

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5766401号

(P5766401)

(45) 発行日 平成27年8月19日(2015. 8. 19)

(24) 登録日 平成27年6月26日(2015. 6. 26)

(51) Int.Cl.

F I

H O 1 M 8/24 (2006. 01)

H O 1 M 8/24 E

H O 1 M 8/02 (2006. 01)

H O 1 M 8/24 L

H O 1 M 8/10 (2006. 01)

H O 1 M 8/02 E

H O 1 M 8/02 Y

H O 1 M 8/10

請求項の数 9 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2009-527214 (P2009-527214)
 (86) (22) 出願日 平成19年9月11日(2007. 9. 11)
 (65) 公表番号 特表2010-503167 (P2010-503167A)
 (43) 公表日 平成22年1月28日(2010. 1. 28)
 (86) 国際出願番号 PCT/GB2007/050534
 (87) 国際公開番号 W02008/032115
 (87) 国際公開日 平成20年3月20日(2008. 3. 20)
 審査請求日 平成22年9月10日(2010. 9. 10)
 審判番号 不服2013-18392 (P2013-18392/J1)
 審判請求日 平成25年9月24日(2013. 9. 24)
 (31) 優先権主張番号 0617806.5
 (32) 優先日 平成18年9月11日(2006. 9. 11)
 (33) 優先権主張国 英国 (GB)

(73) 特許権者 512269535
 ジョンソン、マッセイ、フュエル、セルズ
 、リミテッド
 JOHNSON MATTHEY FUE
 L CELLS LIMITED
 イギリス国ロンドン、ファリンドン、スト
 リート、25、フィフス、フロア
 (74) 代理人 100117787
 弁理士 勝沼 宏仁
 (74) 代理人 100091487
 弁理士 中村 行孝
 (72) 発明者 ハンナ、カタリーナ、ラジャンティ
 イギリス国パークシャー、レディング、ケ
 ーバーシャム、オークリー、ロード、44

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燃料電池アセンブリー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

M E Aであって、

(i) 第一面及び第二面を有し、縁部に第一集電手段を備える中央伝導性ガス拡散基材と

、
 前記中央伝導性ガス拡散基材が、ガス輸送を促進する、通路を取り囲む多孔質マトリッ
 クスであり、

ガスは、前記通路から、前記中央伝導性ガス拡散基材の多孔質壁を介して、前記中央伝
 導性ガス拡散基材の第一面および第二面へ拡散し、

(i i) それぞれ第一面及び第二面を有する第一触媒層及び第二触媒層と、

前記第一触媒層の前記第一面が、前記伝導性ガス拡散基材の前記第一面と接触し、

前記第二触媒層の前記第一面が、前記伝導性ガス拡散基材の前記第二面と接触しており、

り、

前記第一触媒層及び第二触媒層が、両方共アノード触媒層であり、

(i i i) それぞれ第一面及び第二面を有する第一電解質層及び第二電解質層と、

前記第一電解質層の前記第一面が、前記第一触媒層の前記第二面と接触し、

前記第二電解質層の前記第一面が、前記第二触媒層の前記第二面と接触しており、

(i v) それぞれ第一面及び第二面を有する第三触媒層及び第四触媒層と、

前記第三触媒層の前記第一面が、前記第一電解質層の前記第二面と接触し、

前記第四触媒層の前記第一面が、前記第二電解質層の前記第二面と接触しており、

10

20

前記第三触媒層及び第四触媒層が、両方共カソード触媒層であり、
(v) それぞれ厚さが400 μm 未満であり、それぞれ第一面及び第二面を有する第二多孔質集電手段及び第三多孔質集電手段とを備えてなり、
前記第二集電手段の前記第一面が、前記第三触媒層の前記第二面と接触し、
前記第三集電手段の前記第一面が、前記第四触媒層の前記第二面と接触してなる、MEA。

【請求項2】

前記中央伝導性ガス拡散基材が平らである、請求項1に記載のMEA。

【請求項3】

前記中央伝導性ガス拡散基材が管状である、請求項1に記載のMEA。

10

【請求項4】

前記中央伝導性ガス拡散基材が、少なくとも2個の多孔質伝導性層を備えてなり、前記多孔質伝導性層の中に窪みが形成されている、請求項1に記載のMEA。

【請求項5】

前記集電手段が、導電性金属ワイヤの配列、グリッドまたはメッシュであるか、または金属または非金属フォームである、請求項1に記載のMEA。

【請求項6】

前記集電手段が、織または不織導電性繊維から製造されたガス拡散基材ある、請求項1に記載のMEA。

【請求項7】

20

請求項1～6のいずれか一項に記載のMEAを一個以上備えた、燃料電池。

【請求項8】

燃料として水素で作動する、請求項7に記載の燃料電池。

【請求項9】

メタノールまたは水素化ホウ素ナトリウム溶液で作動する、請求項7に記載の燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、燃料電池に使用するアセンブリーに関し、特に独特な構造を有するメンブラン電極アセンブリーに関する。

30

【0002】

燃料電池は、電解質により分離された2個の、触媒作用を付与した電極を備えてなる電気化学的電池である。燃料、特に水素(水素を含む「改質物」を包含する)またはメタノール、がアノードに供給され、酸化体、例えば酸素または空気、がカソードに供給される。これらの電極で電気化学的反応が起こり、燃料および酸化体の化学的エネルギーが電気的エネルギーおよび熱に変換される。燃料電池は、清浄で効率的な動力供給源であり、伝統的な動力供給源、例えば固定型および自動車用途における内燃機関(ガスタービンを含む)または携帯用電力消費装置におけるエネルギー貯蔵バッテリー、に置き換えることができる。燃料電池の第一世代は、現在、ハイエンドボートやRV車用の補助動力源として大量に市販されている。燃料電池には広範囲な研究が続いており、燃料電池は、ラップトップコンピュータ、携帯電話及び類似の小型電子装置における高エネルギー密度電源を与えるための代替バッテリーとして議論されている。

40

【0003】

燃料電池の主要タイプは、重合体電解質メンブラン(PEM)電池である。この電池では、電解質は、電子的には絶縁性であるが、イオンの伝導性である固体重合体メンブランである。典型的には、ペルフルオロスルホン酸材料を基材とするプロトン伝導性メンブランが使用されているが、他の多くのメンブランが研究されている。アノードで発生するプロトンがメンブランを横切ってカソードに送られ、そこで酸素と結合して水を形成する。

【0004】

50

PEM燃料電池の主要構成部品は、メンブラン電極アセンブリー(MEA)であり、現状技術水準のMEAは5層を有する。中央層は重合体メンブランであり、このメンブランの両側に、アノード及びカソードにおける様々な必要条件に合わせて調製された電気触媒層がある。最後に、各触媒層に隣接してガス拡散基材がある。ガス拡散基材は、反応物を電気触媒層に到達させる必要があり、電気化学的反応により発生した電流を通す必要もある。従って、この基材は多孔質で、導電性でなければならない。これらの構成部品を一つに結合させ、密封してMEAを形成し、これらのMEAを、燃料及び酸化体ガスを分配し、水を除去する硬いフローフィールドプレートと共に完全な電池に構築する。MEA及びそれらの、関連するフローフィールドプレートを備えてなる数多くの電池を一つに組み立て、燃料電池積重構造を形成する。

10

【0005】

MEAは、この分野で公知の幾つかの方法により組み立てることができる。電気触媒(「触媒」)層をガス拡散基材に塗布し、ガス拡散電極を形成することができる。2個のそのような電極をメンブランの両側に配置し、一つに張り合わせる。別の方法では、2種類の触媒をメンブランの両側に塗布し、触媒被覆されたメンブラン(CCM)を形成し、この触媒被覆されたメンブランの両面にガス拡散基材を付け、続いて張り合わせる。さらに別の方法は、組合せ方法であり、ガス拡散基材を備えたメンブランの片側を触媒で被覆し、メンブランの反対側にガス拡散電極を使用する。

【0006】

MEA及び燃料電池で一般的になされた進歩にも関わらず、さらなる効率を与え、燃料電池のコストおよび／またはサイズをさらに低下させる必要性をも満たす、別の構造が依然として求められている。

20

【0007】

本発明は、

(i)中央の、第一面及び第二面を有する第一伝導性ガス拡散基材と、

(ii)それぞれ第一及び第二面を有する第一及び第二触媒層と、

該第一触媒層の該第一面は、該ガス拡散基材の該第一面と接触し、該第二触媒層の該第一面は、該ガス拡散基材の該第二面と接触しており、

(iii)それぞれ第一及び第二面を有する第一及び第二電解質層と、

該第一電解質層の該第一面は、該第一触媒層の該第二面と接触し、該第二電解質層の該第一面は、該第二触媒層の該第二面と接触しており、

30

(iv)それぞれ第一及び第二面を有する第三及び第四触媒層と、及び

該第三触媒層の該第一面は、該第一電解質層の該第二面と接触し、該第四触媒層の該第一面は、該第二電解質層の該第二面と接触しており、

(v)それぞれ厚さが400 μm 未満であり、それぞれ第一及び第二面を有する第一及び第二多孔質集電手段とを備えてなり、

該第一集電手段の該第一面が、該第一触媒層の該第二面と接触し、該第二集電手段の該第一面が、該第四触媒層の該第二面と接触している、MEAを提供する。

【0008】

このMEAは、従来MEAの対と等しいが、構成部品がより少ないことが直ちに分かる。

40

【0009】

中央ガス拡散基材は、平でも管状の設計でもよい。図1は、平構造の一例を示し、図2は、管状構造の一例を示す。どちらの図でも、(1)は中央ガス拡散基材である。中央ガス拡散基材の各面には、触媒被覆メンブラン(2)が取り付けられている。触媒被覆メンブランは、第一及び第二電解質(3)、第一及び第二触媒層(4)及び第三及び第四触媒層(5)から構成されている。各触媒層(5)には、集電手段(6)が取り付けられている。

【0010】

一実施態様では、中央ガス拡散基材は、多孔質伝導性炭素構造である。この構造は、基材にガスを導くためのマニホールド手段を備えるか、または取り付け、側方縁部に沿って、

50

または側方縁部及びガス進入地点から離れた底縁部に沿って密封し、ガスまたは液体の損失を阻止し、ガスまたは液体を基材を通して触媒層に強制的に送ることができる。そのようなガス拡散基材は、それ自体、剛性または非剛性炭素(または他の伝導性多孔質材料)シートとして公知であり、織った、または不織伝導性繊維または他の伝導性多孔質構造から製造され、炭素紙(例えばToray Industries、日本国、から市販のToray(商品名)紙またはMitsubishi Rayon、日本国、から市販のU105またはU107紙)、織った炭素布地(例えばMitsubishi Chemicalsから市販のMKシリーズの炭素布地)または不織炭素繊維ウェブ(例えばE-TEK Inc、米国、から市販のELATシリーズ不織基材、Freudenberg FCCT KG、独国、から市販のH-2135、またはSGL Technologies GmbH、独国、から市販のSigracet(商品名)シリーズ)を基材とすることができる。炭素紙、布地またはウェブは、典型的には、基材中に埋め込まれた、または平らな面上に被覆された、もしくは両方を組み合わせた粒子状材料で変性される。粒子状材料は、典型的にはカーボンブラックと重合体、例えばポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、の混合物である。ガス拡散基材は、厚さが100~300 μm であるのが好適である。場合により、ガス拡散基材の、触媒層と接触する面上に粒子状材料、例えばカーボンブラックとPTFE、の層があってもよい。さらに、ガス輸送を促進する通路を取り囲む多孔質炭素マトリックス、例えば炭素マトリックス中の炭素チューブ、のような構造を考えることもできる。そのようなチューブは、ガス流特性がMEAの必要条件を満たしていれば、国際特許出願第W002/15308号に記載されているチューブに類似していても、あるいはカーボンナノチューブまで広げることができる。別の実施態様は、一体的なガス供給チャネルを有していても、いなくてもよい、粒子状炭素またはグラファイトから製造された剛性多孔質炭素シートを取り入れることができる。これらの材料は、例えばディーゼルエンジン排気処理用のディーゼル粒子状物質フィルターで使用するような、多孔質セラミックの押し出されたフィルターに類似している。

【0011】

あるいは、中央ガス拡散基材は、基材の両面に一本以上の溝を有する金属またはグラファイトである。これらの溝は、ガスまたは液体を輸送及び分配することができ、一般的にフローフィールド溝と呼ばれる。あるいは、フローフィールド溝は、基材の厚さを横切っている。

【0012】

あるいは、中央ガス拡散基材は、窪みの中に形成されており、US2007/0054175にさらに説明されている、少なくとも2個の多孔質伝導性層を備えてなる。これらの窪みは、あるパターンで配置され、層を組み合わせた場合、これらの窪みが少なくとも部分的に重なり合い、ガスまたは液体を分配するためのチャネル構造を形成する。

【0013】

MEA構造の残りの部分は、実質的に従来通りであるか、または従来部品の変形版である。

【0014】

一実施態様では、第一及び第二触媒層は同一であり、アノード触媒層として作用し、第三及び第四触媒層は、同一であり、カソード触媒層として作用するのが好適である。あるいは、第一及び第二触媒層がカソード触媒層として作用し、第三及び第四触媒層がアノード触媒層として作用する。

【0015】

触媒層は、細かく分割した金属粉末(金属黒)でよい電気触媒を含んでなるか、または小さな金属粒子が導電性の粒子状炭素単体上に分散している担持された触媒でよい。電気触媒金属は、

(i)白金族金属(白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウム、イリジウム及びオスミウム)、

(ii)金または銀、

(iii)卑金属

またはこれらの金属もしくはそれらの酸化物の一種以上を含んでなる合金または混合物か

ら選択するのが好適である。好ましい電気触媒は白金であり、白金は、他の貴金属、例えばルテニウム、または卑金属、例えばモリブデンまたはタングステン、と合金化することができる。電気触媒が担持された触媒である場合、金属粒子の、炭素単体材料上への装填量は、10～100重量%、好ましくは15～75重量%である。

【0016】

電気触媒層は、層中のイオン伝導性を改良するための他の成分、例えばイオン伝導性重合体、を含んでなるのが好適である。これらの層をメンブラン電極アセンブリー中に取り入れるには、これらの層を、ガス拡散基材上に形成する(ガス拡散電極を形成する)か、またはこれらの層を、電解質メンブラン上に直接形成する(触媒被覆されたメンブランを形成する)ことができる。電気触媒インクをヨーロッパ特許第0731520号明細書に記載されて

10

【0017】

電気触媒は、当業者には公知の全てのイオン伝導性電解質、例えばあらゆる種類のイオン伝導性メンブラン、でよい。現状技術水準のメンブラン電極アセンブリーでは、メンブランは、メンブランは、過フッ化スルホン酸材料、例えばNafion(商品名)(DuPont)、Flemion(商品名)(Asahi Glass)およびAciplex(商品名)(Asahi Kasei)、を基材とすることが多い。メンブランは、プロトン伝導性材料と、他の、機械的強度のような特性を与える材料を含む複合材料メンブランでよい。例えば、メンブランは、ヨーロッパ特許第0875

20

【0018】

電流は、第二面から、または各集電手段の縁部から取るのが望ましいが、中央にある第一伝導性ガス拡散基材の縁部から取るのが、本発明のMEA装置における抵抗損失を最少に抑えんと考えられる。

【0019】

多孔質集電手段は、400 μ m未満であり、導電性金属ワイヤの配列、グリッドまたはメッシュであるか、または金属または非金属フォームでよい。あるいは、集電手段は、織または不織導電性繊維から製造された従来のガス拡散基材、もしくは上により詳細に説明した、他の導電性多孔質構造でよい。集電手段に必要なのは、電流を効果的に伝達し、燃料または好ましくは酸化体を第二触媒層に流せることだけである。

30

【0020】

特にどの部品を選択するかは、本発明には重要ではなく、当業者は、それぞれ特定の必要条件に適した部品を容易に選択することができる。

【0021】

好ましい構築方法では、触媒被覆されたメンブランまたはガス拡散電極を使用する。しかし、他の方法も当業者は使用することができる。

【0022】

本発明の主な利点は、1個のガス拡散層および2個のフローフィールドプレートにより、従来の2個の個別MEAより、薄く、電池の重量及び体積を大幅に低下させた構造から、2個のMEAの出力が得られることである。

40

【0023】

本発明の新規なMEA構造、平らでも管状でも、により、従来の構造と比較して、軽量で小型の燃料電池を構築することができ、これは、携帯用途に開発されている、より小型の燃料電池に非常に有益である。平らなMEAの場合、これは正方形でも長方形でもよく、ディスク形状でも、用途に適した他の形状でもよい。本発明のMEAを取り入れた燃料電池は、融通性があり、あらゆる部品を十分に駆使することができる。そのような燃料電池の操作は、受動的(燃料及び空気を循環させるのに、重力及び自然の対流に依存する)でも、あ

50

るいは半受動的(燃料及び空気を循環させるのに、電力消費が低いファンを使用する)でもよく、これによって、動力源としての使用がさらに簡単になる。作動中に生成する水は、バルブ及び排出手段を使用して除去するか、または燃料電極に逆拡散させるか、もしくは供給燃料に、それを湿潤させるために循環させることができる。そのような燃料電池は、水を自給自足できる。

【0024】

燃料としては、水素または液体炭化水素、例えばメタノール、エタノール、水素化ホウ素ナトリウム水溶液水素を使用するのが好ましい。

【0025】

本発明のMEAは、単独でも高電流密度及び対応する電力密度を有する燃料電池を形成できるが、積重構造を形成するのが好ましい。積重構造は、燃料電池の実質的に平らな配列を備えてなるか、または従来の様式で一つに結合したMEAから小さな積重構造を形成するか、もしくは当業者には公知の、他の全ての配置が可能である。実際の積重構造は、必要な電圧及び他の必要条件によって異なる。この分野で公知のように、一基以上の変換器または電圧ステッパを使用し、特定の用途に所望の電圧及び電流を供給することができる。

10

【0026】

本発明のMEAを取り入れた燃料電池の第一の用途は、小型コンピュータ(ラップトップ、ノート型、PDA)、個人用通信、例えば携帯(セル)電話及びラジオ、個人用娯楽装置、等におけるバッテリーに対する代替発電装置が期待されるが、当業者は、他の多くの用途も考えられる。本発明により、燃料電池の設計者や技術者は、電力を必要とする装置の必要条件を満たすための選択肢を増すことができ、我々は、特定の設計に限定されることは望んでいない。

20

【0027】

ここで本発明を、本発明を制限しない例としてのみ、さらに説明する。

【0028】

MEAの、ガス流動チャンネルを備えた中央伝導性ガス分配部品は、図3に示すように、典型的な厚さ900 μm を有する多孔質炭素モノリスから製造した。このモノリスは、粉末化したフェノール樹脂のダフを使用し、単層ダイを通して押し出すことにより、製造した。「生」モノリスを CO_2 雰囲気下、800°Cで炭化させ、次いでヘリウム雰囲気下で高温(1500°C)熱処理した。

30

【0029】

モノリスアセンブリーは、3個のモノリス(それぞれ約1.4 cm x 5.5 cm)で製造した。これらのモノリスを隣り合わせに、互いに平行に配置し、銀含有エポキシ樹脂を使用して縁部同士を電氣的に接続し、約4.2 x 5.5 x 0.09 cmの構造を形成した。モノリス間の銀含有エポキシ中に銅線を配置し、アノード用の電氣的接点を形成した。

【0030】

実験で使用したメンブランは、Asahi Glass (日本国)から供給されたSH-30であった。炭素上Pt及びイオノマーを含む水性触媒インクをPTFE上に塗布し、メンブランの両側に150°Cで転写し、触媒被覆されたメンブラン(CCM)を形成した。これらの実験におけるPt装填量は、0.45~0.65 mg/cm^2 であった。アノード及びカソード上には同じ触媒を使用した。疎水性微細孔質層(イオノマー、炭素及びPTFEを含む)を備えたToray(商品名)TGP-H-60炭素紙を、外側カソード面上のガス拡散層基材として使用した。

40

【0031】

モノリスアセンブリーの各側部に1個のCCMを配置した。国際特許出願第W02006/032894号明細書に記載されている、3 cm x 3 cmの窓が開いている熱可塑性縁部保護材料(H_2 に対して不透過性)をCCMの両側に90°Cで接着した。次いで、1個のカソード及びCCMを、モノリスアセンブリーの各側部に150°Cでホットプレス加工した。CCM-モノリスアセンブリーを試験電池中に配置し、空気が自由に到達できるように、開放区域を有するグラフィイトフレームを圧縮した。カソードは、完全に空気呼吸させた、即ち外部の送風機は使用しな

50

かった。カソードに対する電氣的接点は、グラファイトフレームを通して、炭素紙と接触するところで形成した。

【0032】

実際の実験には、モノリスチャネルを一端で閉塞させ(デッド-エンド)、市販の金属水素化物貯蔵装置(Udomi、独国)から水素を他端に供給した。分極曲線を図4に、対応する電力密度曲線と共に示す。

【図面の簡単な説明】

【0033】

【図1】図1は、本発明の平らなMEAを図式的に示す図である。

【図2】図2は、本発明の管状MEAを図式的に示す図である。

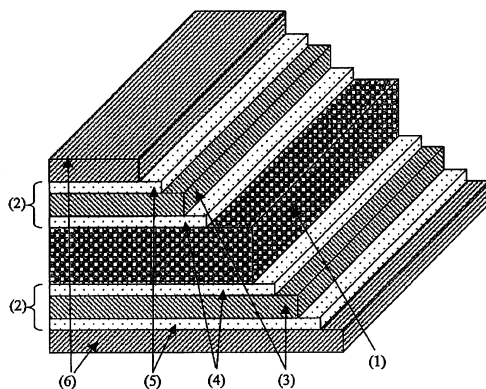
【図3】図3は、炭素モノリスの壁及びチャネル寸法を図式的に示す図である。

【図4】図4は、空気呼吸している水素燃料電池に関する空気分極(黒色)及び電力(灰色)曲線を示す図である。

10

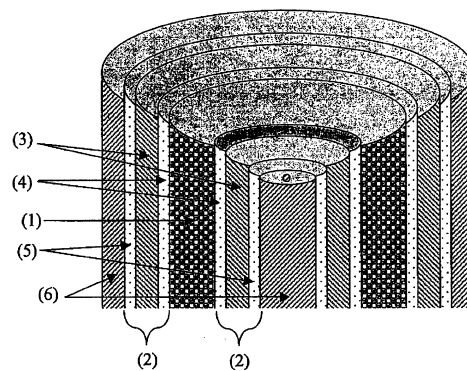
【図1】

本発明の平らなMEAを図式的に示す図である。



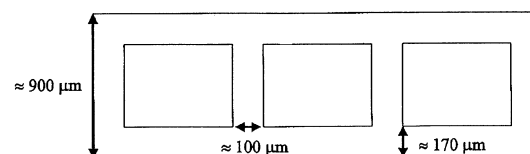
【図2】

本発明の管状MEAを図式的に示す図である。



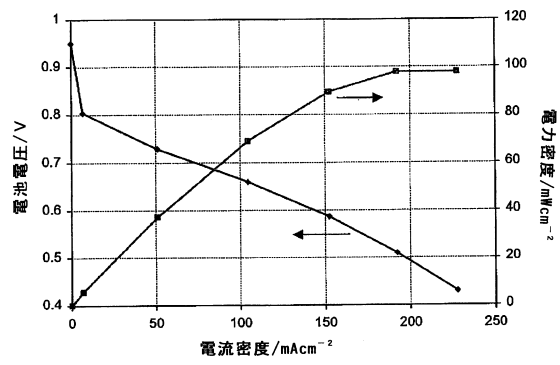
【図3】

炭素モノリスの壁及びチャネル寸法を図式的に示す図である。



【図 4】

空気呼吸－素燃料電池に関する
空気分極(黒色)及び電力(灰色)曲線を示す図である。



フロントページの続き

- (72)発明者 ジョナサン、デイビッド、ブレアトン、シャーマン
イギリス国パークシャー、レディング、ソニング、コモン、ケニーランズ、ロード、11
- (72)発明者 デイビッド、トンブセット
イギリス国パークシャー、レディング、ケイバーシャム、ハイモーロ、ロード、53
- (72)発明者 デイビッド、エマーソン、ブラウン
イギリス国サリー、ウェイブリッジ、ビーチウッド、クローズ、5
- (72)発明者 スティーブン、ロバート、テニソン
イギリス国サリー、アドルストーン、ニュー、ホー、ファーレイ、ロード、62
- (72)発明者 ベバリー、ソワビー
イギリス国サマーセット、バース、モンクトン、コーム、マウント、プレザント、11、シー2、
チャンドラー、コンサルティング
- (72)発明者 ブラッド、ストレルコ
イギリス国ベイジングストーク、ウェイスプリング、クローズ、14

合議体

審判長 木村 孔一

審判官 小川 進

審判官 河本 充雄

- (56)参考文献 特開2003-346867 (JP, A)
特開平8-50914 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 8/24

H01M 8/02