

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2007-73514

(P2007-73514A)

(43) 公開日 平成19年3月22日(2007.3.22)

(51) Int.CI.	F 1	テーマコード (参考)
HO 1 M 4/86	(2006.01) HO 1 M 4/86 M 5 H O 1 8	
HO 1 M 8/10	(2006.01) HO 1 M 8/10 5 H O 2 6	
HO 1 M 8/02	(2006.01) HO 1 M 8/02 E HO 1 M 4/86 B HO 1 M 8/02 R	
		審査請求 未請求 請求項の数 18 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2006-238592 (P2006-238592)	(71) 出願人	501090803 エスゲーエル カーボン アクチエンゲゼ ルシャフト ドイツ連邦共和国 テー-65203 ヴ ィースバーデン ラインガウシュトラーゼ 182
(22) 出願日	平成18年9月4日 (2006.9.4)	(74) 代理人	100075166 弁理士 山口 龍
(31) 優先権主張番号	05019291.3	(72) 発明者	ミヒアエル メンドレ ドイツ連邦共和国 86672 ティール ハウプテン マリア-エーレント-ヴェー ク 6
(32) 優先日	平成17年9月6日 (2005.9.6)	(72) 発明者	ノルベルト ベルク ドイツ連邦共和国 64295 ダルムシ ュタット ハイネシュトラーゼ 26
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		最終頁に続く

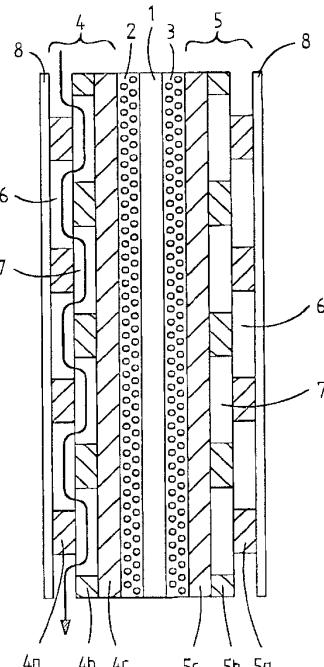
(54) 【発明の名称】燃料電池用電極

(57) 【要約】

【課題】従来の通路構造体のようにx-y平面で反応物の平面的分配を引き起こすだけでなく、反応物流を電極の内部で同時にz方向にも、すなわち触媒層へと誘導する反応物分配用通路構造体を有する電極を提供する。

【解決手段】燃料電池用電極が、導電性多孔質材料からなる複数の連続する層を含む。連続する層は流れ通路の区域を形成する凹部を含む。しかし個々の層の内部で通路は連続していない。連続する層を組合せると、さまざまな層の通路区域が補足し合って流体分配構造体一式を形成し、通路区域はそれらの間に部分的重なりが生じるように配置されている。流れ通路が或る層から別の層へと何度も移行することによって、電極平面における流体分配の他に、厚さ方向での流体分配も起きる。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

電極(4；5)であって、

凹部(6、7)を備えた少なくとも2つの多孔質導電層(4a、4b；5a、5b)を含み、相連続する層(4a、4b；5a、5b)の凹部(6、7)が部分的に重なりかつこうして補足し合って流体分配用通路構造体となるようなパターンに凹部(6、7)が配置されており、協動する凹部(6、7)によって形成される通路が少なくとも2つの層(4a、4b、5a、5b)の間に複数の移行部を有し、

さらに他の1つの多孔質導電層(4c；5c)を含み、この層が凹部を含んでおらずかつ触媒層(2；3)と接触してなる電極。

10

【請求項 2】

凹部を有していない層(4c；5c)が触媒(2；3)で被覆されていることを特徴とする、請求項1記載の電極。

【請求項 3】

電極(4；5)を形成する層(4a、4b、4c；5a、5b、5c)の厚さが0.05mm～1mmであり、個々の層(4a、4b、4c；5a、5b、5c)を異なった厚さとすることができる特徴とする、請求項1記載の電極。

【請求項 4】

多孔質導電性材料が炭素纖維または黒鉛纖維からなる紙(湿式不織布)、乾式不織布または纖維材であり、個々の層(4a、4b、4c；5a、5b、5c)が異なった材料で構成できることを特徴とする、請求項1記載の電極。

20

【請求項 5】

多孔質導電性材料が含浸物を有することを特徴とする、請求項4記載の電極。

【請求項 6】

カーボンブラック、黒鉛等の導電性粒子が含浸物中に分散していることを特徴とする、請求項5記載の電極。

【請求項 7】

含浸物が炭化または黒鉛化されていることを特徴とする、請求項5記載の電極。

【請求項 8】

多孔質導電性材料が、材料の親水性/疎水性に影響を及ぼす含浸物を有することを特徴とする、請求項5記載の電極。

30

【請求項 9】

層(4a、4b、4c；5a、5b、5c)がそれらの多孔度または/および親水性/疎水性に関して相違しており、その結果、親水性または/および多孔度が電極(4；5)の厚さ方向で勾配を有する、請求項1または8記載の電極。

【請求項 10】

孔を閉鎖する含浸物によって、または電極を取り囲むプラスチック枠によって、多孔質導電性材料が電極(4；5)の稜を密封することを特徴とする、請求項1記載の電極。

【請求項 11】

相連続する層(4a、4b；5a、5b)の凹部(6、7)の協動によって形成される通路構造体が、互いに平行に延びる連続的通路を含むことを特徴とする、請求項1記載の電極。

40

【請求項 12】

相連続する層(4a、4b；5a、5b)の凹部(6、7)の協動によって形成される通路構造体が不連続な通路を含むことを特徴とする、請求項1記載の電極。

【請求項 13】

相連続する層(4a、4b；5a、5b)の凹部(6、7a、7b)の協動によって形成される通路構造体が、蛇行して延びる通路を含むことを特徴とする、請求項1記載の電極。

【請求項 14】

50

電極(4;5)を形成する層(4a、4b、4c;5a、5b、5c)が互いに積層されていることを特徴とする、請求項1記載の電極。

【請求項15】

請求項1記載のアノード(4)とセパレータ層(8)と請求項1記載のカソード(5)とを含むことを特徴とする燃料電池用複合構造体。

【請求項16】

セパレータ層(8)が黒鉛箔を含むことを特徴とする、請求項15記載の燃料電池用複合構造体。

【請求項17】

請求項1記載のアノード(4)とアノード側触媒層(2)と電解質層(1)とカソード側触媒層(3)と請求項1記載のカソード(5)とを含むことを特徴とする燃料電池用複合構造体。 10

【請求項18】

黒鉛箔からなるセパレータを有する高分子電解質膜型燃料電池において使用することを特徴とする請求項1記載の電極もしくは請求項17記載の複合構造体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、多層流体分配構造体を有する燃料電池用電極に関する。

【背景技術】

【0002】

特許文献1により公知の燃料電池コンセプトは、反応物を平面的に分配するための流れ経路が従来のように電極に向き合うセパレータ表面にあるだけでなく、電極自体内にあるのを特徴としている。このコンセプトは構造化セパレータ表面を有する先行技術に比べて幾つかの利点を有する。

例えば、流体分配構造体を収容する必要のないセパレータは比較的薄く設計することができ、燃料電池スタックの所要スペースが減少する。反応物を分離するその機能のゆえにセパレータは密な、従って重い材料からなり、その厚さを低減すると燃料電池スタックの重量も顕著に低減することになる。

流体分配構造体を電極内に移すことによって反応物が、電気化学反応の経過する触媒被覆された電極/電解質膜界面に一層接近することになることに他の利点はある。さらに、軽量多孔質電極材料における賦形は一般に、密で剛性なセパレータ材料におけるよりも困難でない。

【0003】

特許文献1による燃料電池は詳細には、

- ・流体を透過しない2つの導電性セパレータ層と、
- ・両方のセパレータ層の間に埋封された2つの多孔質電極層からなる膜・電極複合体とを含み、電極層の間にプロトン伝導膜があり、電極と膜との間の界面に触媒層を有し、
- ・第1電極が燃料用入口および出口と、電極の内部で入口から出口へと燃料を移送するための手段とを有し、
- ・第2電極が酸化剤用入口および出口と、電極の内部で入口から出口へと酸化剤を移送するための手段とを有する。

【0004】

入口から電極面を介して出口へと反応物を移送するための手段は、最も単純な実施例では電極材料の孔自体によって形成される。選択的に、セパレータに向き合う電極表面に、電極に向き合うセパレータ表面の先行技術により公知の通路構造体(flow fields)と同様に通路が設けられる。特許文献1によれば不連続な通路を設けることもできる。すなわち、入口から第1群の通路が延設され、出口から第2群の通路が延設され、第1群の通路は第2群の通路と直接接続されてはいない。第1群の通路の末端で、入口から通路を流通した流体は電極の多孔質構造体内に移行するよう強いられ、こうして触媒層の近傍に達す

10

20

30

40

50

る。第2群の通路は反応生成物と未反応物質との排出に役立つ。流れ通路のこの配置は「櫛形」と称される。

【0005】

特許文献1の好ましい1実施形態においてセパレータは黒鉛箔からなり、流体分配構造体を収容する電極は炭素繊維紙からなる。

【特許文献1】米国特許第5252410号明細書

【特許文献2】国際公開第01/04980号パンフレット

【特許文献3】欧州特許第1369528号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の課題は、従来の通路構造体のようにx-y平面で反応物の平面的分配を引き起こすだけでなく、反応物流を電極の内部で同時にz方向にも、すなわち触媒層へと誘導する反応物分配用通路構造体を有する電極を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

この課題は、本発明によれば電極が導電性多孔質材料からなる複数の連続する層で構成されることによって解決される。通路構造体はセパレータから見て少なくとも2つの連続する電極層内に延設され、触媒層に隣接する連続した層、すなわち通路を含まない層によって閉鎖される。

通路構造体を含む層はそれぞれ複数の凹部を含み、凹部は流れ通路の区域を形成する。個々の層の内部でこれらの通路は連続していない。しかし層を組合せて本発明に係る電極とすると、連続する層の通路区域の間に部分的重なりを生じるように配置された通路区域は補足し合って所要の通路構造体を形成する。このように形成された流れ通路が層の間に複数の移行部を有することによって、平面における反応物流の他に厚さ方向でも反応物流が起きる。

それとともに本発明に係る電極はセパレータから見て、凹部を備えた少なくとも2つの多孔質導電層を含み、凹部は補足し合って所要の通路構造体を形成するようなパターンに配置されており、電極はさらに、凹部を含まない多孔質導電層を含む。本発明に係る電極のこの最後の層は触媒層と接触している。すなわちそれはそれ自体が触媒で被覆されて電解質層に隣接しており、または触媒で被覆されておらず、それ自体触媒で被覆された電解質層に隣接している。

【0008】

本発明のその他の利点、詳細および種々の実施態様は以下の詳しい説明および図から読み取ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

本発明に係る電極を備えた燃料電池の基本構造が図1から明らかとなる。ここでは例示的に高分子電解質膜型燃料電池(PEMFC)が示してある。本発明に係る電極構造は基本的に別形式の燃料電池にも転用することができる。本発明は特定の燃料または特定の酸化剤に拘束されてもいいない。

燃料電池の核心である電解質膜1はアノード側触媒層2とカソード側触媒層3とを備えている。選択的に、触媒層は電解質膜1に向き合う電極4、5の表面にも配置しておくことができる。

アノード側触媒層2に続くのは層4a、4b、4cを含むアノード4、カソード側触媒層3に続くのは層5a、5b、5cを含むカソード5である。それぞれ触媒層2もしくは3に直接隣接する電極4もしくは5の層4cもしくは5cは凹部を有していない。それぞれ後続の層4bと4aもしくは5bと5aは凹部7、6を備えており、凹部は電極4、5の内部で反応物を分配するための流れ通路の個々の区域となる。連続する層の凹部は、層4aもしくは5aの凹部6が層4bもしくは5bの凹部7と協動して各反応物移送用の通

10

20

30

40

50

路構造体を用意するように配置されている。層 4 a、5 a の凹部 6 が層 4 b、5 b の凹部 7 と部分的に重なることによって、層 4 a、5 a の通路区域は層 4 b、5 b の通路区域と結合される。このように形成された反応物用流れ通路の推移が図 1 では例示的にアノード 4 内の燃料について矢印で具体的に示してある。反応物流は通路を流通するとき最も外側の層 4 a もしくは 5 a から内側層 4 b もしくは 5 b へと何度か方向転換され、これにより触媒層 2 もしくは 3 に一層接近することになる。

つまり、凹部 6、7 で構成される通路は、先行技術とは異なり電極平面に延設されているだけでなく、層の間で移行するとき前記平面に垂直にも、すなわち電極の厚さ方向でも、その方向を変える。これにより本発明は流体分配構造体を最適化するための新たな次元を切り開き、電極の内部で反応物の分配向上を達成することができる。10

確かに図 1 は凹部を備えた 2 つの層（4 a、4 b もしくは 5 a、5 b）と 1 つの連続した層（4 c もしくは 5 c）とをそれぞれ含む多層電極を示しているが、しかし本発明はそれに限定されてはいない。流体分配構造体は当然に、相補足し合う凹部を備えた単に 3 つ以上の層を含むこともできる。3 つ以上のこのような層の組合せは電極の厚さ方向で流体分配構造体を延長するとき変更の可能性を一層許容するが、しかし一層多くの作業支出と結び付いている。

【 0 0 1 0 】

図 1 による燃料電池はセパレータ層 8、8' によって閉鎖され、セパレータ層は一方で引き続く電池との電気接続を実現し、他方で隣接する電池の間で反応物が混じり合うのを妨げる。本発明に係る燃料電池においてセパレータは流体分配構造体を収容する必要がなく、それゆえに比較的薄くしておくことができる。厚さの最小は反応物を透過させない要請によって決まる。基本的に適している材料は、僅かな厚さで反応物を透過せずかつ機械的に安定したあらゆる耐食導電性材料である。20

最も適したセパレータ材料は、好ましくは厚さが 0.3 ~ 1.5 mm、密度が 1.0 ~ 1.8 g / cm³ の黒鉛箔である。黒鉛箔の厚さと密度が大きければ大きいほど、反応物の透過率は一層小さくなる。しかしほうの大きな厚さはスペースおよび重量上の理由から望ましくない。必要なら、好適な樹脂を含浸させることによって黒鉛箔の透過率は下げることができる。燃料電池用の黒鉛箔からなるセパレータとしては、含浸なしも含浸付きも、当業界では知られている。

選択案は金属箔からなるセパレータであるが、しかしその場合、腐食問題に注意しなければならない。30

【 0 0 1 1 】

電極 4、5 を形成する層 4 a、4 b、4 c と 5 a、5 b、5 c の材料は導電性かつ多孔質でなければならず、凹部を容易に備えることができなければならないであろう。

好適な材料は炭素繊維または黒鉛繊維からなる紙（湿式不織布）、乾式不織布、繊維材（例えば、フェルト）である。これらが場合によっては含浸物を備えている。含浸剤の選択と含浸度とによって電極層の多孔度と疎水性／親水性は調整することができる。

含浸物を炭化もしくは黒鉛化することも知られている。炭化可能な含浸剤の例はフェノール樹脂、エポキシ樹脂、フラン樹脂である。炭化不可能な含浸剤の例は PTFE 等のフッ素含有高分子である。電極の電気伝導率を改善するために含浸剤はカーボンブラック、黒鉛等の導電性分散粒子を含むことができる。場合によっては、電極は含浸物の炭化後、例えば親水性化のためナフィオン（登録商標）の溶液で、または疎水性化のため PTFE の懸濁液で所要の親水性／疎水性を調整するためになお他の含浸が施される。40

好適な電極材料は例えば特許文献 2、特許文献 3 により公知である。

【 0 0 1 2 】

個々の電極層 4 a、4 b、4 c もしくは 5 a、5 b、5 c はさまざまな材料で構成することができる。

例えば異なる多孔度または／および異なる疎水性／親水性を有する層を電極の内部で組合せることができ、これらのパラメータは電極の厚さ方向で勾配を有する。

層 4 a、5 a、4 b、5 b、4 c、5 c の厚さは 0.05 ~ 1 mm であり、好ましくは50

、0.1～0.5mmであり、1つの電極の内部で個々の層はさまざまな厚さとすることができます。特に触媒近傍層4cもしくは5cは、流れ通路から触媒層に至る反応物の拡散経路を極力短く保つために極力薄くなければならないであろう。

アノード4とカソード5は流れ通路の配置および推移、材料の多孔度および疎水性／親水性、個々の層の数および厚さ、そして電極の総厚に関して当然異なることができる。当業者ならこれらのパラメータを、電極内で移送されるべき流体（例えば水素、改質剤、メタノールまたは別のアルコール、燃料としての天然ガスまたは別の炭化水素、酸化剤としての酸素または空気）に合せて好適に選択し最適化する。

【0013】

凹部の製造は穴明け、ウォータージェット切断または類似の技術によって行われる。電極を形成する層は緩く積み重ねられ、燃料電池スタックの緊締時に保持されるか、または互いに積層されるかのいずれかであり、こうして予め作製された多層電極が得られる。

【0014】

本発明の1展開において、アノード4を形成する層と主に黒鉛箔からなるセパレータ層8とカソード5を形成する層は互いに積層されまたは別の仕方で接合され、アノード4とセパレータ8とカソード5とを含む部材一式が得られ、場合によってはアノードおよびカソードの表面に触媒層2もしくは3が備えられる。

選択的に、本発明に係るアノード4と本発明に係るカソード5は触媒層2、3および電解質層、例えば電解質膜1と組合せて部材一式とすることができます。

【0015】

本発明の特別な利点は、組合せるべき層が従来の通路構造体のように縦長通路を有するのでなく、比較的短い凹部6、7を有するだけであることがある。これにより、例えば本発明に係る電極を組み立てるとき電極層の取扱いが容易となる。

孔を閉鎖する含浸物を用いて、または電極を取り囲むプラスチック枠によって、多孔質電極は棱を密封される。

【0016】

電極への燃料もしくは酸化剤の供給と、反応生成物もしくは未反応物質の排出は周知の如くに、燃料電池スタックを横断する分配・集合管路（マニホールド）を用いて行われる。これらは燃料電池スタック構成要素の一直線に並んだ開口部によって形成されるか（内部マニホールディング）、または燃料電池スタックに横方向で取り付けられるか（外部マニホールディング）のいずれかである。アノードの通路構造体は燃料用分配管路および集合管路と結合され、カソードの通路構造体は酸化剤用分配管路および集合管路と結合されている。

【0017】

図2～図4は、それぞれ特定の通路構造体を生じるさまざまな凹部配置を有する本発明の実施態様を例示的に示す。これらの通路構造体はアノード用にもカソード用にも使用することができる。本発明に係る電極の凹部を備えた層は以下で一般に層a、層bと称し、層aは燃料電池内でセパレータに隣接する層である（図1も参照）。

見易くするために図2～図4には本発明に係る電極の層a、bのみが図示されており、構造化されていない触媒近傍層（図1の4cもしくは5c）は省かれている。セパレータに隣接する電極層aと後続の層bは個々に平面図で示してある。さらに、流体分配構造体を含む両方の層a、bの配置が斜視図で示してあり、両方の層の凹部の協動を認めることができ、層aは上側にある。

【0018】

図2が示す流体分配構造体は複数の平行な直線通路を含む。これらの通路は層a、bの凹部6、7の複数の平行な列によって形成される。これらの列の内部で層aの凹部6は層bの凹部7に対してずらされており、凹部は部分的に重なり、こうして互いに補足し合って連続的通路を形成しており、これらの通路はその推移において層aから層b、そして層bから再び層aへと何度も移行する。

平行な通路への反応物の移送は図示しない分配通路を介して行われ、この分配通路は層

10

20

30

40

50

aもしくはbの縁の、平行通路への入口として機能する凹部6a、7aを、相応する反応物の移送用マニホールド（分配管路）と結合する。反応物の排出は図示しない集合通路を介して行われ、この集合通路は層aもしくはbの反対側の縁の、平行通路の出口として機能する凹部6b、7bを、相応する反応物の排出用マニホールド（集合管路）と結合する。各平行通路は（図2には図示しない）分配通路に通じた入口6aまたは7aと（図2には図示しない）集合通路に通じた出口6bまたは7bとを有し、すなわちすべての平行通路は分配通路から集合通路へと連続的に延設されている。図2に示す実施態様では、層aにそれらの入口6aおよび出口6bを有する通路が、層bにそれらの入口7aおよび出口7bを有する通路と交互する。別の実施態様、例えばすべての通路の入口および出口が同一の層にある変更態様、またはすべての通路の入口が1つの層にあり、出口が別の層にある変更態様、または層aに入口、層bに出口を有する通路が層bに入口、層aに出口を有する通路と交互する変更態様も当然に考えられる。

10

【0019】

図3の通路構造体はやはり複数の直線的平行通路を含み、これらの通路は連続する層a、bの互いに部分的に重なる凹部6、7の複数の平行な列によって形成され、それらの推移において層aから層b、そして層bから再び層aへと何度か移行する。

図2の通路構造体とは異なり、これらの通路は断続的（不連続）である。第1群の通路は単に各1つの入口6aを有し、但し出口を持たず、第2群の通路は単に各1つの出口6bを有し、但し入口を持たない。通路は主に交互に配置されており、それぞれ第1群の1つの通路に第2群の1つの通路が続き、またその逆である。この種の通路構造体が当業界では「櫛形」との名称で知られている。

20

断続的通路の別の配置も当然に可能である。

第1群の平行通路への反応物の分配は図示しない分配通路を介して行われ、この分配通路はその入口6aを、相応する反応物の移送用マニホールド（分配管路）と結合する。反応物もしくは反応生成物の排出は図示しない集合通路を介して行われ、この集合通路は第2群の通路の出口6bを、相応する反応物の排出用マニホールド（集合管路）と結合する。

反応物は入口6aから第1群の通路内を流れる。好ましくは層bにあるこれらの通路の閉鎖された末端で多孔質電極構造体内への反応物の移行が強いられ、反応物は触媒被覆された電極／電解質界面の近傍に達する。反応物の未反応部分もしくは反応生成物は第2群の通路を通してその出口6bから排出される。

30

【0020】

図4が示す通路構造体は单一の通路のみを含み、この通路は電極面にわたって蛇行状またはサーペンタイン状に延設され、その推移を層aから層bおよびその逆へと何度か変化させる。

セパレータに続く層aは長手列にのみ配置される凹部6を有し、これらの凹部は通路の長手腕の区域を形成する。層bが有する凹部7aはやはり長手列に配置され、自己と部分的に重なる層aの凹部6と補足し合ってサーペンタイン通路の長手腕を形成する。凹部7aの長手列を横切って延びる凹部7bの各1列が層bの縁にあり、サーペンタイン通路の長手腕の間の横連絡を実現する。

40

この構造体の変更態様、例えば層aに横連絡を有し、または層aに横連絡の一部、層bに別の横連絡を有し、例えば長手腕の横連絡が層aと層bとで交互するような変更態様が、当然に可能である。

通路の入口として機能する凹部6aは相応する反応物の移送用の図示しないマニホールド（分配管路）と結合されている。通路の出口として機能する凹部6bは相応する反応物の排出用の図示しないマニホールド（集合管路）と結合されている。

【0021】

図2～図4に示す通路構造体は單なる例示と理解すべきであり、本発明はさらに、相連続する層の相應に配置される凹部の組合せによって製造することのできる他の可能なあらゆる構造体も含む。

【図面の簡単な説明】

50

【0022】

【図1】本発明に係る電極を備えた燃料電池の横断面図である。

【図2】第1実施態様の通路構造体を備えた本発明に係る電極の層構造を示す図である。

【図3】第2実施態様の通路構造体を備えた本発明に係る電極の層構造を示す図である。

【図4】第3実施態様の通路構造体を備えた本発明に係る電極の層構造を示す図である。

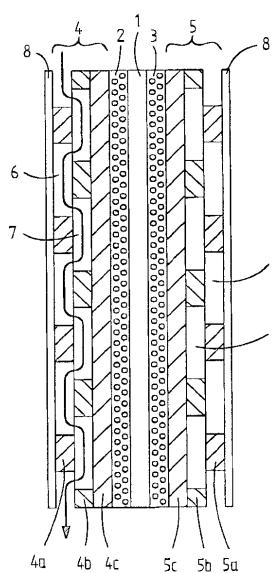
【符号の説明】

【0023】

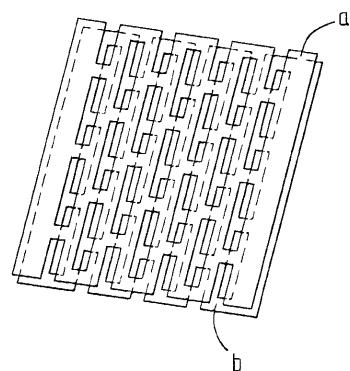
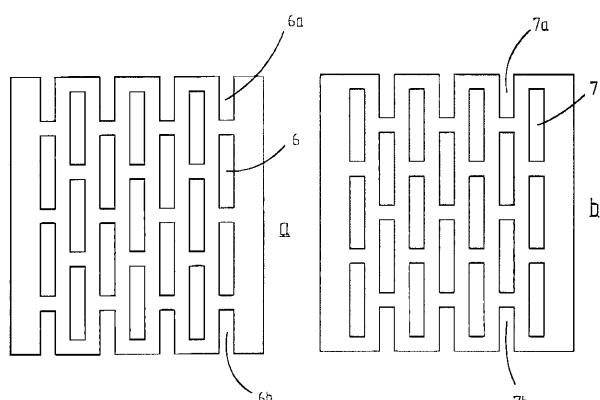
- 1 電解質膜
- 2 触媒層
- 3 触媒層
- 4 アノード
- 4a ~ c 層
- 5 カソード
- 5a ~ c 層
- 6、7 凹部
- 8 セパレータ層

10

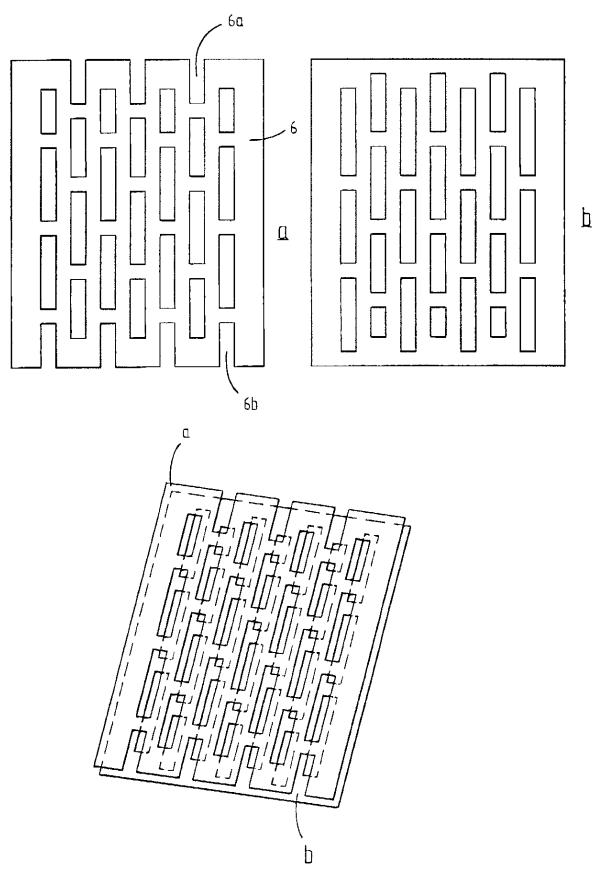
【図1】



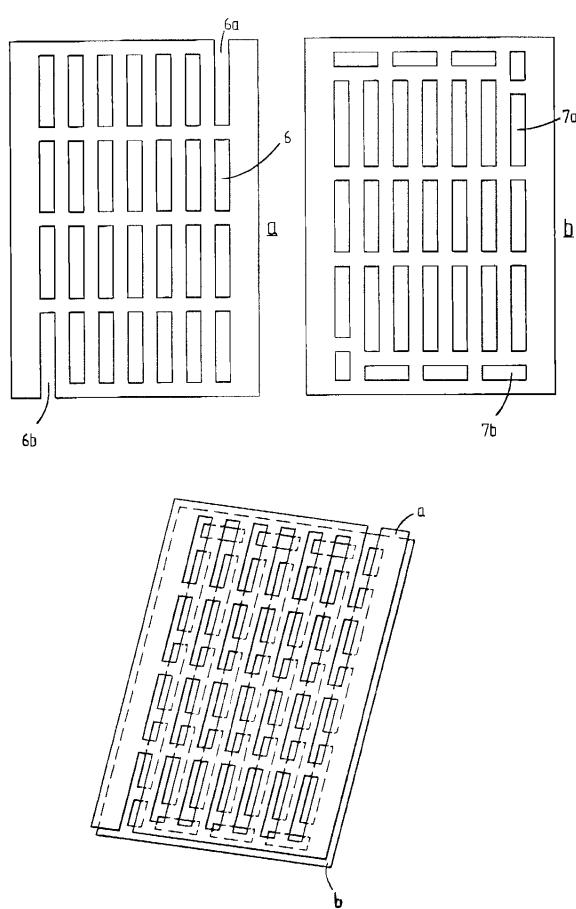
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

テーマコード(参考)

H 01M 8/02

B

H 01M 4/86

H

(72)発明者 ペルティ カウラネン

フィンランド国 33820 タンペレ シドスクヤ 3 ビー8

F ターム(参考) 5H018 AA06 AS01 BB01 BB05 DD05 DD06 DD08 EE05 EE06 EE08

EE17 EE19 HH03

5H026 AA06 BB01 BB03 BB04 CC01 CC03 CX02 CX03 CX04 EE05

EE06 HH03