

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5124273号

(P5124273)

(45) 発行日 平成25年1月23日(2013. 1. 23)

(24) 登録日 平成24年11月2日(2012. 11. 2)

(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 S
 HO 1 M 8/10

請求項の数 11 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2007-532956 (P2007-532956)	(73) 特許権者	590004718
(86) (22) 出願日	平成17年9月22日(2005. 9. 22)		ジョンソン、マッセイ、パブリック、リミテッド、カンパニー
(65) 公表番号	特表2008-515137 (P2008-515137A)		JOHNSON MATTHEY PUBLIC LIMITED COMPANY
(43) 公表日	平成20年5月8日(2008. 5. 8)		イギリス国ロンドン、ファリドン、ストリート、25、フィフス、フロア
(86) 国際出願番号	PCT/GB2005/003655		
(87) 国際公開番号	W02006/032894		
(87) 国際公開日	平成18年3月30日(2006. 3. 30)		
審査請求日	平成20年6月20日(2008. 6. 20)		
(31) 優先権主張番号	0421254.4		
(32) 優先日	平成16年9月24日(2004. 9. 24)		
(33) 優先権主張国	英国 (GB)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 メンブラン電極アセンブリー

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

メンブラン電極アセンブリーであって、

第一表面および第二表面を有するイオン伝導性メンブランと、

第一表面および第二表面を有する第一電気触媒層と、

前記第一電気触媒層の前記第一表面が、前記イオン伝導性メンブランの前記第一表面に面してなり、及び、前記第一電気触媒層の前記第一表面が、縁部区域および中央区域を有してなり、

第一表面および第二表面を有する第一電子伝導性多孔質ガス拡散基材と、及び

前記第一電子伝導性多孔質ガス拡散基材の前記第一表面が、前記第一電気触媒層の前記第二表面に面しており、

前記イオン伝導性メンブランの前記第一表面と前記第一電気触媒層の前記第一表面との間に挿入された第一フィルム部材とを備えてなり、

前記第一フィルム部材が、前記第一電気触媒層の前記第一表面の、前記中央区域ではなく、前記第一電気触媒層の前記第一表面の前記縁部区域と接触してなり、

接着剤層が、前記第一電気触媒層に面した前記第一フィルム部材の前記表面上に存在し、及び、

前記接着剤層が、前記第一フィルム部材を前記第一電気触媒層に接着させ、前記第一電気触媒層を通して含浸され、前記第一ガス拡散基材中に含浸されるものである、メンブラン電極アセンブリー。

【請求項 2】

第二接着剤層が、前記イオン伝導性メンブランに面した前記第一フィルム部材の表面上に存在し、及び

前記第二接着剤層が、前記第一フィルム部材を前記イオン伝導性メンブランに接着するものである、請求項 1 に記載のメンブラン電極アセンブリー。

【請求項 3】

第一表面および第二表面を有する第二電気触媒層と、及び

前記第二電気触媒層の前記第一表面が、前記イオン伝導性メンブランの前記第二表面に面しており、前記第二電気触媒層の前記第一表面が、縁部区域および中央区域を有し、

第一表面および第二表面を有する第二電子伝導性多孔質ガス拡散基材と、

前記第二基材の前記第一表面が前記第二電気触媒層の前記第二表面に面してなり、

前記イオン伝導性メンブランの前記第二表面と前記第二電気触媒層の前記第一表面との間に挿入された第二フィルム部材とを備えてなり、

前記第二フィルム部材が、前記第二電気触媒層の前記第一表面の、前記中央区域ではなく、前記縁部区域と接触してなり、

一個以上の接着剤層が、前記第二フィルム部材上に存在してなる、請求項 1 又は 2 に記載のメンブラン電極アセンブリー。

【請求項 4】

前記接着剤層が、前記イオン伝導性メンブランに面した前記第二フィルム部材の表面上に存在し、及び

前記接着剤層が、前記第一フィルム部材を前記イオン伝導性メンブランに接着するものである、請求項 3 に記載のメンブラン電極アセンブリー。

【請求項 5】

前記接着剤層が、前記第一電気触媒層に面した前記第二フィルム部材の前記表面上に存在し、及び

前記接着剤層が、前記第二フィルム部材を前記第二電気触媒層に接着させ、前記第二電気触媒層を通して含浸され、前記第二ガス拡散基材中に含浸される、請求項 3 又は 4 に記載のメンブラン電極アセンブリー。

【請求項 6】

前記電気触媒層の前記第一表面上の前記縁部区域が、前記電気触媒層の前記縁部の 0.5 ～ 10 mm の区域である、請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載のメンブラン電極アセンブリー。

【請求項 7】

第一表面および第二表面を有する第一電子伝導性多孔質ガス拡散基材と、

第一表面および第二表面を有する第一電気触媒層と、および

前記第一電気触媒層の前記第一表面が、縁部区域および中央区域を有し、前記第一電気触媒層の前記第二表面が、前記第一基材の前記第一表面に面しており、

第一電気触媒層の前記第一表面の、前記中央区域ではなく、前記縁部区域と接触している第一フィルム部材とを備えてなり、

接着剤層が、前記第一電気触媒層に面した前記第一フィルム部材の前記表面上に存在し、及び、

前記接着剤層が、前記第一フィルム部材を前記第一電気触媒層に接着させ、前記第一電気触媒層を通して含浸され、前記第一ガス拡散基材中に含浸される、ガス拡散電極。

【請求項 8】

第一表面および第二表面を有するイオン伝導性メンブランと、

第一表面および第二表面を有する第一電気触媒層と、および

前記第一電気触媒層の前記第一表面が、前記メンブランの前記第一表面に面しており、前記第一電気触媒層の前記第一表面が、縁部区域および中央区域を有し、

前記イオン伝導性メンブランの前記第一表面と前記第一電気触媒層の前記第一表面との間に挿入された第一フィルム部材とを備えてなり、

前記第一フィルム部材が、前記第一電気触媒層の前記第一表面の、前記中央区域ではなく、前記縁部区域と接触しているものであり、

接着剤層が、前記第一電気触媒層に面した前記第一フィルム部材の前記表面上に存在し、及び、

前記接着剤層が、前記第一フィルム部材を前記第一電気触媒層に接着させ、前記第一電気触媒層を通して含浸させ、前記第一ガス拡散基材中に含浸されるものである、触媒作用を付与したメンブラン。

【請求項 9】

第一表面および第二表面を有する第二電気触媒層と、及び

第二フィルム部材とをさらに備えてなり、

10

前記第二電気触媒層の前記第一表面が、前記イオン伝導性メンブランの前記第二表面に面しており、前記第二電気触媒層の前記第一表面が、縁部区域および中央区域を有し、

前記第二フィルム部材が、前記イオン伝導性メンブランの前記第二表面と、前記電気触媒層の前記第一表面との間に挿入され、前記第二フィルム部材が前記第二電気触媒層の前記第一表面の、前記中央区域ではなく、前記縁部区域と接触されてなり、

一個以上の接着剤層が、前記第二フィルム部材上に存在してなる、請求項 8 記載の触媒作用を付与したメンブラン。

【請求項 10】

メンブラン電極アセンブリの製造方法であって、

a) 第一表面および第二表面を有するイオン伝導性メンブランと、第一表面および第二表面を有し、前記第一表面が縁部区域および中央区域を有する第一電気触媒層と、第一表面および第二表面を有する第一電子伝導性多孔質ガス拡散基材と、及び第一フィルム部材とを用意する工程と、

20

b) 前記イオン伝導性メンブランを、前記イオン伝導性メンブランの前記第一表面が、前記第一電気触媒層の前記第一表面に面するように配置する工程と、

c) 前記第一基材を、前記第一基材の前記第一表面が、前記第一電気触媒層の前記第二表面に面するように配置する工程と、

d) 前記第一フィルム部材を、前記第一フィルム部材が、前記メンブランの前記第一表面と前記第一電気触媒層の前記第一表面との間に挿入され、前記第一フィルム部材が、前記第一電気触媒層の前記第一表面の、前記中央区域ではなく、前記縁部区域と接触するように配置する工程と、及び

30

e) 前記イオン伝導性メンブランと、電気触媒層と、ガス拡散基材と、およびフィルム部材とを積層し、接着剤層が、前記第一電気触媒層を通して含浸され、前記第一ガス拡散基材中に含浸されるものである、請求項 1～6 の何れか一項に記載のメンブラン電極アセンブリの製造方法。

【請求項 11】

f) 第一表面および第二表面を有し、前記第一表面が縁部区域および中央区域を有する第二電気触媒層を用意し、前記第二電気触媒層を、前記第二電気触媒層の前記第一表面が前記メンブランの前記第二表面に面するように配置する工程と、

g) 第二フィルム部材上に存在する一以上の接着剤層を有する第二フィルム部材を用意し、前記第二フィルム部材が、前記メンブランの前記第二表面と前記電気触媒層の前記第一表面との間に挿入され、前記第二フィルム部材が、前記第二電気触媒層の前記第一表面の、前記中央区域ではなく、前記縁部区域と接触するように、前記第二フィルム部材を配置する工程と、及び

40

h) 第一表面および第二表面を有する第二電子伝導性多孔質ガス拡散基材を用意し、

前記第二基材の前記第一表面が前記第二電気触媒層の前記第二表面に面するように、前記第二ガス拡散基材を配置する工程をさらに含んでなる、請求項 10 に記載のメンブラン電極アセンブリの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【発明の分野】

50

【0001】

本発明は、燃料電池に使用するメンブラン電極アセンブリーに関する。本発明は、さらに、メンブラン電極アセンブリーの製造に使用できる、触媒作用を付与した電極および触媒作用を付与したメンブランに関する。

【0002】

燃料電池は、電解質により分離された2個の電極を備えてなる電気化学的電池である。燃料、例えば水素またはメタノール、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、固定型および自動車用動力用途の両方で、伝統的な動力供給源、例えば内燃機関、に置き換えることができる。

10

【0003】

重合体電解質メンブラン（PEM）燃料電池では、電解質は、電気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、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】

重合体電解質燃料電池の主要構成要素は、メンブラン電極アセンブリー（MEA）と呼ばれ、実質的に5つの層から構成されている。中央層は重合体メンブランである。このメンブランの両側に、電気触媒を含む電気触媒層がある。アノード電気触媒は、燃料の電気化学的酸化に触媒作用し、カソード電気触媒は、酸素の電気化学的還元触媒作用する。最後に、各電気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がある。従って、この基材は多孔質で、導電性でなければならない。

20

【0005】

MEAは、幾つかの方法により構築することができる。電気触媒層をガス拡散基材に施し、ガス拡散電極を形成することができる。2個のガス拡散電極をメンブランの両側に配置し、一つに張り合わせ、5層MEAを形成することができる。あるいは、電気触媒層をメンブランの両面に施し、触媒被覆されたメンブラン（CCM）を形成することができる。続いて、ガス拡散基材を、触媒被覆されたメンブランの両面に付ける。最後に、片側が電気触媒層で被覆されたメンブラン、その電気触媒層に隣接したガス拡散基材、およびメンブランの反対側にあるガス拡散電極からMEAを形成することができる。

30

【0006】

国際特許第WO00/10216号明細書は、CCMから製造された、触媒層とガス拡散基材との間にサブガセットが配置されたMEAを開示している。ヨーロッパ特許第1403949号明細書は、CCMから製造された、保護フィルム層がメンブランに取り付けられ、メンブランの受動性区域および活性（触媒作用付与した）区域の両方に重なっているMEAを開示している。ヨーロッパ特許第1403949号明細書は、保護フィルム層を施すことにより、CCMの機械的安定性が改良され、メンブラン損傷に対する保護特性が改良されることを記載している。ヨーロッパ特許第1403949号明細書の例は、そのMEAが300時間耐えられることを立証している。本発明者らは、MEAの耐久性をさらに改良することを試みた。

40

【0007】

従って、本発明は、

第一および第二表面を有するイオン伝導性メンブラン、

第一および第二表面を有する第一電気触媒層、

第一および第二表面を有する第一電子伝導性多孔質ガス拡散基材、および

該メンブランの該第一表面と該第一電気触媒層の該第一表面との間に挿入された第一フィルム部材

50

を備えてなり、該第一電気触媒層の該第一表面が、該メンブランの該第一表面に面しており、該第一電気触媒層の該第一表面が、縁部区域および中央区域を有し、該第一基材の該第一表面が、該第一電気触媒層の該第二表面に面しており、該第一フィルム部材が、該第一電気触媒層の該第一表面の、該中央区域ではなく、該縁部区域と接触している、メンブラン電極アセンブリーを提供する。

【0008】

本発明のメンブラン電極アセンブリーでは、第一フィルム部材が、メンブランと電気触媒層との間に挿入されているのに対し、ヨーロッパ特許第1403949号明細書では、保護フィルム層が、触媒層とガス拡散基材との間に挿入されている。本発明者らは、フィルム部材を電気触媒層とメンブランとの間に、電気触媒層の縁部区域がフィルム部材と接触するように配置することにより、電気触媒層の縁部区域がフィルム部材と接触していないメンブラン電極アセンブリーと比較して、耐久性が改良されたメンブラン電極アセンブリーが得られることを見出した。

10

【0009】

該メンブラン電極アセンブリーは、第一および第二表面を有する第二電気触媒層をさらに備えてなり、該第二電気触媒層の該第一表面は、該メンブランの該第二表面に面しており、該第二電気触媒層の該第一表面は、縁部区域および中央区域を有するのが好適である。該メンブランの該第二表面と、該電気触媒層の該第一表面との間に第二フィルム部材が、該第二フィルム部材が該第二電気触媒層の該第一表面の、該中央区域ではなく、該縁部区域と接触するように挿入されているのが好適である。好ましくは、メンブラン電極アセンブリーは、第一および第二表面を有する第二電子伝導性多孔質ガス拡散基材をさらに備えてなり、該第二基材の該第一表面が該第二電気触媒層の該第二表面に面している。

20

【0010】

別の態様で、本発明は、本発明のメンブラン電極アセンブリーを製造するのに使用できるガス拡散電極を提供する。該ガス拡散電極は、

第一および第二表面を有する第一電子伝導性多孔質ガス拡散基材、

第一および第二表面を有する第一電気触媒層、および

第一フィルム部材

を備えてなり、該第一電気触媒層の該第一表面が、縁部区域および中央区域を有し、該第一電気触媒層の該第二表面が、該第一基材の該第一表面に面しており、該第一フィルム部材が、該第一電気触媒層の該第一表面の、該中央区域ではなく、該縁部区域と接触している。

30

【0011】

別の態様で、本発明は、本発明のメンブラン電極アセンブリーを製造するのに使用できる触媒作用を付与したメンブランを提供する。該触媒作用を付与したメンブランは、

第一および第二表面を有するイオン伝導性メンブラン、

第一および第二表面を有する第一電気触媒層、および

該メンブランの該第一表面と該第一電気触媒層の該第一表面との間に挿入された第一フィルム部材

を備えてなり、該第一電気触媒層の該第一表面が、該メンブランの該第一表面に面しており、該第一電気触媒層の該第一表面が、縁部区域および中央区域を有し、該第一フィルム部材が、該第一電気触媒層の該第一表面の、該中央区域ではなく、該縁部区域と接触している。

40

【0012】

該触媒作用を付与したメンブランは、第一および第二表面を有する第二電気触媒層をさらに備えてなり、該第二電気触媒層の該第一表面は、該メンブランの該第二表面に面しており、該第二電気触媒層の該第一表面は、縁部区域および中央区域を有するのが好適である。該メンブランの該第二表面と、該電気触媒層の該第一表面との間に第二フィルム部材が、該第二フィルム部材が該第二電気触媒層の該第一表面の、該中央区域ではなく、該縁部区域と接触するように挿入されているのが好適である。

50

【0013】

第一および第二フィルム部材のそれぞれは、厚さが0.1～50 μ mであるのが好適であり、好ましくは1～15 μ m、最も好ましくは4～10 μ mである。フィルム部材の厚さは、電気触媒層の厚さに近いのが理想的である。より薄いフィルム部材は、メンブランを機械的に保護し難いので、好ましくない。より厚いフィルム部材は、メンブラン材料を「締め付け」、メンブランを薄くし、メンブランの破損を引き起こすことがあるので、好ましくない。

【0014】

フィルム材料は、燃料電池環境中で安定している必要があり、水素、酸素および水に対する透過性が低いのが好適である。この材料は、ガス拡散基材から来る繊維による穿刺に対して耐性があるのが好ましい。フィルム材料は、重合体状材料、例えばポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）、二軸延伸ポリプロピレン（BOPP）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）、エチレンテトラフルオロエチレン（ETFE）、ポリエーテルスルホン（PES）、ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）、フッ化エチレン-プロピレン（FEP）、ポリフェニレンスルフィド（PPS）、ポリイミド（例えばKapton（商品名））またはポリメチルペンテンでよい。あるいは、フィルム材料は、金属被覆されたフィルム、すなわち重合体被覆された金属の薄層、でもよい。フィルム材料は、MEAを張り合わせる温度でガス拡散基材を含浸しないのが好ましい。

【0015】

縁部区域および中央区域が一つになって、電気触媒層の第一表面全体を覆う。縁部区域は、電気触媒層の縁部の0.5～10mm、好ましくは電気触媒層の縁部の1～5mmである。縁部区域がこれより大きいのは、縁部区域にある電気触媒はすべてメンブラン電極アセンブリの活性区域の外側なので、好ましくない。フィルム部材が、中央区域ではなく、縁部区域とのみ接触するように、フィルム部材を正確に配置するのが困難になるので、縁部区域をこれよりはるかに小さくすることはできない。

【0016】

各フィルム部材は、単一のフィルム材料片を含んでなるのが好適であり、このフィルム材料片を、縁部区域全体に接触できるように、枠形状に切断するのが好ましい。あるいは、フィルム部材を、幾つかのフィルム材料細片から製造し、これらの細片を一つに合わせて枠形状を形成することもできる。

【0017】

本発明のメンブラン電極アセンブリの特別な実施態様では、第一フィルム部材および／または第二フィルム部材がガス拡散基材の縁部を越えて伸び、ガasketを配置できる表面を形成することができる。

【0018】

メンブラン電極アセンブリの好ましい実施態様では、ガス拡散電極または触媒作用を付与したメンブラン、一個以上の接着剤層が、第一フィルム部材および所望により第二フィルム部材上に存在する。メンブランに面したフィルム部材の表面上にある接着剤層が、フィルム部材をメンブランに接着する。これによって、メンブランとフィルム部材との間の漏れ通路（すなわちガス放出経路）が確実に無くなる。接着剤層により、積み重ね組立の製造も容易になる。フィルム層が、ガス拡散基材の縁部を越えて突き出たメンブランに接着すると、メンブラン電極アセンブリの縁部に堅いフィルム／メンブラン層が形成される。このフィルム／メンブラン層は、積重組立の際に取り扱うことができる。メンブランに面した接着剤層は、厚さが0.1～20 μ mであるのが好適であり、好ましくは厚さが1～15 μ m、最も好ましくは4～10 μ mである。

【0019】

電気触媒層に面したフィルム部材の表面上にある接着剤層は、フィルム部材を電気触媒層に接着させ、電気触媒層を通してガス拡散基材の中に含浸されるのが好適である。このようにして接着剤が基材中に含浸されることにより、メンブラン電極アセンブリを一体

10

20

30

40

50

化するのに役立つ。接着剤層は、ガス拡散基材に部分的に含浸されてもよいし、または基材の遠い方の側を通して突き出ることを含めて、基材の厚さ全体にわたって含浸されてもよい。接着剤層が基材の厚さ全体にわたって含浸される場合、これは、基材の縁部区域を密封し、基材の縁部を通るガスの放出を阻止することができる。電気触媒層に面した接着剤層は、厚さが少なくとも $1\text{ }\mu\text{m}$ であるのが好適であり、好ましくは厚さが少なくとも $5\text{ }\mu\text{m}$ で、ガス拡散基材の厚さ以上、例えば $400\text{ }\mu\text{m}$ まででよい。

【0020】

接着剤層は、例えばポリエチレン系またはポリプロピレン系接着剤である。接着剤層は、ホットメルト接着剤または感圧接着剤を含むことができる。接着剤は、米国特許第6,756,147号明細書に記載されているように、エチレンとメタクリル酸の共重合体またはエチレンと酢酸ビニルの共重合体でよい。接着剤は、基材に含浸されるように、好ましくは十分な流動性を有する。接着剤層は、 100°C 未満、あるいは燃料電池積重構造を高温で操作する場合、 140°C 未満の温度で軟化しないのが好ましい。好ましくは、接着剤層は、製造条件下であまり収縮しない。接着剤層は、燃料電池系の中に汚染物を浸出させない材料で製造するのが好適である。

【0021】

接着剤層が基材に含浸され、フィルム部材がガス拡散基材の縁部を越えて伸びる実施態様では、基材を越えて伸びる接着剤層が、上にガスケット部材を配置できる好適な表面を形成する。あるいは、接着剤層が基材の厚さ全体にわたって含浸され、フィルム部材がガス拡散基材の縁部を越えて伸びない実施態様では、含浸された基材が、上にガスケット部材を配置できる好適な表面を形成する。

【0022】

接着剤層が、基材の厚さを通して部分的にのみ含浸される実施態様では、基材の残りの部分（すなわち接着剤が含浸した区域と基材の第二表面との間の部分）は、エラストマー状材料で含浸させることができる。好適なエラストマー状材料には、シリコン、フルオロシリコン、フルオロエラストマー（例えばViton（商品名））、EPDM（エチレンプロピレンジエンモノマー）ゴム、熱可塑性エラストマー（例えばスチレン-ブタジエンブロック共重合体）および液晶重合体エラストマーが挙げられる。エラストマー状材料は、基材の第二表面上にも存在することができ、ガスケット部材を形成することができる。

【0023】

イオン伝導性メンブランは、当業者には公知のあらゆる種類のイオン伝導性メンブランでよい。このメンブランは、プロトン伝導性であるのが好適である。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、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875524号明細書に記載されているように、プロトン伝導性メンブランおよびシリカ繊維のマトリックスを含んでなることができる。メンブランの厚さは、 $200\text{ }\mu\text{m}$ 未満が好適であり、好ましくは厚さが $50\text{ }\mu\text{m}$ 未満である。

【0024】

ガス拡散基材は、当業者には公知のすべての好適なガス拡散基材でよい。典型的な基材には、炭素紙（例えばToray Industries、日本国、から市販のToray（商品名）紙）、織った炭素布地（例えばZoltek Corporation、米国、から市販のZoltek（商品名）PWB-3）または不織炭素繊維ウェブ（例えばTechnical Fibre Products、英国、から市販のOptima t 203）系の基材が挙げられる。炭素基材は、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粒子状材料、もしくは両方の組合せ、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。ガス拡散基材の厚さは、 $100\sim 300\text{ }\mu\text{m}$ が好適である。好ましくは、粒子状材料、例えばカーボンブラックとPTFE、の層がガス拡散基材の第一面上にある。

【0025】

電気触媒層は、電気触媒を含んでなり、この電気触媒は、細かく分割した金属粉末（メタルブラック）でよい、または小さな金属粒子が導電性粒子状炭素担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、好適には

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

(ii)金または銀

(iii)卑金属

あるいは合金、またはこれらの金属の、もしくはそれらの酸化物の、一種以上を含んでなる混合物から選択される。好ましい電気触媒金属は白金であり、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、金属粒子の炭素担体材料上への装填量は、10～100重量%が好適であり、好ましくは15～75重量%である。

【0026】

電気触媒層は、他の成分、例えば層中のイオン伝導性を改良するために包含するイオン伝導性重合体、を含んでなるのが好適である。

【0027】

ガス拡散基材の表面積は、電気触媒層の表面積と少なくとも同じ大きさを有するのが好適であり、より大きくてもよい。メンブランの表面積は、電気触媒層の表面積と少なくとも同じ大きさを有するのが好適であり、より大きくてもよい。メンブランの表面積は、ガス拡散基材の表面積より小さくても、同じ大きさでも、あるいはそれより大きくてもよい。メンブランの表面積が、ガス拡散基材の表面積より小さい場合、基材の、メンブランが無い場所間の区域を、例えばメンブランに面したフィルム部材の面上に接着剤層を使用することにより、密封する必要がある。

【0028】

本発明は、メンブラン電極アセンブリの製造方法であって、下記の工程、すなわち

a) 第一および第二表面を有するイオン伝導性メンブラン、第一および第二表面を有し、該第一表面が縁部区域および中央区域を有する第一電気触媒層、第一および第二表面を有する第一電子伝導性多孔質ガス拡散基材、および第一フィルム部材を用意する工程、

b) 該イオン伝導性メンブランを、該メンブランの該第一表面が、該第一電気触媒層の該第一表面に面するように配置する工程、

c) 該第一基材を、該第一基材の該第一表面が、該第一電気触媒層の該第二表面に面するように配置する工程、および

d) 該第一フィルム部材を、該第一フィルム部材が、該メンブランの該第一表面と該第一電気触媒層の該第一表面との間に挿入され、該第一フィルム部材が、該第一電気触媒層の該第一表面の、該中央区域ではなく、該縁部区域と接触するように配置する工程を含んでなる、方法を提供する。

【0029】

工程(b)、(c)および(d)は、どのような順序で行ってもよい。本方法は、工程(e)および(f)をさらに含んでなるのが好適であり、好ましくは(e)、(f)および(g)、すなわち

e) 第一および第二表面を有し、該第一表面が縁部区域および中央区域を有する第二電気触媒層を用意し、該第二電気触媒層を、該第二電気触媒層の該第一表面が該メンブランの該第二表面に面するように配置する工程、

f) 第二フィルム部材を用意し、該第二フィルム部材を、該第二フィルム部材が、該メンブランの該第二表面と該電気触媒層の該第一表面との間に挿入され、該第二フィルム部材が、該第二電気触媒層の該第一表面の、該中央区域ではなく、該縁部区域と接触するように配置する工程、および

g) 第一および第二表面を有する第二電子伝導性多孔質ガス拡散基材を用意し、該第二ガス拡散基材を、該第二基材の該第一表面が該第二電気触媒層の該第二表面に面するよう

10

20

30

40

50

に配置する工程
をさらに含んでなる。

【0030】

工程（b）～（f）または工程（b）～（g）は、どのような順序で行ってもよい。本方法（工程（a）～（d）、（a）～（f）または（a）～（g）を含んでなるとしても）は、好ましくは

（h）イオン伝導性膜、電気触媒層、ガス拡散基材およびフィルム部材を一つに張り合わせる

最終工程を含んでなる。

【0031】

本発明は、本発明のガス拡散電極の製造方法であって、下記の工程、すなわち

m）第一および第二表面を有し、該第一表面が縁部区域および中央区域を有する第一電気触媒層、第一および第二表面を有する第一電子伝導性多孔質ガス拡散基材、および第一フィルム部材を用意する工程、

n）該第一基材を、該第一基材の該第一表面が該第一電気触媒層の該第二表面に面するように配置する工程、および

o）該第一フィルム部材を、該第一電気触媒層の該第一表面の、該中央区域ではなく、該縁部区域と接触させる工程
を含んでなる、方法を提供する。

【0032】

本発明の膜電極アセンブリは、本発明のガス拡散電極を使用して製造することができる。第一および第二表面を有するイオン伝導性膜を、該膜の該第一表面が、該ガス拡散電極の該第一電気触媒層の該第一表面に面するように配置する。好ましくは、該イオン伝導性膜を、本発明の2個のガス拡散電極間に、該膜の各表面が、本発明のガス拡散電極の電気触媒層の第一表面に面するように配置する。最も好ましくは、1または2個のガス拡散電極を膜に張り合わせる。

【0033】

本発明は、本発明の触媒作用を付与した膜の製造方法であって、下記の工程、すなわち

t）第一および第二表面を有するイオン伝導性膜、第一および第二表面を有し、該第一表面が縁部区域および中央区域を有する第一電気触媒層、および第一フィルム部材を用意する工程、

u）該イオン伝導性膜を、該第一電気触媒層の該第一表面が、該膜の該第一表面に面するように配置する工程、および

v）該第一フィルム部材を、該第一フィルム部材が、該膜の該第一表面と該第一電気触媒層の該第一表面との間に挿入され、該第一フィルム部材が、該第一電気触媒層の該第一表面の、該中央区域ではなく、該縁部区域と接触するように配置する工程
を含んでなる、方法を提供する。

【0034】

工程（u）および（v）は、どのような順序で行ってもよい。本方法は、工程（w）および（x）すなわち

w）第一および第二表面を有し、該第一表面が縁部区域および中央区域を有する第二電気触媒層を用意し、該第二電気触媒層を、該第二電気触媒層の該第一表面が該膜の該第二表面に面するように配置する工程、および

x）第二フィルム部材を用意し、該第二フィルム部材を、該第二フィルム部材が、該膜の該第二表面と該電気触媒層の該第一表面との間に挿入され、該第二フィルム部材が、該第二電気触媒層の該第一表面の、該中央区域ではなく、該縁部区域と接触するように配置する工程

をさらに含んでなる。

【0035】

工程(u)～(x)は、どのような順序で行ってもよい。

【0036】

本発明のメンブラン電極アセンブリーは、本発明の触媒作用を付与したメンブランを使用して製造することができる。1または2個の、第一および第二表面を有するガス拡散基材を、該ガス拡散基材の該第一表面が、該触媒作用を付与したメンブランの該電気触媒層の該第二表面に面するように配置する。好ましくは、ガス拡散基材は触媒作用を付与したメンブランに張り合わせる。

【0037】

電気触媒層、ガス拡散基材およびメンブランを組み合わせ、ガス拡散電極、触媒作用を付与したメンブランおよびメンブラン電極アセンブリーを形成する技術は、当業者には明らかである。電気触媒層は、直接技術、例えばスプレーまたは印刷、により、あるいは間接的技術、例えば転写印刷、により、基材またはメンブランに施すことができる。触媒作用を付与したメンブランは、標準的な張り合わせ技術により、ガス拡散基材と組み合わせることができる。ガス拡散電極は、標準的な張り合わせ技術により、メンブランと組み合わせることができる。

10

【0038】

本発明をより深く理解するために、図面を参照する。

【0039】

図1の工程(i)は、ガス拡散基材(2)および電気触媒層(3)から製造されたガス拡散電極間に配置されたメンブラン(1)を示す。電気触媒層(3)はガス拡散基材(2)に、公知のいずれかの技術、例えば印刷またはスプレー、により施すことができる。メンブラン(1)は、基材(2)を越えて伸びている。フィルム部材(4)は、メンブラン(1)と電極(2、3)との間に、電気触媒層(3)の縁部区域に面するように配置される。工程(ii)で、メンブラン(1)は、矢印(5)の方向で圧迫することにより、電極(2、3)に張り合わされる。フィルム部材(4)は、メンブラン(1)と電気触媒層(3)との間にあり、電気触媒層(3)の縁部区域に接触している。

20

【0040】

図2の工程(i)は、ガス拡散基材(2)および電気触媒層(3)から製造されたガス拡散電極を示す。電気触媒層(3)は基材(2)に、公知のいずれかの技術、例えばスプレーまたは印刷、により施すことができる。フィルム部材(4)は、接着剤層(6)を有し、電気触媒層(3)の縁部区域に面し、接着剤層(6)が電気触媒層(3)に面するように配置される。工程(ii)で、フィルム部材(4)は、矢印(5)の方向で圧迫することにより、電極(2、3)に張り合わされる。接着剤が基材(2)に含浸される。フィルム部材(4)は、電気触媒層(3)の縁部区域に接触している。

30

【0041】

図3の工程(i)は、メンブラン(1)および接着剤層(6)を有するフィルム部材(4)を示す。接着剤層(6)は、メンブラン(1)に面している。工程(ii)で、フィルム部材(4)は、矢印(5)の方向で圧迫することにより、メンブラン(1)に張り合わされる。接着剤がフィルム部材(4)をメンブラン(1)に接着し、2個のフィルム部材(4)の間の隙間を充填する。工程(iii)で、電気触媒層(3)がメンブラン(1)に施される電気触媒層(3)は、公知のいずれかの技術、例えばスプレーまたは印刷、により施すことができる。電気触媒層(3)は、フィルム部材(4)が、メンブラン(1)と電気触媒層(3)の縁部区域との間に挿入されるように、フィルム部材(4)と重なる。

40

【0042】

図4の工程(i)は、ガス拡散基材(2)および電気触媒層(3)から製造されたガス拡散電極を示す。電気触媒層(3)は、ガス拡散基材(2)に、公知のいずれかの技術、例えば印刷またはスプレー、により施すことができる。メンブラン(1)は、基材(2)を越えて伸びる。接着剤層(6)を備えてなるフィルム部材(4)が、メンブラン(1)と電極(2、3)との間に配置され、電気触媒層(3)の縁部区域に面する。工程(ii)で、メンブラン(1)は、矢印(5)の方向で圧迫することにより、電極(2、3)に張り合

50

わされる。接着剤層（６）がガス拡散基材（２）に含浸される。フィルム部材（４）は、メンブラン（１）と電気触媒層（３）との間にあり、電気触媒層（３）の縁部区域と接触している。

【００４３】

図５の工程(i)は、ガス拡散基材（２）および電気触媒層（３）から製造されたガス拡散電極を示す。電気触媒層（３）は、ガス拡散基材（２）に、公知のいずれかの技術、例えば印刷またはスプレー、により施すことができる。両面に接着剤層（６）を備えてなるフィルム部材（４）が、電気触媒層（３）の縁部区域に隣接して配置される。工程(ii)で、フィルム部材（４）は、矢印（５）の方向で圧迫することにより、電極（２、３）に張り合わされる。この張り合わせ工程の際、プレスと接着剤層との間に剥離フィルムを配置する必要がある場合がある。接着剤層（６）がガス拡散基材（２）に含浸される。フィルム部材（４）は電気触媒層（３）の縁部区域と接触している。メンブラン（１）は、ガス拡散電極（２、３）間に配置される。工程(iii)で、ガス拡散電極（２、３）は、矢印（５）の方向で圧迫することにより、メンブラン（１）に張り合わされる。接着剤層（６）がフィルム部材（４）をメンブラン（１）に接着させ、２個のフィルム部材（４）間の隙間を充填する。

【００４４】

ここで本発明を、例を参照しながら説明するが、この例は、例示するためであって、本発明を限定するものではない。

【００４５】

MEAの製造

７個のMEAを製造した。ガス拡散基材は、カーボンブラックとPTFEの混合物で一方の表面を被覆したToray（商品名）紙であった。メンブランは、25 μmのAciplex（商品名）ペルフルオロスルホン酸重合体メンブランであった。触媒層は、炭素触媒およびペルフルオロスルホン酸重合体上に白金40重量%を含む。触媒層は、ヨーロッパ特許第731520号明細書に記載されているようにして調製した触媒インクを使用し、ガス拡散基材の被覆した表面に塗布した。MEAの構成部品を、ホットプレス圧230～250 p s iおよび温度150～190℃により、一つに張り合わせた。MEA中のフィルム部材、フィルム部材をMEA中に取り入れる方法、およびMEA中のフィルム部材の位置は、下記の通りである。

	フィルム部材	方法	位置
比較例 1	無し	該当せず	該当せず
比較例 1	無し	該当せず	該当せず
比較例 3	12 μm PETフィルムと 30 μm ポリエチレン EVA 共重合体接着剤層	ガス拡散電極、 メンブランおよび フィルムを1工程 で張り合わせた	フィルムは触媒層 に接触しなかった。 接着剤を電極に 含浸させた
	フィルム部材	方法	位置
例 1	12 μm PETフィルムと 30 μm ポリエチレン EVA 共重合体接着剤層	フィルムをガス拡散 電極に張り合わせた。 続いて電極をメンブ ランに張り合わせた。	フィルムを触媒層の 2mm 縁部区域に接触 させた。 接着剤を電極に 含浸させた。
例 2	4.5 μm PVDFフィルム	ガス拡散電極、 メンブランおよび フィルムを1工程で 張り合わせた。	フィルムを触媒層の 2mm 縁部区域に接触 させた。
例 3 (例 1	12 μm PETフィルムと 30 μm ポリエチレン	フィルムをガス拡散 電極に張り合わせた。	フィルムを触媒層の 2mm 縁部区域に接触

の繰り 返し)	EVA共重合体 接着剤層	続いて電極をメンブ ランに張り合わせた。	させた。 接着剤を電極に 含浸させた。
例 4	2 枚の12 μ m ポリエチレンEVA 共重合体接着剤層間 に12 μ mBOPフィルム	ガス拡散電極、 メンブランおよび フィルムを1工程で 張り合わせた。	フィルムを触媒層の 2mm 縁部区域に接触 させた。接着剤を 電極に含浸させ、 接着剤でフィルムを メンブランに接着 させた。

10

【0046】

耐久試験

7 個のMEAの耐久性を、単一燃料電池耐久性試験でメンブランのガス横断と時間の関係を測定することにより試験した。サイクル試験条件を使用し、電流密度を様々なレベルに一定時間維持した。ガス横断を、試験電池中の試料で電池から電流を引き出さずに測定した。ガス圧 5 p s i を電池の片側にかけ、反対側には圧力をかけなかった。圧力をかけない方の側を重合体チューブの一端に接続し、他端をバケツに入れた水の中に浸漬した。最初に水を満たし、逆さにした測定シリンダーをチューブの浸漬した末端の上に配置し、MEAを通るガス横断の結果、チューブの末端から出る気泡を捕獲するのに使用した。ガスを数分間採取し、結果をm l /分で表示した。ガス横断の量は、MEA中のメンブラン孔の程度を示し、アノードおよびカソードガス流を分離しているのはメンブランであるので、この量が多い程、悪い性能を示す。従って、ガス横断率は、実際のMEA耐久性の直接指数となる。MEAが低ガス横断で、より長く作動する程、そのMEAは耐久性が優れている。

20

【0047】

図6は、ガス横断試験の結果を示す。比較例1および2（フィルム部材が無い）および比較例3（フィルム部材が触媒層に重なっていない）は、400時間未満で重大なガス横断を示しており、従って、良好な耐久性を有していない。例1～4は、すべて、少なくとも1000時間の耐久性を示し、これらの例の幾つかは、2000時間の耐久性を示す。この改良された耐久性は、接着剤層を含まない（例2）、2個の接着剤層を含む（例1および3）および2個の接着剤層を含む（例4）フィルム部材で達成されている。

30

【図面の簡単な説明】

【0048】

【図1】図1は、本発明の一実施態様によるメンブラン電極アセンブリの製造方法を図式的に示す図である。

【図2】図2は、本発明の一実施態様によるガス拡散電極の製造方法を図式的に示す図である。

【図3】図3は、本発明の一実施態様による触媒作用を付与したメンブランの製造方法を図式的に示す図である。

【図4】図4は、本発明の一実施態様によるメンブラン電極アセンブリの製造方法を図式的に示す図である。

40

【図5】図5は、本発明の一実施態様によるメンブラン電極アセンブリの製造方法を図式的に示す図である。

【図6】図6は、例および比較例のMEAに対するガス横断と時間の関係を示すグラフである。

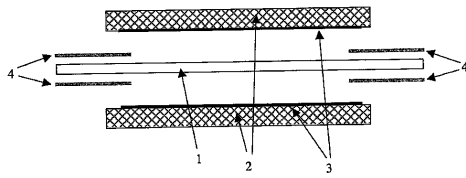
【0049】

図1～5は、部品を断面で示す。

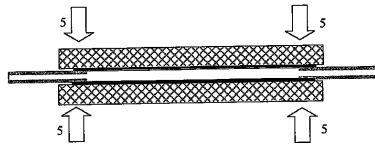
【図 1】

Figure 1

(i)



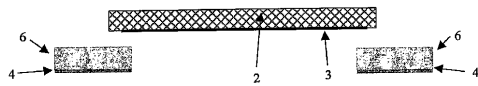
(ii)



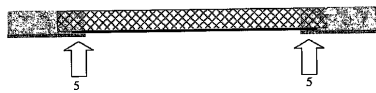
【図 2】

Figure 2

(i)



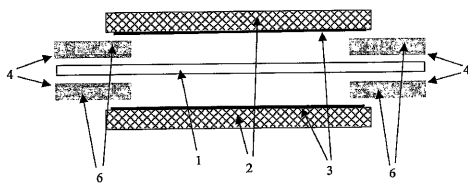
(ii)



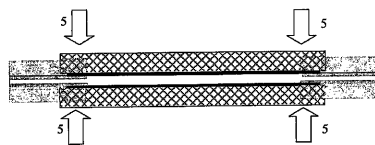
【図 4】

Figure 4

(i)



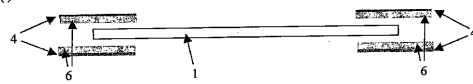
(ii)



【図 3】

Figure 3

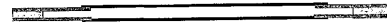
(i)



(ii)



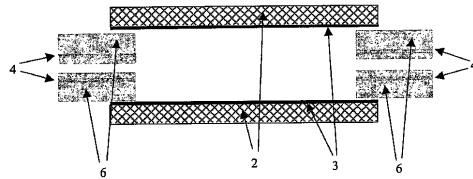
(iii)



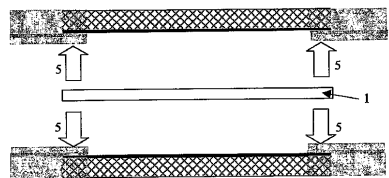
【図 5】

Figure 5

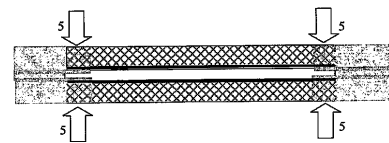
(i)



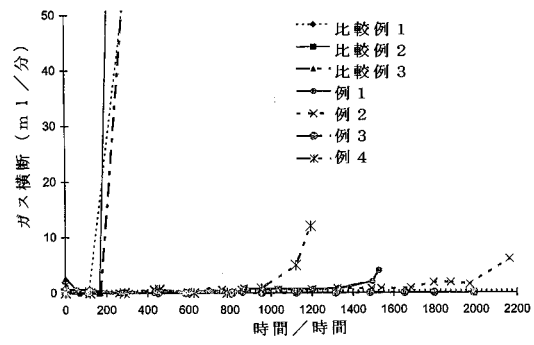
(ii)



(iii)



【図 6】



フロントページの続き

(73)特許権者 590001407

ゼネラル・モーターズ・コーポレーション

GENERAL MOTORS CORPORATION

アメリカ合衆国ミシガン州48265-3000, デトロイト, ピー・オー・ボックス 300,

ルネッサンス・センター 300, メール・コード 482-シー23-ビー21

(74)代理人 100075812

弁理士 吉武 賢次

(74)代理人 100091487

弁理士 中村 行孝

(74)代理人 100094640

弁理士 紺野 昭男

(74)代理人 100107342

弁理士 横田 修孝

(74)代理人 100109841

弁理士 堅田 健史

(72)発明者 キャサリン、ヘレン、デ、ローフィニャック

イギリス国オクソン、ウィットニー、ブランブル、バンク、2

(72)発明者 フーベルト、ガスタイガー

アメリカ合衆国ニューヨーク州、ロチェスター、マーシャル、ストリート、61、アパート、ナンバー1

(72)発明者 アダム、ジョン、ホッグキンソン

イギリス国スウィンドン、ウェストリー、バードコーム、ロード、4

(72)発明者 ブライアン、エイ、リッター

アメリカ合衆国ニューヨーク州、ヘンリエッタ、ペーサー、ドライブ、132

(72)発明者 バスカー、ソンパリ

アメリカ合衆国ニューヨーク州、ロチェスター、イースト、スクウェア、ドライブ、262、アパート8

(72)発明者 ピーター、アンソニー、トリュー

イギリス国ウィルトシャー、デビゼス、キルン、クローズ、10

(72)発明者 スーザン、ジー、ヤン

アメリカ合衆国ニューヨーク州、フェアポート、サイヤー、ロード、616

審査官 國島 明弘

(56)参考文献 特開平09-289028 (JP, A)

特開平05-174845 (JP, A)

特開平05-021077 (JP, A)

特表平07-501417 (JP, A)

特開平10-172587 (JP, A)

特開2003-017092 (JP, A)

特開2002-124276 (JP, A)

特表2007-533088 (JP, A)

特表2002-533904 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01M 8/02

H01M 8/10