

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第4988310号
(P4988310)

(45) 発行日 平成24年8月1日(2012.8.1)

(24) 登録日 平成24年5月11日(2012.5.11)

(51) Int.Cl.	F I
HO 1 M 8/02 (2006.01)	HO 1 M 8/02 E
HO 1 M 8/10 (2006.01)	HO 1 M 8/02 P
HO 1 M 4/86 (2006.01)	HO 1 M 8/10
	HO 1 M 4/86 M

請求項の数 21 (全 35 頁)

(21) 出願番号	特願2006-307083 (P2006-307083)	(73) 特許権者	598123677
(22) 出願日	平成18年11月13日(2006.11.13)		ゴア エンタープライズ ホールディング
(62) 分割の表示	特願2000-583110 (P2000-583110)		ス, インコーポレイティド
原出願日	平成11年11月12日(1999.11.12)		アメリカ合衆国, デラウェア 1 9 7 1 4
(65) 公開番号	特開2007-66917 (P2007-66917A)		- 9 2 0 6, ニューアーク, ポスト オフ
(43) 公開日	平成19年3月15日(2007.3.15)		イス ボックス 9 2 0 6, ペーパー ミ
審査請求日	平成18年11月13日(2006.11.13)	(74) 代理人	100099759
(31) 優先権主張番号	09/190, 215		弁理士 青木 篤
(32) 優先日	平成10年11月13日(1998.11.13)	(74) 代理人	100077517
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 石田 敬
前置審査		(74) 代理人	100087413
			弁理士 古賀 哲次
		(74) 代理人	100093665
			弁理士 蛭谷 厚志
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電極-膜組合わせ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも1種の第1の触媒的に活性な金属と、少なくとも1種のイオン伝導性ポリマーとを含む少なくとも1つの導電性電極；および

電極と接触して電極-膜界面領域を形成する、少なくとも1つのイオン伝導性膜；を含み、ここで界面領域が少なくとも1種の第2の触媒的に活性な金属を含む、真空蒸着ゾーンを含む、電極-膜組合わせであって；

前記膜が少なくとも1つのフッ素化ポリマーの支持体と、少なくとも1種のイオン伝導性フッ素化ポリマーとを含み；

前記フッ素化ポリマーの支持体が、多孔質支持体の一方の側または両側をイオン伝導性ポリマーの溶液と接触させることによって、含浸された複合膜であり、且つ、

前記電極または膜以外の支持体上に第2の触媒的に活性な金属を真空蒸着させ、次いで真空蒸着された第2の触媒的に活性な金属を支持体から膜に移すことによって、真空蒸着ゾーンが真空蒸着されている、組合わせ。

【請求項 2】

膜が3ミクロン〜75ミクロンの厚さを有する、請求項1に記載の組合わせ。

【請求項 3】

膜が10,000より大きいガーレイ数を有する、請求項1に記載の組合わせ。

【請求項 4】

膜が30ミクロンより小さい厚さを有する、請求項1に記載の組合わせ。

【請求項 5】

真空蒸着ゾーンが、化学的真空蒸着、物理的真空蒸着、熱的蒸着、カソードアーク蒸着、イオンスパッタリング、イオンビーム促進蒸着、または噴射真空蒸着により蒸着されている、請求項 1 に記載の組合わせ。

【請求項 6】

真空蒸着ゾーンが物理的真空蒸着またはスパッタリングにより蒸着されている、請求項 1 に記載の組合わせ。

【請求項 7】

真空蒸着ゾーンが電子ビームの物理的真空蒸着により蒸着されている、請求項 1 に記載の組合わせ。

10

【請求項 8】

真空蒸着ゾーンが 3 オングストローム～250 オングストロームのゾーン厚さを有する、請求項 1 に記載の組合わせ。

【請求項 9】

真空蒸着ゾーンが 5 オングストローム～250 オングストロームのゾーン厚さを有する、請求項 1 に記載の組合わせ。

【請求項 10】

ゾーンが 5 オングストローム～50 オングストロームのゾーン厚さを有する、請求項 1 に記載の組合わせ。

【請求項 11】

20

真空蒸着ゾーンを蒸着させる前に、電極が $0.02 \text{ mg/cm}^2 \sim 0.5 \text{ mg/cm}^2$ の第 1 の触媒的に活性な金属の添加量を有する、請求項 1 に記載の組合わせ。

【請求項 12】

真空蒸着ゾーンを蒸着させる前に、電極が 0.3 mg/cm^2 より少ない第 1 の触媒的に活性な金属の添加量を有する、請求項 1 に記載の組合わせ。

【請求項 13】

組合わせが第 1 の触媒的に活性な金属および第 2 の触媒的に活性な金属の z 勾配段階濃度を含む、請求項 1 に記載の組合わせ。

【請求項 14】

電極がポリテトラフルオロエチレンをさらに含む、請求項 1 に記載の組合わせ。

30

【請求項 15】

真空蒸着ゾーンを蒸着支持体の動きとともに蒸着させて、真空蒸着ゾーンにゾーンの均一性を与える、請求項 1 に記載の組合わせ。

【請求項 16】

界面領域が少なくとも 2 種の第 2 の触媒的に活性な金属の真空蒸着ゾーンを含む、請求項 1 に記載の組合わせ。

【請求項 17】

第 2 の触媒的に活性な金属が球形の小塊を包含する形態である、請求項 1 に記載の組合わせ。

【請求項 18】

40

小塊が $30 \text{ nm} \sim 70 \text{ nm}$ の幅により特徴づけられる、請求項 17 に記載の組合わせ。

【請求項 19】

形態がまたロッド形構造である、請求項 17 に記載の組合わせ。

【請求項 20】

ロッド形構造が $20 \text{ nm} \sim 100 \text{ nm}$ のロッド幅を有する、請求項 19 に記載の組合わせ。

【請求項 21】

膜が少なくとも 1 つのフッ素化ポリマーの支持体と、少なくとも 1 種のイオン伝導性ポリマーとを含み、

ここで膜が 3 ミクロン～75 ミクロンの厚さを有し、

50

ここで膜が10,000秒より大きいガーレイ数を有し、
ここで真空蒸着ゾーンが電子ビームの物理的真空蒸着により蒸着されており、
ここでゾーンが3オングストローム～475オングストロームのゾーン厚さを有し、
ここで真空蒸着ゾーンを蒸着させる前に、電極が 0.3 mg/cm^2 より少ない第1の触媒的に活性な金属の添加量を有する、請求項1に記載の組合わせ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、一般に、改良された電力出力を有する燃料電池の膜電極アセンブリに関する。さらに詳しくは、これらの改良されたアセンブリは、電極中の触媒的に活性な金属に加えて、膜-電極界面において触媒的に活性な金属の細いゾーンを特徴とする。

10

【背景技術】

【0002】

燃料電池は、世界を通じて、従来のエネルギー源に対する代替物として大きい商業的有望性を示し続けている。エネルギー枯渇がいつそう重大となり、環境的規制が厳格となり、そして新規な燃料電池の応用が出現しているので、この商業的有望性は成長し続けるであろう。下記の文献を参照のこと：“FUEL CELLS”、Encyclopedia of Chemical Technology、第4版、Vol. 11、pp. 1098-1121。しかしながら、燃料電池技術の改良にかかわらず、電力出力を増加させ、初期コストを減少させ、水管理を改良し、そして操作寿命を延長させることが長い間要求されている。初期コストの減少は燃料電池電極の貴金属内容物を減少することによって最も容易に達成することができる。しかしながら、このような減少は電力出力を損失させ、商品化の努力を遮断する。

20

【0003】

異なる型の燃料電池が存在するが、それらの各々は化学反応により電気エネルギーを生成する。輸入を増加させる1つの型、すなわち、「ポリマー電解液膜燃料電池」(PEMFC)は、典型的には2つの電子伝導性電極の間に挟まれたイオン伝導性ポリマー膜から作られた膜電極アセンブリ(MEA)を含む。商業的応用のために、多数のMEAを電子的に接続して燃料電池スタック(すなわち、「スタックド」)を形成する。典型的なPEMFCに関連する他の構成要素は、気体拡散媒体および集電装置を包含し、後者はまた二極セパレータおよび流れの場の要素として働くことができる。PEMFCは文献において概観されている。下記の文献を参照のこと：S. Srinivasan他、J. Power Sources 29 (1990)、pp. 367-387。

30

【0004】

典型的なPEMFCにおいて、燃料、例えば、水素ガスは一方の電極(アノード)において電気触媒的に酸化される。他方の電極(カソード)において、酸化因子、例えば、酸素ガスは電気触媒的に還元される。正味反応は起電力を生ずる。高温はこの反応を加速するが、PEMFCの1つの増加する重要な利点は低い温度(例えば、80℃)で使用することである。燃料電池の反応は一般にアノードおよびカソードの両方の中に存在する貴遷移金属、普通に貴金属、特に白金により触媒される。燃料電池はしばしば気体成分を使用して操作されるので、典型的な電極は多孔質表面に触媒的に活性な金属を有する多孔質材料(より一般的には、反応物拡散材料)である。金属は異なる形態学的形態であることができるが、しばしばそれは粒状または分散した形態でありかつ炭素上に支持されている。燃料電池の性能は触媒の形態に依存することがある。下記の文献を参照のこと；Poirier他、J. Electrochemical Society、Vol. 141、No. 2、February 1994、pp. 425-430。

40

【0005】

燃料電池システムは複雑である。なぜなら、反応はイオン伝導性膜、ガス、および炭素支持触媒の間の3相境界に局存化すると考えられるからである。この局存化のために、電極へのイオン伝導性材料の添加は触媒のよりすぐれた利用ならびに膜との改良された界面接続を生ずることができる。しかしながら、追加のイオン伝導体は、特にペルフルオロ導

50

電体を使用するとき、余分のコスト導入することがあり、電解液の水の管理を増加することがあり、すべては商品化に重要である。

【0006】

高価な触媒金属の添加量を最小にする1つのアプローチは、より小さい触媒粒子を使用することであった。しかしながら、少ない触媒添加量を使用して長い操作寿命を達成することは特に困難である。また、触媒粒度は不安定であり、凝集または焼結により増加することがある。

【0007】

他のアプローチは、膜－電極界面において金属を濃縮することであった。下記の文献を参照のこと：Ticianelli他、Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry、Vol. 251、No. 2、September 23, 1988、pp. 275－295。例えば、イオン伝導性膜を電極間に挟む前に、金属触媒の500オングストロームの密な層をある種の気体拡散電極上にスパッターしたことが報告された。しかしながら、明らかのように、多分均一なより薄い層の形成が困難であるので、500オングストロームより薄いスパッター層は報告されてきていない。そのうえ、他の型の電極および蒸着技術は不適當であることがあり、水バランスはくつがえされ、そして試験はしばしば商業的条件下に実施されない。要約すると、電極上に触媒の薄層を単に蒸着することは適当なMEAを保証しない。前述のSrinivasanの論文によれば、湿式化学的蒸着法に比較して、スパッタリングは経済的に不可能である。こうして、一般に、産業において、このアプローチは実際的であるとして受け入れられていない。

【0008】

追加の技術は、例えば、下記米国特許を包含する特許文献に記載されている：米国特許第3,274,029号；第3,492,163号；第3,615,948号；第3,730,774号；第4,160,856号；第4,547,437号；第4,686,158号；第4,738,904号；第4,826,741号；第4,876,115号；第4,937,152号；第5,151,334号；第5,208,112号；第5,234,777号；第5,338,430号；第5,340,665号；第5,500,292号；第5,509,189号；第5,624,718号；第5,686,199号；および第5,795,672号。さらに、蒸着技術は、例えば、米国特許第4,931,152号；第5,068,126号；第5,192,523号；および第5,296,274号。

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0009】

この分野において存在する偏見にかかわらず、本発明者らは、驚くべきことには、電力出力の高い改良が低いおよび超低い触媒MEAについて達成できることを発見した。選択した電極と膜との間の界面に組合わせの比較的薄いゾーンを導入することによって、同一量、またはさらに少ない量の触媒について有意に多い電力を生成することができる。そのうえ、選択した電極および膜を組合わせることによって、よりすぐれた全体の燃料電池の性能を達成することができる。商業的に実条件的な条件下においてさえ、試験結果は有意に有望である。

【0010】

特に、本発明者らは、少なくとも1種の第1の触媒的に活性な金属と、少なくとも1種のイオン伝導性ポリマーとを含む、少なくとも1つの反応物拡散性導電性電極；および電極－膜界面領域を形成する電極と接触する少なくとも1つのイオン伝導性膜；を含み、界面領域が少なくとも1種の第2の触媒的に活性な金属を含みかつ約3オングストローム～約475オングストロームのゾーン厚さを有する少なくとも1つのゾーンを含む、電極－膜組合わせを発見した。

【0011】

本発明の他の面は、少なくとも1種の第1の触媒的に活性な金属と、少なくとも1種の

イオン伝導性ポリマーとを含む少なくとも1つの導電性電極；および電極と接触して電極－膜界面領域を形成する少なくとも1つのイオン伝導性膜；を含み、ここで界面領域が少なくとも1種の第2の触媒的に活性な金属を含む真空蒸着ゾーンを含む、電極－膜組合わせである。

【0012】

本発明の他の面は、(i) 電極を通じて分散した少なくとも1種の第1の触媒的に活性な金属；(ii) 少なくとも1種のイオン伝導性ポリマー；および(iii) 少なくとも1種の第2の触媒的に活性な金属を含む真空蒸着ゾーン；を含む少なくとも1つの反応物拡散性導電性電極；電極と接触して電極－膜界面を形成するイオン伝導性膜；を含み、ここで少なくとも1種の第2の触媒的に活性な金属のゾーンが電極において電極－膜界面に集中されている、電極－膜組合わせである。

10

【0013】

他の面は、少なくとも1種の第1の触媒的に活性な金属と、少なくとも1種のイオン伝導性ポリマーとを含む、少なくとも1つの反応物拡散性導電性電極；および電極と接触して電極－膜界面領域を形成する、少なくとも1つのイオン伝導性膜；を含み、ここで界面領域が少なくとも1種の第2の触媒的に活性な金属を含みかつ約 0.0006 mg/cm^2 ～約 0.12 mg/cm^2 のゾーン添加量を有する、少なくとも1つのゾーンを含む物品である。

【0014】

そのうえ、本発明は、少なくとも1種の第1の触媒的に活性な金属と、少なくとも1種のイオン伝導性ポリマーとを含む、少なくとも1つの反応物拡散性導電性電極；および電極と接触して電極－膜界面領域を形成する、少なくとも1つのイオン伝導性膜；の組合わせを含み、ここで界面領域が実質的に球形の小塊を包含する形態を有する、少なくとも1種の第2の触媒的に活性な金属を含む、少なくとも1つのゾーンを含む、電極－膜組合わせを包含する。

20

【0015】

他の面は、そのうえ、第1および第2の反応物拡散性導電性電極；および第1および第2の電極の間に挟まれかつそれらと接触して、それぞれ、第1および第2の膜－電極界面領域を形成する、少なくとも1つのイオン伝導性膜；を含み、ここで第1および第2の電極の各々が少なくとも1種のイオン伝導性ポリマーと、少なくとも1種の触媒的に活性な第1金属とを含み、そしてここで2つの界面領域の少なくとも1つが約 0.0006 mg/cm^2 ～約 0.12 mg/cm^2 のゾーン添加量を有する、少なくとも1つの触媒的に活性な第2金属のゾーンを含む、膜電極アセンブリである。

30

【0016】

本発明者らは、また、第1および第2の反応物拡散性導電性電極；および第1および第2の電極の間に挟まれかつそれらと接触して、それぞれ、第1および第2の膜－電極界面領域を形成する少なくとも1つのイオン伝導性膜；の組合わせを含み、ここで第1および第2の電極の各々がイオン伝導性ポリマーと、少なくとも1種の触媒的に活性な第1金属とを含み、そしてここで2つの界面領域の少なくとも1つが実質的に球形の小塊を包含する形態を有する触媒的に活性な第2金属のゾーンを含む、膜電極アセンブリを発見した。

40

【0017】

本発明の他の面は、本発明による組合わせおよびアセンブリを含む燃料電池スタックおよび輸送車両である。

【0018】

最後に、本発明は、また、工程：(i) 少なくとも1種のイオン伝導性ポリマーと、電極を通じて分散した少なくとも1種の第1の触媒的に活性な金属とを含む、少なくとも1つの反応物拡散性導電性電極、および(ii) 少なくとも1つのイオン伝導性膜、を含むアセンブリ要素を準備し、少なくとも1つのアセンブリ要素上に、約3オングストローム～約475オングストロームのゾーン厚さを有する、少なくとも1種の第2の触媒的に活性な金属のゾーンを蒸着させ、ここでゾーン蒸着は(i) アセンブリ要素上への直接的蒸

50

着、または (i i) アセンブリ要素上への間接的蒸着であり、ここで蒸着されたゾーンをまず支持体上に蒸着させ、次いで支持体からアセンブリ要素上に移送させ、そして必要に応じてアセンブリ要素から膜電極アセンブリを組み立てる、の組合わせを含む、燃料電池の膜電極アセンブリの電力出力を改良する方法を包含する。

【0019】

よりすぐれた触媒利用を有する改良された電力出力に加えて、それ以上の重要な利点は、多数の方法を使用して支持体を製造できること、およびこれらの多数の方法を異なる商業的応用に調整できることである。いっそう正確な設計および制御が今や可能である。また、触媒金属のゾーンは燃料電池システムの水バランスをくつがえさず、本発明を異なる燃料電池の反応物に適用することができ、そしてプロセスの変化可能性が証明された。要約すると、本発明は商業的に实际的である。

10

【0020】

本発明は、例えば、以下の態様を包含する。

【0021】

[1] 少なくとも1種の第1の触媒的に活性な金属と、少なくとも1種のイオン伝導性ポリマーとを含む、少なくとも1つの反応物 (reactant) 拡散性導電性電極；および

【0022】

電極-膜界面領域を形成する電極と接触する少なくとも1つのイオン伝導性膜を含み、界面領域が少なくとも1種の第2の触媒的に活性な金属を含みかつ約3オングストローム～約475オングストロームのゾーン厚さを有する少なくとも1つのゾーンを含む、電極-膜組合わせ。

20

【0023】

[2] 電極が少なくとも1種の第1の触媒的に活性な金属を含み、そしてゾーンが少なくとも1種の第2の触媒的に活性な金属を含み、これらの金属が同一金属である [1] に記載の組合わせ。

【0024】

[3] 組合わせが第1の触媒的に活性な金属および第2の触媒的に活性な金属のz勾配段階濃度を含む [1] に記載の組合わせ。

【0025】

[4] 第2の触媒的に活性な金属が約30nm～約70nmの幅を有する、実質的に球形の小塊を包含する形態である [1] に記載の組合わせ。

30

【0026】

[5] ゾーン厚さが約5オングストローム～約250オングストロームである [1] に記載の組合わせ。

【0027】

[6] ゾーン厚さが約5オングストローム～約250オングストロームである [4] に記載の組合わせ。

【0028】

[7] ゾーン厚さが約5オングストローム～約50オングストロームである [1] に記載の組合わせ。

40

【0029】

[8] ゾーン厚さが約5オングストローム～約50オングストロームである [4] に記載の組合わせ。

【0030】

[9] 第1の触媒的に活性な金属が約20オングストローム～約50オングストロームの粒度を有する [1] に記載の組合わせ。

【0031】

[10] ゾーンが少なくとも2種の異なる第2の触媒的に活性な金属を含む [1] に記載の組合わせ。

【0032】

50

〔11〕 電極が少なくとも2種の異なる第1の触媒的に活性な金属を含む〔1〕に記載の組合わせ。

【0033】

〔12〕 電極が第1の触媒的に活性な金属を支持する炭素をさらに含む〔1〕に記載の組合わせ。

【0034】

〔13〕 第1の触媒的に活性な金属の電極添加量が約 0.01 mg/cm^2 ～約 1 mg/cm^2 である〔1〕に記載の組合わせ。

【0035】

〔14〕 第1の触媒的に活性な金属の電極添加量が約 0.02 mg/cm^2 ～約 0.5 mg/cm^2 である〔1〕に記載の組合わせ。 10

【0036】

〔15〕 第1の触媒的に活性な金属の電極添加量が約 0.05 mg/cm^2 ～約 0.4 mg/cm^2 である〔1〕に記載の組合わせ。

【0037】

〔16〕 第1の触媒的に活性な金属の電極添加量が約 0.3 mg/cm^2 より少ない〔1〕に記載の組合わせ。

【0038】

〔17〕 電極およびゾーンの両方が白金を含む〔1〕に記載の組合わせ。

〔18〕 イオン伝導性膜が、電極のイオン伝導性ポリマーと実質的に同一である、イオン伝導性ポリマーを含む〔1〕に記載の組合わせ。 20

【0039】

〔19〕 電極が少なくとも1種の溶媒をさらに含む〔1〕に記載の組合わせ。

〔20〕 膜が約3ミクロン～約75ミクロンの厚さを有する〔1〕に記載の組合わせ。

。

【0040】

〔21〕 膜が10,000秒より大きいガーレイ (Gurley) 数を有する〔20〕に記載の組合わせ。

【0041】

〔22〕 膜が約50ミクロンより小さい厚さを有する〔1〕に記載の組合わせ。 30

〔23〕 膜が約30ミクロンより小さい厚さを有する〔1〕に記載の組合わせ。

〔24〕 膜がフルオロイオノマーで含浸された多孔質ポリマーを含む〔22〕に記載の組合わせ。

【0042】

〔25〕 多孔質ポリマーが延伸膨張 (expanded) ポリテトラフルオロエチレンであり、そしてフルオロイオノマーがスルホン化ペルフルオロイオノマーである〔24〕に記載の組合わせ。

【0043】

〔26〕 電極が約 0.3 mg/cm^2 より少ない第1の触媒的に活性な金属の添加量を有する〔25〕に記載の組合わせ。 40

【0044】

〔27〕 電極が第1電極であり、そしてアセンブリが第1電極に対して反対の膜側の膜に接触する第2電極をさらに含み、第2電極がまた少なくとも1種の第1の触媒的に活性な金属と、少なくとも1種のイオン伝導性ポリマーとを含む〔1〕に記載の組合わせ。

【0045】

〔28〕 第2電極が約 0.3 mg/cm^2 より少ない金属添加量を有する〔27〕に記載の組合わせ。

【0046】

〔29〕 組合わせの触媒質量活性が少なくとも5,000mA/mgである〔27〕に記載の組合わせ。 50

【0047】

〔30〕 第2電極が膜と接触して第2電極－膜界面領域を形成し、この第2領域が少なくとも1種の第2の触媒的に活性な金属を含みかつ約3オングストローム～約475オングストロームのゾーン厚さを有する少なくとも1つのゾーンを含む〔27〕に記載の組合わせ。

【0048】

〔31〕 電極が少なくとも1種の第1の触媒的に活性な金属を含み、そしてゾーンが少なくとも1種の第2の触媒的に活性な金属を含み、これらの金属が同一金属であり、

【0049】

ここで電極がポリテトラフルオロエチレンと、第1の触媒的に活性な金属を支持する炭素とを含み、

【0050】

ここで第1の触媒的に活性な金属の電極添加量が約 0.3 mg/cm^2 より少なく、
ここで膜が約30ミクロンより小さい厚さを有しかつフルオロイオノマーで含浸された多孔質ポリマーを含み、そして

【0051】

膜が10,000秒より大きいガーレイ数を有する〔1〕に記載の組合わせ。

〔32〕 少なくとも1種の第1の触媒的に活性な金属と、少なくとも1種のイオン伝導性ポリマーとを含む少なくとも1つの導電性電極；および

【0052】

電極と接触して電極－膜界面領域を形成する、少なくとも1つのイオン伝導性膜；を含み、ここで界面領域が少なくとも1種の第2の触媒的に活性な金属を含む、真空蒸着ゾーンを含む、電極－膜組合わせ。

【0053】

〔33〕 膜が少なくとも1つのフッ素化ポリマーの支持体と、少なくとも1種のイオン伝導性フッ素化ポリマーとを含む〔32〕に記載の組合わせ。

【0054】

〔34〕 膜が約3ミクロン～約75ミクロンの厚さを有する〔32〕に記載の組合わせ。

【0055】

〔35〕 膜が約10,000より大きいガーレイ数を有する〔32〕に記載の組合わせ。

【0056】

〔36〕 膜が約30ミクロンより小さい厚さを有する〔32〕に記載の組合わせ。

〔37〕 電極または膜以外の支持体上に第2の触媒的に活性な金属を真空蒸着させ、次いで真空蒸着された第2の触媒的に活性な金属を支持体から膜に移すことによって、真空蒸着ゾーンが真空蒸着されている〔32〕に記載の組合わせ。

【0057】

〔38〕 電極上に第2の触媒的に活性な金属を真空蒸着することによって、真空蒸着ゾーンが真空蒸着されている〔32〕に記載の組合わせ。

【0058】

〔39〕 膜上に第2の触媒的に活性な金属を真空蒸着することによって、真空蒸着ゾーンが真空蒸着されている〔32〕に記載の組合わせ。

【0059】

〔40〕 真空蒸着ゾーンが、化学的真空蒸着、物理的真空蒸着、熱的蒸着、カソードアーク蒸着、イオンスパッタリング、イオンビーム促進蒸着、または噴射真空蒸着により蒸着されている〔32〕に記載の組合わせ。

【0060】

〔41〕 真空蒸着ゾーンが物理的真空蒸着またはスパッタリングにより蒸着されている〔32〕に記載の組合わせ。

10

20

30

40

50

【0061】

〔42〕 真空蒸着ゾーンが電子ビームの物理的真空蒸着により蒸着されている〔32〕に記載の組合わせ。

【0062】

〔43〕 ゾーンが約3オングストローム～475オングストロームのゾーン厚さを有する〔32〕に記載の組合わせ。

【0063】

〔44〕 ゾーンが約5オングストローム～250オングストロームのゾーン厚さを有する〔32〕に記載の組合わせ。

【0064】

〔45〕 ゾーンが約5オングストローム～50オングストロームのゾーン厚さを有する〔32〕に記載の組合わせ。

【0065】

〔46〕 真空蒸着ゾーンを蒸着させる前に、電極が約 0.02 mg/cm^2 ～約 0.5 mg/cm^2 の第1の触媒的に活性な金属の添加量を有する〔32〕に記載の組合わせ。

【0066】

〔47〕 真空蒸着ゾーンを蒸着させる前に、電極が約 0.3 mg/cm^2 より少ない第1の触媒的に活性な金属の添加量を有する〔32〕に記載の組合わせ。

【0067】

〔48〕 組合わせが第1の触媒的に活性な金属および第2の触媒的に活性な金属のz勾配段階濃度を含む〔32〕に記載の組合わせ。

【0068】

〔49〕 電極がポリテトラフルオロエチレンをさらに含む〔32〕に記載の組合わせ。

【0069】

〔50〕 真空蒸着を蒸着支持体の動きとともに蒸着させて、真空蒸着ゾーンに実質的なゾーンの均一性を与える〔32〕に記載の組合わせ。

【0070】

〔51〕 界面領域が少なくとも2種の第2の触媒的に活性な金属の真空蒸着ゾーンを含む〔32〕に記載の組合わせ。

【0071】

〔52〕 第2の触媒的に活性な金属が実質的に球形の小塊を包含する形態である〔32〕に記載の組合わせ。

【0072】

〔53〕 小塊が約30nm～約70nmの幅により特徴づけられる〔52〕に記載の組合わせ。

【0073】

〔54〕 形態がまたロッド形構造である〔52〕に記載の組合わせ。

〔55〕 ロッド形構造が約20nm～約100nmのロッド幅を有する〔54〕に記載の組合わせ。

【0074】

〔56〕 膜が少なくとも1つのフッ素化ポリマーの支持体と、少なくとも1種のイオン伝導性ポリマーとを含み、

【0075】

ここで膜が約3ミクロン～約75ミクロンの厚さを有し、

ここで膜が約10,000秒より大きいガーレイ数を有し、

ここで真空蒸着ゾーンが電子ビームの物理的真空蒸着により蒸着されており、

ここでゾーンが約3オングストローム～約475オングストロームのゾーン厚さを有し、

、

10

20

30

40

50

【0076】

ここで真空蒸着ゾーンを蒸着させる前に、電極が約 0.3 mg/cm^2 より少ない第1の触媒的に活性な金属の添加量を有する〔32〕に記載の組合わせ。

【0077】

〔57〕 (i) 電極を通じて分散した少なくとも1種の第1の触媒的に活性な金属；
(ii) 少なくとも1種のイオン伝導性ポリマー；および (iii) 少なくとも1種の第2の触媒的に活性な金属を含む真空蒸着ゾーン；を含む少なくとも1つの反応物拡散性導電性電極；

【0078】

電極と接触して電極－膜界面を形成するイオン伝導性膜；を含み、ここで少なくとも1種の第2の触媒的に活性な金属のゾーンが電極において電極－膜界面に集中されている、電極－膜組合わせ。

10

【0079】

〔58〕 電極が少なくとも1種の第1の触媒的に活性な金属を含み、そしてゾーンが少なくとも1種の第2の触媒的に活性な金属を含み、これらの金属が同一金属である〔57〕に記載の組合わせ。

【0080】

〔59〕 第2の触媒的に活性な金属が、約 25 nm ～約 100 nm の幅直径を有する実質的に球形の小塊を包含する形態により特徴づけられる〔57〕に記載の組合わせ。

【0081】

20

〔60〕 真空蒸着ゾーンが約3オングストローム～約475オングストロームの厚さを有する〔57〕に記載の組合わせ。

【0082】

〔61〕 真空蒸着ゾーンが約 0.0007 mg/cm^2 ～約 0.09 mg/cm^2 の第2の触媒的に活性な金属の添加量を有する〔57〕に記載の組合わせ。

【0083】

〔62〕 電極厚さが約3ミクロン～約30ミクロンである〔57〕に記載の組合わせ。

【0084】

〔63〕 膜が約3ミクロン～約75ミクロンの厚さおよび少なくとも約 8.5 mho/cm^2 のイオンコンダクタンスを有する〔57〕に記載の組合わせ。

30

【0085】

〔64〕 膜が10,000秒より大きいガーレイ数、30ミクロンより小さい厚さ、および少なくとも 22 mho/cm^2 のイオンコンダクタンスを有する〔57〕に記載の組合わせ。

【0086】

〔65〕 真空蒸着ゾーンが約3オングストローム～約475オングストロームを有し、そして膜が10,000秒より大きいガーレイ数、30ミクロンより小さい厚さ、および少なくとも 22 mho/cm^2 を有する〔57〕に記載の組合わせ。

【0087】

40

〔66〕 少なくとも1種の第1の触媒的に活性な金属と、少なくとも1種のイオン伝導性ポリマーとを含む、少なくとも1つの反応物拡散性導電性電極；および

【0088】

電極と接触して電極－膜界面領域を形成する、少なくとも1つのイオン伝導性膜；を含み、ここで界面領域が少なくとも1種の第2の触媒的に活性な金属を含みかつ約 0.0006 mg/cm^2 ～約 0.12 mg/cm^2 のゾーン添加量を有する、少なくとも1つのゾーンを含む物品。

【0089】

〔67〕 電極が少なくとも1種の第1の触媒的に活性な金属を含み、そしてゾーンが少なくとも1種の第2の触媒的に活性な金属を含み、これらの金属が同一金属である〔6

50

6] に記載の物品。

【0090】

[68] 真空蒸着ゾーンが約3オングストローム～約475オングストロームの厚さを有する[66] に記載の物品。

【0091】

[69] 第2の触媒的に活性な金属のゾーンが、化学的真空蒸着、物理的真空蒸着、熱的蒸着、カソードアーク蒸着、イオンスパッタリング、イオンビーム促進蒸着、または噴射真空蒸着により蒸着されている[66] に記載の物品。

【0092】

[70] 第2の触媒的に活性な金属のゾーンが物理的真空蒸着またはマグネトロンのスパッタリングにより蒸着されている[66] に記載の物品。 10

【0093】

[71] 第2の触媒的に活性な金属のゾーンが電子ビームの物理的真空蒸着により蒸着されている[66] に記載の物品。

【0094】

[72] 第2の触媒的に活性な金属が約25nm～100nmの直径を有する実質的に球形の小塊により特徴づけられる[66] に記載の物品。

【0095】

[73] ゾーン添加量が約0.001mg/cm²～約0.05mg/cm²である[66] に記載の物品。 20

【0096】

[74] ゾーン添加量が約0.005mg/cm²～約0.02mg/cm²である[66] に記載の物品。

【0097】

[75] 電極が約3ミクロン～約30ミクロンの電極厚さを有する[66] に記載の物品。

[76] 電極が約0.02mg/cm²～約0.5mg/cm²の第1の触媒的に活性な金属の添加量を有する[66] に記載の物品。

【0098】

[77] 膜が約3ミクロン～約75ミクロンの厚さを有する[66] に記載の物品。 30

[78] 膜が約3ミクロン～約50ミクロンの厚さを有し、電極が約3ミクロン～約30ミクロンの電極厚さを有し、そして第2の触媒的に活性な金属のゾーンが電子ビームの物理的真空蒸着により蒸着されている[76] に記載の物品。

【0099】

[79] 少なくとも1種の第1の触媒的に活性な金属と、少なくとも1種のイオン伝導性ポリマーとを含む、少なくとも1つの反応物拡散性導電性電極；および

【0100】

電極と接触して電極－膜界面領域を形成する、少なくとも1つのイオン伝導性膜；を含み、ここで界面領域が実質的に球形の小塊を包含する形態を有する、少なくとも1種の第2の触媒的に活性な金属を含む、少なくとも1つのゾーンを含む、電極－膜組合わせ。 40

【0101】

[80] 小塊が約25nm～100nmの幅直径を有する[79] に記載の組合わせ。

【0102】

[81] 小塊が約30nm～70nmの幅直径を有する[79] に記載の組合わせ。

[82] ゾーン厚さが約3オングストローム～約475オングストロームである[79] に記載の組合わせ。

【0103】

[83] ゾーン厚さが約5オングストローム～約250オングストロームである[79] に記載の組合わせ。 50

【0104】

〔84〕 ゾーン厚さが約5オングストローム～約50オングストロームである〔79〕に記載の組合わせ。

【0105】

〔85〕 ゾーン厚さが約5オングストローム～約50オングストロームである〔80〕に記載の組合わせ。

【0106】

〔86〕 第2の触媒的に活性な金属の添加量が約 0.0007 mg/cm^2 ～約 0.09 mg/cm^2 である〔79〕に記載の組合わせ。

【0107】

〔87〕 第2の触媒的に活性な金属の添加量が約 0.001 mg/cm^2 ～約 0.05 mg/cm^2 である〔79〕に記載の組合わせ。

【0108】

〔88〕 第2の触媒的に活性な金属の添加量が約 0.005 mg/cm^2 ～約 0.02 mg/cm^2 である〔79〕に記載の組合わせ。

【0109】

〔89〕 電極が約3ミクロン～約30ミクロンを有する〔79〕に記載の組合わせ。

〔90〕 第1の触媒的に活性な金属の添加量が約 0.02 mg/cm^2 ～約 0.5 mg/cm^2 である〔79〕に記載の組合わせ。

【0110】

〔91〕 膜が約3ミクロン～約75ミクロンの厚さを有する〔79〕に記載の組合わせ。

【0111】

〔92〕 膜が約30ミクロンより小さい厚さを有する〔90〕に記載の組合わせ。

〔93〕 ゾーンが、化学的真空蒸着、物理的真空蒸着、熱的蒸着、カソードアーク蒸着、イオンスパッタリング、イオンビーム促進蒸着、または噴射真空蒸着により蒸着されている〔79〕に記載の組合わせ。

【0112】

〔94〕 ゾーンが電子ビームの物理的真空蒸着により蒸着され、ゾーン厚さが約5オングストローム～約50オングストロームであり、第1の触媒的に活性な金属の添加量が約 0.02 mg/cm^2 ～約 0.5 mg/cm^2 である、膜が10,000秒より大きいガーレイ数を有し、膜がフルオロイオノマーで含浸された多孔質ポリマーを含み、そして膜が約30ミクロンより小さい厚さを有する〔79〕に記載の組合わせ。

【0113】

〔95〕 第1および第2の反応物拡散性導電性電極；および

第1および第2の電極の間に挟まれかつそれらと接触して、それぞれ、第1および第2の膜－電極界面領域を形成する、少なくとも1つのイオン伝導性膜；の組合わせを含み、

【0114】

ここで第1および第2の電極の各々が少なくとも1種のイオン伝導性ポリマーと、少なくとも1種の触媒的に活性な第1金属とを含み、そして

【0115】

ここで2つの界面領域の少なくとも1つが約 0.0006 mg/cm^2 ～約 0.12 mg/cm^2 のゾーン添加量を有する、少なくとも1つの触媒的に活性な第2金属のゾーンを含む、膜電極アセンブリ。

【0116】

〔96〕 第1および第2の両方の界面領域が約3オングストローム～約475オングストロームのゾーン厚さを有する触媒的に活性な第2金属のゾーンを含む〔95〕に記載の膜電極アセンブリ。

【0117】

〔97〕 ゾーン厚さが約5オングストローム～約250オングストロームである〔9

10

20

30

40

50

5] に記載の膜電極アセンブリ。

【0118】

[98] アセンブリの触媒質量活性が約 2, 500 mA/mg より大きい [95] に記載の膜電極アセンブリ。

【0119】

[99] アセンブリの触媒質量活性が約 5, 000 mA/mg より大きい [95] に記載の膜電極アセンブリ。

【0120】

[100] 第1および第2の電極の各々が約 0.2 mg/cm² ~ 約 0.5 mg/cm² の第1の触媒的に活性な金属の添加量を有する [95] に記載の膜電極アセンブリ。

10

【0121】

[101] ゾーン厚さが約 475 オングストロームより小さく、そしてアセンブリが1より大きいR比を有し、ここでR比は、ゾーンが存在するとき、ゾーン厚さ（オングストローム）で割った 0.6 Vにおける電流密度の増加（%）を表す [95] に記載の膜電極アセンブリ。

【0122】

[102] R比が10より大きい [101] に記載の膜電極アセンブリ。

[103] R比が20より大きい [95] に記載の膜電極アセンブリ。

[104] 膜が約 30 ミクロンより小さい厚さを有する [95] に記載の膜電極アセンブリ。

20

[105] 第2の触媒的に活性な金属が実質的に球形の小塊の構造を包含する形態を有する [95] に記載の膜電極アセンブリ。

【0123】

[106] 小塊の構造が約 25 nm ~ 約 100 nm の幅直径により特徴づけられる [105] に記載の膜電極アセンブリ。

【0124】

[107] ゾーンが、化学的真空蒸着、物理的真空蒸着、熱的蒸着、カソードアーク蒸着、イオンスパッタリング、イオンビーム促進蒸着、または噴射真空蒸着により蒸着されている [95] に記載の膜電極アセンブリ。

【0125】

[108] ゾーンが電子ビームの物理的真空蒸着により蒸着されている [95] に記載の膜電極アセンブリ。

30

【0126】

[109] ゾーンが電子ビームの物理的真空蒸着により蒸着されており、膜が約 30 ミクロンより小さい厚さおよび 10, 000 秒より大きいガーレイ数を有し、膜が少なくとも1つのフッ素化ポリマーの支持体と、少なくとも1種のイオン伝導性ポリマーとを含み、そして電極が第1の触媒的に活性な金属を支持する炭素をさらに含む [95] に記載の膜電極アセンブリ。

【0127】

[110] 第1および第2の反応物拡散性導電性電極；および

40

第1および第2の電極の間に挟まれかつそれらと接触して、それぞれ、第1および第2の膜-電極界面領域を形成する少なくとも1つのイオン伝導性膜；の組合わせを含み、

【0128】

ここで第1および第2の電極の各々がイオン伝導性ポリマーと、少なくとも1種の触媒的に活性な第1金属とを含み、そして

【0129】

ここで2つの界面領域の少なくとも1つが実質的に球形の小塊を包含する形態を有する触媒的に活性な第2金属のゾーンを含む、膜電極アセンブリ。

【0130】

[111] ゾーンが約 3 オングストローム ~ 約 475 オングストロームのゾーン厚さ

50

を有する〔110〕に記載の膜電極アセンブリ。

【0131】

〔112〕 ゾーンが約5オングストローム～約250オングストロームのゾーン厚さを有する〔110〕に記載の膜電極アセンブリ。

【0132】

〔113〕 ゾーンが約5オングストローム～約50オングストロームのゾーン厚さを有する〔110〕に記載の膜電極アセンブリ。

【0133】

〔114〕 ゾーンが約0.0007mg/cm²～約0.09mg/cm²のゾーン添加量を有する〔110〕に記載の膜電極アセンブリ。

10

【0134】

〔115〕 ゾーンが約0.001mg/cm²～約0.05mg/cm²のゾーン添加量を有する〔110〕に記載の膜電極アセンブリ。

【0135】

〔116〕 膜が約3ミクロン～約75ミクロンの厚さを有する〔110〕に記載の膜電極アセンブリ。

【0136】

〔117〕 ゾーンが電子ビームの物理的真空蒸着により蒸着されており、膜が約30ミクロンより小さい厚さおよび10,000秒より大きいガーレイ数を有し、膜が少なくとも1つのフッ素化ポリマーの支持体と、少なくとも1種のイオン伝導性ポリマーとを含み、第1および第2の触媒的に活性な金属が白金であり、そして電極が第1の触媒的に活性な金属を支持する炭素をさらに含む〔110〕に記載の膜電極アセンブリ。

20

【0137】

〔118〕 アセンブリが約0.65mg/cm²より小さい全触媒添加量を有する〔110〕に記載の膜電極アセンブリ。

【0138】

〔119〕 アセンブリが約0.2mg/cm²より小さい全触媒添加量を有する〔110〕に記載の膜電極アセンブリ。

【0139】

〔120〕 基材をイオン伝導性ポリマーで含浸させる前に、膜が70%～95%の多孔率を有する基材を含む〔110〕に記載の膜電極アセンブリ。

30

【0140】

〔121〕 基材をイオン伝導性ポリマーで含浸させる前に、膜が約0.05ミクロン～約0.4ミクロンの平均孔大きさを有する〔110〕に記載の膜電極アセンブリ。

【0141】

〔122〕 ゾーンが燃焼化学的真空蒸着により蒸着されている〔110〕に記載の膜電極アセンブリ。

【0142】

〔123〕 第1および第2の電極がポリテトラフルオロエチレンの支持体を含みかつそれを使用する製造されている〔110〕に記載の膜電極アセンブリ。

40

【0143】

〔124〕 支持体が約60%～約90%の孔体積を有する〔123〕に記載の膜電極アセンブリ。

【0144】

〔125〕 支持が約0.05kg/mm²～約0.5kg/mm²の最大孔大きさを有する〔123〕に記載の膜電極アセンブリ。

【0145】

〔126〕 〔1〕に記載の電極－膜組合わせを含む膜電極アセンブリ。

〔127〕 〔32〕に記載の電極－膜組合わせを含む膜電極アセンブリ。

〔128〕 〔57〕に記載の電極－膜組合わせを含む膜電極アセンブリ。

50

- [129] [66]に記載の物品を含む膜電極アセンブリ。
- [130] 複数の電子的に接続された[95]に記載の膜電極アセンブリを含む燃料電池スタック。
- 【0146】
- [131] 複数の電子的に接続された[110]に記載の膜電極アセンブリを含む燃料電池スタック。
- 【0147】
- [132] [130]に記載の燃料電池スタックを含む輸送車両。
- [133] [131]に記載の燃料電池スタックを含む輸送車両。
- 【0148】 10
- [134] 工程：
- (i) 少なくとも1種のイオン伝導性ポリマーと、電極を通じて分散した少なくとも1種の第1の触媒的に活性な金属とを含む、少なくとも1つの反応物拡散性導電性電極、および(ii) 少なくとも1つのイオン伝導性膜、を含むアセンブリ要素を準備し、
- 少なくとも1つのアセンブリ要素上に、約3オングストローム～約475オングストロームのゾーン厚さを有する、少なくとも1種の第2の触媒的に活性な金属のゾーンを蒸着させ、ここでゾーン蒸着は(i)アセンブリ要素上への直接的蒸着、または(ii)アセンブリ要素上への間接的蒸着であり、ここで蒸着されたゾーンをまず支持体上に蒸着させ、次いで支持体からアセンブリ要素上に移送させ、そして
- 必要に応じてアセンブリ要素から膜電極アセンブリを組み立てる、の組合わせを含む、 20
- 燃料電池の膜電極アセンブリの電力出力を改良する方法。
- 【0149】
- [135] アセンブリ要素がイオン伝導性膜である[134]に記載の方法。
- [136] アセンブリ要素が電極である[134]に記載の方法。
- [137] 支持体がペルフルオロポリマーである[134]に記載の方法。
- [138] ゾーン厚さが約5オングストローム～約250オングストロームである[134]に記載の方法。
- 【0150】
- [139] ゾーン厚さが約5オングストローム～約50オングストロームである[134]に記載の方法。 30
- 【0151】
- [140] 膜が約3ミクロン～約75ミクロンの厚さを有する[134]に記載の方法。
- [141] 膜が少なくとも1つの多孔質ポリマーの支持体を含み、10,000秒より大きい膜ガーレイ数を与えるように、前記多孔質ポリマーの支持体はイオン伝導性ポリマーで含浸されている[134]に記載の方法。
- 【0152】
- [142] 膜が約50ミクロンより小さい厚さを有する[141]に記載の方法。
- [143] 膜が約30ミクロンより小さい厚さを有する[141]に記載の方法。
- [144] ゾーンが実質的に球形の小塊の形態を有する金属を含む[135]に記載の方法。 40
- [145] 小塊が約25nm～約100nmの幅直径を有する[144]に記載の方法。
- [146] 蒸着が、化学的真空蒸着、物理的真空蒸着、熱的蒸着、カソードアーク蒸着、イオンスパッタリング、イオンビーム促進蒸着、または噴射真空蒸着である[134]に記載の方法。
- 【0153】
- [147] 蒸着が物理的真空蒸着またはスパッタリングである[134]に記載の方法。
- [148] 蒸着が電子ビームの物理的真空蒸着である[134]に記載の方法。 50

【発明を実施するための最良の形態】

【0154】

図1は、本発明による平らなジオメトリのMEAの断面を図解する。z方向はページと共平面でありかつMEAの平面に対して垂直である。構成要素1および3は導電性電極（第1および第2の電極）を表し、これらの電極の各々は接触し、一緒にイオン伝導性ポリマー膜2を挟む。電極は触媒的に活性な金属を含む。領域4および5は第1および第2の界面領域を表す。領域は膜2を第1および第2の電極（1および3）から分離する。MEAは2つの半電池を含み、これらの半電池は電極1および膜2の組み合わせ（電極3を含まない）により形成されているか、あるいは電極3および膜2の組み合わせ（電極1を含まない）により形成されている。

10

【0155】

図2は、一緒に接触しかつ界面領域4を形成する、第1電極1とイオン伝導性ポリマー膜2とを含む、本発明による半電池を図解する。界面領域の区域は、例えば、下記に依存する；（i）膜および電極が接触する方法、および（ii）膜の表面粗さおよび多孔率。しかしながら、半電池が形成される方法に関係なく、この界面領域は、電極の中に存在する触媒的に活性な金属（第1金属）と必要に応じて同一である、触媒的に活性な金属のゾーン6を含む。しかしながら、ゾーン6の触媒的に活性な金属（第2金属）は、電極1における触媒的に活性な金属と別の工程において蒸着させることができる。第2金属は第1金属と完全に異なる金属であることができるか、あるいはそれは同一であるが、異なる構造または形態を有することができる。例えば、ゾーン6が少なくとも2種の異なる第2の触媒的に活性な金属を含むか、あるいは電極が少なくとも2種の異なる第1の触媒的に活性な金属を含むように、金属混合物を使用することができる。

20

【0156】

図3は、電極の断面図により、本発明の好ましい態様を図解する（下記実施例2参照）。電極は、炭素担持白金粒子と融合した、イオン伝導性過フッ素化イオノマーを含む。さらに、電極は白金の真空蒸着ゾーンを含み、このゾーンは触媒的に活性な金属のz勾配段階関数の形成を促進する。

【0157】

図4は、本発明のz勾配段階関数の概念をさらに表す。この表示において、電極における触媒的に活性な金属の濃度は膜からの距離の関数として示されている。触媒的に活性な金属は、電極の中に本来存在する金属（すなわち、第1金属）または別々に蒸着された金属であることができる。最初に、領域Aにおいて、触媒的に活性な金属は完全にまたは実質的に第2金属であり、そして電極は炭素またはイオン伝導性ポリマーを含有しない実質的に純粋な金属である。次いで、第2金属の濃度が減少する、領域Bが存在する。領域Bにおける勾配は、例えば、表面粗さ、電極多孔率、均質性、製造方法、および他の実験因子に依存して変化することができる。勾配は線形または実質的に線形の部分を含むことができる。最後に、領域Cが存在し、ここで触媒的に活性な金属の濃度は、第2金属の蒸着前に、電極の中に本来存在する第1金属のためである。必要に応じて、領域Cは、より高い濃度が膜に向かう、第1の触媒的に活性な金属の濃度勾配を含むことができる。第1の触媒的に活性な金属および第2の触媒的に活性な金属の両方は、図4に示すこのz勾配段階関数の概念を変化させないで、触媒的に活性な金属の混合物の中に存在することができる。金属混合物が存在する場合、各金属の濃度を加えて全濃度を生ずるであろう。

30

40

【0158】

本発明の理論は完全には理解されないが、第1の触媒的に活性な金属と蒸着第2の触媒的に活性な金属のゾーンとの間で、予期せざる相乗的相互作用が起こりうると考えられる。その結果、特に選択した蒸着法を使用するとき、金属添加量を実質的に増加させないで、有意な電力増加を観測することができる。

【0159】

本発明は、燃料電池技術、特にPEMFC技術において広く適用可能である。燃料は好ましくは気体、例えば、水素であるが、液体燃料、例えば、アルコール、例えば、メタノ

50

ールを使用することもできる。炭化水素、例えば、改質ガソリンまたはディーゼル油を使用して燃料を提供することもできる。

【0160】

リフォーマート燃料を使用するとき、複数の触媒的に活性な金属（例えば、バイメタル）を使用して性能を改良しかつ減力作用を減少させることができる。特に、一酸化炭素の5～100 ppm程度に低いレベルにおいてさえ、一酸化炭素の減力作用は問題となることがある。例えば、この態様において、界面領域は互いに異なる少なくとも2種の第2の触媒的に活性な金属を含むことができる。また、電極は互いに異なる少なくとも2種の第1の触媒的に活性な金属を含むことができる。この態様において、複数の触媒的に活性な金属は好ましくはアノードに存在する。金属の複数性は、必要に応じて、3、4、およびさらにそれより多い異なる金属を包含することができる。金属合金化が起こることが好ましい。バイメタル系において、好ましい組み合わせはPt-Ru、Pt-Sn、Pt-Co、およびPt-Crを包含し、最も好ましい組み合わせはPt-Ruである。好ましくは、実質的に等しい量の各金属が存在する。それゆえ、バイメタルの組み合わせは好ましくは50/50混合物または合金である。

10

【0161】

カソードおよびアノードを包含する、反応物拡散性導電性電極を前もって製作した後、それらをイオン伝導性膜と接触させるか、あるいは第2の触媒的に活性な金属の蒸着に付すことができる。一般に、慣用の気体拡散電極は商業的に入手可能であり、直接を使用するか、あるいは変更して使用することができる。例えば、低白金添加量の電極は、E-TEK, Inc.（マサチューセッツ州ナティック）またはElectrochem, Inc. から入手することができる。

20

【0162】

電極は、構造的完全性、有効な水管理、気体に対する多孔性または拡散性を包含する反応物の拡散性、電子伝導性、触媒活性、加工性、および膜とのすぐれた界面接触を提供する、構成要素を含むべきである。電極の構造は、これらの機能的属性が存在するかぎり、特に限定されない。触媒利用を増加するために電極の一部分として、少なくとも1つのイオン伝導性ポリマーが存在すべきである。

【0163】

電極は一般に実質的に平らなジオメトリーであることができる。平らなは、厚さの寸法よりも非常に大きい、長さおよび幅の寸法、または半径方向の寸法を有するように作られた物品、または形態を意味する。このような物品は、ポリマーフィルムまたは膜、紙シート、および繊維材料の布帛を包含する。いったん形成されると、このような平らな物品は、本質的に平坦な物品、またはいっそう複雑な立体配置に巻取られ、折り畳まれ、またはねじれられたものとして使用することができる。

30

【0164】

電極は少なくとも部分的に多孔質であり、ここで多孔質は材料を通じて連続的通路および経路が形成されているように、相互に連結する孔またはボイドの構造を意味する。より一般的には、電極は商業的に使用可能な速度で電極を通して反応物を拡散させることができるべきである。

40

【0165】

電極の製造および燃料電池技術の他の面は、例えば、Wilsonへの米国特許第5,211,984号および米国特許第5,234,777号（これらは引用することによって本明細書の一部とされる）に記載されている。例えば、Wilsonは、触媒を含有するインキの使用、およびイオン伝導性ポリマーと金属触媒とを含む電極を製作する輸送方法を教示している。これらの特許において、非触媒化多孔質電極を燃料電池のアセンブリの間に触媒フィルムに対して配置して、触媒フィルムのために気体拡散バックキングを形成する。しかしながら、Wilsonにおける触媒フィルムは、本発明のものと異なり、多孔性を有するとしても、ほんのわずかの多孔性を有するだけである。

【0166】

50

好ましい電極は、ポリマーのバインダーにより一緒に保持された触媒材料を含むことができる、導電性粒状材料から形成される。必要に応じて、疎水性バインダー、例えば、ポリテトラフルオロエチレンを使用することができる。イオン交換樹脂をバインダーとして使用することができる。延伸膨張または多孔質ポリテトラフルオロエチレンを使用することができる。特に、好ましい電極は下記の手順（「手順A」）により製造することができる：

【0167】

40 g の 2-メチル-1-プロピルアルコール中の 5 g のカーボンブラック-白金（50 重量％）粒子（NE Chemcat Co. から）の分散液を調製する。この分散液に、9 重量％の N a f i o n（登録商標）ペルフルオロスルホン酸樹脂（DuPont）を含有するイソプロピルアルコールの液体組成物を添加し、超音波第 2 領域の助けにより、よく混合して、相対濃度の 50 重量％のイオン交換樹脂および 50 重量％のカーボンブラック担持白金を有する、液体混合物を形成する。液体混合物をブラシにより塗布して、多孔質延伸膨張ポリテトラフルオロエチレン電極-支持フィルム（厚さ-16 マイクロメートル；孔体積 94 %；IBP 0.12 kg/cm²）を含浸させる。溶媒を空気乾燥により除去する。複合構造物を 120 °C において 24 時間処理して、この手順を完結する。

【0168】

また、例えば、少なくとも 25 重量％触媒（カーボンブラック-白金）（残部は過フッ素化イオノマーである）を使用して、この手順 A を実施することができる。好ましくは、この複合構造物における電極は多少の多孔率を有し、反応物拡散性に示す。

【0169】

電極支持体として使用するために、多孔質または延伸膨張ポリテトラフルオロエチレンフィルムを薄くあるべきであり、例えば、約 3 ミクロン～約 200 ミクロン、より特に約 3 ミクロン～約 30 ミクロン、好ましくは約 5 ミクロン～約 20 ミクロンである。この比較的薄い触媒含有電極を他の電子伝導性構成要素、例えば、触媒を含有せず、反応物を通過させる構成要素と接触させることができる。

【0170】

電極支持体の孔体積は、例えば、約 60 %～約 95 %、好ましくは約 85 %～約 95 % であることができる。イソプロパノール泡点（IBP）により規定される最大孔大きさは、例えば、約 0.05 kg/cm²～約 0.5 kg/cm²、好ましくは約 0.05 kg/cm²～約 0.3 kg/cm² であることができる。泡点は ASTM F316-86 に従い測定した。イソプロピルアルコールを湿潤流体として使用して、試験片の孔を充填する。泡点は試験片の最大孔からイソプロピルアルコールを置換し、多孔質媒体をカバーするイソプロピルアルコールの層を通る泡の上昇により検出可能な泡の最初の連続的流れをつくるために要求される、空気の圧力である。この測定は最大孔大きさの推定を提供する。

【0171】

第 2 の触媒的に活性な金属のゾーンを蒸着する前に、電極は好ましくは低いレベルの触媒添加量、例えば、約 0.01 mg/cm²～約 1 mg/cm²、好ましくは約 0.02 mg/cm²～約 0.5 mg/cm²、より好ましくは約 0.05 mg/cm²～約 0.4 mg/cm² を有する。好ましくは、それは約 0.3 mg/cm² より小さい。好ましくは、単一 MEA のための全触媒添加量は約 0.65 mg/cm² より小さく、より好ましくは約 0.2 mg/cm² より小さい。

【0172】

少なくとも 1 種の第 1 の触媒的に活性な金属は電極の多孔質表面を通じて分布されている。触媒的に活性な、金属がある方法で触媒反応を与えることを促進していることを意味する。第 1 および第 2 の触媒的に活性な金属は同一金属であることができ、好ましくは同一金属である。第 1 および第 2 の触媒的に活性な金属は、例えば、貴金属または第 V I I 族の金属であることができる。特定の例は、Pt、Pd、Ru、Rh、Ir、Ag、Au、Os、Re、Cu、Ni、Fe、Cr、Mo、Co、W、Mn、Al、Zn、Sn

10

20

30

40

50

であり、好ましい金属はNi、Pd、Ptであり、最も好ましい金属はPtである。所望ならば、複数の触媒的に活性な金属（例えば、バイメタル）はまたこの列挙から選択することができる。また、助触媒およびプロモーター、例えば、C、Ni、Al、Na、Cr、およびSnが存在することができる。燃料電池の性能を増強する、任意の慣用の因子を使用することができる。

【0173】

第1の触媒的に活性な金属は金属添加炭素粒子の形態であることが好ましい。例えば、炭素粒子に金属を少なくとも10重量%の金属、好ましくは少なくとも20重量%の金属の量で添加することができる。好ましくは、第1の触媒的に活性な金属は電極を通じて比較的均一に分布し、ランダムに分散している。電極は、例えば、高い表面積の炭素、例えば、Vulcan XC72（約200m²/g）またはBlack Pearls 2000（約1000m²/g）（Cabot、マサチューセッツ州ボストン、から入手可能である）の粒子から形成することができ、これらの炭素は約20オングストローム～約50オングストロームの大きさの白金粒子を約0.35mg/cm²の電極領域添加量で有する。

10

【0174】

担持された金属触媒に加えて、膜に対する電極の接触を改良しかつ触媒利用を増加するために、電極はイオン伝導性ポリマーをさらに含む。膜のイオン伝導性ポリマー（「第1のイオン伝導性ポリマー」）は電極のイオン伝導性ポリマー（「第2のイオン伝導性ポリマー」）と実質的に同一であるか、あるいはそれと異なることができるが、それらは好ましくは実質的に同一である。実質的に同一は、例えば、2つのイオン伝導性材料が、例えば、異なる当量を有するが、同一の一般的化学的同一性を有するように選択できることを意味する。

20

【0175】

電極はさらに少なくとも1種の疎水性成分、例えば、フッ素化ポリマー、好ましくは過フッ素化ポリマー、例えば、ポリテトラフルオロエチレンを含むことができる。所望ならば、この疎水性成分は電極-膜界面に集中することができる。他の例は、テトラフルオロエチレン／（ペルフルオロ）ビニルエーテルコポリマー（PFA）、またはテトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレンコポリマー（FEP）を包含する。このフッ素化疎水性成分は電極構造における撥水性の改良を促進する。

【0176】

また、孔形成剤または犠牲充填剤、例えば、アンモニウム重炭酸塩、塩化ナトリウム、または炭酸カルシウムを電極に添加することができる。この添加剤を、例えば、加熱または滲出により除去して、ボイドをつくり、気体拡散性を改良することができる。気体拡散性は応用に対して調整することができる。

30

【0177】

電極は、電極製造の間に使用する、少なくとも1種の溶媒をさらに含むことができる。しかしながら、溶媒は電極からゆっくり蒸発することができる。それゆえ、最初に存在する溶媒は後の時間に存在しないことがある。溶媒は電極インキ製造の分野において知られている。典型的な溶媒は極性溶媒およびアルコールを包含する。

【0178】

イオン伝導性膜は、例えば、強さ、高いイオン伝導性、および電極とのすぐれた界面接触を提供すべきである。これらの機能的属性が存在するかぎり、膜の構造は特に限定されない。強化された複合膜は好ましい。

40

【0179】

膜は好ましくは主として1またはそれ以上のフッ素化ポリマー、好ましくは過フッ素化ポリマーとフッ素化イオン交換樹脂との混合物から作られる。好ましい態様において、膜は、イオン交換樹脂、例えば、NAFIONR（EWは、例えば、1100であることができる）を包含するスルホン化過フッ素化イオノマーで含浸された、多孔質または延伸膨張ポリテトラフルオロエチレンから製造される。同様なイオノマー、例えば、FLEMIONR（Asahi Glass）を使用することもできる。高いガーレイ数（Gurley number）（>

50

10, 000秒)が提供されるように、解放多孔質体積の実質的にすべて(>90%)を含浸させることができる。

【0180】

含浸された膜は、例えば、Bahar他に対する米国特許第5,547,551号;第5,635,041号;および第5,599,614号(これらは引用することによって本明細書の一部とされる)に記載されている。これらの特許には、膜の試験手順および特性が記載されている。

【0181】

米国特許第5,593,566号(引用することによって本明細書の一部とされる)の教示に従い作られた基材を使用して、膜を製造することができる。基材は種々の形態でW. L. Gore and Associates, Inc. (マリランド州エルクトン)から入手可能である。このような基材は35%より大きい多孔率を有する。好ましくは、多孔率は約70%~95%である。多孔質微小構造は(i)フィブリルにより相互に接続した節、または(ii)フィブリルを含む。

【0182】

基材の平均孔大きさは、例えば、約0.05ミクロン~約0.4ミクロンであることができる。孔大きさ分布値は、例えば、約1.05~約1.20であることができる。孔大きさの測定は、Coulter Porometer(商標)(Coulter Electronics, Inc.、フロリダ州ヒアレス、製)により実施される。Coulter Porometerは、ASTM標準規格E1298-89に記載されている液体置換方法を使用して、多孔質媒質中の孔大きさ分布の自動化測定を提供する計器である。Porometerは、試料上の空気圧を増加し、生ずる流れを測定することによって、試料の孔大きさ分布を決定する。この分布は膜の均一度の測度である(すなわち、狭い分布は、最小および最大の孔大きさの間にほとんど差が存在しないことを意味する)。Porometerは、また、平均流れ孔大きさを計算する。定義により、フィルターを通る流体流れの半分は、この大きさの上下に存在する孔を通して起こる。

【0183】

高いガーレイ数は膜にとって好ましい。ガーレイ空気流れ試験において、ガーレイ・デンソメーター(Gurley Densometer)(ASTM 0726-58)において4.88インチの水圧において1平方インチの試料を通して100ccの空気が流れるための時間(秒)を測定する。試料をクランププレートの間に配置する。次いでシリンダーをおだやかに落とす。自動タイマー(またはストップウォッチ)を使用して、前述の特定の体積をシリンダーが置換するために要する時間(秒)を記録する。この時間はガーレイ数である。Fraser空気流れ試験は類似するが、主として非常に薄いか、あるいは解放膜について使用される。この試験は0.5インチの水圧における流れ(立方フィート/分/平方フィートの材料)を報告する。

【0184】

複合膜は好ましくは薄く、例えば、約3ミクロンより大きい、約75ミクロンより小さい、より好ましくは約50ミクロンより小さい、なおより好ましくは約30ミクロンより小さい厚さを有する。約20ミクロンおよびそれより小さい厚さは最も好ましい。膜厚さはスナップ計器(例えば、Johannes Kafer Co.のNo. F1000/302型)を使用して測定することができる。各試験片の少なくとも4つの区域において、測定を実施する。

【0185】

さらに、膜は高いイオン伝導性、好ましくは約8.5mohs/cm²より大きい、より特に約22mohs/cm²より大きいイオン伝導性を有するべきである。Palico 9100-2型試験システムを使用して、イオン伝導性を試験することができる。この試験システムは、25℃の一定温度に維持された、1モルの硫酸浴から成る。4つのプローブが浴の中に沈められており、これらは電流を付与し、標準「ケルビン」4ターミナル測定技術により電圧を測定するために使用する。セパレータ、例えば、試験すべき試料膜を保持することができる装置がプローブの間に位置する。第1に、所定位置のセパレータを含

10

20

30

40

50

まない、浴の中に方形波電流信号を導入し、生ずる方形波電圧を測定した。これにより、酸浴の抵抗の指示が得られる。次いで試料の膜を膜保持装置の中に配置し、第2方形波電流信号を浴の中に導入した。生ずる方形波電圧をプローブの間で測定した。これは膜および浴による抵抗の測定値であった。この数値を第1の数値から減ずることによって、膜単独による抵抗が見出された。

【0186】

基材の多孔質支持体の一方の側または両側をイオン伝導性ポリマーの溶液と反復的に接触させることによって、含浸された複合膜を製造することができる。含浸に界面活性剤を使用することができる。各含浸工程において、溶媒を除去し、加熱してイオン伝導性ポリマーを基材支持体の中に結合またはブロックすることができる。特に好ましい膜は、GORE-SELECT（登録商標）（W. L. Gore and Associates, Inc.、マリイランド州エルクトン、から入手可能である）として知られている膜を包含する。

10

【0187】

本発明の重要な利点は、ホットプレスのような伝統的方法により、薄い膜を電極と結合するという困難を回避することである。膜の損傷が起こることがある。電極-膜の組み合わせは機械的および電気化学的に適合性であるべきである。

【0188】

電極を膜と接触させて界面領域を形成する。界面領域において、膜および電極の両方は領域に存在する活性に影響を及ぼすことがある。この界面領域は、膜および電極のように、一般に実質的に平らである。この界面領域にあるゾーンが存在し、このゾーンは燃料電池の電力出力を予期せざることには実質的に改良する、第2の触媒的に活性な金属の層またはコーティングであることが好ましい。かみ合い表面は、例えば、柔軟性、不均質性、および表面粗さを有することができるので、界面領域は完全には均質性ではないことができる。しかしながら、ゾーンは、電極のように、電子伝導性であるので、第2の触媒的に活性な金属のゾーンは膜側よりも界面の電極側にいっそう関連する。それにもかかわらず、ある場合において、その上界面および第2の触媒的に活性な金属のゾーンを発生させるために使用する方法に依存して、ゾーンのあるものは膜に関連することができる。

20

【0189】

界面領域における第2の触媒的に活性な金属のゾーンの組込みは、第2の触媒的に活性な金属のゾーンを含まない参照MEAに比較して、分極曲線上の所定の電圧（例えば、0.6 V）において、電流密度（mA/cm²）、およびまた電力出力（ $P = I \times V$ ）、の大きい百分率増加を生ずることがある。この百分率増加は、20%またはそれ以上、好ましくは30%またはそれ以上、より好ましくは40%またはそれ以上程度に高いことがある。ある場合において、90%を超える改良を達成することができる。

30

【0190】

驚くべきことには、より大きい百分率増加はより薄いゾーンについて見出すことができる。それゆえ、本発明の重要な利点は、薄い触媒層のみの導入で電力の高い百分率増加を観測することができることであり、そしてR比は下記のように定義することができる：

【0191】

電流密度の百分率増加／ゾーン厚さ（A）

40

【0192】

ここで電流密度は定常状態条件下の分極曲線により0.6 Vにおいて測定される。電池の温度は約60℃～約80℃、好ましくは約65℃であるべきである。例えば、50オングストロームの層の蒸着について、33%の百分率増加が見出されるとき、R比は約0.7である（実施例参照）。同様に、50オングストロームの層の蒸着について、46%の百分率増加が見出されるとき、R比は約0.9である。驚くべきことには、5オングストロームの層の蒸着について、113%の百分率増加が見出されるとき、R比は22より大きい（22.6）ことがある。それゆえ、本発明の驚くべき特徴は0.5より大きい、好ましくは1より大きい、より好ましくは5より大きい、より好ましくは10より大きい、なおより好ましくは20より大きいR値である。所望ならば、システムを特定の応用に調

50

整することが必要である場合、R値は50より小さい、好ましくは30より小さいことがある。このR比の計算は、第2の触媒的に活性な金属のゾーンの非存在において、多少の燃料電池の反応が起こることを仮定する。

【0193】

第2の触媒的に活性な金属のゾーンの厚さ（これは平均厚さを表す）は、この分野において知られている方法により測定することができる。これらの方法は、例えば、微量天秤の使用と蒸着速度および蒸着時間の使用との組み合わせ（例えば、50秒の蒸着について1オングストローム／秒の蒸着速度はほぼ50オングストロームの平均厚さを生ずる）。厚さの測定を促進するために、検量線を確認することができる。一般に、厚さは約3オングストローム～約475オングストローム、より特に約5オングストローム～約250オングストローム、なおより特に約5オングストローム～約50オングストロームであることができる。約475オングストロームより非常に大きい厚さは、一般に、層の均一性を減少させ、多分拡散をブロックすることがある。しかしながら、拡散がブロックされる程度はゾーンの構造に依存することがある。

10

【0194】

少なくとも1種の第2の触媒的に活性な金属のゾーンの添加量の例は、約0.0006 mg/cm²～約0.12 mg/cm²、より特に約0.0007 mg/cm²～約0.09 mg/cm²、より特に約0.001 mg/cm²～約0.05 mg/cm²、より特に約0.005 mg/cm²～約0.02 mg/cm²を包含する。

20

【0195】

典型的な真空蒸着法は、化学的真空蒸着、物理的真空蒸着または熱的蒸着、カソードアーク蒸着、イオンスパッタリング、およびイオンビーム促進蒸着（IBAD）を包含する。より少ない真空を必要とする方法は噴射真空蒸着である。材料は真空（典型的には13.3 mPa、または1×10⁻⁴ トルより低い）中で蒸着されるので、フィルムの汚染は最小とすることができると同時にフィルムの厚さおよび均一性についてすぐれた制御を維持することができる。大きい領域にわたる蒸着はリールvsリールまたはウェブコーティングプロセスを介して達成することができる。本発明は、これらおよび他の真空蒸着、特にマグネトロンスパッタリングおよび物理的真空蒸着を使用する。

【0196】

最も好ましくは、電子ビーム—物理的真空蒸着（EB-PVD）を使用する。蒸着速度は、例えば、0.1オングストローム／秒～10オングストローム／秒の範囲であることができる。必要な場合、支持体の加熱を制限することができる。

30

【0197】

さらに、真空を必要としない方法、例えば、燃焼化学的真空蒸着（CCVD）を使用することができる。湿式化学的方法を使用することができるが、好ましくない。蒸着された少なくとも1種の第2の触媒的に活性な金属のゾーンの構造または形態は、例えば、蒸着法および第2の触媒的に活性な金属の添加量に依存することがある。この構造は、例えば、電界放出走査電子顕微鏡検査（FE-SEM）により分析することができる。この分析は、第2の触媒的に活性な金属の比較的均一なゾーンが形成されていることを示す。この実質的な均一性は、存在するフィルムの形態の型に無関係に存在する。一般に、スパッター蒸着は熱的蒸発法、例えば、EB-PVDよりも密なゾーンを提供することができる。一般に、EB-PVDゾーンはより大きい程度の表面テクスチャーを示すことがある。本発明の理論および詳細な構造は完全には理解されないが、本明細書において見出されるきわめてすぐれた電力の改良は比較的解放された表面テクスチャーのためであることがある。この解放性は、例えば、よりすぐれた反応物の輸送およびより大きい表面積を反応のために提供することができる。

40

【0198】

例えば、5オングストロームの、比較的薄い厚さにおいて、電極のFE-SEM分析は、蒸着されたゾーンを含まない参照電極に比較して、場の輝度の小さいが測定可能な増加を明らかにすることができる。驚くべきことには、比較的均一な蒸着が観測された。例え

50

ば、50オングストロームの、より厚い厚さにおいて、FE-SEM分析は、ほぼ25nm～約100nm、特に約30nm～約70nm、より特に約50nmの直径の、蒸着された金属の実質的に球形の小塊を明らかにすることができる。例えば、500の、なおより大きい厚さにおいて、FE-SEM分析は、実質的に球形の小塊に加えて、ロッドが約20nm～約100nm、より特に約20nm～約60nm、なおより特に約40nmの直径を有する、ロッド形構造を明らかにすることができる。ロッドの長さは変化することができる。ホイスカーまたは毛様形態を製造することができる。

【0199】

ゾーンを組み込んだ燃料電池またはMEAを組み立てるために、いくつかの方法を使用することができる。これらの方法の説明において、アセンブリ要素は電極および膜を包含する。ゾーンをアセンブリ要素上に直接的または間接的に蒸着させることができる。直接的蒸着において、ゾーンを電極、膜、または両方の上にMEAアセンブリの一部として直接的に蒸着させることができる。しかしながら、間接的蒸着において、ゾーンを最初にアセンブリ要素ではなく支持体上に蒸着させ、次いでゾーンを支持体からアセンブリ要素、好ましい膜に転移させる。支持体は、例えば、低い表面エネルギーの支持体、例えば、容易な転移およびゾーンの保存を可能とする、スカイブドポリテトラフルオロエチレンであることができる。

10

【0200】

追加の構成要素および慣用法を使用する、燃料電池およびスタックを組み立てることができる。例えば、気体拡散媒質は、CARBELR CL (W. L. Gore and Associates, Inc.、から入手可能である) を包含する。PRIMEAR (5000および5510を包含する) として知られているMEAもまたW. L. Gore and Associates, Inc.、から入手可能である。燃料電池カセットは、例えば、GORE-TEX (登録商標) (また、W. L. Gore and Associates, Inc.、から入手可能である) から作ることができる。本発明は、特に、これらの追加の構成要素および方法により限定されない。

20

【0201】

本発明は、融通性があり、下記を包含する種々の応用において使用することができる；(i) 高い電力密度および低コストを包含する要件を有する輸送車両、例えば、車、トラック、およびバス；(ii) 静止電力応用、ここで高い効率および長い寿命を必要とする；および(iii) ポータブル電力応用、例えば、ポータブルテレビジョン、ファン、および他の商品。これらの応用において燃料電池を使用する方法は既知である。

30

【0202】

驚くべきことには、本発明によるMEAは、2, 500mA/mgの触媒的に活性な金属より大きい、好ましくは5, 000mA/mgの触媒的に活性な金属より大きい、触媒質量活性を提供することができる。この触媒質量活性レベルにおいて、商業化は実行可能である。第2の触媒的に活性な金属のゾーンは、重要な商業的考察、例えば、現存する水バランスを変更しない。それゆえ、本発明によるMEAは同一温度および加湿条件下に操作することができる。

【0203】

追加の燃料電池技術は、例えば、背景において引用した参考文献ならびに下記の参考文献に記載されている：

40

【0204】

下記の非限定的な例により、本発明をさらに例示する。

【0205】

例 一般的手順

【0206】

各例において、特記しない限り、含浸された複合膜（プロトン交換膜、PEM）は20ミクロンの厚さであった。膜は下記の米国特許に記載されているように延伸膨張ポリテトラフルオロエチレンを過フッ素化スルホン酸樹脂（FLEMION（登録商標）、EW 950）で含浸することによって製造された、高いガーレイ数（>10, 000秒）およびイオ

50

ンコンダクタンスの完全に含浸された膜であった：Bahar他に対する米国特許第5, 547, 551号；第5, 635, 041号；および第5, 599, 614号。膜はGORE-SELECT（登録商標）と呼ばれ、W. L. Gore and Associates, Inc.、から入手可能である。

【0207】

第1の触媒的に活性な金属を含む電極は、特記しない限り、ターゲット金属添加量を発生させる手順Aについて前述したように製造された。膜は炭素担持Pt、イオン伝導性ポリマー、および溶媒を含む。電極は0.05mgのPt/cm²～0.4mgのPt/cm²の範囲である白金添加量を有した。

【0208】

下記の例2および4において、第2の触媒的に活性な金属のゾーンを支持体、すなわち、電極または膜上に、電子ビームの物理的真空蒸着（EB-PVD）により、コーティングまたは蒸着させた。この手順において、支持体、典型的には6インチ×6インチ、を真空チャンバー内の4点ホルダーの円形コンベヤー上に取り付け、ここで各ホルダーは回転軸に取り付けられており、それらの各々は円形コンベヤーの主軸の回りに回転することができた。真空チャンバー内の2インチ×2インチのるつぼ中で99.95%の白金コインを溶融し、次いで再冷却することによって、白金ターゲットを製造した。また、るつぼを真空チャンバー内に配置した。次いで真空チャンバーを10⁻⁴トルより低く（例えば、5×10⁻⁵トル）に排気した。次いで加熱のために電子ビームを使用して白金ターゲットを蒸発させ、白金を支持体上に凝縮させた。蒸着の間にホルダーの両方の回転軸の回りに試料を回転させることによって、蒸着されるコーティングの領域均一性を保証した。振動結晶微量天秤、検量線、および蒸着の速度および時間を使用する、蒸着された白金ゾーンの量を測定した。ゾーンの厚さおよび添加量を計算した。

【0209】

例1～3および5において、MEAが定常状態に到達した後、I-V測定値を得た。各例において、膜と接触するカソードおよびアノードの面積は実質的に同一であった。しかしながら、本発明の実施において、これらの面積は同一である必要がない。

【0210】

特記しない限り、MEAの試験は下記のものを使用して実施した：25cm²の電極活性面積；ELATR気体拡散媒質（E-TEK, Inc., マサチューセッツ州ナティック、から入手可能である）；200lbf in/ボルトトルクにおけるクランピング；およびGLOBE TECHRコンピュータ制御の燃料電池試験ステーション。気体拡散媒質は、ほぼ70%のグラファイトクロスおよび30%のポリテトラフルオロエチレンを含むと考えられた。クランピングは、流れの場合およびディヒューザーに対するMEAの圧縮を保証した。

【0211】

触媒層および電極層をポリテトラフルオロエチレンのバックリング上に支持させ、ホットプレスを用いる転写法によりバックリングから膜に転移させた。特記しない限り、ホットプレスは15トンの荷重下に160℃において3分間実施した。引き続いてバックリングを剥がし、1またはそれより多いコーティングされた層を膜の1つの側に結合させかつ中央に位置決定させて残した。

【0212】

参照電極は、特記しない限り、z勾配ゾーンが参照電極の中に存在しない以外、本発明によるMEAと実質的に同一であった。

【0213】

例1

例1は間接的方法を例示し、重量比第2の触媒的に活性な金属のゾーンをまず支持体上に蒸着させた後、支持体から膜または電極に転移させる。

【0214】

50オングストロームのコーティングゾーン（0.01mg/cm²）を、1オングストローム/秒においてスカイブドPTFE支持体バックリング上にEB-PVDにより蒸着

させた。次いで触媒ゾーンを転写法により膜上に転移させ、50オングストローム触媒ゾーンを膜の1つの側に結合させかつ中央に位置決定させて残した。転移した触媒により境界を定められた膜の領域は活性領域である。触媒化電極(0.3mgのPt/cm²)を、また転写方法により、触媒化膜の各側に取付けて、活性領域をオーバーレイした。したがって、MEAの1つの側は膜/電極界面において白金のz勾配ゾーンを有した。

【0215】

25cm²の活性領域を有する製造されたMEAの各々を、25cm²の活性領域の燃料電池の試験定着物または電池の中のカスケットの間に装填した。z勾配ゾーンを含有する電極をカソードに向けて配置し、ここでそれは酸化体(空気)と接触する。次いで試験定着物をデータ獲得のために燃料電池試験ステーションに取付けた。

10

【0216】

0psigおよび15psigの電池圧を使用して、MEAの性能を評価した。0psigの電池圧の実験について、電池を60℃において操作し、水素および空気を、それぞれ、20℃および55℃の露点に加湿した。15psigの電池圧の実験について、電池を75℃において操作し、水素および空気の両方を15psigで供給し、30℃および70℃の露点に加湿した。所定の電池の電流出力を生成するために理論的に必要な化学量論的値の2および3.5倍に、水素および空気の流速を設定した。

【0217】

図5は、0psigにおけるMEAについての種々の電流出力における、燃料電池の出力電圧を示す。z勾配触媒層を含有しない以外実質的に同一である参照MEAに比較して、本発明によるMEAにおいて、よりすぐれた性能が観測された。例えば、0.6Vにおいて、本発明によるMEAはほとんど1200mA/cm²を生成し、これに対して参照はわずかに820mA/cm²を生成した。

20

【0218】

同様に、図6は15psigについてのデータを示す。再び、分極分析は電流密度の全範囲にわたって改良された性能を示した。0.6Vにおいて、例えば、z勾配カソードを含有するMEAはほとんど1600mA/cm²を生成し、これに対してz勾配カソードを含有しない以外、実質的に同一である参照MEAはわずかに1200mA/cm²(33%の増加)のみを生成した。生成をまた図6(p=I×V)にプロットし、また、改良された電力密度が明らかであった。

30

【0219】

図7は、15psigの電池についての電気触媒質量活性の分析を示す。質量活性は、活性領域における触媒金属の単位質量あたりに発生した電流の量(または発生した電力)である。それゆえ、質量活性単位は電流発生についてmA/mgPt(そして電力発生についてmW/mg)である。0.6Vにおいて、z勾配カソードを有するMEAは驚くべきことには2,500mA/mgPt以上を生成したが、これに対して実質的に同一であるが、z勾配カソードを含有しない参照MEAはわずかに2,000mA/mgPt(すなわち、25%の増加)を生成した。

【0220】

図8は0psigにおけるMEAについてのデータを示し、ここでz勾配触媒ゾーンはカソードよりむしろアノードの一部であった。驚くべきことには、分極分析はz勾配アノードで性能の改良(0.6Vにおいて12%の増加)を明らかにしたが、この改良はz勾配カソードを有するMEAについてように大きくなかった。

40

【0221】

例2

この例において、電極上へのゾーンの直接的蒸着を2つのゾーン厚さについて実施した。その上に蒸着されたz勾配を有する触媒化電極は、蒸着前に、0.1mgのPt/cm²の添加量を有した。1つの試料について、蒸着速度は0.2~0.3オングストローム/秒であって50オングストロームのゾーン(0.01mgのPt/cm²)を達成した。第2電極を0.1オングストローム/秒でコーティングして、5オングストロームのゾ

50

ーン (0.001 mg の Pt / cm^2) を達成した。 $0.05 \text{ mg} / \text{cm}^2$ の白金を含有する電極 (アノード) を両方の試料のために使用した。

【0222】

再び、 0 psig および 15 psig の電池圧を使用して、MEA の性能を評価した。すべての実験について、電池を 65°C において操作し、水素および空気の両方を 0 psig において供給し、 60°C の露点に加湿した。それぞれ所定の電池の電流出力を生成するために理論的に必要な化学量論的値の 1.2 および 3.5 倍に、水素および空気の流速を設定した。

【0223】

図9は 0 psig において改良された電力出力を示す。参照MEA についての $240 \text{ mA} / \text{cm}^2$ から下記の値への電流密度の改良が 0.6 V において観測された：(i) 50 オングストロームの蒸着について $460 \text{ mA} / \text{cm}^2$ (92% の改良)、および (ii) 5 オングストロームの蒸着について $510 \text{ mA} / \text{cm}^2$ (113% の増加)。驚くべきことには、より低い添加量 (より薄い蒸着) は、この電圧においてより大きい百分率増加を提供した。

【0224】

図10は、 5 オングストロームの試料について、電流密度および電力密度の両方における、 15 psig の電池圧における燃料電池の性能を示す。このデータが示すように、 0.6 V における電流密度は 440 から $860 \text{ mA} / \text{cm}^2$ に増加し (95% の増加)、ピーク電力密度は実質的に増加する。

【0225】

図10は、また、 15 psig における補償電池電位 v s 電流密度としての分極性能を示す。分極曲線を補償電位により表すとき、 z 勾配カソードの電気触媒的性能は他のMEA 構成要素の作用に対して独立である。補償電位の比較のために、図10が示すように、改良されたMEA 性能は改良されたカソード性能 (z 勾配層から生ずる) のためであり、いくつかの他のすぐれた二次的作用のためはなかった。

【0226】

図11は、 15 psig における電気触媒質量活性および比電力における対応する改良を示す。電気触媒の利用における観測された増強は、電流／電力密度における増強に比例した。

【0227】

驚くべきことには、 0.6 V において見出された電流の百分率増加は、例1に比較して例2において有意により高かった。さらに、例2のMEA は例1のMEA よりも少ない貴金属を有した。

【0228】

例3

この例は、EB-PVD に比較したDC マグネトロンスパッタリングを例示する。スカイブドPTFE バッキング上の電極 (0.4 mg の Pt / cm^2) をD.C. マグネトロンスパッタリングによりコーティングした。 0.127 mm の厚さの 99.9% の純度の白金箔はターゲットとして働き、そして真空チャンバーの基底圧力を 8×10^{-4} トルに維持した。さらに詳しくは、 10^{-4} トルより低い真空を確立し、次いで高い純度のアルゴンを放出して、圧力が 8×10^{-4} トルに上昇するようにした。白金蒸着速度は約 1 オングストローム／秒であり、 $0.01 \text{ mg} / \text{cm}^2$ (50 オングストローム) の白金添加量を連続的に達成した。このスパッタリングした電極をカソードとして使用した。非スパッタード電極 (0.4 mg の Pt / cm^2) はアノードとして働いた。

【0229】

0 psig および 15 psig の電池圧を使用して、MEA の性能を評価した。 0 psig の電池圧の実験について、電池を 70°C において操作し、水素および空気の両方を 0 psig において供給し、それぞれ、 55°C および 70°C の露点に加湿した。 15 psig の実験を 80°C の電池温度について実施し、水素および空気の両方を 15 psig で供

給し、それぞれ、 30°C および 70°C の露点に加湿した。すべての実験について、化学量論的値の2および3.5倍に、水素および空気の流速を設定した。

【0230】

図12が示すように、 0.6V において 0psig について、参照MEAについての $820\text{mA}/\text{cm}^2$ からスパッタードZn配MEAについての $1050\text{mA}/\text{cm}^2$ (28%の増加)に電流密度が改良される。図13は、 15psig の電池圧における燃料電池の性能を示す。 $1200\text{mA}/\text{cm}^2$ (参照MEA)からスパッタードカソードについての $1360\text{mA}/\text{cm}^2$ (13%の増加)に電流密度が改良される。それゆえ、例3における百分率増加は例2において観測された百分率増加ほど大きくなかった。

【0231】

10

例4

EB-PVDおよびDCマグネトロンスパッタリングを使用する、膜を白金でコーティングした。異なる試料の添加量は 0.001 、 0.01 、 0.05 、および 0.1mg の Pt/cm^2 であった。膜の1つの側をコーティングした。MEAをコーティングされた膜から製造した。

【0232】

例5

第2の触媒的に活性な金属のゾーン (50オングストローム) を間接的転移法により膜上へ蒸着させた。 $\text{Pt}/\text{スカイブドPTFE}$ を膜に対してホットプレスして、 Pt 蒸発層を膜に転写法により結合した。スカイブドPTFE層を剥がし、こうして膜に結合した50オングストロームの Pt 層のゾーンを残した。次いで触媒化電極 (0.3mg の Pt/cm^2) をホットプレスにより取付けて、第1MEAを形成した。

20

【0233】

カソード活性相がちょうど膜に結合した薄い50オングストロームの Pt 層により形成された電極構造物である、第2MEAを製造した。アノードは 0.2mg の Pt/cm^2 の添加量を有した。

【0234】

分極性能を 0psig の電池圧において評価した。それぞれ $0/0\text{psig}$ におけるアノードおよびカソードの両方を有する、大気圧の実験を 60°C の電池温度において実施し、水素および空気の反応物を加湿ボトル中で約100%の相対湿度に飽和させた。次いでアノード、水素、およびカソード、空気、反応物を、それぞれ、 $20/60^{\circ}\text{C}$ において飽和させた。反応物の流れを、それぞれ、水素および空気について、化学量論的値の2/3.5倍に設定し、そして化学量論の流れを分極曲線を通じて維持した。

30

【0235】

図14は、第1および第2のMEAの性能を示す。2つのMEAの間で観測された性能の差が示すように、50オングストロームの層はこの低い添加量においてそれ自体低い活性を表すが、電気触媒層と膜との間の界面におけるその存在は電力を改良し、かつ電極の電流密度のプロファイルを改良することを示す。

【0236】

FE-SEM分析

40

ゾーンが存在しない電極の1つの比較試料 (図15) および電極上に蒸着された異なるゾーン厚さを有する3つの試料 (図16~図18) について、FE-SEM分析を実施した。図15~図18について、倍率は 20kX でありそして電子ビームエネルギーは 2keV であった。分析は比較的均一なゾーンの蒸着を示し、図15~図18は代表的なものであった。一般に、微小構造は球形の小塊およびホイスカーの形態の組合わせにより表され、後者は約 $0.1\text{mg}/\text{cm}^2$ (500オングストローム) の添加量において証明された (図18)。

【0237】

図15は、 $0.1\text{mg}/\text{cm}^2$ の Pt 添加量を有するが、第2の触媒的に活性な金属が蒸着されていない、例2において使用したカソードの試料から取った。図15は電極の多

50

孔性を示し、この多孔性は、第2の触媒的に活性な金属の蒸着前において、反応物の拡散を可能とする。

【0238】

図16は、 0.1 mg/cm^2 のPt添加量を有するが、EB-PVDによる500 Åの蒸着 (0.001 mg/cm^2) を有する、例2のカソードの試料から取った。場の輝度の小さいが、測定可能な増加は、図15の対照と比較すると、明らかであった。輝度の増加は図面を横切って均一であり、均一に蒸着された白金ゾーンを示唆する。電極は、蒸着にかかわらず、反応物の拡散に対して多孔質でありかつ解放して止まった。

【0239】

図17は、 0.1 mg/cm^2 のPt添加量を有するが、EB-PVDによる500 Åの蒸着 (0.01 mg/cm^2) を有する、例2のカソードの試料から取った。図16に比較して、場の輝度のそれ以上の増加が観測された。約30～約70 nm、一般に約50 nmの直径幅を有する、球形の白金小塊が存在した。電極は、蒸着にかかわらず、反応物の拡散に対して多孔質でありかつ解放して止まった。

【0240】

図18は、例2の電極に類似するが、蒸着前にPt添加量をもたない、電極の試料から取った。次いで、電極にEB-PVDにより500 Å Ptを蒸着させた。再び、約25 nm～約100 nm、より特に約30～約70 nm、一般に約50 nmの直径幅を有する、球形の白金小塊が存在した。しかしながら、さらに、ロッド形構造物がまた存在した。これらのロッドの幅直径は約20 nm～約60 nm、一般に約40 nmであった。電極は、蒸着にかかわらず、反応物の拡散に対して多孔質でありかつ解放して止まった。

【0241】

データの要約

これらの例からのデータを以下に要約する：

【0242】

【表1】

例の番号	ゾーン厚さ (Å)	圧力 (psig)	基準MEAに対する0.6Vでの電流の%増加
1	50	0	46
1	50	15	33
2	50	0	92
2	5	0	113
2	5	15	95
3	50	0	28
3	50	15	13

【0243】

本発明の好ましい態様の以上の説明は例示および説明を目的として提供された。それは完全ではなく、または開示された正確な形態に本発明を限定することを意図しない。それゆえ、上記教示に照らして多数の変更および変動が可能である。

【図面の簡単な説明】

【0244】

【図1】図1は、2つの導電性電極の間に挟まれかつ2つの界面領域を形成するイオン伝導性膜を含む、本発明によるMEAの断面図である。

【図2】図2は、導電性電極と接触して膜-電極界面領域を形成するイオン伝導性膜を包含する、本発明による半電池の断面図である。また、触媒的に活性な金属のゾーンが存在する。

【図3】図3は、本発明の1つの態様についての触媒的に活性な金属のz勾配の表示である。電極の断面図は、電極上に直接的に蒸着された触媒的に活性な金属を示す。

【図4】図4は、本発明のz勾配、段階機能の概念をさらに表示する。

【図5】図5は、z勾配カソードを含まない参照MEAと比較した、z勾配カソードを含むMEA（例1）の電流-電圧（I-V）分析（または分極曲線）を示す。

10

【図6】図6は、参照MEAに対して比較したz勾配カソードを含むMEA（例1）の他のI-V分析である。

【図7】図7は、参照MEAに対して比較したz勾配カソードを含むMEA（例1）の正規化I-V分析を包含する。

【図8】図8は、参照MEAに対して比較した両方のz勾配カソードを含むMEAおよびz勾配アノードを含むMEA（例1）の各々のI-V分析を示す。

【図9】図9は、参照MEAに対して比較した2つの異なる添加量においてz勾配カソードを含むMEA（例2）の分析を示す。

【図10】図10は、参照MEAに対して比較したz勾配カソードを含むMEA（例2）のI-V分析を示す。また、補償された電位の分析が提供される。

20

【図11】図11は、参照MEAに対して比較したz勾配カソードを含むMEA（例2）の正規化I-V分析である。

【図12】図12は、参照MEAに対して比較したz勾配カソードを含むMEA（例3）のI-V分析である。

【図13】図13は、参照MEAに対して比較したz勾配カソードを含むMEA（例3）のI-V分析である。

【図14】図14は、参照MEAに対して比較したz勾配カソードを含むMEA（例5）のI-V分析である。

【図15】図15は、触媒を有するが、真空蒸着されたz勾配ゾーンを含まない参照電極の電界放出走査電子顕微鏡（FE-SEM）分析である。

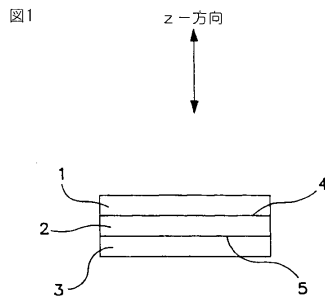
30

【図16】図16は、触媒および500オングストローム（0.001mgのPt/cm²）添加量のz勾配ゾーンの両方を有する電極のFE-SEM分析である。

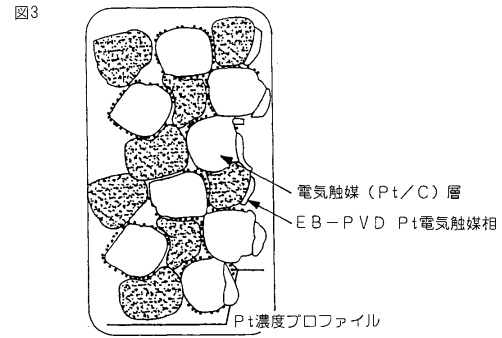
【図17】図17は、触媒および50オングストローム（0.01mgのPt/cm²）添加量のz勾配ゾーンの両方を有する電極のFE-SEM分析である。

【図18】図18は、500オングストローム（0.1mgのPt/cm²）添加量のz勾配ゾーンの感圧性接着剤である。

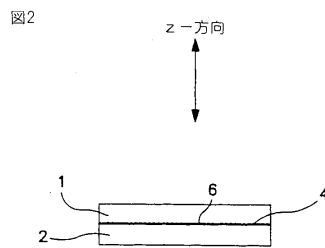
【図 1】



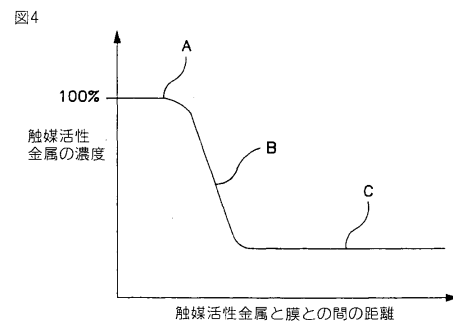
【図 3】



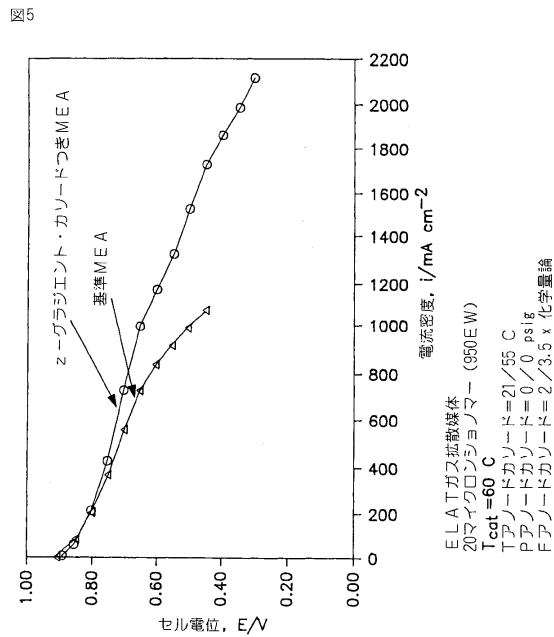
【図 2】



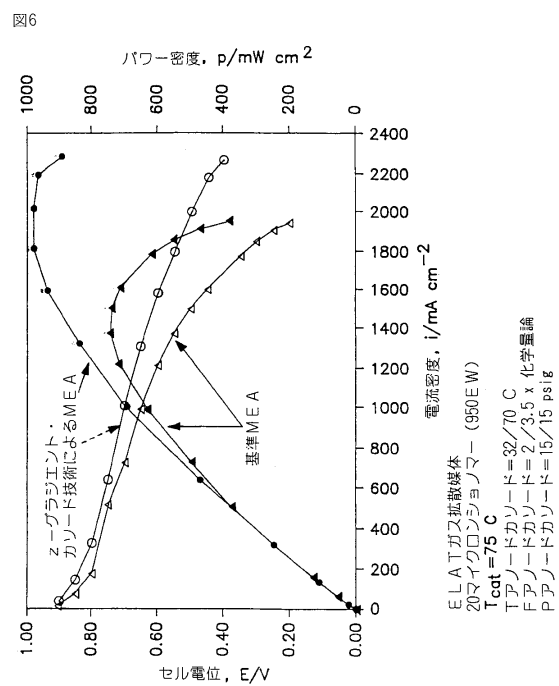
【図 4】



【図 5】

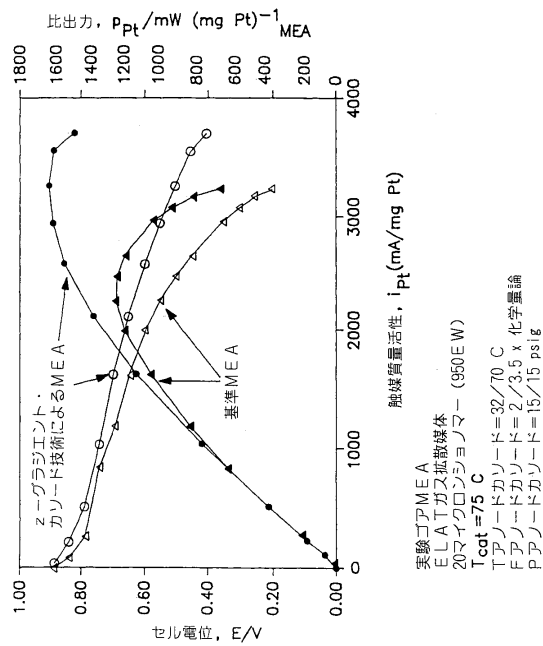


【図 6】



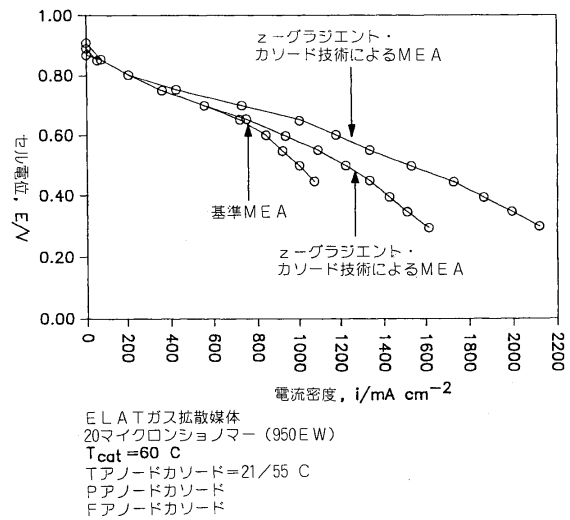
【図 7】

図7



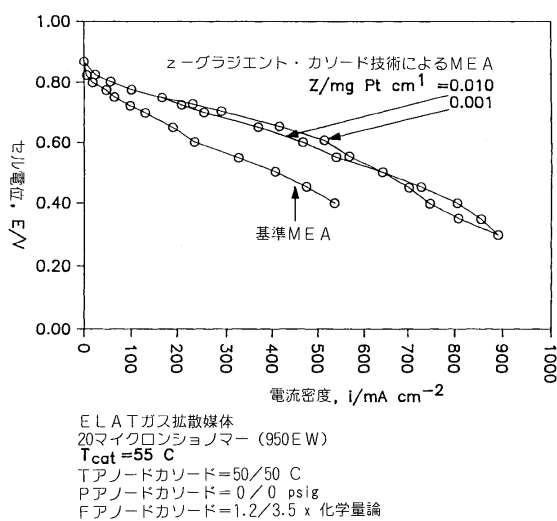
【図 8】

図8



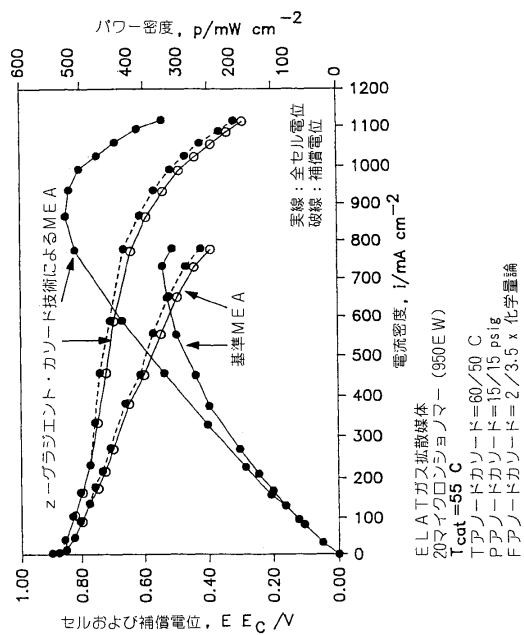
【図 9】

図9



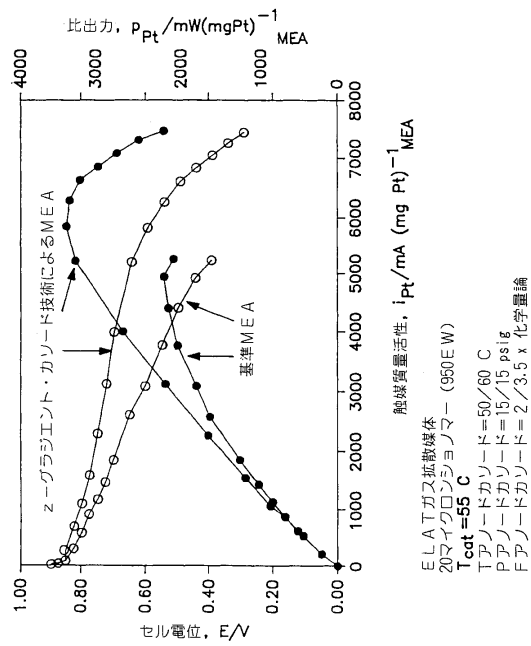
【図 10】

図10



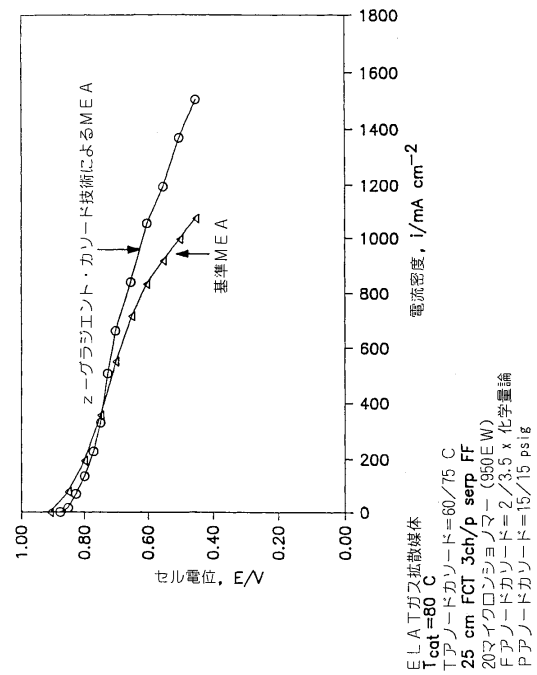
【図 1 1】

図11



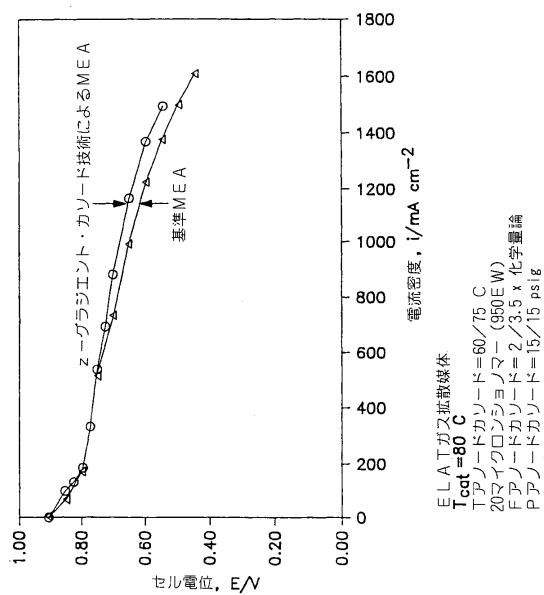
【図 1 2】

図12



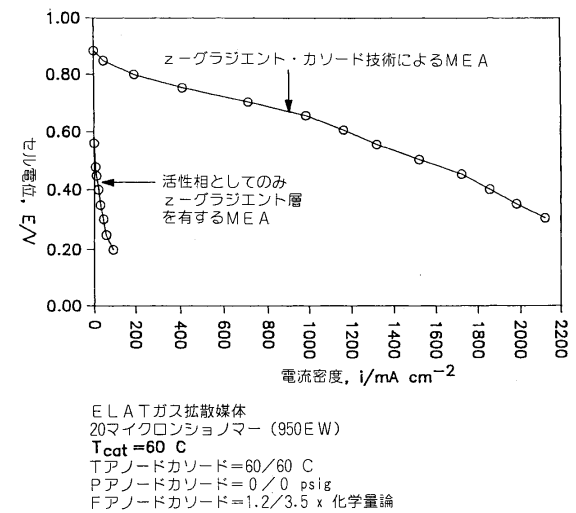
【図 1 3】

図13



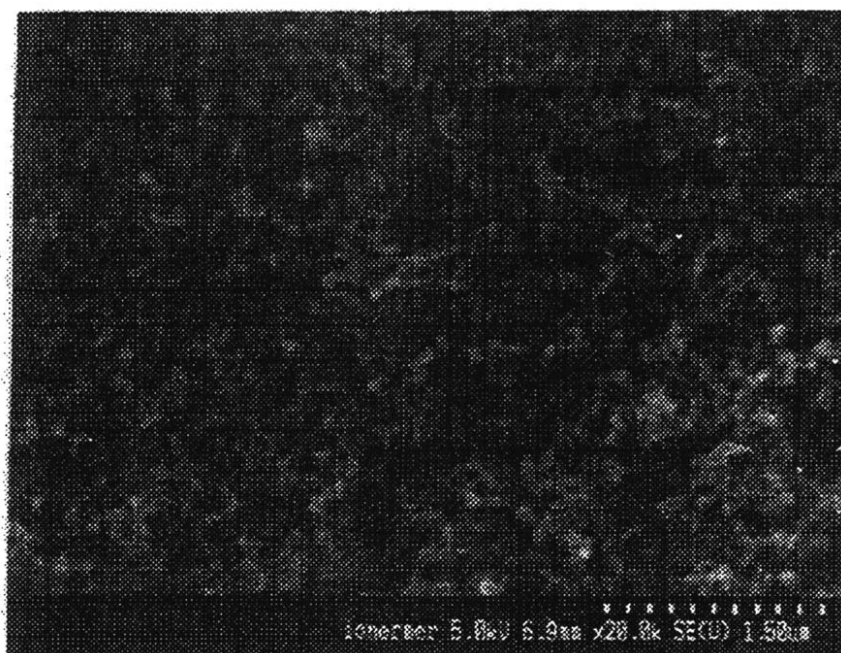
【図 1 4】

図14



【図15】

図15



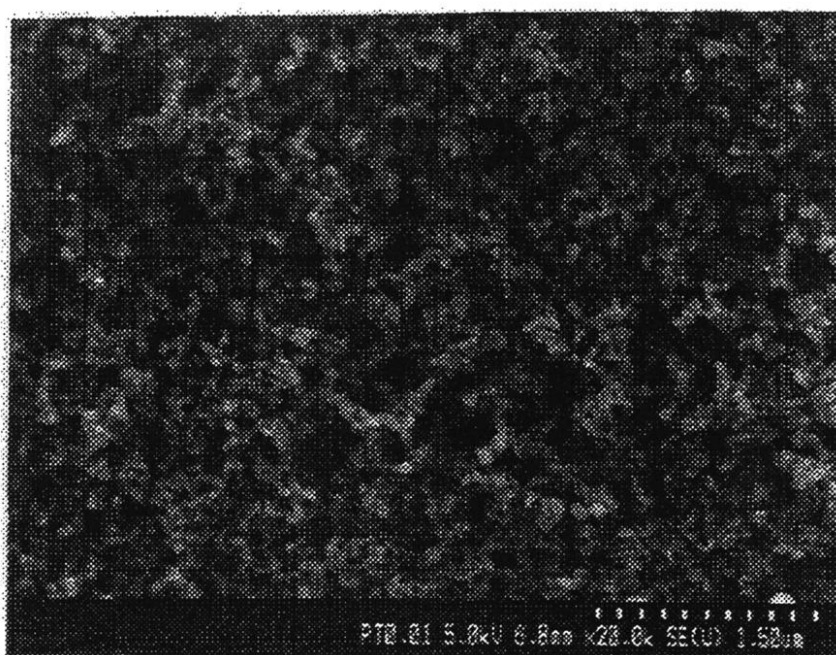
【図16】

図16



【図17】

図17



【図18】

図18



フロントページの続き

(74)代理人 100102990

弁理士 小林 良博

(74)代理人 100089901

弁理士 吉井 一男

(72)発明者 カルバルカ, カルロス エー.

アメリカ合衆国, デラウェア 19702, ニューアーク, オールド ボルチモア パイク 1201

(72)発明者 アープス, ジェームス エイチ.

アメリカ合衆国, テキサス 78240, サン アントニオ, ロスト アーバー 6410

審査官 浅井 雅弘

(56)参考文献 特開平09-265996 (JP, A)

特開平09-120827 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 8/00- 8/02

H01M 8/08- 8/24

H01M 4/86- 4/98