

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4754687号
(P4754687)

(45) 発行日 平成23年8月24日 (2011. 8. 24)

(24) 登録日 平成23年6月3日 (2011. 6. 3)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 B 1/06 (2006. 01)	HO 1 B 1/06 A
HO 1 M 8/02 (2006. 01)	HO 1 M 8/02 P
CO 8 J 3/09 (2006. 01)	CO 8 J 3/09
CO 8 J 3/20 (2006. 01)	CO 8 J 3/20 Z
HO 1 M 4/86 (2006. 01)	HO 1 M 4/86 B

請求項の数 12 (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2000-503566 (P2000-503566)	(73) 特許権者	504416611
(86) (22) 出願日	平成10年5月18日 (1998. 5. 18)		バスフ・ヒュエル・セル・ゲーエムペーハ
(65) 公表番号	特表2001-510931 (P2001-510931A)		ー
(43) 公表日	平成13年8月7日 (2001. 8. 7)		ドイツ国 6 5 9 2 6 フランクフルト
(86) 国際出願番号	PCT/US1998/010464		アン マイン
(87) 国際公開番号	W01999/004445	(74) 代理人	100089705
(87) 国際公開日	平成11年1月28日 (1999. 1. 28)		弁理士 社本 一夫
審査請求日	平成17年5月6日 (2005. 5. 6)	(74) 代理人	100076691
(31) 優先権主張番号	08/895, 059		弁理士 増井 忠武
(32) 優先日	平成9年7月16日 (1997. 7. 16)	(74) 代理人	100075270
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 小林 泰
		(74) 代理人	100080137
			弁理士 千葉 昭男
		(74) 代理人	100096013
			弁理士 富田 博行

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燃料電池で使用するためのポリベンズイミダゾールペースト及びゲルの製造法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

磷酸と水とを含む溶液にポリベンズイミダゾール (PBI) 粉末を混合し、50～200℃の温度で、ばらつきのないペーストが得られるまで混合物を攪拌して水を除去することを含む、PBIペーストの製造方法であって、前記磷酸が前記ペーストの全重量の70～99.9%である、前記製造方法 (但し、磷酸とPBI粉末とが16:1の重量比を有するこれらの混合物を1時間の間に194℃に加熱する工程を除く)。

【請求項 2】

前記磷酸が前記ペーストの全重量の95～99%を構成する、請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

前記ペースト中の前記PBIの量が前記ペースト混合物の0.1重量%～30重量%である、請求項1に記載の方法。

【請求項 4】

5分～4時間攪拌する、請求項1に記載の方法。

【請求項 5】

請求項1～4のいずれかに従って製造したPBIペースト。

【請求項 6】

前記ペーストの全重量の70～99.9重量%の磷酸含量と0.01～30重量%のPBI粉末とを含む、請求項5に記載のポリベンズイミダゾール (PBI) ペースト。

【請求項 7】

10

20

請求項 5 または 6 に記載のペーストを含む燃料電池。

【請求項 8】

請求項 5 または 6 に記載のペーストでコーティングしたポリマーの布帛またはフィルム。

【請求項 9】

ペーストでコーティングする前に酸で膨潤させた、請求項 8 に記載の布帛。

【請求項 10】

請求項 5 または 6 に記載のペーストでコーティングした布帛を含む燃料電池。

【請求項 11】

請求項 5 または 6 に記載のペーストでコーティングしたフィルムを含む燃料電池。

10

【請求項 12】

請求項 5 または 6 に記載のペーストで前記電極をコーティングすることを含む、燃料電池で使用するための電極の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

発明の分野

本発明は燃料電池用途においてポリマー電解質として使用するためのペーストまたはゲルの製造に関する。

発明の背景

燃料電池は、種々の電解質、燃料及び使用温度などの種々の用途に合わせて設計することができる。例えば、水素またはメタノールなどの燃料は、燃料電池の電極に直接供給することができる。また、メタンまたはメタノールなどの燃料は、電池自体に対して外部の水素の多いガス混合物に転化してから燃料電池に供給することができる。殆どの燃料電池では空気が酸素源であるが、用途によっては過酸化水素の分解または低温貯蔵系から酸素を得る。

20

【0002】

電解質、燃料、酸化剤、温度などの組み合わせの数は理論的には無限であるが、実際的な系としては、燃料源として水素またはヒドラジンを酸化剤として純粋酸素を使用する固体ポリマー電解質系がある。強酸でドーブしたポリベンズイミダゾール (PBI) は、電解質系で使用するのに好適な固体ポリマーの一例である。

30

【0003】

プロトン伝導性媒体 (proton conducting media) を製造するためにポリベンズイミダゾール (PBI) の高密度フィルムを強酸で膨潤させることは従来より公知である。特に、米国特許第 5, 525, 436 号 (1996 年 6 月 11 日交付) は、単相系が形成するように、即ち、酸がポリマー中に溶解するように、強酸 (例えば、磷酸または硫酸) で PBI フィルムをドーブする方法を記載する。

【0004】

当業界における進歩を考慮しても、好適なポリマー電解質材料の性能、高いコスト及び加工性が、燃料電池用のポリマー媒体の燃料電池構造で考慮すべき重要な点として残っている。燃料電池で使用するための新規材料に対する需要が相変わらずある。

40

発明の概要

一態様において、本発明は、燃料電池の電解質として使用するためのポリマーペーストまたはゲル、好ましくは PBI のペーストまたはゲルの製造法を提供する。一態様において、本発明の方法は、ポリマーが溶解し、室温でゲル様またはペースト様コンシステンシー (稠度) を有するマトリックスを形成することができる好適量の酸溶液中に微粉碎 PBI ポリマーを浸漬することを含む。

【0005】

別の態様では、本発明は、燃料電池で使用するのに有用な、約 70 ～ 約 99.9 重量% の膨潤化酸 (imbibed acid) を含有する PBI ペーストまたはゲルを提供する。これらのペーストまたはゲルは、本明細書中に記載の方法によって製造する。

50

【0006】

また別の態様では、本発明は、本発明のPBIペーストまたはゲルでコーティングしたポリマー布帛を提供する。

【0007】

別の態様では、本発明は、本発明のPBIペースト若しくはゲル、またはコーティング化布帛を含む燃料電池を提供する。

【0008】

さらに別の態様では、本発明は、本発明のPBIペーストまたはゲルでコーティングしたポリマーフィルムを提供する。

【0009】

別の態様では、本発明は、サンドイッチ構造を形成する第2のポリマーフィルムを備えた本発明のPBIペーストまたはゲルでコーティングしたポリマーフィルムを提供する。

【0010】

さらに別の態様では、本発明は、本発明のペーストまたはゲルで電極をコーティングすることを含む段階により燃料電池で使用するための電極の製造法を提供する。

【0011】

本発明の他の態様及び有利な点は、以下に記載する本発明の好ましい態様の詳細な説明に記載する。

発明の詳細な説明

本発明は、酸を含有し、燃料電池、特に耐塩素性燃料電池の電解質として有用なポリマーペーストまたはゲルの製造法及び接着剤の製造において、従来法よりも改良された点を提供する。また、本発明は、本発明の方法により製造したペーストまたはゲル、それによりコーティングした布帛及びフィルム、並びに本発明のペーストまたはゲルを含有する燃料電池を提供する。

【0012】

通常、本発明の方法により、ポリマー粉末を適度に多量の酸溶液と混合またはそれに浸漬してポリマーを溶解させ、室温でゲル様またはペースト様コンシステンシーを有するマトリックスを形成させることによって、ポリマーペーストまたはゲルを提供する。「適度に多量の酸」なる用語は、ペーストまたはゲルを形成するポリマー-酸溶液混合物の約70～約99.9重量%を意味する。

【0013】

ポリマーはPBIが好ましい。本出願人は、PBIポリマーの塩基的性質により酸に対する親和性を持たせることができ、極限条件下でも酸を保持することができることを知見したため、現在のところPBIが好ましい。しかしながら、当業者は、他の好適なポリマー、望ましくは、例えば本明細書に記載する酸溶液と混合したときに膨潤し、本発明のペースト様またはゲル様マトリックスを形成するポリアニリン及びポリピリミジンなどの他の塩基性ポリマーを容易に決定することができよう。

【0014】

これらのPBIポリマー、並びに本発明で有用な他のポリマー類は、当業者には容易に入手することができる。同様に、他のポリマー材料でも、本明細書中に提示した範囲内の種々の酸含有量を有する本発明のゲルまたはペースト様マトリックスを製造することができる。

【0015】

ポリマーに添加するのに有用な酸溶液は約100%の酸を含むか、好適な溶媒で希釈したかまたは該溶媒中に溶解させた好適な酸を含むことができる。例えば、酸溶液は、約5重量パーセント(wt%)～約100wt%の酸と約95wt%以下の溶媒とを含むのが好ましい。一般的に好ましい態様では、酸溶液は約85wt%の酸と15wt%の水またはメタノールとを含む。好適な酸としては、例えば、酢酸、蟻酸、硝酸、塩酸、磷酸、硫酸、トリフルオロ酢酸、トリフリック酸(triflic acid)及びこれらの酸の混合物または、これらの酸と磷酸との混合物が挙げられる。一般的に好ましい酸は磷酸であ

10

20

30

40

50

る。しかしながら、当業者は任意の他の好適な酸を容易に選択することができるだろう。酸がポリマー（例えば、PBI）を膨潤させ、マトリックスを形成できるのであれば、本発明は選択された好適な酸に限定されない。

【0016】

現在のところ、最も好ましい酸溶液は約85重量%のリン酸と15重量%の水を含有する。しかしながら、上述の如く、当業者は、他に選択した酸を用いて他の好適な酸溶液の濃度を容易に決定し選択することができる。

【0017】

ポリマー及び酸溶液を室温で化合し混合することができる。しかしながら、酸の凝固点と沸点との間の任意の温度を使用することができる。場合により、混合物を加熱して、室温よりもずっと迅速にゲル様またはペースト様コンシステンシーに到達させることができる。望ましくは、混合物を約50℃～約200℃、より好ましくは約100℃～約150℃に加熱する。好適には、加熱段階は、約5分～約4時間、より好ましくは約1時間実施する。冷却すると直ちに、本発明のペーストまたはゲルマトリックスが形成する。

【0018】

このようにして、本発明によりPBIペーストまたはゲルを提供する。得られたPBIペーストまたはゲルは、70～99.9重量%、好ましくは約99重量%の酸を含有することを特徴とする。このようなペーストまたはゲルは、より多量の酸を含有していること及び同様の使用に関する他の従来の組成物と比較して優れた電気化学的特性を特徴とする。例えば、本発明のPBIペーストまたはゲルは、従来のペーストまたはゲル（例えば、リン酸及びシリコンカーバイドペースト）よりも酸の保持力が強いことを特徴とする。

【0019】

本発明のPBIペーストまたはゲルは、種々の目的、特に布帛及びフィルムなどの材料をコーティングするのに有用である。コーティング化布帛及びフィルム、並びにペーストまたはゲルは燃料電池で有用である。本発明のペーストまたはゲルを燃料電池で使用する場合、上記の如くポリマーと酸とを混合することにより製造するのが望ましい。

【0020】

このように別の態様では、本発明は、本発明のPBIペーストまたはゲルでコーティングした布帛またはフィルムを提供する。好適な布帛及びフィルムはポリマー性であるのが望ましい。望ましくは、布帛またはフィルムは、これらに限定されないが、ポリベンズイミダゾール（PBI）及びその誘導体、ポリ（ピリジン）、ポリ（ピリミジン）、ポリイミダゾール類、ポリベンズチアゾール類、ポリベンズオキサゾール類、ポリオキサジアゾール類、ポリキノキサリン類、ポリチアジアゾール類及びポリ（テトラアザピレン）類などのポリマーから誘導される。現行の好ましいポリマーとしてはPBIが挙げられる。選択した布帛またはフィルムを本発明に従ってコーティングすると、燃料電池で使用するのに特に好適である。これらのコーティング化布帛及びフィルムは、当業者に公知の方法を使用して製造することができる。

【0021】

選択したポリマー布帛またはフィルムに、0.1～50 μMのペーストまたはゲルのコーティングを付けるのが望ましい。コーティングは、慣用の手段、例えば、ロールコーティング、ナイフコーティング、グラビアコーティング、ブラシコーティング、噴霧コーティング、浸漬コーティング及び他の公知の方法を使用して適用する。これらの型のコーティング方法の一般的な記載は、テキスト類、例えば、Modern Coating and Drying Techniques、(E. Cohen及びE. Gutoff編；VCH Publishers) New York (1992) 及びWeb Processing and Converting Technology and Equipment、(D. Statas編；Van Nostrand Reinhold) New York (1984) に知見することができる。布帛またはフィルムのコーティング方法は、本発明により限定されない。

【0022】

或いは、特に望ましい態様では、本明細書中、参照として含まれる同時係属中の、同時出願した米国特許出願 "Process for Producing Polybenzimidazole Fabrics for Use in Fuel Cells" に記載の方法に従って、本発明の布帛を酸で膨潤させる。つまり、上記特許出願に開示される酸-膨潤化布帛は、膨潤化布帛の約40～約95重量%、より好ましくは約50～約75重量%の酸を含有する。ポリマー繊維を含有する布帛を使用して酸-膨潤化布帛を製造する。そのようなポリマーの例としては、これらに限定されないが、ポリベンズイミダゾール(PBI)、ポリ(ピリジン)、ポリ(ピリミジン)、ポリイミダゾール類、ポリベンズチアゾール類、ポリベンズオキサゾール類、ポリオキサジアゾール類、ポリキノキサリン類、ポリチアジアゾール類、ポリ(テトラアザピレン)類、及びスルホン化、非-

10

【0023】

別の態様では、本発明は、上述の如く本発明のPBIペーストまたはゲルでコーティングし、次いで第2のポリマーフィルムに隣り合わせて接合即ち配置して、サンドイッチ構造を形成するポリマーフィルムを提供する。

20

【0024】

上述の「フィルムサンドイッチ」を含む本発明のコーティング化布帛またはフィルムは、例えば、本発明の燃料電池のポリマー電解質として有用である。このように別の態様では、本発明は、上述の本発明のPBIペーストまたはゲルで電極をコーティングすることによる燃料電池で使用する電極の製造法を提供する。本発明のもう一つの好都合な点としては、本発明のPBIペーストまたはゲルは、従来の電解質よりも電極材料にずっと付きやすいということがある。本発明はさらに、本発明のPBIペーストまたはゲルでコーティングした電極、布帛及びフィルムを含む燃料電池を提供する。

30

【0025】

以下の実施例により、代表的なポリマーとしてPBIを使用して、本発明の好ましい組成物及び方法を説明する。これらの実施例はもっぱら説明上のものであって、本発明の範囲を限定するものではない。

実施例1

本発明の典型的なPBIペーストを以下のようにして製造した。スローミキサー中、85重量%の H_3PO_4 と15重量%の水とを含む溶液117gに市販のPBIポリマー(1g)を添加した。ばらつきのないペーストが得られるまでこの混合物を100～150℃の温度で攪拌して残存する水を除去した。得られたペーストまたはゲルは約99重量%の酸を含んでいた。

40

実施例2

別の例としてPBIペーストを以下のように製造した。スローミキサー中、85重量%の H_3PO_4 と15重量%の水とを含む溶液112gにPBIポリマー(5g)を添加した。ばらつきのないペーストが得られるまでこの混合物を100～150℃の温度で攪拌して残存する水を除去した。得られたペーストまたはゲルは約96重量%の酸を含んでいた。

実施例3

リン酸で膨潤させたPBI布帛上に実施例1で製造したPBIゲルを室温でスロットーコーティングした。コーティング厚さは約25μmであった。同様のコーティングをプラチナ電極に適用した。層が電極/ゲル/布帛/ゲル/電極の順になるように、これらの材料

50

と第 2 の電極から膜電極アセンブリを組立てた。

実施例 4

実施例 3 で製造した膜電極アセンブリを燃料電池に設置した。0.7 ボルトの典型的な操作条件下で得られた電流密度と電力密度は、それぞれ約 450 ミリアンペア/cm² 及び 315 ミリワット/cm² であった。

【0026】

本発明の多くの修正及び変形が上記明細書に含まれるが、このことは当業者には明らかである。本発明の組成物及び方法にかかる修正及び変形は、付記請求の範囲の範囲内に包含される。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 1 M 8/10 (2006.01) H 0 1 M 8/10

(74)代理人 100123548

弁理士 平山 晃二

(72)発明者 オノラト, フランク・ジェイ

アメリカ合衆国ニュージャージー州 0 8 8 6 5, フィリップスバーグ, ドライデン・テラス 2 3

(72)発明者 サンソン, マイケル・ジェイ

アメリカ合衆国ニュージャージー州 0 7 9 2 7, パークリー・ハイツ, コーネル・アベニュー 7
3

(72)発明者 フレンチ, スチュアート・エム

アメリカ合衆国ニュージャージー州 0 7 9 2 8, チャタム, レナピ・トレイル 1 6

(72)発明者 マリカー, ファルク

アメリカ合衆国ニュージャージー州 0 7 0 9 0, ウェストフィールド, アルゴンキン・ドライブ
2 0 5 9

審査官 高木 康晴

(56)参考文献 特開平 0 9 - 0 7 3 9 0 8 (J P, A)

特表 2 0 0 1 - 5 1 7 2 5 4 (J P, A)

特開平 1 1 - 0 3 4 0 8 3 (J P, A)

国際公開第 9 8 / 0 0 4 0 0 8 (W O, A 1)

(58)調査した分野(Int.Cl., D B名)

H 0 1 M 8/02

H 0 1 M 4/86-4/98

H 0 1 B 1/06

C 0 8 J 3/00-3/28