒層におけるカーボン担体の効果

燃料電池触媒を分散させるのに使用したカーボン担体の物理-化学特性は、特に空気カソードでの電池水処理で重要な役割を有する。米国特許第5,272,017号及び同第5,316,817号では、周囲条件下で、アノード用のボールミル粉碎したVulcan XC-72及びカソード用の入手したままのKetjenブラックは優れた性能を示した。キャピラリー力により駆動されるフローディングの程度及びPt触媒の分散度を測定するために、全表面積、孔分布率、孔容積、及び平均孔径などの物理的特性を測定した。スラリーpHにより測定したように表面化学組成などの化学的特性は孔壁の疎水性度を決定する。半-疎水性領域は電極マトリックスからの水を確実にはじき、触媒部位に反応体ガスを容易に輸送することができる。表2は燃料電池電極性能に重要なカーボンブラックの種々の物理化学的特性を列記する。カーボンのミクロポアは直径2nm未満の孔径を有するが、マクロポアは2~50nmの範囲の孔径を有する。アセチレンブラックはメソポア面積の割合が最大で、AX-21はメソポア面積の割合が最小である。入手したままの状態ではカーボンは酸性及びアルカリ性のいずれもあるが、熱処理すると全てアルカリ性となる。入手したままの状態ではKetjen Black及びBlack Pearls 2000カーボンは最高のpHを有し、Raven 5000は最低のpHを有する。電極の製造ではカーボン粒子の密度及びガス拡散が可能な孔容積も重要である。これは10w/o Ptを充填したカーボンブラック1グラムの容積から評価することができ、図9に示す。アセチレンブラック及びRaven 5000はそれぞれ、最高のカーボン容積及び最低のカーボン容積を有していた。Vulcan XC-72R、Ketjen Black、Printex及びBlack Pearls 2000は似たような孔容積を有していた。

【0047】

図10は種々の入手したままのカーボンブラックと熱処理したカーボンブラックに関する燃料電池性能を表す。これらの実験は最適の集電体の厚さまたはテフロン充填量で実施しなかったが、これらの実験は担体の疎水性と相互関連する重要な傾向を示している。KBが明らかに最高であることが解るが、周囲条件下の場合と異なり高温及び圧力実験では、アセチレンブラック、Ketjen Black及びVulcan XC-72Rは似た

10

20

30

40

50

ような性能を示す。アセチレンブラック、Ketjen Black、Printex 及び Vulcan XC-72R を熱処理すると、入手したままのカーボンの場合と比較して電池性能が低下した。熱処理した Raven 5000 及び Black Pearls 2000 はそれぞれ電池性能が 88% 及び 43% も大きく増加した。Vulcan XC-72R をボールミル粉砕、熱処理及びボールミル粉砕と熱処理との組合せなどの種々の物理的処理にかけ、その結果を図 11 に示す。Vulcan XC-72R をボールミル粉砕またはボールミル粉砕 / 熱処理の組合せにかけると、電池性能が 40% 低下した。ひとつには、質量輸送を制限してしまいいうボールミル粉砕によってカーボン容積が (60% だけ) 減少し、平均の孔半径が (30% だけ) 減少したものと考えられよう。

【0048】

種々のカーボン上に分散された Pt 触媒の実質プラチナ表面積を測定することにより、何故熱処理をすると特定のカーボンの性能が低下して、他のカーボンの性能は大きく上昇するかということとをさらに洞察した。図 12 は、プラチナ実質表面積におけるカーボンのタイプの効果を示し、Ketjen Black と AX-21 は最大プラチナ表面積 $84 \text{ m}^2 / \text{g}$ を示したが、AX-21 は最低の電池性能を示した。このことは分散されたプラチナ触媒の利用率の改善におけるカーボンの物理化学的特性の役割を再強調している。Ketjen Black と Printex 上に分散された触媒の実質 Pt 面積が熱処理により 50% 減少したのは興味深い。これは、プラチナ溶液は付着時にカーボン孔に浸透しなければならないため、疎水性の高い担体はプラチナ触媒をよく分散させないことを示している。このことは、何故入手したままの KB、AB 及び Vulcan がその熱処理形と比較して優れた性能であったかを説明する。中性範囲 6 ~ 9 のスラリー pH、特にその入手したままの状態、5 nm を超える平均孔半径を有するカーボンブラックが PEM 燃料電池カソード用途用の Pt 触媒の分散に最適であると結論できる (図 9 及び図 10)。スラリー pH は水中のカーボンスラリーの pH を測定したものである。

【0049】

アセチレンブラック (AB) は半 - 疎水性の担体に最適 pH であったので、プライマリーカーボン層 (第 1 の層) の pH は変えなかった。プライマリー層 (第 1 の層) 用の最適 pH 範囲はメインまたは触媒層 (第 2 の層) とは大きく異なるとは考えにくい。

【0050】

プライマリー層 (第 1 の層) の最適の孔半径は触媒層と同様でもよいが、違いの必要はない。しかしながら、単位質量当たりのカーボン容積は重要であろう。AB は最低の密度なので、1 グラム当たり最高の容積を有する (図 9)。従って AB は、プライマリー層内の孔の中にくまなくガスを輸送することを大きく阻害することなくカーボンシートの孔を機械的に確実に塞ぐだろう。これに基づくと、これらのカーボン粒子は少なくとも約 $10 \text{ cm}^3 / \text{g}$ の 1 グラム当たりの容積を特徴とするのが好ましい。これはプライマリー層のカーボン粒子に関しては約 $0.1 \text{ g} / \text{cm}^3$ 以下の密度に対応する。

【0051】

触媒は場合によりプライマリー層 (第 1 の層) 内に含ませることができるが、反応領域はメインまたは触媒層 (第 2 の層) を超えては展開しそうもないので、必須ではない。しかしながら、痕跡量の触媒 (プラチナ) を添加するとマトリックスの導電性を改善し、電池性能を促進する。 $0.02 \text{ mg} / \text{cm}^2$ の非常に低い充填量でも十分であるが、この程度の量で妥当であり、さらに充填量を増加させるのは有益ではないようである。0 から $0.15 \text{ mg} / \text{cm}^2$ 以下のオーダーの範囲が妥当であると考えられる。

【0052】

【表 1】

10

20

30

40

プラチナ実質表面積におけるカソード触媒層ナフィオン(登録商標)含量の効果

Nafion(登録商標) 充填量 (w/o)	電極 Pt 充填量 (mg/cm ²)	絶対電気化学 面積(cm ²)	標準化した 実質面積(m ² /gm)
20	0.23	2026	35.23
25	0.21	2372	45.18
30	0.24	3330	55.50
35	0.21	3000	57.14
40	0.22	3370	61.27

10

【 0 0 5 3 】

【 表 2 】

燃料電池試験で使用したカーボンブラックの物理化学的特性

炭素の種類	製造元	全 BET 面積(m ² /g)	ミクロポア 面積(m ² g)	メソポア 面積(m ² g)	メソポア 面積(%)	平均孔 半径(AU)	スラリーpH
AX-21	Anderson	2900.00	2832.00	68.00	2.34	9.90	4.80
(AX-21)	Development						
AX-21, 加熱(AX21h)		2652.80	2616.40	36.30	1.27	9.60	10.14
Black Pearls 2000(BP)	Cabot.Corp.	1506.00	1039.00	467.00	31.01	48.00	9.30
Printex XE-2(Pri)		969.00	270.10	698.90	72.13	72.10	8.00
Ketjen Black(KB)	Akzo Chemical	933.00	383.00	550.00	58.95	71.30	8.80

炭素の種類	製造元	全 BET 面積(m ² /g)	ミクロポア 面積(m ² g)	メソポア 面積(m ² g)	メソポア 面積(%)	平均孔 半径(AU)	スラリー pH
Ketjen Black 加熱(KBh)		919.90	376.70	543.10	59.04	70.80	9.96
Raven 5000 (RAV)	Columbian	481.00	145.00	336.00	69.85	28.90	2.30
Raven 5000 加熱(Ravh)		479.90	194.70	285.20	59.43	50.20	9.49
Vulcan 加熱(Vuh)		239.50	135.80	103.70	43.30	79.30	9.90
Vulcan XC-72(Vu)	Cabot Corp.	231.00	123.00	108.00	46.75	154.00	6.80
Vulcan ボール ミル粉碎/2.5 時間 (VuBM)		227.80	113.50	114.30	50.18	104.03	6.20
アセチレン ブラック(AB)	Gulf Oil Chemical	64.00	4.00	60.00	93.75	51.00	6.60

【 0 0 5 5 】

要約すれば、本発明は、燃料電池反応用の触媒層を担持する 2 つのカーボンシート集電体の間にサンドイッチされた膜を含む膜 - 電極アセンブリ (MEA) を含む PEM 燃料電池の必須成分を改良する。本明細書に記載された特徴により、膜 / 電極界面の反応部位に酸素を輸送する速度を促進し、生成水の除去を改良する。これは、空気電極 (カソード) の

10

20

30

40

50

デザイン及び構造；グラファイト紙密度及びそのテフロン（登録商標）含量；反応層におけるナフィオン（登録商標）充填量；並びに触媒を分散するのに使用したカーボン担体のスラリーpHと孔分布を注意深く最適化することにより達成される。これらの特徴により触媒分散、触媒層へのガス輸送、及び水処理を改善する。

【0056】

電極中のナフィオン（登録商標）は触媒層においてプロトン・導電性電解質と同程度に優れたバインダーとして作用する。カーボン担体は室温及び近周囲圧力で操作した電池用に早くから研究されていた。カソードのKetjen Black及びアノードのボールミル粉碎したVulcan XC-72Rは、最適水処理及びプラチナ触媒の分散用に最高のカーボンブラック担体であることが知見された（米国特許第5,272,017号及び同第5,316,817号）。

10

【0057】

米国特許第5,272,017号及び同第5,316,817号に記載された改良法より以前の膜電極アセンブリ（MEA）の製造法は、プラチナ処理カーボンスラリーで膜をコーティングし、次いで集電体としてカーボンシートを膜に付けることを含んでいた。これにはナフィオン（登録商標）117などの高い当量の厚い膜に主に好適であるという欠点があった。米国特許第5,272,017号及び同第5,316,817号の方法は、カーボンシートに触媒含有カーボンスラリーを直接適用し、続いて膜に電極を熱プレスすることを含んでいた。本発明のアプローチでは、大量生産用及び、ガス拡散裏打ち用のカーボンシートまたはプロトン交換膜のどんな種類にも直ちに適用することができる多層電極構造体を使用する。

20

【0058】

多層カソード構造体は、極少量（ 0.02 mg/cm^2 ）のPtを含むプライマリーカーボンブラック層と20wt%Ptを充填した好適に処理したカーボンブラックのメインプライマリー触媒層とからなる。プライマリー層はメイン触媒層のコーティング性能を改良し、膜界面近くに層を局在化することにより電池性能を改良し易くする。電極マトリックスからの水をはじくために好適な疎水性であるが、高い触媒利用率でPt触媒を分散するのに十分な疎水性をもつカーボン担体によりメイン触媒層の性能を最適化した。メイン触媒層へのナフィオン（登録商標）ポリマーの充填、及びカーボンシート集電体へのテフロン（登録商標）ポリマーの充填も、ガス散布及び触媒利用率がより高くなるように最適化された。 $0.3 \sim 0.35\text{ g/cc}$ の範囲の密度及び5wt%未満のテフロン（登録商標）含量のカーボンシートが集電体に最適であることが知見された。 $30 \sim 35\text{ wt\%}$ のカソードナフィオン（登録商標）含量であれば、電極のフローディングを最小に保持しながら許容可能なPt利用率とすることができた。カソード触媒担体として評価された広範な特性の種々のカーボン材料の中でも、5nmを超える平均孔半径と6～9の中性範囲のスラリーpHをもつカーボンがカソード用途に最適であることが知見された。

30

【0059】

本明細書中に示した水素／空気電池の優れた性能は、カソードのナフィオン（登録商標）含量、カーボンシートの密度及びテフロン（登録商標）含量などの種々の製造及び組成パラメーターにより達成され、触媒を分散させるために使用したカーボン担体の物理化学的

40

特性は全て最適化された。本発明の有効性は本明細書中に記載された試験結果から明らかである。

【0060】

本発明を特定の態様について記載してきたが、上記記載に限定されるものではなく、特許請求の範囲の請求にのみ限定されるものである。

【0061】

独占的な所有権または特権が請求される本発明の態様は、特許請求の範囲に定義されている。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本発明による電極と、膜及び電極の結合アセンブリとを有する、組み立

50

てていない電気化学燃料電池の略図である。

【図2】図2は、本発明の膜電極アセンブリの断面絵画図である。

【図3】図3は、グラファイトシートを有する膜電極アセンブリの別の断面絵画図である。

【図4】図4は、プロトン導電性材料と混じった触媒粒子を担持しているカーボン粒子を示す拡大図である。

【図5】図5は、80、空気/H₂、3/1.2化学量論量、30psigで操作したPEM燃料電池における集電体のテフロン（登録商標）含量の効果を示す。20w/o Pt/Vu、10mil SC、0.5g/cc、ナフィオン（登録商標）112膜、Pt充填量 = 0.28mg/cm²/電極である。

10

【図6】図6は、PEM燃料電池性能において、プライマリーカーボン/触媒層を用いる効果を示す。メイン層及びプライマリー層に対してそれぞれ20w/o Pt/Vu及び5w/o Pt/ABを使用した。ナフィオン（登録商標）112膜；Pt充填量；0.35mg/cm²/電極；空気/水素、80、30psig；3/1.2化学量論量。

【図7】図7は、80、空気/H₂、3/1.4化学量論量、30psigで操作したPEM燃料電池における集電体密度の効果を示す。20w/o Pt/Vu、ナフィオン（登録商標）112膜、Pt充填量 = 0.3mg/cm²/電極。

【図8】図8は、80、空気/H₂、3/1.5化学量論量、55/30psig、20w/o Pt/Vu、10mil SC、0.42g/cc、19w/o テフロン（登録商標）、Dow膜、Pt充填量 = 0.45mg/cm²/電池で操作した際のPEM燃料電池性能におけるカソードナフィオン（登録商標）含量の効果を示す。

20

【図9】図9は、10w/oのカーボン-担持Pt触媒1グラムの容積を示す。

【図10】図10は、0.5V、80、空気/H₂、30psig、3/1.5化学量論量、10w/o Pt/カーボン、10mil SC、0.42g/cc、25w/o テフロン（登録商標）、Dow膜、Pt充填量 = 0.11 ± 0.02mg/cm²/電極で操作した際のPEM燃料電池性能におけるカーボンのタイプの効果を示す。

【図11】図11は、80、空気/H₂、30psig、3/1.5化学量論量、10w/o Pt/Vu、10mil SC、0.42g/cc、25w/o テフロン（登録商標）、Dow膜、Pt = 0.23mg/cm²/電池で操作した際のPEM電池性能におけるVulcan XC-72R処理の効果を示す。

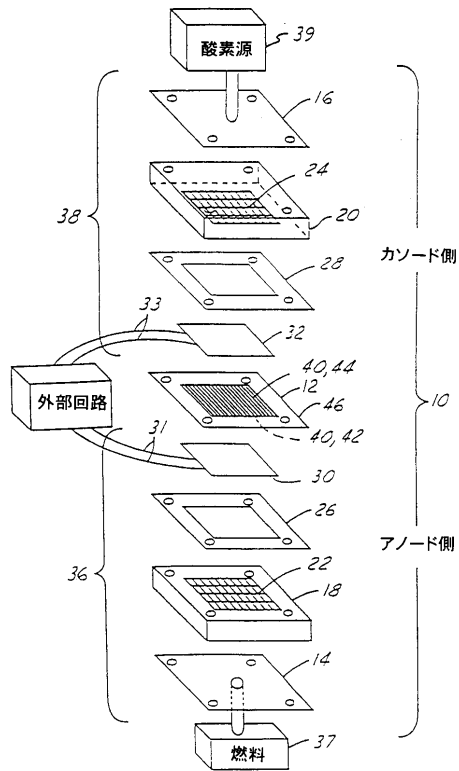
30

【図12】図12は、プラチナ電気化学表面積におけるカーボンタイプの効果を示す。

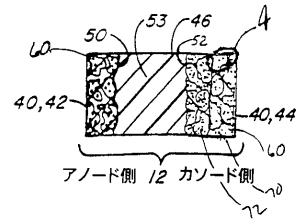
【図13】図13は、Pt触媒を分散させるために使用したカーボンスラリーのpHに対する0.5ボルトでの電池電流密度のプロットを示す。実験条件は図10と同一である。

【図14】図14は、カソードカーボン担体の平均の孔半径に対する0.5ボルトでの電池電流密度のプロットを示す。実験条件は図10と同一である。

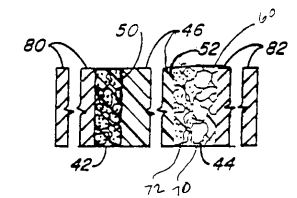
【図 1】



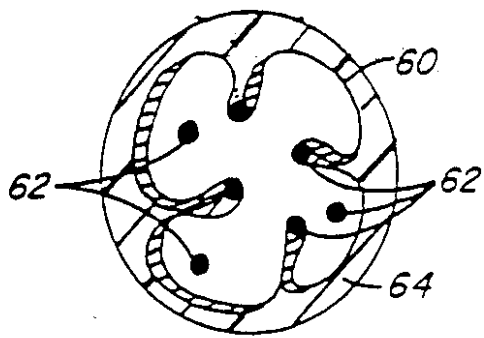
【図 2】



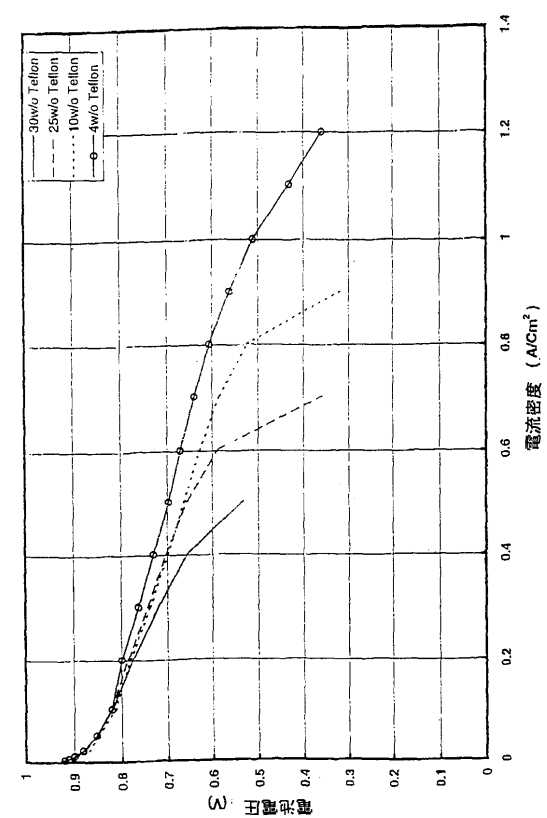
【図 3】



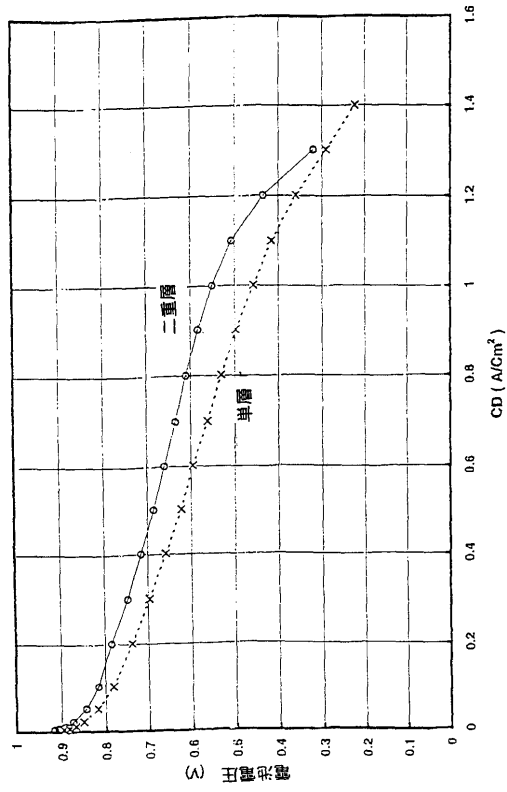
【図 4】



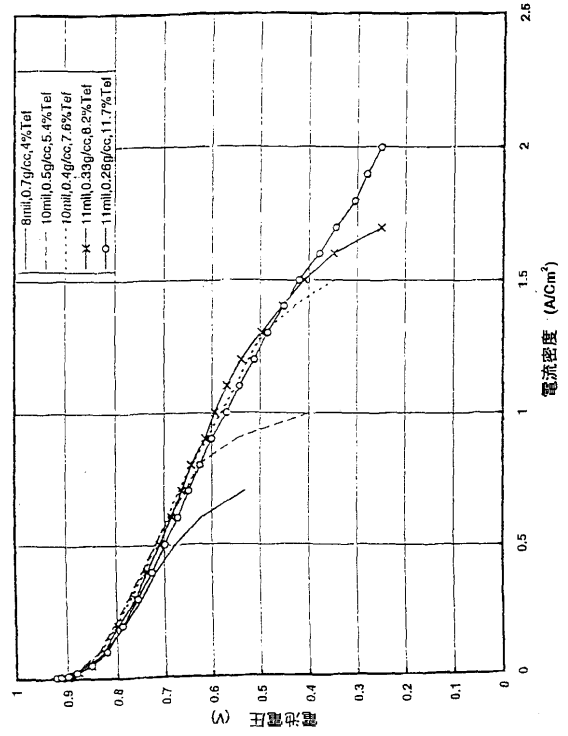
【図 5】



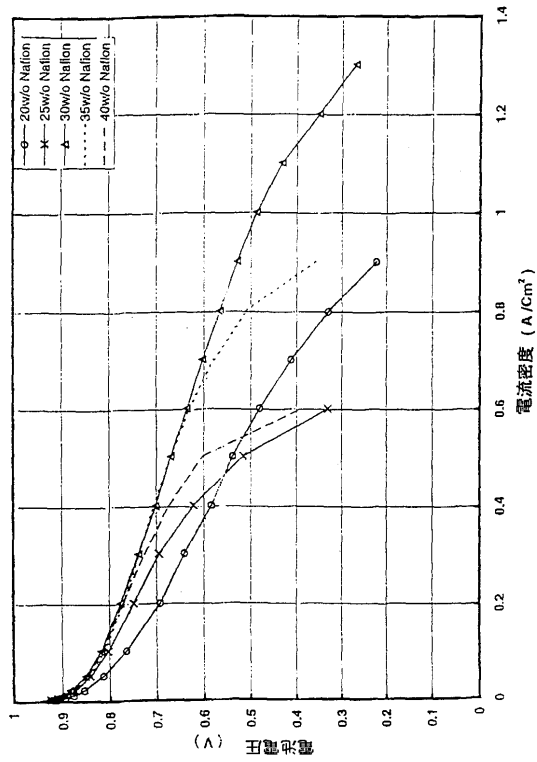
【図 6】



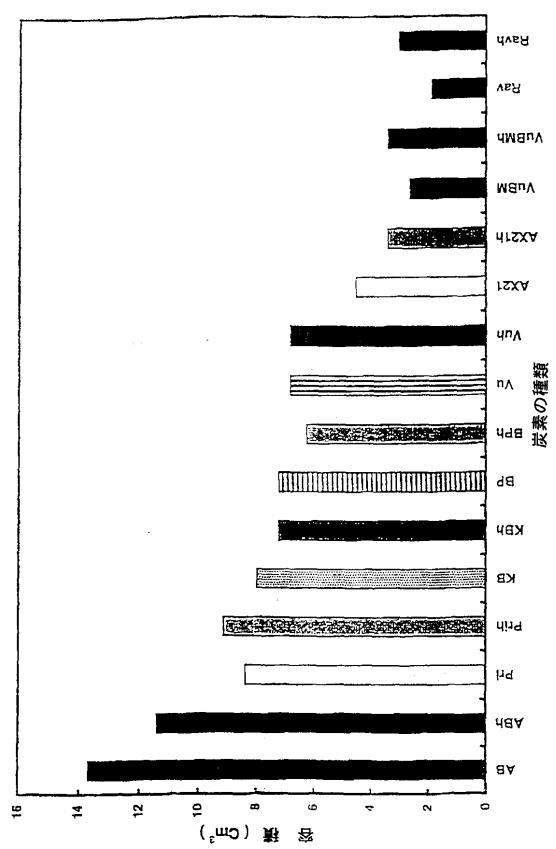
【図 7】



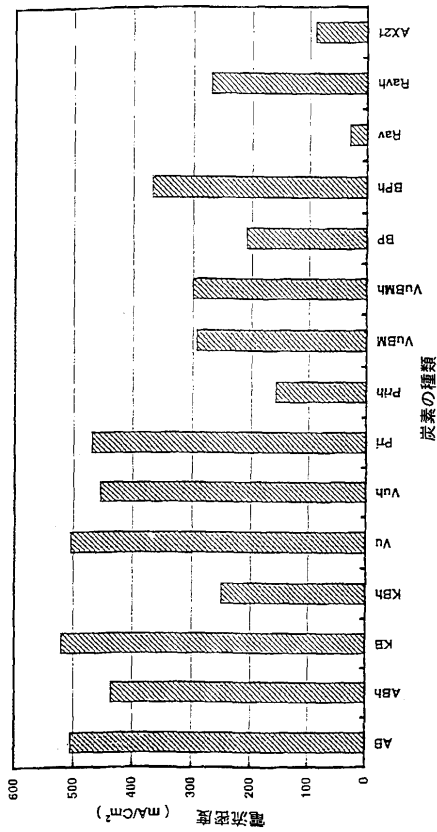
【図 8】



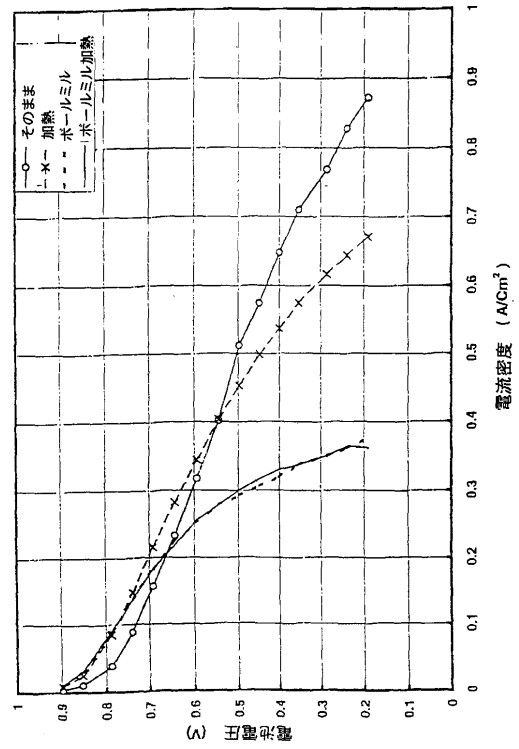
【図 9】



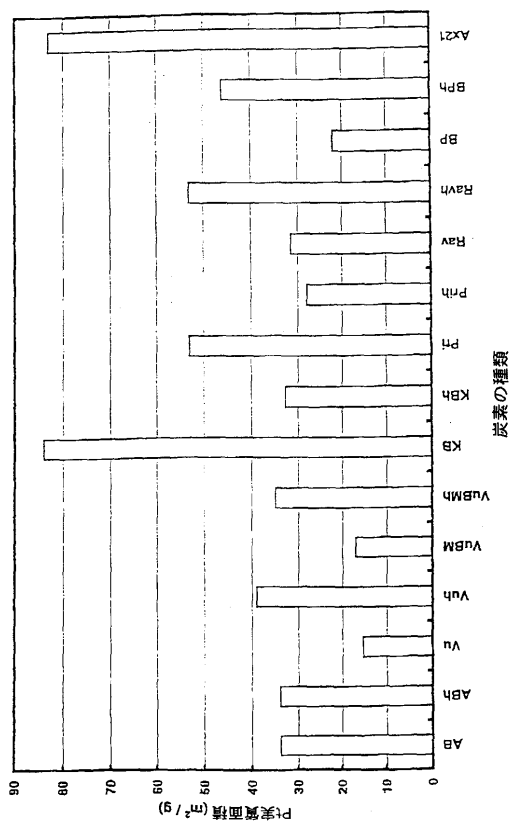
【図 10】



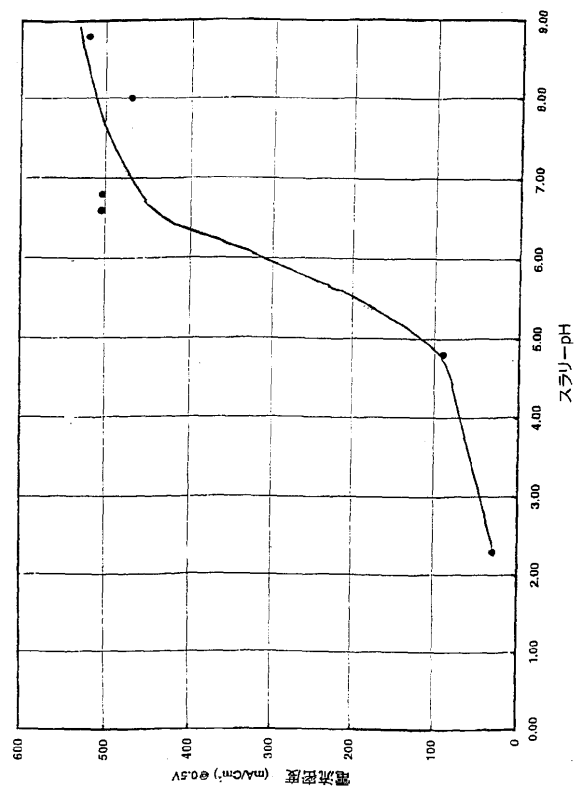
【図 11】



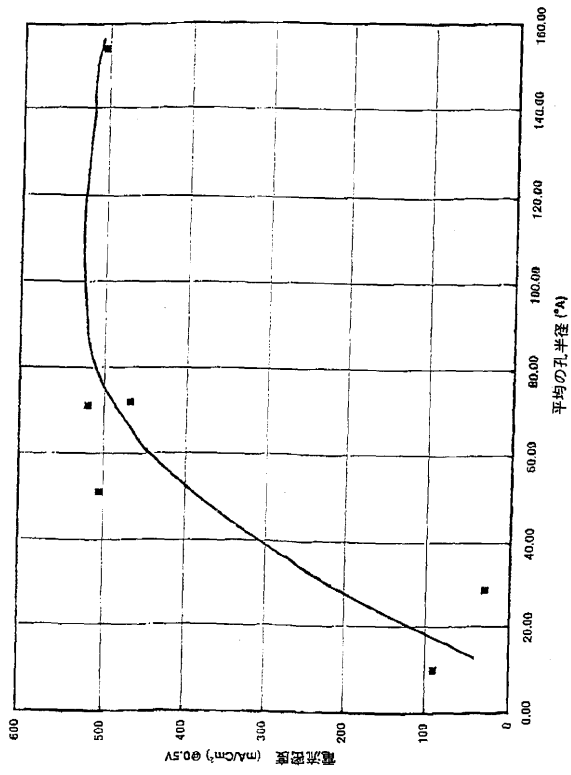
【図 12】



【図 13】



【図 14】



フロントページの続き

(74)代理人 100080137

弁理士 千葉 昭男

(74)代理人 100096013

弁理士 富田 博行

(74)代理人 100102727

弁理士 細川 伸哉

(72)発明者 スワシー・スワシラジャン

アメリカ合衆国ミシガン州4 8 3 2 2 , ウエスト・ブルームフィールド , スtrandウィック・ロ
ード 4 5 6 1

(72)発明者 ヨーセフ・ミクハイル

アメリカ合衆国ミシガン州4 8 3 1 3 , スターリング・ハイツ , ウィンザー・コート 1 2 7 0 2

審査官 小川 進

(56)参考文献 米国特許第0 5 2 7 2 0 1 7 (U S , A)

特開平0 9 - 2 6 5 9 9 2 (J P , A)

特開平0 9 - 2 6 5 9 9 3 (J P , A)

特開平0 9 - 2 6 5 9 9 6 (J P , A)

特開平0 9 - 2 4 5 8 0 1 (J P , A)

特開平0 7 - 2 5 4 4 1 9 (J P , A)

特開平0 8 - 1 4 8 1 5 3 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷ , D B 名)

H01M 4/96

H01M 4/86

H01M 8/10